

人類の生存を支えるアンモニア合成①

ハーバー・ボッシュ法 - 触媒の利用と平衡論の威力

[直接関連する項目] 科学と人間生活 「科学技術の発展」「熱や光の科学」、
「物質の科学」、「これからの科学と人間生活」
化学基礎 「化学と人間生活」
化学 「物質の変化と平衡」、「無機物質の性質と利用」

ハーバーは触媒にオスミウムを使いました。オスミウムは希少で高価でしたが、片っ端からいろいろな物質を触媒に使ってみて、オスミウムに行きついたのでした。このとき、後にハーバー・ボッシュ法の触媒の主成分になる鉄も試していましたが、単独ではうまくいきませんでした。触媒の役割を促進する追加の成分が必要だったのでした。

今回はハーバー・ボッシュ法を利用したア

ンモニアの工業的大量生産への道と、化学工業の幕開けについて解説します。

*窒素ガスは、空気を冷却して液体空気として、沸点の差で酸素と窒素を分けることで得られます(この操作を“分溜”といいます)。水素ガスは、現在は、天然ガスから製造していますが、水の電気分解で作る方法もあります。

**熱力学：様々な自然現象を熱やエネルギーのやりとりを基本として考える学問。

***平衡論：化学反応、化学組成などでの平衡を量的に考える学問。

****反応速度論：化学反応の速度について量的に考える学問。

問題

- (1) 窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成する化学反応式を書きなさい。
- (2) この反応式について平衡定数 (K_p) を各気体の圧力 (P_{N_2} 、 P_{H_2} 、 P_{NH_3}) で表す式を示しなさい。
- (3) 平衡から考えると、アンモニア合成は、圧力を高くした方がよいか、低くした方がよいか。また、それはなぜか。
- (4) ハーバーの基礎実験でも工業生産でも、合成されたアンモニアは冷却して液化して取り出します。その理由を平衡の考え方から説明しなさい。また、この方法は他にどんな利点があるでしょうか。
- (5) この反応は平衡論的には低温にした方が有利です。この反応は発熱反応か、吸熱反応か。
- (6) 低温にすると反応速度論的に不利です。その理由を考えて説明しなさい。

答え

- (1) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ※ (別解) $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$
- (2) $K_p = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} P_{H_2}^3$ ※ 反応式が (別解) の場合、 $K_p = P_{NH_3} / P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}$
- (3) 圧力を高くするとよい。アンモニアが合成されると圧力が下がる反応なので。
- (4) 生成したアンモニアを取り除くことになり、平衡状態を取り戻そうとしてアンモニア合成に反応が進むため。また、液化することで生成したアンモニアの体積がかなり小さくなり、輸送に有利になる。
- (5) 発熱反応
- (6) 温度を低くすると分子同士の衝突が不活発になり、また、活性化エネルギー以上のエネルギーを持つ分子が少なくなるので反応しにくくなる。

【参考文献】

- 1) トーマス・ヘイガー著、渡会圭子訳『空気を交える錬金術 - ハーバー、ボッシュと化学の世紀』、みすず書房、2010年
- 2) 亀山哲也、江崎正直、「アンモニア合成技術の歴史」、『20世紀の日本の化学技術』p.6、ティー・アイ・シー、2004年
- 3) 江崎正直、「アンモニア合成」、化学と教育1999年1号、p.38-41
- 4) 牧野 功、「肥料製造技術の系統化」、技術の系統化調査報告 第12集 p.209-271、国立科学博物館 2008年
- 5) 田丸謙二・大山秀子、「田丸節郎資料(写真及び書簡類) - Fritz Haberとの交流と学術振興」、化学と工業 2012年7月号、p.536-538

現在、世界で最も生産量の多い化学合成品は何でしょうか？ それが、今回の主役、アンモニア (NH_3) です。高校の化学で習う重要な化合物のひとつですね。現在、世界で年間に生産される量は約1.7億トン。日本の国内生産量はかつてよりだいぶ少なくなりましたが、それでも年間約100万トンにもなります。



アンモニアなしには生きてはいけない

アンモニアの主な用途は、農業用の肥料の製造と、ナイロンやレーヨンなどの合成繊維の製造です。世界の生産量の約8割が肥料製造に使われ、アンモニアは人類が生きていくために必要な食料をつくるうえでなくてはならない化学合成品になっています。「アンモニアが人類の生存を支えている」といってよ

いでしょう。

ところで、なぜ肥料をつくるのにアンモニアが使われるのでしょうか？ みなさんは、植物の生育に必要な3大肥料が「窒素・リン・カリ(カリウム)」と教わったことがあるかと思います。これは、ドイツの化学者ユストゥス・フォン・リービッヒ(1803-1873)が唱え、現在の農業や園芸で植物を育てるうえで基本になっています。窒素は、生体を構成するアミノ酸やタンパク質、遺伝情報を伝えるDNAやRNAなどに必ず含まれていて、生体に必要な物質をつくるのにとっても重要な成分です。窒素なくして生命活動は維持できないのです。

植物は、その窒素を地中などから化合物のかたちで取り入れて利用しています。地中に窒素源が少ないと植物の生育が悪く、食料の

世界のアンモニア生産量
1.71億トン(2012年)

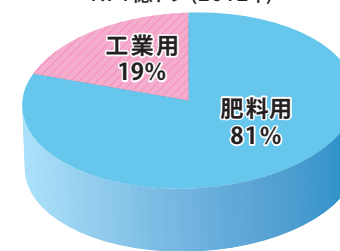


図1.世界のアンモニア生産量
『化学経済』増刊号3 p.143(2013)をもとに作成

生産が滞ります。そのため、植物を育てるときには、窒素を肥料として補充することが大切です。18世紀以前は、人や家畜の糞尿を堆肥として畑にまいたり、豆科の植物を輪作したりすることで、十分な窒素を補充していましたが、人口が急激に増え始めた19世紀以降、それ以外の肥料を加えることが必要になってきました。

現在使われている窒素肥料の重要な原料がアンモニアです。アンモニアがないと、肥料がつくれず農業生産量が減ってしまい、なんと世界の人口の3分の1は生存できないとされています。アンモニアは、空気中の窒素ガス(N₂)と何らかの方法で得た水素ガス(H₂)から合成されています*。この方法を「ハーバー・ボッシュ法」といい、高校の化学でも習います。約100年前に開発されてから今まで、さまざまな工夫・改良がされていますが、使われている触媒・反応条件は当時と基本的に同じという、驚異的な合成法です。

このハーバー・ボッシュ法の開発では、触媒の利用と化学平衡の考え方が大きな威力を発揮しました。本リーフレットでは、その歴史をながめてみましょう。

ハーバー・ボッシュ法以前

肥料をつくる時に利用する窒素源は、19世紀にはチリ硝石を利用していました。これは南米のチリなどで採掘される鉱石で、火薬の原料にもなります。主成分は硝酸ナトリウム(NaNO₃)です(“硝石”は普通、硝酸カリウムのことですが、“チリ硝石”はナトリウム塩です)。しかし、19世紀前半に人口が急増し、近い将来にチリ硝石が枯渇することが懸念されました。採掘できるチリ硝石だけでは、窒素源をとてまかなえないと予測されたのです。

では、窒素源をどこに求めたらよいでしょうか？ 注目されたのが「空気」でした。みなさんご存知のように、空気中には窒素ガスが約80%含まれます。しかし、窒素ガスは反応性が低く、並大抵のことでは反応してくれません。窒素の反応性が低いおかげで、生物は空気中で安全に暮らせますし、また工業的にも食品や飲料に窒素ガスを封入して変質を防ぐことができます。このように窒素ガスの低反応性は役に立っていますが、いざ窒素を利用しようとしたら大変やっかいな問題になります。

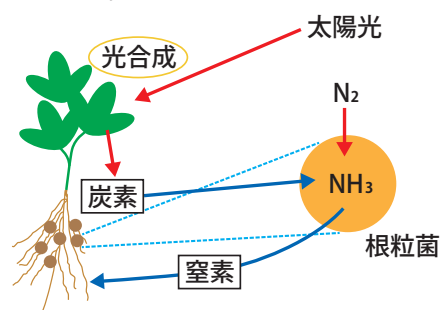


図2. 根粒菌とマメ科植物との共生関係
マメ科植物は光合成で二酸化炭素を炭素として固定し、根粒菌はこれを受け取ってエネルギー源とする。根粒菌は空気中の窒素を固定してアンモニアとし、これを植物に窒素源として提供する「共生関係」がある。

クルックス卿の不安

19世紀末に世界的な窒素源不足の危機を指摘したのが、新元素タリウムの発見(1861)やクルックス管(真空放電管の一種で電子の実験に利用)の発明(1875)などで知られる英国の化学者でかつ物理学者のウィリアム・クルックス(1832-1919)です。彼は、1898年の英国科学振興協会での会長就任講演で、食料増産のためには空気中の窒素を利用す

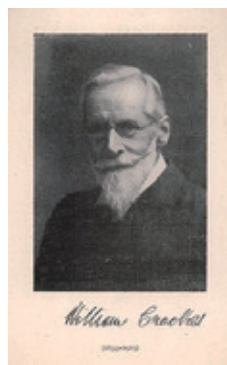


図3. ウィリアム・クルックス

る方法(空中窒素の固定)を開発することが急務であると訴え、「化学者の創意工夫が求められる最も重要な課題のひとつ」としたのです。

アルゴンなどの希ガスの発見で知られる英国の化学者ウィリアム・ラムゼー(1852-1916)や、平衡の法則で知られるフランスのル・シャトリエ(1850-1936)など多数の科学者が、この問題に取り組みました。ドイツでは触媒の研究で知られるヴィルヘルム・オストワルト(1853-1932)や熱力学第3法則で知られるネルンスト(1864-1941)、そして本リーフレットの主役の化学者フリッツ・ハーバー(1868-1934)などがこの問題に取り組みました。

1903年までに空気中の窒素を取り入れる方法がいくつか発明され、世界各国で工業化されましたが、これらの方法は大量の電気を使うなどのためコストが高く、チリ硝石にかないませんでした。安価にしかも大量に空気中の窒素を利用できる技術が求められたのです。



図4. フリッツ・ハーバー

フリッツ・ハーバーの登場

ハーバーは、ドイツで裕福なユダヤ人の家庭に生まれ、ベルリン大学で化学を学ぶなどして1894年からカールスルーエ工科大学で研究と教育をしていましたが、1903年頃から窒素ガスと水素ガスからアンモニアを合成する研究に取り組みました。助手のル・ロシニョールとともに実験をし、苦勞の末、1909年7月にオスミウム触媒を使って温度550℃、圧力175気圧でアンモニアの合成に成功しました。このときは、毎時80gの液体アンモニアが得られました。



図5. フリッツ・ハーバー(中央右)と田丸節郎(中央左) 1913年頃。建設されて間もない物理化学研究所(現在のフリッツ・ハーバー研究所)

このハーバーの研究室には、日本の化学者、田丸節郎(1879-1944)が1908年2月から参画し、アンモニア合成反応の平衡定数を決めるうえで重要なアンモニアの生成熱や比熱を精密に測定し、ハーバーのアンモニア合成反応研究に対して熱力学**的な裏付けを与えました。この一連の論文はハーバーとの共著で1915年に発表されました。ハーバーが1918年度ノーベル化学賞を受賞した際の授与式において、選考委員長が授賞理由の説明でこの論文を引用し、「アンモニア合成の成功に大きく貢献した」と述べています。化学反応では、平衡状態の検討がとても重要なのです。実際に反応が進むのか進まないのか、また、進めるためにはどのような反応条件にしたらよいのか、平衡がその道しるべになります。19世紀後半に完成したばかりの熱力学が、その威力を発揮したとってよいでしょう。

また、触媒の活用も不可欠でした。平衡論***上は可能であっても、反応速度については、平衡論はなにも教えてくれません。実際に工業利用できるだけの速度で反応が進むかは、反応速度論****の問題になるのです。それを解決するのが「触媒」です。触媒は平衡には影響を与えませんが、反応物から生成物へのよりよい反応経路(道筋)をつくり、反応がスムーズに進むようにするのです。ハー