- (1953).
- 8) Lee : *Chem. Eng.*, Feb., 134 (1949).
 - 9) Sherwood : *Pet. Process.*, March, 384 (1954).
 - 10) Updegraff : *Pet. Ref.*, Sept., 197 (1953).
 - 11) PB 73566
 - 12) U.S. Pat., 2,590,146 (1952).
 - 13) 日本特許公告, 昭 29—8413.
 - 14) 日本特許公告, 昭 28—4770.
 - 15) 日本特許公告, 昭 29—115.
 - 16) U.S. Pat. 2,083,824 (1937); 2,069,545(1937).
 - 17) 水谷, “合成纖維合成樹脂(上)”, p. 491, 産業図書(株), (昭28).
 - 18) 神原, “アクリロニトリルの化学”, 高分子刊行会(昭27), FIAT 836, 1025; B10S 759, 1057.
 - 19) Thurston, Carpenter, Derbenwick : 第4回世界石油会議発表論文, Sec IV/C, Preprint 5.

尿素合成工業の現状と将来

Development of Urea Synthesis

柴田 勝太郎*

Katutarō Shibata

I. 尿素合成工業の起り

1828 年 Wöhler がシアン酸アンモニウムから尿素を造つて以来、幾多の製法が発見されているが、その中で NH_3 と CO_2 とから得られる直接合成法が、現在実施されている唯一の工業的製法となつている。

この方法は 1922 年にドイツの I.G. 会社によつて初めて工業化されたもので、それは NH_3 と CO_2 を高压合成筒に圧入し、次式に示すようにアンモニウム・カーバメートを経て尿素を合成する方法であつて、今日の尿素合成工業の根源をなしている。

その後 1932 年にアメリカの du Pont 会社が尿素的製造を開始するまで約 10 年間は、尿素工業は全く I.G. 会社の独占事業であつた。当初の du Pont 法は合成筒から出る尿素-炭酸水溶液を、そのまま過燐酸肥料のアンモニウム処理に使用していたが、1935 年から結晶尿素的製造を行つている。また同年頭初にイギリスの I.C.I. 会社も小規模ながら尿素的製造を開始している。我国では 1937 年(昭 12)に合成工業(1938 年東洋高压に合併)の彦島工場と、住友化学の新居浜製造所とが尿素的製造を開始している。その後東洋高压の大牟田工業所も尿素工場を建設した。以上が終戦直後までの尿素工業の世界分布であつた。

II. 尿素的製造法

化学工業の多くは原料及触媒の相違で、製法も大きく違つてくるが、尿素的の製法は原料が同じで無触媒であるため、何れの方法も大きな違いはない。

上記の化学式に示すように、中間体のアンモニウム・カーバメートの生成は大きな発熱であるが、その脱水反応による尿素的の生成は僅かに吸熱であるために、全体としては大きな発熱であつて、外熱を必要としない。またこれらの反応は互いに可逆反応であつて、尿素的の平衡量は温度、圧力及濃度によつて変つてくる。

温度の上昇は反応速度も尿素的の平衡量も共に増すが、余り高くなると尿素的の副分解が起りまた容器の腐蝕が大きくなるので、合成温度は大体 200°C を限度としている。また圧力はアンモニウム・カーバメートの解離圧以上を必要とする。この解離圧は温度上昇と共に急増するために、高温では大きな圧力になる。なお過剰 NH_3 の合成法では更に大きな圧力が必要になる。現在の製法では $120\sim 400 \text{ atm}$ が用いられている。次に濃度による平衡量は、過剰 NH_3 の量と共に増加するが、過剰 CO_2 の量には無関係であり、水の量と共に減少する。

これらの条件の違いによつて、幾つかの合成法が生れてくる。そこで原料の NH_3 と CO_2 を当量で合成するかまたは NH_3 過剰で合成するかによつて、当量合成法と NH_3 過剰合成法に分れ、或は未反応の NH_3 と CO_2 を他の目的に使用するかまたは尿素的合成に反覆使用する

* 東洋高压工業株式会社顧問

る、その方式によつて非循環式、気相循環式、溶液循環式、油泥循環式、ガス分離循環式等に分けられる。

1. 非循環式 この方式(第1図)は du Pont, 東洋高圧, 住友化学の初期に行われた最も簡易な方式であつて、当量または NH_3 を稍過剰に用い、温度 $150\sim 200^\circ\text{C}$, 圧力 $150\sim 200\text{ atm}$, 転化率 $35\sim 50\%$ で、未反応 NH_3 は過磷酸肥料のアンモニア処理、硫酸または硝酸用に向けられる。この方式は尿素の需要が増すにつれて、次第により経済的な未反応ガス循環式に切替へられる傾向がある。しかし世界最大の生産会社になろうとしている Allied Chemical Corp. が非循環式を固守していることは、その理由は判明しないが一考を要する。

第1図 非循環式

2. 気相循環式 (I.G. 法) 本法(第2図)は未反応ガスを圧縮して合成筒に返還することが特徴で当量または稍 NH_3 過剰で合成する。カーバメート分解器から出る常圧の未反応ガスは、5段ガス圧縮機によつて 130 atm に圧縮され冷却器を経て 160°C , 120 atm の熔融カーバメートとして合成筒に返還される。これは NH_3 合成と同型で、ただ循環ポンプが循環圧縮機に代つただけである。この方法は腐蝕が激しいこと、連続操作が困難であることから、大戦中に破壊されて以来非循環式に切替えられている。

第2図 気相循環式 (I.G. 法)

3. 溶液循環式 (du Pont 法) この方法(第3図)は過剰 NH_3 を用いること、未反応のアンモニウム・カーバメートを水溶液として合成筒に返還することを特徴としている。本法は NH_3 過剰率 200% , 温度 200°C , 圧力約 400 atm で操業し、転化率は 70% 以上になる。合成筒を出た反応生成物は温度 118°C , 圧力 12.6 atm

の過剰 NH_3 分離器に送られ、こゝで過剰 NH_3 の 84% が分離され凝縮器を経て原料液安として使用される。分離器を出た液は常圧で第1カーバメート分解器に送られ、そこで分解したガスは第1吸収塔に導かれてアンモニウム・カーバメートとして吸収される。第1カーバメート分解器から出た液は、更に第2カーバメート分解器に送られて NH_3 と CO_2 ガスを放出し尿素水溶液として精製系統に導かれる。第2カーバメート分解器から出た放出ガスは第2吸収塔に導かれ、またその吸収液は第1吸収塔に導かれて更にガスを吸収し、カーバメートのアンモニア水溶液として合成筒に返還される。

第3図 溶液循環式 (du Pont 法)

4. 油泥循環式 (Péchiney 法) この方法(第4図)は未反応のカーバメートを鉱油の泥状物として合成筒に返還し、油の中で合成を行わせることが特色であつて、当量比の NH_3 と CO_2 を用い、温度 180°C , 圧力 200 atm で操業するがその転化率は 50% になる。カーバメート分解器から出る未反応の NH_3 と CO_2 の混合ガスは、油泥器内で油分離器から導かれる油に混合され、そこで生成する微粒子のカーバメートを油泥状として合成筒に返還される。従つて合成筒内に油が入ることになり、そのため一方には反応温度の調節と尿素合成液による合成装置の腐蝕防止の利点があるが、一方には製品の純度が稍落ちるといわれている欠点もある。しかし変つた観点から出発した興味ある方法であるため、特にアメリカで注目されて既に工場も建設されている。

第4図 油泥循環式 (Péchiney 法)

5. ガス分離循環式

a. 東圧法 本法(第5図)は過剰 NH_3 を用いて合

成を行い、その過剰 NH_3 の大部分をまず中圧下で分離液化して合成筒に返還し、次に常圧で未反応のカーバメートを分解し、そのガスを炭酸アルカリで処理して CO_2 と NH_3 に分離し、それぞれの原料として再使用する。 NH_3 過剰率 120~150%、温度 170~190°C、圧力 250~300 atm の操業で転化率は 70~75% になる。

b. CCC 法 (Chemico 法) 東圧法と類似しているが CO_2 吸収液にモノエタノールアミンを使用する点

第5図 東圧法

と操業条件が稍違っている。その操業条件は NH_3 過剰率が 200% で稍高く、温度及圧力はそれぞれ 170~180°C 及 170 atm で稍低くなっている。この時の転化率は

第6図 Inventa 法

76% になっている。

c. Invgnta 法 本法 (第6図) はスイスの Havay 会社によって行われたもので、この特徴はカーバメート循環式に起る面倒を避けるために、未反応の NH_3 と CO_2 の混合ガスを硝酸尿素溶液で洗滌し、 NH_3 を回収循環する点にある。この操業は NH_3 を当量比より稍過剰に用い、温度 180~200°C、圧力 200 atm で行われる

が、その時の転化率は 50% になる。

d. Fauser 法 (Montecatini 法) 本法 (第7図) では CO_2 は圧縮後ガス状のまま液安と共に合成筒に送られ、また未反応の NH_3 と CO_2 は回収アンモニア水に溶解され、カーバメート水溶液として合成筒に返還される。この操業は NH_3 過剰率 50%、温度 180°C、圧力 200 atm であつて、転化率は 42~45% となつている。合成液は第1カーバメート分解器、カーバメート分離器

第7図 Fauser 法

第8図 Fauser 新法

及第2カーバメート分解器を経て尿素液となり蒸溜器に送られる。

最近の方法 (第8図) は合成液は合成筒から直に分離器に送られ、そこで分離された少量の CO_2 を含む NH_3 ガスは、従来合成筒に圧入していた新液安と、カーバメート分解ガスを硝酸尿素溶液で処理して回収した NH_3

第1表 各種尿素製造法の比較

	非循環	I.G.	du Pont	Péchiney	東 圧	CCC	Inventa	Fauser
$\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ (モル比)	2~3 : 1	2.2 : 1	5 : 1	2 : 1	4.5~5 : 1	6 : 1	2~3 : 1	3 : 1
温 度 °C	150~200	160~170	200~210	180	180~190	170~180	180	160~180
圧 力 atm	150~200	120	400	200	280~300	170	200	150~170
転 化 率 %	30~60	40~50	70	50	70~75	76	50	68.5
NH_3 T/T 尿素			0.58	0.58	0.80	0.58	0.58	0.83
CO_2 "			0.75	0.75	1.00	0.77	0.75	0.89
副生硫安/尿素 (重量比)			0	0	0.85	0	0	0.98

第2表 世界の尿素工場の能力比較

国 別	会 社 名	工 場 所 在 地	能力 t/年 1954	能力 t/年 1955	能力 t/年 1958
アメリカ	E.I. du Pont	Belle, W. Va.	100,000	150,000	
	Allied Chemical	South Point, Okla.	80,000	85,000	
	"	Laplatt, Neb.	30,000	105,000	
	Cities Service	Gulf Coast	35,000	35,000	
	W.R. Grace	Midwest	15,000	15,000	
	"	Memphis, Tenn.		55,000	
	John Deere & CO.	Pryor, Okla.		95,000	
	Shell Chemical Corp.	Ventura, Calif.		36,000	
	Standard Oil	Lima, Ohio.		44,000	
	Thunderbird Corp.	Kyrene, Ariz.			
			計 260,000	計 620,000	
イタリー	Montecatini	Novara	35,000		
		Ferrara	35,000		
		San Giuseppe	17,000		
			計 87,000		
イギリス ドイツ フランス	I. C. I.	Billingham	60,000		
	B. A. S. F.	Oppau	50,000		
	Industrie de L'Azote	Toulouse	13,000		
	Péchiney Co.	St. Auban	15,000		
			計 28,000		
日 本	東 洋 高 圧	砂 川	86,000	86,000	86,000
	"	大 牟 田	40,000	40,000	54,000
	住 友 化 学	新 居 浜	25,000	33,000	33,000
	日 産 化 学	富 山	18,000	41,400	41,400
	日 東 化 学	横 浜	1,500	12,000	12,000
	昭 和 電 工	川 崎		30,000	30,000
	宇 部 興 産	宇 部		15,000	30,000
	三 菱 化 成	黒 崎			15,000
	東 海 硫 安	四 日 市			20,000
	日 本 ガ ス 化 学	新 潟			50,000
	山 陽 化 学	宇 部			25,000
			計 170,500	計 257,400	計 396,400

と、水との混合溶液に吸収されてアンモニア溶液として循環している。

以上の各製法を第1表にまとめて見る。たゞし、各法の NH_3 , CO_2 蒸気、動力其他の原単位の比較は困難なので省略する。

III. 各国の尿素製産状況

日本はアメリカに次いで尿素生産国である。今の増産計画からすれば恐らく将来もこの順位は変らぬであら

う。アメリカの今年度の尿素生産は 330,000 t の予想であつて、その主なる使途は、尿素樹脂用に 60,000 t, 動物飼料に 70,000 t, 肥料に 200,000 t となつている。我国の今年度の生産は 170,000 t の予想であるが、工業用の用途（樹脂、接着剤、織物及紙加工その他広範囲に亘つているが）は量的には極めて少く約年 10,000 t の程度であり、また動物飼料にいたつては更に僅少であつて、その殆んどが肥料用となつている。数年後の尿素生産はアメリカは 600,000 t に達する見込であり、また我

国は 30~400,000 t に達すると思われる。

第 3 表 NH₃ 工場におけるガス源合理化の動向

ガ ス 源	計画, 研究, 実施会社
1. 水性ガス炉の改造 a 半水性ガス炉 b 全酸素水性ガス炉	東亜肥料, 住友化学, 東亜合成 別府化学
2. 粗悪炭の完全ガス化 a Koppers 式微粉炭ガス化法 b 流動式微粉ガス化法	日本水素 住友化学, 日東化学
3. メタンガスの分解 a 天然ガスの接触分解法 b コークス炉ガス中のメタン接触分解法	日本ガス化学 三菱化成
4. 重油のガス化 Fauser 式重油ガス化法	日産化学, 東海硫酸, 新日本窒素 山陽化学
5. 関連産業の副生または廃ガスの利用 a 乾溜ガスの分解法 b 石油精製の廃ガス利用 c 電気鉄製造の廃ガス利用 d カーバイド炉の廃ガス利用	三井石油, 住友化学, 山陽化学 三菱石油化学 日東化学

IV. 尿素の需要はここまで伸びるか

アメリカの尿素の生産は急速に発展している。工業用にしてもまた動物飼料にしても、生産の急増に追従できるほどの大発展は到底望めない。また新用途も早急に見付かるものではない。そうすると我国と同様その殆んどが、最も包容力の大きい肥料に向けられることになるであろう。

我国は初めから肥料を一枚看板にしての増産であるから、消費の面でそう心配することはない。しかし尿素が肥

料としてどこまで伸びられるかは問題である。尿素は窒素またホルムアルデ素分 (46.7%) が硫酸の 2.2 倍も多く、無酸根であり、ヒドと反応して遅効性肥料にすることも可能であつて、本来は尿素特有の持味によつて伸びるべきであるが、一部には内需硫酸を尿素に置換する案もあるようである。産業 5 ヶ年計画が達成の暁は、硫酸 (換算) の生産は年 5,000,000 t になり、内需 3,000,000 t, 輸出 2,000,000 t となる予想である。この内需が尿素に置換されるならば大変な量である。

また同 5 ヶ年計画中に広葉樹のパルプ化及木材の完全利用の促進が取上げられているが、上空から森林へ尿素その他の肥料を撒布で、葉面から吸収させることにより、樹木の生長が著しく促進されるならば、それに使用する量は計り知れないものがある。

V. 尿素の値段は下るか

尿素の需要は肥料以外にも伸びてゆくので、硫酸のように経済単位的大量生産も可能になつてくる。そこまで大きくなると尿素の値段は、主要原料の NH₃ の値段次

第ということになる。その NH₃ はまた殆んどガス源によつて左右されるので、近時 NH₃ 合成工場のガス源合理化が強調されており、既に完了した工場もある (第 3 表)。

天然ガス及石油精製の廃ガスは最も好ましいガス源ではあるが、アメリカのように一ヶ所で尿素を年 100,000 t 以上も製造しうるガス量が得られるかどうか問題である。また重油もよいが原油は輸入に待たねばならぬきらいがある。どうしても恒久策としては年産 6~7,000,000 t もある低品位炭の利用を、もつともつと真剣に考える必要があろう。

それにしても我国の NH₃ 工場は天然ガス、廃ガスその他の特殊事情もなしに、多数の小工場に分散し過ぎている。それは非常に困難なことではあるが (不可能とは思われない) 今後国際競争に負けないためには、会社の合同によつて好立地条件の地に工場を移転集結し、少なくとも一工場の大きさを硫酸換算年 500,000 t 程度の大きさに持つて行き度いものである。これが尿素値下げの先決問題であろう。