- 16, 2368 (1962); *C.A.*, **59**, 1457 *h*
- 10) T. Gramstad, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 999 (1962); *C.A.*, **58**, 1332 *h*
- 11) H. Taubomura, J.M. Kliegman, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 40, 1314 (1960)
- 12) D.W. Meek, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4322 (1961)
- 13) A.A. Chaikhorskii *et al.*, *Radiokhimiya*, **3**, 295 (1961); *C.A.*, **56**, 70 *h*
- 14) C. Urakami, H. Kameyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 29 (1960)
- 15) C. Urakami, Y. Goto, H. Kameyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1035 (1965)
- 16) S.J. Bishov *et al.*, *J. Food Sci.*, **25**, 174 (1960); *J. Food Sci.*, **26**, 198 (1961)
- 17) H.J. Togashi *et al.*, *J. Food Sci.*, **26**, 186 (1961)
- 18) J.G. Keppler *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 308 (1959)
- 19) H.B. Knight *et al.*, "Biochemical Preparations" Vol. 2, 100 (1957), John Wiley & Sons Inc., New York
- 20) V.P. Skipski *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **87**, 259 (1960)
- 21) M.A. Buchanan, *Anal. Chem.*, **31**, 1616 (1959)
- 22) V.C. Mehlenbacher, "Analysis of Fats and Oils" p. 526 (1960), The Garrard Press, Ill.
- 23) M.H. Stern *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 869 (1947)
- 24) E. Baer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1253 (1947)
- 25) C. Urakami, H. Kameyama, M. Okada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 36 (1959)
- 26) D.J. Hanahan *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **228**, 680, 685 (1956)
- 27) G. Hübscher *et al.*, *J. Lipid Res.*, **1**, 433 (1960)
- 28) J.N. Hawthorne, G. Hübscher, *Biochem. J.*, **71**, 195 (1959)
- 29) I. Berenblum, E. Chain, *Biochem. J.*, **32**, 295 (1938)
- 30) T.P. Hilditch, S.J. Paul, *J. Soc. Chem. Ind.*, **58**, 21 (1939)
- 31) V.P. Calkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 384 (1947)
- 32) 未発表
- 33) L.O. Spetsig, *Arkiv. Kemi*, **14**, 579 (1959); *C.A.*, **54**, 17917 *h*
- 34) R. Marcuse, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 97 (1962); *Nature*, **186**, 886 (1960)
- 35) E.L. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 161 (1963)

混合金属酸化物触媒による高級アルコールの製造

池 田 功・服 部 祥 三・小 森 三 郎

大阪大学工学部応用化学科 (大阪市都島区東野田)

Preparation of Higher Alcohol using Mixed Metal Oxide Catalysts

Isao IKEDA, Shōzō HATTORI and Saburō KOMORI

Dept. of Chem. Tech. Faculty of Eng. Osaka Univ. (Higashinoda, Miyakojima-ku, Osaka)

Various catalysts composed of Fe, Al, Cu, Ni and Co were tested for hydrogenolysis of fatty acid ester to prepare saturated higher alcohol.

It was found that Fe-Cu-O and Fe-Cu-Al-O catalysts have excellent ability for this reaction.

From the view of the lower cost of the catalyst, the lower reaction temperature and of the higher yield of alcohol, these catalysts containing 10~20% of copper oxide are believed as better ones than Cu-Cr-O catalysts being customarily used for hydrogenolysis of coconut oil in the industrial process.

1 諸 言

鉄-アルミニウム酸化物は不飽和・高級アルコール製造用のすぐれた触媒¹⁾であるが、これに酸化銅あるいは酸化ニッケルを少量添加した触媒を用いて脂肪酸エステルとの接触還元を行なうと、炭化水素が非常に生成しやすくなることから、これらの酸化物は鉄-アルミニウム酸化物に対して負触媒として働く、と以前著者のひとり小森は報告した^{2), 3)}。

しかし反応温度をさらに検討した結果、低温において

鉄-銅-アルミニウム酸化物、鉄-銅酸化物あるいは酸化ニッケル、酸化コバルトを含む鉄を主体とする混合酸化物触媒はカルボキシル基のアルコールへの還元に対して強力な作用を示すとともに、炭素-炭素不飽和結合への水素添加能を持ち、高収率で飽和・高級アルコールを製造することができた。

本触媒は主体となっている鉄が非常に安価であり、経済的にも有利な触媒である。また特に銅を添加したものでは、現在ヤシ油の還元によく使用されている銅-クロム酸化物系触媒に比較して、かなり低温においても還元

力が強い、反応温度をさらに下げることができ、炭化水素の生成温度との差が大となって、炭化水素の生成も抑制することができる。さらに反応時の触媒の油中での分散状態が良好と考えられ、少量の触媒で高収率でアルコールが得られるなど、工業化に当たって数々の利点を持った触媒である。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 脂肪酸エステル

不飽和高級アルコールの製造用触媒である鉄-アルミニウム酸化物触媒を標準とし、これと比較するためにオレイン酸含量の多いヌカ油脂肪酸メチルを精製使用した。その性状は、ケン化価 195.6, ヨウ素価 (Wij's) 103.0, 酸価 0.5, 不ケン化物 0.35% であった。ガスクロマトグラフィーの結果 C_{16} 脂肪酸メチルおよび C_{18} 脂肪酸メチルのみの混合物であった。

2.1.2 触 媒

市販試薬特級硝酸鉄, 硝酸アルミニウム, 硝酸銅, 硝酸ニッケルおよび硝酸コバルトを使用し, 所定の混合比で 1/10 mol 濃度の水溶液とし, かくはんしながら 28% アンモニア水を正確にリトマス中性まで加えて水酸化物を共沈殿させ, 水洗, 脱水, 乾燥後 250°C で 1/2 hr, さらに 400°C で 1 hr 焼成し, 粉碎して触媒とした。

調製した触媒の金属混合比を Table-1 に示した。

2.2 還元反応

実験方法は前報¹⁾と同様で, 内容積 50 ml の横振式ステンレススチール製オートクレープを使用し, 所定量の

試料と 2.1.2 で調製した触媒を乳パチでよく摩砕混合し, 室温で 200 atm^{注 1)} の水素圧下に仕込み, 所定温度に達してから所定時間反応させた。反応混合物はヘキサンにて温時抽出し, 溶媒を回収して製品とした。

注 1) 水素圧の影響について検討する必要があるが本報では触媒調製時の混合比の影響を知ることが主目的であるので, すべて初圧 200 atm で行なった。

2.3 生成物の分析

2.3.1 アルコール収率および生成炭化水素の定量

高級アルコールの生成時に生ずるメタノール, および炭化水素の生成時に生ずる水, メタン^{注 2)}などは 2.2 の溶媒回収時に除去されるので, 得られた製品は未反応エステル, 高級アルコールおよび副生炭化水素³⁾のみの混合物であると仮定して, ケン化価およびガスクロマトグラフィーにより簡易的にアルコール収率を求めた。

注 2) 前報³⁾に示したように, Fe-Cu-O 系触媒では副生炭化水素の大部分はアルコールの脱水反応による炭素骨格の保持されたものであるが, ほかに微量の脱メチロール反応などの炭素-炭素結合の開裂が起こり, 低級炭化水素が生成する。

生成物のガスクロマトグラムは未反応エステルと生成アルコールが一つのピークを示し, オクタデカン, ヘキサデカンおよび微量のヘプタデカン, ペンタデカンなどのピークが認められる。

炭化水素の定量はオクタデカンを反応生成物にヒョウ量して加え, ピーク面積の増加率から求めた。すなわち

$$C = [\text{炭化水素}]_{\text{エステル換算量}} = \frac{286.94}{286.9 - 44\rho} \times c$$

$$c = [\text{炭化水素}]_{\text{重量\%}}$$

$$= \frac{g'}{g} \times \frac{1}{\frac{p'}{p} - 1} \times \left(1 + 0.9 \frac{p}{p'} + 0.95 \frac{q}{p} + 0.86 \frac{aq}{p^2} \right)^{-1} \times 100$$

また,

$$[\text{アルコール収率}]_{\text{mol\%}} = \frac{A}{A + B + C} \times 100$$

$$[\text{生成炭化水素}]_{\text{mol\%}} = \frac{C}{A + B + C} \times 100$$

ここで

$$B = [\text{エステル}]_{\text{エステル換算量}} = b = [\text{エステル}]_{\text{重量\%}} = \frac{(\text{生成物のケン化価})}{195.6} \times 100$$

$$A = [\text{アルコール}]_{\text{エステル換算量}} = \frac{286.9}{286.9 - 28\rho} \times a$$

$$a = [\text{アルコール}]_{\text{wt\%}} = 100 - (b + c)$$

イ) : ケン化価より求めた原料エステルの平均分子量。

ロ) : エステルより炭化水素になるときの分子量の減少量。

ハ) : 0.9, 0.95, 0.86 はそれぞれ前報³⁾で求めたオクタデカン-ヘキサデカン, -ヘプタデカン, -ペンタデカンの面積比-重量比の換算係数, ただしヘプタデカンについては, オクタデカンとヘキサデカンの中間値を用いた。

Table-1 Composition of catalyst.

Catalyst No.		Ratio of component*
1	Fe ₂ O ₃	
2	Fe-Al-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : 1/2 Al ₂ O ₃ = 100 : 5
3	Fe-Ni-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : NiO = 100 : 20
4	"	" = 100 : 5
5	"	" = 100 : 1
6	"	" = 100 : 0.1
7	Fe-Ni-Al-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : NiO : 1/2 Al ₂ O ₃ = 100 : 20 : 5
8	"	" = 100 : 5 : 5
9	"	" = 100 : 1 : 5
10	Fe-Co-Al-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : CoO : 1/2 Al ₂ O ₃ = 100 : 20 : 5
11	"	" = 100 : 5 : 5
12	Fe-Cu-Al-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : CuO : 1/2 Al ₂ O ₃ = 100 : 20 : 5
13	"	" = 100 : 10 : 5
14	"	" = 100 : 5 : 5
15	"	" = 100 : 1 : 5
16	"	" = 100 : 0.1 : 5
17	Fe-Cu-O	1/2 Fe ₂ O ₃ : CuO = 100 : 500
18	"	" = 100 : 20
19	"	" = 100 : 1

* Values based on nitrate before mixing.

ニ)：原料エステルのケン化価。

ホ)：エステルよりアルコールになるときの分子量の減少量。

o, p, q ：反応生成物のガスクロマトグラムのヘキサデカン、オクタデカンおよびヘプタデカンのピーク面積。

o', p' ：反応生成物 g_o にオクタデカン g_o' を加えたときのヘキサデカンおよびオクタデカンのピーク面積。

c を求める式のかっこ内第四項はペンタデカンのオクタデカンに対する重量比を示す。ペンタデカンの生成量が非常に小であり、面積測定が困難なため、この値はヘキサデカンとペンタデカンの生成比が、オクタデカンとヘプタデカンの生成比に等しいものと仮定した値である。重量百分率からモル百分率を求める際、この第三項、第四項に分子量補正係数が必要であるが、これらの項は非常にわずかな値となり、重量百分率をそのまま用い、 $\frac{286.9}{286.9-44} \times c = 1.181c$ で示した。また大部分の場合、ヘプタデカンおよびペンタデカンの生成はほとんど認められなかった。

また、定量に当たってつぎのことがらを前提とした。

1. ガスクロマトグラフィーにおいて、炭化水素の重量とピーク面積は比例するものとする。

2. オレイン酸など不飽和酸の水素添加による平均分子量の変化は無視する。

3. エチレン鎖以上の開裂量³⁾は無視する。

4. 原料の酸価は無視する。

この簡易法は水酸基価測定の煩雑さを避けるために行なったものであるが、数例について水酸基価を測定して求めたアルコール収率とよく一致した。

3 実験結果および考察

標準として使用した Fe-Al-O 触媒および Fe_2O_3 による結果を Table-2 に示した。

Table-2 Hydrogenolysis with Fe_2O_3 and Fe-Al-O catalyst.

Reaction condition : Raw methylester 4.0 g, catalyst 0.4 g, reaction time 2 hr, initial H_2 pressure 200 atm.

No.	Cata. No.	Reaction temp. (°C)	S.V.	Hydrocarbon generated (mol %)	Alcohol yield (mol %)
1	1	300	42.2	2.7	77
2	"	330	3.1	21	78
3	2	300	140.1	trace	30
4	"	330	53.6	8.5	66

つぎに第三成分としてニッケルを添加した場合の還元結果を Table-3 に示した。

Table-3 からわかることは、ニッケルの無添加の場合に比較して、還元能力が著しく向上し、アルコールへの転化がより低温において起こっていることである。すなわち酸化鉄のみの場合 300~330°C 必要であったものが、ニッケルを 1, 5, 20% 添加したものでは実験番号 15~25

Table-3 Hydrogenolysis with Fe-Ni-O and Fe-Ni-Al-O catalysts (relation conditions are same as Table-2).

No.	Cata. No.	Reaction temp. (°C)	S.V.	Hydrocarbon generated (mol %)	Alcohol yield (mol %)
5	7	260	34.8	1.8	82
6	"	270	5.9	5.5	92
7	"	280	0.1	31	69
8	8	260	75.9	1.7	62
9	"	280	8.6	5.6	91
10	"	300	2.3	24	75
11	"	330	0.1	100	0
12	9	260	146.9	trace	27
13	"	280	15.1	7.8	85
14	"	300	3.0	22	77
15	3	240	129.0	trace	36
16	"	260	7.1	4.1	92
17	"	280	1.1	45	55
18	4	260	54.7	1.5	73
19	"	270	5.1	9.6	88
20	"	280	0.1	20	80
21	5	270	104.2	trace	49
22*	"	270	38.7	4.6	77
23	"	280	16.1	9.9	83
24	6	280	132.6	trace	35
25	"	300	22.1	6.8	83

* Reacted for 4 hr.

に示したように、それぞれ 280, 270, 260°C 程度に低下した。これは Fe-Al-O に対するニッケルの添加の場合にも認められることであって、実験番号 5~14 に示したように、反応温度は 260~280°C に低下した。しかし炭化水素の生成反応も低温に移行し、 Fe_2O_3 あるいは Fe-Al-O では 300°C でも数 % 以下であったものが、ニッケルを 5% 以上添加したものでは 280°C で 20% 以上の炭化水素が生成した。また実験番号 11 に示したように、ニッケルを 5% 添加した触媒で、330°C で反応させたところ、完全に炭化水素になった。本実験範囲内ではニッケルを 20% 添加した触媒を使用して、アルコール収率 92% で最高収率を示した。しかし、エステルの消滅を待たずに炭化水素が生成し、満足な結果は得られなかった。

生成物の不飽和度についてはニッケルを添加した場合ほとんど完全に水素添加を受けており、本触媒では飽和アルコールのみが得られた。これは後述のコバルトおよび銅の添加の場合も同様であった。

つぎに Fe-Al-O にコバルトを添加した場合の還元結果を Table-4 に示した。

コバルトを添加した場合、ニッケルの場合と同様反応温度を著しく下げることができた。しかしこの場合にもエステルの消滅を待たずに炭化水素が生成し、その程度はニッケルの場合に比較してさらに満足できぬものであ

Table-4 Hydrogenolysis with Fe-Co-Al-O catalyst
(reaction conditions are same as **Table-2**)

No.	Cata. No.	Reaction temp. (°C)	S.V.	Hydrocarbon generated (mol %)	Alcohol yield (mol %)
26	10	260	72.9	2.0	63
27	"	280	4.7	13	85
28	11	260	136.9	trace	30
29	"	280	65.7	3.5	65

Table-5 Hydrogenolysis with Fe-Cu-Al-O catalyst
(reaction conditions are same as **Table-2**).

No.	Cata. No.	Reaction temp. (°C)	S.V.	Hydrocarbon generated (mol %)	Alcohol yield (mol %)
30	12	200	74.1	trace	62
31	"	220	1.6	"	99
32	"	240	1.5	"	99
33	"	260	1.4	3.8	95
34	"	280	1.0	21	78
35	13	220	97.0	trace	53
36	"	240	4.2	"	98
37	"	260	2.2	5.0	95
38	14	240	80.6	trace	61
39	"	250	2.0	2.5	97
40	"	260	2.0	9.1	91
41	"	270	1.8	11.4	89
42	15	260	76.9	trace	63
43	"	270	10.9	6.2	89
44	"	280	0.5	17	83
45	16	260	127.2	trace	37
46	"	280	27.6	4.7	82
47	"	300	6.5	16	81

Table-6 Hydrogenolysis with Fe-Cu-O catalyst
(reaction conditions are same as **Table-2**).

No.	Cata. No.	Reaction temp. (°C)	S.V.	Hydrocarbon generated (mol %)	Alcohol yield (mol %)
48	18	200	107.7	trace	45
49	"	220	3.1	"	98
50	"	240	2.5	"	99
51	"	250	0.3	2.6	97
52	"	260	0.1	7.6	92
53	19	260	64.5	2.5	67
54	"	270	17.9	9.5	82
55	"	280	2.8	26	73

った。

つぎに第三番目の添加物として銅を使用した結果を **Table-5, 6** に示した。

Fe-Al-O に銅を添加した場合、**Table-5** に示したようにニッケルやコバルトに比較してその活性の向上は著しく、反応温度をさらに下げることができた。酸化銅の添加率の影響についてみると、その添加率が小さい場合、Fe-Al-O 触媒に比較するとかなり活性は大きな

り、アルコール収率は増大しているが、充分ではなく、反応温度もあまり下げることができず、したがって炭化水素の生成量が大きくなり、エステルの残存中に炭化水素が急激に生成する。

これに対し、銅の添加率を 10~20 mol% と大きくすると触媒活性は非常に大きくなり、反応温度は 220~240 °C にまで下げることができた。これはアルコール生成温度が著しく低下し、炭化水素の生成温度とかなりの差が生ずる結果となり、炭化水素の生成はほとんど認められず、エステルは実際上定量的にアルコールに転化した。

生成物の着色については Fe₂O₃ および Fe-Al-O 触媒では淡カッ色に、ニッケル添加物では淡カッ色ないしカッ色に、コバルト添加物でもやはりカッ色を呈していたものが、銅添加の場合は、0.1 mol% 程度の添加量でも無色の生成物が得られた。

Fe₂O₃ に対する銅の添加の影響については **Table-6** に示したとおりであるが、この結果は Fe-Al-O に対する銅の添加の場合とほとんど差異は認められなかったもので、その詳細な検討は省略した。すなわち本実験範囲内では、Fe-Cu-Al-O と Fe-Cu-O には相異は認められなかった。

Fig.-1 にエステルの転化率（ケン化価で示す）と反応温度の関係を Fe-Cu-Al-O、Fe-Cu-O について示した。

Fig.-1 The relation of unreacted ester and reaction temperature.

図から明らかなように、銅の含有量が増大するにつれて反応温度が低下する傾向が認められる。

以上検討した触媒のうち、触媒番号 12, 18 のものが最も良好な結果を示したので、触媒番号 12 のものを使用して反応時間および使用触媒量の影響について検討し

Table-7 The effect of reaction time using catalyst No. 12.

Reaction condition : raw methylester 4.0 g, initial H_2 pressure 200 atm, reaction temp. 240°C, catalyst (No. 12) 0.4 g.

No.	Reaction time (hr)	S.V	Hydrocarbon generated	Alcohol yield (mol %)
56	1/2	25.9	trace	87
57	1	4.3	"	98
32	2	1.5	"	99

た。

表に示したように 1~2 hr で反応はほぼ完結したとみなしうる。

つぎに触媒使用量の影響について、本触媒を用いて検討した結果を **Table-8** に示した。

Table-8 The effect of catalyst amount.

Reaction condition : raw methyl ester 40 g, initial H_2 pressure 200 atm, reaction time 2 hr, reaction temp. 240°C.

No.	Catalyst amount		S.V.	Hydrocarbon generated	Alcohol yield (mol %)
32	0.4 g	10%	1.5	trace	99
58	0.2	5	1.5	"	99
59	0.1	2.5	2.1	"	98
60	0.05	1.3	3.2	"	97
61	0.02	0.5	14.6	"	93
62*	0.02	0.5	81.2	"	61
63**	0.4	10	25.6	undetectable	88
64***	0.05	1.3	86.4	"	59

* Catalyst : No. 17, 0.02 g of this catalyst contained same amount of Cu as 0.1 g No. 12 catalyst, i.e. the amount used in No. 59.

** Catalyst : Cu-Cr-O, reaction temp. 220°C.

*** Catalyst : Cu-Cr-O.

これらの結果より、本触媒が少量でも有効であって、高活性であると同時に原料油中での分散状態が良好であるとうと推察することができる。

銅-クロム酸化物系触媒を初め 一般に銅はカルボキシ

ル基の還元にすぐれた効力を示すが、本触媒も混合金属酸化物のうち、酸化銅が主として還元力を持っているのではないかとけ念されるので、実験番号 59, 61 の結果と比較するため、No. 61 と触媒の全体量が等しく、No. 59 と銅含量の等しい No. 62 の反応を行なった。その結果、No. 62 は No. 59 のそれのみならず、No. 61 より低収率を示した。このことから還元力は銅のみが示すのではなく、ある最適混合比における両者の相剰的な作用によることが判明した。さらにこのことは反応温度からも言及できることであって、従来知られている酸化鉄系触媒より著しく低いばかりでなく、銅系触媒のそれよりもやや低く、鉄-銅の共同触媒効果が大きいことを示している。

現在工業的に広く使用されている銅-クロム系触媒では触媒使用量 2~5%, 反応温度 240~260°C にする必要があると報告されている⁵⁾。また比較実験として Cu-Cr-O 触媒を用い No. 49, 60 と同一条件で反応させたところ No. 63, 64 に示したように、それぞれケン化価 25.6, 86.4, アルコール収率 88.0%, 58.6% であった。このように安価な鉄を主体とする本触媒は非常にすぐれた性質を持っていることがわかった。

以上、Fe-Al-O あるいは Fe_2O_3 にコバルトあるいはニッケルを添加した場合は著しく向上し、アルコール収率は増大するが、これらの場合、エステル消費を待たずに炭化水素が生成し、充分満足できる結果は得られなかった。これに対し銅を添加した場合、特に 10~20 mol% の添加物では反応温度 220~240°C で実際上ほとんど定量的に無色のアルコールを得ることができ、現在工業的に使用されている銅-クロム系触媒よりすぐれた高級アルコール製造用触媒であることを認めた。

(昭和 40 年 6 月 9 日受理)

文 献

- 1) 小森, 工化, **43**, 910 (1940)
- 2) 小森, 工化, **45**, 79 (1942)
- 3) 池田, 服部, 小森, 油化学, **14**, 510 (1965)
- 4) 池田, 田中, 小森, 油化学, **14**, 58 (1965)
- 5) 桜井, 工化, **52**, 19 (1949)