

## 歴史の中の肥料 [3]

### アンモニア合成への道 (1)

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

現在世界の窒素肥料の年間生産量は8000万トン(N)を越えています。その出発物質はアンモニアです。このアンモニアを供給しているのは20世紀初頭に始まったアンモニア合成工業です。ここではそれに至った道についてふりかえってみたいと思います。

#### アンモニアの名前の由来

古代エジプトの神々の中で最も重要な神はアメン神で、ナイル上流の都市テーベの守護神でした。アレキサンダー大王の征服後、ギリシャ文化が中近東に広がると、ギリシャ人はギリシャの主神ゼウスとアメン神(ギリシャ綴りではAmmon)をまつるゼウスーアモン寺院を、北アフリカの砂漠のオアシスに建立しました。

ところで砂漠の地で燃料を見つけることは容易ではありませんが、北アフリカではラクダの糞が燃料として用いられていました。このラクダの糞を燃やすと、寺院の壁や天井に煤がつき、そこに白い塩のような結晶が見られましたが、これはサルアンモニアク(sal-ammoniac)と呼ばれまし

た。salはラテン語の塩であるので、サルアンモニアクは「アモンの塩」を意味しており、これは今日の塩化アンモニウムのことです<sup>1)</sup>。

サルアンモニアクは昔から風邪や咳の薬や金属のはんだ付けなどに用いられ、ラクダの糞あるいは塩(しお)と尿の混合物を熱してつくられました。中世にはアンモニアは牡牛の角や蹄を蒸留した液から得ていました。錬金術ではアンモニアを「牡鹿の枝角の精(spirits of hartshorn)」と呼んでいました。

このサルアンモニアクからは刺激臭の気体を得られますが、1774年にイギリスのプリーストリー(Priestley)はサルアンモニアクを石灰と熱してアンモニアガスを発生させ、この気体を「アルカリ性気体(alkaline air)」と命名しました。しかしサルアンモニアク由来のアンモニア(Ammonia)という名前が通用してしまい、今日に至っています。さらに1777年スウェーデンのシェーレ(Scheele)はアンモニアが窒素を含んでいること示し、1785年フランスのベルトレ(Berthollet)

## 本号の内容

§ 歴史の中の肥料 [3] .....	1
アンモニア合成への道 (1)	

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

§ 北国の冬の寒さを活かした葉菜類栽培 .....	5
---------------------------	---

秋田県農業試験場 野菜・花き部  
園芸環境担当

主任研究員 田 村 晃

§ 高設栽培イチゴの生育・収量と培地の 物理的特性との関係 .....	10
--	----

岐阜大学大学院連合農学研究科(静岡大学)

遠 藤 昌 伸

によってその正確な組成 (NH<sub>3</sub>) が明らかにされました<sup>2)</sup>。

### コークスの製造と副生アンモニア

"Happiness is like coke—something you get as a by-product in the process of making else"

Aldous Huxley

人間は火を使うことによって文明を築いてきました。家庭における暖房や調理の他、製塩や醸造、あるいは煉瓦、ガラス、鉄器などの製造には燃料が必要です。この燃料には長い間、主として薪炭が使われていましたが、薪炭の供給源は森林でした。そのため人口が増え、薪炭の消費が増大するにつれて、ヨーロッパを覆っていた森林は次第に姿を消してゆきました。今日のイギリスや西ヨーロッパの景観はその結果です("ウイーンの森"も森林伐採の後の植林によるものです)。

製鉄の歴史は古いですが、それは鉄鉱石の融剤に石灰岩、燃料には木炭を用いていました\*。イギリスでは木炭は低木林に産する20年位の年輪の木を薪にして製造されました。木炭の供給は、長期的には低木林を拓げることによって増加を望めますが、短期的には木炭の消費の増加はそれに続く数年間、木炭供給量の減少を招きます。したがって製鉄工業の発展は、木炭の供給不足を激化するようになりまし<sup>3)</sup>。

そのため16世紀後半のイギリスでは、製鉄業を規制する条例がしばしば議会から出されました。そこで製鉄業者たちは、木炭にかわる燃料として泥炭や石炭の利用を検討し始め、16世紀の末には多くの特許が出願されました<sup>4)</sup>。

石炭の利用は12世紀頃から部分的に行われていました。しかし問題は石炭から出る煙で、それが製品を損なう場合には煙があたらない工夫が必要になるなど、木炭にくらべると劣るところが多々ありました。鉄の精錬では、石炭に含まれている色々な不純物特に硫黄分が鉄と化合して硫化鉄にするため良質の鉄が得られず、実用化が進みませんでした。

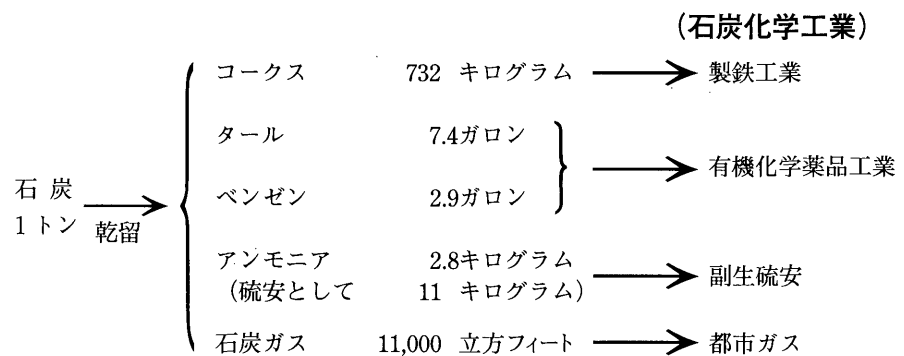
石炭が木炭に代わって製鉄に利用できるようにしたのは石炭をcoke (乾留) する、すなわち空気を遮断して石炭を熱して揮発性の不純物を取り除いてコークスにするという発明でした。このコークスを用いる溶鉱炉で初めて良質の鉄を得ることに成功したのは、イギリスのコールブルックデール (Coalbrookdale) の製鉄業者ダービー (Abraham Darby) 父子で、1709年頃のことでした。これによって製鉄業は木炭依存から解放され、大量の鉄を生産することが可能となりました<sup>3)</sup>。こうしてコークスという形の石炭の大消費者となった鉄は、石炭とともに18世紀後半のイギリスに始まった産業革命を推進する原動力になりました。

乾留によるコークス製造の他に、今一つの新しい石炭の利用法として、乾留の過程で発生するガスを照明や燃料に利用する試みが18世紀の末から始まりました。1792年イギリスのマードック (W. Murdoch) という人が、鑄鉄製のレトルトを用いて石炭ガスを製造し自宅の照明に用いてから、石炭ガスの製造事業が急速に広まりました<sup>5)</sup>。

ガス灯は工場の夜間労働に使用され、ついでロンドンなどの大都市に広がっていきました。また石炭ガスは照明以外にも、都市ガスという新しい燃料を供給するようになりまし<sup>6)</sup>。日本では1872年 (明治5年) に、横浜でガス灯が点じられたのが石炭ガス利用の始まりです。

19世紀には石炭を乾留してコークスや石炭ガスが製造されるとともに、副生するタールやガス液中の成分に新しい用途が発見され、石炭化学工業 (表1) が勃興しました。冒頭に記したイギリスの作家オールダス・ハクスリー (1894-1963) の言葉「幸福はコークスのようなものだ。何か別の

表1. 石炭の乾留によって生じる産物の工業利用



物を作っている過程で偶然得られる副産物なのだ」はこのことをふまえています。

石炭は1～2パーセントの窒素を含んでいますが、石炭乾留の際にその1/9～1/6がアンモニアに変わり、石炭ガス中に存在しています（大部分は窒素ガスとして揮散）。石炭ガス精製の過程で生じるガス液には、このアンモニアが2パーセント程度含まれているので、石灰を加えて蒸留し、発生するアンモニアを硫酸液で捕集すると硫酸アンモニア（副生硫安）が得られます（石炭1トン当たり8～15キログラム）。

これはイギリスの製鉄業が銑鉄のコスト引き下げのために、コークス炉に発生するアンモニアを硫安のかたちで回収したのが始まりということです。1842年に、ロザムステッドでローズとギルバートが始めた肥料試験に硫安が使用されていますが、この頃には副生硫安が窒素肥料として使われていたことがうかがわれます。

副生硫安は20世紀の初めまで化学肥料の中心であり、石炭乾留の副産物であるため合成硫安の発展後も、一定量が生産されていました。因みに日本では八幡製鉄所が明治40年（1907年）に副生硫安の製造を開始し、都市ガス工業では東京ガスが明治34年（1901年）に、大阪ガスが明治38年（1905年）に製造を始めています<sup>6)</sup>。

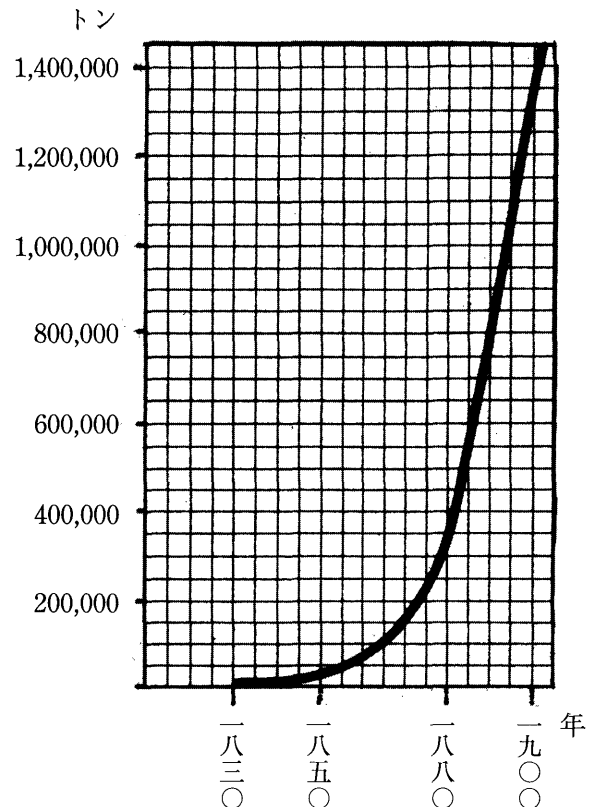
#### クルックスの警告—「小麦問題」

イギリスに始まった産業革命は19世紀にはヨーロッパ大陸に広がりました。その結果農産物の生産が対応できないほどの人口増と、GNPの上昇に伴う土木業、鉱山業の発展が起きました。前者は肥料の、そして後者は火薬の需要増加を引き起こしましたが、両者は共に無機窒素化合物（アンモニアと硝酸）を原料とするものでした。

この需要に応じたのが、コークス工業の発展とともに副産されるようになった硫安と南米からもたらされた硝酸ソーダ（チリ硝石）でした。しかし副生硫安はコークス生産に左右されるため肥料の需要にマッチせず、一方チリ硝石は加速度的な採掘量の増加（図3参照）により、19世紀末には資源枯渇の不安がもたれるようになりました。

そのような折、1898年9月にプリストルで開かれたイギリス科学振興協会（British Association

図3. 19世紀のチリ硝石の生産量



for the Advancement of Science) の年会で、クルックス (Sir William Crookes) は恒例の会長就任講演を行いました<sup>7)</sup>。これはその年の科学の分野における進歩を紹介するのが通例でしたが、クルックスは講演の前半で食料問題をとりあげました<sup>\*\*</sup>。あたかもこの年が、マルサスの有名な「人口論 (An Essay on the Population)」の初版刊行 (1798年) 満百年に当たったことでもあります。これは異例のことでした。

ところで18世紀初頭のイギリス (イングランドとウェールズ) の人口は550万でしたが、18世紀末には900万に増加しました。マルサスが人口論で、「人口は幾何級数的に増加するが、食糧は算術級数的にしか増加しない」と警告した背景には、このような人口の急激な増加がありました。人口の幾何級数的増加は19世紀に入っても続き、クルックスが演説を行なった19世紀の末には3000万を越えていました。

クルックスは多数の統計データをあげ、世界のコムギ栽培地の地力は消耗しつつあり、耕地面積の拡大にも限度があるので、このままでは増大

する人口を養うに必要なコムギ（すなわちパン）を供給できなくなるだろうと警告し、つぎのように訴えました。

「現在世界のパン食国民5億2000万人は、年間20億7000万ブッシェルのコムギを消費しているが、人口増加により30年後には32億6000万ブッシェルを必要とするだろう。

これをまかなうには窒素肥料を施して、コムギの平均収量を現在の1エーカー当たり12.7ブッシェル（ヘクタール当たり960キログラム）から20ブッシェル（1510キログラム）に引き上げねばならない。そのためにはエーカー当たり75キログラムの硝酸ソーダを増施する必要がある\*\*\*、世界のコムギ耕地面積1億6300万エーカーでは年間1200万トンにのぼる。

これは現在のチリ硝石輸入量の10倍に相当するが、有限なチリの鉱床は近い将来掘り尽くされるだろう。このようなきわれわれがもっとも注目すべきは、無限にある空中の遊離窒素である。この窒素を植物が吸収できるような物質にかえ、肥料にすることはわれわれ科学者の双肩にかかる重大かつ緊急の課題である」。

この演説の全文はただちにChemical Newsに掲載され（その要旨は同年東京化学会誌に紹介されている）多くの注目をあび、「小麦問題（Wheat Problem）」という名前で各方面で論じられました。そしてこれが契機となって、空中窒素の工業的固定の研究がヨーロッパ諸国で急速に進展しました。

つづく

\* 鉄は紀元前2000年ころから製造されていたが、15世紀頃までその製法は基本的には変わらなかった。すなわち鉄鉱石を粉碎して破片にし、これを泥炭および石灰と混ぜ合わせてから小さな塊に分けて木炭で包み、炉に入れる。そして皮製のふいごで送風しながら炉の内部を高温に熱して鉄鉱石を溶解し、銑鉄として取り出す。これをハンマーで打って不純物を取り除き、それを再び炉の中で熱してからハンマーで打つという操作を数回繰り返して錬鉄を生産していた。

\*\* クルックスは演説の後半では、その年（1898年）になされた科学の進歩について紹介している。その主なものはつぎのようであった。

Dewarが水素およびヘリウムの液化に成功したこと。RamsayとTraversが液体窒素の不揮発性部分から新元素クリプトン、ネオン、キセノンを発見したこと。Cuirie夫妻がピッチブレンドからポロニウムとラジウムを発見したこと。等々\*\*\*この推算にクルックスはRothamstedでLawesとGilbertが行っていた肥料試験の成果を利用している。すなわち13年間無肥料の場合のコムギの収量はエーカー当たり11.9ブッシェルであったが、13年間エーカー当たり250キログラムの硝酸ソーダを施用した場合は36.4ブッシェルであった。これは1ブッシェルの増収に10.3キログラムの硝酸ソーダを要する割合になり、12.7ブッシェルを20.0ブッシェルに引き上げるため（7.3ブッシェル増）には75キログラムが必要になる。

#### 参 考 文 献

- 1) アイザック・アシモフ著小尾信弥訳 科学の語源 共立出版（1972）13頁 アンモニア
- 2) Encyclopaedia Britannica 1（1960）p815 Ammonia
- 3) バリー・トリンダー著、山本通訳 産業革命のアルケオロジー 新評論（1986）23-44頁
- 4) Encyclopaedia Britannica 5（1960）p951 Coke
- 5) Encyclopaedia Britannica 14（1960）p102 Gas light
- 6) 日本硫安工業史 日本硫安工業会編（1968）43頁
- 7) Inaugural Address of the President, Sir William Crookes (in British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898) The Chemical News. vol LXXVIII., No. 2024 (1898) p125-139