流通法による脂肪酸誘導体の合成に関する研究(第3報)

ひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルの重合反応

山 科 孝 雄・鈴 木 修

工業技術院・東京工業試験所(東京都渋谷区本町)

Studies on Synthesis of Fatty Acid Derivatives by
Flow Method. III.

Dimerization of Castor Fatty Acids or Their Methyl Esters

Takao YAMASHINA and Osamu SUZUKI

National Chemical Laboratory for Industry
(Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo)

The catalytic dimerization of castor fatty acids or their methyl esters by flow method was investigated. It is found that the synthetic silica-alumina composed of 70% SiO_2 and 29% Al_2O_3 has high catalytic activity for the dimerization of castor fatty acid methyl esters and that the dimerization of castor fatty acids also easily proceeded over a phosphoric acid deposited on the silica-alumina support. Besides, it is observed that the dimerization process of ricinoleic acid, being main component of castor fatty acids, proceeded over the phosphoric acid catalyst and for its mechanism ricinoleic acid was dehydrated first and then octadecadienoic acid which was dehydrated products of ricinoleic acid, was dimerized.

1 緒 言

ひまし油を原料とした重合脂肪酸の製造方法に関しては古くに川らによる特許が認められる。川らはひまし油を直接活性白土あるいは酸性白土を触媒としてオートクレーブ中で加熱し、脱水、加水分解、重合の諸反応を同時に行わせて、収率良く重合脂肪酸を得ることができると報告している¹⁾。また、脱水ひまし油脂肪酸については重合原料として良く知られており²⁾、たとえば Silvestone は脱水ひまし油脂肪酸を原料として、酸性白土の重合触媒作用について検討を加え、酸性白土の脱水ひまし油脂肪酸に対する重合触媒としての有効性を認めている³⁾。著者らも脱水ひまし油脂肪酸メチルの主成分である *cis*, *trans*-共役オクタデカジエン酸メチルの熱二量化反応について検討を加え報告した⁴⁾。従来、重合脂肪酸の製造に対して、ひまし油あるいはひまし油脂肪酸等を原料とする場合、川らの方法¹⁾を除いて、いずれもひまし油を加水分解した後、脱水操作をほどこした、共役及び非共役オクタデカジエン酸を主脂肪酸成分とする脱水ひまし油脂肪酸あるいはそのエステルを原料とする方法であり、しかもその製造方法はいずれも重合反応を加

圧密閉容器中で行う、いわゆるバッチ法であり流通法での重合反応は認められていない。著者らはすでにリノール酸を主脂肪酸とするサフラワー油及びオレイン酸を主脂肪酸とするつばき油の脂肪酸あるいはそのエステルについて、流通法での重合触媒の検討を行い、合成シリカ・アルミナがそれら脂肪酸エステルの重合反応に有効であること、さらにリン酸を担持した合成シリカ・アルミナがそれら脂肪酸に対して重合反応での良好な触媒活性を有することを明らかにしすでに報告した⁵⁾。また工業的な重合脂肪酸製造の原料であるトール油脂肪酸の流通法での重合反応について詳細な検討を加えた⁶⁾。

本研究では引き続き、リシノール酸を主脂肪酸とするひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルを原料とする流通法での重合反応を試み、合成シリカ・アルミナあるいはそれを担体とする担持触媒がひまし油脂肪酸等に対しても有効な重合触媒としての活性を有することを明らかにすると共に、その重合反応機構についても検討を加えたので報告する。

2 実 験

触媒の調製、重合反応の方法、反応生成物の分析はす

べて第1報⁵⁾に準じた。

2.1 ひまし油脂肪酸メチルの調製

市販のひまし油を水酸化カリウムを触媒としてメタノール中でエステル交換を行いひまし油脂肪酸メチルを得た。ガスクロマトグラフィーによる脂肪酸組成はパルミチン酸 1.1%, ステアリン酸 0.6%, オレイン酸 3.1%, リノール酸 4.2%, リシノール酸 90.2% であった。

2.2 ひまし油脂肪酸の調製

市販のひまし油を常法によりけん化し、ナトリウムセッケンを得た。得られたナトリウムセッケンを塩酸で脂肪酸とし、ひまし油脂肪酸を調製した。その脂肪酸組成は前項のメチルエステルと同じであった。

3 結果と考察

3.1 ひまし油脂肪酸メチルの重合反応

前報^{3), 6)}でサフラワー油等の脂肪酸メチルの流通法での重合反応において触媒活性の認められた高表面合成シリカ・アルミナ(組成 SiO_2 70%, Al_2O_3 29%, Fe_2O_3 0.7%, MgO , CaO はいずれも 0.1%, 表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 以後 SAH と略記する)を用いてひまし油脂肪酸メチルを原料として流通法による重合反応を反応温度を変えて試みた結果を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 The temperature influence of catalytic dimerization reaction of castor fatty acid methyl esters by using high surface-area synthetic silica alumina catalyst (SAH).

Fig.-1 ではリシノール酸メチルを主脂肪酸とするひまし油脂肪酸メチルにおいても、反応温度 200°C 以上で 60% 近く二量体が生成されており、SAH が重合活性を有することを明らかにした。しかも、リシノール酸メチルは反応温度 150°C で 10% 以下になり、変わってオクタデカジエン酸メチルが 42% も生成されていることがわかる。すなわち、ひまし油脂肪酸メチルの主成分であるリシノール酸メチルの重合反応に対する SAH の作用

機構は Fig.-1 の結果から次式の様に考えられた。

これはリシノール酸メチルのヒドロキシル基が SAH の触媒作用によりその α 位炭素に結合した水素と結合し水となり脱離し、その炭素-炭素間が不飽和結合となる脱水反応で共役あるいは非共役オクタデカジエン酸メチルに変わった後、これらオクタデカジエン酸メチルがサフラワー油脂肪酸メチルの場合と同様に SAH の触媒作用により重合することを示している。従って、生成重合物はヒドロキシル基の存在するリシノール酸メチル自体の重合体ではなく、脱水リシノール酸の重合体であり、サフラワー油脂肪酸メチルなどの重合体と特に異なるものではないことは明らかであり、川らの結果¹⁾と一致したものであった。

続いて、Fig.-2 に SAH を触媒としてひまし油脂肪酸メチルを反応温度 230°C で連続的に流通して重合反応を行った結果を示す。

Fig.-2 Continuous dimerization reaction of castor fatty acid methyl esters at 230°C by using SAH.

Fig.-2 では 200 ml のひまし油脂肪酸メチルを流通しても、サフラワー油脂肪酸メチルの場合と同様に活性が持続している様子がわかる。

すでに、前報⁵⁾でエステル状態ではなく脂肪酸での重合反応で SAH を触媒として用いた場合、脂肪酸が触媒と反応してアルミニウムセッケンを生成してしまい、重合反応が阻害されることを見だし、又、それら問題点が SAH にリン酸を担持することにより解決されることを報告した。従って、ここではさらにひまし油脂肪酸メチルの重合反応における SAH へのリン酸担持とその担持量の影響について検討を加えた。Fig.-3 にリン酸をそれぞれ 1, 2, 3, 5 meq/g 担持した SAH を触媒としてひまし油脂肪酸メチルを反応温度を変えて流通法により

重合反応を行った結果を示した。

Fig.-3 The temperature influence of dimerization reaction of castor fatty acid methyl esters by using each catalyst having different amount of phosphoric acid, that is, 1, 2, 3 and 5 meq/g, deposited on SAH.

Fig.-3 は **Fig.-1** と比較して、すなわちリン酸無担持の場合と比べれば担持した場合はいずれも反応温度 150°C での共役及び非共役オクタデカジエン酸メチルの生成量が顕著であり、二量体の生成量が最大値に達する反応温度が低くなっていることを認める。この結果をさらにわかりやすくするため **Fig.-4** にリン酸担持量に対する反応温度 130°C でのリシノール酸メチルの回収量、150°C での共役及び全オクタデカジエン酸メチルの生成量ならびに 190°C における二量体の生成量を示した。

Fig.-4 では SAH のリン酸担持の影響が良く表れている。すなわち、リシノール酸メチルの消費はリン酸を 1 meq/g 担持することにより極めて早くなり、2, 3, 5 meq/g だと担持量を増加することにより逆に消費は少なくなっている。又、反応温度 150°C での共役及び全オクタデカジエン酸メチルの生成量は無担持の SAH と比べるとリン酸担持により増加が著しく、これも 1 meq/g 担持した場合に最高値を示している。反応温度 190°C での二量体の生成量はそれ程大きな差はないが 1~3 meq/g 担持した場合はほぼ同じで 60% に達している。二量体の生成量に関しては、SAH にリン酸を担持した場合も、無担持で反応を行った場合も、ひまし油脂脂肪酸メチルを

Fig.-4 (a) Methyl ricinoleate recovered at 130°C, (b) Conj- and total octadecadienoate produced at 150°C, (c) Dimer of fatty acid methyl esters produced at 190°C vs the amount of phosphoric acid deposited on SAH.

原料とした場合では生成量の最高値は変わらず、最高値に達する反応温度に差が認められた。**Fig.-4** でリン酸担持の効果が最も顕著なのは 1 meq/g 担持した時であることが明らかになった。しかし、リン酸を 1~3 meq/g 担持した場合のみは油脂脂肪酸メチルの重合反応に対する SAH の触媒作用は、**Fig.-3** に認められるように反応温度に対して、脱水反応と重合反応とが分離していることがわかる。すなわち、130~170°C まではリシノール酸メチルの脱水反応のみが進行し、重合反応はほとんど起こっていないのに対して、180°C 以上では生成したオクタデカジエン酸メチルが消費され、重合反応が進行している。リン酸を 5 meq/g 担持した SAH を触媒とした反応は、幾分様子を異にしており、共役体の生成量が多いが反応温度の変化に対する反応の型は無担持の SAH の触媒とした反応の場合に近くなっている。この結果は、リン酸を 1~2 meq/g 担持した SAH が反応条件を選ぶことにより、流通法によるひまし油脂脂肪酸メチルの脱水反応用触媒としても使用できることを示唆している。又、SAH にリン酸を担持することによりひまし油脂脂肪酸メチルの重合体生成量の最大値に達する反応温度を引き下げており、SAH の触媒活性を促進することを明らかにした。なお、リン酸を担持することにより SAH の触媒作用がリシノール酸メチルの脱水反応を促進している事実は、SAH の触媒活性がその酸点を中心として存在していることが考えられるが⁷⁾、リン酸はその酸点の活性を強めると共に、リン酸自体が触媒とし

て、とくにリシノール酸の脱水反応に対して活性を有することが推定された。SAH のリシノール酸メチルの脱水及び生成オクタデカジエン酸メチルの重合に対する作用機構ならびにリン酸の担持及びその担持量の影響の詳細については本報告では明らかにできず、さらに検討を加える必要があるものと考えている。

3・2 ひまし油脂肪酸の重合反応

ひまし油脂肪酸を原料として、SAH を触媒とした流通法による重合反応を行った結果を Table-1 に示す。

Table-1 Dimerization of castor fatty acids by using SAH.

Temp. (°C)	RiA (%)	C _{18:2} (%)	Conj.-C _{18:2} (%)	Dimer (%)	T. Polymer (%)
150	5.8	43.3	23.8	29.0	41.3
170	4.0	31.2	16.1	36.9	53.3

Ri : Ricinoleic acid

C_{18:2} : Octadecadienoic acids

Conj.-C_{18:2} : Conjugated octadecadienoic acids

T. Polymer : Dimer, trimer and higher polymer of fatty acid

Table-1 で反応温度を 170°C 以上に上げていないのは、先にも記した通りひまし油脂肪酸の場合も SAH を触媒として用いた場合、脂肪酸と触媒自体が反応してアルミニウムセッケンが生成してしまい重合反応が阻害され、それが反応温度が高い程著しいためである。Table-1 では反応温度 150, 170°C 共にひまし油脂肪酸中のリシノール酸はほとんど消費され共役及び非共役オクタデカジエン酸が生成と同時に重合反応が進行していることがわかる。しかし、反応温度が低い場合重合体収率としては 50% とあまり良い結果は得られていない。従って、すでにサフラワー油脂肪酸等の重合反応で得られた結果⁵⁾に基づいて、SAH にリン酸を 1 meq/g 担持した触媒を用いて、ひまし油脂肪酸について反応温度を変えて重合反応を試みた結果を Fig.-5 に示した。

Fig.-5 The temperature influence of dimerization reaction of castor fatty acids by using the catalyst having 1 meq/g of phosphoric acid carried on SAH.

Fig.-5 でひまし油脂肪酸を原料とした場合も SAH にリン酸を担持することにより 250°C まで反応温度を上げてセッケンの生成は認められず、反応温度が高くなるに従って重合反応が進行している様子がわかる。Fig.-5 で特徴的なことはメチルエステルでの反応に比べて、リシノール酸の脱水反応が極めて低い反応温度から進行しており、反応温度 130°C ですでにリシノール酸は消費されてしまい、共役あるいは非共役オクタデカジエン酸になり、同時に重合反応が進行していることを認める。又、これらオクタデカジエン酸の消費は反応温度の上昇に対してなだらかに変化しており、メチルエステルでのリン酸を 1 meq/g 担持した SAH を触媒として用いた反応の場合と比べて、重合反応の反応温度に対する依存性は小さい。さらに、Fig.-5 の結果はひまし油脂肪酸の重合反応もリン酸を担持した SAH の重合触媒としての活性が、その主成分であるリシノール酸から同触媒の作用により脱水して生成したオクタデカジエン酸に対して働くものであり、重合体もリシノール酸の重合体のようにヒドロキシル基を持つものではなく、リノール酸重合体と同じ構造を有するものであることは明らかである。

最後に、ひまし油脂肪酸についてリン酸を 1 meq/g 担持した SAH を触媒層とする、反応温度 230°C で連続実験を行った結果を Fig.-6 に示す。

Fig.-6 Continuous dimerization reaction of castor fatty acids at 230°C by using the catalyst having phosphoric acid deposited on SAH.

Fig.-6 では SAH にリン酸を担持することにより、ひまし油脂肪酸に対しても 200 ml の連続流下では、その触媒活性はほとんど低下せず持続していることを認めた。

最後に、リン酸を担持した SAH を触媒層とする流通法によるひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルの反応生成物、たとえば反応温度 130°C における脱水ひまし油脂肪酸メチルは原料のひまし油脂肪酸メチルより幾分黄色味を増す程度であり、脱水ひまし油脂肪酸メチルの製品として良質なものであることを認めた。又、反応

温度 190°C におけるひまし油脂肪酸メチルを原料とした生成重合体も黄色透明のものであり、反応温度を上げた場合幾分かっ色になった。一方、ひまし油脂肪酸を原料とした場合は、一部に脱カルボン酸などの反応が起こるためか⁹⁾、メチルエステルの場合よりも脱水ひまし油脂肪酸、生成重合体共に幾分色が濃くなることを認めたことを付記する。

(昭和 52 年 12 月 22 日受理)

文 献

- 1) 川 文作ら, 特許公告, 昭 38-5130

- 2) 油脂化学製品便覧編集委員会編, “油脂化学製品便覧”, 日刊工業新聞社 (1963) p. 838
3) G. Silverstone, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 502 (1967)
4) 橋本哲太郎, 鈴木 修, 田辺恵三, 油化学, **17**, 550 (1968)
5) 鈴木 修, 山科孝雄, 田辺恵三, 橋本哲太郎, 油化学, **27**, 76 (1978)
6) 鈴木 修, 油化学, **27**, 207 (1978)
7) 日本触媒学会編, “触媒便覧”, 地人書館 (1967) p. 500