トール油の不均化反応

石上雅久・有本邦夫・井上良計・藤井亮一・山根耕治

播磨化成工業株式会社 (加古川市野口町水足 671-4)

Disproportionation of Tall Oil

Ma-ahisa ISHIGAMI, Kunio ARIMOTO, Yoshikazu INOUE, Ryōichi FUJII and Kōji YAMANE

Harimakaseikogyo Co., Ltd. (671-4 Mizuashi, Noguchichō, Kakogawa)

Disproportionation of tall oil with several catalysts was studied. Iodine and hydrogen iodide were excellent catalysts, and the optimum result was obtained when tall oil was heated with 0.5% iodine for 4 hours at 220~240°C.

In this reaction, the transfer of hydrogen from abietic acid to linolic acid was observed, and the product mainly contained dehydroabietic acid and octadecenoic acid.

It was suggested that the octadecenoic acid formed from linolic acid through the conjugated linolic acid, because the conjugated linolic acid was observed in early stage, and the double bond in the octadecenoic acid distributed widely from C-5 to C-14.

1 緒 言

ロジンの不均化反応については、すでに多くの報告がなされており、不均化の触媒としては、水素添加触媒である、Ni, Pd および Pt などが、また脱水素触媒であるイオウ、セレンおよびヨウ素などがよく知られている。また不均化ロジンはすでに工業的規模での生産が行われており、合成ゴムの乳化剤として大量に使用されている。現在合成ゴムのうちその主流をなしているのは乳化重合 S.B.R. であり、これの製造にあたっては乳化剤として前記不均化ロジンが使用されているが同時にほぼ同量の脂肪酸（牛脂脂肪酸を微水添したもの）を混合して使用する場合が多く、S.B.R. #1502 タイプがこれで S.B.R. 全生産量の約 2/3 を占めている。

一方トール油はその産地により組成に多少の変動はあるが、オレイン酸、リノール酸を主成分とする脂肪酸とアビエチン酸を主成分とする樹脂酸のほぼ等量混合物である。しかしリノール酸¹⁾ およびアビエチン酸²⁾ のような共役ジエン構造を有する樹脂酸は、S.B.R. の乳化重合にあたり、その重合を阻害することが知られており、トール油はそのままでは合成ゴムの乳化剤として使用することができない。トール油中のこれら重合阻害物質を一挙に乳化重合用乳化剤にかえることができればその工業的価値はきわめて大きいものといえる。

トール油の不均化については、前記触媒のうち、Ni³⁾, SO₂⁴⁾, ヨウ素^{4), 6)} による不均化についての報告があるが、いずれも特許であり、その反応の詳細については報

告されていない。

著者らは、トール油の不均化による合成ゴム乳化剤の工業的生産を目的とし触媒の種類および反応条件について詳細な検討を加え、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 原 料

トール油はアメリカ南部で産出されたものを、減圧下で蒸留 (bp 185~240°C/2 mmHg) し、初留および不揮発成分を除去したもので酸価 174, ケン化価 179, 脂肪酸 50.9%, 樹脂酸 39.9%, 不ケン化物 9.2% を含有するもの（以下蒸留トール油という）を使用した。なおガスクロマトグラフィー（以下 GLC 法という）による組成を Table-1 に示す。

触媒として使用した Ni-ケイソウ土は日揮化学社製の安定化ニッケル, N-103 (Ni 50~52%) を、Pd-活性炭 (Pd 5%), および Rh-活性炭 (Rh 5%) は日本エンゲ

Table-1 Composition of distilled tall oil.

Component	Content (%)
Palmitic acid	3.8
Oleic acid	23.3
Linolic acid	19.6
Other fatty acid	4.2
Abietic acid	17.6
Dehydroabietic acid	8.1
Other resin acid	14.2

ルハルト社製のものを使用した。ヨウ素, ヨウ化水素酸 (47% 水溶液), イオウおよびセレンは市販試薬特級をそのまま使用した。

2.2 反応操作

蒸留トル油 300 g を温度計, 冷却管および窒素ガス吹き込み管, かきまぜ器を取り付けた, 四つ口フラスコにとり, 窒素ガスを吹き込みながら所定温度まで昇温したのち, 所定量の触媒を加え, 所定時間反応させ, サンプルングを行った。

2.3 分析方法

2.3.1 ガスクロマトグラフィー

試料はエーテルに溶解し, ジアゾメタンにより常法にしたがいメチルエステル化し, エーテルを留去して GLC 用分析試料とした。GLC は柳本 G-8 に水素炎イオン化検出器を用い, 次の条件で測定した。カラム: DEGS{10% on chromosorb W (60~80 mesh), 4 mmφ × 2.25 m}, カラム温度 175~210°C で 2°C/min の割合で昇温, 注入口温度 275°C。

各成分はトル油中に含まれるパルミチン酸 (3.8%) を内部標準として武田理研製のデジタルインテグレーターによる各ピークの積分比より算出した。

2.3.2 *trans*-脂肪酸の定量

試料約 1 g を採取し, 不ケン化物測定法 (ASTM, D-803) にしたがって不ケン化物を除去したのち, 水層を希硫酸で酸性にし, 油層をエーテルで抽出する。エーテル層は水洗, 脱水 (無水ボウ硝), 濃縮したのちメチル硫酸試液 (濃硫酸 5 ml をメタノール 1000 ml に加え 1 hr 煮沸したもの) 20 ml を加え 10 min 加熱還流し, 脂肪酸だけをメチル化する。分液漏斗に移し, エーテル 100 ml を加え, 0.5% KOH 水溶液 50 ml で 2 回抽出し樹脂酸をのぞく。エーテル層は, 水洗, 脱水し (無水ボウ硝) エーテルを留去した後, 日立赤外分光器 EPI-G 3 を使用して, AOCS 法⁷⁾ にしたがって *trans*-脂肪酸の含有量を求めた。

2.3.3 二重結合位置の決定

2.3.2 と同様にして得られた脂肪酸メチルエステルを椎名らの方法⁸⁾ によりオゾン酸化分解をし, 得られた一塩基酸, 二塩基酸をジアゾメタンでメチルエステル化した。

メチルエステルは 2.3.1 と同様にして柳本 G-8 に水素炎イオン化検出器を用い, 次の測定条件で GLC を行い, 一塩基酸メチルの各ピークの積分比より二重結合位置の分布を求めた。カラム: DEGS{10% on chromosorb W (60~80 mesh) 4 mmφ × 2.25 m} カラム温度 100~200°C で 6°C/min の割合で昇温, 注入口温度 275°C。

2.3.4 その他

酸価およびケン化価は基準油脂分析法により, 樹脂酸含有量は ASTM D-1240 により, 不ケン化物含有量は

ASTM D-803 により測定し, {100-(樹脂酸含有量+不ケン化物含有量)} をもって脂肪酸含有量とした。

3 実験結果および考察

3.1 触媒の種類の検討

まず蒸留トル油を原料とする不均化反応に及ぼす各種触媒の効果を比較検討した。反応条件および結果を Table-2 に示す。

トル油中にはパルミチン酸, オレイン酸, リノール酸, アビエチン酸, デヒドロアビエチン酸のほか少量のステアリン酸, 共役リノール酸, アラキジン酸, ペヘン酸などの脂肪酸およびパラストリン酸, ネオアビエチン酸, ピマール酸, イソピマール酸などの樹脂酸の異性体が含まれているが本実験ではこれら少量含有量については測定しなかった。

Table-2 にみられるように, Ni-ケイソウ土を 5% 使用した 270°C の反応では樹脂酸についてはデヒドロアビエチン酸が相当量生成しており, 脂肪酸についてはリノール酸が顕著に減少しているがオクタデセン酸含量はほとんど変化がみられず, リノール酸の重合が起こっているものと考えられる。220°C においても同様の傾向がみられるが反応はあまり進行していない。

Pd-活性炭を 5% 使用した反応では 270°C 1 hr でアビエチン酸含量はすでに 0 になっており, Ni-ケイソウ土に比べて反応は速く, デヒドロアビエチン酸の生成率も非常に良い結果を示している。またリノール酸の大幅な減少のほかに, オクタデセン酸のいくらかの増加がみられる。Rh-活性炭による反応ではリノール酸, アビエチン酸の減少はみられるがデヒドロアビエチン酸の増加はあまり認められない。

ヨウ素を 1% 使用した反応では 220°C 1 hr ですでにリノール酸, アビエチン酸は全く認められず, モノエン酸, デヒドロアビエチン酸の生成がきわめて顕著である。ヨウ化水素酸についてもほぼ同様の結果が得られている。

イオウあるいはセレンを使用した反応ではリノール酸, アビエチン酸は減少し, デヒドロアビエチン酸は増加の傾向にあるがオクタデセン酸についてはほとんど変化していない。

以上トル油を各種触媒を用いて高温で反応させると, 樹脂酸だけでなく, 脂肪酸にも変化が認められ, 特にヨウ素およびヨウ化水素酸を触媒として使用するときには短時間のうちにリノール酸のオクタデセン酸への変化がみられ, オクタデセン酸のリノール酸に対する収率は 65%, またデヒドロアビエチン酸のアビエチン酸に対する収率は 75% に達する。

このようにヨウ素またはヨウ化水素酸を触媒としてトル油を加熱するときアビエチン酸とリノール酸の間に

Table-2 Disproportionation of tall oil with several catalysts.

	Catalyst		Temp. (°C)	Time. (hr)	Pal. (%)	Oct. (%)	Lin. (%)	Ab. (%)	Deab. (%)
		(%)							
				0	3.8	23.3	19.6	17.6	8.1
1	Ni/Kieselguhr	5	270	1	"	24.7	4.4	0.7	17.8
				2	"	26.6	2.3	0	17.8
				4	"	24.6	2.3	0	16.8
2	Ni/Kieselguhr	5	220	1	"	23.6	17.8	12.2	8.4
				2	"	24.0	15.6	10.2	8.8
				4	"	25.7	9.9	10.4	9.1
3	Pd/C	3	270	1	"	31.7	2.9	0	24.3
				2	"	30.6	2.5	0	23.9
				4	"	27.5	0	0	23.0
4	Pd/C	3	220	1	"	25.1	15.1	11.2	8.4
				2	"	25.2	23.2	10.7	10.0
				4	"	27.0	7.1	8.0	14.7
5	Rh/C	2	270	1	"	22.7	11.8	6.6	9.7
				2	"	22.3	9.4	5.4	9.8
				4	"	22.0	6.0	3.7	11.1
6	Iodine	1	220	1	"	36.0	0	0	20.8
				2	"	36.1	0	0	20.2
				4	"	36.0	0	0	20.7
7	Iodine	1	200	1	"	30.8	3.4	0	20.3
				2	"	30.9	1.4	0	20.4
				4	"	34.8	0	0	21.5
8	Hydroiodic acid	2	220	1	"	33.4	0	0	20.5
				2	"	32.3	0	0	18.2
				4	"	34.1	0	0	19.0
9	Sulfur	1	270	1	"	23.3	15.0	8.6	17.3
				2	"	22.6	13.4	5.3	16.4
				4	"	23.4	12.4	4.3	17.3
10	Sulfur	1	220	1	"	22.8	15.0	14.9	12.3
				2	"	23.4	15.2	10.2	15.3
				4	"	23.4	14.5	9.1	16.2
11	Selenium	0.5	270	1	"	23.0	18.2	12.7	11.5
				2	"	23.5	15.9	8.2	13.7
				4	"	23.1	13.0	3.8	17.7

Pal. Palmitic acid, Oct. Octadecenoic acid, Lin. Linolic acid
Ab. Abietic acid, Deab. Dehydroabietic acid,

比較的好収率で水素の移動が起こり不均化することは注目される。

トール油を 1% のヨウ素とともに 220°C で 4 hr 加熱したもののガスクロマトグラムを原料の蒸留トール油とともに **Fig.-1** に示す。

このようにして得られるものは主としてモノエン酸とデヒドロアビエチン酸からなる混合物でありそのまま合成ゴム製造時の乳化剤として使用が可能である。

3.2 ヨウ素触媒によるトール油の不均化

3.1 においてトール油の不均化触媒としてヨウ素が非常にすぐれていることが確認できたのでその反応条件について詳細な検討を行った。

3.2.1 酸価およびロジン含有量の変化

温度および触媒添加量を変え 4 hr 反応させたときの生成物の酸価を **Fig.-2** に示す。

温度が高いほど、触媒添加量が大きいほど酸価の低下

が大きくなっている。220°C までは酸価の低下はそれほど大きくないが、240°C では極端に酸価が低下している。

また低温では反応の初期に一時的に酸価の上昇が認められたが、これは反応中ヨウ化水素の生成を示唆しているものと考ええる。

240°C, 4 hr の反応条件で触媒添加量を変化させた場合の酸価および生成物中の樹脂酸含有量の变化を **Fig.-3** に示す。

樹脂酸含有量の低下は酸価の低下にほぼ比例しており、反応中の酸価の低下は主として樹脂酸の分解に起因しているものと考えられる。またヨウ素を 0.5% 使用し 240°C で 4 hr 反応させた後の生成物について不ケン化物の含有量を測定した結果、13.1% であり、原料トール油に対して 2.9% の増加がみられたことから酸価低下の原因はヨウ素の接触作用による樹脂酸の脱カルボキシル化によるものと考えられる。

3.2.2 不均化反応条件

触媒添加量, 反応温度, 反応時間をいろいろかえて反応させたときのモノエン酸, リノール酸, アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸の含有量を **Table-3** に示す。

ヨウ素使用量 0.1% 以下または温度 200°C 以下の条件では反応はおそく、トール油の不均化反応条件としては充分でない。アビエチン酸を実質的に 0 とするにはヨ

Fig.-1 Gaschromatogram of tall oil (.....) and disproportionated tall oil (—).

Fig.-2 Acid value of reaction products for 4 hrs.

Fig.-3 Relation between acid value or rosin content and catalyst amount used.

Table-3 Result of disproportionation of tall oil with iodine in various condition.

	Reaction condition			Pal.	Oct.	Lin.	Ab.	Deab.
	Catalyst (%)	Temp. (°C)	Time (hr)					
12	0.5	240	0.5	3.8	33.5	0	0	17.0
			1	"	36.6	0	0	17.6
			2	"	38.5	0	0	18.4
			4	"	38.6	0	0	19.5
13	0.5	220	0.5	"	27.2	4.7	0	14.5
			1	"	31.0	1.6	0	15.9
			2	"	33.1	0	0	17.4
			4	"	36.0	0	0	20.8
14	0.5	200	0.5	"	23.5	12.9	6.7	14.1
			1	"	25.7	11.3	4.2	15.1
			2	"	26.7	8.4	1.5	17.3
			4	"	28.5	3.8	0	21.8
15	0.5	180	4	"	26.2	3.9	3.8	15.2
16	0.3	240	0.5	"	26.5	6.5	0.9	12.9
			1	"	28.3	0	0	16.0
			2	"	30.3	0	0	17.5
			4	"	32.5	0	0	18.6
17	0.3	220	0.5	"	23.5	10.8	4.8	13.9
			1	"	25.4	7.6	2.3	16.3
			2	"	27.5	2.5	0	17.8
			4	"	30.1	1.1	0	19.2
18	0.3	200	0.5	"	23.5	14.7	11.4	8.1
			1	"	24.8	13.0	9.5	8.4
			2	"	25.5	11.4	5.8	8.6
			4	"	26.6	8.2	4.7	11.9
19	0.3	180	4	"	25.8	9.9	6.7	8.4
20	0.1	240	4	"	26.9	8.2	3.8	12.1
21	0.1	220	4	"	25.3	10.6	4.0	10.6
22	0.1	200	4	"	24.6	14.0	8.7	8.4
23	0.1	180	4	"	24.4	14.9	13.1	8.0
24	0.05	240	4	"	24.6	15.3	3.5	10.6
25	0.05	220	4	"	24.5	15.2	8.1	10.0
26	0.05	200	4	"	23.9	15.1	13.0	9.2
27	0.05	180	4	"	23.9	15.1	13.6	9.0

Pal. Palmitic acid, Oct. Octadecenoic acid, Lin. Linolic acid

Ab. Abietic acid, Deab. Dehydroabietic acid

ウ素 0.3%, 220°C 以上の条件が, またリノール酸を実質的に 0 とするにはヨウ素 0.3%, 240°C 以上またはヨウ素 0.5%, 220°C 以上の条件が必要である。

触媒使用量および反応温度とオクタデセン酸生成量との関係を Fig.-4 に, デヒドロアビエチン酸生成量との関係を Fig.-5 に示す。

オクタデセン酸については触媒量が多いほどまた温度が高いほどその生成量は増加しているが, デヒドロアビエチン酸についてはヨウ素 0.5% では 200°C で, ヨウ素 0.3% では 220°C で極大を示しており, それ以上の温度ではむしろ減少している。これはすでに 200°C 付近より樹脂酸の脱カルボキシル化が起きている事を示している。

ヨウ素添加量 0.5%, 反応温度 220°C について各成分含有率の時間的変化を Fig.-6 に示す。

トール油に少量 (1.0%) 存在するステアリン酸の含有量は反応中ほとんど変化していない。また反応初期に共役リノール酸の生成が認められ, 0.5 hr 後に *cis-trans* 共役リノール酸 3.8%, *trans-trans* 共役リノール酸 5.8% の極大値を示したのち徐々に減少している。これは窪田⁹⁾ がリノール酸メチルとヨウ化水素の反応で指摘しているようにリノール酸からのモノエン酸の生成は共役リノール酸を中間体として進んでいることを示すものと考ええる。窪田¹⁰⁾ はサフラワー油をヨウ素 3%, 200°C で 2 hr 反応させると脂肪酸の分解生成物とともにオクタデセン酸が生成することを報告しており, その分解生成物中にアルキルベンゼン誘導体の存在を認め, これが水素供給源であろうと推定しているがオクタデセン酸の

Fig. 4 Effect of temperature on yield of octadecenoic acid.

Fig. 5 Effect of temperature on yield of dehydroabietic acid.

Fig. 6 Changes of components during disproportionation with 0.5% iodine at 220°C.

収率についてはふれていない。本実験ではヨウ素 0.5%, 220°C, 4 hr の条件でオクタデセン酸の収率 64.8%, 一方アビエチン酸よりデヒドロアビエチン酸の収率 72.2% であり, リノール酸よりもアビエチン酸の方が良好な水素供給源となりオクタデセン酸の収率が向上しているものと考えられる。また反応中ステアリン酸の含有量は実質上変化しておらずリノール酸からオクタデセン酸への水素付加のみが選択的に起こっている。

このことはリノール酸の孤立二重結合への直接水素付加でなく共役ジエン酸を中間体としそれに水素付加が起こっていることを支持する。

3.3 生成モノエン酸の構造

ヨウ素 0.5%, 220°C, 4 hr 反応したものについて, 脂肪酸中の *trans* 異性体の含有率を測定した結果 38.9% であった。別に GLC により求めたオクタデセン酸の含有率は 88% であったのでオクタデセン酸中の *trans* 体の含有率は 45% となり, リノール酸より生成したオクタデセン酸だけでなく, トール油に含まれていたオレイン酸の *trans* 化も一部おこっていることを示す。

同一試料について二重結合の分布を測定した結果を Fig. 7 に示す。

C 9 位に二重結合を有するモノエン酸が 36.4% 存在するほかは二重結合は C 5-C 14 に広く分布しており, 先に述べたリノール酸からのモノエン酸の生成が共役ジエンを経由していることを支持する。

Fig. 7 Distribution of double bond in the octadecenoic acid obtained by disproportionation of tall oil with 0.5% iodine at 220°C for 4 hrs.

以上トール油の不均化反応においてはヨウ素がきわめて有効な触媒であることおよびその反応条件としてはヨウ素 0.5%, 温度 220~240°C, 4 hr が適当であることを明らかにした。

また反応初期において共役リノール酸が一たん極大値を示した後徐々に減少していること, リノール酸への水素付加が選択的におこりオレイン酸への水素付加が事実上ほとんど認められないこと, および生成モノエン酸の二重結合が C 5~C 14 に広く分布していることなどからモノエン酸の生成は共役リノール酸を中間体として進行しているものと推定した。

終わりに本研究の実施と発表を許可された播磨化成工業株式会社社長谷川末吉氏ならびに中央研究所長若林他家男氏および本研究の発表にあたり終始御指導御鞭撻をいただいた大阪大学工学部小森三郎教授, 岡原光男助教授ならびに池田 功氏に深く感謝いたします。

(昭和 48 年 10 月 16 日受理)

文 献

- 1) J.W. Nilson, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 530, (1948);

- R.F. Dunbrook, *Ind. Rubber World*, **117**, 203(1947)
- 2) J.T. Hays *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1129 (1947);
J.L. Azorlosa, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1626 (1949)
- 3) Don E. Floyd, (General Mills Inc.) *U.S.* 2,617,792 (1952)
- 4) R.C. Palmer, (Heyden Newport Chemical Corp.)
U.S. 2,794,017 (1957)
- 5) Torsten Hasselstrom, (G & A Laboratories) *U.S.* 2,311,386 (1943)
- 6) P.D. Partrick, (Westvaco Corporation) *U.S.* 3,528,959 (1970)
- 7) Report of the Spectroscopy Committee, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **36**, 627 (1959)
- 8) 椎名, 油化学, **19**, 154 (1970)
- 9) 窪田, 第 10 回油化学研究発表会, 17, A-12 (1971)
- 10) 窪田, 第 10 回油化学研究発表会, 17, A-11 (1971)