飽和脂肪酸エステルの熱分解 (第2報)

酢酸メチルの熱分解

宮 川 正 美

鳥取大学教育学部 (鳥取市湖山町)

Pyrolysis of Esters of Saturated Fatty Acid. II.

Pyrolysis of Methyl Acetate

Masayoshi MIYAGAWA

Faculty of Education, Tottori University (Koyama-chō, Tottori-shi)

Methyl acetate was pyrolyzed at 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 and 800°C, respectively, whose pyrolyzates were analyzed. This was difficult to decompose in the lower temperature range with the decomposition of only 44% at 650°C, while, in the higher range, the reaction advanced rapidly with a maximum of more than 90% at 800°C. The principal products in the temperature range higher than 700°C were carbon monoxide and methane, and besides, considerable quantity of water, carbon dioxide, acetone, methanol, acetic acid and formaldehyde were produced. Among these products, carbon monoxide, methane and formaldehyde increased in the quantity with rise of the pyrolysis temperature, whereas, water, acetone and methanol were produced in much quantity in the range up to 650°C, and they decreased at higher temperature than that.

1 緒 言

Bilger ら¹⁾は一般にアルキル結合部に β -水素をもつエステルを熱分解すると、酸とオレフィンを生成するが、 β -水素をもたないエステルを熱分解しても酸とオレフィンへの分解は起こらないと述べている。この事実は Hurd ら²⁾もこれを認めている。

しかし、滝川ら³⁾はポリビニルアルコールの製造において、副生する酢酸メチルにモル比で3~10倍の水を加えて300~330°Cに加熱したシリカゲルの中を通すならば、かなりの収量で酢酸が回収できると報告している。また、Peytral⁴⁾は酢酸メチルの1100°Cの熱分解において酢酸、エチレン、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの生成を認めている。

著者は飽和脂肪酸エステルの熱分解に関する一連の研究として、酢酸メチルの熱分解を行ない、分解温度による生成物の変化を明らかにしようとした。

2 実 験

2.1 酢酸メチル

市販の酢酸メチルを充テン式蒸留塔で精留し、bp 56.1~57.0°C, n_D^{20} 1.3603, d_4^{20} 0.9336, S.V. 757.2 (計算値

757.4)の留分を試料に用いた。この試料は文献記載の値⁵⁾によく一致し、ポリエチレングリコール-1000を固定相に用いたガスクロマトグラフィーにおいて、ただ1個のピークを与え、赤外線吸収スペクトルにも酸の混在は認められなかった。

2.2 熱 分 解

前報⁶⁾で用いた熱分解装置を使用し、接触剤のシリカゲル(130 g)だけを新しく取り替えて行なった。Table-1に示したとおり、実験は450から800°Cまで、50°Cおきの8カ所で、毎回試料100 gを用い窒素気流中で行なった。分解生成物は前報におけると同様に寒剤冷却トラップに集めた。ここで凝縮しない気体は2個の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNP)トラップを通したのち気体捕集ビンに捕集した。

2.3 熱分解生成物の分析

2個の2,4-DNPトラップに生じた沈殿から、前報におけると同様のTLC分析および赤外線、紫外線吸収スペクトルの測定によってホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびアセトンの2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを確認した。

熱分解液はガスクロマトグラフィー(固定相エチレングリコールアジペート)によって分析し、保持時間の比

Table-1 Pyrolysis of methyl acetate.

Temperature (°C)	450	500	550	600	650	700	750	800
Sample weight (g)	100	100	100	100	100	100	100	100
N ₂ flow rate (ml/min)	12.0	10.2	10.3	10.0	12.0	11.1	12.0	12.0
Dropping time (min)	220	236	240	223	223	225	222	235
L.S.H.V. (h ⁻¹)	0.22	0.19	0.19	0.19	0.21	0.21	0.21	0.20
Total weight of products (except gases) (g)	92.54	89.29	85.50	80.07	78.41	50.14	29.97	14.06

較および標準物質の添加からメタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、水および酢酸を確認した。アルコールおよびカルボニル化合物の検出には、ガスクロマトグラフからの排出ガスを重クロム酸カリウムと硝酸の混合試薬あるいは 2,4-DNP 試薬を入れた小試験管中に噴出させることによって生じる青色の呈色およびトウ色沈殿の観察をも利用した。

また、気体捕集ビン中の気体からは一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、1-ブテンおよび水素を前報と同じく活性炭および硝酸銀シアン化ベンジルを固定相とするガスクロマトグラフィーで同定した。これらの成分の量的関係は両固定相とともに独立のピークを示す二酸化炭素を基準に選んで算出した。

なお、この実験では、室素をキャリアーに用いたため、実際のガス生成量を実測することができなかった。室温のままで反応管中へ 50 g ずつの酢酸メチルを滴下したとき、装置に付着するため平均 5.25 g ずつの損失が認められたので、毎回の実験では(分解液量+5.25 g)が実際に得られたとみなし、これと流出物総量との差を気体生成量とした。

3 結果および考察

酢酸メチルの分解は、Fig.-1 に示したように、450°C で 19.7% であった。この分解量は酢酸プロピルの 450°C における分解量に比較するといくぶん低いようであるがだいたい似ている。しかし、酢酸プロピルの分解が、それ以上の温度で急激に増大していくのに対し、酢酸メチルでは 650°C まで熱分解温度が上昇しても分解量に大きな増大は認められなかった。これは酢酸メチルが β -水素を有しないことにに基づく安定さによるものであろう。

熱分解生成物およびそれらの各熱分解温度におけるモル生成量を Table-2 に示した。

Peytral は酢酸メチルを熱分解するとホルムアルデヒドとアセトアルデヒドへの分解、および酢酸とエチレンへの分解が起こり、これらの生成物がさらに分解してメタン、一酸化炭素、水素、二酸化炭素、水およびエチレンを生成すると述べているが、これらのすべてが確認されただけでなく、メタノール、エタノール、アセトン、水、メタンおよびエタンのほかプロパン、プロピレン、

Fig.-1 Production weight of methyl and propyl acetates at each temperature.

1-ブテンのように酢酸メチルよりも炭素鎖の長い化合物まで生成が認められた。また Fig.-2 には、おもな生成物について熱分解温度による生成量の変化を図示した。前述の酢酸メチルの分解量を示した Fig.-1 において 650°C を境として、それ以上の温度と以下の温度で、大きな相違が認められたように、熱分解生成物の生成状態にもこの温度を境として差異が認められる。すなわち、生成物は

1) 水、メタノール、アセトン、プロパン、プロピレンおよび 1-ブテンのように、その生成量が 650°C 以下の低温で比較的多く、700°C 以上の高温ではかえって減少するもの

2) 逆に一酸化炭素、メタン、ホルムアルデヒドおよび水素のように低温では生成量が少なく、650°C 以上の温度で増加するもの

3) 低温と高温で生成量に大きな増加の認められない微量生成物

Table-2 Pyrolysis products and their weights in mole of methyl acetate.

Temp. (°C)		450	500	550	600	650	700	750	800
Product	Mole decomposed	0.266	0.445	0.515	0.563	0.598	0.792	1.015	1.221
Oxygen-containing compound	Carbon monoxide	0.037	0.069	0.109	0.218	0.371	1.151	1.661	1.990
	Carbon dioxide	0.095	0.106	0.119	0.114	0.056	0.036	0.047	0.049
	Methanol	0.065	0.138	0.259	0.125	0.135	0.061	0.029	0.021
	Ethanol	0.010	0.013	0.027	0.043	0.052	0.011	0.007	0.006
	Acetaldehyde	tr.	0.005	0.010	0.005	0.007	0.004	0.002	0.001
	Formaldehyde	tr.	tr.	tr.	0.009	0.062	0.075	0.055	0.062
	Acetone	0.067	0.200	0.121	0.097	0.064	tr.	tr.	tr.
	Water	0.180	0.183	0.276	0.372	0.411	0.138	0.058	0.063
	Acetic acid	0.042	0.034	0.028	0.049	0.044	0.024	0.018	0.008
Hydrocarbon	Methane	0.096	0.192	0.284	0.437	0.472	0.928	1.248	1.632
	Ethane	0.004	0.006	0.009	0.012	0.012	0.014	0.014	0.011
	Ethylene	0.007	0.010	0.019	0.024	0.019	0.014	0.019	0.031
	Propane	tr.	0.001	0.001	0.001	tr.	tr.		
	Propylene	0.004	0.008	0.016	0.014	0.003	0.001	tr.	
	1-Butene	0.003	0.003	0.002	0.001	tr.	tr.		
etc.	Hydrogen	tr.	tr.	tr.	0.025	0.050	0.149	0.233	0.308

Note : In each experiment, the sample of 1.3499 moles was used.

Fig.-2 Relation between principal products and pyrolysis temperature.

の三つに分類することができる。このように 650°C を境として、分解量と生成物の生成状態に明らかな特徴が認められることは、酢酸メチルの熱分解様式に 650°C

を境として相違のあることを示すものと考えられる。

700°C 以上でもっとも多量に生成する一酸化炭素とメタンについては、この温度以上ではその生成モル数がつねに酢酸メチルの分解モル数を上回っているの、1分子の酢酸メチルの分解で1分子以上の一酸化炭素とメタンの生成することが推定される。しかし、これらの化合物でも 650°C 以下では、またそのほかの生成物は 650°C 以上においても、以下においても、その生成量はつねに酢酸メチルの分解モル数に比較してはるかに少ない。この事実は、熱分解生成物の種類の多いこととともに、酢酸メチルの熱分解機構の考察を困難にしている。

本研究にあたり、終始御懇篤なるご指導を賜った広島大学理学部松浦多聞教授、林修一助教授、ならびに御べんたつを賜った本学教養部荒木次郎教授に深じんの謝意を表わすとともに、赤外線吸収スペクトルの測定をお願いした農学部浜崎敏助教授に感謝の意を表する。1966年10月、油化学研究発表会発表。 (昭和44年1月16日受理)

文 献

- 1) E.M. Bilger, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 823 (1936)
- 2) C.D. Hurd, F.H. Blunck, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2419 (1938)
- 3) 滝川, 後藤, 佐藤文, 佐藤豊, 工化, **55**, 650 (1952)
- 4) E. Peytral, *Bull. Soc. Chim.*, **31**, 118 (1922); *C.A.*, **16**, 2475 (1922)
- 5) 日本油化学協会編“油脂化学便覧” p. 76 (1958), 丸善, 東京
- 6) 宮川, 日化, **89**, 295 (1968)