決定力を持っていることの知見は、これらの解決への一つの糸口になるものと考える。

終わりに本稿の発表を許可された日本油脂株式会社阿部社長に謝意を表します。昭和 34 年 4 月、日化第 12 年会で発表。

(昭和 34 年 11 月 11 日受理)

文 献

- 1) 高橋, 西川, 本誌, **6**, 148 (1957)
- 2) A.W. Ralston, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 97-101 (1942); **68**, 2400-4 (1946)

トール油の利用に関する研究 (第 5 報)

トール油のメチルエステル化

中 里 敏*

Studies on the Utilization of Tall Oil. V.

Methyl-Esterification of Tall Oil

Satoshi NAKASATO

Abstract

It was studied that the mixed methyl ester of tall oil is prepared on the similar composition as the original crude tall oil which is the mixture of fatty acids and rosin acids, and the acid value of produced ester is lowered as possible. The author discussed the conditions of following various esterification processes, that is, the oil and methanol mixture are heated with or without catalysts in an autoclave, and the soap of the oil is reacted with methyl iodide or dimethyl sulfate. It was found that ZnCl_2 , MgO and active clay are effective as catalyst on the autoclave process, and it is required that the oil and methanol are heated at 300°C under 100 kg/cm^2 pressure in an autoclave without catalyst. When partial methyl esters, which only fatty acids are esterified but rosin acids are unesterified by ordinary esterification, are neutralized by KOH and dissolved in methanol, then they are heated with methyl iodide of three times of theoretical amount, or they are agitated with a mol of dimethyl sulfate at room temperature, the required methyl esters are produced.

1. 緒 言

トール油の酸性成分は脂肪酸と樹脂酸の混合物であり、脂肪酸はメチルアルコールなどの低級アルコールと常法により容易にエステル化される。しかし樹脂酸はエステル化されない。これを利用して、古くから脂肪酸と樹脂酸の分離法が行なわれている¹⁾。

樹脂酸のエステル化は、多価アルコールのように沸点の高いアルコールによる場合は、 300°C 付近の高温で可能であるが、低級アルコールによるエステル化は困難である。樹脂酸のアルキルエステルの製法については、ハロゲン化アルキル²⁾、ジメチル硫酸³⁾による方法、オートクレーブ中でアルコールと加熱する方法⁴⁾、シアゾメタンによる方法⁵⁾、触媒を加え、アルコールとオートクレーブ中で加熱する方法^{6), 9), 10)}、などの特許あるいは研

究がみられる。また商品には Harcules Powder Co. のロジンメチルエステル Abalyn があり、塗料、合成樹脂、接着剤などに相溶性のある原料として利用されている。

本報では、脂肪酸、樹脂酸の混合物である粗トール油からできるだけ低酸価の混合メチルエステルを得る方法を、オートクレーブ法、ヨウ化メチル法、ジメチル硫酸法につき検討し、その反応条件、生成物の性状を調べた。

2. 実 験

1. 試 料

粗トール油：スキミングを硫酸で分解したままの状態にて日本パルプ工業株式会社より寄贈されたものである。この 500 g を石油エーテル 1 l に溶解し、ケイソウ土 30 g を加えて減圧ろ過し、ろ液を 10% 食塩水で酸性がなくなるまで洗浄、脱水後、石油エーテルを完全に留去して粗トール油とした。

粗トール油の性状は酸価 132.9, ケン化価 155.2, 組成は不ケン化物 15.6%, 樹脂酸 36.4%, 脂肪酸 48.0%

* 工業技術院東京工業試験所第5部(東京都渋谷区本町1丁目)
Government Chemical Industrial Research Institute,
Tokyo

であった。分析法は前報⁹⁾と同じである。

トル油部分的メチルエステル：粗トル油 500 g に純メタノール 500 g と濃硫酸 25 g を加え、還流冷却器を付け、湯浴上で 1 hr 加熱した後、メタノールの大部分を留去し、水 1 l とともに分液漏斗に移し、エーテル 500 cc で抽出、エーテル溶液は 10% 食塩水で中性になるまで洗浄、脱水、エーテルを留去して、脂肪酸メチルエステルと樹脂酸の混合物である酸価 70.5 のトル油部分的メチルエステルを得た。

2. オートクレープ法

最初に常圧で行なう普通のエステル化を比較のため行なった。前記部分的メチルエステルの製法と同様に、粗トル油に同量のメタノールと 5% の濃硫酸を加えて湯浴上で加熱、0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 hr 後にそれぞれ試料をとり、蒸留水で希釈、エーテル抽出、洗浄、乾燥、エーテルを留去して酸価を測定した。

オートクレープを用いる方法では、硫酸は加えずに粗トル油と同量のメタノールとともに、第 4 報⁷⁾に用いたと同様のオートクレープ中に仕込み、すみやかに所定の温度にし、その温度でかきまぜながら 1 hr 反応させた後すみやかに室温まで冷却し、試料をとり、オートクレープは再びシールして加熱を行なう。したがって反応時間は連続でなく、所定温度で加熱した通算の時間になる。採取した試料は前同様に処理して酸価を測定した。

またオートクレープを使用するエステル化の触媒としてはホウ酸⁸⁾、酸化マグネシウム、塩化亜鉛、酢酸カルシウム⁹⁾、樹脂酸カルシウムおよびリチウム¹⁰⁾ が特許に示されている。本報ではホウ酸、ホウ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、塩化亜鉛、活性白土、活性アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウムを用いた。活性白土は水沢化学株式会社 NS、活性アルミナは Merck クロマト用、そのほかは試薬 1 級である。粗トル油に同量のメタノールを加え、触媒とともにオートクレープに仕込み、250°C で 1 hr 反応させた。反応物はホウ酸ナトリウム、酸化マグネシウム、活性アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウムを用いた場合は希塩酸を加えて加熱して、生成したセッケンを分解した後、そのほかの場合はそのまま前同様に処理して酸価を測定した。

3. ヨウ化メチル法

ヨウ化メチルは、メチルアルコールに赤リンとヨウ素を加えて常法¹²⁾により合成した。

ヨウ化メチルによるエステル化の方法は、一般に行なわれている炭酸カリウムの存在下で、試料とヨウ化メチルをアセトン溶液として煮沸する方法に従って、試料を 10 倍量のアセトンに溶解して、試料の遊離酸をメチル化するに必要な計算量のヨウ化メチルと中和当量の炭酸ナトリウムを加えて湯浴上で煮沸した。生成物には多量の水と希塩酸を加え、エーテル抽出、前同様に処理して酸

価を測定したが、トル油の場合この方法ではエステル化はそれほど進まなかった。

つぎにメタノールを溶剤として行った。すなわち試料に中和当量の 1/2 N メタノールカリ液を加えて十分かきまぜてトル油セッケンのメタノール溶液とし、これに所定量のヨウ化メチルを加え、還流冷却下湯浴上でかすかに沸騰する程度に加熱し、所定の時間ごとに反応物の一部をとり、これに水と塩酸を加え、エーテルで前記のように処理して酸価を測定した。

4. ジメチル硫酸法

ジメチル硫酸はアルキル化、エステル化にしばしば利用されるが、毒性に注意する必要がある。

ジメチル硫酸は市販品をそのまま使用した。

反応としてはトル油部分的メチルエステル試料に 1% 水酸化ナトリウム水溶液を中和当量または過剰に加え、十分かきまぜてセッケン水溶液とし、これに試料の遊離酸 1 mol に対し 1 mol、またはいくぶん過剰のジメチル硫酸を加え、室温 (12~17°C) で、電磁かきまぜ器で所要時間かきまぜたのち、水浴上で 30 min 加熱した。ジメチル硫酸は 2 箇のメチル基を有するが、微温または低温では 1 箇のメチル基しか反応しない。最初は均一なセッケン溶液であるが、反応後は油と水の 2 層に分離する。これを分液漏斗に移し、エーテルで前記のように処理して酸価を測定した。

メタノールを溶剤とする場合は、試料に所定量のジメチル硫酸を加えてから、1/2 N メタノールカリ液を所定量添加し、所定時間室温で電磁かきまぜ器でかきまぜたのち、メタノールを減圧下で加熱して除き、水とともに分液漏斗に移し、前同様にエーテル処理して酸価を測定した。

加熱して反応させるときは還流冷却下、湯浴上で反応させ、生成物の処理は前同様にいった。

5. 各方法による生成エステルの比較

粗トル油、トル油部分的メチルエステル、ヨウ化メチル法メチルエステル、およびジメチル硫酸法メチルエステルについて、酸価、ケン化価、アセチル価、遊離樹脂酸 (ASTM 法) を測定し、さらに第 2 報⁹⁾と同様な方法で、各試料からそれぞれ酸性部を分離し、その紫外線吸収スペクトルをエタノール溶液で測定、比較した。

3. 結果および考察

1. オートクレープ法

各反応温度における酸価の変化を図-1 に示した。

63°C は硫酸を触媒とし、還流冷却器をつけてメタノールの沸点で行なったものであり、200, 250 および 300°C は触媒なしで、オートクレープ中で行なったものである。反応時間は 63°C では連続であるが、他は加熱した通算反応時間である。なお各温度においてオートクレープの

図-1

ゲージ圧は、だいたい 200°C で 20 kg/cm², 250°C で 50 kg/cm², 300°C で 100 kg/cm² であった。

63°C では 30 min で脂肪酸のみエステル化され、その後は時間を長くしてもエステル化はほとんど進まない。無触媒で 200°C の場合は硫酸触媒で 63°C の場合に比して最初はエステル化はなはだ劣り、その後も反応は遅く、2~6 hr では同程度にしかエステル化されないが、このことは硫酸触媒の影響と思われる。触媒なしでメタノールと粗トール油から酸価 10 以下のメチルエステルを得るには、300°C, 100 kg/cm² で 5 hr の加熱が必要である。しかしこの場合は生成エステルの粘度も高く高温による副反応の起こることも考えられる。

触媒の検討

各種の触媒を用いて前記の条件でエステル化した場合の生成物の酸価を表-1 に示した。

触 媒	添加量 (%)	酸価
な し		66.0
ホウ酸	5.0	65.5
ホウ酸ナトリウム	2.5	57.4
酸化マグネシウム	2.5	47.3
塩化亜鉛	5.0	35.2
活性白土	5.0	52.9
活性アルミナ	5.0	60.0
炭酸カルシウム	2.5	62.8
炭酸ナトリウム	2.5	60.6

塩基性触媒の量を 2.5% としたのは生成するセッケンの影響を考慮したためである。触媒能のすぐれたものから順に記すと塩化亜鉛、酸化マグネシウム、活性白土、ホウ酸ナトリウム、炭酸カルシウム、ホウ酸となり、1hr で ZnCl₂ 使用の場合は、無触媒 300°C のときより反応は進む。

2. ヨウ化メチル法

粗トール油を 1/2N-メタノールカリ液で完全に中和しヨウ化メチルを計算量、その 2 倍、および 3 倍量用いた

図-2

図-3

場合の反応時間と酸価の関係を図-2 に示した。理論量のヨウ化メチルを用いた場合は 3 hr 反応させても脂肪酸の全部をエステル化することはできなかった。

部分的メチルエステルを試料として 1/2N-メタノールカリ液で遊離酸を完全に中和し、これにエステルにするに必要なヨウ化メチルを計算量、その 2 倍および 3 倍量用いた場合の反応時間と酸価の関係を図-3 に示した。

計算量では 6 hr 反応させても酸価は 20 までしか下がらなかった。2 倍、3 倍とヨウ化メチル量の多いほど、

反応は進むが、両場合とも約 2 hr までは溶液は透明で、反応も速いが、その後は生成するヨウ化カリウムの沈殿のため白く濁り反応は遅くなる。酸価を 10 以下にするには計算量の 3 倍量のヨウ化メチルと 5 hr 以上加熱することが必要と思われる。

3. ジメチル硫酸法

部分的メチルエステルを試料として、水酸化カリウム水溶液で中和した場合、メタノールカリ液で中和した場合のそれぞれについて、水またはメタノール量、水酸化カリウム量、ジメチル硫酸量、および反応時間を変化した場合または加熱した場合の生成エステルの酸価を表-2 に示した。

表-2

実験号	溶 剤 (対試料)	水 酸 化 カリウム (対計算量)	ジメチル 硫 酸 (対計算量)	反応温度	反応時間 (hr)	生成エス テル酸価
101	水 10	1.0	1.0	室 温	0.5	29.7
102	水 10	1.0	1.0	室 温	1.0	29.1
103	水 10	1.0	1.5	室 温	1.0	29.0
104	水 10	1.2	1.5	室 温	1.0	27.9
105	メタノール10	1.0	1.0	室 温	0.5	19.6
106	水 10	1.2	2.0	室 温	1.0	24.2
107	メタノール10	1.0	1.5	室 温	1.0	21.6
108	メタノール10	1.2	1.5	室 温	1.0	20.9
109	水 10	1.0	1.0	湯浴上 メタノール	0.5	39.1
110	メタノール10	1.0	1.0	湯浴上 メタノール	0.5	22.6

水溶液で反応させた場合、最初は透明なセッケン溶液であるが、室温でかきまぜていると、約 15 min でアルカリ性はなくなり、20 min で白濁し、45 min で 2 層に分離した。メタノール溶液の場合は、外観上、特別な変化は認められなかった。

表-2 において、メタノールを溶剤として中和当量の水酸化カリウム、遊離酸 1 mol に 1 mol のジメチル硫酸を加え、室温で 30 min 反応させたものが酸価は最も低下している。水溶液では過剰の水酸化カリウム、ジメチル硫酸を使用しても、メタノール溶液の場合より反応は進まず加熱したときの方がエステルの酸価が高いのは、樹脂酸のアルカリ塩が加水分解しやすいことに起因するのかもしれない。

4. 各方法による生成メチルエステルの比較

(1)粗トル油、(2)トル油部分的メチルエステル、(3)ヨウ化メチル法、部分的メチルエステルに計算量のヨウ化メチルを用いて 5 hr 反応させたもの。(4)ヨウ化メチル法、部分的メチルエステルを計算量の 3 倍のヨ

表-3

試 料	酸 価	ケン化率	アセチル価	遊離樹脂酸 (%)
(1)	132.9	152.2	29.4	36.4
(2)	70.5	157.6	24.8	35.8
(3)	23.0	111.4	22.1	12.2
(4)	8.9	98.8	22.8	4.5
(5)	29.1	120.5	22.0	16.2
(6)	19.6	120.2	22.4	11.0

ウ化メチルを用いて 5 hr 反応させたもの。(5)ジメチル硫酸法、表-2 実験 102 の生成エステル。(6)ジメチル硫酸法、表-2 実験 105 の生成エステル。

以上の 6 種について、特数と遊離樹脂酸(%)を比較して表-3 に示した。

樹脂酸メチルの完全ケン化は困難で、正確なケン化価は求められないので、メタノールの沸点で 1 hr 煮沸して、ケン化価と同様に求めた値をケン化率として示したが、ケン化率は酸価の低いものほど、すなわち樹脂酸エステルの多いものほど小さくなっている。前記 Hercules Powder Co. の Abalyn についても分析法は明らかでないが、エステル含有量 90~94%、酸価 8 以下で、ケン化価は 20~25 と示されている¹³⁾。

アセチル価は(1)が最も大きく、つぎに(2)で、(3)以下はほとんど同じである。

エステル化した試料の遊離樹脂酸を ASTM 法で測定した値はだいたい酸価に比例しているのは当然であり、(2)は(1)とほとんど同じである。

各試料の酸性部の紫外線吸収スペクトルを図-4 に示し、241 m μ における吸光係数から酸性部のアビエチン酸含量を算出¹³⁾して表-4 に示した。

図-4

表-4

試料	アビエチン 酸含量(%)
(1)	35
(2)	57
(3)	52
(4)	42
(5)	55
(6)	50

エステルに対する酸性部の含量は測定しなかったが、各エステルの酸価とアビエチン酸含量から考察すると酸価が下がるほどアビエチン酸のエステル化も進み、(2)の部分的エステルでは約 20% も含まれていた遊離アビエチン酸が(4)では約 2% となっていると推定される。

4. 総 括

脂肪酸、樹脂酸の混合している粗トル油から、脂肪

酸はもちろん、難エステル化性の樹脂酸をもエステル化して、低酸価の混合メチルエステルを製する方法を、無触媒および触媒を使用したオートクレープ法、ヨウ化メチル法、ジメチル硫酸法について検討した。

1) 無触媒のオートクレープ法で粗トル油から、酸価 10 以下のメチルエステルを得るには、粗トル油と同量のメタノールとを 300°C, 100 kg/cm² で 5 hr 加熱する必要があり、高温による重合などの副反応も懸念される。また触媒としては塩化亜鉛、酸化マグネシウム、活性白土が有効であった。

2) ヨウ化メチル法で、酸価 10 以下のメチルエステルを得るには、あらかじめ、濃硫酸とメタノールで、粗トル油を部分的メチルエステルとし、これの遊離酸をメタノールカリ液で完全に中和し、その遊離酸をエステル化するに必要な計算量の 3 倍のヨウ化メチルと 5 hr 湯浴上で加熱して反応させることが必要である。

3) ジメチル硫酸法ではトル油部分的メチルエステルの遊離酸を水酸化カリウムで完全に中和した水溶液、またはメタノール溶液に遊離酸 1 mol に対し、1 mol のジメチル硫酸を加え、室温でかきまぜて反応させる場合、水溶液よりメタノール溶液の方が反応は進む。過剰の水

酸化カリウム、ジメチル硫酸、および加熱の影響はほとんど認められなかった。

4) 生成したメチルエステルの遊離樹脂酸はほぼ酸価に比例して減少し、部分的エステルで約 20% 含有されていた遊離アビエチン酸も、酸価 8.9 程度のメチルエステルでは約 2% 程度にまで減少していると推定される。

終始御懇篤な御指導を賜った当所第 5 部長土屋知太郎博士に深く感謝する。昭和 35 年 4 月、日化第 13 年会講演。

(昭和 35 年 4 月 14 日受理)

文 献

- 1) W. Schutz, *U.S.*, 1,736,802 (1929)
- 2) A.C. Johnston, *Brit.*, 298,972 (1927)
- 3) A.C. Johnston, *U.S.*, 1,682,280 (1928)
- 4) A.C. Johnston, *U.S.*, 1,929,934 (1933); D.C. Butts, *U.S.*, 1,979,671 (1935)
- 5) E.E. Fleck, S. Palkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 921 (1938)
- 6) 中里, 本誌, **8**, 37 (1959)
- 7) 中里, 本誌, **9**, 99 (1960)
- 8) S.A. Vitex, *Fr.* 989,009 (1951)
- 9) S.A. Vitex, *Fr.* 982,201 (1951)
- 10) T.L. Smith, J.H. Elliott, *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **35**, 692 (1958)
- 11) 岩井, “塗料ハンドブック”, p. 239 (1954) 産業図書
- 12) “有機化学ハンドブック”, p. 73 (1959) 技報堂
- 13) G.C. Harris, T.F. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 334 (1948)

銅・クロム・マンガン酸化物触媒の性能について(第 3 報)

銅・クロム・マンガン酸化物の結合状態について

工 静 男*

Studies on the Activity and Selectivity of the Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalysts. III.

An X-Ray Diffraction Study of the Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalysts

Shizuo TAKUMI

Abstract

The mode of combination of the copper-chromium-manganese oxide catalysts by the X-ray diffraction data is as follows; the standard catalyst (KW-1) was consisted of CuO and CuCr₂O₄ combined with manganese oxide, and KW-6, treated with hot HCl to remove CuO, was also CuCr₂O₄ combined with manganese oxide. The results were closely checked by the standard gravimetric analysis. The activity and selectivity of KW-6 on the unsaturated bond of unsaturated fatty oils were superior compared to those of CuO+CuCr₂O₄ (Adkins catalyst) and CuO prepared by the wet method. The results of these facts demonstrate that the CuCr₂O₄ combined with manganese oxide is the true catalyst for the selective hydrogenation of unsaturated fatty oils.

* 日揮化学株式会社 (東京都千代田区大手町) Nikki Chemical Co.