

超 高 圧 化 學 に 就 て

久 米 泰 三

緒 言

化學反應に其の外壓が大なる影響を呈する事は熱力學的にも又實際實驗的にも明なる事實であつて、其の應用として今日の化學工業に於て、特殊のものを除いては、多少に拘らず加壓に依らずして行はれてゐるものは無いと言つても良い位の狀態である。

抑も化學反應に既知の壓力を適用した記録としては、今から約260年以前(西曆1681年)に佛人 D. Papin が骨から骨髓を抽出するに當つて、挺と分銅とに依つて内壓を調節測定し得る煮熱器を發明し、是を用ひて加壓の下に抽出を行へば常壓の下に於けるよりも能率が良いと云ふ結果を得てゐる事が恐らく最古のものであらうと云はれてゐる。但し此の場合の操作を化學反應と云ふ事は如何と思はれる。

19世紀の初頭迄の化學者達は一般に硝子の封鎖管中に試料を入れて、加熱に依る加壓の下に化學反應を起さしてゐた。従つて加壓の程度は分らなかつた譯である。

1855年に至つて Frankland¹⁾ が亞鉛エチルを多量に製造するに當り前記 Papin の煮熱器を改良したものを製作、使用したが、此等が今日の所謂オートクレーヴの最初のものであらう。此のオートクレーヴは當時既に溫度200°C で壓力100氣壓に耐へ得るものであつたと云ふ。

翌1856年に N. H. Perkin が加壓に依つて合成染料に成功した。即ちアニリンとメチルアルコールとを少量の硫酸を觸媒としてオートクレーヴに依り加熱、加壓して溫度250°C、壓力30乃至40氣壓の下にデスメチルアニリン等の染料合成に成功するに至つて、茲に高壓化學工業の第一期とも云ふべき加壓化學工業が始まつた譯である。

而して前世紀末迄に於ける高壓化學、否寧ろ加壓化學工業は各國を通じて殆ど此の合成染料製造に終つたが、殊に獨逸に於ける其の進歩發展は目醒しいものがあり、其の結果は今世紀の初めに、彼のアンモニア合成等の發明が工業化されるに當つて非常に役立つ事は周知の事實である。

前世紀の中半過ぎ迄は水素と窒素とは觸媒を用ひても、加壓に依つても直接結合せしめる事は不可能であると考へられてゐた位であつたにも拘らず、1901年に佛國に於て Le Chatelier、獨逸に於て Haber に依つて夫々此の直接結合が企てられ、1908年遂に後者に依つて其の成功を見た事は全く高壓適用の結果に外ならず、引續いて Carl Bosch 等に依つて其の工業化が企てられて、1913年獨逸の B. A. S. F. 會社が Oppau に於けるアンモニア合成工場を完成し、同年既に20,000噸の硫酸アンモニウムを生産した事は當時全世界の驚異の的となつた次第である。茲に於て高壓化學工業は其の第二期を劃し、引續いての彼の歐洲大戰に入るや、獨逸に於ける高壓適用に依る化學工業は僅にアンモニア合成のみならず各種の重化學工業に躍進的發展を遂げ、各國漸く是に従ひ、茲に愈々本格的な高壓化學工業時代を來し、高壓の適用は益々其の範圍を廣くし遂に化學工業今日の隆盛を致したる次第である。

今其の最も顯著なる二三のものに就て加壓の程度を調べて見るに、此の點に就ては勿論各國、各會社に依つて各改良せられたる獨特の方法が行はれてゐるが故に到底是等を詳記する事は不可能ではあるが、大體に於て次の様である。

(1) アンモニアの合成 最初の Haber-Bosch 法では500°C, 200気圧の加圧の下で行はれたが其の後、佛の Claude 法では約1000気圧、伊の Casale 法では500乃至700気圧、Fauser 法では300気圧、獨の Mont-Cenis 法では100気圧、米の N. E. C. 法では100乃至300気圧と云ふ状態で大體100気圧から1000気圧の廣範圍に互つて、温度は400°C から主として 500°乃至 600°C である。

(2) メタノールの合成 一酸化炭素又は炭酸瓦斯と水素とからメタノールの合成は最初(1913年)獨逸 B. A. S. F. 會社の發案特許のもので、其の後各國で研究改良された方法が行はれてゐるが、大體温度400°C 位で200乃至300気圧の加壓の下に行はれてゐる。但し此のメタノールの合成に就ては最近混合瓦斯の比、觸媒、反應温度、及び壓力を變へてメタノールより高次のアルコール合成の研究が盛に行はれてゐる様である。

(3) 尿素の合成 アンモニアと炭酸瓦斯から尿素の合成には 温度 150°C 位で 100気壓位の加壓の下に盛に行はれてゐる。

(4) 石炭の液化 高压下の水素添加に依る石炭の液化は獨逸の Bergius に依つて(1913年)發明された方法で各國、殊に石油產出の少い國々では此の方面の研究に非常に努力してゐるが、大體温度400°C 乃至500°C の間に200気壓位の水素を通してゐる様である。

(5) ガソリン等の製造 クラッキングに依る重油より輕油製造は石炭液化と結んで液體燃料問題に關する處、最近の化學工業に於て重要な役割を持つてゐる。此の場合は普通温度 480°C 位で 50乃至100気壓位の加壓が適用されてゐる様である。其の點は Fischer 法のシントール合成の場合と稍々似てゐる。

斯様にして最近の化學工業は高压適用に依つて目醒しい進歩發展を遂げ、從つて其の生産額は各方面を通じて年と共に増大してはゐるが、其の内容に於ては實質的に今日殆ど行き詰つて來た傾向がある。蓋しそれは從來の高压化學工業が經驗的事實にのみ根據して理論的研究が是に相伴はなかつた點に基因する。一方高压理論化學の立場から云へば其の現在に誠に稚々たるもので全く應用化學に追從してゐる状態にある。

茲に於て最近各國が競つて高压化學の理論的研究に非常な努力をする様になつて來た。

然しながら、今日の一般に所謂高压化學なるものに於ては單に壓力のみならず勿論觸媒なるものの作用をも同時に考慮せねばならぬ、即ち觸媒の研究と並行せねばならぬ點に於て其の取扱は甚だ困難である。

然るに茲に甚だ興味ある事には、數千乃至數萬氣壓と云ふ超高压の下に於て、即ち超高压化學とも云ふべき全く新しい領域に於て、今日の進歩發展した化學工業方面にも尙未だ應用されてゐない様な研究が發表されてゐるから簡単に紹介しようと思ふ。

實驗裝置

超高压の實驗裝置として顯著なるものを舉げれば

1. Bridgman の裝置²⁾ 是は Bridgman が12,000 kg/cm² の下に於ける氣體、液體等の壓縮率、粘度等物理的性質を研究したもので 20,000 kg/cm² に耐へ得る。壓力計としてはマンガインの電氣抵抗を利用した特殊の超高压壓力計を使用してゐる。

極最近には此等の裝置を 50,000氣壓以上に耐へる様に改良して超高压下に於ける固體の同質多像に就て研究したものがあつた。³⁾

2. Poulter の裝置⁴⁾ 超高压下に於ける光學的研究の目的を以て考案したもので 30,000

kg/cm² に耐へる。是には実験中の物質の状態を直接観察し得る様に特殊な考案に基く硝子の窓がある。

3. Michels の装置 5,000 kg/cm²迄使用し得るもので、此の装置は小型で手押で直接壓縮する様になつてゐるが、壓力の傳導媒として水銀を使用せる點が普通に油を使用せるものと違つた特性を持つてゐる。尙此の型の装置はオランダの Kipp-Zonen 會社から市販に出てゐる。最近 Michels 等は新しい装置を考案して70氣壓から 3,000氣壓の間に炭酸瓦斯の等溫線に就ての吟味をしてゐる。⁶⁾

4. Bone の装置⁶⁾ 10,000氣壓迄使用出来るもので、水と空氣、一酸化炭素と空氣の混合瓦斯に就て初壓1,000 kg/cm²迄の爆發反應を研究したものである。其後 Bone, Newitt, Townend 等に依つて高壓下に於ける諸種の瓦斯の燃焼、爆發等の研究に使用されてゐる。

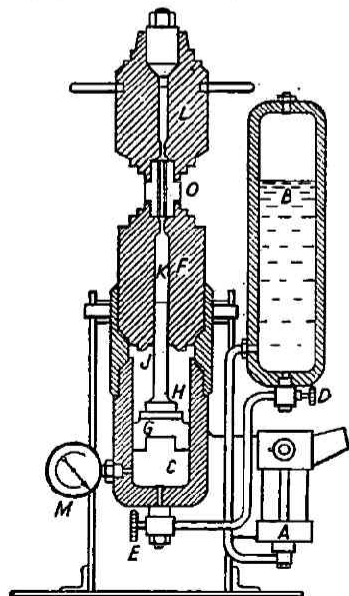
5. Gibson-Perrin の装置⁷⁾ 英國の Imperial chemical Industry 考案の 12,000 氣壓のオートクレーフと Bridgman の實驗裝置²⁾とを併用し溶液の實驗に適する様改良したもので、3,000 kg/cm²乃至 12,000 kg/cm²迄の超高壓下に於ける諸種のアルコールとハロゲン化アルキルとの溶液反應を研究したものである⁸⁾

6. Basset の装置⁹⁾ 30,000氣壓に耐へ得るもので諸種の化學反應や微生物の耐壓機能等に就ての研究に使用しつゝあるもの。

以上の實驗裝置の内、茲には特に是を最も多く化學反應に使用してゐる Basset の裝置に就て少し詳しく述べやうと思ふ。

佛人 Basset が考案し1927に發表した超高壓實驗裝置を圖解的に示せば第1圖の様である。

A は手押ポンプにて、是に依り先づ油等の液體を壓縮してタンク B へ蓄積する。活栓 D, E に依り此の壓縮液體を壓縮器の底部 C 室へ通ずる時、B 内の壓は C へ傳へられ、更にピス



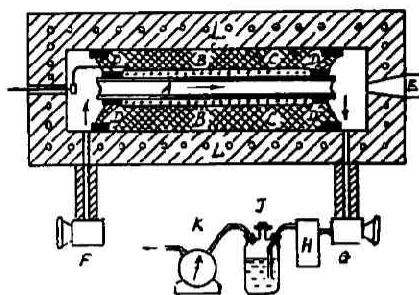
第一圖

トン G J に依つて K 室へ傳へられる。此の際、ピストン G J は其の上下兩端の直徑を異にするが故に、K 室へ傳へられる壓は其の兩端切口の面積の比に逆比例して増強される筈である。而して反應管 L は連結管 O に依つて K 室と相通するが故にピストン G J の兩端の面積の比を決定し置けば反應管内の壓力は C 室の壓力をブルトン管壓力計 M にて讀めば直に計算し得られる。(例へばピストン上下の面積比を 1:20 に作つて置けば C 室の壓が 1,000 氣壓ならば反應管内の壓は 20,000 氣壓となる譯である)。茲にピストンの摩擦を考慮せねばならぬ筈であるが Basset の説に依ると此の裝置の製作と操作に十分の注意を拂へば此の摩擦は無視し得る程度に迄減ずる事が出来る。

連結管 O は超高壓室 K と反應管 L とを連結するもので其の形に依つて反應管は垂直、水平、傾斜等任意の位置に保つ事が出来る。

反應管の構造を圖解的に示せば第二圖の様である。

A は反應管で、石英、石棉、陶器、ヂルコン、白金等で作つてある。勿論石棉板を使用するが最も便利であるが、後に述べる様に化學反應に對する反應管の壁の影響を吟味せんが爲めに諸種の材料を使用して見てゐる。



第二圖

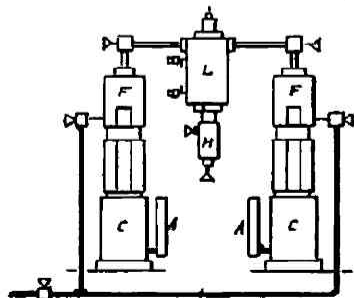
果を吟味してゐる。

反応管内の温度の測定は加熱線の電気抵抗を利用しゐるが、此の方法では可成不確實であるから後に光學的に測定する様に改良してゐる。

D は反応管と外壁との間のパッキング、F, G は瓦斯等の注入、抽出等の爲めの活栓、(H, J, K は夫々瓦斯量計、瓦斯吸収器、瓦斯量計で此等は後に述べるアンモニア合成に使用した附属装置を示したものである。)

此の1927に発表した装置⁹⁾は大體 15,000気壓の下に於ける溶液の實驗に使用の目的で設計したもので、30,000 気壓に耐へ、材料は主としてニッケルクローム鋼の様な特殊鋼を使用しゐる。反応管は内径は2cm、長さ13cm で、連結管は内径0.7mm、外径2.2cm で全装置の高さは1.5米、重量は約300kg 位のものである。

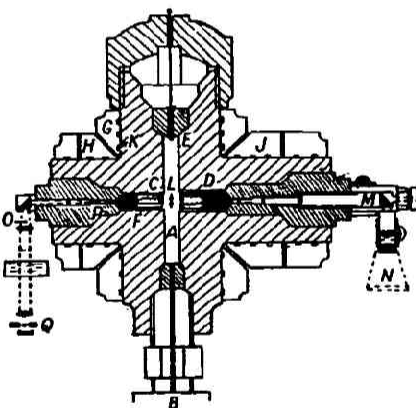
1930年¹⁰⁾に此等の装置を改良して瓦斯實驗に使用し、且つ混合瓦斯をも連續的に反応管へ通過せしめ得る様に考案したものを發表してゐる。其の要領は第四圖に示す様に、前記と同様の装置を二つ連結して其の間に反応管 L を置く。従つて異なる瓦斯を



第四圖

別々に反応管へ送り込む事も出来、又瓦斯の抽出はコンデンサー M を利用するが故に連續的に

B は反応管を恒温に保つ爲めの加熱線にて、タングステン等を反応管の外側へ直接巻き付けてある。加熱線としてはタングステンの外に白金、モリブデンも良いが、長い巻付の間に白金は局部熔融を起しモリブデンは脆い點で何れも破断する缺點があり、タングステンが最良である。反応管の加熱に就ては後に内熱式即ち加熱線を反応管内へ引入れて直接瓦斯と接觸せしめる様に改良したものもある。此の場合も亦材料を種々替へて加熱と同時に觸媒として效



第三圖

に反応管内の瓦斯を通過せしめる事が出来る。

1932年¹¹⁾に反応管内の状態を直接觀察し得る様に窓を取付けたものを發表してゐる。其の主要部は第三圖に示す。

即ち従来の反応管 (A) の横側に穴を通して其の蓋 (P) に小窓を穿ち其の一方から光 (光源 Q) を入れて反応管内を通過せしめ L に於ける内部状態を他方の窓から N に於て直接分光器に依り又は活動寫眞のフィルムに撮つて調べる。是に依ると超高压下に於ける瓦斯は所謂臨界點附

近に於けると全く同様の状態を呈してゐるが見られる。

此等の装置を取付けた外觀を第五圖に示す。

実験結果

Basset は此等の実験装置を用ひて恒温の下に壓力を變へ、又恒壓の下に溫度を變へて諸種の實驗を行つてゐる。

此等の結果を簡単に要約すると

1930年、水素及窒素の壓縮率の測定。¹²⁾

其の結果は此等の瓦斯を 1000 kg/cm^2 に壓縮するに要する力と 5000 kg/cm^2 に壓縮するに要する力との比は僅かに 1:1.24 に過ぎぬ。

而して H_2 に就ての實驗結果は Amagat のそれと殆ど一緒するが、 N_2 に就ては2~3%少い。壓縮力は壓力の對數函數の關係にある。 5000 kg/cm^2 の壓力の下にある瓦斯體積は Mariott の法則よりも4~7倍大なる値を呈する。

1933年、超高压下に於けるアンモニア合成法の特許。¹³⁾

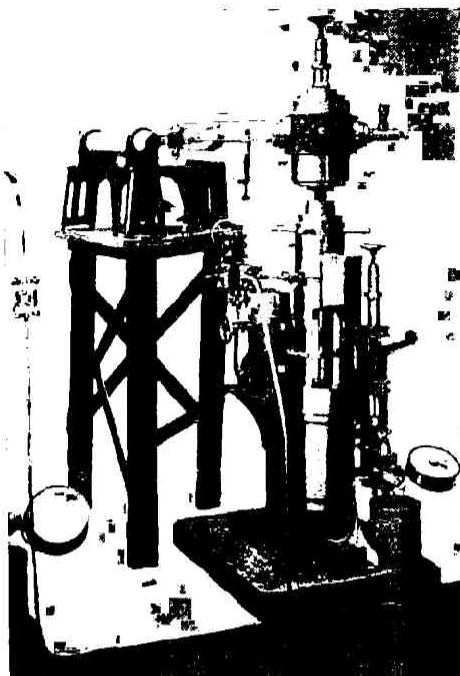
溫度 $400^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ 、壓力 $1000\sim 15,000 \text{ kg/cm}^2$ の間に種々異れる状態の下にアンモニア合成を研究した結果として特に $2,000\sim 4,000 \text{ kg/cm}^2$ の間の加壓がアンモニア生成に好都合であつて、其處には特別の觸媒や、瓦斯精製等の必要な事を認めてゐる。但し鐵粉や石棉粉を反應管内に詰めると特に有利であるが、此の充填物は何物でもよく、殆ど凡ての物質が觸媒作用を呈する。又原料瓦斯に就ては、例へば5.3% H_2S 、0.6% O_2 、71.2% H_2 、22.9% N_2 なる混合瓦斯を、王水にて鐵分を除去した石棉を詰めた石英の反應管内に溫度 800°C 、壓力 $4,000 \text{ kg/cm}^2$ の條件の下に通して著しいアンモニアの收量を得るが、又1.1% H_2S 、1.0% CO_2 、11.5% CH_4 、0.2% 炭化水素、6.3% CO 、64.5% H_2 、15.4% N_2 なる粗製の燈火用瓦斯を通して全く同様の結果を得る事を認めてゐる。

1934年、不純な酸化ジルコニウムの電氣抵抗に及ぼす壓力の影響。¹⁴⁾

酸化ジルコニウム、80%、酸化トリウム10%、酸化イトリウム10%の混合物の電氣抵抗が溫度及壓力に依る變化を實驗してゐる。此の混合物に對する溫度の影響は常壓に於ては溫度 20°C 、 800°C 、 1800°C 、 2400°C に於て夫々100メガオーム、9000オーム、50オーム、18オームの抵抗を呈する。壓力の影響は例へば 900°C に於て1氣壓の下で4500オームであるが、 1000 kg/cm^2 では 5×10^5 オーム、 2500 kg/cm^2 では 10^6 オーム、 4000 kg/cm^2 では 1.5×10^6 オームと著しく増大してゐる。

1934年、超高压下に於ける炭素の結晶生成。¹⁵⁾

壓力 $2,000\sim 25,000 \text{ kg/cm}^2$ の間の恒壓の下に、溫度は數十度からアーク燈の溫度迄の間に次の様な種々の實驗をしてゐる。(1) 諸種の金屬の熔融中に炭素を溶かして其の凝固に際して炭素の結晶を得んとするもので $3,000\sim 25,000 \text{ kg/cm}^2$ の間の加壓下で、更に(2) ベンゼン、アルコール等の炭酸鹽の分解に依るもの、($2,000\sim 25,000 \text{ kg/cm}^2$ の加壓)、(3) ハロゲンの炭化物



第五圖

等液体炭化物の分解 (6,000~25,000 kg/cm² の加圧), (4) 金属の炭化物の分解 (4,000~14,000 kg/cm² の加圧), (5) CO の長時間の分解等に依つてダイヤモンドの結晶を得やうと企てて澤山の實驗を行つたが殆ど無定形炭素か石墨しか得られなかつた。但し一回極小さいダイヤモンドを得てゐる。

1934年, 超高压下に於ける沃度, 沃度加里の直接酸化.¹⁶⁾

沃度や沃度加里の直接酸化は從來未だ行はれなかつた處であるが超高压を加へて是を強制したものである。

沃度を温度 250°~400°C の間に於て 3600 kg/cm² の加壓の下に 67% N₂, 33% O₂ の混合瓦斯中に 2, 3時間曝したが反應速度が僅少である爲めに 2時間で 2.3%の變化しかなかつた。是に反して沃度加里の酸化は温度 360°C, 酸素の分壓 1200 kg/cm² の下で容易に起つた。而して反應速度は温度と共に増大し, 約 410°C に於て 1時間に 40%, 5, 6 時間で 90%も酸化してゐる。但しそれ以上の温度に於ては五酸化沃度は分解して沃度を分離してゐる。

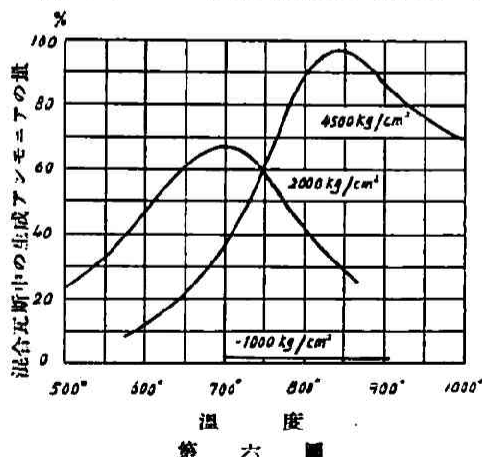
1934, 1935. 超高压下に於けるアンモニアの合成.¹⁷⁾

是は前述1933年に發表のものと稍似てゐるが此等の實驗結果を總合すると,

(1) アンモニア合成には, 其の收量から見れば觸媒の有無, 又反應管構成材料の如何には全く無關係である。即ち前節に於て述べた様に反應管の材料を種々變しても又, 瓦斯と直接接觸する加熱線を鐵, 銅, ニッケル, 金, 白金, モリブデン, タングステン等諸種の金属を使用し其の觸媒としての活性度を吟味せんとしたが, 何れの場合も全く相似たる結果を得てゐる。

(2) 混合瓦斯の純度には無關係である。即ち此の點は前述の場合にも明であるが, H₂S 5%, CO 25%, 位迄は其の有無は殆ど影響を呈さない。

(3) アンモニア收量と温度並に壓力との關係は第六圖に示す様になる。即ち 1,000 kg/cm² の



第六圖

下に僅かに 3%のものが, 2,000 kg/cm² の下では 70%に増加し, 4,500 kg/cm² の下では殆ど全部アンモニアとして得られる。反應に適當な温度は壓力と共に増大してゐる。

1935年, 超高压下に於ける硝酸鹽の直接合成.¹⁸⁾

空氣中の窒素と酸素は酸化バリウム及び酸化カルシウム等と混合して超高压を加へれば



なる關係を以て直接硝酸鹽を作る。

此の反應は 500°C 邊りでは緩慢であるが, 800°~900°C の温度で, O₂ の分壓 1,200 kg/cm², 窒素の分壓 2,400 kg/cm² の加壓の下にて 2, 3時間も置

けば可成澤山の硝酸鹽を得られる。此の場合反應管の材料としては金が最も都合が良い。但し 700°C 以上に於ては同時に金の酸化鹽を多少生ずる。

1935年, 超高压下に於ける沃度, 沃化物, 鹽化物の直接酸化.¹⁹⁾

沃度, 沃度加里に就ての實驗結果は前記のものと稍似てゐるが, 沃度に就ては 500°C, 8,000 kg/cm² の加壓に依つて酸化が速に進行する事, 沃度加里の場合は 410°C で酸素の分壓 1,200 kg/cm² の下で 5, 6 時間で 90%迄殆ど酸化する事を認めてゐる。但し此の際 K₂O の生成は認

められてゐない。

一方窒素酸鹽を過窒素酸鹽へ酸化する事には成功しなかつた。

1936年、超高壓下に於ける水素、窒素の熱交換。²⁰⁾

水素、窒素の熱傳導を6,000 kg/cm²迄の間に測定してゐる。6,000 kg/cm²の壓力下では水素と窒素との熱傳導の比は1.6で2,000 kg/cm²では1.73である。

一方に於て1932年から1935年へ生物學的研究、即ち超高壓下に於ける微生物の耐壓機能に關する澤山の研究を發表してゐる。²¹⁾

結 論

此等の實驗の結果より見れば、化學反應に超高壓を適用する事に依り分子間に極度の凝集を來すが故に反應速度、反應生成量の著しい増加を來す。而も其處には所謂觸媒なるもの存在は必要なく、直接の結合を引き起すが故に沃度等の直接酸化、アンモニアの直接合成、硝酸鹽の直接合成等、從來行はれなかつた化學反應を強制し得られる點に於て化學反應の研究に從來と全く變つた新しい領域が開けて來た事は甚だ興味がある。

一方其の應用方面に就ても、例へばアンモニア合成に就て考へて見るに、觸媒を用ひずして、1,000 kg/cm²の加壓の下に其の生成量は3%に過ぎぬものが、同一條件の下に2,000 kg/cm²に加壓すれば約40%、4,500 kg/cm²に加壓すれば遂に殆ど100%の生成量を得られるにも拘らず、其の間に使用される壓縮力は1,000 kg/cm²に對して1のものが2,000 kg/cm²、4,500 kg/cm²に對して夫々1.1、1.2の割合にて僅かに20%の増加にて良い。此等の事實は工業的には甚だ有意義な事で、斯る裝置を改造して是を工業的に應用し得るゝならば其處に劃紀的進歩を齎すであらう。

勿論其處には工場、機械裝置の構成に關する重大なる問題があつて、此の點は冶金工學、機械工學の進歩と相俟つて初めて實現し得られるものではあるが、茲に最近二三十年間に於ける高壓化學工業に伴ふ此の方面の進歩發展の跡を顧れば其の實現も左程困難な問題ではないと信ずる。

昭和十二年五月

文

- 1) Frankland, *Phil. Trans.*, 145, 259 (1855).
- 2) Bridgman, *Physics of High Pressure*, Bell. p. 42 (1931).
- 3) „ *Phys. Rev.* 48, 893 (1935).
- 4) Poulter, *ibid.*, 40, 860 (1932).
- 5) Michels, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 153, 214 (1936).
- 6) W. Bone, *ibid.*, 139, 57 (1933).
- 7) Gibbson-Perrin, *ibid.*, 150, 223 (1935).
- 8) „ *ibid.*, 154, 684 (1936); 159, 163 (1937).
- 9) Basset, *Compt. rend.*, 185, 343 (1927).
- 10) „ *ibid.*, 191, 928 (1930).
- 11) „ *ibid.*, 195, 1242 (1932); *Chim. et Ind.*, 27, 176 (1932).

獻

- 12) Basset, *Compt. rend.*, 191, 1295 (1930).
- 13) „ F. P. 771306 (1933).
- 14) „ *Compt. rend.*, 199, 38 (1934).
- 15) „ *ibid.*, 199, 144 (1934); *J. Phys. Rad.* (7) 5, 471 (1934).
- 16) Basset et Dode, *Compt. rend.*, 199, 668 (1934).
- 17) Basset, *ibid.*, 199, 205 (1934); *Bull. Soc. chim.*, (5) 2, 108 (1935).
- 18) Basset et Dode, *Compt. rend.*, 200, 744 (1935).
- 19) Basset, *Bull. Soc. chim.*, (5) 2, 344 (1935).
- 20) „ *Compt. rend.*, 205, 1338 (1936).
- 21) 例へば, Basset et Macheleboeuf 等, *ibid.*, 195, 1421 (1932); 196, 67; 796, 1138, 1540 (1933); 200, 496, 1072, 1247, 1882 (1935).