図-13

著に共役ジエン酸生成量が減少した。この実験結果から遊離脂肪酸は鉄カルボニルに何らかの影響を与え、その結果として異性化能を減退させるのではないかと考えられる。なお試料が脂肪酸あるいは相当量の遊離脂肪酸を含む場合は、反応物（希塩酸洗浄処理を施したもの）は未反応原油よりも淡色になる傾向を示し、また鉄セッケンの生成は認められなかった。

3. 総 括

1. 種々の条件下に、鉄ペンタカルボニル触媒による大豆油の異性化反応を検討した。

2. 共役ジエン酸生成量は最高約 30% で、本実験の範囲内で反応温度が高いほどまた触媒添加量が大きいほど、短時間で最高値に達し、さらに加熱を続けると共役酸量は減少する傾向がある。

3. 鉄カルボニルを添加して加熱すると油脂が分解して酸価が増大する。この傾向は触媒添加量あるいは反応温度によって影響され、特に反応温度 200°C 以上である

りである。

ツバキ油を添加した場合は、単に大豆油がツバキ油によって希釈されただけ吸収が小さくなったのに対して、ツバキ油混合脂肪酸を添加した場合はツバキ油添加の場合に比し顕

と酸価の上昇は大きい。

4. 反応物の赤外線吸収スペクトル測定結果から、本反応においては、シス-トランス型共役二重結合のほかに、トランス-トランス型二重結合ならびに非共役トランス型二重結合が生成することがわかった。アルカリ異性化反応の場合よりも、シス-トランスの幾何異性化の傾向が強いとみられる。

5. 遊離脂肪酸の異性化反応は、中性油の場合に比し円滑に進行しない。

当所第 5 部長土屋知太郎博士には御懇篤な御指導ならびに御校閲を賜った。また鉄カルボニルの合成およびその性質については当所第 6 部長内田瀧博士の御指導を賜わりさらに合成には当所第 6 部小川清技官、阪東憲一郎技官の御協力を得た。なお赤外線吸収スペクトル測定は当所第 2 部富田弘技官にお願いした。以上の方々に深く感謝の意を表する。本研究の一部は昭和 33 年 4 月、日化第 11 年会において発表した。

(昭和 34 年 6 月 12 日受理)

文 献

- 1) L. Lea, E. Spillum, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 601 (1952)
- 2) 橋本, 椎名, 本誌, **8**, 259 (1959)
- 3) F. Asinger, O. Berg, *Ber.*, **88**, 445 (1955)
- 4) A.O.C.S. *Tentative Method*, Cd 7-48
- 5) P.L. Nicholls Jr. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 247 (1951)
- 6) J.E. Jackson et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)
- 7) N.H.E. Ahlers et al., *J. Appl. Chem.*, **3**, 433 (1953)

脂肪酸とエステル混合物との 水素添加反応について

橋本 哲太郎*・土屋 知太郎*

Hydrogenation of Mixtures of Free Fatty Acid and Ester

Tetsutarō HASHIMOTO and Tomotarō TSUCHIYA

1. 緒 言

不飽和度を異にする脂肪酸は水素添加反応速度が異な

* 工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区幡ヶ谷本町一丁目） Government Chemical Industrial Research Institute, Tōkyō

るから、脂肪油に水素を添加するときはまず主として不飽和度の高い脂肪酸基が優先的に水素添加を受け、不飽和度の低い脂肪酸基は著しくは水素添加を受けない。この事実は工業上重要な意義を有する。すなわち単に油脂を飽和させる場合は別として、不飽和度の高い脂肪油から上記選択的水素添加の事実を利用して適度の不飽和度を有する液体油あるいは軟質脂肪の製造を目的とすることが工業上多い。この場合、水素添加を可及的選択的に行なわせるとともに反応物の成分、性質は常に大体一定であることが必要である。しかし脂肪油が遊離の脂肪酸を含む場合は、遊離酸とグリセリドを構成する脂肪酸基とが同じ程度に水素添加を受けるとは限らない。遊離脂肪酸を含有する脂肪油の水素添加において、少量の高度脂肪酸が反応を促進する作用があることは、古く上野¹⁾、喜多、馬詰²⁾らによって明らかにされたところである。

Pelly³⁾は遊離脂肪酸含量の多い鯨油、綿実油と綿実油混合脂肪酸混合物をニッケルケイソウ土触媒により 180°C において常圧水素添加を行ない、反応物から遊離酸およびグリセリドを分離しそのヨウ素価を測定した結果遊離脂肪酸はグリセリドよりもすみやかに水素添加を受けることを認めた。土屋⁴⁾はオレイン酸メチル 1 モル、オレイン酸 1 モルの混合物およびオレイン酸メチル 1.5 モル、オレイン酸 0.5 モルの混合物を種々の程度に水素添加して得た生成物について、遊離脂肪酸およびエステル部の脂肪酸のヨウ素価を測定し、ステアリン酸量を算出し、水素添加の各段階における遊離脂肪酸中のステアリン酸の量はエステル部分より分離した脂肪酸中のステアリン酸量の 2.28~2.88 倍であって、オレイン酸はオレイン酸メチルに比べ著しく選択的に水素添加を受けるとした。また土屋⁵⁾はオレイン酸のエチルエステル、*n*-プロピルエステル、イソプロピルエステル、*n*-ブチルエステル、イソアミルエステルとオレイン酸混合物の水素添加の経過を検討し、分子量の小さいオレイン酸エステルと混合しているオレイン酸ほどエステルよりも一層すみやかに水素添加を受けることを報告した。さらに土屋⁶⁾は上記遊離酸の方が優先的に水素添加される事実を利用して、酸価の高い米ヌカ油およびショウ油を適度に水素添加した生成物を圧搾口過し、遊離酸含量の少ない液状油とおもに遊離酸からなる固体部とに分離した。

しかし工業的には相当量の遊離脂肪酸を含有する脂肪油に水素添加することがあるから、このような脂肪油において遊離脂肪酸とエステル間における選択的水素添加を検討することは重要である。しかしこの点について現在まで判明しているのは前述したように、遊離脂肪酸の方が優先的に水素添加を受けるということのみであって、エステルを構成する脂肪酸と遊離脂肪酸が不飽和度を異にする場合、あるいは不飽和度が同じでも分子量が異なる場合の水素添加の選択性については全く知られて

いない。また不飽和度を同一にする場合についてはオレイン酸についてのみ検討されているに過ぎない。そこで本研究においては、オレイン酸メチルとエルシン酸、オレイン酸メチルとリノール酸、オレイン酸メチルとリノレン酸、リノール酸とリノール酸メチル、リノール酸とリノレン酸メチルの各種混合物について水素添加反応を行なって、その経過について検討した。

2. 実験の部

1. 試料の製取

1) オレイン酸およびオレイン酸メチル ツバキ油脂肪酸を 95% アルコールに溶解し、脂肪酸全量を鉛塩とするに要する計算量の約 15% に相当する酢酸鉛を加え、脂肪酸の一部を鉛塩として沈殿させ、これをロ別した後ロ液から得た脂肪酸のトリチウム塩を製取し、5 倍量の 50% アルコールから 2 回再結晶を繰り返した。このようにして得たトリチウム塩を分解して脂肪酸を製取し、さらにこれをメチルエステルとし 8 mmHg の減圧下に蒸留して、初留および後留を除いた 193~194°C の留分はつぎのような性状を有していた。

n_D^{20} 1.4527, ケン化価 190.0 (計算値 189.2), ヨウ素価 85.1 (計算値 85.6) (ウィイス法, 以下ヨウ素価はすべてウィイス法による)。

またオレイン酸は上記オレイン酸メチルをケン化して製取した。

n_D^{20} 1.4595, 中和価 199.0 (計算値 198.6), ヨウ素価 89.5 (計算値 89.9)。

2) エルシン酸 ナタネ油脂肪酸をメチルエステルとし、5 mmHg の減圧下に蒸留し 220~225°C の留分をとり、これをケン化して脂肪酸とした。脂肪酸は 95% アルコールに溶解し脂肪酸全量を鉛塩とするに要する計算量の約 5% に相当する酢酸鉛を加え、脂肪酸の一部を鉛塩として沈殿させ、これをロ別した。ロ液から得た脂肪酸は 80% アルコールを用いて反復再結晶を繰り返し、結局つぎの性状を有するエルシン酸を得た。

融点 34.0°C, 中和価 166.3 (計算値 165.7), ヨウ素価 74.5 (計算値 75.0)。

3) リノール酸およびリノール酸メチル 綿実油混合脂肪酸を石油エーテルに溶解し、これに臭素を添加し、生成した石油エーテル不溶性臭化物は石油エーテルから 4 回再結晶した後亜鉛末と硫酸メタノール溶液で脱臭素した。この脱臭素生成物を減圧蒸留し、5 mmHg で 180~185°C の留分をとった。このようにして得たリノール酸メチルは n_D^{20} 1.4620, ケン化価 189.6 (計算値 190.7), ヨウ素価 172.0 (計算値 172.5) であった。またこのリノール酸メチルをケン化してリノール酸を製取したが、その性状はつぎのとおりである。 n_D^{20} 1.4700, 中和価 199.5 (計算値 200.6), ヨウ素価 180.0 (計算値

181.0)。

4) リノレン酸およびリノレン酸メチル アマニ油脂肪酸をエーテルに溶解し、これに臭素を添加し生成したエーテル不溶性臭化物はエーテルを用いてよく洗浄し乾燥した後亜鉛末と硫酸メタノール溶液で脱臭素した。この脱臭素生成物を減圧蒸留し、4mmHg, 175~180°Cの留分をとった。このようにして得たリノレン酸メチルは n_D^{20} 1.4775, ケン化価 191.5 (計算数 191.9), ヨウ素価 259.0 (計算値 260.4) であった。またこのリノレン酸メチルをケン化してリノレン酸を製取した。その性状はつぎのとおりである。 n_D^{20} 1.4710, 中和価 201.0 (計算値 201.5), ヨウ素価 (273.5)。

2. 水素添加反応

脂肪酸とエステルほとんど等モルに近い混合物に、ニッケル-ケイソウ土触媒(ニッケル:ケイソウ土=30:70)をニッケルとして約1%添加し、180°Cにおいて常圧下に水素を吹き込みながら水素添加反応を行なった。種々の程度に水素添加した試料を採取し、触媒を別した後各反応物の性状を測定した。また各反応物はこれにエーテルを加えた後炭酸カリウム溶液で処理して遊離脂肪酸をカリウムセッケンとしてエーテル溶液から分離した。セッケン溶液は希塩酸を加えて酸性とした後常法に従って遊離脂肪酸を捕集し、エーテル溶液からエーテルを蒸留除去してエステルを捕集した。このようにして得た脂肪酸部およびエステル部の性状を調べ、エステル部はさらにこれをケン化して脂肪酸としてその性状を測定した。測定結果は表-1~12に記載した。

1) オレイン酸メチルとエルシン酸混合物

表-1 反応物の性状

試料番号	ヨウ素価	mp(°C)
原試料	78.4	—
1	75.6	半固体
2	72.0	43~46
3	67.2	50~52
4	50.9	52~56

表-2 脂肪酸部およびエステル部の性状

試料番号	脂肪酸部		エステル部	
	ヨウ素価	mp(°C)	ヨウ素価	20°Cにおける状態
原試料	74.5	34.0	85.1	液体
1	62.0	48~49	79.5	"
2	60.2	54~55	76.0	一部固体を混じた液体
3	56.8	59~61	71.4	"
4	49.7	64~65	66.0	"

表-3 エステル部の脂肪酸性状

試料番号	ヨウ素価	mp(°C)
1	82.9	24で液体
2	80.3	24で一部固体を混じ33で透明
3	76.9	34.5で透明
4	74.6	41で透明

表-4 飽和酸含量(計算値)

試料番号	脂肪酸部のベヘニン酸含量(%)	エステル部脂肪酸のステアリン酸含量(%)
1	17.3	7.9
2	19.7	10.7
3	24.2	14.5
4	33.7	17.0

2) オイレン酸メチルとリノール酸混合物

表-5 反応物の性状

試料番号	ヨウ素価	n_D^{20} または mp(°C)
原試料	131.5	1.4610
1	116.4	1.4656
2	107.7	1.4630
3	90.7	1.4621
4	76.8	15で一部液体
5	61.2	35で透明
6	49.5	43~44
		48~49

表-6 エステル部および脂肪酸部の性状

試料番号	エステル部		脂肪酸部	
	ヨウ素価	mp(°C)	ヨウ素価	mp(°C)
原試料	85.1	20°で液体	180.0	20で液体
1	83.7	"	147.1	"
2	81.8	"	132.8	"
3	77.6	"	101.0	わずかに固体を混じた液体
4	68.4	"	85.3	45
5	57.1	20~22	64.9	52~53
6	46.2	25~27	52.4	57~58

3) オレイン酸メチルとレノリン酸混合物

表-7 反応物の性状

試料番号	ヨウ素価	mp(°C)
原試料	178.0	液体
1	145.1	"
2	128.9	"
3	106.1	"
4	87.3	30で一部固体
5	78.3	43で透明
		"

表-8 エステル部および脂肪酸部の性状

試料番号	エステル部	脂 肪 酸 部			
	ヨウ素価	ヨウ素価	ロダン価	mp(°C)	エステル不溶性臭化物(%)
原 試 料	85.1	272.0	155.8	液 体	21.81
1	84.7	207.7	142.1	"	な し
2	83.3	169.7	135.0	"	"
3	79.0	125.7	116.8	"	"
4	69.4	99.9	92.2	45.0	"
5	64.7	91.9	87.0	48.0	"

4) リノール酸とリノール酸メチル混合物

表-9 反 応 物 の 性 状

試 料 番 号	ヨウ素価	mp(°C)
原 試 料	176.2	液 体
1	160.5	"
2	136.3	"
3	110.2	35, 15 で一部液体
4	94.3	37, 15 で一部液体
5	80.2	39

表-10 脂肪酸部およびエステル部脂肪酸の性状

試料番号	脂 肪 酸 部		エステル部より得た脂肪酸	
	ヨウ素価	mp(°C)	ヨウ素価	mp(°C)
原 試 料	180.0	液 体	179.8	液 体
1	161.1	"	168.4	"
2	142.2	"	147.4	"
3	104.5	34 で透明	121.3	21 で一部液体 37 で透明
4	88.3	41~44	103.3	37
5	63.9	46~48	92.7	40

5) リノール酸とリノレン酸メチル混合物

表-11 反 応 物 の 性 状

試料番号	ヨウ素価	mp(°C)
原 試 料	218.5	液 体
1	204.6	"
2	193.3	"
3	177.0	"
4	136.1	20 で微量の固体を混じた液体
5	124.4	20 で少量の固体を混じた液体

3. 考 察

以上の実験結果を総括的にみると、脂肪酸はエステルに比べて優先的に水素添加を受ける傾向があるが、原料の遊離酸とエステルを構成する脂肪酸の不飽和度の相違あるいはその組み合わせによって反応経過は異なる。そこで個々の反応についてそれぞれつぎに考察を加え

表-12 脂肪酸部およびエステル部の性状

試 料 番 号	脂 肪 酸 部		エステル部
	ヨウ素価	mp(°C)	ヨウ素価
原 試 料	180.0	液 体	259.0
1	171.7	"	235.1
2	159.9	"	225.5
3	149.7	"	203.6
4	109.6	18~28	156.6
5	105.4	18~29	144.3

た。

オレイン酸メチルとエルシン酸混合物に水素添加すると、表-2 にみられるようにエルシン酸は明らかにオレイン酸メチルよりもすみやかに水素が付加される。しかしして各種反応段階における脂肪酸部中の飽和酸量はエステル部から分離した脂肪酸中の飽和酸量の 1.67~2.32 倍(表-4 参照)に及んでいるので、エルシン酸はオレイン酸メチルよりかなり優先的水素添加を受けるといえる。しかしその飽和酸生成量の比は前に土屋⁴⁾が本実験と同一反応条件でオレイン酸メチルとオレイン酸混合物に水素添加した場合に比較すると小さい。これは本実験からのみでは断定できないが、あるいは分子量の大きいエルシン酸の方がオレイン酸よりもいくぶん水素添加を受けにくいことを示唆しているのではないかと考えられる。

オレイン酸メチルとリノール酸混合物の水素添加においては、不飽和度の大きいリノール酸が遊離脂肪酸の形であるから、エステル部よりも顕著に水素添加を受ける。水素添加成物試料番号 1,4,5 の脂肪酸部のロダン価とヨウ素価から脂肪酸組成を算出すると表-13 のとおりである。なお表-13 にはエステルのヨウ素価から求めたエステル部中のステアリン酸メチルとオレイン酸メチル含量計算値も併記した。

表-13

試料番号	脂 肪 酸 部				エステル部	
	ロダン価	リノール酸(%)	オレイン酸(%)	ステアリン酸(%)	オレイン酸メチル(%)	ステアリン酸メチル(%)
1	91.9	65.3	32.4	2.3	94.3	5.7
4	71.7	15.7	63.4	20.9	77.3	22.7
5	53.9	12.7	46.6	40.7	63.6	36.4

表-6 および表-13 に従って、オレイン酸メチルとリノール酸混合物の反応経過を吟味すると、反応初期においてはリノール酸は選択的に水素添加されてオレイン酸になり、ステアリン酸生成量はきわめて僅少であるが、水素添加が進みリノール酸含量が減少すると選択性は失われてステアリン酸生成量が増大すると考えられる。しかし試料番号 4 においては脂肪酸部の飽和酸量がエス

テル部よりもいくぶん少なかったのが試料番号 5 では逆に大となったのは、上記したように反応の初めには脂肪酸部にあつてはリノール酸→オレイン酸の反応がオレイン酸→ステアリン酸の反応に先行したためであり、反応が進むとこの選択性が失われ、かつ脂肪酸部の方がエステル部よりも水素添加を受けやすいため飽和酸量が逆に増大したと考えられる。

オレイン酸メチルとリノレン酸混合物の水素添加においては、前述のオレイン酸メチルとリノール酸混合物の場合よりも脂肪酸部はエステル部よりも容易に水素添加を受けた。反応初期、脂肪酸部のヨウ素価の減少に比べてそのロダン価の減少が少ない。ロダンはリノレン酸の $\Delta^9:10,12:13$ の二重結合に付加し $\Delta^{15:16}$ の二重結合には付加しにくいから、前記ロダン価の減少が少ない事実は水素は初めロダンの付加しにくい $\Delta^{15:16}$ に比較的優先的に添加することを示唆しているものと思われる。

つぎにリノール酸とそのエステル混合物の水素添加においても、これまで得られた結論と同様に、遊離酸の形の方がエステルよりもすみやかに水素添加を受ける。しかしその差はモノエン酸とそのエステル混合物の水素添加反応に比べると小さいように思われる。

最後にリノール酸とリノレン酸メチルエステル混合物の水素添加反応に考察を加えると、反応性の小さいリノール酸が水素添加を受けやすい遊離酸の形をとってはいないが、脂肪酸部の方がエステル部よりも水素添加は遅れた。すなわち不飽和度の相違が水素添加に与える影響の方が、脂肪酸とエステルの形の相違に基づく反応への影響を上回るとみられる。

4. 総 括

1. オレイン酸メチルとエルシン酸, オレイン酸メチルとリノール酸, オレイン酸メチルとリノレン酸, リノール酸とリノール酸メチル, リノール酸とリノレン酸メチルの各種等モルの混合物を 180°C において常圧水素添

加し, それぞれ反応経過について検討した。

遊離脂肪酸はエステルに比べて優先的に水素添加を受ける傾向があるが, 脂肪酸の組み合わせによってそれぞれ様子が異なる。

2. オレイン酸メチルとエルシン酸混合物の場合, エルシン酸はオレイン酸メチルよりもかなりすみやかに水素添加される。

3. オレイン酸メチルとリノール酸混合物の場合, リノール酸がすみやかに水素添加されるが, 脂肪酸部においてリノール酸がオレイン酸よりも選択的に水素添加を受けるのは反応初期のみみられ, 脂肪酸部中のリノール酸量が減少するとこの選択性は失われて脂肪酸部の飽和酸生成量はエステル部の飽和酸量を上回るようになる。

4. オレイン酸メチルとリノレン酸混合物の場合, 3 に比して脂肪酸部はエステル部よりもすみやかに水素添加を受けた。またリノレン酸への水素の付加はロダンの付加されにくい $\Delta^{15:16}$ の二重結合に優先的に行なわれる傾向があるように推定される。

5. リノール酸とリノール酸メチル混合物の場合, 脂肪酸部の方がすみやかに水素添加されるが, そのエステル部との差はモノエン酸とそのエステル混合物における差と比較すると小さい。

6. リノール酸とリノレン酸メチル混合物の場合, エステル部の方が脂肪酸部よりもすみやかに水素添加を受けた。すなわち二重結合の数の相違の方が反応への影響は大きいと考えられる。

(昭和 34 年 6 月 25 日受理)

文 献

- 1) 上野, 工化, **21**, 898 (1918)
- 2) 喜多, 馬詰, 工化, **26**, 578 (1923)
- 3) R.G. Pelly, *J. Soc. Chem. Ind.*, **46**, 449 T (1927)
- 4) 土屋, 東工試報告, **44**, 111 (1949)
- 5) 土屋, 東工試報告, **44**, 116 (1949)
- 6) 土屋, 東工試報告, **44**, 119 (1949)

脂肪酸ビニルに関する研究 (第 3 報)

アクリロニトリルとの共重合体の 2,3 の性質について

浅 原 照 三*・三 橋 啓 了*

Studies of Fatty Acid Vinyl Esters. III.

On the Several Properties of Copolymers of Fatty Acid Vinyl Esters with Acrylonitrile

Teruzō ASAHARA and Keiryō MITSUHASHI

I. 緒 言

前報までに著者らは^{1),2)}, カプロン酸よりステアリン

酸に至る数種の脂肪酸ビニルエステルを合成し, これら

* 東京大学生産技術研究所 (千葉市弥生町 1)

Institute of Industrial Science, Tokyo University