6. 三宅良一：油脂の水素添加に関する研究 (第5報)

H. Adkins 觸媒の研究 (其二) 觸媒還元と接觸能

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

H. Adkins' Catalyst (II) 'Reduction of the Catalyst and Its Catalytic Action.

(Pharmaceutical Department, Chiba Medical College.)

第二報の水素測定式水素添加器で長鯨油を 180° で水素添加すると反應の完了した時沃素價低下に必要な水素量より約 10cc の過剰の水素が反應する。此量は用いた H. Adkins 觸媒 0.1g 中の酸化銅が銅に還元した時に要する水素量に相當する。 210° では同觸媒 0.1g 當り全部で 15 cc 以上の過剰水素量が反應してゐることが明瞭に認められる。これはクロムの酸化物も還元してゐる爲である。 300° で熱處理せる單獨のクロム酸化物は 140° では殆ど還元されないが若し酸化銅と混合すると還元銅の接觸作用で 140° でも還元される。觸媒酸化銅の還元には誘導期間¹⁾が存在する。此期間は 140° で比較すると Adkins 觸媒のみの場合、同觸媒に沃素價少なる航空潤滑油 (N-120- ϕ) を加へた場合長鯨油を加へ水素添加した場合、何れも一致する (第一圖)。即ち觸媒中の酸化銅の還元速度が水素添加速度を決定して居り此試験装置では油中の水素擴散速度は影響してゐない。Adkins 觸媒は 120° 以上で還元され、未還元觸媒を用ふる時は水素添加も同温度以上で起る。以上の諸事實より觸媒の活性は還元銅に存することが分る。Adkins は還元銅になつた觸媒は活性なし²⁾と報告してゐるが之は反應後の觸媒の色調よりのみ下した判斷である。彼の言ふ如く反應後赤色味を帯びる様な銅粒子の大きい觸媒の活性は弱い。酸基還元反應でも未還元觸媒では 100° 附近より接觸作用が見られる³⁾といふことも上の事實を裏書きしてゐるものである。勿論豫め 200° で還元した Adkins 觸媒でも水素添加反應は進行する。その他 CuCrO_4 も 180° で還元され Cu と Cr_2O_3 になることを確めた。夫故に Adkins 觸媒中に CuCrO_4 が存在してみても矢張り還元されるであらう。水素添加にて消費される水素全反應量より觸媒の還元水素量を差引いた残りは沃素價の低下相當量に一致する。尙此處に用いた Adkins 觸媒は $\text{Cu}:\text{Ba}=1:0.2$ の原子比の割合で BaCrO_4 を混じてあるが 290° で熱處理してあるから第四報の分解記録より原料クロメートの重量の 83.5% に當り更に 500° に加熱すると 78% となるものである。此クロメートが $\text{Cu}\cdot(\text{OH})(\text{NH}_4)\cdot\text{CrO}_4\cdot 0.2\text{BaCrO}_4$ の組成をもち⁴⁾ 500° で $\text{CuO}\cdot 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{BaCrO}_4$ となると、 290° 熱處理觸媒中の CuO 還元水素量は 10cc 又同觸媒中のクロム酸化物も還元されて Cr_2O_3 になるとすると觸媒 0.1g 當り全部で 19.9cc になる。何れも實驗値と一致してゐる。但し觸媒中のクロム酸化物の酸化度は必ずしも均等ではない。

第一圖

¹⁾ 長谷川：物理化學の進歩 17, 49 [昭 18]

²⁾ Connor, Folkers, Adkins: J. Am. Chem. Soc. 54, 1138 (1932)

³⁾ Connor, Adkins: J. Am. Chem. Soc. 53, 1095 (1931)

⁴⁾ Calinzaert, Edgar: Ind. Eng. Chem. 26, 878 (1934)

第 一 表（觸媒のみの還元記録）

實驗 番 號	反 應 溫 度	觸 媒 g	潤 滑 油 g	反 應 時 間 (時)																	
				0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
				反 應 水 素 量 cc/0.1g 觸 媒																	
159	110	0.0959	1.0844		0		0		0		0										
158	120	0.1053	0.9988		0		0.9		1.0		1.4		2.0		2.5						
157	130	0.1151	1.0882		0.4		2.6		5.2		7.8		8.7								
156	140	0.1121	1.0165	0.4		3.4		8.6		9.2											
214*	140	0.0970	0	0		2.0	4.5	6.4	8.2	10.1	12.2	13.6	14.5	15.1	14.9	15.3	15.6	15.9	16.2	15.9	15.5
215*	140	0.1060	0	0	0.7	2.6	4.8	7.0	9.7	11.8	13.5	14.3	14.5	15.4	15.6	15.5					
238*	140	0.1224	0	1.2	2.6	3.6	5.0		11.3	16.0	18.7	19.4	19.8	19.8							

243				反 應 時 間 (分)											
				5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
				1.7	4.5	8.0	10.3	13.4	15.3	16.3	16.8	17.0	16.9	17.0	16.8

No. 214 6.5時間迄 140°C 7.5時間迄 160°C 8.5時間迄 180°C 9.5時間迄 200°C
No. 215 4.5 " 140°C 5.5 " 180°C

第二表 長 鯨 油 沃 素 價 111. n⁴⁰_D 1.4655

實 驗 番 號	反 應 溫 度	油 (g)	觸 媒 (g)	水 素 添 加 油	
				沃 素 價	n ⁴⁰ _D
160	110	0.9800	0.1108	110:104	1.4655
154	140	1.0459	0.1100	71.6:73.4	1.4609
153	150	0.9451	0.1292	68.6:69.9	1.4602
162	160	1.0540	0.1363	74.1:74.5	1.4610
150	180	0.9772	0.1014	69.5:70.0	1.4600
155	210	1.0387	0.1100	69.7:69.0	1.4606

第一表、第二表共第二報の水素測定式水素添加器を使用せり。
攪拌速度毎分 200.

實 驗 番 號	反 應 溫 度	反 應 時 間 (時)							
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
		反 應 水 素 量 cc/油 g							
160	110		0		0		0		0
154	140	0	7.9	21.4	24.2	34.1	37.0	38.8	
153	150	2.2	21.4	31.1	36.2	40.9			
162	165	17.6	37.3	47.0	48.0	48.3			
150	180	27.7	45.1	46.2					
155	210	36.0	47.0	49.9	51.4				

實 験 之 部

觸媒の調製及酸化銅の分析.

クロム酸アンモニウム・バリウム銅 Cu: Ba=1:0.2 は第四報實驗之部に記載せるものでその 2g のクロマトを最高 290° にて一時間加熱し 6 cc の水を加へ 30 分温浸し 6 cc の H₂O にて 6 回洗滌せり. 本觸媒中の銅の分析は Bayer 法⁵⁾によつた. 但しこの方法は CrO₄'' に妨害されるから CrO₄'' は豫め除去する必要がある. 0.3g 觸媒を 5 cc の 10% 硝酸中に 2 晝夜放置して後重湯煎上加温完溶せしめ水溶上蒸發してなるべく硝酸を揮發せしめる. アルカリ液を加へ微にアルカリ性となし後醋酸にて中性とする. BaCl₂ 液を加へ CrO₄'' は BaCrO₄ として除く.

試料. 0.3448, 0.2908g: CuO 0.1077, 0.0909g. 觸媒 0.1g 中の酸化銅が還元される時の水素量は 8.79, 8.80 cc 此結果は實際に水素添加する状態の觸媒を試料として得たものである. 100°C 恒量となる迄乾燥すると上記試料はそれぞれ 97.73, 98.63% に減量する.

CuCrO₄ の還元.

クロム酸銅の調製. クロム酸カリ 233 g を 500 cc の水に溶かしこの内に Cu(NO₃)₂·3Ag 241.6 g を 1300 cc に溶かしたものを添加する. この沈澱は焰色反應にてカリウムイオンのなくなる迄洗滌する. 60° にて乾燥.

CuO 及 CrO₄'' 分析. 100° にて恒量とせる試料を稀硝酸に溶かし苛性カリを加へアルカリ性となし生成せる酸化銅をグーテ坩堝中に集め加熱す. 濾液には醋酸を加へ中和し醋酸バリウム溶液を加へ生成るクロム酸バリウムをグーテ坩堝中に集め加熱す.

試料 0.2947, 0.2779g: CuO 0.1082, 0.0996g: BaCrO₄ 0.3242, 0.3093g: 觸媒を還元して Cu, Cr₂O₃ とすに要する水素量 24.9. 24.9 cc/0.1 g 觸媒. このクロム酸銅を水素測定式水素添加器 (第二報) に入れ 180° にて還元する. R. P. M.=200.

クロマト秤取量	No. 173	0.1249 g
	No. 231	0.0968 g
	No. 236	0.0961 g

クロム酸銅 1g 當り還元水素量 cc 次の如し.

No. 173.	反應時間(分)	30	50	70	110	140	170	200	260	320	380	440	500
	反應水素量 cc	0	0.3	4.6	10.6	14.6	17.3	20.2	23.4	24.8	25.7	25.4	25.9
No. 231.	反應時間(分)	30	60	90	150	210	270	330	390	450	510		
	反應水素量 cc	0	1.0	4.4	16.0	21.4	23.7	24.3	24.5	24.6	24.6		
No. 236.	反應時間(分)	30	60	120	180	225	240	300	360	420			
	反應水素量 cc	0.1	1.9	13.1	19.9	23.9	24.6	26.9	25.4	25.5			

還元觸媒による水素添加 (實驗 No. 38).

Adkins の 37KAF⁵⁾ 0.2g を常壓水素氣流中 200° 2 時間還元し冷却後長質鯨油 2g を加へ、そのうち 1g をとり水素測定式水素添加器にて 180° にて水素添加せり. R. P. M.=200. この方法にては正確なる油量を知りえざるも油 1g 當り反應せる大凡の水素量は次の如し.

實驗 No. 38	反應時間(時)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
	H ₂ cc/油 1 g	8	15	19	24	29	36	37	37
	反應油 沃素價	70.7,	68.8						

還元水素量既知の觸媒を用ひ水素添加せる例. (實驗 No. 243).

Cu: Ba=1:0.2 を含むアンモニア銅, バリウムクロマト (微アルカリ性液よりの沈澱) を 290° にて分解. 水洗せるもの. 還元温度 180° 觸媒 0.1g 當り還元水素量 16.8cc. 此觸媒を用ひ水素添加す. 反應温度 210° R. P. M.=200. 長質鯨油 1.0289g

沃素價	111.	n _D ⁴⁰ 1.4655.	觸媒	0.1030g	反應油沃素價	69.6:69.8	n _D ⁴⁴ 1.4600
反應時間(時)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
H ₂ cc/1g	35.8	47.0	49.9	51.5	52.6	52.9	52.9

油 1g 油當り沃素價低下に必要な水素量は 36 cc である. 油 1g 當りの反應水素量 52.9 cc より觸媒の還元を用ひられたる水素量 $16.8 \times \frac{0.1030}{1.0289}$ cc (=16.8) を差引けば 36.1 cc にてよく一致している.

クロム酸化物の還元.

クロム酸化物調製. 硝酸クロム液 (水 100cc 中 36.6g 硝酸クロムを含む) とクロム酸アンモン液 (水 70cc 中に重クロム酸アンモン 25.2g と 28% アンモニア水 18cc を加ふ) を相量宛混じ生じたる微酸性の沈澱を吸引濾過し 100° にて乾燥する. 最高 300° にて 1 時間放置分解す. 分解後沈澱 2g につき 20cc の水を加へ重湯煎上 30 分温浸後 20cc の水にて 6 回洗滌し 100° にて乾燥す. この 0.2426g を還元す. R. P. M.=0.

⁵⁾ Bayer: Z. Anal. Chem. 1912, 729

還元溫度	120	130	140	"	150	"	160	180	"	210	"	250	"	"
反應時間	5	3	2	6.0	3	4.5	3	5	11.5	6.5	9.5	1.5	3.0	5.0
H ₂ cc/0.1g觸媒	0	0	0.2	0.8	1.2	1.3	1.7	4.2	5.5	10.2	10.9	12.3	12.3	12.5

本研究は永井教授の御指導の下に行はれたもので深謝する。又實驗の一部を擔當された藤田幸彦、西永文子兩氏並に千葉醫大藥學專門部助手加賀美茂二氏に感謝する。追試験に便宜を與へられた千葉醫大藥學專門部部長湊顯博士に感謝の意を表する。

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.

The reduction of copper oxide in H. Adkins' copper-chromium oxide catalyst with hydrogen at atmospheric pressure commences at 120°. The reaction in which highly oxidized chromium is reduced to Cr₂O₃ begins at 140° and proceeds slowly. It takes place, however, with considerable rapidity when the copper oxide catalyst co-exists. It is reduced copper that actually has a catalytic action in the hydrogenation of fatty oils. Copper chromate is likewise reduced into reduced copper and Cr₂O₃. (Received January 22, 1948)