を認めず。(II)は(I)より高度不飽和酸の含有率が著しく低下してF₁の含有率が上昇しF₁酸は安定し酸化は高度不飽和酸より酸化し、ついで低級酸に及ぶことを明らかにした。したがって加工カタクチワシは油脂にとっては不経済な加工法であることを認めた。

なお加工カタクチワシの貯蔵9カ月および12カ月のものについて後報で報告する予定である。

この研究は文部省奨励研究による助成で関係の方々に紙上より深謝いたします。

浜焼鯛加工工場「ウオスエ」堺本社長より発表を許可され、また試料の便宜を与えられました。備後地方には浜焼加工場が数々あるようであるがウオスエ工場の加工方法は鮮魚の貯蔵、調理、加工、殺菌、包装にいたるまでオートメーションシステムで清潔で殺菌に特に注意がはらわれ赤外線方式により衛生管理に留意されていることを紹介してご厚情に謝意を表す。また実験に助力された藤井静生、桑田弘士の両君に謝意を表する次第である。1961年7月日本油化学協会関西支部において一部講演。
(昭和37年5月18日受理)

脂肪酸メチルエステルのアミド化反応 における脂肪酸添加の影響

似 内 清 明*・中 村 宏 三*・中 村 久 徳*

Effect of Added Aliphatic Acids at Amidation of Aliphatic Acid Methylates

Seimei NITANAI, Kōzō NAKAMURA and Hisanori NAKAMURA

Abstract

It is reported that the ammonolysis rate of aliphatic acid esters is very slow than that of aliphatic acids.

Authors carried out experiments on amidation of methylated aliphatic acid in the flow reactor system, semi-batch reactor system and in the batch reactor system.

As a result, it was found a very interesting phenomenon at the semi-batch system mentioned above.

Starting from the materials, using palmitic acid methylate, azelaic acid dimethylate, azelaic acid semi-methylate and adipic acid dimethylate, these were charged into the heated reactor respectively, and ammonia was blown into the reactor at a constant velocity.

In these reactions, when the same or different sort of aliphatic acid was added, it was found that the ammonolysis rate of these esters could be very fast and that the reaction rate of aliphatic acids was later than that of those esters.

This paper reports on the effect of added aliphatic acids in the amidation of methylated fatty acid.

1 緒 言

脂肪酸アミドの工業的な製法は、一般に180°C前後に加熱された脂肪酸中に、アンモニアガスを吹き込む方法^{1)~7)}が採用されている。この気-液反応では、アルミナおよびシリカゲルなどの脱水系触媒が有効である^{3), 5), 6)}といわれている。

脂肪酸エステルからアミドを製造する方法について、1901年BartowおよびMcFarland⁸⁾が低温において、液相中でもエステルは反応しないことが認められてから急に研究対象となってきた。小田ら¹⁰⁾は種々の触媒を検討した結果、塩化アンモンを触媒とし酢酸エチルを反応させると酢酸アミドが得られるが、無触媒ではほとんど反

応しないことを知った。また一般にケン化しやすいエステルは常温でも容易にアンモニア溶液中でアミドにすることができる。たとえば酢酸メチルエステルは76~81%の収率で酢酸アミドになるといわれている⁹⁾。高級脂肪酸エステルはナトリウムアルコラートを触媒とすると、高温では相当するアミドを生成する。Laukro Chemicals Ltd. は120°Cでナトリウムアルコラートの存在で、エステルとアンモニアまたは少なくとも1個の置換しうる水素原子を持つアミンとの反応によりアミドを得ている¹¹⁾。

1950年ころから高温、高圧および触媒使用のもとに、液相あるいは加圧アンモニアを用いて行なわれる加アンモニア分解法が、油脂および脂肪酸エステルからの脂肪酸アミドの工業的製法となっている。

著者らは脂肪酸メチルエステルのアミド化反応につい

* 東洋高圧工業株式会社 北海道工業所
Tōyō Kōatsu Co. Ltd., Hokkaido Fac.

て、諸種の触媒の適用および加圧法などの実施を試みた。前者については塩化アンモンは有効ではあるが特にすぐれた触媒ではなかった。他の多くの触媒はほとんど効果がなかった。ただし脱水系触媒に有効なものがあつたが、メチルアミンの生成が著しく、N置換アミドを副生して収率を低下し、さらにアンモニアとメチルアミンの分離も困難なので工業的に有利な方法でないことが判明した。後者では好収率でアミドを生成し、文献値とはほぼ一致する 90~95% の値が得られたが、高圧装置を必要とすることに多少難点がある。

本報は脂肪酸エステルに加アンモニア分解において、脂肪酸の添加がかなり有効であることを認めたので、その実験内容を報告する。

2 実験方法

2.1 実験装置 図-1 に示す。200 cc の三ツ口丸底フラスコに温度計、アンモニア吹き込み管および出口管をつける。吹き込み管は予熱装置に出口管は冷却器に接続している。反応器の接合部はすべてスリ合わせとした。

図-1 アミド化装置

2.2 実験方法 アンモニアはボンベからガス流量計を通り、予熱器で加熱され、あらかじめ反応温度に熱された試料中に吹き込まれる。未反応のアンモニアの大部分は系外に排出されるが生成水および少量の脂肪酸メチルとともに一部のアンモニアはコールドトラップに捕集される。

使用したアンモニア量は試料 1 mol に対し、1.5 mol/hr 以上であれば本装置では反応率に影響しないことを予備実験で確認したので、これを考慮し過剰量を送入した。

3 試料の調製

3.1 パルミチン酸 (C_{16} , MC) 日本樟脳株式会社製の工業用パルミチン酸を用いた。ガスクロマト分析による組成は、ミスチン酸 3.5~4.5%, パルミチン酸 92.0~94.0%, ステアリン酸 2.5~3.5% である。N.V. 216.1 (理論値 218.8)。

3.2 パルミチン酸メチル (C_{16} , MM) 上記パルミチ

ン酸をメタノールで常法によりエステル化し、ウイドマー装置により分留し、132~135°C/1 mmHg の留分をとった。A.V. 0.6, E.V. 207.6 (理論値 207.5)。

3.3 アゼライン酸 (C_9 , DC) 米ヌカ油の加水分解によって得られた脂肪酸をオゾン酸化分解し、さらに蒸留した粗製アゼライン酸を水で再結晶を繰り返し精製した。N.V. 592.8 (理論値 596.5)。ガスクロマト分析によればきわめて微量のピメリン酸、ズベリン酸およびセバシン酸の存在が認められている。

3.4 アゼライン酸セミメチル (C_9 , SM) 米ヌカ脂肪酸メチルをオゾン酸化分解し、ウイドマー装置により分留し、150.5~152.0°C/2.5 mmHg の留出部分を用いた。A.V. 275.0, E.V. 277.9 (理論値 277.7)。ガスクロマト分析によってほとんど純品と認められた。

3.5 アゼライン酸ジメチル (C_9 , DM) 精製アゼライン酸のメチルエステル化物であり、ウイドマー装置による分留範囲は 111.0~113.0°C/2.5 mmHg である。A.V. 0.1, E.V. 515.4 (理論値 518.8)。

3.6 アジピン酸 (C_6 , DC) 関東化学株式会社製一級品を使用した。N.V. 765.8 (理論値 767.8)。

3.7 アジピン酸ジメチル (C_6 , DM) 上記アジピン酸をメチルエステル化したもので、ウイドマー装置により精留し、66.0~68.0°C/2 mmHg の留分をとった。A.V. 0.6, E.V. 640.6 (理論値 642.4)。

3.8 パルミチン酸アミド (C_{16} , MAD) 前記パルミチン酸をオートクレーブ中で液安と加圧 200°C で 1~2 hr 反応させ、冷却後取出した粗アミドをメタノールに溶解し活性炭で脱色し、さらに熱メタノールに溶解してイオン交換樹脂(アンバーライト IR-4 B)を通し、未反応の脂肪酸を除去した。この溶液から冷却後晶出して精製パルミチン酸アミドを得た。A.V. 0.2, mp 104.3°C (文献値 106~107°C), N% 5.42 (理論値 5.48)。

4 実験および考察

4.1 分析方法の検討 脂肪酸アミドの定量法として 3,5-ニトロベンゾイル法¹²⁾、塩酸を用いる方法¹³⁾などがあるが、本報では簡便なアルカリを用いる方法について検討した。またアミドの混入するエステルの S.V. の測定法について検討した。これは一部の酸アミドが加水分解するので A.V. と E.V. の和で表現される S.V. を求めるには補正を必要とするからである。

アミドの分析法については試料の採取量、KOH の濃度と使用量、分解時間および N 分解率 (理論値に対する値) の関係を求めた。その結果つぎの結論を得た。試料約 2 g を精ヒョウし 20% アルコールカリ液 30 cc を加え、4 hr 加熱還流し発生するアンモニアを $N/10-H_2SO_4$ にとらえ $N/10-NaOH$ で逆滴定し試料中の N 含有量を算出すれば、分解率として 99.5±0.5% の値を得る。こ

図-2 分析装置

の場合、炭素数の減少に従い加水分解が容易になることがわかった。なおアミド化反応で生成する可能性のあるニトリルおよびニトリルとアミドの混合物について分解条件を調べたが、上記アミドと同一条件ではほとんど定量的に加水分解することが確認された。

S.V. の測定は $N/2$ アルコールカリ液

を使用する常法によるが、アミドの加水分解によるアンモニアの測定はアミドと同一の方法により、この分を S.V. 実測値より補正する。ここでは C_{16} MM と C_{16} M Ad が共存し、前者が 10~100% の範囲に変わった場合につき検討した結果、エステル単独の場合よりも両者共存の場合の S.V. がやや高目になる傾向にある。これは分解液中に微量のアンモニアが溶解しているためでないかと推定される。13 個の測定値は、 $S.V.=211.4 \pm 3.2$ であり $\pm 1.5\%$ のばらつき範囲内に入る。

以上の結果、アミドおよび S.V. の分析精度は本実験に使用しうる範囲にあるものとみなした。

4・2 アミド化反応における脂肪酸添加の影響

4・2・1 実験条件および結果 試料 100 g、アンモニア吹き込み量は室温で 0.5 l/min とし、他の反応条件および結果を図示する。

図-3 C_{16} MM のアミド化反応 図-4 C_{16} MM と C_{16} MC 混合物のアミド化反応 (I)

図-3 では C_{16} MC と C_{16} MM との間に非常に大きな反応性の差が認められる。また C_{16} MM のみでは反応温度の上昇につれて反応は進むが、その割合は非常に少ない。

図-4 および 図-5 は C_{16} MM に C_{16} MC を加えて反応性の変化をみた。 C_{16} MC 添加量の増加とともに C_{16} MM の反応率は増大するが、10% 以上で特に影響が大きいことがわかる。これに反し、 C_{16} MC 自体のアミド化反応は添加量が少なければ遅く、増加するにつれて速くなるという興味ある現象が認められる。これは反応機構に関係があると考えられる。

図-5 C_{16} MM と C_{16} MC 混合物のアミド化反応 (II)

図-6 C_9 SM のアミド化反応 図-7 C_9 DM のアミド化反応 (I)

図-6 は C_9 SM 単体およびこれと 30% の C_{16} MM の混合物の反応率を調べたが、ともにエステル基の反応性は大きく、脂肪酸単独の場合に近似なアミド化反応速度を示している。これに対しカルボキシル基はやや低い。

図-7 および 図-8 は C_9 DM に C_9 DC あるいは C_{16} MC を添加した場合であり、図-9 は C_9 DM に C_6 DC あるいは C_{16} MC を添加した場合の反応率である。カルボン酸を 10% 以上加えると無添加のときに比べて非常に大きな差がでるが、一塩基酸よりも二塩基酸、炭素数の多いものより少ない二塩基酸が反応の促進に有効であ

図-8 C_9 DM のアミド化反応 (II) 図-9 C_9 DM のアミド化反応

る。これはカルボキシル基のモル数が影響していると推定される。 C_6 DM に脂肪酸を加えた場合のカルボキシル基反応率は C_9 DM (図-8) と類似の傾向を示した。

C_9 DM 50% と C_9 DC 50% の混合物と C_9 SM のエステル基のアミド化反応速度はほとんど近似であるが、カルボキシル基は C_9 SM の方がやや速い。

4.2.2 反応速度定数

アンモニアは大過剰に使用されているので、単純 n 次反応と仮定すると次式が成立する。

$$dx/d\theta = k_c(a-x)^n \dots\dots\dots(1)$$

ただし, a : 初濃度, x : θ hr 後の濃度変化量

k_c : 反応速度定数

(1) 式を積分して次式を得る。

$$n \neq 1 \quad k_c = 1/\theta \cdot 1/n - 1 \{ (a-x)^{1-n} - a^{1-n} \} \dots\dots\dots(2)$$

$$n = 1 \quad k_c = 1/\theta \cdot \ln a/a - x \dots\dots\dots(3)$$

エステル基およびカルボキシル基について, $n=0$, $n=1/2$, $n=1$, $n=2$, $n=3$ を適用し検討した結果, $n=1$ が最も近似な直線性を示したので, 1 次反応としての反応速度定数を求め, その反応性を比較した。ただしデータによって偏倚するものは $\theta=0$ および $\theta=6$ hr の値を採用した (表-1)。

表-1 反応速度定数

エステルの種類	添加脂肪酸の種類	エステル: 酸	反応温度 (°C)	反応速度定数 k_c (1/hr)	
				エステル基	カルボキシル基
C ₁₆ MM	—	100 : 0	150	2.3×10^{-3}	—
			200	4.4×10^{-3}	—
			250	1.1×10^{-2}	—
			270	1.6×10^{-2}	—
	C ₁₆ MC	99 : 1	200	8.6×10^{-3}	—
		97 : 3	"	3.2×10^{-2}	—
		95 : 5	"	6.6×10^{-2}	—
		90 : 10	"	1.7×10^{-1}	—
		90 : 10	250	2.6×10^{-1}	—
		80 : 20	200	2.3×10^{-1}	1.3×10^{-1}
		70 : 30	"	2.8×10^{-1}	1.9×10^{-1}
		50 : 50	"	2.7×10^{-1}	2.2×10^{-1}
		30 : 70	"	2.9×10^{-1}	2.9×10^{-1}
		0 : 100	"	—	4.2×10^{-1}
	C ₉ SM	30 : 70	200	4.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}
		0 : 100	"	4.2×10^{-1}	3.8×10^{-1}
C ₉ DM	—	100 : 0	200	8.6×10^{-3}	—
	C ₁₆ MC	90 : 10	200	1.4×10^{-1}	3.5×10^{-2}
	C ₉ DC	90 : 10	200	1.7×10^{-1}	5.6×10^{-2}
		50 : 50	"	5.7×10^{-1}	2.6×10^{-1}
C ₆ DM	—	100 : 0	200	1.9×10^{-3}	—
	C ₁₆ MC	90 : 10	"	1.3×10^{-1}	2.3×10^{-2}
		90 : 10	200	2.8×10^{-1}	1.4×10^{-1}
	C ₁₆ DC	50 : 50	"	4.5×10^{-1}	1.7×10^{-1}
		0 : 100	"	—	5.3×10^{-1}

表-1 は前項の実験結果の裏づけとなるが, このうち C₁₆ MM に対する C₁₆ MC の添加割合と k_c の関係 (図-10) をみると, エステル基については C₁₆ MC 20% までは k_c が急激に増大しているが, 20~80% ではほとんど一定となり, C₁₆ MC 単独ではさらに大きな値となっている。これに対しカルボキシル基は C₁₆ MC の増加とともに比較的一様に増加している。

全般的にみて脂肪酸単体の場合はメチルエステルに比

図-10 C₁₆ MM と C₁₆ MC 混合物の反応速度定数

図-11 反応速度定数の比較 (200°C, 6 hr 基準)

べて著しく k_c が大きい。たとえば 200°C では C₁₆ MC の場合は C₁₆ MM の約 100 倍, C₆ DC の場合は C₆ DM の約 280 倍である。同種あるいは異種の脂肪酸を添加した場合も 図-11 に示すように k_c は明らかに増大する。

表-2 残留 E.V. および A.V. の比較 (200°C, 6 hr)

反 応 系			生 成 系			
エステルの種類	脂肪酸の種類	エステル基: カルボキシル基	エステル基		カルボキシル基	
			E.V.	反応率 (%)	A.V.	反応率 (%)
C ₁₆ MM	C ₁₆ MC	50 : 50	22	79	27	75
C ₉ SM	—	"	22	92	29	90
C ₉ DM	C ₉ DC	"	8	97	62	79
C ₆ DM	C ₆ DC	"	21	93	140	64

表-2 は表-1 のうち、エステル基とカルボキシル基が等しい状態の反応例であるが、反応終了時の E.V. および A.V. は C₁₆ MM と C₉ SM で両者ほとんど等しく、C₉ DM と C₆ DM では残留 A.V. がはるかに大きい。これらの反応機構は明らかではないが、本実験のほか水分を含んだアンモニアを C₁₆ MM 中に吹き込み、アミド化反応の速度がかなり増加する結果を得ていることから、つぎの諸点が推定される。

1) アンモニアガスの溶解度はエステル基よりもカルボキシル基の方が非常に大きい。

2) 溶解アンモニアとカルボキシル基によりアミドを生成する。

3) アミド生成時に発生する水によるエステルの加水分解速度が、同物質の加アンモニア分解速度より速い。したがってカルボキシル基とアルコールを生成する。

4) アルコールは系外に排出され、カルボキシル基は同一作用を繰り返す。

5 総 括

1) 常圧アンモニア吹き込み方式によるアミド化反応において、一塩基酸メチルおよび二塩基酸メチルのいずれも反応速度が著しく遅く、200°C, 6 hr の条件下では相当する脂肪酸の 1/100~1/300 の反応速度を示す。

2) これら脂肪酸メチルに同種あるいは異種の脂肪酸

を 10% 以上添加すれば、メチルエステルの反応速度を著しく増加することができる。

3) 脂肪酸メチルを脂肪酸の混合物中でアミド化反応を行なう場合、カルボキシル基よりもエステル基の反応速度が大きい。

4) 二塩基酸セミメチルは脂肪酸単独の場合とほとんど同じ反応速度を示す。

本研究の発表を許可された 東洋高压工業株式会社 石毛社長に深甚なる敬意を表します。また終始ご鞭撻をいただきました 同本社会成繊維室三原室長、三輪次長、同北海道工業所合成繊維室木山主任研究員に厚く謝意を表します。

(昭和 37 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) Hofman, Ber., **15**, 977 (1882)
- 2) D. B., 189,477 (1906)
- 3) U. S., 2,013,108 (1935)
- 4) Brit., 6,731 (1907); U. S., 915,680 (1908)
- 5) Fr., 757,867 (1934)
- 6) Mitchell, Reid, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1879 (1931)
- 7) Ralston, Hoerr, Pool, J. Org. Chem., **8**, 473 (1943)
- 8) 芳崎, 工化, **54**, 186 (1951).
- 9) E. Bartow, D.F. McFarland, Kansas Univ. Quart., **10**, 79-85 (1901)
- 10) R. Oda, S. Wada, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. binding, **37**, 294 (1934), H. Oeda, Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 385 (1936)
- 11) D. B., 876,845 (1953)
- 12) J. Mitchell, C.E. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **67**, 161 (1945)
- 13) 喜多, 工化, **59**, 902 (1956)

植物油脂肪酸の分離に関する研究 (第 1 報)

植物油脂肪酸の尿素分離と付加反応の迅速化

吉 富 和 彦*・荒 井 鉄 男*・徳 永 敏 一*

Studies on the Separation of Vegetable Oil Fatty Acids. I.

Separation of Vegetable Oil Fatty Acids by Urea Adduct Formation and Acceleration of the Reaction

Kazuhiko YOSHITOMI, Tetsuo ARAI and Toshikazu TOKUNAGA

Abstract

Reactions of urea adduct formation were performed with linseed, safflower and rice bran fatty acids by using 49% urea solutions the pH of which were previously adjusted at 3.5.

Non adduct fatty acids containing a lesser amount of saturated acids were obtained without solvent washing of adducts.

Increase in the urea/fatty acid ratio, decreased the yields of non adduct fatty acids, and their iodine value became higher, but the maximum iodine value was limited for the reason that the yield of the non adduct fatty acids became zero.

By using the method, linoleic acid of 85.9% purity was obtained from safflower fatty acid in a 52.6% yield without solvent washing process and it was 81.5% yield with solvent washing.

* 日清製油株式会社研究所 (横浜市神奈川区千若町 1-3) Research Laboratory, The Nisshin Oil Mills, Ltd.