

木材防腐劑に關する研究

第 2 報

松 脂 の 白 土 乾 溜 に つ い て

井 上 吉 之・中・村 陽・西 本 孝 一

(木材化學第2研究室)

Yoshiyuki INOUE, Takashi NAKAMURA and Koichi NISHIMOTO:

Studies on the Wood Preservatives. II. Dry Distillation of Pine Resin
in the Case of Using Activated Clay as a Catalyser.

1. 緒 言

松脂又はコロホニウムを乾溜すると、樹脂油なる暗褐色の粘質油が得られる事は古くより知られ、その組織も不鮮明であり、用途も取るに足らぬものであつた。然るに最近に至り、この種乾溜に際して觸媒として酸性白土を添加すると、松脂は特異な分解を起し、芳香族炭化水素、ナフテン族炭化水素、不飽和族炭化水素を主體とする石油類似油を生成する事が研究の結果判明した。^{1) 2) 3)} 然るにこれ等研究はその生成物に重點を置き、乾溜時の反應過程については何等述べられてゐない。本研究室に於ては、乾溜油の組成及び利用の研究に先だつて乾溜時の反應過程に重點を置いた。

尙この乾溜油は木材防腐劑の1要素として使用の豫定であり、これについては追つて發表の豫定である。

2. 實驗試料及び實驗方法

A. 松 脂

産 地	兵庫縣神崎郡川邊村
採集年月	昭和19年5月~10月
採集原木	アカマツ <i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc. クロマツ <i>Pinus Thunbergii</i> Parl.
性 狀	比重 ²⁰ ₄ 1.017 含水量 4.4% (W%) 固形夾雜物 1.1% (W%) 酸價 135.1 テルペン部分 19.6% (W%) 比重 ²⁰ ₄ 0.853 酸價 0.4 コロホニウム部分 75.3% (W%) 比重 ²⁰ ₄ 1.079 酸價 162.6

B. 活性白土

武田活性白土株式會社製品 0 號及び 1 號を用ひ、使用前に 120°C で 5 時間乾燥した。

C. 乾溜製置及び乾溜方法

乾溜を行ふに當つて乾溜釜の形狀及び、加熱方法により、分解生成物に差異を生じる事は飯盛氏¹⁾も報告され、又當研究室に於て以前にフラスコで乾溜を行つた場合にも觀察された。それ故當實驗では、同一の乾溜釜を使用し、電氣爐にて側面より加熱し、毎回加熱を同一にする様にした。

乾溜實驗に於て一時に多量の試料を用ひると試料が部分的な過熱を受け、兩分解を受ける恐れがある爲試料は少量づゝ用ひるのが良いとされているが、少量の試料での結果は實際の乾溜と差異を來す事は明らかである又乾溜過程を研究する爲には、相當量の試料を使用する必要がある。かゝる理由から本實驗では、相當量の試料を使用し、部分的な過熱を避ける爲に、乾溜中試料を良く攪拌し、加熱が一樣になる様にした。裝置としては第 1 圖の様な乾溜釜を使用した。

乾溜釜は銅板製圓筒製で直徑 20cm、深さ 30cm、内容 9.4L、これに試料として松脂 3kg と活性白土 0.9kg を入れると釜の $\frac{2}{5}$ まで満たされる。一時に多量のガスが発生した場合は大型逆流冷却器を経て抜き取る。電氣爐は容量 6 KW、抵抗器にて加熱を調節する。電氣爐と乾溜釜の間には錫を入れ金屬浴とした、乾溜釜に試料を入れ溫度を徐々に上げ松脂が液化すれば攪拌を始める。溜出物及びガスは溜出口の溫度上昇、 10°C 毎に測定した。

D. 乾溜生成油の性狀測定方法

a. 比 重

オストワルドのピクノ・メータを使用した。

b. 蒸溜試験

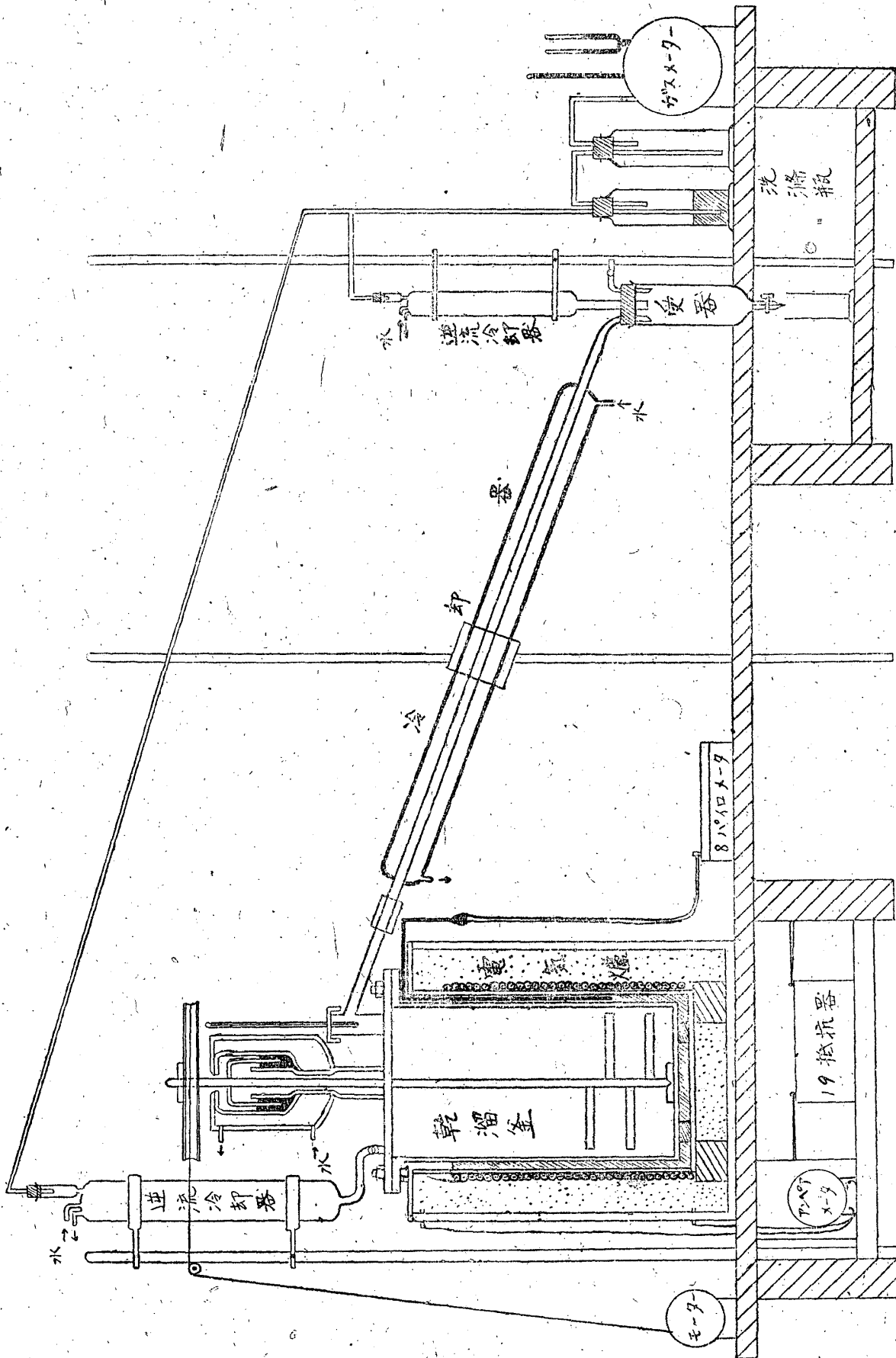
乾溜油の性狀が石油原油に類似する故石油原油の試験法、即ちエングラ・フラスコを使用する A.S. T.M. Designation D 86-41²⁾ によつた。

c. 酸 價

松脂の酸價は 135 で松脂の主成分なるコロホニウムの酸價は 162.5 なる故、乾溜にて分解をうけなかつたコロホニウムが溜出すれば、當然乾溜油の酸價が上昇する故、酸價の測定により、コロホニウムの分解程度を推察し得る。

試料 10g を 200cc 三角フラスコに精秤し、酒精 50cc を加へ、逆流冷却器を附し、湯浴上で沸騰する迄加熱し、フェノルフタレンを指示薬とし、 $\frac{1}{10}$ N 苛性カリ溶液にて滴定し、試料 1g に對する苛性カリの mg 數で表した。

第 1 圖



d. 不飽和族炭化水素量

本乾溜油は觸媒として活性白土を添加するが、一種の乾溜油であるから、その生成油中には多量の不飽和族炭化水素が含有されていると考へられる故、不飽和族炭化水素を硫酸法によつて測定した。⁵⁾

ウェゲル・ビュレットに試料 20cc を取り、これに 85% (±0.2%) 硫酸 40cc を加へ、15 分間烈しく振盪し、1 時間静置後、油量を測定し、減量を不飽和族炭化水素量とした。

e. アニリン點⁶⁾

乾溜油の組織の差異を知る助けとして、アニリン點を測定した。測定方法は水田氏の方法によつた。⁷⁾

E. 乾溜油の分溜及びその溜分の性狀測定方法

乾溜油の組成を研究するに當つて先づ次の様に 3 溜分に分溜し、この各溜分につき比重、酸價、不飽和族炭化水素量及び、アニリン點を測定した。

初溜點～200°C, 溜分……………A溜分

200°C～250°C, 溜分……………B溜分

250°C～乾點, 溜分……………C溜分

比重、酸價、不飽和族炭化水素量及びアニリン點の測定方法は乾溜油の場合と同様に行つた。

3 實驗結果

A. 乾溜結果

乾溜實驗に使用した試料の種類及び使用量は第 1 表の様である。

各實驗に於ける、乾溜溫度、金屬浴溫度、時間、溜出量、溜出水量の關係は第 2 表～第 12 表の様であるこれを圖示すれば第 2 圖～第 12 圖の様になる。

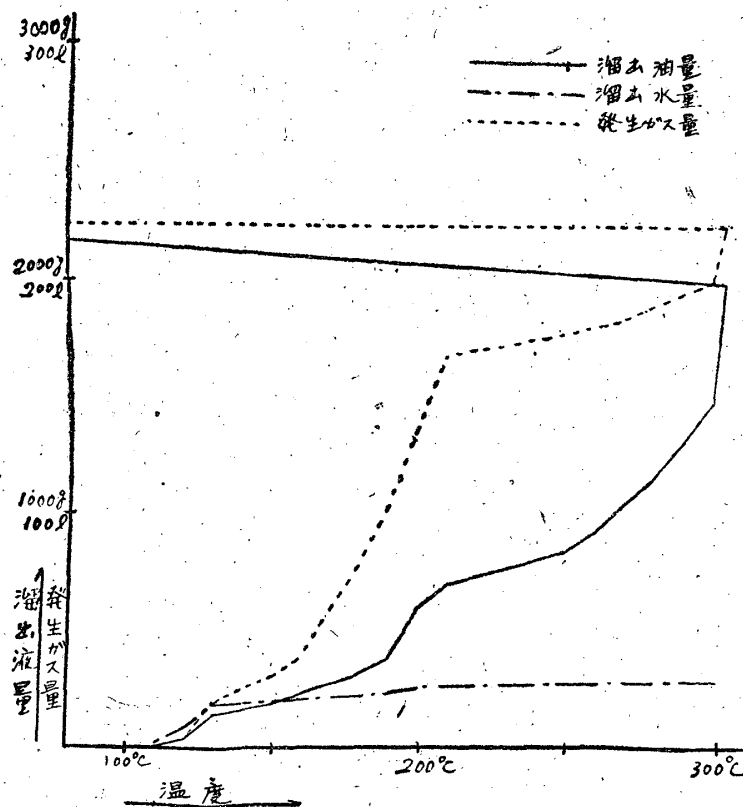
第 1 表

實驗番號	松 脂			活 性 白 土			備 考		
	種 類	使用量 (g)	比 重 (20/4)	種 類	使用量 (g)	松脂に對する割合 (W%)	室 溫 (C°)	ガスメータ溫度 (C°)	
1	松 脂	3000	1.017	武田 0 號	900	30	22	27	A グ ル ー プ
2	"	"	"	"	"	"	27	30	
3	"	"	"	"	"	"	21	23	
4	"	"	"	"	"	"	23	24	
5	松 脂	3000	1.017	武田 1 號	900	30	26	27	B グ ル ー プ
6	"	"	"	"	"	"	23	23	
7	"	"	"	"	"	"	27	30	
8	"	"	"	"	"	"	25	28	
9	松 脂	3000	1.017	武田 0 號	900	30	27	28	
10	松 脂	3000	1.017	武田 0 號	900	10	28	30	
11	コロホニウム	3000	1.017	武田 0 號	900	30	24	28	

第 2 表

溜出口溫度 (C°)	金屬浴溫度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 98	25	0						
100	206	52						
110	218	56	9	9	15	15	3.7	3.7
120	223	61	32	41	76	91	0.3	4.0
130	242	93	100	141	95	186	15.8	19.8
140	247	100	18	159	11	197	5.2	25.0
150	256	105	23	182	5	202	6.5	31.5
160	266	111	48	230	8	210	12.5	44.0
170	275	123	88	318	11	221	34.9	78.9
180								
190								
200	284	130	63	381	8	229	27.8	106.7
210	331	138	225	606	29	258	34.3	141.0
220	355	153	100	706	8	266	27.0	168.0
230	362	155	26	732	1	267	3.4	171.4
240	372	157	35	767	1	268	1.6	173.0
250	374	159	33	800	0	268	2.2	175.2
260	378	160	43	843	0	268	2.3	177.5
270	387	164	84	927	0	268	3.9	181.4
280	399	167	121	1048	1	269	3.1	184.5
290	406	171	112	1160	1	270	4.7	189.2
300	416	176	156	1316	2	272	5.8	195.0
乾點 304	423	180	171	1487	1	273	4.6	199.6
乾點以後	449	213	493	1980	8	281	23.0	222.6
	—	—	181	2161	3	284	1.2	223.8

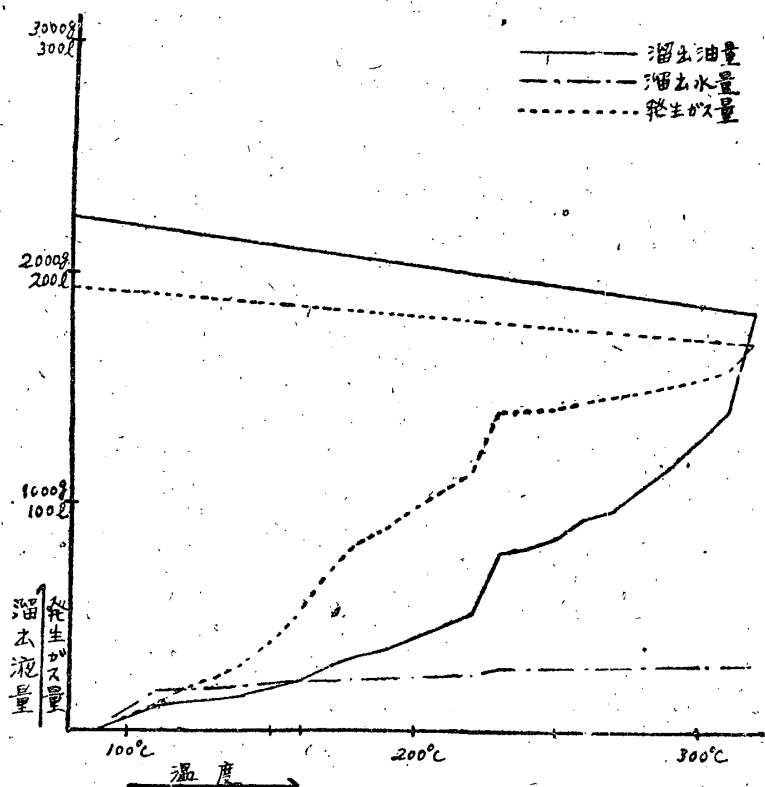
第 2 圖



第 3 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 95	110	0						
100	196	28						
110	210	34	112	112	170	170	12.2	12.2
120	237	49	20	132	19	189	6.3	18.5
130	243	57	14	146	9	198	4.5	23.0
140	256	65	20	166	8	206	6.2	29.2
150	261	72	29	195	8	214	10.4	39.6
160	270	77	34	229	7	221	13.4	53.0
170	284	85	57	286	5	226	18.0	71.0
180	312	90	48	334	7	233	12.5	83.5
190	322	92	28	362	4	237	6.1	89.6
200	345	96	57	419	10	247	10.0	99.6
210								
220	351	102	105	524	12	259	15.9	115.5
230	363	123	264	788	25	284	26.9	142.4
240	370	134	29	817	0	284	1.0	143.4
250	378	140	52	869	1	285	1.3	144.7
260	389	144	84	953	1	286	2.7	147.4
270	398	145	37	990	0	286	1.6	149.0
280	407	148	97	1087	1	287	2.1	151.1
290	409	152	90	1177	2	289	2.8	153.9
300	411	157	131	1308	1	290	3.5	157.4
310	426	160	146	1454	2	292	4.2	161.6
乾點 319	456	177	416	1870	7	299	12.8	174.4
乾點以後	—	—	374	2244	8	307	19.2	193.6

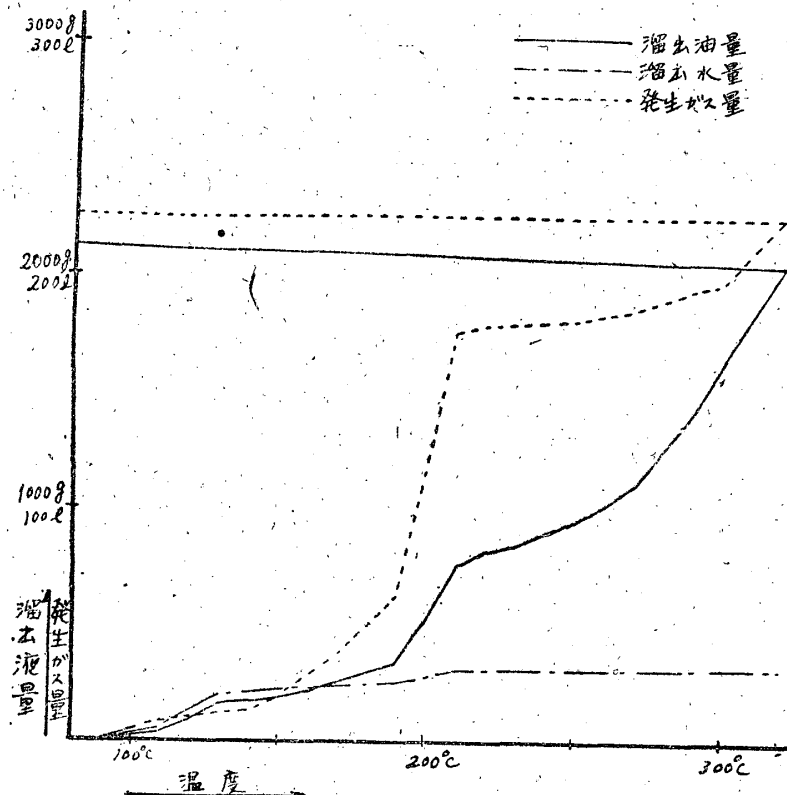
第 3 圖



第 4 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點	92	0						
102	180	40						
110	199	47	40	40	52	52	7.6	7.6
120	218	55	53	93	75	127	2.0	9.6
130	265	82	66	159	78	205	1.5	11.1
140	279	85	10	169	4	209	1.6	12.7
150	284	91	19	188	10	219	5.9	18.6
160	290	96	31	219	8	227	8.5	27.1
170	303	99	28	247	7	234	9.1	36.2
180	307	101	35	282	5	239	12.3	48.5
190	317	107	62	344	6	245	13.7	62.2
200	335	110	153	497	25	270	54.5	116.7
210	346	128	271	768	34	304	58.0	174.7
220	392	133	45	813	2	306	2.6	177.3
230	393	134	31	844	1	307	1.1	178.4
240	398	137	42	886	0	307	0.8	179.2
250	400	138	56	942	1	308	1.2	180.4
260	406	140	65	1007	1	309	1.7	182.1
270	418	145	101	1108	1	310	2.4	184.5
280	421	151	165	1273	0	310	4.4	188.9
290	425	157	154	1427	0	310	4.8	193.7
300	429	163	210	1637	0	310	2.5	196.2
310								
乾點 320	487	192	387	2024	3	313	27.2	223.4
乾點以後	—	—	103	2127	0	313	2.9	226.3

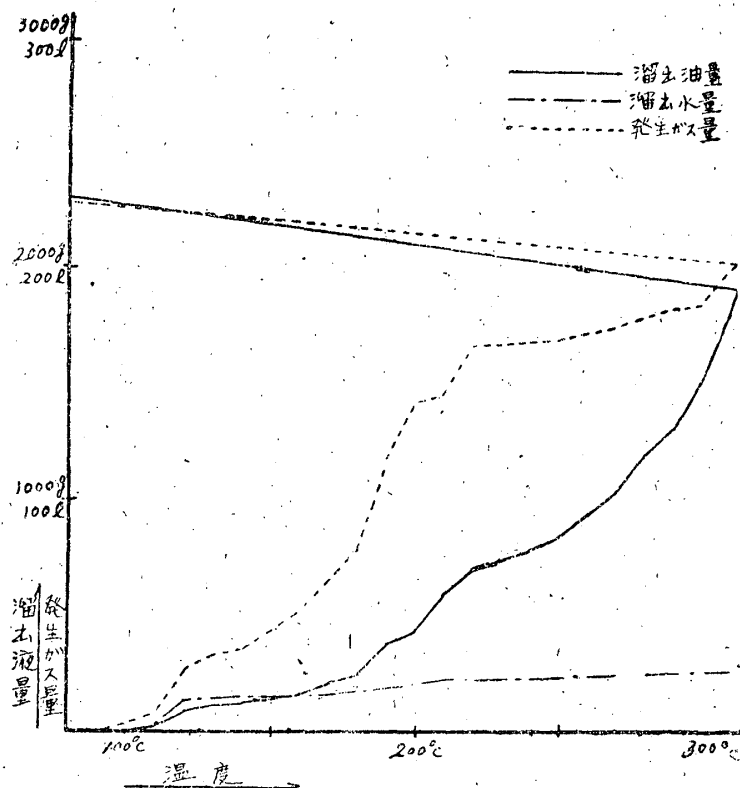
第 4 圖



第 5 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點	65	0						
107	195	72						
110	213	83	14	14	30	30	7.4	7.4
120	256	140	75	89	101	131	19.5	26.9
130	266	149	22	111	15	146	6.2	33.1
140	274	154	8	119	4	150	2.7	35.8
150	290	161	23	142	5	155	6.6	42.4
160	293	166	23	165	4	159	9.1	51.5
170	307	167	48	213	7	166	14.5	66.0
180	312	172	33	246	6	172	12.0	78.0
190	325	177	131	377	21	193	38.3	116.3
200	340	180	57	430	10	203	26.0	142.3
210	370	187	157	587	25	228	4.1	146.4
220	398	200	114	701	8	236	21.3	167.7
230	402	202	75	776	2	238	1.7	169.4
240								
250	419	205	62	838	1	239	195	170.9
260	428	211	188	1026	2	241	4.2	175.1
270								
280	434	214	168	1194	0	241	4.8	179.9
290	439	217	110	1304	1	242	3.2	183.1
300	451	224	209	1513	1	243	6.8	189.9
310	468	234	300	1813	2	245	10.0	199.9
乾點 313	477	240	103	1916	0	245	2.9	202.8
乾點以後	—	—	394	2310	5	250	27.2	230.0

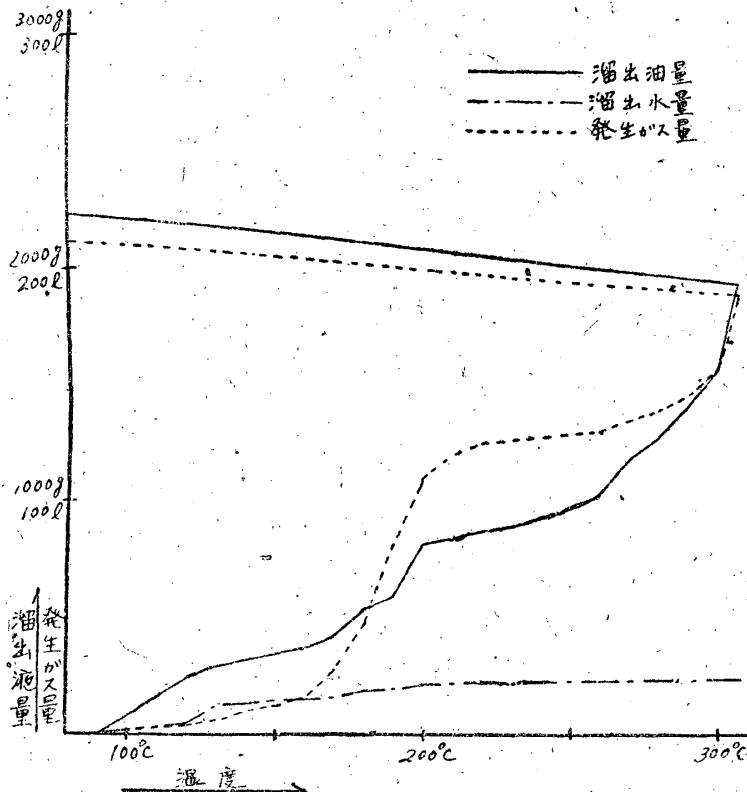
第 5 圖



第 6 表

溜出口溫度 (C°)	金屬浴溫度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 97	101	0						
100	201	30						
110	256	44	251	251	64	64	4.5	4.5
120								
130		58	43	294	61	125	2.0	6.5
140	274	71	26	320	15	140	3.5	10.0
150	288	73	31	351	9	149	2.2	12.5
160	293	75	21	372	5	154	3.4	15.6
170	297	81	49	421	10	164	11.9	27.5
180	312	89	112	533	27	191	20.8	48.3
190	326	96	53	586	11	202	32.8	81.1
200	375	110	240	826	18	220	28.3	109.4
210	381	112	27	853	1	221	11.3	120.7
220	383	114	19	872	0	221	4.7	125.4
230	389	115	25	897	1	222	0.9	126.3
240	398	117	33	930	0	222	1.1	127.4
250	402	120	49	979	0	222	1.3	128.7
260	406	122	48	1027	0	222	1.7	130.4
270	421	131	153	1180	3	225	4.5	134.9
280	426	136	93	1273	2	227	3.5	138.4
290	434	142	144	1417	3	230	7.4	145.8
300	449	158	149	1566	2	232	11.7	157.5
乾點 307	482	165	358	1924	5	237	31.0	188.5
乾點以後	—	—	306	2230	6	243	22.8	211.3

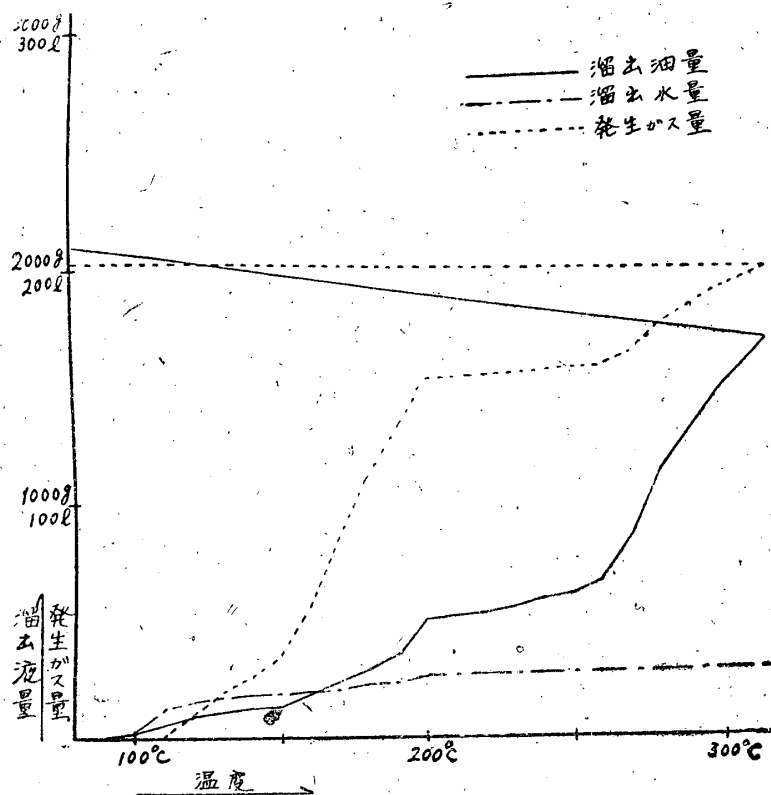
第 6 圖



第 7 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
	80	0						
初溜點 95	198	55						
100	229	60	11	11	24	24	0	0
110	236	94	50	61	97	121	0.9	0.9
120	247	125	29	90	38	159	9.3	10.2
130	256	132	17	107	14	173	9.2	19.4
140	261	137	13	124	7	180	7.0	26.4
150	268	143	13	137	7	187	9.5	35.9
160	274	150	43	180	8	195	20.4	56.3
170	285	160	64	244	14	209	28.0	84.3
180	288	173	61	305	16	225	25.9	110.2
190	293	181	51	356	13	238	19.8	130.0
200	360	203	146	502	25	263	23.7	153.7
210	367	207	13	515	0	263	0.4	154.1
220	374	208	14	529	0	263	0.6	154.7
230	378	210	25	554	1	264	0.5	155.2
240	383	211	28	582	1	265	1.1	156.3
250	388	214	37	619	2	267	0.9	157.2
260	393	216	54	673	1	268	0.8	158.0
270	399	217	203	876	5	273	6.1	164.2
280	401	229	265	1141	5	278	11.6	175.8
290	406	242	152	1293	4	282	8.6	184.4
300	434	253	195	1488	0	282	7.0	191.4
310	468	265	209	1697	0	282	8.5	199.9
乾點 316								
乾點以後	—	—	404	2101	0	282	2.3	202.2

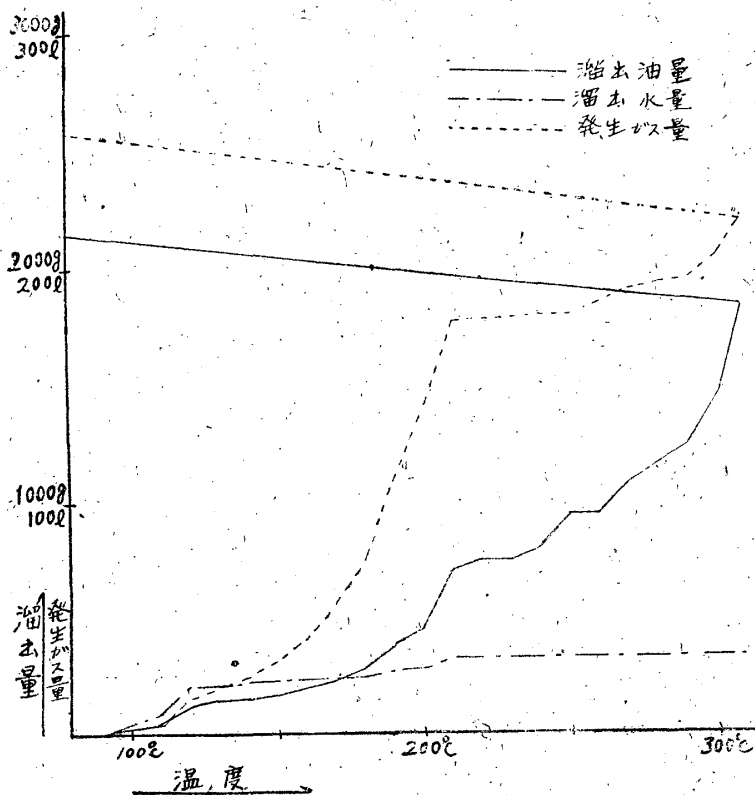
第 7 圖



第 8 表

溜出口溫度 (C°)	金屬浴溫度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 95	102	0						
	162	16						
100	171	22	26	26	37	37	4.0	4.0
110	190	30	26	52	58	95	0	4.0
120	237	34	77	126	115	210	12.3	16.3
130	251	59	14	143	8	218	4.1	20.4
140	266	65	14	157	9	227	4.5	24.9
150	279	69	21	178	8	335	7.0	31.9
160	284	73	27	205	7	342	9.5	41.4
170	293	77	33	238	5	247	14.9	56.3
180	302	81	51	289	8	255	17.2	73.5
190	317	88	95	384	21	276	36.5	110.0
200	330	93	84	468	18	294	30.7	140.7
210	388	110	246	714	28	322	36.4	177.1
220	393	114	46	760	1	333	1.8	178.9
230								
240	398	115	39	799	2	325	1.2	180.1
250	405	122	169	968	4	329	5.0	185.1
260								
270	416	125	126	1094	1	330	5.9	191.0
280	421	130	83	1177	0	330	2.8	193.8
290	426	132	73	1250	0	330	2.9	196.7
300	439	141	220	1470	5	335	8.8	205.5
乾點 308	462	153	387	1857	5	340	15.3	220.8
乾點以後	—	—	297	2154	6	346	37.1	257.9

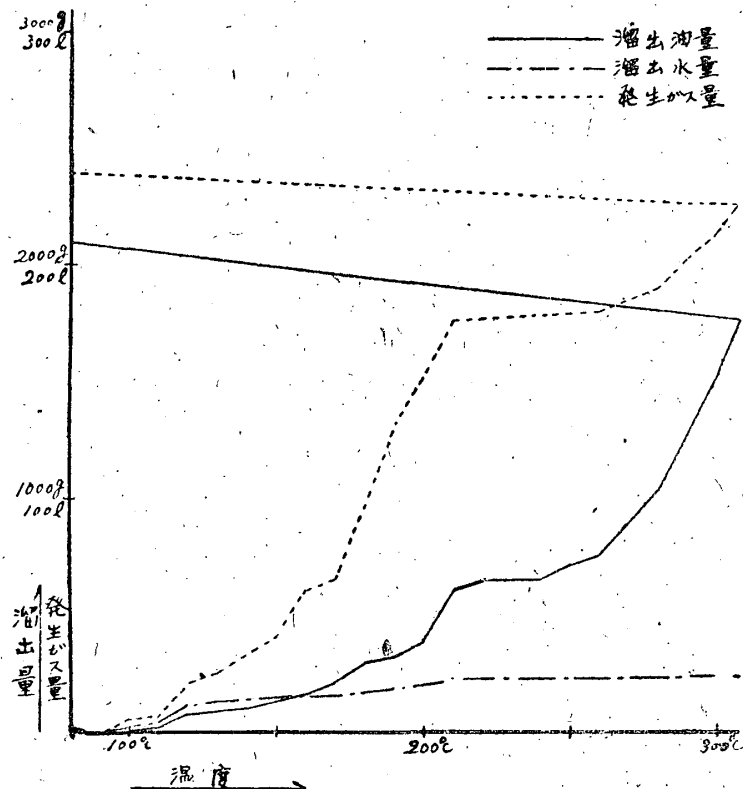
第 8 圖



第 9 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 95	142	0						
100	164	18						
110	171	20	5	5	7	7	6.0	6.0
120	180	23	10	15	25	32	0.8	6.8
130	237	54	61	76	80	112	14.2	21.0
140	256	63	15	91	10	122	4.7	25.7
150	270	66	14	105	8	130	7.0	32.7
160	272	70	22	127	10	140	8.0	40.7
170	284	75	32	159	8	148	19.9	60.6
180	293	79	52	211	6	154	5.3	65.9
190	303	86	81	292	16	170	31.2	97.1
200	317	94	26	318	22	192	34.5	131.6
210	322	97	62	380	12	204	19.4	151.0
220	374	119	225	605	23	227	25.2	176.2
230	388	122	52	657	1	228	1.8	178.0
240								
250		125	55	712	1	229	1.5	179.5
260	402	126	38	750	0	229	1.1	180.6
270	416	131	154	904	1	230	4.9	185.5
280	421	137	130	1034	1	231	5.0	190.5
290	439	145	284	1318	2	233	11.6	202.1
300	454	153	212	1530	1	234	9.9	212.0
乾點 307	477	164	248	1778	0	234	13.6	225.6
乾點以後	—	—	322	2100	5	239	39.0	264.6

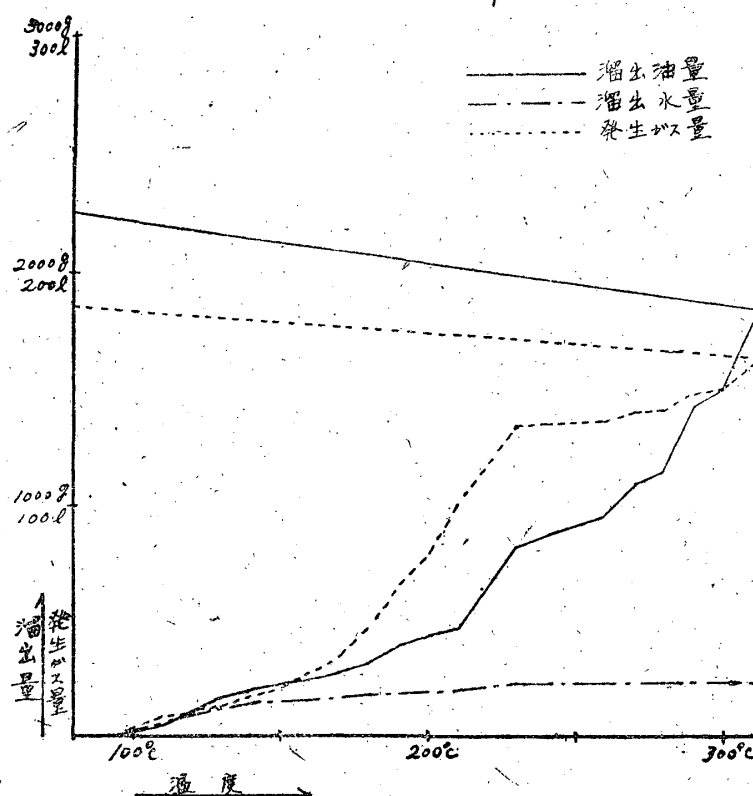
第 9 圖



第 10 表

溜出口溫度 (C°)	金屬浴溫度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 91↓	462	0						
100	403	12						
110	371	15	53	53	65	65	9.0	9.0
120								
130		21	124	177	62	127	4.3	13.3
140	335	25	33	210	24	151	4.7	18.0
150	343	28	22	232	10	161	3.5	21.5
160	350	30	27	259	8	169	6.2	27.7
170	350	32	27	286	7	176	7.3	35.0
180	371	35	41	327	6	182	12.0	47.0
190	374	37	80	407	8	190	19.5	66.5
200	365	40	41	448	7	197	11.9	78.4
210	360	43	24	472	5	202	22.3	100.7
220	388							
230		71	350	822	35	237	33.2	133.9
240								
250	398	75	48	870	2	239	1.1	135.0
260	406	76	45	915	0	239	0.8	135.8
270	411	78	48	963	0	239	1.0	136.8
280	421	81	127	1090	1	240	3.4	140.2
290	426	84	56	1146	1	241	1.2	141.4
300	429	90	275	1421	1	242	6.7	148.1
310	444	96	84	1505	0	242	2.5	150.6
312	462	103	278	1783	2	244	9.0	159.6
乾點 312	467	107	57	1840	0	244	2.8	162.4
乾點以後	—	—	425	2265	0	244	23.8	186.2

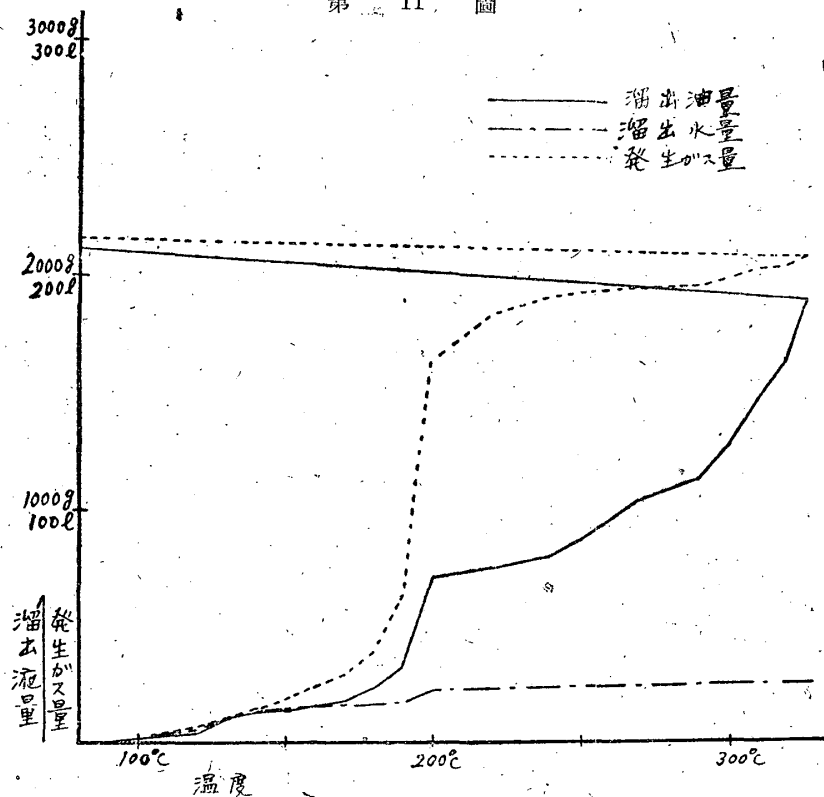
第 10 圖



第 11 表

溜出口温度 (C°)	金属浴温度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點	—	0						
111	—	25						
120	—	31	32	32	51	51	6.4	6.4
130	—	49	72	104	74	125	4.5	10.9
140	—	62	18	122	12	137	3.5	14.4
150	—	65	14	136	8	145	4.1	18.5
160	—	69	16	152	4	149	4.6	23.1
170	—	70	27	179	6	155	5.3	28.4
180	—	74	44	223	7	162	10.0	38.4
190	—	83	103	326	12	174	25.2	63.6
200	—	122	381	707	55	229	98.8	162.4
210	}	125	31	738	3	232	19.9	182.3
220								
230								
240								
250	—	134	66	860	2	237	1.0	192.0
260	}	151	188	1048	2	239	2.6	194.6
270								
280								
290	—	154	94	1142	1	240	1.7	196.3
300	—	163	151	1293	2	242	2.8	199.1
310	—	172	193	1486	0	242	3.0	202.1
320	—	182	156	1642	0	242	2.7	204.8
乾點 327	—	189	265	1907	1	243	3.3	208.1
乾點以後	—	—	204	2111	3	246	8.4	216.5

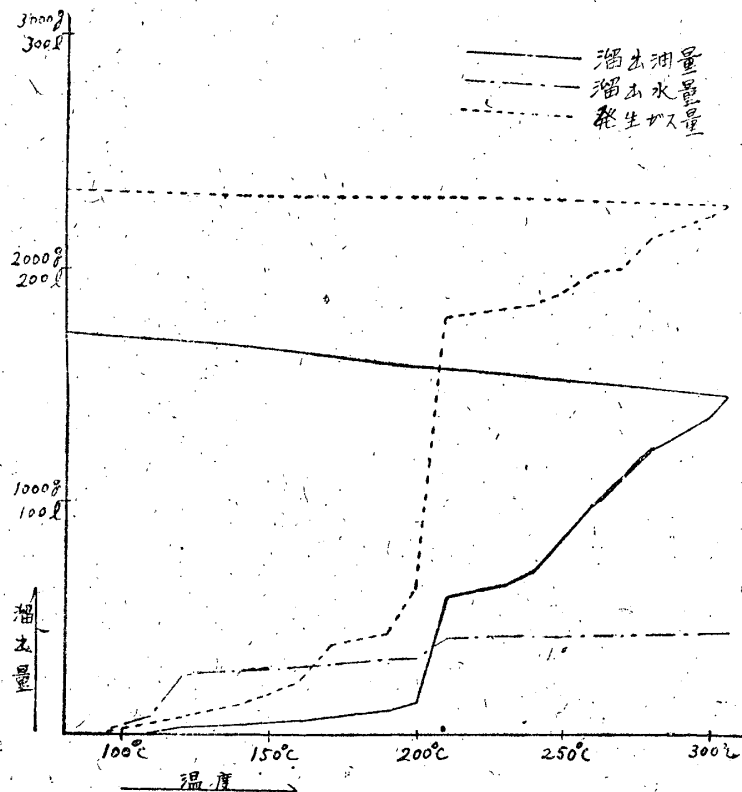
第 11 圖



第 12 表

溜出口溫度 (C°)	金屬浴溫度 (C°)	時 間 (分)	溜 出 油 量		溜 出 水 量		發 生 ガ ス 量	
			(g)	累計(g)	(g)	累計(g)	(l)	累計(l)
初溜點 92	—	0						
100	—	17						
110	—	22	5	5	80	80	5.0	5.0
120	—	45	26	31	171	251	2.8	7.8
130	—	50	7	38	19	270	2.7	10.5
140	—	54	7	45	8	278	2.8	13.3
150	—	57	6	51	8	286	4.5	17.8
160	—	59	8	59	10	296	5.9	23.7
170	—	63	15	74	12	308	13.6	37.3
180	—	66	31	105	15	323	6.5	43.8
190	—	73	36	141	11	334	20.2	64.0
200	—	105	441	582	84	418	116.3	180.3
210	—	108	64	646	5	423	3.5	183.8
220	—	110	56	702	3	426	2.0	185.8
230	—	118	136	838	7	433	4.9	190.7
240	—	126	155	993	6	439	7.6	198.3
250	—	130	120	1113	5	444	2.4	200.7
260	—	141	107	1220	2	446	12.9	213.6
270	—	146	71	1291	0	446	5.3	218.9
280	—	152	86	1377	0	446	4.2	223.1
290	—	163	92	1469	1	447	4.8	227.9
300	—	—	259	1728	5	452	5.4	233.3
乾點 306	—	—	—	—	—	—	—	—
乾點以後	—	—	—	—	—	—	—	—

第 12 圖



以上の結果から松脂は乾溜口温度 200°C 前後に於いてガスを多量発生して第1回目の分解を行ひ 300°C 前後に於いて第2回目の分解を行つた。

Aグループは溜出油量が多く、Bグループは発生ガス量が多かつた。

実験9は高温の金属浴に乾溜釜を入れ最初より強加熱した場合であるが、この場合も反応機構はA、Bグループの場合と大差はなかつた。

実験10は活性白土の使用量を少くした場合で、この場合の第1回目の分解はA、Bグループと同温であるが、第2回目の分解温度は上昇した。

実験11はコロホニウムを使用した場合で、この場合の乾溜油量はA、Bグループに比して少いがガス発生量は多い。200°~210°Cに於いてガスが多量発生し、溜出油量も多かつた。

第13表は収率並びに損失、残渣量を表はしたものである。

第 13 表

実験番号	溜 出 油 量		溜 出 水 量		発 生 ガ ス 量		損 失 量 及 び 残 渣 量	
	溜 出 量 (g)	収 率 (W%)	溜 出 量 (g)	収 率 (W%)	発 生 量 (l)	試料 1kg 當り (l)	損失量, 残渣 量 (g)	損失量, 残渣 量 (W%)
1	2161	72.03	284	9.47	223.8	74.60	555	18.50
2	2244	74.80	307	10.23	193.6	64.53	449	14.97
3	2127	70.90	313	10.43	226.3	65.43	560	18.67
4	2310	77.00	250	8.33	230.0	76.67	440	14.67
グループA 平 均	2211	73.70	289	9.63	218.4	72.80	500	16.67
5	2230	74.33	243	8.10	211.3	70.43	527	17.57
6	2101	70.03	282	9.40	202.0	67.33	617	20.57
7	2154	71.80	346	11.53	257.9	85.97	500	16.67
8	2100	70.00	239	7.97	264.6	88.20	661	22.03
グループB 平 均	2146	71.53	278	9.27	234.0	78.00	576	19.20
9	2265	75.50	244	8.13	186.2	62.07	491	16.37
10	2111	70.37	264	8.80	216.5	72.17	625	20.83
11	1728	57.60	452	15.07	233.3	77.77	820	27.33

* 損失量, 残渣量は計算による。

B. 乾溜油及分溜油の性状

a. 蒸溜試験

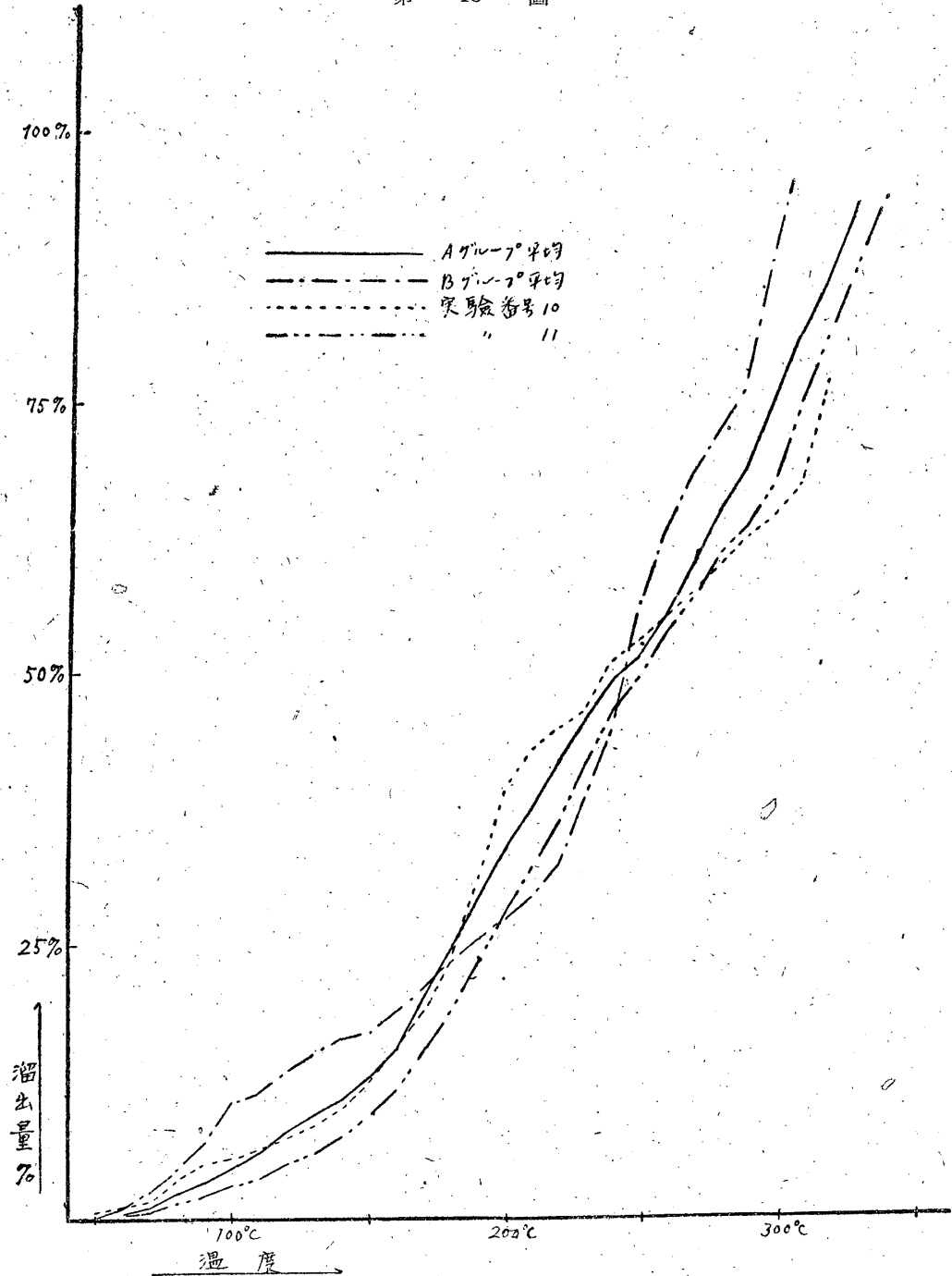
前述の方法により、乾溜油を蒸溜した結果は第14表の様である。これをグラフに圖示すれば第13圖の様である。

蒸溜試験の結果によると、乾溜油の初溜點は 50°C 前後であり、就中 300°C 以上の溜分が多い。この様に松脂は乾溜により、低沸點溜分を生じる事を知り得る。

乾溜油の溜出量を 50°C 毎に計算した結果は第15表の様である。

第15表の様に試料として松脂を使用した場合は 300°C ~ 乾點間の溜出量が多かつた。コロホニウムを使用した場合は 200°~300°C 溜分が多く、初溜點~150°C 溜分は少なかつた。

第 13 圖



第 14 表

実験 番 号	1	2	3	4	グループ A 平均	5	6	7	8	グループ B 平均	9	10	11
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
初溜点	51	42	52	47	48	51	51	48	50	50	43	40	48
50	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	—
60	1.0	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	—	0.5	0.5	0.4	1.0	1.0	1.0
70	2.0	1.0	0.5	1.0	1.1	1.0	0.5	0.5	0.5	0.6	2.5	1.5	2.5
80	3.5	2.5	1.5	1.5	2.3	2.0	1.0	1.5	1.0	1.4	3.0	3.5	4.5
90	4.5	3.5	2.5	2.5	3.3	3.0	2.0	2.0	1.5	2.1	3.5	5.0	7.0
100	6.5	5.0	4.0	3.6	4.6	3.5	3.5	2.5	2.5	3.0	5.0	5.5	10.5
110	8.0	7.0	6.0	5.0	6.5	4.0	5.0	2.5	3.5	3.8	6.0	6.5	11.5

120	9.5	8.5	7.5	6.5	8.0	5.0	6.5	3.5	5.0	5.0	8.0	7.5	13.5
130	10.0	10.5	8.5	9.5	9.6	6.0	7.5	5.0	6.0	6.1	9.0	8.5	15.0
140	11.0	11.5	10.5	10.5	10.9	7.0	9.0	6.5	7.5	7.5	10.0	10.0	16.5
150	12.5	13.5	13.0	13.0	13.0	8.5	11.0	9.0	10.0	9.6	12.0	12.5	17.0
160	15.0	16.0	16.0	15.5	15.6	10.5	13.5	11.5	12.0	11.9	14.0	15.5	19.0
170	21.5	19.5	20.0	20.5	20.4	13.5	18.5	15.0	14.5	15.4	16.5	19.0	21.0
180	25.0	25.5	24.5	24.5	24.9	18.5	20.0	19.5	9.01	19.3	20.5	23.5	23.5
190	30.0	31.0	29.5	28.0	29.6	24.5	24.0	24.0	23.0	23.9	25.5	31.0	25.5
200	35.0	36.0	32.5	32.5	34.0	29.0	28.5	28.0	27.5	28.3	31.0	39.5	27.5
210	40.5	39.0	36.0	35.5	37.8	33.5	33.5	32.0	31.5	32.6	33.5	43.0	29.5
220	45.5	43.5	40.5	39.5	42.1	37.5	37.0	33.5	38.5	36.6	36.0	45.0	32.5
230	49.0	47.5	43.5	43.5	45.9	42.0	41.0	39.5	44.5	41.8	40.0	46.5	39.0
240	52.0	50.5	47.5	47.0	49.3	46.0	45.0	44.0	50.5	46.4	44.0	51.0	45.0
250	54.5	53.0	49.0	50.0	51.6	49.5	48.0	48.5	52.5	49.6	48.0	53.0	56.0
260	57.5	56.0	53.5	54.0	55.3	54.0	51.5	52.5	55.0	53.3	51.0	55.0	63.0
270	62.5	62.5	56.5	58.0	60.0	58.5	55.0	56.0	57.5	56.8	55.5	57.5	68.0
280	67.0	66.5	62.0	64.0	64.9	63.5	59.0	61.0	60.5	61.0	59.0	60.0	72.0
290	69.5	70.0	68.0	68.0	68.9	66.0	61.0	65.0	62.5	63.6	63.5	62.5	76.0
300	74.0	73.5	76.5	75.0	74.8	70.0	65.5	69.5	64.0	67.3	66.0	64.5	88.5
310	79.0	76.5	84.0	85.0	81.1	74.5	70.0	76.0	78.5	74.8	70.0	67.5	95.5
320	84.5	82.5	89.5	87.0	85.9	80.0	77.5	83.5	82.5	80.9	75.0	76.5	—
330	95.0	89.0	93.5	91.5	92.1	84.0	84.5	92.5	86.0	86.8	82.5	85.5	—
340	—	92.5	94.0	—	93.3	89.5	93.5	96.5	92.5	93.0	90.5	90.0	—
350	—	—	—	—	—	95.5	95.0	—	96.5	95.7	95.5	—	—
360	—	—	—	—	—	97.0	—	—	—	—	—	—	—
乾点	330	338	332	329	332	357	345	338	349	347	347	334	308

第 15 表

溜分 收率 △F 實驗 番號	初溜點 ~100°C溜分		100°C ~150°C溜分		150°C ~200°C溜分		200°C ~250°C溜分		250°C ~300°C溜分		300°C ~乾點溜分		*** 回收率損失量	
	收 率 (V%)	△F*	收 率 (V%)	△F	收 率 (V%)	△F	收 率 (V%)	△F	收 率 (V%)	△F	收 率 (V%)	△F	(V%)	(V%)
1	6.5	0.13	6.0	0.12	22.5	0.45	19.5	0.39	19.5	0.39	21.0	0.70	95.0	5.0
2	5.0	0.09	8.5	0.17	22.5	0.45	17.0	0.34	20.5	0.41	19.0	0.50	92.5	7.5
3	4.0	0.08	9.0	0.18	19.5	0.39	16.5	0.33	27.5	0.55	17.5	0.55	94.0	6.0
4	3.0	0.06	10.0	0.20	19.5	0.39	17.5	0.35	25.0	0.50	16.5	0.59	91.5	8.5
グループA 平 均	4.6	0.09	8.4	0.17	21.0	0.42	17.6	0.35	23.1	0.46	18.5	0.58	93.3	6.7
5	3.5	0.07	5.0	0.09	20.5	0.41	20.5	0.41	20.5	0.41	27.0	0.47	97.0	3.0
6	3.5	0.07	7.5	0.15	17.5	0.35	19.5	0.39	17.5	0.35	29.8	0.66	95.0	5.0
7	2.5	0.05	6.5	0.13	19.0	0.38	20.5	0.41	21.0	0.42	27.0	0.71	96.5	3.5
8	2.5	0.05	7.5	0.15	17.5	0.35	25.0	0.50	11.5	0.23	32.5	0.66	96.5	3.5
グループB 平 均	3.0	0.06	6.6	0.13	18.6	0.37	21.4	0.43	17.6	0.35	29.0	0.62	96.3	3.7
9	5.0	0.09	7.0	0.14	19.0	0.38	16.0	0.32	18.0	0.36	29.5	0.58	95.5	4.5
10	5.5	0.09	7.0	0.14	27.0	0.54	13.5	0.27	11.5	0.23	25.5	0.73	90.0	10.0
11	10.5	0.20	6.5	0.13	10.5	0.20	28.5	0.57	32.5	0.65	7.00	0.09	95.5	4.5

* ΔF は温度1°Cに対する溜出量，単位はV%

** 回收率は蒸溜試験によつて溜出した量

*** 損失量は試料より溜出量を引いた量

第 16 表

溜分 實驗番號	乾溜油	A溜分	B溜分	C溜分
1	0.9010	0.8172	0.8950	0.9575
2	0.9008	0.8195	0.8943	0.9545
3	0.9001	0.8186	0.8998	0.9523
4	0.8972	0.8190	0.8995	0.9577
グループA 平均	0.8998	0.8186	0.8972	0.9556
5	0.8980	0.8153	0.8906	0.9531
6	0.9025	0.8172	0.8907	0.9536
7	0.9005	0.8195	0.8939	0.9521
8	0.9055	0.8114	0.8903	0.9502
グループB 平均	0.9016	0.8159	0.8914	0.9523
9	0.9018	0.8186	0.8947	0.9542
10	0.8967	0.8224	0.8974	0.9572
11	0.9185	0.8209	0.8991	0.9604

第 17 表

溜分名 實驗番號	乾溜油	A溜分
1	0.59	0.42
2	0.62	0.81
3	0.35	0.28
4	0.41	0.27
グループA 平均	0.49	0.45
5	0.96	0.55
6	0.72	0.46
7	1.62	0.56
8	0.81	0.82
グループB 平均	1.09	0.60
9	0.56	0.28
10	0.25	0.56
11	2.12	1.82

b. 乾溜油及び各溜分の比重

乾溜油及び各溜分の比重は第16表の様である。乾溜油の比重は、松脂を使用した場合には0.895～0.905の間にあり、コロホニウムを使用した場合は前者より大となつた。

乾溜油の比重は松脂(比重1.017)、コロホニウム(比重1.079)、樹脂油(比重0.942～0.952)に比して少なくなつた。これは活性白土の觸媒作用により、分解が激しく行はれた爲と思はれる。

c. 乾溜油及びA溜分の酸價

乾溜油及びA溜分の酸價は第17表の様である。乾溜油の酸價が試料の松脂(酸價135.1)、コロホ

第 18 表

溜分名 實驗番號	乾溜油 (%)	A溜分 (%)	B溜分 (%)	C溜分 (%)
1	8.50	16.25	9.00	1.25
2	10.00	17.50	9.75	2.00
3	8.25	19.50	8.25	0.75
4	6.50	14.50	5.50	0.25
グループA 平均	8.31	16.94	8.13	1.06
5	7.75	17.75	9.50	1.50
6	6.50	17.25	6.25	1.00
7	8.75	18.00	8.50	3.25
8	6.50	13.25	7.50	0.25
グループB 平均	7.38	16.56	7.90	1.50
9	9.75	20.00	11.00	2.00
10	28.00	30.25	10.25	2.25
11	27.75	27.75	13.50	3.00

ニウム（酸價 162.6）及び樹脂油（酸價 16.3~27.8）に比して、非常に小になつた。これは乾溜時の特異な分解の爲である。松脂の酸價の主因である樹脂酸、又はアビエチン酸等のカルボキシル基が、活性白土の接觸作用により CO_2 , CO ガスに分解して消失した爲と思はれる。この場合觸媒として活性白土 0 號を用いた場合が 1 號を用いた場合より酸價が小になつた。

d. 乾溜油及び各溜分の不飽和炭化水素量

乾溜油及び各溜分の不飽和炭化水素量は第 18 表の様である。

活性白土 1 號を用いた場合が、活性白土 0 號を用いた場合より不飽和炭化水素量が減少した。松脂に對して活性白土を 10% 使用した場合並びにコロホニウムを使用した場合は共に、A, B グループに比して不飽和炭化水素量が 3 倍に増加した。又溜分則では A 溜分に多く、B 溜分は A 溜分の $\frac{1}{2}$ 量、C 溜分は A 溜分の $\frac{6}{10}$ 量であつた。

e. 乾溜油及び各溜分のアニン點

乾溜油及び各溜分のアニン點は第 19 表の様である。

活性白土 1 號を使用した場合が、活性白土 0 號を使用した場合より高かつた。コロホニウムを使用した場合は最低のアニン點を示した。全般に B 溜分が低く、A 溜分、C 溜分がこれに次いだ。

第 19 表

溜分名 實驗番號	乾 溜 油 ($^{\circ}\text{C}$)	A 溜 分 ($^{\circ}\text{C}$)	B 溜 分 ($^{\circ}\text{C}$)	C 溜 分 ($^{\circ}\text{C}$)
1	15.1	13.1	5.4	24.1
2	17.3	14.3	6.2	22.8
3	17.8	13.7	7.1	20.9
4	18.8	14.7	7.3	24.2
グループ A 平 均	17.3	14.0	6.5	23.0
5	16.1	13.4	3.9	21.5
6	15.4	11.8	2.1	20.3
7	14.9	12.5	5.0	23.4
8	12.3	14.1	3.8	17.3
グループ B 平 均	14.7	13.0	3.7	20.6
9	10.8	14.1	3.9	16.4
10	11.2	10.5	2.3	23.5
11	6.6	-1.5	-10 $^{\circ}\text{C}$ 以下	11.7

4 結 論

a. 松脂又はコロホニウムに觸媒として活性白土を加へ乾溜した場合は、これらを觸媒無しに乾溜した場合と全く性狀の異つた溜出物を生じた。

b. 松脂は乾溜溫度 200 $^{\circ}\text{C}$ 附近にて第 1 回分解を行つた。この時溜出物及びガスは多かつた。乾溜溫度 300 $^{\circ}\text{C}$ 附近に於て第 2 回分解を行つた。この時は溜出物が多いがガス發生は少なかつた。

c. 活性白土を松脂に對して 30% 使用した場合は 70% の乾溜油と 10% の溜出水が得られ、松脂

1 kg に対し 75 l のガスを発生した。

d. 乾溜油及びそれより得た各溜分の性状は同一條件で實驗を行つた場合でも、相當の相違を來した、それ故かかる乾溜實驗に當つては乾溜法に相當注意を拂ふ必要があると思はれる。

SUMMARY

Because the previous works have shown only their products but nothing about reaction process in dry distillation of Pine resin, this research aims to clear up the reaction process of it. Further, it is expected as to be published by and by that the resultant oil of dry distillation will be used for an element of wood preservatives.

Turpentine used in the study was collected from the trees of AKAMATSU (*Pinus densiflora* S. et Z.) and KUROMATSU (*Pinus Thunbergii* Parl.) grown at Kawabemura, Kanzaki-gun, Hyogo Prefecture and the activated clay is of products No. 1 and No. 2 of TAKEDA Activated Clay Mfg. Co., Ltd.

As to the result obtained, the relations between the temperatures of dry distillation and of metal bath, the duration of reaction, the quantities of distilled oil and water in each experiment each other are shown in Table 2—Table 12.

When Pine resin or colophonium is distilled under the catalyser of acid clay, their distillates is completely different in quality to the one treated under no catalyser. The Pine resin was analysed at first at about 200°C of distillation temperature and in this case the quantities of the distillates and gases issued came to a considerable amount. It was analysed secondly at about 300°C and the quantity of distillates was large but that of gases small.

The property of distillate oil and their each fraction was extremely different even when the experiment had been made in same condition, therefore it appears that we researchers might be required to take good care of the distillation method in such experiment.

文 献

- 1) 飯盛里安・鈴木鑽二 (昭 3) 理研報 2 : 561~584
- 2) 川合誠治 (昭 2) 工化 25 : 1421~1427
- 3) ——— (昭 3) " 26 : 1210~1215
- 4) A. S. T. M. (1940) 'Standard on petroleum product and Lubricant' : 87
- 5) 舟坂 渡 (昭 21) '燃料化學分析實驗法' : 329~334
- 6) ——— (") ' " ' : 345~353