HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 合成高級アルコールの利用に關する研究. 第1報 : 合成高級アルコールの分析 |
| Author(s) | 大塚, 博; 伊藤, 光臣; 高田, 善之 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 10, 117-139 |
| Issue Date | 1954-06-05 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/40532 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 10_117-139.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 合成高級アルコールの利用に關する研究（第1報）
# 合成高級アルコールの分析

大塚　博
伊藤光臣
高田善之
富田　宣
飯尾賢二
上徳　実

（昭和29年2月28日受理）

# Utilization of Synthetic Higher Alcohols (I)
# Analysis of Raw Synthetic Higher Alcohols

Hiroshi OHTSUKA
Mitsuomi ITO
Yoshiyuki TAKADA
Nobu TOMITA
Kenji IIO
Minoru JOTOKU

**Abstract**

In our laboratory, we have been studying on the utilization of higher alcohols synthesized from CO and $H_2$ by means of catalytic process. To perform the research, it is necessary to investigate the components of the higher alcohols by some analytical methods. By this reason we have studied at first on the analysis of the higher alcohols.

In this paper, the compositions of the raw synthetic higher alcohol A and B were described based on the analytical data. The higher alcohol A was obtained in the midget high pressure plant using higher alcohol synthesis catalyst, while the higher alcohol B was the by-product of synthetic methanol. Both alcohols were produced at the Hikoshima Factory of the Toyo High Pressure Industry Co. Ltd.

The results of analysis on the two samples were as follows:

(1) The sample A had higher specific gravity than the sample B and the boiling range of the sample A was 90–230°C, while that of the sample B was 90–160°C.

(2) The main component of both samples is alcohols, but both contained, in the raw state, appreciable amounts of hydrocarbons, aldehydes and fatty acid esters.

(3) In both samples, almost all the fatty acids were found as ester-form and the ester content of the sample A was ca. 10% and that of the sample B ca. 7%. Only small amount of fatty acid was in free state.

(4) The esters and free acids were separated from the sample alcohols by means of saponification with 10% NaOH solution. The fatty acids regenerated from the soap were consisted of butylic acid, valeric acid, and *n*- and *i*-caproic acid according to the chromatographic determination.

(5) After removal of the acids and esters, the sample alcohols were fractionated into narrow fractions by using specially designed rectifying column. On these fractions, the components were investigated by determining their molecular weights, specific gravities, refractive indices, iodine values, hydroxyl values, carbonyl values etc.

The results of the component analyses were as following:

(a) Alcohols. In the sample A, the total alcohol content was ca. 60%. The component alcohols were $C_5$-, $C_6$-, $C_7$-, $C_8$- and $C_9$-alcohols of branched chain. $C_7$-alcohol predominated, while $C_5$-alcohol existed in very small amount.

In the sample B, the total alcohol content was ca. 80%. The alcohol was mainly consisted of $C_6$-alcohol with small amounts of $C_5$- and $C_7$-alcohols.

(b) Aldehydes. In the sample A, the total content of aldehydes was ca. 9%. $C_8$- and $C_9$-aldehydes predominated. In the sample B, aldehydes were found only in very small amounts.

(c) Hydrocarbons. Both samples contained ca. 15% of hydrocarbons. These hydrocarbons consisted of olefins and paraffins. In the sample A, the former predominated, and, in the sample B, vice versa.

(March, 1954) (Chemical Engineering Laboratory,
Faculty of Technology, Hokkaido University)

## 目　次

序　言
Ⅰ. 合成粗高級アルコールの豫備試験
Ⅱ. 合成粗高級アルコールの精密分溜
Ⅲ. 精溜各溜分の分析
Ⅳ. 總　括

## 序　言

昭和 26 年夏，東洋高壓工業株式會社彦島工業所より三宅研究課長が來學され，「合成高級アルコールよりフタレート可塑劑を製造する際の製品着色防止」の研究を依頼された。その際同時に理學部杉野目教授に「合成高級アルコールの成分分析」の研究を依頼された由である。

同年秋に彦島工業所より，A粗高級アルコール（高級アルコール合成觸媒を用いた中規模

試驗製品），B 粗高級アルコール（メタノール合成の際の副生高級アルコール）を試料として提供をうけた。

試料の高級アルコール，並に數種の純アルコール類について多數のフタレート製造實驗を行つた結果を檢討して次の結論が得られた。卽ち，

（1）　試料の高級アルコールは數種のアルコールの混合物であるばかりでなく，アルコール以外の成分を相當量含んでいる。

（2）　フタレートの着色する有力な原因としては，アルコール以外の成分の重合若くは縮合が考えられる。

（3）　純アルコールより製したフタレートでも蒸溜方法が悪ければ着色する。これは主として反應器内での原料の過熱によるものと考えられるので，流膜式高眞空蒸溜の様な蒸溜方式を採用しなければならない。

（4）　アルコールの種類によつてフタレート生成の難易に著しい差がある。一般に第1級アルコールはフタレートをつくり易く，第2級アルコールはフタール酸と反應し難い。

以上の結論よりして，合成高級アルコールの利用を考える場合には先ずその成分を知悉する事が前提にならなければならないという判定が下される。從つて我々の研究室に依頼された研究問題の解決に當つても，試料である粗高級アルコールの成分の檢索が先行しなければならない事になるので，理學部に於ける研究結果を待たずに當研究室に於ても高級アルコールの成分研究を開始した。

是に試料として提供されている粗高級アルコールは何れも一酸化炭素及び水素の混合ガスを觸媒上に通じて合成された合成生成物であつてその主成分はアルコール類であるけれども不純分として多くの炭化水素類及び含酸素化合物を含んでいる事は明かで，斯る多成分混合物の有機成分分析は決して簡單な問題ではない。よつて，研究の題目である「合成高級アルコールの利用に關する研究」を二分し，その一を「合成高級アルコールの分析」とし，他を「合成高級アルコールより可塑劑の製造」の二研究題目に分別した。

以下是に報告するのは「合成高級アルコールの分析」の研究に於ける當研究室の今日までの成果についてであつて，その主眼點は粗高級アルコールの主成分であるアルコール類の成分檢索に主力を注いだものである。

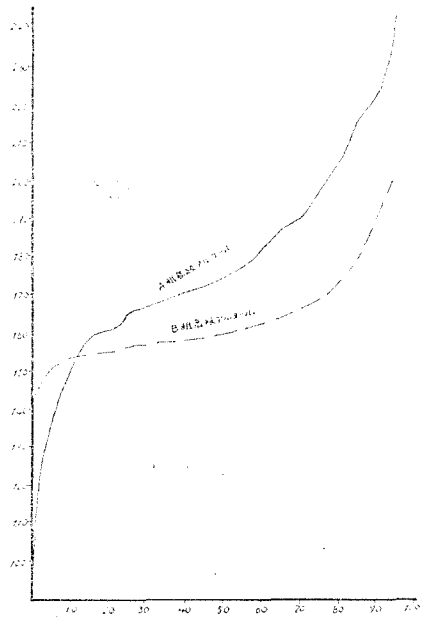
## I.　合成粗高級アルコール試料の豫備試驗

前述のように試料の中A粗高級アルコールは高級アルコール合成用觸媒を使用して，一酸化炭素と水素の混合ガスから合成された液狀油であり，B粗高級アルコールは通常の合成粗メタノールからメタノールを溜去した殘渣油である。一般にこのような合成方式によつて得られる合成生成物は多くの含酸素化合物（主としてアルコール類，アルデヒド類，脂肪酸類，エステ

第 1 表　A, B 粗高級アルコールの豫備試験

| | A粗高級アルコール | B粗高級アルコール |
|---|---|---|
| 外　　觀 | 濃赤褐色澄明液 | 赤褐色澄明液 |
| 酸　　價 | 1.38 | 2.04 |
| エステル價 | 34.7 | 26.8 |
| 沃　素　價 | 28.2 | 25.9 |
| カルボニル價 | 39.4 | —— |
| | 銀鏡反應により多量のアルデヒドの存在を認む | |

| エングラー蒸溜試験 | A 初溜 | A 95.5°C | A 55% | A 177.2°C | B 初溜 | B 140.0°C | B 55% | B 160.7°C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5% | 138.0 | 60 | 181.5 | 5% | 151.0 | 60 | 162.0 |
| | 10 | 150.0 | 65 | 186.0 | 10 | 153.5 | 65 | 163.5 |
| | 15 | 158.5 | 70 | 188.8 | 15 | 154.5 | 70 | 166.0 |
| | 20 | 161.0 | 75 | 197.0 | 20 | 155.0 | 75 | 168.0 |
| | 25 | 165.0 | 80 | 204.0 | 25 | 156.0 | 80 | 172.5 |
| | 30 | 167.0 | 85 | 214.5 | 30 | 157.0 | 85 | 178.0 |
| | 35 | 168.5 | 90 | 222.0 | 35 | 157.5 | 90 | 189.0 |
| | 40 | 170.8 | 95 | 243.0 | 40 | 157.5 | 95 | —— |
| | 45 | 172.2 | 乾點 | 243.5 | 45 | 158.5 | 乾點 | 199.0 |
| | 50 | 174.0 | | | 50 | 159.5 | | |
| | 全溜出量 | 95% | | | 全溜出量 | 94% | | |
| | 殘　　渣 | 4.5% | | | 殘　　渣 | 4.0% | | |
| | 蒸溜損失 | 0.5% | | | 蒸溜損失 | 2.0% | | |




第 1 圖　エングラー蒸溜試験

ル類）と炭化水素（飽和炭化水素類，不飽和炭化水素類）より成り，本試料についても主體であるアルコール類の外に之等の成分は不純分として存在することは明かである。更に又斯る合成方法の結果得られる合成物は主として直鎖系化合物と考えられており，その炭素連鎖の長さは極めて低級物から相當長鎖のものまで存在しているものである。

以上の推定に基いて試料の豫備試験として，之等の酸價，エステル價，沃素價，カルボニル價の測定（測定方法は後記の方法に從つた）すると共に，各々のエングラー蒸溜試験を行つてその沸點範圍から試料中に含有する各組成の炭素數範圍を推定し，更に之から試料中の酸類，エステル類，アルデヒド類，オレフィン類の大凡の平均百分率を推定し

た。試驗結果を第1表及び第1圖に示す。

エングラー蒸溜試驗の結果を見ると，A粗高級アルコールはB粗高級アルコールに比し重質であつてその溜出範圍は 95～243°C，その溜分分布も總體的に擴がつていて特に主分を指摘出來ないが强いていえば 150～220°C がその主溜分でこの間にその 80% を溜出している。B粗高級アルコールは之に比してその溜出範圍 140～199°C，主溜分は 150～180°C でこの間にその 80% を溜出している。

今之等試料の溜出範圍に沸點を有する炭化水素類並に含酸化合物類をその炭素數を基準として調べて見ると第2表及び第2圖の如くである。試料の溜出範圍を第2表，第2圖と照合すれば，A 粗高級アルコールの主溜分については，炭化水素については $C_9$～$C_{12}$，アルデヒド類については $C_7$～$C_{10}$，アルコール類については $C_6$～$C_9$，脂肪酸については $C_3$～$C_6$，エステル

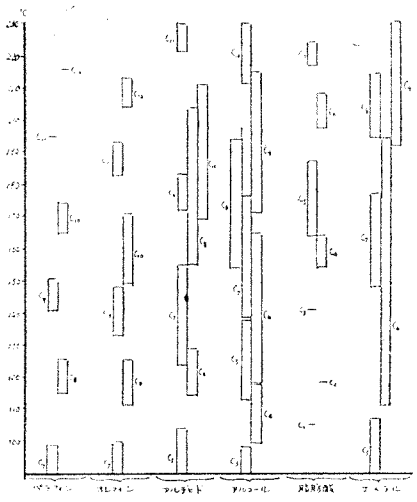
**第 2 表**　炭化水素及び含酸素化合物に於ける炭素數と沸點範圍（直鎖系化合物のみ）

| 炭素數 | パラフイン | オレフイン | アルデヒド | アルコール | 脂肪酸 | エステル |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_1$ | | | | | (100.5)<br>100.5 | |
| $C_2$ | | | | | (118.1)<br>118.1 | |
| $C_3$ | | | | (97.8)<br>82.3—97.8 | (141.1)<br>141.1 | |
| $C_4$ | | | | (117.7)<br>99.5—117.7 | (163.5)<br>154.4—163.5 | |
| $C_5$ | | | (103.4)<br>75—103.4 | (137.9)<br>113—138 | (174)<br>163.8—187.0 | 89—106.8 |
| $C_6$ | | | (129)<br>114.5—129 | (155.8)<br>118—165 | (202)<br>197—207.7 | 111.3—193.5 |
| $C_7$ | (98.4)<br>89.7—98.4 | (93.1)<br>84.0—99.6 | (155)<br>123.7—155 | (175.8)<br>138.9—176 | (223.5)<br>216.5—223.5 | 148.7—176.7 |
| $C_8$ | (125.6)<br>115—125.6 | (112.5)<br>111.5—126 | 155—204 | (194)<br>154—194 | | 194—214 |
| $C_9$ | (150.7)<br>141—150.7 | (146)<br>133—148.5 | (182)<br>172—182 | (215)<br>171—215 | | 191.5—245 |
| $C_{10}$ | (174.0)<br>165.1—174 | (171)<br>149.3—171 | (209.2)<br>169.6—211 | (231)<br>211—231 | | |
| $C_{11}$ | (195.8)<br>195.8 | (189)<br>183—193 | 226—228 | | | |
| $C_{12}$ | (216.2)<br>216.2 | (213)<br>204—213 | | | | |

註 1)　この表は G. Egloff: Physical Constants of Hydrocarbons Vol. I 及び International Critical Tables に記載されている物質についてである。

2)　( ) 內はそれぞれ化合物の沸點を記す。

3)　數字は °C を示す。



**第 2 圖**　炭化水素及び含酸素化合物に於ける炭素数と沸點範圍の關係圖

類については $C_6$～$C_9$ の炭素数を有するものと推定しうる。同様にして，B粗高級アルコールの主溜分については，炭化水素については $C_9$～$C_{10}$，アルデヒド類については $C_7$～$C_9$，アルコール類については $C_6$～$C_8$，脂肪酸については $C_3$～$C_5$，エステル類については $C_6$～$C_7$ を含むものと推定し得る。

次にオレフィン類，アルデヒド類，アルコール類，脂肪酸類及びエステル類の各炭素数に應ずるそれぞれ理論沃素價，カルボニル價，ヒドロキシル價，酸價及びエステル價を算出すれば第3表を得る。之等の理論値と前に測定した各粗高級アルコールの酸價，エステル價，沃素價，カルボニル價と對照して見ると，A 粗高級アルコールについては脂肪酸含有率は約 0.5% 以下，エステルは約 10% 前後，アルデヒドは約 10% 前後，オレフィンは約 15% 前後が推定され，又B粗高級アルコールについては脂肪酸含有率は約 0.5% 前後，エステルは 6～7% 前後，オレフィンは約 10% 前後が推定される。卽ち試料粗アルコールはいずれも相當量の炭化水素類，ア

**第 3 表**　オレフィン，アルデヒド，アルコール，脂肪酸，エステルの各炭素数に對する理論價（各一價化合物につき）

| 炭素数 | 純オレフィンに對する理論沃素價 | 純アルデヒドに對する理論カルボニル價 | 純アルコールに對する理論ヒドロキシル價 | 純脂肪酸に對する理論酸價 | 純エステルに對する理論エステル價 |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_1$ | | | | 1219 | |
| $C_2$ | 905 | | | 935 | |
| $C_3$ | 604 | 966 | 934 | 758 | 758 |
| $C_4$ | 453 | 779 | 757 | 637 | 637 |
| $C_5$ | 362 | 652 | 637 | 549 | 549 |
| $C_6$ | 302 | 561 | 549 | 483 | 483 |
| $C_7$ | 259 | 491 | 483 | 431 | 431 |
| $C_8$ | 226 | 438 | 431 | 390 | 390 |
| $C_9$ | 201 | 395 | 389 | | 355 |
| $C_{10}$ | 181 | 359 | 355 | | 326 |
| $C_{11}$ | 162 | 330 | 328 | | |
| $C_{12}$ | 151 | 305 | 301 | | |

ルデヒド類，エステル類を含んでいる事が判明した。

我々は以上の結果からして，試料の分析に當つては先ず試料を適當な短溜分に分割してその各々について分析を行う事が妥當であると認めた。

猶我々はクロマトグラフィーによりB粗高級アルコールの150～170°C 溜分に於ける遊離脂肪酸並にエステルの構成脂肪酸成分の檢索を行つたのでその結果について次に記す。

脂肪酸成分の判定

B粗高級アルコール5500 g をヘンペルの精溜管(精溜管の內徑約18 mm，長さ約10 mm，外徑約4 mm の硝子チップを充填し，充填部分約 190 mm) を用い，4 回分溜を繰返し，～140°C 溜分，347 g (6.3%)，140～150°C，1867 g (34.1%)，150～170°C，2041 g (37.2%)，170～200°C，440 g (8.0%)，200°C～，567 g (10.1%)，水分，84 g (1.5%) の結果を得たが，この中 150～170°C 溜分より分離した脂肪酸の成分判定を行つた。

試料は暗赤色，特異の臭氣を有する液體で，分析に使用した量は 8 g である。

分析法並びに分析結果

試料を 10% 苛性ソーダ溶液に溶解，エーテル抽出を行い中性成分を除く。エーテル抽出液はエーテル溜出後約 1 g の殘溜物を生じ，この殘渣はアルコール臭を有する。苛性ソーダ溶解分は鹽酸酸性として脂肪酸を遊離し多量のエーテルで反復抽出，エーテル液を少量の水で洗い，無水芒硝で脫水，硝子球を入れた分溜側管を有するクライゼンフラスコで蒸溜する。エーテルを除いた後，主溜分は 160～206°C の間に溜出する。之を再蒸溜して 160～200°C，200～204°C の 2 溜分に分ける。前者の得量約 3 g，後者は 2 g であつた。前者は沸點より，酪酸(*n*-化合物 *b.p.* 162°C; *i*-化合物 154°C)，吉草酸(*n*-化合物 *b.p.* 187°C，*i*-化合物 177°C) 及びカプロン酸の混合物と考えられるが，分溜で各々の酸を純粹にするためには試料が少なすぎるので，ペーパークロマトグラフ法を用いて分析を行つた。

展開用の濾紙は東洋濾紙 NO. 2 を 2×38 cm の長片にして用い，展開劑としてはベンゾール+*n*-ブタノール (1:1) に水を飽和したものを使用した。下降法で試料のヒドロキサム誘導體を展開し 3 鹽化鐵溶液で發色させる。

(i)　試料エステル

試料酸 0.3 g，メタノール 1 cc，濃硫酸 1 滴を封管中に 100°C で 10 時間加熱，水を加えてエーテル抽出し，エーテル抽出液は酸性炭酸カリ液で洗滌，無水芒硝で乾燥後，エーテルを逐い出して試料とする。

(ii)　ヒドロキサム酸

エステル 50 mg，鹽酸ヒドロキシルアミンの 5% メタノール溶液 1 cc，ナトリウム金屬 0.6 g をメタノール 10 cc に溶かした液 0.5 cc を混じ，一夜放置，鹽化水素を飽和したエタノールでコンゴーレッドが微酸性を呈するまで中和し，上澄液を試料とする。

(iii)　クロマトグラフ

濾紙片に試料をつけた原點より展開劑が 25 cm 浸透した點で中止（この間約 4 時間を要する），3 鹽化鐵の 10% アルコール溶液の噴霧で發色させる。

(iv)　クロマトグラム

試料のクロマトグラムは 3 種類生じ，原點に最も近い斑點は紫色を呈し，$Rf$ 0.73 で *n*-酪酸の $Rf$ 0.75 にほぼ一致する。次の點は紫色で弱いが $Rf$ 0.87 で *n*-吉草酸の $Rf$ 0.85 にほぼ一致する。最先端の點は稍赤色を帶びた紫色でカプロン酸に一致する。

以上のことから 160～200°C 溜分には酪酸，吉草酸，カプロン酸の存在が認められた。

試料の 200～204°C 溜分は大部分 200～202°C で溜出，沸點はイソカプロン酸に近い。（イソカプロン酸の沸點 199～200°C）

この溜分 0.2 g を採り，アニリン 0.2 cc と共にミクロ封管中で 200°C に 4 時間加熱する（テトラリン溶使用）。冷後開封し，エーテルで內容物を洗い出し，エーテル溶液を稀鹽酸，稀炭酸ソーダ溶液，稀鹽酸，水を用いて順次洗滌する。洗滌後無水炭酸カリで脫水，エーテルを逐い出し，生成したアニリドを稀メタノールより 4 回再結晶する。精製結晶は針狀で融點 95°C を示す。*n*-ブチルマロン酸から合成した *n*-カプロン酸アニリド（融點 97°C）と混融すると融點が降下する。故に上記の結晶はアニリドの融點が文獻にないが，原試料の沸點より判定してイソカプロン酸アニリドであると考えられる。卽ち，試料の 200～204°C 溜分は大部分イソカプロン酸である。この溜分の分子量を中和價より測定すると 125 となる。カプロン酸の分子量は 116 であるから，未だ若干の高沸點不純物を含んでいることが考えられる。

## II.　合成粗高級アルコールの精密分溜

1.　試料の豫備處理

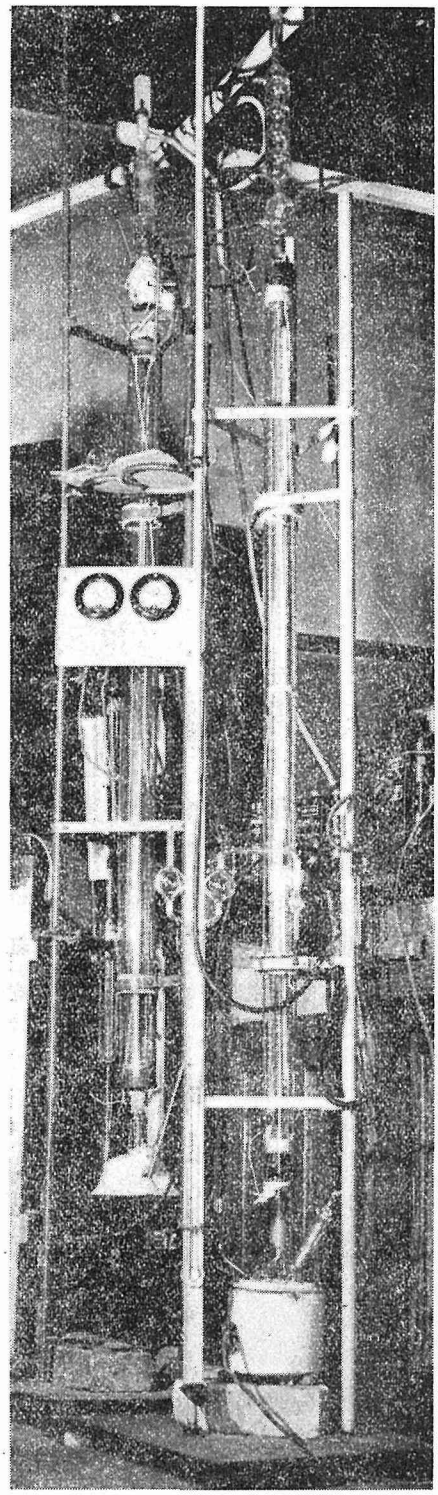
A 及び B 粗高級アルコールをそれぞれ 15% 苛性ソーダ溶液と共に逆流冷却器をつけて 10 時間加熱攪拌して脫酸を行つた。苛性ソーダ溶液の使用量は原料粗アルコール 100 g に對し 80 g である。

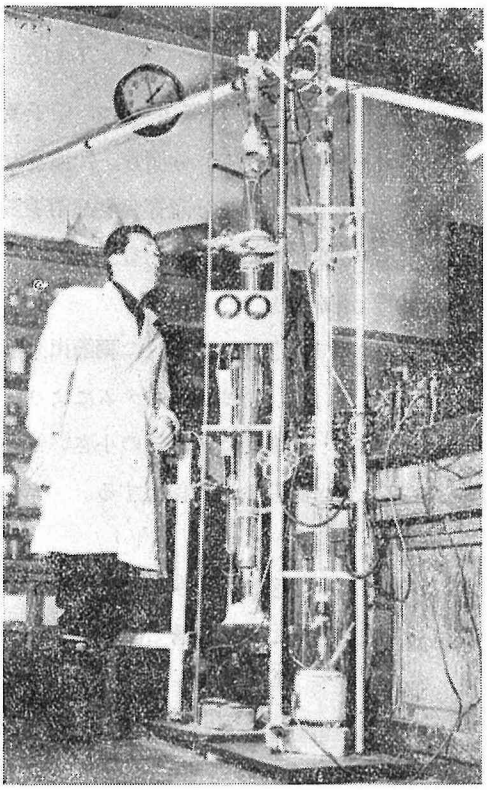
前記の如く脂肪酸の大部分はエステル型であり遊離酸は少い。又含有脂肪酸の種類についても上記B粗高級アルコールの主溜分につき，酪酸，カプロン酸，イソカプロン酸の存在が確認されている。

脫酸後の試料は着色が著しいので精溜に先立つて粗蒸溜を行つた。蒸溜得率はA粗高級アルコールにあつては 82%，B粗高級アルコールにあつては 96% であつた。

2.　脫酸粗蒸溜試料の精溜

脫酸後粗蒸溜した試料は精溜裝置によつて精溜した。





（1） 精溜裝置

(a) 精溜裝置の構造

當研究室に於て設計製作した精溜裝置は全還流式硝子製充塡塔であつて次の各部よりなる。裝置の外觀及び構造は寫眞に見られるようなものである。

（i） 分溜管

全長 1420 mm 充塡物の入つている長さ 1270 mm, 外徑 15 mm 硝子製。

（ii） 充塡物

B.W.G. NO. 26 のニクロム線でつくつた徑 3 mm のシングルターンヘリックス。分溜管の溫度分布を知るために5本の溫度計が管の外側に抱き合せてある。

(iii) 保溫管

全長 1250 mm, 外徑 40 mm, 硝子製。分

溜管の保温が目的で，外側に電熱用ニクロム線をピッチ 30～40 mm で巻きつけてある。

(iv)　支持管

全長 1250 mm，外径 65 mm，硝子製。分溜管，保温管の外側にはめて上端，下端にゴム栓をとりつけて，分溜管，保温管をおさえる。支持管は鉄骨支持臺に取付けられる。保温管，支持管，分溜管が全部硝子製であるから分溜管内部の状態がよく見えて蒸溜操作の管理に甚だ便利である。

(v)　還流裝置

全縮型で，還流比を任意に調節出来る還流辨及び溜出蒸氣温度を測定する温度計が挿入されている。辨は長いステムにより還流裝置の頂部より操作出来，シートは硝子磨合せである。温度計は熱容量の小さい細いものを特に使用している。冷却器以外の部分は毛糸，アスベスト等で保温する。

(vi)　蒸溜フラスコ

フラスコは硬質硝子製で内容積は 150 cc，300 cc の 2 種類ある。液温測定用の温度計挿入孔を有し，分溜管との接續は硝子磨合せによる。

(vii)　フラスコヒーター

通常の電熱フラスコヒーターで，スライダックによつて加熱電流を調節する。

(b)　精溜裝置の性能試験

ベンゼンと四鹽化炭素（共に豫め精製して屈折率を検定済のもの）の混合物を用いて塔の理論段數を測定した。この試験混合物をフラスコに入れ全還流下に約1時間精溜し，塔頂，塔底の混合物の濃度がほぼ平衡に達した後，精溜を續けつつ塔頂と塔底より試料を少量宛(約 1 cc)採取する。之を Goerz 式屈折計にかけて屈折率を測定する。屈折計は豫め純 *n*-ペンタンと純テトラリンで検定した。試料の屈折率を測定すれば次式によつて試料中のベンゼンのモル%を知ることが出来る。

$$n_D^{20}=\frac{0.04009}{100}\times C_6H_6\ \mathrm{mol}\%+1.46041$$

この計算によつて塔頂と塔底に於ける成分の濃度が判るから，$CCl_4-C_6H_6$ 平衡蒸溜曲線を用い圖式解法によつて容易に塔の最少理論段數を決定することが出来る。又この塔の H. E. T.P. は次の式で與えられる。

$$\mathrm{H.E.T.P.}=\frac{\text{分溜管の充填物の入つている長さ}}{\text{最少理論段數}}=\frac{1270}{\text{最少理論段數}}\ (\mathrm{mm})$$

最少理論段數は蒸發速度によつて異つて來る事は勿論である。種々の蒸發速度に於て最少理論段數を測定した結果を次に示す。

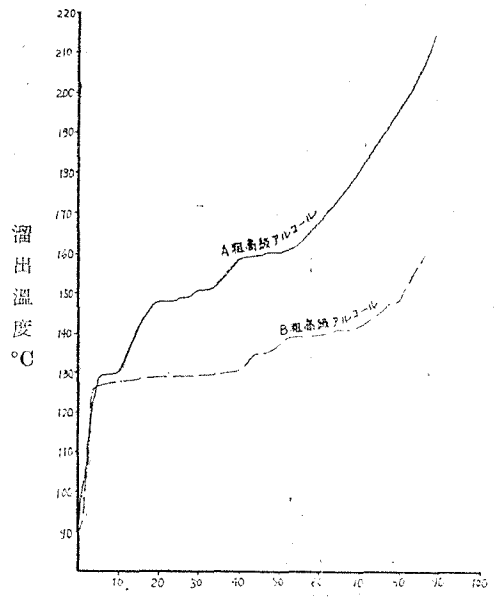
| 蒸發速度* | 最少理論段數 | H.E.T.P. |
|---|---|---|
| 約 290 cc/hr | 12.4 段 | 103.1 mm |
| 270 | 12.4 | 103.1 |
| 240 | 13.7 | 92.6 |
| 220 | 21.4 | 59.4 |
| 190 | 24.5 | 51.9 |

* フラスコに還流して來る試料の1分間の平均滴數によつて求めた。

試料の精溜は蒸發速度 200 cc/hr，還流比 15～21：1 の附近で行つたから，精溜塔は最少理論段數 20 段强の性能を示していると考えてよい。

（2） 精溜結果

精溜曲線を第3圖に示す。



第 3 圖　脫酸粗蒸溜試料の精溜

精溜曲線の狀態に從つて，A粗高級アルコールについては，初溜 ～128°C，128～131°C，131～147°C，147～152°C，152～157°C，157～161°C，161～180°C，180～215°C の8溜分を採取し，B粗高級アルコールについては，初溜 ～128°C，128～131°C，131～138°C，138～140°C，140～147°C，147～149°C，149～161°C の7溜分を採取した。各溜分についてその成分分析を行い蒸溜殘渣の分析は行わなかつた。從つて本報に示す分析結果は A 粗高級アルコールについては，90～215°C 溜分，B 粗高級アルコールについては，91～161°C 溜分に對するものである。

猶各溜分に對する溜出量%は第4表中に示す。

## III. 精溜各溜分の分析

上記のA及びB粗高級アルコールを鹼化脫酸して精溜して得られた各溜分についてその成分は殆んどアルコール類，アルデヒド類，炭化水素類より成るものと考えられるから，之等について分析を行つた。測定及び分析項目は各試料についての比重，屈折率，平均分子量，S.P.L. による吸收量，沃素價，ヒドロキシル價及びカルボニル價である。

猶試料A及びB粗高級アルコールは鹼化脫酸操作を行つているので脂肪酸及びエステル類は除去されている。 卽ち鹼化後粗蒸溜して得られた試料について，酸價=0，エステル價=

1.5～2.0 の結果を得た。このことから精溜後の各溜分中には遊離脂肪酸は全くなく，エステル類も痕跡程度であることが判明している。

1.　分析方法

（1）　比　重

通常のスプレンゲル比重管により $D_4^{20}$ を測定した。

（2）　屈折率

アツベ氏屈折計により $n_D^{20}$ を測定した。

（3）　平均分子量

ベンゾールを溶媒とする氷點降下法によつた。試料の平均分子量を $M$，試料の採取量を $g^{gr}$，溶媒の重量を $G^{gr}$，試料の添加による凝固點の降下を $\Delta T$ °C とすれば，

$$M=\frac{K\times g}{G\times \Delta T}$$

〔$K$ は溶媒の恒數でベンゾールでは $K=5120$ である〕

で與えられる。溶媒のベンゾールは充分に精製した純品を毎回 25 cc 使用した。試料は $\Delta T$ の値がほぼ 0.5°C 位となるように豫め豫想する $M$ の値の想定値より計算して秤取した。試料の秤取量は大體 0.3～0.5 g であつた。

分子量の測定は溶媒が試料に對して適當なものであること（溶解度が溶媒の氷點付近で充分大であること，溶媒中で溶質である試料が解離又は化學變化を起さぬこと等）が必要であると共に，測定操作中冷却が均一且定常的に行われる必要がある。測定誤差範圍は約 3% である。又試料が單一物質でなく數種の化合物の混合物であつても測定して得られる分子量はその混合物の平均分子量である。

（4）　パラフィン（飽和炭化水素）の定量法

パラフィンの定量は S.P.L. の測定値から算出によつて行つた。

(a)　S.P.L. 測定法

S.P.L. とは試料を無水燐酸—濃硫酸混液（S.P. 液）と反應せしめた時，S. P. 液に溶解する容積%をいう。一般に含酸素化合物，オレフィン，不飽和環狀化合物等は S.P. 液に溶解するから，本試料の如く環狀化合物を含まぬものについては，S.P.L.% は含酸素化合物並にオレフィンの容積%の合算値であり，逆に 100-S.P.L.%はパラフィンの容積%を示すものと考えて良い。

（i）　試　藥

- S.P. 液，無水燐酸 30 g を濃硫酸に溶解する。溶解は水冷しつつ行う必要があり，强吸濕性であるから密栓して貯えなければならない。
- 濃硫酸，96%

（ii）　操作法

左圖の如き吸收器（目盛部 10 cc, 0.1 cc 刻み, 下部球部 30 cc）に S.P. 液 20～25$\frac{5}{8}$cc を入れ水冷しつつ被檢液試料 5 cc をメスピペットで注意深く加える。最初水中で徐々に振盪攪拌し反應の大部分が終了したのち5分間空氣中で强く振盪攪拌する。振盪攪拌後吸收器のまま遠心分離器にかけ 2500～3000 r.p.m. で5分間分離を行う。分離後吸收器内に濃硫酸を靜かに流し込み上澄部を目盛部まで押し上げてその容量を讀む。S.P.L.%は次の測定例の方式に從つて與えられる。

（測定例）　試　料　5 cc

上澄液目盛の讀み上部　5.35 cc

〃　　下部　3.37 cc

$$\text{S.P.L}\%=100-\left(\frac{5.37-3.73}{5.0}\times 100\right)\%=67.6\%$$

(b)　S.P.L. 測定値よりパラフィン含有率計算方法

次の計算式により試料中のパラフィン炭化水素の重量%を算出する。

$d_1$　　被檢試料の比重

$d_2$　　S.P. 液不溶解部分（パラフィン）の比重

とすれば

$$\text{パラフィン含有率}\%=\frac{d_2}{d_1}\times(100\%-\text{S.P.L.}\%)$$

但，$d_2$ の實測困難の時は含有していると考えられるパラフィンの炭素數を推定して之に應ずる恒數を取る。

（5）　オレフィン（不飽和炭化水素）の定量法

オレフィンの定量は試料の沃素價を測定し，この測定値から算出によつて行つた。

(a)　沃素價測定法（臭化ピリヂン法）

臭化ピリヂン法による沃素價の測定は他法に比し反應所要時間が極めて短く且つ正確な値を得易いので，この方法を採用した。

（i）　試　藥

- ピリヂン 16 g 濃硫酸 20 g を各々別に氷醋酸 40 cc 宛に溶解，氷冷しつつ注意して兩液を混合する。別に臭素 16 g を氷醋酸 40 cc に溶解したものをこの混合液に加え氷醋酸を以て 1 $l$ とする。この清澄液の濃度は約 1/5 $N$ である。
- 四鹽化炭素　純品なる事を要する。重クロム酸カリ及び濃硫酸で試驗する。
- チオ硫酸ソーダ溶液　結晶チオ硫酸ソーダ 25 g を 1 $l$ の水に溶解し純度をフオルハルド法により重クロム酸カリにて測定する。卽ち，結晶重クロム酸カリ 3.8657 g を精秤し水

に溶解して 1$l$ とする。蓋付フラスコに 10% 沃度カリ 10 cc と 5 cc の鹽酸を加え重クロム酸カリ液 20 cc をピペットにとりよく混合して之をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定する(指示藥澱粉)，この液 1 cc は沃度 ($I_2$) 0.01 g に相當する故に 20 cc は 0.2 g に相當する。0.2 g 沃度に相當するチオ硫酸ソーダの cc 數をその力價 ($f$) とする。

◦ 沃度カリ　10% 溶液

◦ 澱粉液　可溶性澱粉 1 g に水 100 cc を加えしばらく煮沸して溶解する。

(ii)　操作法

試料秤取量　$e$=25.4/$I.V$ ($I.V$ は推定沃素價) とアンプルにとり 500 cc の共栓フラスコに入れ之に四鹽化炭素 10 cc を加えガラス棒でアンプルを靜かに破る。ガラス棒は少量の四鹽化炭素で洗い，之に臭素ピリヂン溶液 10～15 cc を加える。混合液が清澄とならぬ時は氷醋酸少量を加えて清澄とする。共栓は沃度カリ液でしめし蓋を良くして振盪して 3～5 分間放置すると反應液は明かに黃變する。沃度カリ 10% 溶液 10 cc を加え，共栓は水 30～50 cc で良く洗い落し遊離沃度をチオ硫酸ソーダ 0.1 $N$ 溶液で滴定する (指示藥澱粉液)。白試驗を並行して行う。

$\omega$ g　試料の秤取量

$A$ cc　白試驗に要したチオ硫酸ソーダ 0.1 $N$ 溶液の cc 數

$B$ cc　本試驗に要したチオ硫酸ソーダ 0.1 $N$ 溶液の cc 數

$f$　前記チオ硫酸ソーダ 0.1 $N$ 溶液の力價　　とすれば，

$$\text{沃素價}=\frac{(A-B)\times 20}{f\times\omega}$$　　で表わされる。

◦ 本法に於ては直鎖狀モノオレフィンは勿論，イソオレフィンに對してもその不飽和含量の大小，及びハロゲンの過剩率の如何に拘らず大體滿足すべき結果が得られる。

◦ 本法に於てハロゲン過剩率 50% 以上の時はその過剩率の如何に拘らず作用時間 10 分でほぼ一定の極限値に達する。

(b)　沃素價測定値よりオレフィン含有率計算方法

(計算式)

$x$%　オレフィン含有百分率 (重量%)

$M$　含有率を算出しようとするオレフィンの分子量，オレフィンが單一物質のみより成つていない時はその平均分子量をとる。

この場合オレフィン分子量であつて試料の平均分子量ではない。

とすれば，

$$x\%=\frac{(\text{沃素價測定値})\times M}{253.8}\%$$　又は

$$x\%=\frac{(\text{沃素價測定値})\times 100}{(\text{オレフィンの理論沃素價})}\%$$

但，オレフィン理論沃素價はオレフィンの炭素數（又は平均炭素數）に應じて計算により求む（第3表參照）。

（6）　アルコール類の定量法

アルコール類の定量は試料のヒドロキシル價を測定し，この測定値から算出によつて行つた。

(a)　ヒドロキシル價測定法（無水醋酸ピリヂン法）

（i）　試　藥

◦ 蒸溜無水醋酸（$b.p.$=139.3～139.4°C）約 20 g を 100 cc のメスフラスコに入れ脫水ピリヂン（ピリヂンに固形苛性カリを入れ $b.p.$=116°C 溜分）を加えて 100 cc とする。

◦ 苛性カリ 1/10 $N$ 規定液

（ii）　操作法

試料約 0.1 g を精秤（內徑約 10 mm 試驗管中に）し，之にピリヂン液 1 cc を加えて再び秤量する。コルク栓にて輕く蓋をし，底部 1 cm だけをグリセリン浴に浸し 95～100°C に約1時間加熱する。內容物を 300 cc のコニカルビーカーにうつし，溫湯にてよく洗い落すと無水醋酸は分解する。之をフェノールフタレンを指示藥とし（試料が着色している場合はアルカリブルー 6 $B$）0.1 $N$ 苛性カリ溶液で滴定する。並行して白試驗を行う。

$\omega_1$ g　　本試驗に於けるピリヂン溶液秤取量

$\omega_2$ g　　白試驗に於けるピリヂン溶液秤取量

$W$ g　　試料秤取量

$A$ cc　　本試驗に要した 0.1 $N$ 苛性カリ溶液の量

$B$ cc　　白試驗に要した 0.1 $N$ 苛性カリ溶液の量

$f$　　0.1 $N$ 苛性カリのファクター　　とすれば，

$$\text{ヒドロキシル價}(OH\text{價})=\frac{5.61\times\left(B\frac{\omega_1}{\omega_2}-A\right)\times f}{W}+\text{酸價}(A.V.)$$

◦ 0.1 g の試料の場合 0.1 cc の滴定誤差は 5～6 である故に試料の $OH$ 價に從つて試料を多くとるべきである。但し醋酸過剩率は 50% 以上としなければならない。

(b)　ヒドロキシル價測定値よりアルコール含有率計算方法

後記する。

（7）　アルデヒド類の定量法

アルデヒドの定量は試料のカルボニル價を測定し，この測定値から算出によつて行つた。

(a)　カルボニル價測定法

(i)　試　薬

◦ 鹽酸ヒドロキシルアミン ($NH_2OH \cdot HCl$) 酒精溶液，純鹽酸ヒドロキシルアミン 40 g を水 80 cc に溶解し 95% 酒精で 1 $l$ とする。

◦ 酒精カリ液　純苛性カリ 28.05 g を少量の水に溶かし酒精で 1 $l$ とする。

◦ 0.5 $N$ 鹽酸規定液

◦ ブロムフェノールブルー指定藥　ブロムフェノールブルー 0.1 g を 30% アルコールで 100 cc とする。

(ii)　操作法

試料 0.5～2.0 g ($CO$ 價の推定價により異る) と 300 cc フラスコに秤取し酒精カリ液 10 cc に溶かし，次いでヒドロキシルアミン液 10 cc を加える。この時白色沈澱 (KCl) が生ずるが關係ない。3～5 分間微沸し，ブロムフェノールブルー 3～5 滴を加えて 0.5 $N$ HCl で指示藥が青より黃色になるまで滴定を行う。並行して白試驗を行う。

$\omega$ g　　試料秤取量

$A$ cc　　白試驗に要した 0.5 $N$ 鹽酸量

$B$ cc　　本試驗に要した 0.5 $N$ 鹽酸量

$f$　　0.5 $N$ 鹽酸のファクター

とすれば，　カルボニル價 ($CO$ 價) $=\dfrac{(A-B)\times 28.05\times f}{\omega}$　である。

◦ 0.5 $N$ HCl 0.1 cc の滴定誤差はカルボニル價に於て，試料 0.5 g の場合 4～6，2 g の場合 1.4 である。

◦ 酸の存在による反應の妨害は一鹽基酸の場合はないが，蓚酸，酒石酸の場合は測定を妨害する。

(b)　カルボニル價測定價よりアルデヒド含有率計算方法

後記する。

(8)　脂肪酸及びエステル類の定量法

脂肪酸及びエステルの定量はそれぞれ試料の酸價及びエステル價を測定し，この測定値から算出によつて行つた。

(a)　酸價及びエステル價測定法

(i)　試　薬

◦ 酒精カリ $N$ 溶液　苛性カリ 32 g をなるべく少量の水に溶かして 96% 酒精にて 1 $l$ とする。2～3 日放置後析出する沈澱物を濾過して使用する。

◦ 酒精 96%

◦ 0.5 $N$ 鹽酸規定液及び 0.1 $N$ 苛性カリ規定液

◦ フェノールフタレイン 1% アルコール溶液

(ii) 操作法

試料 20～30 g を秤取して 300 cc 三角フラスコにとり，アルコール 20 cc を加え，フェノールフタレインを指示藥として 0.1 $N$ KOH にて赤紅色が 1 分間持續するまで滴定する。

$\omega$ g　　試料秤取量

$A$ cc　　0.1 $N$ 苛性カリ滴定量

$f$　　0.1 $N$ 苛性カリ規定液ファクター

とすれば　　酸價 $(A.V)=\dfrac{5.61\times A\times f}{\omega}$　　である。

次に 0.5 $N$ 酒精カリ 10 cc を加え湯煎上に 30～60 分間微沸し（逆流冷却器を付す）冷後 0.5 $N$ 鹽酸で逆滴定する。猶並行して白試驗を行う。

$B$ cc　　白試驗に要した 0.5 $N$ HCl

$C$ cc　　本試驗に要した 0.5 $N$ HCl

$f$　　0.5 $N$ HCl のファクター

とすれば，エステル價 $(E.V)=\dfrac{(B-C)\times 28.05\times f}{\omega}$　　である。

(b) 酸價　エステル價の測定値よりそれぞれ脂肪酸及びエステル含有率の計算方法次に記載する。

(9) ヒドロキシル價，カルボニル價，酸價及びエステル價よりそれぞれアルコール，アルデヒド，脂肪酸及びエステル含有量の算出方法

算定式

$M$＝含有率を算出しようとする物質の分子量（算出しようとする物質例えばアルコールが單一アルコールでなく多くの $C$ 數に亙る混合物である時にはその平均分子量をとる）

$V_F$＝ヒドロキシル價，カルボニル價，酸價及びエステル價等の測定値

とすれば，(算出しようとする物質の含有率%)$=\dfrac{M\times V_F}{561}$%

但，$M$ の値は實測値が與えられればよいが實測が難しい時は試料の物理的性狀よりその $C$ 數を推定して算出する。

又，別式として

$V_T$＝含有率を算出しようとする物質のヒドロキシル價，カルボニル價，酸價及びエステル價の理論値

とすれば，(算出にしようとする物質の含有率%)$=\dfrac{V_F}{V_T}\times 100$%

$V_T$ の値は算出しようとする物價の $C$ 數が既知であるか又は推定されれば計算により求める事が出來る。(第3表參照)

2. 分析結果

精溜各溜分について，以上の分析法に從つて分析を行つた結果を第4表に示す。

第 4 表　精溜各溜分に於ける測定値表

1. A粗高級アルコール

| 溜出温度 °C | 溜出量 Vol.% | 溜出量 wt. % | 比重 $D_4^{20}$ | 屈折率 $n_D^{20}$ | 平均分子量 | 100−S.P.L.% | 沃素價 | ヒドロキシル價 | カルボニル價 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ～ 128 | 5.9 | 5.8 | 0.8373 | 1.3956 | 101.8 | 8.0 | 5.9 | 527 | 7.1 |
| 128 ～ 131 | 3.5 | 3.5 | 0.8285 | 1.4114 | 103.0 | 6.0 | 2.5 | 457 | 11.7 |
| 131 ～ 147 | 11.1 | 11.0 | 0.8341 | 1.4174 | 109.0 | 5.8 | 7.3 | 427 | 32.0 |
| 147 ～ 152 | 11.0 | 11.0 | 0.8409 | 1.4219 | 121.0 | 7.4 | 8.6 | 401 | 39.2 |
| 152 ～ 157 | 6.1 | 6.0 | 0.8382 | 1.4237 | 124.5 | 5.4 | 10.4 | 408 | 40.3 |
| 157 ～ 161 | 13.7 | 13.9 | 0.8425 | 1.4261 | 127.5 | 6.4 | 12.1 | 355 | 41.3 |
| 161 ～ 180 | 17.3 | 17.7 | 0.8532 | 1.4330 | 131.5 | 2.9 | 29.9 | 300 | 63.3 |
| 180 ～ | 17.9 | 18.6 | 0.8700 | 1.4490 | 158.5 | 3.6 | 49.7 | 219 | 45.5 |
| 殘渣及び蒸溜損失 | 13.5 | 13.0 | —— | —— | —— | —— | —— | —— | —— |

2. B粗高級アルコール

| 溜出温度 °C | 溜出量 Vol.% | 溜出量 wt. % | 比重 $D_4^{20}$ | 屈折率 $n_D^{20}$ | 平均分子量 | 100−S.P.L.% | 沃素價 | ヒドロキシル價 | カルボニル價 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ～ 128 | 6.2 | 6.3 | 0.8388 | 1.4047 | 101.0 | 21.0 | 4.8 | 500 | 8.4 |
| 128 ～ 131 | 33.3 | 33.1 | 0.8253 | 1.4149 | 103.6 | 19.0 | 3.0 | 478 | 2.8 |
| 131 ～ 138 | 10.0 | 10.0 | 0.8193 | 1.4202 | 104.2 | 20.0 | 4.3 | 381 | 4.5 |
| 138 ～ 140 | 10.0 | 10.5 | 0.8339 | 1.4230 | 107.7 | 15.4 | 4.2 | 328 | 3.8 |
| 140 ～ 147 | 16.5 | 16.7 | 0.8361 | 1.4232 | 113.3 | 18.8 | 7.9 | 335 | 12.8 |
| 147 ～ 149 | 4.4 | 4.4 | 0.8349 | 1.4214 | 112.0 | 14.7 | 5.8 | 381 | 29.3 |
| 149 ～ | 6.5 | 6.7 | 0.8414 | 1.4267 | 117.7 | 11.4 | 4.3 | 371 | 20.1 |
| 殘渣及び蒸溜損失 | 13.1 | 12.3 | —— | —— | —— | —— | —— | —— | —— |

第4表に示した測定値に基いて各溜分の成分であるパラフィン，オレフィン，アルコール，アルデヒドの含有量をそれぞれ算出するわけであるが，その算出法を次に例示する。

例　A粗高級アルコール 131～147°C 溜分

測定値（第1表）

| 溜出量 | 比重 | 屈折率 | 平均分子量 | 100−S.P.L.% |
|---|---|---|---|---|
| 11.1% | 0.8341 | 1.4174 | 109.0 | 5.8 |

| 沃素價 | ヒドロキシル價 | カルボニル價 |
|---|---|---|
| 7.3 | 427 | 32.0 |

（1）　パラフィン

溜出溫度に相當する沸點をもつパラフィンの炭素數は第2圖及び第2表を參照すれば9であるが，10も含まれているものとみて平均炭素數を9.5とする。パラフィンの分子量は $C_9$ =128.15，$C_{10}$=142.17　であるから，この溜分のパラフィンの平均分子量は $C_{9.5}=\frac{1}{2}(128.15+142.17)=135.2$ である。又，平均の比重も恒數表より推定して0.725となるから，100−S.P.L.% より直ちにパラフィン含有%(重)が算出される。

$$\frac{5.8\times0.725}{0.8341}=5.0\%$$

（2）　オレフィン

パラフィンと同樣にして平均炭素數は9.5とする。この時の理論沃素價は $C_9$ で201.0，$C_{10}$ で180.0であるから，$C_{9.5}$ では $\frac{1}{2}(201+181)=191$ となる。又，平均分子量は133.2である。從つてオレフィンの含有%(重)は，

$$\frac{7.3}{191}\times100=3.8\%$$

（3）　アルコール

平均炭素數を6.5とする。理論ヒドロキシル價は512，平均分子量は109.11となる。測定値と理論値との比でアルコール含有%が得られる。

$$\frac{427}{512}\times100=83.4\%$$

（4）　アルデヒド

平均炭素數75，平均分子量121.2とする。理論カルボニル價は465となるから，アルデヒドの含有%は次の如くである。

$$\frac{32.0}{465}\times100=6.9\%$$

以上算出した含有%を合計すると，

$$5.0+3.8+83.4+6.9=99.1(\%)$$

又，この溜分の平均分子量を計算すると，

$$\begin{aligned}135.2\times0.05 &= 6.8\\ 133.2\times0.038 &= 5.1\\ 109.11\times0.834 &= 91.0\\ 121.2\times0.069 &= 8.4\\ \hline &\quad 111.3\end{aligned}$$

この溜分の平均分子量の測定値は109.0であるから，計算値と測定誤差の範圍でよく一致している。

前述の如く，各成分の含有%は 99.1% であるが，本報では各成分の合計を 100% として表わした。このためには測定値に基く含有%を少し修正しなければならぬ。この溜分では平均分子量の計算値が測定値より大きくなつているから，最も分子量の小さいアルコールの含有%を全量が 100% になる様に 0.9% だけ増大してみた。即ち 83.4+0.9=84.3% とした。

この修正により溜分の平均分子量の計算値は 112.3 となる。

かくの如き方法によつて測定値より算出した各溜分の含有%を第5表に示す。

**第 5 表**　測定値より算出した各溜分に於ける成分含有百分率

1.　A粗高級アルコール

| 成分重量% / 溜出温度°C | パラフィン | | | オレフィン | | | アルコール | | | アルデヒド | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % |
| ～ 128 | 8.5 | 6.8 | 0.36 | 8.5 | 2.7 | 0.14 | 5.5 | 89.1 | 4.72 | 6.5 | 1.4 | 0.08 |
| 128 ～ 131 | 9.0 | 5.2 | 0.18 | 9.0 | 1.2 | 0.04 | 6.0 | 91.2 | 3.19 | 7.0 | 2.4 | 0.09 |
| 131 ～ 147 | 9.5 | 5.0 | 0.55 | 9.5 | 3.8 | 0.41 | 6.5 | 84.3 | 9.28 | 7.5 | 6.9 | 0.76 |
| 147 ～ 152 | 9.8 | 6.4 | 0.70 | 9.8 | 4.7 | 0.51 | 6.8 | 80.0 | 8.80 | 7.8 | 8.9 | 0.99 |
| 152 ～ 157 | 10.0 | 4.7 | 0.28 | 10.0 | 5.8 | 0.35 | 7.0 | 80.3 | 4.82 | 8.0 | 9.2 | 0.55 |
| 157 ～ 161 | 10.4 | 5.6 | 0.78 | 10.4 | 7.0 | 0.97 | 7.4 | 77.8 | 10.82 | 8.4 | 9.6 | 1.33 |
| 161 ～ 180 | 10.7 | 2.5 | 0.45 | 10.7 | 15.2 | 2.66 | 7.7 | 66.8 | 11.84 | 8.7 | 15.5 | 2.75 |
| 180 ～ | 11.0 | 3.1 | 0.57 | 11.0 | 28.4 | 5.29 | 9.0 | 56.3 | 10.48 | 9.5 | 12.2 | 2.26 |
| 合　　計 | — | — | 3.87* | — | — | 10.37* | — | — | 63.95* | — | — | 8.81* |

2.　B粗高級アルコール

| 成分重量% / 溜出温度°C | パラフィン | | | オレフィン | | | アルコール | | | アルデヒド | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % | 平均炭素数 | 溜分ニ對スル % | 試料ニ對スル % |
| ～ 128 | 8.0 | 17.8 | 1.12 | 8.0 | 2.1 | 0.13 | 5.0 | 78.6 | 4.95 | 6.0 | 1.5 | 0.10 |
| 128 ～ 131 | 8.5 | 16.2 | 5.36 | 8.5 | 1.4 | 0.46 | 5.6 | 81.9 | 27.11 | 6.5 | 0.5 | 0.17 |
| 131 ～ 138 | 8.5 | 17.5 | 1.75 | 9.0 | 2.1 | 0.21 | 6.0 | 79.5 | 7.95 | 7.0 | 0.9 | 0.09 |
| 138 ～ 140 | 8.5 | 15.4 | 1.62 | 9.0 | 2.1 | 0.22 | 6.0 | 81.7 | 8.58 | 7.0 | 0.8 | 0.08 |
| 140 ～ 147 | 9.0 | 16.2 | 2.72 | 9.0 | 3.9 | 0.66 | 6.0 | 77.3 | 12.86 | 7.0 | 2.6 | 0.46 |
| 147 ～ 149 | 9.0 | 14.7 | 0.65 | 9.0 | 2.9 | 0.13 | 6.2 | 76.4 | 3.36 | 7.0 | 6.0 | 0.26 |
| 149 ～ | 9.5 | 13.0 | 0.87 | 9.5 | 2.3 | 0.15 | 6.5 | 80.4 | 5.39 | 7.5 | 4.3 | 0.29 |
| 合　　計 | — | — | 14.09† | — | — | 1.96† | — | — | 79.20† | — | — | 1.45† |

* この合計は溜出物の合計%；8.70% となる。

† この合計は溜出物の合計%；87.70% となる。

更に分析結果より試料中の炭素數毎の各成分の分布は第6表に示す如くなる。

**第 6 表**　分析結果より算出された原粗高級アルコール試料中に於ける炭素數毎の各成分の分布（但，脫酸，脫エステル試料につき）

1. A粗高級アルコール

| 成分 wt. % / 炭素數 | パラフィン | オレフィン | アルコール | アルデヒド | 計 |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | —— | —— | 2.36 | —— | 2.36 |
| 6 | —— | —— | 11.95 | 0.04 | 11.99 |
| 7 | —— | —— | 26.54 | 0.70 | 27.24 |
| 8 | 0.18 | 0.07 | 12.62 | 3.36 | 16.23 |
| 9 | 0.77 | 0.41 | 10.48 | 3.58 | 15.24 |
| 10 | 1.73 | 2.35 | —— | 1.13 | 5.21 |
| 11 | 1.19 | 7.54 | —— | —— | 8.73 |
| 計 | 3.87 | 10.37 | 63.95 | 8.81 | 87.00 |
| 計* | 4.45 | 11.94 | 73.50 | 10.11 | 100.00 |

2. B粗高級アルコール

| 成分 wt. % / 炭素數 | パラフィン | オレフィン | アルコール | アルデヒド | 計 |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | —— | —— | 15.79 | —— | 15.79 |
| 6 | —— | —— | 51.03 | 0.18 | 51.21 |
| 7 | —— | —— | 3.38 | 1.12 | 4.50 |
| 8 | 5.48 | 0.36 | —— | 0.15 | 5.99 |
| 9 | 8.17 | 1.52 | —— | —— | 9.69 |
| 10 | 0.44 | 0.08 | —— | —— | 0.52 |
| 計 | 14.09 | 1.96 | 70.20 | 1.45 | 87.70 |
| 計* | 16.09 | 2.23 | 80.05 | 1.63 | 100.00 |

* 溜出物の全量を 100% とした時の%

3. 分析結果に對する考察

試料中の各成分の分布狀態は第6表によつて最もよく觀察し得る。

A粗高級アルコールに於ては純アルコールの含有量は全溜出物を 100% として 73.5%，B粗高級アルコールに於ては約 80% である。前者にあつては $C_7$ アルコールが主成分で，少量の $C_5^-$，相當量の $C_6$，$C_8$，$C_9^-$ アルコールを含むが，後者にあつては純アルコールの約 70% が $C_6^-$ アルコールで他に約 20% 以上の $C_5^-$ アルコールを含み $C_7^-$ アルコールの含量は僅少で，$C_8$ 以上のアルコールは殆んど含まれていない。炭化水素類の含量は兩者共に約 17～

18% で炭素數は $C_8$ 以上であるが，A粗高級アルコールではオレフィン約 12%，パラフィン約 4.5%，B粗高級アルコールではオレフィン約 2.2%，パラフィン約 16% でパラフィンとオレフィンとの含量が兩者に於て全く逆になつている事は注目に値する。B粗高級アルコールではアルデヒドの含量は2%に達しないが，A粗高級アルコールではアルデヒド含量が 10% 以上である。

上述の分析結果が示す如く合成高級アルコール中には純アルコール以外の成分が相當量含まれている。從つて純アルコール分を可塑劑原料等に利用する時には硼酸エステル法等によつてアルコールを純粹分離する必要がある。

合成高級アルコールより分離した純アルコールの成分檢索並びにこれの利用に關する研究は次報に於て報告する。

## IV. 總　　括

一酸化炭素と水素との接觸合成によつて得られた合成粗高級アルコールについて，東洋高壓工業株式會社から提供されたA粗高級アルコール（高級アルコール合成用觸媒による中規模試驗製品）及びB粗高級アルコール（メタノール合成の際の副生高級アルコール）を試料としてその成分の檢索を行い，次の結果を得た。

（1）　A粗高級アルコールはB粗高級アルコールより重質で沸點範圍も廣い。卽ち，前者の沸點範圍は 90～230°C，後者の沸點範圍は 90～160°C である。

（2）　A及びB粗高級アルコールの構成成分の主體はアルコール類であるが，この外炭化水素類，アルデヒド類，エステル類を含み遊離脂肪酸は微量である事が判明した。

（3）　脂肪酸の大部分はエステルとして存在し，エステル含有率はA粗高級アルコールについてはほぼ 10%，B粗高級アルコールについてはほぼ 7～8% と推定された。又B粗高級アルコールより分離したエステルの構成脂肪酸として，酪酸，吉草酸，カプロン酸，イソカプロン酸が檢出された。

（4）　遊離脂肪酸及びエステル類は 10% 苛性ソーダ溶液による常壓鹼化により容易に除去されることを認めた。

（5）　A及びB粗高級アルコールを常壓で鹼化して，脂肪酸及びエステルを除いた後粗蒸溜及び精密蒸溜を行つてそれぞれ短溜分に分けたものにつき各々のアルコール，アルデヒド及び炭化水素の分析を行つた結果を綜合して次の結果を得た。

(a)　アルコール類　A粗高級アルコール中のアルコール全含有率は約 64% でその主成分は $C_7^-$ アルコールで $C_6$，$C_8$，$C_9^-$ アルコールが之に次ぎ $C_5^-$ アルコールの含有量は少い。B粗高級アルコール中のアルコール全含有率は約 70% でその主成分は $C_6^-$ アルコールで $C_5^-$ アルコールが之に次ぎ少量の $C_7$ アルコールを含む。$C_8$ 以上のアルコールは殆んどない。

(b) アルデヒド類 A粗高級アルコール中には $C_8$, $C_9$- アルデヒドを主體として總量約9% のアルデヒド類を含むに比べて，B粗高級アルコールではアルデヒド類の含有量は極めて少い。

(c) 炭化水素類 A及びB粗高級アルコール共に約 15% の炭化水素類を含むが，その構成に於て，A粗高級アルコールにあつては不飽和炭化水素が主體であるに對してB粗高級アルコールにあつては飽和炭化水素が主體である事を認めた。

〔本研究は文部省科學試驗研究費補助金によって行はれたものである〕