8. 三宅良一：油脂の水素添加に關する研究(第7報) H. Adkins 觸媒の研究(その四)

Ryoichi Miyake: Studies on the Hydrogenation of Fatty Oils. VII.

H. Adkins' Catalyst. (IV) Chromium Oxide as Catalist for the Hydrogenation of Carbonyl.

(Pharmaceutical Department, Chiba Medical College.)

酸基還元觸媒としての酸化クロム.

H. Adkins の酸化銅、酸化クロム觸媒は油脂中の高度不飽和酸を選擇的に水素添加する。而して此反應に於ける活性構成部分は分散された銅觸媒であり酸化クロムは助觸媒であることは確めた。然し乍ら酸化クロムを單なる擔體的役割とする見解を他の反應例へば Adkins が此觸媒を用ひた高級脂肪酸エステル⁹⁾の酸基還元反應に迄も直に押し進めることの正しくないことは論を俟たない。此還元反應に於ても酸化銅、酸化クロム觸媒中の銅が亦活性の中心の一部を受持つてゐることは此反應が銅のみ⁹⁾で進行することより確言してよい。そこで酸化クロムに關しては如何であるかといふと高級アルコール合成反應の爲に研究される觸媒中には酸化クロムを含ませてある觸媒が多い。¹⁰⁾そして之は各種金屬クロメートの熱分解より得られるものが多いからであるが觸媒中の酸化クロムに注意を拂ふことなく之と結合せしめるべき金屬を研究の對象としてゐる様である。そこで Adkins の觸媒の研究の一として酸基還元反應に於ける酸化クロムの役割を取上げ實驗的に研究して見た。酸化クロム夫自身が油脂を還元する反應に接觸作用を有するか否かを確めるのであるが觸媒はその化學的組成のみがその活性を限定するのではなくその形状も大に關係するから酸化クロムの製法を等閑に附することは出来ない。クロム酸アンモニウムを熱分解して酸化クロムを調製することは分解が餘り急激に過ぎ發生熱を制禦し難き故に此方法を採り得ぬ。第五報と同じく硝酸クロムとクロム酸アンモニウムを水溶液で反應せしめ沈澱せるクロム酸アンモニウムクロムを熱分解して酸化クロムを調製した。活性對照に用ふる觸媒としては亜鉛酸化クロム觸媒を選んだ。それは現在高級アルコール合成觸媒として用ひられるものは主として此觸媒であるからであり、又銅酸化クロム觸媒を用ひなかつたのは高温高壓で銅が炭素間二重結合を飽和化する接觸作用を有してゐるから對照上銅を含まぬものを選んだのである。クロム酸アンモニウム亜鉛を熱分解するにはその最低分解溫度附近で行ふことにした。然し此溫度を研究した報告が見當らぬので最低分解溫度を求めた。

此實驗によればクロム酸アンモニウム亜鉛は 300° で分解は完了する。クロム酸アンモニウムクロムより酸化クロム觸媒を製するのはクロム酸亜鉛觸媒と全く同一方法によつた。油脂還元には成可く緩和な條件を選び小森氏¹¹⁾の條件に従つた。又供試油中に高度不飽和酸を多量含有する時は重合等の副反應を伴ふから、此を避ける爲に部分水素添加せる半硬化長質鯨油(沃素價 77, 鹼化價 195)を用ひた。實驗結果によれば酸化クロム觸媒は酸基還元反應に於て亜鉛酸化クロム觸媒に比較する接觸作用を示した。(反應油性質、酸化クロム觸媒、鹼化價 32, 沃素價 78. 亜鉛酸化クロム觸媒、鹼化價 27, 沃素價 62.) 即ち Adkins 觸媒中の酸化クロムは此反應に使用する時は銅の單純なる擔體として見做すべきではない。以上で本報告で取扱つた問題に關する論議の解答を得たので現在之以上深入りすることをしないが、唯次の様な疑問は殘る。即ち酸化クロム自身に活性が存在するならば、此と組合はせた金屬の種類に無關係に常に相當程度の活性を示さねばならない。然るに可成微弱な活性を示す場合がある⁹⁾これは觸媒調製法に特殊の事情の伏在しない限り組合はされた金屬酸化物又は金屬による妨害作用に非ずやと考へてゐる。

實驗之部

クロム酸亜鉛アンモニウムの製法.

Cl⁻, SO₄²⁻ なき亜鉛酸化物があつたのでこれを利用しこの 13.5g を 20% 純硝酸 85cc に溶解し濾過す。次に再結晶せる重クロム酸アンモン 20.8g を 60cc の微溫湯にとかし 15cc の濃アンモニア水を加へ濾過する。濾液に前記の硝酸亜鉛液を加へ全液を微アルカリ性となし生成せる沈澱を吸引濾過し沈澱は 70-80° にて乾燥せり。收量 34g.

熱天秤によるクロム酸亜鉛アンモニウムの分解溫度測定.

熱天秤裝置は第四報のそれと同じである。0.1g 強のクロマトを取り靜かに空氣を流通せしめつつ常壓にて加熱した。100° にて 1 時間保持す。その時の重量を 100% とする。爾後平均毎分 1 度上昇する。溫度と重量% の關係は第一表の通り。

No. 1	試料	0.1158g	No. 2	試料	0.1295g	(室溫)
-------	----	---------	-------	----	---------	------

⁹⁾ 篠崎, 久保: 工化, 37, 1478 (昭9)

¹⁰⁾ 小森: 工化, 42, 501 (昭14)

¹¹⁾ 小森: 工化, 41, 419 (昭13)

第 一 表

No. 1				No. 2			
°C	%	°C	%	°C	%	°C	%
室 温	100.5	402	73.2	室 温	100.6	431	72.4
86	100.5	408	73.2	99	100.3		
100	100.0	422	73.0	100	100		
101	100.0			110	100		
126	99.9			126	99.9		
132	99.9			130	99.9		
148	99.9			145	99.4		
158	99.2			153	98.8		
164	98.2			161	98.3		
170	97.4			164	97.4		
177	96.7			178	95.2		
183	95.1			182	94.2		
191	93.3			185	93.9		
194	92.6			192	92.4		
200	91.2			197	91.2		
207	91.2			207	90.4		
212	90.7			216	90.2		
220	90.7			230	89.2		
228	90.5			245	88.4		
237	89.6			258	87.8		
245	89.3			264	84.9		
250	88.2			270	83.6		
260	87.1			286	80.0		
267	85.6			289	77.9		
269	84.6			293	76.8		
270	82.7			306	75.0		
279	80.8			314	74.5		
281	78.7			318	74.2		
293	76.4			323	74.1		
298	75.9			327	74.1		
302	74.8			349	73.3		
309	74.6			364	73.3		
319	74.4			375	73.1		
332	74.1			385	73.0		
340	74.1			390	73.0		
358	74.1			398	73.0		
371	73.4			406	72.9		
383	73.2			417	72.5		
398	73.2			422	72.5		

化學天秤法によるクロム酸亜鉛アンモニウム分解溫度測定.

よく熱灼して恒量となれる磁製坩堝にクロメート 0.15g をとり 100° にて恒量となし, これを 100 とする. その結果は第二表に示す. クロム酸アンモニウム銅の分解機構と同じくクロム酸アンモニウムの分解に誘導されるのであろうからこの場合にも 280° 附近が最低分解溫度であることは豫想される. 實驗結果も第一表及第二表によればその通りである.

第 二 表					
試料 No. 1		No. 2			
0.1575g		0.1612g			
加熱溫度 (C)	加熱時間 (分)	No. 1		No. 2	
		重 量	%	重 量	%
100	105	0.1580	100.7	0.1613	100.5
100	150	0.1568	100	0.1605	100
100	60	0.1568	100	0.1605	100
280	90	0.1188	75.81	0.1222	76.41
280	130	0.1196	76.28	0.1211	75.45
280	90	0.1178	75.15	0.1192	74.31
320	70	0.1168	74.48	0.1184	73.77
345	90	0.1173	74.88	0.1195	74.46

亜鉛酸化クロム觸媒調製.

最高 350° 迄加熱す. 同溫度にて 2 時間保持す. 總計 10 時間. 分解後約 10 倍量の水と共に重湯煎上に 30 分加温し觸媒は CrO_4^{2-} の反應のなくなる迄充分水洗する. 100° にて乾燥した.

クロム酸クロム—アンモニウムの調製法.

硝酸クロムとして 31.6g を含む水溶液 100cc と重クロム酸アンモニウム 25.2g を水 70cc に溶解しここに 18cc の強アンモニア水を加へてアリカリ性とする液を作り前者の中に後者を加へる. 生成せる沈澱は吸引濾過しその儘 70-80° にて乾燥せり. 收量 33.5g.

酸化クロム觸媒の調製.

クロム酸亜鉛アンモニウムより亜鉛酸化クロム觸媒を製せると全く同様にして製す.

試料硬化長鯨鯨油の調製法.

第一報の方法と同じ. 180° にて水素添加す. 11 時間反應油をとる.

試 料 長鯨鯨油 沃素價 111 n_D^{40} 1.4655.

反 應 油 沃素價 76.8:77.0 n_D^{40} 1.4613

鹼化價 194.4:192.5

還元反應.

反應條件は小森氏に従ふ. 觸媒 20%, 初壓 60 氣壓, 反應溫度 330~350°, 反應時間 2 時間. オートクレーブは振盪式. 内容 85cc. 油 15g に觸媒 3g を用ふ.

反應油特徴

使用觸媒	反應油特徴	
	鹼化價	沃素價
Zn-Cr-O	27.2:27.2	62.3:62.5
Cr-O	31.9:33.0	78.3:77.8

本研究は永井教授の御指導の下に行はれたものである. 厚く感謝の意を表する. 實驗の一部を擔當された藤田幸彦三島幸藏の兩氏に感謝する.

千葉醫科大學附屬藥學專門學校 (昭和 23 年 1 月 22 日受理)

SUMMARY.

Chromium oxide in H. Adkins' copper-chromium oxide catalyst has also a catalytic action of its own in the hydrogenation of the carbonyl group. (Received January 22, 1948)