

File No. 44

## アンモニア合成の話

アンモニア (Ammonia) は分子式が  $\text{NH}_3$  で表される窒素無機化合物の一つで、化学肥料をはじめ、化学工業では最も基礎的な窒素源の原料として窒素化合物の合成に広く使われている。

アンモニアは自然界によく見られる化合物の一つである。動物の排泄物が分解されると、必ずアンモニアが発生する。し尿臭はアンモニアが主成分である。また、タンパク質など生物由来の窒素有機物が微生物によって分解される際に発生した悪臭は、主に硫化水素やアンモニアである。ラテン語の *sol ammoniacum* (アモンの塩) はアンモニアの語源である。なお、アモンの塩とは食塩と尿から合成されていた塩化アンモニウムのことである。アンモニアはイギリスのジョゼフ・プリーストリー (Joseph Priestley) によって 1774 年に発見と確定されたが、長い間アンモニアはアンモニア塩やアンモニアを有する物質からしか取得できなかった。大気中の窒素を原料とするアンモニアの人工合成方法を発明したのはドイツのフリッツ・ハーバー (Fritz Haber) である。

ハーバーはドイツで裕福なユダヤ人の家庭に生まれ、ベルリン大学とシャルロッテンブルク工科大学で化学を学び、1891 年博士号を取った。1894 年からカールスルーエ工科大学に就職し、化学の研究と教育に努め、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んだ。助手のル・ロシニョール (Le Rossignol) とともに 1909 年 7 月オスミウム触媒を使って温度  $550^\circ\text{C}$ 、圧力 175 気圧でアンモニアの合成に成功した。このときは、1 時間に 80g の液体アンモニアが得られたという。

このニュースを耳にしたドイツ BASF 社の社長ハイリンヒ・フォン・ブルンク (Heinrich von Brunck) は技術者のカール・ボッシュ (Carl Bosch) を伴って早速ハーバーの実験室を見学し、アンモニア合成の工業化を決断したのである。

工業化に当って、最適な触媒の探索はアルヴィン・ミタッシュ (Alwin Mittasch) が担当する。彼は、昼夜連続運転可能な触媒 2g 入りの小型反応器を 30 台並べ、1909 年から 3 年間に 2,500 種類の各種金属触媒について、100 気圧、 $550^\circ\text{C}$  で 6,500 回以上という気の遠くなるような合成実験を繰り返し徹底的にテストした。最終的に四酸化三鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) に酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 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た。その後、ミタッシュは 1922 年までにさらに 2 万回も実験をしたが、この触媒を上回るものはなく、現在も使用し続けている。

一方、高温・高圧技術の開発はボッシュが担当した。200 気圧  $500\sim600^\circ\text{C}$  の合成条件では鋼鉄製の合成装置が強度不足で数日で破裂して使えなくなった。その原因是水素が高圧の状態に於いて鋼鉄中の炭素をメタンの形で引き抜いて脱炭素し、脆弱な水素化鉄を生成して鋼管に亀裂を生じるためであった。ボッシュは合成装置の内側に炭素の少ない軟鉄を内張りして、外側を普通鋼にして圧力を持たせる方法を考え出し解決した。また、合成装置だけでなく圧縮機、配管、計器、高圧弁、ポンプなど高圧付属装置および部品の破損も多

かった。1911年建設した試験工場は事故のために運転が2日以上続くことはなく、アンモニア1kg生産に1kg以上の鉄鋼がスクラップ化されたという伝説が残った。それでもボッシュはくじけずに部下を叱咤激励してアンモニア合成技術を成功させ、工業化に導いたのである。従って、このアンモニア合成法はハーバー・ボッシュ法とも呼ばれる。ハーバーとボッシュはアンモニア合成の工業化業績によりそれぞれ1918年と1931年にノーベル化学賞を受賞した。

BASF社はハーバー・ボッシュ法を使って、1911年世界で初めて日産100kgのアンモニア合成試験工場を建設した。翌1912年設備を増強して日産1トンになった。工業化試験の成功で自信を得たBASF社はオッパウで本格的な工場建設に着手し、1913年9月9日世界初の生産能力10トン/日の合成装置3台を有し、日産30トン、年産8,700トンのアンモニア合成工場を完成し、翌1914年フル生産になった。1918年ロイナでもう1ヶ所のアンモニア合成工場を運転開始し、ドイツ1国のアンモニア生産量は年間18万トンとなり、世界で独占的に生産していた。

BASF社の成功を受け、欧米諸国も熱心にアンモニア合成法の研究が進められていた。本邦では住友は1918年アメリカのジェネラルケミカル社(GC)とオプション契約を結び、実地調査を行ったが、アンモニア合成の工業化が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から技術導入を断念した。また、1919年住友、三井、三菱の3社はBASF社を訪問して技術譲渡の可能性を探った。しかし、BASF社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が提示され、やむなく交渉は決裂した。

日本政府もハーバー法によるアンモニア合成の実現を目指して1918年東京工業試験所内に臨時窒素研究所を設立し、小寺房治郎が初代所長に就任した。しかし、官営の弊病かもしれないが、多額の予算を投入しながらうまく行かず、1925年やっと日産アンモニア2kgの小規模試験に成功した。

また、第一次大戦の終了に伴い、1920年ハーバー・ボッシュ法の特許権は賠償金の一部として東京府から専用権者たちが設立した東洋窒素組合に9,500円で払い下げを受け、共同でアンモニアを原料とする硫安工場の建設を計画した。しかし、BASF社が提案する年産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ため、実現できなかった。その後、経済事情が安定したのを受けて、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つた。そうこうするうち、企業化が実現しないまま1932年にハーバー・ボッシュの特許権を政府に返還して解散した。

一方、民間企業は動きが速い。石灰窒素生産技術の導入に成功した野口遵はハーバー・ボッシュ法の確立及びBASF社のアンモニア合成工業化を成功したニュースを知り、1921年石灰窒素の契約改定のために訪欧した際にイタリアにカザレー(Luigi Casale)博士のア

ンモニア合成の実験工場を訪ね、アンモニア合成技術の導入を決意した。1921年12月約100万円でカザレー式アンモニア合成法特許権及びこれに関する一式の機械類購入の契約をなし、宮崎県延岡に日本窒素肥料（現旭化成）のカザレー法工場の建設を始めた。これは本邦初のアンモニア合成工場である。さらに3年後の1925年熊本県水俣に年産15万トンのアンモニア合成工場を完成した。図1は延岡工場で使用したカザレー法アンモニア合成装置で、左後方に立つのはアンモニア合成塔である。図2は1950年代初期の水俣工場全景写真である。



図1. 延岡工場のカザレー法アンモニア合成装置



図2. 水俣工場（1950年代初期）

日本窒素肥料の成功を見て、外国技術を導入する企業が相次いだ。東洋東圧（現三井化学）は1923年クロード（Claude）法アンモニア合成技術をフランスから導入し、山口県彦島に工場を建設し、翌年日産5トンの生産を開始した。その後、大牟田にも1932年アンモニア合成工場を建設した。大日本人造肥料（現日産化学）は1926年電解法ベースのファウザー（Fauser）法アンモニア合成技術をイタリアから導入し、富山県速星に工場を建設し、1928年完成した。また、住友はNEC法アンモニア合成技術をアメリカから導入し、愛媛県新居浜に年産8,500トンの工場を建設し、1928年完成した。矢作工業（現東亜合成化学）はウーデ（Uhde）法アンモニア合成技術をドイツから導入して、名古屋に年産8,600トンの工場を建設し、1933年完成した。図3は大牟田工場のアンモニア圧縮工程の写真（1930年代）である。

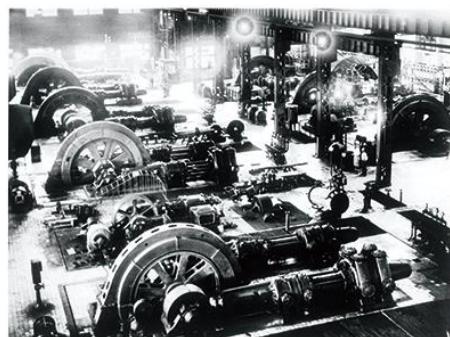


図3. 大牟田工場のアンモニア圧縮工程



図4. 川崎工場の高圧ガス循環器と東工試の触媒

相次いで外国技術の導入に遅れながら、昭和肥料（現昭和電工）が1930年神奈川県川崎に建設したアンモニア合成工場は初めて東京工業試験所技術（東工試法）を採用し、翌年4月から日産120トンを開始した。実は、1928年昭和肥料が設立されてから、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、結局専務の森矗砦氏が強く押付けで東工試法の採用を決断した。図4は川崎工場が使用した高圧ガス循環器と東工試が開発した触媒の写真である。

上記のクロード法、カザレー法、ファウザー法、ウーデ法、NEC法、東工試法と呼ばれるアンモニア合成技術は、すべてハーバー・ボッシュ法を基に合成工程内の各条件にそれぞれ特色をもたせたものである。その特徴は表1に示す。

表1. 各アンモニア合成技術の特徴

技術	特徴	発明国
カザレー法	600～800気圧で反応させ、アンモニアを除いたガスを循環させ、触媒層の温度を制御し、触媒寿命を延ばすことができる	イタリア
クロード法	石炭を原料にして、1000気圧以上の超高压下で反応させ、高い収量が得られる	フランス
ファウザー法	長寿命触媒、アンモニア収量が高い	イタリア
ウーデ法	鉄とアルミニウムのシアン化錯塩を触媒として90～150気圧、400～450°Cで反応させる。設備投資が少なく、収量がやや低い	ドイツ
NEC法	マグネタイト（磁鉄鉱）を触媒にする	アメリカ
東工試法	独自にハーバー・ボッシュ法と同様な触媒を見出した	日本

アンモニアは窒素と水素を原料として合成されたもので、原料の窒素と水素をいかに安くかつ大量に製造することが最大の課題であった。空気を-196°Cに冷却し、窒素を液体化して分離することで得られるが、水素を得るには容易ではない。本邦は最初水の電気分解で水素を得る方法が主流であった。日本窒素肥料の延岡工場と水俣工場、昭和肥料の川崎工場はこの水電解で水素を得る。その後、電気代の高騰と水素源確保のために、石炭ガス化の方法が広かつた。

石炭ガス化とは、まず石炭またはコークスを燃やして、一酸化炭素と水素を生成させる。生成した一酸化炭素がさらに水蒸気と反応して、二酸化炭素と水素を生成する。石炭から水素を生成する設備は水性炉とも呼ばれる。水素がアンモニア合成に使い、二酸化炭素は尿素の合成に使うため、無駄のない方法である。

東洋東圧の彦島工場と大牟田工場、大日本人造肥料の速星工場、住友の新居浜工場などは最初から石炭ガス化方法を採用し、アンモニア生産コストが大幅に下げられたため、1934年以降1940年までに建設されたアンモニア合成工場はすべて石炭ガス化を水素源として採用した。

戦後 1950 年代から廉価の石油と天然ガスを水素源とする転換が著しく、特に新設のアンモニア合成工場はほとんど石油と天然ガスを水素源とする。しかし、1973 年第 4 次中東戦争以降、原油と天然ガスの価格高騰で、アンモニア業界は原料コスト増の負担を負いきれず、工場の整理、閉鎖など合理化が進み、次第に衰退した。ピーク時は 24 社 31 工場、生産能力 456 万トンであったが、2015 年末現在に 4 社 4 工場、生産能力 91 万トンまでに減少した。

国外では 1980 年代以降、アンモニア合成プラントの大型化に伴い、生産コストの低減と競争力の強化が重要な課題となり、合成技術は低エネルギー消費に重心を置いた。現在、代表的な低エネルギー消費のアンモニア合成法はアメリカ KBR 社の KAAP 法と Purifier 法、ドイツ Braun 社の Braun 法、デンマーク Topsoe 社の Topsoe 法、ドイツとイギリスの UHDE-ICI-AMV 法の 5 種類で、ほとんどのアンモニア合成プラントはこの 5 種類の中の一つを採用している。また、原料コストを引き下げるため、石炭ガス化が再び注目するようになった。石炭ガス化技術では、アメリカ Texaco 社とイギリス Destec 社の石炭スラリーガス化法、イギリス Shell 社とドイツ Prenflo 社の石炭粉末ガス化法、ドイツ Lurgi 社の固定床ガス化法などがある。

現在、世界最大のアンモニア合成プラント単体の生産能力が 2,300 トン／日、近い将来は生産能力 4,000 トン／日のプラントも出現するといわれる。

2012 年世界のアンモニア生産能力が 2 億 300 万トン、実生産量が 1 億 6,500 万トン、生産量のうち尿素など化学肥料向けは約 84% である。最大の生産国は中国(約 5,300 万トン)で、次いでヨーロッパ全体約 1,700 万トン、北米約 1,600 万トン、インド約 1,400 万トンであった。また、2015 年生産能力 2 億 2,420 万トン、生産量 1 億 9,28 万トンに達すると予測される。

ハーバー・ボッシュ法が発明されてからすでに 1 世紀を経って、水素源は水の電解から石炭、石油、天然ガスと変わったが、その合成手法が未だに健在してその地位も揺るぎ無い。ハーバー・ボッシュ法に代わる低温低圧または常温常圧の合成方法に関する研究が国内外に多く行っている。本邦でも 2010 年東大の研究グループがレンゲの酵素構造を参考にして、モリブデンを含む触媒により合成する手法、2012 年東大と九大の研究グループが安価な鉄錯体を触媒とする手法、2013 年理研も多金属ヒドリド化合物を触媒とする手法を発表した。しかし、合成効率が悪く、コストが高いため、ハーバー・ボッシュ法の経済性を超えた方法がまだ見つからない。