

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

油脂触媒の始まり

アイシーラボ 代表 室井 高城

はじめに

約 120 年前、世界で最初に触媒を用いた水素化が行われたのは油脂の水素化による硬化油の製造であった。今では硬化油は石鹼やマーガリンなどの原料に用いられ日常生活に欠かせないものとなっている。油脂の水素化は日本で最初に工業化された水素化プロセスでもある。

1. 油脂の水素化触媒のはじまり

油脂の水素化は 1896 年(明治 29)フランスのサバチュエが高温で、Ni 粉末にエチレンを通し、煤とエタンが生成したことからエチレンが Ni により水素化されたことを見つけ、Ni の水素化能を発見したことに始まる。1901 年(明治 34)にサバチュエの共同研究者のサンドラン(Senderenes)は油脂の水素化のドイツとフランスの特許を取得した。ドイツのノルマン(Wilhelm Normann)はこの技術を元に 1902 年(明治 35) 硬化油の製造法の特許をとった。英国のクロスフィールド・サンズ社はこの特許を取得して 1905 年(明治 38)ノルマン法による硬化油の製造に成功し、1911 年(明治 44)にイギリスとドイツで牛脂に替わる石鹼原料として魚油の水素化による硬化油の製造を開始した。1914 年(大 3) 第一次大戦になると欧州ではバターが不足し、油脂の部分水素化によるマーガリンの製造が開始された。

2. 日本における硬化油の製造

2.1 外資系会社の設立

明治時代の後期に日本の魚油は欧州に硬化油の原料として大量に輸出されていた。1908 年(明 41)農商務省工業試験所の辻本満丸は魚油を水素化し硬化油を製造すると

いう論文を発表している。当時、総合商社として発展していた鈴木商店は北海道で集荷した魚油(鰯)を神戸の荻藻島に輸送し、直火の釜で加熱し酸性白土を加え脱色し、臭いとオリを除き精製油として欧州に輸出していた。鈴木商店の金子直人支配人は、欧州では精製魚油は水素を用いて硬化されて石鹼に加工されていることを知り魚油の国内での硬化を企画した。当時、石鹼は日本では輸入牛脂やヤシ油にソーダ灰を生石灰で処理した苛性ソーダ灰を加え、日本釜で鹼化、竹筒で冷却固化して作っていた。独力で開拓した家内工業に近い石鹼工場が多く稼働していた。1911 年(明 44)日本政府は石鹼の国産保護と輸入抑制のため外国石鹼に税率約 50%の税金を課した。日本にグリセリンと石鹼の輸出を行っていた英国のリバー・ブラザース社(現ユニリバー社)は、それを見越して 1910 年(明 43)日本に石鹼とグリセリン、硬化油の製造工場を建設し 1913 年(大 2)尼崎で日本最初の硬化油の製造が開始された。リバー・ブラザース社はその後クロスフィールド・サンズを買収するが、最初の技術はノルマン以外の特許を用いている。工場建設に必要な資材は煉瓦に至るまですべて英国から持ち込まれた。触媒製造に必要な原料も装置もすべて英国から持ち込まれている。この工場は日本及びアジアで最初の硬化油製造工場である。1914 年(大 3)のリバー・ブラザース社の尼崎工場の規模は工員 500 人、硬化油、石鹼、グリセリンを生産し硬化油石鹼 30~50 トンの鹼化窯(5.2 x 5.2 m) 6 個を設置した国内最大の石鹼製造工場であった。当時日本最大の石鹼工場と言われた花王石鹼は工員 177 人、鹼化釜(1.9 x 3.12 m) 4 個でグリ

セリンの精製設備は持っていなかった。原料には日本近海の魚油と廃棄されていた大豆の搾り粕を用い硬化油と石鹼、グリセリンを一貫して製造する新鋭工場であった。製品の大部分は中国に輸出された。リバー社はその後、原料の魚油が横浜魚油や鈴木商店に買い占められ入手し難くなったことや日本の石鹼工業が発展したため 1919 年(大 10)尼崎工場を神戸瓦斯に売却し上海に拠点を移した。リバー・ブラザース社の尼崎工場は、その後、ベルベット石鹼、合同油脂、日本油脂、日油につながる。¹⁾

2.2 国産技術による硬化油の製造

一方、海運業兼営の複合企業であった横浜魚油は 1913 年(大正 4)国産技術による硬化油の製造を開始した。東京深川越中島にあった農商務省工業試験所の辻本満丸と門下生の上野誠一らが数年の苦心の末に開発した技術である。必要な水素は横浜電燈(東京電力の前身)が協力し供給した。上野誠一は 1913 年(大 4) 硬化蛹油から石鹼の試作も行っている。さらに、Ni 触媒が数回繰り返し使用できることや使用後、触媒を硬化油中に長期間放置しても劣化しないことや Ni 触媒の Ni と担体の最適な割合についても研究報告している。東京帝国大学の田中芳雄らは Ni への Cu の添加により低温で還元でき高活性長寿命触媒となることを見つけている。彼らは日本の硬化油工業の基礎を築いた。日本の硬化油製造法の最初の特許はイギリスのクロスフィールド社が 1911 年(明 44)、リバー・ブラザース社の硬化油製造装置の特許は 1914 年(大 3)に認可されている。その後多くの特許が出ているがほとんどが装置と触媒の製造または回収に関する特許である。日本の硬化油製造会社は 1913 年(大 4)の辻本満丸の製法特許によりクロスフィールド社に特許料を支払わずに済んだ。¹⁾

3. 硬化油工業の発展

リバー・ブラザース社が創業を開始した 1912 年(明 45) 総合商社である鈴木商店は東京帝国大学卒業の久保田四郎に研究を命じ兵庫県の脇ノ浜製鋼所内に水電解工場を設置し、20 馬力攪拌機を備えた縦型レーン式 200 斤 (120kg)入りオートクレーブによる硬化装置を完成し 1916 年(大正 5) 5 トン

/日その後、改良を加え 10 トン/3~4 時間の大豆油の硬化プラントを稼働させた。当時の兵庫工場に設置された設備は 1)水電解水素ガス工場 2)硬化油工場(附属・触媒および荷造り工場 3)コークス源、水素ガス工場 4)倉庫 5)魚油精製工場 6)魚油タンク 7)研究所 8)ボイラ 9)事務所であった。その後、魚油だけではなく大豆油の硬化も開始し工場設備は 1,000~1,500 トン/日に増設された。第一次世界大戦でヨーロッパへの輸出が急増し、保土ヶ谷、王子に工場を広げている。鈴木商店製油所はその後スタンダード油脂、合同油脂、第一次日本油脂、日本油脂、現在の日油につながる。

古河合名系のソーダ製造会社である東京電化工業所から発展した旭電化は独自の硬化油製造技術を開発し硬化油製造装置の特許を取得し、1918 年(大 7) 東京の尾久工場内に月産 200 トンの硬化油製造設備完成した。その後、1924 年(大 13)には月産 1,800 トン設備と発展した。花王石鹼は製菓用にヤシ油の硬化の研究を行い 1928 年(昭 3)食用としての硬化油の製造を開始している。1934 年(昭 9)にはライオン石鹼、奥山石鹼工場、長瀬紹介などが自社製品の石鹼製造用の硬化油の製造を始めた。²⁾

4. 特許権事件

当時は、硬化油製造技術は先端技術で外部への漏えいは極秘とされていた。1931 年(昭 6) 旭電化は合同油脂から特許侵害の訴訟が起こされた。合同油脂の訴訟の申請書には 1)ディーケー式水素添加製造装置 2)廃棄触媒 Ni 処理方法 3)高酸化を有する油脂硬化法 4)触媒還元装置 5)触媒用 Ni 還元装置の項目が書かれている。旭電化は、硬化油技術は前身の東京電化工業時代の特許と内外の文献から得たものであると抗告し最終的に和解している。¹⁾

5. 水素化触媒の製造

水素化触媒は、担体の珪藻土を混和した硫酸 Ni に炭酸 Na を加え洗浄乾燥した炭酸 Ni/珪藻土を 300~370°C、水素還元によって製造された。Normann 式と旭電化で開発された連続水素還元装置を示す。(図-1) Normann や Erdmann は軽石を担体とした Ni 固定層触媒も開発したが、原料の精製

や反応器に問題があり、近年まで連続プロセスは工業化されることはなかった。

6. 硬化油の製造装置

粉末触媒を用いた水素循環方法図-2 に示す。円筒容器には約 2/3 の油と触媒が入っている。反応器の側面のコイルで加熱される。

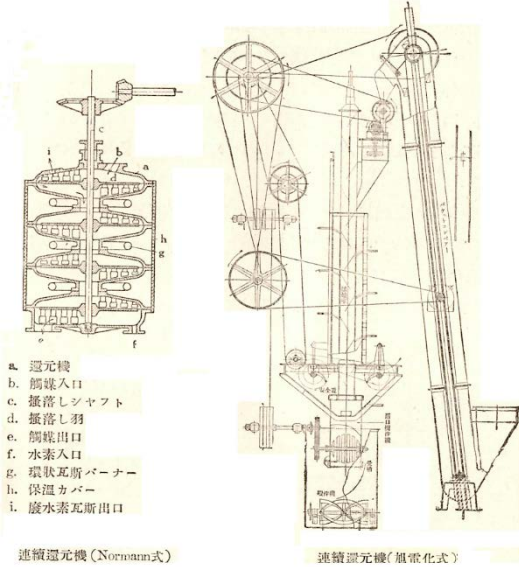


図-1 連続 Ni 還元装置 ③

粉末触媒を用いた水素循環方法図-2 に示す。円筒容器には約 2/3 の油と触媒が入っている。反応器の側面のコイルで加熱されている。水素は下部から気泡上で導入される。

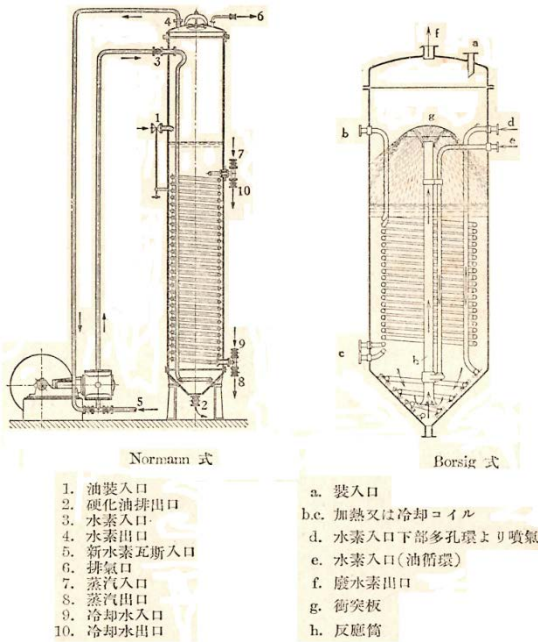


図-2 水素による攪拌反応器 ③

ている。Borsig 式はセンターのチューブから水素によって押し上げられた油は触媒とともに上部の板にぶつかり循環する。触媒含有油は攪拌機により攪拌され油は衝突版に当たって反応器の上部まで油滴となって吹き上げられ水素と反応する。(図-3)

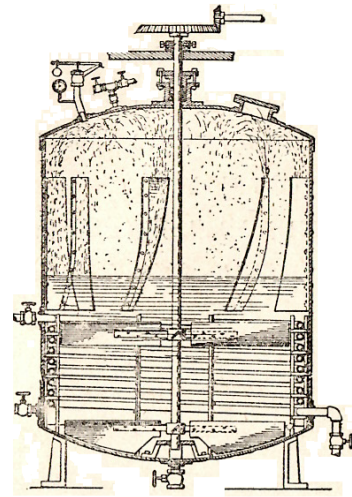


図-3 攪拌式反応器 ③

7. 油脂触媒を取り巻く環境の変化

戦後の高度成長により順調に発展してきた硬化油工業は大規模化することにより水素化触媒は自社製造から触媒メーカーから購入するようになった。さらにハーショウ(現 BASF)などの海外の触媒メーカーも参入してきた。原料の精製技術や反応装置の進歩により Ni 触媒によるスラリー連続プロセスが工業化され、実現されなかった Ni や Pd を用いた固定層プロセスが実用化されるようになった。1990 年代には油脂の水素化工場は東南アジアにシフトし、国内の触媒の需要は減少した。触媒の安定化に用いられる大豆油の食品アレルギー問題も生じ油脂の水素化触媒の製造から撤退する会社も現れた。2000 年に入ると再生可能エネルギー利用が叫ばれヤシ油のメチルエステル化した FAME がディーゼル車に使用され始め、安定性の点でヤシ油の Ni/Al₂O₃ によるヤシ油の水素化分解によるディーゼル油や Ru 錯体を用いたメタセス反応による航空燃料と油脂化学品原料の製造も始まった。硬化油については部分水素化の際、異性化によって生じるトランス体が体内のコレス

テロールを増加させることが問題となりトランス体生成の少ない Pt/ZSM-5 などの触媒の研究も行われている。一方、日本の不二製油は Lipase(酵素触媒)によるトランス異性化により油脂の硬化技術を開発し工業化している。

おわりに

硬化油に始まった水素化はトランス体の生成が抑制されない限り完全水素化を除いて食品用からは消滅し、酵素触媒に替わる可能性が出てきている。油脂触媒が開発されてから約 120 年が経ち、戦後 67 年が過ぎようとしている。

年	出来事
1901(明 34)	サンドラン水素添加, フランス特許
1902(明 35)	ノルマン硬化法, ドイツ特許
1906(明 39)	イギリス, ノルマン硬化法工業化
1913(大 2)	アメリカ硬化油製造開始 リバー社尼崎硬化油製造開始
1914(大 3)	横浜魚油硬化油製造開始
1915(大 4)	鈴木商店硬化油製造開始
1919(大 8)	旭電化, 硬化油製造
1922(大 11)	大阪水素, 硬化油製造
1933(昭 8)	ライオン油脂硬化油製造

文献

- 1) 油脂工業史, 日本油脂工業会, 1968 年
- 2) 日本マーガリン工業史, 全国マーガリン協会, 1976 年
- 3) 熊谷直記, 硬化油, 触媒化学, 尚賢堂, 1939 年(昭 14)