報 文

ニッケル触媒による食用油脂の水素添加 (第3報)

被毒物質共存下における油脂の水素添加

鈴木 一 昭・村 瀬 行 信

旭電化工業株式会社食品油脂開発研究所 (東京都荒川区東尾久 8-4-1)

Hydrogenation of Edible Oils and Fats by Nickel Catalysts. III.

Hydrogenation of Oils and Fats in the Presence of Catalyst Poisons

Kazuaki SUZUKI and Yukinobu MURASE

Research and Development Center of Foods, Oils and Fats,
Asahi Electro-Chemical Co., Ltd.

(8-4-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

Hydrogenation of soybean oil and cottonseed oil with nickel catalyst in the presence of catalyst poisons was investigated. Catalyst poisons (carbon monoxide, non-sulfur contained amino acids and sulfur contained amino acids) greatly affected the activity of the catalyst. Though carbon monoxide deactivated the catalyst below 180°C, it did not deactivate the catalyst over 220°C. It was found that trans isomer slightly increased when carbon monoxide was introduced. Non-sulfur contained amino acids deactivated the catalyst weaker than sulfur contained amino acid did and affected no increase of trans isomer. Sulfur contained amino acid deactivated the catalyst intensively and affected increase of trans isomer. Selectivities (S_{31} , S_{21}) during hydrogenation by nickel catalyst with carbon monoxide or sulfur contained amino acid were substantially equal to those by nickel catalyst without catalyst poison.

1 結 言

油脂の水素添加は、一般的に金属触媒の存在下に不均一反応で行われている。この場合触媒活性を阻害する、いわゆる被毒物質が、原料油脂、水素、用いる触媒又は工程中の添加により存在し、水添反応に種々の影響を及ぼしていることが多くみられる。これらの触媒被毒物質については、古くより色々と検討され、例えば油脂中に含まれている硫黄化合物、リン化合物、酸化生成物、セッケン、及び水素中の不純物などが、その主たるものとされている^{1),2)}。また上野³⁾は油脂中に、あるいは触媒調製時に種々の添加物を加え、それらの触媒毒としての効果を検討している。これら触媒被毒物質としては、周期表第V族b、第VI族b、第VII族bのもの及び水銀、鉛などが挙げられ、特に硫黄、セレン、ヒ素、ハロゲンがよく知られているものである。このほかに触媒の機械的破壊、凝集、熱による半融などの自己被毒も知られている。

最近 Drozdowski ら⁴⁾は、種々のニッケル触媒におけ

る硫黄、リン、ナトリウム化合物の被毒状態を検討し、被毒物質の量が多くなるに従って、触媒活性の低下と共に活性誘導期間が長くなることを認めている。Mørk⁵⁾は魚油の水素添加における被毒現象を検討し、被毒現象は第1段階の急激な被毒と、第2段階の緩慢な被毒に分けることができ、第1段階の被毒はおそらく魚油中に存在する硫黄化合物によるものであるとしている。Mørkら⁶⁾は更に大豆油、さば油に対する種々のハロゲン化合物の触媒被毒について検討し、その化学構造と触媒被毒の関連を論じている。更に種々の含硫アミノ酸を含む硫黄化合物の被毒についても検討されている⁷⁾。

このように油脂の水素添加において、被毒効果をみたものは数多くみられるが、水添速度に関する報告が大部分を占めており、異性化、選択性を考慮した検討はあまりなされていない。著者らは、食用油脂の水添研究の一環として、被毒物質共存下における水添速度の変化、トランス異性化度の変化、及び選択性に与える影響を検討した。その結果二、三の知見を得たのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試料

市販の精製大豆白絞油, 精製綿実サラダ油を実験に用いた。試料油脂のヨウ素価, 過酸化値, 脂肪酸組成を **Table-1** に示した。

Table-1 Analytical values of oils used in this experiment.

Oils	IV	POV	Fatty acid composition (wt%)						
			14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Soybean oil	132.0	0.8	—	10.0	0.1	3.1	21.2	57.3	8.3
Cottonseed oil	113.4	0.7	0.5	19.0	0.1	1.6	24.6	54.1	—

ニッケル触媒は, フレック状ニッケル触媒 (市販品, Ni-Cat., ニッケル含量 20%), 硫黄被毒ニッケル触媒 (市販品, SNX, 硫黄含量 2.1%, ニッケル含量 40%) 及び実験室で調製したニッケルスルフィド (Ni_3S_2)⁸⁾ を使用した。また添加物としての DL-メチオニン, グリシン, L-グルタミン酸は市販の試薬一級品を用いた。なお一酸化炭素は市販品 (ボンベ入り) をそのまま用いた。

2.2 実験操作

試料油脂 300 g を 750 ml オートクレーブにはかり取り, ニッケル触媒及び添加物を所定量添加した。オートクレーブ内を水素で置換した後, ゆっくりかきまぜながら昇温した。所定温度に達してから, かきまぜ速度を 500 rpm にして, 所定の水素圧にて水添を行い, 経時的にサンプリングして分析を行った。ヨウ素価, 脂肪酸組成の測定は基準油脂分析試験法により, トランス異性体の測定は AOCS 法に準じて求めた。

2.3 計算方法

2.3.1 水添選択性

水添選択性は次のようにして求めた¹²⁾。

上記の反応一次式から $S_{21} = \frac{k_2}{k_1}$, $S_{31} = \frac{k_3}{k_1}$ を求めた。

2.3.2 トランス比 (T) の計算

トランス比 (T) は, 全二重結合中に含まれるトランス二重結合の割合を表すものとして次式から求めた。

$$T = \text{トランス異性体}(\%) \times \frac{\text{トリエライジンのヨウ素価}}{\text{試料のヨウ素価}}$$

$$= \text{トランス異性体}(\%) \times \frac{86.0}{\text{試料のヨウ素価}}$$

3 実験結果及び考察

3.1 一酸化炭素による被毒効果とトランス異性化

まず水素に, 不純物として含まれる可能性のある一酸化炭素の影響について検討した。この場合, 試料として

大豆白絞油を用いた。一酸化炭素分圧を含めて, それぞれの水添条件を **Table-2** に示した。

Table-2 Hydrogenation of soybean oil in the presence of carbon monoxide.

Exp. No.	Steps	Ni-Cat. (%)	Temp. (°C)	Total pres. (kg/cm ² G)	CO pres.	CO pres.
					Total pres.	(kg/cm ² G)
I	Control	0.3	180	3	0	0
II	a	0.3	180	3	0.44	1.32
	b				0.01	0.03
III	a	0.3	180	3	0	0
	b				0.06	0.18
	c				0.99	2.97
	d				0.06	0.18
	e				0.02	0.06
	f				0	0
IV	a	0.3	180	3	0.11	0.33
	b		220		0.11	0.33
	c		220		0.04	0.12
	d		220		0.01	0.03

又 **Table-2** に示した条件で行った結果を **Fig.-1** に示した。更にこの場合のトランス異性体の生成量とヨウ素価の関係を **Fig.-2** に示した。

Fig.-1 にみられるように, 水添温度が 180°C の場合は, 一酸化炭素の分圧差によって触媒活性がかなり異なっている。すなわち一酸化炭素の分圧が, 全圧 3 kg/cm² G に対して 0.03 kg/cm² G では, ほとんど被毒効果を示さないが, 0.06 kg/cm² G でやや被毒効果があった。更にそれ以上の分圧では, かなりの被毒効果が認められた。しかし, この場合においても, 反応系内の一酸化炭素を, 水素で全量置換することによって, 被毒効果は全

Fig.-1 Effect of carbon monoxide and temperature on the rate of hydrogenation of soybean oil. (See **Table-2**)

Fig.-2 Effect of carbon monoxide and temperature on trans isomer formed.
(The symbols are shown in Fig.-1)

く消失してしまうことを認めた。すなわち一酸化炭素は触媒に対して不可逆的な吸着現象は示さず、一時的に触媒表面に吸着しているに過ぎず、従って一酸化炭素を触媒表面より除くことにより、触媒は元の活性を持続することを示している。更に水添温度を220℃にした場合がFig.-1におけるExp. No. IVである。この場合一酸化炭素の分圧が比較的高いにもかかわらず、触媒活性の低下は全くみられず、一酸化炭素を含まない場合と同一の反応速度を示した。すなわち、より高い温度においては、一酸化炭素の被毒現象は、低温におけるそれよりも弱いものとなり、場合によっては被毒作用は全く認められない。これらの現象は Bodman ら⁹⁾ 及び Mattil¹⁰⁾ が述べている結果とほぼ一致している。

更に Fig.-2 にこの場合のトランス異性体の生成量とヨウ素価の関係を示した。Fig.-2 において、Exp. No. I と II は同一のヨウ素価で、同一のトランス異性体生成を示した。これに反して、Exp. No. III と IV では Exp. No. I と II に比べてトランス異性体の生成量は高くなっている。Exp. No. III の場合は、反応中に一酸化炭素を導入したものであり、Exp. No. IV は一酸化炭素を含んだものを220℃で反応させたものである。Exp. No. IV においては反応温度が高いためにトランス異性体の生成量は高くなったものであるが、Exp. No. III の場合は一酸化炭素の影響により、トランス異性体の生成量が多くなったものである。この現象は、触媒表面上で、吸着された半水素化状態の不飽和脂肪酸が、一酸化炭素の導入により、強制的に排除されてトランス異性化を起こすものと考えられる。なお後述するが、この異性化は、含硫

化合物の場合に比べて非常に低いものである。

3.2 非含硫アミノ酸による被毒効果

アミノ基とカルボキシル基を有するグリシン、L-グルタミン酸を添加したときの実験結果を Fig.-3~4 に示した。

Fig.-3 The effect of non-sulfur contained amino acids on the rate of hydrogenation of soybean oil.

Fig.-4 The effect of non-sulfur contained amino acids on trans isomer formed.
(The symbols are shown in Fig.-3)

Fig.-3 において非含硫アミノ酸の添加は、80 ppm 程度の微量であれば、触媒活性に及ぼす影響はほとんどみられない。しかし 500 ppm 程度添加した場合は、明らかに水添速度を遅らせることが認められた。なおいずれの場合においても、Fig.-4 にみられるように、ヨウ素価とトランス異性体生成量の関係は、ほぼ同一と考えられる。従って非含硫アミノ酸の添加では、触媒活性に対する被毒は示すが、トランス異性体の生成を増大する可能性はほとんどないことを示している。

3.3 硫黄被毒ニッケル触媒、ニッケルスルフィド 及 含硫アミノ酸添加による水素添加

試料として大豆白絞油、綿実サラダ油を用いて、硫黄被毒ニッケル触媒 (SNX)、ニッケルスルフィド (Ni_3S_2)、及び含硫アミノ酸を添加した場合の実験結果を Fig.-5~6 に示した。

Fig.-5 The effect of sulfur contained catalyst on the rate of hydrogenation of soybean oil.

Fig.-6 The effect of sulfur contained catalyst on the rate of hydrogenation of cottonseed oil.

Fig.-5~6 にみられるように含硫アミノ酸の触媒活性に対する影響は、非含硫アミノ酸に比べて著しく大きい。例えばメチオニンを 150 ppm 以上添加した場合はかなり大きく触媒活性が低下している。水素圧力の幾分高い綿実油の場合、触媒表面の水素濃度が幾分大きいために被毒物質の有無、量による触媒活性の変化が顕著になっている。一方触媒表面の水素濃度が幾分低い大豆油の場合、水素拡散律速であること及びリノール酸、オレ

イン酸より水添されやすいリノレン酸を含むことにより含硫アミノ酸の有無、量による水添速度の変化は綿実油に比べて小さくなっている。Fig.-5 において、硫黄被毒ニッケル触媒 (SNX) による水添速度はコントロール + メチオニン 62 ppm のときよりやや大きく、ニッケルスルフィド (Ni_3S_2) による水添速度はこれらに比べて著しく小さくなっている。

これらの水添により得られた油脂のトランス異性体とヨウ素価の関係を Fig.-7 に示した。

Fig.-7 The effects of sulfur contained catalyst on trans isomer formed. (The symbols are shown in Fig.-5~6)

Fig.-7 にみられるように、綿実油のコントロールとメチオニン存在下での水添の比較において、トランス異性体が増加する範囲でのヨウ素価の低下に対するトランス異性体の増加量 (以下 $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ という) の差は大豆油に比べて大きい。大豆油の場合は比較的トランス異性化条件下に水添されたものであり、また大豆油に含まれるリノレン酸はリノール酸、オレイン酸に比べて水添されやすく、リノレン酸の水添によってジエン酸、モノエン酸へ変化すると同時にトランス異性体を生成し、リノレン酸の消失によってトランス異性体が生成するために $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ に対する含硫アミノ酸添加量による影響が小さくなるものと考えられる。

さらに Fig.-7 より、大豆油においてはメチオニン 193 ppm 添加の $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ はニッケルスルフィドと等しい。ニッケルスルフィドの $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ は本実験範囲内の被毒物質存在下のニッケル触媒による水添の最高値と考えられる。同様に、綿実油においてはメチオニン 167 ppm と 262 ppm 添加では、水添速度に著しく差はあるが $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ は同一である。このときの $\Delta\text{Tr}/\Delta\text{IV}$ は大豆油のニッケルスルフィドのそれとほぼ一致しているので、大豆油の場合と同様に最高値と考えられる。

次に **Fig.-8** に大豆油と綿実油の水添時間に対する全二重結合中のトランス二重結合の比 (T) の関係を示した。

Fig.-8 Correlation of trans ratio (T) and hydrogenating time. (The symbols are shown in **Fig.-5~8**)

Fig.-8 は水添時間に対する T の変化を示し、 T がトランス平衡値 (約 0.7) に達すると一定になることを示している。**Fig.-8** から、大豆油、綿実油の場合ともメチオニン 60~80 ppm 添加水添及び硫黄被毒ニッケル触媒水添はコントロールに比べて水添速度は小さくなっているが、水添時間と T の関係はコントロールとほとんど一致していることがわかる。しかし、 $4\text{Tr}/4\text{IV}$ が本実験範囲内の最高値になっているメチオニン 167 ppm 以上添加水添やニッケルスルフィド水添では、トランス平衡値に達するまでの水添時間が次第に長くなっている。 $4\text{Tr}/4\text{IV}$ が最高値で一定であれば、水添速度が変化することにより、トランス平衡値に達するまでの水添時間が変化することが容易に理解される。すなわに、含硫アミノ酸添加量を変化させて水添した場合、 $4\text{Tr}/4\text{VI}$ が最高値に達するまでは水添時間と T の関係はコントロールと同一となり、 $4\text{Tr}/4\text{IV}$ が最高値になると水添速度が小さくなるに比例してトランス平衡値に達する水添時間が長くなることがわかる。含硫アミノ酸存在下における水添や硫黄被毒ニッケル触媒による水添において、 $4\text{Tr}/4\text{IV}$ の最高値を境界にして水添時間と T の関係が異なっていることは水添とトランス異性化の速度論的考察の一助となるであろうと思われる。ここで、コントロールの $4\text{Tr}/4\text{IV}$ は原料油、ニッケル触媒の種類及び量、水添温度、水素圧力、かきまぜによって決定される。なお、本実験におけるトランス平衡値は大豆油で 0.71、

綿実油で 0.69 であるが、この差は油脂組成によるトランス異性体測定値のちがいであるものと思われる。

3.4 被毒水添における選択性

被毒物質の存在下におけるニッケル触媒もしくは硫黄被毒ニッケル触媒、ニッケルスルフィドを用いて水添した場合の反応選択性を **Table-3** に示した。

Table-3 Selectivities (S_{31} , S_{21})¹²⁾ under the various hydrogenating conditions

Oil	Hydrogenation		Initial		Final	
	Catalyst	Additives	S_{31}	S_{21}	S_{31}	S_{21}
Soybean oil	Ni	none	100	50	50	25
	Ni	Methionine 62 ppm	100	50	50	25
	Ni	Methionine 193 ppm	50	25	50	25
	S-Poisoned Ni	none	50	25	50	25
	Ni	CO (Exp. No. III)	50	25	50	25
	Ni_3S_2	none	50	25	50	25
Cottonseed oil	Ni	none	—	10	—	25
	Ni	Methionine 75.2 ppm	—	10	—	25
	Ni	Methionine 167 ppm	—	15	—	25
	Ni	Methionine 335 ppm	—	10	—	25

Table-3 にみられるように、得られた数値から、異性化現象は大きくても、選択性においては、大きな差がみられなかった。従ってこの程度の被毒現象の範囲においては、選択性はあまり変化していないものと考えられる。Koritala¹¹⁾ は銅-クロム触媒における種々の被毒物質について検討し、有機硫黄化合物は、無機硫黄化合物よりも被毒作用が強いが、銅-クロム触媒の場合は、硫黄化合物によって異性体増加は認められず、又選択性も悪くならないことを認めている。今回の実験においてニッケル触媒では、硫黄化合物の被毒により、トランス異性体は増加し、選択性はあまり変化がみられなかった。この点触媒の種類による水添機構の差があることは当然予想され得る。

さらに **Table-3** において、大豆油の場合は水添初期と水添後期では選択性が幾分異なり、水添後期の方が低くなっている。この理由の一つとして、試料油脂中に含まれるリノレン酸、リノール酸が水添中にトランス異性化と同様に位置異性化され、生成したジェン、トリエンの主としてイソリノール酸タイプの位置異性体が、水添活性的にモノエンに近い挙動を示すからと考えられる。また綿実油の場合は水添初期にやや選択性が低いのは、水添初期のニッケル触媒が完全に活性化されていない

めと思われる。

(昭和 55 年 3 月 31 日受理)

文 献

- 1) J.W. Bodman, E.M. James, S.J. Rini, "Soybeans and Soybean Products" Edited by K.S. Markley, Vol. 2. Interscience Publishers Inc., New York, (1951) p. 694
- 2) K.F. Mattil, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products" Edited by D. Swern, Interscience Publishers, 3rd Ed., New York, (1964) p. 837
- 3) 上野誠一, "油脂工業" 第 1 卷, 丸善, (1951) p. 521
- 4) B. Drozdowski, M. Zajac, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 595 (1977)
- 5) P.C. Mørk, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 426 (1972)
- 6) P.C. Mørk, D. Norgård, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 506 (1976)
- 7) K. Babuchowski, A. Rutkowski, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **95**, 27 (1969)
- 8) J. Baltes, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **72**, 425 (1970)
- 9) J.W. Bodman, E.M. James, S.J. Rini, "Soybeans and Soybean Products" Edited by K.S. Markley, Vol. 2, Interscience Publishers Inc., New York, (1951) p. 697
- 10) K.F. Mattil, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products" Edited by D. Swern, Interscience Publishers, 3rd Ed., New York, (1964) p. 835
- 11) S. Koritala, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 240 (1975)
- 12) 鈴木一昭, 村瀬行信, 油化学, **30**, 841 (1981)