5. 三宅頁一：油脂の水素添加に関する研究（第4報）

H. Adkins 觸媒の研究（その一）. クロム酸アンモニウム銅の分解温度と活性との關係

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

H. Adkins' Catalyst (I)

Relationship between the Decomposition Temperatures of Copper Ammonium Chromate and the Activity of Copper-Chromium Oxide Catalyst.

(Pharmaceutical Department, Chiba Medical College.)

油脂の水素添加に於て H. Adkins 觸媒は他の銅系觸媒に比し壓倒的に強力なのでその眞因をさぐり本觸媒に就て十分研究したる結果を基礎として此種觸媒の發展に資せんとするものである。H. Adkins はクロム酸アンモニウム銅を攪拌しつゝ直火で分解してゐるが此方法では活性度一定且強力なる觸媒を常に得難い。先づ此の最低分解温度を求めた。試料はクロム酸銅又は此に BaCrO_4 或は珪藻土を混じたるものを用ふ。H. Adkins の No 25 KAF は酸性母液より、No 37 KAF¹⁾ はアルカリ性母液より製してあり後者の方がフルフラル還元には活性大であると稱してゐるので沈澱時の母液を酸性、アルカリ性に變じて見た。(第一表)然し此等の變化は最低分解温度に影響を與へない。何れも 220° より微に分解し始まり 290° 附近で分解は完了する。 CrO_4^{2-} 供給源に K_2CrO_4 を用ふると 300° でも變化なくクロム酸銅の分解は複鹽²⁾たる $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ の分解に誘導されることを示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ の分解温度は減壓で低下する故にクロム酸アンモニウム銅も減壓では分解温度を低下すると考へられる。事實 5mmHg では 240° となつた觸媒は不必要に加熱すると Sintering するので分解温度を低下して見た。以上は分解温度を色變より觀測したが更に加熱温度と重量變化とより求めた。試料は第一表 No. 2 を用ふ。常壓下化學天秤による結果は第二表に、スプリングバランス熱天秤による常壓、減壓下の結果は第四表に示す。何れも 100° の時の重量を 100 とする。此等結果を綜合すると減壓 7mmHg では 260° 常壓では 280° を夫々最低分解温度とすべきである。常壓の場合 300° を超えても尙重量變化は引續いてゐるが此れは分解後 300° で再生された CrO_3 ³⁾ が次第に酸素を失つて行くもの⁴⁾と解釋してゐる 500° では殆ど Cr_2O_3 になるとされてゐるが此處に用ひた Adkins 觸媒の組成は $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{CrO}_4 \cdot 0.2 \text{ BaCrO}_4$ である⁵⁾から此者が $\text{CuO} \cdot 1/2 (\text{CrO}_3) \cdot 0.2 \text{ BaCrO}_4$ となると 77.7% を示す筈であり實驗結果とほぼ一致してゐる。尙上の場合 300° では CuCrO_4 は存在しないであらうといふことは分解觸媒の還元速度と CuCrO_4 の還元速度の違ふことよりも推論しうる。(第五報)

活性は常壓、減壓を問はず最低分解温度で處理すれば強力となるし、粉末を攪拌する操作を除いてゐるから活性は常に一定となる。第三表(b)の油は稍變質してゐたので全般的に活性は弱くなつてゐるが同じ油で試験すれば常壓分解、減壓分解觸媒に活性の差のないことが分る。但し酸價そのものが本觸媒に毒作用の無いことは Ni 觸媒の場合⁶⁾と同様である。Nd. 165 の油はアルカリ洗滌、活性白土處理直後のもので酸價は高いが活性は大である。油をアンパールに 1g 宛保存し内部の空氣を極めて少くして置けば(b)の如き結果とならぬ。尙 No. 29 は 37KAF 觸媒で直火で注意して分解したものである。

第 一 表

加 熱 度	實 驗 (I)		實 驗 (II)		加熱時間 (時)	平 均 (%)
	(g)	(%)	(g)	(%)		
100~110	0.1738	100	0.1652	100	3.0	
260	0.1471	84.64	0.1403	84.93	1.5	84.78
270	0.1458	83.89	0.1390	84.14	1.5	84.02
280	0.1455	83.72	0.1383	83.72	1.5	83.72
290	0.1455	83.72	0.1385	83.84	1.5	83.79
300	0.1450	83.42	0.1381	83.60	1.5	83.51
330	0.1446	83.20	0.1380	83.54	1.5	83.37

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

2) Grözer: Monatsch. 24, 484 [1903]

3) Lory: J. Phys. Chem. 37, 685 [1933]

4) 本多, 曾彌: 東北大理科報告 I 3.323;

Blanc, Chaudron: Compt. rend. 182, 336 [1926]; Michel, Bénard: Compt. rend. 200, 1316 [1935]

5) Calingaert, Edgar: Ind. Eng. Chem. 26, 878 [1934]

6) 上野: 工化, 21, 925 [大7]; 25, 777 [大11]

第 二 表

觸媒 番 號	組 成			CrO ₄ '' 供給原料	溶液の 性 質
	Cu	Cr	Ba		
1	1.08	1.2	0.12	(NH ₄) ₂ CrO ₄	H'
2	1.0	1.2	0.2	"	OH'
3	1.0	1.3	0.3	"	H'
4	1.0	1.0	0.	"	OH'
5	1.0	1.0	0.	"	H'
6	1.0	1.0	0.2K	"	H'
7	1.0	1.0	0.2K	"	OH'
8	1.0	1.0	2.0K	"	OH'
9	1.0	1.2	0.2	K ₂ CrO ₄	OH'

組成欄の0.2K とあるは0.2BaCrO₄瓦分子量に等しい重量の珪藻土を加へたるを意味す。

溶液性質欄中の H' とあるは微酸性よりの沈澱，OH' とあるは微アルカリ性よりの沈澱。

第 三 表 反應溫度 180° 長實鯨油 沃素價 110, n_D⁴⁰ 1.4655

	實驗 番 號	油 (g)	觸 媒 (g)	分 解 溫 度	水素反應量 c.c./油(g)			水素添加油特數		原料油 酸 價
					0.5	1.0	1.5(時)	沃素價	n _D ⁴⁰	
a	98	1.2639	0.1145	215減壓	0.9	5.3		110:109	1.4657	0.6
	99	1.2325	0.1293	220 "	5.8	7.2		105:107	1.4657	
	100	1.1904	0.1161	240 "	13.9	27.1	35.9	78:78	1.4623	
	101	1.2734	0.1363	250 "	14.6	27.4	36.3	77:76	1.4625	
	102	1.0207	0.1168	260 "	32.8	44.9	45.8	72:71	1.4605	
b	133	1.0190	0.1264	260常壓	10.7	14.6	17.5	89:89	1.4653	0.8
	136	1.0217	0.1197	270 "	11.6	16.6	19.5	95:85	1.4641	
	132	1.0945	0.1028	280 "	17.3	29.2	32.4	78:78	1.4621	
	138	1.0693	0.1105	300 "	13.8	23.4	27.7	79:78	1.4632	

實驗 番 號	油 (g)	觸 媒 (g)	分解溫度 (°C)	水素反應量 c.c./油g			水素添加油特數		原料油 酸 價
				0.5	1.0	1.5(時)	沃素價	n _D ⁴⁰	
144	1.4316	0.1420	280常壓	23.8	37.9	39.9	74:78	1.4610	0.5
145	1.0677	0.1021	280減壓	18.2	32.6	36.9	76:78	1.4611	0.5
140	1.0337	0.1392	"	11.0	13.9	/	97:97	1.4651	1.2
165	1.0199	0.1309	280常壓	37.7	43.0	43.4	67:69	1.4597	1.1
29	1.0516	0.1070	*	*	*	*	73:70	1.4610	

No. 29 *	反應時間	0.25	0.75	1.75	2.75 (時)
	H ₂ c.c./油g	5.6	2.4	38.9	46.4

實 驗 之 部

觸媒. H₂Adkins は (NH₄)₂CrO₄ 液に銅，バリウム兩硝酸鹽液を加へているが，逆に硝酸液にアンモニアアルカリ性クロム酸アンモニウム液を加へこの量を加減して適宜酸性，アルカリ性母液より沈澱を作つた。次の例は全液が微にアルカリ性を呈する如くしたものである。添加アンモニア量は 37KAF より少なくなつてゐる。重クロム酸アンモン (0.6 瓦分子量)。28%市販アンモニア水 201c.c. を含む 500cc の水溶液を製し，これを Cu (NO₃)₂ 3H₂O (1.0 瓦分子量) と Ba (NO₃)₂ (0.2瓦分子量) との混合液 1300cc (70—80°) 中に加へ生成せる沈澱を吸引濾過し 70—80° で乾燥する珪藻土を加へる時にはクロム酸バリウム重量に相當する精製珪藻土を硝酸銅液に懸濁し強く攪拌しつゝクロム酸アン

モニウム液を加へた。K₂CrO₄を原料とした時はクロメート沈澱を採取後十分洗滌しカリウムイオン反應（焰色）のなくなる迄水洗した。この場合アリカリ性沈澱をうるためには苛性アリカリ液で調節する。

分解温度の肉眼的觀察。觀察装置は有機化合物の融點測定法を利用した。毛細管内にクロメートを入れ水銀寒暖計と併置し硫酸浴中に加温する、減壓の場合には毛細管上部を眞管ポンプ、マノメーターに造絡した。

化學天秤による常壓分解温度測定。クロメートを十分熱灼して恒量を得せしめた磁製坩堝に秤取し恒温槽で加熱した。第二表の加熱時間とは規定温度で恒量となる迄の時間である。

熱天秤による分解温度測定。熱天秤を作用して加熱温度と分解度との關係を重量的に連續觀測した。熱天秤には石英スプリング¹¹⁾を使用する。加熱管はテレックス硝子管内徑 45mm, 全長 810mm にして底部に達する瓦斯導入管一個と排氣管一個を具ふ。上部には磨合せの硝子栓あり。此硝子栓にはスプリングバランス懸の鈎と標準點を定める針とを熔接する。瓦斯導入口及排氣口より上部磨合せ硝子栓迄 310mm. 下部ゴム栓より 500°C 水銀寒暖計及熱電對を挿入する。觸媒の位置する外側に高さ 240mm の電氣爐を設置す。クロメートはスプリングバランスより石英線を経て懸垂せる石英皿に載せる。常壓分解時には空氣を流通せしめつつ實驗したので排氣管に氣泡數測定器を経てアスピレーターに到るゴム管を連續する。減壓分解時には排氣管に壓自働調節器、センコー型眞空ポンプを接續し一定の減壓度を保たしめる。スプリングバランスの延びは顯微鏡附尺度（コンパレーター）にて讀む。コンパレーターの精密度は 0.001cm にて使用せるスプリングバランスに懸垂する重量に換算すると 0.0002g の精度なり。觸媒は 0.15g 内外秤量せり。實驗結果は第四表に示す。

第 四 表

常壓分解 No. 10, No. 11, No. 13減壓分解 No. 9, No. 12, (7mmHg)

温度	重量%	温度	重量%	温度	重量%	温度	重量%	温度	重量%	温度	重量%
(以下 No. 10)		488	78.8	350	82.7	280	83.9	300	81.0	230	83.6
30	100.4	500	78.8	396	82.7	280	83.7	316	80.9	240	83.2
83	100.1			418	82.3	289	83.6	323	80.6	240	83.1
107	100	(以下 No. 11)		427	81.9	290	83.2	340	80.1	250	82.8
123	100	27	100.5	441	81.5	300	82.9	373	80.0	250	81.7
150	99.9	77	100.2	456	80.9	300	82.7	396	79.9	260	81.7
190	98.8	107	100.1	466	80.3			414	79.7	270	81.3
207	98.4	109	100	480	79.5	(以下 No. 9)		430	79.1	280	80.8
220	98.0	160	100	493	79.4	100	100	442	78.8	290	80.8
244	97.0	187	98.9			158	99.9	458	78.2	300	80.8
260	94.0	205	98.6	(以下 No. 13)		190	98.6	478	78.2	310	80.3
273	91.6	226	97.5	109	100.1	210	97.9	491	78.1	320	80.2
291	85.5	243	96.9	110	100	229	95.7	510	78.1	330	80.2
297	83.5	250	95.7	156	100	235	94.0	520	78.1	380	80.2
317	82.5	260	94.8	195	99.2	245	89.9			402	79.8
335	82.0	260	85.3	215	98.6	250	86.9	(以下 No. 12)		415	79.8
371	81.5	270	85.3	252	97.0	253	84.9	115	100	441	79.2
400	81.5	278	84.2	260	96.6	261	83.1	167	99.7	447	79.1
440	81.1	286	83.8	260	85.9	269	82.0	201	98.9	461	78.5
456	79.7	305	83.7	272	85.8	274	81.5	227	98.3	480	78.5
471	78.8	330	83.2	270	84.2	289	81.1	230	97.6	500	78.5

第 五 表

各種温度範圍の加熱時間を示す。0.5 分/度と記したるは一度上昇するのに平均 0.5 分を要したるを意味す。

No. 9	全範圍に亘り	1.5~2.0 分/度	No. 12	100~230°	1.5~2.0 分/度
No. 10	全範圍に亘り	1 分/度		230°	537 分
No. 11	150° 以下	0.5 分/度		240°	82 分
	150~260°	1.0 分/度		250°	135 分
	260~265°	140 分		260°	60 分
	270~278°	45 分		270°	90 分
	280° 以上	1 分/度		280°	150 分

¹¹⁾ 有井:理研報, 13, 1440 (昭 9)

No. 12	290°	70分	No. 12	480°	100分
	300°	60分		500°	35分
	310°	100分	No. 13	100~260°	0.5分/度
	320°	60分		260°	250分
	330°	40分		270°	60分
	400°	40分		280°	35分
	430°	40分		300°	110分
	460°	40分			

クロメート常圧分解装置. 15×20×20cm. の電気加熱槽にして外部をニクロム線にて均等に巻き内部はアスベスト板を張り内部に上中下三段のアルミニウム板を水平に配置する。中段のアルミニウム板の中心部にクロメートを薄層に敷き2本の寒暖計でこのアルミニウム板を上下より挿み温度を測定する。温度は5°以内にて一致する。アルミニウムの如き熱伝導良き板の上に置く時は攪拌せずして分解熱の蓄積を防ぎ得、爆発を誘致すること少なし。扉には小孔を設け内部の瓦斯を吸出し換氣す。最高温度で一時間保持する。

クロメート減圧分解装置. 内径 20mm の燃焼器内にアスベスト板を置き此の上にクロメート 0.5g を載せた磁製小舟を置き燃焼管内部を真空ポンプにて減壓にしつつ外部より電気ヒーターにて加熱す。水銀温度計の水銀部の位置は燃焼管内の磁製小舟上に置く最高分解温度にて30分保持し常壓に戻し空氣を流通しつつ一時間同温にて加熱した。

クロメート分解後の觸媒の處理. クロメート 0.5g を分解後 2cc の10%醋酸にて30分浸出し吸引濾過後 2cc 冷水にて6回洗滌した。100°にて乾燥す。

活性試験法. 水素測定式（第二報）攪拌數毎分 200. 反應温度 180°

御指導を賜りたる永井教授に深謝の意を表する。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.

The decomposition of copper ammonium chromate in the air under atmospheric pressure is completed at 280°. The decomposition temperature is independent of the addition of barium chromate or Kieselguhr and of the acidity or the alkalinity of the mother liquor in which the chromate is precipitated. Heating up to 280° is enough to produce a catalyst with high activity. At 7 mm. Hg the decomposition temperature is lowered to 260°, but no appreciable increase in the activity of the catalyst is registered thereby. (Received January 22, 1948)