

File No. 40

窒素の生物固定と化学固定

窒素はタンパク質と核酸の構成成分で、生物体の構造と機能を維持するために欠かせない元素のひとつである。特に植物にとって窒素はりん、カリウムと並び、必要な 3 大養分の一つで、植物の生育と農産物の収穫量に最も影響を及ぼす元素であると言われている。

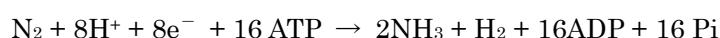
最新の地球科学の研究結果によれば、地球に存在する元素を重量パーセント順に並べた場合は、窒素が 21 位の 0.005% で、地殻中の存在度が約 20ppm であるが、90%以上が大気圏にあり、大気に窒素ガスが約 78.08 % を占める。

窒素ガス (N_2) は常温常圧下では極めて不活性で、保安・パージといった安全性向上や酸化防止による品質保持用として半導体・エレクトロニクスから石油化学、食品・飲料に至るまで幅広く使われている。窒素ガスが極めて安定である理由は、二つの窒素原子の間に強固な三重結合を持ち、その結合を解離してアンモニアや硝酸のような無機窒素化合物に変換するには大きなエネルギーが必要である。

大気中に窒素ガスが多量に存在しているが、非常に安定し、植物や動物に直接利用されない。この窒素ガスを植物に吸収利用できるアンモニア態窒素と硝酸態窒素に変化させることは窒素固定と呼ばれる。窒素固定のルートは、① 根粒菌に代表される特殊な微生物による窒素固定（生物的窒素固定と呼ばれる）、② 空中の雷の放電及び化石燃料の燃焼による窒素酸化物の生成、③ 工業的高圧高温による窒素固定（化学的窒素固定と呼ばれる）の 3 つである。広義的に解釈すれば、空中の雷の放電と化石燃料の燃焼による窒素酸化物の生成ルートも化学的窒素固定の範疇に入る。

一、生物的窒素固定

生物的窒素固定にはニトロゲナーゼ (nitrogenase) という酵素が必要である。ニトロゲナーゼによる大気中の窒素をアンモニアに変換する反応は次式に示す通りである。



ATP : アデノシン三リン酸、ADP : アデノシン二リン酸、Pi : 無機りん酸

この反応による直接の生成物はアンモニア (NH_3) であるが、すぐにイオン化されてアンモニウム (NH_4^+) になる。ニトロゲナーゼを持ち、窒素固定を行う細菌の代表はマメ科植物の根に共生して、根粒を作る根粒菌である。図 1 は大豆の根粒、図 2 はよく研究されているモリブデン含有ニトロゲナーゼの立体構造の模式図を示す。

ニトロゲナーゼは原核生物（細菌、古細菌）に広く分布しており、植物と共生関係にある根粒菌のほか、嫌気性細菌、好気性細菌、光合成細菌、シアノバクテリアなど非共生の微生物の中にも生物的窒素固定能力を有する種類が発見された。また、マメ科植物のほか、多くの植物種も窒素固定微生物と共生している。なお、構造の異なる 4 種類のニトロゲナーゼも確認された。

生物的窒素固定の特徴は、

1. ニトロゲナーゼを触媒にして常温常圧で行う。ただし、固定効率が低い。



図 1. 大豆の根粒

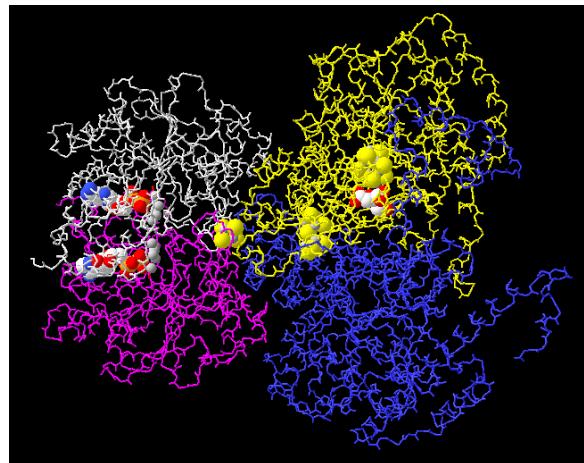


図 2. ニトロゲナーゼの立体構造模式図

2. 窒素固定に使うエネルギーは ATP (アデノシン三リン酸) の加水分解で放出されるものである。ATP が生体内のエネルギー代謝で再び合成されるので、再生可能のエネルギー源である。
 3. 合成されたアンモニアを外部に放出しない。窒素固定で生成されたアンモニアはすぐアンモニウムに酸化され、そのまま微生物に取り込まれ、タンパク質等の有機窒素化合物に合成される。微生物が死亡した後、その残骸が分解して、アンモニアを放出して植物に吸収利用される。
 4. 固定効率が土壤中のアンモニア濃度に依存する。土壤中のアンモニア濃度が高い場合は、根粒菌などの窒素固定微生物が繁殖のために土壤中のアンモニアを直接利用して、大気窒素を固定する必要性が無くなる。
- 生物的窒素固定によるアンモニアの固定量が年間約 1.8 億トンに達し、化学工業でのアンモニア年間生産量（2010 年）の 1.6 億トンより多いと言われる。

二、 化学的窒素固定

窒素ガスの三重結合を破壊するには 800°C 以上の高温が必要である。化学的窒素固定は高圧高温で、窒素ガスを無機窒素化合物に転換させる手法である。化学的窒素固定はその方法と生成物により次の 3 つに大別される。

1. 放電法

放電法は空中の雷による窒素固定を真似する手法である。1905 年、ノルウェーの Kristian Birkeland 教授と Sam Eyde 氏は電極を設置している反応器（リアクター）の中に窒素ガスと酸素ガスと水を注入し、高電圧の電流を流して放電を誘起し、800~1,000°C の高温環境を作り出して、窒素と酸素を窒素酸化物に合成させることに成功した。生成した窒素酸化物を水に溶かして硝酸として取り出す。その後、ノルウェーでこの方法を使用する Yara という会社を設立し、窒素肥料の生産を始めた。Yara 社が 1916~1940 年に実際に使った

放電装置と放電用電極固定円盤の写真は図 3 と図 4 に示す。



図 3. 室素固定用放電装置



図 4. 放電装置内部の電極固定用円盤(表面の焼け跡は放電跡)

この方法は高電圧と大電流が必要で、エネルギー効率が低いうえ、生成した窒素酸化物が一酸化窒素から五酸化二窒素まで多種類に渡り、不純物が多く、品質が低劣であるため、ノルウェーを除き、普及できなかった。ハーバー・ボッッシュ法が発明した後に淘汰された。ただし、エンジンやボイラーの内燃機関の高温燃焼により空気中の窒素ガスと酸素ガスが反応し、窒素化合物を生成するメカニズムもこの放電法と同じである。雷等の自然放電と内燃機関が排出した窒素酸化物による窒素固定量が年間 0.4 億トンもあると言われる。

2. シアナミド法

カーバイド粉末をロータリーキルンに投入し、900~1,100°Cで窒素ガスと反応させて石灰窒素を製造する方法である。石灰窒素はカルシウムとシアノアミンの化合物で、水と接觸して加水分解し、最終的に石灰とアンモニアに分解する。最初の分解では、遊離シアナミドとカルシウムになり、シアナミドがさらに加水分解して、尿素 → アンモニア → 硝酸に変化して、窒素肥料効果を発揮する。石灰窒素を製造する中国メーカーのロータリーキルン窒化炉の写真は図 5、その構造概略は図 6 に示す。



図 5. ロータリーキルン窒化炉

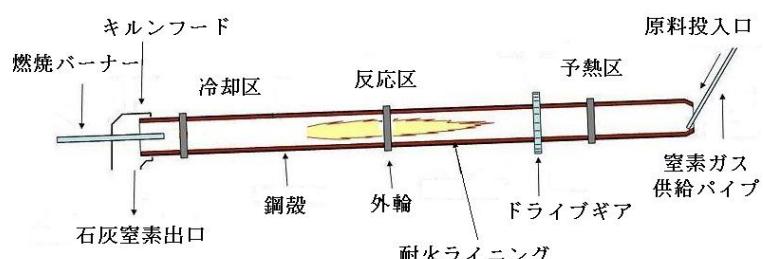
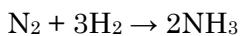


図 6. ロータリーキルン窒化炉の構造概略図

1895年、ドイツのAdolph Frank氏とNikodem Coro氏がカーバイドと大気中の窒素と反応させ、石灰窒素を合成することに成功した。その後、両氏が会社を設立して、1901年1月14日に石灰窒素の生産を始めた。次に述べるハーバー・ボッシュ法が普及する1950年代以前にはシアナミド法は化学的窒素固定の主流であった。石灰窒素は生産コストが高いが、土壌中の微生物と雑草を駆除する農薬効果があるため、現在、本邦のほか、中国やドイツも石灰窒素の生産を続けている。

3. ハーバー・ボッシュ法 (Haber-Bosch process)

ドイツの化学者フリッツ・ハーバー (Fritz Haber) 氏とカール・ボッシュ (Carl Bosch) 氏が1906年に開発した方法である。そのメカニズムは水素と窒素を20 MPa、500°C以上の高圧高温の環境に於いて鉄触媒の存在下で反応させ、アンモニアを合成する手法である。



その合成効率が良く、生成物の純度も高いため、現在、アンモニアの工業生産量の99%以上がこの方法を利用している。

ハーバー・ボッシュ法のアンモニア合成工程の模式図は図7に示す。

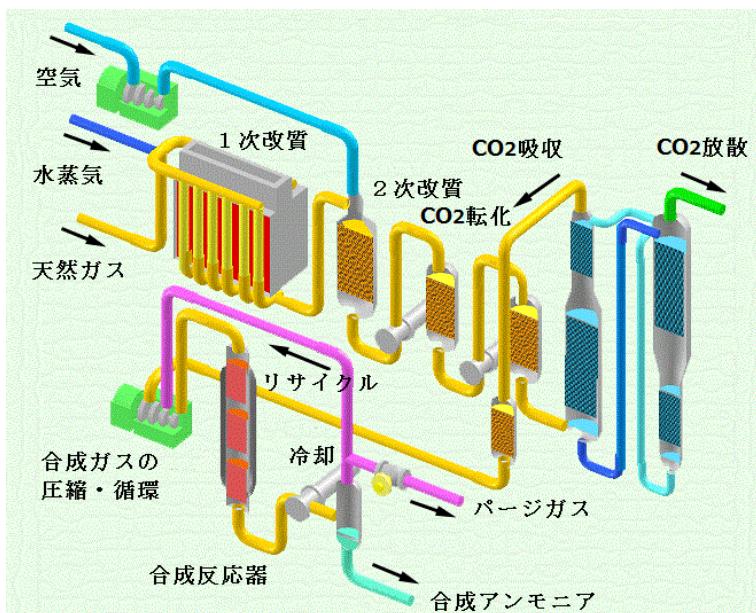


図7. ハーバー・ボッシュ法のアンモニア合成模式図

原料種類によらず、ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は概して次の工程で構成される。

- ① 原料ガスの製造工程： 石炭又はナフサから原料ガスを製造する。天然ガスがそのまま原料ガスとして使われる。
- ② 原料ガスの脱硫工程： 原料ガスに混ぜている有害な硫黄分を取り除く。
- ③ 転化工程： 原料ガスを触媒の作用で水素ガス、一酸化炭素、二酸化炭素に転化する。

④ 変換工程： 触媒の作用で、一酸化炭素と水蒸気と反応させ、水素と二酸化炭素を生成する。

⑤ 凈化工程： 二酸化炭素を分離・除去する。水素と窒素ガスだけを残す。分離された二酸化炭素は尿素等の原料になる。

⑥ アンモニア合成工程： 触媒の作用で、水素ガスと窒素ガスからアンモニアに合成する。

2010 年現在、ハーバー・ボッシュ法を使用して合成したアンモニアが 1.6 億トンである。尿素のほか、硝酸やその他の窒素化学品の原料として幅広く使われている。

高温高圧を必要とするハーバー・ボッシュ法に代わる新たな化学的窒素固定の研究も行われている。主に鉄触媒を代える温和な条件でアンモニアの合成を可能にする触媒の開発に力を入れている。これまでにモリブデンやタンゲステンの錯体を用いて、温和な条件で窒素をアンモニアまで還元した例が報告されているが、ハーバー・ボッシュ法に比べると合成コストが数 100 倍から 1 万倍以上も掛かるため、ハーバー・ボッシュ法に代わる化学的窒素固定法はまだ開発されていないとも言える。