

醋酸石灰の熱分解について

田 中 穆・館 勇

(木材化学第1研究室)

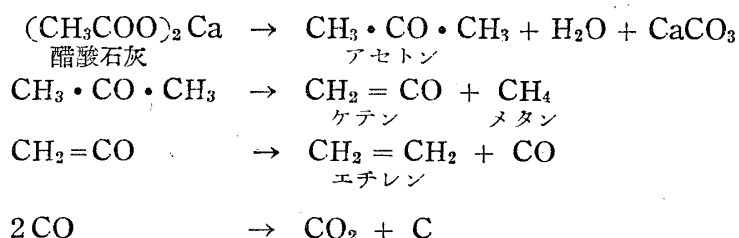
Kiyoshi TANAKA and Isamu TACHI : On the Pyrolysis of Calcium Acetate.

緒 言

木材乾溜或は製炭の際に得られる木醋液中の醋酸は、蒸溜又は醋酸石灰として捕集することが出来る。而して、醋酸石灰は、これを鉍酸処理に依り醋酸を、又、熱分解に依りアセトンを製造する原料とすることができる。

著者等は廃材或は鋸屑の利用法の一つとして、木材乾溜を実施する場合、木醋液中の醋酸を醋酸石灰として回収し、之から熱分解に依りアセトンを製造する場合の最適条件を探求するために、本実験を開始した。

一般に脂肪酸塩を熱分解する場合、炭化水素或はケトンを生ずる。而して、ケトンは熱に対して頗る不安定であるから、更に二次的分解に依り、ケテン、炭化水素、一酸化炭素、炭酸ガス、遊離炭素等を生ずる¹⁾。例えば、醋酸石灰は次のような分解が起る。



醋酸石灰の熱分解は 180°C 附近から始まり、アセトンの発生も認められるが、380°C 附近よりその生成は急劇に増加し、430°~490°C 附近で最大の収量が得られることは既に ARDAGH²⁾ の報告した所である。

有機酸塩類の熱分解を行う場合、その熱の伝導が良くないから、試料は出来るだけ薄層にし且つ1回の使用量を少くして乾溜回数を多くすることが望ましい。荒木氏³⁾は気圧調節器のついた枝付ガラスレトリトを用い、1回の試料 10g を 600°C で熱分解して乾溜液 3.2g, コークス 6.2g, 気体 507 c.c., ケトン 0.63g を得た。又 TERMEER⁴⁾は銅製レトリトを用い1回 50g を以て熱分解を行い 1kg から 270g の粗アルデヒドを得た。

HURD⁵⁾に依るとアセトンは 270°C から分解を起すが、ニツケル容器を用うる場合はその分解を促進し、鉄製容器も鉄酸化物が存在する場合同様な影響がある。しかし、銅製の容器では 400°C まで安定である。従つて、醋酸石灰の熱分解に於ても、アセトンの収量を増加さす為には熱分解生成物を高温の反応器中から不活性ガス等を通じて出来るだけ早く反応圏外へ追い出すことが望ましい。著者等は銅製レトリトを用い第1図のような装置を組立て研究を行つた。

醋酸塩の熱分解に依りアセトンを製造する場合、その塩の種類に依りアセトンの収量の異なることは KRONIG⁶⁾ に依て指摘された。即ちリチウム塩では 100%，バリウム塩では 89%，カルシウム塩では 82.5%，マグネシウム塩では 75.9%，マンガン塩では 66.3%，ナトリウム塩では 37.5%，カリウム塩では 11.6%，鉛塩では 87.0%であつた。

著者等は第 1 図の装置に依り醋酸石灰から熱分解に依りアセトン製造の最適条件並に触媒の効果について研究した結果を茲に報告する。

実 験 の 部

a) 実験装置 第 1 図の通りである。第 1 図 実験装置 (Apparatus for distillation of calcium acetate.)

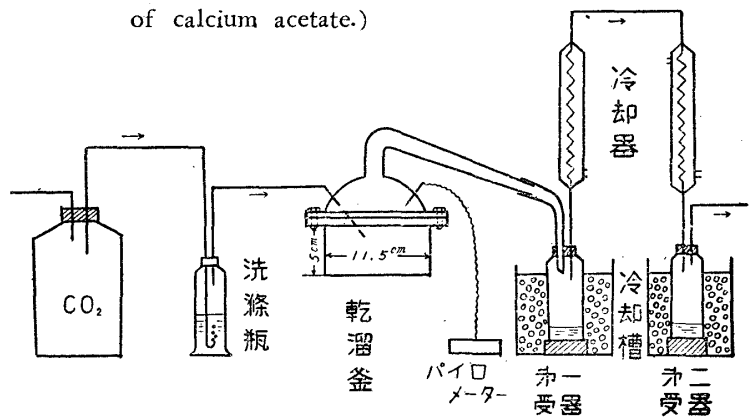
b) アセトン生成量に対する温度の影響

市販醋酸石灰をケルダールフラスコに 10g 宛入れて熱分解を行い、温度に依るアセトン生成量の変化を調べた。

市販醋酸石灰の純度は、試料を水に溶解し、燐酸で酸性とし、揮発酸を水蒸気蒸溜して常法に依り 0.1 N. NaOH で滴定して測定した。

アセトンの定量は乾溜液につきヨードフォルム法⁷⁾ に依り定量した。即ち 250 ml の定容フラスコに約 50ml の水を入れ重量を秤量、これに試料 (純アセトンとして 2ml) をピペットで採り添加し、充分振盪して再び秤量する。しかるのち、水にて 250ml として原液とする。次に内容 150ml の共栓付エレンマイヤーフラスコに 1N,

NaOH 20ml を採り、これに原液 5ml を加えてよく混じ、更に 50ml の 0.1N ヨード液を滴下する。滴下毎によくふる。約 3 分間を要す。ヨード液添加後栓をして 10 分間放置する。これに 21ml の 1N, H₂SO₄ を加え、酸性となし、遊離したヨードを 0.1N チオ硫酸ソーダ液で滴定する。1g のヨードは 0.0762g のアセ



第 1 表 アセトン生成量と乾溜温度との関係 (Effect of the temperature on the yield of acetone.)

試験番号	試料 (醋酸石灰) (g) (純度 70.5%)	乾溜温度 (°C)	時 間	溜出液 (cc)	アセト (理論数に) ン量 (対する%)
1	10	340	4	3.0	0.1
2	"	350	"	3.2	0.13
3	"	360	"	2.6	0.25
4	"	370	"	3.1	0.26
5	"	380	"	3.2	3.06
6	"	410	"	3.4	7.77
7	"	420	"	3.4	8.58
8	"	430	"	3.2	8.74
9	"	440	"	3.4	8.69
10	"	450	"	3.4	9.45

本表中アセトン量は総ケトン量であるがアセトンとして計算した。

トンに該当する。

実験結果は第1表の如くである。

即ち第1表から明かであるように、醋酸石灰を熱分解する場合 400°C 附近から急劇にアセトン生成量を増す。

本実験に於いて、350°C 附近までの溜出液は淡黄色であるが、温度上昇と共に褐色を呈してくること、及び熱分解をはじめてから 15 分乃至 30 分から 1 時間位までは気体の発生量が最も旺盛であつて、乾溜は大体 2~3 時間で終了することが観察された。

c) アセトン生成量に対する乾溜時間の影響

前実験で熱分解生成物は大体 4 時間以内で溜出完了が観察されたので、アセトン生成に対する乾溜時間の影響を調べてみた。本実験に於て、熱分解装置として、磁製燃焼管を用い、試料は磁製ポートに入れて熱分解を行つた。その結果は第2表の通りである。

第2表 アセトン生成量に対する時間の影響 (Effect of the time on the yield of acetone.)

試験番号	試料 (g)	醋酸石灰の純度 (%)	乾溜温度 (°C)	乾溜時間	溜出液 (cc)	アセトン量 (理論数に 対する%)
1	6	76.8	400	2	2.0	1.62
2	6	"	"	3	1.9	1.62
3	6	"	"	4	2.0	1.75
4	3	"	450	2	0.9	6.25
5	3	"	"	3	1.0	8.20
6	3	"	"	4	0.8	8.24
7	2	"	500	2	0.7	10.50
8	2	"	"	3	0.8	12.20
9	2	"	"	4	0.8	12.56

本表に於けるアセトン量は総ケトン量であるがアセトンとして計算した。

第2表の結果を見れば、温度 400°C の場合は 2 時間でも 4 時間でもアセトンの生成量は変化がない。而して生成量も少い。しかし温度を上昇して 450~500°C にすると 2 時間よりも 3 時間でアセトン生成量は著しく増加する。3 時間と 4 時間では大差なく、従つて、450~500°C

ではアセトン生成は大体 3 時間で完了するものと認められるだろう。

d) アセトン生成量に対する触媒の効果

上述の実験は予備的の実験であるが、醋酸石灰の乾溜温度は 450~500°C が適当であり、乾溜は 3~4 時間で終了することが明かになつた。従つて、第1図に示した銅製レトリートを用いて醋酸石灰よりアセトン生成の最適条件探求の実験を行つた。上述の実験ではアセトンの生成量は少量であつたから、触媒として炭酸石灰、酸化石灰、水酸化バリウム、醋酸石灰乾溜残渣（主成分炭酸石灰）を用い、その効果を実験した。触媒の効果はアルカリ土金属の炭酸塩又は酸化物の適当なることは SCHORGER⁸⁾ が示した。試料は毎回 100g を使用した。

反応生成物であるアセトンは更に熱分解され易いから、反応圏外に出来るだけ早く追出すことが望ましいことを緒言に述べたが、此の目的の炭酸ガスを通じながら熱分解を行つた。此等の実

験成績は第 3, 4 表に示した。

第 3 表 銅製レトリートに依る醋酸石灰の熱分解成績 (Pyrolysis of calcium acetate in the copper retort.)

実験番号	試料(醋酸石灰) (g) (純度76.1%)	触媒 (g)	熱分解 温度(°C)	熱分解 時 間	溜出液 総 量 (cc)	比 重	屈 折 率	アセトン量 (理論数に 対する%)
1	100	—	350	3	15	1.001	1.333	1.26
2	"	—	420	"	25	0.9221	1.350	23.60
3	"	CaCO ₃ , 30	"	"	24	0.9284	1.355	31.35
4	"	" 50	"	"	35	0.9264	1.362	82.20
5	"	CaO 30	"	"	22	0.9081	1.361	26.28
6	"	醋石乾溜 残渣 50	"	"	27	0.9029	1.356	13.79

本表に於けるアセトン量は総ケトン量であるがアセトンとして計算して示した。

第 4 表 銅製レトリートにて炭酸ガスを通じながらの醋酸石灰の熱分解成績 (Pyrolysis of calcium acetate in carbon dioxide stream.)

試験 番号	試料 (g)	醋酸石 灰の純 度(%)	触 媒 添加量	熱分解 温 度	熱分解 時 間	溜出液 総 量 (g)	溜出液溜分組成 (%)				アセトン 收 量 (55-60°C 溜分中理 論数に對 する%)
							55~ 60°C	60~ 90°C	90°C 以上	残 渣	
1	100	63.1	—	420	3	43	50.0	30.0	20.0	—	68.0
2	"	80.8	—	450	3	42	53.1	26.6	20.0	0.3	69.5
3	"	"	—	500	3	42	72.9	3.3	13.1	0.7	94.5
4	"	"	CaCO ₃ 50	450	3	42	58.3	17.7	24.0	1.0	74.3
5	"	"	CaCO ₃ 100	450	3	43	63.2	13.1	20.0	3.7	80.3
6	"	"	Ba(OH) ₂ 50	450	3	43	45.0	13.1	39.0	2.9	59.5

本実験の成績に依ると、銅製レトリート使用はアセトンの收量を増し、原料である醋酸石灰の純度の高いものがアセトン收量は大である。熱分解温度 400°C 以下では良くない。炭酸ガスを通じて乾溜生成物を反応圏外に追い出すと低品位原料でもアセトンの收量は増加し、乾溜温度 500°C に於て 94.5% の好收量を示した。触媒としては CaCO₃ が効果的である。しかし、醋酸石灰の乾溜残渣は効果がない。更に醋酸石灰と醋酸ソーダの混合物の熱分解を行つた。その結果は第 5 表に示す通りであるが、それに依ると本実験條件に於ては、醋酸石灰 80 部と醋酸ソーダ 20 部の混合物乾溜の場合アセトン收量は良好で 96.5 % の收量であつた。醋酸塩から熱分解に依りアセトンを製造する場合、第 5 表結果からみると石灰塩は純度低くともソーダ塩に優ることがうかがえる。この結果は KRONIG (前掲) の結果に一致してゐる。

第5表 醋酸石灰と醋酸ソーダ混合物の熱分解 (Pyrolysis of the mixture of calcium acetate and sodium acetate.)

炭酸ガス通気速度 5l/hr

試験番号	試料		熱分解 温度(°C)	熱分解 時間	溜出液			アセトン収量(%) (80°C以下の溜分中理論数 に対する%)
	醋酸石灰 純度 76.1%(g)	醋酸ソー ダ純度 88.5%(g)			総量(cc)	80°C以下 (%)	80°C以上 (%)	
1	100	0	500	1.5	37	77.0	23.0	85.5
2	80	20	"	"	38	81.5	18.5	96.5
3	66	34	"	"	38	71.0	29.0	87.6
4	50	50	"	"	32	74.5	25.5	78.6
5	34	66	"	"	30	73.0	27.0	76.2
6	0	100	"	"	12.5	74.1	25.9	34.4

上述の実験結果に依れば、醋酸石灰熱分解生成物はアセトン分である 55~60°C 溜分が大体過半を占めておるが、更に高い沸点のものも相当にある(第4表)。溜分中 60~90°C のものはメチルエチルケトンに該当する。90~100°C の溜分は酸性を呈しており、100°C 以上の溜分中には黒褐色の軽油を含んでおる。第3表に示した溜出液の分溜組成は第6表の通りである。

第6表 醋酸石灰熱分解溜出液分溜成績例(第3表溜分につき) (Fractional distillation of the distillate.)

試験番号	溜分				備 考
	55~60°C(%)	60~90°C(%)	90~100°C(%)	100°C以上(%)	
2	39.4	14.5	27.5	18.5	試験番号は第3表の試験番号と同じ
3	40.5	10.0	37.5	12.0	
4	32.0	11.6	48.0	64.0	
5	40.0	25.0	16.0	19.0	
6	39.5	10.5	34.5	15.5	

60~90°C の溜分については本実験では精査しなかつたが、若しメチルエチルケトンを含んでおるならば、原料である醋酸石灰中にプロピオン酸塩が含まれるべきであろうと推定される。又熱分解生成物中にもプロピオン酸が検出されるべきであろうと思われる。そこで DUCLAUX⁹⁾の方法に依り原料醋酸石灰中及び酸性溜分である 90°C 以上のフラクションについてプロピオン酸検出を行つた。

DUCLAUX の方法は揮発酸の稀薄溶液を 110 cc 取つて、之を蒸溜して 10 cc 宛取り、それを NaOH で滴定して蒸溜液中に含まれる酸のパーセントと蒸溜液の cc 数との関係をグラフにすると夫々の酸に依つて特有の曲線を示すから、それに依つて未知の酸を検出する方法である。

この方法に依り、原料醋酸石灰を磷酸で酸性として蒸溜し或は 90~100°C のフラクションを蒸溜してプロピオン酸を検出すると第2図の如く、純粋の醋酸以外には存在せず、プロピオン酸は検出されなかつた。

従つて、60~90°C のフ
ラクシオンがメチルエチル
ケトンを含むならば、醋酸
石灰の興味ある熱分解機構
が考えられなければならない。此の問題に対しては、
本実験の目的外であるから
他日適当な機会に“醋酸石
灰の熱分解に依るメチルエ
チルケトンの生成”という
課題の下に研究したいと思う。

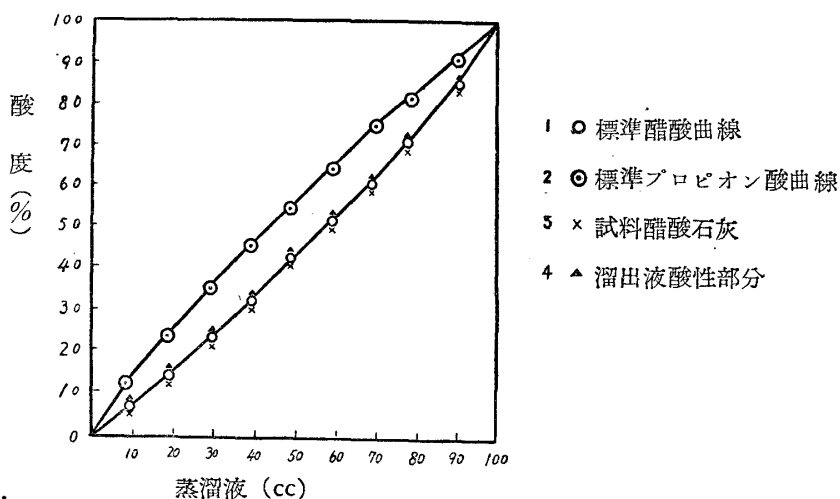
E. 結 論

醋酸石灰より熱分解に依りアセトン生成の最適条件を銅製のレトリートを用いて実験した結果次の様な結論を得た。

- (1) 醋酸熱分解に依りアセトンを製造する場合、その温度は 450~500°C が適当である。而して熱分解時間は大体 3~4 時間である。
- (2) 触媒として CaCO_3 及び $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を用いてみたが、 CaCO_3 を 50% 添加、450°C で収量 82% を得た。
- (3) 熱分解を行う場合、アセトンの第二次的分解を防止する為に炭酸ガスを通じたが、これに依つてアセトン収量を増加した。例えば 500°C で熱分解して 94.5% であつた。又、醋酸石灰と醋酸ソーダとの混合物を用いたとき両者の比が夫々の純度 76.1% 及び 88.5% のものを用いて 8:2 の場合最高の収量を示し、96.7% のアセトンを得た。両者夫々単独の場合はアセトン製造原料としては醋酸石灰が優秀である。
- (4) 醋酸石灰の純度の高いもの程アセトン製造原料としては適当である。
- (5) 熱分解生成物中にはアセトン溜分以外に 60~90°C の溜分即ちメチルエチルケトンと思われる溜分と 100°C 以上の溜分があり、この溜分には黒褐色及び黄色の軽油を含んでおる。
- (6) メチルエチルケトンの生成を推定せしむべきプロピオン酸は原料醋酸石灰中にも、酸性溜分中にも含有しておらなかつた。

附 記 本研究は文部省科学研究費（昭和23年度）の援助に依つてなされたものである。深甚の謝意を表わす次第である。（昭和25年3月18日、日本農藝化学会関西支部例会発表）

第 2 図 揮発酸の定性 (The qualitative analysis of volatile organic acids.)



Résumé

A research for one of the utilizations of pyroligneous liquor is described. Calcium acetate was treated on the drydistillation. Experiments were conducted in glass retort, combustion tube and copper retort, for the purpose of determining the yield of acetone.

Acetone first makes the appearance at 250°C, the rate at which acetone is formed on heating calcium acetate is quite low until the temperature rises well above 400°C.

The rate of formation of acetone from calcium acetate between 450°C and 500°C is satisfactory.

In order to obtain a high yield of acetone, it is necessary to use calcium carbonate, or sodium acetate as a catalyser and to sweep away the acetone vapours by inert carbon dioxide stream as soon as formed.

The yield of acetone ranges between 85 to 96 percent of the theoretic amount.

Water is added to the crude acetone, gathered in the condensor, to separate the oils which float on the top, it is then rectified, which yields pure acetone, methyl ethyl ketone, and other acetone oils. The yield of methyl ethyl ketone and acetone oils will be reported at the next time.

文 献

- 1) Hurd, C. D : J. A. C. S. **47** 1427. (1925) The Pyrolysis of Carbon Compounds, The Chemical Catalog. co. 481 (1929).
- 2) Ardagh, E. G. R. : Ind. Eng. Chem., **16** 1133. (1924).
- 3) 荒木新太郎 : 日化. **51** (昭5) 561.
- 4) Termeer, E : Ber., **9** 844. (1876).
- 5) Hurd, C. D. : J. A. C. S. **45** 515, (1923). **47** 1427. (1925).
- 6) Kronig, W : Z. Angew. Chem., **17** 667. (1924).
- 7) Marasco, M : Ind. Eng. chem., **18** 701. (1926). Huckabay, W. B : Newton, C. J. : Anal. Chem., **19** 838. (1947).
- 8) Schorgar. A. W. Ind. Eng. Chem., : **17** 944. (1925).
- 9) Duclaux. ; G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. II., 403 (1926) ; 醱酵工業全書 11巻 133頁 (昭16).