

Accounts of Materials & Surface Research

アンモニア合成反応とその後の固体触媒作用の解明

田丸 謙二

東京大学名誉教授

前世紀の初めには人類の人口が 16 億程度であったというが、現在では既に大体その 4 倍に増えて来て、遠からず 200 億になるといわれる。その人口増に伴い必要とされる食料の生産のために要する窒素肥料を得るためには空気中の窒素を固定して窒素肥料を生産するという人口増に対する不可欠な大問題の解決があった。しかしそれを乗り越えるのは正に画期的な困難であった。今から百年あまり前では水素と空気中の窒素とを反応させてアンモニアを作る方法はトップレベルの学者たちが必死に取り組んだ大問題であったが、Haber が初めてそれに成功したのである。それが何故当時それ程困難であったのか、彼が何をしてそんなに有名になったのか、その頃としてどれほど卓越した研究であったのかという歴史的な話は、その時代の人類の知的レベルを認識する本当の知識なしには正しく理解することは難しい。

空気中の窒素の固定法

勿論当時でも空気中の窒素を固定する方法が全くなかったわけではない。前世紀の初めの頃には Frank と Caro による炭化カルシウムを窒素中で反応させて直接肥料に用いる方法があった。 $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ (2300K): $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ (1500K): $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + \text{CaCO}_3$. つまり、加熱してシアナミド化合物を作りそれを直接肥料として用いるのである。勿論大変な手間をかけてのことである。

一方では「Birkeland-Eyde の方法」という空气中で放電して窒素の酸化物を作る方法がある。この方法は Haber も一時真面目に取り組んでいたし、ドイツの BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) 会社も研究をしていたが、電力の消費に比べて窒素の酸化物の生成量が如何にも少なく、高価な窒素源になってしまうのである。

言うまでもなく、窒素と水素とから直接アンモニアを作ろうという試みは多くの研究者によってなされていた。アンモニアが出来ればそれを酸化して硝酸にすることは既に知られていたからである。しかし水素はともかくとして窒素が如何にも反応性に乏しい。このようにノーベル賞級の有名人は言うまでもなく、沢山の研究者が窒素と水素とからアンモニアを作ることに力を尽くしていたのであるが、これらの努力を乗り越えて Haber が成功を収めたのは 1909 年の 7 月であった。

Haber と Nernst

Haber の主な興味は何時も自然界の複雑さと神秘性の中にあつた。当時の化学の分野では van't Hoff や Arrhenius や Nernst たちが開発した化学的問題を解明する新しい物理化学的方法が、極めて素晴らしく、実りがあり、画期的なものであつたのである。

1894 年に Haber は Karlsruhe の化学工学の教授の Hans Bunte から助手の席を提供されている。Haber は 1903 年から 1904 年にかけて窒素と水素からアンモニアを作る反応について Oordt とその平衡定数を調べている。

それまでは窒素と水素側からアンモニアが出来ないかという試みもっぱら一般的であったが、Haber の目論みは歴史的にもこの反応の平衡定数に向けての初めての挑戦であり、そのためにアンモニアの合成と分解の両方からの速度を調べている。

このように、この反応の平衡の位置を一方的に合成側から調べる試みというだけでなくアンモニアの合成と分解の両方から平衡の位置を調べるやり方は Haber の高い見識に基づいた独創的で重要な点でもある。平衡値が分かってこそそれに向けての触媒の役割が取り扱われるのである。

Haber たちは勿論高圧の方がアンモニアができる量も大きいことは知っていたが、合成と分解の両方からの反応を調べるには常圧の方がやり易いし、アンモニアの量が少なくても充分分析が可能であることを知っていたから常圧で行ったのである。水素と窒素とアンモニアの間での平衡値は幾つかの温度における正確な値が得られるとアンモニアの熱力学的な資料も得られ、当時では大変に重要な情報であったのである。

摂氏 1020 度で鉄触媒を用いて行った結果は常圧ではアンモニアの平衡生成量は 1 万分の 1 程度で、その後 Le Rossignol との正確な実験でもその値がほぼ正しいものとされた。

しかし一方で W. H. Nernst (1920 年に熱化学の業績でノーベル化学賞を受賞) は、彼の「熱定理」の研究から多くの化学反応の平衡定数が理論と実験とが比較的によく一致することを明らかにしていた。しかし、このアンモニア合成の平衡定数を合成側のみから求めてみると、Haber の常圧でした報告値よりも一段と小さいので高圧装置を用いて窒素と水素とからアンモニアの生成量を実測してみたのである。助手の F. Jost がオートクレーブを用いて高圧 (30~75 気圧) で 1000K~1300K の温度範囲で鉄触媒を用いて実験をしたところむしろ彼の理論値と比較的によく合うが、Haber が常圧でした報告値よりも一段と小さいので、1907 年のブンゼン学会で Haber の求めた平衡は常圧でやったのでアンモニアの生成量が

あまりにも少なく不正確なのだと主張をした。Nernst は結論として窒素と水素とからアンモニアを工業的に作ろうとするなどと言うことは当時企業の人たちの意見もそうであったが、到底不可能なことであるとして学会の聴衆も納得したという。

Harber 法の開発

Haber はこの学会から Karlsruhe に戻って 30 気圧の高圧実験に取り掛かり、彼らがその前にアンモニアの合成と分解反応から常圧で求めて報告した実験結果が間違いでないことも確かめている。Haber の研究室ではいろいろな触媒探しに励み、幸いに Berlin の Auer 社から各種の化合物を得て、試してみた。その結果、オスmiumが摂氏 550 度辺でも働く優れた触媒になることが見出された。Karlsruhe での工作室も優れ、鋼鉄のオートクレーブで 200 気圧にまで上げることができたので、窒素と水素の化学量論的組成の混合気体を循環させてその途中でアンモニアを集める工夫に到達したのである。この循環方式は一方的に反応気体を流すよりも、触媒毒を避けるためにも好適で格段に優れていた。1908 年になってこの新しい実験装置でのアンモニアの合成実験が始められた。これも Haber の執拗なチャレンジな精神のお蔭であると同時にその頃のドイツの産学協同の実績技術が実験装置製作の上でも大きく役立っていたのである。

Haber は BASF と話し合っ 1909 年 7 月 2 日に Bosch と Mittasch の若い二人の技術者が Karlsruhe の Haber の研究室にやってきた。触媒はオスmium 98 グラム、820K、約 180 気圧で実験が行われた。実験装置の故障で最初は手間取り Bosch は所用で中座したが、実験は見事に成功し、Mittasch も大変に感激したという。これがいわゆる「ハーバー法」の黎明である。世に言う「空気からパンを作った」画期的な発見であったのである。

この窒素と水素とアンモニアの間の平衡値についてはハーバーがノーベル賞を受けた理由の中に非常に高く評価をされており、次の文章が公になっている。「Since the position

of the equilibrium of the reaction depends, among other things, upon the heat of formation of ammonia and its specific heat, Haber in a series of seven articles in the “Zeitschrift für Elektrochemie” of 1914 ~ 1915, has extensively described experiments carried out to confirm these figures with the greatest possible accuracy. これが Dr. A.G. Ekstrand (Royal Swedish Academy of Sciences の会長) による 1918 年ノーベル化学賞受賞の Award Ceremony Speech より抜粋されている。

ここに Ekstrand が書いた「七つの学術的論文」の中の一つは Haber が全体をまとめたものであるが、Haber の研究室での他の六つのうちの四つには田丸節郎(1915年)の名前があり、全体的に彼の仕事が主になっている。

BASF の協力 Bosch の貢献

Haber 法の工業化については、Haber 法によるアンモニア合成反応として BASF の手に移ったのであるが、それを実際に工業化するまでは大変な努力を必要とした。BASF は過去においてインディゴなどで大きな成功を収めて世界でもトップの企業であったが、このアンモニア合成を実際に工業化することは最初強く懐疑的な人が少なかった。いろいろな問題がそれまで考えたこともなかったことだからである。その点ではそれを乗り越えた Bosch の功績が大きく作用している。彼は大変に優れた技術者で数多くの困難を乗り越えて化学産業に初めて画期的な改革をもたらした。その功によって「高压化学的方法の発明と開発」という題で 1931 年にノーベル化学賞を受けている。

アンモニア合成に開発された技術が例えばメチルアルコールの合成など高压化学的方法などにそれだけの大きな影響をあとあとまでに残したのである。ここに高压化学的方法というのは、当時は高压装置としては空気の液化などに用いる常温で 200 気圧までのものでしかなかった。反応塔を作ることだけでも反応温度まで上げながら高压下で反応を進めることが

出来ないと、折角の「ハーバー法」も工業的に実現しないからである。

Bosch は 1910 年の初めに直径 70mm, 厚さ 30mm, 長さ 1メートルの鋼鉄を用い、スウェーデン産の磁鉄鉱を触媒として外側からニッケル線で加熱して 100 気圧, 870K で運転したところ 80 時間で爆発をしてしまった。これでは工業的に用いることが出来ない。よく調べて見ると、鋼鉄の中の炭素が反応気体の水素と反応して脱炭素反応が進み、さらには鉄の中に水素が溶解して硬くてもろい合金に変化した結果であることが分かったのである。仕方なく反応装置の内側に銀の薄幕を張っても熱膨張係数の違いなどでうまく行かない。

Bosch は結局反応塔の内側には炭素の含量の少ない軟鉄を用い、内側でもろい水素化合物が出来てもその外側からしっかりと鋼鉄で抑える工夫をしたし、のちにはさらに外側で抑え込む鋼鉄に強度の影響の少ない範囲で小さい穴をあけて少しの水素が軟鉄を通過して拡散して来ても鋼鉄は常圧で水素に接するので害を受けないで済むようにしたのである。反応塔だけでなく、高压化で洩れのない循環ポンプを工夫したり、反応気体の調整など反応過程に伴う多くの問題を解決して行ったのである。このようにしてこれらの技術は化学産業において画期的な改革となって発展しただけに Bosch がノーベル賞を受けたのである。その意味で工業化の成功の重要性も含めて「ハーバー法」は「ハーバー・ボッシュの方法」(HB法)と呼ばれるようになっているのである。

Mittasch の貢献と触媒作用の解明

いわゆる「ハーバー・ボッシュの方法」の影に重要な役割を果たしたのは Alvin Mittasch による触媒の研究である。窒素と水素とからアンモニアを作る反応においては、反応性に乏しい窒素を反応させるだけに触媒の開発的研究は極めて重要である。BASF の中でそれを担当したのが Mittasch である。その頃までは触媒作用についての一般的な知識は大変に

乏しかった。暗中模索的に試みていただけであった。

一説によると Mittasch は 20 組もの触媒反応装置を用い、1919 年までに 4000 組の触媒の組み合わせで 1 万回に及ぶ実験をしたという。これらの研究を通して触媒作用とは如何なる現象であるかという基本的な問題が解明されて行った。たとえばスウェーデン産の磁鉄鉱が比較的優れた触媒であっても、純鉄では余りよくない。微量のいわゆる「助触媒」が加わることによってその活性が格段によくなったり、また逆にごく微量のいわゆる「被毒現象」があったり、熱その他による活性の影響など触媒に関する各種の新しい現象が解明されて行ったのである。結果的には鉄に少量のアルミナと酸化カリウムを添加した触媒が長く使われている。

BASF 社によるハーバー法の工業化は人類の飢餓の問題を解決しただけではなく、科学技術の面からも高圧化学工業という新しい可能性をもたらした。アンモニア合成技術を基盤として BASF 社では、尿素・メタノール・石炭液化・ガソリン合成という重要な化学工業を次々と成功させた。

この輝かしい進展に刺激されて、欧米各国でもアンモニア合成技術が検討された。国内外を問わず世界中に広まった。しかしこれらのアンモニア合成法はいずれも大筋ではハーバー・ボッシュの線に沿っていて、これまで百年近くもの長い間アンモニアが合成されてきた。

現在では、年に 1 億 5 千万トンものアンモニアが全世界で生産されており、人類の消費する全エネルギーの 1% 以上がこのプロセスに使われているといわれている。

最近、FIRST プログラム「新超電導体および関連機能の探索と産業用超電導線材への応用」(中心研究者: 細野秀雄, 支援機関: 東京工業大学) により、ルテニウムを担持した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (エレクトライド) が、窒素分子を解離し、これまでのアンモニア合成触媒の場合よりも、かなり優れた特性を示すことが論文発表された。もし、この合成プロセスの大幅な

省エネルギー化が達成されれば、社会にもたらす恩恵は多大である。この発見により、百年もの長きにわたり不落を誇っていた HB 法に代る大幅な省エネルギー化を達成できる新触媒プロセスの実現が期待される。

その後の発展

Haber の成功は優れた触媒の発見に負うところが多いし、その後の工業化学の発展も工業的触媒の開発に関する Mittasch らの大変な努力のたまものである。しかしその当時は何故触媒作用が生まれるのか全く不明のままで、優れた触媒を探すには「やってみる」しかなく、全くの[暗中模索]の時代であった。

その後 Langmuir や Taylor の貢献や表面構造を調べる手法も出て来た。1930 年前後には触媒の表面における化学吸着が広く研究され始め、反応の速度式も調べ始められて来て、例えば Langmuir-Hinshelwood の機構など触媒表面での反応の進み方が討論されて来た。アンモニア合成触媒でも反応速度式を基に、窒素の吸着、脱離が律速段階として Temkin と Pyzhev の反応機構が提出されている。

然し、その頃の触媒自身は常に black-box の中に閉じ込められたままで、その black-box の入り口と出口での情報をもとにして black-box の中でどのようなことが起こっているかについて外側から推論しているだけであった。1960 年前後になってその様子は基本的に大きく変化をした。

まず田丸謙二が初めて触媒反応が進行している最中の触媒表面の吸着状態を測定した。Black-box の中を反応中に初めて覗いて調べてみたのである。例えばタングステンによるアンモニアの分解反応は反応速度がアンモニアの分圧にあまり関係しない「ゼロ次反応」であったので、「反応中はアンモニアが触媒表面に飽和吸着をしている」と教科書にも書いてあったが、実際に直接反応中の吸着を測ってみると、水素はいかなる形で表面に吸着されていない。反応はアンモニアがタングステン表面に触れると速やかに分解をして水素分子を放出し、窒素はタングステン表面に窒化物層を

作り、表面窒化物層の生成と分解の動的バランスで進んでいることが明らかになった。

触媒の教科書の書き換えが始まる時代になったのである。更に大事なことは触媒表面に吸着している吸着種を種々な実験方法で直接調べることが出来るようになったことである。赤外分光法やさらには電子分光法, EXAFS などなどである。ただ、触媒表面に吸着しているものが分かっても、触媒反応がどのように進むのかは分からない。触媒表面に吸着しているからといってもそれが反応に関与してその中間体であるとは限らないからである。

大変に画期的進歩は触媒反応が進んでいる最中に触媒表面に何がどんな形で吸着しているのかについて直接調べるだけでなく、反応中に吸着しているものそれぞれが反応が進んでいる最中に如何なる動的挙動をしているかを直接に調べることである。

1960 年のパリーでの国際触媒学会で Sir Hugh Taylor がこの反応中での触媒表面の挙動を直接調べる田丸謙二が初めて開発した「in-situ dynamic characterization の方法」について述べている。例えば「isotope jump method」と言って、反応が進んでいる条件下で反応物の一つに同位元素を含ませて印をつけ、それが反応を進めつつある触媒の表面でどのようにダイナミックに移り変わって行き、そして最後に反応生成物に現われて行くかを反応の現場で調べることである。

このようにして触媒反応の機構の調べ方の基本が開発され、この分野は初めて本当の「科学」になったのである。この新しい測定方法により、やることなすこと全て新しい発見であり、その後もこの新しい開発の線に沿って何百もの研究報告がなされている。さらには触媒としていわゆる「素性の分かった表面」(例えば金属単結晶の分った結晶面や、それに step を加えたりしたものなど)が調べられるようになり、STM などの優れた手法も出てきた。このように触媒反応という暗中模索の現象が 1960 年を境にして、触媒化学が表面科学と結びついて本当の「科学」になって来たのである。それらをきっかけとして、代表して 2007 年には Haber

Institut の所長だった G.Ertl 教授がノーベル化学賞を受賞したのである。