3. 三宅良一：油脂の水素添加に関する研究(第2報)

H. Adkins 觸媒による長鯨鯨油、大豆油の水素添加

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

Hydrogenation of Finback Whale Oil and Soy Bean Oil by H. Adkins' Catalyst.

(Pharmaceutical Department, Chiba Medical College.)

長鯨鯨油、大豆油に H. Adkins の酸化銅、酸化クロム觸媒¹⁾を加へ常壓下 180° 又は 210° にて水素添加するにリノール酸列酸以上の高度不飽和酸は選擇的に部分飽和化せられてオレイン酸列酸となる。然しオレイン酸列酸は飽和化されない。此際鹼化價に變化なく酸基の還元は行はれない。高壓下に於ては例へば水素初壓 40 氣壓下にて反應せしめると 140° では常壓の場合と全く同じ結論を得たが 180° ではオレイン酸列酸の飽和化及酸基の還元も進行する。此處に用ひた Adkins 觸媒は活性大にしてその活性度も一定となる條件によつて製したものである(詳細は第四報以後に譲る)。觸媒使用量は成可く多量(10%以上)用ひてある。それはニッケル觸媒を多量使用すると選擇性を害する²⁾とされてゐるから觸媒量の影響を除去せんとしたものである。長鯨鯨油の F₂ 以上の高度不飽和酸が選擇的に水素添加されて消滅した時の理論的沃素價を計算すると 71 になる。此計算に當つて飽和酸と不飽和酸との平均分子量は相等しいと假定してあり、その他この計算の基礎に用ひた鹼化價、沃素價、飽和酸含量等の實驗値にも誤差が含まれてゐるから此等のことを考慮すると反應の停止せる點の沃素價は理論値に能く一致してゐる。即此水素添加油中の不飽和酸にはオレイン酸列酸以外は存在し得ない。大豆油の選擇的水素添加油の理論沃素價は 77.7 で全く同じ議論が成立する。第五報に示す如く水素反應量と沃素價の低下は相當して一致してゐるから次の様な副反應が起つたとしても實驗誤差以下の量である。

以上は常壓の場合であるが酸化銅酸化クロム觸媒³⁾を含めて銅觸媒⁴⁾によつてオレイン酸列酸は高壓の下には飽和される。夫故に壓力と溫度の相互關係には限界が存在するであらう。本報告では此限界を廣範圍に互つて規定せんと企圖して居ないので實驗は初壓 40 氣壓に定めた。

實驗之部

觸媒の調製

硝酸銅結晶 Cu(NO₃)₂·3H₂O—瓦分子量、硝酸バリウム 0.2 瓦分子量を 70–80° の水 1300 c.c. に溶解し、この液を 0.6 瓦分子量の重クロム酸アンモニウムと 28% アンモニア水 201cc を含む 500cc の水溶液に加へ全液中性となれば前液の注入は中止する。生成せるクロム酸アンモニウム銅の沈澱は吸引濾過して 100° 以下にて乾燥後粉末にする。このクロム酸鹽は局部的加熱を防止しつゝ 240° 迄徐々に加熱し、この溫度に到達したならば一旦取出して乳鉢にてすりつぶし、さらに溫度を上げ 280°–290° にて一時間加熱する。次に約 4 倍量の 10% 醋酸で 30 分間浸出し濾過後同量の水にて 6 回水洗して醋酸を除き 100° にて乾燥する。

水素 水素は水の電解より得たるものを鹽基性醋酸鉛液、アルカリ性過マンガン酸カリ液にて洗滌し加熱せるパラデウム、アスベスト層を通過せしめて使用する。

水素添加裝置 (1) 水素導入法。水素添加容器は内容 1cm. 高さ 35cm. 外側より下降し來る水素導入管を底部に熔接せる硝子器にして油約 20 g を容る。底部に硝子玉數個を置く。水素は上部より排出さる。これを瓦斯流量計に導く。水素添加容器は恒溫油浴槽中に浸す。

(2) 水素測定法。(第一圖) 靜的反應器なり。水素添加反應球は直徑 4.5cm, 高さ 2cm. の偏球にして一定の底面積を有しの中に油 1 瓦觸媒 0.1 瓦を精秤す。直に硝子スパイラルの先端に熔接する。硝子スパイラルは反應球と全容 100cc 目盛 2cc の水銀入ガスビュレット間を連結し全裝置は硝子にて組立ててある。水素添加前ビュレットの目盛上部及び全空所は Volumetric method にて測定し、然る後眞空ポンプにて空氣を排除し水素を充滿する。この操作を 3 回反覆して水素に置換する。反應球を規定溫度に加熱せる恒溫油浴に入れる。水素添加の場合には反應時間は遠心ブレーキに接續せるピストンにより反應球を水平廻轉運動を起さしむる時よりこの振盪運動停止時迄とする。反應停止後反應球を油浴より取出し速に冷却して水素容積を読む。反應は常壓下にて行ひ水素吸収量は油 1 g に換算し N. T. P. にて表はす。第五報の觸媒の還元等の如く油を加へざる時の反應時間は油浴に浸した時より記録する。水素添

¹⁾ Connor, Folkers, Adkins: J. Am. Chem. Soc. 54. 1138 [1932]

²⁾ Thomas: J. Soc. Chem. Ind. 39, 101T [1920]; Moore, Richter, Van Arsdel: Ind. Eng. Chem. 9, 451 [1917]

³⁾ H. Adkins: Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper Chromium Oxide and Nickel Catalysts 121 [1939]

⁴⁾ Ipatieff: Ber. 42, 2091 [1909]

加の反應速度は攪拌廻轉數の函數となるので遠心ブーレー下部に廻轉計を附し常に一定廻轉數を保持せしめた。水素添加の場合には毎分 200 回とする (R. P. M. 200)

長鯨鯨油の水素添加.
装置. 水素導入法. 長鯨鯨油 .20g 長鯨鯨油の分析結果は第一報参照. 觸媒 1g. 反應溫度 180° 沃素價測定法はウイス法. n_D^{40} は Affe' 屈折計による. 3 時間反應せしめたる後觸媒 1g を追加す. 結果は第一表. (實驗 No. L)

第一表

試料	反應時間(時)	沃素價(ウイス)	n_D^{40}	飽和酸%	鹼化價
長鯨鯨油	0	11.1:11.1	1.4655	18.6	195.0:193.9
水素添加油	0.5	10.3:10.7	1.4651		
"	1.0	90.4:90.6	1.4626		
"	2.0	71.7:68.4	1.4613	19.9	191.5:193.0
"	3.0	69.3:59.3	1.4604	17.5	192.8:193.8
"	4.0	70.9:70.0	1.4604		192.0:193.8

3 時間水素添加油中にはエーテル不溶又石油エーテル不溶臭化物を作る酸なし. 飽和酸定量は Twitchell 氏 鉛鹽アルコール法⁵⁾による.

試料	秤取量(g)	固體酸(g)	沃素價	飽和酸%
長鯨鯨油總酸	3.5800	1.1881	39.4	18.6
2時間油素添加油總酸	3.9244	1.4033	40.1	19.9
3 " "	1.2366	0.3504	34.3	17.5

(實驗番號 116.): 實驗 No. L の 7 時間反應油より觸媒を分離し, この油 1.0013 g に新觸媒 0.1069 g を加へ水素測定法にて水素添加せり. 反應溫度 180° R. P. M. 2000.

反應時間(時)	0.5	1.0	1.5
反應水素量cc/油g	7.7	10.6	12.7
水素添加油: 沃素價 70.5, 70.5 n_D^{40} 1.4614			

この反應で水素が吸収されてゐるが, これは觸媒の還元に基因しているものである. 詳細は第五報に譲る.

大豆油の水素添加.

大豆油分析. 大豆油沃素價 134 (133.9, 133.2) チオチヤノーゲン價 79.3 (79.28, 79.39)

リノレン酸定量. 大豆油總脂肪酸 2.5585, 2.5209(g) 六臭化物 0.0503, 0.0207 (g). リノレン酸 0.5% (0.72, 0.30%).

⁵⁾ Twitchell: Ind. Eng. Chem. 13. 806 [1921]

飽和酸定量. Twitchelli 氏鉛鹽アルコール法.

大豆油總脂肪酸 8.5362, 20471, 10.0902: 固體酸 0.7486, 0.2633, 1.2901. 固體酸沃素價 (2.4, 2.3), (17.5, 17.5), (1.9, 2.5).

飽和酸 8.5, 10.4, 12.5% 平均 10.5%

リノレン酸 0.5%. 飽和酸 10.5%. 大豆油沃素價 134 なる時リノール酸, オレイン酸含量を求める.

$$[\text{Le}]+[\text{L}]+[\text{O}]+[\text{S}]=100$$

$$86.1[\text{O}]+173.3[\text{L}]+273.7[\text{Le}]=100 \times \text{I. V.}$$

この式に於て $[\text{Le}]$, $[\text{L}]$, $[\text{O}]$, $[\text{S}]$ 等はそれぞれリノレン酸, リノール酸, オレイン酸, 飽和酸の百分率含量を, I. V. は大豆油沃素價, 又 86.1, 173.3, 273.7 はそれぞれオレイン酸, リノール酸, リノレン酸の各トリグリセライドの理論沃素價とする.

$$[\text{L}]=64.1$$

$$[\text{O}]=25.0$$

大豆油チオチヤノーゲン價 (SCN. V) 79.3, 同沃素價 134 (I. V.) 飽和酸 (S) 10.5% を知る. 故に次式より分析値を計算しうる. 但し 86.1, 86.7, 182.5 はそれぞれオレイン酸, リノール酸, リノレン酸等のトリグリセライドの理論チオチヤノーゲン價とする.

$$[\text{S}]+[\text{O}]+[\text{L}]+[\text{Le}]=100.$$

$$86.1[\text{O}]+173.3[\text{L}]+273.7[\text{Le}]=100 \text{ I. V.}$$

$$86.1[\text{O}]+86.7[\text{L}]+182.5[\text{Le}]=100 \text{ SCN. V.}$$

$$[\text{Le}]=1.7[\text{L}]=61.4[\text{O}]=26.8$$

以上の如き分析値を示す大豆油 20g, 觸媒 2g を用ひ, 水素導入法により水素添加す. 但し觸媒は 4 時間目より毎時 0.2g 宛追加し行けり. 水素毎時 4 立. 反應時間 180° 結果は第二表.

第 二 表

試 料	觸 媒 量	反應時間 (時)	沃 素 價 (ウイス)	n_D^{40}	飽 和 酸	鹼 化 價
大 豆 油		0	134, 133	1.4696	10.5	193, 192
水素添加油	10%	1	120, 120	1.4684		
"	"	3	99.4, 99.4	1.4648		
"	"	4	89.5, 89.3	1.4634		
"	11%	5				
"	12"	6	80.8, 80.7	1.4619		
"	13"	7				
"	14"	8	74.9, 77.5	1.4615	11.1	194, 193.5
"	15"	9				
"	16"	10	76.4, 76.4	1.4622		
"	17"	11	76.6, 76.5	1.4920		

8 時間水素添加油中にはエーテル及石油エーテル不溶性臭化物を作る酸なし. 同油の Twitchelli 氏鉛鹽アルコール法による飽和酸定量結果次の如し.

總脂肪酸 3.8702g. 固體酸 1.6210g 同沃素價 (ウイス) 66.70, 65.79 飽和酸 11.1%

210° c に於ける長鯨鯨油水素添加.

酸化銅・酸化クロール, クローム酸バリウム觸媒 ($\text{Cu}-\text{Cr}-\text{O}$, 0.2 BaCrO₄).

280° 分解. 1g につき 3cc の水にて 30 分温浸し 3cc の水にて 6 回水洗やり. 水洗の意味は第七報にて明にする. 水素測定法にて 180° (R. P. M. 200) 1 時間半で長鯨鯨油 1g は觸媒 0.1g により完全に水素添加されることを確めておく (No. 164). 次に全く同條件にて水素添加を行ひたる後に新に觸媒 0.1g を追加し 210° にて水素添加する. 沃素價 n_D^{40} に變化なし. 又鹼化價も低下しない (No. 161)

No. 164. 長鯨鯨油 1.0172g. 觸媒 0.1155g (180°) 水素添加油. 沃素價 68.3, 68.2 n_D^{40} 1.4597

反應時間(分)	5	10	20	30	50	65	80	90
H ₂ cc/油g	0.4	9.7	29.0	40.2	46.7	47.5	48.3	48.7

No. 161 長鯨鯨油 1.0185g 酸媒 0.1055g (180°)

反應時間(分)	4	9	16	30	45	60	75	90
H ₂ c.c./油g	0.1	4.5	11.6	24.9	38.1	44.9	47.1	47.8

觸媒 0.0995g 追加し 210°C にて反應せしむ.

反應時間(分)	15	30	45
H ₂ c.c./油g	12.1	13.4	14.3

水素添加油 沃素價 67.9, 68.1 : n_D^{40} 1.4597 鹼化價 195.193 ^{o)}

加壓反應

觸媒は No. 164 に同じ。裝置 西製作所製振盪式オートクレーブ。内容 285c.c. 水素初壓 40 氣壓

(No. 2) 長鯨鯨油 30 g 觸媒 1.5 g 140° 反應時間 1 時間 反應油 沃素價 83.1, 83.1 : n_D^{40} 1.4614.

(No. 3) No. 2 の反應後新觸媒 1.3 g を追加し同上條件にて 1.5 時間反應す。反應油の沃素價 66.9, 66.6 : n_D^{40} 1.4595.

(No. 4) 長鯨鯨油 30 g 觸媒 3 g 同上條件 1.5 時間 反應油 沃素價 77.2, 76.5 : n_D^{40} 1.4610

(No. 5) 觸媒 3 g 追加し同上條件 1.5 時間 反應油 沃素價 68.9, 700 : n_D^{40} 1.4596. 鹼化價 192, 194.

(No. 6) 長鯨鯨油 30 g 觸媒 3 g 反應溫度 180°c. 1.5 時間 反應油沃素價 74.7, 74.5 : n_D^{40} 1.4591. 鹼化價 191, 190.

(No. 7) 觸媒 3 g 追加し同上條件にて 1.5 時間反應せしむ。反應油 沃素價 58.2, 57.6 : n_D^{40} 1.4591. 鹼化價 188, 187.

(No. 5) の水素添加油の Twitchell 氏鉛鹽アルコール法による飽和酸定量。總酸 2.1005 g, 固體酸 0.7415 g, 固體酸沃素價 41.5 飽和酸 19.0%

御懇篤なる御指導を賜つた永井雄三郎教授に、並に御助言を頂いた落合英二教授に謹謝の意を表す。實驗の一部を擔當された矢島重雄，渡邊七衛，藤田幸彦の三氏に感謝する。

千葉醫科大學附屬藥學專門學校 (昭和 23 年 1 月 22 日受理)

^{o)} 外山：日化 64, 1. [昭 18]

SUMMARY

Hydrogenation under atmospheric pressure at temperatures 180° and 210° of finback whale oil and soy bean oil using H. Adkins' copper-chromium oxide catalyst shows that highly unsaturated acids above the linolic acid series undergo selective partial hydrogenation to form acids of the oleic acid series, while acids of the oleic acid series remain intact. The reduction involved does not occur in the acid radical. The reaction with hydrogen at the initial pressure of 40 atmospheres produces at 140° the same results as that at atmospheric pressure but brings about the saturation of the oleic acid series as well as reduction of the acid radical at 180°. (Received, January 22, 1948.)