

水が水素源の常温常圧アンモニア合成に成功

◆窒素と水から常温常圧で、重要化学品アンモニアの合成に成功

2019年4月、東京大学の西林教授の研究グループは、水と窒素から常温常圧条件下でのアンモニア（NH₃）合成に世界で初めて成功したことを発表した。

アンモニアは臭いというイメージで何に役立つのかという人も多いが、化学肥料の原料として極めて重要で、食糧生産性を大幅に向上させ、世界の人口を支えているとあってよい。またナイロンなどの樹脂や繊維、医薬品の窒素源として使用されるなど社会に大きく貢献し、年間生産量は世界で1億5千万トンに及ぶ。また最近はCO₂フリーの水素社会の実現が期待されるが、水素は貯蔵や運搬のための液化には高压低温が必要だ。一方アンモニアはより温和な条件で可能で、アンモニアを水素に代わるエネルギーキャリアとして使用する検討も進んでいる。

◆ハーバー・ボッシュ法は世界のエネルギーの数%を消費

工業的なアンモニアのほとんどは、20世紀の最初にドイツのハーバーとボッシュが開発した方法で生産されている。窒素と水素を鉄系触媒の下で200～400気圧、400～600℃という条件で反応させるエネルギー多消費型プロセスだ。原料の水素を水や炭化水素から生産するには多量のエネルギーが必要だ。アンモニア合成自体と水素製造を含め、ハーバー・ボッシュ法は人類が消費しているエネルギーの数%を使用しているとの試算もある。エネルギー消費を少なくするため、より低温低圧の条件で、さらには水を水素源とするアンモニア合成が検討されてきた。

◆酵素を模した触媒系に画期的還元剤の発見で水を水素源に

自然界ではニトロゲナーゼという酵素が窒素と水からアンモニアを合成することが知られている。17年4月、東大や九州大学のグループは、酵素反応を模して、特殊な配位子を持つモリブデン窒素錯体を用いて窒素からアンモニアを低温低圧で合成するプロセス開発に成功していた。しかしこの反応には還元剤としてコバルト化合物を使用するが、高い酸性度のエーテルやホスフィンなどの有機物

を水素源として使用する必要があった。今回、研究グループは有機合成で還元剤として広く使用されているヨウ化サマリウムを使用した結果、水を水素源として温和な条件でアンモニアが合成可能なことを発見した（図1）。アンモニアの合成

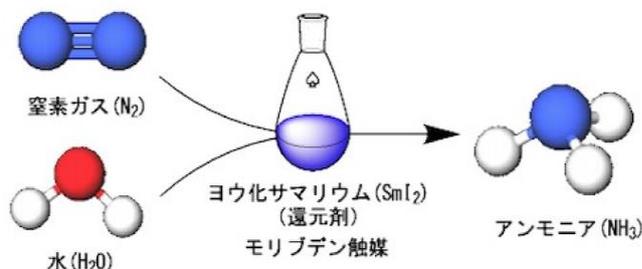


図1 アンモニア合成の模式図
(出典；東京大学)

速度は従来の100倍になったとのことで、ニトロゲナーゼに匹敵する。触媒開発には日産化学が協力し10年後を目途に実用化を目指す。一方、サマリウムはレアアースで高価で、サマリウムに代わる安価な還元剤の発見が実用化には欠かせない。

◆国内外でさまざまな触媒系でアンモニア合成の研究が進む

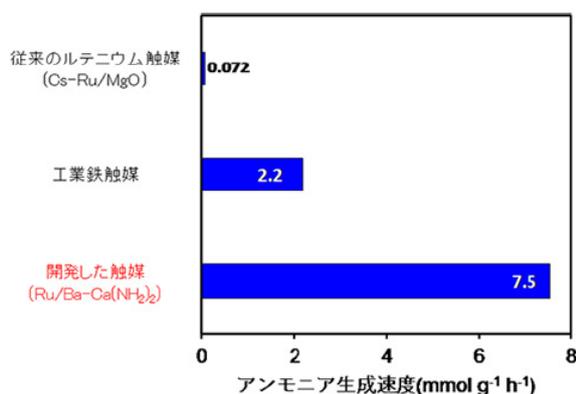


図2 アンモニア合成触媒の比較
(260℃ 9気圧、出展；東工大)

東工大の細野教授らのグループは、18年1月、開発したルテニウム系触媒を使用し、窒素と水素から300℃以下の低温、10気圧ほどの条件でアンモニア合成が可能なことを示した。この条件では工業鉄触媒よりも高い活性を示す（図2）。また、低温低圧のため装置の

小型化が可能で、東工大では味の素などと共同で会社を設立して実用化を目指す。アミノ酸の発酵合成には多くのアンモニアが必要だが、装置を発酵工場など必要なところに設置すれば、運搬や貯蔵が不要になり経済的だ。

中国では、北京大学のグループが19年2月、白金などの貴金属触媒を使用した電気化学的窒素還元反応で、常温常圧条件下で、窒素と水からアンモニアを合成する触媒を開発したことを発表した。従来の触媒系では、電気を使用すると水の電気分解が優先し水素が発生するため効率が悪かったが大幅に改善した。

水素社会実現にアンモニアがカギを握っているともいえ、需要も増えるだろう。低エネルギープロセスでのアンモニア製造の実用化が期待される。 【松田英樹】