高圧下における銅酸化クロム触媒による高度不飽和脂肪酸エチルエステルの
選択水素化ならびに各種反応条件の水素化速度に及ぼす影響¹⁾

島村芳三, 三宅良一
千葉大学薬学部²⁾

Study on Selective Hydrogenation of Ethyl Ester of Unsaturated Fatty
Acids over Copper-Chromium Oxide-Catalyst and the Rate influenced
by Various Reaction Conditions under High Pressures

YOSHIZO SHIMAMURA and RYOICHI MIYAKE
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University²⁾

(Received July 10, 1969)

Selectivity between linoleic and oleic acids in pressurized hydrogenation with copper-chromium oxide catalyst was found to be satisfactory, though oleic acid is saturated in a small rate at 180°. Several factors involved were examined at constant pressures to obtain an overall view. Pressure effect was of approximately Freundlich type, zero-order kinetics with respect to concentration of linoleic acid is held still under 40 kg/cm², with activation energy of 15 kcal/mole averaged for 1 and 40 kg/cm² hydrogenations, while an upper limitation to hydrogenation rate with increase in the amount of catalyst was less acute than was found at one atmospheric pressure, and stirring effect was markedly lowered as pressure rose.

銅, 酸化クロム触媒 (以下 Cu-Cr-O 触媒と略称) は常圧, 180° 以下で油脂中の高度不飽和酸をオレイン酸列酸にまで部分飽和し, 植物油の場合は成分脂肪酸分析の一助となる程の精度でオレイン酸列酸の飽和化は行なわない。³⁾ しかし常圧下でも 200° 以上では徐々にオレイン酸も飽和され, 同時に酸基の還元も進行し始める。⁴⁾ 本報ではそれゆえ反応温度は 180° に抑え高圧使用の適否を Cu-Cr-O 上で試験した。

なお銅系触媒による油脂の高圧水素化の研究には三宅,⁵⁾ 工ら⁶⁾ の報告がある。前者は鯨油を Cu-Cr-O, 0.2 BaCrO₄, 5—20%, 恒容法初圧 40 気圧で水添し 140° では飽和酸はふえないが, 180° ではオレイン酸列酸も多少水素化されたとした。後者は綿実油にマンガン酸化を含む Cu-Cr-O 触媒 2% を用い 4.2—28.2 kg/cm², 140—180° で処理, 圧力増大は選択性を低下させることを認めた。

本研究では恒圧水素化装置を使用し, あらかじめ反応次数, 反応中の触媒活性の低下度, 反応速度と攪拌, 触媒量, 温度などとの関係を調べた。これは選択水素化の全般的把握ならびに実験条件の選定にも直接役立つが, 恒圧法採用時の速度解析にも必要となる。本報では実用工学面からこれらの結果を結論的に記述するにとどめ, ガス, 液体, 固体粉末相互の関連物性論的考察は別報に譲る。

(1) 反応速度と種々の反応条件との関係

以下特記したものは下記条件の一部変更を意味し, その他は Cu-Cr-O 触媒 0.2 g, 綿実油エチルエステル 20 g, 40 kg/cm², 180°, 攪拌数 100 spm の条件である。原料エステル中のリノール酸濃度を Cu-Cr-O 触媒で水素化し精製したエステルを加えることにより半減しても初速度は変らぬ。

リノール酸濃度について零次反応である。その他触媒が副生する触媒毒により反応進行とともに失活して偽一

1) 日本薬学会関東支部例会発表 (1963, 2, 16) 一部追加実験を含む。

2) Location: Yayoicho, Chiba.

3) 三宅良一, 薬誌, 68, 12 (1948).

4) 島村芳三, 三宅良一, 薬誌, 84, 512 (1964).

5) 三宅良一, 薬誌, 68, 8 (1948).

6) 工 静男, 油化学, 8, 253 (1959).

次形式で表わされる模様も常圧の場合と全く同じであった (120 kg/cm^2 まで). 本装置では初速度は液量の影響を $10\text{--}20 \text{ ml}$ の間では受けなかった. 水素化後のエステル中の触媒毒も常圧水素化法による触媒活性試験では常圧の場合よりはなほだしく多くはなかった.

Ni-BaSO₄ 触媒 0.2 g , 上記エステル 20 g , 180° , 40 kg/cm^2 , 100 s.p.m. の条件下で水素化すると 365 ml/min の反応速度を示した. この速度は本研究中のいずれの例よりも大きい. 以上で Cu-Cr-O 触媒の反応が律速で物質輸送に関して平衡状態にあることがわかる.⁷⁾ 活性化熱は常圧, 40 kg/cm^2 いずれも見かけ上それぞれ前者は $120\text{--}130^\circ$ 間で 16.8 Kcal/mole , 後者は $140\text{--}235^\circ$ 間で 14.3 kcal/mole と Arrhenius 式から計算された. 反応機構も圧により差を生じないと思われる.

水素圧効果は $1\text{--}255 \text{ kg/cm}^2$ 間で, 初速度 (v) について, ほぼ Freundlich 型吸着式 $v=1.2 p^{1/1.4}$ であらわされた.

攪拌効果を s.p.m. 100 と s.p.m. 0 との初速度で比較すると, $4.5 (1\text{--}6 \text{ kg/cm}^2)$, $2.5 (10 \text{ kg/cm}^2)$, $2 (30 \text{ kg/cm}^2)$, $1.1 (40\text{--}50 \text{ kg/cm}^2)$ であった. 既報ガラス製常圧水素化装置ではこの比は約 10 であり, 本オートクレープの攪拌効果はこれに及ばない.

触媒量の影響はオートクレープを使用する時, 常圧では触媒 0.5 g までは初速度は触媒量に比例上昇するが, それより多い触媒量ではある限界値を示す. この現象は常圧液相水素化反応で一般に見られる. ただし上限界速度およびこの速度に達するまでに要する触媒量などは使用装置, 被水素化物, 触媒などの特性を示すものである.⁸⁾ 加圧下でもほとんど同じ結果である. しかし 0.5 g , 触媒以上でも幾分触媒量の反応速度上昇効果は残る. 0.5 g 以下では $70 \text{ ml/min} \cdot \text{g} \cdot \text{cat.}$ 0.5 g 以上は $17 \text{ ml/min} \cdot \text{g} \cdot \text{cat.}$ の効果であった.

(2) 選択的水素化

選択性の試験は 40 kg/cm^2 で行なった. この圧以上で攪拌効果はほとんど消滅し高圧の特長を強く示し始める. 触媒量も 0.2 g 付近を用いているが, 触媒量と反応速度とが比例する領域にある. 温度は序論で根拠を述べた 180° とした.

一般的には原料を含めてヨウ素価と屈折率 (n_D^{20}) の関係はほぼ直線関係をなし, 重合などの異常反応は起っていないことが分る. 水素吸収速度が極端に低下する前後の試料を分析した. ロダン価は $57\text{--}58$ 付近を保持して, 原料ロダン価に近い.

Fig. 1. Triangle Diagram, showing Changes in Composition of Ethyl Ester of Cotton Seed Oil Fatty Acids during Hydrogenation

◎: composition of original ethyl ester

常圧の場合と違うのはその後も水素吸収が見られることである. しかし 40 kg/cm^2 では反応速度としては微々たるもので, たとえば H.P.V.-16 はヨウ素価 55 まで落してあるが, この時は反応は 120 分でほとんど停止したが, なおその後 180 分間反応を続けたものである. 分析結果を見ても二重結合 1 個の不飽和酸が水素化されつつあることは確実である.

ヨウ素価, ロダン価法よりの分析計算結果を三角図で示すと (Fig. 1), 矢印の点線は理想的に選択水素化が行なわれた場合である. Pt, Ni 系触媒では常圧でも点線より右側の領域に偏るのを抑制することは今日まで成功していない.

Ni 触媒では温度上昇は選択性を高め, 圧増大は逆効果を招くことは広く認められているが, 攪拌を強めること, 触媒量増加については見解必ずしも一致せず, Waterman⁹⁾ は選択性を高める効果に対して前者は正, 後者に負, また Bailey ら¹⁰⁾ はまったく逆の関係を報告している.

しかるに Fig. 1 の三角図表の諸点の反応条件は必ずしも同

7) R. Miyake, Y. Shimamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 611 (1956).

8) 矢島 尚, 未発表.

9) H.I. Waterman, "Hydrogenation of Fatty Oils," Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1951, p. 175

10) A.E. Bailey, R.O. Feuge, B.A. Smith, *Oil and Soap*, **19**, 169 (1942).

TABLE I. Characteristics of Ethyl Esters of Cotton Seed Oil Fatty Acids Hydrogenated and Their Hydrogenation Conditions

Run No. H.P.V.—	Catalyst CuO• Cr-Og	Ester g	Temp. (°C)	Pressure kg/cm ²	Reaction time min	S.P.M.	Iodine value I. V.	Refrac- tive index η_D^{40}	Initial rate ml/min
12	0.208	19.94	180	120	120	100	59.5 ; 60.3	1.4397	31.8
16	0.235	20.45	180	40	300	100	55.3 ; 55.7	1.4394	15.9
17 ^{a)}	0.160	18.81	180	40	360	0	60.9 ; 61.2	1.4398	8.2
22	0.223	7.05	235	40	30	100	68.0 ; 68.2	1.4409	28.6
27	2.007	24.56	180	40	125	100	59.4 ; 60.1	1.4396	70.5
28	1.152	18.40	180	1atm.	660	100	58.3 ; 58.7	1.4398	3.63
31	1.252	18.63	180	40	60	100	58.2 ; 58.8	1.4395	57.5

a) Hydrogenation carried out in a glass tube set in autoclave.

TABLE II. Characteristics and Compositions of Samples on Table I

Run No. H.P.V.—	Iodine value I.V.	Rhodan value Rh.V.	Saponifi- cation value S.V.	Ethyl ester of fatty acids wt. %								
				I.V.—Rh.V. method			Gas chromatographic method					
				Satura- ted acid	C ₁₈ I	C ₁₈ I ₂	C ₁₄ I ₀	C ₁₆ I ₀	C ₁₆ I ₁	C ₁₈ I ₀	C ₁₈ I ₁	C ₁₈ I ₂
12	59.5 60.3	57.0 56.3	180.8	30.8	65.3	3.9	0.3	26.1	0.4	4.9	66.1	2.2
16	55.3 55.7	—	—	—	—	—	0.4	26.7	1.1	8.8	62.9	0.1
17	60.9 61.2	57.1 57.0	—	30.2	64.9	4.9	—	—	—	—	—	—
22	68.0 68.2	—	179.8 179.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	59.4 60.1	57.2 57.0	183.9 184.5	30.2	66.6	3.2	0.5	24.1	0.8	3.7	68.1	2.8
28	58.3 58.7	—	—	—	—	—	0.4	26.9	0.5	2.7	67.3	2.2
31	58.2 58.8	58.0 57.9	—	29.1	70.2	0.7	0.4	25.8	0.4	2.8	67.4	3.2

original ester: I.V. 102.2, 103.1, 104.4 Rh.V. 57.8, 57.6

S.V. 183.3, 184.7 η_D^{40} 1.4449

composition (I.V.—Rh.V. method)

saturated acid ethyl ester 29.8%

oleic acid ethyl ester 14.9%

linoleic acid ethyl ester 55.3%

C₁₄I₀ myristic acid ethyl ester

C₁₆I₀ palmitic acid ethyl ester

C₁₆I₁ palmitoleic acid ethyl ester

C₁₈I₀ stearic acid ethyl ester

C₁₈I₁ oleic acid ethyl ester

C₁₈I₂ linoleic acid ethyl ester

reference original ester: I.V. 99.2, 99.2

composition (gas chromatographic method)

wt%: C₁₄I₀ 0.8, C₁₆I₀ 28.2, C₁₆I₁ 0.4, C₁₈I₀ 1.1, C₁₈I₁ 17.6, C₁₈I₂ 51.9.

一でない (Table I). すなわち成分変化の推移は単に水素化進行度とのみ関係している。Cu—Cr—O 触媒といえども、反応速度の上では上記諸条件の影響を受けているから、それら影響を選択性の上に反映する程度が Ni 触媒と違うのである。

また Cu—Cr—O 触媒の活性部はオレイン酸に対し吸着能が欠除しているのでなく水素に対する吸着能が Ni 触媒に較べて劣っているものといえよう。これについて活性部は不飽和基と水素とそれぞれの吸着圏の重なり合う触媒面上の場所と推論した。¹¹⁾

本報では異性化(二重結合の移行, シス—トランス転位など)については検討しなかったが, Dutton ら¹²⁾ によると, 共軛トリエンの水素化で Cu—Cr—O 触媒より Ni 触媒の方が二重結合の移行を誘起する傾向が強いとしているが, はたして通常の油脂中の不飽和酸でも同様な結果を得るかは速断し得ないと思う。

11) R. Miyake, Y. Shimamura, H. Yajima, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 843 (1965).

実 験 の 部

銅, クロム触媒の調製³⁾ および硫酸バリウム付ニッケル触媒の調製¹¹⁾ 還元などは前報に同じ。

綿実油脂脂肪酸エチルエステルの調製 無水 EtOH, 1100 ml, に濃硫酸 8 ml, 脱水綿実油 1100 g を加え, 逆流冷却器下, 水浴上 13 hr, 加温エステル交換し, EtOH 性 KOH 溶液で中和, 未反応 EtOH 留去後, 減圧 2.5—4.5 mm で蒸留, 粗エステル (酸価 1.69) をさらに 5N EtOH 性 KOH 溶液で N₂ 気流中攪拌下脱酸処理後, 再度減圧蒸留 (N₂ 中), 無色エステル主留, (酸価 0.04) を得た。毎回の実験分に小別けし N₂ 充填アンブル中で冷暗所保存。

常圧水素化, 触媒還元などの装置は既報に同じ。³⁾

高圧水素化装置および操作 坂下製作所製, SE-10 型オートクレーブ, 材質 18-8 ステンレス鋼, 内径 32 mm の円筒で容積 100 ml. オートクレーブ内に封入される高磁性攪拌棒は外部の電磁石に電流を断続することにより上下動する。タイマーのストローク数は毎分 100 回 (s.p.m. 100). ストロークの長さは 32 mm.

蓄圧器には同社製 SE-S 型オートクレーブを転用。容積 50 ml, 使用ブルドン型圧力計の精度に応じ蓄圧器内に適宜金属ブロックを容れ実容積を調節したが, これは水素消費量を示す蓄圧器の圧力差を敏感にする目的である。蓄圧器の水素圧を高める必要上別に最高 300 気圧のガス圧縮器を用意した。蓄圧器からオートクレーブに補給する水素は手動ニードルバルブにより微調節する。

死容積の小さい密閉容器使用などの場合は, エステル中に溶存する程度の微量水分でも, 触媒の水素化活性を激烈に損傷する。これは還流する水滴が二次的に高温でエステルに作用し触媒毒を生成するからである。したがってアルコール製造の際のように未還元 Cu-Cr-O 触媒を本装置では使用できない。

還元触媒, エステルをオートクレーブに秤取後, 50 kg/cm² H₂ を 3 回圧入排気を繰返し, 吸引しつつ 120° に達するまで加熱して水分を除き, ニードルバルブを閉じ減圧下加熱を続ける。所定温度に達したとき, 所要圧の水素を蓄圧器から導入する。後に述べる通り, 高圧では無攪拌下でも攪拌下とはほとんど同速度で水素化は進行するから, 常圧の場合のように攪拌開始時をもって反応開始時とすることはできない。このほか最初の数分間は水素がエステル中に溶解するのに費やされる。たとえば 40 kg/cm², 180°, s.p.m. 100, 20 g エステルの空試験で 2—3 min を要して 110 ml 程度の水素を溶解する。この値はグリセライドの同温度の水素溶解度¹³⁾ と Henry の法則を用いて計算した数値と一致する。

その間反応も併行進行して, 水素導入後 3—5 min 以後から真の反応速度を示すようになる。また 5 min の時点の試料を定量採取し, そのヨウ素価低下から水素吸収量 (S.T.P.) を算出した場合 (H.T.V.-27, 30, 31, いずれも 40 kg/cm²) もある。いずれにしても関係初速度である。50 kg/cm² 以上の圧ではこのヨウ素価法で初速度を求めた場合が多い。これは高圧になるほど圧力計の精度が落ちるからである。この計算の際, 本実験範囲ではケン価の低下はわずかであったから, 酸基還元による水素消費量は無視した。

攪拌器の改造結果について 購入時の攪拌器は対称に位置する二個の小孔を有する 28×15 mm の 5 枚の金属板が下端から 17 mm の間隔に攪拌棒を中心にして水平にまた互いに直角方向に取付けられている。この外側に円筒状に鉄網を一重に巻きつけると反応速度は 2 倍の大きさになった。そのときの試験は常圧, 180°, 綿実油 13—14 g, Cu-Cr-O 触媒 0.5 g, s.p.m. 100 の条件であった。さらにその内側に鉄網を金属板間を埋めるようにうず巻状に巻きつけてみたがそれ以上の効果はなかった。高圧時に用いたのはすべて簡単な構造の一重網様式の攪拌器である。

オートクレーブ器壁の影響 オートクレーブの器壁が反応条件が激しくなると接触作用を示すことがある。¹⁴⁾ しかし本オートクレーブはエステル 21 g, 180° s.p.m. 100 で常圧 1 hr, 40 kg/cm² で 2 hr, 空試験処理をしたが, その間水素吸収も見られず, 反応後の n_D^{20} 1.4449 は原料の 1.4448 と合致していた。

ガスクロマトグラフィー 日立製 K23 型, 熱伝導度検出法, 20wt% diethylene glycol succinate, 60—80 mesh, カラム 3 mm×2 m 温度約 270° キャリヤガス He 15 ml/min の条件で分析を行なった。ヨウ素価, ロダン価, ケン化価, 屈折率 n_D^{20} , 酸価の測定は前報³⁾ の方法と同一。I.V. (ヨウ素価)—Rh. V. (ロダン価) 法による成分脂肪酸分析は試料エチルエステルがリノール酸, オレイン酸, 飽和酸から成立っているとして, I.V., Rh. V. の実測値を次式に代入して計算する。¹⁵⁾

$$(S) = 100 - (O) - (L), (O) = 1.223 (2 \text{ Rh.V.} - \text{I.V.}), (L) = 1.215 (\text{I.V.} - \text{Rh.V.})$$

(L), (O), (S) などはそれぞれリノール酸, オレイン酸, 飽和酸の百分率である。

謝辞 本研究には文部省科学研究費, および文部省化学研究促進補助金をその一部にあてた。ここに記して深謝します。

12) S. Koritala, R.O. Butterfield, H.J. Dutton, "American Oil Chemists' Society 42nd Fall Meeting Program," New York, 1968, p. 20.

13) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products," 2nd. Ed. Interscience Publishers, New York, 1951, p. 101.

14) 長谷川 浩, 三宅良一, 薬誌, 73, 187 (1953).

15) 上野誠一, 岡村善策, "油脂実験法," 丸善, 東京, 1948, p. 108.