12. 三宅良一：油脂の水素添加に関する研究 (第11報) H. Adkins 觸媒の研究(その六)

特徴、用法及添加クロム酸バリウムの意義に就て

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

H. Adkins' Catalyst. (VI) *Characteristic and Application of the Catalyst and Significance of Addition of Barium Chromate.*

(Pharmaceutical Department, Chiba Medical College)

第十報によれば 160° 還元、室温酸北を反覆して極限迄 Sintering せしめた酸化銅酸化クロム觸媒は珪藻土、銅觸媒と比べて銅の分散状態及その活性の點で何等差異を示さない。これは擔體の面より見ると此觸媒中の酸化クロムは珪藻土 (第九報, 岡山産) と同程度の密度表面積を有してゐるものであることを示し、又銅觸媒としても珪藻土上の夫れと同じ物理的状态にあることを示してゐる。此處に Sintering 以前の H. Adkins 觸媒の異常に活性の大なる原因をさぐる鍵が存してゐると稱すべく Sintering 後と異なる物理的状态にあつたものとして説明出来る。この觸媒は CuCrO_4 より出發してゐるからその分散度の平均してゐる點に於て到底銅珪藻土觸媒の企及しうる所でない。これは次の事實より明である。(Cu-Cr-O, 0.2 BaCrO_4) 觸媒中の銅は擔體 100 に對し 39.5 (第十報) にして空氣中 180° にて完全に酸化される厚さである。(第八報實驗 No. 235)。又 K_2CrO_4 より製せる酸化銅酸化クロム觸媒も擔體の Cr_2O_3 100 に對し 87.3, 83.9%等の銅を擔持してゐるが同様の結果を示す。(第八報, 實驗 No. 236)。完全に酸化されてゐる。ことは酸化後の還元水素量が銅の分析値 (第五報) と一致してゐることより明である。然るに銅珪藻土觸媒では珪藻土 100 に對し僅か銅 34 擔持してゐるに拘らず 180° で全銅の 68%が酸化されるに過ぎない。此は厚い銅層の存在すること甚しく不平均の證據である。(No. 225)。故に酸化銅酸化クロム觸媒の活性の強いことは還元直後の銅觸媒の理想的配置に歸すべきであり、又それだけに銅原子の運動性も大きく直に Sintering 始め活性を失ふことも早いのであらう。夫故に還元直後の銅と既に Sintering した觸媒の間には活性の差異が現はれることになり水素の供給不十分な状況では還元中の觸媒のみが接觸作用を呈するといふことも見られる筈である。この實例は第五報の觸媒還元水素量と水素添加水素量とが同じ比率で或期間進行してゐる第一圖で見ることが出来る。還元された銅が總て接觸作用に關與して行くなれば兩反應の水素反應量對時間の變化率が同じ比例關係を保つことはない。H. Adkins の酸化銅酸化クロム觸媒の銅觸媒としての特徴は以上の點にあるから此觸媒を有効に活用するには反應物質中に於て還元しなければならぬ、高級アルコール製造¹⁾に還元酸化銅酸化クロム觸媒が活性小であるのは此例である、そして還元中に接觸反應が活潑に進行する様に溫度、壓力、攪拌等の諸條件を整備し置き徒に觸媒の還元のみが進行せぬ工夫が必要である。そして活性強力な期間の短いことも又その他種々の反應で相當多量使用せねばならぬことも理解される。還元金屬よりも未還元觸媒を使用する方が活性の大である例は (勿論反應溫度は觸媒還元溫度よりも高い) = ツケル²⁾ 白金³⁾ 等に見られ多くの説明⁴⁾ が爲されてゐるが本例も此等の説明になると考へられる。

H. Adkins 觸媒は強力な活性を有するとはいへクロム酸銅を分解して製するのであるから $\text{Cu}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1\text{原子}:0.5$ 分子の混合比より濃厚な銅含有率を持つ觸媒を要求する反應には不適當である。より稀釋な銅含有率觸媒を要求する時は擔體を追加すれば良いので此方向には使用上の制限はない。加へるべき擔體としては同時沈澱する BaCrO_4 等を選ぶことは均質な觸媒を得る點より考へて最良の方策であらう。それ故に BaCrO_4 添加量は反應の要求に従つて決定すべきである。況や此物を加へた爲に常に活性は向上するとは限らない。又此を加へた爲に酸化銅の擔持量が變り別種の反應を促進すること⁵⁾ もあらう。然し普通行はれる様に $\text{Cu}:\text{Ba}=1:0.1$ 原子比程度に BaCrO_4 を加へるのでは影響なしといふ實例もあり²⁾ 本報の場合も同様である。少量の BaCrO_4 を加へて招來する影響はむしろ吸濕性のクロム酸アンモニウム銅分子を相互に隔離し密着粒狀することを防止し加熱分解時の發熱を局所に蓄積することを緩和するに役立つことにあると思はれる。勿論 $\text{Ca}:\text{Ba}=1:0.2$ 程度に BaCrO_4 を加へても H. Adkins の言う様に還

1) 上野, 竹原: 工化. 38, 1106 [昭10]

2) Ipatieff: "Catalytic reactions at high pressures and temperatures" [1936] 512

3) Lattice, Grandadam: Compt. rend. 200, 456 [1935]

4) Ellis: "Hydrogenation of Organic Compounds" 3rd. Edition, 150

5) 雨宮, 綠川: 日化, 65, 141 [昭19]

元速度を遅滞せしむるものではない。

實 驗 之 部

水素添加及觸媒の還元酸化には第二報の水素測定式水素添加器を使用す。水素添加，觸媒還元には攪拌毎分 200 回酸化中攪拌せず。

(No. 225). 銅，珪藻土觸媒の還元酸化實驗。

第九報の觸媒に同じ。還元は毎回 140° にて 3.5 時間。夫以後 180° とし反應を完結せしめる。酸化は 180° にて 1.5 時間空氣中にて行ふ。觸媒 0.1707g を用ひ第一回還元水素量は 0.1g 當り 8.46cc 即珪藻土 100 に對する銅量は 34.3 である。第一回の還元水素量を 100 として酸化後の第二回以後の還元水素量を示すと次の如し。

第一回	第二回	第三回	第四回
100	68.7	68.8	68.1

酸化銅酸化クロム觸媒中の BaCrO_4 の影響。觸媒還元速度及活性に就て。

BaCrO_4 を含まざる觸媒に H. Adkins 法⁶⁾ によりクロム酸アンモニウム銅を調製し $280\sim 290^\circ$ で分解し 10 倍量の水で 30 分重湯煎上溫浸し同量の水で 6 回洗滌する。 BaCrO_4 を含む觸媒は第五報の夫れに同じ。還元は 180° 空氣酸化は 180° , 1.5 時間 30 分毎に空氣を置換す。水素添加は長簀鯨油 (沃素價 110, n_D^{40} 1.4655) を用ひ 180° にて行ふ。

No. 241: 酸化銅酸化クロム觸媒. 0.1056g

第一回還元結果

反應時間 (分)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60
$\text{H}_2\text{cc}/0.1\text{g}$ 觸媒	1.65	3.7	6.2	12.8	15.7	17.8	18.8	19.5	19.7	20.0	20.0

觸媒 0.1g 當り還元水素量。第二回 11.1cc, 第三回 12.0cc。

水素添加。長簀鯨油 0.8922g, 水素添加油, 沃素價 72.9, 72.5 n_D^{40} 1.4611

反應時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0
$\text{H}_2\text{cc}/1\text{g}$ 油	26.9	40.7	43.5	45.2

No. 243, Cu-Cr-O. 0.2BaCrO_4 觸媒. 0.0965g

第一回還元。

反應時間 (分)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\text{H}_2\text{cc}/0.1\text{g}$ 觸媒	1.7	4.5	8.0	10.3	13.4	15.3	16.3	16.8	17.0	16.9	17.0	16.9

第二回還元。觸媒 0.1g 當り 8.9cc

水素添加・長簀鯨油 1.0088g 水素添加油, 沃素價 74.7, 74.8 n_D^{40} 1.4611

反應時間 (時)	0.5	1.0	1.5	2.0
$\text{H}_2\text{cc}/1\text{g}$ 油	15.0	30.5	33.9	41.4

御懇篤なる御指導を賜つた永井教授に御禮申上げる。實驗を擔當された西永文子氏に感謝する。

尙第二報以後本報告に到る迄その一部は著者が日産化學工業株式會社社員として永井研究室に派遣されてゐた時に行つた研究である。それを含めて發表を許された同會社の御好意に深甚の謝意を表する。

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

H. Adkins' catalyst falls under the same category as the copper on kieselguhr catalyst in the light of the relationship between the activity as seen in the hydrogenation of fatty oils and the degree of dispersion and the surface area of the copper catalyst on a carrier. But with respect to uniform dispersion the copper on kieselguhr catalyst pales before H. Adkins' catalyst. This explains why the high activity of H. Adkins' catalyst is confined to the short period of time before sintering. The addition of barium chromate to Cu-Cr-O does not hamper the reduction of copper oxide. It should be construed as an increase in the amount of carrier.

(Received January 22, 1948)

⁶⁾ Connor Adkins: J, Am. Chem. Soc. 57, 1095 [1931]