

尿素

尿素は代表的な窒素系化学肥料である。純粋の尿素は窒素含有量 46.4%を有し、窒素系肥料の中で窒素含有量が一番高い。また、化学的性質が中性であるため、ほとんどの肥料と混合しても化学反応を起さることがなく、化成肥料の原料のほか、BB 肥料の原料にも多用される。また、工業にも重要な化学原料であり、他の化学肥料には見られないほど広く使われている。2012 年の世界尿素総生産量が 1.60 億トン、2015 年に 1.905 億トンになると予測される。

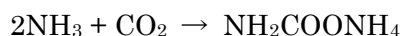
尿素は 1773 年 Rouell に尿液を蒸発させた際に発見され、分離精製され、1799 年に新規化学物質として確認され、尿素 (Urea) と命名された。1828 年ドイツの化学者 Wohler は実験室でアンモニアと青酸を原料として初めて尿素を人工的に合成させたが、アンモニアと二酸化炭素を原料として尿素を合成する現行の合成法を工業化したのは 1920 年ドイツの I.G. Farben AG 社であった。その後、生産技術の改良、設備（主に耐腐蝕材料）の改善等の努力を経て、尿素的生産コストが急速に下がり、1950 年代から尿素の生産量が大幅に増大してきた。

尿素的の工業生産はアンモニアと二酸化炭素を原料として、高温高压の環境に合成反応を起し、尿素を合成する。

反応式：



実際の反応過程は、まず、アンモニアと二酸化炭素の混合物が液相となり、一部がカルバミン酸アンモニウム (Ammonium carbamate) という中間産物を生成する。次いで、生成したカルバミン酸アンモニウムが脱水を行い、1 個の水分子を放出して尿素になる。



アンモニアと二酸化炭素からカルバミン酸アンモニウムに合成する反応は可逆反応で、高温高压の条件下でも二酸化炭素の転換率が 50~70%、アンモニアの転換率がさらに低く、50%未満である。未反応のアンモニアと二酸化炭素を回収して循環利用することが非常に重要である。

尿素的の生産工程は主にその未反応アンモニアと二酸化炭素の回収方式により、①水溶液完全循環法、②エアリフト (Air Stripping) 完全循環法に大別され、水溶液完全循環法は 20 世紀 70 年代まで尿素生産工程の主流であったが、工程が複雑で、設備とエネルギー消費量が多く、コストの面では劣るため、現在新規建設された大規模な尿素工場はほとんどエアリフト完全循環法が使われている。

一、水溶液完全循環法

水溶液完全循環法は未反応のアンモニアと二酸化炭素は数回の減圧と加熱分離により、

合成した尿素液から分離され、カルバミン酸アンモニウム液とアンモニア液に吸着して回収され、液体の状態ですべて再び尿素合成に戻す方法である。設備、合成圧力等により、幾つかの生産方式が実用されている。図1は三井東圧完全循環C法の生産工程概略である。

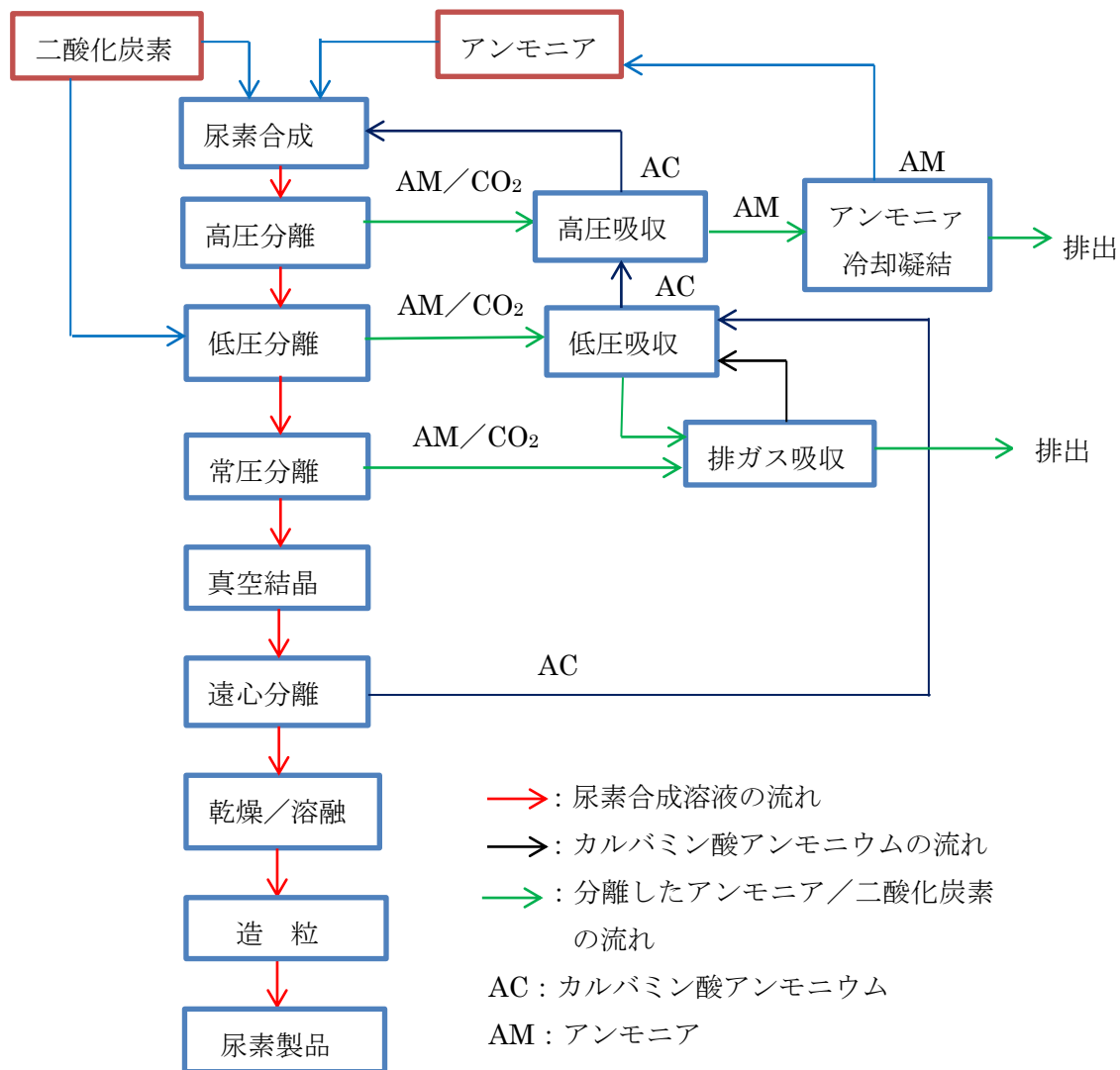


図1. 三井東圧完全循環C法の生産工程概略図

また、その尿素合成の流れは図2に示す。

原料の二酸化炭素（アンモニア合成工程から得た副産物、アンモニアの章を参照）はコンプレッサーで圧力23～25MPaまで圧縮され、温度は約125℃になるが、圧力が高いため、液体状を呈する。もう一つの原料となるアンモニアはポンプで加圧され、予熱器に送り、40～60℃に加熱されるが、こちらも同じく圧力が高いため、液体のままである。

尿素合成器（3）の底部から二酸化炭素、アンモニア、高压吸収塔（17）からのカルバミン酸アンモニウム液をそれぞれ導入する。尿素反応塔（3）の中で二酸化炭素とアンモニア

が反応してカルバミン酸アンモニウムを合成する。原料の配合は、二酸化炭素、アンモニア、高压吸収塔から回収したカルバミン酸アンモニウム液は $\text{NH}_3/\text{CO}_2=4.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=0.37$ の比率で、合成条件は温度 $190\sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $23\sim 25\text{MPa}$ である。二酸化炭素、アンモニア、カルバミン酸アンモニウムは反応塔内に $25\sim 40$ 分間かけて下方から頂部にゆっくり上昇しながら合成反応を行い、転化率は約 72% である。

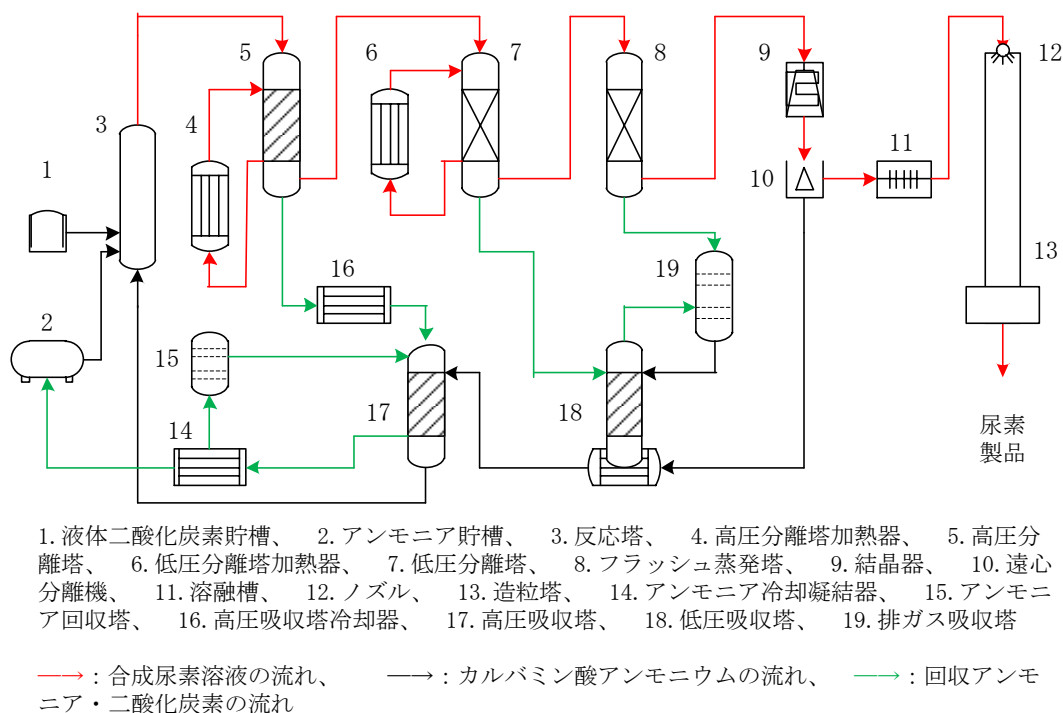


図 2. 三井東圧完全循環 C 法の尿素合成工程概略図

アンモニアと二酸化炭素からカルバミン酸アンモニウムに合成する反応が放熱反応であるため、速度が非常に速いが、カルバミン酸アンモニウムから脱水して尿素を生成する反応が吸熱反応であるため、反応速度が遅い。従って、尿素反応塔 (3) から出た合成産物は未転化のカルバミン酸アンモニウムが大半である。

尿素反応塔から出た尿素、カルバミン酸アンモニウム、未反応のアンモニア、二酸化炭素と水の混合液は減圧バルブを通して、 $1.7\sim 1.8\text{MPa}$ まで減圧され、高压分離塔 (5) に送り、高压分離塔加熱器 (4) で 165°C に加熱されることにより、 90% 以上の未反応アンモニアと二酸化炭素がガス状となり、分離される。なお、高压分離塔に於いて約 88% のカルバミン酸アンモニウムが尿素と水に分解される。

高压分離塔 (5) で分離したガスは高压吸収塔冷却器 (16) により冷却され、高压吸収塔 (17) に送る。そこで低压吸収塔 (18) から来たカルバミン酸アンモニウム液およびアンモニア吸収塔 (15) から来たアンモニア液と逆流接触させ、二酸化炭素が吸収される。高压吸収塔 (17) から出たカルバミン酸アンモニウム液は尿素反応塔 (3) に戻し、尿素合成

に供する。

高圧吸収塔 (17) から出た排ガスはほとんどアンモニアで、アンモニア冷却凝結器 (14) で冷却され、液体となり、アンモニア貯槽に戻す。アンモニア冷却凝結器 (14) からの排ガスはアンモニア回収塔 (15) で水を用いて残留のアンモニアガスを吸収してから排出される。

高圧分離塔 (5) から出た溶液は 0.3~0.4MPa までに減圧され、低圧分離塔 (7) に送り、130℃に保ちながら、カルバミン酸アンモニウムが脱水して尿素に転換する。その溶液から残存のアンモニアと二酸化炭素が分離される。その際に低圧分離塔の底部から少量の二酸化炭素ガスを導入して、溶液からアンモニアと二酸化炭素の分離を有利に行い、分離したアンモニア／二酸化炭素の比率を適正に調整することが肝心である。

低圧分離塔 (7) から出たアンモニアと二酸化炭素ガスは低圧吸収塔 (18) に送り、そこでまず排ガス吸収塔 (19) からの希カルバミン酸アンモニウム液により吸収され、次いで遠心分離機 (10) から分離された結晶母液により吸収される。低圧吸収塔 (18) から排出されるガスは排ガス吸収塔 (19) に送り、希カルバミン酸アンモニウム液により吸収処理してから排出される。排ガス吸収塔から出た希カルバミン酸アンモニウム液は低圧吸収塔の吸収液として利用される。

低圧分離塔 (7) から出た溶液はフラッシュ蒸発塔 (8) に送り、92℃、310mmHg の真空環境で蒸発され、残存のアンモニアと二酸化炭素及び一部の水が気化されることにより、カルバミン酸アンモニウム／尿素溶液から完全に分離される。

フラッシュ蒸発塔 (8) から出たカルバミン酸アンモニウム／尿素溶液は尿素濃度が 74% 前後に達し、真空結晶器 (9) で真空濃縮して、尿素結晶を析出させる。遠心分離機 (10) で母液から結晶尿素を分離する。

遠心分離機 (10) から分離された母液は未分解のカルバミン酸アンモニウムである。まず、低圧吸収塔 (18) の吸収液としてアンモニアと二酸化炭素の吸収に利用された後、高圧吸収塔 (17) に送り、アンモニアと二酸化炭素の吸収に利用される。高圧吸収塔 (17) から出たカルバミン酸アンモニウム液は、尿素反応塔 (3) に送り、尿素合成に供する。

遠心分離した尿素結晶は溶融槽 (11) で 135~140℃に加熱して、余剰水分を蒸発させ、99.7%まで濃縮し、熔融状態とする。熔融尿素はポンプで造粒塔 (ブリルタワー) (13) の頂上に送り、そこから回転式ノズル (12) で造粒塔内にスプレーされ、落下過程で冷風に曝され、球状の粒子として凝固する。落下後、ベルトコンベアで製品倉庫に保管する。

二、エアリフト完全循環法

エアリフト完全循環法は 20 世紀 60 年代以降に尿素生産工程における最大の技術革新である。その技術の要点は、尿素合成器から出た溶液に含まれている未反応のアンモニアと二酸化炭素を高圧のまま分離して、合成器に戻し、再利用する手法である。水溶液完全循環法に比べ、エネルギー消費量、生産コストが大幅に低下して、生産工程も簡略される。

現在、新規建設される尿素工場がすべてこの方法を使用する。

エアリフト完全循環法は二酸化炭素をエアとする方法とアンモニアをエアとする方法に大別される。生産効率、コスト等の面から二酸化炭素をエアとする方法が優位に立つ。逆に安全性の面ではアンモニアをエアとする方法が勝る。以下は二酸化炭素をエアとする方法とアンモニアをエアとする方法をそれぞれ紹介する。

1. 二酸化炭素エアリフト完全循環法

これは 1967 年にオランダの Stamicarbon 社が開発し、最初に実用されたエアリフト完全循環法である。その Stamicarbon 法の工程概略は図 3 に示す。

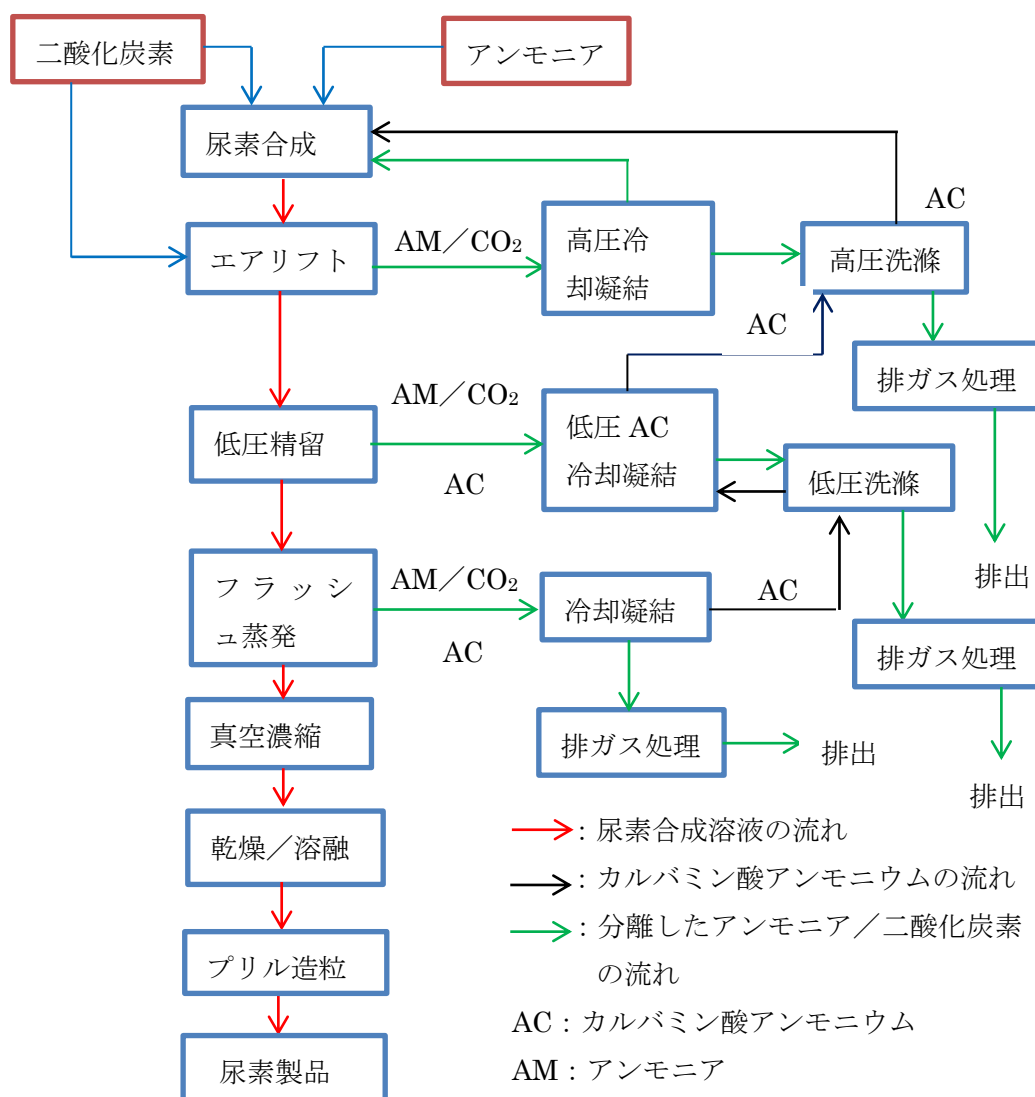


図 3. Stamicarbon 二酸化炭素エアリフト完全循環法工程図

この方法の特徴は、原料二酸化炭素をエアとして使い、未反応のアンモニアと二酸化炭

素の分離回収効率が高く、そのまま尿素合成器に戻すことができる。また、尿素合成に使う圧力と温度が水溶液完全循環法より低いため、設備費用とエネルギーの消費量が少なく、生産コストが安い。現在、この技術を採用する尿素工場が最も多く、他の二酸化炭素エアリフト完全循環法も大体この **Stamicarbon** 法を元に改良したものである。

Stamicarbon 法の尿素合成の流れは図 4 に示す。

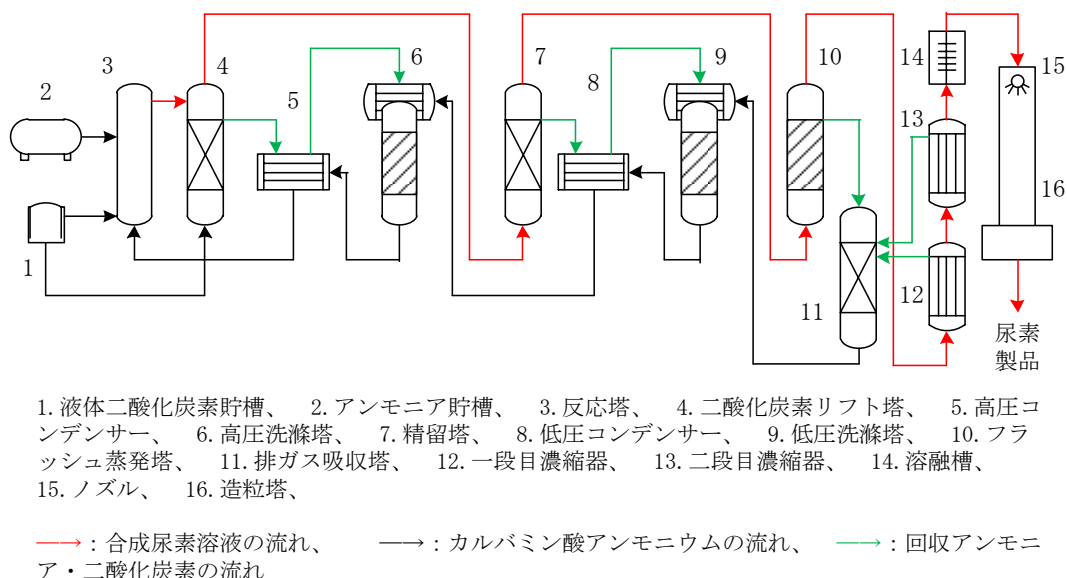


図 4. **Stamicarbon** 二酸化炭素エアリフト完全循環法の尿素合成工程概略図

まず、原料二酸化炭素に空気約 4%を添加し、コンプレッサーで圧力 14MPa まで圧縮され、液体状を呈する。二酸化炭素の液体は脱水素装置を通して、混ざっている水素ガスを完全に除去する。脱水素の理由は爆発防止である。もう一つの原料となるアンモニアはポンプで加圧され、予熱器に送り、90℃に加熱されるが、こちらも同じく圧力が高いため、液体のままである。

アンモニア、二酸化炭素、高圧コンデンサー（高圧カルバミン酸アンモニウム冷却凝結器）(5) から来たカルバミン酸アンモニウム液を尿素合成塔 (3) に送り、反応を行う。合成塔の操作条件は、アンモニア／炭素比率 2.8～2.9、水／炭素比率 0.4～0.5、反応温度 180～185℃、圧力 14MPa に設定する。この反応条件に於ける二酸化炭素の転化率が 57～58% である。

尿素合成塔 (3) から出た溶液は二酸化炭素リフト塔 (4) に送る。リフト塔は構造上に管式熱交換器である。反応で生成した溶液はリフト塔で加熱され、未反応のアンモニアと二酸化炭素がガス化され、リフト塔の底部から導入した二酸化炭素気流に巻き込まれ、頂部から抽出される。このエアリフトにより、未反応アンモニアの 85%と二酸化炭素の 70%以上および部分水蒸気が抽出される。

リフト塔から抽出された 180～185℃の高温ガスは高圧コンデンサー (5) に送り、そこ

で、高圧洗滌塔 (6) から来たカルバミン酸アンモニウム液と少量の液体アンモニアを加え、アンモニアと二酸化炭素ガスを吸収する。高圧コンデンサー (5) から出たカルバミン酸アンモニウム液は尿素合成塔 (3) に送り、循環使用される。高圧コンデンサー (5) 頂部から出た排ガスは高圧洗滌塔 (6) に送り、そこで低圧コンデンサー (8) から来たカルバミン酸アンモニウム液で洗滌して、アンモニアと二酸化炭素が吸収されてから外部に排出する。

リフト塔 (4) から出た溶液は温度約 160~170℃、一部のアンモニアと二酸化炭素を混ぜている。溶液を 0.25~0.35MPa に減圧され、低圧精留塔 (7) に送り、そこでアンモニアと二酸化炭素が蒸発される。

低圧精留塔 (7) からの排ガスは低圧コンデンサー (8) に送り、アンモニアと二酸化炭素が冷却凝集して、低圧洗滌塔 (9) からきたカルバミン酸アンモニウム液に吸収してから高圧洗滌塔 (6) に送り、高圧洗滌塔の吸収液として利用する。低圧コンデンサー (8) からの排ガスは微量の二酸化炭素とアンモニアが残されているため、低圧洗滌塔 (9) に送り、希カルバミン酸アンモニウム液を用いて吸収する。吸収したカルバミン酸アンモニウム液は低圧コンデンサー (8) の吸収液として利用する。低圧洗滌塔からの排ガスは処理して外部に放出する。

低圧精留塔 (7) から出た溶液はフラッシュ蒸発器 (10) に送り、真空フラッシュ蒸発で、水と一緒に残存の微量アンモニアと二酸化炭素が蒸発され、尿素濃度 72%以上に濃縮する。フラッシュ蒸発器 (10) から排出したガスは排ガス処理塔 (11) に冷却凝縮して、希カルバミン酸アンモニウム液として低圧洗滌塔 (9) の吸収液として利用する。残りの水蒸気を排水処理してからボイラー用水または冷却水として再利用する。

フラッシュ蒸発器 (10) から出た尿素溶液は直連結の 2 台の真空蒸発器 (12、13) を通して、99.7%まで濃縮する。熔融槽 (14) に 135~140℃加熱して熔融状態にして、造粒塔 (16) の頂上に送り、そこから回転式ノズル (15) で造粒塔内にスプレーされ、落下過程で冷風により球状の粒子として凝固する。落下後、ベルトコンベアで製品倉庫に保管する。

また、大粒尿素を生産する場合は、フラッシュ蒸発器から出た尿素溶液は 1 台の真空蒸発器だけを利用して 96%に濃縮してから流動床で造粒する。

2. アンモニアエアリフト完全循環法

これはイタリア Snamprogetti 社が 1960 年代に開発、1970 年代に改良した方法である。合成した溶液を加熱することにより、アンモニアが気化し、二酸化炭素を巻き込んで溶液から分離する方法である。二酸化炭素エアリフト完全循環法に比べ、合成工程に高アンモニア/二酸化炭素比率、高温高圧を採用することにより、カルバミン酸アンモニウムへの転化率が高く、設備の腐食が軽くなり、外部からアンモニアを追加することなく、合成塔から出た溶液中の未反応アンモニアだけでエアリフトすることができ、未反応原料の回収がスムーズに行うなどの利点があるが、分離回収効率がやや低く、中圧分離工程が必要で、

設備費用等が高む短所もある。現在、Stamicarbon 法に次いで多く採用される。その Snamprogetti 法の生産工程概略は図 5 に示す。

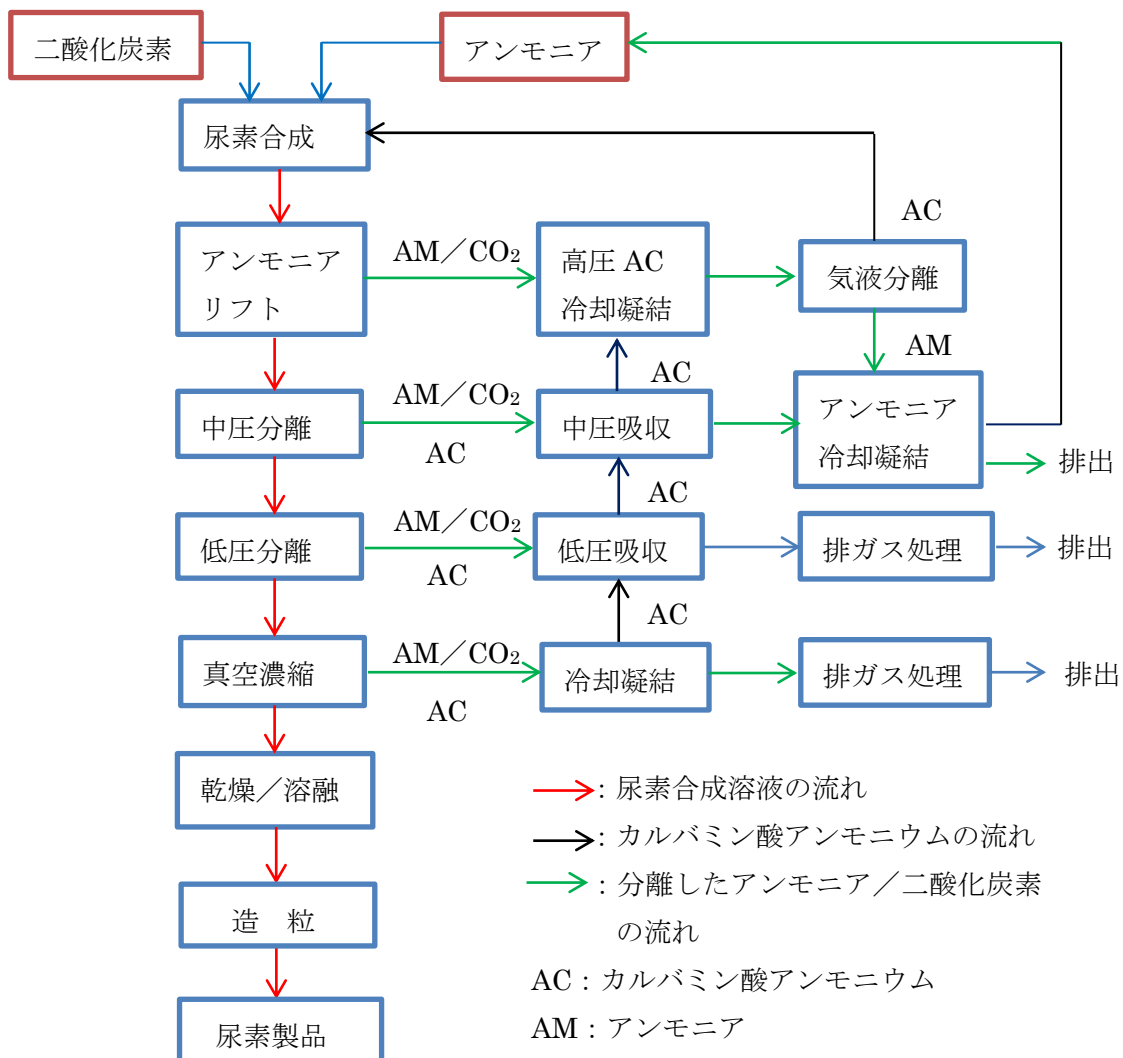


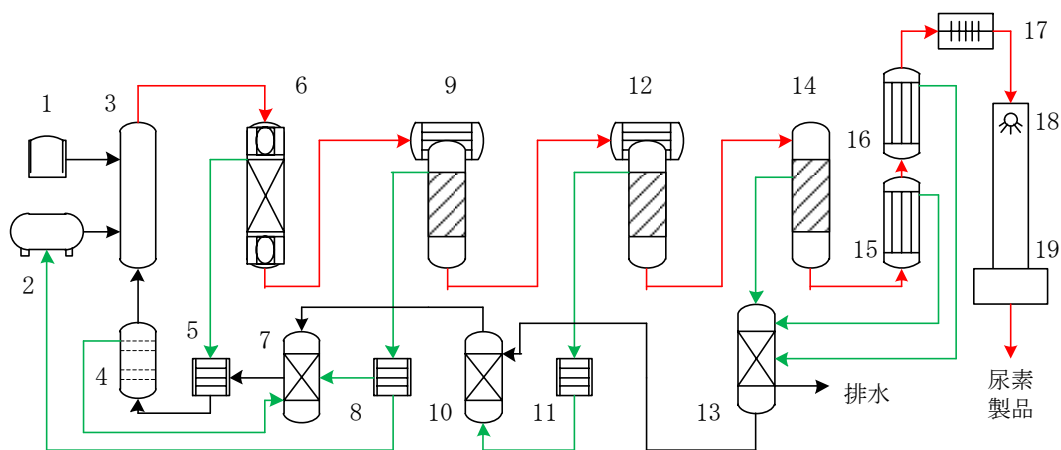
図 5. Snamprogetti アンモニアエアリフト完全循環法尿素合成工程図

Snamprogetti 法の尿素合成流れは図 6 に示す通りである。

アンモニア、二酸化炭素、気液分離器 (4) から来たカルバミン酸アンモニウム液を尿素合成塔 (3) に送り、反応を行う。合成塔の操作条件は、アンモニア/炭素比率 3.4~3.6、水/炭素比率 0.4~0.6、反応温度 185~190℃、圧力 15MPa に設定する。高温高圧のため、二酸化炭素の転化率が 65%に達する。尿素合成塔から出た溶液はアンモニアリフト塔 (6) に送る。

アンモニアリフト塔 (6) は内部に板状加熱装置を設置してある。溶液が加熱板の表面を沿って膜状で落ちる際にアンモニアが気化する。気化したアンモニアガスが上昇して落ち

てくる溶液と接触して、未反応のアンモニアと二酸化炭素を巻き込んで一緒にリフト塔の上部から抽出される。分離したガスの温度は 200～210℃、未反応アンモニアと二酸化炭素の抽出率がそれぞれ 45%と 70%である。



1. 液体二酸化炭素貯槽、 2. アンモニア貯槽、 3. 反応塔、 4. 気液分離器、 5. 高圧コンデンサー、 6. アンモニアリフト塔、 7. 中圧吸収塔、 8. アンモニウム冷却凝結器、 9. 中圧分離塔、 10. 低圧吸収塔、 11. 低圧コンデンサー、 12. 低圧分離塔、 13. 排ガス吸収塔、 14. 真空フラッシュ蒸発器、 15. 一段目濃縮器、 16. 二段目濃縮器、 17. 溶融槽、 18. ノズル、 19. 造粒塔、

→ : 合成尿素溶液の流れ、 → : カルバミン酸アンモニウムの流れ、 → : 回収アンモニア・二酸化炭素の流れ

図 6. Snamprogetti アンモニアエアリフト完全循環法の尿素合成工程概略図

リフト塔 (6) から分離したガスは高圧コンデンサー (5) に送り、そこで、中圧吸収塔 (7) から来たカルバミン酸アンモニウム液にアンモニアと二酸化炭素ガスを吸収させる。高圧コンデンサー (5) から出たカルバミン酸アンモニウム液は気液分離器 (4) に送り、分離した溶液は尿素合成塔 (3) に送り、循環使用される。ガスは中圧吸収塔 (7) に送る。

リフト塔から出た溶液はまた未反応のアンモニアと二酸化炭素を含んでいる。それを中圧分離塔 (9)、低圧分離塔 (12)、真空フラッシュ蒸発器 (14) で逐次回収される。

溶液はまず、1.8Mpa に減圧されてから中圧分離塔 (9) に入り、そこでアンモニアの分離を行う。中圧分離塔から出たアンモニアガスはアンモニア冷却凝結器 (8) に送り、凝結してからアンモニア貯槽に回収する。未凝結ガスは中圧吸収塔 (7) に送り、そこで低圧吸収塔 (10) から来たカルバミン酸アンモニウム液で洗滌して、アンモニアと二酸化炭素が吸収されてから外部に排出する。中圧吸収塔から出たカルバミン酸アンモニウム液は高圧コンデンサー (5) に送り、吸収液として利用する。

中圧分離塔 (9) から出た溶液は 0.45MPa に減圧してから低圧分離塔 (12) に入り、そこでアンモニアと二酸化炭素をガス化して分離する。分離したアンモニアと二酸化炭素は低圧コンデンサー (11) に送り、アンモニアを冷却凝結して低圧吸収塔 (10) に送る。ア

ンモニアと二酸化炭素は排ガス吸収塔（13）から来た希カルバミン酸アンモニウム液で洗滌して、吸収されてから排ガスを外部に排出する。低圧吸収塔（10）から出たカルバミン酸アンモニウム液は中圧吸収塔（7）に送り、吸収液として利用する。

低圧分離塔（12）から出た溶液は真空フラッシュ蒸発器（14）で残存の微量アンモニアと二酸化炭素を蒸発して、排出したガスは排ガス処理塔（13）に冷却凝結して、希カルバミン酸アンモニウム液として低圧吸収塔（10）の吸収液として利用する。残りの水蒸気を排水処理してからボイラー用水または冷却水として再利用する。

真空フラッシュ蒸発器（14）から出た尿素溶液は直連結の2台の真空濃縮器（15、16）を通して、99.7%まで濃縮する。熔融槽（17）に135~140℃加熱して熔融状態にして、造粒塔（19）の頂上に送り、そこから回転式ノズル（18）で造粒塔内にスプレーされ、落下過程で冷風により球状の粒子として凝固する。落下後、ベルトコンベアで製品倉庫に保管する。

また、大粒尿素を生産する場合は、フラッシュ蒸発器から出た尿素溶液は1台の真空濃縮器だけを利用して96%に濃縮してから流動床で造粒する。

ほかに三井東圧と東洋エンジニアリングも1979年に水溶液完全循環C法に二酸化炭素エアリフト技術を導入して、ACES法を開発した。

現在、尿素合成方法は成熟してきたため、技術発展の方向は主に設備の改良、二酸化炭素転化率の向上、余熱回収によるエネルギー消費量の低減、生産能力の超大型化、排ガス、排水処理等の改善に重点を置く。