

第134回定例研究会 資料6

第134回定例研究会 「古くて新しい水素媒体～アンモニア特集」

アンモニア合成と関連する技術

京都大学
物質—細胞統合システム拠点
魚谷 信夫

2/24/11 水素エネルギー協会 第134回定例研究会 iCeMS

アンモニア

紀元前332年：リビアのアモン神殿 (temple of Jupiter Ammon) 付近でラクダの糞尿から取り出された塩、アモンの塩 (sal ammoniac) を食塩と熱するとアンモニアが発生

1744年： Priestley (Joseph Priestley) アンモニアの単離
1785年： Berthollet (Claude-Louis Berthollet) 構造決定 NH₃

1841年： Liebig (Justus von Liebig) 肥料三要素説 (N, P, K)
18世紀後半：産業革命、人口の急増
1898年： Crookes (William Crookes) 英国科学アカデミー会長就任演説
「急速な人口の増加に対応するには、空気中の窒素固定に成功しなければ、人類は食糧不足のため集団的な飢饉が起きる」と予言

1909年： Haber (Fritz Haber) 窒素と水素から直接アンモニアを合成
1913年： Bosch (Carl Bosch) アンモニアの工業生産開始

1970年初め：中国での人口増加と食糧難
1972年：アメリカのニクソン大統領が歴史的北京訪問
中国がアンモニア生産工場を要求

2/24/11 水素エネルギー協会 第134回定例研究会 iCeMS

アンモニアの合成法

アンモニア

2/24/11 水素エネルギー協会 第134回定例研究会 iCeMS

生化学的合成

ニトロゲナーゼ
1) マメ科植物の根に強制する根粒バクテリアのなかに存在
 $N_2 + 8H^+ + 8e + 16ATP \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16ADP + 16P_i$
2) 構造：Fe-タンパク質 + Mo Fe-タンパク質
3) 電子の流れと活性中心：4Fe4Sクラスター → P-クラスター → FeMo-co (FeMo補酵素)
4) アンモニアの合成：FeMo-coで合成される
ニトロゲナーゼのモデル錯体 (R.R. Schrock, Science 2003)
1) 高いトリアミン配位子 ([HIPTN₃N]²⁻) を有するMo錯体
2) フロトン源：2,6-ルチジニウム
3) 溶媒：ヘプタン
4) 還元剤：テカメチルクロモセン (CrCp²)
5) 常温常圧下で触媒化学的にN₂からNH₃が生成 (収率：63~66%)

固定されたアンモニア量 [徳 ton/γ]	
植物による固定	0.4
畜の放糞*	0.98
化学合成	1.2

* NO_xとして固定される

2/24/11 水素エネルギー協会 第134回定例研究会 iCeMS

光化学的合成

$NO_3^- \text{ or } NO_2^- + H^+ \rightarrow NH_3$ M. Yamauchi, et al., JACS (2011)

(a) Cu₂Pd/TiO₂ H₂ dark (b) Cu₂Pd/TiO₂ UV irradi. (c) Cu₂Pd/TiO₂ H₂ dark (d) Cu₂Pd/TiO₂ UV irradi. (e) Cu₂Pd/TiO₂ H₂ dark (f) Cu₂Pd/TiO₂ UV irradi. (g) Cu₂Pd/TiO₂ H₂ dark (h) Cu₂Pd/TiO₂ UV irradi.

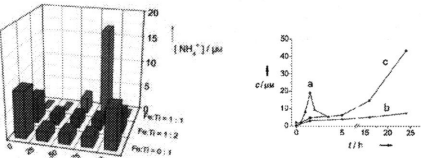
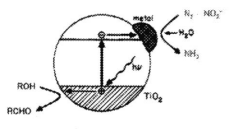
均一合金
バイメタル

(b) Cu₂Pd/TiO₂ Pd/TiO₂ TiO₂

Generated H₂ / mmol
Reaction time / h

2/24/11 水素エネルギー協会 第134回定例研究会 iCeMS

光化学的合成



No.	Conditions and catalyst ^a	Yields, μmol NH ₃	N ₂ H ₄
1	TiO ₂ , 1 atm Ar	0	0
2	TiO ₂ , 0.5 atm N ₂	0.74	0.05
3	TiO ₂ , 1 atm N ₂	1.55	0.17
4	TiO ₂ /0.05 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm Ar	0	0
5	TiO ₂ /0.05 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm N ₂	3.20	0.09
6	TiO ₂ /0.2 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm N ₂	4.98	0.12
7	TiO ₂ /0.2 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm air	1.89	0.07
8	TiO ₂ /0.5 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm Ar	0	0
9	TiO ₂ /0.5 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm N ₂	4.65	0.19
10	TiO ₂ /0.5 wt % Fe ₂ O ₃ , 1 atm air	2.0	0.11

No.	Metal ^a	Rutile/anatase	NH ₃ yields, μmol
1	Fe	~95:5	6.4
2	Co	30:70	3.8
3	Mo	30:70	4.0
4	Ni	10:90	1.76
5	None	95:5 ^b	1.35
6	Pd	~5:95	0.65
7	Pt	~5:95	0.43
8	Ag	~5:95	0.21
9	Ag	~5:95	0.25
10	V	~5:95	0.25
11	Cr	~5:95	0.22
12	Pb	~5:95	0.19
13	Cu	~5:95	0.17

G.N.Schrauzer, et al, JACS (1977)
 水素エネルギー協会 第134回定例研究会

化学合成

高電圧放電法



1905年:ノルウェーのビルケランとアイデが実用化したプロセス
 火花放電によって、窒素ラジカルを発生させ、空気中の酸素反応させて一酸化窒素を製造後、さらに空気酸化させて硝酸を製造する方法

石灰窒素法



1906年:ドイツのフランク、カロが実用化したプロセス
 カルシウムカーバイドから得られた窒化物を加水分解する方法

窒素直接還元法



1913年:ドイツのハーバー、ボッシュが実用化したプロセス

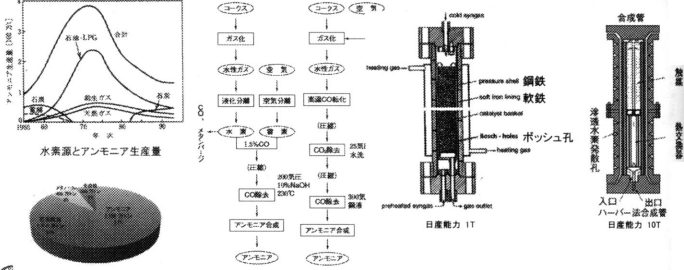
ハーバー・ボッシュ法

- 1909年:
 - ・オストワルド(Friedrich Wilhelm Ostwald)は触媒(鉄)の検討からアンモニア合成を試みた
 - ・ネルンスト(Walther Hermann Nernst)は高圧下でアンモニア合成を試みた
- 1902年:
 - ・オストワルドとBASFが共同研究、ボッシュ(Carl Bosch)が担当者
 - ・オストワルドの試作機の汚れ(鉄窒化物と水素が反応してアンモニアが生成)からアンモニアが生成したことが判明
- 1908年:
 - ・ハーバー(Fritz Haber)とBASFが共同研究、ボッシュ(Carl Bosch)が担当者
- 1909年:
 - ・ロシニョール(Le Rossignol)が石英管を鉄で覆い耐性を高めた
 - ・オスミウムを触媒として175気圧、550°Cでアンモニア80gを得た
 - ・ウランでも同様にアンモニアが生成することを確認
 - ・ミッタッシュ(Alwin Mittasch)が触媒の検討を行い、コンビナトリアル手法でスウェーデンの磁鉄鉱を見つけた(1922年までに2万回の試験)
- 1911年:
 - ・ボッシュが石炭の水蒸気改質法で水素の合成に成功
 - ・ボッシュが高温高圧容器(内張に軟鉄、耐圧筒に鋼鉄)を考案
 - ・水素による鋼鉄の劣化防止に浸透水素発散孔、「ボッシュ孔」を設置する工夫
- 1913年:
 - ・オッハウ工場でアンモニアの工業生産開始

水素エネルギー協会 第134回定例研究会

ハーバー・ボッシュ法

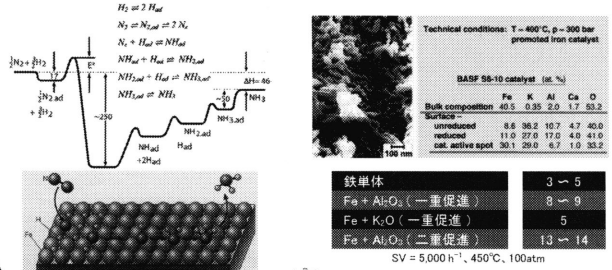
- 反応
 - 1) 水素製造: 石炭の水蒸気改質 $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
 水性ガスシフト反応 $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
 - 2) アンモニア製造 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, $\Delta H < 0$
- 条件: 低温高圧が有利、反応速度向上のため高温で反応 (300気圧, 500~600°C)
- 高温高圧容器: 鉄中の炭素と水素により発生するメタン劣化の防止(内張に軟鉄、耐圧筒に鋼鉄)



世界の水素の用途
 水素エネルギー協会 第134回定例研究会

ハーバー・ボッシュ法

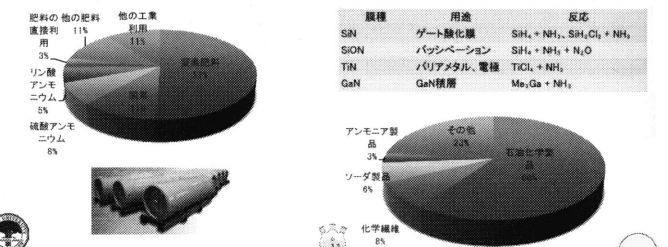
- 触媒
 - 1) 触媒の構成: 二重促進鉄触媒
 - ・触媒金属 (Fe): 四三酸化鉄 (Fe₃O₄) は反応系内で水素還元され単体の鉄として作用
 - ・化学的促進剤 (K₂O等): 塩基として鉄に電子を供与
 - ・構造的促進剤 (Al₂O₃): 鉄のシタリング防止
 - 2) 二重促進鉄触媒の効果: 鉄単体の 2.6 ~ 4.7 倍の促進効果



水素エネルギー協会 第134回定例研究会

アンモニアの用途と容器

- 用途と貯蔵容器
 - 1) 半導体、液晶向け窒素源としての高純度アンモニアの需要が増加
 - 2) アンモニアの需要: 2009年6500トン → 2011年9000トンへ拡大
 - 3) 高純度容器: 水分の吸着を低減, e.g. 神鋼JFE機器
 容器内面を高純度に平滑化した鉄鋼製高純度容器 ... ハレル研磨技術 (研磨材を容器内面に入れて容器を回転し、容器内表面に研磨材が衝突を繰り返して表面を研削除去)
- 課題
 - 1) アンモニア製造に要するエネルギーは日本の化学産業で消費するエネルギーの3%を占める
 - 2) グリーンアンモニアを得るための水素の確保が難しい



水素エネルギー協会 第134回定例研究会