報 文

低融点硬化油に関する研究 (第 1 報)

水素添加反応におけるジメチルポリシロキサン
の添加効果について

島村馬次郎・鈴木吉次・前川貞光・光永新二

日本油脂株式会社王子工場 (東京都北区豊島四丁目)

Studies on Lower Melting Hydrogenated Oils and Fats. I.

Effect of the Addition of Dimethyl Polysiloxane
on Hydrogenation ProcessUmajirō SHIMAMURA, Kichiji SUZUKI, Sadamitsu MAEKAWA
and Shinji MITSUNAGAOji Factory, Nippon Oils and Fats Co., Ltd.,
(4-chome Toshima, Kitaku, Tokyo, Japan)

Abstract

1. To manufacture a lower melting hydrogenated fish oil having a good plasticity even in winter, the effect of dimethyl polysiloxane addition on hydrogenation of refined saury oil was investigated under normal pressure.
2. The hydrogenation apparatus used was of batch type and made of stainless steel (SUS-27), and agitated by hydrogen blowing. Dimethyl polysiloxane with different M.W. and reduced nickels were used as catalysts and reactions were carried out at 200°C under constant condition of agitation, and catalyst concentration, etc.
The weight ratios of the nickel and dimethyl polysiloxane to saury oil used were 0.2 wt% and 0.015 wt% respectively.
3. Addition of dimethyl polysiloxane to the nickel catalyst for cocatalysing purpose facilitated the control of hydrogenation, in slowing down the rate of hydrogenation as compared with the case without it.
4. The hydrogenated oil by together use of nickel and dimethyl polysiloxane, as compared with that by nickel alone, was much more superior in its consistency at low temperature, solid fat index, and in softening point.
5. Dimethyl polysiloxane of 500 c.s. was superior in action than that of 100 c.s.

1 緒 言

不飽和脂肪油を水素添加し可塑性脂肪に加工するには、製品の風味、酸化安定性のほか、製菓性に関する物理的諸性質が問題にされる¹⁾。特に、冬期の低温度においてもすぐれた可塑性を持つ低融点水添油の安価な加工法が要望されている。しかしながら、動植物油脂の水素添加による可塑性脂肪の製造に関する報文は、現在までに多数見られるが^{2)~7)}、魚油および海産動物油から加工することについての報文は少ない^{8)~9)}。ことに低融点可塑性油に関しては、わずかに銅系触媒についての報文が散見されるだけで^{8)~11)}、ニッケル系触媒についてはほとんど見当たらない。

Bailey らは、ニッケル系触媒による植物油の水素添加反応で、反応の選択性に寄与する因子について検討しているが、反応の選択性は、比較的高温度で、活性の強い触媒を用い、触媒表面の水素濃度の低い条件下で助長される傾向を指摘している^{1)~3)}。しかし、銅系触媒がニッケル系触媒より不飽和脂肪油に対する反応の選択性にすぐれている解明まではされていない。

本報は、魚油、鯨油の水素添加によって冬期に使用する可塑性脂肪に適した低融点硬化油の加工法を検討する目的で、ニッケル触媒の反応の選択性付与に、触媒の部分的被毒法¹²⁾を試みた。被毒剤は、化学的に安定で、蒸気圧および表面張力の低いジメチルポリシロキサン (以下 MPS) に注目し、ニッケル触媒に対するすぐれた親

和性と弱い親油性を利用し、触媒に対する MPS の添加が、水素添加速度に及ぼす影響、および反応油の性状に与える効果を検討したところ従来のニッケル触媒による認識と相異した結果が得られたので、それらを報告する。

2 実験の部

2.1 試薬および原材料

2.1.1 原料油

試料油の分析値を表-1 に示した。サンマ油、ナガス鯨油は、市販原油を常法で脱酸脱色精製した。また、タラ肝蒸留残油は、タラ肝油からビタミンAを分子蒸留法で留去した蒸留残油を常法で精製したものである。(以下タラ肝油と呼ぶ)

表-1 原料油の性状

分析値 試料	酸価	ケン化価	ヨウ素価 (wijs)	過酸化物質 (meq/kg)	不ケン 化物質 (%)
ナガス鯨油	0.40	194.0	116.2	3.5	1.12
サンマ油	0.42	182.5	144.6	1.2	0.65
タラ肝蒸留残油	0.50	185.1	151.8	3.0	0.85

表-2 にガスクロマトグラフィーによった各原料油の脂肪酸分析値を示した。組成はピーク面積比から算出した値である¹²⁾。装置は日立 KGL-2 型(熱伝導度型)を用い、カラム充テン剤は Reoplex-400 (西尾工業製)を使用した。

表-2 原料油の脂肪酸組成

試料油 脂肪酸	ナガス鯨油	タラ肝油	サンマ油
C ₁₄	7.8	3.5	6.8
C ₁₄ F ₁	1.3	0.5	1.1
C ₁₆	16.0	14.4	13.7
C ₁₆ F ₁	13.0	10.2	7.2
C ₁₆ (X ₁) 注1)	1.2	1.8	
C ₁₈	1.8	4.7	3.5
C ₁₈ F ₁	37.6	23.4	10.2
C ₁₈ F ₂	3.3	2.8	2.0
C ₁₈ F ₃		1.3	1.9
C ₁₈ (X ₂) 注2)			3.2
C ₁₈ (X ₃) 注3)	4.0		
C ₂₀	0.8		
C ₂₀ F ₁	4.3	14.1	15.1
C ₂₀ F ₂	0.3	1.0	
(X ₄) 注4)			0.7
(X ₅) 注5)	5.1	10.9	9.6
C ₂₂			
C ₂₂ F ₁			16.9
(X ₆) 注6)	1.2	7.4	0.8
(X ₇) 注7)	2.3	4.0	7.3

注1) 推定値 F₃ 5) 推定値 C₂₀F₃

2) " F₄ 6) " C₂₂F₃

3) " F₅ 7) " C₂₂F₆

4) " C₂₀F₄

2.1.2 触媒

1) ニッケルケイソウ土触媒

常法¹⁾の復分解により硫酸ニッケルをケイソウ土に沈着させ、中性となるまで水洗し、乾燥、粉碎し、未還元ニッケル触媒を調製した。この組成は、Ni 21.3%, Al₂O₃ 8.61%, SiO₂ 40.91% である。触媒の還元は、図-1 の還元器を用い、水素気流中で温度 400±10°C、還元時間 60 分で行なった。還元した触媒は冷却後ヤシ油中に懸濁させて保存し、以下の試験に使用した。

図-1 触媒還元器および混合器の略図

2) ニッケル-アルミナ-シリカ-共沈殿触媒

Paterson の方法¹³⁾で、成分組成の異なる三元触媒を共沈殿させ、水洗、乾燥、粉碎した。粉細物の組成を表-3 に示した。触媒の還元は図-1 の還元器で、500±10°C において、B-1、B-2 触媒は 2hr、B-3 触媒は 3hr 還元を行ない、冷却後、ヤシ油に対し金属ニッケルとして 12~13wt% となるように懸濁させた。

表-3 未還元ニッケル-アルミナ-シリカ-共沈殿触媒の組成

成分 番号	Ni (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)
B-1	29.05	11.64	25.46
B-2	32.09	6.26	35.25
B-3	34.62	7.49	31.21

3) 還元ニッケル触媒のX線回折結果

上記焼成触媒について、ニッケルの還元度、アルミナ、シリカ成分の焼成状態をX線回折法で調べた結果、図-2 に示すように、ニッケル-アルミナ-シリカ-共沈殿触媒を長時間還元した B-3 触媒は、短時間還元した B-1、B-2、各試料触媒より結晶化ニッケルに起因すると思われる、 $2\theta=44\sim44.5^\circ$ に著明な回折像の相異を認めた。図-2 からアルミナ、シリカに起因する相異は認められない。ニッケル-ケイソウ土触媒を還元した試料触媒には、酸化ニッケルの結晶に起因すると思われる $2\theta=43\sim43.5^\circ$ の回折像の広がり認められた。回折装置は理学電気(株)のガイガーフレックスを用い、測定条件は赤松¹⁴⁾によった。

2.1.3 ジメチルポリシロキサン

実験に用いた MPS は表-4 に示した性状を有する直

図-2 還元ニッケル触媒のX線回折

図-3 水素添加装置略図

鎖状分子構造の市販品で、撓水性のある耐熱性良好な無色透明の油状物である。

2.2 反応装置

反応に使用した水素添加装置は図-3に示したステンレス製 (SUS-27) のもので、圧力計、水素流量計、試料採取口、水素吹込みのかきまぜ機とを付けた内容量 5 l のものである。

表-4 MPS の性状

性状 番号	比重 (25°C)	動粘度 (30°C cs)	粘度温度係数 注8)	流動点 (°C)
C-500	0.975	500	0.62	-50以下
C-350	0.974	350	0.62	"
C-100	0.971	100	0.61	"

注8) 粘度温度係数 = $1 - \frac{99.0^\circ\text{C における粘度}}{33.7^\circ\text{C における粘度}}$

2.3 実験および結果

2.3.1 予備試験

ニッケル触媒を用いた脂肪酸の水素添加では、反応の選択性に水素圧力、かくはん強度、温度、触媒量などが関連していることが知られていて、条件を規定した反応操作法が多く用いられている^{1)~5)}。

表-5, 6 に触媒の選定, および反応条件を定めるための予備実験を行なった結果を示す。ただし反応は毎回、原料油 3 kg を使用し、2~3 (l/min) の流速で水素を吹込みながら 120°C まで昇温し、空気および水分を留去させ、65~70°C に冷却後、ニッケル触媒を純ニッケルとして 0.2 wt% (注) 添加して行なった。

反応の選択性は表-5, 6 に示すヨウ素価と融点のほか、本報にはしるさなかったが、チョウ度およびアルカリ異性化試料の紫外分光法¹⁵⁾によったトリエン酸の消失する際のヨウ素価の範囲などから検討した。その結果、反応温度、水素かきまぜの影響は、高温度 (200°C) 低速度かきまぜ (6~8 l/min) の条件が有利であった。特に、トリエン酸の消失する際のヨウ素価付近で、各反応油について、融点およびチョウ度との関係で比較した結果、ニッケルケイソウ土触媒、および B-3 触媒を使用し、高温度、低速度かきまぜによって得た生成油が、市販水添油に比較しても良好であった。なお、サンマ油、タラ肝油ともに、トリエン酸以上の高度不飽和酸による吸収は、ヨウ素価 85~87 の範囲内で消失し、鯨油では 75~78 で消失することを認めた。

以上の結果、本試験においては、触媒としてニッケルケイソウ土を用い、温度は 200°C で反応を行なうことにした。

2.3.2 サンマ油による本試験

銅系触媒によっても低融点硬化油に比較的加工しにくいサンマ油を原料油に用い、各種の MPS をニッケルケイソウ土触媒に 0.015 wt% 添加し、均一に加温して分散させ、これを原料油に対し 0.2 wt% 加え反応生成油の性状に及ぼす MPS の添加効果を検討した結果を表-7 に、また生成油のヨウ素価と融点の関係は図-4 に示した。

表-7 においてヨウ素価 78~90 の範囲の生成油の軟化

(注) あらかじめ反応時間、選択性の低下などの面から検討した最小使用量、その詳細は本報では省略する。

表-5 タラ肝油についての水添条件とヨウ素価、融点との関係

触媒	反応条件 水添温度 (°C)	水素流量 (l/min)	反応時間と生成油のヨウ素価、融点									
			No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
			100 (min)	120 (min)	130 (min)	140 (min)	150 (min)	160 (min)	170 (min)	180 (min)	190 (min)	210 (min)
A 注9)	180	10~13	97.9	87.6 27.0	85.7 28.0	82.7 29.1	80.0 30.2	78.4	(ヨウ素価) (融点 (°C))			
	200	6~7	89.6 22.2	85.3 25.6	83.5 26.4	81.9 27.4	79.7 28.4	76.5 30.5	74.5 32.0			
B-1	180	10~13		92.6		87.4 26.6		83.5 27.8		80.4 29.4		74.6
	200	6~7		97.4 21.0			89.3 24.6		84.9 26.0		80.6 28.3	76.4 31.4
B-2	180	12~15	95.0	91.1	88.8 28.0	85.7 29.7	84.3 30.1	81.2				
	200	6~7					93.8 21.3		90.3 23.3		86.6 25.8	82.7 27.0
B-3	180	10~13	87.3 26.5	82.9 28.4	79.9 30.4	76.3	74.7					
	200	6~7	92.5 21.2	87.1 23.8	84.7 25.2	81.0 26.9	77.6 28.6	76.2 30.0				

注9) ニッケル-ケイソウ土触媒

表-6 鯨油、サンマ油についての水添条件とヨウ素価、融点との関係

試料油	反応条件 触媒の種類	水添温度 (°C)	水素流量 (l/min)	反応圧力 (kg/cm ²)	反応時間と生成油のヨウ素価、融点								
					No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
					90 (min)	100 (min)	110 (min)	120 (min)	130 (min)	140 (min)	150 (min)	160 (min)	170 (min)
鯨油	A	180	6~8	0.5	89.3 22.2	86.2 23.6	83.6 25.1	80.8 26.6	77.8 27.9	75.2 28.5	72.2 30.4	(ヨウ素価) (融点 °C)	
	B-2	180	10~12	0	87.0 24.0	85.2 24.8	83.2 26.1	81.5 26.4	79.5 27.3	77.4 28.1	75.3 28.9	73.5 29.8	
	A	200	6~8	0	90.8 19.1	88.7 19.8	86.4 20.2	84.6 21.0	82.3 21.8	80.3 22.6	77.5 24.8	75.9 26.5	
サンマ油	A	180	6~9	0.5	93.0 26.8	90.5 27.5	88.3 28.7	86.2 29.6	84.3 31.0				
	B-1	200	6~9	0	98.4 22.7	96.6 24.5	94.7 25.4	93.2 26.1	90.8 27.0	89.3 28.0	86.5 28.6	84.6 29.3	83.2 31.5
	B-3	200	8~10	0	97.2 20.5	94.8 21.2	92.8 22.2	91.1 22.7	89.3 24.4	87.8 25.5	86.0 26.8	84.4 28.2	82.4 29.5

表-7 MPS 添加が水添時間に及ぼす効果

MPS	反応時間	反応時間とヨウ素価の関係											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		90 (min)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210
未添加		98	92.0	90.3	88.2	85.3	83.1	81.7	79.7	77.4	75.5		
C-500		111.6	105.8	100.8	98.2	95.5	93.4	90.4	88.6	86.3	84.0	83.4	81.0
C-350		101.9	96.7	94.0	93.9	92.7	90.3	88.6	86.8	85.1	82.9	82.2	80.1
C-100		107.2	103.6	98.5		96.2	93.8	91.7	89.8	88.5	85.9	85.7	84.5
													79.2
													77.9
													78.6

図-4 反応生成油のヨウ素価と融点の関係

点を測定し、図表値から同一ヨウ素価におけるヨウ素価-チョウ度²⁾の関係値をそう入法によって求め表-8に示した。

表-8 ヨウ素価-チョウ度の関係

試料	ヨウ素価 温度 (°C)			82			85			87		
	10	20	25	10	20	25	10	20	25	10	20	25
未添加	13	18	63	17	33	140	20	44	192			
C-500	24	57	186	29	79	276	36	89	TS 注 ¹⁰⁾			
C-350	26	54	180	34	75	221	40	88	246			
C-100	26	43	168	32	59	196	36	73	252			

注10) 軟化点測定不能

なお参考のため市販水添サンマ油のヨウ素価、融点および温度-チョウ度の関係値を表-9に示した。

表-9 市販水添サンマ油のヨウ素価、チョウ度、融点

種類	性状	ケン化価	ヨウ素価	融点 (°C) (上昇)	温度-チョウ度の関係			
					10°C	15°C	20°C	25°C
A社 (イ)	(イ)	182.2	79.5	30.0	10	13	29	100
	(ロ)	182.8	82.1	29.5	10	14	38	125
B社 (ハ)	(ハ)	181.7	82.8	29.8	10	13	30	138
	(ニ)	180.7	84.4	28.5	10	15	31	147
C社 (ホ)	(ホ)	181.5	84.7	28.7	12	15	30	142

また反応生成油のうちヨウ素価が 85 前後のものについて、固体脂含有係数¹⁹⁾と温度の関係求めて図-5に示した。

すなわち、本報で規定した条件下で、MPS を触媒に添加することにより水添速度は表-7の結果から著しく遅くなることが認められた。また MPS 添加ニッケル触媒による水素添加反応油は、図-4 から明らかなように、未添加触媒による同一ヨウ素価の水素添加生成油より低い融点を示した。MPS は高粘度 (C-500) のものほどその効果が著しい傾向を認めた。

図-5、表-8、9 の温度-固体脂含有係数 および ヨウ素価、ヨウ素価-チョウ度関係より、MPS を触媒に添加す

図-5 水添サンマ油の固体脂含有係数と温度との関係

ることにより明らかに未添加触媒による水素添加生成油より柔らかく、冬期に使用する可塑性基油に適した水素添加油が得られることを認めた。また、表-7 に示したトリエン酸が消失するとき、すなわちヨウ素価 85 前後の反応生成油について、MPS 添加触媒によるものが各測定温度範囲で、常に低い固体脂含有係数を示した。なお MPS 添加の効果はニッケル触媒の活性度の強弱、耐被毒性などによって影響されるようであるが、その検討結果は別報で報告する予定である。

終わりに本研究の発表を許可された日本油脂株式会社、阿部社長ならびに X 線回折分析で御指導を賜った、東京工業試験所の、浅田技官に厚く感謝致します。

本報告の一部は日本特許 (昭 37-4020) に発表した。

(昭和 38 年 11 月 1 日受理)

文 献

- 1) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products.", p. 747 (1951), Inter Science Publishers inc., New York.
- 2) R.O. Feuge *et al.*, *Oil and Soap*, **21**, 78 (1944)
- 3) R.J. Sims, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 347 (1952)
- 4) A.C. Richardson *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 80 (1925)
- 5) R.E. Beal *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 619 (1954)
- 6) S.Y. Elabytch, *Masloboino Zhirovov Delo*, **23**, 14 (1957)
- 7) L.F. Alhright *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 375 (1961)
- 8) 工, 橋本, 桑田, 本誌, **9**, 600 (1960)
- 9) 永井, 三宅, 日特, 第 170400 (1945)
- 10) 桑田ら, 日特, 第 250402 (1959)
- 11) 前橋, 矢野, 本誌, **11**, 60 (1962)
- 12) C.H. Orr *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 249 (1958)
- 13) W.J. Paterson, *U.S.P.*, **2**, 566, 362 (1951)
- 14) 日本化学会編, "実験化学講座" **4**, p. 245, 丸善, 東京
- 15) A.O.C.S. Tentative Method Cd 7-48 (1956)
- 16) N.D. Fulton, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 98 (1954)
- 17) 山中竜雄, "触媒化学" p. 133, 日刊工業新聞社