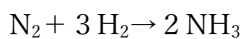


50°C未満でアンモニア合成に成功！？ 人類の食料を支える技術に進展？

ほぼ室温でアンモニア合成という技術が日本経済新聞で紹介された。

日本経済新聞 2020.5.17

ハーバー・ボッシュ法で合成が可能となったアンモニアは人類を支える根幹の物質である。最近では青色発光ダイオードなどの電子産業にも利用されているが、何とんでも大きな部分を占めるのが肥料としての利用である。アンモニア合成が成功してから地球上の人口は爆発的に増加した。



このアンモニアを合成するには窒素と水素より鉄系触媒を用いて450°C程度の高温が必要とされた(下に示した2013年12月1日のブログを参照)。アンモニアを製造するのに、全

世界で原子力発電所200基分程度のエネルギーが使用されているので、この反応温度を下げることはこのエネルギー消費を低減させることにつながる。世界中でアンモニア合成触媒の開発競争が繰り広げられている事情がここにある。

現在のアンモニア合成の実態はというと、用いられている触媒は先に言った鉄系触媒であり、この触媒は基本的にはハーバーの時代から変わっていない。また、一度プラントに入るとその寿命は非常に長いので、入れ替える必要性がほとんどない。室温付近で働く高活性触媒の開発は強く求められてはいるが、その触媒価格、触媒寿命と触媒入れ替えのタイミングが工業化の成否を決めることになる。

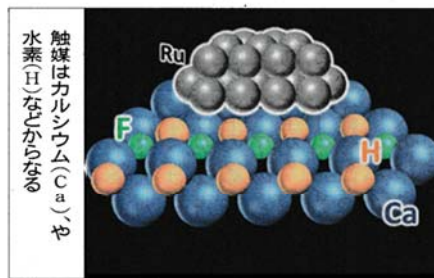
アンモニア、低温で合成

東工大が新触媒 生産コスト削減

東京工業大学の原亨和教授らは、セ氏50度未満でもアンモニアを合成できる触媒を開発した。既存の触媒を改良し、低温でも窒素分子を分解して水素とくっつける。これまでの触媒はセ氏400度程度の高温が必要だった。合成に膨大な電力を費やさなくてもよくなるため、コスト削減と省エネにつながる。

アンモニアは人類を支える化学物質。植物の成長に欠かせない窒素と水素からなり、肥料などに使える。

アンモニアの合成は触媒を使って窒素分子に電子を与えて原子に分解し、水素原子と結合させる。だが、これまでの触媒は、高温でないと十分に電子を与えられなかつ



触媒はカルシウム(Ca)や水素(H)などからなる

たという。研究グループは、水素、カルシウム、貴金属のルテニウムからなる触媒に注目を集めた。

この触媒はセ氏200度以上で水素分子を分解し、余った電子をルテニウムを通じて窒素に与える。この触媒の水素の一部をより結合力の強いフッ素で置き換えることで、水素とカルシウムの結合が弱まり、セ氏50度未満でも水素が分離して

アンモニアを合成できた。開発した触媒は、高温環境でも性能が高い。セ氏200度以上でも従来の最も高性能な触媒に比べて2倍の効率でアンモニアを合成できるという。今後は触媒の表面積を広げることでさらに合成効率を上げ、5年以内の実用化をめざす。

なお、この話題で陰に隠れているのは水素の価格である。アンモニアの合成にかかるコストの内の大きな部分をこの水素の価格が占めるといわれている。水素社会を迎えるといわれながら、なかなかこの新水素社会が進展していかないのは、水素の取り扱いの難しさもさることながら、この価格にも原因がある。安価に水素を製造する方法の開発、必要ならば関連する触媒の開発、こちらも強く求められている。

「常温でアンモニア合成」は過去に日本経済新聞で報じられたことがある。

日本経済新聞 2017.10.9

常圧でアンモニア合成	
<p>物材機構 低コスト製造に道</p> <p>物質・材料研究機構は化学肥料などの原料となるアンモニアを、高価な触媒を使わずに常圧で合成できる技術を開発した。液体ナトリウムに窒素と水素の混合ガスを通すだけで、微量ながら合成できる。今後、合成装置の改良を進めて効率を高める。</p> <p>セ氏約500度の液体ナトリウムに、窒素と水素の混合ガスを泡状にして加える。高温にすることで、ナトリウムと水素の反応を抑えて、アンモ</p>	<p>ニアを合成できたとみている。</p> <p>現状の収率は0・01%にとどまるが、混合ガスの泡を小さくすることなどで大幅な向上が見込めるといふ。改良した装置の来春の試運転開始をめざす。</p> <p>アンモニアの量産は一般に、窒素と水素を200〜400気圧の高圧下で反応させる技術を使っているが、大型装置などが必要でコストがかかる。常圧で作るには、ルテニウムなどの高価な</p>
<p>触媒を使った複雑な工程になるといふ課題がある。</p> <p>アンモニアは水素の貯蔵や輸送に使用したり、直接燃料にしたりするエネルギー分野での利用も期待されている。</p>	

ハーバー・ボッシュ法に触れた私の過去のブログもここに再記しておく。

ブログ アルケミストは考えた 2013年12月01日

https://alchemist-jp.at.webry.info/201312/article_1.html

ハーバー・ボッシュ法のアンモニア合成が世界の人口を支える

ハーバー・ボッシュ法が工業化され、空気中の窒素をアンモニアへと固定化できるようになって、本年がちょうど 100 年目にあたる。アンモニアは硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、そして尿素の原料であり、食物増産になくてはならない化合物である。この方法がなかったならば、世界の人口はおそらくは現在の半分位にとどまっていたのではないかと想像される。アンモニア合成はそれほどに人類に大きな影響を与えた。また、アンモニアはナイロンやその他の工業製品の原料としても重要な化合物である。

下に示した「技術の話題」は技術士により構成される大阪技術振興協会の会報、2013 年 11 月号に掲載されたものである。非常に簡潔ではあるが、アンモニア合成の今をまとめた。アンモニアは窒素と水素から合成されるが、その製造にかかる費用の多くが原料の水素製造にかかる。この費用を低減する試みとして、アイ'エムセップ社の取り組みを紹介した。

下の記事への追加情報として、次のものを示しておく。

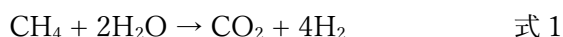
アイ'エムセップ社（社長、伊藤靖彦）のホームページ
アンモニアエコノミーと水素エネルギー利用（同志社大学、伊藤靖彦）
京のまち企業訪問・アイ'エムセップ社

技術の話題 ハーバー・ボッシュ法が 100 歳となった今

技術士（化学部門）畑 啓之

ハーバーが窒素（N₂）と水素（H₂）からのアンモニア（NH₃）合成法を見出したのが 1909 年、そこにボッシュが加わり工業化に成功したのがちょうど 100 年前の 1913 年である。この業績は「空気からパンを作る」と例えられ、マルサスの予言もこれにより見事に裏切られた。40 億人でも定員オーバーの地球に今や 71 億人が住んでいる。

ハーバー・ボッシュ法（HB 法）では鉄系触媒を用いて、高温（450°C）高圧（200 気圧）の厳しい条件下に式 2 を行う。水素をメタンの改質反応（式 1）で得ると、NH₃ の 1 分子に対して 3/8 分子の CO₂ が生じ、これは生じた NH₃ とほぼ同重量である。全世界の NH₃ 生産量 1 億 6000 万トンと同量の CO₂ が同時に発生していることになる。



NH₃ を 1 トン製造するのに必要なエネルギーの一例は 33.2GJ（ギガジュール）であり、

その内訳は、H₂の製造に 31.2GJ、N₂の製造に 0.46GJ、HB 法での NH₃ 合成に 1.48GJ である。全人類の消費エネルギーの 1%強、原子炉なら約 200 基分に相当、がこの NH₃ 合成に使用されている。

HB 法の反応条件を温和にするために触媒の検討が精力的になされてきた。昭和 60 年から平成 21 年の間に触媒に関する日本の公開特許が 16 件見出され、その内ルテニウム触媒に関するものが 11 件と多い。だが、現在でも、HB 法の初期から用いられてきた長寿命の鉄系触媒が主流である。

上述したように、NH₃ 合成に必要なエネルギーのほとんどは原料 H₂ の製造で費やされるため、式 2 の HB 法自体をいくら改良しても、NH₃ の製造エネルギーの削減には限界がある。そこで近年、水素を使用しない方法が検討されている。その代表的なもののひとつが、N₂ と水 (H₂O) から電解合成により NH₃ を作る試みである。



関連する特許として(a)特開平 2-54790、(b)特開 2009-84615、(c)特開 2012-26036、(d)特開 2012-184132 がある。(a)および(d)ではその収率はわずかに 3~8%であるが、(b)および(c)の発明者(伊藤靖彦、アイ‘エムセツ社)が記した論文(化学工学,77,51-54(2013))によると、この特許法により 330°C、常圧、2.5V 以下の電圧で収率 90%が得られている。式 3 の自由エネルギー変化(ΔG)から計算した反応に必要な電圧は 1.17V であるが、実際にはこれより高い電圧 2.0V が必要であり、この電圧で NH₃ を 1 トン作る必要エネルギーは 34.5GJ と計算される。この必要エネルギーは電圧 V に比例するので、電圧 V をいかに低くできるかが工業的に重要となる。

0~1000°Cの範囲では反応 3 の ΔG はほぼ一定であり、反応前後での体積変化も小さいので、反応条件の変更による収率の向上には限界がある。今後は電極、電解液(溶融塩)等の改良に加え電解装置の進化も求められる。

製造エネルギー的には HB 法に比べまだ少し不利な電解合成法であるが、電気を NH₃ の形に変換できるのは魅力的である。夜間の余剰電力などを式 3 により NH₃ の形で蓄え、必要に応じて式 2 の逆反応により NH₃ より H₂ を発生させると CO₂ を出さない未来型システムが構築できる。

なお、紙面の関係で触れることはできなかったが、電解合成法以外にも多くの方法がこの日本で精力的に検討され、成果が出てきている。