る水酸化物は別に検討することが考えられるが本実験では試料中におけるこれらの含有量はモノまたはジエステルに比して小さく、留出部に対する数字上の影響は大きくないものとみられるのでこれを無視した。

2) アルカリ精製した食用油も原油と大差ない水酸価価がみられるが、2・1 記載のような原料油の性状や精製法にも起因すると思われる。

またアルカリ精製の際、脂肪酸のモノまたはジグリセリドの影響が原油酸価の高低により差が生じることが考えられるが、いずれの場合も乳化性の大きいこれら中間エステルの絶対量が少ない結果からみて、影響は大きくないと推定される。

3) 不ケン化物の含量および性状についてみると、試料の蒸留前の不ケン化物含有量に対し、一般には蒸留残分の不ケン化物は減り、留分のケン化価がかなり低いことから不ケン化物は留出してきているものと推定される。それに対し、蒸留温度の低い高酸価油は不ケン化物が残分に濃縮されており、留分のケン化価は高い。ロウエステルの留出は本実験の条件では 200°C 以上で起きているようである。

4) 蒸留によって留分、蒸留残分のいずれも酸化、重合などによる性状の変化は著しくはないが、色素の熱変性についてはさらに直接蒸留残分の脱色実験によって確認する必要がある。試料が少量のため今回は脱色試験は行なわなかったが高酸価油の蒸留脱酸法の問題点は製品や原料の持数だけに止まらず、状態、外観、色相や製品の酸化安定性の問題もあり、さらに深い検討を必要とする。以上の結果からヌカ油の製油に際しては食用油として利用する目的から、たとえ高酸価油の食用化が技術的に可能であっても、原油の酸価を少しでも低い状態で採

油することが好ましい。

4 総 括

高酸価油から低酸価油に至るいろいろな酸価のヌカ原油と精製食用油とを比較分子蒸留して留分および蒸留残分の性状と蒸留の難易とを検討した。留分または蒸留残分の水酸基価などから推定して、試料ヌカ油中の加水分解の中間物は、いずれの酸価の油についてもそれほど多くはない。また蒸留残分の性状は高酸価油の場合、高融点の不ケン化物を低中酸価原油の場合に比し多量に含み、状態も不良で食用油原料として不適当である。この意味で蒸留脱酸や溶剤精製にも原料油の酸価におのずから限界があり、高酸価油は適当とは認められない。

蒸留残分中の不ケン化物はグリセリドに比し留出しやすいものがあるため、低中酸価原油および食用油の場合、蒸留原料油に比べて減少したが、高酸価油は蒸留条件の都合で逆になった。食用油の蒸留例でも水酸基価を持つ物質が原油より著しく少なくなかった。

本研究は 1951 年 4 月日化会年会で講演した。本研究に際して懇篤な指導を賜った 科研仁科研究室、玉木、田島両先生に感謝致します。また発表を許可された一松社長に謝意を表します。(昭和 36 年 7 月 4 日受理)

文 献

- 1) 後藤, 日化会 1948 年会講演
- 2) 東ら, 日本水産学会誌, **13** (1), 36 (1948)
- 3) 上野, 小森, 阿河, 工化, **52**, 90 (1949)
- 4) 土屋, 金子, 日化会講演会 (1950 年 6 月 24 日)
- 5) H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette und Seifen*, **50**, 519 (1943)
- 6) 米勢, 工化, **53**, 343 (1950)
- 7) O.S. Privett *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38** 312 (1961)

油脂の選択的水素添加および触媒に関する研究 (第 2 報)

銅系触媒に関する研究

前 橋 和 友*・矢 野 元 一*

Studies on Selective Hydrogenation of Fatty Oils and Catalysts. II.

Studies on Copper Catalysts

Kazutomo MAEBASHI and Motokazu YANO

Abstract

It was found that highly active alkaline co-precipitated copper binary or ternary catalysts were obtained only when acidic metal containing solutions were poured into excessive alkaline solutions. Through the above procedure, catalysts of different Cu:Cr mole ratio were prepared and their activities were compared, which made it possible to decrease Cr against Cu. Co-precipitation of Cr in minor amount (i.e. Cu:Cr=9:1 or less), as compared with the Adkins catalyst, quite improved the catalytic activity as well as heat treatment stability, and proved almost the same hydrogenation results obtainable as with the KW type catalyst. Also, a marked increase in catalytic activity was

caused by adding such metals as Zn, Al, Co, whereas Cu alone proved to be almost inactive. These observations disagreed with the result reported heretofore (C. A., 352 b; 353 a, 1950), and support the theory of sintering prevention effect by the additives. Investigations were made to decrease Ni in the Ni-Cu binary catalyst so as to make Cu predominant over Ni to avoid the inherent catalytic effect of the latter. Though the definite ratio was not determined, less than 1 mole of Ni against 9 mole of Cu was presumed to realize the contemplation. Solid fat index of hydrogenated soyabean oil and cotton seed oil indicated that the Ni-Cu catalyst produced hydrogenated products having less solid fat index than the KW type at a same iodine number down to about 70. It was found that pH of co-precipitating atmosphere would cause serious effects on catalytic activities, and for Cu : Ni/9 : 1 combination pH of over 9, for Cu : Cr/9 : 1 combination, pH of over 8 were proved to be suitable to obtain active catalysts. Five kinds hydrogenated finback whale oil having almost same Iodine Number (68-69) were prepared with Adkins, Cu-Cr (9 : 1), Cu-Al (3 : 2), Cu-Ni (9 : 1) and the KW type catalysts. The analytical data showed no significant difference of the three catalysts excepting the Cu-Ni and Adkins, wherein the former made slightly harder products, the latter produced considerable amount of solid and iso-oleic acids.

1 ま え が き

油脂の選択的水素添加は油脂加工業界の研究課題であるが、いまだに理想とほど遠くニッケルを使用した水素添加条件の規定による反応操作が多く行なわれる。わが国には多元触媒、銅触媒に関する多くの研究のあることが特色であるが、なかでも銅触媒には触媒そのものに良好な選択性のあることが以前から知られていても、工業的に大規模に実施をみたという例を指摘できない。このなかで KW 型触媒^{1),2)}は活性、選択性のすぐれた触媒であり周知のように工業的な実施に端緒を開いたものとして特記すべきである。しかしなぜ以前の諸検討が実施と結びつかなかったかを改めて検討したところ、従来の認識と相違する諸点が判明したのでそれらを報告する。

2 実験および結果

2.1 水素添加装置および注意事項

ニッケル触媒では水素圧力、かきまぜの程度、反応温度、触媒量などは経験的に選択性との関連でいろいろ制限を生ずるものであるが、銅系触媒ではそれほど厳密を要しない。実験装置は工³⁾の使用した装置とまったく同様な構成のものを使用した。水素吹き込み量は試料油のヨウ素価を 1 hr に 40 低下するに必要な室温に換算の理論水素量の 2~2.5 倍量とし、反応温度は $200 \pm 2.5^\circ\text{C}$ として常に最良のかきまぜ状態を維持するようにした。試料油の性状によって水素添加効果が影響されることがあれば触媒自身の性状以外の問題で結果の認識に誤りを招来する。

著者の検討によれば特に銅系触媒は原料油の酸価に強く影響を受けて劣化すると認められた⁴⁾ので原料油の精製程度に特に留意した。触媒調製に使用した金属塩ももちろん純度の高いものを使用し、ケイソウ土は希硝酸で

煮沸し、蒸留水で十分に洗浄乾燥したものを用いた。分析の方法はすべて特に記載のない限り文献⁵⁾によった。

2.2 共沈殿形成の手順

銅系触媒に限らずアルカリ共沈殿の触媒製法を報文に求めると、ほとんど例外なしに金属塩溶液中にアルカリを注入するように記載されている。ところが Cu : Cr のモル比が 1 : 1 になるように Cu, Cr の各硝酸塩を 10% 溶液としたものと 10% NaOH との中和共沈殿、または同様な組み合わせでマンガンを加えた場合のおのおの中和の順序を逆にして形成された共沈殿物を水洗、乾燥、粉碎して触媒とし、精製ナガス鯨油 (A.V. 0.38, I.V. 116.7, S.V. 194.3) に 2% 加えて活性を比較すると表-1 の結果が得られた。結果よりすればアルカリ側で共沈殿することが触媒の活性に好影響を与えるようである。

表-1

共沈殿操作方法の相違点	3 hr 水素 添加後 I.V.
Cu(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₃ → KOH を注入	106.8
同上操作を逆にしたもの	86.5
Cu(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₃ , MnSO ₄ → NaOH を注入	110.7
同上操作を逆にしたもの	85.4
KW 型触媒	68.6

2.3 銅・クロム共沈殿触媒

アルカリ側で共沈殿することが触媒活性を助長するという認識によって予備試験を行なうと中和当量よりもかなり過剰のアルカリを使用すると良い結果を得ることが判明した。中和当量より 30% 過剰の Na₂CO₃ の溶液に銅・クロムの各硫酸塩溶液を滴下して共沈殿物を調製した。酸化クロムは Cr⁺⁺⁺ に転換することが厄介なべく工業的には少ない方が望ましく、また Cr の意義を追及したいため Cu : Cr の Cr 比率を減少してその影響を検討した。前項同様精製ナガス鯨油で活性比較を行なうと表-2 の結果となった。表中の洗浄回数とはガ

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町 9 丁目 2850)
Asahi Electro Chemical Co. Ltd.

表-2

触媒記号	Cu : Cr モル比	反応終了 pH	洗浄回数	触媒量 (%)	ヨウ素価低下状況					4 hr 水添物の上昇融点 (°C)
					200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Cr-1	1 : 1	7.20	5	2	110.1	85.5	71.7	69.5	68.2	24.5
Cu-Cr-2	8 : 2	7.90	5	3	109.5	81.6	68.0	65.8	65.2	24.7
Cu-Cr-3	9 : 1	7.85	8	3	108.0	86.5	71.1	67.4	66.9	24.1
Cu-Cr-4	9.5 : 0.5	7.70	7	3	104.1	87.1	75.2	72.3	70.9	23.8
Cu-Cr-5	9.75 : 0.25	7.75	5	3	105.1	87.1	79.4	76.3	75.4	22.1
KW 型	—	—	—	2	106.5	77.4	71.9	69.5	69.2	24.3

表-3

触 媒 記 号	金属モル比	反応終了 pH	洗浄回数	触媒量 (%)	ヨウ素価低下状況					4 hr 水添物の上昇融点 (°C)
					200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
CuO	—	8.15	7	3	114.1	108.5	104.2	100.0	99.8	—
CuO・Cr ₂ O ₃ ・1	Cu : Cr = 8 : 2	9.50	9	3	106.9	97.4	89.9	85.4	81.9	—
CuO・Cr ₂ O ₃ ・2	Cu : Cr = 2 : 8	8.65	9	3	102.8	87.1	86.3	84.2	82.0	—
KW 型	—	—	—	2	106.5	77.4	71.9	69.5	69.2	24.3

ラス円筒内で沈降状態の触媒容積のほぼ 10 倍量の蒸留水を注入、かきまぜ静置後上澄み液をとり去る操作を 1 回として、洗液がフェノールフタレイン陰性にいたるまでの回数である。Cr⁺⁺⁺ をアルカリで沈殿し十分水洗乾燥しバイ焼して得た Cr₂O₃ の微粉末を Na₂CO₃ の溶液中に懸濁しておき、これに CuSO₄ の溶液を滴加した沈殿物ならびに単に CuSO₄ の溶液を Na₂CO₃ の溶液中に滴加して得た CuO は 表-3 に示すとおり良好な活性を示さない。

以上の結果よりすれば、銅は単独ではほとんど水素添加作用が弱くこれにわずかのクロムを添加すると飛躍的に活性が増大し、その場合クロムを別個に添加することはあまりに効果がなく両イオンをアルカリ側で共沈殿して会合させることが最も好結果を得ることとなる。共沈

殿物をケイソウ土に付着した場合の効果を検討するため、計算量の CuO, Cr₂O₃ の合計と同量のケイソウ土を Na₂CO₃ の溶液中に懸濁して 表-4 の触媒を得た。

表-4 の触媒をバイ焼してその活性を検討すると 表-5 の結果が得られた。他方銅単独の触媒はバイ焼するとまったく活性を失うので以上の結果を総合すると、クロムの存在は銅の熱処理に対する耐久性を著しく増強する効

表-4

触媒記号	触媒量 (%)	ヨウ素価低下状況					4 hr 水添物の上昇融点 (°C)
		200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Cr-K*	3	103.9	73.7	68.3	67.1	66.7	24.5
同 上	1	105.9	85.6	78.4	75.4	74.5	23.1
KW 型	2	106.5	77.4	71.9	69.5	69.2	24.3

注 : * 反応終了 pH 7.45, 洗浄回数 6 回, Cu/Cr モル比 9/1

表-5

触 媒 記 号	電気炉温度 (°C)	バイ焼時間 (min)	ヨウ素価低下状況*					4 hr 水添物の上昇融点 (°C)
			200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Cr-K-1	320~350	10	105.0	77.1	71.0	69.5	66.8	24.0
Cu-Cr-K-2	"	30	108.0	85.4	70.4	68.2	67.9	24.6
Cu-Cr-K-3	500	30	107.1	83.7	70.4	69.2	68.2	24.1
Cu-Cr-K-4	"	60	108.0	85.2	73.6	70.2	69.5	24.4
Cu-Cr-K	バイ焼せず	—	104.2	75.4	69.8	67.2	67.2	24.7
KW 型	—	—	106.5	77.4	71.9	69.5	69.2	24.3

注 : * 触媒使用量 2%

表-6

触 媒 記 号	Cu : Cr : Mn (モル比)	反応終了 pH	洗浄回数	洗液 反応	触媒量 (%)	ヨウ素価低下状況					4 hr 水添物の上昇融点 (°C)
						200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu・Cr・Mn-1	1 : 1 : 0.1	7.65	2	+	3	110.6	87.4	78.2	76.3	75.1	22.8
Cu・Cr・Mn-2	1 : 1 : 0.1	7.65	8	—	3	106.5	72.0	68.2	67.2	67.0	24.4
Cu・Cr・Mn-3	8 : 2 : 0.1	7.95	2	+	2	—	—	93.1	—	90.9	—
Cu・Cr・Mn-4	8 : 2 : 0.1	7.95	7	—	2	108.2	85.5	78.7	75.2	74.5	23.2
KW 型	—	—	—	—	2	106.1	77.1	70.9	68.5	67.9	24.1

果があり三宅⁶⁾の説のように単なる担体ではなくむしろ竹内⁷⁾の説のようであると推察される。

銅・クロムの組み合わせにマンガンを少量加えた場合を検討すると表-6 のようで、これと表-2 の結果とを対比すると、むしろ少量のマンガンの存在はかえって活性を減殺しているようである。

2・4 銅二元触媒

CuO のみの触媒活性は不安定かつ弱いものであることは前述のとおりであるが、その理由として触媒表面が割合にはやく熱変化を起こして不活性化するものとして、添加金属がその熱変化を抑制する効果があるのであろうと推察するとクロム以外の金属でも劣化防止の効果が得られるかもしれない。この意味で Cu とアルカリ側で共沈殿可能な添加金属を種々検討してみると表-7 に示すものが活性の良好なものとして指摘された。その水素添加状況は表-8 に示す。結果的に良いものは Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Co, Cu-Mn の組み合わせでいずれも共沈殿物を 2% 使用した。

表-7

触媒記号	金 属 モル比	使用 金 属 塩	反応終了 pH	洗浄回数
Cu-Zn	1 : 1	CuSO ₄ , ZnSO ₄	8.70	6
Cu-Al	3 : 2	CuSO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃	7.85	25
Cu-Co	8 : 2	CuSO ₄ , Co(NO ₃) ₂	8.10	6
Cu-Sr	1 : 1	Cu(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₃) ₂	8.50	11
Cu-Ti	8 : 2	CuSO ₄ , TiOSO ₄	5.50	6
Cu-Mn	8 : 2	CuSO ₄ , MnSO ₄	9.10	6
Cu	—	CuSO ₄	8.15	7

表-8

触媒記号	ヨウ素価低下の状況					4 hr 水添物 上昇融点 (°C)
	200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Zn	101.2	96.9	90.0	85.6	83.0	—
Cu-Al	109.1	81.5	71.0	68.9	67.9	24.7
Cu-Co	106.0	87.2	77.7	74.9	73.5	23.9
Cu-Sr	104.3	99.5	95.6	93.9	91.5	—
Cu-Ti	102.6	101.2	101.1	99.6	91.1	—
Cu-Mn	—	94.0	87.3	83.6	81.4	—
Cu	113.9	107.9	105.1	102.3	101.0	—
KW 型	106.1	77.1	70.9	68.5	67.9	24.1

2・5 銅・ニッケル触媒

ニッケル触媒に銅を添加すれば還元活性化の温度が低下し、しかも触媒活性がニッケル単独の場合より強力になることは古くから知られているが、これはニッケルが多く銅の割合の少ない場合である。著者は上述の見地から銅の割合が多くニッケルの少ない共沈殿触媒をつくってニッケルによっても銅触媒の劣化防止が可能か否かを検討した。触媒の調製方法は銅・クロム触媒とまったく同様である。

ケイソウ土の使用量は CuO と NiO の計算量の合計量と同量とした。精製ナガス鯨油 (A.V. 0.38, I.V.

表-9

触媒記号	Cu : Ni (モル比)	ヨウ素価低下状況					4 hr 水添物 上昇融点 (°C)
		200°C	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Ni-1	8 : 2	115.7	75.0	46.6	24.0	14.5	—
Cu-Ni-2	9 : 1	114.0	82.5	71.5*1	70.6	68.8*2	30.6
Cu-Ni-3	9.5 : 0.5	116.5	116.0	110.0	106.0	103.3	—
Cu-Ni-4	9.75 : 0.25	115.8	115.5	115.1	115.1	115.0	—
Cu-Ni-5	8 : 2	110.1	106.0	106.0	105.3	105.0	—
Cu-Ni-6	9 : 1	112.4	104.0	89.1	82.8	80.8	22.3
Cu-Ni-7	9.5 : 0.5	114.9	104.0	90.0	—	90.6	—
Cu-Ni-8	9.75 : 0.25	116.0	—	114.0	113.0	109.0	—
KW 型	—	105.5	74.5	72.1	71.9	71.4*3	—

116.6, S.V. 194.0) について活性を比較すると表-9 のようになった。表-9 の触媒 Cu-Ni-1 から 4 まではそれぞれパイ焼 (300~350°C) したものが Cu-Ni-5 から 8 の触媒である。これらの触媒は 1% 使用し KW 型触媒のみ 2% 使用した。

結果よりすれば Cu : Ni のモル比 9 : 1 付近にニッケル添加効果の限界があるようである。触媒の加熱処理についてはニッケルはクロムほど強力な劣化防止効果はないように思われる。

ニッケルは銅触媒の作用を促進する作用が認められるが、ニッケル自身が強力な水素添加作用能を有するのでその機能は無視するわけにいかない。試みに表-9 の *1~*3 の硬化油の固体脂係数⁸⁾を測定したところ、表-10 のように *1, *2 のわずかにヨウ素価 2.7 の低下の間に低温の固体脂係数は倍増した。おそらくこれはニッケルの接触的な異性化作用によるものであろう。

選択性の比較ならびに実用的な面からもポリエンの多い油脂の水素添加効果を比較することが望ましいので、Cu : Ni のモル比が 1 : 1 のケイソウ土沈着触媒 0.1% を用いて水素添加したものと、同じ原料油を 2% の KW 型触媒を用いて水素添加したものについて、水素添加の途中で試料を採取して 10°C における固体脂係数を測定して比較すると図-1 のようになった。銅・ニッ

綿実油水素添加におけるヨウ素価-固体脂係数
図-1 A 固体脂係数の比較

図-1 B

表-10

触媒記号	固 体 脂 係 数				
	0°C	10°C	20°C	30°C	I.V.
Cu-Ni-2 *1	34.3	23.5	10.8	0	71.5
Cu-Ni-2 *2	48.6	40.4	27.1	5.2	68.8
KW 型 *3	21.0	12.1	5.58	0	71.4

ケル触媒の量が異状に少ないのは同触媒の活性があまりに強力でヨウ素価の低下がはなはだしいからである。図-1 について同じヨウ素価の水準で固体脂係数を比較すると KW 型触媒によるよりも銅・ニッケル触媒による方が低い固体脂係数を示し、その傾向はリノール酸の多い大豆油で著しい。また大豆油でヨウ素価 70 以下においては、ニッケル触媒による方が固体脂係数が大きい値を示すから 表-10、図-1 の結果を総合すると、銅・ニッケルの組み合わせにおいては水素添加初期には銅触媒としてその作用能がむしろ先行し、水素添加の進行とともに触媒活性面がなんらかの変化を生じて次第にニッケル触媒としての作用能が優位となり、ついにニッケル触媒と変わりなくなるものと推察される。

2.6 アルカリ側共沈殿の pH の影響

共沈殿形成条件としてアルカリ側で行なうことが必須であることは上述で明らかとなったが、特にニッケルを銅と組み合わせてニッケルの割合を減少すると、ときによっては同じように作られた触媒の活性が相違した。バラツキの起こる原因をつぎのように解析した。アルカリ

液としてかなり過剰の Na_2CO_3 の溶液を使用するがその pH はおおむね 12 の付近である。この中に酸性の金属塩溶液を注入するのであるから、注入の速度やかきまぜの効果が異なれば当然 pH が 12 より 7 に向かって下降する間に各 pH で共沈殿するものの量的な分布が個々に相異なるはずである。この分布がバラツキの原因とみられ、金属全部が共沈殿を終わった最終 pH は共沈殿形成のすでに完了した後のことで、むしろ共沈殿の形態が触媒として活性の良否を示す本質的なものを左右するならば、共沈殿が形成されときの周囲の pH が活性となんらかの因果関係を持つに相違ないと考えた。したがって、できるかぎり pH を一定に保つようにして共沈殿を形成するよう、仮に金属塩溶液を A としアルカリ溶液を B とした場合、AB をあらかじめ pH を規正した蒸留水中に同時または交互に注入し蒸留水の pH は常に監視しつつ AB の注入を加減してその pH を一定範囲内に維持するようにした。ケイソウ土を使用するときは蒸留水中に懸濁し、またケイソウ土の有無にかかわらず蒸留水内で不均一な滴加液の分散を避けるためにはばしいかきまぜを行なった。

Cu : Ni のモル比 9 : 1 にて金属酸化物量と同量の割合のケイソウ土に沈着した触媒をつくり、触媒量 1% で精製ナガス鯨油を水素添加したところ 表-11 の結果を得た。

表の洗浄回数は 表-2 と同じ意味である。pH の高いときは反応温度 85~90°C では塩基性銅炭酸塩の脱水が起こるためか、沈殿物が黒色化して洗浄が容易であった。pH 7~8 で共沈殿するものは活性にとほしく、8~9 では活性が良好で、9.5~10 付近のものは KW 型触媒のように水素添加が途中で緩慢となり上昇融点とヨウ素価の関係にみられるとおりニッケルの影響と思われる傾向は強く認められなかった。これは要するに共沈殿を形成するときの周囲の pH の影響によって触媒の構造になんらかの変化がありその特有のものが、独特の作用能を呈するように推察される。

銅・クロムの組み合わせについても同様に追及した結果 表-12 のようになった。表-12 の触媒は Cu : Cr のモル比 9 : 1 のものでケイソウ土の割合は同じく金属酸化物量と同量とした。銅・ニッケルのように微妙な影響

表-11

触媒記号	pH 中心	pH 範囲	所 要 Na_2CO_3 量*1	沈 殿 物 色 調	洗 浄 回数	ヨウ素価低下状況				4 hr 水添物上 昇融点 (°C)
						1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
Cu-Ni-P ₁	10	9.9~10.5	3	黒 色	3	88.6	76.4	73.0	69.4	27.9
Cu-Ni-P ₂	9.5	9.2~9.8	3	"	5	80.1	71.9	65.2	63.3	37.8
Cu-Ni-P ₃	9	8.7~9.3	2.5	"	3	72.6	66.6	60.8	56.4	41.6
Cu-Ni-P ₄	8	7.95~8.05	1.6	青緑白色	6	112	110	105	102	—
Cu-Ni-P ₅	7	6.9~7.2	1.4	"	6	108	102	96.8	91.0	—
Cu-Ni-P ₆ *2	10	9.8~10.5	3	黒 色	3	88.4	76.7	72.5	69.6	31.3

注：*1 中和当量に対する倍数 *2 Cu-Ni-P₁ の再検

表-12

触媒記号	pH 中心	pH 範囲	所要 Na ₂ CO ₃ 量*	沈殿物 の色調	洗浄回数	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	4 hr 水添物上 昇融点 (°C)
Cu-Cr-P ₁	9.5	9.3~9.9	4	黒 色	6	94.1	79.9	70.6	69.6	24.0
Cu-Cr-P ₂	9.0	8.9~9.2	2.5	"	4	78.1	70.4	68.6	66.9	24.3
Cu-Cr-P ₃	8	7.7~8.2	1.75	"	4	80.4	72.1	71.5	69.3	23.9
Cu-Cr-P ₄	7.5	7.2~7.8	1.5	カッ 色	4	98.6	95.9	92.5	91.2	—

注：* 中和当量に対する倍数

は認められないにしても、pH 7 以下では活性の良好のものを得られないであろうとは推定しうる。pH 8 以上であれば常に活性の良いものが得られることは、銅・クロムの組み合わせは前記 2・4 項の検討で活性のバラツキの少ないものが容易に得られた経験にもよく符号した。pH 9 を中心とするものは 4 hr 目のヨウ素価が他よりもわずかに低くなっている。この現象は後述のように活性の良いアドキンス触媒でも認められることで、銅・クロムの組み合わせで活性が良いときは、わずかに飽和酸を形成するもののようである。

2・7 銅系触媒による硬化油の比較

以上の実験においては、KW 型触媒が現在知られているもっともすぐれた選択性をそなえた触媒と考えられ、その作用能も詳細な報告があるので、同じ原料油を KW 型触媒で水素添加して上昇融点、ヨウ素価によって比較対照した。元来 KW 型触媒によるナガス鯨油硬化油は上昇融点が 24~25°C 付近、ヨウ素価が 70 前後の従来の常識としては異常に双方とも低い値を示すからこの分析値と著差のない数値を得れば、その選択性は一応 KW 型触媒と大差ないといえよう。しかしながら上述のおもな触媒がどの程度の作用能を有するかについて明確な検討が必要と思われるためアドキンス触媒⁹⁾、Cu-Cr(モル比 9:1)、Cu-Al(3:2)、Cu-Ni(9:1) (ただしケイソウ土沈着触媒) を調製し、精製ナガス鯨油 (A.V. 0.37, I.V. 114.1, S.V. 194.1) を 4 hr 水素添加してほとんど同じヨウ素価の硬化油を得、その分析特数およびマイクロ針入度を比較した。ロダニ価とヨウ素価は分析誤差範囲内で事実上一致するからジエン以上の不飽和部分はほとんど消滅したものである。結果は 表-13~15 のようになった。Cu-Ni 触媒による硬化油がもっとも飽和脂肪酸、イソオレイン酸の量が多いがこれは前述の表-10、図-1 の結果よりしてももう少し早目に反応を中止すべきであった。つぎに飽和脂肪酸の形成の多いものはアドキンス触媒で、活性の良いアドキンス触媒または銅・クロムアルカリ共沈殿触媒でこのような現象を著者はときどき認めるがどんな理由によるか十分の知見を有しない。前記の 2 者以外はいずれも大差ない水素添加結果を得られることが判明した。なお脂肪酸の検討とマイクロ針入度試験結果はその傾向がきわめてよく一致した。

表-13

触 媒	特 徴	触媒量 (%)	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
アドキンス	Na ₂ Cr ₂ O ₇ を使用	2	83.6	74.3	69.6	66.9
Cu-Cr	Cu/Cr モル比 9/1	2	94.8	80.9	73.0	69.2
Cu-Al	Cu/Al モル比 3/2	2	81.5	72.4	69.8	69.6
Cu-Ni	Cu/Ni モル比 9/1	1	82.4	71.0	69.7	68.3
KW 型	—	2	88.2	77.4	72.3	69.2

表-14

触 媒	I.V.	P.O.V. (m. equiv. /kg)	ロビボン ド色調*1		*2 mp (°C)	脂肪酸組成分析		
			Y	R		固体酸 (%)	イソオレ イン酸	液体酸 (%)
KW 型	69.2	0.326	9.3	1.0	25.7	17.6	8.8	73.6
アドキンス	66.7	0.172	4.7	0	26.0	18.4	10.4	71.2
Cu-Cr	69.2	0.188	6.5	0.9	24.8	17.6	8.8	73.6
Cu-Al	69.6	0.089	6.9	1.2	24.1	18.9	8.2	72.9
Cu-Ni	68.3	0.139	7.6	0.8	30.1	21.4	14.0	64.6
原料油	114.1	—	14.3	1.5	—	17.6	0.1	84.3

注：*1 5/4 インチ・セル使用、*2 上昇融点

表-15

触 媒	マイクロ針入度試験 (1/10 mm)					
	0°C		10°C	15°C	20°C	25°C
KW 型	20	21	37	95	239	—
アドキンス	16	19	31	72	193	—
Cu-Cr	19	21	43	101	269	—
Cu-Al	19	22	46	102	293	—
Cu-Ni	10	11	14	23	50	140

3 総括およびあとがき

銅触媒が油脂の選択的水素添加に良い作用能があると知られていても、実用化と容易に結びつけられなかったのはいかに追試しても活性が弱く不安定な触媒しか得られないことが原因と思われる。たとえば銅触媒の有効な要素は CuO であるという見解に基づいて CuO 単独でナガス鯨油のヨウ素価 70 付近のものをつくることは実用上不可能に近い。もっとも手軽に行なえるアルカリと銅および添加金属をふくむ金属塩溶液とを反応させて共沈殿物をつくる場合に、終局の組成物の化学組成は同じものと考えられるにせよ、従来の報告には言及されなかったアルカリ側で共沈殿することを検討したところ、添加金属の存在は単なる担体とはいいいにくく、異常に活性を増強することが判明した。添加金属の作用効果は銅・クロムの組み合わせについて特に焼処理に対する劣化防止効果が顕著に認められるから、おそらくその意義は竹内らの説のようではなからうかと推察する。

アルカリ側で共沈殿する場合にも、添加金属の種類お

よび割合に応じて共沈殿の形成時の周辺の pH が、その形成物の触媒活性に微妙に影響する場合があるようで銅・ニッケルではその傾向が認められる。もっとも活性のよいものを形成するような pH を追求すると銅・クロム、銅・ニッケルのおのおのモル比 9:1 の組み合わせについては共通して pH 8~9 が適切であることが認められた。

特に添加金属が本質的に強力な水素添加作用能を持つニッケルと銅の組み合わせについては、ニッケルの割合の多い Ni:Cu のモル比 1:1 の触媒がリノール酸含量の多い大豆油の水素添加において KW 型触媒によるものより低い固体脂係数を示し、ニッケルの割合の少ない Ni:Cu が 1:9 のものについては反応後期でヨウ素価の低下に比して急激に硬化するから、還元初期はむしろ銅触媒としてすぐれた選択性を持ち還元後期には次第にニッケル触媒としての性質を示す 2 方面に活用可能の触媒であることが判明した。またニッケルの比率が少ない場合には共沈殿時の pH を適切に選択するとニッケル触媒としての作用能が発揮される傾向を、多少なりとも押えることが可能のようである。

これらの認識に基づいてアルカリ共沈殿触媒の作用能に関して、試みにナガス鯨油を水素添加して比較したところ、クロム、アルミニウムの共沈殿触媒はほとんど

KW 型触媒によるものと大差ない結果をきたし、ニッケルの共沈殿触媒による水素添加は反応が進行しすぎた。

なおアドキンス触媒は強力な活性を示した。

以上の見地に基づき適正なアルカリ側の pH を中心としてなるべく pH の変動の少ない状態で金属塩溶液とアルカリ液とを反応するよう操作すれば、使用した金属塩はもっとも有効に高活性の銅触媒に転換できるはずである。この方法は特許された¹⁰⁾。この方法による触媒のあるものはアドキンス触媒と同様高压還元アルコール製造の触媒にも使用できるようである。

終わりに本研究報告を行なうことを許可せられた旭電化工業株式会社ならびに実験の一部を担当された同社倉林氏に深謝致します。
(昭和 36 年 3 月 22 日受理)

文 献

- 1) 桑田, 工, 日本特許, 200,077 (1953)
- 2) 桑田, 工, 日本特許, 244,354 (1958)
- 3) 工, 本誌, 8, 253~259 (1959)
- 4) 前橋, 本誌, 11, 60 (1962)
- 5) 日本油化学協会編“油脂化学便覧”丸善 (1957)
- 6) 三宅, 薬学会誌, 68, 1~37 (1948)
- 7) 竹内, 本誌, 8, 234 (1959)
- 8) 前橋, 本誌, 10, 543 (1961)
- 9) G. Calingaert, G. Edgar, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 878-80 (1934)
- 10) 前橋, 矢野, 日本特許, 281,165 (1961)

油脂の選択的水素添加および触媒に関する研究 (第 1 報)

KW 型およびアドキンス触媒による水素添加に関する研究

前 橋 和 友*

Studies on Selective Hydrogenation of Fatty Oils and Catalysts. I.

Studies on Hydrogenation with the KW-Type and Adkins Catalysts

Kazutomo MAEBASHI

Abstract

A refined finback whale oil was hydrogenated under atmospheric hydrogen pressure using three different type catalysts, namely, KW type (J. Pat. 200,077), U-Ni-A (J. Pat. 204,353), and reduced Ni-Cu catalysts. A micropenetration test was observed to compare the products, hydrogenated to almost the same level of 70 in Iodine Number, and the soft products in order were using KW, U-Ni-A and reduced Ni-Cu. The KW type catalyst presumed to be sensitive against free fatty acid content in material oil and the lowering in Acid Number to less than 0.4 was indispensable to re-use the catalyst. A simple method was proposed to regain and accelerate activity of the KW type catalyst by treating spent catalyst with alkaline solution under aerating oxidation. By applying the above treatment, the KW type catalyst could be re-used four times satisfactorily in whale oil hydrogenation and a possibility of further re-using was predicted. A refined sperm whale oil was hydrogenated under atmospheric hydrogen pressure with 2% KW type catalyst and a highly decolorized and almost odorless stabilized product was obtained without any conspicuous change in its inherent characteristics. A carefully prepared 2% Adkins catalyst proved to hydrogenate refined finback whale oil almost as active as the KW type and could also be re-activated and re-used by the above treatment.