HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石油合成用ニッケル-コバルト觸媒による硬化油製造に關する研究
Author(s)	青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部彙報, 6, 12-29
Issue Date	1952-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40485
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_12-29.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

石油合成用ニッケル－コバルト觸媒による硬化油製造に關する研究

青村和夫

(昭和27年2月12日受理)

Hardening of Fatty Oils with Nickel-Cobalt Catalyst of Petroleum Synthesis

Kazuo Aomura

At the Takikawa Works of the Japan Artificial Petroleum Company, Nickel-Cobalt base catalyst was main by used for Fischer synthesis during the last stage of the War. We used this catalyst in place of conventional Nickel catalyst for hydrogenation of herring oils.

The catalyst was composed of the following compositions:

Ni	30%
Co	70%
Kieselguhr	100%
Th	8%
Mg	5%

We also observed the catalytic activity of waste catalyst, which containing only 3.36% of Nickel. As the hydrogen used, was manufactured by Messerschmidt Process at the Takikawa Works usually contained 1.0% of carbon monoxide, it was conducted to the hydrogenation apparatus through a guard tube filled with Nickel catalyst pills.

The hydogenation apparatus was a three-necked flask equipped with an agitator.

Our experimental results were summarized as follows:

1. Nickel catalyst, prepared in this laboratory, was used for the parallel experiments. By using 0.7% (as Ni metal) of this catalyst high degree of hydrogenation was observed.
2. The activity of the waste Fischer catalyst was by far lower than the fresh catalyst, probably due to the fact that it was difficultly reducible owing to the adhesion of solid paraffin or carbonaceous materials. By stripping off the adhered materials, its activity was highly modified.
3. The activity of 1.0% (Ni+Co) of the Fischer fresh catalyst was comparable to that of 0.5—0.6% (Ni) of Nickel catalyst.
4. The effect of carbon monoxide which existed in the hydrogen was not so remarkable on the nickel catalyst. But on the Fischer catalyst it was very remarkable. Especially on the waste catalyst it was fatal, as the catalyst contained only small amount of active components.

目　次

Ⅰ. 緒　論 …… 13
Ⅱ. 石油合成用ニッケル-コバルト觸媒に就いて …… 14
Ⅲ. 脂肪油の水素化に就いて …… 15
Ⅳ. 實驗裝置及び實驗操作 …… 16
　1. 水素添加實驗系統圖 …… 16
　2. 原料油脂の精製 …… 16
　3. 水素添加裝置 …… 17
　4. 還元裝置 …… 17
　5. 觸　媒 …… 17
　6. 水素ガス …… 18
Ⅴ. 實驗條件 …… 19
　1. 固定條件 …… 19
　2. 移動條件 …… 20
Ⅵ. 實驗の部 …… 20
　[A] ニッケル單一觸媒の活性 …… 20
　[B] 合成廢觸媒の活性 …… 22
　[C] 合成新觸媒の活性 …… 24
　[D] ニッケル單一觸媒に對する Guard Tube の影響 …… 25
　[E] 合成觸媒に對する Guard Tube の影響 …… 26
　[F] 合成廢觸媒の加工 …… 27
Ⅶ. 總　括 …… 28

Ⅰ. 緒　論

ニッケル觸媒による硬化油の製造は大体既成の工業と思はれているのであるが，然し實際面に於いて改良檢討を加へる餘地は未だ種々殘つてをり，特に觸媒の問題及び原料油脂の精製法，即ち，油脂中に含有される不純物の影響等は未だ未解決であり，實用的價値を決定するには不充分な點が多い．

既成の硬化油工業に於ける不飽和油脂の水素添加は，油脂に對して少量の觸媒を加へ，180～200°C の溫度に於いて之に水素を導入して所謂水素添加反應を行はしめるものであつて，反應自体は割合に容易な發熱反應であるが，これに使用される觸媒はニッケルが最も一般的であり，通常硝酸ニッケル又は硫酸ニッケルと，炭酸ソーダ又は苛性ソーダとより沈澱せしめられた炭酸ニッケル若くは水酸化ニッケルを擔体の珪藻土に附着せしめたものを 320°C 乃至 450°C で水素還元して製するのが普通である．然し，それらの觸媒の水素添加能力は觸媒製造の原料物質の種類，製造條件，還元條件により非常に異るものであり，從來の研究發表に於いても夫々の研究目的によつて種々の條件が一様でなく，常識的に行はれてゐる他工場の實驗條件をそのまま使用する事は出來ない．

以下に述べる報告は，Fischer 式石油合成用のニッケル-コバルト系の觸媒（廢觸媒も含む）を利用して硬化油の製造を行ふ基礎實驗であつて，もともと此の觸媒は北海道人造石油瀧川工場に於て

Fischer 法による石油合成に使用されてゐたもの故，ニッケル，コバルト以外にトリウム，マグネシウム等を含有してゐるので，これらの金屬が不飽和油脂，特に魚油の水素添加に如何なる作用を及ぼすかは全然不明であるが，以下にこれらの金屬が單獨で水素添加反應に如何に働くかを檢討してみると共に，ニッケル-コバルト系の觸媒による實驗結果に就いて述べる．

II. 石油合成用ニッケル-コバルト觸媒に就いて

Fischer 法を工業化するに當つて，多くの研究者が最も熱心に研究されたものはその觸媒であつて，各種の觸媒の中で組成，調製法に於いて最も嚴重な規格を要求し，又，使用に際しては最もデリケートに反應條件に影響するからである．といふのはガソリン合成用觸媒とメタン合成用觸媒との間には紙一重の差しか無く，從つて組成，調製法，使用條件等の不適は直ちにガソリン合成反應をメタン合成反應に移してしまふからである．斯かる條件の下に現在迄に Fischer 研究室で試作された觸媒の種類は 1300 種に達し，その研究に要した時間は延べて 100 年に達すると云はれてゐる．

現在 Fischer 法に使用される觸媒の金屬としては，鐵，コバルト，ニッケルの 3 種が主として外に少量の助觸媒的な金屬が入るのであるが，本反應の發見當時はニッケルはメタンを合成しやすい水素化能力を有するため不適當とされてゐたが，其の後の研究によりニッケルも優秀なるガソリン合成觸媒と認められて使用されてゐる．

之等の 3 種の金屬の本接觸反應に及ぼす機構は 2 種に區別され，鐵觸媒の場合には一酸化炭素の酸素原子が炭酸ガスとして除かれ，コバルト及びニッケル觸媒の場合には該酸素原子は水の形で除去される．卽ち，先づ一酸化炭素と水素とが觸媒表面に吸着され，一酸化炭素は觸媒の活性點と結合して炭素原子，酸素原子間の結合力を弱める．この時活性化された水素分子（コバルト及びニッケル觸媒の場合）或は一酸化炭素（鐵觸媒の場合）が，觸媒表面に於いて結合力の弱められた酸素原子と反應して水或は炭酸ガスを作り，一方の炭素原子は觸媒金屬により中間体の不安定なカーバイトになり，これが次に觸媒により活性化された水素原子と結合して $CH\equiv$，$CH_2=$，CH_3- の様な遊離基を生成し，之等のものが更に重合したり，或は水素化されて種々の組成を有する飽和又は不飽和の脂肪屬炭化水素となるのである．

ニッケル及びコバルトは大体に於いて石油合成には以上の様な作用をする事は一般に知られてゐるが，之を更に詳しく檢討してみると，ニッケルはその水素化作用が强烈すぎるためガソリン合成よりもメタン合成により適するのであつて，Fischer 及び Tropsch の兩氏も既に最初より之を認めてゐたが，その後珪藻土の如き擔体を使用し酸化トリウム，酸化マンガン等の如き適當なる助觸媒を用ひる事によつて，ガソリン合成用として優秀なる性能を有する事が認められたが，助觸媒として絶對に必要なトリウム，マンガンが，魚油等の不飽和脂肪酸の水素添加に與へる影響は未だ不明である．コバルトは矢張りトリウムの如き助觸媒の作用により石油合成用としての性能を增すが，油脂水添用觸媒として單獨で使用される事はなく，Badische Co.[1] の特許によれば，有機物の水素添

1) B. P. 2306 (1914).

加に高融點及び難還元性の金屬酸化物及び鹽類，特に土金屬類と Fe, Ni, Co, Cu の密接混合物を使用すれば反應を促進するといい，又 Kahlenberg 及び Ritter[2] の兩氏は Ni—Co の混合觸媒の棉實油に對する硬化に於いて，單獨物質よりも强い性能を有する事を報告してゐる．然しコバルト自体の水素添加作用はさ程强いものではなく，又，還元溫度がニッケルよりも高いので取扱ひに不便であり，その上コバルトの形成する石鹼は却つて負觸媒として作用する故，ニッケルに對して相當量のコバルトを含む觸媒は水素添加用として餘り適當とは思はれない．マグネシウム及びトリウムの水素添加能力に就いては餘り明らかではないが，その石鹼が負觸媒として働く事は考へられる．

要するに石油合成用の觸媒を油脂の水素添加に使用すれば，マグネシウム，トリウムは却つて負觸媒として働きコバルトはニッケルに對して少量の場合は，助觸媒として作用するものと考へられる．

III.　脂肪油の水素化に就いて

油脂は脂肪酸の中性グリセリンエステルであるが，脂肪酸はその一分子中に含有する炭素原子の數及び炭素原子の數に對する水素原子の數によつて多種多様である．然し何れも一定の形式を有し，且つカルボキシル基を有してゐる．グリセリンは三價のアルコールであるから，その一分子のエステル化には脂肪酸三分子を要するのであるが，これらの三分子の脂肪酸は3個同一でなくて1個或は全部異るものもあり，又グリセリンの水酸基の1個又は2個殘したものも存在する．そして又天然に産出する油脂の成分は單一なものでなく，必ず3種或は4種以上の成分の混合物である事が普通であり甚だ複雜なものである．

脂肪酸の組成は整然と分類出來，又その系統に於いてはその物理的性質も段階的である．例へば飽和脂肪酸に於いてはその炭素原子の數と融點，沸點との關係は比例的であり，低級脂肪酸は常溫に於いて液狀をなし，炭素原子數の增加と共に粘稠度を增し高級に至れば固体となる．又，同一の炭素原子數を有する脂肪酸に於いては不飽和度の高いもの程融點は低下する．從つて，不飽和脂肪酸に水素を結合せしめれば漸次低不飽和酸となり，遂に飽和酸となる事が出來る．これが所謂油脂の水素添加即ち硬化である．

この油脂の水素化を脂肪酸に就いて一般式に書き表はせば次の如くで，これが觸媒の種類，或ひは反應溫度，壓力の相違により普通には數種が同時に起るのである．

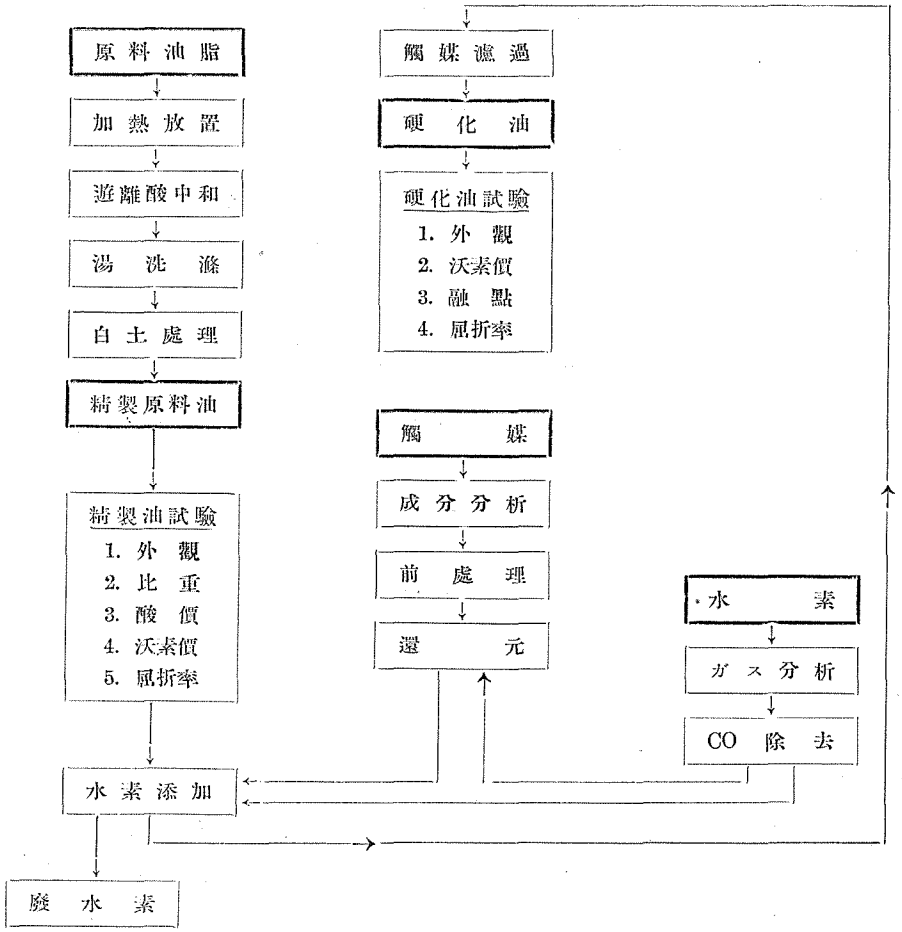
$$C_nH_{2n-12}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n-10}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n-8}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n-6}O_2$$
$$\longrightarrow C_nH_{2n-4}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n-2}O_2 \longrightarrow C_nH_{2n}O_2$$

即ち，今述べた様に油脂の水素添加の場合に於ける各成分の變化は極めて複雜であり，例へばオレイン酸系脂肪酸の水素添加生成物は唯1種の飽和酸であるが，多數の二重結合を有する脂肪酸に於いては各所に部分的水素添加が起り種々の異性体が生ずる．これらの間の化學變化は極めて複雜であり興味のある問題であるが，本研究とは關係がないから詳細は省略する．

2) J. Phys. Ch. 25, 89 (1921).

IV. 實驗裝置及び實驗操作

1. 水素添加實驗系統圖



2) 原料油脂の精製

a) 夾雜物の除去

Water-bath 上で 80～100°C に加温するとエマルジョンが崩れて夾雜物，水分等は下に沈澱する．これを傾斜して上澄を取る．

b) 遊離脂肪酸の除去

觸媒の活性を保つ爲と高級なる硬化油を得る爲に必ず行ふ．即ち，夾雜物を除去した油の上澄油を Water-bath 上で 80～90°C に加温し攪拌しつつ，酸價の 110～115% に相當する苛性ソーダを 10～20% の濃度にして加へ 30 分攪拌し，攪拌機を止め溫度を同樣に保つて約 10 時間放置する．下層に蛋白質，色素等と共に赤色の石鹸が沈澱するのでこれを傾斜により分別する．

c) 湯　洗　滌

上の様にして得た油は過剰の苛性アルカリを含有する故これが無くなる迄多量の溫湯で洗ふ. この時冷水を用ふるとエマルジョンになる懼れがある.

d) 白　土　處　理

高級純白なる硬化油を得るために必ず行ふ. 卽ち約150°Cで乾燥した酸性白土を油の3～5%添加しWater-bath上で減壓の下に行ふ. この操作を數回繰返すと微黄色透明なる精製油が得られる.

以上の操作を經て水素添加試料油とするが脫酸の溫度, 時間及び放置時間, 白土處理操作に於ける白土の乾燥溫度, 乾燥時間, 白土量, 回數, 反應溫度, 反應時間, 等により得られる油の性質に非常なる差があり, これに對して更に詳細に實驗を行つた(未發表).

3. 水素添加裝置

水素添加裝置は攪拌機, 溫度計, 水素入口, 水素出口を有する三ツ口コルベンを用ひ, 加熱は砂皿を通してガスバーナーで行ひ, 水素の出量, 入量はガスメーターで讀み, その他ガス冷却裝置, 水素乾燥筒を有するものである.

4. 還　元　裝　置

シリカチューヴを用ひ之を環狀反應爐で加熱する. 還元された觸媒は空氣に觸れる事なく原料油を入れた受器に落とす.

5. 觸　　媒

a) ニッケル觸媒-I

硝酸ニツケル $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 100 g, KOH 46 g 兩者の夫々 1 l の水に溶解したものを混合し $Ni(OH)_2$ の沈澱を作り, 水洗3回後120°Cで乾燥したもので, Niとして55.81%を含む.

b) ニツケル觸媒-II (日本油脂尼崎油化工場提供)

3%のグラファイトを含み成型したもので之を粉末として使用し, Niとして26.20%を含む.

c) 合成觸媒(新) (北海道人造石油瀧川工場提供)

Fischer法に於ける石油合成用の觸媒で, その成分は

Ni	=	30%
Co	=	70%
珪藻土	=	100%
Th	=	8%
Mg	=	5%

の組成を有する.

d) 合成觸媒(廢) (北海道人造石油瀧川工場提供)

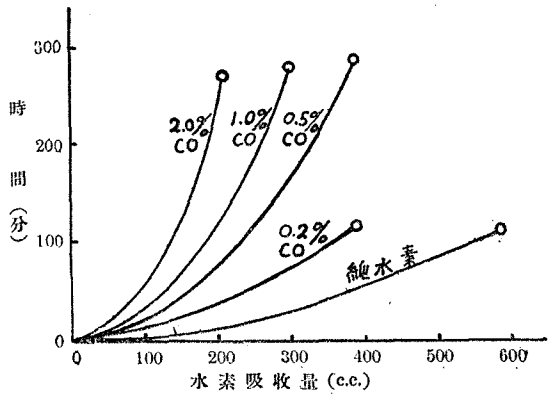
前記c)の觸媒を石油合成に使用した廢觸媒で分析の結果Niとしては3.36%含み, 不純物とし

てパラフィン，遊離炭素等が附着してゐる．これをそのまま或ひは適當の前處理後使用する．

6. 水 素 ガ ス

メツサーシユミット法により瀧川工場に於いて製造したもので，少量の CO を含有してをり，これの影響も顯著であり CO 除去の方策も考へねばならない．

一酸化炭素は，硫化水素や水蒸氣の様に觸媒に對して化學的に作用して觸媒を無効ならしめる様な事はないが，然し觸媒力の一部を他の反應に消費させるため，出來得る限り之を除去する事が必要である．Normann によると，純粹なる水素及び 0.2～2.0% の一酸化炭素を含有する水素を用ひた場合の吸收曲線は第１圖に示す如くであるが，これは一酸化炭素が觸媒の力を借りてメタンに變化する爲か，又は Ni 觸媒とニッケルカーボニルを生成する爲と考へられる．ニッケルカーボニルは高溫に於ては生成しないが，55°C 附近の溫度に於ては



第１圖　一酸化炭素の影響

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

なる反應を起し，揮發し易い液体である爲に飛去つてしまふ事が考へられる．又 Maxted (1918) も水素ガス中の不純物として，一酸化炭素に就いて研究し，0.25% CO を含有するものは純水素を使用する場合に比して數倍の時間を要すると述べてゐる．

工業上に於ては是等不純ガスが水素添加速度に及ぼす影響に特に考慮する事が必要である．何故ならば工業的には實驗室に於ける様に反應後の水素を空中に逸出せしめず循環して用ふるので，少量のガスが漸次集積增加するからである．此の一酸化炭素の除去には，新しいニッケル觸媒を充塡した反應管を Guard として用ひ，此所に於て殆ど吸收せしめた．

此の外の不純ガス，即ち炭酸ガス，メタン及び窒素は觸媒に對して毒作用を及ぼす事はなく，唯單に稀薄にのみ用ひられ殆ど無害である．

又廢觸媒は前に述べた様にパラフィン，遊離炭素等の不純物を含有してゐる爲，その儘使用しては水素添加能力は極めて小さく，使用前に何らかの處理を行ふ事が必要である．

此の場合廢觸媒の加工として考へられる事は，廢觸媒が上に述べた様な不純物を含有すると云ふ事より空氣又は水素氣流中に於ける熱處理及び過熱水蒸氣を用ひるスチーミングである．總ての金屬觸媒に於ける様に觸媒表面には活性點なるものが存在し，他の部分の接觸作用に比べて極めて强力なる活性を有する．Taylor の研究によると，是等活性群の合計面積は觸媒の全表面積に比べると極めて小さいので，極少量の不純物によつてもその活性低下は必至であるが，これを熱處理によつて揮發し去る方法と，300°C 前後の過熱水蒸氣を用ひ所謂ストリッピングによつて是等不純物を

水蒸氣相へ持去る方法とが考へられる．熱處理に於ては 200°C 位の低溫で比較的長時間緩慢酸化を行つて分解せしめる方法と，もう少し高溫度を用ひて水素氣流中で分解せしめる方法とが考へられる．是等の中ではスチーミングが最もその目的に適つてゐる樣に考へられるが，實驗を行ひ得なかつたので後二者に就いてのみ述べる．又，水素ガスの分析結果は

CO_2	=	0.6%
CmHn	=	0.0
O_2	=	0.2%
CO	=	1.0%
CH_4	=	0.0
H_2	=	94.5%
N_2	=	3.7%

であつたが，これを尼ケ崎油化の觸媒のタブレットを充塡した Guard Tube 上を 400°C で 20 l/hr の流速で通したが，通過後の組成は

CO_2	=	0.0
CmHn	=	0.0
O_2	=	0.0
CO	=	0.0
CH_4	=	2.1%
H_2	=	93.9%
N_2	=	4.0%

であり，水素添加原料ガスとして使用するには充分と思はれる．

V. 實驗條件

1. 固定條件

(a) 試料油

(IV) 2, の操作を經て精製したもので，次の如き性狀を有するものである．

原料鰊油

外　觀 = 赤色透明
比　重 = 0.9300
屈折率 = $n_D^{20} = 1.4635$
酸　價 = 5.1
沃素價 = 145.5 （ウイス法，以下同じ）
鹼化價 = 190.5
引火點 = 291°C
粘　度 = 196R″/30°C (50.45 cst), 101R″/50 C (26.0 cst)

精製鰊油

外　觀 = 微黃色透明
屈折率 = 1.4639
酸　價 = 0.452
鹸化價 = 190.5
沃素價 = 146.0
之を每回 500 g 宛用ふ.

(b) 水素ガス

前記の如きもの.

(c) 觸媒還元

還元溫度	Ni 觸媒の場合	350°C
	Ni-Co 觸媒の場合	400°C
水素流速	25 l/hr　4時間	

(d) 水素添加

水素添加溫度	200°C±5
水素流速	20 l/hr
攪拌モーター回轉數	約 1000 r.p.m.

2. 移 動 條 件

(a) 觸媒量

各々 0.3%, 0.5%, 1.0% (Ni として)

(b) Guard Tube

必要に應じ使用する.

(c) 廢觸媒の加工

空氣中で 200°C に於いて 40 時間熱處理.

水素氣流中で 450°C に於いて 2 時間處理.

VI. 實 驗 の 部

[A] ニッケル單一觸媒の活性 (Guard Tube 使用)

[H-1]

[觸　媒]	ニッケル觸媒-I
[觸 媒 量]	Ni として 0.5%

[水添結果]

水素導入量	81.0 l
未反應水素量	43.0 l

水素吸收量	38.0 l
沃素價理論値	60.0
沃素價實測値	63.0
融點	35～36°C
外觀	白色・固体

[考察]　Ni として 0.5% を用ひた結果としては，普通の結果で還元操作の完璧を期し得れば更に好結果になると思はれる．

[H-2]　(試料油 1 kg)

[觸　媒]　ニッケル觸媒-I
[觸 媒 量]　Ni として 1.0%
[水添結果]

水素導入量	193.0 l
未反應水素量	58.0 l
水素吸收量	135 l
沃素價理論値	0
沃素價實測値	0.93
融點	51～53°C
外觀	白色蠟狀

[考察]　試料油を倍量の 1 kg 使用し H_2 flow を 500 g の場合と同樣にしたために，始めの中は吸收% は 100% で後になつても沃素價 0 になる迄吸收させたので 25 時間半かかつたが，1.0% Ni を用ひたので實測沃素價 0.93 迄下り，ニッケル單一觸媒で Ni として 1.0% 使用すれば充分である．

[H-3]

[觸　媒]　ニッケル觸媒-I
[觸 媒 量]　Ni として 0.3%
[水添結果]

水素導入量	89.2 l
未反應水素量	63.7 l
水素吸收量	25.5 l
沃素價理論値	88.5
沃素價實測値	87.27
融點	27～33°C
外觀	白色・軟固体

[考察]　Ni として 0.3% の場合は 0.5%，1.0% の場合に比して相當活性が低下し，沃素價も 87 位でこれ以上時間をかけても後いくらも下らないと思はれる．

[H-4]

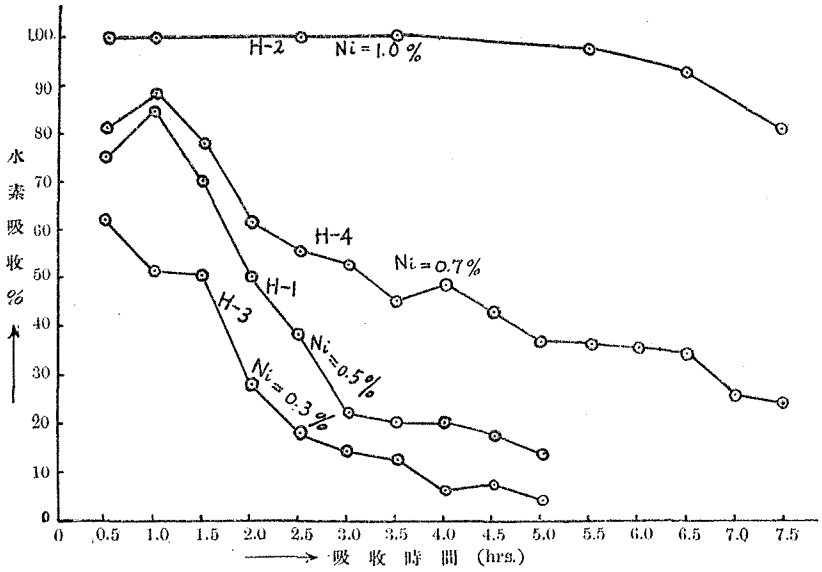
[觸　媒]　ニッケル觸媒-I

[觸 媒 量] Niとして0.7%

[水添結果]

水素導入量	106.5 l
未反應水素量	50.5 l
水素吸收量	56.5 l
沃素價理論値	20.5
沃素價實測値	18.6
融點	48～49°C
外觀	白色固体

[考察] Niとして0.7%使用の場合は，1.0%使用の場合と同様相當効果あり充分である．以上の0.3～1.0% Niの場合の吸收曲線は第2圖の如くである．



第2圖 ニッケル單一觸媒の活性

[B] 合成廢觸媒の活性

[H-5]

[觸 媒] 合成廢觸媒

[觸 媒 量] Niとして0.7%

Guard Tubeは使用せず．

[水添結果]

水素吸收量 70 l

水添油は常溫に於て硬化せず暗赤色を呈す．

[考察] 合成廢觸媒を用ひて實驗を行つてみたが，水素を吸收し相當の沃素價が下つてゐるにも拘らず水添油は硬化せず然も暗赤色を呈した．赤い色の原因として此の場合定性試驗によりコ

バルトイオンの存在を認めた．その後數回還元溫度のみを 400°C として同條件で實驗を行つてみたが同樣の結果を見，魚油臭は完全に脫してゐるが硬化油臭と重合油臭の混合した匂を呈した．

[H-6]

[觸　媒]　合成廢觸媒

[觸 媒 量]　Ni として 0.3%　(Ni+Co=1%)

Guard Tube は使用せず．

[水添結果]

導入水素量	130 l
未反應水素量	13 l
水素吸收量	117 l

水添油は常溫に於て硬化せず，H-4 と同樣に暗赤色を呈す．

[考察]　[H-5] に於ては Ni として 0.7% 用ひたが此れに對するコバルトは 1.6% となり，合計して Ni+Co は 2.3% で，コバルトが相當に効いて反應條件が餘りにも良すぎる爲と考へて Ni として 0.3%，Ni+Co として 1.0% 使用し還元も特に注意して實驗を行つたが，水素吸收にも拘らず常溫に於いて硬化せず，此の場合原因として考へられる事は，

(1) 水素の純度不良なる事．

(2) コバルトが特に分解に効いてゐるかもしれない事．

(3) コバルトが油脂とコバルト石鹸を生成する爲に赤色を呈する事．

(4) 此の溫度は石油合成の最適溫度なる故，水素ガス中に CO の存在する時は反應器中で石油合成が起り，酸等の含酸素化合物が生ずるため未還元の水酸化コバルト（鹽基性化合物）と反應する事．

(5) 油の精製不良なる事．卽ち，有遊酸が殘存してゐる場合，特にコバルトと反應する事．

(6) 硬化油を濾過する際に餘り高溫のまま行ふと空氣に接觸して酸化し着色する事．（コバルトによる酸化作用）

以上の 6 項に於いて先づ水素の純度に關しては不純物として一酸化炭素を含有する故，これにより油が赤色化するかどうかを別問題としても活性低下は充分考へられるので，一酸化炭素除去用の Guard Tube を使用する．

コバルトによる分解に關しては，還元の充分に行はれたコバルトでは水素添加より酸化の方により効くとは考へられない．

(3) のコバルト石鹸の生成は，これもコバルトの還元が不充分で水素添加能力を發揮出來ない場合には豫想される．

(4) もコバルトが未還元の場合には當然豫想される事である．

(5), (6) に關してはこの程度の酸價ではニッケル單一觸媒の場合には充分であるが，コバルトの場合に於いても酸價の大小により活性には多少影響するにしても，これがそれ程致命的とは考へら

れない．又，高溫に於ける濾過にしても一應は 100°C 以下に於いて行ふ故餘り考へられない．

要するに一酸化炭素の作用により活性の低下する事がコバルトの未還元，即ち，ニッケル-コバルト混合觸媒故還元溫度が各々單一の場合に對して異る事と，特に廢觸媒の場合はパラフィンとか遊離炭素の如く著しく還元を阻害する物質が含有されてゐる故，還元が充分に行はれない事が最大原因と考へられる．

これに對して一酸化炭素を除去するために IV (6) で述べた様な Guard Tube を使用する事と，廢觸媒に於てはこれらの不純物を除去して還元を充分に行つてみた．

[H-7]

[觸　媒]　合成廢觸媒
[觸 媒 量]　Ni+Co=1.0%　(Ni として約 0.3%)

前記の如き Guard Tube を還元，水素添加共に使用する．

水素導入量	107.4 l
未反應水素量	80.0 l
水素吸收量	27.4 l
沃素價理論値	85.0
沃素價計算値	78.24
融點	測定せず
外觀	純白色

[考察]　Guard Tube を使用した場合前記の様な赤色の油は得られず吸收能力は良くないが，純白色の油が得られ廢觸媒利用の可能性の有る事が分つた．

[C] 合成新觸媒の活性

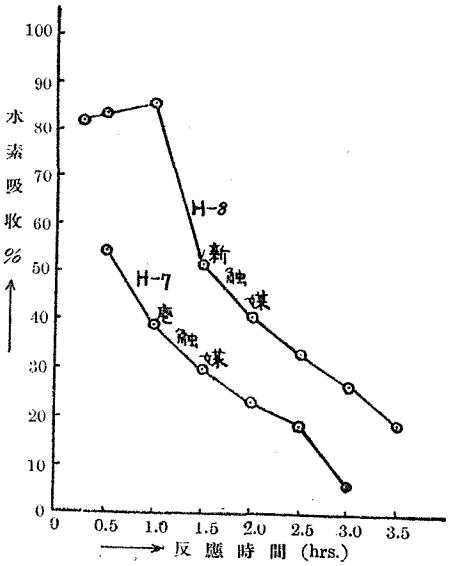
[H-8]

[觸　媒]　合成新觸媒
[觸 媒 量]　Ni+Co=1.0%
(Ni として 0.3%)

Guard Tube を使用する．(還元，水添共)

水素導入量	91.1 l
未反應水素量	47.0 l
水素吸收量	44.1 l
沃素價理論値	46.0
沃素價實測値	45.12
融點	45°C
外觀	純白色

[考察]　合成新觸媒を Ni + Co = 1%，Ni として約 0.3% 使用し，廢觸媒の時と全然同條件でやつてみたが相當に活性が良く，この時の還元溫度は 350°C



第 3 圖　新觸媒と廢觸媒の活性の比較
(Ni+CO=1.0%)

でコバルトの還元溫度として稍低過ぎ，コバルトの 0.7% が相當効いてゐるとは思はれないが，新觸媒は相當の活性を有するものである．卽ち，同じ Ni 量のニッケル單一觸媒よりは活性が強く，ニッケル單一觸媒の Ni として 0.5～0.6% の間の活性と略々同じ位である．

[D] ニッケル單一觸媒に對する Guard Tube の影響

[H-9]

[觸　媒]　ニッケル觸媒-II

[觸 媒 量]　Ni として 1.0%

Guard Tube を使用する．(還元，水添共)

導入水素量	105.6 l
未反應水素量	49.3 l
水素吸收量	56.3 l
沃素價理論値	20.0
沃素價實測値	8.38
融點	48～49°C
外觀	純白色

[考察]　ニッケル單一觸媒を Ni として 1.0% 使用し Guard Tube の影響，卽ち Ni に對する一酸化炭素の影響を見るために行つた實驗で途中から再び活性が上つたが，これは却つて 1.5～2.5 hr の間の活性が外の何かの原因で下つたもので，點線の様に考へるのが妥當であらうと思ふ．途中で下つた原因は明かではないが，前に述べた様な事項は餘り考へられず，觸媒と油脂との表面現象及び觸媒の還元狀態によるのではないかと思はれる．

[H-10]

[觸　媒]　ニツケル觸媒-II

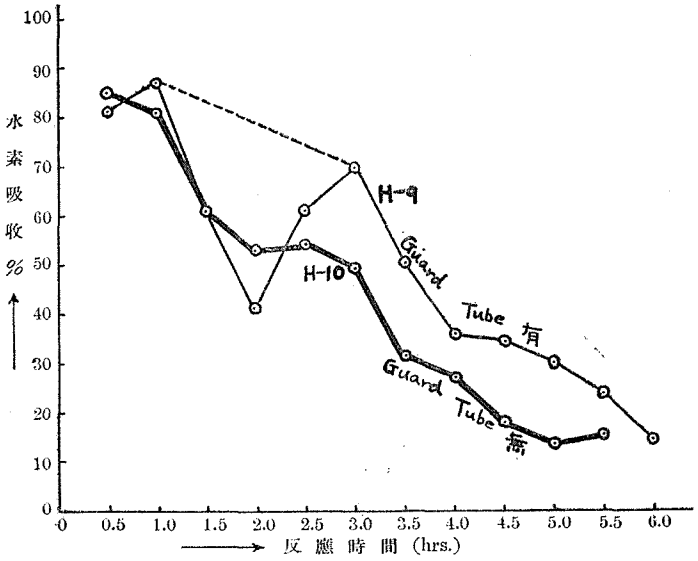
[觸 媒 量]　Ni として 1.0%

Guard Tube は還元の時にみの使用する．

導入水素量	140.4 l
未反應水素量	82.4 l
水素吸收量	58.0 l
沃素價理論値	17.0
沃素價實測値	10.43
融點	47°C
外觀	純白色

[考察]　H-9 と同様にして觸媒還元の時のみ Guard Tube を用ひたが，出來た硬化油の沃素價は餘り變らなく外觀も略々同様であつた．然し反應率が相當違ふために吸收カーヴも相當下で一酸化炭素の影響はニッケル單一觸媒に對して致命的ではないが，活性の低下は免れない．還元の場合にも Guard Tube を使用しなければ更に顯著な影響があり，Normann や Maxted の云ふ様に數倍の時間を要するかもしれないが，然し前にも述べた様に工業的に，これだけの活性低下は重大であ

り，特に水素を循環させて用ふる場合には Guard Tube は絶對に必要なものである．



第4圖 ニッケル單一觸媒に對する Guard Tube の影響
(Ni + Co = 1.0%)

[E] 合成觸媒に對する Guard Tube の影響

(1) 合成廢觸媒の場合

合成廢觸媒の場合には [H-5] 及び [H-6] に見られれる様に Guard Tube を使用しない場合には全然硬化せず，暗赤色を呈する粘稠なる油しか得られない．然しこれに對して Guard Tube を使用した場合には [H-7] に示す様に吸收能力はそれ程良くはないが赤色を呈する様な事はなく，純白色の硬化油が得られた様に一酸化炭素除去用 Guard Tube を使用する事は絶對に必要である．

(2) 合成新觸媒の場合

合成新觸媒の場合には [H-8] に見られる様に Guard Tube を使用すれば，ニッケル單一觸媒とそれ程違はない活性を示すが，Guard Tube を使用しないで行つた實驗結果は次の如くである．

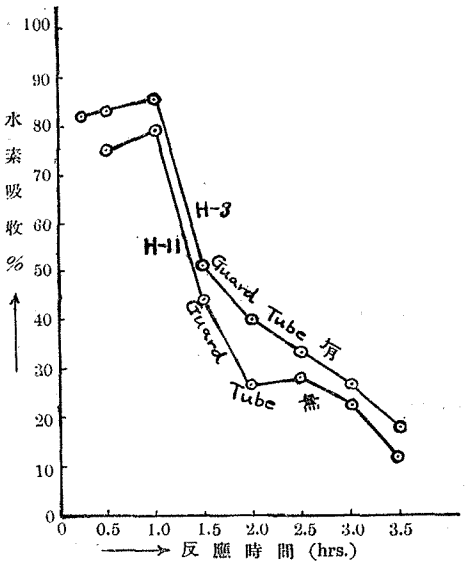
[H-11]

[觸　　媒]　　合成新觸媒
[觸 媒 量]　　Ni+Co=1.0%　(Ni として 0.3%)
Guard Tube は還元の時にのみ使用する．

水素導入量	67.0 l
未反應水素量	31.5 l
水素吸收量	35.5 l
沃素價理論値	58.5
沃素價實測値	60.8

融點	35～37°C
外觀	白色

この實驗結果を同じ合成新觸媒を Guard Tube を使用して行つた[H-8]の實驗結果と比較すると第5圖に示す通りであるが，ニッケル單一觸媒の場合と同様一酸化炭素の影響はそれ程致命的でないにしても極めて顯著である．Guard Tube を使用しなくても新觸媒の場合には色が着かないが，結局着色の原因として廢觸媒の場合には不純物のパラフィン，遊離炭素等のために還元が困難で，未還元の水酸化若くは酸化コバルトが關係してゐる事が略確認された．



第5圖　合成觸媒に對する Guard Tube の影響
(Ni+Co=1.0%)

[F]　合成廢觸媒の加工

廢觸媒として含有する觸媒以外の成分，即ち，パラフィン，遊離炭素等のため廢觸媒は難還元性であり，その結果として赤色の油を生ずる事が略確實となつたので，次の如き加工を行つてみた．

[H-12]

[觸　媒]	合成廢觸媒
[觸 媒 量]	Ni+Co=1.0%　(Ni として 0.3%)
[加　工]	觸媒を使用前に 200°C で 40 時間熱處理.
導入水素量	93.2 l
未反應水素量	63.6 l
水素吸收量	29.6 l
沃素價理論値	79.0
沃素價實測値	70.48
融點	測定せず
外觀	純白色

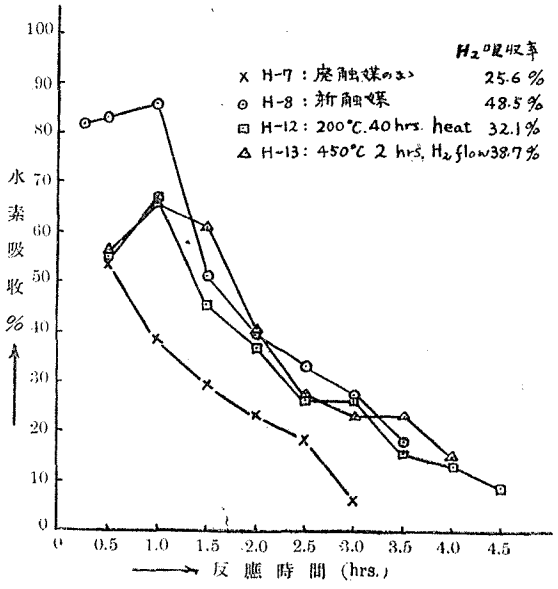
[考察]　廢觸媒を 200°C のオーブンに 40時間入れその後，前の場合と同様に Guard Tube を用ひて水素添加を行つた．200°C に於ける空氣中の緩漫酸化は條件が溫和過ぎて餘り期待は持てなかつたが廢觸媒に比べると相當活性上昇し，矢張り徐々に表面の酸化が行はれてゐると考へられる．

[H-13]

[觸　媒]	合成廢觸媒
[觸 媒 量]	Ni+Co=1.0%　(Ni として 0.3%)
[加　工]	觸媒を還元前に還元爐で水素を通じながら 450°C に於て 2時間處理し續いて還元を行つた.

導入水素量	84.2 l
未反應水素量	51.6 l
水素吸收量	32.6 l
沃素價理論値	72.0
沃素價實測値	70.8
融點	40～45°C
外觀	白色

[考察]　觸媒を水素氣流中で2時間處理して同樣に水素添加を行つた．此の場合同時に還元も行はれる理で，コバルトの還元溫度は 400°C 附近であるし，又ニッケルは 450°C 迄上げても活性は下らず却つて毒物に對して强くなると云ふ報告もあるので，還元と一緒に表面附着不純物を稍高溫で水素氣流で取り去る事が可能性のある事と考へられたのであるが，結果に於て廢觸媒そのままよりは勿論良く，緩漫酸化の場合に比較しては幾分良い程度で，ただ反應率が上昇してゐる點が目立つてゐる．此の外に前に述べた樣なスチーミングが廢觸媒の加工として考へられ，その方法もスチーミングを行ひ，その後還元する事及び還元を行つた後にスチーミングを行ひ再び還元を行ふ事が考へられ，次には之等を單獨ではなく，種々前後組合せを變へて行へば更に効果がある樣に考へられ，新觸媒に比して活性の殆ど劣らない觸媒が得られると思ふのであるが，そこ迄實驗が到らず結論の出なかつた事は遺憾である．



第 6 圖　加工廢觸媒の活性曲線

VII. 總　　括

以上の實驗結果より見て，合成新觸媒は勿論，合成廢觸媒もこれを幾分加工する事により充分利用し得る事が分つたが，その場合に於いても，一酸化炭素の如き不純物を含有する水素を使用するには Guard Tube の必要があり，特に工業的に水素を循環する樣な場合にその使用法は重要である．

瀧川工場の水素と合成廢觸媒を使用する事により赤い油の得られる原因は，前述の如く廢觸媒はパラフィン，遊離炭素の如き不純物を含有する故，このため觸媒の還元が非常に困難となり，未還元のコバルトが殘存するため，この未還元のコバルト化合物により，此の外の水素ガス中の一酸

化炭素，油脂中の遊離酸等が200°Cといふ石油合成に於ける最適溫度に於いて石油合成を起す事と，又，未還元のコバルトは分解促進劑であり，又ボイル油製造の觸媒である事及びコバルトは油脂とコバルト石鹸を作り易い事の三つであらう．

此の外，ニッケル單一觸媒は通常2～2.5回使用出來るが，合成觸媒の場合も使用法により2～3回使用出來る．

又，觸媒添加量の影響に就いて詳しい研究は行はなかつたが，ニッケル單一觸媒の場合は0.3%より1.0%の間で，觸媒量の多い程活性は强くNiとして0.7%以上あれば充分である．

合成觸媒の場合をこれと比較すると，新觸媒の場合にはNi+Coを1.0%，卽ちNiとしては0.3%を使用してGuard Tubeを附した場合は，ニッケル單一觸媒の0.5～0.6%に相當する位の活性を有し，コバルトも助觸媒として働いてゐる事が分る．合成廢觸媒の場合にはGuard Tubeを附しても加工しなければNi+Coで1.0%使用してニッケル單一の場合の0.3%と略々同じ位で，コバルトの効果は殆んど認められないが，之に適當なる加工を行へば新觸媒の活性には及ばない迄も相當の効果が認められ，合成觸媒の場合には新觸媒にしても廢觸媒にしても，より多量の觸媒を使用する事により相當の効果をあげ得るものと思はれる．又，廢觸媒の加工法として正炭化水素の様に，分子量の大小に拘らず油脂類に對して溶解度の大きい溶劑を使用して，廢觸媒を再生するのも一方法と考へられる．

尙，これらの實驗は終戰直後に大戰中Fischer法により石油合成を行つてゐた北海道人造石油瀧川工場の平和産業への轉換に當り，大量の合成觸媒の一利用法として硬化油製造を行ふに當つての基礎研究も兼ねて行つたものである．　(1947. 9. 22)

本研究中，絶へず御指導を受けた大塚教授と，又，實驗に際し助力された大學院特別研究生松尾綠郎君に深甚なる謝意を表する．