

触媒としての鉄

20世紀最大の発明のひとつといわれているアンモニア合成法（ハーバー・ボッシュ法）が1913年に工業化されてから、ちょうど100年になる。反応性が極めて低い窒素からアンモニアの直接合成を可能にしたのが、鉄触媒である。安価で豊富に存在する鉄触媒の最近の研究例と可能性を紹介する。



日本では1931（昭和6）年に国産技術、国産設備で初めてアンモニアが製造された（昭和電工（株）川崎事業所）。現在のアンモニア生産量は約400t/日である。右はアンモニア合成管で使われる鉄触媒で、川崎事業所では約14tの鉄触媒が使用されている。（写真提供：昭和電工（株））

「空気からパンを作る」アンモニア合成

触媒には貴金属をはじめとして多様な金属が用いられているが、鉄触媒の例としてよく知られているのが、肥料の原料となるアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法ではないだろうか。

18世紀の産業革命で増加した人口を支えるためには、食糧増産が必須であった。そのために必要な肥料の原料として大量のチリ硝石（硝酸ナトリウム）が用いられていた。しかし、天然資源であるチリ硝石は19世紀には資源の枯渇が懸念され、各国は競って硝酸の原料となるアンモニアの合成方法の開発に取り組んだ。その中で、1913年に独BASF社が鉄触媒を用いたハーバー・ボッシュ法により工業的に空気中の窒素からアンモニアを合成することに成功したのである。

アンモニア合成法が求められた背景には、土木工用や軍需用爆薬の原料として硝酸の需要の増加もある。ハーバー・ボッシュ法の工業化により、チリ硝石に頼ることなく爆薬が製造できるようになり、このことが時のドイツ皇帝に第1次世界大戦を決意させたともいわれている。

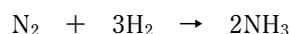
現在、世界では年間1億5000万tのアンモニアが製造され

ている。これは、放電（雷）や根粒菌などの土壌微生物により自然界で生成されるアンモニアと同量である。肥料の三大要素（窒素、リン、カリウム）の1つである窒素の工業的な供給を可能にしたアンモニアは、食料と同じであり、アンモニア合成が「空気からパンを作る」と評される所以である。

アンモニアは、肥料の他にも、繊維等の原料として用いられるが、近年はLED製造用途の高純度アンモニアの需要が増加している。

アンモニア合成で重要な役割を果たす鉄触媒

ハーバー・ボッシュ法は、

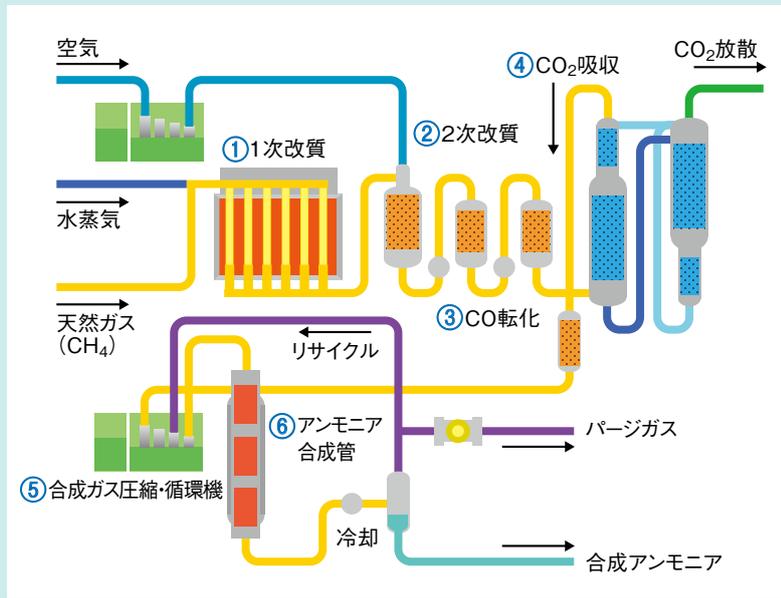


の反応を進めるプロセスである。

プラントの規模などにより異なるが、一般的に15～30MPa、400～500℃という高温・高圧条件で反応が進められる。

アンモニア合成プラントは、原料となる水素製造プロセスとアンモニア合成プロセスから構成されている。原料の一つである窒素は、空気中から得ることができるが、もう一方の原料である

■ アンモニア合成プラントの構成例



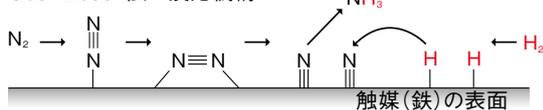
水素の原料として天然ガスを用いる場合のプラントの構成例を示す。天然ガス(CH₄)は水蒸気によって①一次改質、②二次改質され、COとH₂に分解される。この例では二次改質の際に、空気を添加しているが、窒素のみを添加する場合もある。③CO転化では、触媒毒となるCOを除去するために、COとH₂Oを反応させ、CO₂とH₂にする。生成したCO₂は④CO₂吸収器で炭酸カリウム水溶液により除去される。このとき除去されたCO₂は液化炭酸やドライアイスとして利用される。このようにして不純物が取り除かれ、N₂:H₂=1:3となるように調整された原料ガスが⑤合成ガス圧縮機によって、⑥アンモニア合成管へ送られる。アンモニア合成管では原料ガスの約25%がアンモニアに合成され、液化アンモニアとして回収される。未反応ガスは循環機により再度、アンモニア合成管に送られる。

■ ハーバー・ボッシュ法の反応機構

Haber-Bosch法



Haber-Bosch法の反応機構



ハーバー・ボッシュ法の反応機構が解明されたのは比較的最近で、これを明らかにしたエルトルは2007年にノーベル化学賞を受賞している。鉄触媒表面に吸着することで、N₂の強力な三重結合が解離し、同様に触媒表面に吸着したHとの反応が促進される。なお、触媒活性は酸化物ではないFeであり、その他の金属は反応促進や耐久性を向上させる機能があると推定されている。

水素は、当初は水の電気分解により製造されていた。現在、水素の原料は様々で、その大部分はナフサや天然ガスである。石炭や廃プラスチックが用いられる場合もある。

水素製造プロセスは、原料に含まれている被毒成分となる硫黄やCO、CO₂などの不純物を除去する装置等で構成されており、各々の目的に適した触媒(Ni等)が用いられている。不純物が取り除かれた水素は、N₂とH₂の比が1:3となるよう調整され、合成プロセスに投入される。

合成プロセスでは、圧縮機により30MPaまで加圧された原料ガスが、アンモニア合成管に送られる。アンモニア合成管では、鉄触媒により原料ガスの約25%が反応し、生成したアンモニアは気液分離器で液化アンモニア(液安)として回収される。

アンモニア合成を支える鉄鋼材料

ハーバー・ボッシュ法が工業化された直後は、合成管や配管等の水素脆化に悩まされ、製造するアンモニアと同量のスクラップが生じたともいわれている。

アンモニア合成は高温高压で運転されるため、配管などの材料にも高い信頼性が求められる。アンモニア合成管が最大の装置で、第2次世界大戦後までは引張強度490MPa程度の鍛造材が使用されていた。現在は686~785MPaの炭素鋼が使用されている。合成管の内部は熱交換器に似た構造で、多段触媒層と内部熱交換器を有する耐熱用ステンレス鋼製の内部筒(カートリッジ)が収められている。

最も高压になる配管には、外径300mm、肉厚100mmの材料が使用される例もある。また、BASF社の最初のアンモニア合成プラントでは硝酸タンク材料として、開発されたばかりのステンレス鋼が用いられた。

高温高压プロセスは、材料以外にもプラントの設計や運転に様々なノウハウが必要であり、アンモニア合成プロセスは、現代の化学工業の基礎となっている。

未反応のガスは循環機により再びアンモニア合成管に送られる。

合成したアンモニアには、水や油分、鉄をはじめとした金属が不純物として微量含まれる。LED製造用途の高純度アンモニアの場合には、この不純物が輝度低下の原因になる。

99.9999%の高純度アンモニアの製造には、高度な精製技術が必要だが、安定した品質を維持するためには、分析技術、容器などの周辺技術や取り扱いのノウハウが重要になっている。

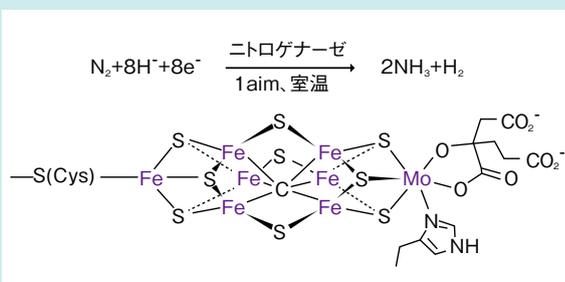
アンモニア合成管には、鉄触媒が充填されており、この触媒は電解鉄、Al₂O₃、KNO₃、CaOに酸素を吹きこんで溶融、酸化させたのち、冷却、粉碎して製造される。触媒の主成分はFeで、その他の元素は助触媒として働いている。鉄触媒の寿命は半永久的だが、不純物により活性を失うこと(被毒・失活)等で交換される。また、プラントそのものの寿命によりプラントごとリプレイスされる場合もある。

常温常圧の新合成法と触媒技術

ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は、エネルギー多消費型プロセスと呼ばれている。これは、合成に必要なエネルギーが地球全体で利用されるエネルギーの数%にも及ぶと推計されているためである。現在、1tのアンモニアの製造には6.86Gcalのエネルギーを消費するといわれている。また、水素の原料に化石燃料を用いているため、将来の資源枯渇も懸念される。そのため、工業化から100年を経て、洗練されてきたプロセスであるが、一層の効率化・省エネルギー化を目指して、触媒や反応塔など改良の取り組みが続けられている。

このような課題に対して、まったく別のアプローチとして、自然界でのアンモニア合成をモデルにした新しい合成プロセスの研究が進められている。自然界では、マメ科の植物に共生する根粒菌が、空気中の窒素からアンモニアを合成していることが知られている。それを担っているのがニトロゲナーゼという酵素である。

■ ニトロゲナーゼの活性部位の構造



ニトロゲナーゼはマメ科植物の根に共生する根粒菌が持つ酵素で、大気中の窒素をアンモニアに変換している。MoとFeを含むことは知られていたが、いずれが触媒元素であるかは解明されていなかった。巨大なタンパク質中に存在する活性部位を特定し、金属元素以外のC、N、O等の立体的な構造を特定するのは困難であるが、近年、ニトロゲナーゼの活性部位の立体構造が解明されている。

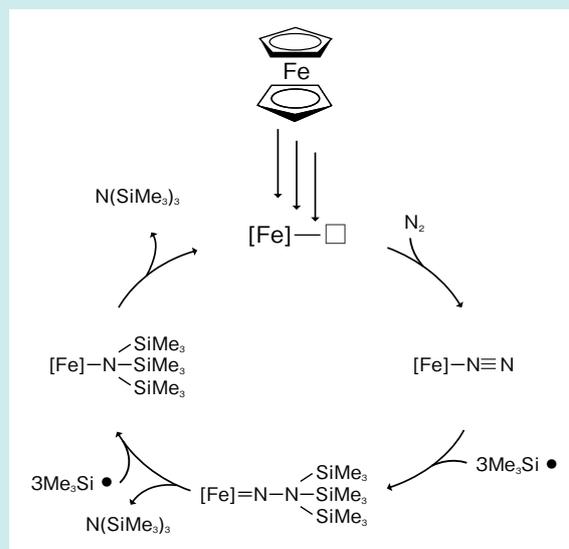
近年、ニトロゲナーゼの立体構造が明らかにされ、FeとMoが触媒元素として機能していると推測されている。この反応機構を工業的に再現することができれば、常温常圧の温和な条件でアンモニアを合成することが可能になる。

2003年にモリブデン窒素錯体を用いた触媒反応により、常温常圧でアンモニア合成に成功した例が報告され、2011年には市販の配位子を持つモリブデン触媒によりアンモニア合成の成功例が報告された。さらに、2012年にはFe錯体で、アンモニア等価体であるシリルアミンの合成が可能になった。ニトロゲナーゼの反応機構には不明な点が多いが、これらの研究成果は、反応機構の解明を前進させ、常温常圧によるアンモニア合成を実現するために重要な知見である。

これらの研究はまだ緒についたばかりであるが、アンモニアは化石燃料に代わるエネルギーシステムとしても期待されている。取り扱いの難しい水素をアンモニアに変換することで、再生可能エネルギーの有効活用が期待されているためである。文部科学省では、「再生可能エネルギーの輸送・貯蔵・利用に向けた革新的エネルギーキャリア利用基盤技術の創出」で、アンモニアを利用したエネルギー輸送についての研究を開始している。

また、エネルギー密度の高いアンモニアは、燃料としても有望視されている。第2次世界大戦以前にはドイツでアンモニアを燃料とする自動車が実用化されていた。現在でもアンモニアから製造されるヒドラジン、ロケット燃料として用いられる他、惑星探査機「はやぶさ」の燃料としても利用される等、高効率の

■ 鉄触媒による窒素ガスの還元反応の例



ハーバー・ボッシュ法では、窒素と鉄が結合することで、強固な三重結合を一度に解離させる。これに対して、鉄錯体を用いる反応では、鉄に配位した窒素がひとつずつ解離していくために、常温常圧という穏やかな環境でも反応が進むと推定される。

クロスカップリング反応と鉄触媒

アンモニア合成の他にも鉄触媒が注目されている分野がある。それが有機精密合成の分野である。

2010年に、日本人がノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しい。受賞理由は、「異なる有機化合物を結びつける画期的な方法を発見し、産業活動に広く貢献した」ことである。その画期的な方法が、有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング反応である。このクロスカップリング反応を希少なPdではなく、豊富なFeで行えることが分かってきた。

クロスカップリング反応とは、そのままでは反応することのない有機ハロゲン化物(R1-X)と有機金属反応剤(R2-m)を、遷移金属(M)の触媒作用によって、R1-R2という有機物を作り出す合成反応である。反応名は金属反応剤の金属ごとに大別されていて、亜鉛やアルミニウムであれば根岸カップリング、ホウ素の場合は鈴木-宮浦カップリング等と呼ばれ、日本の「お家芸」とも呼ばれている分野である。

有機合成で重要なことは、入手しやすい安価な原料から、より少ない工程で目的の化合物を合成し、不純物を生み出す副反応が少ない合成方法を見出すことである。根岸カップリングや鈴木-宮浦カップリングは、1970年代に開発されていたが、その後、1990年代になって、医薬や電子材料の分野で有機精密合成のニーズが高まり、それに応えるクロスカップリング反応が次々に実用化され、産業分野で広く利用されるようになっていったのである。

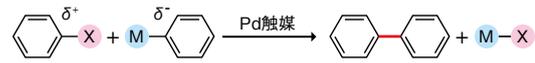
実は、1971年に報告された最初のクロスカップリング触媒はFeであった。しかし、Fe触媒は反応性・選択性が劣ることと、反応機構が不明という課題があった。1975年に選択性・反応性にすぐれたPd触媒が発見され、前述の鈴木-宮浦カップリング等、多くの成果を生み出している。

PdとFeの反応性や選択性の違いは、FeがPdと比較して、多様な酸化数、配位構造、スピン状態などをとることが可能なため、反応機構の理解に基づく反応制御が難しいからである。しかし、適切な配位子を新たに開発することで、Feの電子状態をコントロールし、望みの反応のみを進行させることが可能になってきた。

燃料として知られている。

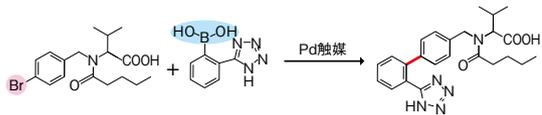
これまでの人類の繁栄を実現し、さらに将来のエネルギーシステムを担うアンモニア合成を支えてきた触媒としての鉄に、今後も注目して行きたい。

● クロスカップリング反応とは



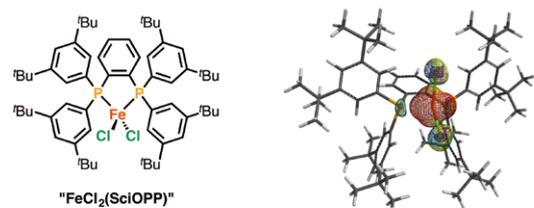
クロスカップリング反応とは、そのままでは反応することのない有機ハロゲン化物(R1-X)と有機金属反応剤(R2-m)を、遷移金属(M)の触媒作用によって、R1-R2という有機物を作り出す合成反応である。

● クロスカップリング反応の代表的な応用例



サルタン系降圧剤は、クロスカップリング反応の製薬への応用としてよく知られている例である。クロスカップリング反応は、その官能基共存性の高さから、最近ではこれまでの常識ではできなかった直接合成も可能となっている。

● 精密クロスカップリング鉄触媒の電子構造



適切なリン配位子を付けることで、反応中心の鉄の電子状態を制御し、反応性の増大、選択性の向上が達成された。鉄は赤、リンは黄色で示している。

現在、クロスカップリング反応にはPdが用いられているが、生成物に残留するPdが問題となる場合がある。しかしFeであれば、酸による洗浄が可能である。安価で毒性が低く、独自の選択性や反応性を示すFe触媒には、医薬分野、電子材料分野をはじめとした多様な産業分野から大きな期待が寄せられている。

- 取材協力 昭和電工(株)、東京大学大学院・西林仁昭准教授、京都大学化学研究所・中村正治教授
- 文 石田 亮一