



Title	酸化銅およびアドキンス触媒の活性に関するX線的研究
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 41, 199-230
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40792
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_199-230.pdf



酸化銅およびアドキンス触媒の活性 に関するX線的研究

大塚 博・青村和夫・富田 宣
橋本和明・高田 士

(昭和41年5月14日受理)

Studies on Copper Oxide and Adkins' Copper Oxide-Copper Chromate Catalysts.

Hiroshi OHTSUKA, Kazuo AOMURA, Nobu TOMITA,
Kazuaki HASHIMOTO and Osamu TAKADA

Abstract

As regards copper oxide and Adkins' copper oxide-copper chromate catalysts, the influence of the catalyst composition and the catalyst crystal structure on the catalytic activity was observed mainly by means of X-ray diffraction. The change in the catalyst activity with the change in the catalyst composition during the course of the reaction was also observed. An effective regeneration method for the waste Adkins' catalyst was proposed.

1. 緒 言

酸化銅およびアドキンス触媒は水素添加，脱水素等の反応に広く利用されている触媒であり，とくにアドキンス触媒は脂肪酸エステルのカルボニル基の選択水素添加触媒として古くから使用されている。本研究はこれら触媒の諸性状と活性との関連性を検討することを目的としている。触媒の性状は主としてX線回折法により，触媒活性は2-エチルヘキセンの水素添加反応によるヨウ素価の降下によって観察した。

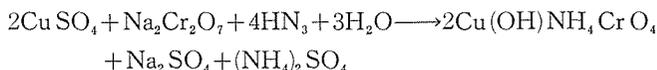
2. 酸化銅およびアドキンス触媒について

2-1 概 説

酸化銅およびアドキンス触媒は古くから銅系触媒の代表的なものとして知られている。沈殿法により調製される水酸化銅，炭酸銅，または酸化銅 (CuO) の還元により得られる還元銅触媒はイオウ化合物による毒作用に対してきわめて弱い欠点を有し，したがって硫酸銅等は触媒製造原料としてはあまり使用されない。また，この触媒は活性は大であるが，その再現性に乏しく，かつ，耐熱性，耐酸性が著しく劣るため，アドキンス触媒の出現以来実用性が小さく

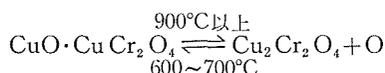
なった。

アドキンス触媒は H. T. Böhme Fettchemie A. G. の W. Normann と Deutsch Hydrierwerke A. G. の W. Schrauch により同時に発表されたが、その後 H. Adkins, R. Conner¹⁾ 等により広く研究されたもので、工業的には次の 2 工程により製造されている。



この工程の反応機構は 1934 年に Calingart と Edger らによって明らかにされた。その後 Stroupe²⁾ はこの銅・クロム酸化物触媒の状態について X 線回折により CuO と CuCr_2O_4 とが等モルであることを確認し、分解温度によってこの組成が変化することを明らかにした。

すなわち、高温においては



のように $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ の存在を確認している。

Adkins と Conner¹⁾ は早くから (1931 年) 耐酸性を改良するため、銅・クロム・バリウム酸化物触媒を提案し、カルボキシル基、アルケン類、エステル類等の水素添加反応触媒としては銅・クロム酸化物触媒よりも有効であると報告している。しかし、バリウム混合触媒でも耐酸性は充分でなく、たとえば、椰子油脂肪酸の水素添加反応の場合に、これの脂肪酸エステルを原料とした場合と比較してあまり優れた性能は発揮しえない。

さらに耐酸性の強い触媒として日揮化学³⁾ では銅・クロム・マンガン酸化物触媒を開発した。この触媒の特徴はマンガンの結合した CuCr_2O_4 は 300°C の水素気流中でも $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ への還元は起こらず、二重結合の水素添加に対する選択性は、きわめて優れていると報告⁴⁾ している。

このように銅系触媒に対する欠点の改良は徐々に行なわれ、関係分野の研究の発展に大きな役割りを果たしてきた。

2-2 酸化銅およびアドキンス触媒の諸性質

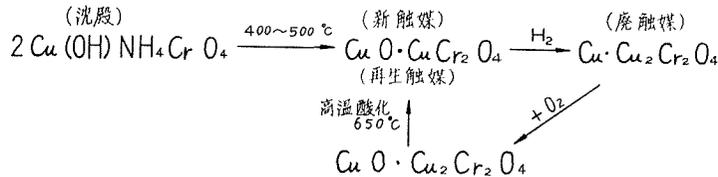
酸化銅には非常に多くの種類があるが、その中でもっともよく知られているのは酸化第一銅および酸化第二銅である。

酸化第一銅 (Cu_2O) は等軸晶系、セキドウ鉱型構造で、格子定数 $a=4.257 \text{ \AA}$ 、結合間隔 $\text{Cu}-\text{O} 1.84 \text{ \AA}$ 、原子間隔 $\text{Cu}-\text{Cu} 3.01 \text{ \AA}$ 、 $\text{O}-\text{O} 3.69 \text{ \AA}$ で粒子の大きさにより暗赤色または橙黄色を呈する。乾燥空気中では安定であるが湿った空気中では徐々に酸化されて酸化第二銅 (CuO) に変わる。

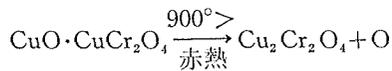
酸化第二銅 (CuO) は単斜晶系、ゆがんだガンエン型構造で格子定数 $a=4.653$, $b=3.410$,

$c=5.108 \text{ \AA}$, $\beta=99^\circ 29'$, Cu-O の結合間隔 1.95 \AA である。水素または一酸化炭素気流中で加熱すれば 250°C 以下で容易に金属銅に還元される。

アドキンス触媒は前述のように $\text{CuO}\cdot\text{CuCr}_2\text{O}_4$ のほかに $\text{CuO}\cdot\text{CuCr}_2\text{O}_4\cdot\text{BaO}$ および $\text{CuO}\cdot\text{CuCr}_2\text{O}_4\cdot\text{MnO}_2$ が知られている。 $\text{CuO}\cdot\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 型のものが標準型でもっとも古くから知られている。この触媒に関する化学反応は次式に示すとおりである²⁾。



しかし、酸化工程をあまり高温で行なうと、触媒組成が変化して再生触媒の活性は著しく低下する⁵⁾。



3. 酸化銅およびアドキンス触媒に対する X 線回折実験方法

3-1 結晶子の大きさの決定方法

結晶面 $D(h, k, l)$ の結晶子の大きさは X 線回折線の半価幅を測定することより Scherrer の公式から求められる。

本研究においては D を $D(h, k, l)$ とし、かつ、 β として半価幅を選んだ場合に K の値を大体 0.9 として次の Scherrer の公式を使用した。

$$D(h, k, l) = \frac{0.9 \lambda}{\beta^{1/2} \cdot \cos \theta}$$

λ : 特性 X 線波長, $\text{CuK}\alpha$ 1.542 [\AA]

β : 半価幅 [rad]

$D(h, k, l)$: h, k, l 結晶面の結晶子の大きさ [\AA]

しかし、実際に回折線幅 β に影響する因子としては、

- 1) 試料による X 線の吸収
- 2) 試料を形成する結晶粒子の大きさ, 形, 結晶内部の不斉等がある。

また、 10^{-5} cm 以下になると X 線回折における分解能の低下から回折線の広がりが出る。これは結晶内部の不整によるもので、したがって、試料は 200~325 mesh に篩分して粒径を揃えることが必要である。

その他、半価幅は X 線分析装置の操作条件によっても誤差を生じる。しかし実際に測定してみた結果では Scanning speed のみが大きな影響を与えることがわかった。

以上を留意して本研究において X 線分析装置の操作条件を次表のとおり決定した。

表 3-1 半価幅測定 of X 線操作条件

Target	CuK α	Multiplier	1
Filter	Ni	Scanning Speed	1°/2 min
Voltage	30 KVP	Chart Speed	1 cm/min
Current	10 mA	Divergency	1°
Count Full Scale	32×50 c/s	Receiving Slit	0.2 mm
Scale Factor	32	Soller Slit	4.9°
Time Constant	4 sec		

3.2 酸化銅腐触媒中の CuO, Cu₂O および Cu^o の定量法

X 線デフラクトメーターにより次の方法で定量分析を行なう。

3.2.1 試 薬

a) 内部標準物質, NaCl

120~150°C で乾燥した 200~325 mesh の NaCl の結晶粉末

b) CuO 結晶粉末

450°C で 3 hr 焼成した 200~325 mesh の粉末

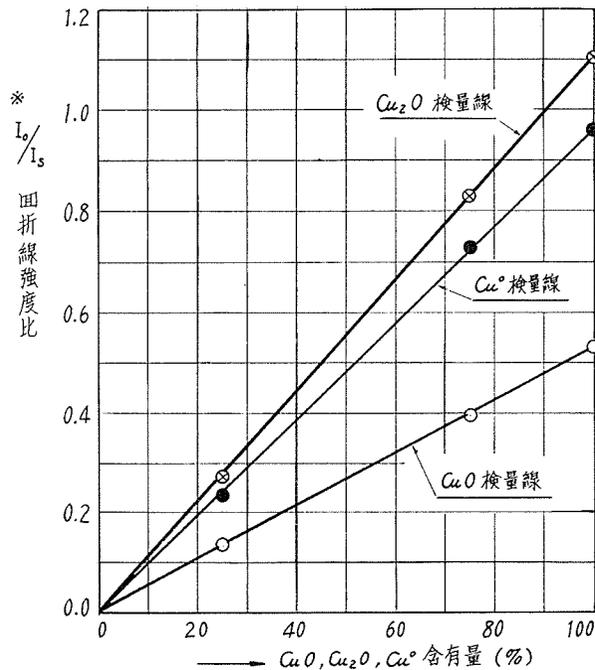


図 3-1 CuO, Cu₂O および Cu^o の検量線

* I₀: CuO, Cu₂O の回折線強度

I₅: 内部標準物 NaCl の回折線強度

c) Cu_2O 結晶粉末

200~325 mesh の Cu_2O 粉末試薬品

d) 電解粉末銅

200~325 mesh の電解金属銅粉末

3.2.2 分析方法

CuO , Cu_2O および Cu° を種々の割合 (100, 75, 25%) に混合し総量が約 0.3 g となるようにして精秤し, これに内部標準物質として NaCl 0.6 g を精秤して Luna-Amalgamator で 5 min 充分混合する。これを試料ホルダーにつめて前記条件で X 線を照射し, 内部標準物質 NaCl との強度比を求め, 各成分の検量線を作成した。これを図 3-1 に示す。

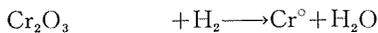
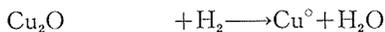
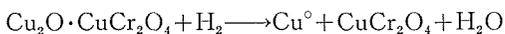
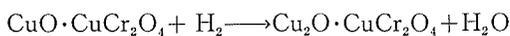
上述の方法による分析結果を後述の化学分析法による結果と比較したのが表 3-2 であり, きわめてよく一致することが認められた。

表 3-2 X 線回折法および化学分析法による分析結果との比較

試料	X 線回折法				化学分析法 全 Cu%	差 %
	CuO%	Cu_2O %	Cu° %	全 Cu%		
No. 1	11.25	—	88.75	97.70	96.80	0.90
No. 2	26.00	13.35	61.50	94.12	95.00	0.88

3.3 アドキンス触媒, 廃触媒中の Cu_2O および Cu° の定量法

アドキンス触媒は CuCr_2O_4 のスピネル構造をもつ化合物とこれに遊離の CuO が混合しているもので, 水素添加後は還元反応により, 次のようなものが生成するものと考えられる。



また, この還元過程の進行によって触媒活性は次第に低下していくものと思われる。

本研究では触媒中の全 CuO が $\text{CuO} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}^\circ$ の変化を経て活性が低下すると考え, 触媒中の Cu_2O および Cu° の定量を行なうこととした。

3.3.1 試薬

a) 内部標準物質, NaCl

酸化銅の場合と同じ

b) アドキンス触媒

350°C で 30 min 焼成後, 10% 酢酸溶液で処理, 120°C で 10 hr 乾燥

c) Cu_2O および Cu°

3.2.1の酸化銅の定量に使用するものと同じ。

3.3.2 分析方法

アドキンス触媒に Cu_2O および Cu° を種々の割合 (10, 25, 50%) に混じ、総量が約 0.3 g になるようにしたものを精秤し、これに内部標準物質の NaCl 0.3 g を精秤して Luna-Amalgamator で 5 min 充分混合する。以下 3.2.2 項と同様にして検量線を作成し、これを基準として触媒の定量を行なった。

ただし、X線操作条件中 Scale Factor のみ 16 とした。検量線図を図 3-2 に示す。

3.4 廃触媒の処理方法および処理条件

水素添加反応進行中、あるいは終了後の触媒の化学組成を知ることはきわめて重要である。このため触媒の X 線回折あるいは化学分析を行なう場合、試料調製中におこる化学変化は当然無視することができない。本実験では CuO および Cu° を触媒として反応温度 200°C で 20 hr、実際の水素添加反応を行ない、触媒が完全に金属銅にまで還元されたのち

次の 1)~3) のような処理条件で触媒の空気中における酸化状態を検討した。

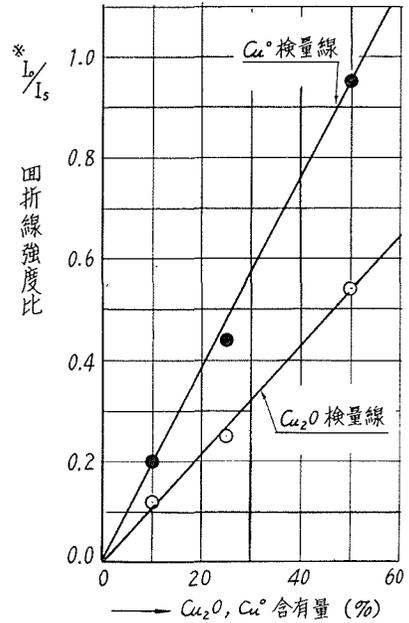


図 3-2 Cu_2O および Cu° の検量線

* I_0 : $\text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}^\circ$ の回折線強度
 I_1 : 内部標準物質 NaCl の回折線強度

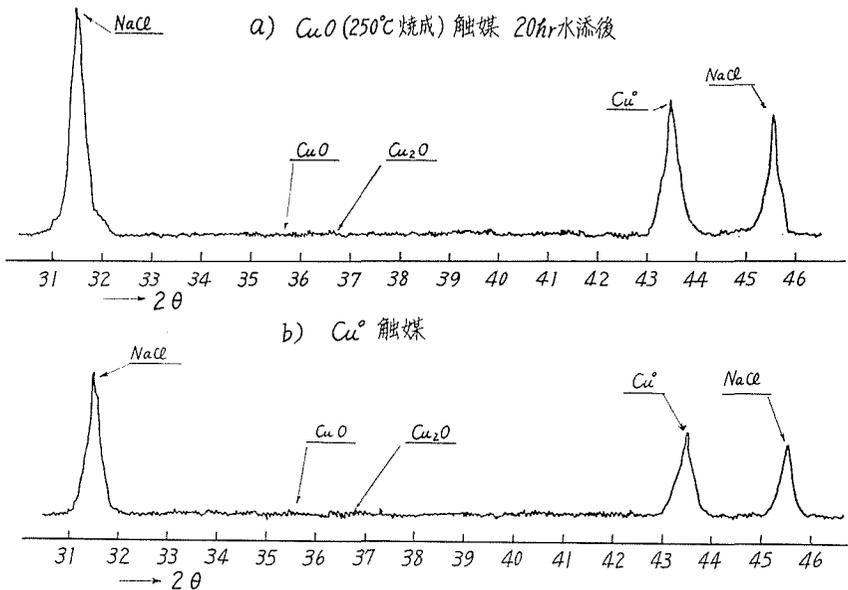


図 3-3 廃触媒の X 線回折図

処理条件：

1) 水素添加反応終了後直ちに触媒を反応管から取り出すと、触媒は火花を発生して酸化黒変する。

2) 反応後、そのまま室温まで放冷してから反応管より取り出すと、1)ほど激しくはないが次第に発熱して酸化が進行する。

3) 反応後、そのままの温度で水素流速と同程度の流速で窒素ガスを1hr通し、吸着物質を脱離させた後、室温まで放冷して取り出した場合は発熱もきわめて少なく、X線回折図形からも酸化銅は検出されなかった。

以上の結果から廃触媒の処理方法は3)を適用することとした。

4. 化学分析定量法

4.1 銅の定量法

4.1.1 試薬

- a) (1+4) 硫酸溶液
- b) 50% チオ硫酸ソーダ溶液
- c) (1+3) 硝酸溶液
- d) (1+1) および (1+10) アンモニア溶液
- e) 10% 酢酸溶液
- f) ヨウ化カリ結晶
- g) 0.1% 可溶性でん粉液
- h) N/10 チオ硫酸ソーダ規定液

4.1.2 分析操作

操作の概要は次のとおりである。

200~325 mesh の試料 0.2 g を 500 ml ビーカーに精秤し、(1+4) 硫酸 50 ml および (1+3) 硝酸少量を加えて加熱溶解する。次に蒸留水 300 ml で希釈後 50% チオ硫酸ソーダ 10 ml を加えて約 10 min 煮沸し硫化銅 (CuS) の沈殿を完成させる。沈殿をろ過後温水で充分洗浄してろ紙とともに磁性ルツボに取り乾燥、700°C 以下で灼熱して CuO とする。これに再度硫酸、硝酸を加えて硫酸の白煙を生ずるまで加熱した後ビーカーに洗い移し (1+1) アンモニア水で少過剰のアンモニア性とする。この液に 10% 酢酸を加えて弱酸性とし、冷却後 100 ml に希釈してヨウ化カリ結晶 2 g を加え、ヨウ素を遊離させる。これを N/10 チオ硫酸ソーダ規定液で滴定すれば、次式により銅の重量を知ることができる。

$$\begin{aligned} \text{銅}\% &= (\text{N}/10 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 使用量 (ml)} - \text{空実験値 (ml)}) \\ &\quad \times \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ の Factor} \times 3.1725 \end{aligned}$$

4.2 クロムの定量法

4.2.1 試 薬

- a) 0.5% 硝酸銀溶液
- b) 20% 過硫酸アンモニウム溶液
- c) (1+3) 塩酸溶液
- d) 2% 過マンガン酸カリ溶液
- e) 10% 硫酸マンガン溶液
- f) N/10 過マンガン酸カリ規定液
- g) N/10 硫酸第一鉄アンモニウム溶液

4.2.2 分析操作

200~325 mesh の試料 0.2 g を 500 ml 円すいビーカーに精秤し、(1+4) 硫酸 40 ml と少量の (1+3) 硝酸を加えて硫酸白煙が発生し完全に酸化窒素が除去されるまで加熱分解する。冷後温水で液量を 150 ml とし 0.5% 硝酸銀 10 ml および 20% 過硫酸アンモニウム溶液 20~25 ml 加える。5 min 煮沸してクロムを重クロム酸に酸化する。次に 2% 過マンガン酸カリ溶液が紅色を呈するまで加え少時間煮沸して硫酸アンモンを分解させる。(1+3) 塩酸 5 ml を加え再度煮沸して塩素を除去し、室温以下に冷却後水を加えて液量を 300 ml とする。硫酸第一鉄アンモン標準液 50 ml を正確に加えて重クロム酸を還元した後 N/10 過マンガン酸カリ規定液で微紅色になるまで滴定し、次式によりクロム量を決定する。

$$\text{クロム (\%)} = 0.867 \left\{ \frac{\text{空実験に使用した}}{\text{KMnO}_4 \text{ 量 ml}} - \frac{\text{各試料に使用した}}{\text{KMnO}_4 \text{ 量 ml}} \right\} \\ \times \text{N/10 KMnO}_4 \text{ の Factor}$$

4.3 不飽和化合物 (2-エチルヘキセン) の定量法

2-エチルヘキセンの定量は通常のヨウ素価測定法を採用した。

4.3.1 試 薬

- a) N/10 臭素規定液
- b) 15% ヨウ化カリ溶液
- c) N/10 チオ硫酸ソーダ規定液

4.3.2 分析操作

200 ml の三角フラスコに N/10 臭素規定液 30 ml を正確に採り、これに試料 0.2 ml を注射器で注入して 20~30 min 反応を行なわせる。その後 15% ヨウ化カリ 10 ml とメタノール 50 ml を加えて遊離したヨウ素を N/10 チオ硫酸ソーダ規定液で滴定する。空実験をも行なって次式によりヨウ素価を算出する。

$$\text{ヨウ素価} = \frac{1.26 \left\{ \frac{\text{空実験に使用した}}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 量 ml}} - \frac{\text{各試料に使用した}}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 量 ml}} \right\} \times \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ の Factor}}{\text{試料採取量 ml} \times \text{試料の比重}}$$

5. 水素添加実験原料

触媒の活性試験は 2-エチルヘキセンの常圧水素添加反応により観察した。

2-エチルヘキセンは 2-エチルヘキサノールを次の条件で脱水したのから得た。すなわち脱水生成物は 2 回単蒸留を繰り返してその 110~125°C 留分を取り、これをさらに精密蒸留によって 112~123°C 留分を分取したものである。

2-エチルヘキサノールの脱水条件

反応温度：320~348°C

流 速：15 ml/min

触 媒：成型ベントナイト 4.0 ℓ

2-エチルヘキセンの性状

沸 点：112~123°C

比 重： d_{15}^{15} 0.7130

屈 折 率： n_D^{20} 1.4161

ヨウ素価：223.0

6. 実験装置および測定機器

2-エチルヘキセンの水素添加反応装置の概略は図 6-1 のとおりである。

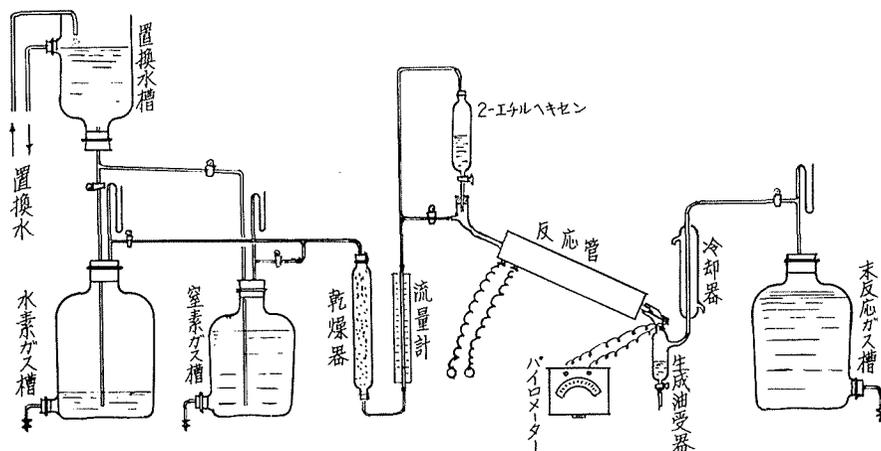


図 6-1 水素添加反応装置

反応管は内径 20 mm, 長さ 500 mm の不透明石英管で、外側中央部 340 mm の間をニクロム線で巻いてヒーターとした。

触媒は反応管中央部の 140 mm の間に充填し、これの中心部を測温個所とした。

実験は通常の常圧流通式で行なった。

このほか測定機器類は次のとおりである。

a) X線装置

理学電機製, Geiger 計数管付デフレクトメーター-反射法

b) ガスクロマトグラフ

島津製作所製 GC-2A 型

c) 赤外線分光光度計

日立製作所製 EPI-2 型

7. 酸化銅触媒

7.1 触媒の調製

7.1.1 種々の焼成温度による触媒

市販の1級硝酸第二銅結晶 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の10% 溶液を 80°C に加温し, これに10% NaOH 溶液を $25 \text{ ml}/\text{min}$ の速度で添加して沈殿をつくる。沈殿はそのまま15 min 熟成後吸引ろ過し, ろ液の pH が7 近くなるまで充分洗浄する。沈殿をアルマイト製 $4 \text{ mm}\phi$ の多孔板にぬりつけて成型後, 80°C のオープン中で2 hr 乾燥したのち焼成温度を次のように変えて各種触媒を調製した。なお, 沈殿生成時の pH は9.3 一定とした。

表 7-1 酸化銅触媒調製条件 (I) 焼成温度 (焼成時間 3 hr)

触媒番号 No.	1	2	3	4	5	6	7
焼成温度 $^\circ\text{C}$	150	200	250	350	550	750	950

7.1.2 調製時の種々の pH による触媒

80°C に保った硝酸銅溶液に表 7-2 の pH になるように10% NaOH 溶液を $25 \text{ ml}/\text{min}$ の速度で添加して沈殿をつくる。同様に成型, 乾燥後 250°C で3 hr 焼成した。

表 7-2 酸化銅触媒調製条件 (II) pH

触媒番号 No.	8	9	10	11	12	13
沈殿生成時の pH	10	9	8	7	6	5

7-2 種々の調製条件による酸化銅触媒の性状

前記各触媒について X 線回折により測定した図形 および 結晶子の大きさを図 7-1 および表 7-3, 7-4 に示す。

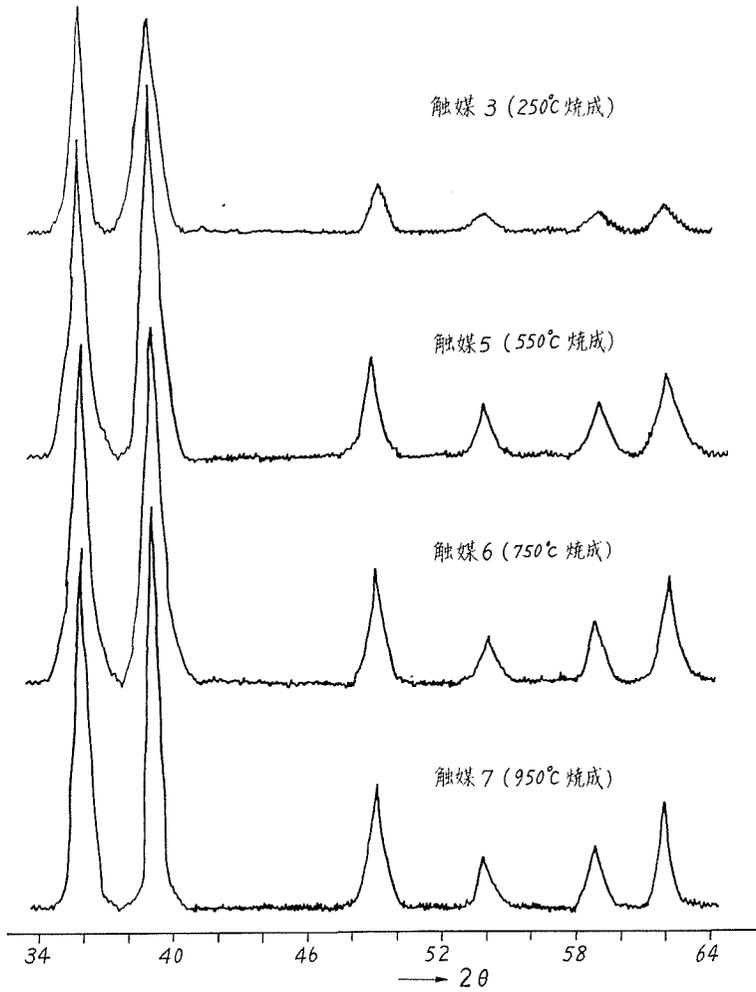


図 7-1 酸化銅触媒の X 線回折図形

表 7-3 焼成温度による結晶子の変化 (pH=7)

触媒 No.	焼成温度 (°C)	D (202)		D (200), (111)		D (002), ($\bar{1}11$)	
		β°	結晶子 Å	β°	結晶子 Å	β°	結晶子 Å
1	150	0.70	125.0	0.65	129.0	0.60	138.5
2	200	0.65	134.5	0.60	120.0	0.625	133.0
3	250	0.60	146.0	0.70	120.8	0.675	123.2
4	350	0.55	159.0	0.60	141.0	0.55	151.0
5	550	0.40	218.5	0.55	153.5	0.425	195.2
6	750	0.35	250.0	0.45	187.8	0.40	207.5
7	950	0.30	292.0	0.35	241.5	0.30	278.5

表 7-4 pH による結晶子の变化 (焼成温度 = 250°C)

触媒 No.	pH	$D(202)$		$D(200), (111)$		$D(002), (\bar{1}11)$	
		β°	結晶子 \AA	β°	結晶子 \AA	β°	結晶子 \AA
8	10	0.77	108.0	0.70	121.0	0.79	110.85
9	9	0.70	118.75	0.70	121.0	0.65	134.5
10	8	0.69	120.5	0.65	130.0	0.65	134.5
11	7	0.625	140.0	0.65	129.0	0.60	138.5
12	6	0.57	146.0	0.60	140.9	0.65	134.5
13	5	0.45	184.5	0.50	169.0	0.65	134.5

また、焼成温度と結晶子の大きさ、触媒調製時の pH と結晶子の大きさとの関連性をプロットしたのが図 7-2 および図 7-3 である。

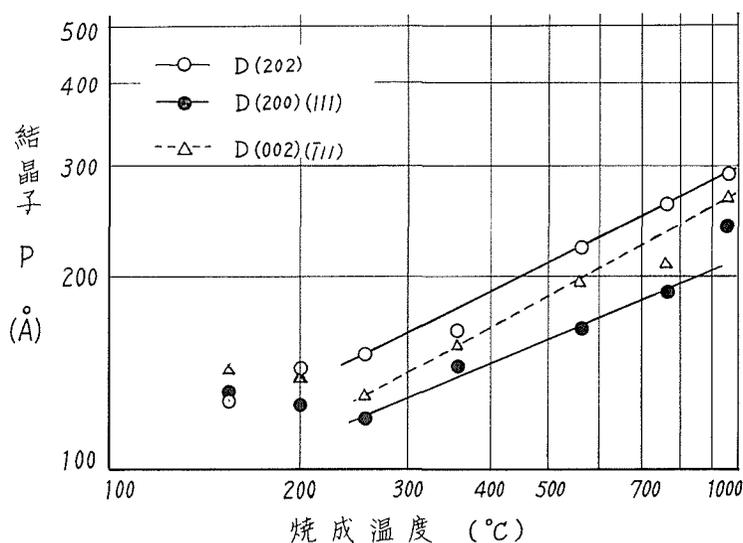


図 7-2 酸化銅触媒の焼成温度と結晶子の大きさとの関係

これより酸化銅触媒は焼成温度の上昇にしたがって結晶子は大きくなるのがわかる。

焼成温度 250°C までは触媒結晶子は 120~140 Å のほぼ一定の大きさであるが、これ以上の温度になると $D(202)$, $D(002)$, $(\bar{1}11)$, $D(200)$, (111) の順序に変化が大きくなる。

このことから酸化銅触媒は焼成温度の上昇とともに不安定な形から安定な結晶形へと変化していくものと推定される。

触媒調製時の pH の影響も $D(202)$ 面に最も大きく現われる。前記実験の結果から、一般的に pH が大となると結晶子は小さくなるが、 $D(002)$, $(\bar{1}11)$ 面のみは pH 5~9 の間でほとんど一定であり、9 以上になって初めて急激に小さくなる。

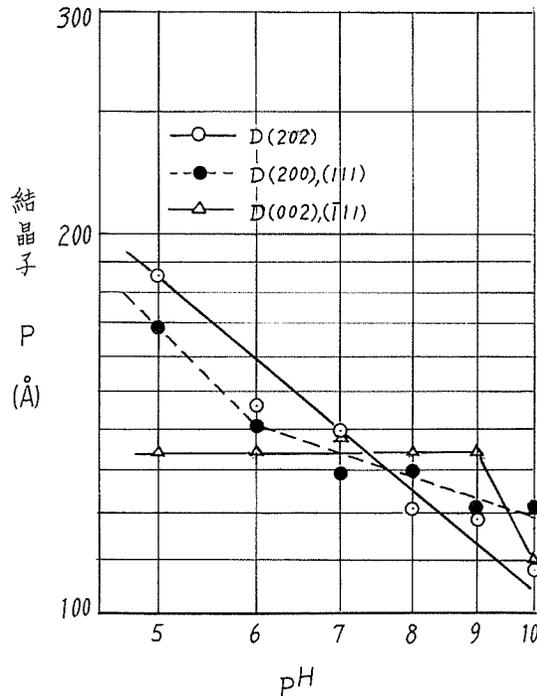


図 7-3 酸化銅触媒調製時の pH と結晶子の大きさとの関係

7.3 酸化銅触媒の活性

7.3.1 水素添加実験

前述の触媒を使用して 2-エチルヘキセンの水素添加反応を行なった。

反応条件は次のとおりである。

触媒使用量	20 ml
水素流速	157~160 ml/min
2-エチルヘキセン流速	0.21~0.23 ml/min
水素/2-エチルヘキセン (モル比)	3.8~4.0
反応温度	150°C

なお、反応生成物を 30 min ごとに採取して、ヨウ素価を測定し、反応の進行状態を観察した。

7.3.2 水素添加実験結果

水素添加実験の結果を図 7-4 および図 7-5 に示す。

触媒の焼成温度が高いほど水添生成油のヨウ素価は大きく、焼成温度 250°C の場合が最も活性が強クヨウ素価は約 145 まで低下し、水素添加率 35% を示した。しかし、焼成温度がこれ以上低下するとかえって活性は弱くなる。したがって種々の焼成温度によって調製した酸化

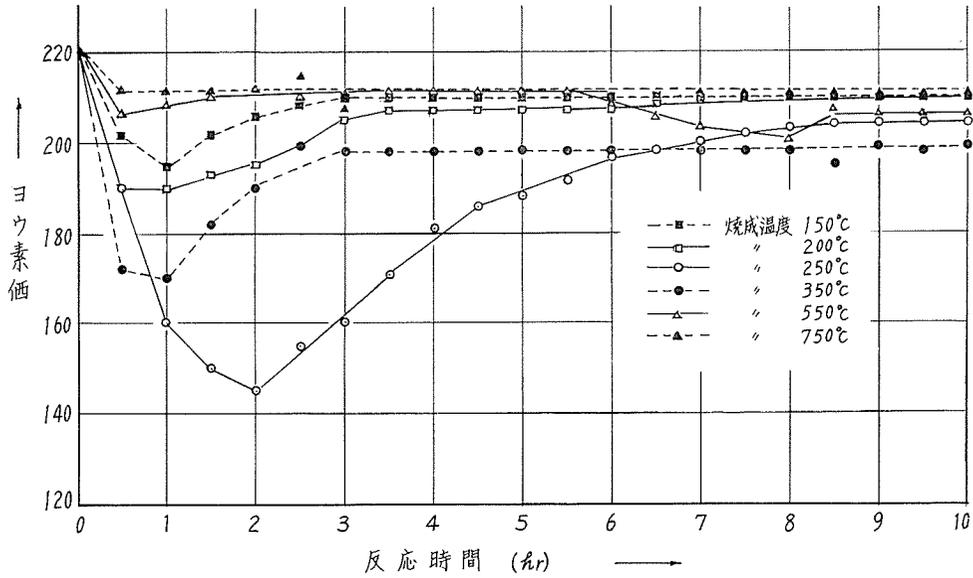


図 7-4 2-エチルヘキセンのヨウ素価の変化 (I) (焼成温度と活性との関係)

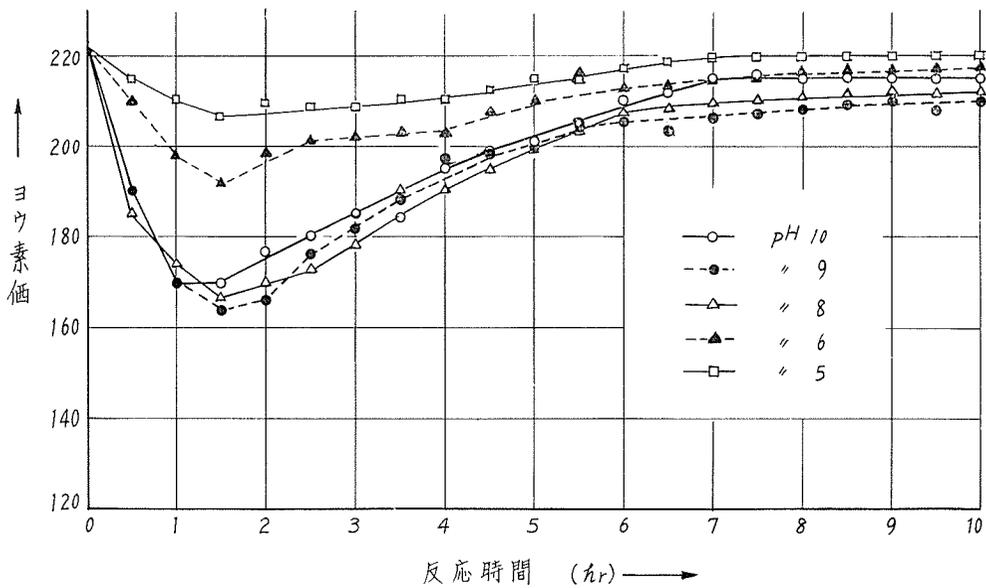


図 7-5 2-エチルヘキセンのヨウ素価の変化 (II) (調製 pH と活性との関係)

銅触媒では焼成温度 250°C が最適と考えられる。

触媒調製時の pH については、pH 8~9 付近で調製したものが最高活性を示すことが明らかとなった。

これら触媒活性の相違はいずれも結晶子の大きさ等の影響を多分に受けているものと推察

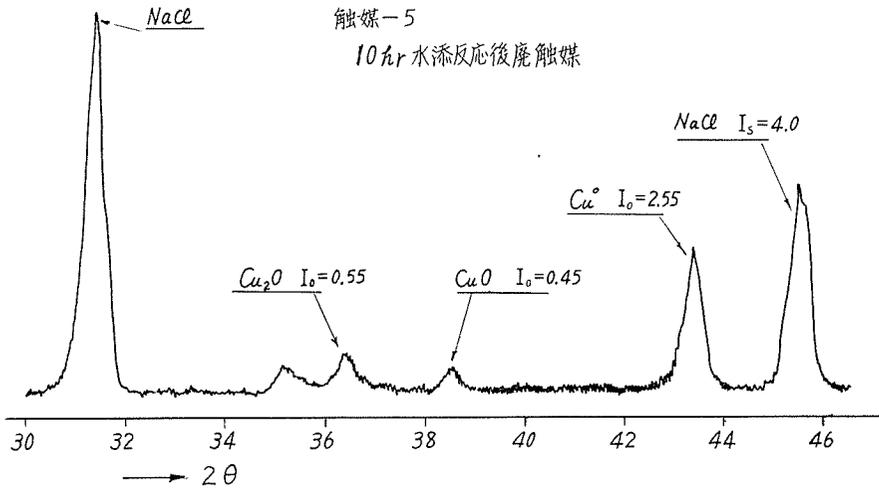


図 7-6 酸化銅廃触媒の X 線回折図

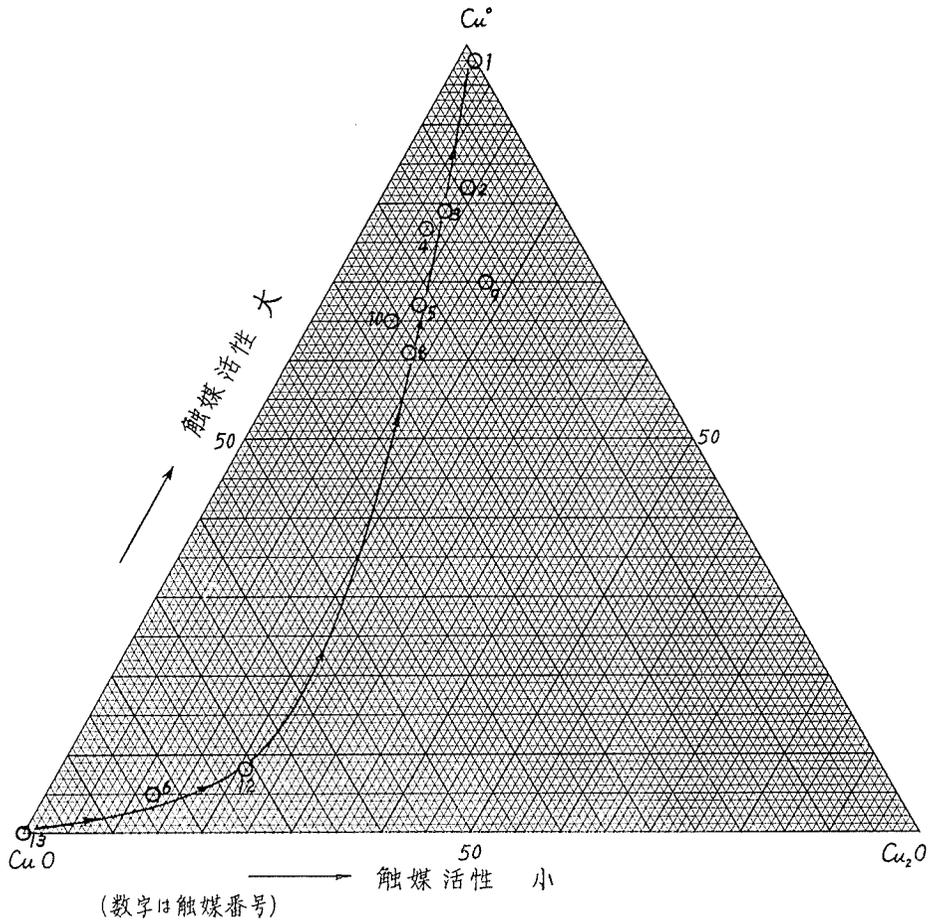


図 7-7 酸化銅触媒の活性と組成 (10 hr 水添反応後の廃触媒)

された。

7.3.3 水素添加反応後の触媒の X 線回折

水素添加反応後の触媒を 3・5 に述べた方法により装置内より取り出し、これを 200~325 mesh に細粉して X 線回折実験を行なった。

結果を図 7-6, 7-7 および表 7-5 に示す。

表 7-5 水素添加反応後 (10 hr) の触媒組成

触媒 No.	CuO		Cu ₂ O		Cu ⁰		全 Cu (%)	化学分析 による全 Cu (%)
	I ₀ /I _s	含有量 (%)	I ₀ /I _s	含有量 (%)	I ₀ /I _s	含有量 (%)		
1	0	0	0.0436	3.8	0.936	96.6	100.4	98.8
2	0.0435	8.5	0.098	8.8	0.794	82.5	99.8	97.4
3	0.0684	13.0	0.0684	6.3	0.763	79.2	98.5	95.1
4	0.086	16.2	0.086	8.0	0.743	77.0	101.2	96.3
5	0.1125	21.4	0.1375	11.7	0.636	66.3	99.4	94.4
6	0.445	82.8	0.143	13.0	0.045	5.0	100.8	85.3
8	0.140	26.0	0.143	13.0	0.590	61.5	100.5	95.0
9	0.070	13.5	0.180	16.5	0.675	70.3	100.3	95.7
10	0.143	26.9	0.110	9.9	0.618	64.5	101.3	88.5
12	0.380	70.5	0.225	20.5	0.090	9.5	100.5	80.1
13	0.540	101.2	—	—	—	—	101.2	79.2

7.4 実験結果に対する考察

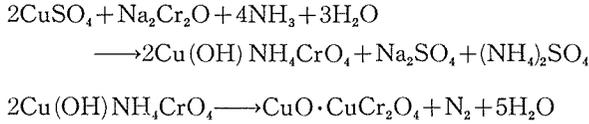
図 7-4, 7-5 より反応進行中における触媒活性の変化が観察されるが、X 線回折の結果からみると結晶子の小さい触媒ほど活性が大であるということになる。また、反応後の触媒組成についてみると、活性の大きい触媒では使用後において、CuO→Cu₂O→Cu⁰ の方向に組成変化が著しいことが認められる。また活性の小さい触媒 13 では反応後においても CuO がそのまま残存している。

この種の触媒では CuO が Cu⁰ に還元される過程において触媒活性を現わすことはよく知られている。したがって CuO の結晶が小さくかつ不安定であるような条件で調製された触媒では CuO→Cu₂O→Cu⁰ の変化が容易に進行して大きい触媒活性を現わし、触媒 13 のように CuO の安定な大きい結晶が得られる様な条件で調製されたものは CuO の還元速度がおそく触媒活性もまた乏しいことになる。

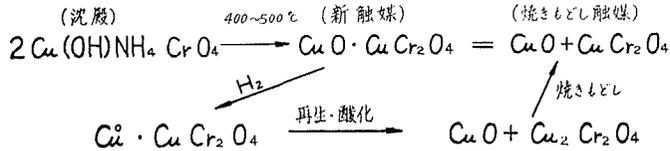
8. アドキンス触媒

8.1 アドキンス触媒の結合状態

アドキンス触媒は銅アンモニウムクロメイトの低温分解によって製造されるが、一例を示すと次のようになる。



Stroupe²⁾はこの銅クロメイト触媒をX線により研究した。かれによると第1段階でできた複塩については次の組成変化がたしかめられた。



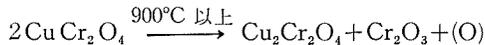
ただし、水素添加反応は300°C以下の低温液相反応とし、再生にはアルコールを用いて残留炭化水素を除去して500°Cで2hr焼成し、ついで空気中で650°C、4~6hr焼きもどす。

ふつうアドキンス触媒とよぶものは酸化第二銅と銅クロメイトとの混合物で、これらが等モル(重量比で約1:4)の割合で存在するといわれている。

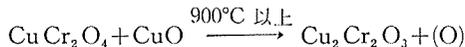
H. Adkins^{6,7)}の報告によると、標準触媒を熱塩酸で処理してCuOを完全に除去したものは、カルボキシル基の還元能力を全く有しないことを実験結果から確かめ、触媒の主体はCuOにあり、CuCr₂O₄はCuOの還元を抑制することにより活性の保持を可能にしているといっている。

また、StroupeはCuO·CuCr₂O₄の形態の変化として次の例を挙げている。

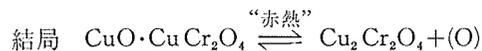
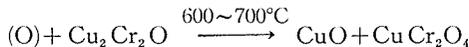
a) 第二銅クロメイトを900°C以上で熱処理すると、第一銅クロメイトと酸化クロムとなる。



b) 第二銅クロメイトと酸化銅が共存する場合には第一銅クロメイトのみができる。



c) 第一銅クロメイトを600~700°Cの間で数時間熱処理すると第二銅クロメイトとCuOができる。



アドキンス改良型触媒(バリウム添加触媒)中のCuOとCuCr₂O₄のモル比は標準型のそれよりも小であるにもかかわらず活性のすぐれている原因としては、バリウムの存在がCuCr₂O₄·BaOの形となってCuCr₂O₄以上にCuOの還元を抑制しているといわれる。

以上のAdkins, Stroupeの報告をもとにして、銅クロム酸化物触媒とバリウム添加触媒の

金属酸化物の結合状態を明らかにするため X 線回折による観察を行なった。

8.1.1 実験方法

X 線回折用標準試料として表 8-1 のものを用いた。これらは結晶の大部分が非晶粉末のため明確な回折図が得られない。そのため各試料を 700°C, 5 hr 熱処理して特定ピークを調べた。

表 8-1 X 線回折用標準試料

標準試料	調製条件
CuO	Cu(NO ₃) ₂ より沈澱法により調製した CuO 触媒
AD-1	銅・クロム酸化物 標準アドキンス触媒
AD-2	AD-1 を熱塩酸処理したもの
AB-1	バリウム添加型アドキンス触媒
AB-2	AB-1 を酢酸処理したもの
AB-3	AB-1 を熱塩酸で処理したもの
AB-4	AB-1 のバリウム含量を 3 倍増量したもの
Ba, Cr 酸化物	Ba と Cr の結合状態を明らかにするため Ba(NO ₃) ₂ と Na ₂ Cr ₂ O ₇ とを等量としたものを NH ₄ OH で沈澱させ、ろ過、乾燥、熱処理したもの
BaO	AB 触媒中の BaO の存在を検するため沈澱法より調製した BaO

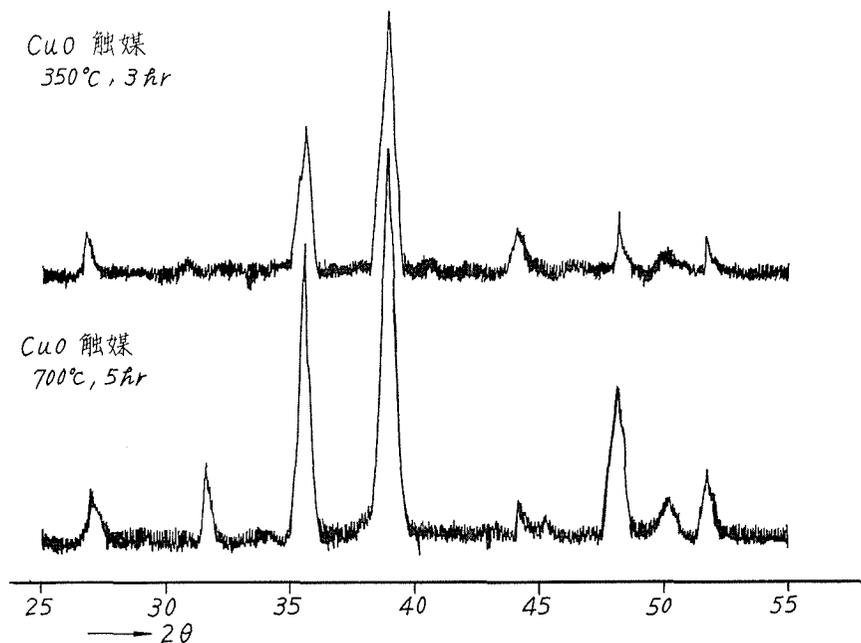


図 8-1 CuO 触媒の X 線回折図

8.1.2 実験結果

a) CuO

CuO の X 線回折図を図 8-1 に示す。図にみられるように 35° , 39° の位置に CuO の明確な回折線のピークが存在する。

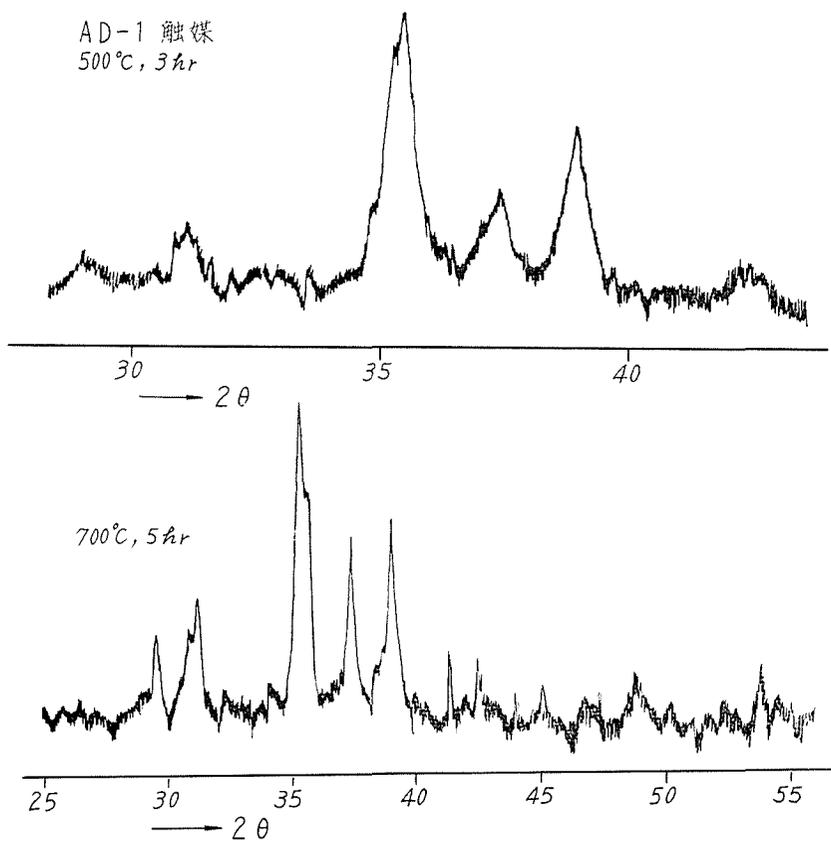


図 8-2 AD-1 触媒の X 線回折図

b) AD-1

明確な回折図を得るため、AD-1 をさらに 700°C で 5 hr 焼成したものについて X 線回折を行なった。これより 35° , 37° , 39° に明確なピークが存在することより触媒中の金属酸化物は CuO と CuCr_2O_4 よりなることが確認された。

c) AD-2

標準アドキンス触媒を熱塩酸で処理した AD-2 は、大部分が非晶体粉末よりなるため、これを 700°C , 5 hr の熱処理を行なって回折試料とした。その結果を図 8-3 に示す。 35° , 37° の位置に尖鋭な回折線ピークが存在するが回折角 39° の位置には全くピークが現われない。以上より 35° の位置には CuO および CuCr_2O_4 の回折線のピークが重なり、 37° の位置には

CuCr_2O_4 , 39° の位置には CuO のピークが単独に存在することがわかる。

d) AB-1

バリウム添加型アドキンス触媒はバリウム添加量が少ないため、AD-1 と同様の回折図に

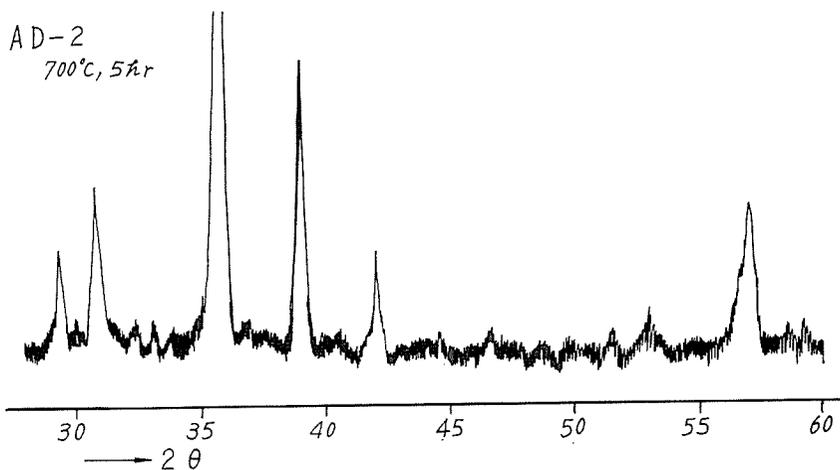


図 8-3 AD-2 の X 線回折図

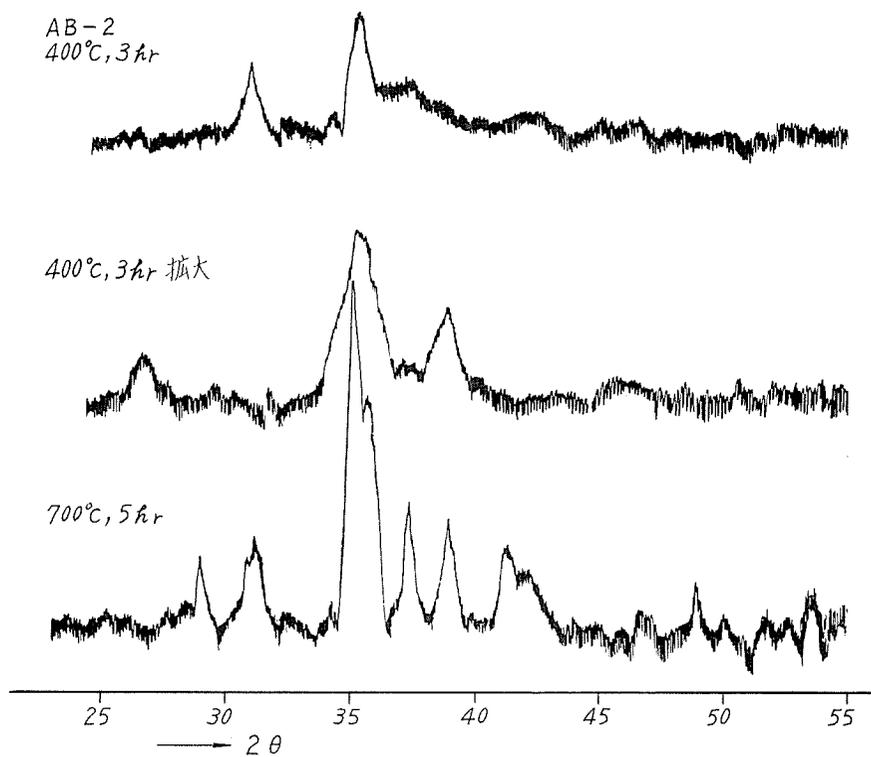


図 8-4 AD-2 の X 線回折図

は Ba の回折ピークは認められない。

e) AB-2

バリウム添加触媒を酢酸処理した AB-2 の回折線図を図 8-4 に示す。図にみられるように、回折角 35° , 37° , 39° の位置にピークが存在し、これを拡大すると、同じ位置に明確なピークがみられる。700°C, 5 hr 熱処理の回折図にも同じ位置に尖鋭なピークがみられることから CuO, CuCr_2O_4 の存在は明らかである。

f) AB-3

バリウム添加触媒を熱塩酸で処理した AB-3 の回折図は図 8-5 である。これより、回折線は全般的には弱いですが、回折角 35° , 37° に CuCr_2O_4 に相当するピークが現われるが、 39° の位置にはピークは認められない。これを拡大してみると CuCr_2O_4 の存在は一層明確となり、CuO の存在は全く認められない。700°C, 5 hr 熱処理試料の回折線図も前者と同様に CuCr_2O_4 は認められるが CuO の存在は全くない。

g) AB-4

バリウムを所定量の 3 倍含む AB-4 を 700°C で 5 hr 熱処理したものを図 8-6 に示す。これより CuO, CuCr_2O_4 の存在を示す位置に尖鋭なピークを示しているが、 CuCr_2O_4 の位置に

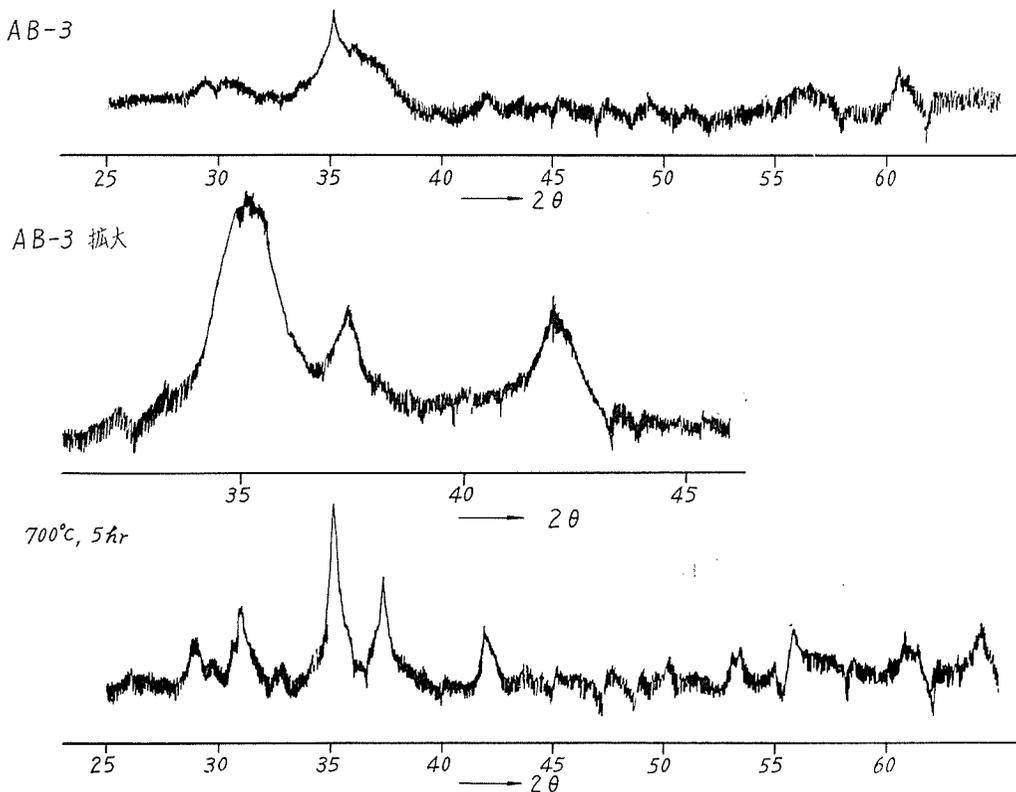


図 8-5 AB-3 の X 線回折図

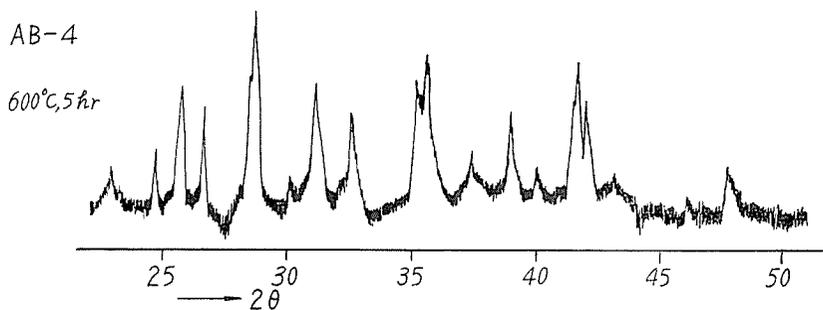


図 8-6 AB-4 の X 線回折図

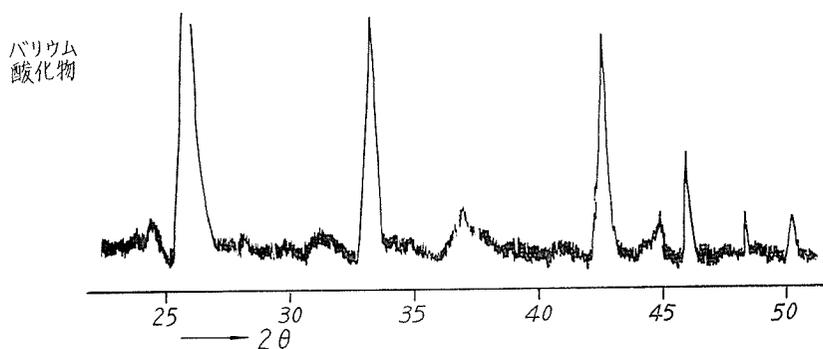


図 8-7 バリウム酸化物の X 線回折図

相当するピークの形状は AD-1, AB-1 のものと著しく異なる。この回折図を次の図 8-7 および図 8-8 と対照すれば、この触媒中のバリウムは酸化バリウムとしてではなく、クロム酸バリウム (BaCr_2O_4) として存在する公算が大きいことが推察される。

h) バリウム酸化物

沈殿法により調製した BaO の X 線回折図を図 8-7 に示す。回折角 26° , 33° にピークが存在する。図 8-6 においては、この位置における回折線のピークが存在しないことより、AB 型触媒中のバリウムは酸化物として単独には存在しないことがわかる。

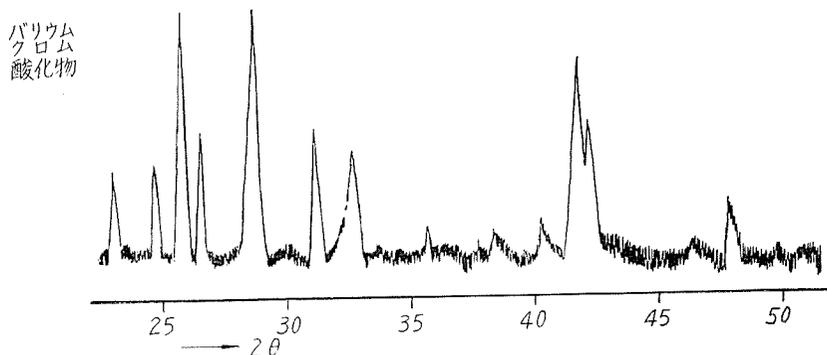


図 8-8 バリウム・クロム酸化物の X 線回折図

j) バリウム・クロム酸化物

700°C, 5 hr 熱処理したものの回折線図を図 8-8 に示す。これはバリウム・クロメイトの回折図を示すものと考えられる。

8-2 アドキンス触媒の調製

市販の1級硝酸銅結晶 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 260 g を900 ml の蒸留水に溶解して80°C に保つ。これに重クロム酸ソーダ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 178 g を溶解し、攪拌しつつさらに28% NH_4OH 220 ml を加える。生成した沈澱を放置沈降させ、上澄液を分離し、さらに80°C の温水1ℓを加え攪拌放置、沈澱と上澄液とに分ける。この操作を3回くり返し、80°C の空気浴中で10 hr 乾燥した後150 mesh に粉碎、表 8-2 の焼成温度で30 min 焼成する。次にこれを10% 酢酸溶液に30 min 浸漬した後減圧ろ過して1ℓの水で水洗後この沈澱を4×4 mmφ のアルマイト製多孔板になすりつけて成型する。120°C, 10 hr 乾燥して試料触媒とする。

表 8-2 アドキンス触媒の調製条件 (焼成温度)

触 媒 No.	21	22	23	24	25	26	27	28
焼成温度 °C	250	300	350	400	450	500	600	700

8-3 調製アドキンス触媒の性状

種々の温度で焼成したアドキンス触媒の組成を得るため、化学分析 および X 線回折を行った。結果は表 8-3 および図 8-9 に示す。

表 8-3 アドキンス触媒の性状 I (化学組成)

触 媒 No.	焼成温度 °C	化学分析結果 %				CuO/Cr ₂ O ₃ モル比	触 媒 組 成
		Cu ^o	CuO	Cr	Cr ₂ O ₃		
21	250	36.7	45.8	28.3	44.3	1.97	0.97 CuO·CuCr ₂ O ₄
22	300	38.6	48.2	32.7	47.4	1.94	0.94 " "
23	350	38.1	47.4	31.6	46.2	1.98	0.98 " "
24	400	39.8	49.8	33.7	49.2	1.94	0.94 " "
25	450	38.3	47.8	31.7	46.3	1.99	0.99 " "
26	500	38.4	48.0	31.9	46.6	1.97	0.97 " "
27	600	38.3	47.8	31.8	46.5	1.97	0.97 " "
28	700	37.7	46.7	32.4	47.4	1.93	0.93 " "

この結果より CuO と CuCr₂O₄ の割合はモル比にして0.93~0.97:1であり、Stroupe の報告したように等モルとみなしてよい。

また、焼成温度と結晶子の大きさ、および相対強度の関係を求めてみると表 8-4 および図 8-10 のようになる。

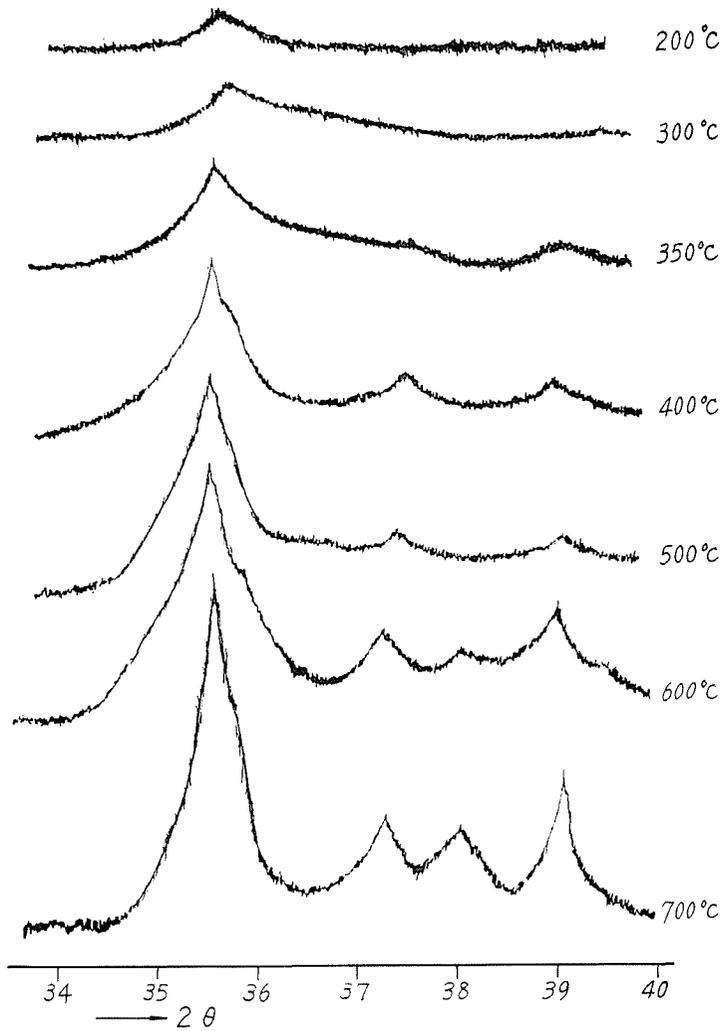


図 8-9 焼成温度変化による X 線回折図

表 8-4 アドキンス触媒の性状 II (触媒構造)

触媒 No.	焼成温度 °C	$D(002)^*$		相対度**	触媒 No.	焼成温度 °C	$D(002)^*$		相対度**
		β°	結晶子 Å				β°	結晶子 Å	
21	250	—	—	0.66	25	450	0.80	102	2.42
22	300	1.72	48.0	1.00	26	500	0.67	125	3.20
23	350	1.10	74.5	1.45	27	600	0.65	131	3.54
24	400	0.84	97.2	2.04	28	700	0.51	160	3.82

* $D(002)$, $2\theta = 35.10^\circ$ で求めた** $2\theta = 35.10^\circ$ で求め No. 22 を 1.0 として規準とした

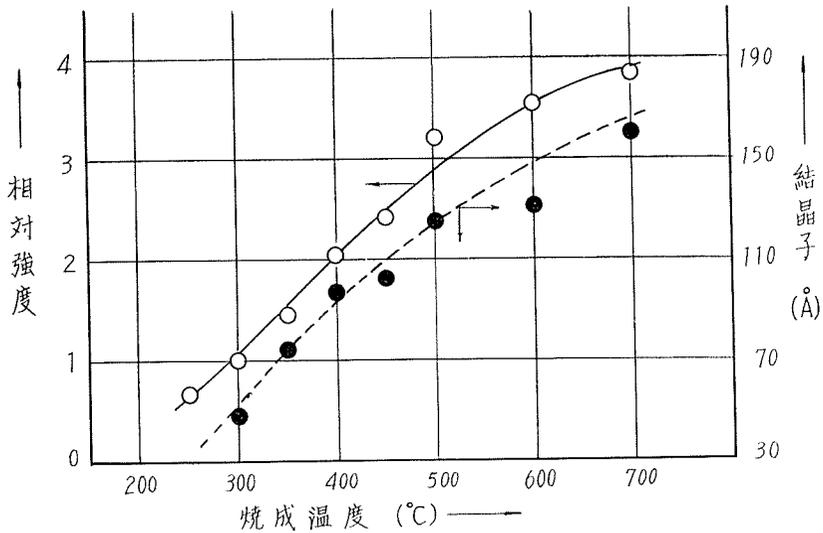


図 8-10 触媒の焼成温度と結晶子，相対強度との関係

アドキンス触媒は CuCr_2O_4 からなるスピネル構造の酸化物と遊離の CuO から構成されている。このため焼成温度の上昇により無定形の非晶質から結晶形の晶質へと変化する。また、 250°C 以下の焼成温度では未分解の水酸化物 $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ を多量に含むゆえ活性は

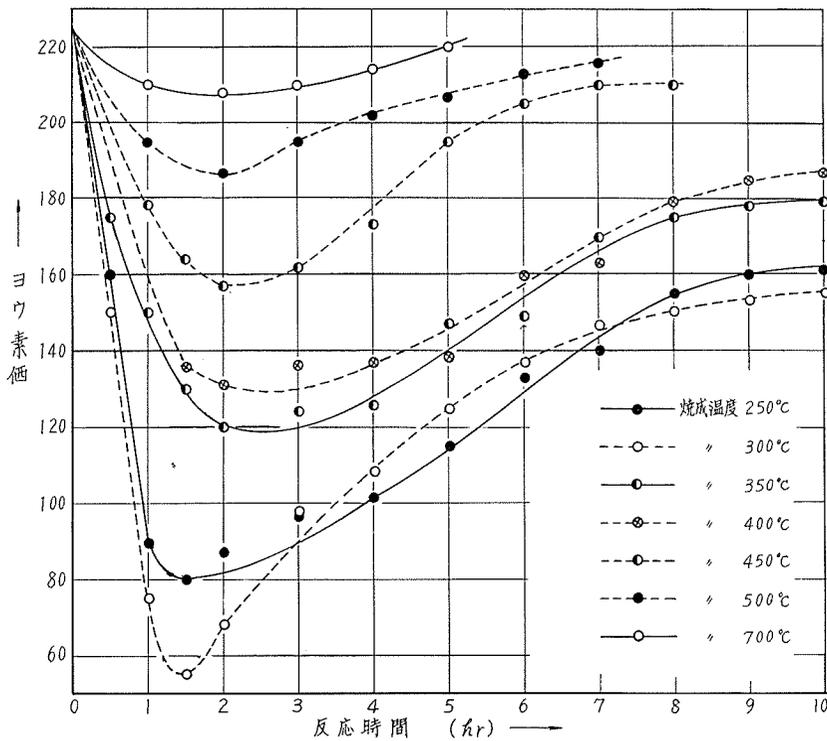


図 8-11 水添生成油のヨウ素価変化

きわめて低い。

8.4 アドキンス触媒の活性

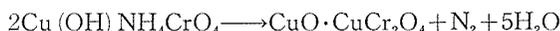
種々の焼成温度により調製した触媒の活性を観察するため、前章7の酸化銅触媒の場合と同じ条件により2-エチルヘキセンの水素添加反応を行なった。ただし反応温度のみは200～210°Cとし、実験開始後1hrごとに生成油のヨウ素価を測定した。

その結果を図示すると図8-11のとおりである。

以上の結果より焼成温度300°Cの場合が反応率が最もよく以下250°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°Cとなっている。

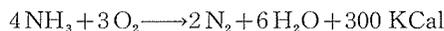
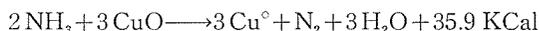
このことは、触媒調製条件のうちで、焼成温度が最も活性に影響を与えることを示している。

触媒焼成時の熱分解は次式で示されるが、



この分解は著しい発熱反応であるため、触媒の性能に与える影響は大きい。

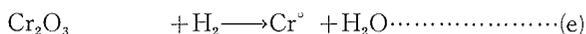
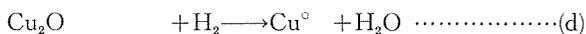
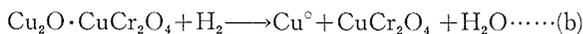
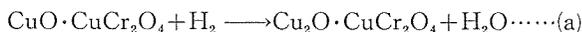
発熱の主な原因は、分解の際に発生するNH₃ガスのCuOによる酸化熱と、NH₃ガスの燃焼熱によるものである。



実験結果より、300°C付近の比較的低い焼成温度の触媒の活性が大きいことは、これらの触媒のX線回折結果より大部分が非晶質であり、高温焼成になるにしたがって結晶質が増加しているためとわかった。

8.5 水素添加反応による触媒の構造変化について

アドキンス触媒はその成分がCuOとCuCr₂O₄のスピネル構造が等モル存在するものであるが、この触媒を用いて水素添加反応を行なうと、その成分分解物として考えられるものは次の還元反応による生成物である。



以上の過程で触媒活性は次第に低下するとしても、一連の実験結果からは(c)以下の反応は起こらず、スピネル構造のCuCr₂O₄は還元されることなく、そのままの形で残っていることがわかった。したがって活性低下の原因としては、CuOがCuO→Cu₂O→Cu[°]の変化を経ることによるものと考えられる。

このため銅の原子価変化と活性との関係を X 線回折を行なって観察した。

まず、実験方法としては、焼成温度 300°C、350°C、400°C の 22, 23, 24 触媒を、あらか

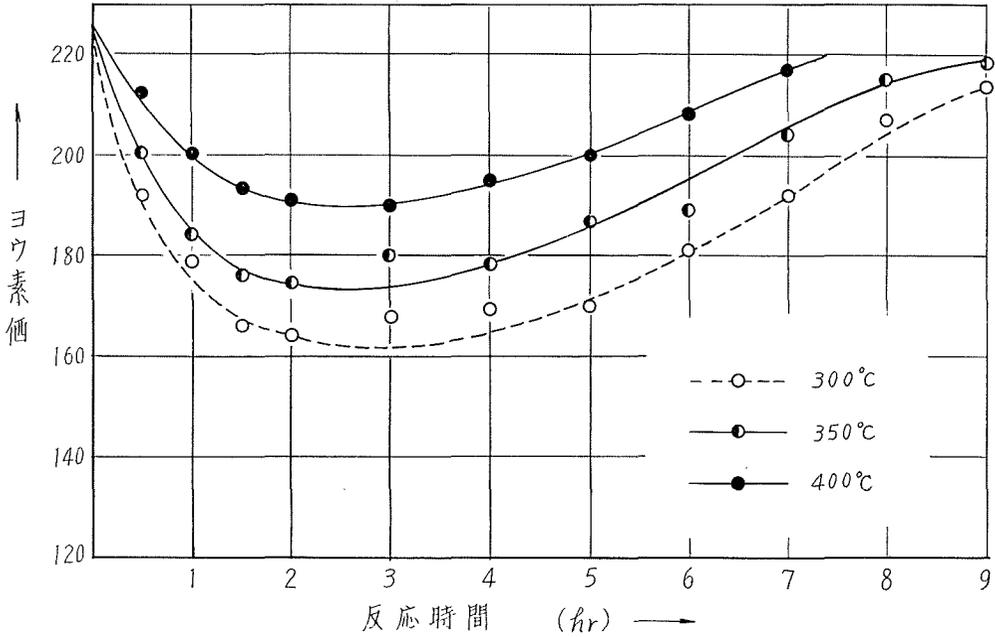


図 8-12 還元触媒による水素添加能

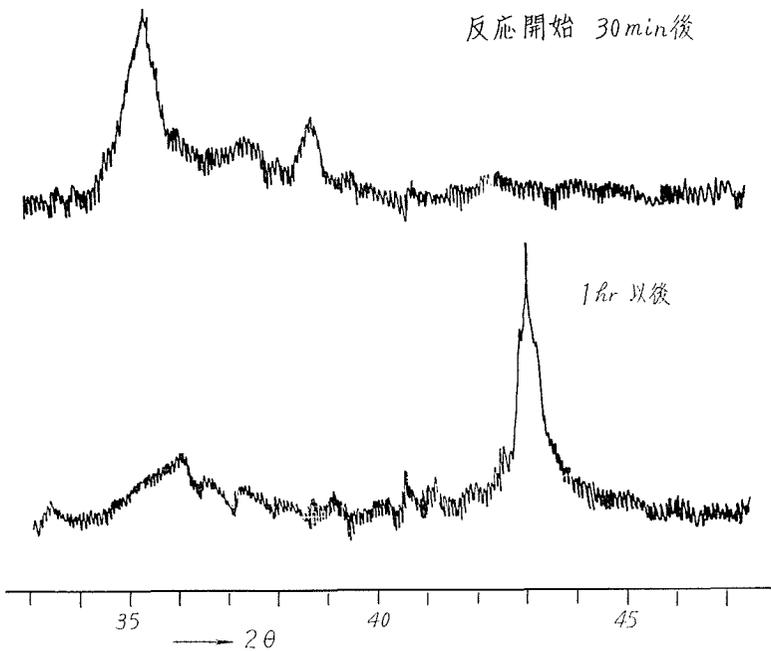


図 8-13 水添反応中の触媒の X 線回折図

じめ実験前に完全に金属銅にまで還元し、これを用いて通常の方法で2-エチルヘキセンの水素添加反応を行なった。

なお、水素添加反応中にその触媒の1部を採取(3・5の方法により)してX線回折の試料とした。

活性の比較およびX線回折図を図8-12および図8-13に示す。

以上の実験結果を見ると、反応前にあらかじめ水素によって還元した触媒の活性は、きわめて小さいが、通常のアドキンス触媒は大いにその活性を示す。

しかし、この触媒でも、一たび水素添加反応を開始すると、ただちにその組成の変化があらわれ、反応管下部の触媒は $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ そのままの状態でも上部の触媒はすでに還元されて金属銅と CuCr_2O_4 となる。このようにして、アドキンス触媒は反応管上部より下部へと次順 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^\circ$ と還元されて活性を失っていく。

要するに、水素添加反応中における触媒の形態は $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^\circ \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ と還元される際に活性を示し、これが完全に還元されてしまうと活性は消滅することになる。

8・6 実験結果に対する考察

アドキンス触媒は CuCr_2O_4 のスピネル構造をもつ酸化物と、遊離の CuO とがほぼ等モルずつ混った固溶体と考えられ、X線回折結果からもこの事実は解明できる。そして、この触媒は遊離の CuO が金属銅にまで還元される間に、活性を現わすものであって、スピネル構造の CuCr_2O_4 は遊離 CuO の還元を抑制する作用をなすものと考えられる。なお、バリウム添加触媒は、バリウム自体もクロムとスピネル構造を形成して CuCr_2O_4 の作用を一層高めるものと考えられる。

アドキンス触媒の活性の大小は、触媒調製時の焼成温度に大きく左右され、図8-10, 11より酸化銅単独触媒の場合と同様に結晶子の小さいものほど活性の大きいことがわかる。

焼成温度 300°C の場合に活性が最大となり、結晶子 $D(002)$ 面は酸化銅単独の場合よりはるかに小さく 48 \AA でしかも大部分が無定形非晶質である。高温処理になるにしたがい結晶子は急激に大きくなり、結晶質が増加して活性は低下してくる。このことは、焼成温度の上昇により格子欠陥の存在が減少して原子結合力が完全に飽和状態へと移行することになる。したがって、周囲をかこむ物質との反応力は弱まり、ガス吸着、吸収、化合等の物理、化学的な反応が生起しにくくなる以外に CuCr_2O_4 が CuO に与える O^{2-} の移動性が低くなり CuO の還元反応抑制能が減じるためと考えられる。

活性を失った触媒の組成は遊離の CuO は完全に金属銅にまで還元されているが大部分の CuCr_2O_4 は依然そのままの形で存在している。

以上のことより、アドキンス触媒も酸化銅単一触媒と同様に結晶子の小さい、できるだけ無定形非晶質に近いもの*を調製するよう、とくに焼成温度を管理すべきである。

* このことはまた還元性の酸化銅成分と難還元性の酸化クロム成分の均質かつ均密な混在を意味するものである。

9. アドキンス廃触媒の再生

一般に被毒された水素添加触媒の再生法には種々の報告があるが、このうち Maxted⁸⁾ の報告は興味がある。

かれは触媒毒としての硫安、リン等に対して次のように述べている。すなわち、硫化水素、ホスゲンのように触媒に吸着されやすい触媒毒は非共有電子対をもつが、これを共有八隅子を有するサルフェート、フォスフェートに変ずることにより毒性を除去することができるとして次の実験を行なった。

非共有電子対を有する有機イオウ化合物チオフェノールにより被毒された石炭酸水素添加廃ニッケル触媒を、まず、温湯で洗浄して付着石炭酸を除き、次にモリブデン酸ソーダおよび過酸化水素で吸着されているチオフェノールを共有八隅子を有するベンゼンスルホン酸に酸化して触媒より離脱させ、最後にこれを 300~320°C で水素気流中で還元することにより、ほとんど完全に活性を回復させた。

油脂類に含まれている水添触媒毒に関しては上野氏らの報告⁹⁾があるが、その毒作用に関しては明らかにしていない。しかしながら、たとえば触媒毒として一般に信じられているものの一つであり、広く油脂類に含まれているものにホスファチッド類があり、このようなものが触媒表面に強く吸着されて活性を低下させているとすれば、まずこれらを触媒表面から脱着しなければならない。

アドキンス触媒の活性の低下の原因としては直接にはこのような触媒毒よりも、触媒の表面に賦活されがたい金属銅の生成することが最大原因と考えられる。それゆえ、活性の再生にはこの金属銅を賦活されやすい酸化第二銅の形に酸化する必要がある。

Stroupe²⁾ は X 線回折による分析結果 300°C 以下で液相水素添加に使用した廃触媒中には還元銅および $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ の存在を認め、これをもとの状態に復させるには、還元銅については簡単であるが、 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ については空気中で 650°C の温度で 4~6 hr の酸化の必要を認めている。

しかし、われわれの実験では水素添加後の廃触媒の X 線回折からは $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ の存在は全く認められなかった。

以上の点からアドキンス廃触媒の再生について、高温酸化法および湿式酸化法の両方法を試み、再生触媒の X 線回折による分析および活性の比較を行なった。

9.1 実験方法

9.1.1 再生用触媒の調製

標準アドキンス触媒で 2-エチルヘキセンの水素添加反応を繰り返して、活性の完全に低下したものを試料とした。

9.1.2 高温酸化法

前述の Stroupe の報告にしたがって高温酸化法を行なった。ただし、実験結果より廃触媒

中には $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ が認められないため、 650°C 、 $4\sim 5$ hr の焼成工程は省略して従来の焼成温度 300°C で $4\sim 5$ hr の酸化を行なった。

9.1.3 湿式酸化法

廃触媒に吸着している物質を離脱させるため溶剤処理を行なったのち、試料 20 g を 1ℓ のビーカーにとり、 200 ml の蒸留水と 2 g の氷酢酸および 2 g の無水クロム酸を添加し、 30% 過酸化水素 100 ml を滴下して湿式酸化を行なった。

酸化終了後液温を 90°C に上昇して未分解の過酸化水素を完全に分解したのち、ろ過水洗して 125°C で充分乾燥させて再生触媒とした。

9.1.4 触媒の表面積測定法^{10,11)}

フェノールフタレインで着色しなくなるまで水洗した触媒を吸着びんに入れて、メタノールで5回洗浄して触媒の水分を除く。ガス導入口および排出口を備えた装置に吸着びんを装着し、一方から窒素ガスを弱くとおす。吸着びん中が窒素ガスで完全に置換されたのち、パルミチン酸ベンゼン溶液 (0.35 g/ml) 50 ml をピペットで注入し、栓をしてよく振りまぜる。未吸着パルミチン酸を重量法ではかり、吸着量を算出する。

表面積は次式から求められる。

$$S = S_n \cdot N \cdot W / M$$

S : 表面積

S_n : 吸着分子の断面積 (21 \AA)

N : アボガドロ数

W : 単位触媒あたりの飽和吸着量

M : 吸着物質の分子量

9.2 実験結果

前記高温酸化法および湿式酸化法により再生した触媒について、2-エチルヘキセンの水素

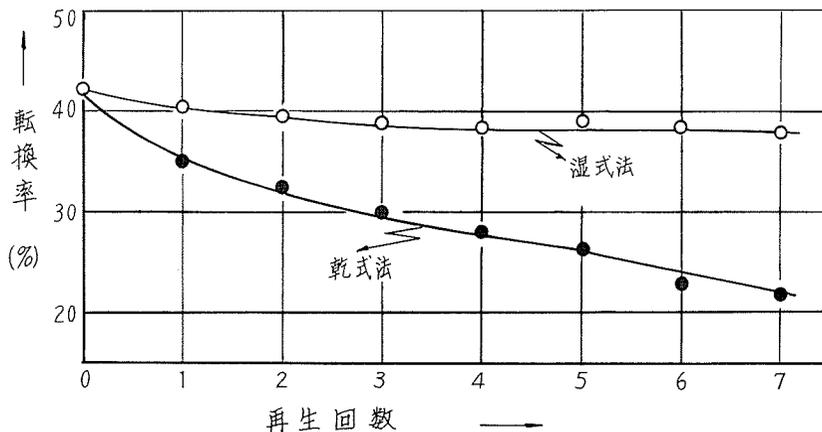


図 9-1 再生回数と 2-エチルヘキセンの転換率

添加反応を行なって、その活性の変化を観察し、この結果を図9-1に示す。なお、結晶子の大きさおよび表面積の変化を示すと図9-2のとおりである。

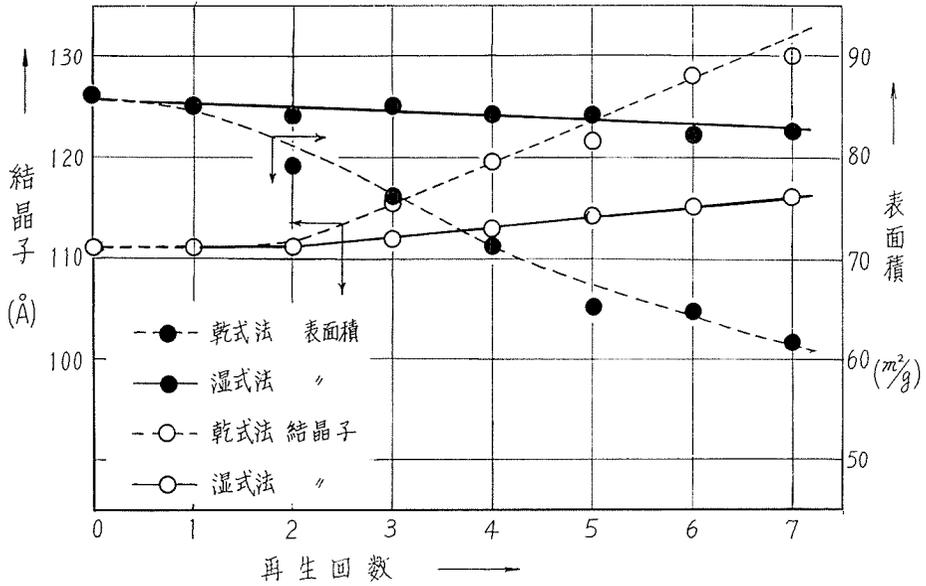


図 9-2 再生回数と表面積、結晶子の大きさ

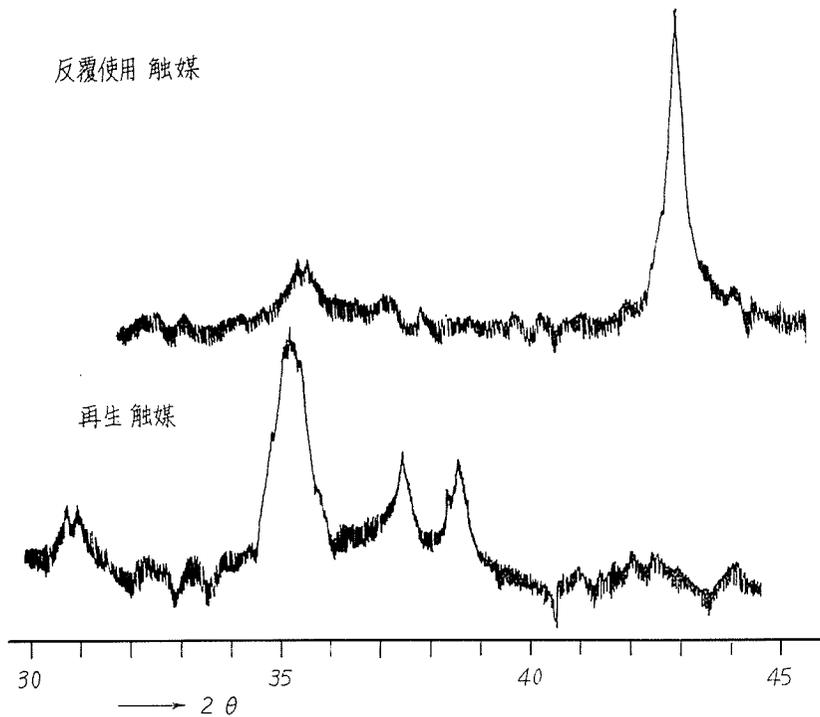


図 9-3 廃触媒および再生触媒の X 線回折図

また、再生前の廃触媒とこれを湿式酸化法により再生した触媒との X 線回折図を図 9-3 に示す。

9.3 実験結果に対する考察

アドキンス廃触媒の再生に対しては、従来、主として Stroupe の方法が用いられていたが本実験の結果では、むしろ湿式酸化法のほうが好結果が得られた。

Stroupe の高温酸化法による再生では、再生回数を増加するにしたがってその活性は次第に低下するが、湿式酸化法では新触媒とあまり変わらない程度にまで活性を回復する。

触媒性状の変化を X 線回折より観察すると高温酸化による場合には、再生ごとに結晶の成長がみられ、したがって触媒表面積の減少も著しくなる。

他方湿式酸化法では、高温処理の過程がないため当然結晶の生長や表面積の減少が認められず、活性の低下もあまり現われない。

廃触媒の回折図で 2θ , 35° , 37° の位置に CuCr_2O_4 に相当する回折線のピークは存在するが、 36.5° の $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, 39° の CuO の存在を示すピークは認められず、 43° に Cu° の大きなピークを示している。このことから廃触媒は CuO のほとんどすべてが金属銅に還元され、 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ は存在しないことがわかる。

しかし、湿式酸化法で再生した触媒の回折図は、 Cu° のピークはまったく消失し、 35° , 39° の位置に CuO の存在を示すあきらかなピークがみられることから、湿式酸化方法による触媒の再生は良法といえる。

引用文献

- 1) H. Adkins et al.: J. Am. Chem. Soc., **53**, 2012 (1931); *ibid.*, **54**, 1138 (1932); U. S. P., 2,091,800 (1937).
- 2) J. D. Stroupe: J. Am. Chem. Soc., **71**, 569 (1949).
- 3) 桑田勉, 工静男: 日本特許, 200,077 (1953).
- 4) 工静男: 油化学, **8**, 253 (1959).
- 5) T. W. Riener: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1130 (1949).
- 6) H. Adkins: J. Am. Chem. Soc., **72**, 626 (1950).
- 7) H. Adkins: Reactions of Hydrogen with Compounds over Copperchromium Oxide and Nickel Catalyst (1937), (The University of Wisconsin Press, 1937).
- 8) F. B. Maxted: Advances in Catalysis, **3**, 129 (1951). (Academic Press).
- 9) 上野誠一: 工化誌, **21**, 898 (1918).
- 10) H. A. Smith, J. F. Fuzek: J. Am. Chem. Soc., **68**, 229 (1946).
- 11) 石川重三郎: 日化誌, **81**, 1629 (1950).