

歴史の中の肥料 [4]

アンモニア合成への道 (2)

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

空中窒素の工業的固定を可能にした背景

Crookesの演説に刺激されて空中窒素の工業的固定の研究が各国で行われましたが、それには化学と工業技術における進歩の助けがありました。

一つは物理化学という新しい学問です。これは化学反応の研究に物理学の法則を適用するものですが、その一つに気体反応があり、科学者にとって将来性のある研究分野でした。例えば窒素ガスと酸素ガスを結合させてこれから硝酸をつくったり、窒素ガスと水素ガスを化合させてアンモニアにすることを理論的研究や、気体反応における触媒の役割などについて関心が高まっていました。

もう一つは応用機械工学と電気工学の進歩でした。ドイツのリンデ (Carl von Linde) は1895年に空気液化機を発明し、空気から窒素と酸素を分離することを可能にしました。また1866年のジェームスによる発電機の改良と1881年の最初の水力発電所の建設 (ニューヨーク州ナイアガラ地域) により、大規模な電気エネルギーの利用が可能になってきました。その結果新しい電解工場の副産

物として水素が入手できるようになり、またカーバイドが電気炉でつくられるようになりました。

クルックスの演説から十年程の間に、電弧法 (1904年)、石灰窒素法 (1906年)、そして窒素ガスと水素ガスを直接化合させるアンモニア合成法 (1913年) が工業化されましたが、その背景にはこのような19世紀後半の科学分野における進歩がありました。つぎにこれら三つの窒素固定法の誕生の経緯について述べたいと思います。

電弧法^{1, 2)}

空気中には1容の酸素ガスと4容の窒素ガスが存在し常温では安定ですが、非常な高温にさらされると窒素ガスの酸化が起こります。それは空中放電 (稲妻) という自然現象にもみられます。

人工的には2000~3000℃の高温を電弧でつくりだすと、酸素と窒素が結合して酸化窒素が生じます ($N_2 + O_2 \rightarrow 2NO - 43200\text{cal}$)。酸化窒素は高温では再び窒素と酸素に分解するので、直ぐに1000℃まで反応気体を冷却する必要がありますが、さらに温度を下げると酸化窒素は空気中の酸素を取

本 号 の 内 容

§ 歴史の中の肥料 [4]	1
アンモニア合成への道 (2)	

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

§ 抑制キュウリにおける被覆燐硝安加里肥料を用いた植穴全量基肥施肥技術	6
---	---

宮崎県総合農業試験場 土壤環境部

部 長 横 山 明 敏

§ 旧加賀藩政時代の虫塚から学ぶこと (続編・その1)	9
-----------------------------------	---

石川県農業総合研究センター

資源加工研究部 生物資源グループ

専門研究員 森 川 千 春

り入れて二酸化窒素になります ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 27800\text{cal}$)。このガスを吸収塔に導いて水と接触させると硝酸が得られます ($2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$)。

空気中の窒素ガスと酸素ガスが結合する現象を最初に発見したのは、イギリスのプリストリー (Priestley) でした。1772年彼は底部を水で封じたシリンダー内に閉じ込めた空気に電気火花を飛ばしたところ^{*)}、管内の水面が上昇し (つまり管内の空気の容積が減少し)、水は酸性を呈することを観察しました。

この現象を、空気中の窒素と酸素が電弧によって結合し、それが水に溶けたためであると解釈したのはキャヴェンディシ (Cavendish) でした。彼は湿った空気に電気火花を通して硝酸を合成したことを、1785年に発表しています。これは今日電弧法 (arc method) と呼ばれている窒素固定の発見でした。しかし当時、電気エネルギーを作り出すコストは非常に高く、電弧法を実用化することはできませんでした。

19世紀の末になると、発明された発電機を水力で運転して多量の電気エネルギーを供給する、水力発電が開発されました。その結果電弧法で窒素固定を経済的に行えるところまで、電気料金を下げることが可能になりました。

電弧法による硝酸製造の工業化を最初に試みたのは、アメリカのブラッドレー (Bradley) とラブジョイ (Lovejoy) でした。彼らは1901年に特許を受け、翌1902年会社を設立し、ナイヤガラ瀑布の水力発電を利用して硝酸製造を行いました。しかし希薄で不純物の多い硝酸を得たにとどまり、1904年には操業をとりやめました。

工業化に初めて成功したのは、ノルウェーのオスロ大学物理学教授のビルケランド (Kristian Birkeland) と、水力発電計画に関わっていたエイデ (Sam Eyde) の二人でした。ビルケランドは強力な磁石で交流電弧を円盤状にする電弧炉を設計しましたが、この円形電弧は安定で、大量の空気を酸化することを可能にしました。1904年彼らはオスロ郊外に実験工場を建設し、安い電力を利用して硝酸を経済的に生産することに成功しました。ノルウェーの河川は流れが強く且つ安定し

ており、ダムによる水力発電が安価に行えることも幸いしました。

電弧法の硝酸からは、肥料用に石灰で中和した硝酸石灰がつくられました。これはチリ硝石に対してノルウェー硝石と呼ばれます。しかし電弧法は多量の電力を要するので生産原価が高く、これが大規模に実施されたのは、水力電気が安価に得られるノルウェーだけでした。それもアンモニア合成法でアンモニアが安価に供給されるようになると、アンモニア酸化法による硝酸が利用されるようになり、電弧法は衰退してゆきました。

石灰窒素法^{1, 3)}

鉱石に含まれている金を、青酸塩溶液を作用させてシアン錯塩として取り出す青化法は、1846年ドイツのエルスナー (Elsner) によって発明されましたが、1887年イギリスのマッカーサー (McArthur) とフォレスト (Forrest) はその工業化に成功しました。そのため青化物が値上がりし、これを安価に得る方法が求められました。

ドイツのフランク (Adolf Frank) とカロ (Nikoden Caro) は1895年頃からこれについて研究を始め、酸化バリウムと木炭の混合物を加熱して窒素ガスを通すとシアン化 (青化) バリウムが生じることを発見し ($\text{BaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ba}(\text{CN})_2$)、これにソーダを反応させて青酸ソーダをつくることに成功しました。

しかしバリウム化合物は高価であったので、安価なカルシウム化合物に代えることにしましたが、たまたまカルシウムカーバイドの工業的製造法^{*)}が確立されたので、これを用いて1000°Cで窒素ガスを通じたところ、シアン化カルシウムではなくカルシウムシアナミドができました ($\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$)。しかしこれを炭酸ナトリウムと熔融すると、シアン化ナトリウムに変わることをみつけました。1898年のことです。

カロは1900年に、カルシウムシアナミドを過熱水蒸気で分解してアンモニアを発生させることに成功し、特許を得ました ($\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$)。これは最初の工業的アンモニア合成といえます。このアンモニアを硫酸に吸収させると、石炭ガス由来の硫安 (副生硫安) と同様に硫安 (変性硫安) が得られます。

さらに翌1901年フランクと彼の息子は、カルシウムシアナミドそのものも土壤中で分解して、尿素を経て炭酸アンモニアになり、そのまま窒素肥料として使用できることを実証しました。その結果1906年イタリアのPinna d'Ortaで、肥料としてのカルシウムシアナミドすなわち石灰窒素の工業的製造が始められました。その後世界各地に工場が建設されましたが、わが国もいち早く1908年に石灰窒素製造を目的とする日本窒素肥料株式会社が設立されました。

石灰窒素法が急速に普及していった理由としては、技術が比較的簡単で、電弧法に比べて窒素固定1トン当たりの設備投資が安く、電気エネルギーも少なくすんだこと、また原料もカルシウムカーバイド製造用の石灰岩と石炭だけであったことなどがあげられます。

しかし石灰窒素も原料のカーバイドの製造に多量の電力を必要とするので割高であり、増産には限度がありました。これを解決したのは次に登場する窒素ガスと水素ガスを直接化合させるアンモニア合成法です。

アンモニア合成法（ハーバー・ボッシュ法）¹⁾

アンモニアを成分元素の窒素と水素から合成する研究は、1840年頃フランスのルニョール(Regnault)が、3容の水素と1容の窒素の混合ガスに電気火花を通して微量のアンモニアを得たのに始まるといわれています。19世紀末フランスのルシャテリエ(Le Chatelier)は、アンモニア合成反応 $[N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3+22kcal]$ は容積が減少し、発熱する反応であるから、平衡状態におけるアンモニア濃度は圧力が高く温度が低いほど大きいことを理論的に示しました。

20世紀に入ると、ドイツのネルンスト(Nernst)やハーバー(Haber)らによってこのアンモニア合成反応の平衡が、種々の温度、圧力条件下で調べられました。1904年ハーバーは鉄を触媒に用い、常圧下1020℃でアンモニアを得ましたが収率はごく低く、またこのような高温条件下で圧力を加えることは困難と思われたので、成分元素からの直接合成法でアンモニアを工業的に生産することは難しいという結論に達しました。

一方ネルンストも1906年加圧下での平衡条件を

検討し、40～75気圧、約700℃で微量のアンモニアを得ましたが、収率はハーバーより遙かに低いものでした。ネルンストは翌1907年、ハンブルグにおけるブンゼン協会の会合でこの結果を報告し、ハーバーに再実験を促しました。

ハーバーは助手のロシニョール(Rossignol)とともに加圧下の実験を繰り返し、反応には約200気圧500～600℃が必要なことを明らかにしました。そして1909年の公開試験で、オスミウム触媒を用い175気圧550℃のもとで、容積比で8%のアンモニアを得ることに成功しました。しかしオスミウムが高価なため、なお工業化には無理がありました。

1908年からハーバーを援助していたドイツ最大の化学会社BASF(Badisch Anilin und Soda Fabrik)は、1909年の公開試験の結果をみてその工業化に乗りだし、同社のボッシュ(Carl Bosch)とミタッシュ(Alwin Mittasch)を技術開発の責任者に任命しました。

1909年から1912年までにミタッシュらは2500種類の物質の触媒としての性能をしらべ、6500回の実験を行って、磁性酸化鉄に2～6%のアルミナと0.2～0.6%の酸化カリウムを加えた触媒が有効であることを見出しました。

一方ボッシュの役割は、ハーバーの実験室規模の装置を大型化することでした。ハーバーの反応器は長さ75cm、直径数cmという小さなものでしたが、ボッシュはこれを次第に大型化し、遂に高さ12メートル重量65トンにおよぶ反応装置をつくりあげました。

これほどの大きさの装置は当時例がなく、それを高温高压に耐える高品質の鋼でつくらねばなりませんでしたが、その技術は当時高度の鍛造技術を持っていたクルップ(Krupps)社が提供しました。またこの時、水素が高压下で鋼を侵して脆くする現象(水素脆化)が発見され、その対策として低炭素のクロムヴァナジウム鋼を内張りして水素を吸収させる工夫がなされました。

原料ガスの供給は、窒素ガスについては空気液化法(液体空気から沸点の差によって窒素を酸素から分ける方法)、水素ガスについては水生ガス反応²⁾が採用されました。この一連のプロセスが

ハーバー・ボッシュのアンモニア合成法といわれるものです。こうして1911年、ルードヴィヒスハーフェン (Ludwigs-Hafen) に隣接するオッパウ (Oppau) に試験工場が建設され、1913年9月には年産7500トンの世界最初の工業規模の工場が建設されました。

1914年8月、第一次世界大戦が勃発すると、火薬製造のために、アンモニアの酸化による硝酸の生産がオッパウ工場で開始され、アンモニアの生産も翌1915年末には年間5万トンに達しました。さらにライプチヒ近郊のロイナ (Leuna) に建設された第二工場が、1917年から操業を開始した結果生産は更に増加し、大戦終結時の1918年には10万トン近くになりました。

表2. 1913-1925年間のドイツにおける窒素肥料の生産および輸出入額 (N万トン)

	国内生産額			輸 入 額				輸 出 額			
	副生 アンモニア	合成 窒素	計	副生 アンモニア	チリ 硝石	合成 窒素	計	副生 アンモニア	チリ 硝石	合成 窒素	計
	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン	万トン
1913	12.47	1.16	13.63	0.79	13.31	1.12	15.22	1.72	0.43	0.64	2.79
1916	14.42	16.70	31.12	0	0	0	0	0	0	0	0
1925	7.32	37.47	44.79	..	0.42	0.05	0.47	1.91	0.26	6.18	8.35

表3. 1900-1927年間の世界の窒素肥料の生産額

(N万トン)

	副生アンモニア 万トン (%)	チリ硝石 万トン (%)	合成窒素 万トン (%)	総計 万トン	合成窒素内訳		
					電弧法	石灰窒素法	ハーバー・ボッシュ法
					万トン	万トン	万トン
1900	8.6 (27)	23.8 (73)	—	32.4			
1905	13.4 (33)	26.9 (67)	—	40.3			
1909	21.2 (41)	30.0 (58)	0.55 (1)	51.8	0.30	0.25	—
1913	34.3 (42)	39.0 (48)	8.5 (10)	81.8	1.80	6.0	0.70
1917	36.4 (33)	39.2 (36)	34.0 (31)	109.6	3.00	20.0	11.0
1927	37.0 (23)	32.0 (20)	93.0 (57)	162.0	3.00	20.0	70.0

ドイツは1913年まではチリ硝石の最大の輸入国でしたが、空中窒素固定工業の発達により戦後は国内消費を自給してなおかつ多量の窒素 (1925年には8万トン余) を輸出するに至りました (表2)。

ハーバー・ボッシュ法の意義

工業化された三つの空中窒素固定法のうち、電弧法は電力の消費量が最も大きく、石灰窒素法はその4分の1以下、さらにアンモニア合成法は16分の1以下で、電力消費量の少ないアンモニア合成法は次第に優位に立つようになりました。表3にみられるように1927年に生産された合成窒素中、電弧法は3%、石灰窒素法は22%であったのに対しアンモニア合成法は75%を占めるに至りました。

ハーバー・ボッシュ法は電弧法、石灰窒素法にくらべて安価な電力に依存する必要性が少なく、それまで不相当と考えられていた地域や国にも窒素固定工場の建設を可能にし、各国に肥料および火薬用の窒素を自給する手段を与えました。この

ことは硝石資源をもたないドイツが第一次世界大戦を戦う上で特に大きな意義があったため、戦後さまざまな疑惑を生むことになりました*。

またハーバー・ボッシュ法は、触媒と高圧合成技術をはじめ工業的に利用したものであり、大量の気体を高温高圧のもとで連続的に処理する巨大装置の建設は、優れた品質の鉄鋼の製造、新しい設計のバルブや気体圧縮機の生産など化学工学の急速な発展に寄与しました。

さらにアンモニア合成技術の応用によって、化学肥料以外に合成樹脂、合成繊維、合成ゴムなど多様な工業製品がつくられるようになり、アンモニア合成工業は多角的な発展を遂げま

した。
ハーバーとボッシュは、アンモニア合成の工業化の業績に対して、それぞれ1918年度と1931年度のノーベル化学賞を受賞しました。

*1 1709年ホークスピーは、手回しの糸つむぎ機を改良してガラス球を回転させ、これに乾いた手を触れると電気火花が生じることを発見した。摩擦起電機の発明である。ついでこの静電気を溜めておく入れ物が、1745年にオランダのライデンの物理学者によって考案された。いわゆるライデン瓶である。1752年にフランクリンが雷の正体は電気であることを確かめたのも、このライデン瓶に雷電を溜めて調べた結果である（大沼正則著、科学の歴史 青木教養選書 1989 157頁による）。プリストリーはおそらくこのような装置を使って、電気火花を飛ばす実験を行ったと思われる。

*2 石灰窒素の原料のカルシウムカーバイドは、生石灰とコークスを電気炉に挿入して電気を通じて製造する。この方法は1892年にカナダのウイルソン（T.L.Wilson）が、アルミナの還元で金属カルシウムを用いるために、坩堝内で炭素電極によって石灰の熔融電解を試みたところ、偶然にカーバイドが生成することを発見したことによっている。更に1894年フランスのモアッサン（Moissan）によってその工業的製法が確立された。

*3 水生ガス反応は水の酸素を炭素に結合させて、水素を遊離させる反応（ $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ ）である。水生ガスは1000℃以上に熱したコークスに水蒸気を送って得られるガスで、主成分は水素44-52%、一酸化炭素30-42%で他に窒素2-6%、メタン0.5-1%を含む。

*4 ハーバー・ボッシュ法の成功が第一次世界大戦勃発の一年前であったため、大戦を予想してドイツ政府がその研究を援助したとか、研究の成功を知ってドイツ皇帝がが開戦を決意したとかいう説が流布されたが、これらは敗戦国に対する戦勝国の偏見で事実と相違していることが指摘されている⁴⁾。ハーバー自身も、1923年12月4日、ブエノスアイレスのドイツ倶楽部で行った「最近十年間の独逸の化学」と題する講演⁵⁾の中で、次のように述べている。

「火薬の製造に硝石は不可欠であるが、戦争の勃発した八月には、ドイツにおける硝石の貯蔵は今までにないほど欠乏していた。それは農家が春の需要を満たした後であったからである（輸入チリ硝石の肥料としての消費を指している）。アンモニ

アを原料に硝石を製造する方法は知られていたが、短期間に大量の硝石を工場生産することは困難であった。ある敵国の新聞は、ドイツがアンモニア合成に成功し、硝石製造の原料を十分に自給出来るに至った時機を選んで戦争を始めたと主張したが、これは事実を枉げるものである。

何故なら平時わが国のコークス工場から生じるアンモニアの量は、チリ硝石の全生産額の四分の一にも達するほど大量であり、開戦後の一年目に消費した割合で軍用に必要な硝石を供給するのに、合成アンモニアを待たずとも足りたからである。従ってもし戦争の勃発を予見していたならば、われわれはまずアンモニアから硝石をつくる工場（アンモニアの硝酸への酸化を指している）の建設を完成していたはずであるが、だれもそのようなことは考えていなかった。

合成アンモニアの役割は他にあったのである。戦争中合成アンモニアは大増産されたが、それは絶えず増大する軍用を満たし得ただけでなく、その余剰をもってよく農業用窒素の需要を戦前の半分程度まで満たし、もって敵国の持つ最も恐ろしい武器、すなわち飢餓に抗し得たのである。」

しかしボッシュは後に、「もしあのとき新しい触媒（アンモニアを硝酸に酸化する触媒を指す）をわれわれが手にしていなかったら、戦争は1915年に終わっていただろう」と語ったと伝えられている。

参 考 文 献

- 1) L.F.ハーバー著、鈴木治雄監修 佐藤正弥、北村美都穂訳 世界巨大化学企業形成史 日本評論社 1984 130-150頁
- 2) 川島禄郎著、肥料学 西ヶ原刊行会 1929 500頁
- 3) 中村健次郎、斉藤辰雄著、肥料 ダイアモンド産業全書 1950 164頁
- 4) 広田鋼蔵 アンモニア合成法の成功と第一次大戦の勃発 現代化学 1975年2月号 60頁
- 5) フリッツ・ハーバー著、田丸節郎訳 ハーバー博士講演集—国家と学術の研究1 最近十年間の独逸の化学（1923年12月4日 ブエノスアイレス独逸倶楽部における講演）日独文化協会編 岩波書店（1931）