

第134回定例研究会 資料6

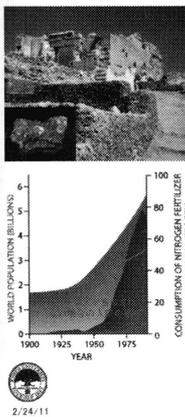
第134回定例研究会 「古くて新しい水素媒体～アンモニア特集」

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

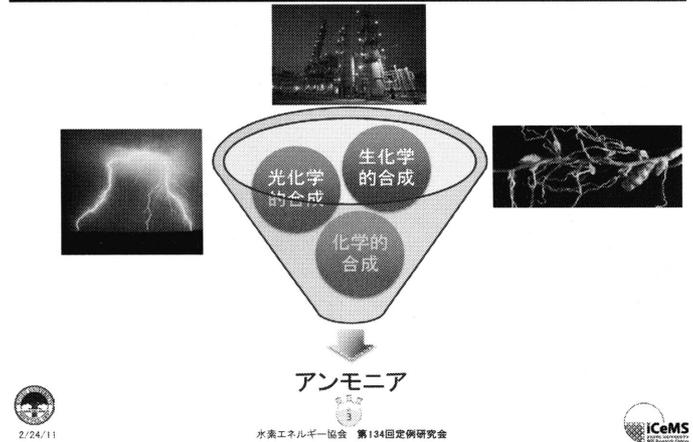
1841年： Liebig (Justus von Liebig) 肥料三要素説 (N, P, K)
18世紀後半：産業革命、人口の急増
1898年： Crookes (William Crookes) 英国科学アカデミー会長就任演説
「急速な人口の増加に対応するには、空気中の窒素固定に成功しなければ、人類は食糧不足のため集団的な飢饉が起きる」と予言

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

- 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
 $N_2 + 8H^+ + 8e + 16ATP \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16ADP + 16P_i$
- 構造：Fe-タンパク質 + Mo Fe-タンパク質
- 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)
- 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)

- 嵩高いトリアミン配位子 ([HIPTN₃N]²⁻) を有するMo錯体
- フロントソース：2,6-ルチジニウム
- 溶媒：ヘプタン
- 還元剤：デカメチルクロモセン (CrCp^{*}2)
- 常温常圧下で触媒化学的にN₂からNH₃が生成 (収率：63~66%)

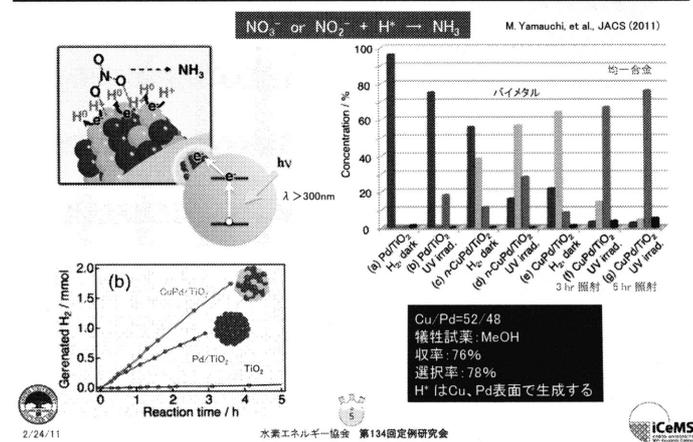
固定されたアンモニア量 [徳 ton/γ]
植物による固定
畜の放糞*
化学合成

* 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)



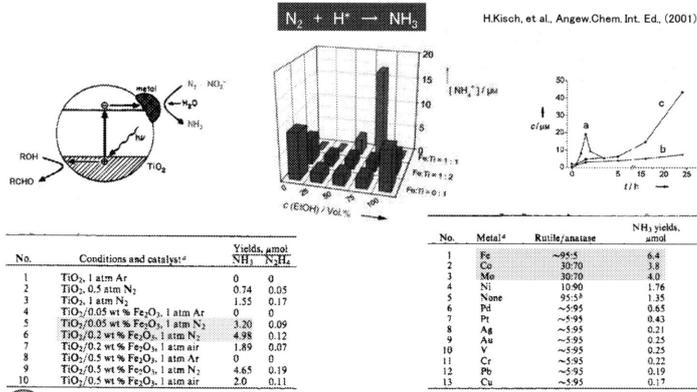
(b) Generated H₂ / mmol vs Reaction time / h

Cu₂Pd/TiO₂ (3 hr 照射) vs Pd/TiO₂ (5 hr 照射)

Cu₂/Pd=52/48
犠牲試薬 MeOH
収率：76%
選択率：78%
H⁺ はCu、Pd表面で生成する

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



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)は高压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



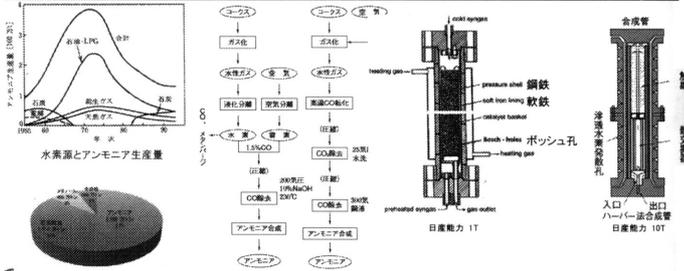
1908年: ハーバー(Fritz Haber)とBASFが共同研究、ボッシュ(Carl Bosch)が担当者
ロシニョール(Le Rossignol)が石英管を鉄で覆い耐性を高めた
オスミウムを触媒として175気圧、550°Cでアンモニア80gを得た
ウランでも同様にアンモニアが生成することを確認
ミッタッシュ(Alwin Mittasch)が触媒の検討を行い、コンビナトリアル手法でスウェーデンの磁鉄鉱を見つけた(1922年までに2万回の試験)

1909年: 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)
ミッタッシュは触媒の促進剤、アルミナ、カリウムを見出した
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
ボッシュが高温高压容器(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

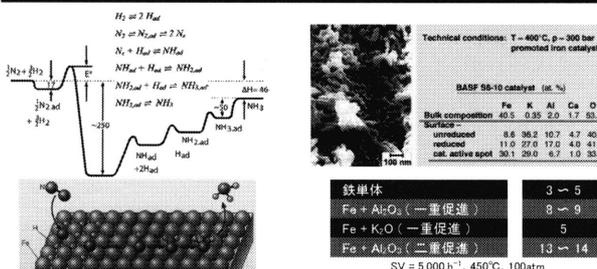
- 反応
1) 水素製造: 石炭の水蒸気改質 $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
水性ガスシフト反応 $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
2) アンモニア製造 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ($\Delta H < 0$)
2. 条件: 低温高压が有利、反応速度向上のため高温で反応 (300気圧、500~600°C)
3. 高温高压容器: 鉄中の炭素と水素により発生するメタン劣化の防止(内張に軟鉄、耐圧筒に鋼鉄)



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

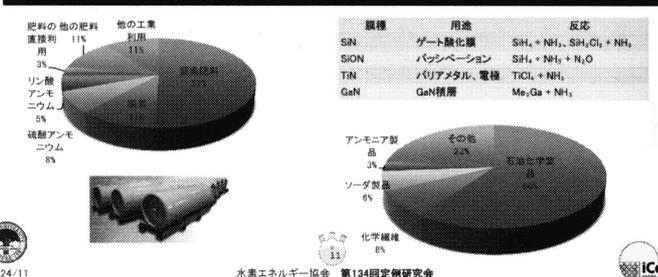
- 触媒
1) 触媒の構成: 二重促進鉄触媒
・触媒金属 (Fe): 四三酸化鉄 (Fe_3O_4) は反応系内で水素還元され単体の鉄として作用
・化学的促進剤 (K_2O 等): 塩基として鉄に電子を供与
・構造的促進剤 (Al_2O_3): 鉄のシタリング防止
2) 二重促進鉄触媒の効果: 鉄単体の 2.6 ~ 4.7 倍の促進効果



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)
5. 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