- 15) T.M. Reed III, T.E. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **63**, 58 (1959)
 16) T. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **4**, 5 (1929); T. Ishikawa, T. Baba, *ibid.*, **11**, 64 (1936); T. Ishikawa, *ibid.*, **25**, 38 (1952); F.W. Lima, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1052 (1952); A.B. Zdanovskii, *Zhur. Fiz. Khim.*, **29**, 209 (1955),

C.A., **50**, 16287 i (1956)

- 17) (a) 草野, 本誌, **8**, 15 (1959); (b) 草野, 工化, **61**, 1246 (1958)
 18) 草野, 本誌, **7**, 400 (1958)
 19) 草野, 本誌, **7**, 406 (1958)
 20) 草野, 本誌, **8**, 107 (1959)

トール油の利用に関する研究(第4報)

スキミングの水素添加

中 里 敏*

Studies on the Utilization of Tall Oil. IV.

Hydrogenation of Skimming

Satoshi NAKASATO

1. 緒 言

セッケンまたはソーダ油滓の水素添加に関しては、ラネーニッケル触媒を用い常温常圧下で行なう土屋¹⁾の研究、またニッケル-銅触媒で加圧下で行なう上野²⁾の研究が既に発表されており、またトール油セッケンをニッケル触媒で加熱加圧下で水素添加する J. Ross³⁾の特許もみられる。この特許によると 40~200°C, 50 psi 以上の圧でトール油セッケンを水素添加して淡色なセッケン原料を得たといわれるが、原料のトール油セッケンの性状、組成その他の詳細は明らかでない。

本報では、セッケン原料に利用する目的で、クラフト工場で得られたスキミングをそのままの形で原料として加熱加圧下、各種触媒で水素添加した場合の飽和脂肪酸、オレイン酸、共役ジエン酸の含量の変化、および樹脂酸、不ケン化物の紫外線吸収スペクトルの変化を報告する。

2. 実 験

試料

スキミングは日本パルプ工業 K.K. より寄贈されたもので、これを塩酸で分解して得られた粗トール油の組成成分のヨウ素価を表-1 に示した。

このスキミングよりつぎの3種の試料を調製して実験に使用した。

表-1

	%	ヨウ素価
原トール油		172.5
脂 肪 酸	44.7	120.7
樹 脂 酸	40.6	186.6
不ケン化物	14.7	196.5

A. 処理しないスキミングそのまま。

B. スキミングを塩酸で分解して、酸性のなくなるまで食塩水で充分洗浄して粗トール油とし、これにカセイソー

ダ水溶液を加えて完全に中和してセッケンとしたものの。

C. スキミングに等量の水を加えて加熱し、均一なセッケンとした後、食塩を加えて塩析し、下層の水層を除去し、再び水を加えて均一なセッケンとする操作を5回繰り返して塩析したもの。

以上 A, B, C の各試料とも水を加えて総脂肪質60%となるように調製した。

触媒

1. ラネーニッケル触媒

1.3 g のカセイソーダを 5 cc の蒸留水に溶かして冷却、充分かきまぜながらラネー合金粉末 1 g を徐々に加える。加え終わったら湯浴上で 1 hr 加熱し、上澄み液を除去し、さらに 10% カセイソーダ溶液 2 cc を加えてかきまぜ、静置後上澄み液を除去し、つぎに洗液が中性になるまで蒸留水で洗浄を繰り返し、乾燥することなく試料と混合した。毎回新たに調製して使用した。

2. ニッケル触媒

イ) 安定化ニッケル触媒 日揮化学製

ロ) 耐イオウ性ニッケル触媒 日揮化学製

3. 銅クロム触媒 日揮化学製

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

水素添加反応

内容 100 cc の電磁かくはん式オートクレープに試料 30 g に触媒を混合して仕込み、さらに蒸留水を 20 cc 加える。触媒量はニッケル系では総脂肪質に対し、いずれもニッケルとして 2.7% であり、銅クロムでは総脂肪質に対し、触媒製品として 5.5% である。所定の水素初圧に水素を充テンし、すみやかに所定の温度に達せしめ、その温度を保ちつつ 90 min かきまぜながら反応を行なった。

反応終了後、セッケン溶液を希塩酸で分解して、エーテルで粗トル油を捕集し、エーテルを留去して粗トル油を得た。

粗トル油は ASTM の方式でエステル化し、樹脂酸の定量に準じてカセイカリメタノール溶液で中和し、中和点よりさらにカセイカリメタノール溶液 2 cc を過剰に加えた後、蒸留水を加えて樹脂酸セッケン水溶液を分離し、塩酸酸性として、エーテルで樹脂酸を捕集する。樹脂酸セッケンを分離した後の、脂肪酸メチル-不ケン化物混合物のエーテル溶液からエーテルを留去し、常法によりケン化し、不ケン化物を分離、脂肪酸セッケン水溶液は塩酸酸性としてエーテルで脂肪酸を捕集する。

得られた粗トル油、樹脂酸、不ケン化物のおおのについて、ヨウ素価（ウィス法、過剰率 60~70%, 1 hr）を測定、また *n*-ヘプタン溶液として紫外線吸収スペクトルを測定した。

脂肪酸は鉛塩-アルコール法で固体酸を分離し、その含量と固体脂肪酸のヨウ素価から飽和酸を算出した。トル油の脂肪酸にはリノール酸以上の不飽和酸はわずかしき含有されていないので、ヨウ素価からオレイン酸含量を⁴⁾紫外線吸収係数から共役ジエン酸含量⁵⁾を算出した。

3. 結果および考察

1. 試料の処理による相違

試料 A, B, C をラネーニッケルを触媒として水素初圧 70 kg/cm², 180°C で水素添加した場合の各成分のヨウ素価と、脂肪酸中の飽和酸、オレイン酸、共役ジエン酸の含量を表-2 に示す。

表-2

実験番号	試料	ヨウ素価				脂 肪 酸		
		粗トル油	樹脂酸	不ケン化物	脂肪酸	飽和酸 %	オレイン酸 %	共役ジエン酸 %
0	原料	172.5	186.6	196.5	120.7	6	55	10
1	C	143.0	160.2	184.5	62.2	42	47	5
2	A	160.3	176.8	176.3	115.7	6	60	11
3	B	152.5	179.8	193.1	91.8	19	60	6

樹脂酸、不ケン化物の紫外線吸収スペクトルについては、それぞれ特有の極大、極小を示す波長の吸収係数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ を表-3 に示した。

表-3

実験番号	樹 脂 酸			不 ケ ン 化 物		
	233m μ	241m μ	248m μ	225m μ	235m μ	241m μ
0	445	475	323	115	132	138
1	135	140	100	110	107	108
2	437	470	316	115	115	134
3	345	370	250	129	129	133

塩析した試料では脂肪酸は相当水素添加され、樹脂酸、不ケン化物も一部水素添加を受けるようであるが、一度分解して中和したセッケンでは脂肪酸は水素添加されるが、不ケン化物、樹脂酸は主として異性化を起こすと推察される。スキミングそのままでは、不ケン化物、樹脂酸の変化は少なく、脂肪酸中の共役ジエン酸は著しく増加する。

脂肪酸の変化としては、塩析した試料では飽和酸の増加が著しく、オレイン酸、共役ジエン酸は減少する。分解して再中和したものではオレイン酸量はほとんど変わらず飽和酸は増加する。スキミングそのままでは飽和酸量は変わらず、オレイン酸、共役ジエン酸は増加する。これはスキミングに含有されている不純物によって触媒の活性が低下し、一部が異性化触媒として働くものと考えられる。酸分解、再中和した試料が、塩析しただけの試料より水素添加されにくいのは興味あることである。

水素添加して得られた粗トル油は水素添加しないものに比し、色調はほとんど同じであるが、実験 1 および 3 の生成物の臭気は著しくよくなっている。

2. 反応温度の影響

試料 C を水素初圧 70 kg/cm² で 180, 150, 80°C と、水素初圧 20 kg/cm² で 180, 150°C で水素添加した結果として、表-4 にヨウ素価、脂肪酸の変化、表-5 に紫外線吸収係数を示した。

表-4

実験番号	水素初圧 kg/cm ²	水添温度 °C	ヨウ素価				脂 肪 酸		
			粗トル油	樹脂酸	不ケン化物	脂肪酸	飽和酸 %	オレイン酸 %	共役ジエン酸 %
1	70	180	143.0	160.2	184.5	62.2	42	47	5
4	"	150	147.8	189.1	188.0	101.8	26	36	6
5	"	80	164.7	180.7	192.8	110.7	12	53	8
6	20	180	154.6	188.2	180.2	71.0	34	54	3
7	"	50	165.0	184.0	190.6	115.0	7	59	9

表-5

実験番号	樹 脂 酸			不 ケ ン 化 物		
	233 m μ	241 m μ	248 m μ	225 m μ	235 m μ	241 m μ
1	135	140	100	100	107	108
4	257	277	189	108	119	128
5	310	334	230	114	128	133
6	215	226	161	103	111	114
7	475	511	346	116	133	139

水添温度の影響は不ケン化物、樹脂酸のヨウ素価にはあまり変化を生じないが、紫外線の吸光係数は水添温度が高くなるほど極大値は低くなる。

脂肪酸の成分では水添温度が高くなるに従い飽和酸は増加し、オレイン酸、共役ジエン酸は減少する。20 kg/cm², 180°C では相当水添されるが、20 kg/cm², 50°C ではわずかしかな変化しない。

3. 水素初圧の影響

試料 C について水素初圧を 3, 5, 20, 70 kg/cm² と変化させて、温度 180°C で水素添加した場合のヨウ素価、脂肪酸成分を 表-6 に、紫外線吸光係数を 表-7 に示した。

表-6

実験 番号	水素初圧 kg/cm ²	ヨウ素価				脂 肪 酸		
		粗トール油	樹脂酸	不ケン化物	脂肪酸	飽和酸 %	オレイン酸 %	共役ジエン酸 %
1	70	143.0	160.2	184.5	62.2	42	47	5
6	20	154.6	198.2	180.2	71.0	34	54	3
8	5	156.4	183.3	188.6	93.7	16	63	3
9	3	170.2	181.3	207.2	102.8	12	62	6

表-7

実験 番号	樹 脂 酸			不 ケ ン 化 物		
	233m μ	241m μ	248m μ	225m μ	235m μ	241m μ
1	135	140	100	100	107	108
6	215	226	161	103	111	114
8	359	389	265	108	125	132
9	392	427	291	127	148	156

水素初圧が高いほど水素添加が容易であるのは当然であるが、20 kg/cm² 以下では樹脂酸、不ケン化物の変化は少ない。脂肪酸の変化をみると、水素初圧の高いほど、飽和酸は増加し、オレイン酸は減少するが、5 kg/cm² の場合より 3 kg/cm² の場合の方がオレイン酸はわずかに少ないようである。

4. 各種触媒について

以上の実験では触媒はすべてラネーニッケルを使用して行なったが、工業的に使用されている市販の水添触媒として安定化ニッケル触媒を、またスキミング中には、パルプ蒸解に使用する硫化ナトリウムにより無機、有機のイオウ化合物が相当量含有され、これが触媒毒となることが考えられるので耐毒性の強い耐イオウ性ニッケル触媒を用いてみた。さらに特殊な水添触媒である銅クロム触媒も使用した。銅クロム触媒は 300°C 以下では活性が劣るといわれるが、比較のため 180°C の同一条件で行なった。試料 C を水素初圧 5 kg/cm², 180°C で各種触媒を用いて水素添加した結果を 表-8、表-9 に示した。

いずれの触媒もラネーニッケルに比べて水素添加の活性は劣り、樹脂酸、不ケン化物のヨウ素価は水素添加前

のものより大となり、不ケン化物の紫外線吸光係数の極大値が大きくなるものもある。これは樹脂酸、不ケン化物の脱水素、異性化によるものと考えられる。

ラネーニッケルに比し脂肪酸の成分の変化も少ない。

表-8

実験 番号	触 媒	ヨウ素価				脂 肪 酸		
		粗トール油	樹脂酸	不ケン化物	脂肪酸	飽和酸 %	オレイン酸 %	共役ジエン酸 %
8	ラネーニッケル	156.4	183.3	188.6	93.7	16	63	3
10	安定化ニッケル	163.1	189.3	201.6	113.6	8	58	8
11	耐イオウ性ニッケル	163.7	189.5	194.0	110.5	9	59	5
12	銅クロム	175.1	210.0	117.9	197.8	7	55	9

表-9

実験 番号	樹 脂 酸			不 ケ ン 化 物		
	233m μ	241m μ	248m μ	225m μ	235m μ	241m μ
8	359	389	265	108	125	132
10	406	441	303	131	150	155
11	369	397	275	127	147	153
12	341	363	256	107	119	124

耐イオウ性ニッケル触媒は安定化ニッケル触媒よりはすぐれているが、その耐毒性もスキミングのようにイオウ含量の多い原料には不十分と思われる。

銅クロム触媒を用いて水素添加して得られたトール油の臭気は、他の場合はいずれも淡いテレビン臭であったが、銅クロムの場合はテレビン臭がなく、特異な臭気を有していた。色調も銅クロム触媒の場合はさらに着色した。

以上の結果をセッケン原料を目的とした処理として考えると、オレイン酸を減少させることなく水素添加する条件、すなわち

オレイン酸→ステアリン酸 (1)

リノール酸→オレイン酸 (2)

(1) の変化より (2) の変化の多く起こるような条件が望ましいのであり、5 kg/cm² 以下の低加圧下で 180°C 付近でラネーニッケルを触媒として水素添加すると、臭気の少ない、オレイン酸含量の多い粗トール油が得られることを知った。

4. 総 括

スキミングを粗トール油とすることなくセッケンのままで水素添加してセッケン原料に適する粗トール油をうる目的で水素添加の条件を求めた。

1. 原料のスキミングは数回塩析を行なって水溶性不純物を除去したものは比較的容易に水素添加されるが、スキミングそのままでは水素添加は困難である。

2. 水素添加温度、水素初圧が高いほど、脂肪酸中の

飽和酸は増加し、オレイン酸、共役ジエン酸は減少する。

3. 触媒としてはラネーニッケルが最も活性よく、耐イオウ性ニッケル触媒もトル油スキミングでは活性は劣る。

4. 樹脂酸、不ケン化物は水素添加されにくく、異性化、脱水素も起こるようである。

5. 水素初圧 5 kg/cm^2 以下の低加圧下において 180°C 付近でラネーニッケルを触媒として水素添加したスキミングから得られる粗トル油はオレイン酸が増加し、臭気も少なく、簡単な精製の後、セッケン原料の一部である液体脂肪酸（ヌカ油脂脂肪酸あるいは大豆油脂脂肪酸のような）の原料として利用できると思われる。

抄 録

A. 分 析

五酸化バナジウムおよびシリカの示差熱分析 残サ燃料油をガスタービン中で燃焼させた場合の著しい金属の腐食には、原油中に含有される五酸化バナジウムとケイ酸として種々の化合物を作るケイ素がなんらかの点で関与する。そこでこの混合物の分析に示差熱分析を利用した。その結果石英の示差熱分析曲線はただ一つの吸熱点を示すが五酸化バナジウム、および五酸化バナジウムとの混合物については二つの吸熱点を示している。物質により示差熱曲線に現われるピークの数、大きさ、形および現われる温度が異なるので、あらかじめ既知物質の重量とピーク面積を求めておけばその物質を定量できる。B. Murphy, R.R. West, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 952 (1959) (井口)

油脂における赤外線吸収スペクトルの応用. II. 不飽和シス-およびトランス-脂肪酸と飽和化合物との混合物中のトランス-脂肪酸の定量 脂肪酸中のトランス異性体の定量を行なうために、それらのエステルおよびバリウム塩について種々の方法を試みている。モノ不飽和化合物に関してはそれらの天然および合成品の混合物で種々の定量法が実用可能である。油脂中においては存在するグリセリド構造が大きく影響してトランス異性体の量が正確に得られない場合がある。H.P. Kaufmann *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 643-51 (1959) (川原)

炎光分光分析. 1. 装置および干渉現象の解説で、主要な干渉現象を分類し、それぞれの対策法ならびに干渉の強い元素（特にアルカリ土類金属）の定量のための新方法が記載されている。G. Pietzka, H. Chun, *Angew. Chem.*, **71**, 276-83 (1959) (佐藤)

空気中のコン跡のイオウを少量の試料で定量する方法 亜硫酸ガス、硫酸、硫化水素、メルカプタンによる空気汚染度を、光電比濁法によりイオウを定量して求める方法。空気数 l を用い、 0.2 ppm のイオウが定量可能である。H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **71**, 336-9 (1959) (佐藤)

終始御懇篤な御指導をいただいた 当所第5部長土屋知太郎博士に深く感謝の意を表する。スキミングを提供された日本パルプ工業 K.K., 触媒を提供された日揮化学 K.K. に深謝する。

本研究の一部は昭和33年度文部省科学研究費によったことを付記する。 (昭和34年8月6日受理)

文 献

- 1) 土屋、木之村、本誌, **1**, 22 (1952)
- 2) 上野、日油技協誌, **3**, 225, (1950)
- 3) J. Ross, *U.S.* **2**, 363, 694 (1944)
- 4) 日本油化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 363 (1958)
- 5) “ ” “ ” p. 349 (”)

低級脂肪酸のガスクロマトグラフィーによる分離 セバシン酸ジオクチル セバシン酸 (15 wt% 添加) を固定相とするとバンドの非対称化を抑制できる。担体はセライトを用い、固定相と担体との混合割合は 1 対 3 である。添加するセバシン酸の濃度は分離に影響する。C₁~C₆ の脂肪酸の相対保持容量 (n -ペンタン=1) が記載されている。沸点 205°C のカブロン酸までの定量が可能である。G. Raupp, *Angew. Chem.*, **71**, 284 (1959) (佐藤)

分配ガスクロマトグフィーにおける固定相液体の選択能と担体の選定 選択係数なるものを提案し、有機化合物の分離に最適の固定相液体をこの数値に基づき具体例について示している。この係数は $\log$ (相対保持容量) - 沸点の関係図から求まり、同一沸点の保持容量の関係を示す数値で、この係数が 1 に近い数値を示す固定相は、分離能がよくない。一般に炭化水素の分離には極性の強い固定相 (ビス-(β -プロピオニトリル) エーテルなど) が有効であり、含酸素化合物には無極性固定相 (パラフィンオイルなど) が有効である。担体はケイソウ土が最適である。Ernst Bayer, *Angew. Chem.*, **71**, 299-302 (1959) (佐藤)

ガスクロマトグラフィーにおける選択能の熱力学的特性について 分配ガスクロマトグラフィーにおける固定相の選択能を示す数値として、著者はさきに選択係数 σ を提案したが、この数値は実験により測定した保持容量からだけでなく、固定相内で希釈される際の活量係数から計算により求めることができる。Ernst Bayer, *Angew. Chem.*, **71**, 407 (1959) (佐藤)

脂肪酸の定量的ペーパークロマトグラフィー. II. 分光学的方法 前報 [A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 883 (1955)] に述べたペーパークロマトグラムの定量的分光分析法をさらに理論的、実験的に検討し、誤差の原因およびその除去法について、5種の飽和脂肪酸混合物を用いて例示している。A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 855-9 (1959) (阿河)

油脂分野に対するペーパークロマトグラフィー. XXXI. 合成および天然トリグリセリドのペーパークロマトグラフによる分離 適当な移動相、特にウンデカン