

化学的緩効性肥料

化学的緩効性肥料 (controlled release fertilizer by chemical modification) は、主に窒素肥料の溶解性を抑えるように化学的処理を施したものを指す。この種の肥料は水にほとんど溶けないが、土壤中で化学的作用である加水分解や微生物による分解を受けてゆっくり無機態窒素に転換され、肥料効果を発揮する。難溶性であるため、降雨や灌漑による流失がないうえ、微生物によるアンモニア化成や硝化作用の進行が遅く、土壤に長く存続できる。化学的緩効性肥料の肥効発現は土壤温度、水分および微生物活性などの条件により左右されることが知られており、肥料粒子の粒径を調整することによっても肥効をコントロールできる。

現在、化学的緩効性肥料は尿素とアルデヒド類を原料とするウレアホルム (UF)、メチロール尿素、アセトアルデヒド縮合尿素 (CDU)、イソブチルアルデヒド縮合尿素 (IB)、グリオキサール縮合尿素の 5 種類、石灰窒素を原料とする硫酸グアニル尿素およびシュウ酸ジエステルとアンモニアを原料とするオキサミドの計 7 種類が本邦の肥料取締法に認められている。

化学的緩効性肥料は窒素肥料を原料にして化学的処理を施し、付加価値を持たせたものであり、肥料製造ではなく、肥料加工に当たるため、本書の「肥料加工学」に分類された故である。

一、ウレアホルム (UF)

ウレアホルム (ホルム窒素、urea formaldehyde、UF) は、尿素とホルムアルデヒドが一定の条件下で縮合反応させて、合成されたものである。1930 年代にアメリカがユリア樹脂の研究開発を行った際に、反応条件によりユリア樹脂ではなく、ウレアホルムが合成されることが発見した。1955 年、ドイツの BASF 社がウレアホルムの商業生産を始めた。原料コストが安く、生産技術が安定して、緩効性効果も良いため、現在、化学的緩効性窒素の中に最大のシェアを占める。

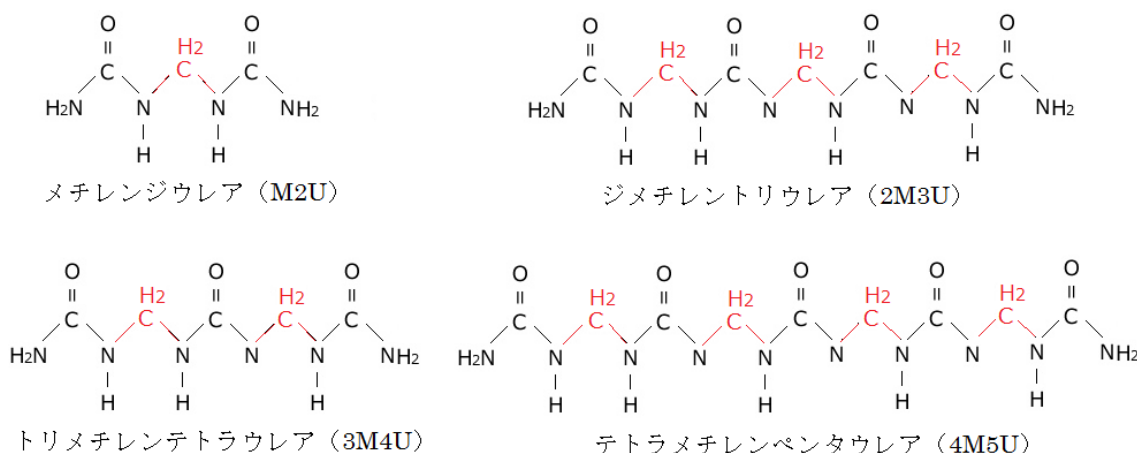


図 1. 重合度の異なるウレアホルム (黒は尿素、赤はホルムアルデヒドから由来した構造)

ウレアホルムは尿素とホルムアルデヒドの重合体である。その重合度により、メチレンジウレア (M2U)、ジメチレントリウレア (2M3U)、トリメチレンテトラウレア (3M4U)、テトラメチレンペンタウレア (4M5U) および n メチレン ($n+1$) ウレアなど様々な重合体がある。これらの構造の概略は図 1 に示す。

通常、合成されたウレアホルムはこれらの重合度の異なるものの混合物である。重合度は尿素 (U) とホルムアルデヒド (F) の比率 (U/F 比) で表示し、U/F 比が小さいほど重合度が高くなる。

1. ウレアホルムの緩効性評価

ウレアホルムはそのままの状態では植物に吸収利用できない。施用後、土壤中の微生物による分解を受けて次第に加水分解し、尿素を放出して、アンモニア化成、硝化作用を経てアンモニア性窒素や硝酸性窒素となって初めて植物に吸収利用される。その分解の様子は図 2 に示す。

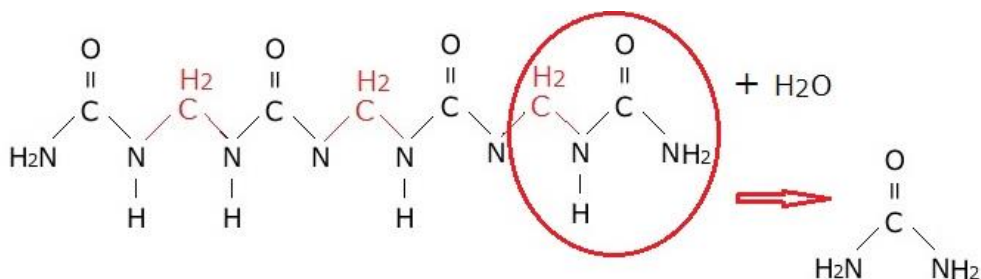


図 2. ウレアホルムの加水分解

ウレアホルムの分解速度はその分子鎖が長いほど遅くなり、通常の土壤環境ではペンタメチレンヘキサウレア (5M6U) 以上の重合度の高いウレアホルムがほとんど分解されないまま残る。

通常、ウレアホルムの肥料効果と緩効性は下記の冷水溶解性窒素、冷水不溶性窒素、熱水溶解性窒素、熱水不溶性窒素などのデータを使って評価する。

- ① 冷水溶解性窒素 (cold water soluble nitrogen、CWN) : 25°Cの pH7.5 リン酸緩衝液に溶出した窒素を指す。未反応の尿素である。
- ② 冷水不溶性窒素 (cold water insoluble nitrogen、CWIN) : 25°Cの pH7.5 リン酸緩衝液に 15min 攪拌処理した後、溶出しなかった窒素を指す。ウレアホルムである。
- ③ 熱水溶解性窒素 (hot water soluble nitrogen、HWN) : 100°Cの pH7.5 リン酸緩衝液に溶出した窒素を指す。重合度の低いウレアホルムである。
- ④ 熱水不溶性窒素 (hot water insoluble nitrogen、HWIN) : 100°Cの pH7.5 リン酸緩衝液に 30min 攪拌処理した後、溶出しなかった窒素を指す。重合度の高いウレアホルムである。
- ⑤ 活性指数 (activity index、AI) : 土壤中におけるウレアホルムの肥料緩効性効果を表す指数。計算式は、

$$AI = \frac{CWIN - HWIN}{CWIN} \times 100\%$$

ウレアホルムは冷水に溶解しないため、冷水溶解性窒素は未反応の尿素から由来するものと推定される。一方熱水への溶解性はその重合程度即ち分子鎖の長さにより異なる。メチレンジウレア、ジメチレントリウレアとトリメチレンテトラウレアは熱水に可溶、それ以上の長鎖ウレアホルムは熱水に溶けない。

冷水可溶性窒素は未反応の尿素であるため、緩効性が全くない。一方、熱水に溶けない重合度の高いウレアホルムは土壌微生物による加水分解速度が非常に遅く、完全に分解されるまでに2~3年またはそれ以上かかるため、窒素肥料として認められない。

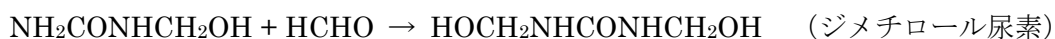
冷水に不溶であるが、熱水に溶けるメチレンジウレア、ジメチレントリウレアとトリメチレンテトラウレアは土壌微生物による加水分解が容易である。気温や土壌種類により完全分解まで20~60日かかる。ウレアホルム肥料の緩効性はこの冷水不溶性と熱水可溶性窒素の占める比率に依存する。

わが国の肥料取締法においてウレアホルムは、全窒素含有率が35%以上であること、全窒素(TN)に対する水溶性窒素(WN)の割合が50%以上のものにおいては尿素態窒素(UN)が20%以下であること、WN/TNが50%に満たないものに活性指数(AI)が40以上であることと規定している。すなわち緩効性成分窒素肥料としての評価を速効性の尿素の含量と肥効発現の遅い高重合物の含量をその割合によって表している。

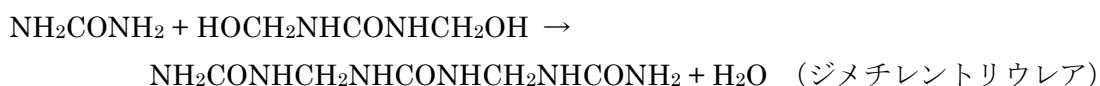
2. 反応原理

ウレアホルムは尿素(NH₂CONH₂)とホルムアルデヒド(CH₂O)が脱水し縮合してきたものである。

実際にその縮合反応が2つに分けて行うものと考えられる。まず、尿素とホルムアルデヒドは中性か弱アルカリ性の環境に於いて付加反応が起き、モノメチロール尿素またはジメチロール尿素が合成される。その反応式は、



次いで、酸性の環境に於いて、尿素がモノメチロール尿素またはジメチロール尿素と脱水縮合して、ウレアホルムが合成される。その反応式は、



また、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素の間に脱水縮合反応が起きる場合もあり、トリメチレンテトラウレア、テトラメチレンペンタウレアまたはそれ以上の重合度の高いウレアホルムが合成される。

3. 生産工程

通常、ウレアホルムの製造方法は固一液法と液相法に分けられる。反応工程は同じであるが、使用される尿素原料が固体か液体かにより生成された反応液中のウレアホルム濃度が異なり、反応後のウレアホルム生成物の処理方法が異なるだけである。

3-1. 固一液法

固一液法は尿素粉末と少量のトリエタノールアミンを添加したホルムアルデヒドを使って、反応を行い、生成した反応物には軟膏状となり、液体がほとんどなく、そのまま乾燥粉砕して製品とする。その生産工程は図3に示す通りである。

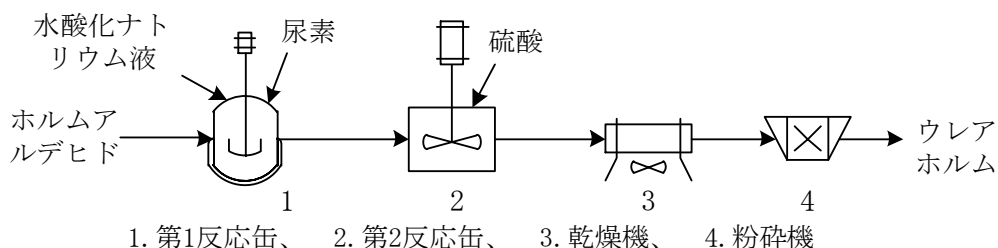


図3. ウレアホルムの固一液法生産工程概略

少量のトリエタノールアミン液を添加した35～37%ホルムアルデヒドを第1反応缶(1)に投入し、水酸化ナトリウムを使ってpH8～9になるように調整する。攪拌しながら尿素粉末を第1反応缶(1)にゆっくり投入し、反応させる。反応温度を40～60℃、反応時間60～120min、尿素/ホルムアルデヒドのモル比(U/F)を1.5～2.5:1に制御する。この工程に於いて、水溶性のモノメチロール尿素またはジメチロール尿素が合成される。

反応後、反応液を第2反応缶(2)に移して、攪拌しながらpH4～5になるように硫酸を添加する。反応温度も40～60℃に制御する。この工程に於いて、未反応の尿素がモノメチロール尿素またはジメチロール尿素と縮合してウレアホルムを合成する。合成されたウレアホルムが固化して、軟膏状となる。乾燥機(4)で乾燥し、粉砕機(5)で粉砕して、製品にする。

トリエタノールアミンの作用は、反応中に生成したウレアホルムの凝集を阻害して、効率的な乾燥・粉砕が可能になる。

固一液法は生産工程が簡単で、合成後、残存液体がなく、ろ過分離が不要で、乾燥、粉砕にも容易である。但し、反応液が非常に濃くて、均一の攪拌が不可能で、反応の制御が難しい。特に尿素とメチロール尿素の縮合反応が放熱反応であるため、反応温度が80℃を超えた場合は、縮合反応の進行が速く、重合度の高いウレアホルムが合成される一方で、未反応の尿素も多量残留して、製品の活性指数(AI)が低くなる。現在、この方法を使用するメーカーが少なくなっている。

3-2. 液相法

液相法は尿素液とホルムアルデヒド液を使って反応させる方法である。その生産工程は図4に示す通りである。

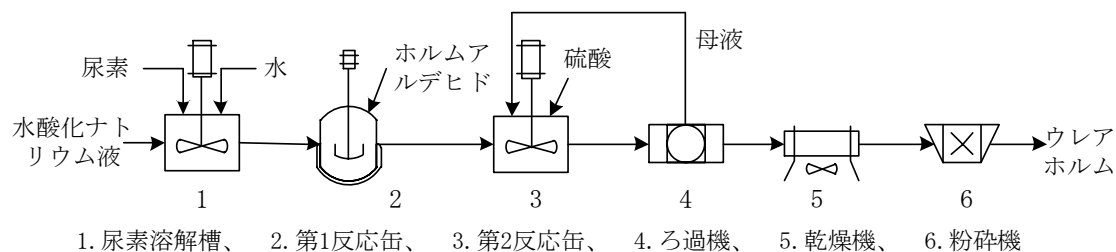


図4. ウレアホルムの液相法生産工程概略

尿素を溶解槽(1)に投入して、水を添加して、攪拌し30~50%の尿素液を作る。作った尿素液に水酸化ナトリウムを使ってpH8~9になるように調整する。調整した尿素液を第1反応缶(2)に移し、攪拌しながら希釈されたホルムアルデヒド液をゆっくり投入し、反応させる。反応温度を60~80°C、反応時間45~60min、尿素/ホルムアルデヒドのモル比(U/F)を1.5~2.0:1に制御する。この工程に於いて、水溶性のモノメチロール尿素またはジメチロール尿素が合成される。

反応液を第2反応缶(3)に移して、攪拌しながらpH4~5になるように硫酸液を添加する。反応温度を40~60°Cに制御する。未反応の尿素がモノメチロール尿素またはジメチロール尿素と縮合してウレアホルムを合成する。生成したウレアホルムが析出して、反応液に懸濁し、スラリー状となる。

反応液をろ過機(4)でろ過して、分離した固形物を必要に応じて水酸化ナトリウム液を使って中性に中和してから乾燥、粉碎を経て製品とする。

分離した母液を第2反応缶(3)に戻して、再びウレアホルムの縮合反応に供する。母液の尿素濃度が高くなった場合は、第1反応缶(2)に投入した原料のU/F比を1.0~1.2:1に下げることに対応する。

この方法は、未反応の尿素が母液に残り、再び縮合反応に供することにより、合成されたウレアホルムの活性指数が高い。また、第1反応缶からホルムアルデヒドの漏れが少なく、反応液の粘度が低く、攪拌可能で、縮合反応時の液温が制御しやすく、製品に重合度の高いウレアホルムが少ないなどの利点がある。現在、当該方法が主流である。

4. 注意事項

ウレアホルムの重合度を影響する要素は、尿素とホルムアルデヒドのモル比(U/F)、反応温度、pHである。

① U/F比: U/F比が0.5~1.0の場合は、直鎖状のユリア樹脂が合成される。U/F比が1.0~1.5の場合は、重合度の高い熱水不溶性のウレアホルムが多数合成され、製品の活性指数が低い。U/F比が3.0を超えた場合は、未反応の尿素が多数残り、製品の活性指数が低

下する。従って、U/F 比を 1.5~2.5 にすべきである。

② 反応温度： 尿素とホルムアルデヒドがメチロール尿素を生成する反応および尿素とメチロール尿素が縮合してウレアホルムを生成する反応は共に反応熱を発生する。特に尿素とメチロール尿素の縮合反応は温度が高いほど反応速度が速く、生成したメチレンジウレア、ジメチレントリウレアが更にメチロール尿素と縮合反応が起きて、重合度の高い熱水不溶性のウレアホルムを生成しやすくなる。従って、反応液温を 80℃ 超えないように制御すべきである。

③ pH： pH は反応の種類に影響する。中性またはアルカリ性条件で反応を行うと、尿素とホルムアルデヒドの付加反応が速く進行して、尿素とメチロール尿素の縮合反応が非常に遅いため、生成物がほとんどメチロール尿素またはジメチロール尿素である。酸性条件下で反応を行うと、逆に付加反応が遅く、縮合反応が速く進行するため、生成物がウレアホルムである。従って、反応時間を短縮して、生産効率を上げるために反応を 2 段階に分けて、第 1 段階の付加反応では pH8~10 の弱アルカリ性にして、第 2 段階の縮合反応では pH3~5 の弱酸性にする必要がある。

④ ホルムアルデヒドは毒性が強く、蒸散しやすく、厳しく規制される。但し、メチロール尿素は毒性がなく、普通物として取り扱うことができる。従って、設備費用と生産コストを削減するため、付加反応と縮合反応を第 1 反応缶と第 2 反応缶に分けてそれぞれ行うことが普通である。

二、イソブチルアルデヒド縮合尿素 (IB)

イソブチルアルデヒド縮合尿素(イソブチリデンジウレア、N,N''-(Isobutylidene)bisurea、IBDU、IB) は尿素とイソブチルアルデヒドを脱水縮合反応させることで合成した化合物である。1960年代、本邦の三菱化学がイソブチルアルデヒド縮合尿素を開発し、1964年に特許を出願し、生産始めた。

イソブチルアルデヒド縮合尿素は無味無臭の白色粉末で、分子式 $C_6H_{14}N_4O_2$ 、分子量 174.20、窒素含有量 31~33%、水への溶解度は 0.01~0.1g/L、尿素の 1/1000 程度である。その化学構造は図 5 に示す。

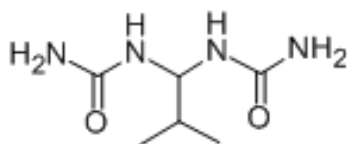


図 5. イソブチルアルデヒド縮合尿素の構造

イソブチルアルデヒド縮合尿素の特徴は水溶性が非常に低く、水に溶解した分だけ加水分解して尿素を放出する。また、加水分解には微生物の働きが必要なく、水だけで十分である。粒子の大きさによって溶解と分解速度を調節できる。水溶性が低いいため、施用後肥

料焼けが発生しない。その特徴を活用して、各種の化成肥料、成型肥料、配合肥料の原料として使用されている。

1. 反応原理

イソブチルアルデヒド縮合尿素は尿素（ NH_2CONH_2 ）とイソブチルアルデヒド（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ ）が触媒の存在下で脱水し、縮合反応を行い生成したものである。その反応式は、



ウレアホルムと違って、縮合反応はイソブチリデンジウレアに留まり、それ以上の重合度の高い副産物の生成が少ない。

2. 生産工程

イソブチルアルデヒド縮合尿素の生産工程は反応環境の pH により酸性法とアルカリ性法に大別される。

2-1. 酸性法

酸性法は反応が pH3~5 の弱酸性環境で行う。尿素の状態により、乾粉法と溶液法がある。乾粉法の生産工程は図 6 に示す。

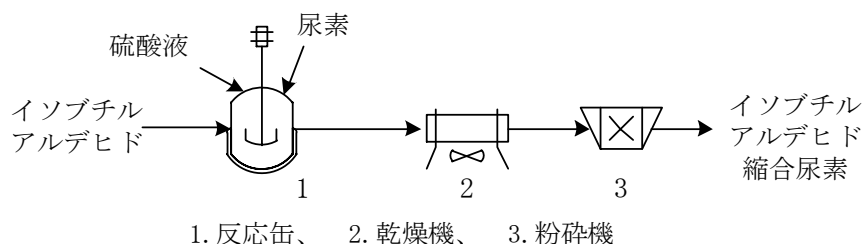


図 6. イソブチルアルデヒド縮合尿素の酸性法（乾粉法）生産工程概略

イソブチルアルデヒドを反応缶（1）に入れて、希硫酸液を添加して、pH3~4.5 に調整する。調整したイソブチルアルデヒドを攪拌しながら 60~70°C に加熱した尿素の粉末を添加して、反応させる。尿素とイソブチルアルデヒドのモル比（U/I）2 : 1、攪拌時間が 20~30min、攪拌停止後さらに 10~20mm を待って反応物が沈殿・固化してから取り出し、乾燥・粉砕を経て製品とする。

一方、溶液法の生産工程は図 7 に示す。

尿素を溶解槽（1）に入れて、水を添加し、30~50%の尿素液を作る。希硫酸を使って、尿素液を pH3~4.5 に調整する。調整した尿素液を反応缶（2）に移し、50°C に加熱してから攪拌しながらイソブチルアルデヒドを添加し、反応させる。反応温度が 70°C に制御して、攪拌時間が 20~30min。反応終了後、10~30min を静置して、反応物が析出してからろ過機（3）でろ過分離する。冷水で沈殿物を洗滌してから乾燥・粉砕を経て製品とする。

ろ過分離した母液及び洗滌液は溶解槽に戻して、尿素の溶解に再利用する。

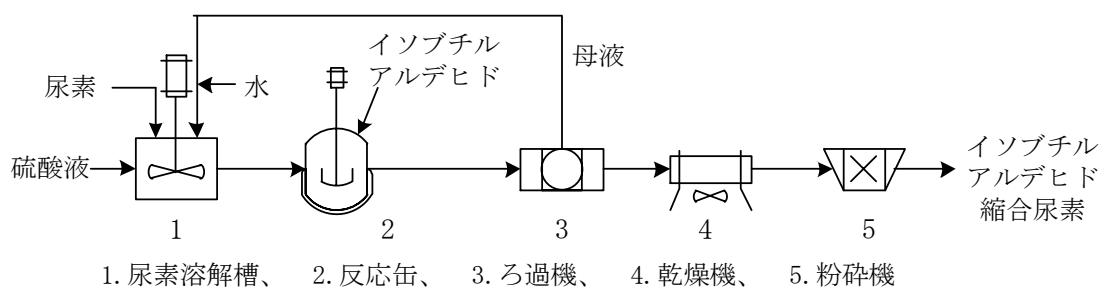


図 7. イソブチルアルデヒド縮合尿素の酸性法（溶液法）生産工程概略

乾粉法は生成した反応物をろ過・洗滌する必要がなく、生産効率が高く、生産コストが抑えられるが、反応の制御が難しく、未反応の尿素が残留することもある。溶液法は操作が簡単で、反応の制御が容易であるが、ろ過脱水が必要で、生産効率がやや劣る。また、溶液法はイソブチリデンジウレアのほか、少量のイソブチリデンウレア、イソブチリデントリウレアを生成することもある。現在、乾粉法がほとんど淘汰された。

2-2. アルカリ性法

アルカリ性法は反応が pH8~10 の弱アルカリ性環境で行う。その生産工程は図 8 に示す。

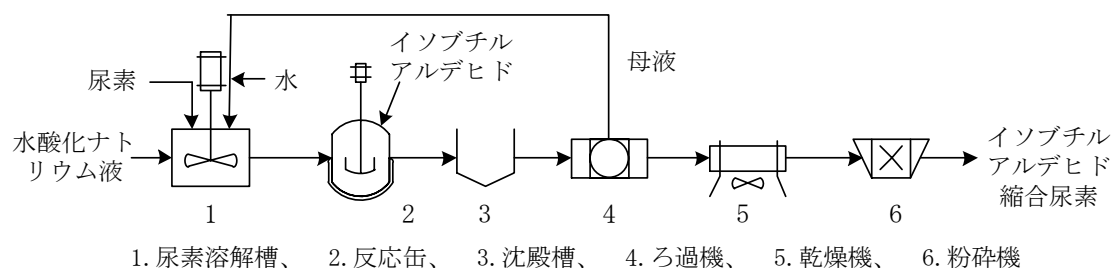


図 8. イソブチルアルデヒド縮合尿素のアルカリ性法生産工程概略

尿素を溶解槽（1）に入れて、水を添加し、40~50%の尿素液を作る。水酸化ナトリウム液を使って、尿素液を pH8~10 に調整する。調整した尿素液を反応缶（2）に移し、50℃に加熱してから攪拌しながらイソブチルアルデヒドを添加し、反応させる。反応温度が 60~70℃に制御して、攪拌時間が 2~5min。反応液を沈殿分離槽（3）に移し、10~30min を静置して、反応物が析出、沈殿してくる。反応物をろ過機（4）でろ過分離する。冷水で沈殿物を洗滌してから乾燥・粉砕を経て製品とする。

ろ過分離した母液及び洗滌液は溶解槽（1）に戻して、尿素の溶解に再利用する。

尿素液の濃度が高いほど縮合反応の進行が速く、触媒として尿素液に 0.5~1.0%の硫酸アンモニウム（硫安）を添加すれば、縮合反応が更に速くなり、イソブチルアルデヒド縮合尿素の収率が上がる。

アルカリ法は脱水縮合速度が酸性法より速く、反応温度の要求が緩く、有害のイソブチ

ルアルデヒド気体の発生が少ないため、現在、アルカリ法は主流である。

三、 アセトアルデヒド縮合尿素 (CDU)

アセトアルデヒド縮合尿素（シクロジウレア、クロトニリデン二尿素、crotonylidene diurea、CDU）は、尿素とアセトアルデヒドを脱水縮合反応させ、環状化となった化合物である。無臭淡黄色の粉末で、分子式 $C_6H_{12}N_4O_2$ 、分子量 172.20、窒素含有量 31% である。その化学構造は図 9 に示す。熱安定性がよく、融点 $250\sim 252^\circ\text{C}$ 、 150°C に長時間加熱しても分解しないため、単肥だけでなく、化成肥料の原料にも適する。吸湿性がなく、純水に於ける溶解度が非常に低いが、酸性溶液には液温の上昇に伴い溶解度が增大する。

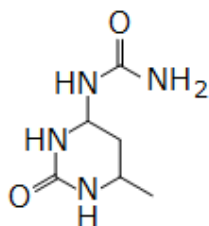


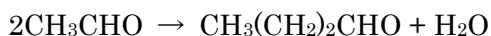
図 9. アセトアルデヒド縮合尿素 (CDU) の構造

アセトアルデヒド縮合尿素は土壤微生物の活動により加水分解して、尿素を放出される。無機化の速さは、一般に土壤微生物の活性と温度と関係する。土壤温度が低いほど緩やかとなり、 15°C 以上では温度の上昇につれて加速されるが、 35°C を超えると微生物活性が高温により衰え、無機化は緩やかになる。また、最大の特長はアセトアルデヒド縮合尿素が土壤微生物のエネルギー源となることである。アセトアルデヒド縮合尿素の分解でエネルギーを放出し、土壤微生物（主に細菌、放線菌）がそのエネルギーを利用して増殖して、土壤微生物群や土壤物理性の改善が期待できることが知られている。

1. 反応原理

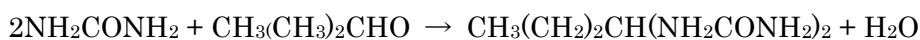
アセトアルデヒド縮合尿素は尿素 (NH_2CONH_2) とアセトアルデヒド (CH_3CHO) が触媒の存在で脱水し縮合反応で生成したものである。その反応は 2 段階に分けて行うものである。

まず、2 分子のアセトアルデヒドが 1 分子のブチルアルデヒド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$) に脱水縮合される。反応式は、



この反応は酸性環境で行う。

生成したブチルアルデヒドが尿素と縮合反応を起こし、アセトアルデヒド縮合尿素を生成する。反応式は、



ウレアホルムと違って、縮合反応はシクロジウレアに留まることが多く、それ以上の重合度の高い産物の生成がほとんどない。

2. 生産工程

アセトアルデヒド縮合尿素の生産工程は図 10 に示す。

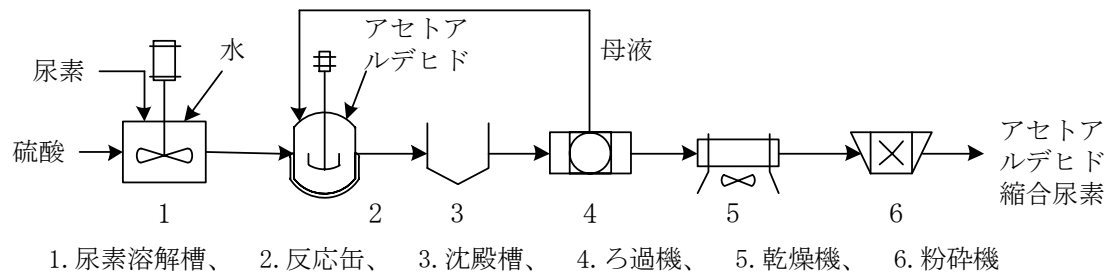


図 10. アセトアルデヒド縮合尿素の生産工程概略

尿素を溶解槽 (1) に入れて、水を添加し、40～50%の尿素液を作る。硫酸を使って、尿素液を pH3～5 に調整する。調整した尿素液を反応缶 (2) に移し、70～80℃に加熱してから攪拌しながらアセトアルデヒドを添加し、反応させる。原料のモル比 (U/A) は 1:1 で、反応温度を 50～80℃に制御して、反応時間 90～180min。反応液を沈殿分離槽 (3) に移し、室温まで冷却して、反応物が析出、沈殿してくる。反応物をろ過機 (4) でろ過分離する。冷水で沈殿物を洗滌してから乾燥・粉砕を経て製品とする。

ろ過分離した母液及び洗滌液は反応缶 (2) に戻して、反応に再利用する。

四、グリオキサール縮合尿素

グリオキサール縮合尿素 (グリコールウリル、アセチレン尿素、Glycoluril) は尿素とグリオキサール (シュウ酸アルデヒド) を脱水縮合反応させることで合成した環状の窒素化合物である。

グリオキサール縮合尿素は無臭の淡黄色結晶性粉末で、分子式 $C_4H_6N_4O_2$ 、分子量 142.12、融点 280℃、沸点 404℃、窒素含有量 38%以上、冷水に不溶であるが、熱水に可溶。その化学構造は図 11 に示す。

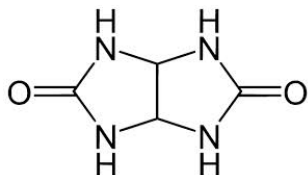


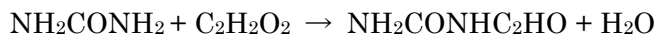
図 11. グリオキサール縮合尿素の構造

グリオキサール縮合尿素は冷水に不溶であるため、流失しにくい。施用後、土壤中の微生物により次第に加水分解し、窒素を放出して、植物に吸収利用される。グリオキサール縮合尿素の肥効発現は土壌温度、水分および微生物活性などの条件により左右される。但し、グリオキサールの原料コストが高く、ほとんど普及されていない。

1. 反応原理

グリオキサール縮合尿素は尿素 (NH_2CONH_2) とグリオキサール ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) が酸性環境で脱水し縮合反応で生成したものである。その反応は 2 段階に分けて行うものと考えられる。

まず、1 分子のグリオキサールに 1 分子の尿素が付加し、グリオキサールモノウレイン ($\text{NH}_2\text{CONHC}_2\text{HO}$) が生成する。反応式は、



次いでグリオキサールモノウレインにさらに 1 分子の尿素が付加し、グリオキサール縮合尿素を生成する。反応式は、



第 1 段階に生成したグリオキサールモノウレインが不安定で、尿素が不足する場合は加水分解してヒダントイン ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) 等の環状窒素化合物を生成してしまう恐れがある。従って、反応をグリオキサール縮合尿素の生成に向かうために尿素とグリオキサールのモル比 (U/G) が 2.05~2.1 : 1 にすべきである。

2. 生産工程

グリオキサール縮合尿素の生産工程は図 12 に示す。

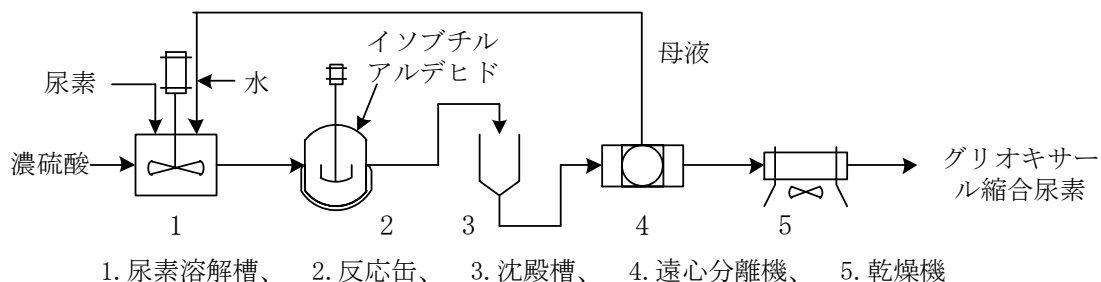


図 12. グリオキサール縮合尿素の生産工程概略

尿素を溶解槽 (1) に投入し、攪拌しながら水を添加し、50~55%の飽和尿素液を作る。この尿素液に濃硫酸を入れて、強酸性の pH1~2 にしてから反応缶 (2) に移し、75~90°C に加熱する。加熱した尿素液に 30~45%のグリオキサールを入れて、攪拌しながら反応させる。反応温度 75~80°C、反応時間 1~3 時間である。

反応後、反応液を結晶缶 (3) に移し、室温まで冷却される。液温の低下に伴い、生成したグリオキサール縮合尿素を結晶として析出し、沈殿してくる。結晶の沈殿を遠心分離機 (4) で遠心分離し、沈殿を希水酸化ナトリウム液で洗滌液が pH4~7 になるまで洗滌する。最後に水で洗滌してから乾燥機 (5) で乾燥して製品とする。

遠心分離機 (4) から分離して母液を溶解槽 (1) に戻して、尿素の溶解に再利用する。洗滌液は処理してから廃棄する。

五、メチロール尿素

メチロール尿素は尿素とホルムアルデヒドが中性か弱アルカリ性の環境で付加反応させて、合成されたものである。通常、合成されたメチロール尿素はモノメチロール尿素とジメチロール尿素的の混合物で、反応条件により少量のトリメチロール尿素が入ったこともある。それぞれ分離することが難しいため、合わせてメチロール尿素と呼ばれる。

モノメチロール尿素 (1-(ヒドロキシメチル)尿素、(Hydroxymethyl)urea) は、1 個の尿素分子に 1 個のホルムアルデヒド分子が付加してできたものである。無臭白色の粉末で、分子式 $C_2H_6N_2O_2$ 、分子量 90.08、融点 $110\sim 111^\circ\text{C}$ 、沸点 238°C 、水に於ける溶解度 40.6 g/L (28°C)、窒素含有量 31% である。その化学構造は図 13 に示す。

ジメチロール尿素 (1,3-(ヒドロキシメチル)尿素、Dimethylolurea) は、1 個の尿素分子に 2 個のホルムアルデヒド分子が付加してできたものである。無臭白色の粉末で、分子式 $C_3H_8N_2O_3$ 、分子量 120.11、融点 125°C 、沸点 238°C 、水に於ける溶解度 150 g/L (28°C)、窒素含有量 23% である。その化学構造は図 14 に示す。

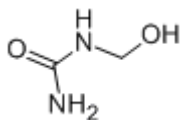


図 13. モノメチロール尿素的の構造

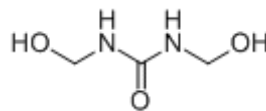


図 14. ジメチロール尿素的の構造

メチロール尿素は水に於ける溶解度が高いが、土壌への吸着力が強く、流失しにくい。施用後、土壌中の微生物により次第に加水分解し、尿素的を放出して、アンモニア化成、硝化作用を経て植物に吸収利用される。メチロール尿素的の肥効発現は土壌温度、水分および微生物活性などの条件により左右される。但し、メチロール尿素的の融点が低く、濃縮乾燥が難しく、液体かスラリーの形が多く、保管、輸送には不便である。また、窒素含有量が低く、安定性が悪く、酸性環境に於いてウレアホルムに重合するので、単肥として使用されることがなく、化成肥料の造粒工程に添加して緩効性窒素肥料原料として利用される以外にほとんど使い道がない。

1. 反応原理

メチロール尿素は尿素的 (NH_2CONH_2) とホルムアルデヒド (HCHO) が中性か弱アルカリ性の環境に於いて付加反応してできたものである。その反応式は、



反応で生成したメチロール尿素的は、酸性の環境でさらに重合してウレアホルムになる。

2. 生産工程

通常、メチロール尿素的の製造方法は固一液法と液相法に分けられる。反応工程は同じであるが、使用される尿素的原料が固体か液体かにより生成されたメチロール尿素的の濃度が異

なるだけである。

2-1. 固一液法

固一液法は尿素粉末とホルムアルデヒドを使って、反応を行い、生成した反応物にはクリーム状となり、液体がほとんどなく、そのまま化成肥料の原料として供することができる。その生産工程は図 15 に示す通りである。

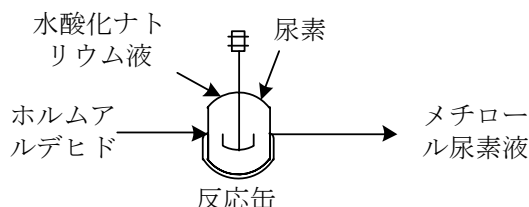


図 15. メチロール尿素の固一液法生産工程概略

35～37%ホルムアルデヒド液を反応缶に投入し、水酸化ナトリウムを使って pH8～9 になるように調整する。攪拌しながら尿素粉末を反応缶にゆっくり投入し、反応させる。反応温度を 40～60℃、反応時間 60～120min、尿素とホルムアルデヒドのモル比 (U/F) を 0.8～1.0 : 1 に制御する。反応後、反応液を冷却して製品とする。

2-2. 液相法

液相法は尿素液とホルムアルデヒド液を使って反応させる方法である。生成した反応物が液体状である。その生産工程は図 16 に示す通りである。

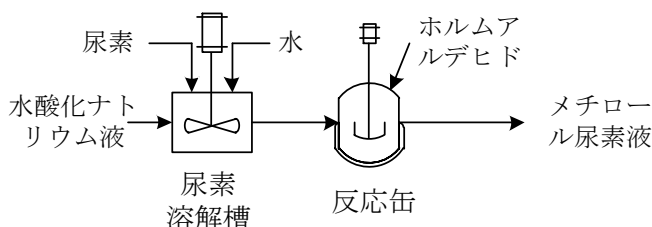


図 16. メチロール尿素の液相法生産工程概略

尿素を溶解槽に投入して、攪拌しながら水を添加して、50～55%の飽和尿素液を作る。作った尿素液に水酸化ナトリウムを使って pH8～9 になるように調整する。調整した尿素液を反応缶に移し、攪拌しながら 35～37%のホルムアルデヒド液をゆっくり投入し、反応させる。反応温度を 60～80℃、反応時間 45～60min、尿素とホルムアルデヒドのモル比 (U/F) を 0.8～1.0 : 1 に制御する。反応後、反応液を冷却して製品とする。

六、硫酸グアニル尿素 (GUS)

硫酸グアニル尿素 (guanylurea sulfate, GUS) は、ジシアンジアミドに硫酸を作用させて合成した化合物である。2 個のジシアンジアミド分子と 1 個の硫酸分子が水素結合 (O-

H) により結合している。無臭白色の針状結晶で、分子式 $C_4H_{14}N_8O_6S$ 、分子量 302.27、融点 $195^{\circ}C$ 、窒素含有量 32~33%である。その化学構造は図 17 に示す。

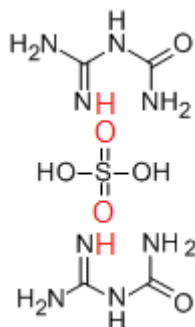


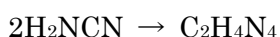
図 17. 硫酸グアニル尿素の構造（水素結合の部位は赤で示す）

硫酸グアニル尿素は水への溶解度が高いが、土壌への吸着力が強く、流失しにくい。また、溶解後遊離したジシアンジアミドが土壌微生物の生育と繁殖を抑制する効果があり、窒素の硝化作用が抑制され、アンモンニア性窒素を土壌に長く存続させる効果もある。硫酸グアニル尿素肥効発現は土壌温度、水分および微生物活性などの条件により左右される。但し、原料と生産コストが高く、ほとんど普及されていない。

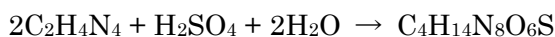
1. 反応原理

硫酸グアニル尿素は石灰窒素を原料としてジシアンジアミドを合成してから硫酸と反応させて合成する。

まず、石灰窒素 ($CaCN_2$) を酸性の環境で水と反応させ、シアナミド (H_2NCN) 溶液にして、これを加熱重合させることでジシアンジアミド ($C_2H_4N_4$) を合成する。その反応式は、



次いで、ジシアンジアミドに硫酸を添加し、酸性環境に於いて加水反応してグアニル尿素 ($C_2H_6N_4O$) になってから硫酸と結合して硫酸グアニル尿素になる。その反応式は、



2. 生産工程

硫酸グアニル尿素の生産工程は図 18 に示す。

石灰窒素を溶解槽 (1) に投入し、希硫酸で酸性に調整した水を入れて、攪拌しながら溶解させる。石灰窒素が溶解してシアナミドを放出する。溶液をろ過機 (2) でろ過し、不溶物を取り除く。清澄したシアナミド溶液を重合缶 (3) に移し、加熱して重合させる。

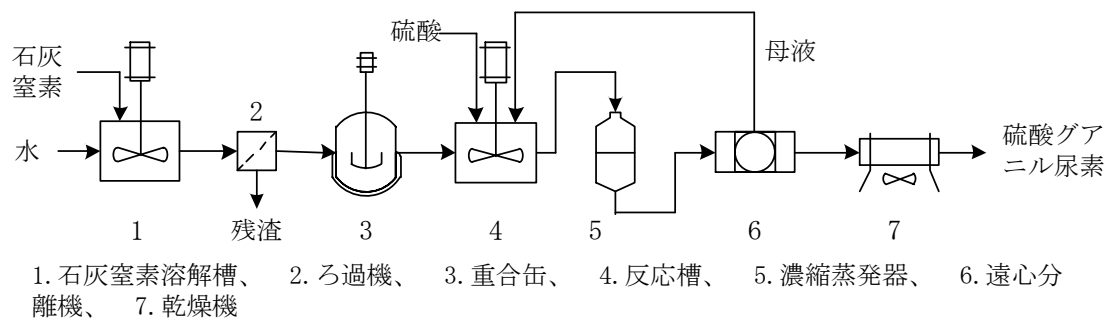


図 18. 硫酸グアニル尿素の生産工程概略

重合で合成したジシアンジアミド液を反応槽（4）に移し、攪拌しながら硫酸を入れて、硫酸グアニル尿素を合成する。

合成した硫酸グアニル尿素液は濃縮蒸発器（5）を使って濃縮し、硫酸グアニル尿素が結晶として析出する。析出した硫酸グアニル尿素を遠心分離して、得た結晶を乾燥機（7）で乾燥して製品とする。分離した母液を再び反応槽に戻して再利用する。

七、 オキサミド

オキサミド（しゅう酸ジアミド、oxamide）は無臭白色の粉末で、分子式 $C_2O_2N_2H_4$ 、分子量 88.07、水に於ける溶解度 0.4g/L、ほとんど溶けない。350℃まで加熱すると、ジシアンと水に分解する。窒素含有量 31.8%である。その化学構造は図 19 に示す。

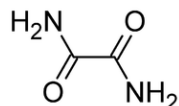


図 19. オキサミドの構造

オキサミドは施用後、土壤中の微生物により次第に加水分解し、アンモニアを放出する。オキサミドの肥効発現は粒子の粒径、土壤温度、水分および微生物活性などの条件により左右される。特に粒度が加水分解の速度を大きく影響し、粒径の大きい粒子ほど完全分解するまで時間がかかるので、粒子の大きさによって無機態窒素の放出速度を調節できる。

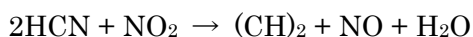
工業上、オキサミドの合成方法は青酸法とシュウ酸ジエステル法の二つある。以下はそれぞれの反応原理と生産工程を紹介する。

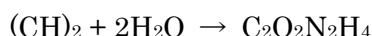
1. 青酸法

青酸法は、青酸だけを原料とするオキサミドを合成する方法である。

1-1. 反応原理

まず、酸化剤を使って青酸（HCN）をジシアン（ $(CH)_2$ ）に酸化する。酸化剤は二酸化窒素（ NO_2 ）を使う。次いで、ジシアンを加水分解させてオキサミドを合成する。反応式は、





副反応を抑えるため、青酸をジシアンに酸化させる反応は 5℃以下の低温で、銅を触媒として行う。反応で生成した酸化窒素 (NO) は酸素により二酸化窒素 (NO₂) に酸化され、再び反応に供する。また、ジシアンが加水分解してオキサミドを合成する反応も塩酸を触媒として 5℃以下の低温で行う。

青酸法は原料青酸の転化率が 97%以上で生産効率が高い。また、反応副産物が少なく、合成したオキサミドの純度が高い。但し、反応原料と中間物の青酸、ジシアン、酸化窒素、二酸化窒素がすべて毒物で、設備と操作要求が厳しい。

1-2. 生産工程

青酸を原料とするオキサミドの合成工程は図 20 に示す。

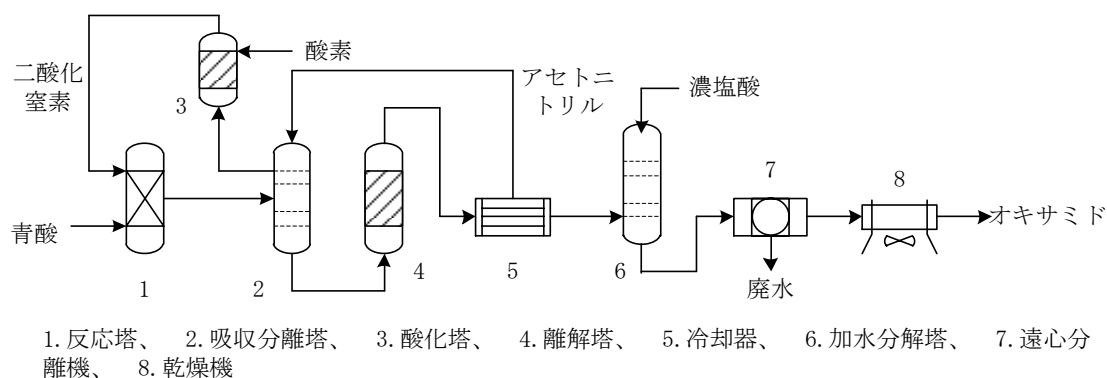


図 20. オキサミドの青酸法の生産工程概略

青酸と二酸化窒素のガスを反応塔 (1) に導入し、5℃以下の低温環境で銅を触媒にしてジシアンを合成する。生成したジシアンと酸化窒素の気体を吸収分離塔 (2) に送り、アセトニトリルを使って、ジシアンを吸着する。分離した酸化窒素を酸化塔 (3) に送り、酸素で二酸化窒素に酸化させてから再び反応塔 (1) に戻して、ジシアンの合成に利用する。

ジシアンを吸着したアセトニトリルは離解塔 (4) に送り、90～120℃に加熱してガス化させ、ジシアンを離解する。離解したガスは冷却器 (5) に移し、室温まで冷却しアセトニトリルを液化して、ジシアンと分離する。分離したアセトニトリルを再び吸収分離塔 (2) に戻して、ジシアンの吸着を行う。

分離したジシアンガスは加水分解塔 (6) に送られ、濃塩酸を添加して 5℃以下の低温環境でオキサミドを合成する。合成したオキサミドが冷水に不溶であるため、結晶として析出する。遠心分離機 (7) で分離し、乾燥機 (8) で乾燥して製品とする。

遠心分離した母液は処理して廃棄する。

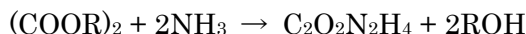
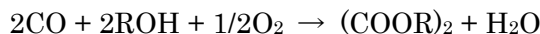
2. シュウ酸ジエステル法

シュウ酸ジエステル法は、シュウ酸ジエステルとアンモニアを原料としてオキサミドを

合成する方法である。

2-1. 反応原理

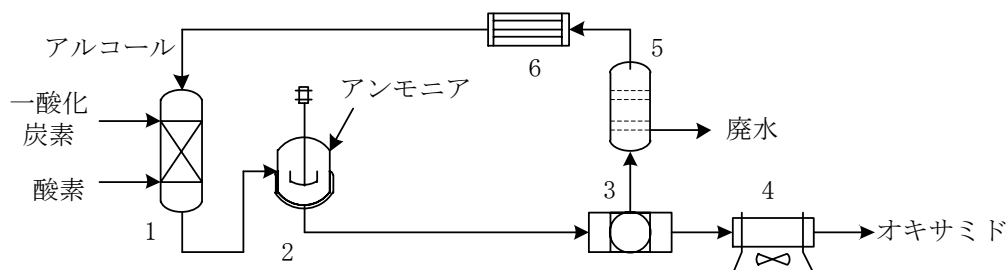
まず、一酸化炭素 (CO)、脂肪族アルコール類 (ROH、メタノールまたはエタノール)、酸素 (O₂) を原料にして 0.2~0.6MPa、80~150℃、白金族触媒の存在下でシュウ酸ジエステル ((COOR)₂) を合成する。次いでシュウ酸ジエステルを常温、常圧の環境でアンモニアと反応させ、オキサミドを合成する。反応式は、



生成した脂肪族アルコール (ROH) は再び原料として一酸化炭素との反応に供する。

2-2. 生産工程

シュウ酸ジエステル法の生産工程は図 21 に示す。



1. 合成塔、 2. 反応缶、 3. 遠心分離機、 4. 乾燥機、 5. 蒸留塔、 6. コンデンサー

図 21. オキサミドのシュウ酸ジエステル法の生産工程概略

一酸化炭素、酸素を合成塔 (1) に導入し、メタノールまたはエタノールを合成塔 (1) の上部からスプレーして、白金族触媒の存在下でシュウ酸ジエステルを合成する。合成されたシュウ酸ジエステルはメタノールまたはエタノールに溶けて液体状となり、未反応の一酸化炭素と酸素と分離して、合成塔の底部から取出す。

シュウ酸ジエステルを反応缶 (2) に移し、攪拌しながらアンモニアガスを導入して、反応させる。反応温度はメタノールを使う場合には 55~70℃、エタノールを使う場合には室温で、反応時間は 60~180min である。生成したオキサミドがアルコール類に溶けないため、結晶として析出する。遠心分離機 (3) で遠心分離して、乾燥機 (4) で乾燥して製品にする。分離したメタノールまたはエタノールを含む母液は蒸留塔 (5) で蒸留精製し、コンデンサーで冷却して液体となってから合成塔 (1) に戻して再利用する。

シュウ酸ジエステル法は原料コストが安く、生産効率も良いため、現在、オキサミドの合成は主にこの方法を使用している。