

人類の生存を支えるアンモニア合成②

ハーバー・ボッシュ法 - 化学工業の幕開け

【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」



図1. 化学工場の一例

19世紀、産業革命後の人口増加により窒素肥料が世界的に不足するという危機に直面したなか、ハーバーが世界で初めて効率のよいアンモニア製造法を見つけ、大変期待されました。しかし、その技術が世界を救うまでにはまだ、乗り越えなくてはならない壁があったのです。

工業化におけるミタッシュ（触媒の探索）とボッシュ（高圧反応の実現）の役割

前号のように、空気中の窒素を使ったアンモニア合成の基礎研究はハーバーにより達成されましたが、実際にアンモニアを工業的に生産するためにはさまざまな技術的困難がありました。その困難で特に大きな問題が、工

業生産に適した触媒の開発と、工業生産を可能にする高圧技術の開発です。そこで活躍したのが、ドイツの化学会社BASF社の技術者アルヴィン・ミタッシュ（1869-1953）とカール・ボッシュ（1874-1940）です。ハーバーが触媒として使ったオスミウムは埋蔵量が少なく、高価です。また扱い方が難しく、工業触媒として使うには適しませんでした。さらに、当時の化学工業で扱える圧力は最大で20～30気圧でした。ハーバーの方法は百数十気圧という高い圧力を必要とし、しかも500℃以上という高温が必要でした。当時の技術者にとってはま



図2. アルヴィン・ミタッシュ



ったく「未知の世界」だったのです。

工業化に最適な触媒の探索は、ミタッシュが担当しました。彼は、1909年から3年間、徹底的に実験をし、約2500種類の触媒について調べ、最終的に酸化鉄（四酸化三鉄 Fe_3O_4 ）を基本としてアルミナ（酸化アルミニウム Al_2O_3 ）と酸化カリウム（ K_2O ）を加えた「二重促進鉄触媒」が最も活性が高く、しかも寿命が長いことを発見しました。工業化では、触媒の寿命が製造コストに直接響き、非常に大事になってきます。反応塔に一度仕込んだら長く使えるものがよいのです。また、オスミウムと比べると格段に材料費が安いという利点もありました。ミタッシュは1922年までに2万回もの実験をしましたが、この触媒を上回るものはありませんでした。

この二重促進鉄触媒を基本としたものが、100年を経た現在でも使われ続けています。また、このときの研究方法が、その後の触媒研究にも大いに役立ちました。アルミナや酸化カリウムなど、他の成分を添加することにより触媒の性能が飛躍的に向上するという“助触媒”の考え方ができたのもこのときです。今では、助触媒がなぜ触媒の性能を向上させるかもわかるようになってきています。

高温・高圧技術の開発は、ボッシュが担当しました。BASF社は、2人の実験を元に1911年に試験工場を始動させて日産100kgを達成しました。翌年には日産1tにします



図3.カール・ボッシュ

が、試験中の装置は破損が多く、しばしば運転が停まりました。ボッシュは、反応装置に用いる材料や各種部品などの改良を重ね、1913年9月に日産30tのアン

モニア合成工場の稼働を実現させます。これが、工学的手法を取り入れた近代的な化学工業の原点にもなっています。こうして実用的なアンモニアの工業生産が開始されました。彼は、この方法をさらにメタノールやガソリンの合成にも適用して、その工業的生産を果たします。

こうした高圧化学の分野での一連の功績が認められ、ボッシュは1931年のノーベル化学賞を受賞しました。アンモニア合成から2つのノーベル賞が生まれたのです。なお、触媒を開発したミタッシュの成果も、ノーベル賞の価値があったといわれていますが、残念ながら受賞には至りませんでした。

日本でのアンモニア合成

日本でアンモニアが工業的につくられるようになったのは、ハーバー・ボッシュ法による生産が始まって10年後の1923（大正12）年です。日本窒素肥料（現在の旭化成）がイタリアのカザレー法を導入し、宮崎県延岡市の工場で生産を開始しました。この方法は、ハーバー・ボッシュ法とは触媒と反応条件が違いますが、基本的な考えは同じです。ハーバー・ボッシュ法は、特許の関係で使えなかったのです。このときに使われた設備が、今も旭化成ケミカルズの愛宕事業所（宮崎県延岡市）に保存されています。1924年にはクロード窒素（現在の三井化学）がフランスのクロード法を導入して工業生産を始めました。また、日本独自の合成法が1918年に当時の東京工業試験所（現・産業技術総合研究所）に設立された「臨時窒素研究所」で開発が始められました。1931年に、昭和肥料（現・昭和電工）がこの方法の工業化に成功し、神奈川県川崎市の工場で純国産技術によるアンモニアの工業生産が始まりました。この方法



図4.日本初のアンモニアの工業生産で使われた装置(宮崎県延岡市：旭化成株)

でつくられたアンモニアは、第二次世界大戦後の日本の食糧難解決にも一役買っています。当時の設備が現在でも保存されています。

アンモニア合成により可能になったさまざまな化学工業

このようにアンモニアが合成されると、硫酸アンモニウム（硫安 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）などの肥料が大量にしかも安価にできるようになり、農業に大きな恩恵をもたらしました。一方、アンモニアからつくられるものとして、爆薬もあります。アンモニアから硝酸塩を経ることで、トリニトロトルエン（TNT火薬）やニトログリセリン（ダイナマイトの原料）が合成できるのです。また、アンモニアは、レーヨンなどの繊維を製造する際に使われず。レーヨンは、セルロースを銅アンモニア溶液に溶かしてつくられますが、アンモニアは銅アンモニア溶液の原料です。日本におけるレーヨンの製造は、1931年、日本窒素肥料（現・旭化成）が始めました。このようにアンモニア製造は、日本の化学繊維の勃興にも貢献しました。

アンモニア合成はさまざまな化学工業分野

に波及効果を与えましたが、個々の分野への貢献だけでなく、アンモニア合成を工業化するにあたってボッシュが行った徹底的な検討は、その後の近代化学工業の発展の指針となりました。家内工業に近かった化学工業が、大規模な近代的化学工業へと転換した原点といえます。

効率よく反応を進める工夫

ハーバーによる最初の検討以来、アンモニア合成では徹底的な省エネ化が図られています。反応開始当初は反応容器を加熱する必要がありますが、反応が始まると反応熱で温度が維持でき、追加のエネルギーを投入する必要がありません。また、反応せずに残った窒素ガスと水素ガスは生成物のアンモニアと分離して再利用します。アンモニアは冷却して液体アンモニアとして取り出しますので、容易に分離することができます。

ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は、高温高圧下での反応ですが、さまざまな工夫がこらされることで、GSC（グリーン・サステイナブル ケミストリー）を達成した製造法になっているのです。

新しいアンモニア合成法を目指して

ミタッシュが開発した二重促進鉄触媒は、現在も使われる非常に優れた触媒です。製造コスト、反応活性、寿命のバランスが、工業的生産に最も適したものになっているのです。しかし、高温・高圧という条件を克服する試みが今でも続けられています。現在使われている製造法は、かなり省エネ化されていますが、それでもその製造に用いられるエネルギーは、世界のエネルギー消費量の1%近くといわれています。これを大幅に減らす



ことができれば、製造コストを削減でき、しかも、世界のエネルギー問題解決に貢献できるのです。そうした工夫、特に、これまでより低温低圧で工業的に生産できないかの検討が、今も続けられています。

問題

- (1) 窒素ガスと水素ガスを1対3の割合で混合して高温・高圧にしても反応しない。それはなぜでしょうか。自分の考えを述べなさい。また、反応させるためにはどうしたらよいでしょうか。実際に可能かは別として、いくつかの案を考え、自分の考えとして述べなさい。
- (2) アンモニア合成反応について、触媒と平衡の影響についてまとめてみましょう。
- (3) ハーバー・ボッシュ法が化学工業に与えた影響についてまとめてみましょう。
- (4) ハーバー・ボッシュ法が、化学工業以外に社会に与えた影響について、話し合ってみましょう。

答え

- (1) (回答例) この反応は活性化エネルギーが大きいので、高温高圧にしても、この活性化エネルギーをなかなか超えられないため。適切な触媒を使うことで、この反応の活性化エネルギーを低下させ反応が進行するようにする。
- (2) (3) (4) 省略

【参考文献】

- 1) トーマス・ヘイガー著、渡会圭子訳『空気を変える錬金術 - 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) 山口 孝、「旭化成と延岡市-カザレー式アンモニア合成が残したもの」、化学と工業 2010年7月号、p.566-567
- 6) 亀山哲也、「日本の近代化学工業創出の原点-国産技術によるアンモニア合成（東工試法）の開発と企業化」、化学と工業 2013年7月号、p.547-549

.....

