低融点硬化油に関する研究 (第 3 報)

銅-クロム-マンガン酸化物触媒による
魚鯨油の低融点硬化油について

島村馬次郎・吉永晴雄・前川貞光・鎌田恒夫

日本油脂株式会社王子工場研究室 (東京都北区豊島 4 丁目)

Studies on Lower Melting Hydrogenated Oils III

Hydrogenated Marine Oils by Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalyst

Umajirō SHIMAMURA, Haruo YOSHINAGA, Sadamitsu MAEKAWA and Tsuneo KAMATA
Ōji Factory Research Laboratory, Nippon Oils and Fats Co., Ltd. (4-chome, Toshima, Kita-ku, Tokyo)

Several marine oils such as fin whale, turbot, saury pike, mackerel and cod oils were investigated in order to manufacture lower melting hydrogenated oil which will have high oxidation stability and good plasticity. Reactivity and selectivity of hydrogenation, oxidation stability of hydrogenated oil and performance of plastic fat were examined.

Experimental conditions were as follows; catalyst: 2 wt% of Cu-Cr-Mn catalyst, temperature: 190~200°C, pressure: 0.2 kg/cm², agitation speed: 600~700 rpm, reaction time: 4 hours.

1. Saturated fatty acids were not almost produced, but a small amount of or a trace of trienoic and polyenoic acids was still remained when the reaction ended. Trans acid contents in hydrogenated oils were about 18% except in hydrogenated turbot oil. The contents of trans acid increased rapidly when iodine value of oil decreased to around 100.

2. The lowest melting hydrogenated oil was turbot oil, while the highest melting one was mackerel oil which contained originally the most amount of saturated fatty acids and polyenoic acids.

3. A trace of catalyst was confirmed after filtration of hydrogenated oil. Cr and Mn were not almost detected, but Cu was found below 1 ppm by atomic absorption method in the oil which was bleached with active clay after washing with phosphoric acid and alkaline water.

4. The oxidation stability of selective hydrogenated oil with Cu-Cr-Mn catalyst was inferior than with nickel catalyst.

1 緒 言

脂肪油の加工に選択的水素添加は古くからの油脂加工業界の検討課題であり、触媒、反応機構および水素添加反応条件等に関する研究は数多く報告されているが、低融点硬化油に關した報文^{1)~3)}はごく少ない。

著者ら^{4), 5)}は先に多不飽和脂肪酸を比較的多く含む魚鯨油を水素添加する際、ジメチルポリシロキサン(MPS)で被毒した還元ニッケル触媒を用い、反応性、選択性および水素添加油の性状、組成などを検討し、低温度において優れた可塑性を示し酸化安定性も高い低融点硬化油

の加工に関する二、三の知見を報告した。前橋ら³⁾は銅-ニッケル系ならびに銅系触媒の調製条件、触媒活性および選択性等をながす鯨油などについて検討した結果、優れた選択性を認め、特に銅-クロム-マンガン酸化物触媒(KW 型触媒)が優れていることを報告している。工ら²⁾も同様の効果を KW 型触媒に認めている。

本報告では触媒として著者らが先に検討してきたニッケル系触媒に比べ、水素添加反応条件の機械的諸因子による影響を比較的に受けにくいといわれている銅系触媒のなかで、特に KW 型触媒を用い、試料油として前報同様に多不飽和脂肪酸を多く含む魚鯨油を用い、反応性、

選択性および酸化安定性等に検討を加え、低融点硬化油加工上の二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 供 試 油

実験に使用した試料油の性状を **Table-1, 2** に示した。供試油のうちながす鯨、かれい、さんまおよびさばの各原料油は市販原油を前報同様の脱酸および脱色処理したものである。たら油はビタミンAを分子蒸留法で除去した残油を用い、同様の処理をし試料油とした。

2.2 触 媒

工ら²⁾により報告された日揮化学(株)製の市販 KW-1 型触媒(銅-クロム-マンガン酸化物触媒)を用いた。分析結果を **Table-3** に示した。

2.3 装 置

前報同様、外部加熱方式によるステンレス製反応器で

Table-1 Properties of refined marine oils.

	A.V.	I.V.	S.V.	U.S.M. (%)	P.O.V. (m·eq/kg)
Fin whale oil	0.38	123.1	191.6	0.70	3.8
Turbot oil	0.35	114.8	185.2	0.60	1.8
Saury pike oil	0.40	149.5	186.1	0.55	2.5
Mackerel oil	0.42	148.6	190.2	0.85	3.2
Cod oil	0.35	150.6	186.2	0.62	1.5

Table-2 Fatty acid composition of marine oils.

	Fin whale	Turbot	Saury pike	Mackerel	Cod
C ₁₄	7.6	4.5	5.5	4.3	3.2
C _{14:1}	0.3	1.1	0.4	0.3	0.3
C ₁₅	0.3	0.6	0.2	0.3	0.3
br C ₁₆	1.0	—	—	0.4	—
C ₁₆	11.5	9.2	13.7	20.6	14.3
C _{16:1}	7.4	9.5	9.5	7.9	9.8
C ₁₇	0.9	0.4	0.6	0.3	0.3
C _{17:1}	0.6	0.3	0.2	0.7	0.5
C ₁₈	2.3	2.4	1.6	3.2	3.5
C _{18:1}	24.9	29.2	16.2	22.5	23.2
C _{18:2}	2.8	0.6	1.6	2.8	2.2
C _{18:3} ^a	1.6	1.2	4.3	1.0	0.8
C _{20:1} ^b	18.5	17.2	14.4	4.9	9.2
C _{20:3}	0.3	—	—	—	—
C _{20:4} ^c	2.0	3.4	1.1	3.3	0.5
C _{20:5}	4.7	1.8	8.6	7.0	8.9
C _{22:1}	3.8	11.0	11.2	4.5	8.2
C _{22:4} ^d	0.8	0.9	1.0	0.9	0.3
C _{22:5}	2.2	2.2	1.1	1.9	5.1
C _{22:6}	6.5	4.5	8.8	13.2	9.4

a) Combined C_{20:2} acid.

b) Combined C_{18:3} acid.

c) Uncertain C_{22:2} acid.

d) Uncertain C_{24:1} & C_{20:6} acids.

Table-3 Composition KW-1 type catalyst.

CuO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
45.6%	44.8%	4.9%

温度計, 圧力計, かさませ機, 水素流量計, 水素吹き込み口および試料採取口を取り付けた内容量 10 l のオートクレーブを使用した。

2.4 実験方法

供試油 5 kg を水素気流下 150~160°C で加熱脱水した後 65~75°C に冷却し, つぎに 2 wt% の触媒を添加し, 圧力 0.2 kg/cm², 水素流量 2~3 l/min, 温度 190~200°C, かくはん速度 600~700 rpm の条件下で水素添加反応をし, 経時的に反応油を採取した。

反応終了後, 反応油を 110°C まで冷却し 1 wt% の活性白土を加え 10 min かくはん後, ろ別した。ろ別油に窒素ガスを吹き込みながら 75°C に加温し, 0.2 wt% の濃リン酸を加え 30 min 激しくかくはんし 1 kg の温水で 3 回水洗処理し残留する微量金属触媒を除去した。さらに通常の脱酸, 脱色, 脱臭精製処理をした。

2.5 分 析

2.5.1 脂肪酸組成

原料油と水素添加油を佐野ら⁵⁾に準じた方法でメチルエステル化し, ガスクロマトグラフィー(以下 GLC)により分析した。GLC は島津 GC-5 AP₃F を使用し充てん剤として DEGS 15%, Chromosorb W (AW) を詰めた 3 m ガラスカラム (Dual) を用い, キャリヤーガス(ヘリウム)流量 40 ml/min, カラム入口圧 6 kg/cm², 注入口温度 250°C, カラム温度 220°C, 検出器 (FID) 温度 250°C の条件下で測定した。

2.5.2 多不飽和脂肪酸^{5), 9)}

常法のアルカリ異性化により調製した試料を紫外分光光度計(以下 UV)で測定した。装置は日立 124 型ダブルビーム分光光度計を用いた。

2.5.3 トランス酸

EPI-S₂ 日立赤外分光光度計を用い, 常法に従って測定した。

2.5.4 示差熱分析

試料調製は Miller⁷⁾ に準じた下記方法によった。試料油 10~15 mg をアルミニウム製試料ざらに精ひょうし, 70°C で 10 min 加熱保持し完全融解した後, 液体窒素で 0°C に急冷し, さらに 5 min 同温度に保持した。次いで -40°C に急冷し, 昇温速度 8°C/min の加温下で測定した。装置はパーキンエルマー社製 DSC-IB 型差動走査計によった。

2.5.5 残存金属

濃硫酸-30% 過酸化水素水による湿式灰化処理後, 日立 208 型原子吸光分光光度計を用いて分析した。

3 結果と考察

3.1 反応時間と反応油の検討

水素添加反応時間と反応油の融点, ヨウ素価との関係を **Table-4** に示した。この結果から KW-1 型触媒を用いた高温低圧下の水素添加反応では各試料油とも反応開始後約 60 min までの初期に反応は急速に進むが, 以後ニッケル系触媒と異なり著しく反応性の低下する傾向が認められた。特に, かれい油, 鯨油のように多不飽和酸含量が比較的少なく, 一不飽和酸を比較的多く含有する原油に強くその傾向が認められた。反応油は各供試油とも 30°C 以下の低融点で得られ, 特に水素添加かれい油は最も融点が低くヨウ素価も低かった。また水素添加さば油は最も融点が高かった。

反応途上の試料油の多不飽和酸組成変化を GLC 分析により測定した値とトランス酸生成量との関係を **Table-5** に示した。かれい, 鯨およびさんま油の場合, ペンタエン酸以上の多不飽和酸はヨウ素価 79 付近まで水素添加すると消失する傾向が認められたが, さば油の場合 76 付近でも残存することを認めた。供試反応油中のトランス酸生成量はヨウ素価 100 前後から急増する傾向が認められ, その量はかれい油が最も低く, 他の供試油は 18% 前後で試料油の間にほとんど差が認められなかった。

反応途上の多不飽和酸組成変化をアルカリ異性化後 UV により測定した結果を **Table-6** に示した。各水素添加油とも GLC による測定結果より多不飽和酸含量は低い値を得た。その起因は水素添加反応中に生成する不飽和結合基の位置異性, 共役化反応の進みにくいトランス体の生成などに基づくものと推定される。

不飽和結合に起因する 950~1,000 cm⁻¹ 波数域の IR による特性吸収帯の変化を **Fig.-1** に示した。KW-1 型触媒による水素添加反応の場合もニッケル系触媒の反応⁵⁾と同様に反応初期に共役ジエン結合の生成が認められた。共役ジエン結合の消失域付近よりトランス異性酸の生成は急増し, また各反応油の魚油臭も消失域付近より

Table-5 Relation of polyunsaturated acid contents (by GLC) and trans acid contents (by IR) during the hydrogenation.

min		0	30	60	120	180	240
Fin whale	Trans acid (%)	2.5	2.9	5.6	11.3	16.2	17.0
	F ₃	0.3	1.2	1.5	2.7	2.0	2.0
	F ₄	4.4	2.9	2.3	1.6	1.0	0.5
	F ₅	6.9	5.1	3.7	1.8		
	F ₆	6.5	4.5	2.3			
Turbot	Trans acid	1.8	2.5	5.4	10.2	13.2	13.8
	F ₃	0	1.8	2.0	2.3	1.1	0.8
	F ₄	5.5	3.9	3.0	1.8		
	F ₅	4.0	2.6	1.6			
	F ₆	4.5	2.1	0.7			
Saury pike	Trans acid	1.6	2.7	5.9	11.8	17.2	18.2
	F ₃	0	0	0	0.6	0.4	0.4
	F ₄	6.4	4.3	3.9	3.2	2.1	1.2
	F ₅	9.7	7.8	3.8	0.8	0.3	
	F ₆	8.8	4.5	3.8	0.3		
Mackerel	Trans acid	1.9	4.4	11.6	14.5	17.4	18.5
	F ₃	0	3.0	1.0	1.1	1.2	2.3
	F ₄	5.2	3.7	0.5	1.3	1.3	2.1
	F ₅	8.9	4.3	3.3	1.8	1.3	0.8
	F ₆	13.2	4.5	2.8	1.3	1.0	
Cod	Trans acid	1.9	2.4	4.8	11.0	18.2	19.8
	F ₃	0	0.5	1.0	1.5	2.8	2.3
	F ₄	1.6	4.1	3.3	2.3	1.5	1.2
	F ₅	14.0	7.8	4.8	2.0	0.6	0.6
	F ₆	9.4	4.8	1.5	0.3		

り急速に弱まる傾向が認められた。

3.2 水素添加油の物性

Fig.-2, 3 にそれぞれ水素添加最終試料油の DSC および SFI の測定結果を示した。**Fig.-2** の DSC 曲線図から各反応油の融解による吸熱は -30°C 付近から 22~28°C の範囲まで観察されたが, 10°C 以上の吸熱は水素添加さば油に最も広域に認められ, またかれい油で

Table-4 I.V. and mp during the hydrogenation.

Oils	min	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Fin whale	I.V.	123.1	110.4	97.2	88.0	82.0	79.0	76.0	74.3	74.0
	mp(°C)	18.0	20.0	22.5	23.0	24.0	24.2	24.8	25.3	25.6
Turbot	I.V.	114.8	98.0	90.2	83.0	79.5	74.8	73.2	72.5	72.3
	mp	12.0	17.0	18.3	19.2	20.7	21.4	21.6	22.0	22.4
Saury pike	I.V.	149.5	120.9	102.3	91.1	85.5	81.0	79.5	79.0	78.5
	mp	11.5	16.7	17.8	19.6	20.8	22.4	22.8	23.2	23.6
Mackerel	I.V.	147.6	105.0	88.2	83.9	81.4	78.8	78.2	77.6	76.0
	mp	20.0	25.3	28.0	28.4	29.0	29.4	29.4	29.4	29.8
Cod	I.V.	150.6	119.6	98.3	90.5	85.2	81.5	80.5	79.6	79.4
	mp	12.3	17.2	18.6	20.4	21.6	23.4	24.0	24.6	24.8

Table-6 Polyunsaturated acid contents (by UV) during the hydrogenation.

	min	0	30	60	120	180	240
Fin whale	F ₃	2.4	2.7	0.8	0.3	0.2	Tr
	F ₄	0.6	0.6	0.3	Tr		
	F ₅	2.8	2.8	0.6	Tr		
	F ₆	2.1	2.1	1.2			
Turbot	F ₃	0.5	1.8	0.9	0.2	Tr	
	F ₄	3.9	2.1	0.7	0.2		
	F ₅	2.8	1.2	0.5	Tr		
	F ₆	3.2	0.9	0.3	Tr		
Saury pike	F ₃	2.8	2.2	0.6	0.1	Tr	Tr
	F ₄	2.4	0.5	0.3	Tr		
	F ₅	5.2	3.2	Tr			
	F ₆	3.5	2.1	Tr			
Mackerel	F ₃	2.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr
	F ₄	8.6	0.5	Tr			
	F ₅	2.6	0.1	Tr			
	F ₆	6.7	0.6	Tr			
Cod	F ₃	3.2	2.8	0.2	0.1	Tr	Tr
	F ₄	3.6	2.4	0.1	Tr		
	F ₅	6.8	2.6	Tr			
	F ₆	4.6	1.6	Tr

Fig.-1 Infrared spectra of hydrogenated marine oils.

は 22°C 以上に認められなかった。可塑性脂肪のちょう度およびワーキング・クオリティに関する SFI 値は **Fig.-3** から明かなように、10°C 以上の測定温度範囲では水素添加かいい油が全温度にわたって最も低く、さば油は最も高い値を示した。また **Table-4** に認められたさば、鯨水素添加油のような比較的高融点油は **Fig.-2, 3** の DSC, SFI 曲線より 10°C 以上の温度で融解する成分を比較的多く含有する傾向が認められた。なお **Table-4** の水素添加油に認められた上昇融点は **Fig.-3** の SFI 値の 4 付近に認められる傾向も観察された。

Fig.-2 DSC curve of hydrogenated marine oils. **Fig.-3** SFI of hydrogenated marine oils.

3.3 酸化安定性

Table-7 は供試油の採取試料のうち各最終反応油について前述のリン酸処理および常法による精製脱臭処理をし、酸化安定性を検討した結果である。**Table-7** の AOM 試験結果によると、酸化安定性は抗酸化剤未添加の場合 4~7 hr であるが、抗酸化剤添加により AOM 安定性は 3~5 倍程度向上することが認められた。しか

Table-7 Stabilities of hydrogenated refined marine oils.

	Antioxidant (%)	AOM (hr)	Schaal oven test (60°C, day)
Fin whale	None	4.5	6
	BHA	0.02 20.0	7
	Tocopherol	0.05 15.0	7
Turbot	None	6.0	7
	BHA	0.02 23.5	7
	Tocopherol	0.05 18.0	7
Saury pike	None	7.0	7
	BHA	0.02 28.0	7
	Tocopherol	0.05 21.5	7
Mackerel	None	5.0	7
	BHA	0.02 25.0	8
	Tocopherol	0.05 16.0	7
Cod	None	4.0	5
	BHA	0.02 15.5	6
	Tocopherol	0.05 12.0	5

し前報に報告したニッケル系触媒による選択的水素添加油に比べ安定性は劣ることを確認した。Schaal oven 試験による安定性試験からは、各水素添加油とも酸敗臭の発生以前にすでになまぐさ臭によるもどり臭が認められ官能的評価からも酸化安定性は前報のニッケル系触媒による選択的水素添加油より劣る傾向を認めた。この起因は水素添加反応における触媒の選択性の低いことが影響しているのか、残存触媒による酸化促進作用によるのか明白でない。

3・4 残存触媒

銅系触媒を使用した水素添加大豆油から銅触媒の除去に関する検討は R. Beal ら^{10), 11)}によって行われている。**Table-8** はリン酸による触媒除去処理後、通常の精製処理を行った場合の各水素添加油の残存触媒量および触媒ろ別処理だけを行った各水素添加油の測定結果を比較のために示した。**Table-7** の結果からろ別処理だけでは銅以外にクロム、マンガンの残存が認められたが、リ

Table-8 Metal contents of hydrogenated marine oils.

	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)
Hydrogenated oil*			
Fin whale	3.21	0.64	0.20
Saury pike	2.60	0.53	0.17
Mackerel	4.25	0.85	0.14
Treated oil**			
Fin whale	0.04	—	0.03
Saury pike	0.08	—	—
Mackerel	0.10	—	0.04

* Filtered

** Refined with conc phosphoric acid, alkali-water and bleaching.

ン酸洗浄後常法の精製処理によりこれらの残存金属はほとんど除去でき、特にクロムの残留は全く認められなかった。

本研究に当たり実験に御協力をいただいた加藤忠夫、山中正夫両君に深く感謝します。

(昭和 49 年 6 月 13 日受理)

文 献

- 1) 三宅, 薬学誌, **68**, 1 (1948)
- 2) 工, 油化学, **8**, 253 (1959)
- 3) 前橋, 矢野, 油化学, **11**, 54 (1962)
- 4) 島村ら, 油化学, **13**, 255 (1964)
- 5) 島村ら, 油化学, **13**, 365 (1964)
- 6) 佐野ら, 油化学, **14**, 171 (1965)
- 7) W.J. Miller *et al.*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 341 (1969)
- 8) 伊東ら, 工化, **65**, 1963 (1962)
- 9) E.G. Hammond *et al.*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **30**, 443 (1953)
- 10) R.E. Beal *et al.*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 498 (1969)
- 11) O. Popescu *et al.*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 97 (1969)