



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 脂肪酸エステルの水素化分解によるアルコール及びアミンの製造に関する研究   |
| Author(s)    | 池田, 功   |
| Citation     | 大阪大学, 1966, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/28954">https://hdl.handle.net/11094/28954</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 池 田 功   |
| 学位の種類   | 工 学 博 士   |
| 学位記番号   | 第 923 号   |
| 学位授与の日付 | 昭和41年3月28日  |
| 学位授与の要件 | 工学研究科応用化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当   |
| 学位論文題目  | 脂肪酸エステルの水素化分解によるアルコール及び<br>アミンの製造に関する研究   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 小森 三郎   |
|         | (副査)<br>教 授 三川 礼 教 授 松田 住雄 教 授 堤 繁<br>教 授 大河原六郎 教 授 戸倉仁一郎 教 授 新良宏一郎<br>教 授 桜井 洋 教 授 守谷 一郎 教 授 大竹 伝雄 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は脂肪酸エステルの接触水素化分解による飽和、不飽和高級アルコール及び高級第三アミンの製造に関する研究結果をまとめたものである。

第1章 第1、2節では工業的に有用な不飽和高級アルコールの製造について検討した。第1節では現在ヤシアルコールなどの飽和アルコール製造に用いられている銅クロマイト系触媒に原料脂肪酸のカドミウム塩を添加することによって、不飽和脂肪酸エステルから不飽和結合を残存させた高級アルコールを製造する方法について検討した。その結果本混合触媒を用いることによって安価なヌカ油やマッコウ鯨油から現在の飽和アルコール製造用装置及び技術をそのまま用いてヨウ素価70程度、アルコール収率93%程度で不飽和アルコールを得ることが出来、工業的に有望な一つのプロセスを開発することが出来た。

第2節では未反応物や副反応物を含まず、還元生成物をそのまま界面活性剤原料として使用出来るような不飽和高級アルコールを製造し得る触媒および条件を見出すことを目的とし、特に水素圧を高くした場合の効果を検討した。その結果新しく調製した亜鉛アルミ混合酸化物触媒を用いて、従来検討されていない高圧水素下でヌカ油脂肪酸メチル等の不飽和脂肪酸エステルを水素化分解することによってヨウ素価70~75の不飽和アルコールが90~95%の高収率で得られ、接触還元法による不飽和高級アルコール製造の工業化に貢献する結果を得ることが出来た。

第3節では飽和高級アルコール製造用触媒について検討した。酸化銅あるいは酸化ニッケルは酸化鉄あるいは鉄アルミニウム混合酸化物触媒の、エステルの水素化分解反応に対して負触媒として働く

と考えられていたが、銅20モル%程度の含有率のものは適当な反応温度に於いては良好な助触媒として働き、銅クロマイト系触媒に比較して、かなり低温でも還元力が強く、反応温度をさらに下げることが可能となり、炭化水素の生成を抑制することが出来た。すなわち220～240°Cでほとんど定量的に無色の高級アルコールが得られ、性能的、経済的ならびに保健上の見地から現在工業的に使用されている銅クロマイト系触媒よりすぐれた触媒であると認めた。

第4節では脂肪酸エステルの接触還元により高級アルコールを得る際の副生物について検討した。その結果副生する炭化水素は、1) アルコールの脱水によるもの、2) アルコールの脱水または脂肪酸の脱炭酸によるもの、3) 炭素鎖が不規則に切れるもの、の三種類であるが、これらの寄与の割合は使用する触媒の種類に大きく影響される他、被還元出発物質及び反応条件に依存し、より高温においては炭素数が1つまたは2つ増加した炭化水素をも生成することを確認した。さらに微量副生物としてエステルからアルコールへの中間体と考えられるアルデヒド、オレフィン及びアルコールの縮合により生成したと考えられるジアルキルエーテルをそれぞれ単離した。

第2章ではエステルの水素化条件下で脂肪酸エステルと低級第三アミンを反応させることにより、一段階で高級アルキル第三アミンを製造する方法について検討した。

第1節では脂肪酸エステルをトリエチルアミン存在下、銅クロマイト触媒を用いて水素化する反応を試み、現在数段階にわたる反応を必要としている高級アルキル第三アミンを一段階反応により80%以上の高収率で製造し得ることを認めた。さらに本反応で副生するジ高級アルキル第三アミンも低級第三アミンと容易にアルキル基交換反応を行なってモノ高級アルキル第三アミンになり、事実上原料脂肪酸エステルはほとんど定量的に、目的物質であるモノ高級アルキル第三アミンに変換し得ることを認めた。

第2節では不飽和高級第三アミンの製造を検討した。その結果銅クロマイト触媒は接触還元により脂肪酸エステルよりアルコールを製造する場合には炭素-炭素二重結合への水素添加能が大きく、飽和アルコールを与えるが、アミンの存在下ではカルボキシル基の変換速度はあまり変化しないのに対し水素添加能はいくぶん抑制されるため、ある程度の不飽和度が残存することを見出した。

さらに、少量の脂肪酸のカドミウム塩を添加することによって、不饱和結合の残存量は多くなり、ヌカ油脂肪酸エチルやマッコウ鯨油を原料として用いた場合、前節と同じ反応によって高級アルケニル第三アミンを製造し得ることを確めた。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は脂肪酸エステルより高級アルコールおよびアミンを製造する方法について研究した結果をまとめたもので緒論、本文（2章）および結論からなっている。

緒論では石油化学工業の発展に対応して、転換の必要性を生じている油脂工において本研究が重要な意義をもつことを概説している。

第1章は高圧接触還元法による高級アルコールの製造方法を検討をしている。

第1節では現在ヤシ油の高圧還元でヤシ油アルコールを製造している装置ならびに触媒(Cu-Cr-O)をそのまま使用して界面活性剤として有用な不飽和アルコールを製造する方法を検討し、カドミウム石ケンを原料油に添加するだけで目的を達成し得ることを見出している。この方法ではヤシ油に比べてより安価な、ヌカ油脂肪酸エステルやマッコウ鯨油を原料として石油化学では工業的に合成困難な不飽和アルコールが得られるので工業的に有利である。

第2節ではZn-Al-O系触媒の改良と反応条件の検討を行なっている。従来検討されていたよりも高い反応圧(300~400気圧)で反応させると95%以上が不飽和アルコールとなり、反応生成物は分離精製をする必要なく、そのまま界面活性剤原料として使用できるので工業的に有利である。

第3節では高級アルコール製造に不適当と考えられていたFe-Cu-Al-O触媒が低温で高活性を示すことを認め、この触媒が飽和アルコール製造用触媒として工業的に有望なことを認めている。

第4節では接触還元法により高級アルコールを製造する際に問題となる副生炭化水素について検討している。炭化水素の生成は①アルコールの脱水によるもの②アルコールの脱メチロールまたは脂肪酸の脱炭酸によるもの、③炭素鎖が不規則に切れるものの3種があり、これらの寄与率は触媒の種類と反応条件によることを明らかにしている。

第2章では界面活性剤などの中間原料として利用度の高い長鎖第三アミンの新しい製造法を検討している。

第1節ではヤシ油脂肪酸エステルを短鎖第三アミン存在下にCu-Cr-O触媒で水素化分解する新しい方法を検討して80%以上の高収率でモノ長鎖アルキル第三アミンを得ている。

第2節ではヌカ油脂肪酸エステルおよびマッコウ鯨油を短鎖第三アミンとともにCu-Cr-O触媒の存在下に水素化分解する方法を検討している。第三アミンの存在下ではCu-Cr-O触媒の炭素-炭素二重結合の水素添加能は抑制され、飽和および不飽和混合アルキル第三アミンを生成することを認め、少量のカドミウム石ケンを併用することにより不飽和モノ長鎖アルキル第三アミンを作ることに成功している。

結論では上記の結果が総括されている。

本論文は油脂の高度利用を目的とし、不飽和および飽和高級アルコールの製造法および飽和および不飽和モノ長鎖アルキル第三アミンの製造方法を検討し、多くの新しい知見を加え、その工業化への可能性を高めたもので、工業的にも、学術的にも貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。