

## ■ 要旨

世界の人口は20世紀はじめの16億人から、この100年間で65億人まで急増した。この大幅な人口増加から生じる深刻な食糧問題に解を与えたのが、空気中に無尽蔵に存在する窒素の固定によるアンモニア製造、それを原料として製造される尿素等化学肥料の普及であった。20世紀初頭ハーバー博士が成功したアンモニア合成技術の発明は、社会の期待に見事応える画期的な出来事となった。この合成技術を出発点とするアンモニア工業は、触媒を用い高温・高圧下、腐食雰囲気という厳しい条件を技術面で克服することにより実現され、その後の化学工業の原点に位置づけられる。

欧米で広がったアンモニアを原料とする化学肥料の生産は、日本でも約10年遅れという短期間でキャッチアップされ実現された。その成功の背景にそれを必要とする国内の客観情勢があったとはいえ、産業勃興機運の中で国家発展に人生をかけた起業家、技術者の存在が見逃せない。

その後国内のアンモニア・尿素工業は化学工業の基幹産業として盛衰を味わう。国内肥料の需要に応えるのみならず、輸出産業として昭和30年から40年代には国の高度成長の一翼を担う地位を築いた。しかし安価な原料ソースを持たない国内肥料業界は国の支援を受けながらの懸命な合理化にもかかわらず、次第に競争力を失いシェアを失っていった。この間業界各社は原料転換合理化を進める一方、技術開発にも活路を求めた。その中で競争力を誇る日本発の尿素技術が生まれ、また材料、機器・回転機、計装・計器等メーカー各社で独自性のある優れた技術が生まれた。各社に技術オリエンテッドな企業基盤を植えたこともその後のモノ作りに大きく役立った。振り返ってみて追い詰められた窮状の中での技術開発だったからこそ、世界に冠たる技術が生まれたとも言える。残念ながら国内のアンモニア・尿素生産そのものは殆ど消滅してしまったが、その一方で、そこで生み出された各種優秀な技術がエンジニアリング会社、機械メーカーによりプラント及び機器の形で輸出され、技術立国日本の発展に寄与している。

本調査は肥料というタイトルの下、技術的にもまた社会的にも重要な位置を占めた、アンモニア・尿素技術に対象の焦点を合わせて、その実現当初から現在までの技術開発の流れ及び社会との関連をまとめた。技術開発がなされた背景、経過等調査すると共にそこに貢献した様々な人物にもスポットライトを当て、また日本発の技術にも注目した。

次にアンモニア・尿素技術の原理を明確にした上で、各工程の概要とそれらを支援する重要技術、機器それぞれについて調査を実施し、それらの調査に基づいてアンモニア・尿素技術の系統化を多面的視点から試みた。最後に今後の技術進展を展望するとともに、他分野への用途拡大の可能性を調査し、今後共社会に大きなインパクトを与えうる可能性を確認した。

## ■ Abstract

The Haber process for synthesizing ammonia gave us a vital tool for tackling the serious agricultural issues arising from the 20th century's population explosion, when the world's population sharply increased from 16 to 65 billion, enabling chemistry to answer the hopes of human society. Ammonia production utilizing nitrogen fixed from the air, which exists there in unlimited quantities, needed sophisticated techniques such as catalysts, high-temperature and high-pressure operation, and corrosion atmospheres, which were successfully overcome at the industrialization. Therefore, the ammonia industry was called the origin of the chemical industry.

While the production of chemical fertilizer started in European countries, Japan caught up within a short period of ten years. This success was brought about by many entrepreneurs and scientists/engineers who hoped for the strong development of this country, in addition to the need for fertilizer in Japan. Thereafter, the domestic ammonia and urea industry experienced prosperous times as the principal industry in chemical manufacturing until it suffered a prolonged downturn. The domestic fertilizer industry, not only by responding to domestic demand but also by acting as an exporting power, built up a position as a major contributor to the high growth rate of the country from the 1960s. However, without cheap indigenous raw materials, the domestic fertilizer industry gradually lost out to worldwide competition, in spite of its best efforts to revive its competitiveness. The industry proceeded with the conversion of feedstock to cheaper materials, concentrating on technology development to find out a way out of this predicament.

In due course, urea technology that was competitive in the global arena was developed, and sophisticated technologies were born at various manufacturers such as specialists in materials, equipment and rotary machines, and instruments/instrumentation. Furthermore, such manufacturers were able to become technology-oriented companies, which contributed to stronger capabilities worldwide. It is said that developed technologies recognized as being globally competitive were born in such a very severe atmosphere. Though fertilizer production itself was unfortunately over in Japan, various kinds of technologies that were developed along the way contributed to Japan's stance as a technology-oriented country and planted the seeds for it to become an exporter through its engineering companies and manufacturers.

This survey, under the title of "fertilizer", was carried out focusing especially on ammonia and urea technology which is important, from not only the technical but also social viewpoint. The history of technology development, from the beginning of industrialization up to the present, was investigated in relation to social movement, namely against the background and progress of technology development and also the persons who contributed substantially to it. The fact that many innovative technologies were developed in Japan was especially highlighted. On the basis of understanding the principles and structures of ammonia and urea technology, investigation of not only each step of the plant's process, but also important elemental technologies and equipment that support the process, was the major task to summarize and conclude this survey effort. Finally, possibilities for future technologies development were observed, and the fact that technologies can contribute to various areas such as hydrogen generation, highly efficient power generation, and substitute fuel production for future society was also confirmed.

## ■ Profile

**牧野 功** *Isao Makino*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和38年3月 東京大学工学部化学工学科 卒業  
4月 東洋エンジニアリング株式会社 入社  
化学プラント開発、基本設計業務に従事  
昭和47～51年 中国肥料プロジェクトの基本設計、  
現地建設・運転に従事  
燃料電池用酸素製造装置の開発、建設、運転に従事  
平成4年6月 同社取締役基本設計本部長  
化学工学会理事、関東支部長歴任  
平成12年6月 同社専務取締役  
平成17年6月 同社退職  
平成19年4月 国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任  
調査員  
化学工学会会員

## ■ Contents

1. はじめに .....	211
2. 肥料と工業化黎明期 .....	213
3. アンモニア・尿素製造技術と発展の歴史 .....	228
4. 今後の技術開発の展望と他分野への利用拡大 .....	263
5. アンモニア・尿素技術の系統化と考察 .....	265
6. おわりに、謝辞 .....	269
資料1：登録資料候補一覧 .....	269
資料2：アンモニア・尿素の主な年史 .....	270

# 1 | はじめに

肥料の重要性が叫ばれ始めたのは19世紀になってからである。産業革命を経て、世界人口は、1750年7億人から増加速度を上げて、100年後の1850年には12.6億人となった。このような状況の中、肥料が農業生産拡大に必須である事を理論的に示し、特に重要な元素として窒素、リン、カリ（いわゆる肥料の三要素）を特定したのは1840年ドイツの科学者リービッヒ（Justis Liebig）であった。

増加する人口を支えるべく農業増産が求められる一方、窒素源としてヨーロッパに輸入消費されていたチリ硝石の枯渇が現実の状況になり、将来への閉塞感が社会に広がっていた。

19世紀の終りに近い1898年、当時世界に冠たる大英帝国の科学会会長クルックス卿（Sir William Crookes 1832-1919）の学会講演でのアピールは世界に衝撃と将来への希望を与えるものであった。<sup>1)</sup>

「窒素から導かれるアンモニア、硝酸は爆薬、染料、医薬などを製造する必需品、特に肥料の原料である。（中略）イギリスをはじめすべての文明国は今食糧危機に直面している。人口が増加するのに土地は限られており食料供給源は減少している。（中略）この暗黒と失望の中にも一条の光明はある。空中窒素の固定であり、これこそ科学者の才能に期待する偉大にして緊急のテーマである」

それから10数年、空中窒素を固定する技術として高電圧放電法、石灰窒素法が生まれ、続いてドイツの化学者ハーバー（Fritz Haber 1868-1934）が、その後主流となるアンモニア直接合成法を発明した。それに続くアンモニアの工業化、少し遅れて尿素直接合成法

による工業化もドイツBASF社によって実現された。世界の化学者はクルックス卿の空中窒素固定技術への実現の期待に対して、迅速かつ素晴らしい成果をもって応えたのである。まさに「必要は発明の母」を実証したのであった。

今回の肥料の調査活動では、アンモニア合成開発の当時を改めて思い起し、その歴史的意義を理解し整理することから始めた。その後の開発・改良努力によって社会に貢献し続けているアンモニア・尿素技術を、全体システム技術とそれを支える要素技術に分けて捉え調査した。

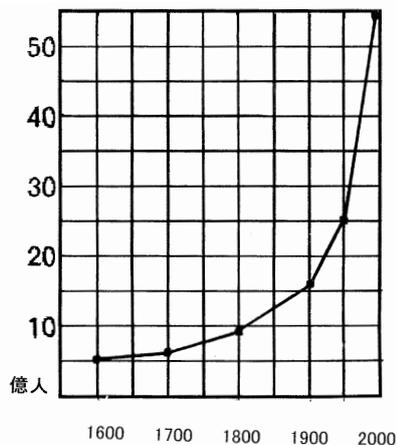
以下に調査を進める上での留意点を列挙した。

## (1) 調査対象の絞り込み

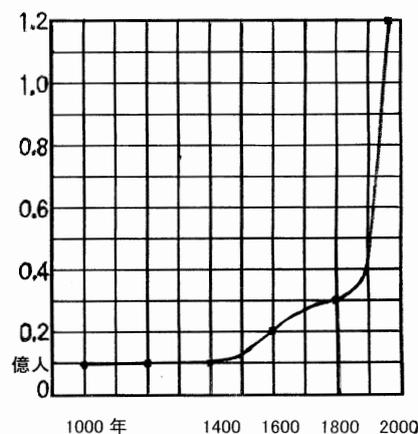
今回のテーマ“肥料”は取り方によって非常に広い内容を含む。調査研究の本来の目的を踏まえてその調査対象を絞り込むこととし、主対象として尿素肥料及びその原料となるアンモニアの製造技術を選定した。肥料の3要素、すなわち窒素・リン酸・カリ三大肥料の中で、窒素肥料は特にいろいろな面で重要であると判断し、さらにその中で特に尿素に注目した。尿素は窒素系化学肥料でありながら、いわゆる土壌にやさしい有機肥料的側面を有しており今や圧倒的なシェアを占めて社会に貢献している。技術的観点からも尿素及び原料となるアンモニアは深く、かつ広い内容を含み、社会生活面のみならず化学工業界へ大きなインパクトを与えてきた。

## (2) 化学産業の原点

アンモニア・尿素技術はその後の化学産業の原点として位置づけられる。本調査では、さまざまな工業に



世界の人口増加(平成6年環境白書より)



日本の人口増加(Imidas93より)

図1.1 人口増加の履歴<sup>2)</sup>

影響を与え続けた点に注目した。またその意味から独創的開発を成功させ事業化に立ち向かって困難を克服した企業、人物像にも焦点を合わせ、さらに技術開発のありようにもふれた調査研究を心がけた。

### (3) 社会との係わり合い

そもそも本技術が世界人口増への解決を期待されたように、もともと社会との関わりが深い。開発当時の社会情勢との関係にも留意して進めた。

### (4) 国内でのアンモニア・尿素工業化

国内では初期の工業化の歴史に特に注目した。明治維新を経て工業化意識の高まる中、アンモニア技術のキャッチアップ、工業化は比較的スピーディに行われた。その成功の裏には国家発展を願う困難に立ち向かった多くの日本人がいた。後の工業発展の礎となる人材が育ち、また国産化技術を戦略的に優先採用したお蔭でその後関係メーカーの成長にもつながった。工業化・技術開発の歴史及び人物面からの調査を行いながら、いわゆるモノ作りの原点である日本発の技術、さらに世界への技術輸出にも留意した。

### (5) アンモニア・尿素技術と系統化

アンモニア、尿素製造プロセスは図1.2に示すようにいわゆるトータルシステムである。典型的には石油、天然ガス等の化石資源（CnHm）原料と、水（H<sub>2</sub>O）、

空気（N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>）の副原料から、アンモニア（NH<sub>3</sub>）を製造し、自身副生する炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）と合成させて尿素を製造する、元素面から全く無駄のない一連のプロセスである。

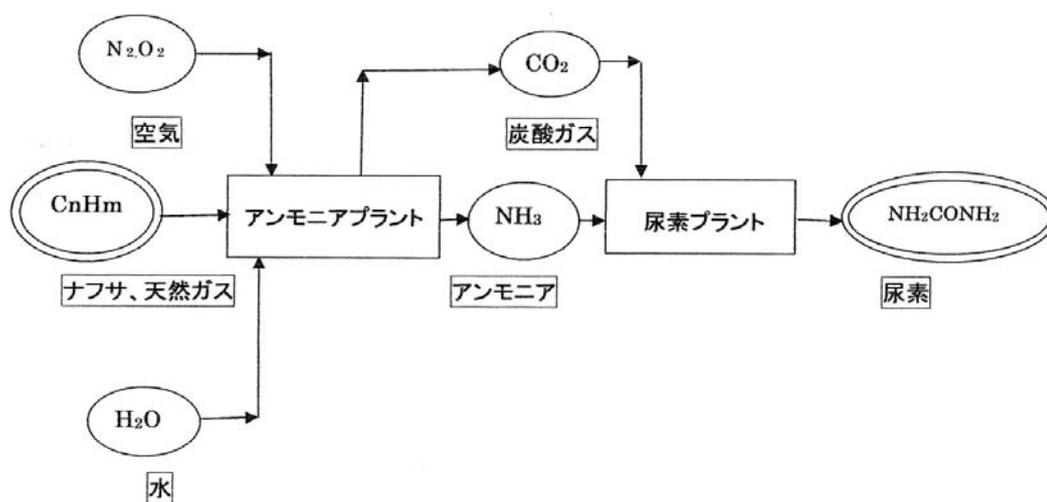
プロセスを支える触媒、材料、各種機器、計器・計装等各要素技術は厳しい運転条件の要求に耐える先端技術の固まりである。そして複雑系としてまとめる最適設計が求められる。従って技術の系統化はこれらを理解しながら実施していくことに注力した。

### (6) 技術の将来展望と他分野への利用拡大

引き続き肥料需要の増加が進む中、より経済的な生産に向けてたゆみない努力が続けられてきたがその結果、関連要素技術の改良とシステム全体の改善に幅広い成果が得られてきた。これらの技術成熟により、アンモニア・尿素技術が引き続き将来への展望を持ち、更にエネルギー、環境等社会が必要とする分野へ利用拡大されていく可能性が生まれている。その実態と更なる可能性を確認すべく考察を試みた。

### 参考文献

- 1) LHハーバー、佐藤正弥・北村美都穂訳：世界巨大企業形成史、P130-131（1984）
- 2) Imidas93日本総人口過去より、平成6年環境白書総説



### 反応式

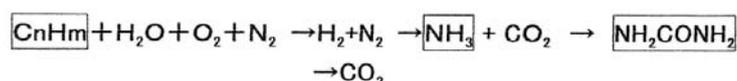


図1.2 アンモニア・尿素製造の仕組み

## 2 | 肥料と工業化黎明期

### 2.1 肥料について

#### 2-1-1 肥料とは

ドイツのリービッヒが、農業生産の拡大のために肥料が有効であると述べた理論的根拠は以下の4点にまとめられる。<sup>1) 2)</sup>

- (1) 植物は無機元素のみで生育できる。
- (2) 植物が土から吸収した無機元素（炭素C、酸素Oは空気から、一部植物は窒素Nも吸収する）のうちにはなくてはならない、必須元素がある。
- (3) 植物が土から吸収した元素はその分だけ土から失われるので、補充が必要である。
- (4) この補充は1) 項での原則から必須元素を含む無機化合物で済ませられる。

農業は生育した植物を持ち去る行為であるため、その持続を可能にするためには結果として土壌から減少した窒素やリンなどを補給する必要がある。

肥料は次のように法律上は定義されている（肥料取締法）。

「植物の栄養に供することまたは植物の栽培に資するため、土壌に化学変化をもたらすことを目的として土地に施される物および植物の影響に供することを目的として、植物に施される物」

植物が必要とする元素は一般的に16ありこれらを必須元素と呼ぶ。これら元素の供給が不足すると植物は異常な症状（欠乏症）をあらわす。

- ・多量必須元素：炭素、水素、酸素…水、空気から吸収窒素、リン、カリ、硫黄、カルシウム、マグネシウム…大体0.1%以上の含量
- ・微量必須元素：鉄、マンガン、銅、亜鉛、モリブデン、ホウ素、塩素

この他ニッケル、シリカはその生長を助ける元素で有用元素とよばれる。鉄、亜鉛、銅は、あまり不足しない。また水に含まれる水素、酸素、炭酸ガスに含まれる炭素は通常環境中に存在する。

そのままでは不足する元素は肥料として与える必要があり、特に植物が多量に必要なものとして窒素、リン、カリは肥料の3要素と呼ばれ、これらを一定量含むものを肥料と呼ぶ。

この他カルシウム、マグネシウムなどの微量元素を補するものも肥料と呼ぶ。

#### 2-1-2 肥料の分類と化学肥料の出現

肥料は多くの種類がある。従ってその切り口によって分類も様々である。

##### (1) 有機、無機の分類

有機肥料：有機物を原料とした肥料で、有機物は時間をかけて分解され無機物となり、その後植物に吸収されるため即効性には乏しいが、その代り土壌に長時間蓄積される。有機肥料という言葉から植物は有機物を吸収し栄養源とするとの誤解を生むことがあるが、植物は基本的に無機物を吸収し栄養としている。油粕、魚粕、馬糞、牛糞、人糞、骨糞等永年使用されてきている。尿素は効用面などの見方により有機肥料とすることがある。

無機肥料：無機物を主成分とした肥料で工場において化学的に生産されたもの（化学肥料）が中心であるが、天然の鉱物もある。多くのものは水に溶けやすく即効性があるが、同時に流出しやすいので、定期的な追加が必要が生ずる。また有機物の量が少ないまま長期間使用し続けると土壌障害を起こすことがある。

無機肥料の持続性欠如の欠点を克服するものとして遅効性肥料がある。樹脂、硫黄でコーティングした肥料でコーティングの厚さで有効期間を一年程度まで調整できる。窒素肥料では硬化抑制剤などを尿素に混合し遅効性を実現するものもある。

主な化学肥料について、概要をまとめて表2.1で示す。

(2) 肥料分類として上記以外に、含有元素の数により単肥／化成、PHによって酸性／アルカリ性／中性等いろいろなものがあるが、説明は省略する。

#### 2-1-3 肥料製造のための資源

窒素肥料は石灰窒素を除いてアンモニアから合成製造する。硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）はアンモニアの酸化で、尿素（ $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ）はアンモニアと炭酸ガスから合成する。アンモニアは水素と窒素から合成するが、水素は通常石油、天然ガス、石炭等の化石資源から製造される。かつてよく使用されてきた硫安（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）はアンモニアと硫酸から作られるが、現在は直接製造することなく他の化学工業からの副生物（回収硫安）である。リン酸肥料はリン鉱石から、カリ肥料はカリを含む鉱石から製造される。リン鉱石は米、中国、モロッコ等が主な生産国で、資源的には数十年から百年分の埋蔵量といわれている。カリはカナダ、独、ロシアが主な産出国である。

表2.1 主な化学肥料<sup>3)</sup>

	肥料名	製法	保証成分	性質
窒素肥料	尿素Urea	アンモニアと二酸化炭素で合成	窒素46%	水に溶けやすい。
	硫酸アンモニア(硫酸安)Ammonium sulfate	アンモニアと硫酸で合成	窒素20.5-21%	硫酸含むので、硫黄欠乏地帯にむく
	石灰窒素Calcium cyanamide	石灰岩と炭素、窒素ガスから	窒素20-25%	あまり輸出されない
	硝酸アンモニウムAmmonium nitrate	アンモニアと硝酸	窒素32-34%	吸湿性強く爆発性あり
	硝酸アンモニウム石灰Calcium ammonium nitrate CAB	硝酸アンモニウムに石灰石を混合	窒素15-21%	硝酸アンモニウムの吸湿性と爆発性を緩和した、ヨーロッパで需要多い
	塩化アンモニウムAmmonium chloride	炭酸ソーダ製造のときにできる	窒素25%	塩素を含むので、コナツツ、せんい作物、水田向き
リン酸肥料	過リン酸石灰Single superphosphate SSP	燐鉱石に硫酸	可溶性リン酸15%以上	石膏硫酸カルシウム含む
	重過リン酸石灰Double or Triple superphosphate	燐鉱石に燐酸または硫酸燐酸混合をかける	可溶性リン酸30%以上	ほとんどの燐酸が水溶性
	よう性燐肥Fused calcium magnesium phosphate	蛇紋岩と燐鉱石を混ぜてようゆうし、急冷	リン酸は可溶性17%以上、苦土12%を含む	多目的肥料
	燐酸アンモニウムAmmonium phosphate NAP, DAP	燐酸をアンモニアで中和、1アンモニウムmonoammonium phosphate MAPと2アンモニウムdi-ammonium phosphate DAPあり、実際は両者の混合	窒素12-20%、リン酸46-53%、製品によって違う	化成肥料の原料となる。日本ではそのままではあまり販売されない
カリ肥料	塩化カリMuriate of potash MOP	原石の精製	水溶性カリ60%前後	コナツツなどに使う
	硫酸カリSulfate of potash SOP	塩化カリに硫酸または硫酸塩を処理	水溶性カリ45-52%	アルカリ土壌、タバコ用

#### 2-1-4 肥料の需給

2001年の肥料(三要素)の年間消費は、

窒素肥料(N換算)	8,220万トン
リン酸肥料(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 換算)	3,320万トン
カリ肥料(K <sub>2</sub> O換算)	2,260万トン

であった。現時点需要は、引き続き2.3%/年程度の率で増加しており2007年では窒素肥料 9,300万トン、リン酸肥料 3,800万トン、カリ肥料 2,600万トン規模になっていると見られる。

#### 2-1-5 尿素肥料

尿素は、人間の手によって初めて無機化合物のみから合成された有機化合物として、有機化学の歴史上非常に重要な化合物である。尿素が化学的に合成された

のは、1828年ヴェーラー(Wöhler)がシアン酸アンモンNH<sub>4</sub>CNOの熱転移(熱によって分子構造が変わる)によったのが最初であった。さらに1868年バッサロー(Bassarow)がカルバミン酸アンモン(カーバメートと略称する)の脱水によって尿素を合成し、これが工業的製法の基礎となった。

尿素は常温で無色固体吸湿性をもつ、分子量 60、融点132.7℃、窒素含有率46%の物質である。哺乳類や両生類の尿に含まれる。

化石資源と空中窒素固定により合理的かつ効率的に製造される一方、窒素含有率が高く土壌にやさしい有機肥料的特長を有するため、社会に窒素系肥料として認知され、圧倒的位置を占めるようになった。本報告の調査主対象に位置づけるゆえんである。

## 2.2 アンモニア・尿素技術の黎明期

### 2-2-1 アンモニア合成の技術開発と工業化の成功

#### (1) 電弧法による空中窒素固定

二人のノルウェー人、ビルケランド (Kristain Birkeland 1867-1917) とアイデ (Samuel Eyde 1871-1960) は1903年、電気アークを使って高電圧下3,000°Cで窒素を酸化、酸化窒素として窒素固定に成功した。水と反応させて希硝酸とし、石灰石と化合させて硝酸カルシウムとして、肥料に供した。この方法は莫大な電力を必要としたためノルウェー以外では一般に普及しなかった。

#### (2) 石灰窒素法による空中窒素固定

ドイツ人、フランク (Adorf Frank 1834-1916) とカロ (Nikodem Caro 1871-1958) は、1901年すでに製造法が確立済みだったカーバイド (CaC<sub>2</sub>) を、700~1,000°Cで窒化させ石灰窒素 (CaCN<sub>2</sub>) を合成することに成功した。



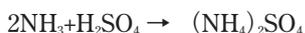
1,000°C



この石灰窒素を加水分解しアンモニアを生成した。



これが世界最初の工業的アンモニア製造法である。これを硫酸に吸収させてつくった硫安は変成硫安とよばれ、肥料として使用された。



空中窒素固定法の早期の確立が期待されていた折から、フランク、カロ法の工業化は、カーバイドの有効利用との一石二鳥のプロセスとして脚光を浴び、貴重な窒素源になった。

1906年イタリアで本格工場が稼働、以後仏、ノルウェー、米、独、そして1909年の日本 (日本窒素肥料現チッソ) が続いた。必要な窒素は1895年独リンデが開発した空気分離法により供給された。1914年までは石灰窒素が主要な合成窒素源であった。

#### (3) アンモニア直接合成法

20世紀に入って空中窒素固定法として開発された電弧法はコストが高く、また石灰窒素法はアンモニアガスをはじめ工業的に製造するプロセスとして世界から注目されたものの、同様にコストに問題を残していた。

この頃盛んに実験室規模の水素と窒素のアンモニア合成研究が進められ、1902年オストワルド (Friedrich Willihelm Ostwald 1853-1932) が爆薬原料の硝酸 (HNO<sub>3</sub>) をアンモニアの酸化によって製造する方法を

確立したことも、この研究を後押しした。

1900年ルシャトリエ (Henry Louis Le Chatelier 1850-1936) はこの頃著しく進歩した物理化学や熱力学をベースにアンモニア合成の化学平衡を論じた。そして下記合成反応が容積減少、発熱反応であることから、合成圧力を上げ、温度を下げることにより反応は起こりやすくなる一方、低温では反応速度が小さくなるので反応促進のために触媒の必要性を提案した。



ドイツ カールスルーエ工科大学の教授で電気化学者のハーバーはアンモニア直接合成に興味を持ち鉄触媒による平衡値を測定、発表した (1905)<sup>4)</sup>。すでに熱力学分野で権威であったネルンスト (Hermann Nernst 1864-1941) は追試を行い、ハーバーに対し実験結果の不備を指摘し、再試を勧めた。ハーバーはこれを受けて、100-300気圧の高圧下で触媒にオスミウムとウラニウムを使いアンモニア直接合成の再試を開始し、実用触媒の探索、反応試験を続けた。と同時に高圧下でのアンモニアの連続分離、未反応ガスの循環、反応器出口ガスと送入ガスの熱交換など、工業装置を想定し必要な各種研究も行った。1909年7月2日ハーバーは実験室規模で98グラムの非晶質オスミウム触媒を用いて175気圧、550°Cの条件で毎時80グラムのアンモニア製造に成功した。

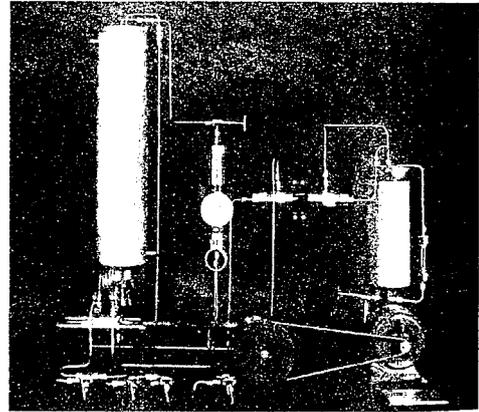
ハーバーの成果に関心をもったBASF社会長ブルンク (Heinrich von Brunk 1847-1912) は優秀な冶金技術者のボッシュ (Carl Bosch 1874-1940) を伴ってカールスルーエ工科大学のハーバーの実験室を見学した。当時BASFの工場での最高圧力が7気圧だったのに対し、100気圧以上と聞いてブルンク会長は驚いたが、ボッシュの「構造的にも操作的にも可能」との判断に意を強め、工業化を決心したといわれる。

合成反応のキーとなる実用触媒さえ見出されていないこの時期、ブルンク会長があえて工業化に踏み切った背景に、BASFがそれまで多くの新技術を開発、成長してきた実績 (BASFのDNA) があったことに加えて、会長自身その十数年前にインジゴ合成に華々しい成功体験があったからであると思われる。

1910年3月18日、カールスルーエでの自然科学協会の講演会で、ハーバーは図2.1にあるような実験装置を用いたアンモニア合成実験を公開した。高さ75cm、内径数cmの反応管に水素3、窒素1の体積比の混合ガスを185気圧で循環し、毎時90グラムのアンモニア合成に成功した。アンモニア直接合成の可能性が初めて世界に示された技術史上記憶されるべき出来事であった。



F. Haber (1903 年当時)



ハーバーらが実験に用いた循環式アンモニア合成装置の模型 (ドイツ博物館展示)

図2.1 ハーバー博士と実験装置の写真<sup>5)</sup>

実験室規模での成功があったとはいえ、工業化のための課題は、原料ガスの製造、合成触媒、反応管の材質・構造など山積していた。特に耐熱性の高圧装置を作る事、高価なオスミウムやウラニウム触媒に代わる安価な安定した工業触媒の発見は緊急テーマであった。

触媒の探索はミタッシュ (Alwin Mittasch 1870—1953) が担当した。ウィルヘルム・オスワルド物理化学研究所でのニッケルカーボニル研究を経験して BASF に入社したミタッシュは、莫大なサンプルを効率よく試験するため、昼夜連続運転が可能で触媒交換が容易な小型高圧反応器を30台作って並べた。1909年から3年間で2,500種類もの各種金属触媒を使用し、100気圧、550℃の合成試験を6,500回繰り返した。その結果、磁性酸化鉄に2—6%のアルミナと0.2—0.6%の酸化カリウムを加えた多元触媒が特に活性が高く寿命も長いことを突き止めた。

BASFは世界に先駆けて、1911年初めルードウィッヒハーフェンに日産100kgのアンモニア合成試験工場を稼働させ、引き続き1912年には日産1トンに増強した。

これらの結果に自信をえたBASFは、ルードウィッヒハーフェンに隣接するオッパウにアンモニア合成の本格工場を建設し、1913年9月9日日産30トンの工業生産を開始した。

さらに生産増強を進め1915年日産120トン、1916年日産300トンに達した。

この年オッパウ工場が第一次大戦での爆撃の被害を受けるようになったため、BASFはロイナに新しい立地を求め主力工場とした。第一次大戦を経て10年後

1928年にはBASFの年産能力は60万トン、実に世界の60%を占めていた。

BASFは工業的アンモニア合成に世界で始めて成功したことを記念して、後年1979年本社のゲストハウス前に高さ12m、重さ60tの実物合成管を含む記念碑を建立した (図2.2)。手前にある碑にはBASFおよびハーバー以下関係者の偉業を称えた文言が記載されている。

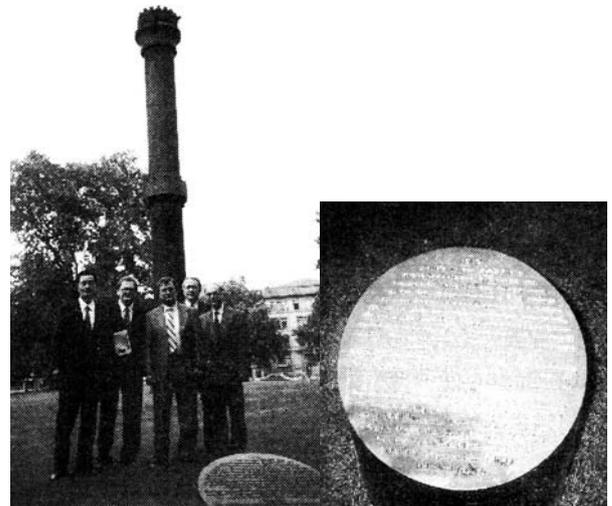


図2.2 合成管と碑文の写真<sup>6)</sup>

ハーバー法の工業化の過程で原料となる水素と窒素を安価にかつ大量に得ることが重要な課題であった。すでに石灰窒素からアンモニアが製造されていたが、それより安くすることが絶対条件であった。窒素は10数年前にリンデが開発した空気の液化分離によって得ることが出来たが、問題は水素の製造であった。水素

は水の電気分解によって簡単に作ることが出来るもののドイツでは電気代が高く、豊富に産出される石炭が注目された。幸い石灰窒素法を工業化したフランクとカロが、コークス炉ガスの液化を研究していたリンデの協力を得て水性ガスを液化分離して水素を得る方法を1910年に開発しており、BASFはこの技術の採用に踏み切った。

すでに一酸化炭素 (CO) がアンモニア合成の触媒毒である事は判っていた。液化分離された水素ガス中には約1.5%のCOが残っており200気圧に昇圧後、CO

を10%の苛性ソーダで反応させて蟻酸ソーダにして除去した。この方式ではCOは廃棄されてしまうため、1912年ヴィルト (Wild) が鉄・クロム触媒によるCO水性転化 (COと水蒸気と反応させCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に転化する) 反応を開発したのを受けて、1913年の工業化においては、このCO水性転化新たに材料の開発で使用可能になった銅液CO洗浄との組み合わせ方式を採用し有効にCOを水素として回収活用することに成功した。図2.3に最初の液化分離によるプロセスと、後のCO転化—銅液洗浄によるプロセスを合わせて示す。

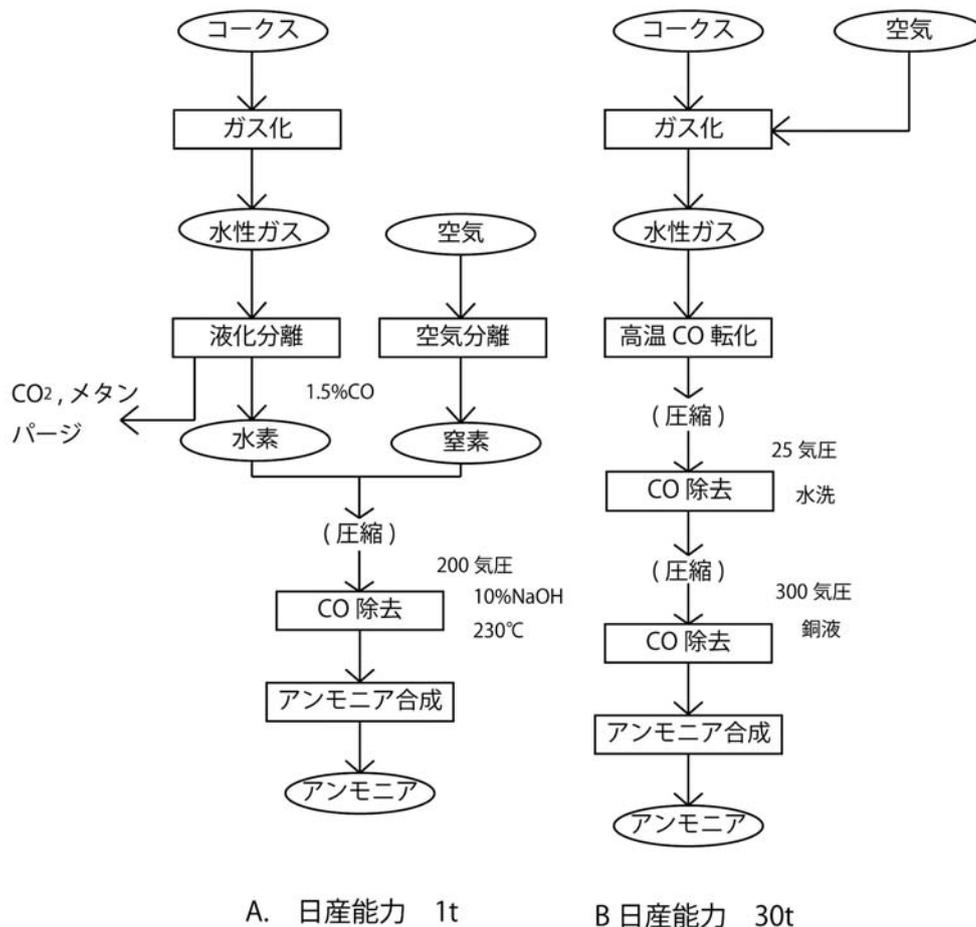


図2.3 ハーバー法基本系統図<sup>7)</sup>

高温高压装置の開発・製作には元来冶金技術者であったボッシュが自らがあたった。

当初合成管、銅管が数日で破裂し使用に耐えられなかった。アンモニア合成の200気圧、500～600℃の運転環境下では高压水素が鋼鉄中の炭素をメタンの形で引き抜いてしまい (水素脆化)、亀裂を生じるためであった。解決策として、合成管の壁に水素脆化によるガス漏れ防止と耐圧の2つの機能を分けて対応させることとした。低炭素の軟鉄を内張りにして水素脆化を防止し、外側を普通鋼とし圧力を持たせることにした。

図2.4に示すように二重管構造の合成管の採用であり、低温の原料合成ガスは下部から2重管の隙間を通り上部から触媒層に入り、反応ガスは下部より出る。この設計思想により難問の破裂問題が解決され、その後の合成管設計の基本となった。合成管以外でも高压付属装置、および部品の破損は多く、ボッシュはそれら材料、構造を対象に特別に考察し、計測と材料試験を徹底させ、10万種類を超える部品の規格化を進めて問題の稼働率低下を軽減した。

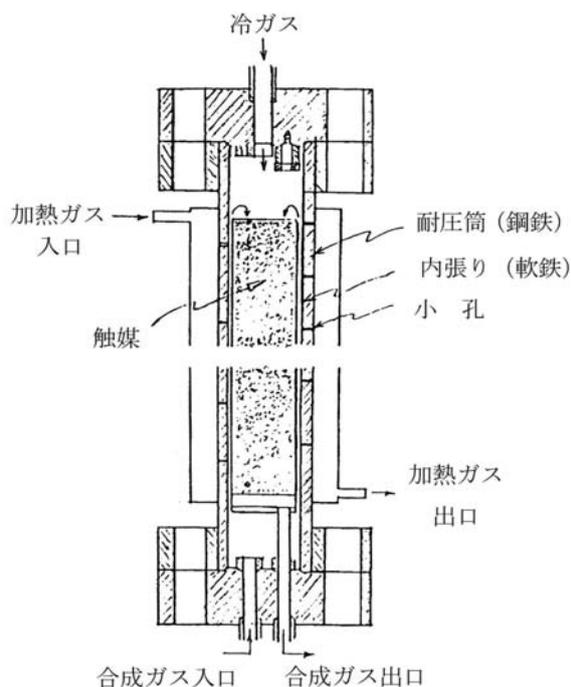


図2.4 アンモニア合成管<sup>9)</sup>

以上の歴史事実を見るにつけ、複雑な工程を合理的に組み上げ、技術改良しながら毎年大幅なスケールアップを可能にしたブルンク会長、ポッシュをはじめとするチームの不屈の闘志と大変な努力は現在振り返ってみても、化学工業の歴史の中で燦然と輝いている。

### 2-2-2 各種アンモニア合成法による工業化

第一次世界大戦まで、BASFの独占が続いたアンモニア合成は、1919年大戦終結後連合側が敗戦国ドイツに技術を公開させたことも契機となって、1920年代いくつかの合成法が生まれ工業化された。水素源になる原料ガス源は水電解による水素、石炭・コークスからの水性ガスのほか石炭からのコークス炉ガス(COG)とさまざまであったが、基本となるアンモニア合成は触媒と合成条件(圧力、温度)に差があるだけでハーバー法の変形であった。

#### (1) カザレー法<sup>9)</sup>

イタリア人カザレー (Luigi Casale 1882-1927) はイタリアの大学で工業化学を学んだ後、ドイツへ留学し著名な理論物理学者ネルンスト教授に学び、帰国後その経験を生かし1917-1919年にかけて精力的にアンモニア合成の研究と独創的な実験を行なった。ミラノに近いドモドッソラノのルミアンカ工場に日産100kgの試験装置を開発、運転した。600~800気圧、450~500℃を合成条件とし、アンモニアを除いたガスの循環方式を採用して触媒層の温度を制御し、結果的に触媒寿命を延ばした。1921年イタリアとアメリカの

合弁でカザレーアンモニア会社が設立され、世界中に技術を輸出し、1927年までに22基のプラントを建設した。中でも日本窒素肥料(現旭化成)延岡に建設したアンモニア工場はカザレー自ら試運転に立会い1923年10月5日見事生産開始し、日本初のアンモニア工場となった。と同時にカザレー法としての実質的工業プラント第1号でもあった。

カザレーは工業化に全精力を使い果たしたのか1927年45歳の若さで亡くなった。

#### (2) クロード法<sup>10)</sup>

クロード (George Claude 1870-1960) はフランスに生まれた。技術の工業化にはほとんど興味を持たない発明家で、1897年アセチレンをアセトンに溶解させることにより、より安全に貯蔵、運搬する方法を見出しアセチレン工業に大いに貢献した。さらに1902年ドイツのリンデ社に対抗して、断熱膨張を利用するクロード式空気分離装置を開発した。続いて1913年ハーバーのアンモニア工業化に触発されるかたちで1917年から1,000気圧という超高压合成の研究に着手した。1921年モンローのグランド・パロウス社に日産5トンの試験装置を建設し、試験に成功した。1922-1927年の期間にフランス、ベルギー、イタリア、スペイン、日本、ポーランド、チェコスロバキア、アメリカに次々と日産5トンのクロード法アンモニア合成工場が建設された。クロード自身はその後、海水温度差発電等新しいエネルギー源の研究も手掛けたが、第二次大戦後ナチに協力した罪を問われて不遇のうちに1960年死去した。

#### (3) ファウザー法<sup>11)</sup>

ファウザー (Giacomo Fauser 1892-1971) はカザレーと同じイタリア生まれで、ミラノ工科大学の学生時代に独創的な電解セルの特許をとるなど、若くして発明の才を発揮した。アンモニア合成研究のきっかけは電解からの副生水素の活用にあったが、BASFより技術導入を断られたことでやむなく自分で始めたといわれる。1920年アンモニア毎時4kgの試験装置で合成を初め、1924年モンテカティーニ社との合弁で日産10トンの工業化に成功した。この技術はファウザーモンテカティーニ法と呼ばれた。ファウザーはその後も電解、アンモニア合成の改良を行うとともにアンモニア誘導品のプロセス改良を行い、数年のうちに硝酸、硝安、尿素など次々と独自プロセスを開発した。その後メタノール合成、ガス化技術等も開発、これらの技術は全世界に輸出され、イタリアの外貨獲得に大いに貢献した。

表2.2はハーバー法およびその後開発された各種

合成法を、触媒、合成圧力・温度、反応アンモニア出口濃度で特徴づけて分類したものであり、表2.3、表2.4は各法の世界での実績を纏めたものである。

表2.2 アンモニア合成法の比較<sup>12)</sup>

	圧力 (atm)	温度 (°C)	触媒	合成管出口 NH <sub>3</sub> 濃度 (%)
低圧法 モンスニ・ウーデ	90-150	400-450	鉄・アルミのシアン錯塩からつくった鉄	8-12
中圧法 ハーバー・ボッシュ (1913, BASF)	200-350	500	活性鉄 Fe-K <sub>2</sub> O(-CaO)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-15
NEC (アメリカ)	250-350	500	マグネタイトからの活性鉄	10-15
ファウザー (1921, ノバラ)	200-300	500	活性鉄	10-16(20)
高圧法 カザレー (1921, テルニ)	600-800	500	活性鉄	20
クロード (1924, モンテロー)	900-1000	500-650	活性鉄	25

表2.3 アンモニア合成法による工業化成立時期<sup>13)</sup>

合成法 区分	Haber-Bosch		Claude		Casale		Fauser		Mont Cenis (Uhde)		N. E. C.		その他	
	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数	操業開始	工場数
ドイツ	1910	2	1928	1	1928	21	1928	1	1927/28	3	1930	2	—	—
フランス	1927	1	1919	7	1925	11	—	—	1931	1	1930	2	—	—
イギリス	1924	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
イタリア	—	—	1924	2	1922/23	3	1923	6	—	—	—	—	—	—
ベルギー	—	—	試験工場 1925	1	1926	4	1928	2	—	—	1931	1	—	—
アランダ	—	—	—	—	—	—	1930	2	1929	1	—	—	—	—
スペイン	—	—	1923	2	1923	1	—	—	—	—	—	—	—	—
スイス	—	—	—	—	1926	1	—	—	—	—	—	—	—	—
ノルウェー	1928	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スウェーデン	—	—	—	—	—	—	1928	1	—	—	—	—	—	—
ロシア	1932	1	—	—	1928	1	建設 1931	1	—	—	—	—	—	—
チェコスロバキア	—	—	1928	1	—	—	—	—	—	—	1928	1	—	—
ユーゴスラビア	—	—	—	—	建設 1931	1	—	—	—	—	—	—	—	—
ポーランド	—	—	1927	1	—	—	1930	2	—	—	1929	2	—	—
アメリカ	—	—	1926	1	1928休止 1924	—	—	—	1931	1	?	1	—	—
カナダ	—	—	—	—	1930	1	1931	1	—	—	—	—	—	—
日本	—	—	1924	3	1924	3	1929	2	建設中 1933	2	1930	1	1931	1
計		7		19		29		18						

表2.4 製法別の世界のアンモニア生産量推定<sup>14)</sup>

	1926/7年		1928/9年	
	1000 Nt	%	1000 Nt	%
ハーバー	479	88	712	75
カザレー	29	5	106	11
ファウザー	13	2	42	4
クロード	19	4	47	5
モンズニ	—	—	31	3
その他	4	1	15	2

### 2-2-3 アンモニア合成の国産化

#### (1) 国内肥料事情

日本の農業はいわゆる多肥農業といわれ、徳川時代より各種自給肥料を使用してきた。

化学肥料の使用は明治17年（1884年）過リン酸石灰とリン鉱石を試験輸入した時に始まる。そして肥効が著しかったことから明治20年（1887年）東京人造肥料会社（現日産化学）が創立され東京で過リン酸石灰の生産を始めた。引き続き多木製肥所も骨粉を原料に過リン酸石灰の製造を開始した。日露戦争で農産物の価格が急騰、肥料相場も高騰したため人造肥料（化学肥料）業界も活況を呈し、既存メーカーの増設、新規メーカーの参入が相次いだ。

硫安については明治29年（1896年）オーストラリアから副生硫安が輸入されて間もなく、明治34年（1901年）東京ガスによる副生硫安の国産化が始まった。石灰窒素は明治43年（1910年）、日本窒素肥料（現チッソ）が水俣でフランカーカロ法導入によって工業化した。施肥が難しかったため石灰窒素自身は普及せず変成硫安にして供給を拡大していった。化学肥料の生産が大豆かすや魚肥の窒素肥料を凌駕したのは、昭和初期硫安工業が興ってからである。

大正から昭和にかけて合成硫安の企業化が相次ぎ硫安全盛時代を迎えたが、硫安多肥の影響で硫酸根の蓄積により土壌が酸性になる問題が表出し、昭和30年（1955年）以降硫安は急速に尿素に置き換えられていった（図2.13）。

#### (2) ハーバー法導入のもたつき

BASFのハーバーボッシュ法アンモニア合成特許は明治42年（1909年）10月国内で申請され、翌年3月認可された。大正8年（1919年）この特許専用権は臨時窒素研究所小寺房治郎所長、三菱合資会社、渡辺勝三郎、他に許可された。

諸外国でもそれぞれ熱心に研究がすすめられていたが、当初アメリカのジェネラルケミカル（GC）社がいち早く成功したとの情報を受け、住友は大正7年

（1918年）GCとオプション契約を結び実地調査を行った。しかし住友は、アンモニア工業は全般的に技術的に難しく、また投資額も多額になると判断し、三井、三菱の参加を要請したものの、結局GC法導入を断念した。大正8年（1919年）、3社はBASFを訪問して技術譲渡の可能性を探った。しかしBASFからライセンス料他で6,800万円（販売価格の20%以上）という当時として法外な条件を受け交渉は決裂した。

第一次大戦の終了にともない大正9年（1920年）ハーバー法特許権は賠償金の一部ということになったため、専用権者たちは東洋窒素組合を設立し東京府から9,500円で払い下げを受け、共同で硫安工場の建設を計画した。しかしBASFが提案する年産10万トン規模は当時の硫安消費量年間12万トン（アンモニア年産3万トン相当）に比し過大であり、また投資額も3,500万円と大きく資金調達も困難な状況であった。その後経済事情が安定したのを受けて、昭和元年（1926年）企業化に向けて、組合を改組し8社で東洋窒素工業を誕生させたが相変わらず支障が多く具体化しなかった。そうこうするうち、企業化が実現しないまま昭和7年（1932年）にわざわざ10年延長したハーバーボッシュの特許権を政府に返還して解散した。

上記東洋窒素工業構成会社のうち、住友、三菱、三井、三共、日本化学工業、大日本人造肥料の各社はその後化学企業として発展した。構成会社の横浜組は早い時期にBASFと技術導入の交渉を行う等、積極的な工業化を目指したが不運にも大正9年（1920年）戦後恐慌の打撃で挫折した。また東京に拠点を構えた渡辺研究所も、恐慌での銀行倒産の影響で大正13年（1924年）研究設備、所員をすべて大日本人造肥料に譲った。研究所の責任者ドイツ留学帰りの石坂剛二郎は、資金面で渡辺勝三郎の援助を得て合成管を室蘭製鉄所から大砲の砲身をもって来るなど工夫を重ね、東京池袋にアンモニア日産50kgの中試験工場を建設した。渡辺組は撤退したが、石坂の残したアンモニア研究は日本のアンモニア工業発展に大きな足跡を残した。

#### (3) 国産合成技術の開発

臨時窒素研究所<sup>15)</sup>は大正7年（1918年）5月東京工業試験所内に設立された。化学肥料の需要増を受けて窒素肥料の自給と、硝酸合成を目指すという政府の方針を受け、ハーバー法特許の工業化実現を目指し、初代所長には小寺房治郎が就任した。アンモニア合成の研究は小寺と北脇市太郎が総括する形で、合成装置は横山武一（後の昭和電工常務）、中村健次郎（後の昭和電工常務）が、触媒研究は柴田勝太郎（後の東洋高压社長）、庄司信守（後の三菱化成取締役）が中心となって進められた。

ハーバーの論文を手掛かりに大正9年（1920年）小試験を開始、触媒は溶融酸化鉄を自製して使用した。次々と試験を実施していき大正15年（1926年）には中規模試験の連続操業によるアンモニア生産に成功した。ここに東工試法を確立し臨時窒素研究所はその使命を果たした。

この間我が国最初の大規模研究プロジェクトとして多額の国家予算を消費したことから、その工業規模のプラント実現が帝国議会でも再三議論に上り、その都度小寺所長は帝国議会でその必要性を説き続けるなど、その苦勞は並大抵のものでなかった。本国産技術の工業化は、大日本人造肥料がファウザー法を、住友がアメリカで開発された後述のNEC法を技術導入する中なかなか実現しなかったが、幸いにも昭和肥料社長の森嘉禎の大英断で東工試法の企業化が決定したため、小寺は帝国議会での約束を果たすことができた。

上記のように、国レベルの工業化活動に手間取る中純民間の工業化が先んじることとなる。

#### (4) 旭化成のカザレー法国内産化<sup>16)</sup>

日本における直接アンモニア合成法による最初の工業化は、BASFに遅れること約10年を経て、大正12年（1923年）野口遼が興した日本窒素肥料（現旭化成）宮崎県延岡において実現した。水の電解による水素と空気深冷分離による窒素が原料で、日産5トン規模であった。

旭化成は工場建設地の近くに、現存する当時の合成管、圧縮機等の機器を記念モニュメント（図2.5）として保存し、同社関係者のみならず地元の学生の化学の教材としても活用している。



図2.5 記念モニュメント<sup>17)</sup>

電気工学出身の野口は水力発電の電気の活用を狙って、これより前明治42年（1909年）熊本県水俣で、開発されたばかりのフランカーカロ法を導入して石灰窒素の生産を始め、更に国内消費者に受け入れやすい変成硫安までの一貫生産を行っていた。

大正10年（1921年）同法の契約改定のためヨーロッパに渡った野口は、かねてから関心のあった直接アンモニア合成法を調査すべく、イタリアにカザレーが研究中の小規模の実験工場を訪ねた。ハーバー法の成功を知り、既に空中窒素固定の工業化は石灰窒素ルートから直接アンモニア合成に移るとの確信を持っていた野口は、そこでアンモニアの臭いをかいだ瞬間、未だ工業化に至っていないにもかかわらずカザレー法での工業化を決意した。図2.6の野口とカザレーの写真は建設当時の様子を残した延岡にある資料館に展示されている。



図2.6 野口遼、カザレー<sup>18)</sup>

大正11年（1922年）かねてから招請されていた宮崎県延岡において建設を開始し、翌年大正12年（1923年）10月5日日本初のアンモニア生産に成功した。ファウザー式水電解装置、クロード式空気分離装置、アンモニア合成管、圧縮機等すべて輸入し、カザレー自ら試運転に立ち会った。日本側は37歳の谷口工場長以下若い力を結集して昼夜を問わない頑張りで見事工業化を成し遂げた。水素の製造を比較的簡単な水電解によったとはいえこのような短期間での成功は特筆に値する。

この結果アンモニア法による硫安の製造費は野口の期待通り、これまでの石灰窒素法に比べ半分以下になった。この成功により引き続き第2期、第3期の増設が進められ、延岡工場はアンモニア日産40トン、硫安年産5万トンと日本最大の硫安工場に発展した。図2.7に同じく資料館に展示されているこの時に採用された工程図の写真を示す。

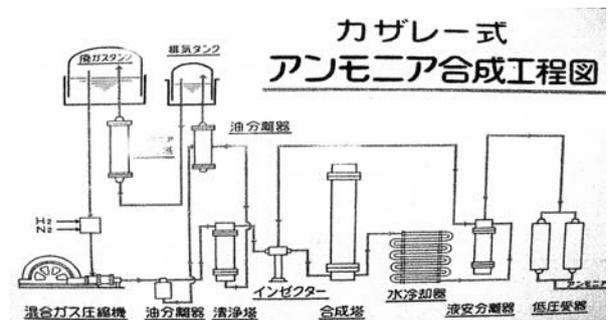


図2.7 カザレー式アンモニア合成工程図<sup>19)</sup>

(5) 東洋高压のクロード法<sup>20)</sup>

第一次大戦で急成長した鈴木商店（後、東洋高压、現三井化学）によるクロード法アンモニア工業化は、それより約1年の遅れで実現した。大正12年（1923年）7月山口県彦島で建設を開始し、翌年12月19日産5トンの生産を開始した。

ハーバー法に比べ合成圧が1,000気圧と格段に高く合成率が高いため、ハーバー法の硫安10万トンが経済規模といわれていたのに対し小規模でも採算がとれるという利点があった。これから硫安肥料の市場開拓を進める日本にとって適応しやすい利点があったと思われる。

本プロジェクトの推進役はアメリカ帰りの化学技術者の磯部房信であった。契約先の仏レールリキッド社から来日した4名の技術指導者と協力し、当時実績の乏しかったクロード法による本工場の生産成功を短期間で成し遂げた。

カザレー法が採用した水電解による水素製造は技術

的には簡単ではある一方、電力を多量に消費する。これに比べて、クロード法による本工場では石炭を原料とし、石炭を水性ガス化（石炭を水蒸気によって変成し水素と炭酸ガスにする）し、ガス精製工程を経て水素とした。

アンモニア生産成功後大正14年（1925年）より本格操業に入ったが、長く複雑な工程でしかもフランスでの操業経験も浅く装置の不備、技術の未熟さとが重なり、ガス化炉中心に装置の不具合が続発し苦労が続いた。その後ガス化炉の形式、原料炭の種類の変更等、各種努力を重ね水性ガス発生による生産は昭和34年（1959年）まで続けられた。

三井鉱山50年史をベースに組み立てた製造工程を図2.8に示す。工程が長い上にTully式完全ガス化炉が問題で苦労した様が記載されている。

ガス化炉以外にも水素製造に至る硫化水素（H<sub>2</sub>S）、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）、一酸化炭素（CO）除去の各工程でも数々の難問があったが、それを克服した関係者に敬

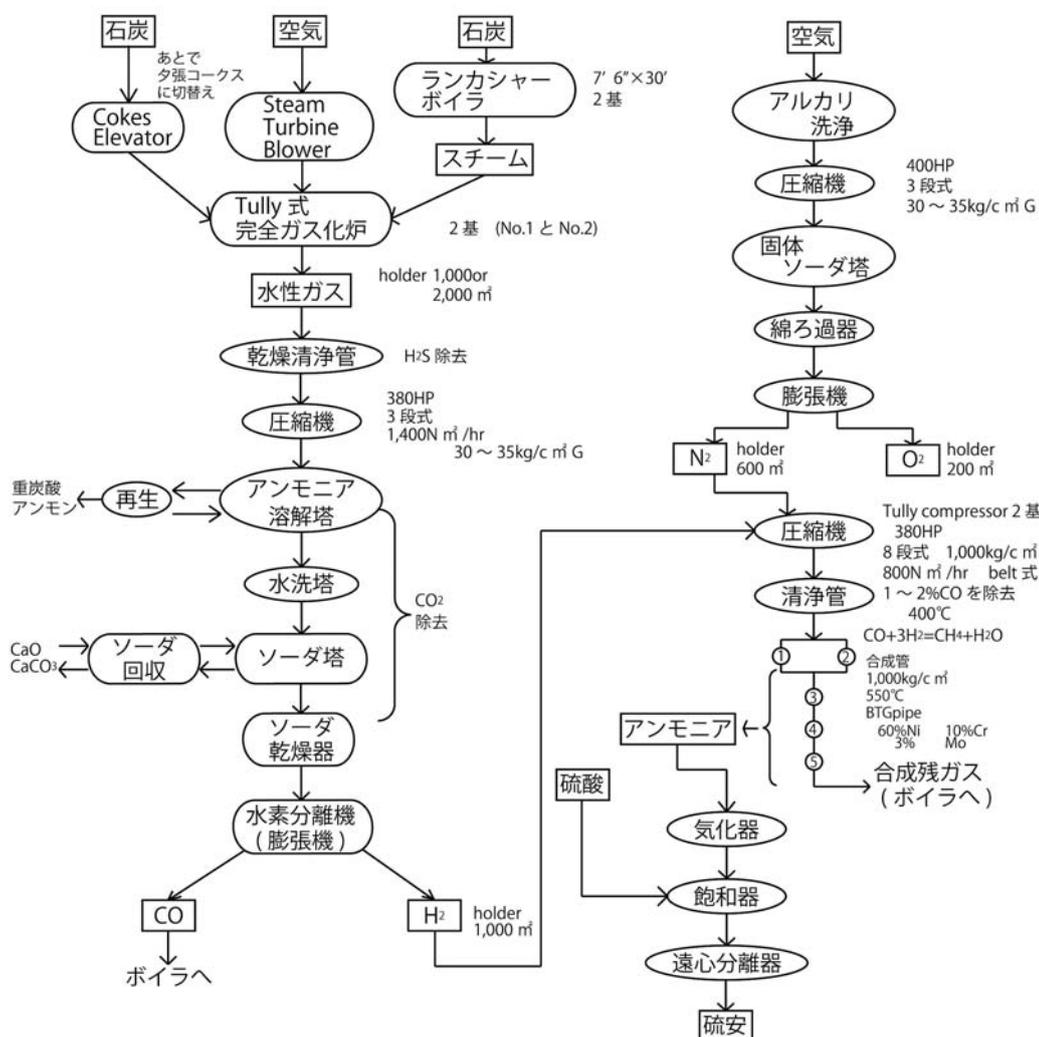


図2.8 クロード法アンモニア合成工程<sup>21)</sup>

意を示すとともに、これら要素技術の確立が現在に至るアンモニア工業に与えた貢献を多としたい。

#### (6) 日産化学のファウザー法国産化<sup>22)</sup>

大正期において大日本人造肥料株式会社（現日産化学）は国内最大の人造肥料メーカーで過リン酸石灰等リン系肥料の7割のシェアを有し、窒素肥料への展開を考えていた。そして、前述のように渡辺研究所の倒産を受け大正13年（1924年）石坂所長以下の人材と設備を引き継ぐことによりアンモニア工業進出の足掛かりをつかんだ。

北陸の廉価な電気が活用できる富山の立地条件から大正15年（1926年）電解法ベースのファウザー法アンモニア合成技術をモンテカチーニ社より技術導入した。昭和2年（1927年）アンモニア年産15,000トン、硫安5万トンの一貫工場の建設を開始し、翌年4月23日生産開始にこぎつけた。その後余剰電力がなくなったことから石炭ガス化法への展開を検討し、ウインクラーク式石炭ガス化炉によるアンモニア設備を昭和13年（1938年）建設している。

#### (7) 昭和電工の東工試法工業化<sup>23)</sup>

昭和肥料（現昭和電工）が昭和6年（1931年）川崎に建設したアンモニアプラントは国産化技術、東工試合成法を採用するという観点から画期的なことであった。

本プロジェクトの立役者森轟昶は、かねてからヨード事業から電源開発に携わっていたが電力多消費型の電気化学工業、特にアンモニア硫安工業への進出を狙いその企業化を目指していた。

昭和3年（1928年）昭和肥料株式会社を設立し、当初ウーデ法、ファウザー法などの外国技術の導入を図ったが、うまくいかず、結局東工試法による合成硫安の国産化を決断した。

東工試側はこのプロジェクトを成功させるべく直接研究に携わっていた横山武一、中村健次郎を昭和肥料に入社させる一方、加えて柴田勝太郎、庄司信守らを本プロジェクトに参加させ、研究所をあげて協力した。更に森に率いられた昭和肥料は、当時我が国の科学機械技術未だしと言われていた中、この高压化学工業に国産機械を採用するという大英断を下した。森には硫安工業企業化への強い熱意と同時に、欧米に比べ遅れていた日本メーカーの発展、ひいては日本の工業を発展させたいという強い思いが窺える。神戸製鋼所から圧縮機を、日立製作所から電解槽及び回転変流機を、以降各種機器を月島機械、石井鉄工所、戸畑鋳物、石川島造船所、芝浦製鉄所、三菱電機、富士電機製造、日本製鋼所、島津製作所に次々と発注していった。

国産率はリンデに発注した空気分離装置を除く、実

に95%に達した。国産メーカーはこの動きを好機ととらえて積極的に協力し、プロジェクトを成功に導いたのである。その後の多くのアンモニアプロジェクトでこれらメーカーの機器が採用され国産モノ作りの基盤となった。

図2.9は当時の小寺、森を含む関係者の写真である（前列右から3番目が小寺、2番目が森）。

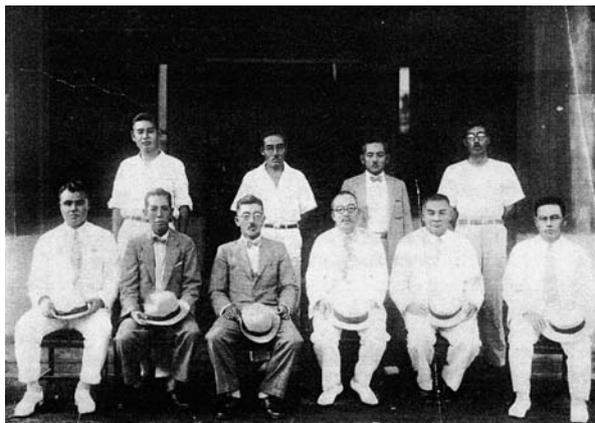


図2.9 小寺房次郎、森轟昶<sup>24)</sup>

アンモニア生産量は日産20トン6系列、120トンで立地は神奈川県川崎に決まり、昭和5年（1930年）7月4日建設開始、翌年4月3日アンモニア生産に成功した。図2.10に東工試法合成管とフローシートを示す。

その数年後昭和肥料は電解法に加えて、コークスを原料とする半水性ガス法による製造を開始し、更により有利な水性ガス法へと水素製造法を展開していった。

#### (8) その他企業の国産化

宇部沖の山炭鉱（現宇部興産<sup>26)</sup>）は宇部炭を使った硫安生産を計画し、紆余曲折あったものの、宇部窒素工業を設立し、昭和9年（1934年）ファウザー法によるアンモニア工場を建設した。ガス化炉は宇部炭に適していたコッパース式を採用した。同社は業績好調を受けてその後増設を続け昭和13年（1938年）には硫安年産20万トンに生産規模を拡大した。宇部興産は現在に至るまでアンモニア生産を続けており、石炭、重質油のガス化に豊富な実績を築き、優れた技術を蓄積している。

住友は大正4年（1915年）から四国新居浜に過リン酸石灰の生産を始めていたが、別子銅山等からの硫酸をより多く消化したいとの意味合いから大正14年（1925年）住友肥料製造所を設立し<sup>27)</sup>、硫安製造に向けて活動を開始した。すでにアンモニア各技術の業界地図が略定まっている頃であり、結局アメリカのNEC社技術（表2.2参照）による工業化となった。高価な電気ではなく、石炭・コークスを原料とし経済単位規模

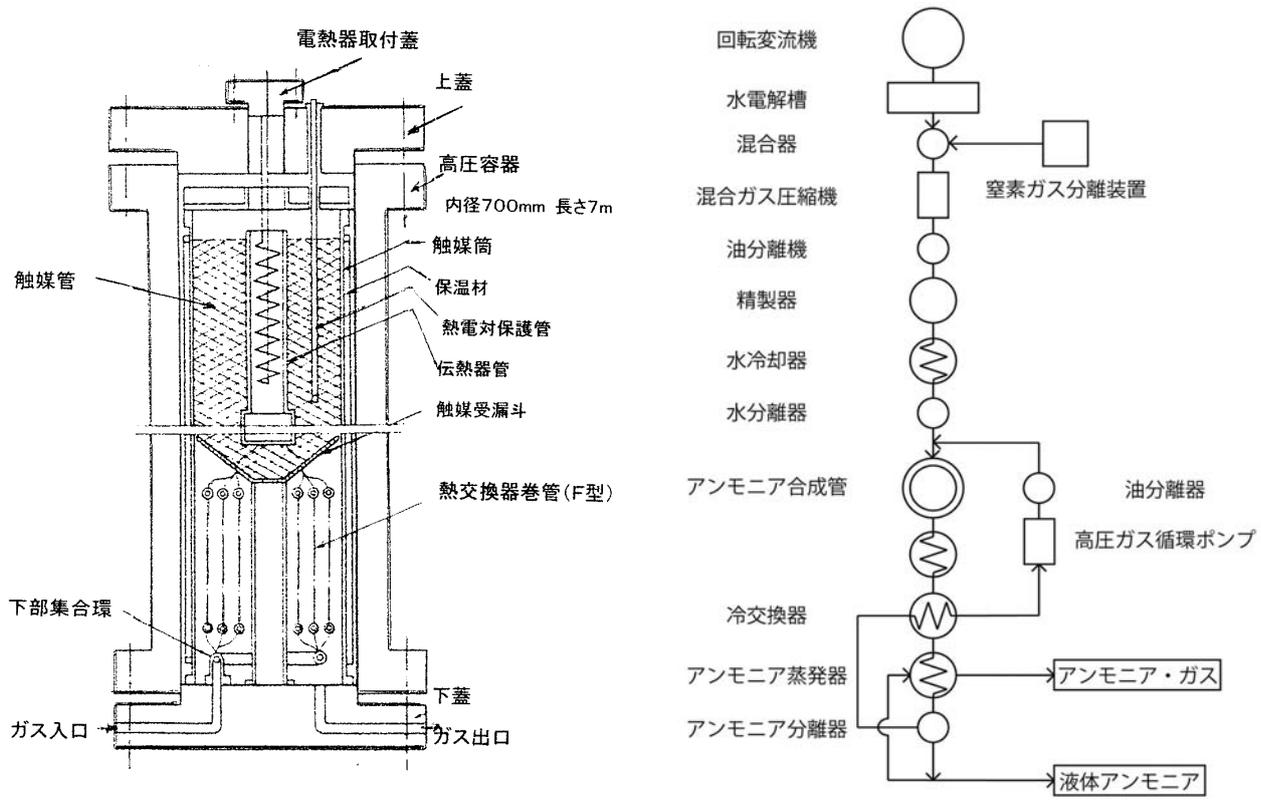


図2.10 東工試法アンモニア合成管とフローシート<sup>25)</sup>

表2.5 アンモニア合成工場発展過程（生産開始順）<sup>31)</sup>

会社名		工場所在地	会社設立年次	生産方式		当初の生産開始年月	当初の硫安年産能力(1,000 t)	アンモニア能力の推移(1,000 t)
設立時	現在			合成法	水素発生装置			
日本窒素肥料	旭化成	宮崎県延岡	明治 39.1	カザレー	水電解	大正 12.10	12.5	不明
クロード式窒素(第1窒素工業)	三井東圧化学	山口県彦島	大正 11.4	クロード	水性炉	大正 13.10	9.0	当初: 1.8, 昭2.11: 3.6, 昭12: 5.4, 昭14: 4.3
日本窒素肥料	チッソ	熊本県水俣	明治 39.1	カザレー	水電解	大正 15.12	60	当初: 15.0
大日本人造肥料	日産化学	富山県速星	明治 20.2	ファウザー	ウインクラーク炉	昭和 3.3	30	当初: 8.8, 逐次増強, 昭13.10ウインクラーク炉20.6増設
朝鮮窒素肥料	—	朝鮮 興南	昭和 2.5	カザレー	水電解	昭和 5.1	120	不明
昭和肥料	昭和電工	神奈川県川崎	昭和 3.10	東工試	水電解	昭和 6.3	150	当初: 6.6, 昭9.1: 半水性ガス法6.5増設し電解法と合計46.0, 昭12.2: 水性ガス法20.0増設し合計78.9
住友肥料製造所	住友化学	愛媛県新居浜	大正 14.6	N E C	水性炉	昭和 6.4	30	当初: 8.55
三池窒素工業	三井東圧化学	福岡県大牟田	昭和 6.8	クロード	水性炉	昭和 7.1	36	不明
矢作工業	東亜合成化学	愛知県名古屋	昭和 8.5	ウーデ	水電解	昭和 8.12	36	当初: 8.64, 昭12: 17.28, 昭13: IG法新設し31.68となる
宇部窒素工業	宇部興産	山口県宇部	昭和 8.4	ファウザー	コッパース乾留炉	昭和 9.7	50	当初: 14.6
満洲化学工業	—	大連	昭和 8.5	ウーデ	水性炉	昭和 10.	100	不明
新潟硫酸	東洋合成	新潟県新潟	明治 29.9	クロード	水性炉	昭和 12.4	10	不明
日本タール工業	三菱化成	福岡県黒崎	昭和 9.8	ハーバー	ウインクラーク炉	昭和 12.9	80	当初: 21
多木製肥所	製鉄化学	兵庫県別府	明治 18.3	ハーバー	水性炉	昭和 13.4	50	不明
大日本特許肥料	日東化学	神奈川県横浜	大正 8.	ハーバー	水性炉	昭和 14.2	50	当初: 12
日東化学工業	日東化学	青森県八戸	昭和 12.8	ハーバー	水性炉	昭和 15.2	50	当初: 12
帝国高圧工業(朝日化学工業)	東北肥料	秋田県秋田	昭和 13.2	新ウーデ	フィアーク炉	昭和 15.5	50	当初: 13
日本水素工業	日本化成	福島県小名浜	昭和 12.9	新ウーデ	フィアーク炉	昭和 15.7	100	不明

のアンモニア日産25トンで昭和6年（1931年）生産を開始した。日本におけるアンモニア工業化は5番目と後発であったが、はじめてコークス原料を用い、しかも水性ガス転化法を採用した最初のものとなった。そして運転状況からその優位性も明らかになり、その後多くの工場で採用された。

ウーデ法は合成圧が約100気圧前後と他法に比し著しく低い点の特徴であったが、昭和4年（1929年）南満州鉄道株式会社が大同肥料と共同で特許権を購入し、満鉄化学工業（株）大連で昭和10年（1935年）工業化した。大同肥料より権利を譲渡された矢作工業名古屋（後の東亜合成）<sup>28)</sup>、帝国高压工業秋田（後の東北肥料）、日本水素工業小名浜<sup>29)</sup>が同法で次々と企業化している。

#### (9) 遅れたハーバー法の国産化

世界で最初に工業化されたハーバーボッシュ法は、国内各社がその導入を働きかけたが、法外なローヤリティーや、年産12万トンという当時として大きすぎる経済単位規模等の理由で日本での工業化はなかなか実現しなかった。国内でハーバーボッシュ法が導入されたのは技術オーナーIG社（1925年BASF他が統合した

会社）が製品輸出戦略を転換させ、積極的に技術導出を始めた1930年代で、日本タール工業（三菱化成）<sup>30)</sup>を最初として各社で実現したものの、後発の企業化となった。BASFは当初製品輸出による独占をはかり効果を上げたが、それに拘っていたため方針転換が遅れ結局後発各法の進出を許す形になったと見られる。開発技術の効果的活用の難しさを示しているようだ。

#### (10) 国内での各法の国産化と黎明期のアンモニア技術の系譜

以上のようにこの頃国内各社の活発かつ多彩な国内工業化が実現したが、本報告書で触れられなかったプロジェクトを含めてその全容を表2.5にまとめて示す。

また黎明期の国内外のアンモニアの技術開発、工業化の側面からその系譜を図2.11にまとめて示す。

ドイツを発祥地としたアンモニア工業はそれから約10年の短期間で日本でも実現したが、表に示す多くの有力企業が次々とアンモニア工業化を進めた背景を考察してみると、以下の特徴が浮かび上がる。

- 1) 化学（人造）肥料の肥効が認められ、過リン酸石灰石灰窒素からの副生硫酸工業が勃興しており、より廉価での窒素肥料製造が求められていた。

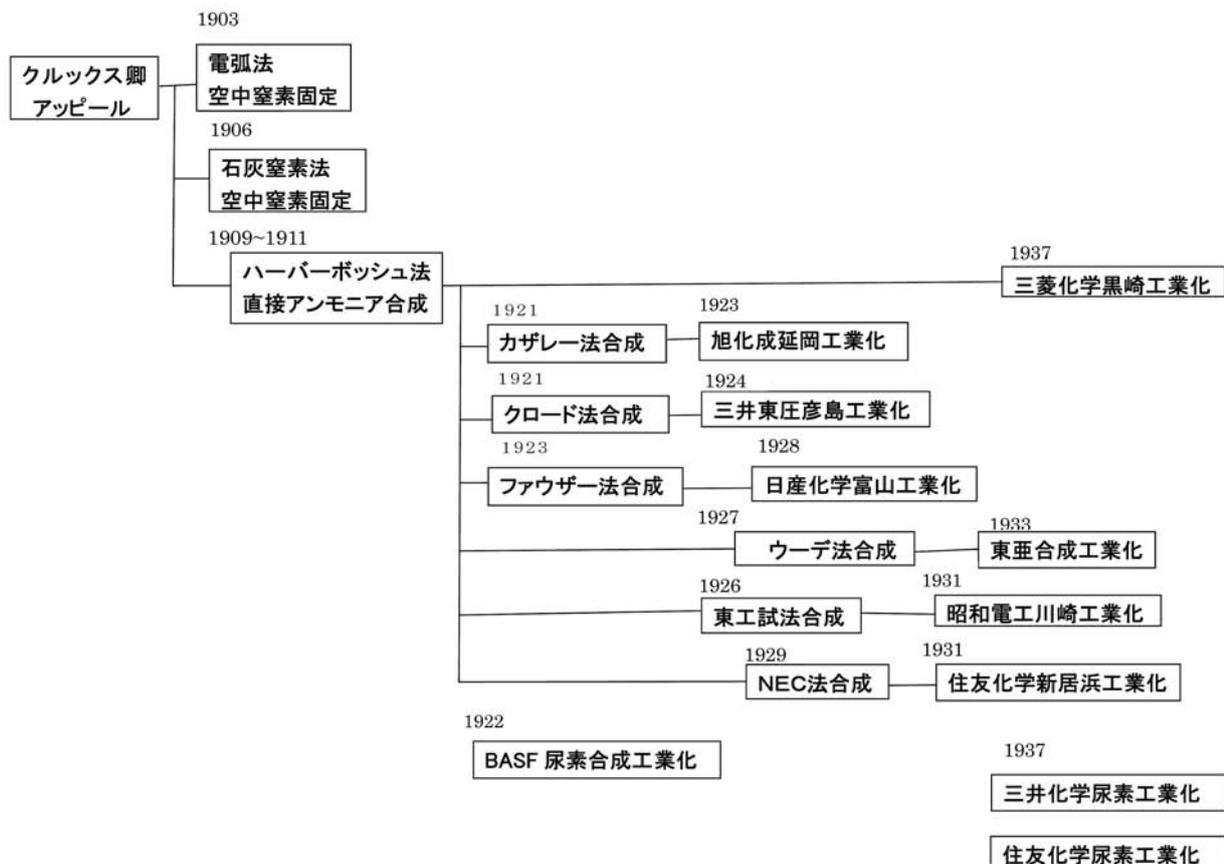


図2.11 アンモニア・尿素の技術開発・工業化の系譜

- 2) 水力発電による電気活用の基盤が存在していたが、皮肉な事に第一次大戦後の不況によって電気過剰が起こりその活用拡大が求められた背景が生じた。
- 3) 石炭産業から発生する硫酸の処理が求められている状況もあり、その有効活用も兼ねて硫酸生産に参入する状況があった。
- 4) 国の諸施策の後押しを受けた産業発展への大きな流れがあり、いち早く設立された臨時窒素研究所の人材輩出を含めた貢献は大きかった。

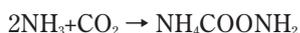
## 2-2-4 尿素肥料の技術開発と工業化

### (1) 尿素製造黎明期

尿素は化学式 $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ で示される有機化合物であるが、自然界では哺乳類や両生類の尿に含まれる。

前述のとおり1828年ドイツのヴェラーは無機化合物のシアン酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{CNO}$ の熱転移から有機化合物、尿素を世界で初めて合成した。1968年(明1)バッサローは現在の製造するルートとなったカルバミン酸アンモン $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ から脱水により尿素を得た。なお工業的尿素製造としては、1916年米デュボン社(Du Pont)が石灰窒素から製造したのが最初である。

現在行われているカーバメートルートの工業的製造方法は、1922年(大11)BASFにおいてポッシュラによって確立され、当初は肥料用でなく尿素樹脂等工業用として製造、使用された。



### (2) 国内での尿素技術開発

日本では大正13年(1924年)頃から臨時窒素研究所で北脇市太郎、徳岡松雄、堀省一郎等が尿素合成の基礎研究を行っている。そして工業化にむけては、東洋高压<sup>32)</sup>(現三井化学)彦島で柴田勝太郎等によって実験が進められ、昭和12年(1937年)製造に成功した。実験装置には古いアンモニア合成管を改造して、耐腐食用に鉛ライニングを施したものを転用した。他の機器はドラム缶を継ぎ足して使用した。次の段階に入った工業化装置は、メタノール合成管を転用した内径500ミリ、高さ2メートルの合成管、炭酸ガス圧縮機、液体アンモニアおよび液化炭酸の送液ポンプと分離システムからなっていて、日産1トンの連続運転に成功した。製品尿素はやはり工業用として販売された。

同じ頃住友化学も同様尿素合成に成功した。

東洋高压は昭和16年(1941年)九州大牟田工業所で日産3トン規模へ、戦後昭和23年(1948年)肥料用として北海道砂川工業所へ次々と生産拠点を広げる一方、この間に遭遇した腐食問題等多くの技術的困難をその

都度解決しながら、技術改良を積極的に行っていった。図2.12に当時採用されていた合成管ワンパスの非循環法工程図を示す。

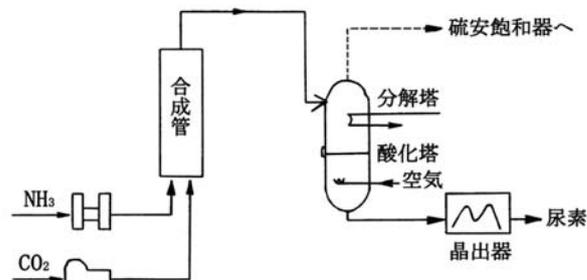


図2.12 尿素非循環法工程図<sup>33)</sup>

工業化当初、尿素は工業用(成型材料、接着剤)として使用されていたが、それまで窒素肥料の主流を占めていた硫酸に次第に置き換わっていった。そして硫酸の単独生産は最終的には殆んど姿を消し副生硫酸のみの状況になっていった。その理由として以下に述べるように硫酸の欠点が顕在化し、一方逆に尿素の優れた性質が認識されたことにあった。

- 1) 硫酸の長期使用により土壤が酸性化する問題が起きた。一方尿素は土壤に優しい中性の有機性肥料であった。
- 2) 硫酸は副原料として肥料として役立たない硫酸を必要としたが、一方尿素は自身副生する炭酸ガスで済むのでより合理的に生産できた。
- 3) 尿素の窒素含有率は46%と硫酸に比べ2倍以上高く利用率が高かった。
- 4) 尿素製造技術の進歩により、より安い尿素が得られるようになった

国内では第二次大戦後、農家の尿素使用に対する慎重さが残っていたが、尿素の優秀性が徐々に認められその使用量が増大していった。図2.13に尿素が昭和40年代に窒素肥料の主役を硫酸から奪って行った当時の窒素肥料生産の推移を示した。

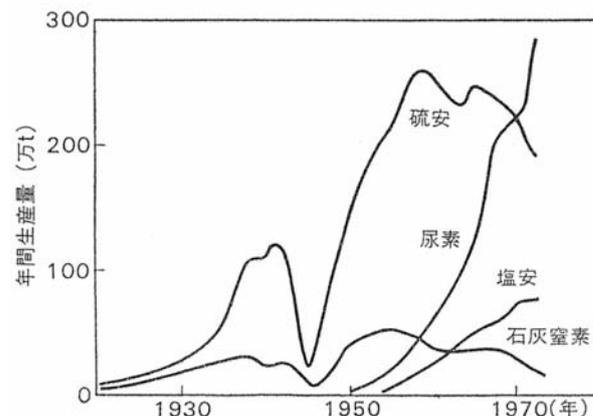


図2.13 我が国の窒素肥料の種類と生産量の推移<sup>34)</sup>

## 参考文献

- 1) 「肥料」平凡社世界大百科事典P182 (1988.4.25)
- 2) フレッド・アフタリオン,柳田博明監訳「国際化学産業史」日経サイエンス、P44-46 (1993.10.25)
- 3) 渡邊巖：日本国際協力システムJICSでの講演資料 (2001.3.13)
- 4) 岡崎達也：「アンモニア合成化学に学ぶ」化学工学Vol52No11P846 (1988)
- 5) 山本明夫：日本化学会、化学と工業、Vol60-7、P719 (2007) ドイツ博物館展示
- 6) 江崎正直：化学史研究、Vol.22、No1、P30 (1995)
- 7) LHハーバー、佐藤正弥・北村美都穂訳：世界巨大企業形成史、P145 (1984)
- 8) 江崎正直：化学史研究、Vol.22、No1、P27 (1995)
- 9) Dizionario Biografico Degli ItalianiP50-52
- 10) フレッド・アフタリオン,柳田博明監訳「国際化学産業史」日経サイエンス、P125-126 (1993.10.25)
- 11) アウグスト・リーギ、敷田正義訳「ファウザー博士と日本の窒素肥料工業No.1-7」化学装置 (1993)
- 12) Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie 3,Band, Urban&Schwarzenberg-Munchen-BerlinP583 (1953)
- 13) 加藤邦興：化学の技術史 P145 (1980)
- 14) LHハーバー、佐藤正弥・北村美都穂訳：世界巨大企業形成史、P148 (1984)
- 15) 亀山哲也、鎌谷親善「臨時窒素研究所の10年」東工試ニュース 化学工業資料13、No8、P11-33 (1979.3)
- 16) 日本窒素肥料(株)：「日本窒素肥料事業大鑑」昭和12年7月P456-461 (1937)
- 17) 旭化成 愛宕事業所、延岡
- 18) 旭化成 愛宕事業所、延岡
- 19) 旭化成 愛宕事業所、延岡
- 20) 三井東圧化学(株)「彦工六十年史」昭和60年5月27日 P25-46 (1985)
- 21) 三井鉱山五十年史
- 22) 日産化学工業(株)「日産化学工業八十年史 昭和44年5月10日 P84-93 (1969)
- 23) 昭和電工(株)「昭和電工五十年史」昭和52年4月30日P37-46 (1977)
- 24) 東京工業試験所「化学工業資料」Vol.13, No.8, P8 (1979)
- 25) 昭和電工川崎工場資料、P24, 相原一郎：化学工業1988年、3月号、P84
- 26) 宇部興産(株)「中安閑一傳」昭和59年10月31日 P111-124 (1984)
- 27) 住友化学工業(株)「住友化学工業株式会社史」昭和56年10月4日P38-50 (1981)
- 28) 東亜合成工業(株)「社史東亜合成株式会社」昭和41年3月10日P1-7 (1966)
- 29) 日本化成(株)「50年史」昭和62年11月P24 (1987)
- 30) 三菱化成工業(株)「三菱化成社史」
- 31) 阿部圭佑：日本硫安工業会「アンモニアと工業別冊P15 (1975)
- 32) 大塚忠比古：「尿素 日本において開発された技術-プランから企業化まで」化学と技術1962, 1P11-14
- 33) 城島俊夫：化学史研究、Vol.20、No3、P24 (1993)
- 34) 日本化学工業協会50年史、P641

# 3 | アンモニア・尿素製造技術と発展の歴史

## 3.1 アンモニア・尿素製造技術の原理と仕組み

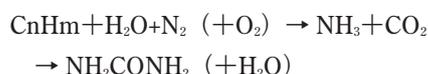
20世紀前半に工業化された尿素は当初工業用用途から始まった。そして肥料としての優秀性が認められて硫安等他窒素肥料を押さえて、次第に窒素肥料の主流を占めるようになった。世界の窒素肥料生産は年産約9千万トン（N換算）であるが、現在その48パーセントとほぼ半分を占めるまでに至っている。

尿素的工業化以降現在に至るまでその製造方法は、尿素プラント本体のみならず、その原料となるアンモニアプラントにおいても目覚ましい発展を遂げた。

従来アンモニア、尿素技術は歴史的な開発経緯が異なり、また技術的にも各々特徴があり、別々に論じられることが殆どであった。しかし尿素プラントの建設はアンモニアと同時に炭酸ガスを必要とすることから、炭酸ガスを副生するアンモニアプラントと併設するのが自然であり、最近の尿素輸出を目的とする大型プラントはアンモニア・尿素一体として建設されている。執筆者は技術的にもアンモニア・尿素プロセスを先ず全体的視点から原理・仕組みを考察するのが適切と考え、第2節の尿素技術、第3節のアンモニア技術に

関する各調査結果に先立って考察することとした。

先ず化石原料からアンモニアを経て尿素が製造される工程を化学的観点から見てみると、工業的尿素製造はアンモニア（NH<sub>3</sub>）と炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）の反応であるが、その原料であるアンモニア（及び炭酸ガス）は天然ガス、石油等の化石資源（C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>と表す）と空気（N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>）、水（H<sub>2</sub>O）から製造されるのが一般的かつ経済的である。総括的には、次の式に示す分子の流れで表わせる。



尿素に含有されるN分は空気中の窒素固定により得られ、またH、C、Oは化石資源、水、空気中の酸素から取り込まれる。厳密なバランスは別として製造工程で各元素が合理的に反応、活用されていることが、尿素製造の特長である。硫安が外部からの硫酸を必要とするのに比べ無駄がない点が注目される。

各工程の設計はそれぞれの反応の理論平衡を考慮して最適化が行われている。図3.1に示すように温度は1,000℃から常温近くまで、圧力は300気圧から常圧までの様々な運転条件が選択される。アンモニアプラント側では、一連のステップで反応を促進させるため、

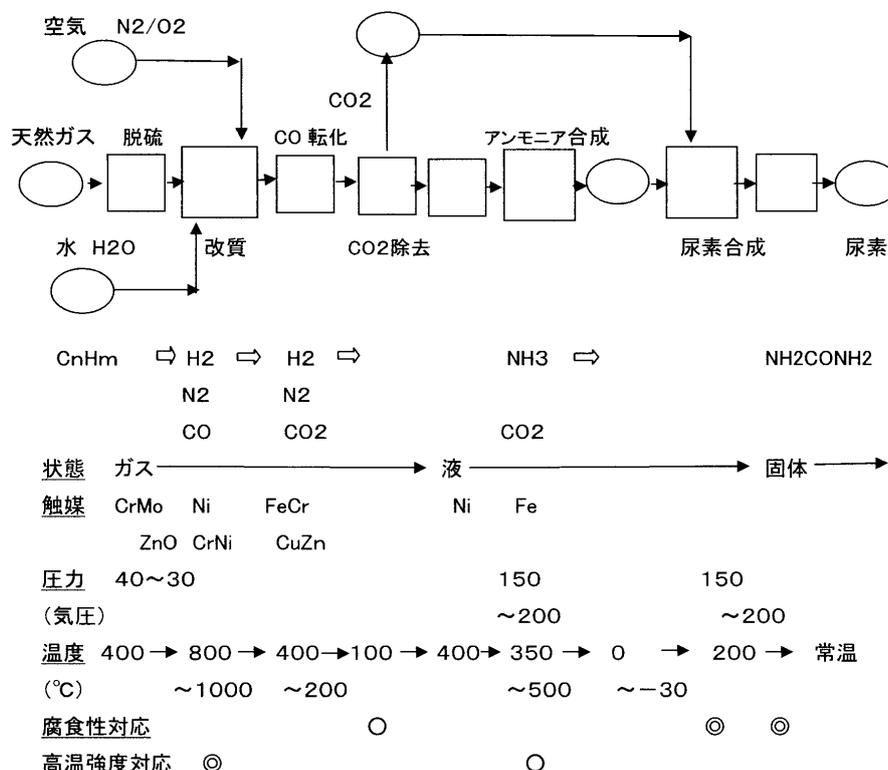


図3.1 アンモニア・尿素製造工程の全体像

それぞれに適した触媒が使われるのも特徴である。昇圧、昇温/降温の操作条件は熱力学的に配慮し全体システムとして合理的に選定される。高温、高圧を得るために加熱、昇圧用エネルギーを必要とし、また反応に関与する水蒸気の発生が必要であり、トータルシステムとしての熱、動力等エネルギー最適設計が求められる。高温ガスからの熱回収を如何に効率的に行えるか、効率向上にむけて材料、機械面での最新技術を駆使した設計技術が求められる。

またアンモニア・尿素工程の中に腐食状況が厳しい工程（改質炉、合成管、CO<sub>2</sub>吸収塔等）があり、後段にて詳述するそれぞれ適した最新の耐蝕材料の採用も求められる。

以上アンモニア製造から尿素製造までの工程の本質を理解するのに有効と思われる全体像を図3.1に纏めた。

製造工程の良し悪しは最終的には製造コストになるが、最近の大型プラントの場合、設備費もさることながら、原燃料を合わせたエネルギー消費率のインパクトが相対的に大きくなっている。いかに合理的なプロセススキームを組み立てるか、いかに熱の回収を適切に行うかが重要である。アンモニアプラントでは当初アンモニアトン当たりエネルギー消費量が10×10<sup>6</sup>kcal以上だったものが、最近では6.5×10<sup>6</sup>kcalまで低減している。アンモニアの保有エネルギーがトン当たり4.5×10<sup>6</sup>kcalであることを考えるとエネルギー消費率は著しく改善され、その分エネルギー損失が大幅に減少しているのがわかる（図3.30参照）。

また尿素プラントも既に原料アンモニアが100%尿素に転換する状況が得られており、加熱用、動力用エネルギー即ちユーティリティー用エネルギーが性能上重要ファクターとなっているが、後述の図3.13のようにアンモニアと同様減少してきている。

なお、原料となる化石資源が重油、石炭等重質の場合、現在の技術では水蒸気改質法（炭化水素を水蒸気と反応させ水素リッチガスを製造）が不可能であり、部分酸化法（酸素の燃焼反応で水素リッチガスを製造）が採用される。この場合熱バランス上高純度の酸素が必要となり空気分離装置が設置される。そのため水蒸気改質法に比べ、設備費は高くまたエネルギーも余計必要とするのであまり採用されていないのが現状であるが、将来軽質炭化水素が安価に手に入らなくなる状況が生まれると再び採用される可能性がある。

以上全体システムの原理、仕組みを概観したが、それらの詳細は3.2節及び3.3節に述べる。

## 3.2 尿素製造技術と発展の歴史

### 3-2-1 工業化開始から完全循環法、新世代法確立まで

#### (1) 工業化開始から尿素用肥料製造—非循環法（1922～1950）

尿素は1922年（大11）BASFにより直接合成法が開発され工業化された。その後、デュポンが1932年（昭7）、英ICI社が1935年（昭10）それぞれ直接合成法での生産を開始した。また国内では昭和12年（1937年）東洋高压工業（三井東圧化学を経て現三井化学）<sup>1)</sup>が彦島で、住友化学が新居浜で尿素の工業生産に初めて成功した。これらは全ていわゆる非循環法で、未反応アンモニアを硫酸で固定する必要があり、多量の硫安が副生した。製品尿素トン当たりの硫安副生、即ちSA/U（硫安/尿素）は5、尿素1トン当たりの硫安副生は5トンと非常に多かった。当初尿素が工業用として使用されていた頃は生産量も少なくこれでも特に問題はなかった。

昭和23年（1948年）東洋高压は北海道工業所に、世界に先駆けて肥料用尿素年産15,000トンの設備を建設し、生産を開始した。肥料用尿素の大量生産に踏み切った背景は次のとおりであった。

- 1) 戦後食料不足克服のために肥料増産が必要となったが、硫安増産が硫酸不足で困難な状況で硫酸を必要としない肥料が求められた。
- 2) 永年の硫安・過燐酸など酸性肥料施肥で多くの土壌が酸性になっており中性肥料が求められた。
- 3) たまたま北海道工業所で硫安工場を建設していたが、硫安工場の一部が賠償の指定を受けて運転することが不可能となり、過剰アンモニアの硫安以外の利用が期待された。

またアンモニア製造工程で同時に副生する大量の炭酸ガスの活用が期待され、尿素製造に望ましい環境が生まれた。

尿素肥料は前述のように優れた性質故に、普及のための政府の援助、関連工業団体の教宣努力等と相俟って窒素肥料の本命になっていった<sup>2)</sup>。そのような状況下、尿素大量生産においては硫安副生率を下げる事が強く求められることとなった。

#### (2) 半循環法の確立（1950～1960）<sup>3)</sup>

東洋高压では昭和25年（1950年）世界で始めて半循環法が開発され、大牟田工場で生産が開始された。硫安副生率は2.2まで激減した。ここで採用された未反応アンモニアを圧縮リサイクルするという考え自体は単純であったが、実際には運転に入ってからトラブル

ル続きで順調な操業までに4ヶ月の長時間を要した。原因は圧縮機等のトラブルもあったが、根本的にはアンモニアサイクルに伴う合成管熱収支を主とする基礎データの不足と、工業化試験の省略による準備不足であった。東洋高压は大船に中央研究所を設立し、これを機に工業所と連携し基礎、応用研究を効率的に進める体制を整えた。その後も改良を進め昭和27年(1952年)北海道工業所で副生率を1以下に下げる事に成功している。

東洋高压はこれら尿素技術開発・工業化に関する業績に対し昭和27年日本化学会の化学技術賞を、昭和30年には通産大臣賞を受賞した。

一方海外では1954年(昭29)米ペシネイ、1955年(昭30)スタミカーボンが半循環法を確立している。

### (3) 完全循環法確立から大型化、各種改良(1960～1980)

東洋高压は更に硫安副生を完全になくすため、尿素完全循環法の研究を中央研究所と北海道、大牟田工業所が協力する形で進めた。昭和30年(1955年)頃に未反応物分離・回収・循環システムについてアイデアが生まれた。完全循環A法と呼ばれたこの方式は、未反応カーバメートを高圧及び低圧で加熱分解し、アンモニア、炭酸ガスを吸収塔で水溶液として合成管に戻す水溶液循環法であるが、各々の分解ガスを混合状態で圧縮してより高圧で吸収することで合成管へ戻す水を減らし合成率の向上を狙ったものであった。この方式は高温の混合ガスを圧縮することになったため機械的トラブルや腐食に悩まされた。

他方大牟田工業所では別途製品尿素液の一部を吸収溶媒として高圧系で吸収しリサイクルする尿素液循環法を開発(半循環B法)し、より信頼性の高いプロセスとして同じ頃子会社の東洋ガス化学、新潟で稼働された。

このプロセスは更に改良を進められ、昭和35年(1960年)当時ハワイのパイナップル園で発生した不純分として含まれるビュレット(製造工程で生成する尿素の2量体)でパイナップルが枯れるというトラブルの解決技術も確立した。ビュレットの生成と運転条件の関係を解明し、従来の1%以上のビュレットをパイナップル、かんきつ類、タバコ等に要求される0.5%以下に低下させることに成功した。ビュレットは高温で生成しやすいため、運転条件を緩和し、また2.5-3.0%の高濃度ビュレット尿素母液は合成管に戻すこととした。

更に、熱回収システムの合理化、余分な工程・設備の省略、簡略化等の改良努力を進め、プロセスを成熟

化させた。

このプロセスは完全循環B法と呼ばれ昭和41年(1966年)大阪に日産720トンの大型プラント(完全循環C法)を建設するまで主流を占めることとなり多くのプラントが建設された。表3.1に三井東圧がたどったプロセス技術の進展をいくつかのパラメーターを用いてまとめて示した。

この時期、この技術は国内外の肥料製造各社、エンジニアリング会社の注目を浴びることとなりプラント輸出、技術輸出が進んだ。当時設立されたエンジニアリング会社、東洋エンジニアリングも東洋高压と協力してこの動きを促進させた。

海外での完全循環法技術開発も競って進められ、1956年(昭31)スイスのインベンタがガス分離循環法を、モンテカチーニが溶液循環法を完成、1959年(昭34)ケミコ、1961年(昭36)スタミカーボンが相次いで溶液法完全循環法を確立している。

1960年代前半世界の肥料需要が年率10%以上で増加した。この背景には発展途上国での食料危機の克服が求められまた、社会主義国の肥料需要が増大したことがある。一方先進国アメリカ、ヨーロッパでの供給増加も滞っていた。

政府は昭和40年(1965年)3月国際競争力強化のため第一次大型化計画を決定した。これを受けて三井東圧化学は大阪工業所に日産720トンの完全循環C法による当時としては世界最大の1系列大型尿素工場を稼働させた(アンモニア日産500トン)。表3.2に第一次大型化での各社の状況を纏めたが国内各社が多く本技術を採用した。

引き続き国の1969年(昭44)第二次大型化政策に基づいて、わが国では最初の大型アンモニア1,000トン/日と世界最大の完全循環法1,700トン/日の尿素工場と同じく大阪工場稼働を始めた。国内各社の大型プラント建設状況は表3.3に示すとおりである。

ここでは三井東圧法と並びスタミカーボンCO<sub>2</sub>ストリップング法が注目され多く採用されている。

大型化に伴って技術的に各種改良がなされ採用された。CO<sub>2</sub>圧縮機の低圧段への遠心式圧縮機の採用、尿素の加水分解とビュレット生成の防止のための薄膜流下式加熱器採用、環境対策としての造粒塔排出空気粉塵除去装置設置等である。

またこの頃のコンピューター進歩に伴い最新鋭のコンピューターによる運転制御、管理システムが採用されている。

表3.1 完全循環法確立までの歴史—三井東圧法の例<sup>4)</sup>

プロセス名	年次	プラント規模(t/日)	合成管 材質基数	ポンプ その他	原 単 位					技術的特徴
					NH <sub>3</sub> (t/t)	CO <sub>2</sub> (t/t)	スチーム (t/t)	電力 (kWh/t)	冷却水 (m <sup>3</sup> /t)	
非循環	1947	50	鉛ライ ニング		-	-	-	-		アンモニア非回収. $\frac{SA}{U} = \frac{\text{副生硫酸}}{\text{製品尿素}} = 5$
半循環 A	1950				-	-	-	-		過剰アンモニアで反応 させ、未反応アンモ ニアを循環させ転化率を 向上. $\frac{SA}{U} = 2$
半循環 B	1952				-	-	-	-		尿素水溶液を吸収液に 使用. $\frac{SA}{U} = 0.8$
完全循環 I	1953				-	-	-	-		炭酸ガスや未反応アン モニアをガス状で分離 し、循環・蒸気使用量 が多く、経済的メリッ トなし. $\frac{SA}{U} < 1$
完全循環 A	1958				0.6	0.78	2	180	80	吸収液に水を使用、分 解混合ガスを圧縮機で 昇圧させ吸収させる. $\frac{SA}{U} = 0.1$
完全循環 B	1960	200			0.58	0.77	1.50	160	70	尿素水溶液を吸収液に 使用、製品の低ビュレ ット化、熱回収の効率化. $\frac{SA}{U} = 0$
完全循環 C	1966	1,000	チタンラ イニング 2塔	遠心型炭酸 ガス圧縮機 回収液遠心 型ポンプ	0.575	0.76	1.15	155	70	熱回収の効率化、装置 の簡素化
改良C法	1969	1,700	1塔	アンモニア 遠心型ポン プ	0.57	0.75	0.92	140	60	熱回収の効率化、装置 の大型化
D 法	1980	200 既設工場 改造	ステンレ スライニ ング		0.57	0.75	0.68	137	55	高圧合成圧力下で熱回 収の採用
ACES 法	1983	600 既設工場 改造			0.57	0.75	0.48	121	51	CO <sub>2</sub> ストリップ ングを併用した第三 世代技術

\* 飯島 孝『日本の化学技術』（工業調査会、1981）、167頁の表3に加筆。

表3.2 アンモニア・尿素設備の第一次大型化<sup>5)</sup>

会 社 工 場 名		新設能力 (日産 t)	完成時期	技術原料	リブレース (日産 t)	委託契約による 業務提携会社名	尿素設備 (日産 t)
化成水島	水島	250	昭40. 9	自社技術 オフガス		東北肥料, 日本 水素	220
東洋高圧	大阪	500	41. 4	ICI・ 自社技術 ブタン	145	東洋瓦斯化学, 室蘭製鉄化学, 石原産業	720
住友化学	新居浜	750	42. 5	ICI ナフサ	480	協和ケミカル ズ, 製鉄化学	500 (200 t の リブレース を含む)
宇部興産	堺	600	42. 5	ICI ナフサ	チッソ 45	東亜合成化学, チッソ, 旭化成, 東洋曹達	330
昭和電工	川崎	500	42. 8	ICI ナフサ	310	日東化学	200
日産化学	富山	430	42. 8	ICI ナフサ	313		現有216を 340に増強
計		3,030			1,283		
旭硝子	牧山	150	42.11	日揮式 ブタン			
日本瓦斯化学	アラスカ	265	43.10	CCC 天然ガス	日本瓦斯化学147 三菱油化 73	三菱油化	500 (st)

表3.3 第二次アンモニア・尿素大型化計画<sup>6)</sup>

会 社 工 場 名		能 力		完成時期	原 料	リブレース能力 (年産 t)	尿素能力		出資比率(%)
		(年産 t)	(日産 t)				(年産 t)	(日産 t)	
三井東圧 化学	大阪	330,000	1,000	昭44. 7	ブタン	三井東圧 113,000 東亜合成 48,500 計 161,500	495,000	1,500	
三菱化成	黒崎	330,000	1,000	45. 6	ナフサ	164,100	264,000	800	
日本化成	小名浜	330,000	1,000	45. 7	ナフサ	東北肥料 96,800 日本水素 77,100 計 173,900	297,000	900	東北肥料 15.4 三菱金属 7.7 三菱化成 41.0 三菱商事 19.3 その他 16.6
旭化成	水島	264,000	800	46. 4	石油化学 オフガス	旭化成 35,400 チッソ 27,300 計 62,700	-	-	
鹿島アン モニア	鹿島	313,500	950	45.10	石油化学 オフガス LPG	三菱油化 51,500 日東化学 150,100 計 201,600	462,000	1,400	日東化学 50.0 三菱油化 50.0
日本アン モニア	千葉	511,500	1,550	46. 4	石油化学 オフガス LPG	日産化学 22,200 昭和電工 20,700 製鉄化学 75,800 計 118,700	363,000	1,100	住友化学 28.0 製鉄化学 24.0 昭和電工 24.0 日産化学 24.0
宇部アン モニア	宇部	412,500	1,250	46.10	ナフサ	宇部興産 113,700 協和ケミカルズ 93,500 計 207,200	-	-	宇部興産 37.53 協和発酵 29.97 セントラ ル硝子 22.50 西部石油 10.00
合 計		2,491,500	7,550			1,089,700	1,881,000	5,700	
三菱瓦斯 化学	松浜	264,000	800	52.10	天然ガス	三菱瓦斯 化学 115,500	198,000	600	

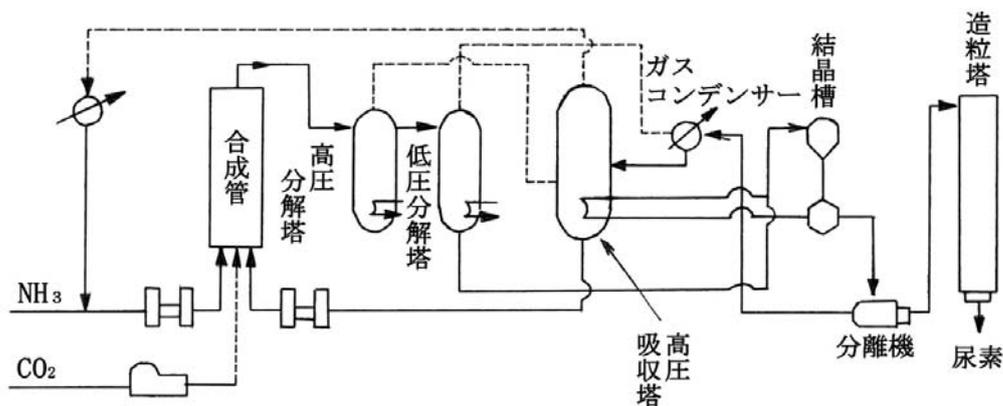


図3.2 三井東圧完全循環C法の工程図<sup>7)</sup>

図3.2にこれら改良を加えて確立された完全循環改良C法による大型尿素プラントの典型的工程図を示す。

三井東圧法は米国のガードラー (C&I Girdler) 社、英国のパワーガス (Power Gas) 社、ドイツのルルギ (Lurgi) 社他世界の有力なエンジニアリング会社に技術供与され、また尿素生産発祥のBASFやICI等有力肥料メーカーへも技術移転が進められた。その結果三井東圧法による尿素プラントは世界22ヶ国に60プラントが建設され、その合計能力は世界の三分の一のシェアを占める程となった。

#### (4) 新世代法確立と激しい技術競争 (1980~) <sup>8)</sup>

尿素プラントの建設需要が増大し尿素製造技術の競争激化が続く中、各社の開発改良の努力がなされ、逆にそれまで有力だった尿素技術が過去のものとなって消えていった。

合成管出口尿素合成液を分解し、過剰なアンモニアを再循環するシステムにおいて、それまでは合成管を出た合成液をいったん減圧したうえで、過剰アンモニアを分離回収し、合成系に再循環していた。新アイデアは尿素合成と同圧でまず分解回収するステップを追加し、効率を改善したことにあった。そして分解を促進させるため原料の炭酸ガスを、ストリッピング (溶解しているアンモニア・CO<sub>2</sub>を放散させる) 媒体として活用することであった。このアイデアは1960年代オランダのDSM社の子会社で技術ライセンス会社、スタミカーボンから提案された。引き続きアンモニアでストリッピングするアイデアがイタリアのENIグループ傘下のエンジニアリング会社、スナムプロゲッティーから提案された。1966年スナムプロゲッティーが、1967年スタミカーボンがそれぞれ工業化に成功する状況の中、スタミカーボンCO<sub>2</sub>ストリッピング法、スナムプロゲッティーアンモニアストリッピング法と、三井東圧法とが激しい競争を繰り広げるようになった。

三井東圧法技術を譲り受け、尿素プラントビジネスを進めていた東洋エンジニアリング (TECと略称する) は、より効率を追求した新世代プロセス、ACES法 (Advanced Cost and Energy Saving Process) を開発し、1979年パイロットプラントを経て1982年韓国肥料会社 (Korea Fertilizer) で工業化に成功した。高合成率を特徴とした完全循環C法に、高圧CO<sub>2</sub>ストリッピングを組み合わせたこのプロセスは、高いエネルギー効率を実現し、また運転性にも優れたものになった。その後このプロセスはスペイン、バングラデッシュ、中国、インドネシア、インド、パキスタン各国で採用された。

更に大型化およびコストダウンに焦点をあわせて改良されたACES21が開発され、インドネシア、中国、トリニダードトバゴ、イラン (日産3,250トン)、ヴェネズエラ等世界中で採用されている。

スタミカーボンは新世代プロセスとして1990年尿素2000プラス (Urea 2000 Plus) 法プロセスを提案し、バングラデッシュに建設した。このプロセスはストリッピング法をベースに、合成反応の機能を一部あわせ行わせるプール凝縮器 (Pool Condenser) と称する高圧凝縮器を置くことで、コストダウンと大型化を実現させており、やはり世界中で多く採用されている。この技術は日本では千代田化工建設が技術供与を受け、上記バングラデッシュやイラン (日産3,250トン) でプラントを建設している。

スナムプロゲッティーのアンモニアストリッピング法もその後同様に世界の多くのユーザーを有している。日本では三菱重工が本技術によりオマーンで日産3,500トンのプラントを建設している。

尿素技術は長い歴史を持っておりあるものは更に発展し、あるものは競争に打ち勝つことが出来ずに姿を消した。図3.3に主な技術の変遷を示した。

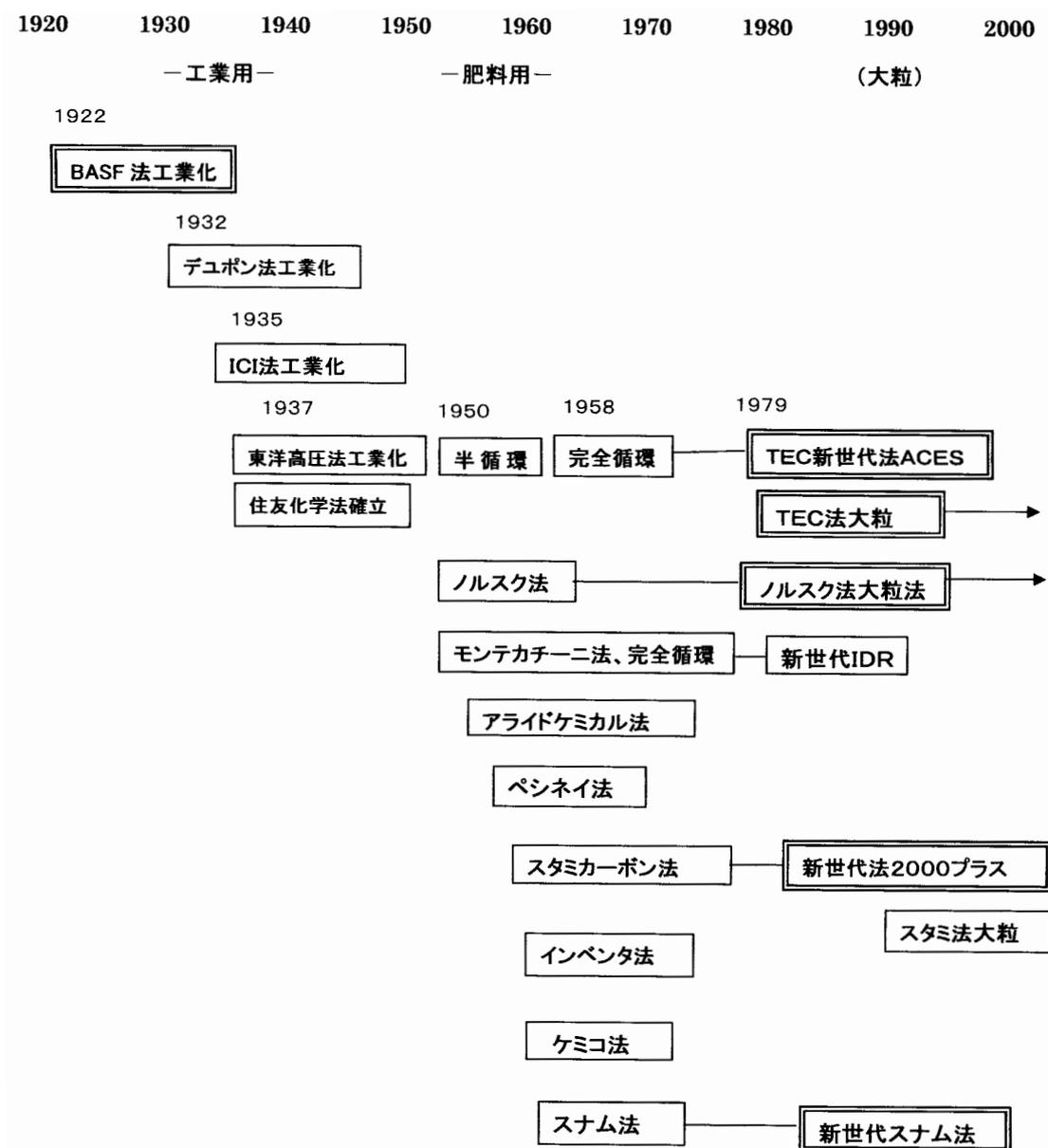


図3.3 尿素製造技術の系譜

### 3-2-2 製造技術の内容と各社の特徴

世界の尿素需要は人口増が続く中、引き続き旺盛で多くの尿素プラントが建設されている。そこで採用されている製造技術は上述のようにスタミカーボン、TEC、スナムプログッティの3プロセスに殆ど限られるようになった。1922年（大11）工業化されて以来、現在に至るまで数多くの尿素プロセスが世に出現したが、今や省エネ、省コスト、安全かつ超大型という要求に応えられる進化した技術のみが残り、各々特徴をもった3社の新世代完全循環法に集約された。

#### (1) 尿素プロセスとその特徴

##### 1) 合成の特徴

尿素の合成反応は、アンモニア合成と異なり無触媒で進められるが、以下の反応式でアンモニアとCO<sub>2</sub>からのカーバメート反応は速く、加水分解して尿素になる尿素反応は比較的遅く通常数十分の滞留時間で平衡近くまで進む。



アンモニウムカーバメート反応



尿素反応

従って合成条件即ち温度、圧力、液組成（過剰NH<sub>3</sub>率、H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>比）は、尿素合成反応が平衡反応であることを考慮して総合的に決定することが重要となる。

合成反応を表すデータの例として、図3.4にNH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>比、温度と平衡圧力、図3.5にH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>比、温度と平衡合成率のデータの一部を示す。

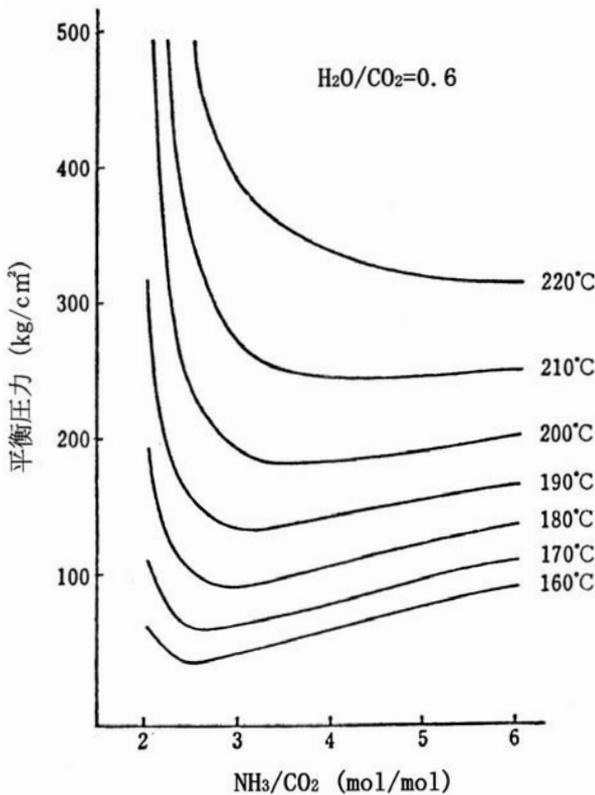


図3.4 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>一定でのNH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>、温度と尿素平衡圧力<sup>9)</sup>

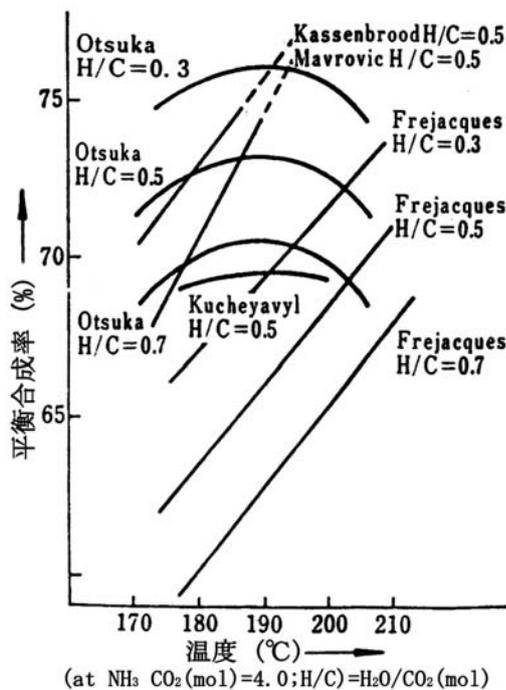


図3.5 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>一定でのH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>、温度と尿素平衡合成率<sup>10)</sup>

これらの合成条件の選定が各プロセスを特徴づけているといえる。合成条件は、次のような観点から決められる。

- ①合成圧力は、合成率が下がらないように液相のガス化が起こらない条件を確保するため、合成管内の液組成と操業温度で示す平衡圧力以上に保持する必要がある。通常140～170気圧が合成圧力として選択される。
- ②合成温度については、組成にもよるが腐食性を考慮した材料選定と運転圧力の関係から通常170～200℃の温度が選択される。
- ③合成管内組成についてはアンモニア過剰にする事で合成率を上げ、未反応物の分離回収のためのエネルギー消費量を少なくしている。しかしアンモニアを過剰に上げることは、却って過剰アンモニアの分離エネルギーを押し上げ、また合成圧力も上げることになってしまうため、自ずと最適なアンモニア過剰率が決まる。通常NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>比 2の理論量に対し3.0～4.0の間が選ばれるがプロセスオーナーの設計思想で微妙に変わる部分である。
- ④合成液中の水分は少ないほど平衡合成率は上がるが、未反応物が水で吸収され回収液として戻される為、回収系の平衡条件から自ずと決定される。通常、H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>比は、真空濃縮法で0.5～0.7、結晶法（低ピュレット尿素用）で0.3～0.5が選定される。
- ⑤滞留時間については、数十分で平衡合成率に近くなるまで反応が進む。反応率を上げるため、逆混合を防ぎ押し出し流れを実現し、かつ気液接触をよくするために邪魔板（流れを妨げ、調整する板）を設置し、合成管の有効容積を最大限利用できるようにする。各社特徴のある高効率の邪魔板を採用している。

## 2) 未反応物分解・回収技術の革新と新プロセス

合成管出口液中には、尿素、水、未反応カーバメート、過剰アンモニアが含まれており、この工程では、合成液から過剰アンモニア及び未反応カーバメートを分離、回収する。分解、分離の観点からは、圧力は低ければ低い程、温度は高ければ高い程有利であるが、一方、未反応物を回収する側からは圧力が高い程、吸収に有利である。未反応カーバメートは水溶液の形で合成管に戻される。この溶液完全循環法の確立により、ほぼ全てのアンモニア・CO<sub>2</sub>が尿素に転換するようになって原料原単位はほぼ理論値に近い数字まで向上された。しかし、溶液循環法の場合、分離、分解ガスが回収系で凝縮する際の熱が、ほとんど冷却水へ捨てられていた為、エネルギー消費量が多くなるという問題があった。このため三井東圧法、モンテジソン法、ケミコ法などかつての代表的溶液循環法は、新世代の完全循環法に取って代わられた。現在の最新プロセスの最も大きな特長は、分解回収機能の相当部分を合成圧と

同圧で受け持たせるため、飛躍的にエネルギー効率を向上させている点である。未反応物を分離するため加熱と同時に、分離促進のため原料CO<sub>2</sub>またはアンモニアでストリップングすることにより、その分離ガスの凝縮熱を、冷却水に捨てることなく蒸気として回収でき、その発生蒸気を後流の分解、濃縮に有効に使う事が可能になった。ストリップング法を採用した3社の新世代プロセスは現在世界の主流を占めている。

### 3) 濃縮工程の留意点

この工程は尿素と水を分離する工程であり、ここで問題になるのはビュレットの生成である。下記反応式の通り、尿素の二量体であるビュレットの生成は液温の上昇と滞留時間の増加により急激に上昇する。



ビュレットは1.5%以下であれば通常の施肥にはさして害がないと云われているが、パイナップル、かんきつ類などにはこの量では害があり、0.5%以下の低ビュレット製品が要求される。ビュレットをなるべく少なくし、しかも効率よく尿素と水を分離する方法として次の2つの方法が現在採用されている。

前者は、標準製品（ビュレット含有量0.7-0.9%程度で通常の製品）に広く使われ、後者が低ビュレット製品に適用される。

#### ①直接濃縮方式

尿素水溶液を直接スチーム加熱により水を蒸発させる方式で、加熱時間、滞留時間を最短にするように常圧降下薄膜蒸発器（Falling Film Evaporator）または真空上昇薄膜蒸発器（Rizing Film Evaporator）を用いる。現在では真空方式がほとんどとなっている。

この方式の利点は建設費が小さいこと、機器の数が少なく運転操作が容易であること、電力消費量が少ないことなどであり最近のプラントの多くはこの方式を採用している。この方式による製品中のビュレット含有量は0.7-0.9%程度となる。

#### ②結晶分離方式

水溶液を真空下で低温濃縮し、析出結晶を分離、乾燥、溶融する方式で、ビュレットの含有量を0.3%程度まで少なくできる。原理は、尿素とビュレットの溶解度の差を利用したもので、結晶槽内に残ったビュレットは蓄積を防ぐため一部合成管内に戻される。合成管内ではビュレット生成反応が逆に進み、尿素に戻る。

### 4) 造粒工程と製品粒径

#### ①プリル（Prill）尿素

現在行なわれている方法は、濃縮尿素溶液を静止式ノズルプレートまたは、回転式スプレーバスケットなどを用いて造粒塔内に降らせ、上昇空気により冷却固

化するものである。造粒塔は、自然対流式（煙突効果）と強制対流式（ファンを使用）に大別される。造粒塔はその高さが60-80m、直径15-25mの大きな塔で、尿素工場の象徴的な建造物になっている。平均粒径は、1.4-1.8mm程度になる。

#### ②大粒（Granule）尿素

近年、粒径2-4mmもしくは3-5mmの大粒尿素的の需要が増えてきている。用途は、化成肥料用バルクブレンディングあるいは森林散布用等で、大粒径故に遅効性性能を有し窒素利用効率も高い。また、大粒尿素はプリル尿素に比べ数倍の硬度を持つので運搬・貯蔵にも有利である。

この大きさの固体粒子を得るには前述の造粒塔方式は、塔の高さ制限から冷却性能に限界があり適用できず、核となる種粒子に熔融尿素を吹き付けて成長させる大粒造粒法の採用が必要となる。大粒尿素を製造するプロセスとしては、パン造粒、ドラム造粒、流動層造粒があるが、パン造粒、ドラム造粒は、その生産量に限界があり、大型工場に向かない。従い大粒造粒プロセスは、流動層造粒方式が主流となっている。流動層方式の大粒尿素プロセスは、ノルウエーのノルスクヒドロ社の流動層法とTECの噴流流動層法<sup>11)</sup>の2つのプロセスが大型商業規模の実績を多く持っている。図3.6、図3.7に用途別の適用粒径、サンプル写真を示す。

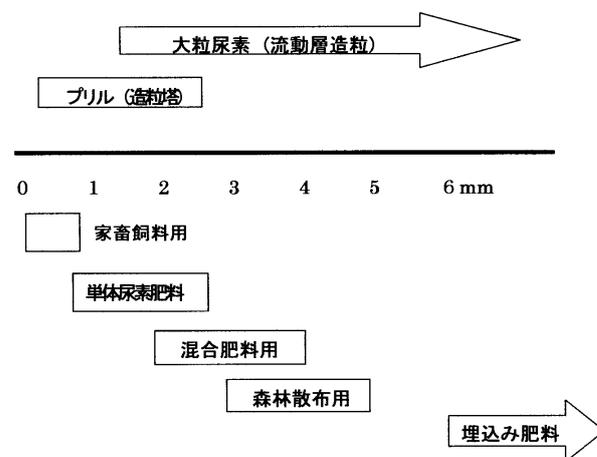


図3.6 粒径と用途<sup>12)</sup>

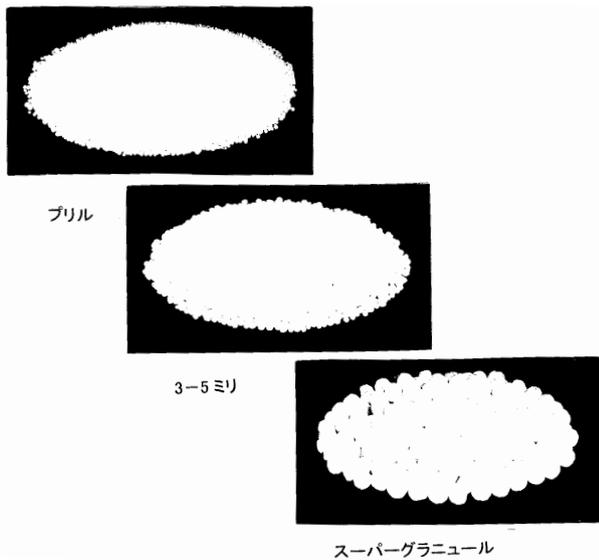


図3.7 大粒尿素

## (2) 尿素プロセスの工程概要

新世代プロセスは省エネコンセプトと建設費低減を最大のターゲットとして、これまでの豊富な歴史、実績の上に構築されているが、以下TEC ACES21法をベースとし工程概要を説明する。

### 1) 合成ループの工程

合成ループは150-160気圧にて運転される。原料アンモニアは220-230気圧までポンプアップされ、アンモニアプレヒーターで加熱された後、エジェクターに供給される。コンデンサーを出たりサイクル合成液はエジェクターを通りその保有動力で昇圧される。もう一方の原料炭酸ガスは圧縮機で約160気圧まで昇圧されストリッパーに送られる。

エジェクターを出たアンモニアとリサイクル合成液の混合物は合成管に送られ、約180℃、NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>比約

3.7で反応が進む。合成管出口液は尿素、カーバメート、水および過剰アンモニアであり尿素的合成率は63-64% (CO<sub>2</sub>ベース) まで上がる。ストリッパーは特殊な構造の縦型多管熱交換式で、合成液は管内を薄膜を形成しながら流下するうち、中圧水蒸気で外部から加熱される。加熱されたカーバメートはアンモニアとCO<sub>2</sub>に分解され、また管内を上昇するCO<sub>2</sub>でストリッピングされる。そしてCO<sub>2</sub>は過剰アンモニアとともに塔頂よりカーバメートコンデンサーに送られる。アンモニア、CO<sub>2</sub>の混合ガスは、コンデンサーで中圧分解回収系で回収されたカーバメート水溶液で吸収されてエジェクターを経て合成管に戻される。またコンデンサーのシェル部では尿素的合成反応が一部進むため、その分合成管は小型化されている。ここで発生した熱は約5気圧の低压スチームとして回収され省エネ効果を高めている。未凝縮ガスは洗浄後頂部から中圧回収系に送られる。

ストリッパーで相当程度過剰アンモニアを除かれた合成液は後流に送られる。

### 2) 精製工程—分解、回収工程

アンモニアとCO<sub>2</sub>をそれぞれ10数%含む合成液は約16気圧に減圧され、先ず中圧分解塔へ送られ低压スチームで加熱され更にカーバメートの分解が進み、ガス状のアンモニアとCO<sub>2</sub>は回収工程の中圧吸収塔に送られる。中圧分解塔は多管式薄膜流下型である。

溶液は更に減圧されて低压分解塔に送られカーバメートはほとんどアンモニアとCO<sub>2</sub>に分解され、分離されて低压吸収塔へ送られる。中圧分解塔及び低压分解塔からのアンモニア、CO<sub>2</sub>はそれぞれ中圧吸収塔及び低压吸収塔に送られ、凝縮水(コンデンセート)で吸収され合成工程に循環される。アンモニア・CO<sub>2</sub>が最

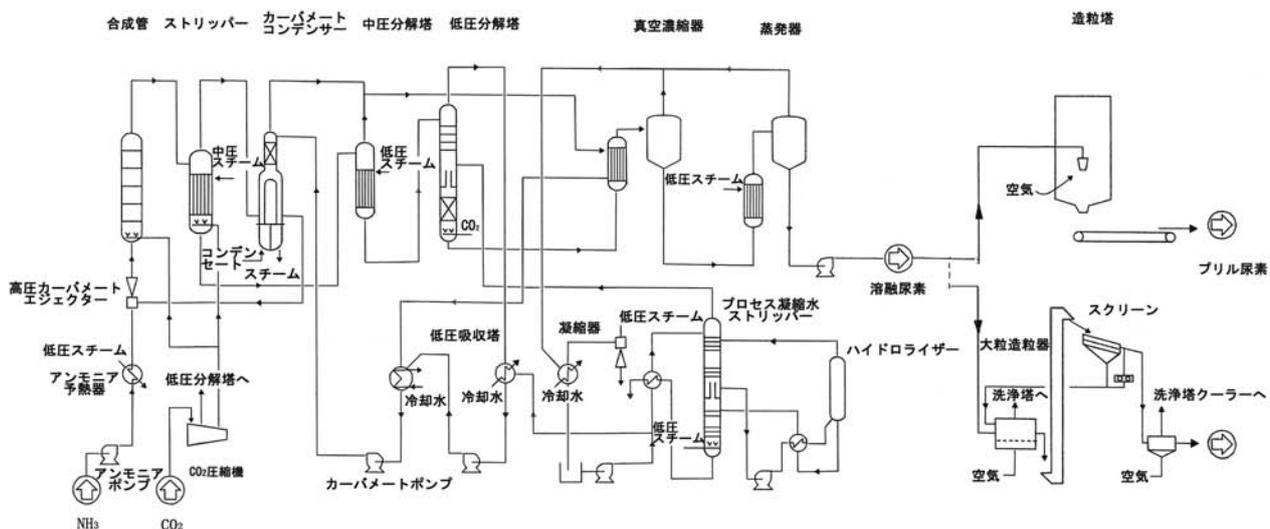


図3.8 工程図—ACES21の例<sup>14)</sup>

後に真空分離器で完全に分離された約70%濃度の尿素水溶液は濃縮工程へ送られる。

### 3) 濃縮工程

濃縮工程で尿素水溶液中の水分は加熱により蒸発され除かれて溶融尿素が得られる。まず尿素水溶液は予熱され0.3気圧の真空濃縮器へ送られ水分を放散して自身濃縮される。更に液は予熱され0.03気圧と高真空の最終濃縮器に送られ水分をほぼ完全に放散し尿素液になる。第一段の加熱は、精製工程で分離されたアンモニア、CO<sub>2</sub>の凝縮熱および合成ループ工程で回収された低圧スチームにより行われる。

### 4) 造粒工程

尿素液は造粒塔頂より特殊な回転式スプレーノズルから噴出され、落下するに従い造粒塔下部から導入された空気と接触して冷却固化する。ノズルは製品尿素的の粒径分布がシャープになるように一定量の液滴が得られるように工夫されている。尿素粒子は造粒塔下部から抜き出されて流動層冷却器 (Fluidizing Cooler) で常温近くまで冷却され、製品として抜き出される。造粒塔下部から吹き込まれた冷却用空気は塔頂より排出されるが、塔頂部の充填層を通り水洗されダストが除去されて、清浄な排気として大気放出される。

大粒尿素を製造する場合は6) 項に後述する大粒造粒装置へ送られる。

### 5) プロセスコンデンセート処理工程

尿素を少量含有するコンデンセートは予熱されて、プロセスコンデンセートストリッパー頂部へ送られ、先ず含有アンモニアが放散される。更に予熱されて加水分解器 (ハイドロライザー) に送られ、尿素は約210℃で加水分解されアンモニアとCO<sub>2</sub>となる。コンデンセートは再度ストリッパーに戻されスチーム加熱によりアンモニア、CO<sub>2</sub>を放散する。処理水は尿素、アンモニアとも、5ppm以下に落とされ高圧ボイラー水として再利用する。

### 6) 大粒造粒装置

大粒尿素を製造する場合、溶融尿素はまず造粒器へ送られる。溶融尿素は加熱空気中で流動する尿素粒で構成する流動層中に特殊スプレーで噴出され、流動粒子に付着し大粒径尿素に成長する。成長する尿素粒子は徐々に移動し出口から出てバケットエレベーターでスクリーンに送られる。粒径分布を持った大粒尿素はふるい分けされ所定の粒径の尿素は冷却され製品となる。小粒径尿素は製品サイズまで成長させるため循環され、オーバーサイズ粒子は粉碎機 (クラッシャー) で砕かれ同様に造粒器へ大粒尿素成長の核 (シード) として送られる。造粒器からの空気はダスト洗浄塔で

排気中の尿素およびアンモニアを環境上許容される30~50mg/Nm<sup>3</sup>まで水洗浄して排出する。

## (3) 新世代プロセスについて

スタミカーボン、TEC、スナム各社は共に尿素技術開発の長い歴史を有し多くの実績を重ねてきており、新プロセスでもそれぞれ多くの尿素製造企業に認められ新たな実績を積み重ねている。それぞれは各社独特の最適設計思想ののっとり、それぞれ特徴のあるプロセスを構築している。しかしその優劣は建設立地等の諸条件によって決まるところもあって、一元的に決まるところとならず並存する形となっているのが実情である。

### 1) 各技術の特徴

#### ①TEC法—ACESおよびACES21プロセス

ACESプロセスは従来のCO<sub>2</sub>ストリッピング法の特長と、溶液循環法の長所、即ち比較的高NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>比採用による高合成率と高効率ストリッピングの両方を狙って、エネルギー原単位を大幅に改善したプロセスである。

ACESの合成ループ (合成と高圧分解、回収を合わせた部分を合成ループと呼ぶ) の循環は、重力流れによるので、合成機器は立体配置となる。

さらに、日産3,000トン超級の大型化に対応するためACES21を開発した。この合成ループでは循環を重力によらず、アンモニアポンプの動力を活用したエジェクターによる強制循環方式を採用した。その結果合成機器は地上置きとすることが出来ることから、フラットな配置となりコスト、メンテナンス上のメリットが大きい。省エネルギーをさらに進め、プラントコストの削減とあわせ競争力を高めている。図3.9にブロックダイアグラムとインドネシアで建設されたACES21プラントの写真を示す。

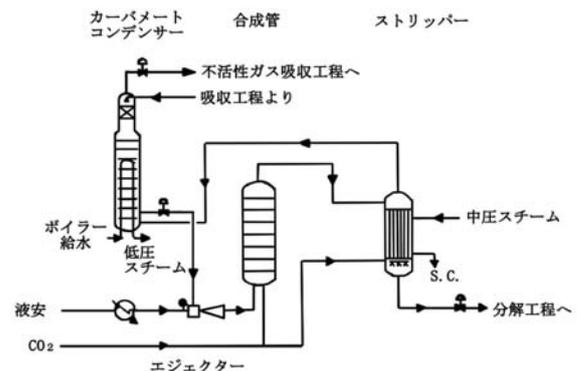


図3.9 ACES21法—合成ループ<sup>15)</sup>

#### ②スタミカーボン法—尿素2000プラス (UREA2000Plus) プロセス

CO<sub>2</sub>を媒体としたストリッピング法を最初に開発したのはスタミカーボンであり、その設計思想は合成率を多少犠牲にしても合成圧力が低い条件となるよう



1,725 MTPD ACES21® UREA PLANT, PT PUPUK KUJANG, INDONESIA

図3.10 ACES21尿素プラント<sup>16)</sup>

NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>比は低く押さえ、ストリッピング効率の向上を優先することである。ストリッパーからの分離ガスは、プールコンデンサーと称する吸収器に送り、吸収・凝縮を行うだけでなく、尿素を一部合成している。更に最近ではプールリアクターと称して合成管と一体化し、簡略化、コストダウンをはかっている。合成ループの循環は、重力流れであるので、合成機器は立体配置となる。なお、スタミカーボンも最近になってエジェクターを使用し始めているようである。

③スナムプロゲッティ法-NH<sub>3</sub>ストリッピングプロセス

CO<sub>2</sub>の代わりに原料アンモニアをストリッピング媒体として、主として加熱によりストリッピングを行う。最近ではアンモニアを使わず加熱のみのシステムも提案されており、セルフストリッピングとも呼ばれる。合成管へのアンモニア過剰率は比較的高い。合成ループの循環は、当初からエジェクターによる強制循環で、

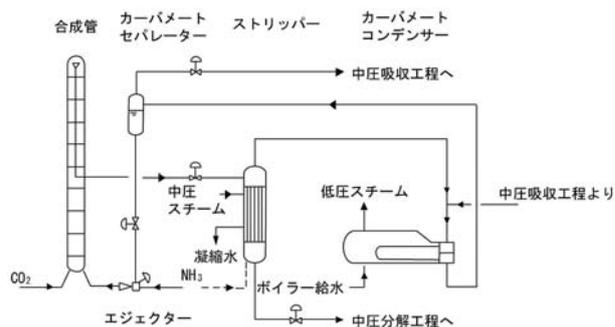


図3.12 スナムプロゲッティ法-合成ループ<sup>18)</sup>

合成機器は地上置きとすることが出来る。

2) 各技術の性能

現在主に採用されている主要3プロセスの性能比較を各社から公表されているデータをもとに検討した。各社からの公表データは、当然ながら同一条件下のものではなく微妙に異なっているため、ある程度の誤差を許容しながら、表3.4にまとめた。

性能比較という面で一般的に重要な項目である原料原単位は、尿素プロセスにおいては既に理論量となっており優位差は生じない。従い最も重要なファクターは電力及びスチーム所要量、即ちユーティリティー用のエネルギー所要量である。大型プラントでは圧縮機、大型ポンプの大部分がスチームタービン駆動になるため、スチーム所要量がキーとなる。

スチーム量については高压スチームを消費する一方、最新のプロセスでは低压スチームを発生するのが一般的ゆえ、特に低压スチームを外部に出す場合には受け入れ側と発生側の圧力の異なるスチーム価値も評価のポイントとなる。

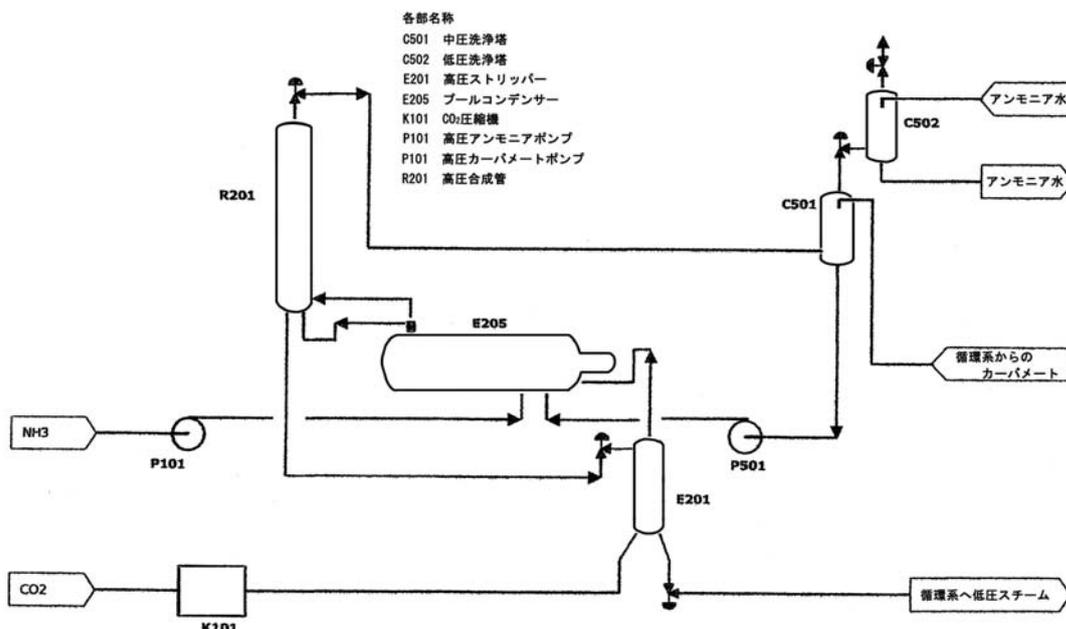


図3.11 尿素2000プラス法-合成ループ<sup>17)</sup>

表3.4 主要尿素プロセスの性能比較<sup>19)</sup>

プロセス	Stamicarbon *4)	Toyo Engineering *1)	Snamprogetti *3)
消費量			
NH <sub>3</sub> (100%) [ton/ton]	564	563	563
CO <sub>2</sub> (100%) [ton/ton]	730	731	731
＜ スチームタービン駆動ケース ＞	110気圧スチームケース*2)	110気圧スチームケース	110気圧スチームケース
高圧スチーム受入れ [ton/ton]	0.86	0.69	0.84
低圧スチーム発生 [ton/ton]	none	none	none
冷却水 (ΔT = 10°C) [ton/ton]	88	75	95
電力 [kWh/ton]	58	45	75
＜ モーター駆動ケース ＞	スチーム発生ケース	スチーム発生ケース	スチーム発生ケース
高圧スチーム 受入れ (22 - 23 気圧) [ton/ton]	0.895 <sup>4)</sup>	0.67	0.62
低圧スチーム発生 (3.5 - 5 気圧) [ton/ton]	0.275 <sup>4)</sup>	0.24	0.15
冷却水 (ΔT = 10°C) [ton/ton]	66 <sup>4)</sup>	52	85
電力 [kWh/ton]	n. a.	129	160
主な操作条件			
合成管CO <sub>2</sub> 転化率 [%]	58	63 - 64	62 - 64
合成管 NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> モル比	3.0	3.7	3.2 - 3.4
合成管温度 [°C]	183	182 - 184	188
合成管圧力 [気圧]	140	152	150

記: 上記数字は大粒造粒ケース、CO<sub>2</sub>の圧縮動力を含む

- \*1) 東洋エンジニアリング社カタログ (2006)
- \*2) ウーデ社カタログスタミカーボン法販売 (2004)
- \*3) スナムプログテティー社カタログ(2003)
- \*4) スタミカーボン社ホームページ

設備費については同条件で公表されたものがないので比較はなかなか難しい。定性的にはエジェクター採用による地上置きレイアウト、合成管・コンデンサー一体化などはコストダウンの可能性を有する魅力的提案である。

以上のように一概に優劣の判断は難しい中エネルギー所要量についてあえてコメントすれば、スナムプログテティーのアンモニアストリッピング自体は自身採用を見送るケースがあるなどCO<sub>2</sub>ストリッピングの効果に比べその効果が薄いようにも見える。スタミカーボンとTECは合成条件のコンセプトに差があり表の数字では差が見られるものの、エネルギー所要量優劣の判断を本調査だけで判断するのは拙速である。なお表の大粒造粒ケースでは流動層式採用のスタミカーボン、スナムプログテティーは、噴流・流動層式に比べ電力消費は多くなる傾向が見える

### 3) 各技術の実績

公表データによるとスタミカーボンが200プラントと最も多いが、TECも100プラント以上、スナムも80プラント以上と3社とも豊富な実績を有していると言える。

第三代新プロセスの実績も3社とも3,000トン超大型プラントの実績を含め、各々10プラント以上建設の実績をあげており、優劣つけがたい状況である。

## 3-2-3 尿素を支える要素技術と重要機器

### (1) 尿素プロセスの留意点

尿素プロセスは、製造技術開発の当初から高圧条件、厳しい腐食性、固結性等の困難な課題と対峙してきた。これらの難題解決のために特に配慮された点を以下に示す。

#### 1) 高圧条件の克服

尿素の合成は、先に述べたとおり腐食性のある流体を150-200気圧の高圧で行うための特別な配慮が必要である。合成管は、耐圧部を多層炭素鋼製とし、合成液と接触する内壁は耐食性に優れた高級材のライニング張り、デボ盛りまたはクラッド鋼となる。万一このライニングに洩れが生じ母材の炭素鋼に達した場合、厳しい腐食で短時間に穴があいてしまい致命的な破壊に至る事になるので、洩れないような制作上の工夫は勿論であるが、内壁が洩れた場合の早期検知が重要になる。そのため、炭素鋼の母材に穴を開け、洩れの検知孔を設置する対策を講じている。フランジは、ガスケットが外に飛び出さないように、高圧用の特別な形状を採用し固定されている。バルブは、金属ブロックからのくりぬきのアングル弁となり、その重量もかなり重くなりサポートをとる必要がある。原料の供給のためCO<sub>2</sub>圧縮機、NH<sub>3</sub>ポンプ、回収液ポンプも、高差圧となる。かつては、往復動式しか採用できなかったが、現在では、プラントの大型化、軸シール機構等の技術進歩により遠心式の採用が可能となった。これにより高圧系の信頼性が増し、メンテナンスコストの削

減が可能になっている。

## 2) 腐食性流体の取り扱い

合成管のライニング材料としては古くは銀 (Ag)、鉛 (Pb) などが用いられたが、近年は殆どステンレス鋼等の特殊材が使用され、また、空気を原料CO<sub>2</sub>とともに吹き込み、合成液が接触するステンレス金属表面に酸化被膜を形成させ、不動態皮膜による腐食緩和を図っている。技術開発の歴史を含めその詳細は (4) 項で述べる。

## 3) 固結性流体の取り扱い

尿素およびカーバメートは、固結性が高く、固結によるバルブの動作不良、配管閉塞などの問題を招きやすい。従いバルブの取り付け方、配管のルーティング等設計上特別な配慮が必要である。また、特に固結して詰まりやすい配管には、その温度レベルに応じて、温水ジャケットや蒸気ジャケットが施されている。また各配管、機器のための各圧力に応じた水洗浄システムが取り付けられている。

## 4) 固体粒子の取り扱い

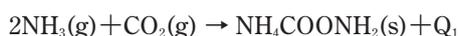
尿素製品は固体粒子の形で得られるため、尿素粒子の安息角、見かけ比重等の固体特有の物性を把握した上で、シュート傾斜、コンベヤーの速度、幅、傾斜角度、製品倉庫の設備仕様が決定される。尿素粒子の移動には、重力輸送、空気輸送を使用するが、重力輸送の場合では、三次元的な視点で、シュートのスロープ角度を適切に設定する事が重要である。

大粒尿素製造プロセスでは、流動層・噴流層、ふるい分け・破碎装置、供給制御装置が使用されており、流体を扱う通常の化学プロセスとは、異なる独特の配慮が必要となる。

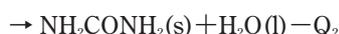
また、固体粒子の取り扱いにより、ダストが発生するので、そのための対応も行われる。

## (2) 省エネルギー化、大型化とスチームシステムの採用

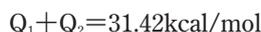
非循環法から完全循環法への進展につれて、副生硫酸が減少し最終的にアンモニアの尿素への転換率ほぼ100パーセントが実現した。次の主な技術改良のターゲットは、エネルギー消費量の低減であった。アンモニア、CO<sub>2</sub>の尿素合成反応は、総合的には発熱反応であり、理論的に考えればエネルギーは所要ゼロもしくはマイナスである。<sup>20)</sup>



(発熱37.64kcal/mol)



(吸熱6.22kcal/mol)



(発熱0.52×10<sup>6</sup>kcal/t-尿素)

しかし現実の設備ではアンモニアが液体で供給されること、昇温、昇圧、分離等の操作にエネルギーが必要となるため、エネルギーは消費側となってしまふ。消費側を抑えると同時に、より合理的な熱回収システムの採用により、トータル消費エネルギーを下げる努力が続けられてきた。TEC法 (旧東洋高压法) の完全循環法開発当初よりのエネルギー消費低減の経過を図3.13に示す。

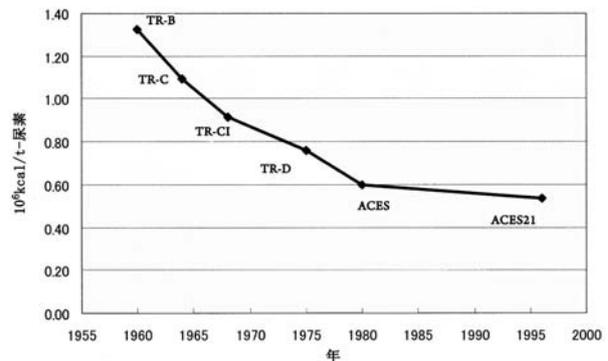


図3.13 省エネルギー化進展の歴史<sup>21)</sup>

- 1960年 (昭35) TR-B法では1.4×10<sup>6</sup>kcal/t-尿素
- 1965年 (昭40) TR-C法では溶液循環方式採用により1.0×10<sup>6</sup>kcal/t-尿素
- 1980年 (昭55) ACES法では高压分離回収法採用により0.6×10<sup>6</sup>kcal/t-尿素

この間プラントは大型化が進展、その過程でCO<sub>2</sub>圧縮機、アンモニア・回収液ポンプの遠心化成功によって電気駆動からスチームタービン駆動への転換が可能となり、エネルギー消費減少のみならずコストダウン、運転信頼性向上、メンテナンス簡素化が総合的に実現した。

## (3) 安全、環境対策技術

危険な高压流体を扱うための一般的各種安全対策に加えて、CO<sub>2</sub>に同伴して系内に導入される微量水素の爆発対策が重要である。アンモニアプラントのCO<sub>2</sub>除去工程において吸収液に極微量の水素が物理溶解するため、尿素プラントに送られてくるCO<sub>2</sub>は水素を含んでいる。この水素は分解、回収系で濃縮され、防食用酸素と爆鳴気をつくり爆発を起こすことがあった。運転条件の選定により爆鳴気生成の回避は可能であるが、現実には運転ミスも配慮して、最近では触媒を使って除去することが一般的になっている。

電力供給異常停止等のプラント緊急停止に対し回転機安全停止対策など必要なシステムが設置される。また停止時間の経過に従い腐食防止用金属不動態膜が破壊されるための対策、固結対策等もなされている。

造粒塔 (器) より排出される空気は微粒尿素ダスト、

微量アンモニアを含んでいるため特殊な低差圧、高捕集率の水洗浄システムが設置される。尿素ダスト、アンモニアの量は各30-50mg/Nm<sup>3</sup>以下となる。

尿素合成で副生した水は濃縮工程で分離される。系外へ排出または再利用する前に含有する微量の尿素、アンモニアを除去、回収する。

#### (4) 耐食材料の開発

尿素製造はその工業化の始めから厳しい腐食との戦

いであり、耐食材料の開発は尿素製造技術開発で最も重要なテーマであった。

尿素プラントにおける腐食は合成中間生成物のカーバメートの厳しい腐食性によるところが大きい。表3.5に示すように腐食はエロージョン・コロージョンを除くと活性腐食と粒界腐食という全く別の腐食機構からなる。

表3.5 尿素合成液中でのステンレス鋼の腐食機構<sup>22)</sup>

腐食機構	特徴	概念図
活性腐食	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶存酸素の欠乏、高温</li> <li>不働態被膜形成なし</li> <li>速い腐食速度*</li> </ul>	
粒界腐食	<ul style="list-style-type: none"> <li>十分な溶存酸素、高温</li> <li>腐食電位は不働態～過不働態</li> <li>腐食速度は比較的遅い</li> </ul>	

\*316Lを195°Cの尿素合成液中で活性腐食させた場合、腐食速度は60mm/yrに達することがある。

活性腐食状況下では不働態皮膜が形成されず腐食速度は著しく速くなる。高級材の316Lステンレス鋼でも活性腐食させた場合腐食速度は60mm/年にも達することがある。このため材料の不働態化性能に応じて適当量の酸素（空気）を注入する。一方粒界腐食は十分な防食酸素存在下でも発生するものの、一般に腐食速度は遅く、適切に選択された材料で腐食代を設けることで対応が可能となる。

尿素プラントでは高温、高圧の腐食性流体に長時間曝されることになるので様々な金属材料特性を高い次元でバランスさせることが求められる。より少ない酸素による不働態化性能、塩化物に対する応力腐食割れ耐性、耐エロージョン性、強度、良好な溶接性、コスト等である（図3.15）。これまで使用された代表的耐食材料を図3.14に示す。

	材料種類	成分系	特徴
チタン	純チタン	Ti	種々の腐食環境における耐食性に優れており、尿素プラントにおいては循環法の合成管を中心に古くから使われている。
316L-UG	オーステナイト系ステンレス鋼	17Cr-13Ni-2Mo	尿素プラント用に316Lを改良して作られた材料であり、合成管を中心に使われている。
25Cr-22Ni-2Mo鋼 (UNS S31050)	オーステナイト系ステンレス鋼	25Cr-22Ni-2Mo	スタミカーボン社、スナムプロゲッティ社のプラントを中心に多くの実績がある。
DP12	二相系ステンレス鋼	25Cr-7Ni-2.7Mo -0.3Cu	尿素プラント用に海水材料であるDP3を改良して開発した材料であり、20年以上の実績がある。

図3.14 尿素プラントで用いられる代表的耐食金属材料<sup>23)</sup>

日本は材料開発面で工業化初期段階から以下に示すように重要な役割を果たしてきた。

### 1) チタン材料の開発

尿素へのチタン材料活用は肥料として尿素需要が増大し、完全循環法プラント建設が進捗する時期にあわせて実現した。

東洋高圧は大型化が困難で定期的補修が必要な鉛ホモゲンライニングの合成管から脱却すべく1950年代、北海道工業所での試験用尿素合成管での各種実験を含め検討を進めた結果、チタン材の耐食優秀性に着目した。当時神戸製鋼所は同じくチタンに注目し社内に使用促進の委員会を設け、また大学と協力して積極的に活動を開始していた。このような状況下東洋高圧は神戸製鋼所を研究パートナーに選び共同開発を進め、世界に先駆けてチタンライニング合成管を実現した。この合成管は1960年代から多くの尿素プラントで採用されることになる。

### 2) 2相合金材料の開発

オーステナイト系ステンレス鋼は早い時期から研究が進み防食酸素の添加を前提に使用されてきた。316Lステンレス鋼を尿素用に微調整した316L-UG (Urea Grade) ステンレス鋼が優れた溶接性、耐エロージョン性に加えて比較的lowコストゆえ広く使われ、またより厳しい腐食条件下では高級材UNS S31050が適用された。

2相合金鋼は低ニッケルでフェライト相が混在するステンレス鋼で、塩化物応力腐食割れ耐性が認められて海水用用途に使用されていた。東洋高圧プロセスを引き継いだTECは住友金属工業とUNS S31050に対抗し、より優れた材料を確立すべく共同開発を開始し尿素用に適用することに成功した。2相ステンレス鋼の優位性はニッケル含有量が少ない状況下でも、少量の防食酸素で不働態化することに加え強度が高く、応力割れに

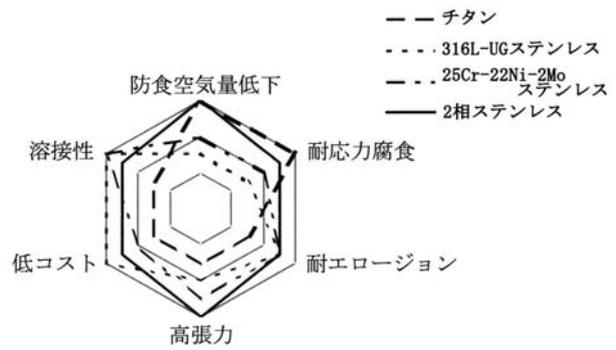


図3.15 各種耐食材料と材料特性<sup>24)</sup>

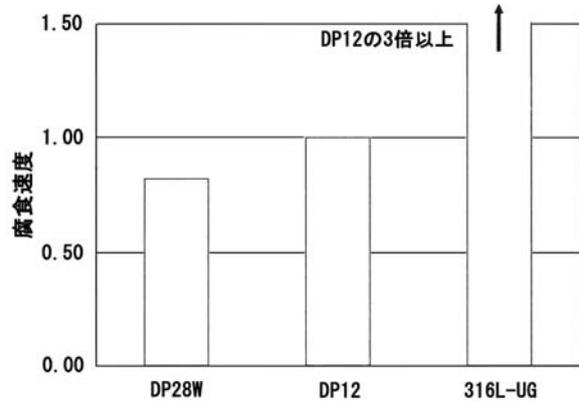


図3.16 2相合金DP12, DP28Wと耐食性<sup>25)</sup>

強い等尿素材料としての材料特性をバランスよく有していることにあった。住友金属工業は引き続き改良を進めより耐食性を高めるなどこの分野で世界をリードしている。図3.15に各種材料の特性を比較した。2相合金鋼の各項目のバランスの良さが見て取れる。また図3.16にこの2相合金鋼DP12、及びその改良材DP28Wの耐食性を316L-UGと比較し耐食優秀性を示した。

耐食材料開発は尿素プロセス全体の技術開発の進展に合わせる形で進んできた。プロセスの発展と耐食材料開発、実用化の相関をTEC法の例をあげて図3.17に示す。

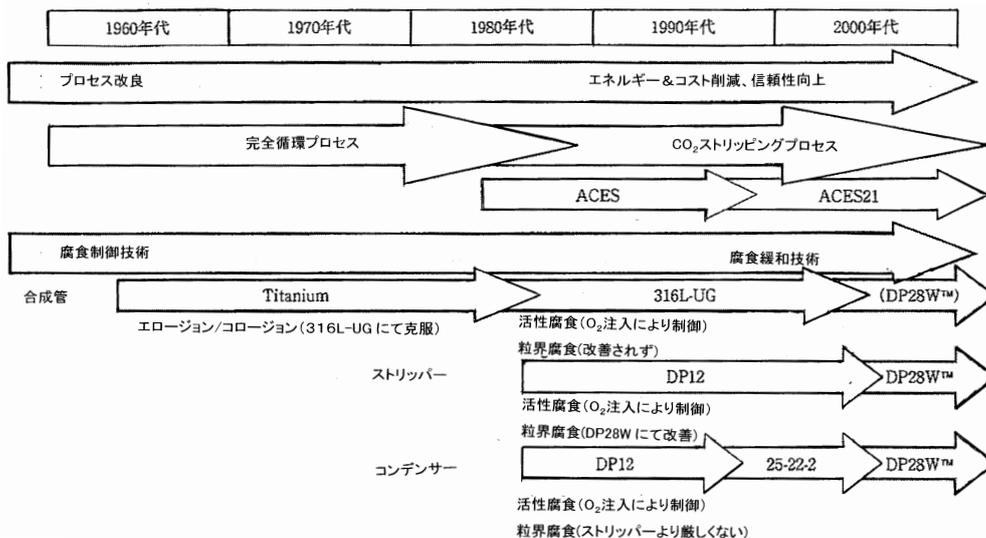


図3.17 尿素プロセスと材料の変遷<sup>26)</sup>

## (5) 重要機器の開発の歴史

尿素プロセスの成立、発展のために、設計上厳しい（クリティカルな）機器の機械的な観点からの解決が必須であった。前述の材料面に加えて機器の構造面でも解決が図られたが、以下主な項目について重要な役割を果たしてきた日本企業の貢献とあわせ述べる。

### 1) 尿素合成管、関連高压機器

スタミカーボンがステンスライニングと空気吹き込みの組み合わせを用いたのに対し上述したように東洋高压は神戸製鋼所と共同でチタンライニングの合成管の工業化検討を進めた<sup>27)</sup>。炭素鋼製の多層円筒とチタン製のライニング材との熱膨張差の構造面での解決、溶接技術確立等メカニカルな観点からの検討が進められ、実用化試験を経て、1963年（昭38）大牟田工業所に初の炭素鋼の多層円筒によるチタンライニング合成管が実用化された。

以降チタンライニングの合成管は東洋高压法の標準仕様として多くのプラントに、新世代プロセス採用前まで広く採用された。また神戸製鋼所はこれらの技術成果によりその後のチタン用途拡大に成功した。

一方新世代プロセスにおいては高压で合成管以上に腐食性の厳しいストリッパー、カーバメートコンデンサーに対して、防食酸素吹き込みを前提に住友金属工業が開発した2相合金が使われることになった。その結果酸素添加に伴い合成管もチタンから2相合金ステンレス鋼になっている。欧勢は従来高級材のUNS S31050を一般的に使用してきたが、最近では2相合金鋼に切り替える動きを示している。

### 2) CO<sub>2</sub>圧縮機<sup>28)</sup>

原料CO<sub>2</sub>を常圧から200~250気圧まで昇圧するCO<sub>2</sub>圧縮機は、長年往復動圧縮機が使われてきた。往復動圧縮機の圧縮効率是比较的高いものの、宿命的にシリンダーバルブの定期的交換等かなりのメンテナンスが必要で、予備機を設置するのが常識であった。プラント規模の大型化に伴いメンテナンスが楽で予備機不要かつ、スチームタービン駆動に適した遠心化（スチームタービンと同様に羽根車を回転させ遠心力で圧縮昇圧する）が技術的に射程内に入ってきた。国内での遠心化の流れは、1960年代アンモニア・尿素大型化が進む中で先ずアンモニアプラントの合成ガス圧縮機等が遠心化された。CO<sub>2</sub>圧縮機は分子量の大きい重いガスを比較的小量圧縮するため回転数が高い事、各段のCO<sub>2</sub>の物性に精度が求められる等技術的に難度が高かったため、その工業的実現は慎重に進められた。TEC法（旧東洋高压法）では、10気圧までの比較的容易な前段部分の遠心化（後段は往復動）から入り、次に30

気圧まで、最終的に250気圧までの全段遠心化を実現した。遠心圧縮機は世界各国の機械メーカーが手がけていたが、CO<sub>2</sub>圧縮機は国内では日立製作所<sup>29)</sup>及び三菱重工が積極的に取り組んだ。日立製作所はCO<sub>2</sub>圧縮機の遠心化に最も早く取り組んだイタリーメーカーピグノーネ（Pignone）と、また三菱重工業はアメリカドレッサー（Dresser）と技術提携した。当初提携先の技術に頼っていた両社はそれぞれ契約期間終了とともに独自の設計、製作技術を開発した。今ではCO<sub>2</sub>圧縮機の世界的メーカーとなり、多くの尿素プラントに採用されている。図3.18は日立製作所製のCO<sub>2</sub>圧縮機の写真と主仕様の例を示した。

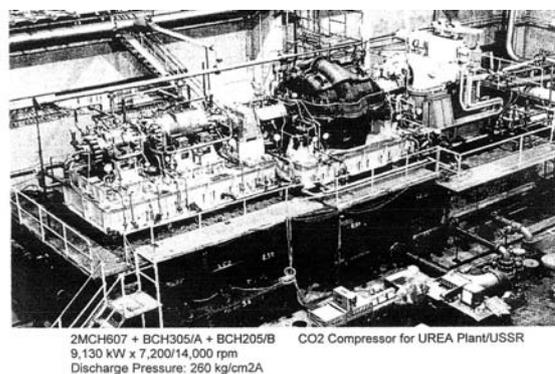


図3.18 遠心式CO<sub>2</sub>圧縮機と主仕様<sup>30)</sup>

最近これらの技術は尿素プラント用だけでなく、石油2次回収用CO<sub>2</sub>注入用の圧縮機にも展開、使用されるようになり用途が拡大している。

### 3) 遠心尿素液ポンプ

アンモニア液および尿素液の昇圧用ポンプも圧縮機と同様プランジャー（往復動式）から遠心式への転換努力がなされた。当初プランジャーポンプは250気圧の圧力でメンテナンスも手間がかかり、また大型になるにつれて台数もふえ、日本製鋼所、IHI、ドイツウラカ（Uracca）社が構造、材質などの改良研究を続けたが、遠心化の必要性は明白であった。

1966年（昭41）TECは、国内で遠心ポンプに豊富な経験を有する荏原製作所、IHI及び米サンダイン社（Sundyne）と共同開発を開始した。尿素液ポンプの克服すべき点は、腐食性への対策、固結性への対応等であった。材料的には2相合金R-4の採用によって、また軸封のメカニカルシールの構造開発によって実用化の目途が立ち、1972年（昭47）荏原製作所製のポンプが三井東圧大阪工業所の第一次大型化プラントに採用された。その後TECが建設する全ての大型尿素プラントに採用されてきたが、その優秀性が認められ、最近では他法プラントでの採用も現れている。図3.19に荏原製作所製のカーバメートポンプのスケッチと外形写真を示した。

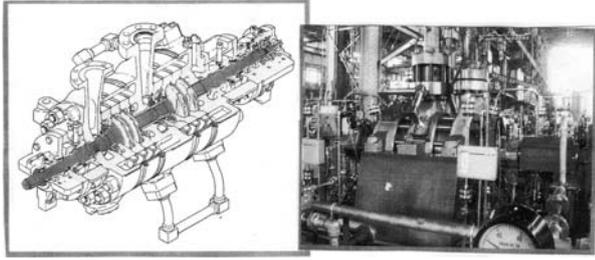


図3.19 カーバメートフィードポンプの設計図、外形写真<sup>31)</sup>

#### 4) 大粒造粒器

尿素工業化後大粒尿素的の需要が小さかった1980年ごろまでは小規模の大粒尿素生産であったため、ドラムや回転平板上に尿素液をスプレーする方式等で行われた。大粒尿素的の需要が増大し始めた1970年代後半、ノルスクヒドロが流動層方式で、TECが噴流層方式で相次いで大粒尿素造粒技術を開発、工業化に成功した。その後TECは電力消費が少ないなどの噴流層の利点に大型化に適した流動層を組み合わせたハイブリッド方式を採用、最近のドイツ、中国、ブラジル、イラン等各国のニーズに応え大型プラントを建設している。

技術的には流動層・噴流層の生成、尿素液のスプレー等適切な設計が求められる一方大型プラントでの運転性を高めるため装置内での付着対策も重要になる。また大量の空気を使うため大気への放出の前にダストを除去する高性能の洗浄システムが設置される。図3.20はTEC法造粒器の例である。

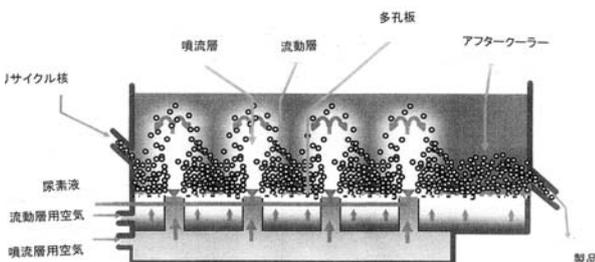


図3.20 造粒器の機能見取り図<sup>32)</sup>

### 3-2-4 技術開発とエンジニアリング企業

アンモニア、尿素技術は開発工業化当初から肥料メーカー自身が開発し、必要な機器等を外部から調達してプラントを建設した。しかし自国での建設が止まり、建設需要が発展途上国、石油・天然ガス産出国（主としてアジア、中近東地域）に移行するにつれ、肥料メーカーは技術移転、プラント建設を専門とするエンジニアリング会社を独立させていった。

一般的にエンジニアリング企業は、まずアメリカで石油プラントを対象に誕生し発展した。エンジニアリング企業<sup>33)、34)</sup>は化学工学をはじめ化学、機械、電気・

計装、土木・建築等の専門家を有し、技術開発、設計、調達、建設等いわゆる化学プラントのライフサイクルに関する広範囲な業務に精通し、効率的なプラント建設を行った。そのため次第にプラント建設の種類を広げていき世界各国に広まっていった。

尿素プラントの場合は固体の扱い、腐食性への留意等運転経験が重要な事項となることから、主としてこれらのノウハウを有する肥料製造企業が重要な役割を果たした。そのため肥料メーカーから生まれた傘下のエンジニアリング会社が、技術を譲り受けて最適化、技術改良を行いながらプラント建設ビジネスを推進することになり、最近ではエンジニアリング企業中心に新プロセスが開発されるようになった。

ヨーロッパではオランダ肥料大手DSMの子会社スタミカーボン及び、イタリア化学公社ENIのエンジニアリング部門を担当するスナムプログレッテイーがこのケースとなり、技術を譲り受け発展させることにより厳しいグローバル競争に生き残った。国内においては東洋高圧のエンジニアリング部門として独立したTECが技術移転とプラント建設を進めながら技術開発を進め新プロセスを確立した。現在はこれら3社がそれぞれ開発した新世代プロセスをベースとして、世界シェアを三分している。

なお日本における肥料プラントの輸出はTECに加え、上記技術保有先と提携して、千代田化工建設、日揮等の専門エンジニアリング会社と三重重工、川崎重工等の重工メーカーが技術導入ベースでビジネス展開し実績をあげている。

以上のように、尿素技術は開発当初の肥料メーカーの手を離れ、関連のエンジニアリング会社に引き継がれることにより更なる開発が進められた。

このようにエンジニアリング会社は尿素技術開発へ大きな貢献を果たしたが、アンモニア、エチレンをはじめ多くの基幹化学プロセス分野でも、世界中でエンジニアリング企業はその特長を生かして主体的に技術開発がなされていることは特記される。

## 3.3 アンモニア製造技術と発展の歴史

### 3-3-1 水素源拡大の歴史とアンモニア製造

1911年ハーバー、ボッシュが、空中窒素固定法によるアンモニアを世界に先駆けて工業化して以来、より経済的な水素源を求めて、大きな歴史の流れの中で多様化してきた。アンモニアの合成反応は共通であるがその原料となる水素源は、比較的簡単な電解から、不純分の処理が複雑な石炭系、重質石油系へ、そしてより処理の簡単な軽質石油分のナフサ、生産地立地の流

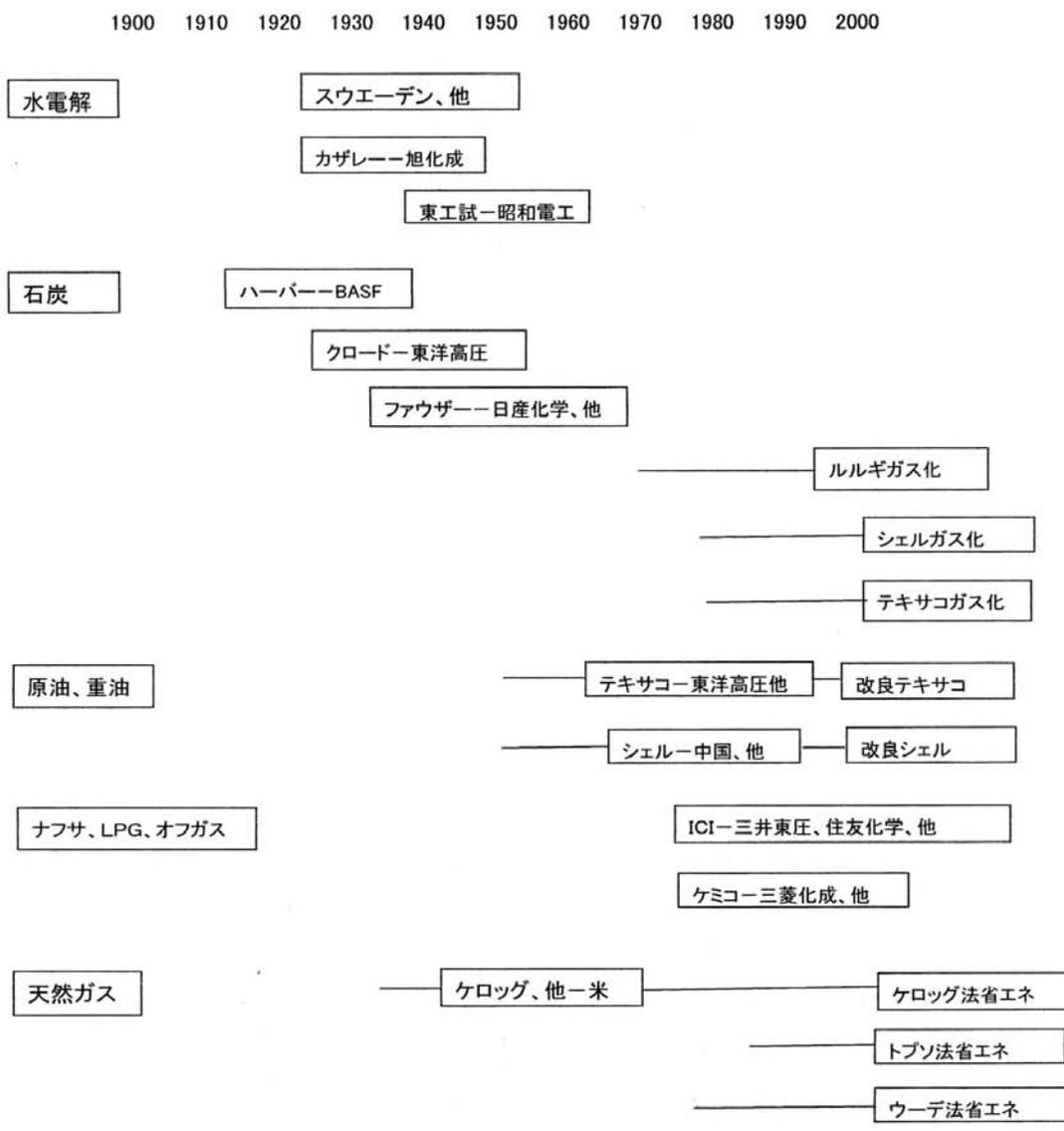


図3.21 水素源拡大の歴史

れから天然ガスへと大きく変遷してきた。

世界及び国内の水素源変遷の主な歴史を図3.21に示す。

電解は工業化初期には多くのプロジェクトで採用されたが、電気コストに大きく依存することからその経済性が問題になるケースが多かったため、次第にスウェーデン等特に電気の安価な地域に限られていった。それ以外はおもっぱら石炭が水素源として長期にわたり使用された。石炭からの水素ガス製造は、コークスからの水性ガス、石炭の乾留ガス（COG、コークオブングス）、石炭（直接）ガス化ガスと石炭種、立地条件等により複数の選択肢があった。当初は水性ガス、COG方式が多く採用されたが、やや遅れて開発された石炭ガス化技術が採用されるケースが増えていった。その背景には技術的には複雑であるが、経済性の面で有利であったことが挙げられる。

国内でも工業化一号の旭化成は電解、東洋高压は水

性ガス法によったが、日産化学がウィンクラーガス化（昭3）を、宇部興産がコッパースガス化（昭9）を採用してアンモニア製造を始めたのも同様の流れであった。特に宇部興産はここで培った経験を生かし、1980年代になって日産1,000トン規模の大型アンモニアプラントを新世代石炭ガス化技術のもと建設し、運転を続けている<sup>35)</sup>。テキサコ（現GEが所有）技術によるものの運転、保全技術等の総合的ノウハウを獲得し、石炭を含む重質炭化水素のガス化についてはもはや世界レベルにあると評価される。

石油系水素源は国内では1950年代に入って実現した。当時としては最新の技術、加圧部分酸化テキサコ法が開発され原油、重油等重質油原料によるプラントが各社で建設された。従来の重質原料ガス化に比べ高压操作が可能になったためエネルギー効率の向上が可能になった。

次の1960年代には英ICIの開発した画期的ナフサ水蒸気改質法を使った、一次/二次アンモニア・尿素大型化の時代に進む。水蒸気改質法によるガス化プロセスは1930年代天然ガスベースにアメリカで確立された。当時の改質触媒は炭素析出防止性能に限界があり、原料としては天然ガスのような軽い炭化水素しか対象とすることができなかった。ICIは触媒改良によりその限界を克服し、ナフサまで使用範囲を広げることによって国内でもナフサ、LPG等液状原料の使用が可能になったため大型化の流れの中、時機を得て多くのプラント建設につながった。

天然ガス原料のプラントも天然ガスが産出される千葉、新潟等ではプラントが建設されたものの、量的に限られた。これ以降プラント立地は、天然ガスが産出される東南アジア各国、中東各国に移っていき、かつて建設された国内のプラントは経済的に太刀打ちできず次々と廃棄されていった。

国内でのガス源の推移を図3.22に示すが、生き残るための新しい技術の採用による合理化、大型化への官

民併せての血のにじむような努力による原料推移の歴史をここに見る。

1990年時点の世界における水素源別の生産能力について表3.6に示す。この時点でも既に圧倒的シェアを確保した天然ガスベースのプラントは、その後も建設が進み現在では更にシェアを増やしている。

表3.6 世界アンモニア生産能力の原料別割合<sup>37)</sup>

原 料	割合 (%)
天 然 ガ ス	77
ナフサ, L P G, 製油所ガス	6
燃 料 油, 重 質 油	3
コークス, 石炭, COG	13.5
電 解, 副 生 水 素	0.5

出所) Max Appl <Modern Ammonia Technology>  
Nitrogen No. 195, January-February 1992, p. 2.

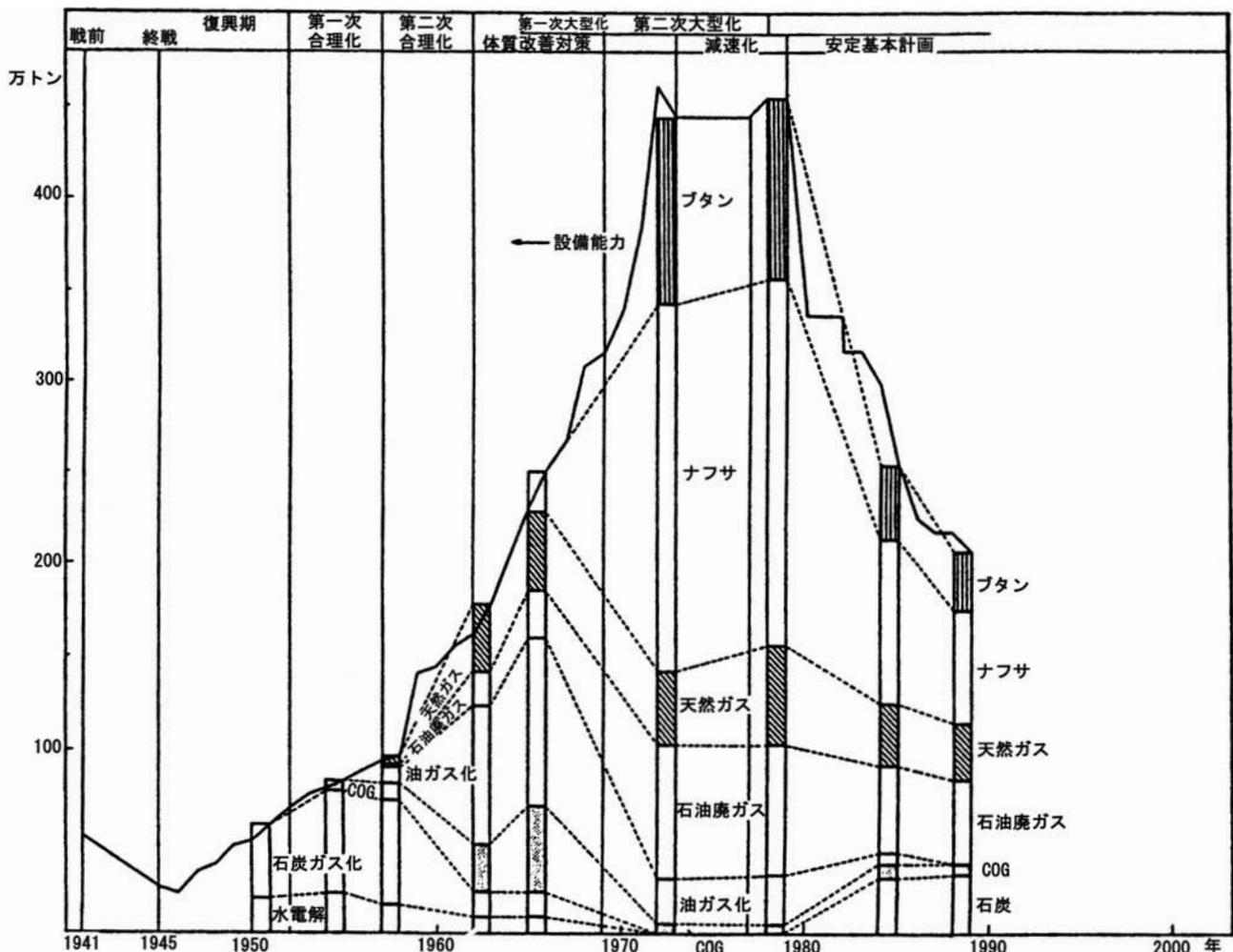


図3.22 アンモニアの設備能力とガス源別能力の推移<sup>36)</sup>

### 3-3-2 製造技術の内容と各社の特徴 (改質法、部分酸化法)

#### (1) アンモニアプロセスと原料

アンモニア製造は前項のとおり、電解、石炭系を経て石油系に、そして現在は安価な天然ガスに主体が移行してきており、以下の製造工程説明は主流となっている天然ガス原料の水蒸気改質法アンモニアプラントを対象とする。

しかし立地条件によっては現在も石炭系、石油系のアンモニアプラントも存在し、また将来天然ガス、石油資源の逼迫が起これば、特に石炭系が更なる技術改良を経て復活することも充分考えられることから部分酸化法アンモニアプラントについても比較する形で纏めた。

改質法アンモニアプロセスはこれまで日本を含め多くの企業が開発を進め工業化してきたが、厳しい技術

競争の中で現在では米 ケロッグ (現Kellogg Braun Root)、デンマーク トプソ (Halder Topsoe)、ドイツ ウーデ (Uhde) 等数社のエンジニアリング企業の技術に絞られてきている。

また先進的石油・石炭部分酸化プロセスは、アメリカのテキサコ、オランダのシェル、ドイツのルルギ等が先行している。

図3.23に原料の違いによるプロセス工程の違いをブロックで示す。重質油、石炭原料によるプロセスフローは、空気分離装置を必要とし析出カーボン、硫黄化合物処理等、水蒸気改質に比べ複雑になっていることがわかる。表3.7に両者の特徴を示すが、水蒸気改質法が原料に制限がある一方、部分酸化法は殆ど全ての炭化水素を扱えるという長所がある。

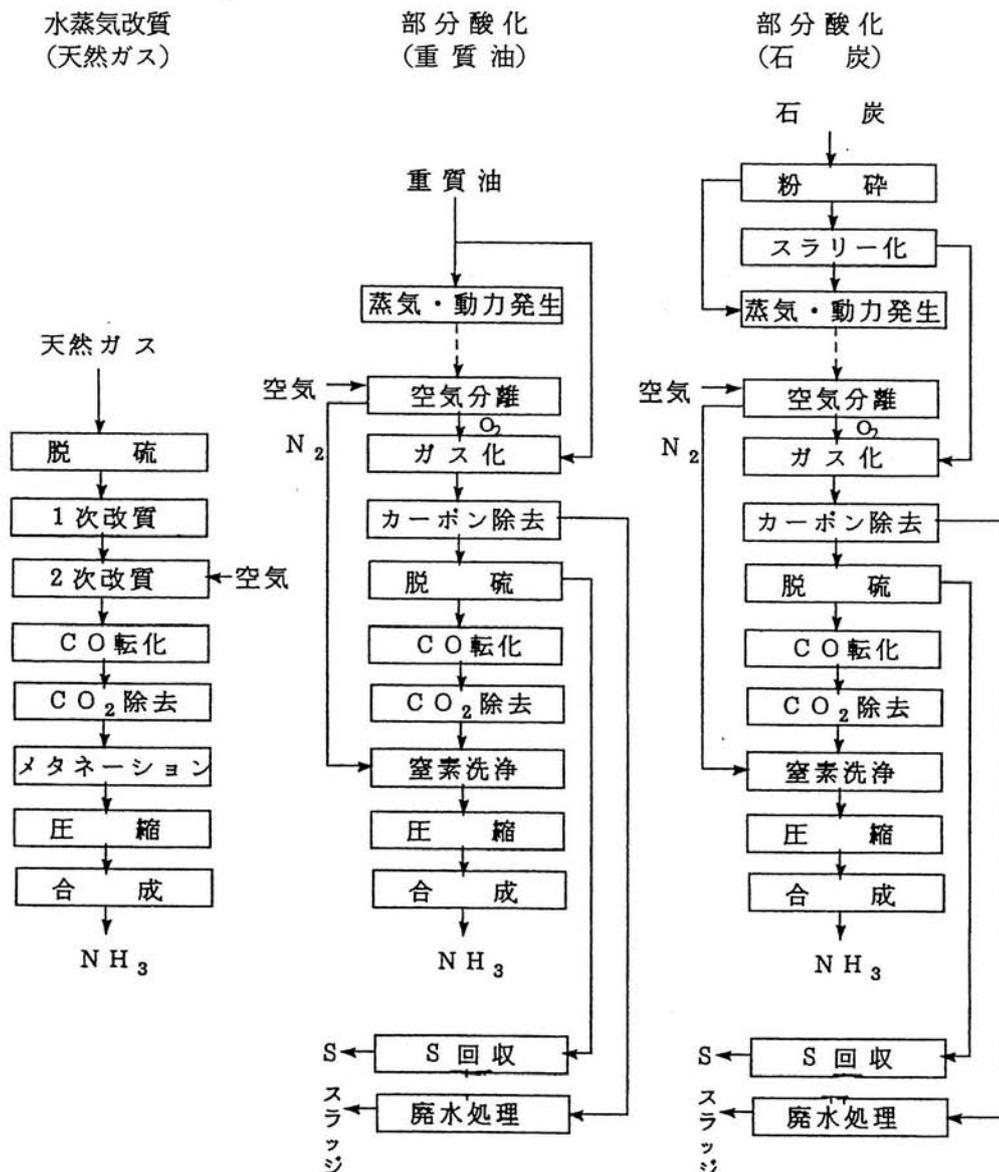


図3.23 原料別アンモニア製造プロセスのブロックダイアグラム<sup>38)</sup>

表3.7 水蒸気改質法と部分酸化法の特徴<sup>39)</sup>

	水蒸気改質法	部分酸化法
原料	天然ガス-ナフサ	天然ガス-減圧残油
ガス化剤	水蒸気	酸素 (空気)
触媒	使用する	使用しない
運転温度	700~900 °C	1000~1400 °C
運転圧力	1.5~4.0 MPa	5.0~9.0 MPa
長所	酸素を用いないので設備費および電力費が低減 製造コストが安い	酸素を用いるので設備費および電力費が高い 製造コストが高い
短所	原料の制限があり、ナフサより重い重質油には向かない	原料の制限なし

## (2) 改質法アンモニアプロセスの工程概要

改質法アンモニアプロセスは前述のように天然ガスベースで成立し、その後ナフサ原料にその適用が広がったが基本的なプロセスは変わらなかった。その中で時代の進展により構成する各要素技術の進歩、大型化に伴うスチームシステムの採用、等幅広い技術改良によってエネルギー消費量の低下、そしてアンモニア製造コストの大幅な低下を実現した。プロセスオーナーはそれぞれ特徴ある改良プロセスを提案しており相変わらず厳しい競争が続いている。各社のプロセスは、ガス精製工程に深冷分離を採用したCF ブラウン（その後ケログと合同）を除いて、基本的には類似のフローとなっている。最も実績が多く長年アンモニア技術をリードしてきたケログをベースに以下工程を説

明する。図3.24に工程図を、図3.25にプラントの全景（三井化学大阪工場日産1,000トンプラント）を示す。

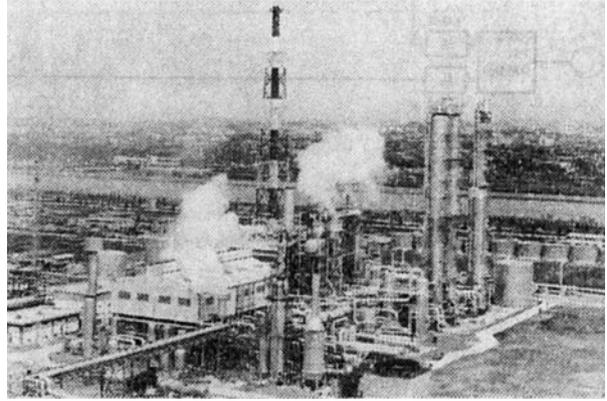


図3.25 アンモニアプラントの写真<sup>41)</sup>

### 1) 脱硫工程

天然ガスは約40気圧まで圧縮され、370~390°Cに加熱されて脱硫塔で脱硫される。含有する硫化水素(H<sub>2</sub>S)は改質用触媒、低温転化触媒等の触媒毒になるため、酸化亜鉛(ZnO)に吸着され0.1ppm以下の痕跡まで除去される。有機硫黄がある場合にはコバルト・モリブデン系触媒で添加された水素と反応させて、硫化水素に転換、同様酸化亜鉛で吸着除去される。

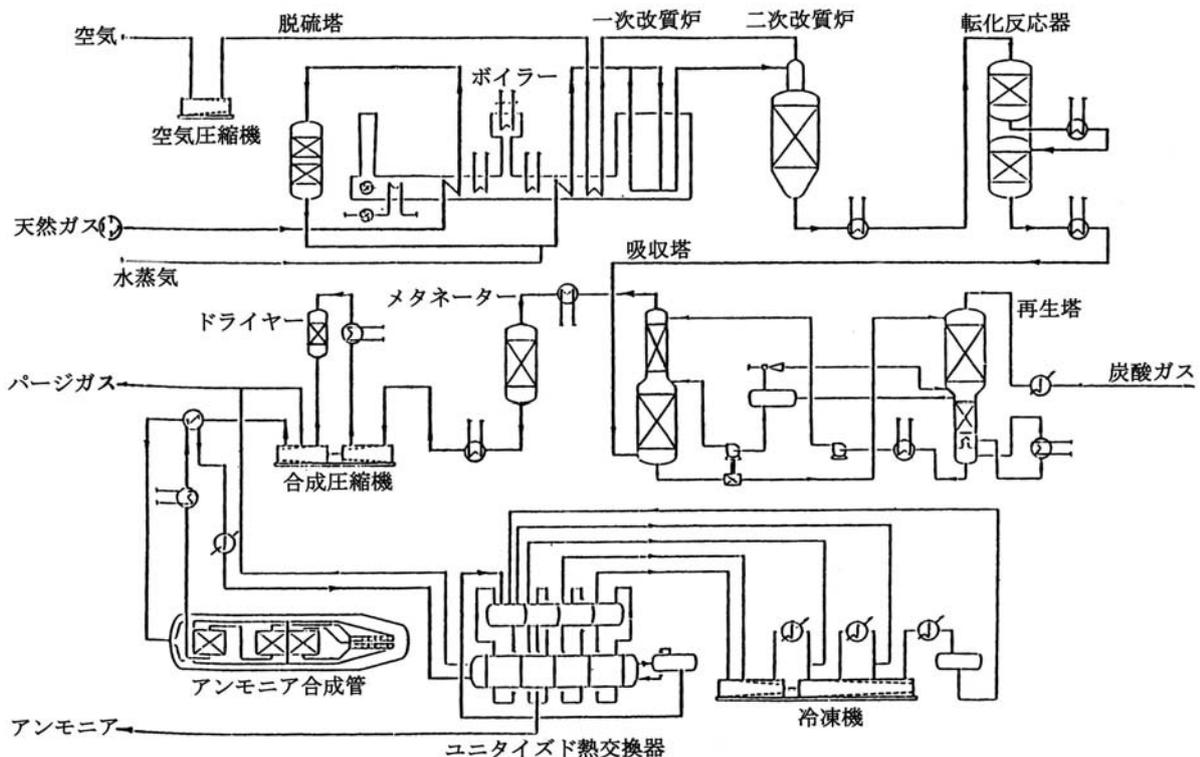
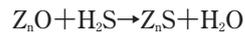
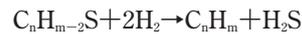
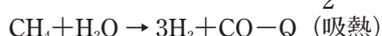
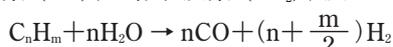


図3.24 アンモニア工程図—ケログ法の例<sup>40)</sup>

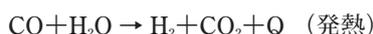
## 2) 改質工程

改質反応は2段階で行われる。脱硫された天然ガスは水蒸気を添加され、更に予熱されて一次改質炉に送られ、ニッケル系の改質触媒が充填されている多数の触媒管を流下するにしたがって分解される。この改質反応は出口で約800℃、35気圧で行われ原料天然ガスの成分、 $C_nH_m$ が分解される。

ここでの反応は複雑であるが、天然ガス中の炭化水素 $C_nH_m$ は熱分解を伴ない最終的には、主としてメタンの水蒸気改質（メタンリフォーミング）反応と、一酸化炭素（CO）の転化（水性）反応が起こり、水素、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、及びメタンが発生する。



メタン改質（リフォーミング）反応



CO転化反応

改質反応は強い吸熱反応でまた容積が増加する反応であるため、高温、低圧ほど、また水蒸気量（S/C比）が大きいくほど、平衡上メタンが分解する。一方転化反応は発熱反応ゆえ低温ほど転化が進むので高温下にあるこの段階ではCOを多く含む。スチーム量は平衡上からと触媒表面で単体炭素（カーボン）析出の防止の両面を配慮して決められ、通常S/C（スチーム／カーボン）比で3～3.5程度が選ばれる。

メタンの分解程度を判断するための平衡状況の一例を図3.26に示す。一次改質炉出口800℃とすると平衡メタン濃度は10%（乾ベース）となる。

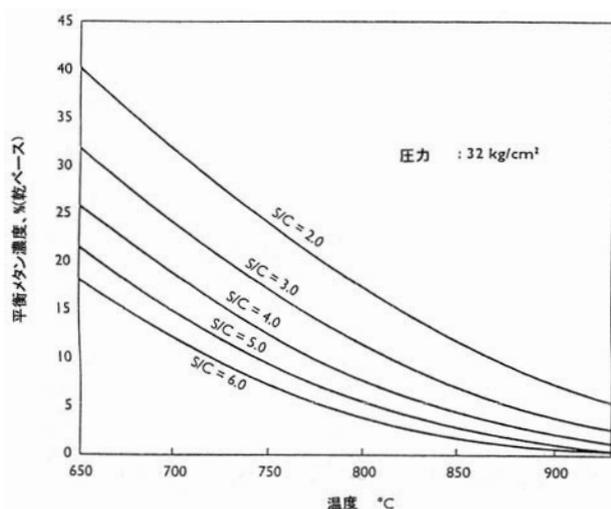


図3.26 S/C（スチームカーボン比）、温度と平衡メタン濃度<sup>42)</sup>

一次改質炉輻射部で触媒管を外部から加熱した燃焼ガスは対流部入り口で約1,000℃あり、この高温ガスの保有熱を回収するために、原料の予熱、プロセス空

気の予熱、スチームの発生等のため各種の熱交換コイルが設置されている。最終的には燃焼用空気予熱器をへて110～130℃まで有効に熱が回収され自身冷却され吸引ファンで大気に放出される。

一次改質炉を出た分解ガスは二次改質炉に送られアンモニア合成に必要な窒素量に相当する空気が加えられ、ニッケル系触媒層に入る。

二次改質炉ではメタンと水素が空気中の酸素で断熱状況下部分燃焼されるため出口で約1,000℃まで温度上昇し、上記のメタンリフォーミング反応によりメタンは約0.3%（乾ベース）まで低下する。出口の高温ガスは廃熱ボイラーでスチーム発生に有効に熱回収され次の工程に送られる。

## 3) CO転化工程

一酸化炭素は上記のCO転化反応で水素と炭酸ガスに転化されるがこの反応は2段階で進む。

まず熱に強い鉄系触媒の充填された高温転化反応器でCO 3～4%（乾ベース）まで低下する。

次に400℃のガスは再度廃熱ボイラー等で熱回収され、平衡上COを更に低下させるのに有利な200～210℃の低温で低温転化反応器に入りCOは0.3%（乾ベース）まで低下する。低温CO転化触媒は銅・亜鉛系で低温活性が高い一方、硫黄や塩素に弱い欠点があったが、上流工程で完全な脱硫が可能になったため充分使用できるようになった。低温転化工程出口のガスは、水蒸気を多く含み、この凝縮熱は次の脱炭酸ガス工程の吸収液の再生熱として使われる。

## 4) 脱炭酸工程

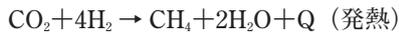
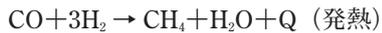
炭酸ガスは尿素原料として必要であるが、アンモニア合成には触媒毒となるためいったん全量分解ガスから除去分離される。これまでの工程で炭素分の殆どが炭酸ガスに転換され、分解ガスは吸収塔下部から入り吸収液により洗浄され、CO<sub>2</sub>は出口濃度0.1%以下まで選択的に吸収、除去される。CO<sub>2</sub>を含んだ吸収液は常圧近くまで減圧され再生塔に送られ、CO低温転化工程の出口ガスの熱で加熱されCO<sub>2</sub>を放散する。回収されたCO<sub>2</sub>の純度は98～99%以上の高純度であり、冷却されて尿素プラントに送られる。

この工程は従来から高性能吸収液を発見した企業が、脱炭酸プロセスを組み上げて技術移転している。アンモニア技術のオーナーはその技術を導入して自社のアンモニアプロセスを組み立てることになる。脱炭酸工程は多量のエネルギーを消費するのでその優劣はアンモニアプロセスで大きな意味を持っているため、高性能吸収液がこれまで次々と発見され、後段の3-3-3項で詳述する新プロセスが生み出されてきた。

### 5) メタネーション工程

一酸化炭素と炭酸ガスはCO転化・脱炭酸工程を経て大部分除去されるが、合成触媒の触媒毒となるため本工程で合計10ppm以下の痕跡まで除去される。

脱炭酸工程を出たガスは約310℃まで再度加熱されニッケル系触媒が充填されているメタネーターに入る。ここで水素と以下のメタネーション反応をおこしメタンに転換される。



この急激な発熱反応では、CO<sub>2</sub>1%の反応で70℃温度上昇するため脱炭酸工程の不調による緊急なCO<sub>2</sub>増加は異常な暴走反応を生み非常に危険である。この事態に備え、十分な安全対策が施されている。出口ガスはボイラー給水予熱等に熱回収され、ガスは更に常温まで冷却されアンモニア合成ガスとなる。

### 6) 合成ガス圧縮・アンモニア合成工程

合成ガスは水素、窒素比3に調整されている。約30気圧の合成ガスは所定の合成圧力まで遠心式合成ガス圧縮機で昇圧される。この圧縮機は2ケーシングで構成され、合成循環ガスを圧縮する循環機もかねており、高温、高压スチームで駆動される。プラントの中で最も駆動動力の大きいタービンであるため、プラント全体で構成されるスチームシステムではいわゆるトップタービンの位置を占める。合成触媒毒となる酸素化合物の微量の水と極微量の炭酸ガス・一酸化炭素は、圧縮機中段に設置された合成ゼオライトを充填したドライヤーで吸着され完全に除去される。

アンモニア合成は鉄系触媒上で高温、高压で行われる。図3.27に示すように反応平衡上は高压ほど有利であるが圧縮動力が増加し、また圧縮機の製作上の制約も出てくる。このため近來100-300気圧が採用されているがプラントの規模、省エネルギー程度等総合的に最適値が決定される。温度は低いほど平衡上は良いが、触媒活性上から自ずと最適値がある。

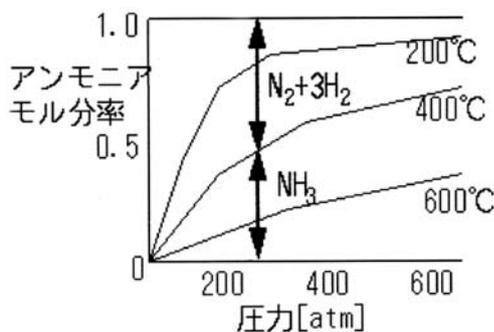


図3.27 アンモニア合成平衡<sup>43)</sup>

合成メークアップガス（合成新ガス）と循環ガスは混合され、予熱されて、アンモニア合成管に入る。ガスは炭素鋼製の耐圧筒を冷却保護するため、耐圧筒と内筒（カートリッジ）の隙間を通過して、内部熱交換器で更に昇温され2層からなる触媒層に入りそこでアンモニアが合成される。450-490℃の出口ガスは内部熱交換器で熱を与え自身冷却され合成管から出る。合成管の歴史はまさにアンモニア技術の歴史と重なっており多くの優れた合成管が実現してきた。3-3-3項で詳論する。

合成管出口ガスはその熱を高压スチーム発生用に使われ、続いてユニタイズド熱交換器と称する一体型熱交換器で約-20℃まで冷凍され、そこでアンモニアが液化分離される。この熱交換器はチューブが二重管構造になっており、4基分の熱交換機能を1基で行う構造になっているため、高压配管が省略され差圧も減る結果、省エネ、省コストに資するケロログの優れた改良技術である。

アンモニアを分離されたガスは熱交換により暖められて合成圧縮機で差圧分だけ再圧縮され合成管に循環される。

メタン、アルゴンの不活性（イナート）ガスは合成新ガス中に約1%含まれており、系内で蓄積されるため、循環ガスの一部をパージガスとして抜き出し、水素を深冷装置または特殊膜で有効に分離回収した後、残ガスは改質炉燃料の一部として使われる。

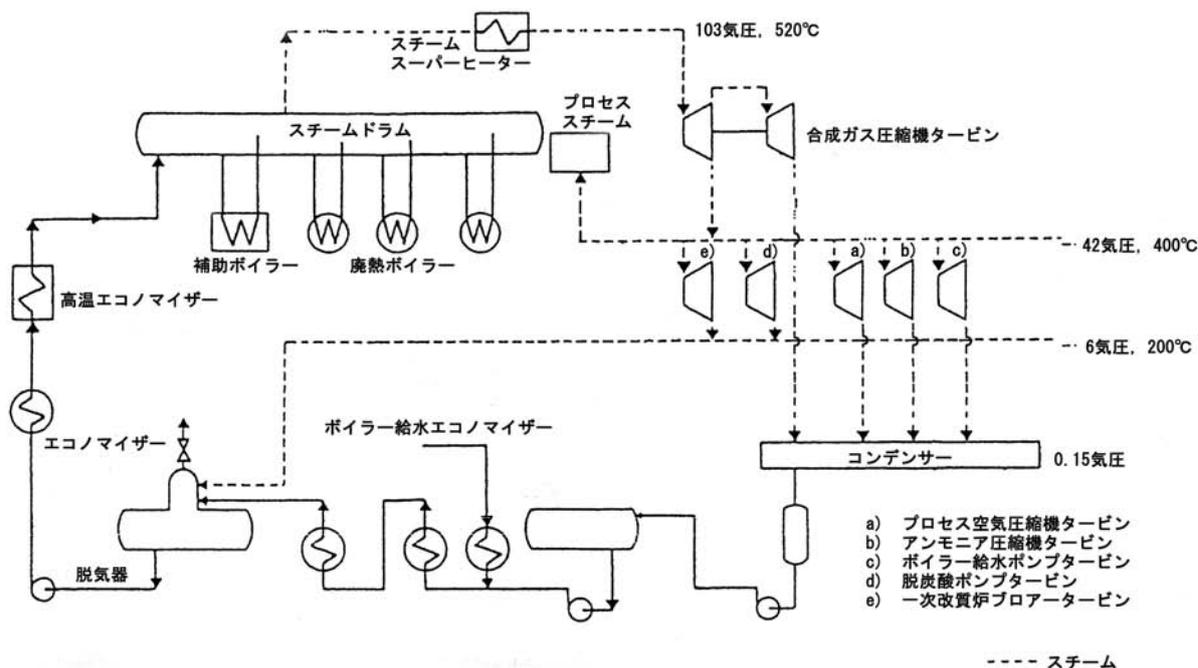
### 7) アンモニア冷凍工程

合成ガスの冷凍、アンモニアの液化のために遠心式アンモニア圧縮機を備えたアンモニア冷凍系が設置されている。ケロログ法では冷凍システムが液化分離された製品アンモニアと一体化され効率的になっている。冷凍レベルは常圧、-33℃から3-4段で構成される。

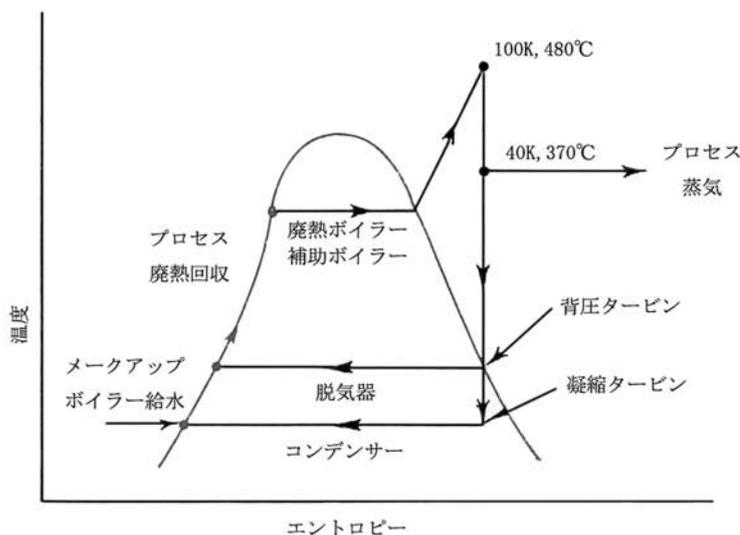
### 8) スチームシステム

近代大型アンモニアプラントは原料-製品のプロセス流れと平行して、図3.28にみるような水-ボイラー-スチームタービンからなる統合型スチームシステムを有している。

改質炉回りをはじめプラントの高温箇所での熱回収により発生した100-130気圧、480-530℃の高压高温スチームは、先ず合成ガス圧縮機の抽気凝縮タービンを駆動させ、約40気圧で抽気スチームとして抜き出される。この中圧スチームは改質スチームとして使われる。また空気圧縮機、アンモニアガス圧縮機、ボイラー給水ポンプ、改質炉燃焼空気プロアー/排気ファン等に用いる中型タービンを駆動する。大部分は凝縮タービンであるが、一部は背圧タービンで3-6気圧の低



### スチームシステム



### スチームシステム概念図

図3.28 アンモニアプラントのスチームシステム<sup>44)</sup>

圧スチームを確保して、脱気器他各種需要を満たす。系内でのスチームの不足分は一次改質炉に組み込まれた補助ボイラーでスチームを発生させて補う。凝縮タービンからの凝縮水（コンデンセート）は再度ボイラー系に循環される。なおボイラー給水の水質管理は、高压高温スチームシステムにおいては非常に重要であり適切に設計され管理される必要がある。

上述で判るようにスチームシステムは複雑に統合され、プロセス系と密接に関係するため、高度な信頼性が求められる。緊急時改質炉にスチームが途絶えて触媒が破損することは最も避けねばならない。プラントの起動、停止のための工夫とともにこれら安全対策が

備えられている。

最近のアンモニアプラントは圧縮機、ポンプ等回転機が遠心式スチームタービン駆動となるため、メンテナンス低減による運転信頼性が著しく改善された。またスチームシステムの全面的採用はプラント全体の合理的熱回収を可能とし、より進んだ省エネルギーシステムを可能にした。これらによりアンモニア技術は、成熟した複合システムへとさらに進化をとげた。

### (3) 主要プロセスの特徴

アンモニア技術も尿素と同様厳しい開発競争・ビジネス競争を経て限られた企業に絞られてきた。ここま

外の主なプロセスオーナーであるデンマークのトプソ、ドイツのウーデそして独特のプロセスを提案してきたアメリカのCFブラウンはそれぞれ特徴のあるアンモニア技術を有している。以下各社のプロセスの特徴に焦点を当てて説明する。

#### 1) ケロッグ法

早い時期から改質法アンモニアを手がけ、1950年代ICIがナフサ改質触媒によるアンモニア技術を開発した際にも、エンジニアリングの視点からその成立に貢献した。現在まで絶えず名実ともにこの分野をリードし最先端を走ってきた。改質炉、アンモニア合成管、廃熱ボイラー、一体型熱交換器等個々の機器を始め、プラント全体の最適化等総合的に技術を高めてきた。アンモニア合成についてはBP (British Petroleum) 社が開発した基本技術を譲り受け、従来の鉄触媒に比べ10~20倍の高活性を持つルテニウム (Ru) 触媒によるアンモニアプロセスの開発工業化 (1990年カナダオセロット) に成功した。従来に比べ合成圧、温度とも70~105気圧、350~470℃と低減でき、技術的観点からすればハーバー以来80年にわたり常識であった鉄触媒による合成技術にブレークスルーを起こすこととなった。KAAPプロセス (Kellogg Advanced Ammonia Process) と称し、その後実績を増やしている状況である。貴金属ルテニウムの供給量等の課題もあり、従来法に全て置き換えることはないと思されるものの、会社及び関係者の技術開発への不屈の精神はまさに尊敬に値する。

なお国内では、秋鹿 (東京工業大学) が早い時期からルテニウム触媒の研究で成果をあげており、工業化に到ってはいないものの特筆される。

#### 2) トプソ法

もともと触媒製造に卓越した能力を発揮し特にその合成触媒を用いた合成管に特徴を持っており、さらにサイドファイアリング型一次改質炉等に独自性を発揮するなど、特徴ある省エネ型アンモニアプロセス技術を提供してきた<sup>45)</sup>。基本的フローはケロッグと似ている。

#### 3) ウーデ法

ウーデはアンモニア合成技術のパイオニアの一角として長く世に存在感を示してきた。改質炉、合成管に独自の技術を有して省エネ型アンモニア技術を確立し提供してきた。

#### 4) ブラウン法

ブラウン法は上記3法とコンセプトがまったく異なる。基本的には二次改質炉への空気量を増やし、コストがかかり相対的にエネルギーロスが大きい一次改質炉の負荷を減らすことを目指す。窒素過剰分は後段で

ピュリファイア (Purifier) と称する深冷分離装置によって除去され、水素/窒素比を3に調整される。合成管に送られる合成ガスはイナートガスを含まないことから合成効率が向上し合成装置が安くなるメリットもある。一方コストが高い深冷装置 (ガスの減圧膨張によって窒素を低温で液化させる。設備費は高くなる) を必要とするなどコストアップ要因もあり、他プロセスと比べ総合的には優劣がつきがたいとの評価であった。この技術は国内では旭化成、水島が採用した。なお本技術は現在ケロッグ傘下にある。

#### (4) 重質油ベースの部分酸化法アンモニアプロセス

重質油原料は触媒による改質が不可能であり、無触媒かつより高温下で分解する。熱バランスを確保するため空気分離装置を設置して酸素を供給し、断熱状態で重質油を部分酸化ガス化する。以下の2社が特に高压ガス化を開発工業化しており、その技術に独自のアイデアを提案している。なお野心的試みとして、触媒を使用した重質油のスチームリフォーミング法を目指し国の援助下、大型パイロットテストまで完了した国内での技術開発努力 (TEC THRプロセス)<sup>46)</sup> もある。

最近、高効率、環境保全に対応するため世界的に複合ガス化発電技術が注目され積極的に検討され、実証に向かっている。従来アンモニア等化学品に使われていた重質油・石炭ガス化が、複合ガス化発電設備の中核となるガス化部分を占めておりその動向が注目される。

#### 1) テキサコ法 (現GE法)

テキサコ法ではガス化炉の下部に水での洗浄冷却部 (クエンチ) が設置されており、急冷とともにガス化で析出したカーボン洗浄除去する。原料中の硫黄分がガス化して発生する硫化水素等の硫黄化合物は、炭酸ガスとともにメタノールを吸収剤とするレクチゾール法で選択除去される。最終精製と窒素添加の目的のために、伝統的窒素洗浄装置 (ガスを深冷し液体窒素で洗浄し水素・窒素比を調整する) が使われる。なお国内で1960年代に建設されたプラントの中には硫黄問題を避けるために低硫黄原油を使用した例もあった。

国内では新日本石油<sup>47)</sup> が、最近同ガス化プロセスを用い重質油 (アスファルト) ベースのガス化複合発電設備を日揮の建設工事により実現している。

#### 2) シェル法

シェル法はテキサコ法に比し、ガス化炉出口に特殊設計の廃熱ボイラーを設置する事の特徴とする。その後発生カーボンを水洗で除去、ナフサと置換し更に原料油にカーボン油スラリーとして取り込んで原料としてリサイクルするものである。

テキサコ法と同様にガス精製はレクチゾール法、窒素洗浄法を採用している。

### (5) 石炭ベースの部分酸化法アンモニアプロセス<sup>48)</sup>

石炭ガス化は長い歴史を持っているが、当初の常圧ガス化の時代をへて、より効率的な高压ガス化法へと進展し、技術開発を進めたシェル、テキサコ、ルルギ等が、各々プロセスを提案している。

代表的なルルギのガス化炉の概要を図3.29に図示するが、固定床ガス化炉に属し、かつて鎖国状態だった南アフリカのSASOL社が合成ガソリン、軽油生産用に使用している。

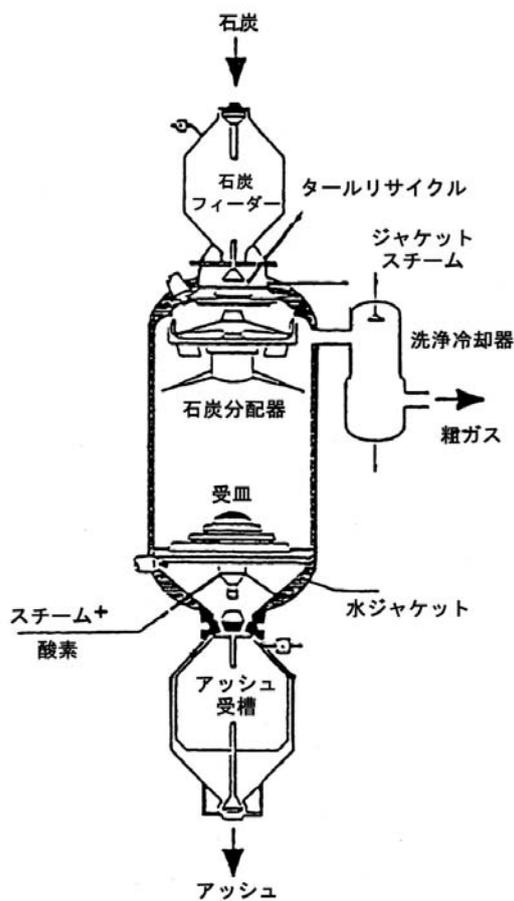


図3.29 ルルギドライボトムガス化炉<sup>49)</sup>

テキサコ炉は噴流床石炭ガス化であり、もともと重質油用から実績を重ねた。1980年代に発電用として米国Cool Water Projectで900t/日の実証試験が実施された。噴流床ガス化炉では石炭の灰融点以上の1,500～1,800℃の高温状態でガス化し、溶融石炭灰は下部からガラス化したスラグとして排出される。テキサコ法は石炭をスラリーフィードする方式を採用している。シェル炉は同様に噴流床ガス化であるが石炭供給はドライフィードである。1998年からオランダで商業プラントが運転中である。

表3.8にこれらを含む代表的な石炭ガス化プロセスと温度・圧力条件、原料炭対応状況を示す。プリティッシュガス/ルルギは固定床ガス化、ウインクラー/HTWは流動床ガス化、コッパース・トチェック、ダウは噴流床ガス化である。

国内では宇部興産が石炭・重質両原料を処理可能なプラントを現在でも運転中であり、運転・メンテナンス面等で経験を積んでおり存在感を示している。

また複合発電（IGCC）用に国内電力会社が共同で設立したクリーンコールパワー研究所が噴流床式250MW級IGCC実証テストを遂行中である。

現時点石炭ベースのアンモニアプラントの建設は多くはないが、今後状況の変化が石炭を主役に押し上げるかも知れず引き続き注目していく必要がある。

### (6) 各原料によるアンモニア製造コストの比較

現時点では石炭、重質油に比し天然ガスベースのプラントが圧倒的に多く建設されている。その背景を理解する資料として、天然ガスベースの優位を良く表わしている経済性検討の一例を表3.9に示す。

この比較は北西欧での例で天然ガスがエネルギーコストとしては相対的に高いものであるが、それでもエネルギー消費が少なくなるため、直接費段階ですでに最も安い。建設費も圧倒的に安いことから総合的にみて製造コストは決定的に優位にあることがわかる。こ

表3.8 各石炭ガス化炉の特徴<sup>50)</sup>

	運転圧力、気圧	運転温度、℃	無煙炭対応	瀝青炭対応	褐炭対応	高アッシュ対応
ルルギドライ	20～100	300～600	○/○	○/○	○	○
プリティッシュガス/ルルギ	20～70	450	○/○	○	△/○	×
ウインクラー/HTW	1～10	1,050	○	○	○	○
コッパーストチェック	20～40	1,800	○	○	○	×
シェル	20～40	1,500	○	○	○	×
テキサコ	20～40	1,350	○	○	△	×
ダウ	10～20	1,450/1,000	○	○	△	×

表3.9 原料別アンモニア製造コスト試算<sup>51)</sup>

原料	天然ガス	重質油	石炭
プロセス	水蒸気改質	部分酸化	部分酸化
原料価格 \$/100万 Btu	3.1	2.3	2.1
全エネルギー消費 100万 Btu/t	27	36	45.5
原料・エネルギーコスト \$/t NH <sub>3</sub>	83.7	82.8	95.5
その他のコスト \$/t NH <sub>3</sub>	30	40	60
直接コスト \$/t NH <sub>3</sub>	113.7	122.8	155.5
償却費 6% \$/t NH <sub>3</sub>	21.2	30.2	50.4
金利、建設費の60%に対し8% \$/t NH <sub>3</sub>	17.2	24.2	40.3
投資利益率16%時の利潤 (建設費の40%) \$/t NH <sub>3</sub>	22.6	32.3	53.8
総コスト \$/t NH <sub>3</sub>	174.7	209.5	300.0
建設費 100万 \$	210	300	500

の傾向はさらに天然ガスが安く手に入る中東、東南アジア等の資源産出国の立地では更に顕著になる。最近では地球温暖化を引き起こす問題も表面化しておりCO<sub>2</sub>発生が少ない天然ガスはこの意味でも優れている。

製造コスト試算としては、重質油が続き、石炭が最も不利となっているが、資源量という観点からは石炭、石油、天然ガスの順に多い。この意味からは重質系炭化水素は一概に否定できない面もあり、重質系炭化水素ガス化技術は将来の技術として復活する可能性も否定できない。

### 3-3-3 アンモニアを支える要素技術と重要機器

アンモニア製造技術は必要な要素技術がそれぞれ高度最先端レベルで組み合わせられ、プラント全体を最適システム設計することによって実現されている。いわば複雑系トータルシステムといえる。以下に主な要素技術と重要機器について概説した。

#### (1) 触媒技術<sup>52)</sup>

アンモニアプロセスは各化学反応を触媒が支えている。ハーバーによる合成に始まり、1930年代にアメリカで成立したアンモニアプラントは、脱硫（水添、脱硫）、改質（1次、2次）、CO転化（高温、低温）、最終精製（メタネーション）、アンモニア合成にそれぞれのニーズに適合する特徴ある触媒が開発され使用されている。そしてルテニウム系合成触媒の画期的開発や、国内ではバイモダール構造（2種類の細孔形を持つ）の改良改質触媒（TEC ISOP触媒<sup>53)</sup>）等引き続きこの分野での進歩が続いている。

水蒸気改質法アンモニアプラントで一般的に使用されている触媒の内容を表3.10に纏めて示す。

2007年のノーベル化学賞はドイツ フリッツ・ハーバー研究所名誉教授のゲルハルト・エルトウル（Gerhard Ertl）博士に贈られた。アンモニア分野では

表3.10 水蒸気改質法アンモニア製造用触媒<sup>54)</sup>

ステップ	活性成分		使用温度範囲 (°C)
	使用前	使用時	
水素化脱硫	CoO, MoO <sub>3</sub> ZnO	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , MoS <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> ZnO, ZnS	350~430 350~430 (LTS ガードは200~250)
リフォーミング	NiO	Ni	500~1,000
高温 CO 転化	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	300~500
低温 CO 転化	CuO, ZnO	Cu, ZnO	200~280
メタネーション	NiO	Ni	250~500
アンモニア合成	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe	400~550

1918年アンモニア合成用鉄系触媒に関するハーバー、1931年高圧法アンモニア合成実現のボッシュにノーベル賞が授与されているが、エウトウル博士の業績はアンモニア合成触媒表面での窒素と水素の反応機構と活性因子の解明にあった。現在なおノーベル賞に値するこのような基礎的研究がなされていた事実を知るにつけ、アンモニアプロセスの技術が現在でも進化の可能性を秘めていることを強く感じる。

## (2) 省エネ技術と進展の歴史

アンモニア製造コストは単に合成の優劣で決まるわけではなく、プラント全体の仕組みの優劣で決まる。最

近のスケールメリットを追求した日産数千トンの大型プラントでは生産アンモニアあたりの初期投資が相対的に減ることから、最も影響の大きい要素は、原料と燃料、即ちエネルギー消費量とその単価になる。従って安いエネルギー単価を求めて最近の建設は中近東、東南アジア等資源国に主体が移り、原料、燃料合わせたエネルギー消費量低下を目指して各種の技術改良が続いてきた。図3.30および図3.31にエネルギー消費量低下の歴史とそのエネルギーバランスの例を示す。エネルギー消費量の減少は即無駄な冷却エネルギーの低下に繋がること示されている。

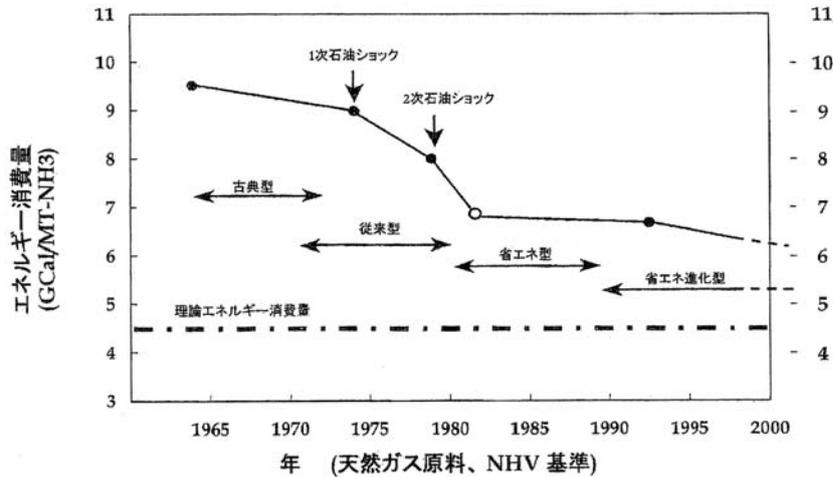


図3.30 アンモニアプラントの原燃料エネルギー消費量の推移<sup>55)</sup>

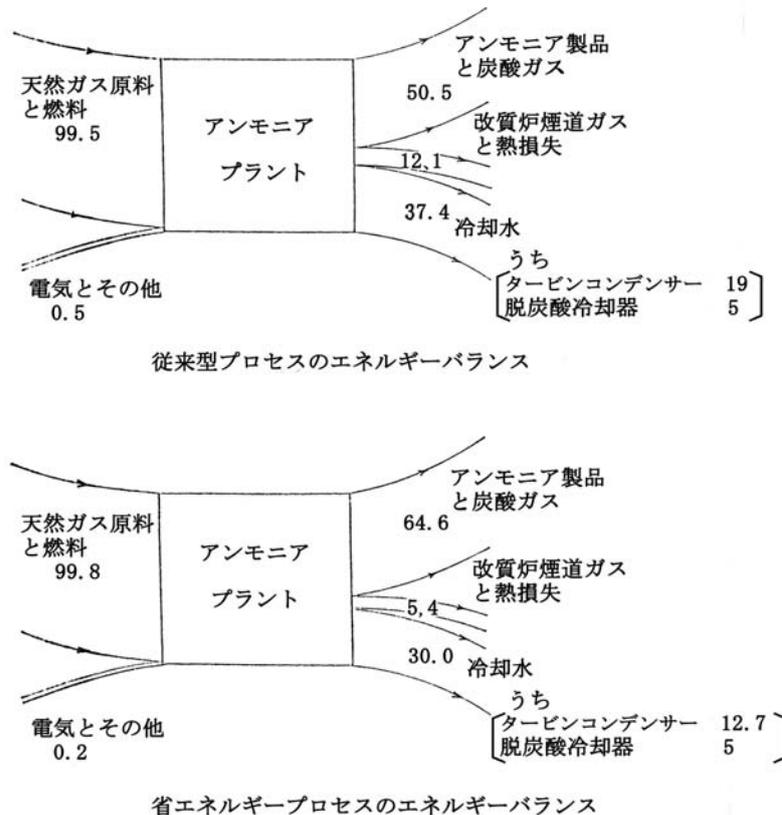


図3.31 アンモニアプラントのエネルギーバランス<sup>56)</sup>

現在のレベルは $6\sim 7 \times 10^6 \text{kcal/t-NH}_3$ まできておりアンモニア自体のエネルギーが $4.5 \times 10^6 \text{kcal/t}$ であることを考えると生産効率は相当に高いレベルに到達している。ここに至るまでの主な省エネの技術を以下にまとめた。

- 従来型プロセスでの省エネルギー技術（～1980年）
  - ・ 燃焼空気予熱器
  - ・ 省エネ型脱炭酸プロセス（脱炭酸所要熱の少ない吸収剤とプロセスの改良）
  - ・ 省エネ型熱交換器（高効率、低差圧）
  - ・ アンモニア、水素回収（パージガス）設置による原料原単位改善
- 省エネ型プロセスでの省エネルギー技術（～1985年）
  - ・ 操作条件の高温、高圧化（改質圧力、天然ガス・空気の予熱温度、スチーム圧力・温度）
  - ・ 脱炭酸プロセスの改善（化学・物理ハイブリッド吸収剤）

- ・ 低差圧高効率合成管（横型合成管）
- ・ モレキュラーシーブによる微量水分の除去
- 更なる省エネへの省エネルギー技術（～2000年～）
  - ・ 熱交換器型改質炉
  - ・ 低圧合成（ルテニウム系触媒）等の新技術

### (3) 改質炉

一次改質炉（スチームリフォーマー）は炉内に配置された触媒を充填した多数の耐高温高圧特殊鋼製反応管と、加熱用のバーナーから主に成り立っている。図3.32に示すように、加熱方法によりいくつかのタイプがある。上から下に流れるプロセス流体と同方向のダウンファイアリング、下からのアップファイアリング、そして横、斜めからのサイドファイアリング、テラスウォールである。

最近ではダウンファイアリングが多いが、一部トップのようにサイドファイアリングも使われている。

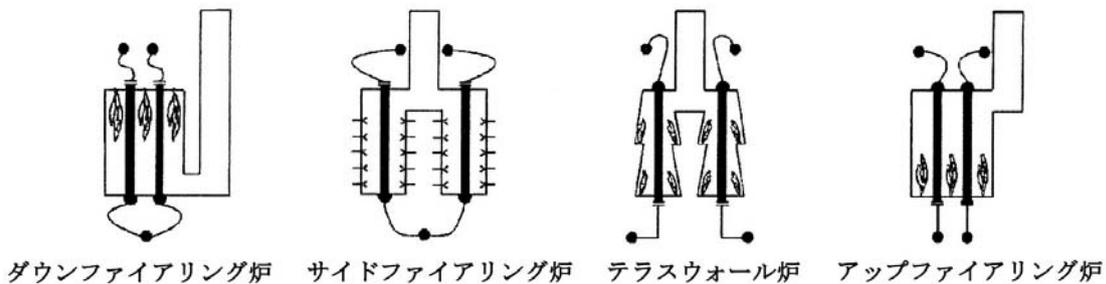


図3.32 種々の形式の改質炉<sup>57)</sup>

ダウンファイアリング炉の代表的な例としてケログの一次改質炉のイメージを図3.33に示す。

フィードガスは入り口マニフォールドで均一に分散されリフォーマーチューブに入る。流下するに従い外部から加熱されて分解する。出口分解ガスは出口マニフォールドで再び集められる。ケログの炉では出口

ガスが炉内のライザーチューブを上がりそのまま二次改質炉に入る配置となっている。上部に設置されたバーナーで燃焼、チューブを加熱した燃焼ガスは下部のトンネルダクトから対流部の煙道に入り逐次熱回収される。図3.34にリフォーマーチューブ周りの伝熱・反応の様子と温度プロファイルを模式的に図示する。

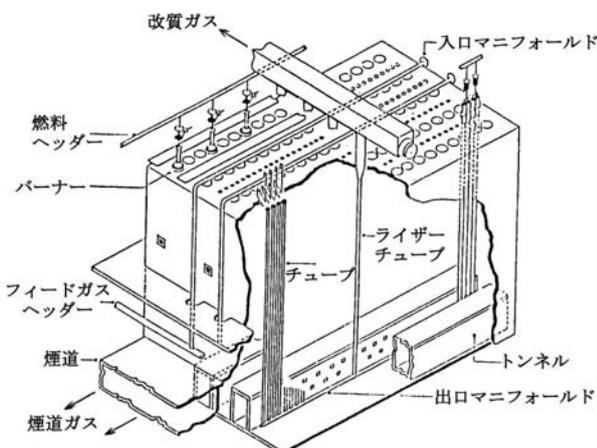


図3.33 ケログ法一次改質炉のスケッチ<sup>58)</sup>

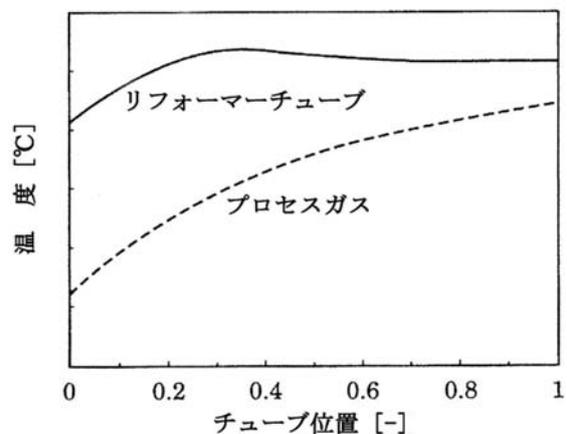


図3.34 リフォーマーチューブ及びプロセスガスのプロファイル<sup>59)</sup>

改質操作条件は基本的には高温、高圧が望ましいが材料的に許される範囲内で決められる。

重要なパラメーターのスチーム/原料中炭素（スチーム/カーボン、S/C）比は反応平衡上の配慮に加えて、触媒管で単体カーボンが析出しないように決められる（通常3-3.5）が、触媒管の径・長さ、加熱の仕方・程度（シビアリティ）等様々な因子を考慮して経験を加味して決定される。その時代の材料の進歩、各社の考え方の差で微妙に異なってくる。

設計に配慮する一例としてHK40,4インチ内径管の温度、圧力と寿命（設計10万時間）の関係図を示す。

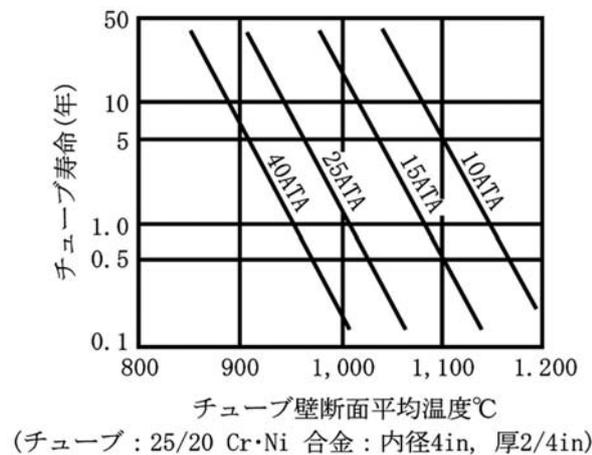


図3.35 温度、圧力のチューブ寿命に及ぼす影響<sup>60)</sup>

チューブ材料は長年HK40（25Cr-20Ni）鋼が使用されてきたが、より強度の高いしかも加工の問題を克服した材料が開発されてきた。HP材は25Cr-35Niの高級材であるが最近ではニオブ（Nb）やタングステン（W）が添加された改良材も使用されている。この分野は歴史的に米、英、独、仏の欧米メーカーが強かったが、国内ではクボタ<sup>61)</sup>が1950年代からHK材に関与し、改良材の技術開発を進めてきており、最近では

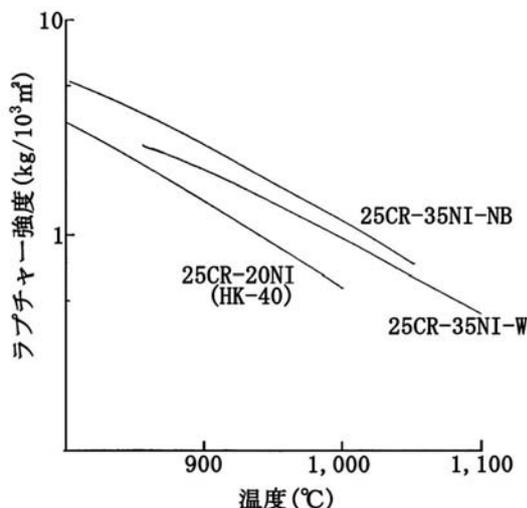


図3.36 HK40、HP材の平均ラプチャー強度<sup>62)</sup>

先端のチタン入りHP-Nb micro（25Cr-35Ni-Nb、Ti）を世に出すなど最先端を走っている。高級材の優秀性を示す例としてHK40と改良HPのラプチャー強度の差を示す。同じラプチャー強度で改良HP材はHK40材に比べ50°C以上高い温度に耐えられることがわかる。

#### (4) 二次改質炉および廃熱ボイラー

1,000°Cレベルの高温で運転されるこれらの機器は高温対策が重要である。

耐圧外筒は耐火煉瓦・耐火セメント（キャストブル）で内張りされ、更に安全を確保するため水ジャケットを設置するのが普通である。

二次改質炉は触媒層上部空間に空気混合ノズルが設置されるが、入り口で800°Cの高温分解ガスが燃焼する環境となるため特別な高温対策が必要となる。各社特別な構造の混合ノズルを採用している。触媒が異常高温状況で溶融しないように上部をアルミナボールでガードすることも行われる。

二次改質炉出口には高圧スチーム廃熱ボイラーが設置されるがキャストブル張り、水ジャケットされる等同様な高温対策が採られるが、併せチューブ内のボイラー水消失によるチューブ焼損も考慮する必要があり、各社様々な工夫を施している。

最近の更なる省エネを計り熱交換器型改質器を設置する場合には、更に厳しい状況となるためその構造設計は非常に難しくなる。

#### (5) アンモニア合成管

アンモニア合成管はBASFがアンモニア生産を開始して以来まさにさまざまな設計思想にのっとり開発されてきた。通常炭素鋼耐圧筒と多段触媒層と内部熱交換器を有する耐熱用ステンレス鋼製の内部筒（カートリッジ）からなる。合成反応は強い発熱反応ゆえ触媒層途中で冷却する必要があり、かつて触媒層内に熱交換チューブを設置し温度制御することもあったが、大型化も考慮して低温合成ガスを混合して温度制御する（クエンチ）方式が採用されるようになった。更に最近ではより効率化を図るため間接ガス/ガス熱交換型が使用されるようになった。また合成管内の流動（ハイドロリック）に係わる省エネのための配慮もなされ、ガスの流れを考慮した低差圧合成管が出現した。ケロッグ社の横型合成管、トプソ社の環状流れを狙った合成管等である。各社の低差圧合成管を表3.11及び図3.37に纏めて示す。

表3.11 合成反応器の形式による触媒層の圧力損失<sup>63)</sup>

形式	ガスの流れ	容量 (mt/d)	触媒層圧力損失 (MPa)
旧世代型			
Kellogg	軸方向	1,360	0.4~0.5
Topsoe	放射方向	2,500	0.2~0.3
Uhde	軸方向	1,300	0.4~0.5
CF Braun	軸方向	1,300	0.4~0.5
新世代型			
Kellogg (横型)	横断方向	2,500	0.1~0.2
Ammonia Casale	軸・放射方向	2,500	0.2~0.3

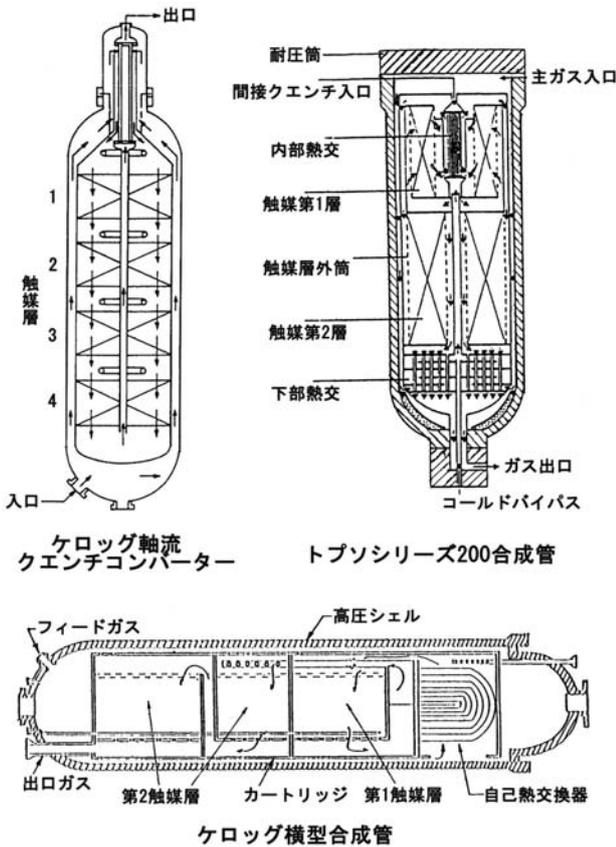


図3.37 ケロッグ従来型・横型合成管及びトプソ合成管<sup>64)</sup>

合成触媒は運転初期に相当期間の還元操作と、触媒末期での酸化操作・排出が必要でその操作の容易性が求められる。そのため構造面の配慮、予備還元完了触媒の使用等工夫がなされている。

### (6) 脱炭酸プロセス

脱炭酸工程では炭酸ガスを選択的に吸収する化学水溶液が用いられるが、アンモニアプロセスの中でエネルギー消費が比較的大きな割合を占める。その改善のため、活発な技術開発の歴史を有している。図3.38には化学吸収・物理吸収に分けられる吸収機構のそれぞれの特徴を示した。物理吸収はCO<sub>2</sub>分圧（運転圧×CO<sub>2</sub>濃度%）に比例的に吸収能力を発揮するのに対し、化学吸収はCO<sub>2</sub>分圧が小さいところでほぼ吸収してしまう特性を有する。

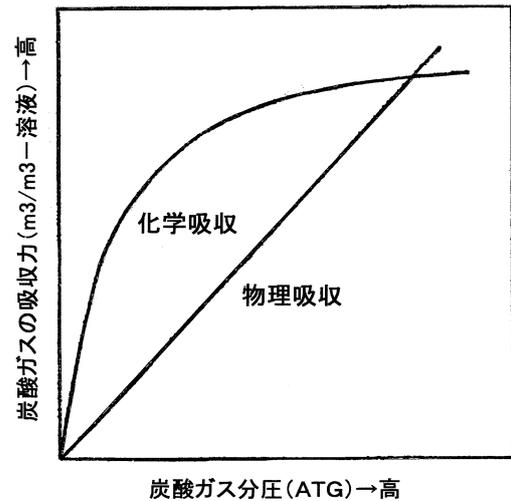


図3.38 化学吸収と物理吸収の特徴<sup>65)</sup>

化学吸収剤はアミン系（MEA, DEA, TEA, DGA, DIPA等）と炭酸カリ系に二分される。アミン系はMEA（モノエタノールアミン）に代表されるが一般的にCO<sub>2</sub>吸収能力が高く簡単にCO<sub>2</sub>を除去できる一方、再生しにくくそのために熱を多量に必要とする。DEA（ディエタノールアミン）、MDEA（メチルディエタノールアミン）、DIPA（ディイソプロパノールアミン）と分子量が大きくなるにつれその傾向は緩和され、また物理吸収機能も有してくる。

炭酸カリ系はアミン系に比べ吸収能は劣る一方、再生が容易でエネルギーを減らせる可能性を持つ。吸収能を補完させるため特殊な各種吸収促進添加剤を加えるのが一般的になり各種添加剤の開発が行われてきている。

物理吸収剤にはメタノール（ルルギ レクチゾールプロセス）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（UOP セレクソールプロセス）等があるが、どちらかという硫黄分が含まれている部分酸化法の脱炭酸プロセスとして使用されている。

一般的に吸収水溶液は腐食性が強く腐食防止剤を添加することが多い。それにより充填物（パッキング）をはじめ装置内の炭素鋼の使用を増やしステンレス鋼の使用部分を減らすことによってコストダウンを実現する。炭酸カリ系は砒素、バナジウム等の重金属が使われてきたが、毒性も考慮する必要があり最近ではバナジウム系が主流となっている。

これまで使用されてきた主な脱炭酸プロセスとその内容を表3.12に纏めて示す。

ベトロコーク法は国内の第一次大型化の際に多く使われた。その後砒素の代わりにグリシンを使用するプロセスへ変更している。ベンフィールド法は米国鉱山局が開発した熱炭酸カリ技術をベンソン、フィールド、

表3.12 主な脱炭酸プロセスの比較<sup>66)</sup>

プロセス	VETRO COKE	BENFIELD	CARSOL	CATA CARB	M. E. A.	SULFINOL	AQUA.NH <sub>3</sub>	RECTISOL	aMDEA
溶 液	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 23% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12% (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の代りにV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 使用可)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25~30% DEA 1~6% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> アミン V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> アルカノール アミン塩 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MEA 15~30%	DIPA SULFO LANE	NH <sub>3</sub> 4~7%	メタノール	アルカノール アミン 吸収促進剤
吸収機構	化学吸収 K <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> +3CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O =3KHCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub>	化学吸収 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O =2KHCO <sub>3</sub>	化学吸収 同 左	化学吸収 同 左	化学吸収 R・NH <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O =RNH <sub>3</sub> ・HCO <sub>3</sub>	化学吸収 および物理 吸収	化学吸収 2NH <sub>4</sub> OH+CO <sub>2</sub> = (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	物理吸収	化学吸収 および 物理吸収
吸収温度	60~110°C	70~110°C	同 左	同 左	常温付近	常温付近	常温付近	-20~40°C	70~110°C
CO <sub>2</sub> 精製度	0.05~0.2%	同 左	同 左	同 左	20~100ppm まで可	0.1% 以下	0.1% 以下	0.1% 以下	0.1%以下
溶液の CO <sub>2</sub> ピックアップ	20~35 NM <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	同 左	同 左	同 左	一般には16~ 22NM <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	25~30 NM <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	30NM <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 程度	不 明	
主なプロセスステップ	2段法, 1段法	1段, 2段, スプリット	2 段 法	2 段 法	1 段 法	1 段 法	多 段	一 段	多 段
再生方法	スチーム再生 空気再生	スチーム再生	スチーム再生	スチーム再生	スチーム再生	スチーム再生	スチーム再生	フラッシュ, N <sub>2</sub> 再生	フラッシュ スチーム再生
再生熱	900~1300 kcal/NM <sup>3</sup>	同 左	同 左	同 左	2000~3000 kcal/NM <sup>3</sup>	1200~1500 kcal/NM <sup>3</sup>	1500 kcal/NM <sup>3</sup>		
吸収熱	280 kcal/NM <sup>3</sup>	(340 kcal/NM <sup>3</sup> )			900 kcal/NM <sup>3</sup>	850 kcal/NM <sup>3</sup>	400 kcal/NM <sup>3</sup>		
特 徴	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> による 吸収促進腐食 防止	DEA による 吸収促進 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> による 腐食防止	同 左	アルカノール アミンによる 吸収促進 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +O <sub>2</sub> による腐食防止		腐食性小さい CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Sの 同時吸収		CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Sの吸 収	アルカノール アミンに 吸収促進剤添加
プロセスオーナー	DR. GIAMBENFIELD MARCO (伊)	BENFIELD CORP (米)	CARBO CHIMIQUE (ベルギー)	EICKM EYER (米)		SHELL (オランダ)		LURGI or LINDE (独)	BASF(独)

エペスの3人が会社を設立、商業化した。その後UOP傘下に入ったが、数々の改良を行い現在もこの分野の主流を占めている。

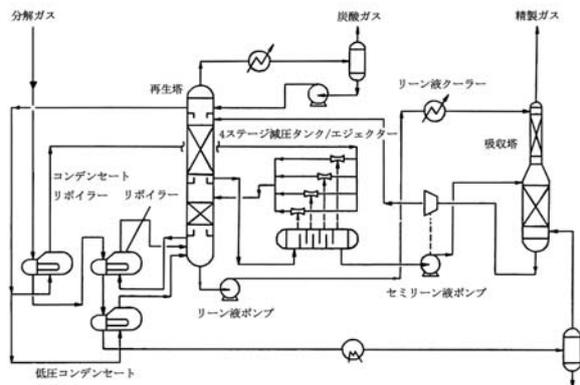


図3.39 ベンフィールド法ブロックダイアグラム<sup>67)</sup>

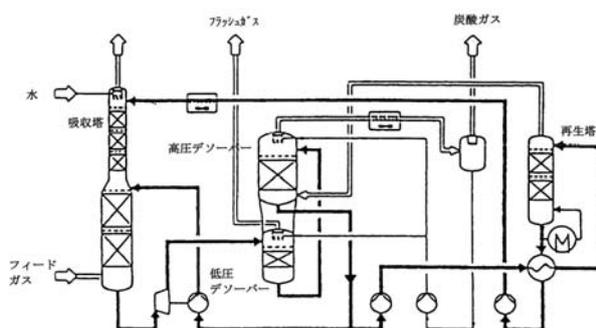


図3.40 BASF MDEA法ブロックダイアグラム<sup>68)</sup>

BASFが開発したaMDEA法はMDEAに吸収促進剤を添加しており、化学吸収を物理吸収が補うハイブリッドスキームでアミン系でありながら炭酸カリ系をのぐ省エネを達成、性能的にも優れていることから実績を増やしている<sup>68)</sup>。

脱炭酸プロセスはこの他固体吸着法、分離膜法等乾式の開発も進められており、小型用には実際使用されている。アンモニアプラント用に上記湿式法を超えて使われるには、大型装置において設備費、エネルギー消費を含む経済性のハードルを越える必要があり、いまだ開発途上で将来に向けての課題である。

なお、部分酸化法に係わる脱炭酸、脱硫は長い技術開発の歴史を持っているがここでは一部を除き省略する。

(7) 合成ガス圧縮機、スチームタービン、

アンモニアプラントでは多くの圧縮機 (空気、合成ガス、アンモニアガス等)、ポンプ (ボイラー給水、脱炭酸吸収液、製品液体アンモニア等) が使用されており、大型回転機は往復動から遠心式への転換が進んだ。合成ガス圧縮機は遠心化のために軽い (分子量が約8と小さい) ガスを高圧まで昇圧する技術的な困難性があった。そのため高圧段は回転数も高く、特に羽根 (インペラー) の製作には進んだ技術を必要とした。通常循環ガスもこの圧縮機で併せ昇圧する。

当初米メーカー、ドレッサー社が一步抜きんで、国内では第一次大型化の頃から、三菱重工と連携の下実績

を積んだ。三菱重工は自社で技術を保有していたスチームタービンと組み合わせてワンセットとして製作を行った。同社は当初高回転数の大型抽気凝縮タービン確立に力をそそいていたが、次第に圧縮機のインペラー製作等に独自技術の開発に成功させた。今では圧縮機にも独自の存在感を示すことに成功している<sup>70)</sup>。なおピグノーネ、日立製作所もこの分野で活動している。

合成ガス圧縮機はアンモニアプラントの中心に位置付けられ引き続き効率化、コストダウン、信頼性向上に技術開発が続けられている。

## 参考文献

- 1) 城島俊夫：三井東圧化学の尿素史（三井東圧化学五十年史参考資料1）昭和58年12月P4-5（1983）
- 2) 鎌倉武富：尿素肥料相談 高陽書院（1953）
- 3) 大塚英二：「尿素つれづれ草」技術ジャーナル 4-10号（1966）
- 4) 飯島孝「日本の化学技術」P167 に城島、牧野が加筆（1981）
- 5) 日本硫安工業会：日本硫安工業史（通産省データによる）
- 6) 日本硫安工業会：続日本硫安工業史（通産省データによる）
- 7) 城島俊夫：化学史研究、Vol.20、No3、P24（1993）
- 8) 橋本和明、福井昭人、藤井英嗣：「アンモニアと工業」、Vol35、No3、P7-16（1982）
- 9) 城島俊夫：アンモニアと工業、Vol28、No2、P8-22（1975）
- 10) 大塚英二、井上繁、城島俊夫：化学工学、Vo398、No6、P321-327（1975）
- 11) 内野秀敏、金納文治：「MTC-TEC式尿素流動造粒法」アンモニアと工業Vol34、No2P1-7（1981）
- 12) 東洋エンジニアリングパンフレット
- 13) 東洋エンジニアリングパンフレット
- 14) 小嶋保彦、吉本憲司：[Recent Achievements and Advances in Urea Technology] Nitrogen International Conference (Bahtain) 2007
- 15) 坂田英二：[化学プラント] 配管技術 9月増刊号 P121（2002）
- 16) 東洋エンジニアリングパンフレット
- 17) スタミカーボンパンフレット
- 18) スナムプロゲッティ-パンフレット
- 19) スタミカーボン、東洋エンジニアリング、スナムプロゲッティ-各パンフレットより編集、作成
- 20) 城島俊夫：アンモニアと工業、Vol28、No2、P8-22（1975）
- 21) 飯島孝「日本の化学技術」P167 に城島が加筆（1981）、東洋エンジニアリングパンフレットより計算、作成
- 22) 長島英紀、樋口淳一：配管技術、2006、6 P10
- 23) 長島英紀、樋口淳一：配管技術、2006、6 P11
- 24) 長島英紀、広畑憲明：[Duplex Stainless Steel DP28W Enhances Safety and Economy of Urea Plant P4（2007） Nitrogen International Conference (Bahtain) 2007
- 25) 長島英紀、樋口淳一：配管技術、2006、6 P11
- 26) 長島英紀、樋口淳一：配管技術、2006、6 P11
- 27) 神戸製鋼所80年史P442-449
- 28) 大石光一：「尿素プラントにおける回転機の遠心化」TEC技報 1979（12）P2-14
- 29) 金木忠：「尿素合成用遠心二酸化炭素ガス圧縮機」日立評論Vol.60 No3P7-12（1978）
- 30) 日立製作所パンフレット
- 31) 荏原製作所パンフレット
- 32) 中村周平：20th AFA International Annual Technical Conference、The Toyo Urea Granulation Technology P5（2007.6）
- 33) 佐藤晋：マーテック（株）「プラントエンジニアリング」P5-13（化学装置1993.4-6号に掲載）
- 34) 信江道生：実用化学装置設計ガイド1991年8月号
- 35) 末山哲英、辻野敏男、千葉泰久：「石炭ガス化によるアンモニア製造プラント」化学装置1985年1月号P44-53
- 36) 城島俊夫：化学史研究、Vol.20、No3、P36（1993）
- 37) Max Appl：Nitrogen No.195、P2（1992、1-2）
- 38) 江崎正直：化学史研究、Vol.23、No1、P48（1996）
- 39) 化学工学会編 化学プロセス 基礎から技術開発まで表2.2（1998）
- 40) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9、No8、P67（1986）
- 41) 牧野功：高压ガス、Vol.9、No3（1972）
- 42) Max Appl：Nitrogen、「Modern Production Technology」、P8（1996）
- 43) 新潟大学：化学アンモニア集成、P1、（2007）
- 44) 牧野功：高压ガス、Vol.9、No3（1972）に加筆
- 45) 唐崎陸範、三井直広、守田和裕：「大型化学プラントのプロセスエンジニアリング」三菱重工技報 Vol.33 No5 P310-311（1996）
- 46) RAROP Heavy Oil Processing Handbook 「THR-R Process」P111-112（1992.4）
- 47) 新日本石油ENEOS Techno Station 開発物語「IGCC（ガス化複合発電）」

- 48) 日本DMEフォーラム：DMEハンドブックP120-124 (2006)
- 49) Max Appl：Nitrogen, 「Modern Production Technology」, P8 (1996)
- 50) Max Appl：Nitrogen, 「Modern Production Technology」 P58 (1996)
- 51) Max Appl：Nitrogen, 「Modern Production Technology」, No195P5 (1992)
- 52) 江崎正直：化学史研究、Vol.28、No4, P226-237 (2001)
- 53) 沼口徹、庄司一夫：「天然ガス水蒸気改質用高活性触媒の開発」84thCATSJ Meeting Abstracts：No1S01 Vol.42 No.2 (2000)
- 54) 江崎正直：化学史研究、Vol.23、No1, P47 (1996)
- 55) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P67 (1986)
- 56) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P67 (1986)
- 57) 日本DMEフォーラム：DMEハンドブックP112 (2006)
- 58) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P67 (1986)
- 59) 日本DMEフォーラム：DMEハンドブックP112 (2006)
- 60) 牧野功：高圧ガス、Vol.9, No3 (1972)
- 61) クボタパンフレット
- 62) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P67 (1986)
- 63) 化学工学会編 化学プロセス 基礎から技術開発まで表2.4 (1998)
- 64) Max Appl：Nitrogen, 「Modern Production Technology」, P8 (1996)
- 65) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P68 (1986)
- 66) 牧野功：高圧ガス、Vol.9, No3 (1972) に加筆
- 67) Max Appl：Nitrogen, 「Modern Production Technology」, P8 (1996)
- 68) 田邊穰士：aMDEAプロセス 分離技術Vol.34 No2 P56-59 (2004)
- 69) 三井敏之：ペトロテック、プロセス入門アンモニアVol9, No8, P69 (1986)
- 70) 片山一三、野島信之他：「高速・高効率遠心圧縮機の開発」三菱重工技報Vol.23 No5 79-83 (1986)

# 4 | 今後の技術開発の展望と他分野への利用拡大

## 4.1 今後の技術開発の展望

アンモニア・尿素技術は約100年の長い歴史の中、既にかかなりの成熟度に達しているものの、他方引き続く肥料需要に伴いプラント建設は活発で、そこにはエンジニアリング企業とそれを支える幅広い工業分野のメーカーにビジネスチャンスが生じている。これら関連企業は引き続きより高い競争力を求め努力を続けている。

以下に現時点考えられる技術開発・改良の有望な分野、及びその可能性を列挙する。

### (1) 触媒分野の開発、改良

改質系アンモニアプロセスでは、ブレイクスルーとも言われるルテニウム (Ru) 触媒による新合成プロセスが出現した事実から判断して、引き続き基礎的レベルの触媒技術の開発が期待できる。合成以外の各工程での改良も引き続き進む可能性がある。例えば改質系では、パイモジュール構造 (細孔径が2レベルの分布を持つ) の改質触媒が現れ改質活性が向上するなど日本企業の開発成果も見られる。

重質油ベースプロセスにおけるガス化触媒も研究された経緯がある。耐硫黄CO転化触媒の開発、改良はかなり実現度が高いと思われる。

尿素プラントでは、現在無触媒で行っている尿素合成プロセスに今後新触媒を使用するプロセスの出現がありうる。しかし昭和30年代に触媒研究がなされた (牧島 東京大学) もの、それほど大きな発展につながらなかったことを考慮すると、今後は合成よりもむしろ反応生成物の連続分離を目指した分離膜、吸着剤が有望かもしれない。

2007年のノーベル化学賞は、ドイツのフリッツハーバー研究所のエルトウル (Gerhard Ertr1936~) 博士の固体触媒表面での反応機構解明についての研究成果に与えられた。この研究はアンモニア合成反応を対象としており、将来にわたりこの分野での触媒研究の可能性を示している。

### (2) 材料の進歩と画期的プロセス誕生の可能性

高温高压、腐食雰囲気晒されているアンモニア・尿素プラントでは、より優れた耐高温性、より優れた耐腐食性の材料の出現が即、プロセスの開発、改良につながった。日本を含む素材メーカーによる引き続きの技術開発改良が大いに期待できる。

材料進歩により更なる改質炉の高压高温化が可能になる一方、高活性合成触媒による合成圧の低下は必然的に合成ガス圧縮機の小型化、更に削除の可能性を秘めている (Iso-Barプロセス)。また更なる省エネルギーを目指し耐高温性が要求される新式熱交換型改質器の設計が容易になり、熱力学的により合理的な高度システムも実現しよう。また同様スチーム系についても高压化、高温化も更に進む可能性がある。

尿素プラントも材料進歩はより厳しい合成条件、分解条件を可能にすることから省エネ、省コストが図られる。

### (3) 脱炭酸プロセスの改良

化学・物理吸収能を持つ複合型吸収剤を含め新しい吸収剤の発見、新しい高性能充填材の発明も期待できる。より効率的なシステムも開発される可能性がある。また吸着法、膜法等乾式脱炭酸技術も開発が続けられておりブレイクスルーが期待できる。

### (4) 機器、計装・情報系進歩の活用

ボイラー、圧縮機・ポンプの更なる改善も期待できる。進んだ情報技術の更なる取り込みはより緻密な運転管理、より安心・安全なプラントを実現する。

### (5) 最適設計

単体技術の進歩は全体設計に影響を与え複雑系の最適設計に新たな可能性を提供する。関係エンジニアリング会社の努力により、アンモニア・尿素の相互乗り入れされたトータルシステムが出現する可能性は充分考えられる。

### (6) 大型化

現在アンモニア、尿素とも1系列日産3,000トン (年産100万トン) レベルに達しているが更なる大型化による経済性向上が研究されている。単位要素技術それぞれの大型化実現により5~6,000トンは視野に入っている。

## 4.2 アンモニア・尿素技術の他分野への利用拡大

アンモニア・尿素技術が多分野の単体技術の複合体であり、それぞれの単体技術に最先端の技術を要求してきた結果、それらの技術は広く他分野に利用されてきた。今後も社会が期待する様々な分野での利用拡大が可能であり、またその貢献度合いは大きいと期待される。今後重要性を増すと見られる以下の分野での利用拡大が注目される。

### (1) 発電分野での利用

発電分野では燃料化石資源の多様化、効率化が引き続き進んでいる。クリーンな天然ガスの使用が進む一方、石油系、石炭系のより効率的、環境保全に適したシステムが求められている。その解決策として熱効率の向上が期待でき、また硫黄化合物の除去が容易で環境にやさしいガス化複合発電が有望視され世界中で試験用を含め建設されている。このシステムはまた地球温暖化の元凶炭酸ガスの効率的分離、固定化に有効でもある。化石資源をそのまま燃焼させる代わりに先ず高温高压で部分酸化ガス化し、高温高压ガスからガスタービン、スチームタービンの組み合わせでより高効率に発電する技術である。その中核となる高压ガス化技術はアンモニア工業で培った技術が活用されており、更なる改善が期待される。

また原子力発電分野では効率向上の一環として1,000℃レベルでの高温活用が研究されている。その有望な仕組みの一つとして高温ガス化炉が提案され研究が進められている。ここにはアンモニアプラントの一次改質炉と同様な炉が設置されることになりその研究に設計技術をはじめ有効に使用されている。

### (2) 水素社会の実現

クリーンで高効率期待される燃料電池への使用をはじめ、将来水素エネルギーを主体とした社会実現が議論されている。そのためにはより安価な水素製造が絶対条件でありこの非常に高いハードルを乗り越える必要がある。

水素製造技術は化石資源による場合、アンモニアの

ガス化工程と類似の工程となる。過去に蓄積した技術をいかに有効に活用できるか、改良できるかが決め手となる。

### (3) 代替エネルギー製造—GTL、DME

石油に類似した液体エネルギー例えばGTL (gas to liquid) やDME (dimethylethel) が注目されている。これらの製造のためにはいったん水素、一酸化炭素を含む合成ガスを製造する必要があると一般的に高温・高压操作となる。アンモニアで培ったガス化、精製、合成各技術が活用される。

### (4) その他の利用

- 1) 地球温暖化に関連して煙道ガスからの効率的CO<sub>2</sub>吸収分離技術の開発が進められている。現状燃焼は常圧操作でありアンモニアプロセスで過去に多く使用されていた吸収能の高いアミン系の吸収剤が検討されている。アミン系吸収剤は一般的に再生熱が逆に大きくなり、また硫黄酸化物、酸化物で劣化されるものが多い。新しい吸収剤がいくつか提案されているがこの開発に、これまでのアンモニアでの技術が基盤となりうる。
- 2) 尿素プラントで実現したハイシビリティーCO<sub>2</sub>圧縮機は石油二次回収と関連しCO<sub>2</sub>の地中挿入用に使われ出した。
- 3) 材料関係では耐腐食、耐高温用に開発された材料が各種分野で有効に活用されている。例えばチタン活用の展開には製作技術を含め過去の開発成果が有効に活用されている。

# 5 | アンモニア・尿素技術の系統化と考察

これまで述べてきたようにアンモニア・尿素技術は、その時代の先端を走る幅広い要素技術から成り立っており、アンモニア・尿素プラントはそれらを最適化した集合体である。従って技術の系統化のためにはまず各単体技術の考察を行い、その上でそれらを束ねる全体システムにも焦点をあわせて両面からの考察が求められる。

具体的にはアンモニア・尿素技術は、化学をはじめ幅広い科学基盤技術の上に成り立っており、プラントを構成する多数機器にはそれら技術が活用されている。

アンモニア・尿素技術成立に欠かせない技術要素として特徴的なのは触媒、耐高温高压、耐食技術が挙げられ、それら技術開発があって始めて工業化が成功した。また経済性を求める基幹産業としての位置づけから、省エネ、大型化が重要であり、更に社会が求める要因としての環境、安全等も必須である。

図5.1にアンモニア・尿素技術の全体像を示し、個々の技術要素について主な具体的対応策をキーワードとして示す。

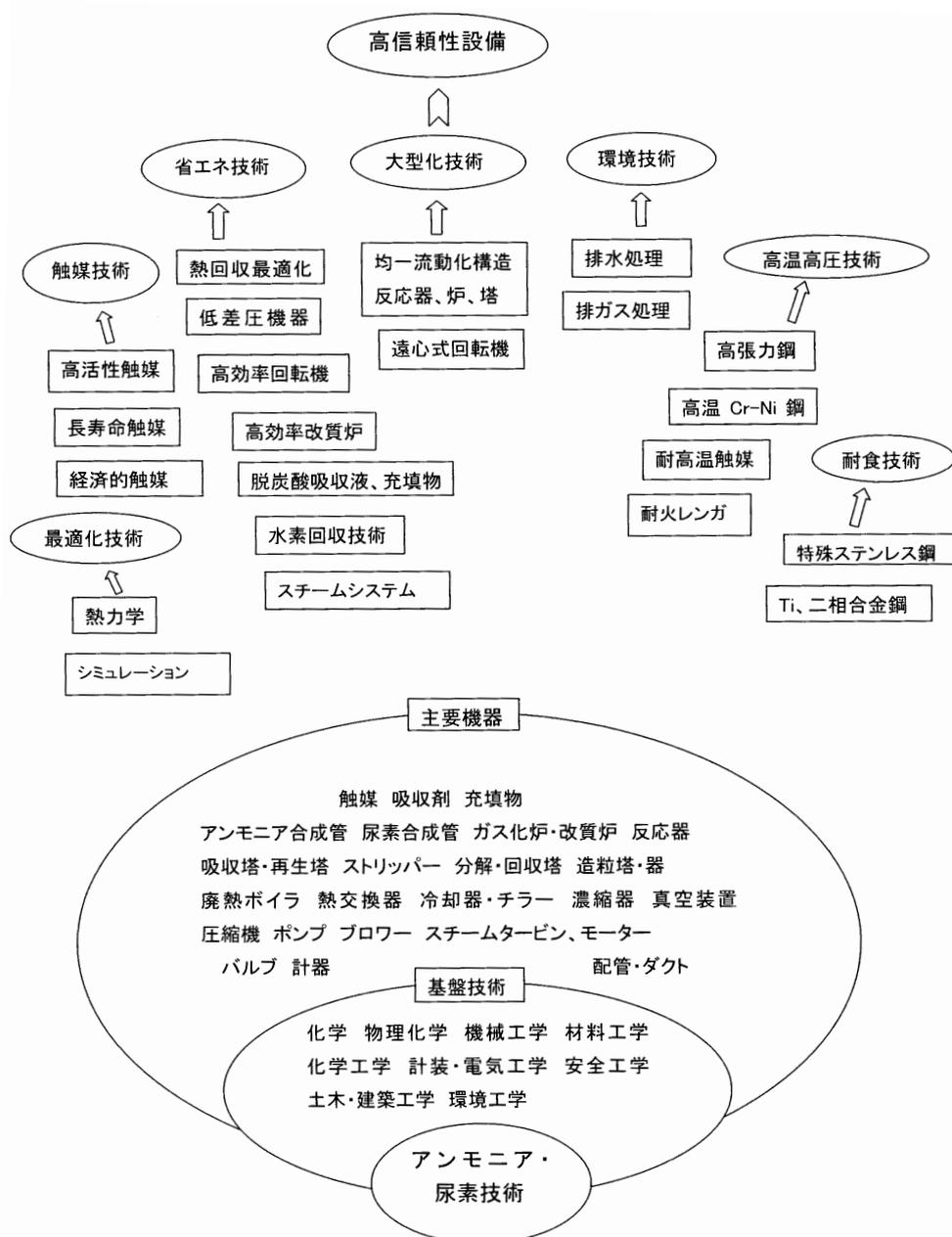


図5.1 アンモニア・尿素技術の系統化-1

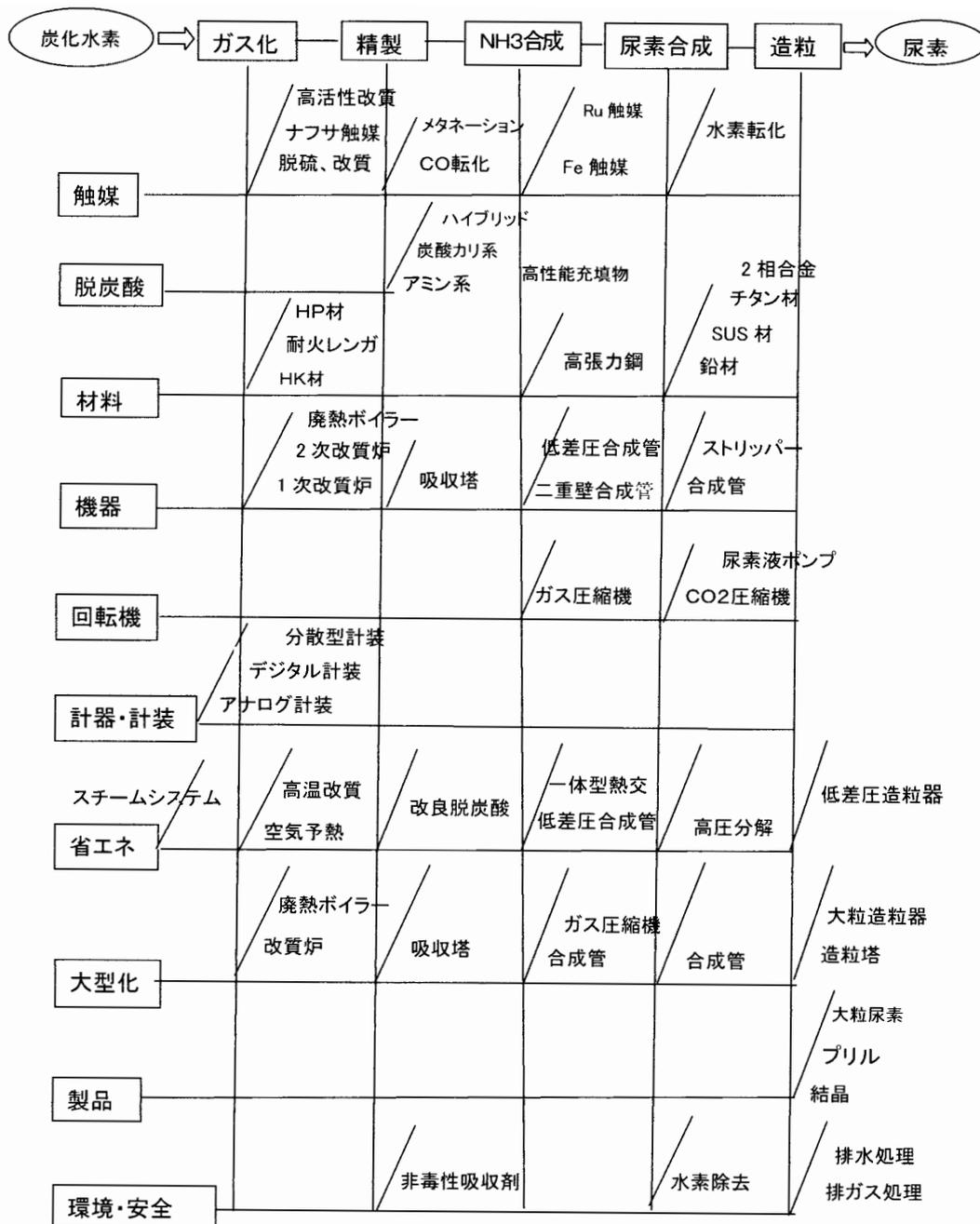


図5.2 アンモニア・尿素技術の系統化-2

図5.2には別の観点から、プラントを構成するそれぞれの工程と、各重要技術がどのように関連しているか、また具体的に各対応技術がどのような順序で進展してきたかを考察した。

またアンモニア・尿素技術の発展を時間軸と社会状況との関係から概観するため、図5.3にアンモニア・尿素プラントの性能向上の推移とエポック技術の開発経緯を鳥瞰的に示した。

アンモニア・尿素技術は外国で生まれたものの、国産の触媒が開発、工業化され、国産機械が採用されるなど早い段階から国内の関与があった。また、その成

熟過程でも日本の企業は独自技術の開発努力を続け結果的に世界の3強に位置する尿素技術を作り上げ、また多くのメーカーが専門分野で優れた技術開発をなしとげた。その意味で図5.3の中に、日本発の技術開発を成し遂げた主な国内企業を示すこととした。

なお、これらの図に記載されている各々の技術の詳細についてはそれぞれの本文を参照されたい。

アンモニア・尿素プラントは各構成技術が最先端レベルを保つ必要性が求められているが、今回の調査でかなりの分野で多くの独自開発がなされていたことが判明した。そしてこれらが波及効果として他分野の技

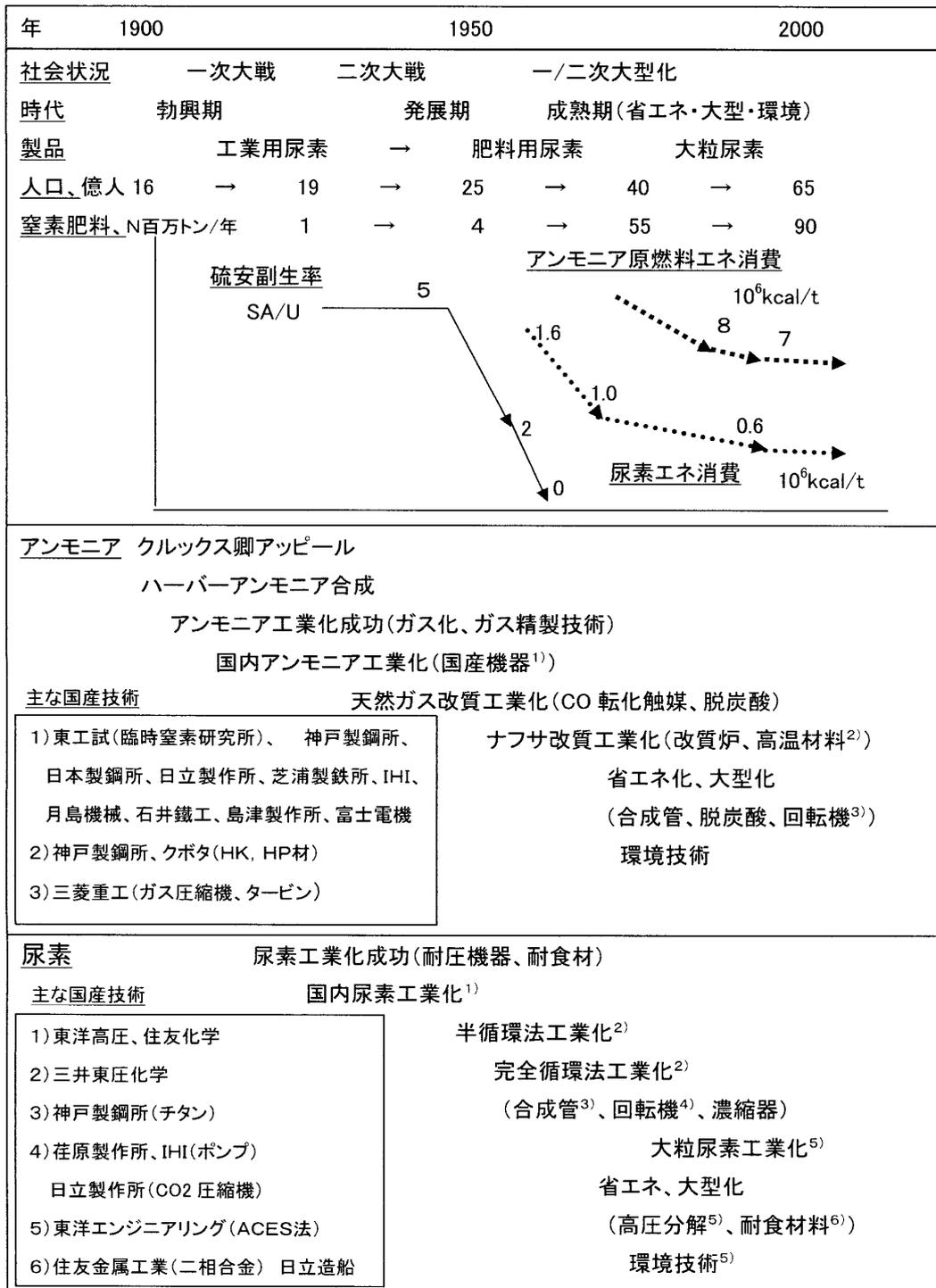


図5.3 アンモニア・尿素技術と歴史系統図

術進歩に大きく貢献しているという事実も判った。

日本において世界で三強を占める尿素プロセスが生まれ、また競争力を有する関連技術が多く生まれた背景は何だったのか。重要かつ興味のあるこの点について考察を以下に列挙する。

### (1) 技術立国の日本、技術尊重のDNA

言うまでもなく明治維新以降、欧米に追いつけの方向性のもと技術立国を目指した日本全体の流れがあった。

### (2) アンモニア工業化段階での国の積極的施策と偉大な起業家の存在 (1910-1930年代)

臨時窒素研究所の設立は触媒の開発に成功する一方、有意ある多くの技術者を輩出した。

また、国産化推進の旗印の下、アンモニア工業化を実現した昭和肥料社長森轟昶と国産化に応えた多くのメーカーの存在が大きかった。

**(3) 肥料需要の存在と尿素技術への努力傾注 (1950年～)**

国内海外に旺盛な尿素需要が存在したため積極的な競争力向上努力がなされた。

**(4) 国内の業界苦境脱出の努力、国の支援 (1960年～)**

原料競争力欠如からくる尿素輸出力低下への対応の中で技術開発努力が高揚した。

**(5) 専門分野の共同開発型開発の推進 (1950年～)**

具体的な技術開発のやり方としてプロセス技術保有企業と専門メーカーの各強みを持ち寄っての共同開発が功を奏した。例として、

- ・ 神戸製鋼所のチタン合成管開発 (三井東圧と)
- ・ 荏原製作所、石川島播磨重工の尿素液用遠心ポンプ開発 (東洋エンジニアリングと)
- ・ 住友金属工業の尿素液用二相合金鋼の開発 (東洋エンジニアリングと)

**(6) プラント輸出へのインセンティブ (1960年～)**

プラント輸出において資金面の手当ては相手側にとって重要なことが多いが国の制度の活用は重要であった。例えば、

- ・ 制度金融の活用、例えばソ連に大型アンモニアプラント30基の輸出が実現した
- ・ 円クレ案件の推進、特に肥料を望む東南アジアの発展途上国に有効だった

また 尿素プラントは運転、保全等工場運営ノウハウが非常に重要であり、特に発展途上国への技術移転においては、トレーニング、運転指導を含め総合的サービスが必要となる。このため肥料メーカーとエンジニアリング会社のチームワークは移転先にとって有効でプラント輸出を促進した。

## 6 | おわりに、謝辞

本調査のテーマ“肥料”は対象が広く膨大なものになる恐れが予想された。そのため社会及び技術面への影響度を考慮して“アンモニア・尿素技術”にその対象を絞ることにしたが、それでも調査内容および報告書の量は相当なものになった。

化学工業の原点に位置するこれら技術の開発がどういう経緯で実現したか、そこで開発に携わった関係者の努力はいかなるものであったか、日本はなぜ長い時を経ずしてキャッチアップできたのか、調査を進めるにつれてその重要性を認識すると同時に興味を深めていった。

需要の増大に伴い、多くの関係者が競ってアンモニア・尿素プロセスの開発・改良に携わり、基幹産業としての多彩な長い歴史を作ることになった。アンモニア・尿素プロセスは多くのその時代の最先端技術に支えられ、それを組み合わせた複雑系トータルシステムとして最適設計されている。各先端技術、特

に国内メーカーの日本発の独自技術は日本の産業史の中でも特筆に値するものであることが調査の中で判明した。さらにそこで培われた技術は社会が求めている新しい分野への応用に耐えられるものが多いことも判明し、報告書に残すことにした。

以上調査の結果を報告書に纏められたことは喜びに耐えない。ここに至るまで調査に快く協力頂いた旭化成工業、三井化学、昭和電工、宇部興産等肥料製造の歴史を持つ会社および神戸製鋼所、日立造船、三菱重工業、日立製作所、荏原製作所、住友金属工業、クボタ、東洋エンジニアリング等のメーカー・エンジニアリング会社、さらにはエンジニアリング振興協会、日本化学工業協会等関係団体の関係者に、そして元東洋高压工業の江崎正直、城島俊夫、信江道生各氏にはアンモニア、尿素分野の資料提供と多大なるアドバイスを頂いた、この場を借りて心より感謝申し上げます。

資料1：登録資料候補一覧

番号	登録資料候補の名称	資料形態	所在地	製作者	年	選定理由
1	カザレー法によるアンモニア国産第1号記念モニュメント	機器、写真、日誌、記念碑	旭化成 延岡事業所	旭化成	1923	国内最初のアンモニア工業化で使用された合成管、圧縮機等の機器、関係写真等一連の記念物
2	クロード法によるアンモニア国産化記念モニュメント	機器、日誌、記念碑	三井化学 彦島工場	三井東圧	1924	石炭を原料として超高压クロード法によって始めてアンモニア工業化し、合成機器が現存する一連の記念物
3	東工試法によるアンモニア工業化記念モニュメント	機器、写真、記念碑	昭和電工 川崎工場	昭和電工	1931	国産技術の東工試法を採用、アンモニア工業化し、圧縮機等国産機器が現存する一連の記念物

資料2：アンモニア・尿素の主な年史

年	社会情勢	アンモニア関係の動き	尿素関係の動き
18世紀後半～	産業革命の進展		
1774		Priestleyがアンモニアの発見、分離	
1795		Hildebrandtがアンモニアの合成実験を実施	
1821, 1831	モーター、発電機の発明		
1828			Wöhlerがシアン酸アンモンの熱転移で尿素合成に成功
1840	Liebigが肥料の効用解明		
1856	Bessemerが鉄鋼精錬技術改良 Perkinがアニリン発見、染料工業進展		
1861	Solvayがアンモニアソーダ法によるソーダ製造改良実現		
1864		石炭乾留からのアンモニアのソーダ灰工場への利用	
1866	Nobelがダイナマイト発明		
1868			Bassarowはカルバミン酸アンモンの脱水により尿素を得た
1884		Ramsay&Youngはアンモニアが平衡反応であることを示唆	
1886	Hellriegel&Wilfarthが豆科食物根瘤菌による空中窒素固定確認		
1898	Crookesによる空中窒素固定アツピール		
1903		Birkeland&Eydelによる電弧法窒素固定法開発	
1904		Haber&van Oordtによる常圧下の熱的アンモニアの平衡研究	
1906		Frank&Caroによる石灰窒素法アンモニア製造技術の確立	
1906～1908		Haber&Le Rossignoltによる高圧下のアンモニア合成実験	
1911		BASFによるアンモニア工業レベルの生産開始	
1917～1919	第一次世界大戦		
1917		BASFによる日産100トンアンモニア工場創業開始 Claudeによる1000気圧アンモニア製造研究開始	
1920		Casaleによるアンモニア試験工場設置 Claudeによる1000気圧アンモニア試験工場設置 Fauserによるパイロットプラント設置 臨時窒素研究所がアンモニア合成試験開始	
1922			BASFが直接合法により尿素の工業化に成功
1923		日本窒素延岡(旭化成)にてカザレー法アンモニア工場生産開始	
1924		鈴木商店彦島(東洋高圧)にてクロード法アンモニア工場生産開始	
1924～1927		各文明国において多数のアンモニア工場建設	
1927		大日本人造肥料(日産化学)富山にてファウザー法アンモニア工場生産開始	
1926		BASFオッパウ&ロイナ両工場で年産45万トンに達する 臨時窒素研究所がアンモニア合成生産に成功	
1931		昭和電工川崎にて東工試法アンモニア工場生産開始 住友肥料製作所(住友化学)新居浜にてNEC法アンモニア工場生産開始	
1933			Du Pontが直接合法により尿素工業化
1933		矢作工業(東亜合成)が名古屋にてウーデ法アンモニア工場生産開始	
1934		宇部沖の山炭鉱(宇部興産)宇部にてファウザー法アンモニア工場生産開始	
1935			ICIが直接合法により尿素工業化
1937			東洋高圧、住友化学が直接合法により尿素工業化
1939		日本タール工業(三菱化成)黒崎にてハーバー法アンモニア工場生産開始 日本水素工業小名浜にてウーデ法アンモニア工場稼働	
～1940		国内各社は各法アンモニア工場生産開始	
1939～1945	第二次世界大戦		
1948			東洋高圧肥料用15,000t/d尿素工場建設(北海道) ノルウエーNorsk Hydroが尿素直接合成開始
1950	日本硫安工業会発足		東洋高圧が半循環A法による工場完成(大牟田)
1951			Montecatiniが中間試験工場開始 アメリカAllied Chemicalが尿素直接合成開始

年	社会情勢	アンモニア関係の動き	尿素関係の動き
1952			住友化学が半循環法(ガス分離法)工場稼動(新居浜)
1953			スタミカーボンがステンレス合成管使用開始 日産化学が半循環法(Montecatini式)工場稼動(富山)
1954			Pechiney式半循環法アメリカで稼動
1955			スタミカーボンが溶液法半循環法確立 昭和電工が東洋高圧法工場稼動(川崎)
1956			スイスHolzverzuckerung Inventa式循環法(ガス分離)確立 三菱化成及び協和発酵がFausser-Montecatini式半循環法工場稼動 Montecatiniが溶液式完全循環法確立
1957			日本瓦斯化学がChemico式半循環法工場稼動 宇部興産がFausser-Montecatini式半循環法工場稼動(宇部)
1958			東洋瓦斯化学が東洋高圧半循環B法工場稼動(新潟) 東洋高圧が完全循環A法による工場完成(千葉)
1959			Chemicoが溶液式完全循環法確立 東洋高圧完全循環B法低ピウレット工場稼動(千葉)
		この頃各社が各種原料による小型アンモニア工場生産開始	
1960		宇部興産がTexaco法重油ガス化法へアンモニア工場原料転換 以降各社のTexaco法によるアンモニア原料転換進む	
1961			スタミカーボンが溶液式完全循環法確立 東洋高圧法インドへ技術輸出、この後海外への輸出続く
1963			神戸製鋼が東洋高圧大牟田でチタンライニング尿素合成管実用化
1964			CPI-Allied式ガス分離式完全循環法工場稼動 ChemicoがThermo-Ureaプロセス発表
1965			SNAM Progettiアンモニアストリッピング法工場稼動
1966	第一次大型化計画スタート		
1967		東洋高圧がICI法500トンアンモニア工場完成 住友化学、宇部興産、昭和電工、日産化学が大型アンモニア工場完成	東洋高圧完全循環C法による720トン尿素工場完成 昭電、住友化学、宇部興産が大型尿素プラント完成
1968			DSM(スタミカーボン)がCO <sub>2</sub> ストリッピング法尿素工場稼動
1969	第二次大型化計画スタート		
1970		東洋高圧がKellogg法1000トンアンモニア工場完成 三菱化成、日本化成、旭化成、鹿島アンモニアが大型工場完成	東洋高圧完全循環改良 C法による1500トン尿素工場完成 スタミカーボンCO <sub>2</sub> ストリッピング法大型工場稼動(オランダ)
1971			三菱化成、日本化成、鹿島アンモニアが大型尿素工場完成 SNAM Progettiアンモニアストリッピング法大型工場稼動
1972		日本アンモニア、宇部アンモニアが大型工場完成	日本アンモニアが大型尿素工場完成
1976			Nuovo PignoneCO <sub>2</sub> 遠心式圧縮機ANIC工場稼動(イタリア) 荏原遠心式アンモニアポンプ南海化学で稼動(韓国)
1977			Norsk Hydro法流動層式大粒尿素工場稼動(オランダ)
1979		三菱瓦斯化学が天然ガスベース大型工場完成	三菱瓦斯化学大型尿素工場完成
1981			Montedison IDRプロセスイタリアで稼動
1982			TEC噴流層式大粒尿素工場輸出(ニュージーランド) TEC ACES法による工場建設(韓国肥料) 以後TECはバングラデッシュ、スペイン、インドネシア、中国等に工場輸出
		Kellogg ルテニウムベースKAAPプロセスの工場稼動(カナダ)	
1992			スタミカーボンプールコンデンサープロセスの工場稼動(バングラデッシュ)
1994			スタミカーボン尿素2000プラスプロセスの工場稼動(オランダ)
2004			TEC ACES21による尿素工場稼動(中国)

## 国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第12集

---

平成20(2008)年3月28日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館  
産業技術史資料情報センター  
(担当：コーディネイト・エディット 永田 宇征、エディット 大倉敏彦・久保田稔男)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館  
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20  
TEL：03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク