

発明・発見物語（１）美しい結晶

関東支部 藤田 稔

１．研究の目的

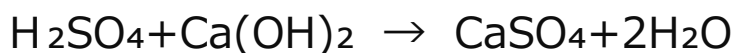
1960 年代、大型船舶の推進力として、従来の蒸気タービンから、熱効率のはるかに高いディーゼルエンジンに置き換わりはじめた。

さらに経済性を向上させるために、燃料として安価な C 重油が使われはじめたが、硫黄分が多いため、燃焼によって生成する硫酸が、シリンダライナやピストンを腐食摩耗する事態が発生した。これを防止するために、新規な高塩基性船用シリンダ油の開発を行なった。

２．研究の方法

２．１ 無機化合物の研究

水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の塩基価は、1514 mg KOH/g である。ゆえにこれを 2 重量%添加すれば、塩基価が約 30 mg KOH/g の潤滑油になる。硫酸とは次のように中和反応を行う。



しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は比重が大きいために、すぐ沈殿して製品にならなかった。このほか、塩基価の大きい炭酸カルシウムや酢酸カルシウムについても、油中への分散、乳化などを含めて検討したが、製品とすることはできなかった。

2. 2 有機化合物の研究

当時、米国において E 社が塩基価 30 mg KOH/g の潤滑油商品をはじめて世に出した。塩基価の非常に大きい油溶性有機化合物の合成に成功したわけである。これは潤滑油添加剤の歴史に残る画期的な発見と言えよう。

私は夜も眠らずに研究し、遂にオリジナルな分離分析法を開発して、添加剤を分離し、その正体を明らかにすることができた。

米国の高塩基性船用シリンダ油を、熱分解を避けるため分子蒸留（超高真空下における蒸留）を行った。留分は基油であり、物性を測定するとナフテン系油であることが判明した。残渣油は添加剤濃縮物である。私は富士シリシア化学(株)製シリカゲル No.923（細孔直径 22 Å、表面積 800 m²/g）による液体クロマトグラフィーを行って、石油エーテル溶出第 1 カットを捕集し、さらに数回、この第 1 カットのクロマト精製を行うことにより、添加剤そのものの美しい結晶が得られた。私はこの新しい発見に狂喜した。

この美しい結晶の塩基価は、300 mg KOH/g である。即ち、米国の E 社は、ナフテン系基油に、この高塩基性有機化合物を 10 重量%添加して製品としていることがわかった。

他の添加剤は含まれていない。この高塩基性有機化合物は CaCO₃を含有する Ca-スルホネートであることがわかった。

さらに液体クロマトグラフィーの応用研究を行った。高塩基性船用シリンダ油そのものを上述の富士シリシア化学（株）製シリカゲル No.923 で液体クロマ

トグラフィーを行うと、石油エーテル溶出第 1 カット濃縮されて溶出され、石油エーテルを蒸発除去すると添加剤の美しい結晶が得られ、化学構造を決定することは前述したが、次に高塩基性船用シリンダ油を富士シリシア化学（株）製シリカゲル No.62（細孔直径 160 Å、表面積 300 m²/g）による液体クロマトグラフィーを行って、石油エーテルおよびベンゼン溶剤で十分に溶出操作を行うと、塩基価ゼロの基油のみが分離される。この基油の量を定量し、また一般性状測定、n-d-M 環分析、クロマトグラフィー分析を行うことによって、基油の特性（ナフテン系、パラフィン系、芳香族系）や精製度を把握することができた。この場合、高塩基性添加剤は化学吸着されて、石油エーテル、ベンゼンでは溶出されないことがわかった。このように、シリカゲルの細孔直径の大きさによる吸着挙動の相異に着目し、添加剤の分離に応用し、成功したわけである。

3. 研究の成果

- （1）米国 E 社の高塩基性船用シリンダ油の分析方法として、分子蒸留法、シリカゲル液体クロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル法、元素分析を新規に開発して、基油の性状、添加剤の化学構造を明らかにした。
- （2）上記船用シリンダ油の基油は粘度指数 50 のナフテン系基油を用いていることが判明した。
- （3）高塩基性添加剤は CaCO₃を含有する過塩基性 Ca-スルホネートであることが判明した。原添加剤のアルカリ価は 300 mg KOH/g であり、

これを 10 重量%添加してアルカリ価 30 mg KOH/g の製品にしていることがわかった。

(4) ナフテン基油とパラフィン基油をパネル・コーキング・テストにかけると高温燃焼後の C (カーボン) は明らかにナフテン基油の方が柔らかい。シリンダライナを傷つけない。米国の製品はそれを意図してはいたのではないと思われる。

(5) 以上の結果を踏まえて試作品をつくり、品川研究所でエンジンテストを行うと優れた成績が得られた。さらに実船テストを行うと従来の無添加油に比し、シリンダライナの摩耗量が、1/5～1/10 に減少することが明らかになった。

4. 商品化と販売

私が石井直治郎研究所長と若菜章課長に今迄行った研究成果のすべてを報告すると、石井所長と若菜課長は、「藤田君、こんなに短期間によくこれ程までに成果が上がったものだ。有難う。お礼を言うよ。商品のネーミング、製造、販売については、早速本社と連携して進めるからまかせてほしい」と、おっしゃった。

その結果、商品名はスーパーマリン A (アルカリ価 30 mg KOH/g、重油の硫黄分 3 重量%以下用) およびスーパーマリン B (アルカリ価 60 mg KOH/g、重油の硫黄分 3 重量%以上用) としまった。

基油については国産原油を処理している平沢製油の潤滑油がナフテン系なので、斉藤課長、谷川係長にまかせることになった。添加剤については国内添加剤会社をくわしく調査した結果、見つかったので問題はなかった。

販売については神戸商船大を卒業して入社した山本主任が本社販売部にいたので、彼をリーダーとして全国的販売を開始した。

スーパーマリンは他社に先がけて昭和石油が一番早く商品化し、性能も良いので大変な売れ行きを示し、会社に多大な利益をもたらした。 （完）

（参考）

（１）過塩基性 Ca-スルホネートはまず石油留分と硫酸を反応させて石油スルホン酸をつくる。次にこれと CaO を反応させるのであるが、この時 CO₂ガスを吹きこむ。アルカリ価の高い CaCO₃が生成し、これにスルホン酸が吸着して油溶性となる。最近ではアルカリ価 400 mg KOH/g の添加剤も販売されている。

（２）最近、高アルカリ価 Ca-スルホネートをゲル化して Ca-グリースが作られている。品質も良く、安価なので良く売れている。

石油分析化学研究所 研究所長

工学博士（大阪大学）技術士（化学）

藤 田 稔

2026 年 10 月 15 日