

第4章 深冷空気分離

ガス屋の始まりは、酸素の製造である。最初の工業装置は原料を空気とした化学反応（ブリン反応）を利用したブリンプロセスであり、英国のブリン酸素（BOC、その後、英国酸素）が最古の酸素会社である。その後、ハンブソン（英国 BOC）、カール・フォン・リンデ（ドイツ・リンデ）、ジョルジュ・クロード（フランス、エア・リキード）が空気を蒸留して酸素を製造する方法を発明し、20 世紀初頭に「深冷空気分離装置」の技術が確立した。

酸素の製造装置はすぐに窒素の製造装置、酸素・窒素の製造装置となり、米国や日本へもその技術が伝えられた。原料となる空気は世界中どこでも入手できるため、酸素や窒素は製品として輸出入されることはなく、その製造装置である深冷空気分離装置やその技術が欧州から世界へと広まっていった。20 世紀中盤には、カピッツァ（ソ連）が膨張タービンをを用いた空気分離装置を発明し、ほぼ現在と同じようなプロセスが確立した。20 世紀後半からは、日本でも独自の開発が行われるようになり、続いて中国でも空気分離装置が製作されるようになったため、現在は、ドイツ（リンデ傘下の英国 BOC を含む）、フランス、米国、日本、中国の 5 カ国で深冷空気分離装置が製作されている。

われわれの技術は、ドイツやフランスから伝わったものであるが、現在はほぼ国産技術となっている。本章では、産業ガスの基盤技術である深冷空気分離装置について学ぶ。

4. 深冷空気分離 Cryogenic Air Separation

4. 1 空気分離装置

4. 1. 1 空気分離器と空気分離装置

空気分離は、英語で、Air Separation、空気分離装置あるいは深冷空気分離装置は、Cryogenic Air Separation Unit (ASU、エイ・エス・ユー)と呼ぶ。

日本語の「空気分離装置」には、2種類のものがあり、ひとつは、「空気を他のものから分離・除去する装置」、もうひとつは、「空気の成分を分離する装置」である。

産業分野では、気体と液体を分ける装置、気液分離装置（気液分離器とも呼ぶ）が、広く利用されており、中には分離されるものの具体的な名称で呼ばれるものもある。たとえば、ボイラーで使用される水と蒸気に分ける気液分離装置は、汽水分離器または気水分離器、配管中の気体から液滴や微粒子を除去するものは、ドレン・セパレータやミスト・セパレータと呼ばれ、油分を除去するものは、オイルミスト・セパレータなどと呼ばれる。

1979年の米国スリーマイル島原子力発電所事故は、計装用空気系に液体が混入して制御系が誤動作したことが事故原因のひとつとして知られている。本来、気体が流れる配管に液体が混入すると大きなトラブルの原因となるが、その逆に液体が流れる配管中に気体が混入しても大きなトラブルを引き起こす可能性がある。

配管中の液体に空気が混入するおそれがある場合、これを除去する装置が必要となり、このような目的の気液分離装置を「空気分離装置」、「空気分離器」あるいは「エア・セパレータ」と呼ぶ。計測機器、流体機器の分野では、

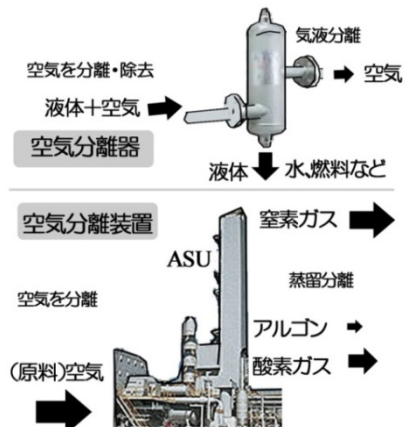


図 4-1-1-空気分離器（空気を分離）と空気分離装置（空気の成分を分離）

液体中の空気を分離する空気分離装置が利用されている。

一方、産業ガス分野で、空気を分離して成分を製品として回収する装置は、「空気分離装置」、「空気分離プラント ASP (Air Separation Plant)」あるいは「空気分離ユニット ASU (Air Separation Unit)」などと呼ばれる。

ここでいう「プラント」とは、植物のことではなく、パワー・プラント（発電所）、ケミカル・プラント（化学装置）などの「大型の装置」「設備」のことであり、化学装置のひとつである空気分離装置のことを「空気分離プラント」と呼ぶこともある。しかし、石油化学プラントや天然ガスプラントが多機能で大型であることに対して、空気分離装置は、空気を分離するという機能に特化した小さな装置であるため、プラントというよりは、空気分離ユニットといった方が分かり易い。近年は ASU という呼び方が一般的である。

しかし、「ASU」は、機器の収納容器の高さが 30m を越える化学装置である。大型プラントではないが、液体中の空気を分離するために配管の途中に設置される金属容器形状の機器である「空気分離器」とは規模も用途も全く異なる装置である。ASU は、空気分離器よりもはるかに大きく、実物を見れば間違えることはないが、いずれも「空気を分離する空気分離装置」であるため、用語としては紛らわしい。

特に決まりがある訳ではないが、ここでは、空気を分離・除去する装置、エアセパレータを「空気分離器」、空気の成分を分離する装置 ASU を「空気分離装置」と呼ぶことにする。また、空気分離装置のうち、蒸留分離で空気分離を行う装置を「深冷空気分離装置」と呼んでいる。蒸留が行われる温度が低いいためこのように呼ばれる。

「深冷」とは、英語の "cryogenic" の日本語訳であるが、cryogenic が、低温、低温工学全般を指すのに対して、日本語では、低温領域をおよそ二つに分けて、空気の蒸留分離の温度領域を「深冷」、液体ヘリウムの温度領域を「超低温」と呼んで、区別している。

産業ガスのビジネスでは、液体ヘリウム温度(4K)領域と液体窒素温度(77K)領域の両方の温度領域を取り扱う。液体窒素の温度は、他の産業からみると低温であるが、この温度の超伝導現象を「高温超伝導」と呼ぶように、低温の物性分野ではかなりの高温である。

このような場合、両方を単に低温と呼ぶと紛らわしいため、習慣的に前者を「超低温」、後者を「深冷」と呼んでいる。ASU は日本語では「深冷空気分離装置」と呼ぶ。なお、古くは「空気液化分離装置」という言葉も使われたが、こちらは法律用語からきており、技術報告などではほとんど見られな

くなっている。

「深冷」という日本語は、常温以下の温度を示しているため、金属の熱処理・常温以下のサブゼロ処理を「深冷処理」、空気の蒸留分離を「深冷空気分離」、天然ガスの液化温度付近での炭化水素の精製を「深冷ガス分離」などと使われ、特にどの温度を指すということは決まっていない。超低温（very low temperature）は、極低温（ごくていおん、きょくていおん）とも呼び、一般的には、深冷よりもかなり温度が低い領域を取り扱う（low temperature science）。

表 4-1-1-日本語の低温の呼び方、使われ方の例

温度 (K/°C)		ガス屋の通称など	ガス分離低温物性	冷凍庫	金属処理	鋼の低温脆性
300K	27°C	室温・常温	非深冷分離			
273	0			冷蔵	深冷処理 サブゼロ	船舶の低温対策 鋼の使用限界※ オーステナイト系ステンレス鋼 やアルミニウム合金、銅などを 使用
	-18			食品冷凍		
223	-50					
213	-60			超低温		
	-80					
	-130				超深冷処理	
110	-162	LNG 温度	低温・深冷			
100	-173	液酸温度	深冷			
77	-196	液窒温度	深冷			
65	-208	ネオン冷凍	高温超電導			
20	-253	液体水素温度	超低温			
4	-269	液体ヘリウム温度	極低温			
1mK	-273					

※普通鋼の場合、この温度以下で低温脆性が起こるため、およその低温使用限界

産業ガスの分野では、液体水素、液体ヘリウムの温度以下が超低温、液体窒素の温度あたりが深冷である。大学などで低温の研究や低温技術を提供する部門を極低温センターなどの名称で呼ぶが、この場合は、液体ヘリウムだけでなく、液体窒素なども取り扱うようである。

深冷も超低温も類似の技術が必要としている。温度が低く、金属の種類によっては、低温脆性破壊を起こすため機器の材料の選定が重要になること、周囲の環境との温度差が 200K~300K もあり外部から機器への侵入熱があるため断熱技術が必要であること、圧力・温度・流量の測定技術やノウハウが

高温領域とは異なることなど、である。

鋼の低温脆性が知られるようになったのは20世紀の中頃であり、寒冷による橋梁や船の事故をきっかけにして本格的な研究が進んだ。深冷空気分離装置が作られたのは20世紀初頭であり、温度はこれらの事故が起こった冬季の気温や水温よりもはるかに低い液体空気の温度である。蒸留塔や熱交換器に鋼材は使えず、銅や真鍮などの低温脆性が起こらない材料が用いられ、その後オーステナイト系ステンレス鋼やアルミ合金、高ニッケル鋼などが使用されるようになった。

深冷の断熱技術や測定技術をそのまま超低温に利用することはできないが、深冷の技術の延長上に超低温の技術があることには違いがなく、深冷と超低温を合わせて低温技術と呼ぶことができる。

4. 1. 2 イナートガスとガスパージ

産業ガス業界における日常会話では、空気分離器というとASUのことであり、液体配管の空気を除去する気液分離器を空気分離器と呼ぶことはほとんどない。空気分離という言葉が紛らわしい用語であるという認識もあまりない。産業ガス分野には、「空気分離」以外にも常識的に語られる用語の中に紛らわしいものがあり、別の分野では意味が全く異なることがある。

産業ガスの用途として広く用いられる「イナートガス」と「ガスパージ」は、使われる場面によって意味が異なるため、これを取違えると大きなトラブルを引き起こす可能性もあるが、これもあまり意識されることなく用いられている。

様々な産業において、容器などの中のを追い出して洗浄する作業がある。洗い流すものが液体であれば「リンス (rinse) 作業」と呼び、気体であれば「パージ (purge) 作業」と呼ぶ。リンスやパージは、容器の中の流体を入れ替え、保安、品質管理、衛生管理などに関わる非常に重要な作業工程である。リンスは洗って薄めるというイメージであり、パージは追い出すというイメージである。

産業ガス業界が供給するガスの多くがガスパージ用のガスとして利用されているが、産業ガス業界では「ガスパージ (パージ作業)」をパージに利用するガス名で呼び慣がある。purge という英語は他動詞であり、purge+目的語で、～を除去する、～を一掃する、～を浄化する、といった使い方をするので、言語的には、パージ+洗浄される側のガス名で呼ばれるはずである。

しかし、産業ガスの業界で、よく使われる「窒素パージ」という作業は、窒素をパージするのではなく、窒素で何かをパージする、という意味で使われている。パージする側のガス名で呼ばれているのである。

ガスパージの例として、国土交通省が示している基準「LNG バンカリングに関するガイドライン」を取り上げる。

船舶や航空機への「バンカリング（燃料補給）」は、現在では、語源となっている石炭庫（バンカー）への燃料供給ではなく、ほとんどが液体燃料の補給作業となっている。現在、船舶の LNG 燃料は安全上の理由から国際的に使用が禁止されているが、環境問題（硫黄含有燃料の大気汚染と CO2 排出量削減）に対応するために、今後は新たな基準を設けて LNG を使用可能にしようという動きが世界的に広がっている。このガイドラインは、港湾などで船舶に安全に LNG をバンカリングするための新たな技術基準に関するものである。

大型の船舶では、バンカリングは長時間の作業となるため、乗客の乗降や荷物の出し入れと並行して行われる。したがって、供給インフラ設備とバンカリング作業には、特に厳しい安全基準が必要とされる。LNG は、「可燃性の高圧ガス」であることから、従来の石油燃料とは異なった安全技術が必要となり、国際基準、国内の船舶や港湾に関する国内法（国土交通省所管）の整備、日本の場合は、陸上設備に対する高圧ガス保安法（経済産業省所管）への対応が重要となる。

「LNG バンカリングに関するガイドライン」には、可燃物のラインを不活性化する作業である「イナーティング作業」に関して、次のような記述がある。

- 「LNG 燃料移送ホース/アーム接続後、すべてのホース/アームは O₂ パージを行い、更に加圧してリークチェックを行なう。パージの際には O₂ 濃度が 5% 以下であることを確認する。」
- 「人が作業を行う前に酸欠防止ために N₂ パージを行う」。

この文章における、「イナート」と「パージ」は、ガス屋にとって重要なキーワードである。

「イナーティング」とは、石油、化成品などの可燃物が貯槽や配管の中で空気と混じらないように「イナートガス（不活性ガス）」を用いて空気を遮断するという重要な作業であるが、ガイドラインに示される、「O₂ パージ」は、他の文章をよく読むと、このイナーティングには「窒素」を用いると記されているので「窒素ガスを用いて酸素パージを行う」ということである。

このガイドラインに示される、イナーティングに伴う「パーシ作業」に少し注釈を加えると、次のように理解できる。

- 「(LNG の移送) ホースをつないだ後は、燃料である LNG を送る前に (窒素ガスで) 酸素パーシを行う」、
- 「LNG 燃料移送作業終了後、すべての LNG 移送ホースは、(液体の) ドレン抜きと、(蒸発ガスである) メタンパーシを (窒素ガスによって) 行う」、
- 「人が立ち入る時は酸欠防止のために (空気で) 窒素パーシを行う」パーシ作業が、「パーシされる物質」の名前で呼ばれているが、これを、産業界の習慣である「パーシする側のガス名」でパーシ作業を表現すると、これらの作業は次のように書き換えられる。
 - 「酸素追い出すために、窒素パーシを行う」
 - 「液体の LNG を抜き、気体のメタンを追い出すために窒素パーシを行う」、
 - 「人が立ち入る時は、酸欠防止のために、内部の窒素を空気で置換する」

ガイドラインに示された「酸素パーシ」を産業界 (高圧ガス) 業界では、「窒素パーシ」と呼び、「メタンパーシ」を「窒素パーシ」と呼び「窒素パーシ」を「空気置換」と呼んでいる。

イナーティングとガスパーシは、安全に関わる重要な作業であるから、くれぐれも勘違いのないようにしたい。どちらが正しいかということではなく、実際に二通りの使われ方がある、ということを知っておくことが非常に重要だと考える。片方しか知らずに、自分の言葉だけで対応すると大きな間違いをする可能性がある。

ここでは、窒素ガスを「不活性」「イナートガス」としているため、この言葉の意味も確認しておきたい。

コンビナート地区などでは、イナートガスとして大量の保安用窒素ガスが利用されており、産業界の重要な用途のひとつとなっている。しかし、窒素には、よく知られているようにアンモニアや硝酸など数多くの化合物があり、窒素分子そのものが窒素原子の化合物である。また、空気を用いた燃焼技術では、空気中の窒素が酸素と反応して生成する窒素酸化物の排出抑制が課題である。

化学的に窒素は不活性ではないため、溶接では、アークを形成するためのイナートガスとしてアルゴンやヘリウムが用いられている。空気の 80% 近く

を占める窒素は反応性のガスであり、空気を遮断するイナートガスには窒素を使用できないため希ガスであるこれらのガスやその混合ガスが使用されている。化学合成や高温の分野では、窒素は、イナートガスではなく、化合物を作る反応性のガスである。

一方、化学産業やエネルギー産業では、大量の可燃物を取り扱うため、これが酸素と反応して危険な状態にならないように、大量のイナートガスを用いて可燃物と空気を遮断している。これらの産業の規模が非常に大きいため、大量の希ガスを用意することは不可能であるため、窒素をイナートガスとみなしている。窒素は不活性ではないが、窒素がほとんど反応しないという条件に限れば、酸素濃度を下げるといった目的のために、イナートガスとされ、「保安（用）窒素ガス」として使用されている。

化学合成の原料ともなる窒素が、場合によっては不活性とされるように、多くの産業において「不活性」「イナートガス」という言葉が使い分けられている。不活性とは相対的なものであって絶対的なものではないということである。

たとえば、小型のケミカルタンカー（化成品輸送船）の場合は、船上に窒素発生装置を装備して窒素ガスを保安ガスとしている。窒素発生には、空気を原料として吸着分離を利用した PSA 方式の装置が用いられている。発生する窒素は、酸素濃度が低いことが重要であって、窒素ガス中にアルゴンが含まれることには問題がないため、深冷分離のような高純度の窒素ガスを必要としない。

大型の石油タンカー（原油タンカーやプロダクトタンカー）では、さらに大量の保安ガスを調達しなければならないため、イナートガス装置（IGS）を装備、空気とボイラー燃焼排ガス（二酸化炭素）からイナートガスを製造している。この場合のイナートガスは、不燃性が重要であり、低濃度ではあるが、酸素を含んでいる。

原油などのタンクから発生する揮発性のガスに引火しないためには、国際的な基準としてタンク内の酸素濃度は 8% 以下に保たれる必要があり、不燃性のガスの供給を必要としている。船内にあるボイラーの燃焼排ガスを洗浄、冷却して作られるガスは、およそ窒素 78%、CO₂14%、酸素 2~4%という組成となっており、海運業界では、これをイナートガス（不活性ガス）と呼んでいる。

消防・消火設備の分野では、CO₂ あるいはその他の不活性ガス（イナートガス）が「イナートガス消火設備」「イナートガス消火剤」として用いられて

いる。(CO₂、N₂、N₂+Ar +CO₂、N₂+Ar など)

産業分野や利用方法によって様々な「実用上のイナートガス」が利用されており「不活性」や「イナート」という用語を使用する時には、「使用条件」に注意が必要ということになる。

産業用の「不活性ガス」には「条件によっては、反応性に乏しいガス」という意味があるが、化学の分野では全く反応しない不活性ガスは存在しない。

第3章のアルゴンの発見のところで少し触れたが、アルゴンが発見された時、アルゴンは化合物を作らない化学の常識から外れた元素であったため、疑問に思ったラムゼーは、アルゴンの化合物の合成に数多くの挑戦を行った。ラムゼーは、アルゴン化合物の合成に失敗、天然のアルゴン化合物を発見しようとして偶然ヘリウムを発見したという経緯もある。

ラムゼーによる最初の希ガスの発見（1894年）から40年後、ライナス・ポーリング（1901～1994年、米国）が、希ガス化合物の存在を予想した（1933年）。

ポーリングは、量子化学の先駆者のひとりであるが、化学結合を研究、フッ素や酸素が希ガスと化合物を作ること示した。その後、ポーリングが予想したほとんどの希ガス化合物が実際に作られた。

ポーリングが、見出した希ガス化合物は、既に実用されており、フッ化アルゴンのエキシマ（excimer）がレーザー発振に用いられている。

エキシマとは、励起状態の原子が作る不安定な二原子分子である。名前の由来（excited dimer、励起二量体）にあるように、本来は、同一原子の二量体のことであるが、フッ化アルゴンや塩化キセノンのように、電子励起状態の原子分子が、他の原子分子と分子を形成する異原子分子の組合せにもこの名称が使われるようになっている。基本的には、二原子分子は反応性が高く不安定であり、エキシマのような不安定な二原子分子は特別なものではない。われわれの周囲には、窒素（N₂）、酸素（O₂）、水素（H₂）、塩素（Cl₂）のような安定な二原子分子が量として多いため、安定だと思われがちであるが、化学種としては少なく例外である。

最初のエキシマレーザー装置が、ニコライ・バソフ（1922～2001年、ソ連）によって発明され（1970年）、キセノン二量体（Xe₂）が用いられた。その後、レーザーの波長に応じて、Ar₂、Kr₂、Xe₂、ArF、KrF、XeBr、XeF、KrCl など多くの希ガス化合物が用いられるようになった。エキシマは、不安定で寿命が短い化合物であるため、希ガスとハロゲンの混合ガスにパルス放電を行い、そこでエキシマ化合物を生成、そこからの放射光を利用してレーザーが

発振される。

エキシマレーザーの波長は短く（ArF で 193nm）精度の高い加工ができ、機械加工や半導体の製造などに利用されるが、波長が短い、熱や衝撃波がないという特長から、ヒトの視力回復のための角膜屈折矯正手術（レーシック手術、LASIK）にも利用されている。日本では2000年にエキシマレーザー装置が医療機器の承認をうけている。

補足 4-1：希ガス化合物を予言したライナス・ポーリング

ポーリングは、化学結合の記述の業績でノーベル化学賞を受賞（1954年）、その後、ノーベル平和賞も受賞（1962年）した異色の科学者である。量子化学を拓いたことで知られるが、化学結合の詳細を研究、混成軌道、電気陰性度といった普通の化学の教科書に載る重要な多くの概念を見出し、分子生物学、臨床医学、ビタミン治療、生体分子研究、分子遺伝学、原子核の構造の研究など、非常に多くの分野でその名前が知られる。「分子生物学の父」と称せられることもあり、20世紀を代表する科学者としてアインシュタインとポーリングの2人を挙げる人も多い。

ポーリングは、1950年代には米国の大気汚染の原因を研究、自動車排ガスによる大気汚染が存在することを科学的に示しただけでなく、内燃機関に代わる自動車の実現を構想、世界初の実用的電気自動車を目指したプロジェクトを立ち上げた。実用化には失敗したが、鉛蓄電池ではガソリン自動車の代替が不可能であることを科学的に証明し、適切な電池が発明されるまでは電気自動車の実用化が困難であることを示した。

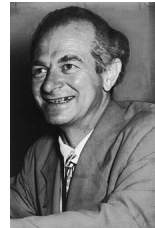


図 4-1-1-ライナス・ポーリング (1901～1994年)
Wikipedia

様々な意味の「不活性ガス」があり、発見当初は不活性と思われていた希ガスもその化合物が既に利用されている。希ガスや不活性ガスを供給する側は、不活性の意味が状況に応じて異なっていることを十分に理解しておく必要がある。

表 4-1-2-産業ガス分野で用いられる注意が必要な用語の例

用語	産業ガス分野	他の分野
----	--------	------

空気分離装置	空気の成分を分離して酸素や窒素を製造する装置。	計測、流体機器分野：液体中の空気を分離・除去する装置。
	エア・セパレーション・ユニット、空気分離装置、深冷空気分離装置、空気分離プラントと呼ぶ。	エア・セパレータ、空気分離器、空気分離装置、と呼ぶ。
ガスパーシ	容器などをガスで置換・洗浄する時、供給するガス名と呼ぶ。	容器などに含まれるガスを追い出す時、追い出されるガス名と呼ぶ。
	窒素パーシ：窒素ガスでパーシすること。	酸素パーシ：空気を追い出して酸素濃度を下げる。窒素を使うことが多い。メタンパーシ：メタンガスをパーシすること。窒素を使うことが多い。
	アルゴンパーシ：アルゴンガスでパーシすること。	
	空気置換：酸欠防止のために空気を入れて中のガスを追い出すこと。置換後、通常は大気（空気）開放にする。	窒素パーシ：窒素ガスをパーシすること。窒素による酸欠防止のために行われることが多い。
イナータガス 不活性ガス	供給先、用途によって不活性とみなせるガスは異なる。	溶接：シールドガスにはヘリウム、アルゴンあるいはこれらの混合ガスを使用する。
	高圧ガス保安法の一般高圧ガス保安規則における不活性ガスの定義：「ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン、窒素、二酸化炭素または可燃性でないフルオロカーボン」。	化学産業、エネルギー産業：設備のイナーティングは通常、窒素ガスで行う。
		海運（原油タンカー、製品タンカー）：窒素+二酸化炭素 14%+酸素 2~4%の「イナータガス」を船内で製造する。イナータガスと呼ばれるが酸素を含んでいる。
		消防・消火設備：「イナータガス消火剤」に、窒素あるいは、窒素+アルゴンなどの混合ガスを使用する。
希ガス	希ガスは反応性に乏しい不活性に近いガスであるが、化合物は存在し、厳密に不活性なガスは存在しない。	
	希ガスのうち、アルゴンとヘリウムは「希」ではなく、大量に存在する。	

4. 2 深冷空気分離の簡単な歴史

19世紀末にヨーロッパで、深冷空気分離法が発明された。酸素や窒素の発見から100年後、ガスを液化する研究が行われ、1877年にルイ・ポール・カイユテ（フランス、1832～1913年）が酸素の液化に成功し、1890年には、ジェームズ・デュワー（スコットランド、1842～1923年）が空気の液化に成功している。

研究者・技術者は、空気の液化に成功すると、すぐに酸素を分離する装置の開発を始めた。この当時の低温工学の話は、様々な書籍に著されており、オネス、クロード、ハンブソン、カピッツァなど数多くの著名人の名前が出てくる。空気分離の技術史については、参考文献に詳しい。「混沌の探求から生まれた 空気分離の技術変遷史」、ガスレビュー増刊「空気分離のすべて」（1992年9月）には、深冷分離法とPSA法による空気分離の歴史が非常に詳細に解説されている。ここでは、簡単に深冷空気分離装置の歴史を紹介する。

4. 2. 1 気体の研究と酸素の発見

アントワーヌ・ラヴォアジエ（1743～1794年、フランス）が、燃焼現象を「燃焼とは物質と気体が結合すること」と説明し（1774年）、その気体を「酸素」と名付けた（1779年）が、酸素はその前に発見されていた（1775年）。

酸素を発見したジョゼフ・プリーストリー（1733～1804年、イングランド）は、物をもやす「燃素」フロギストン説（phlogiston theory）に従って様々な空気（気体）の研究を行っていた。

現在の化学では、原子と原子が組み合わされて分子が作られ、物が燃える時には、その原子が酸素原子と結びつくと理解されるが、フロギストン説では、物が燃えるという現象は、物質から燃素（フロギストン）が抜けるために起こると理解されていた。プリーストリーは、硝空気、減容硝空気、海酸空気、アルカリ空気、礬酸空気（ばんさんくうぎ）などの「空気」を単離し、『さまざまな種類の空気についての実験と観察』という研究報告を発表した。この5つの「空気」を現代の化学式で表すと、NO、NO₂、HCl、NH₃、SO₂となるが、当時は、そのような様々な性質をもった空気が存在し、その反応

はフロギストンで説明されていた。

塩化水素やアンモニアなど水に溶けやすい気体は、発生させることができても、水上置換では容易に捕集できなかったが、ブリーストリーは水銀による捕集法を考案して、様々な「空気＝気体」の単離に成功していた。

ブリーストリーの研究報告の第2版(1775年)では「脱フロギストン空気」が示され、後にこの空気は、ラヴォアジエによって酸素と呼ばれるようになった。さまざまな「空気」が発見されたが、そのうちのひとつが酸素であった。

ブリーストリーは、一貫してフロギストン仮説を信奉して研究を行っていたため、金属を燃やした時に灰が残るのは、金属が燃えてフロギストンが抜けるためであると考えていた。要するに、金属は灰とフロギストンが結合したものであるということになる。フロギストン説は、ラヴォアジエが示した、金属が酸素と結合して酸化物(灰)になるという概念とは正反対の理論であり、空気からフロギストンを抜いた脱フロギストン空気が現在の酸素、逆にフロギストン化した空気が現在の窒素ということになる。

ラヴォアジエは、フロギストン説に反対する論文を提出(1785年)、フロギストン批判を展開し、多くの科学者がフロギストン説から反フロギストン説へ転向した。

ラヴォアジエは、フロギストン説を打ち破り近代化学の礎を築くことに成功したが、酸素が「酸の素」であると考えてこれにオクシジェーヌ(酸の素)という名前をつけてしまった。

酸素の発見者ブリーストリーは、フロギストン説から抜け出せなかったが、フロギストン説を覆したラヴォアジエは酸素を誤解したのである。

ラヴォアジエは、元素や化学物質の命名法を定めたひとりであり、ヘンリー・キャヴェンディッシュ(1731～1810年、イングランド)が、発見していた水を作る元素にイドロジェーヌ(水の素、水素)という名前を与えたが、酸素に関しては大きな間違いをした。

「酸」とは、塩基と対になって働く物質であり、一般的には「水素イオン」である。酸素と酸は関係ないことが、後年判明したが、元素の名前「酸素」は訂正されることがなかった。フロギストン説を覆し近代化学の礎を築いたラヴォアジエであるが、彼によって間違えて命名されてしまった「酸素」は、240年たった現在も、世界中の言語に定着しており、今後も変わることがない。

プリーストリーが、酸素の存在を実験的に確認したのが1771年、酸素ガスを単離したのが1774年、研究報告が行われたのが1775年であるから学術的には1775年の発見であるが、英国における「酸素発見記念日」は1774年8月1日である。酸素発見100周年を記念して始まったプリーストリー賞がきっかけとなって米国に化学会（学会）が発足、米国化学会では毎年、化学分野における卓越した業績に対してプリーストリー賞を授与、酸素を発見したプリーストリーの名前は化学史に大きく残っている。

酸素発見の歴史

- ジョン・メーヨー（1640～1679年、イングランド）が、血液の研究から空気中に酸素があることを示唆した（1660年頃）。
- カール・ヴィルヘルム・シェーレ（1742～1786年、スウェーデン）が「火の空気」（酸素）を発見した（1773年）。
シェーレは、プリーストリーよりも先に酸素を発見していたが、発表が遅れたため最初の発見者としては記録されなかった。本業は薬剤師であり新元素バリウムを発見しているが、学者にはならなかった。
- プリーストリーが酸素を発見（1774年）
- ラヴォアジエが酸素と名付けた（1779年）
- サー・ハンフリー・デービー（1778～1829年、イングランド）が、酸素が酸の素ではないことを発見した（1810年）
塩酸を電気分解しても酸素が得られないことを示し、酸は酸素の化合物だとするラヴォアジエの主張を覆した。

補足4-2：ヘンリー・キャヴェンディッシュ（1731～1810年、イングランド）

水素を発見、水素と酸素を反応させて水が作られることを発見し、水が化合物であることを示した。空気から窒素と酸素を除くと微量の気体が残ることも発見（1781年）、100年後にアルゴンとして再発見された（1894年）。数々の発見を行いながら、その多くが未公開であったことで知られる。ドルトンの法則、シャルルの法則、気体の蒸気圧、クーロンの法則、オームの法則など、後世の研究者が発見した法則の多くが、既にキャヴェンディッシュによって突き止められていたとされる。

彼に因んで設立されたケンブリッジ大学キャヴェンディッシュ研究所は、マクスウェル、レイリー卿、J.J.トムソン、ラザフォードら世界的に著名な研究者が所長を務めた物理学研究所であるが、近年は、DNAの構造の発見など分子生物学の研究でも知られるようになった。

補足 4-3：ジョゼフ・ブリストリー（1733-1804、イングランド、米国）

自然哲学者、教育者、神学者、政治哲学者であるが、一般的には牧師として知られている（非国教徒の聖職者）。酸素の発見者として名前が残るが、ラボアジエの提唱した新しい化学革命に反対し、フロギストン説に固執したため科学の分野では孤立することになった。宗教的な混乱によって1793年に米国に移住し、米国を活動拠点としたため、ブリストリー賞は、アメリカ化学会(ACS)が授与する最高賞となっている。



図 4-2-1-ジョゼフ・ブリストリー（1733～1804年）Wikipedia

4. 2. 2 カール・フォン・リンデ（Carl von Linde）

酸素の発見から100年後、19世紀後半になって酸素の工業生産が始まった。最初は空気を原料としたプリン兄弟の化学反応によるものであったが、本格的な酸素製造は、空気を原料とした蒸留分離によって行われるようになった。

蒸留は、気体と液体の間の平衡関係を利用した分離法であるから、原料が

液体であるか気体であるかに関係なく、原料から製品までの間の過程で、気体と液体の両方が存在するような状態が必要である。したがって、通常は気体である空気も、液体の状態が必要である。

空気などの気体の液化は、19世紀末から20世紀初頭にかけての熱力学と量子力学の発展とともにある。年表を短く示すと、ルイ・ポール・カイユテ（フランス）による酸素の液化（1877年）、プリン兄弟による最初の酸素会社BOCの設立（1886年）、レイリーとラムゼーによる空気中からのアルゴンの発見（1894年）、カール・フォン・リンデによる空気の液化（1895年）、ジョルジュ・クロード（フランス）による膨張機を用いた空気分離（1902年）などと続く。

ここでは、現在も、広く用いられている「リンデ・ダブルカラム法」を発明したカール・フォン・リンデ（1842～1934年、ドイツ）について紹介する。

カール・フォン・リンデは、大学の教授であり、企業家であり、産業ガスの業界を築いた功労者の一人である。

本名は、カール・パウル・ゴッドフリード・リンデ（Carl Paul Gottfried Linde）と長いが、1897年にナイトの称号を得てリター・フォン・リンデ（Ritter von Linde）と名乗っている。したがって、「カール・リンデ」あるいは、「リター・フォン・リンデ」と呼ぶのが正しいが、産業ガスの業界では、「カール・フォン・リンデ」と呼ばれることが多く、リンデ社のホームページなどでもカール・フォン・リンデの名前で紹介されている。

カール・フォン・リンデは、深冷空気分離装置や産業ガスの業界にとって外すことのできない最も著名な人物のひとりであるが、産業ガスの業界が、広く知られた業界ではないため、科学史の中では、カール・フォン・リンデの記述は少ない。

カール・フォン・リンデは、それよりも130年前の生物・鉱物学者、カール・フォン・リンネ（1707～1778年、スウェーデン）と同姓同名の技術者である。リンデ姓とリンネ姓の語源は同じ。

空気分離という技術が一般的ではないため、カール・フォン・リンデの名前も産業ガスとフォークリフトの業界外ではあまり知られていない。一方、カール・フォン・リンネという名前は、スウェーデンで最も有名な学者のひとりというだけでなく、世界で最もよく知られる学者のひとりである。

リンネは、動物・植物・鉱物の研究で知られる学者であり、種、綱、目、

属といった分類を決めた分類学の父である。われわれ人類は、リンネによって、動物(界)、脊索動物(門)脊椎動物(亜門)哺乳(綱)サル(目)直鼻猿(亜目)ヒト(科)ヒト(族)ヒト(亜族)ヒト(属)ホモ・サピエンス(種)と分類される。哺乳類(学名では哺乳綱)、ホモ・サピエンスという呼び名や生物の雄みという記号など、今日われわれがよく見る動植物の名前(学名)は250年前にリンネが自ら命名したもの。あるいは、以降の人々がリンネの分類法に従って決めたものである。植物の学名に、記号Lがあれば一文字でカール・フォン・リンネを意味する。分類法は、生物の進化や分岐の研究にとって重要であるから、生物を専門にする人であればカール・フォン・リンネの名前ははずせないが、生物学に詳しくない人でもリンネが命名した生物の名前や分類名をどこかで聞いている。

また、当時の科学は、生物(動物界、植物界)と鉱物を同じ博物学の中で取り扱っているため、リンネの研究は生物だけでなく、鉱物や金属にまでおよび、焦電効果(温度変化による電気ポテンシャルの生成)を発見、後にベクレルやキューリによって圧電効果として研究されている(→2.2.1.4 階層の観測(4) 光と電気による観測)。日本でよく使われるセルシウス温度(摂氏°C)に最初に着目したのもリンネである。(→2.2.1.2 温度の尺度と温度の単位ケルビン(3) セルシウス度)

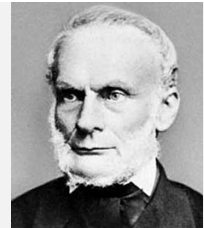


図 4-2-2-ルドルフ・クラウジウス
(1822~1888年)
Wikipedia

リンネの国、スウェーデンは、鉱物学・鉱工業の先進国であり、これまでに数多くの有名な科学者を輩出している。温度目盛に名前を残すアンデルス・セルシウス、プリーストリーよりも先に酸素を発見していたカール・シェーレ、タンタルを発見したアンデルス・エーケベリ、オーロラの研究で知られる天文学者のアンデルス・オングストローム（長さの単位でも知られる）、その息子で地球大気と温暖化の研究を行ったクヌート・オングストローム、ダイナマイトを発明したアルフレッド・ノーベル（ノーベル賞を創設）などがある。数多いスウェーデンの科学者の中から特に著名な人を挙げるとすると、電気化学のスヴァンテ・アレニウスと生物学者・鉱物学者のカール・フォン・リンネの二人になると言われる。リンネはスウェーデンの紙幣の肖像にもなっている。

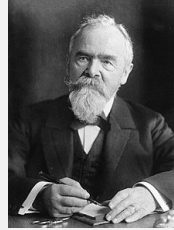


図 4-2-3-カール・フォン・リンネ
(1842~1934年)
Wikipedia

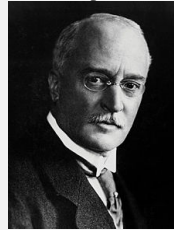


図 4-2-4-ルドルフ・カール・ディーゼル
(1858~1913年)
Wikipedia

カール・フォン・リンデは、カール・フォン・リンネから130年後のドイツの技術者である。リンデは、技術者・経営者、大学教授であり、当時、急速に発展していった熱力学を実際の産業に応用し、深冷空気分離装置を発明し、産業ガス業界の最大企業のひとつリンデ社を興した。

産業ガスの仕事に就いてはじめて、カール・フォン・リンデやリンデ社の名前を知る人が多いかも知れないが、リンデがスイス連邦工科大学・チューリッヒ校で学んだ時の教官は、熱力学の第一、第二法則を確立し、エントロピーの概念、平均自由行程の概念などを導入した、かのルドルフ・クラウジウス（1733~1804年、プロイセン王国）である。熱力学を学んだことがあれば、クラウジウスの名前はどこかで聞いたことがあるはずである。

また、リンデの教え子であり、リンデがリンデ社に招き入れて開発責任者としたルドルフ・ディーゼル（1858~1913年、フランス生まれ、ドイツ）が、リンデ社で研究した熱機関「ディーゼル・エンジン」は世界中で広く利用されている。リンデの名前は知らなくても先生であるルドルフ・クラウジウスと生徒であるルドルフ・ディーゼルの名前ならば、知っているという人は多いはずである。

リンデ社は、現在、産業ガス事業中心のリンデグループ（The Linde Group、

リンデガスとリンデエンジニアリング)となっているが、2006年までは、最大のフォークリフト事業を保有しており(現在は、リンデ・マテリアル・ハンドリング社)、冷凍プロセスや内燃機関など熱力学を応用した多くの技術を実用化し発展させてきた会社である。

創業時のリンデ社(リンデ製氷機会社)は、当初、冷凍機・製氷機を取扱い、醸造業、精肉業、冷凍倉庫業などを主な市場とした。最初の冷凍機は、自社製ではなく、マシネンファブリーク社(Maschinenfabrik Augsburg)、後のMAN社が製作したジメチル・エーテル冷媒の冷凍機を購入して販売した(1873年)。リンデは、その後、さらに信頼性の高いアンモニア冷媒の冷凍機を自ら開発した(1876年)。

リンデは、ミュンヘン工科大学の教授であったが、冷凍機事業が成功したため、経営が忙しくなり、大学をやめ、リンデの冷凍機の研究は一旦中断した。その後、再び大学教授に復帰し、そこで、新しい冷凍サイクルの研究を始めたリンデは、ダブリンのビール醸造会社・ギネス社のための二酸化炭素液化装置を開発(1892年)、低温機器を手掛けるようになった。

リンデは、続いて空気の液化に成功(1895年)、空気分離による酸素の製造装置を開発した(1902年)。冷凍プロセスには、ジェームズ・ジュールとウィリアム・トムソン(ケルヴィン卿)が見出したジュール=トムソン効果を利用され、向流熱交換技術が用いられた。

リンデ社(LindeAktiengesellschaft)は、すぐに米国におけるガス事業に着手、1907年に米国にリンデ・エアプロダクツ社(Linde Air Products Company)を設立した。この会社は、後に、ユニオンカーバイド&カーボン社(UCC)のガス部門となり、現在は、産業ガス事業会社プラクスエア社(Praxair, Inc)となっている。ドイツ本国と米国にリンデ社があった時、両社は同じロゴやブランドを用いており、第二次世界大戦後の日本では、夫々、「西独リンデ、せいどくりんで」、「UCCリンデ」と呼んでいた時期がある。UCCリンデは、1940年代に米国における酸素ガスのオンサイト供給ビジネス(on-site gas supply)を確立した。これは、深冷空気分離装置によって製造される酸素ガスを、消費地の現場(オンサイト)に建設し、パイピングでガスを供給するという産業ガスの新たなビジネスモデルとなり、日本にもオンサイト方式のガスビジネスが導入された。最古の酸素会社、英国のブリン酸素は英国酸素(BOC)に社名を変更、その後BOCインターナショナルとなっていたが、2006年にリンデ社がBOCグループを買収し、現在のリンデ社は、フランス

のエア・リキード社と並ぶ世界で最も大きな産業ガス企業となっている。

カール・フォン・リンデは、1910年に、息子のフリードリッヒ・リンデ（Friedrich Linde、1881-1917年）と深冷空気分離のダブルカラム法（Linde-Doppelsäulenverfahren）を開発、深冷空気分離装置の基本プロセスは、この時に確立された。

親子による技術開発ということでは、ドイツのボルシェ親子（父フェルディナント・ボルシェ、息子フェルディナント・アントン・ボルシェ）がよく知られる。ボルシェ親子はインホイールモーターの電気自動車を開発、その後、ダイムラー社で内燃機関を用いた自動車を開発し（1909年）、独立して起業、フォルクスワーゲン（タイプI、1938年）を量産化、自動車産業発展に多大な貢献をしている。リンデ親子とボルシェ親子は、ほぼ同時代に、ドイツや欧州の産業技術発展に多大な貢献を行った。

空気分離のダブルカラム法は、日本の古い文献には「複式精溜」などと訳されていたが、現在は、英語名の Linde double-column process から、そのままダブルカラム（プロセス）と呼ばれる。複式精溜という日本語は、内容を詳しく知っている以外には意味が伝わらないが、ダブルカラムであれば、蒸留塔が二つあることまでは分かる。ダブルカラムは、非常にすぐれたプロセスであり、発明から100年以上たった現在も、その基本的な構成は変わっていない。

空気分離装置は、欧州、ドイツ、フランス、英国で発明されたが、酸素の大量生産に結びつく深冷空気分離の技術は、発明された直後から米国や日本などの工業国にも伝えられた。日本に導入されたのは、非常に早く、1907年には、帝国酸素（現：日本エア・リキード社）が設立され、1911年にヒルデブラント社製酸素製造装置（ $35\text{m}^3/\text{h}$ ）が日本酸素合資会社（後の日本酸素（株）、現：大陽日酸（株））によって輸入され、1913年には、クロード社製窒素製造装置が日本窒素肥料（現 JNC）によって輸入されている。1922年には関連法規である「高圧瓦斯及び液化瓦斯取締法」（現：高圧ガス保安法）が公布された。

リンデ社が作る冷凍機や空気分離装置には、ガス圧縮機や空気圧縮機が必要であるが、当時は欧州でさえ、まだ電力網が十分には整備されておらず、圧縮機の動力の電動化も容易ではなかった。リンデ社の開発責任者ルドル

フ・ディーゼル（1858～1913年、フランス生まれ、ドイツ国籍）は、冷凍機の開発だけでなく、熱力学を研究、動力源の研究や開発を行った。

ディーゼルは、ミュンヘン工科大学でカール・フォン・リンデ教授の指導を受けており、卒業後はリンデの助手となり（1880年）、冷凍機的设计などに従事、リンデ社の開発責任者となった（1890年）。ここで、ディーゼルは、冷凍機の研究だけでなく、アンモニア蒸気機関、内燃機関などの動力機関の研究も進め、特にカルノーサイクルを研究、空気の圧縮を利用した内燃機関（オイル・エンジン）を発明した（1893年）。

リンデ社は、内燃機関のビジネスを広げなかったが、ディーゼルの発明したこの内燃機関は、その後、スルザー社やマン社で実用化され、多くの企業が採用し、世界に広まり、その後、彼の名前をとって、ディーゼル・エンジンと呼ばれるようになった。ディーゼルが新エンジンを開発した当時は、まだ中東の大油田が発見されておらず、欧州の石油も豊富ではなかったため、燃料は野菜オイル、今で言うバイオ燃料に頼らなければならなかったが、幅広い燃料に対応することができ、非常に効率の高い機関であることが評価された。

ディーゼル・エンジンは、船舶、自動車、鉄道、航空機などの輸送機器や建設機械、農業機械、ポンプ、発電機など非常に広範な分野で利用されるようになったが、特に大型の内燃機関では、ガソリンエンジンよりも優れていた。カール・ベンツらが開発したガソリンエンジンは、点火装置によって燃料に着火するため、小さな燃焼室は可能であるが、大きな燃焼室では火炎伝播が難しいため効率が悪く、大型のエンジン（大排気量エンジン）には向いていない。ディーゼルが開発したディーゼル・エンジンは、圧縮着火を用いるため、大きな燃焼室が可能で、排気量の大きなエンジンとすることが可能であった。ディーゼル・エンジンによって、船舶や鉄道用エンジン、バスやトラックのような大型車両のエンジンが可能となり、内燃機関が蒸気船や蒸気機関に取って代わることができた。

空気分離装置が発明された時代は、熱力学が発展し、熱機関の開発が進んだ時期と重なり、動力源の開発にも様々な選択肢や挑戦があった。しかし、間もなく、大型の発電所が建設され電力網も発達し、電動モーターの性能が向上したため、深冷空気分離装置が使用する圧縮機の動力には電気が用いられるようになった。

現在の空気圧縮機の大半に電動圧縮機が採用されている。そのため、空気

分離による産業ガスは、製造コストに占める電力コストの割合が大きく、電気から作られているように表現されることもある。しかし、実際に空気分離装置が必要としているのは、空気の圧縮動力であって、電気化学や電気分解のように電気そのものを必要としているのではないため、電力は動力源の選択肢のひとつにしか過ぎない。

カール・ベンツが、ガソリンエンジン（ニコラス・オットー・サイクル）を実用化したのが1879年、ルドルフ・カール・ディーゼルが新内燃機関（ディーゼル・サイクル）を発明したのが1892年、カール・フォン・リンデ親子が空気分離装置（リンデ・ダブルコラム・プロセス）を開発したのが1910年である。100年前にドイツで生まれた熱力学を利用した3つの技術は、今もなお世界中で使われ続けている。