

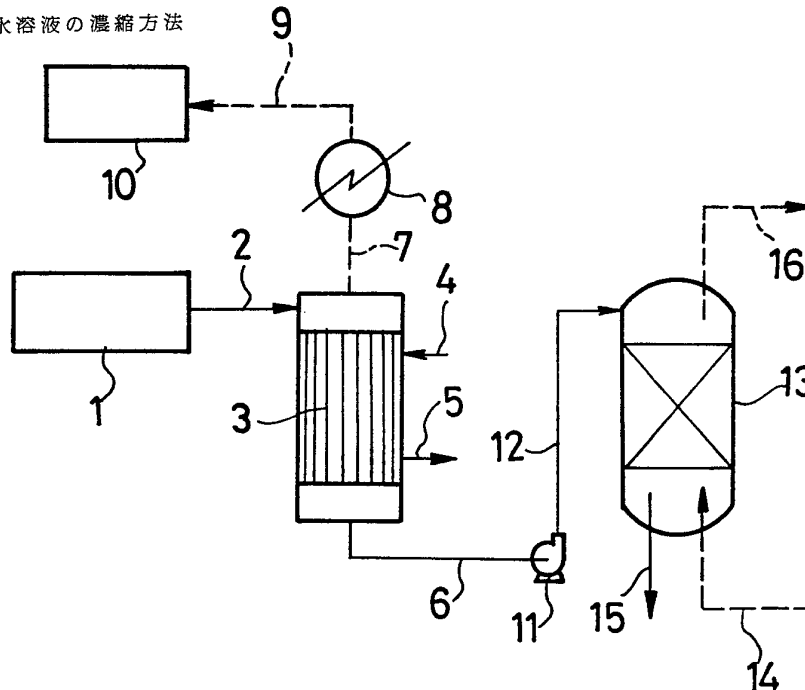


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 3 C 07 C 126/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 80/02425 (43) 国際公開日 1980年11月13日 (13. 11. 80)
(21) 国際出願番号 PCT/JP80/00088 (22) 国際出願日 1980年4月25日 (25. 04. 80) (31) 優先権主張番号 特願昭54-52519 (32) 優先日 1979年5月1日 (01. 05. 79) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 東洋エンジニアリング株式会社 (TOYO ENGINEERING CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 信江道生 (NOBUE, Michio) [JP/JP] 〒274 千葉県船橋市三咲町9-27 Chiba, (JP) 福井昭人 (FUKUI, Akito) [JP/JP] 〒284 千葉県印 郡四街道町みそら2-3-2 Chiba, (JP) 山本淑夫 (YAMAMOTO, Shukuo) [JP/JP] 〒280 千葉県千葉市小倉町1763-1 Chiba, (JP)	(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目11番46号 ブルービル7階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BR, GB, SU. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: PROCESS FOR CONCENTRATING AQUEOUS UREA SOLUTION

(54) 発明の名称 尿素水溶液の濃縮方法



(57) Abstract

A process for concentrating an aqueous urea solution, which comprises concentrating an aqueous urea solution having a concentration of, preferably, 70 - 90 wt.% under vacuum to a concentration of 95 - 99 wt.%, and contacting the thus obtained urea solution with an air stream at an elevated temperature, preferably 135 - 200°C, in a countercurrent manner under ordinary pressure to thereby concentrate the same to a concentration of 99.5 wt.% or more.

(57) 要約

好ましくは70-90重量%の尿素水溶液を真空下に95-99重量%まで濃縮し、ついで得られた尿素液を常圧において高温、好ましくは135-200℃の気流と、向流的に接触させて、99.5重量%以上の濃度まで濃縮する尿素水溶液の濃縮方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード。

AT	オーストリア	MC	モナコ
BR	ブラジル	MG	マダガスカル
CF	中央アフリカ共和国	MW	マラウイ
CG	コンゴ	NL	オランダ
CH	スイス	NO	ノールウエー
CM	カメルーン	RO	ルーマニア
DE	西ドイツ	SE	スウェーデン
DK	デンマーク	SN	セネガル
FR	フランス	SU	ソヴィエト連邦
GA	ガボン	TD	チャード
GB	イギリス	TG	トーゴ
JP	日本	US	米国
LU	ルクセンブルグ		

明 細 書

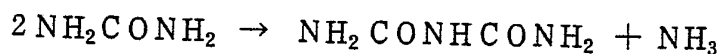
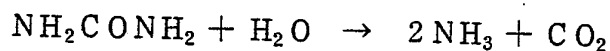
尿 素 水 溶 液 の 濃 縮 方 法

技 術 分 野

本発明は尿素合成液の精製工程からの尿素水溶液を
5 99.5重量%以上に濃縮する方法に関するものである。

背 景 技 術

アンモニアと二酸化炭素とからの尿素合成において、
精製工程からの尿素水溶液は通常10-30重量%の水
を含有するので尿素を粒状製品とするためには水を蒸発
10 させて実質的無水の尿素液とすることが必要である。こ
のような尿素水溶液の濃縮に際しては次式に示すような
尿 素 の 加 水 分 解 反 応 な ら び に ビ ウ レ ッ ト 生 成 反 応 が 起 る 。



15 ビウレットは植物に有害であり、尿 素 の 加 水 分 解 は 尿
素 合 成 の 総 効 率 を 低 下 さ せ 、 ま た 、 生 成 し た ア ン モ ニ ア
お よ び 二 酸 化 炭 素 の 回 収 に 問 題 が あ る か ら 、 上 記 反 応 は
極力抑制することが望ましい。

従来、尿素水溶液の濃縮には真空型または熱気流型の
20 蒸発器が用いられてきた。真空型の蒸発器で99.5%以
上の濃度まで濃縮するには20-30 mm Hg（絶対）の
高い真空が必要であり、このような圧力下に蒸発水を凝
縮するには、通常の温度の冷却水では目的を達すること
ができない。そのために、冷却水を冷却するためのチラ

—をつけるか、または蒸発水をエジェクターで 40 —
70 mm Hg (絶対)まで昇圧したのちに冷却水で冷却し
て凝縮するなどの方法をとることが必要である。この場
合、蒸発水に含まれる尿素ミスト、アンモニアおよび二
5 酸化炭素は、ほとんど全量が凝縮水中に溶解されて回収
される。しかし、上記チラーを設備する場合は冷凍機を
必要とするので設備費および運転費の増大を来たし、さ
らに大幅な電力消費増を来たす。また、蒸発水をエジェ
クターを用いて昇圧後に冷却凝縮する場合は、スチーム
10 消費が製品尿素 1 トン当り 0.1 — 0.2 トン大となり、さ
らに、このスチームを凝縮するために冷却水量がそれだ
け増加し、また冷却器が大型となつて設備費および運転
費が増大する。

熱気流型の蒸発器では、円管内に形成される尿素水溶
15 液の流下薄膜をスチームによつて間接加熱するとともに
円管内に熱気流をその流下薄膜と向流させて通すこと
により、水の蒸発が行なわれる。この装置は多数の伝熱管
を有するので装置が大型となつて 1 基あたりの容量に制
限が生じ、このために大型の尿素プラントにおいては、
20 蒸発器を 2 基以上設置する必要が生ずる。蒸発器から排
出される気流中に含有される尿素ミスト、アンモニアお
よび二酸化炭素の中、尿素ミストのみは排出気流を尿素
造粒塔の排気と一緒にして湿式フィルターなどにより回
収し得るが、アンモニアおよび二酸化炭素を回収するこ

とは、これらの濃度が非常に小さいので困難である。これらの回収には充填層型の吸収塔および冷却器を必要とするから設備費および運転費が増大する。

本発明はスチームおよび冷却水の消費が少なく、かつ、
5 ビウレットの増加も従来法と比して同等以下である尿素水溶液濃縮方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明の尿素水溶液の濃縮方法は尿素水溶液を真空下に濃度 95 - 99 % まで濃縮する第 1 工程と、第 1 工程
10 からの尿素液を大気圧下に高温の気流と向流的に接触させて濃度 99.5 重量 % 以上に濃縮する第 2 工程とからなることを特徴とするものである。

本発明においては、第 1 段階出口における尿素液濃度は、第 2 段階の負荷および第 1 段階における蒸発水を通常の温度の冷却水により凝縮しうる圧力下に到達可能な濃度であることを考慮して 95 - 99 重量 % とされる。
15 さらに第 1 段階出口濃度を上記範囲に選ぶことによつて、ビウレット増加率、加水分解率ならびにユーティリティ原単位を減少させることができる。

20 図面の簡単な説明

図面は本発明方法を説明するためのフローダイアグラムである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において第 1 段階に供給される尿素水溶液の濃

度は 70 - 90 重量 % で、第 1 段階の圧力は好ましくは
40 - 300 mm Hg (絶対)、特に好ましくは 60 -
120 mm Hg (絶対) である。第 1 段階からの尿素液の
濃度は特に 90 - 99 重量 % が好ましく、温度は造粒設
5 備での熔融尿素の固結防止を考えれば、尿素液の飽和温
度より高く、ピウレット生成および加水分解量を極力押
えるにはできるだけ低くとらねばならないため、通常飽
和温度より 2° - 5 °C 高めにとる。

第 2 段階においては、第 1 段階からの尿素液は熱気流
10 と向流接触せしめられて 99.5 重量 % 以上の濃度まで濃
縮されるが、この熱気流としては、温度 135° - 200 °C
好ましくは 150 - 170 °C の空気流が用いられる。

添付図面にしたがって、以下に本発明をさらに説明す
る。1 は尿素合成管から排出される尿素合成液から未反
15 応アンモニアおよび二酸化炭素を分離して尿素水溶液を
得るための精製系を示す。精製系 1 からの 70 - 90 重
量 % の尿素水溶液はライン 2 を通つて第 1 段階の濃縮
工程である真空蒸発器 3 に導入される。真空蒸発器 3 は
ライン 4 から入り、ライン 5 から出るスチームにより加
20 熱される。真空蒸発器 3 は流下薄膜型など任意の型式の
ものが用いられる。圧力は 40 - 300 mm Hg (絶対)、
特に 60 - 120 mm Hg が好ましい。真空蒸発器 3 の底
部からライン 6 を経て排出される尿素液は、95 - 99
重量 %、好ましくは 98 - 99 重量 % であり、温度は好

ましくは 130 - 140 °C である。真空蒸発器 3 において蒸発した水はライン 7 を経て凝縮器 8 に入り、冷却水（通常 25 - 35 °C）によつて冷却されて凝縮する。凝縮器 8 はライン 9 を経て真空発生装置 10 に連絡される。

5 ライン 6 を経て排出される尿素液はポンプ 11 によりライン 12 を経て、充填型のような熱気流乾燥器 13 の頂部に供給される。この熱気流乾燥器 13 に供給された尿素液は充填層を流下しつつ、ライン 14 から供給される熱気流、例えば熱空気流と向流的に接触せしめられて
10 含有する水が蒸発せしめられる。熱気流乾燥器 13 の圧力は実質的に大気圧に保たれる。熱気流の温度は 135 - 200 °C、特に 150 - 170 °C が好ましい。もちろん、この熱気流の温度および量は入口における尿素液の濃度により決まる。尿素液の濃度が稀薄であれば、熱気
15 流の温度は高く、かつ、その量は大でなければならない。200 °C 以上の温度は尿素液中のピウレット増加の原因となるので好ましくない。熱気流は脱湿されたものであるのが好ましい。充填層を流下して 99.5 重量% 以上に濃縮された尿素の融点以上の温度を有する尿素液はライ
20 ン 15 から排出され、造粒塔に送られて造粒される。尿素液の濃縮に用いられた熱気流はライン 16 から排出され、造粒塔の排気とともに尿素ダスト回収系に送られる。

本発明においては、第 1 段階を真空濃縮とし、比較的低い真空度（高い絶対圧力）および比較的低温で操作し

て濃度 9 5 - 9 9 % まで尿素水溶液を濃縮し、第 2 段階を熱気流濃縮として 9 9. 5 % 以上の濃度まで濃縮することにより、真空濃縮および熱気流乾燥のそれぞれの長所が引き出されて以下に述べるような効果が得られる。す

5 なわち、

- (1) スチームおよび冷却水の使用量が少なく、またビウレットの増加も従来の真空濃縮および熱気流による場合に比して同等またはそれ以下である。
- (2) 真空濃縮のみ、あるいは熱気流濃縮のみにより濃度
10 9 9. 5 % 以上まで濃縮するよりも設備費および運転費が少なくてすむ。
- (3) 第 1 段階で真空濃縮される際に加水分解により生成するアンモニアおよび二酸化炭素は蒸発水の凝縮の際に凝縮水中に吸収されて回収され、第 2 段階は 9 5 -
15 9 9 重量 % から 9 9. 5 以上 % に濃縮するだけなので、滞留時間が短かく、加水分解反応およびビウレット生成反応によるアンモニアおよび二酸化炭素の発生は極めて少ない。要するに本発明によれば、濃縮の際に発生するアンモニアおよび二酸化炭素の量は少なく、か
20 つ、そのほとんどは容易に回収することができる。

以下に実施例および比較例を示して本発明方法の利点をさらに説明する。

実施例 1

尿素精製系からの尿素水溶液（濃度 8 3 重量 %、ビウ



レット含量は尿素の 0.43 重量%、温度 100℃) 119
トン/時を 80 mm Hg (絶対) に保たれた真空蒸発器に
供給し、圧力 3.5 kg/cm² G のスチームで加熱して 99%
まで濃縮する。真空蒸発器から排出される温度 133℃
5 の尿素液はポンプにより熱気流乾燥器の頂部に導入され
る。この熱気流乾燥器では、170℃、43000 Nm³/時
の熱空気流がその頂部から流下する尿素液と向流接触し
て尿素濃度が 99.7%、温度が 138℃となるまで尿素
液を濃縮する。濃縮された尿素液中のピウレット含量は
10 0.76 重量%である。ピウレット増加量のうち第1段階
における増加量は 0.25 重量%である。なお、尿素の加
水分解は第1段階で 0.2%、第2段階では実質的に零で
ある。

比較例 1

15 実施例 1 と同様の尿素水溶液 119 トン/時を第1段
階で 300 mm Hg (絶対)、125℃で濃度 95 重量%
まで濃縮し、第2段階で 25 mm Hg (絶対)、138℃
に保たれた真空蒸発器に供給して 99.7 重量%の濃度ま
で濃縮する。真空蒸発器から排出される尿素液のピウレ
20 ット含量は 0.83 重量%である。この濃縮に際しての加
水分解率は 0.4%である。

比較例 2

実施例 1 と同様の尿素水溶液 119 トン/時を熱気流
型蒸発器に供給して濃度 99.7%まで濃縮する。熱気流

温度は 1 5 0 °C、熱気流量は 6 5 0 0 0 N m³ / 時とし、尿素水溶液と向流接触させる。尿素液の出口温度は 1 3 8 °C である。出口の尿素液のピウレット含量は 0. 8 3 重量 %、濃縮に際しての加水分解率は 0. 5 % である。

- 5 上記の実施例 1、比較例 1 および 2 におけるユーティリティ原単位を第 1 表に示す。

第 1 表

	比較例 1	比較例 2	実施例 1
10 スチーム (トン/尿素トン)	0. 4 0 (加熱用 0. 3 エジェクター用 0. 1)	0. 3 5	0. 3 4
電 力 (KW/尿素トン)	0	3	1
15 冷却水 温度 (°C) 使用量 (トン/尿素トン)	25 (温度差 1 0 °C) 1 8	同 左 1 4	同 左 1 1

実施例 2 - 3 および比較例 3

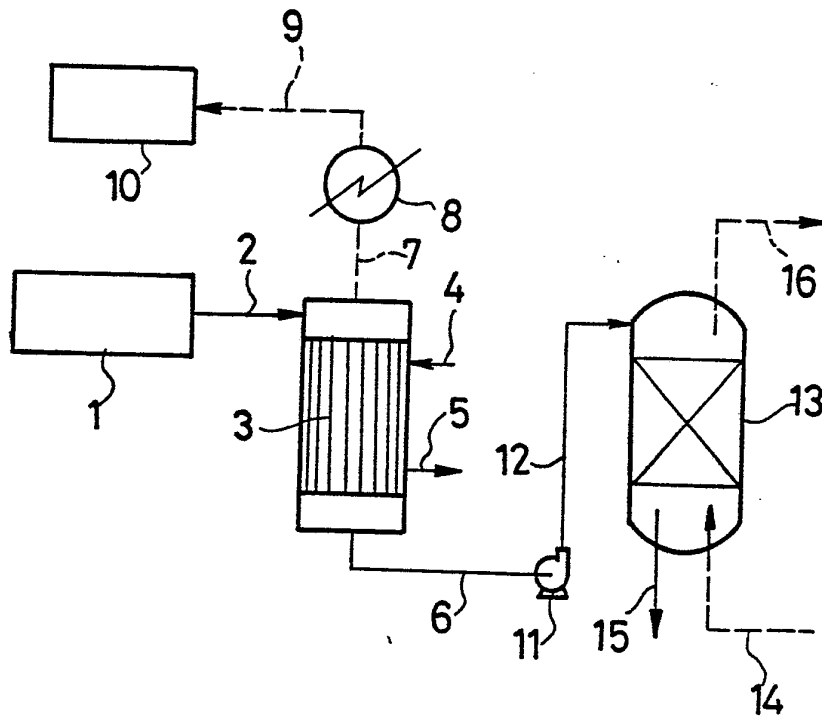
- 実施例 1 に用いたと同様の尿素水溶液を実施例 1 において用いた濃縮装置に供給し、9 9. 7 重量 % の濃度まで濃縮する。操作条件および得られた尿素液中のピウレット濃度、濃縮中の尿素的加水分解率、ユーティリティ原単位を第 2 表に示す。
- 20

第 2 表

		実施例 2	実施例 3	比較例 3
尿素水溶液供給量 (トン/時)		1 1 9	1 1 9	1 1 9
第 1 段階圧力 (mm Hg)		1 3 0	2 1 0	2 8 0
第 1 段階出口尿素液 濃度(重量%)		9 8	9 6	9 2
温度(℃)		1 3 0	1 2 4	1 1 4
第 2 段階への熱空気流 温度(℃)		1 7 0	1 7 0	1 7 0
量 (Nm ³ /時)		1.0×10 ⁵	2.4×10 ⁵	5.1×10 ⁵
第 2 段階出口尿素液 濃度(重量%)		9 9.7	9 9.7	9 9.7
温度(℃)		1 3 8	1 3 8	1 3 8
ユ ー テ イ リ テ イ 原 単 位	スチーム (トン/尿素トン)	0.3 9	0.5 0	0.7 2
	電 力 (KW/尿素トン)	2	4	8
	冷却水 温度(℃)	25(温度差 1 0 ℃)	同 左	同 左
	使用量(トン/尿素トン)	1 0	9	7
製品中のピウレット量 (重量%)		0.7 5	0.7 3	0.8 0
加水分解率% (加水分解した尿素量/ 尿素量)		0.2 5	0.3	0.5

請 求 の 範 囲

1. 尿素水溶液を真空下に濃度 95 - 99 重量%まで濃縮する第1工程と、第1工程からの尿素液を大気圧下に高温の気流と向流的に接触させて濃度 99.5 重量%
5 以上に濃縮する第2工程とからなることを特徴とする尿素水溶液の濃縮方法。
2. 該第1工程において濃度 70 - 90 重量%の尿素水溶液を圧力 40 - 300 mm Hg (絶対)下に、濃度
95 - 99 重量%に濃縮することを特徴とする特許請
10 求の範囲第1項記載の尿素水溶液の濃縮方法。
3. 該圧力が 60 - 120 mm Hg (絶対)であり、該濃度が 98 - 99 重量%である特許請求の範囲第2項記載の尿素水溶液の濃縮方法。
4. 該気流の温度が 135 - 200 °Cであることを特徴
15 とする特許請求の範囲第1項記載の尿素水溶液の濃縮方法。



I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)			
Int. Cl. ³		C 0 7 0 1 2 6 / 0 8	
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
I P C	C 0 7 0 1 2 6 / 0 0, 1 2 6 / 0 2, 1 2 6 / 0 6 7, 1 2 6 / 0 7 3, 1 2 6 / 0 8, 1 2 6 / 1 0 C 0 5 0 9 / 0 0		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	GB, A, 1193221 1970-5-28 WHITLOCK MFG.CO.		(1-4)
A	GB, A, 1235055 1971-6-9 WHITLOCK MFG.CO.		(1-4)
A	JP, B2, 52-49459 1977-12-17 第1欄第18~19行および第2欄第1~9行 (Claim) 東洋エンジニアリング株式会社 三井東圧化学株式会社		(1-4)
*引用文献のカテゴリー 「A」 一般的技術水準を示す文献 「E」 先行文献ではあるが国際出願日以後に公表されたもの 「L」 他のカテゴリーに該当しない文献 「O」 口頭による開示、使用、展示等而言及する文献 「P」 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 12.06.80		国際調査報告の発送日 30.06.80	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 日 野 あけみ	4 H 6 5 5 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP80/00088

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl.³ C07C 126/08														
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; padding: 10px;">I P C</td> <td style="padding: 10px;">C07C 126/00, 126/02, 126/067, 126/073, 126/08, 126/10 C05C 9/00</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	I P C	C07C 126/00, 126/02, 126/067, 126/073, 126/08, 126/10 C05C 9/00								
Classification System	Classification Symbols													
I P C	C07C 126/00, 126/02, 126/067, 126/073, 126/08, 126/10 C05C 9/00													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category [*]</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">GB, A, 1193221 1970-5-28 WHITLOCK MFG. CO.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">(1-4)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">GB, A, 1235055 1971-6-9 WHITLOCK MFG. CO.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">(1-4)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">A</td> <td style="padding: 10px;">JP, B2, 52-49459 1977-12-17 Column 1, lines 18 to 19 and column 2, lines 1 to 9 TOYO ENGINEERING CORPORATION MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">(1-4)</td> </tr> </tbody> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	A	GB, A, 1193221 1970-5-28 WHITLOCK MFG. CO.	(1-4)	A	GB, A, 1235055 1971-6-9 WHITLOCK MFG. CO.	(1-4)	A	JP, B2, 52-49459 1977-12-17 Column 1, lines 18 to 19 and column 2, lines 1 to 9 TOYO ENGINEERING CORPORATION MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.	(1-4)
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸												
A	GB, A, 1193221 1970-5-28 WHITLOCK MFG. CO.	(1-4)												
A	GB, A, 1235055 1971-6-9 WHITLOCK MFG. CO.	(1-4)												
A	JP, B2, 52-49459 1977-12-17 Column 1, lines 18 to 19 and column 2, lines 1 to 9 TOYO ENGINEERING CORPORATION MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.	(1-4)												
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance														
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² June 12, 1980 (12.06.80) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² June 30, 1980 (30.06.80) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² June 12, 1980 (12.06.80)	Date of Mailing of this International Search Report ² June 30, 1980 (30.06.80)	International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰								
Date of the Actual Completion of the International Search ² June 12, 1980 (12.06.80)	Date of Mailing of this International Search Report ² June 30, 1980 (30.06.80)													
International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰													