

アンモニア合成

三井化学・元常務 江崎正直

1. 20世紀の画期的発明:アンモニア合成

20世紀は化学の時代である。その先陣を切ったのがドイツ BASF 社のアンモニア合成の工業化成功。ハーバー・ボッシュ法(略してハーバー法)と呼ばれる。ハーバーが実験的に成功、技術者のボッシュが身命を賭して工業化に努力した結果、1913年に最初の工業製品の生産に成功した。ハーバーは1918年、ボッシュは1931年、それぞれノーベル賞に輝いている。この朗報を耳にしたドイツ皇帝ウィルヘルム2世は、第一次大戦を決意したとさえ言われるほど、ドイツにとってはかけがえのない発明であった。

硝酸は爆薬の原料である。輸入チリ硝石に頼るはかなかったものが、工業生産アンモニアから大量生産が可能になった。またアンモニアから作られる硫酸(硫酸アンモニウム)は窒素肥料として食糧増産に役立つ。アンモニアさえあればドイツは食糧や爆薬を自給できる。大戦を決意した皇帝のよみはここにあった。

このようにアンモニア合成の成功は世界的にも燦然と輝いており、飢えから人間を解放する画期的発明である。ベルリンのダーレムにあるハーバー記念碑の碑文には「空気からパンを作った人」と彼の偉業を称えている。

BASF 社の総合力がボッシュをリーダーに遺憾なく発揮された。最適の工業触媒や工業材料が発見され、アンモニア合成技術が確立されたのである。世界の注目を浴びたアンモニア合成ではあったが、今では巨大な化学工業の森に埋もれて霞んだ存在になっている。100年前の20世紀初めには化学工業の最先端技術であった。その後の石油化学工業に代表される連続合成、大量生産という20世紀の化学工業技術はアンモニア合成から始まったのである。

2. 化学者に託された空中窒素固定法

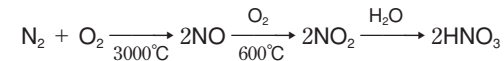
食糧問題は人類にとって古くて新しい永遠の課題である。18世紀後半、イギリスでおきた産業革命は全欧に拡がり、生産性向上とともに人口も急増し

た。19世紀半ば、ドイツの化学者リービッチは肥料の三要素 N, P, K が農作物の育成に著効があり増収をもたらすと唱えた。19世紀後半になると爆薬や火薬の新用途が生まれ硝酸の需要が急増した。

大英帝国の科学会会長クルックス卿は1898年、学会の会長講演で「人口増加に伴う食糧危機を救うには空中窒素の固定しかない。これこそ化学者の才能に待つ最大にして緊急のテーマである」と化学者へ強い期待を投げかけた。10数年の間に次にのべる3つの空中窒素固定法、すなわち高電圧放電法、石灰窒素法、ハーバー・ボッシュ法が相次いで工業化された。この中で最後発のハーバー・ボッシュ法がアンモニア製造の主流を占めることになる。

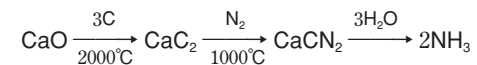
(1)高電圧放電法(1905年,ビルケランド・アイデ法)

雷と同じく空中で火花放電させて窒素と酸素から酸化窒素 NO を作り最後に硝酸とする。ノルウェー人ビルケランドとアイデが1903年特許を取って1905年に実用化した。電力消費が極めて大きい。



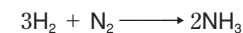
(2)石灰窒素法(1906年,フランク・カロ法)

ドイツ人フランクとカロは1901年、カルシウム・カーバイド CaC₂ を窒素させて石灰窒素の合成に成功した。電力は放電法の1/4ですむ。



(3)アンモニア直接合成法(1913年,ハーバー・ボッシュ法)

水素と窒素から直接アンモニアを合成する。



ドイツ人ハーバーが実験的に成功した研究を、BASF 社のボッシュが1913年工業化したもので、ハーバー・ボッシュ法と呼ばれる。

3. いかにして工業化されたか

上記3つの空中窒素固定法の中で、アンモニアを直接合成するハーバー・ボッシュ法は生産費が安く世界中どこでも工場建設できる技術的優位性をもつ

ている。この技術はドイツの BASF 社で確立された。同社は技術者のボッシュを筆頭に未知の技術と勇敢に挑戦し、涙ぐましい努力が稔って工業化に成功した。その概要をのべる。

3.1. ハーバーの実験成功

19世紀後半から20世紀初めにかけて化学の基礎である物理化学や熱力学が急速な進歩を遂げた。それと並行して反応速度論および化学平衡論の研究も進み、化学反応の基礎理論が体系化されアンモニア合成に応用された。

カールスルーエ工科大学教授ハーバーはアンモニア直接合成の研究に積極的に取り組んだ。1909年7月2日、ハーバーは実験室的規模とはいえ、98gのオスミウム触媒を使って175気圧、550℃で毎時80gの液体アンモニアを得た。合成実験成功、これが20世紀化学工業の幕明けを告げる輝かしい実験である。

3.2. ブルンク社長の決断

この朗報を耳にした BASF 社ブルンク社長はハーバーの画期的な研究を工業化しようと、ボッシュを伴って早速ハーバー実験室を見学した。合成に必要な圧力は100~200気圧と聞いてブルンク社長はびっくりした。当時 BASF 社で稼働している染料工場の最高圧力は20~30気圧で、100~200気圧、500℃という高压高温は全く未経験だったから。しかしボッシュが「大丈夫、やれます」ときっぱり言ってくれた言葉に力を得て、ブルンク社長はアンモニア合成の工業化を決断したのである。20年前、ブルンク社長がインジゴ工業化の難事業をなし遂げた

成功体験が今回の意志決定の力強い支えになった。

3.3. 触媒研究

工業化するには原料ガスの製造、合成触媒、反応器の材質と構造など、難題が山積していた。

最も困難な合成触媒研究をミッタッシュが担当した。昼夜連続運転可能で、触媒2g入りの小型反応器を30台並べ、1909年から12年までの3年間に2500種類の各種金属触媒について、100気圧、550℃で6500回という気の遠くなるような合成実験を繰り返した。その結果、四三酸化鉄(Fe₃O₄)に2~6%のアルミナと0.2~0.6%の酸化カリを加えた二重促進触媒が最も活性が高く、かつ寿命も長いことを発見した。1922年までに2万回の実験を重ねたが、四三酸化鉄二重促進触媒の右に出るものはなかった(表1)。

表1 促進剤の効果
SV5,000, 450℃, 100atm
Poison < 0.0001%, 3H₂ + 1N₂

	出口 NH ₃
鉄単体	3~5%
Fe + Al ₂ O ₃ (一重促進)	8~9
Fe + K ₂ O (一重促進)	5
Fe + Al ₂ O ₃ + K ₂ O (二重促進)	13~14

3.4. 工業化のあゆみ

ハーバーの実験で見通しを得た BASF 社は、1911年世界で初めて日産100kgのアンモニア合成工業化試験工場を建設し、翌1912年には日産1tに増強した。工業化試験で自信を得た BASF 社は西独オッパウで本格的な工場建設に着手した。1913年9月9

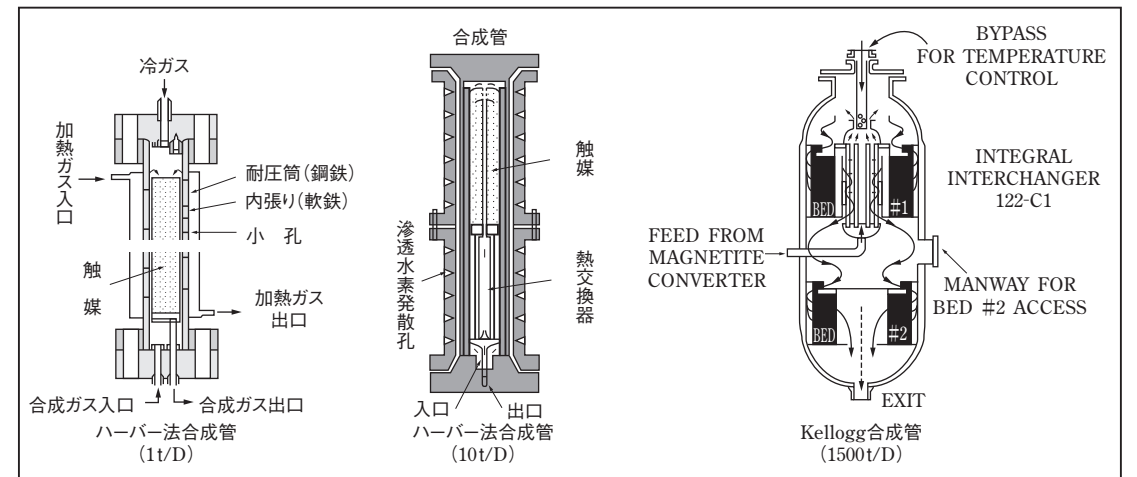


図1 合成管の構造

日、日産 30t (10t/日×3基)年産 8700t、世界初のアンモニア合成工場は運転を開始し、翌 1914 年フル生産になった。BASF 社は毎年 10 倍のスケールアップに成功したわけである。図 1 に日産 1t、10t、そして現在使われている 1000t 合成管の構造を示す。

1918 年東独ロイナのアンモニア工場を運転開始し、ドイツ 1 国のアンモニア生産量は年間 18 万 t となり、世界で唯一国だけ独占的に生産した。

3.5. プロセスの確立

原料の水素と窒素を安く、かつ大量に製造することがハーバー法最大の課題であった。窒素は空気の液化分離で得られるからよとして問題は水素であった。水の電気分解で簡単に水素を作れるとはいえ、ドイツでは電力代が高い。豊富な石炭を原料に、石炭ガス化して作られる水性ガス(CO + H₂)を液化分離して水素を作った。CO 転化反応の開発、CO 除去法の改善により、日産 1t から 10t になってアンモニア生産コストが大幅に下がった(図 2 参照)。

3.6. 装置材料の克服

高温高压装置の製作には冶金技術者のポッシュが

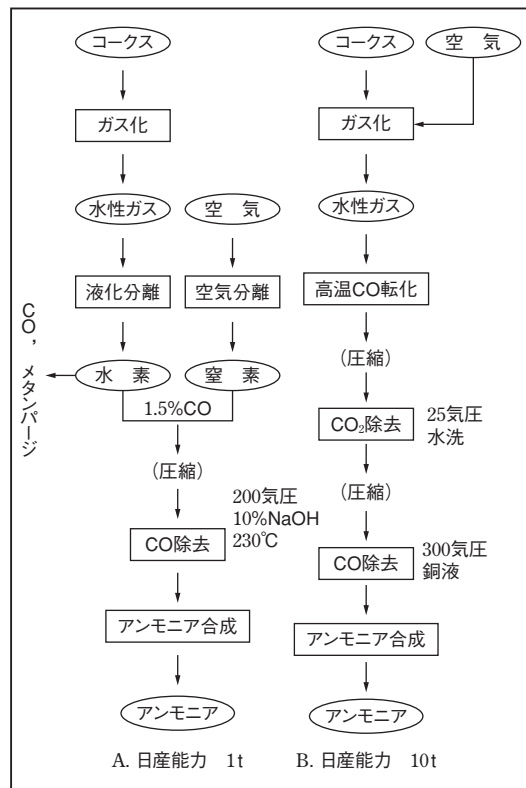


図 2 ハーバー法基本系統図

自ら当たった。

初めの間、合成管や鋼管が数日で破裂して使えなくなった。運転条件の 200 気圧、500 ~ 600℃では、高压の水素が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(水素脆性)して亀裂を生じるためであった。合成管の内側に炭素の少ない軟鉄を内張りすると、図 1 のように外側から支える鋼鉄に、強度に影響のない小さな孔をあけるなどして解決していった。

合成管だけでなく圧縮機、配管、計器、高压弁、ポンプなど、高压付属装置および部品の破損も多かった。1911 年の後半には事故のために運転が 2 日以上続くことはなく、1kg のアンモニア生産に 1kg 以上の鉄鋼がスクラップ化されたという。それでもくじけずにポッシュは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。温度、圧力、流量などを調節する記録装置 80 台、温度検出端 2171 ヶ所にのぼった。

4. 工業化の意義

4.1. 空中窒素固定のコストダウン

ハーバー法は放電法、石灰窒素法のいずれと比べても安い電力に依存しないので、これまで立地不可能とみられた国または地域でさえも窒素固定工場の建設を可能にし、人類の生活向上に貢献した。

ハーバー法の出現でチリ硝石、副生硫酸あるいは石灰窒素からの変成硫酸に代わって、純白の合成硫酸が窒素肥料の王座を占めるようになった。第二次大戦後は硫酸に代わって尿素が中心になっている。

4.2. 装置工業の確立

アンモニア合成工業の出現によって近代的装置産業、すなわち複数の反応器を直列に並べて反応させる連続反応方式がスタートした。原料ガスの製造、工業触媒の開発、高温高压装置材料の確立、高温高压反応の工業的制御など、いずれもこれまでにない画期的な技術が完成された。20 世紀後半に大成長した石油化学工業はアンモニア合成技術がベースにあったから急速に発展することができた。

4.3. 高压化学工業の発展

ハーバー法の工業化は食糧増産の見地から社会に福音をもたらしたに止まらず、技術的見地からも高压化学工業という新分野を開花させる画期的なものであった。新技術をベースに、尿素合成(1922)、メ

表 2 アンモニア合成方式の分類と国産化

	方式	圧力 (atm)	温度 (°C)	合成管出口 NH ₃ 濃度 (%)	会社名		工場所在地	生産開始年月
					設立時	現在		
低圧法	モンスニウテ法(ドイツ)	90 ~ 150	400 ~ 500	8 ~ 12	矢作工業	東亜合成化学	愛知県名古屋	1933.12
中圧法	ハーバー・ポッシュ法(ドイツ)	200 ~ 350	500	10 ~ 15	日本タール	三菱化学	福岡県黒崎	1937.9
	NEC 法(アメリカ)	250 ~ 350	500	10 ~ 15	住友肥料	住友化学	愛媛県新居浜	1931.4
	東工試法(日本)	200 ~ 300	500	10 ~ 15	昭和肥料	昭和電工	神奈川県川崎	1931.3
	ファウザー法(イタリア)	200 ~ 300	500	10 ~ 16	大日本人造肥料	日産化学	富山県速星	1928.3
高压法	カザレー法(イタリア)	600 ~ 800	500	20	日本窒素肥料	旭化成	宮崎県延岡	1923.10
	クロード法(フランス)	900 ~ 1000	500 ~ 650	25	クロード窒素	三井化学	山口県彦島	1924.10

タノール合成(1923)、石炭液化(1927)、ガソリン合成(1934)と重要な化学工業分野が次々と誕生した。

5. アンモニア合成の国産化

ハーバー法の成功に刺激されて、欧米諸国ではアンモニア合成の研究熱が急に高まった。わが国でも東京工業試験所(略して東工試、いまの産業技術総合研究所)による国産技術が生まれた。

表 2 に 100 ~ 1000 気圧に及ぶ各種アンモニア合成法を、低圧・中圧・高压の 3 種に分けて、導入会社、工場所在地を明記した。この中で国産技術の東工試法についてのべたい。

5.1. 国家プロジェクト第 1 号

窒素肥料の自給と硝酸合成の目的で、政府はハーバー法特許の実現を目指して 1918 年、東工試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。

合成アンモニア研究はわが国初の大型国家プロジェクトで、多額の国家予算を必要とした。軍事面のみならず内政面からも重要なこの研究に賭ける期待は大きく、帝国議会(今の国会)からも注目された。

工業化試験準備中の 1923 年 9 月 1 日関東大震災が発生、研究規模の縮小を余儀なくされたのに加えて、欧米へ発注した主要機器の調達遅れと重なり、計画は大幅に遅れて、アンモニア日産 2kg の合成試験に入ったのは 1925 年に入ってからであった。

5.2. 国会答弁に立つ小寺所長

全責任を一身に負う小寺所長は 1925 年の帝国議会に出頭を命ぜられ「1918 年から 7 年間も研究して完成しないとは怠慢である」と詰め寄られた。小寺所長は「今後、工業化試験を早急に実施して成功の暁には、民間で 1 日も早く企業化して大量のアンモニアを生産したい」と決意のほどを披瀝した。

5.3. 身命を賭して工業化実現

1926 年から取り組んだ工業化試験は、翌 1927 年

成功裡に終わった。この年の第 52 回帝国議会では「空中窒素固定工業促進のための建議案」が上程され、「1915 年以来約 10 年間に 160 万円という巨額の研究費を使ったのに、まだ工業化されないとは何事か。早く工業化を実現せよ」と吊し上げられた。

使命感に燃える小寺所長は、工業化してくれる民間の相手を積極的に探した。国産技術に不安をもつ各社は、簡単には話に乗ってこなかったばかりか、ハーバー法の専用実施権をもつ東洋窒素工業(株)の中から大日本人造肥料はファウザー法を、住友化学は NEC 法をと、外国技術導入へと傾く企業が相次いだ。

1 日も早い企業化を帝国議会で約束させられた小寺所長は、アンモニア合成技術企業化の帰趨は東工試の存立にもかかわるほどの重大事項であることを認識して、獅子奮迅の努力を重ねた結果、1929 年昭和肥料(現昭和電工)が東工試法で工業化する大英断を下してくれた。小寺所長の 10 余年に亘る苦勞は漸く報いられ、東洋一の硫酸生産規模を誇るアンモニア工場は 1931 年から生産を開始した。身命を賭した小寺所長の大奮闘で、難洪を極めたアンモニア合成の国産技術がここに確立されたのである。

表 2 にみるようにアンモニア合成工業は導入技術および国産技術をもとに、化学大手の各社が企業化に踏み切った。戦中戦後の一時期、相互に技術交流をやり、技術レベルが向上した。戦前のアンモニア合成で取得した技術が、第二次大戦後の化学工業、特に同じ装置産業である石油化学工業の発展に寄与するところが大変大きかった。高压法ポリエチレンはその代表的産物である。

更に詳細に知りたい方は次の文献を参照下さい。

江崎正直「アンモニア合成技術」

『化学史研究』vol.22 (1995)、pp.15 ~ 49、pp.197 ~ 225、vol.23 (1996)、pp.15 ~ 53。