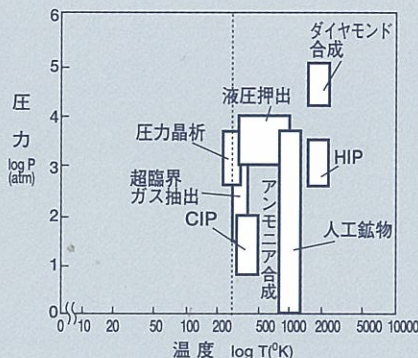


高圧カプロセスの試験と評価技術

人間の歴史における圧力の機械的な実用はポンプの発明に始まり、蒸気機関、ロケットを経て、今日のダイヤモンド合成などの数千度、数万気圧の工業的利用にまで至っている¹⁾。いっぽう、高圧力科学の発展は高圧力の父と称される米国の科学者ブリッジマンによって飛躍的に促進された。彼は身近にある物質を次々と加圧し、多くの物質について高圧力下のデータを収集し、1946年には一連の研究と功績によりノーベル物理学賞をえた。彼の意欲的な研究成果を収録したブリッジマン全集・全6巻²⁾は、現在の高圧科学者および技術者のバイブル的な存在になっている。

神戸製鋼グループの高圧力技術のルーツは、戦後海軍から顧問として迎えられた故安並三男博士が、高圧力を産業分野へ積極的に利用しようと目指した点にある。その後、高圧装置技術をバックグラウンドにして、固体超高压の分野を手始めとして、HIP、CIP、水熱合成、圧力晶析および超臨界など、さまざまな高圧力技術と製品の開発および事業展開がなされてきた(第1図)³⁾。

このような神戸製鋼所の多彩な高圧力技術を背景として、当社では種々の高圧カプロセスの試験と技術の評価を行っている。ここでは、圧力晶析と超臨界を中心に当社の試験実績と評価技術のポテンシャルを紹介したい。



第1図 圧力の応用例

圧力晶析の試験と評価

世界で唯一神戸製鋼所が保有している圧力晶析技術は1996年住友化学工業(株)の大分工場においてP-クレゾールの製造プロセスとして工業技術の第一歩を歩みだした。これをさかのぼること20数年前、この圧力晶析法は元神戸製鋼所の守時正人博士の発想によって誕生した⁴⁾。

圧力晶析とは混合物中の目的物を数千気圧の高圧力により結晶化し、高圧力下で固液分離することにより目的物の高純度結晶を回収する分離精製法である⁵⁾。

第2図にはその原理を概念的に示した。すなわち組成 X_0 の混合溶液を圧力 P_1 まで加圧し、高圧力下で生成した結晶(X_{A1})と不純物質の濃縮された母液(X_{B1})を分離した後、圧力 P_2 まで減圧すれば、この減圧による発汗と圧搾の効果によってさらに高純度に精製された結晶(X_A)がえられる。

圧力晶析の試験実績と技術評価事例のうち公表可能なものの一部を以下に紹介する。

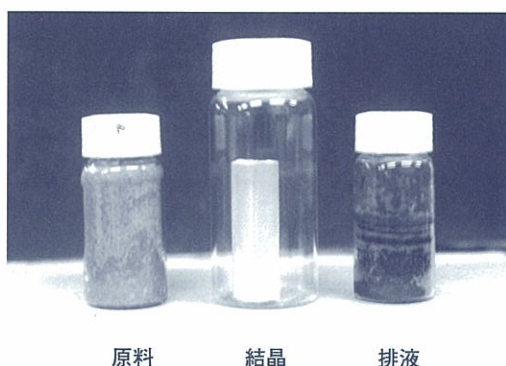
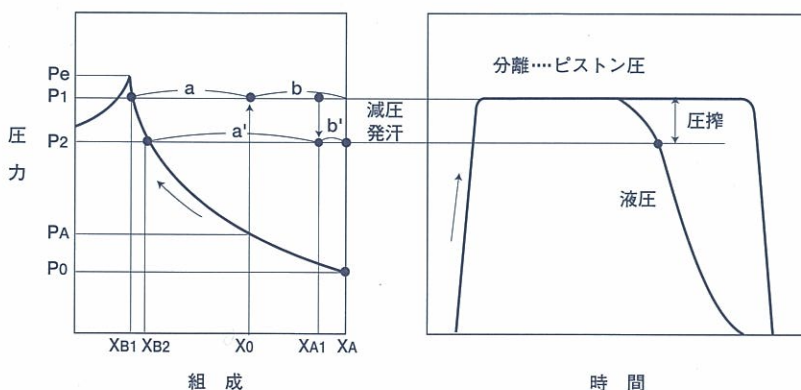


写真1 圧力晶析で分離したビタミンK3の高純度結晶

これまでに、300種類以上の化学物質について、圧力晶析の適用性評価のためのサンプル試験を試料容量20ml規模で実施してきた。写真1は90℃、200MPaの圧力晶析で分離、回収したビタミンK3の高純度結晶である。たった1回の分離操作で80%

から99%以上の高純度が達成されている。工業装置ではこの操作がわずか3~4分の短時間でされる。

圧力晶析では温度を操作因子とする冷却晶析とは異なり、高圧力下であるがゆえに有用な晶析現象がしばしば発現し、この技術の特長付けている⁶⁾。



第2図 圧力晶析法による分離精製の原理

1)川井直人：超高压の世界、ブルーボックスB-311、(1977)、講談社

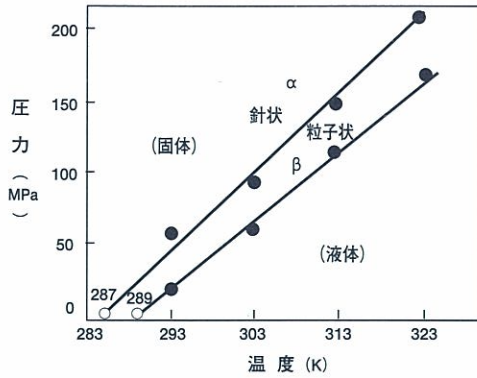
2)P.W.Bridgman:Collected Experimental Papers、(1964)、Harvard University Press

3)永井親久：神戸製鋼技報、Vol.40(1990)No.4、p.1

4)守時正人：化学工学論文集、Vol.5(1979)No.1、p.79

5)守時正人ら：化学工学、Vol.51(1987)No.6、p.428

6)西口信彦：表面、Vol.30 (1992)No.1、p.84



第3図 高圧力下におけるオレイン酸の状態図 (95%オレイン酸+5% α -リノレン酸)

第3図は高圧力下におけるオレイン酸の状態図で、30℃(303K)では減圧過程の89MPaで $\alpha \rightarrow \beta$ への結晶転移が観察されている⁷⁾。このような結晶転移

の典型は炭素の場合で、常圧下の黒鉛が高温・高圧力下で高価なダイヤモンドに変身するのは周知の現象である。

いっぽう、最近、将来の新燃料資源として、ツンドラ地帯の表面層や深海底に加圧状態で存在するメタンハイドレートが注目されている⁸⁾。メタンハイドレートは水とメタンの分子間化合物でメタンの水和物構造をとっているものと解釈されている。この構造を解析すべく、-10℃、8MPaの加圧下で作製したメタンハイドレート結晶を-120℃の極低温でX線回折した結果、氷の回折ピークと共にメタンハイドレート結晶のものと判断される明瞭な回折ピークをえた⁹⁾。

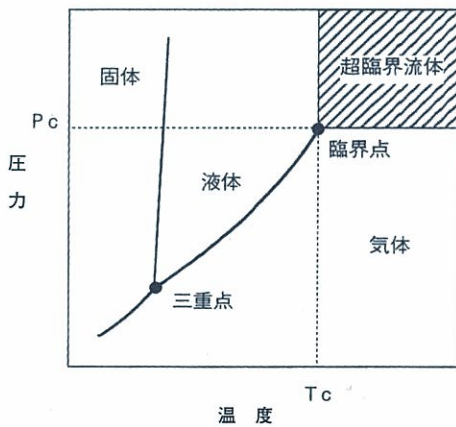
当社では、このように神戸製鋼所とのライセンス契約の下に、結晶観察や分離試験を含む圧力晶析のサンプル試験により、圧力晶析の適用性の評価を実施している。

- 7)N. Nishiguchi et al :
Proceeding of '12th Symposium on Industrial Crystallization', Vol.1,
Warsaw(1993),p.31
- 8)松本 良:メタンハイドレート,(1994),日経サイエンス社
- 9)Y.Yamamoto et al : 'The Third International Conference on Gas Hydrate', Park City,Utah (1999)

B-2 超臨界の試験と評価

超臨界流体とは第4図に示したように、液体と気体が共存できなくなる臨界点以上の圧力、温度で存在する低粘性、高密度の流体である。超臨界流体の物性は第1表に示すように、液体と同様の密度でありながら粘度が低いのが特長である¹⁰⁾。

- 10)荒井康彦：化学工学,
Vol.56(1992)No.12,p.886



第4図 純物質の状態図

- 11)Rojer H. Jones:US
Patent 5518540
- 12)服部孝弘ら：化学工学会
・第55年会講演要旨集,
(1990)C315
- 13)福里隆一：資源環境対策,
Vol.34(1998)No.12,p.49

第1表 気体、液体、および超臨界流体の物性

| 物性 | 気体 | 超臨界流体 | 液体 |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 密度 g/cm ³ | (0.6~2.0)×10 ⁻³ | 0.2~0.9 | 0.6~1.6 |
| 拡散係数 cm ² /s | 0.1~0.4 | (0.2~0.7)×10 ⁻³ | (0.2~2.0)×10 ⁻⁵ |
| 粘度 10 ⁻³ Pa·s | (1~3)×10 ⁻² | (1~9)×10 ⁻² | 0.2~3.0 |

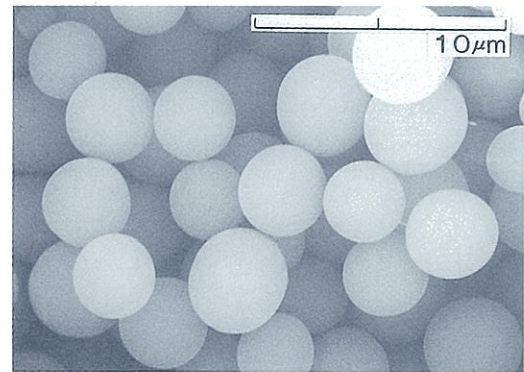


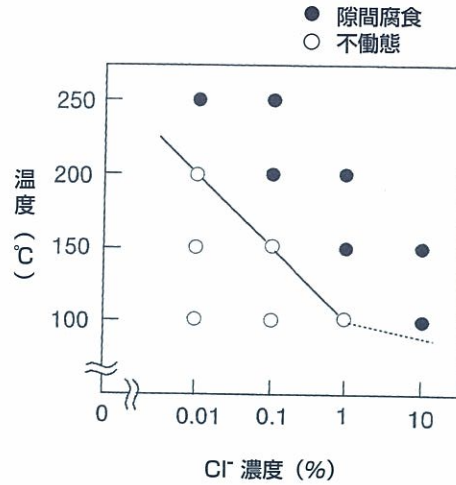
写真2 急速膨張して生成させたSiO₂の微粒子

この結果として、超臨界流体の溶解力が高く溶質の拡散が速くなることから、当初は主として超臨界CO₂による香料成分や薬効成分の抽出に用いられてきた。

変わった例では、石炭灰から作製したコンクリートを超臨界CO₂によって高強度化しようという技術¹¹⁾があり、この試験、研究への協力実績もある。

いっぽう、超臨界水は通常の水に比較して溶解力が強く、反応性も優れているといった特長を持つ。写真2は超臨界水に溶解したSiO₂を550℃、100MPaで急速膨張させた均一な微粒子の例であり処理する圧力、温度条件によって微粒子の形態制御を自在に行える利点がある¹²⁾。昨今では、マスクミを騒がせているDXNやPCBの分解およびプラスチック廃棄物のリサイクルにも、超臨界水がその優れた反応性に着目して活用されつつある¹³⁾。当社ではこのような特長を持つ超臨界水状態の試験・評価が可能である。

また、超臨界状態での試験と同様、亜臨界状態での試験や、単なる高温、高圧条件下での各種試験や電気化学測定も可能である。高温、高圧力下における材質選定や防食対策のための腐食試験結果の一例を第5図に示す¹⁴⁾。チタンにおけるClイオンによる隙間腐食が高温、高圧力条件下で進行することがわかる。



第5図 高温、高圧下の食塩水中におけるTiの耐隙間腐食性

14) 下郡一利ら：日本金属学会誌, Vol.42(1978)No.6, p.567

高圧反応の試験と評価

B-3

次に高圧反応および高圧処理の試験実績と技術評価事例を紹介する。

有機化合物の高圧化学反応は多くの研究者によって研究が進められており、Diels-Alder反応をはじめとして、多くの縮合反応は加圧により促進される¹⁵⁾。一般的に、生成系のモル体積が小さくなる反応は高圧力下で促進される。詳細な紹介はできないが、当社では、医薬品などの高圧反応試験を実施し、さまざまな高圧力の効果を確認している。また、高圧力下での無機化合物の溶解性についても測定の実績を持っている。

ここまでの説明は主に高圧力下の流体に関するものであったが、固体への高圧力の応用として重要なものに、数千度、数千気圧で加圧するHIP(熱間等方圧加圧)やCIP(冷間等方圧加圧)の技術がある^{16),17)}。HIPはセラミックスの加工や成型方法として重宝がられており、本技術により処理した物質の物性評価も可能である。

第2表には試験実績の一例として、放射性よう素の吸着に用いられた廃銀吸着材の模擬サンプルをHIP処理した場合の固体の特性を示した¹⁸⁾。HIP処理により高密度、高強度の固化体がえられていることがわかる。

第2表 HIP固化体の特性

| 基質 | 非晶質 |
|------|------------------------|
| 密度 | >2.0g/cm ³ |
| 圧縮強度 | >100 MPa |
| 透水係数 | <10 ⁻⁸ cm/s |
| 割れ | 観察されず |

いっぽう、CIPは最近の食品加工技術としての評価が高く、加熱処理による風味などの変化といった欠点を回避できる点で優れている。

写真3は700MPaの高圧力下で固化させた加圧卵

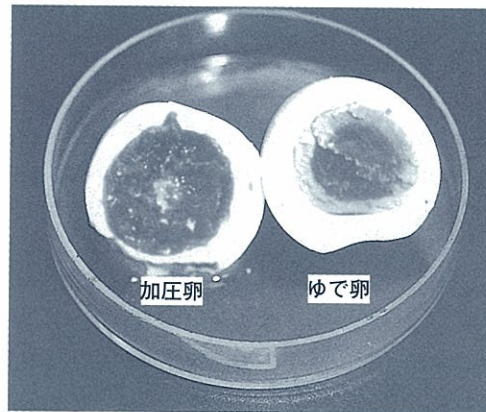


写真3 高圧力下で固化させた加圧卵と加熱によるゆで卵

と加熱によるゆで卵を比較したもので、普通のゆで卵は黄身がパサパサしているのに対して、加圧卵の方は均一でモチットした新しい食感がある。

以上のように、高圧力はいろんな技術分野において我々技術者に新たな魅力的な世界を提供してくれる、ということがおわかりいただけたことと思う。

高圧力プロセスの試験と評価について、当社の試験実績例を紹介した。

圧力のファクターを取り入れることにより、現象は多様化し技術の選択肢が増えるため、さまざまな技術課題の解決を可能にしてくれる。

今後の高圧力プロセス技術とその試験・評価への取り組みとしては、高圧力下の結晶転移、高分子の結晶化あるいはタンパクの結晶化など、アプリケーション対象は次々と現われてくるものと思われる。

さらに、高圧力下におけるX線回折測定、ラマン分光測定など、高圧力下の試験、測定の分野が限りなく広がって行くことを期待してやまない。

[受託研究事業部 分析・環境研究部 西口信彦]

15) 日本化学会：化学総説 No.22,(1979)p.157,学会出版センター

16) 石井孝彦ら：神戸製鋼技報, Vol.40(1990)No.4,p.12
17) 塘野夏四郎ら：神戸製鋼技報, Vol.40(1990)No.4, p.28

18) 藤原啓司ら：日本原子力学会「1997秋の大会」講演要旨集,(1997),p.655