

オレオケミカル製品製造のための水素利用

三村 拓

花王株式会社

640-8580 和歌山市湊1334

Hydrogen utilization for oleochemical products

Taku MIMURA

Kao corporation

1334, Minato, Wakayama 640-8580

From processed fats and oils to various detergents which are essential to our daily life, hydrogen is widely utilized to produce oleochemical products. A typical example of hydrogenation in the oleochemical industries is the hardening of animal fats or vegetable oils. They are hydrogenated for improvement of their quality including oxidation stability and control of the melting point. On the other hand, a large amount of hydrogen is consumed for fatty alcohol production. Here high pressure condition of more than 20MPa is used. The manufacturing process has been advanced with the technology to handle safely high pressure hydrogenation and development of hydrogenation catalyst with high performance. This report introduces a summary of hydrogen utilization in the oleochemical industries.

Key words: hydrogen, oleochemical, hardening, fats and oils, fatty alcohol, hydrogenation catalyst

1. 緒 言

油脂と我々の生活との深い関わりについて今更述べるまでもないが、油脂を食品として利用するだけでなく、化学反応で処理して利用するという知恵を人類は古くから身につけていた。古代ローマ時代には、灰と油から得られる石鹼を既に利用していたという。一方で、植物油脂は代表的な再生可能資源であり、炭酸ガス排出においてカーボンニュートラルな素材である。持続可能社会への移行が求められる中、化学品原料としての植物油脂の重要性は一段と増している。

油脂すなわちトリグリセリドは、官能基としてエステル基を持つこと、また、アルキル鎖の中に二重結合を有することから、油脂を化学変換する際には、水素を利用した還元反応が非常に重要な役割をなす。石油由来の炭化水素類を有用化学品に変換する

際に酸化反応が多用されるのとは対照的である。図1に水素化反応が利用されている代表的な油脂誘導体製品への流れと、それら製品のおおまかな用途を示した。図からわかるように、油脂類の水素化反応の代表例は、(1)油脂または脂肪酸の水素化（硬化）と(2)油脂から誘導されるエステルのアルコールへの水素化（水添）、(3)脂肪酸アミドから誘導されるニトリルの水素化による一級アミン製造、である。本稿では、(1)油脂や脂肪酸の硬化と(2)アルコールへの水添について、その製造技術の概要を紹介する。

2. 油脂の水素添加

マーガリンやショートニングに代表される油脂食品には、動植物油を水素化（以降、硬化と記載）した加工油脂が使用されている。硬化油脂の国内生産量は、2007年でおおよそ17万tonであり[1]、様々な種

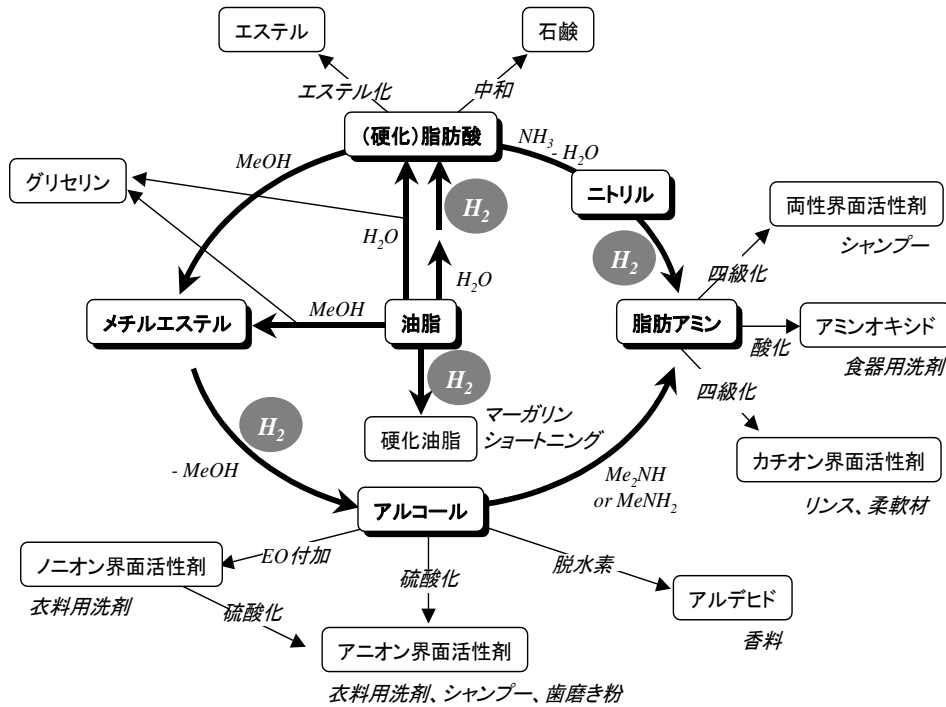


図1 水素化反応を利用した油脂誘導体製品とその用途

表1 代表的な植物油のアルキル組成

炭素数 (二重結合数)	8 (0)	10 (0)	12 (0)	14 (0)	16 (0)	18 (0)	18 (1)	18 (2)	18 (3)	20 (1)	22 (1)
パーム油 [2]					44	4	39	11			
大豆油 [3]					11	4	23	53	8		
ナタネ油 [3]					3	1	24	15	7	12	35
パーム核油 [2]	3	4	45	18	9	2	16	2			
ヤシ油 [2]	8	7	48	18	9	2	7	2			

類の動植物油がその原料として利用されている。代表的な植物油とそのアルキル組成を表1に示した。魚油中にはドコサヘキサエン酸 (DHA) などの多価不飽和脂肪酸が含まれるが、それ以外の動植物油に含まれる主たる不飽和酸は、オレイン酸 (二重結合が一つ) とリノール酸 (二重結合が二つ)、リノレン酸 (二重結合が三つ) である。硬化反応の大きな目的は、これら不飽和酸の中でリノール酸とリノレン酸量を低減することにある。リノール酸やリノレン酸などの多価不飽和酸は、酸価劣化を受けやすく、油脂の色相やニオイといった品質の保存安定性が劣るためである。また、リノール酸やリノレン酸を水素添加で減らすことによって、凝固点の高い油脂に変えることができる。硬化反応はその名の通り、油の融点を上げ、固い油を作る反応である。口どけや潤滑性など、目的に応じて硬化の程度が調整され

る。その程度により、半硬化 (軽水添) 反応と、完硬 (極度硬化) 反応に分けて呼ばれる。完硬反応では、リノレン酸やリノール酸だけでなく、オレイン酸の二重結合もすべて水素化される。

油脂中の二重結合の量は、ヨウ素価 (Iodine Value ; IV) で表現される。ヨウ素価は油脂 100 g をヨウ素添加反応するのに必要なヨウ素量である。例えば、オレイン酸のみから構成される油脂 (トリオレイン) のヨウ素価は 85 g-I₂/100 g となる。実際の植物油脂では、ナタネ油が約 115 g-I₂/100 g、大豆油が約 120 g-I₂/100 g である。完硬反応では、このヨウ素価をほぼ 0 にまで低減させるのに対し、半硬反応では、反応条件を調整することによって、40~80 程度のヨウ素価で止める。

硬化反応は、Ni や Pd、Pt などの金属触媒により進行させることができるが、工業的には主に Ni 触媒が使用されている [4-6]。市販されている Ni 触媒は、Ni 粒子の微粒化 (高表面積化) と濾過性改善を目的に、珪藻土などのシリカ上に担持されたものである。また、ハンドリング性を高めるため、水素気流中で還元した後、硬化油に浸漬し、フレーク状あるいはパステル状に加工されている。

硬化反応は、このような触媒を原料油脂に対して 0.01~1 % 使用し、水素ガスを吹き込みながら反応

させる。水素圧力は0.1~1MPa程度、反応温度は140~230℃程度である。この反応は、およそ105 J/molの発熱反応である[7]。そのため、特に半硬反応を行う場合、反応熱のコントロールと反応終点の見極めに注意する必要がある。

利用される水素ガスは、隣接する水素製造所から供給を受ける場合の他、使用量が比較的小規模であることから、天然ガスやメタノールの水蒸気改質反応などのオンサイト型製造と供給や、ボンベなどの圧力容器からの供給が可能である。反応圧力が低いことが、利用できる水素ソースの幅をひろげられる一因となっている。国内の油脂の硬化に利用される水素量自体は年数百万Nm³と多くはない。しかし、硬化によって製造される加工油脂と我々日常生活との関わりを考えると、その反応の重要度は高いといえよう。

3. 脂肪酸の硬化

脂肪酸は、石鹼原料の他、エステルやアミド、アミン、アルコールなど、化学品の中間原料として古くから利用されてきた。脂肪酸についても、油脂の硬化で述べたような、様々な油脂類が原料となっている。

脂肪酸は原料油脂を高温高压条件下、加水分解することによって製造される。その際副生するグリセリンもまた、重要な化学製品となる。脂肪酸の製造においては、連続式の向流加水分解法が最も完成された方法となっている。このプロセスでは、5~6 MPaの高压条件下、250~260℃、2~3時間の滞留時間で、98%以上の高い分解率で脂肪酸を製造することが可能である。

従来は、欧米や日本が生産の中心であった。しかし近年、パーム油の主要生産地である東南アジア各国のプランテーション系メーカーが、エンジニアリング会社によって確立された製造技術を導入し、搾油から脂肪酸製造までの一貫した大規模生産を行うようになってきている。

加水分解により製造された脂肪酸に対して、融点などの物性や色調、ニオイ、耐熱性の改善を目的に、炭素鎖中の二重結合の水素化反応（硬化反応）が実施される。油脂の硬化反応と同様に、水素添加量を

調節することにより、融凝固点の調整が可能である。水素添加量により、脂肪酸においても半硬（軽水添）反応と完硬反応に分類される。2007年の日本における硬化脂肪酸の生産量は88千トンとなっている[7]。

硬化反応の触媒として利用される主金属も油脂の場合と同様、Ni系や、Pd、Ptなどの貴金属が利用できるが、ここでも一般的にはNi系触媒が利用されている。市販されている触媒も油脂の硬化反応向けと類似のものであるが、油脂向けの触媒と比較して、耐酸性を高める（脂肪酸への溶出を抑制する）工夫がなされている。

反応条件は、油脂の硬化反応より高压の条件が必要である（1~3 MPa）。反応温度は150~250℃程度である。原料中の被毒物質（アミノ酸、レシチンなどのリン、硫黄化合物）の存在量や、目的とする水素添加量によって、温度、圧力、触媒使用量が適宜設定される。

4. 高級アルコールの製造 [9]

高級アルコールは、通常炭素数8から22の一級アルコールを指し、直鎖飽和系の1級アルコールの場合、炭素数12以上は常温（20℃）で固体である。高級アルコールは、油脂を出発原料とする天然系アルコールと、石油や石炭などを出発原料とする合成系アルコールに分類される。再生可能資源の利用指向の高まりもあり、天然系アルコールの生産量は増加傾向にある。2007年末の世界主要メーカーの生産能力は約年150万トンであり、2000年からの7年間で4割程度増加した。油脂原料からアルコール1分子を製造するのに水素2分子が必要である（実際の反応では一部の脂肪酸に含まれる二重結合を水素化するため、それ以上の水素が必要）。天然アルコールの製造に使用されている水素は、年約3億Nm³と見積もることができる。

高級アルコールの主な用途は、硫酸化物やエトキシシレートなどの界面活性剤である。アルコールのアルキル需要は、それら活性剤としての洗浄性能に優れる炭素数12と14が中心となる。一方で、植物油脂はそれぞれ固有のアルキル分布を持っている。12、14アルキル成分を含有し、工業的に利用可能な油脂はヤシ油とパーム核油に限られる。そのため、近年

の天然系アルコール製造プラントの新設はそれら天然油脂の原産地である東南アジアに集中している。

油脂アルコールは、油脂（トリグリセリド）が持つエステル基を還元することで製造される。古くは金属ナトリウムを利用した還元法が利用されていた。しかし、1931年にH. AdkinsらによりCu-Cr固体触媒が発見され[10]、続いてCu-Cr触媒を利用した高圧水素による接触還元法が工業化されて以降、この接触還元法が主流となっている（以降、水添と記載）。

天然油脂を出発してアルコールに至るルートは大きく三つに分けることができる（図2）。この中で工業化されているのは、メチルエステルまたは脂肪酸を経由する二つのルートである。油脂を直接水添してアルコールを製造する技術については、特許での報告がなされているものの[11]、現在のところ工業化には至っていない。副産物として重要なグリセリンが得られてこないことや反応が遅いことが主たる理由に挙げられる。

メチルエステルを経由するルートでは、油脂を直接メタノールでエステル交換するか、一度脂肪酸に加水分解した後、メタノールでエステル化する方法が取られている。脂肪酸への加水分解を経由する方法では、プロセスが煩雑になるが、脂肪酸の段階で需要の高いC12,14留分のみを取り出し、アルコールに変換できるメリットもある。メチルエステルの水添においては、1分子のメチルエステルから、1分子のアルコールと1分子のメタノールが生成する。メタノールは回収され、メチルエステルの製造に再利用される。

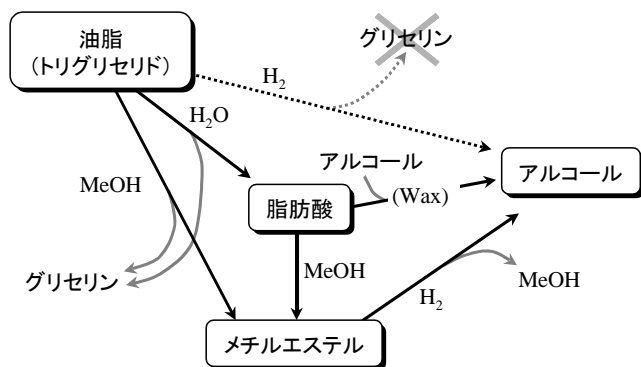
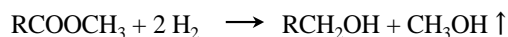
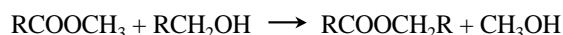


図2 天然油脂からアルコールを製造するルート

メチルエステルの水添 (式1)



エステル交換によるWax化 (式2)



WAXxの水添 (式3)

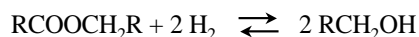


図3 メチルエステルからアルコールへの水添反応

脂肪酸を原料に水添する方法においても、脂肪酸を直接水添するのではなく、生成物であるアルコールとプロセス内で一度エステル化させ（このエステルをWAXと呼ぶ）、得られたWAXのエステル基を還元している。触媒成分が脂肪酸へ溶解することを防止する必要があるためである。一度生成したアルコールを再使用する必要があるものの、メタノールの取り扱いが不要となるメリットがある。この方法では、1分子のWAXから2分子のアルコールが生成する。

これらいずれのルートでも、高圧、具体的には20～30 MPaの水素圧力にて、反応が行われている。高圧の水素が利用される理由は、反応速度と反応平衡が有利であることにある。一般の高圧水添法において、反応系は、高圧の水素ガス（気相）と原料エステル及び生成アルコール（液相）、そして、触媒（固相）の三つの相から構成されている。気相中の水素ガスは液を介して固体触媒表面で解離、活性化され、エステルの還元で使用されると考えられる。液中への溶存水素濃度を高めて、反応速度を速くする目的で、高圧条件が採用されている。一方、反応平衡については、メチルエステルの水添を例に、図3で説明することができる。式1及び式2については、生成するメタノールがガス相へ除去され反応平衡を考慮する必要はほとんどない。これに対して、式3の平衡がアルコール生成量に影響する。式3からわかるように、水素圧を高くすることで、目的生成物であるアルコール濃度を高めることができる。

これに対し、比較的低い圧力でのアルコール製造方法が、Davy Process Technology (DPT) 社によって開発され、実用化がなされている。4 MPa程度の圧力下、メチルエステルを還元するプロセスである[12-13]。このプロセスにおいては原料であるメチルエステルを水素とともにガスとして供給してい

る。大過剰のガスを循環させることによって、原料と生成物を液化させることなく反応させることが特徴となっている。但し、平衡上の制約は避けられないため（図3の式1が寄与）、生成物中に残存するエステルを回収し、再利用する工夫がなされている。

ここでプロセスフローについて説明する。

従来は、粉末固体触媒を使用した懸濁床方式が主流であったが、現在は固定床方式でのプロセスに置き換わってきている。

懸濁床プロセスの概要を図4（左）に示す。触媒は予め原料メチルエステルとスラリー化され、反応塔に供給される。水素は別の供給口から反応塔に供給される。反応塔内での混合状態が均一になるよう、水素ガスの気泡化技術や、反応塔の形状、内部構造に工夫がなされている。反応後のガスとスラリーは気液分離器に入り、水素および反応で生成したメタノールガスと、スラリーに分離される。スラリーはろ過され、粗製アルコールと使用済み触媒に分離される。水素ガスとメタノールは分離された後、それぞれ再使用される。使用済み触媒もまたその一部が回収され、再使用される。

近年新たに稼動している主要プラントの還元プロセスは全て固定床技術が採用されている（図4右）。この背景として、DPT社やLurgi社といったエンジニアリングメーカーが固定床プラントを実用化したことが挙げられる。花王においても、独自に開発

した触媒とプロセスを使用し、1994年より固定床アルコール製造プラントの商業運転を行っている。

固定床プロセスでは高濃度触媒反応により、反応温度をおよそ50℃下げることが可能である（懸濁床での反応温度は250～300℃、固定床では200～250℃）。低温化は、副反応を抑制するだけでなく、アルコールとWAXの平衡がアルコール生成側に有利となり、アルコール収率が高くなるメリットがある。しかし一方で、触媒の寿命がアルコール製造コストに大きく影響することから、原料中の触媒被毒成分や、反応塔の閉塞の原因となる固形物などを十分除去するための精製工程が必要となる。懸濁床プロセスでは触媒を常に更新しながら反応できるため、精製度の低い原料油脂やメチルエステルが使用されることが多い。

以上、飽和系高級アルコールの製造技術について述べてきた。これら飽和系高級アルコールの製造技術に使用されている触媒はいずれもCu系触媒に限られる。主金属となるCuは、還元と比較的高い温度（約200℃以上）が必要となる半面、エステル基の還元非常に高い選択性を示すことが最大の理由である。

これらCu系触媒を使用した高压水添反応では、エステル基と同時にアルキル基に存在する二重結合（オレイン酸やリノール酸由来）をも同時に水素化する。そのため得られてくるアルコールはすべて飽

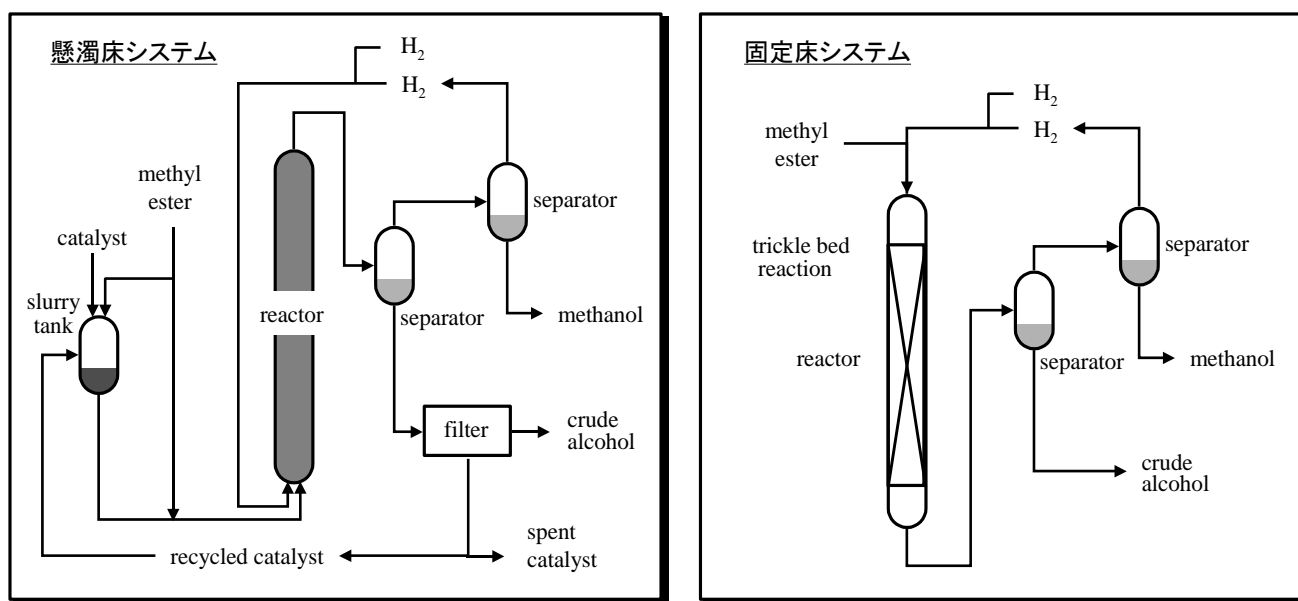
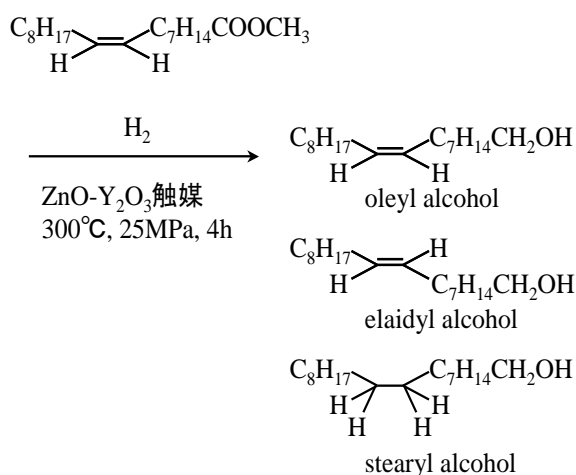


図4 アルコール製造プロセス

和系アルコールとなる。これに対し、二重結合を残したまま、エステル基のみを還元する技術も実用化されている。すなわち、オレイルアルコールに代表される不飽和アルコールの製造である。このエステル基の選択水添には、ZnO-Cr₂O₃やZnO-Fe₂O₃-ZrO₂、ZnO-Y₂O₃などの酸化物触媒が利用される(図5)。反応条件は、Cu系触媒を使用した飽和アルコール製造技術よりさらに厳しく、270~320℃、20~30MPaといった条件が必要となる。



反応率	98%
oleyl alcohol選択率	96%

図5 オレイルアルコールの製造 [14]

5. 最後に

オレオケミカルの歴史を振り返ってみると、水素化反応の技術とともにオレオケミカルの技術が進化してきたといっても過言ではない。持続的社會への転換が求められる中、オレオケミカルの重要性はますます増していくであろう。一方で、オレオケミカルにおいて使用されてきた水素に目を向けると、その製造には化石燃料が利用されている。食用資源と化学資源の争奪が議論される中(現在は燃料への変換が議論の中心ではあるが)、水素までも食用油脂から製造することの是非は問われるであろう。しかし、非食用資源も含めた再生可能資源によるオレオケミカルの完結は、真の持続的社會を目指す上で、今後も必要な取り組みであり続けると考える。

参考文献

1. 油脂 **61**, 126(2008)
2. Y.H.Hui ed., Bao:ieu7s Industrial Oil & Fat Products, 6th Ed., vol. 1, John Wiley & Sons. Inc., New York, **221**(2005)
3. Y.H.Hui ed., Bao:ieu7s Industrial Oil & Fat Products, 6th Ed., vol. 1, John Wiley & Sons. Inc., New York, **163**(2005)
4. 特開2006-320275
5. 特開平7-316585
6. 特開平7-118688
7. C. F. Homboc, J. Am. O. Chem. Soc., **71**, 532(1938)
8. 油脂, **61**, 131(2008)
9. 三村拓, 触媒, **48**(7), 532-537(2006)
10. H. Adkins et al., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1095(1931)
11. 特許2597590 (1997)
12. 特許2781272 (1998)
13. 特公平4-57655
14. 特許2851830 (1998)