



Title	硫化ニッケル觸媒の研究(第3報) : イソプロピルアルコールの分解反應に就いて
Author(s)	管, 孝男; 岡田, 熊雄; 松下, 三十郎
Citation	觸媒, 1, 18-27
Issue Date	1946-10
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22376">http://hdl.handle.net/2115/22376</a>
Type	bulletin (article)
File Information	1_P18-27.pdf



[Instructions for use](#)

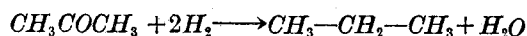
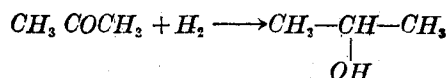
# 硫化ニッケル觸媒の研究 (第3報)<sup>(1)</sup>

イソプロピルアルコールの分解反應に就いて

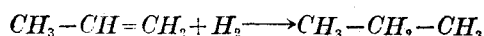
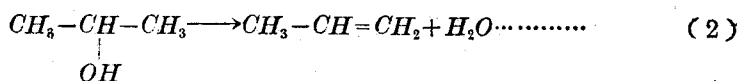
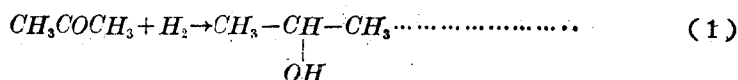
管 孝男, 岡田 熊雄, 松下三十郎

## 緒 言

白金觸媒を用ひてアセトンの水素添加反應を行ふと、イソプロピルアルコールの他にプロパンが副生することは、<sup>(2) (3) (4)</sup>多くの研究者により認められて居る。Farkas 等はこの現象を二つの無關係な反應



によつて、それぞれイソプロピルアルコール及びプロパンが生成することに歸したが、<sup>(5)</sup>小泉氏は周到なる實驗の結果に基き、Farkas 等の説を否定して次の機構を提出した。



即ち(1)の反應により、先づアセトンが水素添加されてイソプロピルアルコールを生じ、出來たイソプロピルアルコールの一部が律速素反應(2)により白金の表面で單分子的に脱水されプロピレンを生じ、生成したプロピレンは更に(3)の急速な水素添加を受けてプロパンとなるとする機構である。同氏はこの機構に基き、反應の條件を適當に選ぶことによつて實際にプロピレンを採出した。

實際に小泉氏のこの機構によれば、白金觸媒は(1)アセトンのカルボニル基への水素添加反應、(2)イソプロピルアルコールの脱水反應、(3)プロピレンの炭素二重結合への水素添加反應の接觸なる三役を同時に演じてゐることになる。さて、著者は先に(1)のアセトンの水素添加反應に對

(1) 觸媒研究所報告第3號

(2) Vavon; Compt. rend, 21 (1912) 237

(3) Faillebin; Ann. Chim. 4 (1925) 156

(4) Farkas; J. A. C. S. 61 (1939) 1396

(5) M. Koizumi; Sci. Pap. I. P. C. R., 37 (1940) 414

し、硫化皮膜を施したニッケル觸媒（以下硫化ニッケル觸媒と略記する）が、白金と同様の觸媒作用を示し得ることを推論し、これを實驗的に確めた。<sup>(6)</sup>

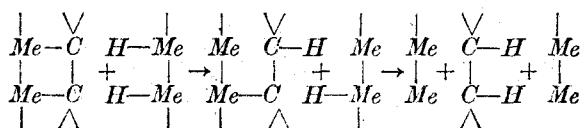
然しながら、このことから硫化ニッケル觸媒が、(2) 及び(3)をも白金と同様に接觸するとはいへない。この點に就いては從來の既知事項並びに理論的考察により、次の如く推測される。

硫化ニッケル觸媒の表面を電子廻折により調べた結果によれば、硫黄の原子層が觸媒面に露出してゐることが確認された。それならば硫黄は陰性元素であるから、これが多少たりともイオン化してゐる觸媒の表面には陰電氣の中心が配列されてゐると考へられる。

従つて  $H_2O$  の如き双極子能率の大きく、しかも陽電氣の中心が分子の表面近くにある分子は陰電氣の中心とその双極子とのクローム引力により、この分子が觸媒の表面に結合された時のエネルギーが低くなり、素反應の生成系のエネルギーと臨界系のエネルギーとの間の半實驗的關係から豫想さるる如く、この觸媒によつてアルコールの脱水反應も促進せらるる筈である。

炭素二重結合の水素添加に對する觸媒能力に就いては次の如く推測される。

堀内及び Polanyi 兩氏によれば、炭素二重結合の水素添加は次の機構によつて進行する。



即ち先づ炭素二重結合が開いて、觸媒表面の原子と均極結合を作り、次に同じく表面原子と均極結合を作つてゐる水素原子が、炭素原子と逐次會合して水素添加を完了する。この機構によつて炭素二重結合の水素添加反應が起り得る爲には、不飽和炭素原子と觸媒面との間に均極結合が作られることが必要である。

しかるに、第2報に述べたやうに、硫化ニッケル觸媒が電氣的陰性なることより、白金と同じく  $H_2^+$  又は  $H^+$  を水素の中間體とするカルボニル基の接觸水素添加を促進すべきことが結論せられ、實驗によつて證明せられたが、同じ理由から、觸媒表面の硫黄原子が炭素と均極結合を作るといふことは勿論出て來ない。従つて、堀内 Polanyi の機構による水素添加が、硫化ニッケル觸媒によつて起らなければならぬ理由はない。然しながらこの觸媒によつて、 $H_2^+$  又は  $H^+$  を中間體とする機構による炭素二重結合の水素添加が起らないとはいへない。なんとすれば、炭素二重結合はその中心に電子雲を集中させてゐるから、その電子雲が  $H_2^+$  又は  $H^+$  のエネルギーを低下させて、靜電氣的に安定にし、それ等を中間體とする反應を幾分でも起り易くするとし

(6) 菅、第2報本誌

(7) 山口、菅、第1報本誌

(\*) Bernal, Fowler; J. Chem. Phys. 1 (1933) 515

(\*\*) 或素反應の生成系のエネルギーを下げれば活性化熱が下るとするもの

(8) Evans, Polanyi; Trans. Far Soc. 34 (1934) 11

(9) J. Horiuti, M. Polanyi; Trans. Far. Soc. 30 (1934) 1164

ても、その働さがアセトンの如き有極性分子ほど十分であるか否かは疑問である。

久保田・芳河<sup>(10)</sup>兩氏が、 $180^{\circ}$  に熱したニッケル觸媒に豫めチオフェンを通じて置き、かくして得られた觸媒にニトロベンゼンと水素の混合氣體を送つて得た實驗結果は、この問題に示唆を與ふるものである。その結果によれば、ニトロ基のみ還元されてベンゼン核には水素添加は起らない。

以上の操作によつて、ニッケル觸媒の上に硫化皮膜が出来てゐるものとすれば、ニトロ基のやうな有極性な基が、この觸媒によつて還元せらるることは、第2報に確められたアセトン還元と同じ機構によつて説明せられる。

一方ベンゼン核が還元されないことは、 $H_2^+$  若しくは  $H^+$  を中間體とする機構による炭素二重結合の水素添加が、この觸媒によつて著しく困難なことを示唆する。

従つて、硫化皮膜を施したニッケル觸媒は、(1)及び(2)を促進し(3)を促進しないことになり、従つて白金の場合と異つてプロピレンがそのまま遊離せらるることが豫想せられる。

硫化ニッケル觸媒の性質に関する以上の推論を實驗的に確むる目的を以つてチオフェン處理を異にする2種の硫化ニッケル觸媒及び比較のために純ニッケル觸媒を用ひて、イソプロピルアルコールの接觸分解反應の實驗を行つた結果に就いて報告する。

## 1. 試 料

**イソプロピルアルコール；** メルクのイソプロピルアルコールを金屬ナトリウムで脱水し、常壓蒸溜により精製したる後、真空容器中にて還元ニッケルと接觸振盪して十分觸媒毒を除いたものを用ひた。

**水素；** キップの裝置により發生せしめたるものを、パラジウム盲管により濾過して用ひた。

**チオフェン；**<sup>(11)</sup> 琥珀酸ソーダーと3硫化磷を乾溜して作つたものを分溜精製して用ひた。

## 2. 装置及び測定方法

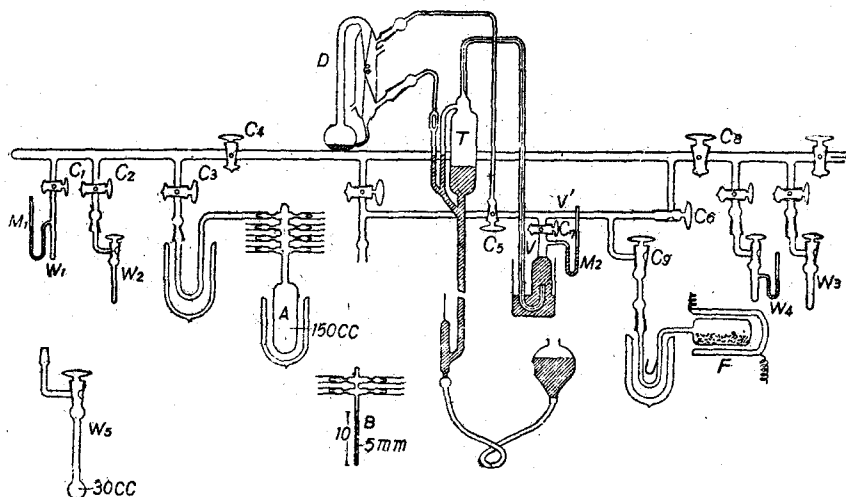
實驗に用ひたる真空裝置を第1圖に示す。反應器にする容器Aは、第2報のと同様な可碎栓十數本を有する容量約150 ccのテレックス容器である。この容器に豫め鹽基性炭酸ニッケルを、空氣中  $500^{\circ}$  に熱し酸化物に變じたるものを約1g入れ、第2報に述べたと同様に操作して、先づ還元ニッケル觸媒を容るる熔封真空器を作る。純ニッケル觸媒の實驗にはこれをそのまま反應器として用ひた。硫化ニッケル觸媒の實驗に用ひたものの一つは、上記熔封真空器の一つの可碎栓より250 cc  $\times$  cm Hg (室溫  $18^{\circ}$  に於ける容積 cc と、水銀壓 cm Hg との積を以つて表した氣體の量である) のチオフェンと、800 cc  $\times$  cm Hg の水素とを入れて、その可碎栓を封じ切り、かくして再び熔封された容器を  $180^{\circ}$  に4時間熱したものであり、他は同量のチオフェン並びに水素を入れたものを  $250^{\circ}$  に4時間熱したものである。かくして還元ニッケルにチオフェン處理を

(10) 久保田, 芳河; 理研彙報 18 (1939) 356

(11) L. Vanino; Präp. Chem. II Band 743

硫化ニッケル觸媒の研究

施して硫化ニッケル觸媒とした後、再びその容器可碎栓の一つによつて真空中に継ぎ、接続部を適當に排氣した後、その可碎栓を開き、チオフェンの分解生成物を  $10^{-5} \text{ mm Hg}$  程度に排氣してその可碎栓を封じ切つた。



第 1 圖 イソプロピルアルコール接觸分解反應の實驗裝置

そして用意された反應器に、次に述べるやうにして知れた量のイソプロピルアルコールを入れる。イソプロピルアルコールは前述の如く精製した後、第 2 報の方法によつて空氣を除き、第 1 圖 B に示すやうな數多の可碎栓のある目盛を施した徑 5mm 長さ 10cm の管に熔封してある。B の可碎栓を上述の如く用意せられた反應器の可碎栓に熔接し、それ等可碎栓の間の空間を適當に眞空装置に連ねて  $10^{-5} \text{ mm Hg}$  までこれを排氣した後、眞空装置から封じ切り、兩可碎栓を開いて B の目盛を読みながら十分の數 cc のアルコールを A に蒸溜し込み、直ちに B に通ずる A の可碎栓を封じ切り反應器を完成する。

この反應器を所要溫度の空氣恒溫槽に入れ、所要時間後取出し、反應生成物を第 1 圖の裝置によりて分析する。第 1 圖 D、T 及び V は、それぞれ第 2 報に報告せる擴散ポンプ容量 500 cc のテブラーポンプ及び水銀壓力計を附した容量 10 cc のガス溜。F は徑 2cm 長さ 10cm テレックス管に酸化銅を充たし、電氣爐によつて  $300^{\circ}\text{C}$  に熱した燃焼管である。

$W_1$  及び  $W_2$  は頂部に活栓を、又中部に水銀壓力計を有し、下端が盲管になつてゐる長さ 10cm 容量はそれぞれ 0.3cc と、10cc のガラス管であり、 $W_3$  は水銀壓力計なく盲端が膨んでゐる容量 30cc の容器であつて、標準擦合はせによつて取外しが出来るやうになつてゐる。この裝置により反應生成物より先づ液體空氣の溫度で溜出する部分 L と、 $-80^{\circ}\text{C}$  で溜出する部分 K とを取出し、L を水素一酸化炭素及びメタンの混合物とし、K を飽和若しくは不飽和炭化水素の混合物なるものとして、それぞれ次の如く分析定量した。

(L) 先づ反應器 A の可碎栓の一つを、一端に標準擦合はせを有する U 字管の他端に熔接し、

その標準接合はせによつて圖の如く分析装置に接続して、接続部分を適當に排氣し、活栓  $c_1, c_2, c_3$  を閉ち、 $c_4, c_5, c_6$  を開き、 $A$  の低部及び  $u$  字管を液體空氣に浸して置いて、可碎栓を開き出来る部分を擴散ポンプ  $D$  及びテブラーポンプ  $T$  によつて、ガス溜  $V$  に集めて壓を測りその量  $L$  を定める。

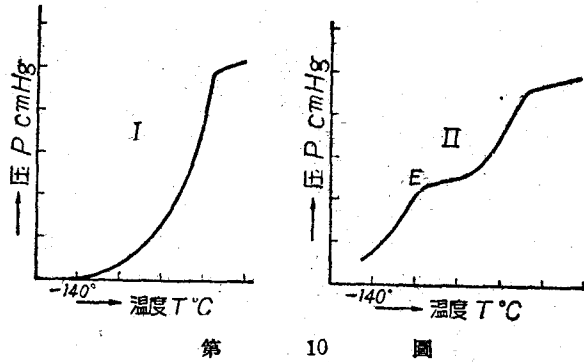
しかる後、 $u$  字管  $u$  を液體空氣で冷やして置き、活栓  $C_5, C_6$  を閉ち、 $C_7, C_8$  を開き、 $V$  中にあるガスをよく真空に引いてある燃焼管  $F$  に導入する。その燃焼産物が、 $u$  に凝結すると共に下つて行く水銀壓力計  $M_1$  の讀みを監視し、消失するか或ひは恒定壓  $P_M$  に達するまで、最長一晝夜ぐらゐ放置した。

壓が消失した時には直ちに次の如く、 $V$  に凝結した部分の分析を行ひ、測り得る壓があつて變化しなくなつた時は  $C_7$  を閉ち、 $C_8$  を開き、 $F$  及びこれに接続する空間にある氣體を、擴散ポンプによつて  $T$  中に汲み込み、 $T$  を働かしてその氣體を  $V$  に集め、これを前と同量に定量してメタンの量  $L_M$  とした。300°C に保たれた酸化銅によつては、水素及び一酸化炭素のみ燃焼して水及び炭酸ガスとなり、メタンは燃焼しないことが知られてをり、従つて水及び炭酸ガスは  $V$  に凝結して、メタンのみがこの操作によつて  $V$  に集められる筈であるからである。このことはこの操作の間に、 $L$  がそれぞれ入れられてゐる空間を自由に擴散し得るときにのみ正しいが、若し擴散が殆ど起らなかつたとしても、 $F$  の容積は 30 cc、その空間の他部の容積も 30 cc であり、この  $P_M$  は最大なる場合でも  $P_0$  の  $1/10$  ぐらゐであつたから、擴散が十分でないための  $L_M$  の誤差は 5% 以下である。

次に  $V$  に凝結した部分を  $V$  から  $W_3$  に液體空氣を以つて蒸溜し込み、更に  $W_3$  を  $-80^\circ C$  に保ち、 $W_4$  を液體空氣に浸して、この部分を  $W_4$  に分溜し、 $W_3$  の活栓を閉ち液體空氣浴を去つて溜出物を蒸發せしめ、壓を測つてその値と  $W_4$  の知れた容量とから、壓力計の水銀面の移動に對する補正を加へて定量し、その量を炭酸ガス従つて一酸化炭素の量  $L_{CO}$  とし、 $L - L_M - L_{CO}$  を以つて水素の量  $L_{H_2}$  とした。

(K) 次に反應器  $A$  及びこれに接続する  $U$  字管を液體空氣浴に浸したまま  $W_1, W_2$  をよく真空に引いて置いて  $C_4, C_5$  を閉ち、 $C_1, C_3$  を開き、兩方の液體空氣浴を  $-80^\circ C$  の浴に替へ、 $W_1$  を液體空氣で冷やして反應生成物を  $W_1$  に分溜する。しかる後  $C_5$  を閉ち、 $W_1$  から  $W_2$  へ、 $W_1$  を  $-80^\circ C$  の浴に、 $W_2$  を液體空氣浴にそれぞれ浸けて再蒸溜し、この部分に伴つて  $W_1$  に溜出し來る虞のあるイソプロピルアルコール、アセトン等を除く操作を行つた。次に  $W_1$  の浴を去つて常溫にし、 $C_5$  を閉ち  $C_1$  を開いて真空に引き、更に  $W_2$  より  $W_1$  に同様に蒸溜した。これを數回繰返して最後に  $W_1$  に集め  $C_1$  を閉ち  $W_1$  の浴を去つて常溫にし、壓を讀んで前同様に定量し、その量を炭化水素の量  $K$  とした。この場合  $W_1$  の盲端小部分を、 $-80^\circ C$  の浴に浸けてもその壓の讀みが殆ど變化しない事を確めて、アルコール、アセトン等は最後の分溜部分に隨いて來なかつたものとした。

かくして  $K$  を定量した後、 $K$  を  $W_1$  に入れたまま  $W_1$  の首端の小部分を  $-140^\circ\text{C}$  の浴に浸け、次第に温度を上げて行つて  $-90^\circ\text{C}$  までの蒸-温度曲線を測定した。得られた曲線の二つの型を第2圖の I 及び II に示す。



I は硫化ニッケル觸媒の場合に得られたものであり II はニッケル觸媒の高温に於ける反応の場合に得られたものである。I の曲線は  $K$  がすべて氣化してしまつた状態に歸し得る。I の高温に於ける水平に近い部分を除き、プロピレン及びプロパンの殆ど一致してゐる蒸氣壓曲線に一致した。この事より I の型の蒸氣壓曲線を與ふる  $K$  を一般にプロピレンとプロパンの混合物とした II の型に於いては蒸氣壓は温度の低い方で一度急激に上昇し、更にもう一度温度の高い方で急激に上昇する。この型の蒸氣壓曲線が得られた場合には、 $K$  を低い方の急激な上昇の終る邊の温度に保ち、これを液體空氣に浸けた容器に數十秒間分溜し、溜出した部分と残りの部分の蒸氣壓を測定し、それぞれの値がエタン及びプロピレン又はプロパンの<sup>(12)</sup>にほぼ一致することを見て定性的にエタンとプロピレンプロパンとか同程度に出來てゐると結論した。I の型の蒸氣壓曲線が得られた場合には、試料を更に飽和炭化水素と不飽和炭化水素に就いて次の如く分析した。

實驗裝置の活栓  $C_2$  を閉ぢて  $W_2$  を取り去り、臭素水又は硫酸第二水銀溶液<sup>(12)</sup>を容るる  $W_3$  を標準擦合はせによつて接続し、その内容を液體空氣で凍らせて、 $W_3$  の内部及び接続部分を十分排氣した後、炭化水素を  $W_1$  から液體空氣で  $W_3$  に蒸溜し込み、 $C_2$  及び  $W_3$  の活栓を閉ぢ  $W_3$  を裝置から外し、常壓に於いて  $W_3$  中の溶液を數十分間よく振盪した後再び實驗裝置に接続し、接続部分をよく排氣した後は  $W_3$  の内容物を  $-80^\circ\text{C}$  に冷やし、その揮發成分を  $W_3$  より  $W_1$  に蒸溜して前同様に定量した。その量  $K_1$  をプロパンの量とし、 $K - K_1$  をプロピレンの量とした。

一方反應器はこれから上述の如くして、炭化水素を取出した後、真空裝置に繼ぎたるまま、 $100^\circ\text{C}$  に温めて  $10^{-5}$  mm Hg まで真空に引いてから真空裝置に連る可碎栓を封じ切つた。この反應器に再びアルコールを測り込んで上述の如く實驗を行ひ、これを可碎栓のあるだけ繰返して同一の觸媒に就いて一列の實驗を行つた。

(12) W. D. Treadwell & Trauber; Helv. Chim. Acta. II (1919), 601

### 8. 實驗結果

先づ 250°C 及び 180°C にてチオフェン處理をした硫化ニッケル觸媒、及びニッケル觸媒について得られた結果を順次述べる。

硫化ニツケル觸媒 (チオフェン處理 250°C) 水素、プロピレン及びプロパンの分析定量結果を第1表に示す。この場合には一酸化炭素、メタン、エタンの生成は實驗誤差範囲内で認められなかつた。第1行は同一觸媒を用ひて次々に行つた實驗の各列を、第5行は實驗に用ひたイソプロピル

第1表 イソプロピルアルコールの接觸分解反應  
觸媒：硫化ニツケル觸媒 (チオフェン處理 250°C) 1g.

實驗列	實驗番號	溫度 °C	時間 min	イソプロピルアルコール初量 cc	水素生成量 cc. cm Hg	プロパン+プロピレン生成量 cc cm Hg	プロピレン百分率
I	1	160	60	0.1	90	3.7	73%
	2	160	60	0.3	109	3.7	84%
	3	230	15	0.1	299	32	96%
	4	230	15	0.3	452	60	94%
II	1	230	20	0.2	460	44	100%
	2	230	20	0.4	730	84	90%
	3	230	20	0.1	464	40	100%

アルコールの量を室溫に於ける液體容積にて、第7行はプロパン+プロピレンの量を cc. cm Hg にて、第8行はその中のプロピレンの分子百分率をそれぞれ示す。

分解生成物中液體空氣の溫度で凝縮しないものは水素のみであり、-80°C の溫度より蒸溜し來る部分は殆どプロピレンのみか、若しくは少量のプロパンを含むプロピレンであつた。

實驗方法より推論せらるる如く、炭化水素にアルコール、アセトンが混入した虞れはないが、逆に炭化水素が蒸溜操作によつて失はれてゐる事は可能である。然しながらプロパンとプロピレンは上述の如く、殆ど同様な蒸氣壓を持つものであるから、兩者の比率を表す第8行値は十分信用し得る。

#### (2) 硫化ニツケル觸媒 (チオフェン處理 180°C)

この場合には一酸化炭素、メタン、エタン、プロピレンの生成は實驗誤差範囲内で認められないうで、生成するものは水素とプロパンのみであつた。水素とプロパンの定量結果を第2表に示す。



硫化ニッケル觸媒の研究

第 2 表

イソプロピルアルコールの接觸分解反應  
 觸媒；硫化ニッケル觸媒 (チオフェン處理 180°C) 1gr  
 イソプロピルアルコール；0.3 cc

實 驗 番 號	温 度 °C	時 間 min	水素生成量 cc. cm Hg	プロパン生成量 cc. cm Hg	プロピレン 生成量 cc. cm Hg
1	150	30	118	3.8	<0.5
2	165	30	266	5.6	<0.5
3	175	30	918	6.9	<0.5
4	185	30	1362	7.5	<0.5
5	200	30	2821	15.1	<0.5
6	220	30	3550	15.1	<0.5
7	242	30	3826	16.4	<0.5
8	177	30	1420	6.6	<0.5
9	210	30	3158		<0.5

この表は同一の觸媒によつて行はれた1列の實驗を、それ等を行つた順序に示すものである。實驗結果は大體に於いて再現的であつて、この1列の實驗の間、觸媒の性質が變らなかつた事を示してゐる。42°Cではイソプロピルアルコールの半分ぐらゐが分解して居る勘定になるが、160°C附近では分解してゐるアルコールは全體の極く小部分である。その邊では單時間に割附けた水素若しくはプロパンの生成量が、それぞれの生成速度に比例するものとして Arrhenius の活性化熱を求めると、各々 47 Kcal 及び 17 Kcal となる。

200°C以上では、イソプロピルアルコールの相當な部分が分解してゐるから水素及びプロパンの生成量は温度によつて餘り變らなくなる筈であるが、それにしても 200°C以上では、分解速度が温度によつて著しく變らなくなつたやうに見える。

(iii) ニッケル觸媒

反應温度 160°C に於いては、一酸化炭素・メタン・エタン・プロピレンの生成は實驗誤差範圍内で認められないで、生成するものは(2)の硫化ニッケル觸媒の場合と同様に水素及びプロパンのみであつた。その分析定量結果を第3表に示す。この場合、同一觸媒に就いて一回づつ行つた實驗の結果を各觸媒の番號を記した各列に示す。

第 3 表

イソプロピルアルコールの接觸分解反應  
 觸媒；還元ニッケル

觸 媒 番 號	觸 媒 量 gr	温 度 °C	時 間 min	イソプロピル アルコール cc	水 素 生 成 量 cc. cm Hg	プロパン 生 成 量 cc. cm Hg	プロピレン 生 成 量 cc. cm Hg
I	1	160	30	0.1	1333	84	<0.5
II	1	160	10	0.1	1117	33	<0.5
III	1.2	160	0.1	0.1	714	86	<0.5

175°C 以上で行つた實驗の結果によれば、低温で認められた生成物の他に一酸化炭素及びエタン等の生成が、又更に 250°C 以上ではメタンの生成が認められた。

#### 4. 實驗結果の考察

以上の結果を通覧すれば、180°C に於いてチオフェン処理をしたニッケル觸媒と、純ニッケル觸媒とは何れも水素とプロパンを生成した。この點に於いて差異は見られないが、250°C でチオフェン処理をしたニッケル觸媒の場合には、ニッケルの場合と全く異り、プロピレンは殆ど水素添加を受けないで出来る。この結果は、250°C でチオフェン処理をした場合にのみ完全な硫化皮膜が出来て、180°C で処理した場合にはニッケルが所々露出してゐるものとして容易に理解される。さうすればこの實驗結果は緒論の豫想を確證するものである。又同一温度 230°C でその硫化ニッケル觸媒では、C-C 結合が切れないのに對し、その温度で低級な炭化水素を生成するニッケルでは、明かに切るとしなければならない。緒論に堀内及び Polanyi の機構によつて炭素二重結合が水素添加を受けるためには、炭素が觸媒表面の原子と安定な結合を作ることが必要であることを述べたが、觸媒表面に於いて炭素一重結合が切れるためにも、その素反應の生成系のエネルギーが十分低いことが必要であるから、觸媒表面の原子と炭素原子との安定な結合が同様に必要になつて来る。従つて硫化ニッケル觸媒によつて炭素の單結合が切れないことは二重結合が水素添加を受けないことと同じ理由、即ち硫化ニッケル觸媒の硫黄原子が、炭素原子と安定な結合を作り得ない理由によつて説明される。ニッケルが露出してゐるとした硫化ニッケル觸媒によつて、高温に至るまで低級炭化水素の生成が認められなかつたのは、この考察に反するやうであるが、純ニッケル觸媒では、二重結合の水素添加は室温以下でも相當の速度で進行するに反し、單結合の切れる反應は、高温に於いて初めて認め得る程度に起るものであるから、兩反應の速度の差異甚しく、僅かに露出してゐるニッケルの部分による單結合切断の反應は、實驗精度の外に逸したものと理解される。ニッケル觸媒によつてイソプロピルアルコールからプロパンを生ずる反應も室温附近では全く認められないから、180°C でチオフェン処理をしたニッケル觸媒によつてプロパンが出来る反應は、その觸媒の露出ニッケル部分の所爲でないとしてもよさうである。さうであるとすれば、この觸媒に於いては、硫化皮膜のある部分でプロピレン及び水素が作られ、プロピレンが小さい露出部分の著しく速い水素添加反應によつて、二次的にプロパンにされたといふことになる。

さうすると、この觸媒による水素及びプロパンの生成速度は硫化ニッケル觸媒による水素及びプロピレンの生成速度を與へることになるから、更にこの觸媒による水素及びプロパン生成速度の温度による上昇が、200°C 以上で著しく緩慢になることが事實だとすれば、このことは、200°C 以下の低温に於いてアルコールが觸媒面一杯に吸着し、200°C 以上で脱着を始める場合にのみ可能であるから、反應は 200°C 以下でイソプロピルアルコールの氣相に於ける濃度に就いて零次と

### 硫化ニッケル觸媒の研究

なり、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上に於いてはだんだんと一次に近附いて行かなければならない。 $250^{\circ}\text{C}$ でチオフェン処理をした硫化ニッケル觸媒に就いてアルコールの量、従つてその氣相に於ける濃度を變へて行つた實驗の結果はこれを證する。

本研究を行ふに當り御懇篤なる御指導を賜つた堀内壽郎教授に深謝すると共に、費用の補助に方つた服部報公會並びに文部省科學研究費に謝意を表す。