



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	合成高級アルコールの利用に関する研究. 第2報 : 高級脂肪酸の水添によるアルコールの合成研究. I
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, H; 高田, 善之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 12, 117-126
Issue Date	1955-06-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40570
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_117-126.pdf



合成高級アルコールの利用に関する研究 (第2報)

— 高級脂肪酸の水添によるアルコールの合成研究 (I) —

大塚 博・高田 善之
富田 宣・飯尾 賢二
神野 政昭・大宮 法和

(昭和30年2月24日 受理)

Studies on Utilization of Synthetic Higher Alcohols. II

— Synthesis of Higher Alcohol by Hydrogenation
of Higher Fatty Acids. (I) —

H. OHTSUKA, Y. TAKADA
N. TOMITA, K. IIO
M. KANNO, N. OHMIYA

Abstract

In this report, high pressure hydrogenation of pelargonic acid to produce nonyl alcohol is studied. The hydrogenation catalyst used is copper-chromium promoted with barium, which is prepared by the method recommended by Adkins.

The sample pelargonic acid is obtained as a by-product of destructive oxidation of oleic acid with ozone to produce dibasic acids. The sample contains ca. 5% of caproic acid and some of its properties are as following:

D_4^{20} 0.9131, A.V. 361.4, over 90% of sample boils at 115° C/3 mmHg.

The hydrogenation experiments are performed over the temperature range of 280~360°C, under initial hydrogen pressure of ca. 120 atm. in the presence of the above said catalyst (5~10% of sample), by using a 2 liters rotary autoclave. The reaction time is 1~2 hr.

Under optimum conditions, nonyl alcohol is produced in the yield of over 80%, which is separated from the reaction products and identified.

The influences of reaction temperature, reaction time and the amount of catalyst are fully observed and discussed.

Higher reaction temperature promotes alcohol production, but it causes, at the same time, excessive hydrogenation to produce paraffin hydrocarbons such as nonane. Longer reaction time has the same effects. The increase of catalyst amount is very effective for the promotion of the alcohol yield.

Under too mild reaction conditions, considerable amount of esters (mainly nonyl pelargorate) is found in the reaction products. But under proper reaction circumstances the ester decomposition (to produce alcohol and acid) and hydrogenation of the

acid (to produce alcohol) are, supposed to become predominant over the ester formation.

1 目 的

オレイン酸, リノール酸等をオゾン分解してアゼライン酸を得る際に当然相当量の 1 塩基酸を副生する. この 1 塩基酸を原料として高压水素添加を行い高級アルコールを合成し, 之に例えばアゼライン酸, 無水フタル酸等を反応せしめる方法により合成潤滑油, 可塑剤その他有用な製品を製造する方法を確立するのが本研究の目的である.

2 装 置

高压水素添加装置は横型廻転式オートクレーブで, オートクレーブ本体はモリブデン鋼, 内部ステンレス・スチール内張りのもので内容積 2,122 cc である. 之に使用時内部攪拌用として磁製ボール (径約 2.5 cm) 7 個 (総容積 67 cc) を投入する. 1 分間約 8 廻転で攪拌を行い, 外部より電熱ヒーターで加熱する. 内部の测温はフレンジの中心部に取付けられた高压管中に挿入したサーモカップルによる.

3 試 料

東洋高压株式会社北海道工業所に於て副生する C_6 , C_9 脂肪酸及び酢酸の混合物を予め数回の水洗により大部分の酢酸を除去した残部に就て減圧蒸溜により C_6 , C_9 の各脂肪酸に分溜したもので, 本研究は C_9 脂肪酸溜分のみを試料として行つた. この溜分は 3 mmHg 減圧下で 105~120°C に溜出し, 主溜分は 115°C である. 僅かに淡黄色を呈し酸価 361.4, 比重 D_4^{20} 0.9131 で大部分が C_9 のペラルゴン酸で約 5% の C_6 のカプロン酸を含むものと見做し得る.

尚高压水素は北海道曹達株式会社の電解水素で純度は約 98% のものである.

4 触 媒

本実験に使用した触媒は主として M-16 (Cu-Cr-Ba) で, この外比較として M-18 (Cu) 及び市販の脂肪酸水添触媒を用いて見た.

M-16 の製法は次の如くである. 即ち, 硝酸銅 260 g と硝酸バリウム 31 g を溶解して 900 cc とし, 之に重クロム酸アンモン 151 g 及び 28% アンモニア水 250 cc を 900 cc の水に溶解したものを徐々に攪拌し乍ら添加して沈澱を完成させる. 生成した沈澱は吸引濾過してから, その儘約 80°C で乾燥した後粉末とする. 次に之を注意し乍ら 300~320°C で加熱分解した後 10% の酢酸溶液中に 30 分間浸漬し, 水洗後 120°C で乾燥し粉末とする.

尚 M-18 は銅-珪藻土触媒でその製法は次の如くである. 硝酸銅 242 g の 10% 溶液を作り,

之を炭酸ソーダ 127 g の 10% 溶液に 63.6 g の精製真狩産珪藻土を懸濁したものに上に徐々に添加し乍ら沈澱を完成させる。吸引濾過後 5 回水洗して乾燥し、粉末にして製品とした。

5 生成物の分析方法

比重、屈折率、分子量、酸価、エステル価、ヒドロキシル価、炭化水素等の測定は何れも工学部研究報告第 10 号の合成高級アルコールの利用に関する研究 (第 1 報) に記載の方法によつて行つた。但しカーボニル価は、同法によつて行う場合は残溜末反応の有機酸の影響を受けて正確な値を得ることが不可能な為これは行わず、唯銀鏡反応及びフェーリング溶液によるアルデヒドの定性反応のみを見た。

尚水添反応後の廃ガスの分析は行わなかつた。

6 実験方法

先づ試料の C₉ 脂肪酸 200 g と触媒 (主として M-16) 所要量 (2.5~10%) を攪拌用磁製ボール 7 個と共にオートクレーブ中に装填し、蓋を締めてガスの漏洩なきを確めた後、高压水素をポンベより導入し、5 気圧で 3~4 回内部の空気を水素で置換した後室温で大體 120 気圧迄水素を圧入する。次に電気ヒーターを装備し、オートクレーブの廻転を開始すると同時にヒーターに電流を通じて加熱を始める。この間 5 分毎に温度と圧力を読み之の關係曲線を描く。所定の反応温度近く迄最高電流を通じ、反応温度近辺に至つて電流を調節してなるべく一定の反応温度を保つ様にする。所定の反応時間を経過したならば電流を直ちに切り自然冷却に移る。約 150°C 近く迄冷却したらオートクレーブの廻転を止めて一夜放置して室温に至らせる。初圧と終圧 (0°C に換算して) との差を以て水素の吸収量とする。

室温に至つて終圧を読んだ後は廃ガスを徐々に抜き取り常圧にして後蓋を外し生成物を取り出す。

生成物は吸引濾過して廃触媒を濾別した後生成水と油分とに分ち各々を計量する。生成油に就いては比重、酸価、エステル価、ヒドロキシル価、S. P. L.*、屈折率等の物理恒数を測定した後アルデヒドの定性試験を行う。

7 実験結果

実験結果を総括表示すれば第 1 表及び第 2 表の如くである。

* S. P. L. 濃硫酸-無水磷酸混合液により炭化水素類を測定する。北大工学部研究報告第 10 号参照。

第1表 実験条件 (試料 200 g を用ふ)

実験番号	触媒種類	触媒添加量	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	水素初圧 0° に於て (atm)	最高圧 (atm)	水素吸収圧 0°C に換算 (atm)
106	M-16	10 g	280	1.5	110	208	18
110	"	"	300	1.0	113	219	24
105	"	"	300	1.5	112	213	24
108	"	"	300	2.0	112	213	30
102	"	"	320	1.0	108	214	32
107	"	"	320	1.5	111	215	34
109	"	"	320	2.0	112	221	35
111	"	"	340	1.0	114	218	38
112	"	"	340	1.5	108	219	29
113	"	"	340	2.0	108	220	32
116	"	"	360	1.0	105	210	38
103	"	5 g	320	1.5	112	226	16
117	"	15 g	320	1.5	105	204	32
118	"	20 g	320	1.5	105	200	37
104	M-18	10 g	300	1.5	112	238	2
114	市販触媒	"	270	1.0	86	165	15
115	"	"	320	1.5	105	213	16

第2表 実験結果

実験番号	反応生成物得量*	反応生成水得量*	D_4^{20}	n_D^{20}	A.V.	E.V.	OHV.	100-S.P.L.	アルデヒド定性
106	174 g	18 g	0.8632	1.4360	42.6	139.7	86.3	0	僅かあり
110	164	16	0.8546	1.4349	24.6	109.4	135.7	0	殆んどなし
105	167	18	0.8426	1.4327	7.2	76.0	251.9	0	"
108	166	15	0.8454	1.4330	9.3	82.1	222.5	0.6	僅かあり
102	160	—	0.840	1.4318	11.0	78.9	231.0	0	"
107	167	16	0.8408	1.4327	7.5	71.1	259.5	0.4	"
109	172	16	0.8377	1.4311	5.2	48.4	281.6	2.0	殆んどなし
111	170	16	0.8379	1.4311	6.8	57.0	260.7	1.2	僅かあり
112	158	18	0.8426	1.4320	16.3	93.7	184.3	2.0	"
113	162	—	0.8354	1.4310	13.4	91.0	185.2	5.6	"
116	168	19	0.8275	1.4291	4.1	31.9	298.0	6.6	あ り
103	169	—	0.8719	1.4353	95.3	141.7	30.5	0	殆んどなし
117	160	14	0.8400	1.4320	8.5	62.8	253.1	0.4	僅かあり
118	146	13	0.8351	1.4301	2.5	16.7	324.0	0.5	"
104	173	—	0.9066	1.4320	319.3	41.7	5.2	0	な し
114	175	14	0.8756	1.4358	96.0	135.0	30.5	0	—
115	172	15	0.8725	1.4349	103.2	133.8	25.9	0	—

* 反応物の全得量は (反応生成物+反応生成水+磨触媒) は常に理論値に近い値 (原料+触媒+反応水素重量) を得た。但し実験 118 はこの値が若干少かつた。

尙各実験生成物の組成を明らかにするため、各生成物を蒸溜し各々の溜分に就きあらゆる物理

恒数を測定し、それによつて各生成物の組成を求めた結果は第3表の如くである。但し実験 104, 114, 115 は水添結果が良好でなかつたのでこの測定は行わなかつた。

第3表 各実験生成物の組成

実験号	アルデヒド (%)	パラフィン (%)	未反応脂肪酸 (%)	C ₉ -C ₉ エステル (%)	C ₉ アルコール (%)
106	—	0	12.0	59.0	29.0
110	0.1	0	2.4	65.0	32.5
105	—	0	2.0	38.5	59.5
108	0.2	0.6	2.0	41.6	55.6
102	—	0	3.1	40.0	56.9
107	0.2	0.4	1.8	36.2	61.4
109	0	2.1	1.9	27.9	68.6
111	0.3	1.2	1.9	30.2	66.4
112	—	2.0	5.6	47.3	45.1
113	0.3	5.6	2.0	39.5	52.6
116	—	6.6	1.5	15.5	76.4
103	—	0	21.4	71.8	7.8
117	0.1	0.4	1.9	33.9	63.7
118	0.3	0.5	1.4	15.7	82.1
*104	—	0	90.0	21.1	0.3
*114	—	0	27.1	75.4	7.8
*115	—	0	29.2	75.8	6.7

註 * 実験 104, 114, 115 は分析しなかつたので、生成油自体の測定恒数値より直接計算して得た値であり、参考の為表中に記載したものである。

分析結果によると C₉ アルコール中にも数%の C₆ アルコールが含有されている事が認められたが、之は原料脂肪酸中に既に若干の C₆ の脂肪酸が混入している事を示すものである。尙、パラフィンに就ては、S.P.L. 溶液 (濃硫酸—無水燐酸混液) に不溶解の部分を集めて、比重、分子量を測定した結果、分子量 128, 比重 0.7162 であり且つ測定試料の沸点範囲が 95~170°C のものなる故殆んど C₉ のパラフィンと見做して差支えないものと思われる。

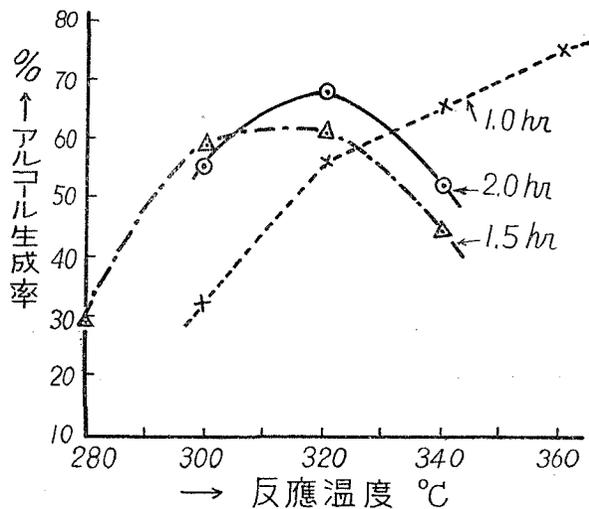
8 実験結果に対する考察

a 反応温度による影響

触媒 M-16 を用いて反応温度による影響を験して見ると、第4表及び第1図の如くなる。

第4表 反応温度の影響

i) 反応時間1時間の場合							
実験番号	反応温度 (°C)	D_4^{20}	n_D^{20}	未反応酸 (%)	C ₉ -C ₉ エステル (%)	アルコール (%)	パラフィン (%)
110	300	0.8546	1.4349	2.4	65.0	32.5	0
102	320	0.840	1.4318	3.1	40.0	56.9	0
111	340	0.8379	1.4311	1.9	30.2	66.4	1.2
116	360	0.8275	1.4291	1.5	15.5	76.4	6.6
ii) 反応時間 1.5 時間の場合							
106	280	0.8632	1.4360	12.0	59.0	29.0	0
105	300	0.8426	1.4327	2.0	38.5	59.5	0
107	320	0.8408	1.4327	1.8	36.2	61.4	0.4
112	340	0.8426	1.4320	5.6	47.3	45.1	2.0
iii) 反応時間2時間の場合							
108	300	0.8454	1.4330	2.0	41.6	55.6	0.6
109	320	0.8377	1.4311	1.9	27.9	68.6	2.1
113	340	0.8354	1.4310	2.0	39.5	52.6	5.6

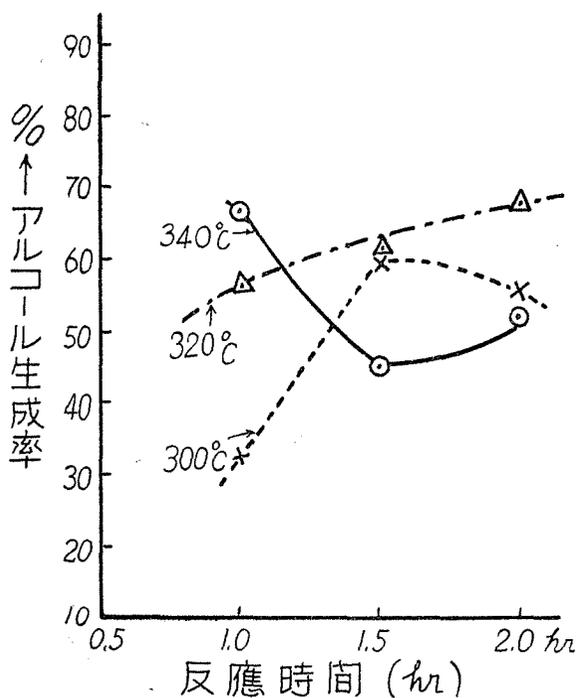


第1図 反応温度-アルコール生成曲線

第1図に示す如く、アルコール生成率は320°C附近迄は夫々上昇するが、それ以上の高温になると却つて減少して来る。但し反応時間の短い1時間の場合は未だ生成率の減少は見られず更に上昇の傾向にある。

b 反応時間の影響

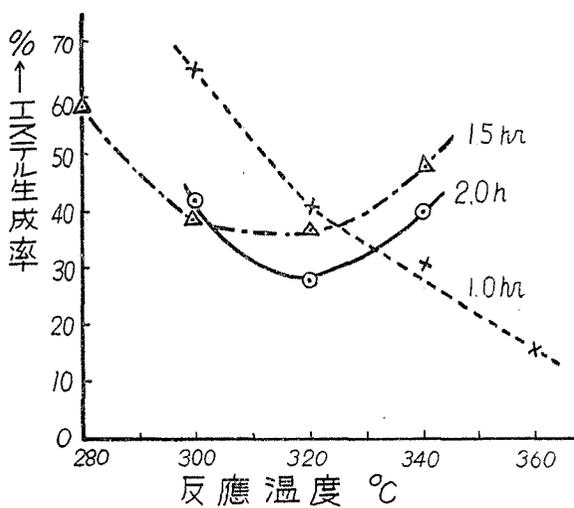
次に反応時間の影響を見ると第2図の如くで、反応温度300°Cの場合は時間の延長に従いア



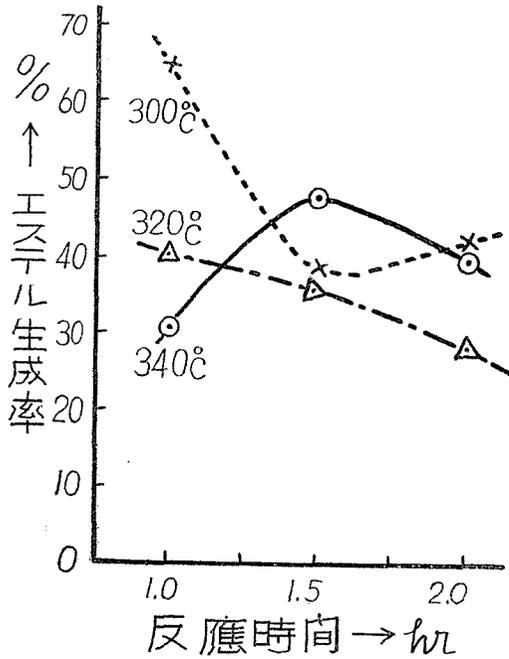
第2図 反応時間-アルコール生成曲線

アルコールの生成率は急激に増加するが1.5時間を経過すると却つて減少して来る。

然るに 320°C の場合は時間の延長と共に順次増加の途をたどるが、反応温度 340°C になると反応時間1時間以降既に減少の傾向にある。



第3図 反応温度-エステル生成曲線



第4図 反応時間-エステル生成曲線

c エステル生成に就て

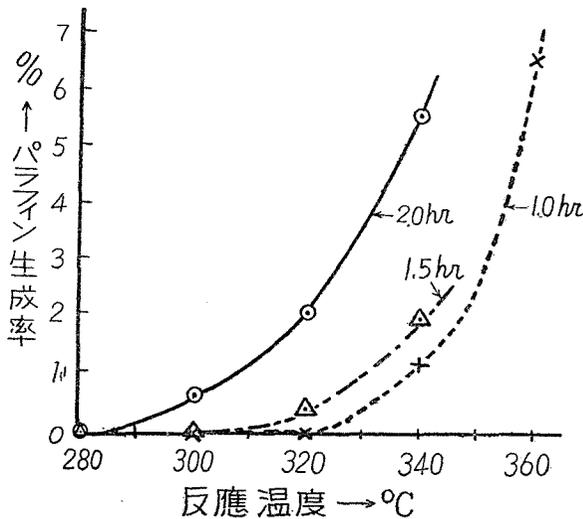
脂肪酸の水添過程に於てはエステルの生成される事が当然予想され、分析の結果も各生成物は各々若干のエステル価を示した事は前述の第2表で明らかである。それ故脂肪酸の水添に於て之の生成に対する反応温度、反応時間の影響を調べて見ると第3図及び第4図の如くである。

之を見るとエステルの生成はアルコールの生成と全く相対的であり、アルコール生成の多い場合はエステルの生成が少く、アルコール生成の減少する場合はエステルの生成が増加する。この事は脂肪酸の水添機構に於て、先づ最初に生成されたアルコールは直ちに周囲の未反応の脂肪酸と反応して

エステルを生成し、斯くしてエステル生成が飽和点に達して後始めてこれの分解によりアルコールが遊離して来るものと思われる。尙この点に就ては今後も実験を進める予定である。

d パラフィン類の生成

油脂及び脂肪酸の高圧還元の場合、反応温度、反応時間の増大はパラフィン系炭化水素の生成を促進すると云う報告は既に多く発表されている。本実験も之に就て調べて見た結果は第5図及

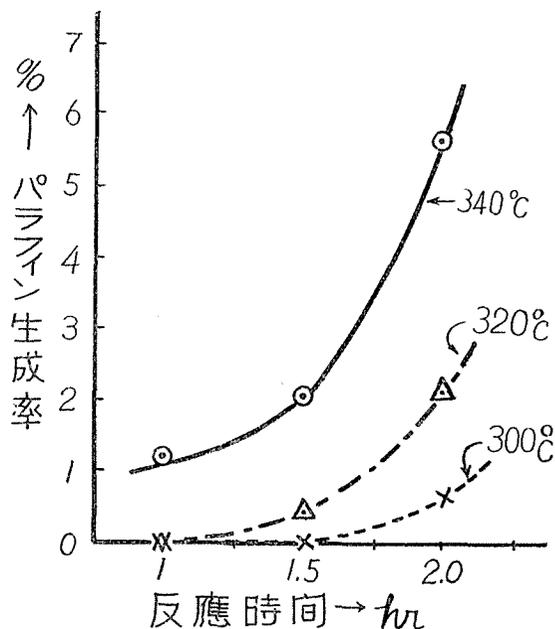


第5図 反応温度によるパラフィンの生成曲線

び第6図の如くで、図示の如く、反応温度が高温になる程、又反応時間の延長する程パラフィン系炭化水素の生成は著しくなり、反応温度 340°C の場合2時間の反応時間で顕著な増加を見せ、又反応時間が1時間でも反応温度が 360°C になると6%以上の生成率を示す。

e 触媒添加量の影響

以上行つて来た実験は総て試料脂肪酸(毎回 200 g)に対し触媒の添加量は5%, 10gであつたが、この量を5%の外 2.5%, 7.5%, 10%と変へて行つて見た。その結果は第5表の如くである。



第6図 反応時間によるパラフィンの生成曲線

第5表 触媒添加量の影響

試料 200g, 反応温度 320°C, 反応時間 1 hr (但し実験 103は
反応時間 1 hr)

実験番号	触媒添加量 (g)	反応時間 (hr)	未反応酸 (%)	エステル (%)	アルコール (%)	パラフィン (%)
103	5	1	21.4	71.8	7.8	0
102	10	1	3.1	40.6	56.9	0
107	10	1.5	1.8	36.2	61.4	0.4
117	15	1.5	1.9	33.9	63.7	0.4
118	20	1.5	1.4	15.7	82.1	0.5

註 実験 102 は比較の為に記載した。

この結果を見ると触媒添加量 5g 即ち 2.5% の場合は反応率も非常に悪いが、5%, 7.5% と増加すると反応率も急激に増大し、アルコール得率も 61.4%, 63.7% と殆んど変らぬ値を示す。更に触媒を増加するとアルコール得率も上昇し 82.1% と良好な値を示す。結局触媒は 5% 以上の使用が望ましく、出来得れば 10% を用いたい。然し触媒自体の寿命、再生度等の如何により自づとその使用量は決定される。

f 他種類触媒との比較

一般に脂肪酸の水添触媒としては、銅-クロム系触媒の外に銅-珪藻土触媒が性能のよい事が既

に認められているので、真狩産珪藻土を担体とした銅単一の触媒 (M-18) 及び市販の脂肪酸水添用触媒とを用いて実験を行つて見た結果を第 6 表に纏めて見る。この表で明らかな如く M-18 の銅-珪藻土触媒は殆んど活性は認められず実験 114、115 の市販品に於ては僅かのアルコール生成しか認められず大部分がエステルと未反応の脂肪酸である。之に反し M-16 は 300~360°C に於て或る程度満足すべきアルコール生成を行う事が出来る。

第 6 表 他種の触媒との比較

実験番号	触媒	使用量 (%)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成油				
					D ₄ ²⁰	A.V.	E.V.	OM.V.	S.P.L.
104	M-18	5	300	1.5	0.9066	319.3	41.7	5.2	100
105	M-16	5	300	1.5	0.8426	7.2	76.0	251.9	100
114	市販触媒	5	270	1.5	0.8756	96.0	135.0	30.5	100
115	"	5	320	1.5	0.8725	103.2	135.8	25.9	100

註 実験 114 の反応温度は最適温度と称せられる温度。

9 結 論

一塩基脂肪酸を原料として、主として触媒 M-16 の 5% 添加により高圧水添を行つて反応条件を調べた。之により反応温度 320°C、反応時間 1~2 時間、水素初圧 0°C に於て約 110 気圧で C₉-アルコール得率 50~70% が得られ、反応温度 360°C の場合反応時間 1 時間で 76% 迄得率を上昇させる事が出来た。

又触媒添加量が多い程良好で 10% を添加した場合は 82% のアルコール得率を認めた。

アルコールの生成とエステルの生成とは相対的な関係があり、反応初期に生成されるアルコールは直ちに他の未反応の脂肪酸と反応して C₉-C₉ のエステルを作り、後にこのエステルが分解して再びアルコールが遊離生成されるらしい。この事に就ては今後も引続き観察を行いたい。

パラフィン系炭化水素の生成は反応温度が高い程、又反応時間が長い程著しかった。

M-16 触媒は他の M-18、市販触媒よりも頗る強い活性を有しているが今後もより強力な触媒を得る様実験を進める予定である。