

触媒の工夫によるハーバー法の教材化

- 装置と触媒の工夫により，生成するアンモニアの濃度を高める -

近藤 浩文

ハーバー法は，アンモニアの工業的製法の理解を深める教材として，また，化学の成果が人間生活を豊かにしてきたことや，触媒の役割を生徒に考えさせる教材として有効である。ここでは，既存の実験に工夫を加え，生成するアンモニアの濃度を高める方法について検討した。

[キーワード] ハーバー法 スチールウール 炭酸カリウム アンモニア特有の刺激臭

はじめに

ハーバー法（ハーバー・ボッシュ法）は，高等学校化学「無機化学」の窒素の単体と化合物の学習において，アンモニアの工業的製法として紹介され，化学「物質の構造と化学平衡」では，化学平衡と化学工業とのかかわりの例として扱われる。

ハーバー法は，窒素と水素からアンモニアを直接に合成する方法で，ドイツでハーバーの基礎研究をボッシュが工業化した。 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の平衡アンモニア濃度は圧力が高いほど大きいので，合成は数百atmの高圧下で行なわれる。反応速度を高めるため反応温度は400～500℃で，触媒としては鉄を主触媒とし，これに2～5%のアルミナ，0.5～1%の酸化カリウムなどを加えたものが用いられる。¹⁾

市販の実験書に，試験管を反応器とし，スチールウールを触媒として用い，加熱と触媒のみでアンモニアを合成する方法²⁾が紹介されている。この実験では，わずかに生成するアンモニアをネスラー試薬を用いて検出する。

ここでは，ハーバー法の実験を生徒の興味・関心をより高める実験教材とするため，装置と触媒，実験方法を工夫することにより，アンモニア特有の刺激臭を感知できる程度にまで，生成するアンモニアの濃度を高める方法を検討した。

1 実験装置の工夫

準備

試験管(直径30mm)，シリコン栓(No. 9)，ガラス管(外径6mm)，ポリエチレン管(内径8mm，外径11mm)，ビニール管(内径6mm，外径8mm)，ゴム管(内径5mm，外径7mm)，活栓付きポリエチレン袋(600cc；2枚，1800cc；2枚)，銅製の網(11cm×20cm)

実験装置の製作

(1) シリコン栓の中央とその脇にコルクボーラーを用いて穴をあけ，図1のように，中央の穴には，窒素と水素の混合気体を入れるため

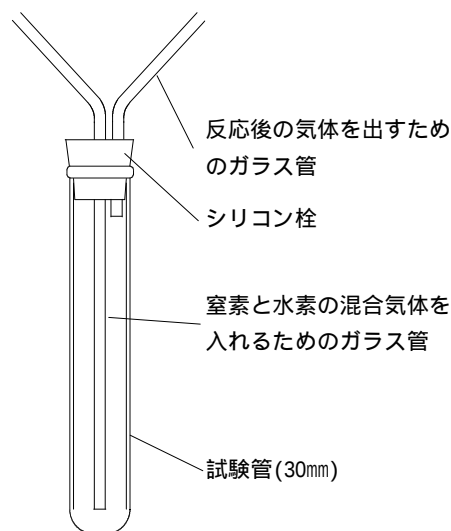


図1 シリコン栓とガラス管

のガラス管を、もう一方の穴には、反応後の気体を出すためのガラス管を通す。また、気体を入れる側のガラス管は試験管の底部に届く程度の長さにし、気体を出す側のガラス管はシリコン栓から少し出る程度の長さとする。さらに、ガラス管の上方は少し外側に曲げる。

- (2) 短く切った3本のポリエチレン管を、プラスチック用のボンドで三方に分かれるように接着し、二方のポリエチレン管に活栓を取り付けて三方弁とし、これを2個つくる。

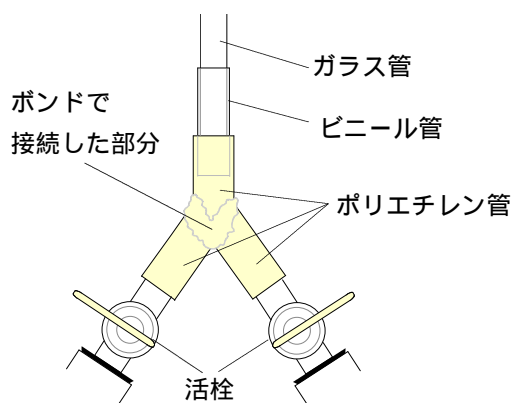


図2 自作の三方弁

次に、この2個の三方弁のそれぞれに、図2のように、1本の管には、ビニール管をかぶせたガラス管を差し込み、他の2本の管には、実験の際に、それぞれ、600 μ mと1800 μ mの活栓付きポリエチレン袋を接続する。

- (3) 試験管を加熱する際に、試験管全体を高温にするため、図3のように銅製の網で試験管を包む筒をつくる。銅製の網のつなぎ目はホッチキスで留め、さらに銅製の針金で2箇所程度しばる。



図3 銅製の網の筒

2 触媒の工夫

ハーバー法に用いられる鉄触媒には、0.5～1%の酸化カリウムが加えられている。ここでは、安全性を考慮し、炭酸カリウムを加えるこ

ととした。

準備

スチールウール、5%炭酸カリウム水溶液、霧吹き、定温乾燥器

方法

- (1) スチールウールを、ハサミを用いて縦に切り開き、図4のように、5%炭酸カリウム水溶液を霧吹きを用いて10回噴霧する。
- (2) 定温乾燥器を用いて、スチールウールを完全に乾燥させる。



図4 炭酸カリウム水溶液の噴霧

3 実験方法

準備

スタンド、ガスバーナー、窒素ガスボンベ、水素ガスボンベ、注射器(100 μ l)、ガス量調節器

方法

- (1) 図5のように、5%炭酸カリウム水溶液を噴霧して乾燥させた2個分のスチールウールを用意し、図6のように、スチールウールをガラス棒に巻き付け、割りばしなどで試験管の中に押し込む。



図5 2個分のスチールウール

- (2) 図6のガラス棒を引き抜き、抜いた後の穴に、気体を入れる側のガラス管が入るように、図1に示したシリコン栓とガラス管を、図7のように試験管に差し込む。



図6 中央にガラス棒を入れる

- (3) 試験管に図3の銅製の網の筒をかぶせ、ス

タンドに固定する。

- (4) ガス量調節器を取り付けた水素と窒素のガスボンベに注射器をつなぎ、1800 ㏄の活栓付きポリエチレン袋に、窒素を約400 ㏄と、水素を窒素の3倍の体積より多めの約1400 ㏄はかり取る。また、600 ㏄の活栓付きポリエチレン袋には窒素を約200 ㏄はかり取る。



図7 シリコン粒とガラス管を差し込む

- (5) 図8の、窒素と水素の混合気体を入れた1800 ㏄活栓付きポリエチレン袋と気体捕集用の1800 ㏄活栓付きポリエチレン袋を、活栓を閉じた状態で三方弁に取り付ける。次に、図9のように、ガスバーナーで試験管を加熱し、スチールウールを酸化させ、試験管内の温度を十分に高くする。約5分後、加熱を続けながら、図8の、窒素を入れた600 ㏄活栓付きポリエチレン袋と気体捕集用の600 ㏄活栓付きポリエチレン袋を、それぞれ

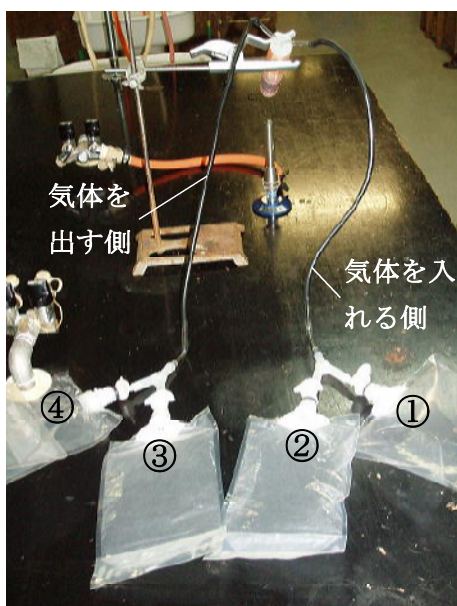


図8 ポリエチレン袋の取り付け

の三方弁に取り付ける。

- (6) との袋の活栓を開き、の袋を手で押しつぶして試験管内に窒素を入れ、試験管内に残留している気体や余分な窒素をの袋に捕集する。次に、との袋の活栓を閉じてとの袋の活栓を開き、の袋をゆっくりと手で押しながら、少しずつ窒素と水素の混合気体を試験管内に入れる。
- (7) の気体をすべて試験管内に入れた後、との袋の活栓を閉じてから、の袋を三方弁からはずし、ガスバーナーの火を止める。

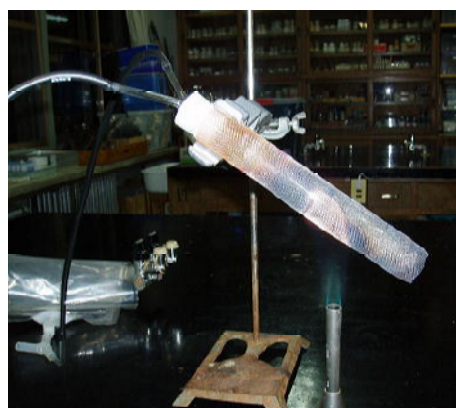


図9 試験管の加熱

3 捕集した気体の確認

準備

濃塩酸、フェノールフタレイン溶液、ガラス棒、試験管、ゴム管、ガラス管、気体濃度測定器、気体検知管（アンモニア用）

方法

- (1) 気体を捕集した1800 ㏄活栓付きポリエチレン袋の活栓を開き、濃塩酸を付けたガラス棒の先端に袋の中の気体を吹き付けて、変化を観察する。

- (2) 図10のように、方法(1)の袋に、先端にガラス管を取り付けたゴム管を接続する。試験管にフェノールフタレイン溶液を少量取り、ガラス管の先を試験管に差



図10 気体をフェノールフタレイン溶液に吹き込む

し入れ、フェノールフタレイン溶液に気体を吹き込んで、色の変化を観察する。

- (3) 気体検知管を取り付けた気体濃度測定器を用いて、袋の中のアンモニア濃度を測定した後、活栓を上方に向けて袋から気体を押し出し、手であおぐようにして、においを確かめる。

4 結果と考察

(1) 加熱方法について

試験管を加熱する際に、銅製の網の筒で試験管を包んで加熱したのは、気温の低い冬期間の実験において、発生する水蒸気が試験管上部やガラス管内で凝縮して水滴となり、生成したアンモニアを吸収してしまうのを防ぐための工夫である。熱電対温度計を用いて、加熱部と試験管上部の加熱5分後の温度を調べたところ、下表のとおりであった。

表 試験管内の温度

	網なし	網あり
加熱部の温度 []	540	548
試験管上部の温度 []	60	143

銅製の網の筒を用いなかった場合は、反応後の気体を出すためのガラス管の内壁に水滴が付着し、生成するアンモニアの濃度に影響が見られたが、銅製の網の筒を用いた場合は、ガラス管の内壁に水滴が付着しなかった。

(2) 気体の確認について

捕集した気体は、濃塩酸を近づけると白煙を生じ、フェノールフタレイン溶液に吹き込むと溶液を赤変させたことから、アンモニアの生成が確認できた。

また、気体濃度測定器で、生成したアンモニア濃度を測定した結果、何も処理をしていないスチールウールを触媒とした場合は、30～40ppmを示したのに対し、炭酸カリウム水溶液を噴霧したスチールウールを触媒とした場合は、2倍を超える85～90ppmを示した。

また、アンモニア特有の刺激臭については、後者の方がより明確に感知することができた。

おわりに

今回は、触媒として用いたスチールウールに炭酸カリウムを付着させることにより、生成するアンモニアの濃度を高めることができた。

このことから、この実験教材について、次のような成果が期待できると考える。

- (1) 生成したアンモニアをにおいて確認できることから、化学変化に対する生徒の興味・関心をより高めることができる。
- (2) 生成濃度が高いため、複数の方法で気体の性質を確認できることから、生徒に探究的に取り組ませることができる。
- (3) 触媒を工夫することで生成するアンモニアの濃度が変わることから、触媒に対する生徒の興味・関心を高めることができる。
- (4) 化学工業へも話題を広げ、化学の成果が人間生活を豊かにしてきたことについて考えさせるきっかけとすることができる。

今後は、噴霧する炭酸カリウム水溶液の濃度や加熱の方法、窒素や水素を送り込むタイミングなどについて検討し、生成するアンモニア濃度をさらに高めるとともに、実験方法をできるだけ簡素化する工夫について検討したい。

本研究を行うにあたり、北海道大学触媒化学研究センター上田渉教授からご助言をいただきました。ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 玉虫文一 他 理化学事典第3版増補版 pp.65 岩波書店 1982
- 2) 左巻建男 たのしくわかる化学実験事典 pp.308-309 東京書籍 1996

(こんどう ひろぶみ 化学研究室長)