報 文

パルミチン酸ナトリウムの加熱反応における初期反応生成物

肥後藤彦*・宮脇 要*・窪田安彦**

* 旭電化(株) (〒116 東京都荒川区東尾久 8-4-1)

** 化学技術研究所 (〒305 つくば市東 1-1)

Initial Products Obtained by the Thermal Reaction of Sodium Palmitate

Fujihiko HIGO*, Kaname MIYAWAKI*, and Yasuhiko KUBOTA**

* Asahi Denka Co. Ltd. (8-4-1, Higashioku, Arakawa-ku, Tokyo, 〒116)

** National Chemical Laboratory for Industry (1-1, Higashi, Tsukuba-shi, 〒305)

The thermal reactions were carried out at 350~470 °C for 30 min using sodium palmitate (A) and an equimolar mixture of sodium palmitate and sodium hydroxide(B). The reaction products presumed to be formed by the reaction occurring in the vicinity of carboxyl group, particularly, pentadecane, 1-pentadecene, and 16-hentriacontanone (palmitone) were analyzed by capillary gas chromatography.

1-Pentadecene was produced in much larger amount than pentadecane in the reaction of A. Meanwhile, the formation of pentadecane was predominant in the reaction of B, though the amount of 1-pentadecene increased with the elevation of temperature. The formation of palmitone, a condensation product of sodium palmitate with decarboxylation, was notable in the reaction of B.

A possible scheme, in which sodium hydroxide plays catalytic role, was proposed for the formation of palmitone in the reaction of B.

1 緒 言

油脂類から鉱油系潤滑油を合成する研究がかつて我が国で活発に行われた。その基本的な考え方は、「アシル基を適当な方法で分解してオレフィンを得、これを重合せしめて潤滑油とする。」というものである。アシル基の分解はいろいろな方法が提案されている。例えば、接触分解^{1)~4)}、脂肪酸のアルカリ土類金属塩の乾留^{5)・6)}、脂肪酸のアルカリ金属塩の乾留⁷⁾などがある。塩素化脂肪酸を脱塩化水素し、更に分解・縮合して鉱油系潤滑油を得る方法もある⁸⁾。筆者のひとりとは以前油脂から鉱油系潤滑油を合成する研究を行った。その際に、適当な金属化合物の存在下で脂肪酸を加熱しても脂肪酸の相当する金属塩の乾留と同じ効果を示すと考えて、水酸化ナトリウムの存在下で硬化パーム油脂肪酸を加熱した。その結果、かなりの量の分解生成物をこの方法で得ることができ、しかも、この分解生成物を鉱油系潤滑油の合成原料として利用することができることを認めた⁹⁾。分解反応に先だって水が生成するので、この反応は脂肪酸のナトリウム塩の形成、ついで同塩の乾留という順序で進行

すると容易に推測された。しかし、脂肪酸のナトリウム塩の乾留が共存する水酸化ナトリウムによって影響を受けるかどうか、などの基礎的な検討は行わなかった。近年、石油代替化学原料としての油脂の利用について研究がなされている^{10)~13)}。往時と比較して格段に進歩した分析機器を利用してこの反応を再検討することは時宜に叶うと思い、パルミチン酸ナトリウム及びパルミチン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの当量混合物をそれぞれ試料とし、種々の温度で加熱して得た生成物中の主な成分の量的関係を検討した。その結果、両者の間には16-ヘントリアコンタンオン(パルミトン)、ペンタデカン、及び1-ペンタデセンの生成量に関して明確なちがいがあること、また、水酸化ナトリウムはパルミトンの生成反応に対して触媒として作用するなどの新たな知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 試料及び試薬

試料A：自社製の精製パルミチン酸(純度 99.0%, 不純物としてミスチン酸とステアリン酸を含む)を中和

当量の水酸化ナトリウムと反応させたのち乾燥・粉末化したもの。

試料B：上記パルミチン酸を中和当量の2倍の水酸化ナトリウムと反応させたのち乾燥・粉末化したもの。

試料A及びBの含水率はそれぞれ0.7%及び1.9%で、粒径は297 μm (48 meshを通過)以下であった。

パルミトン¹⁴⁾に従って合成した。再結晶法により精製したパルミトンの純度は99.8%であった。

ガスクロマトグラフ分析における保持時間の比較にはPolyscience社製の標準炭化水素を使用した。また、相対感度を求めるにあたって使用したデカン(純度99.2%)及びデセン(純度99.7%)は半井化学薬品(株)から購入したものを、基準物質としたパルミチン酸メチル(純度99.9%以上)はガスクロ工業(株)のものを使用した。

2・2 反 応

試料A(約0.3 g)または試料B(約0.4 g)を内径12 mm、長さ210 mmのPyrexガラス製反応管に精ひょう後、反応管の口を石英ウールで閉じ、所定温度に設定

Fig.-1 Reaction apparatus.

した電気炉に素早く挿入した(Fig.-1)。30 min後反応管を取り出し、石英ウールを取り除いて管口をパラフィルムで密閉し、反応物进行处理するまで冷蔵庫に保存した。

反応生成物の抽出にはベンゼンを用いた。すなわち、ベンゼン10 mLを反応管の内壁をすすぐようにして加えた後、反応管を70℃の水浴中に15 min浸した。この間に管内の固形物はガラス棒で碎いた。ベンゼン層は精ひょうしたパルミチン酸メチルを入れたフラスコに傾斜法で移した。その際、微細な固形物がフラスコに入るのを防ぐため濾紙でベンゼン層を濾過した。ベンゼンによる反応生成物の抽出は更に2回行い、抽出液はいずれも上記フラスコに加えた。抽出液の容量が約2 mLとなるまでベンゼンを留去した後分析した。反応管内及び濾紙上の固形物は水でビーカーに洗い移した。ビーカーには全体で100 mLとなるように水を加え、沸騰している水浴上で加熱し、固形物を可能な限り溶解させた。次いで10%塩酸水溶液で酸性にし、ベンゼン各50 mLを用いて、有機物成分を2回抽出した。ベンゼン層は洗液が中性となるまで水洗した後フラスコに移し、大部分のベンゼンを留去した。ついでフラスコ内容物を恒量となるまで真空デシケーター内で乾燥してその重量を求めた。

パルミトンの反応及び分析は試料Aに準じて行った。

2・3 分 析

反応生成物の分析はガスクロマトグラフ法によった。装置はFID検出器付きHP-5890 A型キャピラリーガスクロマトグラフ(Hewlett Packard社製)、カラムは化学結合型OV-1溶融シリカキャピラリーカラム(0.25 mm $\times$ 25 m)を用いた。注入口及び検出器の温度はそれぞれ280℃及び285℃とし、カラム温度プログラムは80℃(5 min)-8℃/min-160℃(1 min)-20℃/min

Table-1 Conversion of sodium palmitate after heating for 30 min without (A) or with (B) sodium hydroxide.

Run No.	Temp. (°C)	Sample (g)	Sodium palmitate before reaction	(mol $\times 10^{-3}$) remained	Conversion (%)
A-1	350	0.3299	1.19	0.97	18.5
A-2	380	0.3411	1.23	1.01	17.9
A-3	410	0.2850	1.06	0.72	32.1
A-4	440	0.2742	0.98	0.80	18.3
A-5	470	0.2718	0.96	0.27	71.8
B ^a -1	350	0.3884	1.22	0.89	27.6
B-2	380	0.4301	1.35	0.96	28.9
B-3	410	0.4237	1.33	0.97	27.1
B-4	440	0.3942	1.24	0.84	32.2
B-5	470	0.3977	1.25	0.29	76.8

a Equimolar mixture of sodium palmitate and NaOH

-270 °C (18 min) の2段昇温とした。キャリアーガスにはヘリウム (流速 0.93~0.96 mL/min) を用い、スプリット比 60 : 1 で分析した。固形物を酸処理したものの分析条件はカラム温度プログラムを 200 °C (5 min) -20 °C/min-270 °C (18 min) とした以外は上述の条件と同じである。

パルミチン酸メチルに対するデカン、1-デセン及びパルミトンの相対感度は文献¹⁵⁾の方法に準じて求めた。パラフィン及びオレフィンの各同族列の定量にあたってはデカン及び1-デセンについて求めた相対感度をそれぞれ使用した。

3 結果及び考察

3.1 パルミチン酸ナトリウムの転化率

固形物を酸処理したものを分析した結果、大部分がパルミチン酸 (97~98%) で、残りは低級脂肪酸と推定された。そこで同処理物の重量測定結果に基づいてパルミチン酸の転化率を求めた (Table-1)。

試料A及びBの転化率は共に 470 °C において 70% 以上の高い値を示した。それより低い温度では転化率は前者が 18% 前後、後者が 30% 程度であった。この転化率の差は主にパルミトンの生成量の違いによると考えられる (3.2 参照)。なお、A-3 の転化率が A-4 のそれよ

Table-2 Amounts of predominant hydrocarbons obtained by the thermolysis of palmitone for 30 min.

	Temp. (°C)	
	380	470
Palmitone (mol)	1.00	1.00
Conversion (%)	21.0	96.8
Hydrocarbons ^a	Amounts (mol × 10 ⁻³)	
C _{15:1}	13.1	208
C _{15:0}	8.56	134
C _{14:1}	12.8	235
C _{14:0}	n.d.	7.38
C _{13:1}	3.04	46.0
C _{13:0}	1.44	36.1
C _{12:1}	2.56	41.8
C _{12:0}	n.d.	9.43
C _{11:1}	3.04	44.2
C _{11:0}	n.d.	8.53
C _{10:1}	1.84	34.3
C _{10:0}	n.d.	8.10
C _{9:1}	n.d.	17.1
C _{9:0}	n.d.	4.24

a C_{n:1} and C_{n:0} denote 1-olefins and *n*-alkanes, respectively.

りも高い値を示したが、その理由は不明である。パルミチン酸ナトリウムの加熱反応は水酸化ナトリウムの有無にかかわらず 470 °C 付近で急に活発になることが Table-1 からわかる。脂肪酸の金属塩の加熱反応がある温度で急に活発になることは種々の金属塩で認められている。例えば、ステアリン酸マグネシウム及びステアリン酸カルシウムの場合、その温度はそれぞれ 400 °C 付近及び 500 °C 付近である⁶⁾と報告されている。

3.2 パルミトンの生成

脂肪酸のナトリウム塩を加熱すると脱炭酸を伴う縮合反応によりケトンを生ずることが知られている¹⁶⁾。本実験においてもパルミチン酸ナトリウムの脱炭酸縮合物であるパルミトンが生成することを認めた。試料A及びBそれぞれの加熱反応生成物から検出されたパルミトンの量と温度との関係を Fig.-2 に示す。なお、Fig.-2 の縦軸の数値は比較のため実測値をパルミチン酸ナトリウムの転化量を 1 mol としたときの値に換算したものである。試料Aの場合、350 °C 及び 380 °C における生成物からはパルミトンは検出されなかった。反応温度が更に高くなるとパルミトンの検出量は増える傾向にあるが、その量は高々 20 × 10⁻⁴ mol であった。一方、試料Bの場合、パルミトンの生成は 350 °C から顕著で、その検出量は 80 × 10⁻⁴ mol であった。380 °C における生成物からは 230 × 10⁻⁴ mol という高い値でパルミトンが検出された。反応温度が更に高くなるとパルミトンの検出量は減少し、470 °C では 20 × 10⁻⁴ mol であった。次節に示すが、反応温度が高くなるとパルミトンの分解が活発になるので、パルミトンの検出量が 380 °C を越える温度で少なくなるのは生成したパルミトンが分解してしまうためであろう。以上の結果から、パルミトンは水酸化ナトリウム共存下でパルミチン酸ナトリウムを加熱するときの方が生成しやすいことがわかった。

Fig.-2 Temperature dependence of the amounts of palmitone after heating sodium palmitate for 30 min at various temperature.

3・3 パルミトンの熱分解によって生ずる主な炭化水素成分

パルミトンの熱分解によって飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ケトンなどが生成する。パルミトンを 380℃及び 470℃で 30 min 加熱して得た各種分解生成物のうち、パルミチン酸ナトリウムの熱分解生成物と共通する主な炭化水素成分について求めた定量値を Table-2 に示す。なお、ここに示した値は実測値をパルミトンの分解量を 1 mol としたときの値に換算したものである。

パルミトンの 380℃及び 470℃における分解率はそれぞれ 21.0% 及び 96.8% であった。380℃における生成物から検出されたものはオレフィン系成分では 1-デセン～1-ペンタデセン、パラフィン系成分ではトリデカン及びペンタデカンであった。一方、470℃における生成物からは Table-2 に記載した化合物すべてが検出された。検出量が比較的多かった成分は両生成物のいずれの場合も 1-ペンタデセン、1-テトラデセン、及びペンタデカンであった。当然のことながら、470℃における生成物から検出されたこれら成分の量の方が一けた多い。

1-ペンタデセンとペンタデカンの検出量の比はいずれの温度の場合もほぼ 20 : 13 であった。その他の炭化水素成分の検出量は上記三成分より少なかった。同じ炭素数のものについてみると、オレフィンの方がパラフィンよりも検出量が多かった。

3・4 パルミチン酸ナトリウムの加熱によって生ずる炭化水素成分

試料 A 及び B の加熱生成物それぞれから検出された主な炭化水素成分の定量値を Table-3 に示す。

試料 A の加熱生成物と試料 B のそれとの間に見られる主な相違点は C₁₅ の炭化水素成分、すなわち、ペンタデカンと 1-ペンタデセンの検出量にある。試料 A の加熱生成物の場合、どの反応温度における生成物からも 1-ペンタデセンの方がペンタデカンよりもはるかに多く検出された。一方、試料 B の加熱生成物の場合、反応温度 440℃までの生成物ではペンタデカンの検出量の方が 1-ペンタデセンのそれよりも多い。B-2 を例にとれば、ペンタデカンの検出量は 1-ペンタデセンのその 14 倍に達する。反応温度が高くなるにつれて 1-ペンタデ

Table-3 Composition of hydrocarbons obtained by heating sodium palmitate for 30 min.

Run No. ^a	Amounts (mol×10 ⁻⁴ /mol of palmitate changed)						
	C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀	C ₉
Paraffins							
A-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	61.1
B-1	17.5	1.82	0.97	n.d.	n.d.	n.d.	17.2
A-2	0.74	0.63	1.62	0.65	0.62	0.67	60.0
B-2	71.2	3.59	1.39	0.67	0.55	0.55	62.6
A-3	2.55	1.29	11.5	2.94	2.76	2.94	40.9
B-3	153	12.1	6.71	2.43	2.01	1.94	32.3
A-4	17.6	10.3	72.5	27.6	27.8	34.3	77.8
B-4	459	52.3	69.2	26.0	25.7	20.3	56.1
A-5	26.4	15.3	80.9	30.6	29.6	23.3	20.5
B-5	341	51.3	146	73.4	71.7	56.3	31.5
1-Olefins							
A-1	5.75	1.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	47.5
B-1	4.19	1.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.6
A-2	10.5	4.79	1.28	0.90	0.86	0.67	46.5
B-2	4.96	2.21	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	49.9
A-3	36.0	17.8	4.52	4.39	3.99	3.01	32.4
B-3	18.6	8.95	3.62	3.61	3.61	3.67	26.2
A-4	272	146	42.8	43.2	37.2	29.4	46.7
B-4	145	72.2	34.1	31.6	31.6	25.1	32.1
A-5	270	146	54.4	57.7	50.2	35.6	17.9
B-5	368	205	102	94.8	104	81.2	53.9

a Refer to Table-1.

する [式 (7)] というスキームで生ずると考えられる。

結局、パルミトンの生成は式 (8) で表すことができる。水酸化ナトリウムがパルミトンの生成に対して触媒として働くとするゆえんである。この考えに立つと、パルミチン酸ナトリウムを単独で加熱した場合に低い反応温度でパルミトンが検出されなかったのは式 (2') によって生成する水酸化ナトリウムの量がまだ触媒量にも達していなかったためと推測される。

(昭和 63 年 4 月 26 日受理)

文 献

- 小林久平, 工化, **24**, 1 (1921)
- 徳永敏一, 油技協, **3**, 17, 49, 60, 79 (1950)
- 石川清一ら, 理研報, **24**, 化 239 (1947)
- P.K. Weisz, W.O. Haag, P.C. Rodewalt, *Science*, **206**, 57 (1979)
- 佐藤正典, 工化, **25**, 13 (1922); **26**, 297 (1923); **29**, 109 (1926); **30**, 242, 252 (1927)
- 佐藤正典, 工化, **30**, 261 (1927)
- 小方芳郎, 河村靖男, 小田良平, 理研報, **24**, 化 116 (1947)
- 桑田 勉, 松原文雄, 浅原照三, 工化, **43**, 187 (1940)
- 肥後藤彦 (旭電化), 未発表データ
- R.G. Kadesch, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 845 A (1979)
- E.H. Pride, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 849 (1979)
- W. Stein, *Fette Seifen Anstrichm.*, **84**, 45 (1982)
- 窪田安彦, 油化学, **31**, 73 (1982)
- 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 (1968) p.111
- 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法 4.4.5-83
- A.Grun, T. Wirth, *Ber.*, **53**, 1301 (1920)
- A.E. Bailey, “Industrial Oil and Fat Products” Interscience, New York (1951) p.73
- J.D. Roberts, M.C. Caserio, “Basic Principles of Organic Chemistry”, Benjamin Inc. New York (1964) p.523
- 松原文雄, 燃協誌, **20**, 1133 (1941)
- E.J. Levy, D.G. Paul, *J. Gas Chromatog.*, **1967**, March, 136
- J. Bell, R.I. Reed, *Nature*, **165**, 402 (1950)
- 井本 稔, “有機電子論 I”, 共立出版 (1967) p.204