

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4131571号
(P4131571)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 45/54 (2006. 01)

C O 7 C 45/54

C O 7 C 49/04 (2006. 01)

C O 7 C 49/04

A

C 1 O L 1/02 (2006. 01)

C 1 O L 1/02

B O 1 J 8/08 (2006. 01)

B O 1 J 8/08

3 1 1

F 2 8 C 3/14 (2006. 01)

F 2 8 C 3/14

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-505566
 (86) (22) 出願日 平成10年6月11日 (1998. 6. 11)
 (65) 公表番号 特表2002-507973 (P2002-507973A)
 (43) 公表日 平成14年3月12日 (2002. 3. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/012124
 (87) 国際公開番号 W01999/000348
 (87) 国際公開日 平成11年1月7日 (1999. 1. 7)
 審査請求日 平成17年6月13日 (2005. 6. 13)
 (31) 優先権主張番号 08/885, 774
 (32) 優先日 平成9年6月30日 (1997. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

ザ・テキサス・エイ・アンド・エム・ユニ
 バーシティ・システム
 アメリカ合衆国テキサス州77840, カ
 レッジ・ステーション, テキサス・アベニ
 ュー 707ーエイ, スイート 201,
 テクノロジー・ライセンシング・オフィス

(74) 代理人

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人

弁理士 今井 庄亮

(74) 代理人

弁理士 増井 忠式

(74) 代理人

弁理士 栗田 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケトン類への揮発性脂肪酸類の熱転化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数種の揮発性脂肪酸塩を複数種のケトンへ熱的に転化する方法であって：

乾燥した複数種の揮発性脂肪酸金属塩を真空容器内で予熱された熱移動剤と混合し、これにより揮発性脂肪酸金属塩の温度を、揮発性脂肪酸金属塩の熱分解を生じさせてケトン含有蒸気及び炭酸金属塩を形成するのに十分に上昇させ；そして

ケトン含有蒸気を炭酸金属塩及び熱移動剤から分離しそしてケトン含有蒸気を凝縮することにより複数種のケトンを回収する；

ことを含み、

該熱移動剤が銅球、ガラス球、セラミック球、及び揮発性脂肪酸の熱分解温度で溶融する物質で充填されている中空ビーズより成る群から選択される、

上記方法。

【請求項 2】

揮発性脂肪酸金属塩がアルカリ金属またはアルカリ土類の塩である請求項 1 の方法。

【請求項 3】

揮発性脂肪酸金属塩がカルシウム塩である請求項 1 の方法。

【請求項 4】

さらに、容器から炭酸カルシウム及び熱移動剤を取り出し；

そして炭酸カルシウムから熱移動剤を分離し、次いで熱移動剤を再加熱し、再循環させる

；

10

20

ことを含む請求項 3の方法。

【請求項 5】

真空が、ケトン含有蒸気からのケトンの凝縮及び容器からの非凝縮性蒸気の除去によって、容器内に維持される請求項 1の方法。

【請求項 6】

さらには、ケトン含有蒸気が凝縮に先立って圧縮される請求項 5の方法。

【請求項 7】

予熱された熱移動剤が、固体 - 気体熱交換器に流動させることによって予熱された固体粒子であり、

熱交換器が

気体透過性壁を備え、熱移動剤を構成する固体粒子の第 1 の流れを導く手段；及びその気体透過性壁を通して横向きに気体の第 2 の流れを導きかくして第 2 の流れの中の気体が第 1 の流れの中の粒子に接触するようにする手段；

を含み、

気体の流れの流動が固定粒子の流れの流動に対し実質的に横方向であり、熱が第 1 の流れの粒子と第 2 の流れの気体との間で移動される、請求項 1の方法。

【請求項 8】

固体粒子の第 1 の流れを導く手段が、少なくとも 1 対の平行スクリーンを含み、第 1 の流れの少なくとも一部がその平行スクリーンの間に導かれる、請求項 7の方法。

【請求項 9】

気体不透過性板がその少なくとも 1 対の平行スクリーンを第 2 の平行スクリーン対に結合し、それにより第 2 の流れの中の実質的に全ての気体が強制的に少なくとも一つのスクリーンを通過し、第 1 の流れの中の粒子と接触するようになっている、請求項 8の方法。

【請求項 10】

固体粒子の第 1 の流れが重力によって供給される、請求項 8の方法。

【請求項 11】

複数種の低分子量ケトンを複数種の揮発性脂肪酸から製造する方法であって：

酢酸塩、プロピオン酸塩及び酪酸塩からなる群より選択される、複数種の揮発性脂肪酸カルシウム塩を沈殿させ；

沈殿した揮発性脂肪酸カルシウム塩を乾燥し；

乾燥した揮発性脂肪酸カルシウム塩を容器中で、鋼球、ガラス球、セラミック球および揮発性脂肪酸の熱分解温度において溶融する物質を充填した中空ビーズ、から選択される予熱された熱移動剤と混合して、それにより揮発性脂肪酸カルシウム塩の熱分解を生じさせてケトン含有蒸気及び炭酸カルシウムを生成させ；

ケトン含有蒸気からケトンを凝縮させそして容器から非凝縮性蒸気を除くことにより容器中に真空を維持し；

炭酸カルシウム及び熱移動剤を容器から除去し；そして

炭酸カルシウムから熱移動剤を分離し、その熱移動剤を再加熱し、再循環させる；

ことを含む上記方法。

【請求項 12】

沈殿された複数種の揮発性脂肪酸カルシウム塩を乾燥させ；

乾燥した揮発性脂肪酸カルシウム塩を真空容器中で、鋼球、ガラス球、セラミック球および揮発性脂肪酸の熱分解温度において溶融する物質を充填した中空ビーズ、から選択される予熱された熱移動剤と混合して揮発性脂肪酸カルシウム塩の熱分解を生じさせてケトン含有蒸気及び炭酸カルシウムを生成させ；そして

ケトン含有蒸気を炭酸カルシウム及び熱移動剤から分離しケトン含有蒸気から複数種のケトンの混合物を凝縮させる；

ことにより、複数種の揮発性脂肪酸から複数種のケトンの混合物を製造する方法。

【請求項 13】

沈殿された複数種の揮発性脂肪酸カルシウム塩を乾燥させ；

乾燥した揮発性脂肪酸カルシウム塩を真空容器中で、鋼球、ガラス球、セラミック球および揮発性脂肪酸の熱分解温度において溶融する物質を充填した中空ビーズ、から選択される予熱された熱移動剤と混合して揮発性脂肪酸カルシウム塩の熱分解を生じさせてケトン含有蒸気及び炭酸カルシウムを生成させ；

ケトン含有蒸気を炭酸カルシウム及び熱移動剤から分離しケトン含有蒸気から複数種のケトンの混合物を凝縮させ；そして

複数種のケトンの混合物を水素化する

ことにより液体燃料を製造する方法。

【請求項 14】

複数種の揮発性脂肪酸塩類を熱的に分解して、複数種のアルデヒドと複数種のケトンとの混合物とする方法であって；

乾燥した複数種の揮発性脂肪酸金属塩、少なくとも一種の乾燥蟻酸金属塩、及び予熱された熱移動剤を真空容器中で混合し、それにより金属塩の温度を、金属塩の熱分解が引き起こされて複数種のケトンと複数種のアルデヒドとが混合して含まれるケトン含有蒸気及び炭酸金属塩を生成するのに十分に上昇させ、ここで該熱移動剤は、鋼球、ガラス球、セラミック球および揮発性脂肪酸の熱分解温度において溶融する物質を充填した中空ビーズから選択される；そして

その蒸気を炭酸金属塩及び熱移動剤から分離し、その蒸気から混合された複数種のアルデヒド及び複数種のケトンに凝縮させる；

ことを含む上記の方法。

【発明の詳細な説明】

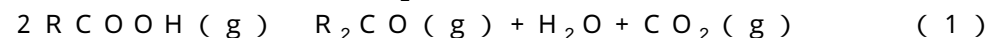
発明の背景

発明の分野

本発明は、揮発性脂肪酸（VFA）塩類（例えば、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸カルシウム）をケトン類へ熱的に転化するための改善された方法を提供する。

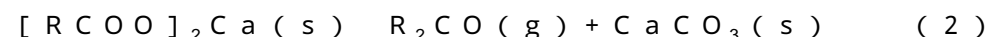
関連技術の検討

脂肪酸からケトンを製造するために二つの有用な方法がある（Conant及びBlatt "The Chemistry of Organic Compounds" マクミラン社、ニューヨーク、1947年）。一つの方法において、ケトンは、脂肪酸を触媒（例えば、 MnO または ThO_2 ）上に300 で通すことにより、式（1）：



に従って、脂肪酸から直接に製造できる。この反応によれば、純粋な酢酸はアセトンのみを生成するが、酸の混合物は、混合したケトン類を生成する。例えば、酢酸及びプロピオン酸をそのような反応器に供給すれば、生成物は、アセトン、メチルエチルケトン、及びジエチルケトンとなる。

別の方法において、ケトン類は、VFA塩類から製造され、そして触媒は必要とされない。VFA類のカルシウムまたはナトリウム塩は、300 - 400 の温度において、実験式（2）に従って分解する：



この反応は、ケトン分解温度が、過度でない限り「かなり高い」収率を持つ（Hurd, "The Pyrolysis of Carbon Compounds", ザ・ケミカル・カタログ社、ニューヨーク、1929年）。

1834年にペリゴット（Pligot）は、酢酸カルシウムを加熱してアセトンを得た（Melland, "Ketones", ケミカル・パブリッシング社、ニューヨーク、1929年参照）。19世紀の後半に、この方法は、木材の蒸留で得られた酢酸カルシウムを用いて、アセトンを工業的に製造するのに応用された。

アルダ（Ardagh）及び彼の共同研究者は、酢酸カルシウムの分解について得られる最良の実験データのいくつかを作った（Ardagh等、Industrial and Engineering Chemistry, 16: 1133 - 1139, 1924）。

彼等は、当時の文献が290 から500 までの、種々の分解温度を引用したこと

10

20

30

40

50

を見出し；アルダ等は「430と500の間の温度が満足できる」と結論したが、彼らは、その反応が実際には160のような低い温度で開始することを見出した。また、彼等は酢酸カルシウムからのアセトンの収率が、430で7時間の反応後に理論値の99.5%であること、この温度でわずかに1時間後に収率が96%であることを計算した。この反応は多少予測不能性があり、外観上の繰り返し実験において15%もの大きな収率の変動がある。二つの主要な因子が、低収率の原因であり；それらは反応器における酸素の存在、そして高温反応器からのアセトンの遅鈍な除去、である。

あるフランスの会社が、酪酸カルシウムを熱分解することにより4-ヘプタノン（ジプロピルケトン）を製造するための「改善された方法」を開発した（英国特許216120、Societe Lefranc et Cie, 1925）。彼等の方法は、上記の式（2）で与えられる「理論収率に殆ど等しい収率」のケトン回収を可能とした。その酪酸塩は360で溶融し、熱伝導の悪い、そして細孔内にケトン蒸気を捕捉することがある「ペースト状、多孔性、スポンジ状物体」となる。これを防ぐために、研究者達は、その塩を等割合の、粘土または砂のような、不活性物質と混合し、そして反応器において高速掻き混ぜ機を使用した。彼等は、反応が300-350で開始し、そして390-400において分解速度が顕著なケトン凝縮のために適切であることを発見した。一方、純粋な塩は、分解して単一のケトン種を生成し、異なる脂肪酸塩の混合物はケトン類の混合物を生じる（Lefranc, Actualite Scientifique et Industrielles, 936:3-27, 1943）。

第2次世界戦争中、あるフランスの会社が、640kg/時の酸塩を使用するパイロット規模操業を構築した（Depasse, Bull. Ass. Chim. Sucr. Distill. Fr., 62:317-339, 1945）。彼等は、反応が無水環境中で起こるべきことを見出したが、その理由は水和塩から脱出した水でさえも小分子ケトン類のいくつかを溶解させて、困難かつ経費の嵩む分離の問題を生じさせる。従って、熱分解を開始する前に十分な乾燥が必要である。もう一つの現象は、混合ケトン蒸気は、殆どのケトンの凝縮温度よりも低い温度で複雑な共沸混合物である（Lefranc, 1943; Depasse, 1945）。

シュルツ及びシシエル（J. Chem. Ed., 38:300-301, 1961）は、この方法についての知識の主体に実質的な矛盾が有ることをしてきた。多くの当時の有機化学教本は脂肪酸塩の熱分解を述べ、その反応が高収率を与えることを示唆しているが、教本は生成物の収率及び組成についての特定情報を殆ど与えない関連文献を引用している。

反応器壁から近接の固体への熱移動は極めて遅いので、反応器壁を介して反応熱を供給するために反応器を外部から燃焼加熱することは、大規模な工業的プロセスのためには不適当である。非常に大きな反応器を必要とすることに加えて、不均一な加熱及び長い反応時間は、ケトンの分解による副生成物の生成のために低収率がもたらされる。VFA塩床を介して高温の窒素ガスを通してVFA塩を加熱して揮発性脂肪酸塩をケトンへ熱的に分解することも可能であるが、この方策は、ガスを予熱するために非常に大きな熱交換器を必要とする。同様に、大きな熱交換器が、ガスを冷却し、ケトン凝縮させるために必要とされる。したがって、有機酸塩をケトンへ熱分解転化するための現存の方法は満足し得るものでなく、改善された方法の必要性が残っている。

発明の概要

本発明の目的は、有機塩のケトンへの熱分解転化のための改善された方法を提供することである。

一具体例において、この発明は揮発性脂肪酸（VFA）塩をケトンへ熱的に転化する方法であって：真空容器中で乾燥VFA金属塩を熱移動剤と混合し、その高温熱移動剤はVFAの金属塩の温度を上げて熱分解を生じさせ結果としてケトン含有蒸気及び金属炭酸塩の生成をもたらすのに充分であり；次いでケトン含有蒸気を金属炭酸塩及び熱移動剤から分離し、そしてケトン含有蒸気を凝縮することにより液体ケトン回収する；ことからなる。典型的には、ケトン含有蒸気からケトン凝縮させそしてまた容器から非凝縮性気体を

除去することにより容器中に真空が維持される。この具体例の好ましいモードにおいて、熱移動剤は、鋼球、ガラス球、セラミック球及び中空球から選択される。殊に好ましいモードでは、熱移動剤は、V F A の熱分解温度において溶融する物質を充填された中空球である。この具体例の好ましいモードにおいて、金属炭酸塩及び熱移動剤は容器から取り出され、相互に分離されて、次いでその熱移動剤を再加熱し、容器へ再循環する。好ましくは、V F A の金属塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類の塩、更に好ましくはカルシウム塩である。

この発明の好ましいモードにおいて、熱移動剤は、新規な気体 - 固体熱交換器で加熱される。その気体 - 固体熱交換器は、(1) 熱移動剤をなす固体粒子の流れを導く手段、(この手段は第 1 の流れの少なくとも一部分を平行スクリーンの対の間に導くような、好ましくは 1 対またはそれ以上の平行スクリーンである、気体透過性壁を備えている)、及び (2) その気体透過性壁を横方向に気体の流れを導き、その第 2 の流れの中の気体が、第 1 の流れの中の粒子と接触するようにした手段、を含んでいる。本発明のこのモードの特定の具体例において、気体不透過性板が平行スクリーンの各対を第 2 の平行スクリーン対に結合し、それにより平行スクリーン対 (このものはその内側に固体熱移動剤を流動させている) の外側の周囲に気体の流れを防ぎ、その代わりに、実質上全ての気体流を強制的に少なくとも一つのスクリーンを通り抜けるようにし固体流中の粒子に接触させるようにする。好ましくは、熱交換器は、固体粒子の流れが、重力供給によって熱交換器内を導かれるように配向される。この発明は、固体粒子の流れを、ここに記載の気体 - 固体熱交換器に通して、気体の流れがその固体粒子の流れと横方向となるようにし、そして熱が固体流の粒子と気体流の気体との間で移動されるように、固体粒子の流れと気体の流れとの間で熱を移動する方法も包含する。

さらに別の具体例において、この発明は、真空容器中で V F A のカルシウム塩類を熱い熱移動剤と混合しそれにより V F A のカルシウム塩類の熱分解を生じさせてケトン含有蒸気及び炭酸カルシウムを作り ; そして炭酸カルシウム及び熱移動剤からケトン含有蒸気を分離し、ケトン含有蒸気からケトンの混合物を凝縮させることによりケトンの混合物を提供する。好ましい具体例において、この発明は、ケトンの混合物を水素化することにより製造されるアルコールの混合物からなる液体燃料を提供する。

この発明は、揮発性脂肪酸をケトンへ転化するための改善された方法に向けられている。ケトンへのカルボン酸の金属塩の熱的転化は困難な反応であると認識されている。本発明者による研究は、V F A 塩が V F A のケトンへの熱的転化に必要とされるおんどに加熱される時に、望まれない生成物 (分解生成物を含む) を形成する傾向を明らかにした。本方法は、過度の副生成物の形成を回避すると同時に、高効率なエネルギー使用及び中間体成分の再循環に備える方式を提供する。V F A を反応温度にまで加熱するために高熱ガスまたは外部燃焼加熱ではなく、固体熱移動剤 (例えば鋼球) が使用される。この方法の利点は、工業的規模への適性、及び大型熱交換器の経費の削減が含まれる。

【図面の簡単な説明】

図 1 は V F A 塩をケトンへ熱的に転化するシステムの概略図である。それは、ケトンを凝縮するための冷凍システムを含んでいる。

図 2 は、熱移動剤を加熱する熱交換器の該略図である。

図 3 は、V F A 塩をケトンへ熱的に転化するシステムの該略図である。それは、ケトンを凝縮させるための圧縮機を含んでいる。

発明の詳細な説明

この発明によって意図されている揮発性脂肪酸は、酢酸、プロピオン酸及び酪酸のような比較的低碳素数 (炭素数 2 ~ 4) の飽和脂肪族カルボン酸である。例えば、嫌気性条件下で “ 酸生成性 ” 細菌によって生産される全ての脂肪族カルボン酸は、 “ 揮発性脂肪酸 ” である。これらのカルボン酸は、相対的に低い温度で沸騰し、従って “ 揮発性 ” と指定される。大気圧におけるノルマルアルキルカルボン酸に付いての沸点を示す表 1 を以下にあげる。

表 1

炭素数	酸	B. P. (° C)
2	酢酸	1 1 8
3	プロピオン酸	1 4 1
4	酪酸	1 6 4
5	バレリン酸	1 8 4
6	カプロン酸	2 0 2
7	エンタンティン酸	2 3 8
8	カプリル酸	2 5 3
9	ペラルゴン酸	2 6 8
1 0	カプリン酸	

この発明の方法は、熱的転化室へ金属塩の形で与えられた揮発性脂肪酸（VFA）類をケトン類へ高収率で転化する。VFAの金属塩において、その塩のアニオン部分はVFAによって与えられるが、カチオンは普通、アルカリまたはアルカリ土類金属カチオンである。好ましい塩は、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムまたはバリウム塩あるいはこれらの塩の一種またはそれ以上の混合物を包含する。プロピオン酸ナトリウムは、その分解温度よりも低い温度で溶融する（Duruz等、1971年）。不純物の不存在下で、その分解で第1ジエチルケトン及び一酸化炭素が生じる。過剰のOH⁻イオンの存在は、はるかに低い温度で溶融塩を分解させ、メタンとエタンとの増加した収量をもたらす。酸素はジエチルケトンを完全に抑制し、炭素の“酸化物類”、ホルムアルデヒド、アセトン、及び“実質量の着色タール”を生成させる。Duruz等は、分解についてフリーラジカル機構を提案した。

アセトン及び炭酸カルシウムへの酢酸カルシウムの分解は、25及び1.0気圧において+220.6 kJ/molの反応のエンタルピーを有する（Stull等、1969年；Wagman等、1982年）。従って、この反応は、吸熱的であると予期される。プロピオン酸カルシウム及び酪酸カルシウムについての生成エンタルピーデータは、入手できない。

この発明の方法において、ケトン含有蒸気は、金属炭酸塩を残す2短鎖脂肪酸の金属塩のケトンアダクトへの熱的転化によって反応室で生成される。この反応は200以上の温度で起こるであろうが、反応速度は反応温度が高くなるにつれて増加する。工業的に有用な速度は、350以上、好ましくは400～450で達成される。適当な操作温度の選択は、以下及び実施例1に与えられた指針を参照して、当業の技巧の範囲内である。工程を通る反応剤の所与の流れについて、その流れを納めるのに必要とされる反応器の大きさは、温度高くなるにつれて、低減する。反応容器の寸法の低減は工程に関連する資本コストを削減するため、またケトン含有蒸気が反応位置から、冷却、凝縮される凝縮器まで移行するのに必要とされる時間を短縮するために有利である。ケトン製品流がより迅速に冷却されれば、より少ない副生成物が形成されることになる。

容器壁を介してVFA塩へ反応熱を移行させるために熱転化反応容器の直接加熱は、熱移動が非常に遅いので不利である。これは大きな全体的反応器寸法をもたらし、そして反応剤及び生成物が長時間高温にあるので、たいりょうの所望されない副反応の発生をもたらすことになり得る。滞留時間を短縮するために、反応室は高温の不活性ガス（例：N₂）でフラッシングすることにより加熱されうる。熱を移動するために不活性ガスを使用することは、ケトン含有蒸気が反応器から払拭され、より迅速に冷却されうるので副生物の生成を低減するが；その大容積の払拭ガスを納めるような大きさにされなければならない装置の寸法は削減されず、加熱用ガスの温度を上げるために必要な大型の熱交換器を言及しない。さらには、払拭ガスの使用は、かくして大容積のキャリアーガスから希薄なケトンを回収しなければならない下流での回収を複雑化する。

他方、本発明によれば、VFA塩を加熱するための方法の新規な選定により、反応容器の

10

20

30

40

50

寸法の大きな低減が達成される。この発明は高熱容量の予熱された熱移動剤を反応容器に注入することによる新奇な加熱法を提供する。適当な熱移動剤は、ガラスまたは鋼ビーズのような高熱容量の不活性粒子である。予熱された熱移動剤は、乾燥脂肪酸金属塩と混合されて、塩の迅速な加熱、従ってケトン（蒸気）及び金属炭酸塩への迅速な転化をあたえる緊密な接触を達成する。熱移動剤は、回収し、再加熱し、反応室へ再循環できる。

ケトン生成物は、熱的転化の温度において蒸気状であり、ケトン生成物は反応室から生成蒸気中に有るケトンを冷却及び凝縮することにより取り出される。熱的転化器内の圧力は、部分的にはその熱的転化器と蒸気連結しているケトン凝縮器の温度により決定される。しかし、非凝縮性気体は、例えば反応室への反応剤粉末中に捕捉されていた空隙空気あるいはVFAの副生成物（例：COまたはメタン）のために反応室内に蓄積することになる。従って、ケトン凝縮器から非凝縮性物を除去するための真空ポンプが、普通、工程に含まれる。反応器をケトン除去のための凝縮部、及び非凝縮性不純物を除去するための真空ポンプに結ぶことによって、ケトン蒸気は反応室から迅速に外へ移行され、そして冷却凝縮部に入り、それにより副生成物の生成を最少化する。

別の具体例において、この発明による方法は、反応室に導入されるVFA塩類と一緒に蟻酸カルシウム（あるいは別の金属蟻酸塩）を含ませることによって、アルデヒド類を製造するのに使用できる。これは、普通、蒸留によって分離できる混合アルデヒド/ケトン生成物を生成する。あるいは、混合アルデヒド/ケトン生成物は、水素化して混合した第1及び第2アルコールを製造することができる。

熱移動剤

反応剤の塩以外の媒体を用いないときの、反応器内の温度制御は、内容物が不良混合されたことを明らかにする運転後の反応器内側に残留する炭素質と、相矛盾する。幾つかの異なる内部媒体を試行して、最良の混合及び熱伝導特性を与えると共に、反応器内部の磨損を最少化しなおかつ望ましくない反応の触媒作用のために使われる表面積を低減するものを決定した。最も成功した試験熱移動媒体は、3-mm Pyrex ガラスビーズであった。反応器内での混合中の塊状化を防ぐために加熱前に粘土または砂を酪酸カルシウムに添加した（Societe Lefranc et Cie, "An improved process for the manufacture of dipropyl ketone," 英国特許第216120号、1925年）。これらの材料は、おそらく本発明において熱移動剤として作用しうるであろうが、それらは、簡単には炭酸カルシウム生成物から分離されない。通常の砂及びさらさらとした「フラク（frac）」砂両者が、試験反応において問題を起こした。砂は、掻き混ぜ機の底部近くの真鍮ブッシングを磨耗し、各運転後にブッシングの交換を必要となした。砂は重いので、掻き混ぜ機が故障するのを防止するため2段階で装入しなければならなかった。運転中に砂は、詰まりの原因となる細かい粉末を生じた。

別の具体例は、炭酸カルシウム生成物を熱移動剤として使用し得た。この方策でのわれわれの経験は、過剰の炭酸カルシウムが望ましくない反応の触媒作用をなすことを示す。また炭酸カルシウム（CaCO₃）は、詰り、ならびに望ましくない反応の触媒作用のために大きな表面積の見かけ上の付与に寄与した。加熱剤としてCaCO₃を用いての実験は、ガラスビーズでの繰り返し実験よりも低い収率を与えた。

好ましい熱移動剤は、ガラス（例：Pyrex）またはセラミック（例：アルミナ）のビーズあるいは、不活性金属または合金（例：炭素鋼またはステンレススティール）のビーズである。好ましくは、これらの粒子はケトンを劣化させそして収率を低減させる副反応の触媒作用を防ぐために平滑な、非触媒作用表面を有する。それらの粒子は、金属VFA塩への迅速な熱移動を与えるために充分に小さくなければならないが、余りにも小さい粒子は過大な表面を呈し、所望されない副反応に触媒作用をあたえるようである。好ましくは、粒子は10mm⁻¹以下の表面積：容積比を有することとなり、更に好ましくは表面積：容積比は、1-5mm⁻¹の範囲内となろう。（平滑表面を持つ「フラク（frac）」砂は12mm⁻¹の表面積：容積比を有する）。

VFA塩との緊密接触している固体粒子からの顕熱の移動への依存は、迅速な加熱を促進

し、より小さな製造設備で適切な生産量を可能とする。潜熱の使用を図ることは、所与の生産量をあたえるための設備（例えばロックホッパー、スクリーコンベヤー、熱的転化器、ヒーター）の大きさを更に縮小しよう。これは、所望の反応温度で溶融する物質（例金属、塩）を充填された中空ビーズを使用することによって達成され得る。その物質はヒーター中で溶融し、熱的転化器中で固化して溶融熱を金属塩へ移動させる。望ましい範囲内に溶融点を有する物質を表2に挙げる。

表2 潜熱吸放熱剤として適当な物質

物質	融点 (° C)	
<u>金属</u>		
亜鉛	419	
ジロイ (Z i l l o y ; Z n , C u 1 %)	422	
<u>塩</u>		
C s O ₃	400	
P b I ₂	402	
S r I ₂	402	20
C s N O ₃	414	
C s B r O ₃	420	
B e I ₃	439	
B e C l	440	
L i O H	445	
L i I	446	30
Z n I ₂	446	
C s ₂ S ₂	460	
K ₂ S	471	
K ₂ S ₂	471	
C u B r ₂	498	40

方法の概観

典型的なプロセスにおいて、揮発性脂肪酸の金属塩の溶液は発酵ブロスから濃縮される。そのpHは、好ましくは、中性に調節されて、過剰のアルカリからもたらされ得る望ましくない反応の虞を低減する。次いで、塩は乾燥される。

図1は、乾燥塩をケトンへ転化するための典型的なプロセスの概略図である。揮発性脂肪酸の金属塩15（VFA塩；例酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、及び酪酸カルシウム）は、ロックホッパー10に添加される。間入（隙間）空気を除去するために塩に真空20を掛け、その空気は大気中へ排気され、次いで塩は熱的転化器40へ供給される。任意に、VFA塩は、まず予熱器300に導入され、ここで塩は並列して進行する熱的転化器からの高温ケトン含有蒸気により接触されてもよい。掻き混ぜ機330は高温ケト

ン蒸気とV F A塩との緊密な接触を確保する。予熱されたV F A塩は次いで固体コンベヤー310によって熱的転化器へ供給される。同時に、高温の熱移動剤25（例、鋼球、ガラス球、セラミック球）が別のロックホッパー30へ添加される。真空20が高温熱移動剤を含むロックホッパーにも掛けられて空隙空気を除去する（この空気は大気中へ排出される）ので、熱移動剤も熱的転化器40へ添加できるようになる。二つのロックホッパーの内容物は一つの気密室（熱的転化器40）へ添加され、ここで混合翼50がその熱移動剤とV F A塩との緊密な接触を確保し、そのためV F Aの温度は上昇し、それらは熱的に分解して、ケトン（ケトン含有蒸気中）、及び熱移動剤と混合した粉末の形の金属炭酸塩を生成する。熱的転化器40は、好ましくは分割材320で多数の室に区画されて、固体がほぼ栓流方式でコンベヤー内を進行するのを確保する。

10

反応は典型的には、ほぼ430で進行する。ケトンを生成する有機酸の熱分解は160というような低い温度において報告されているが、より高い温度は工業的規模のプロセスのためには好ましい。反応器の温度は普通350以上であるが、より普通には450以上である。好ましい反応温度は、400及び450の間である。酢酸カルシウムは溶融しないが、酪酸カルシウムはその分解温度以下で溶融する、従って前記のように掻き混ぜる必要がある。塩の混合物を熱分解するのに殊に好ましい温度は、約430である。

ケトン生成物蒸気はサイクロン60（任意に予熱器300を通過後）へ導かれ、ここで捕捉された粉末が除かれ、スクリュコンベヤー61によって熱的転化器（または予熱器）へ返還され、次いでケトンは冷却及び蒸気からの凝縮によって捕集される。適当な操作は、図1に示されたそれらの一つまたはそれ以上を含む。図1に示されるように、高温ケトン蒸気は、スチーム73が作られる過熱除去器70で過熱除去され、次いで冷却水74で冷却されている過熱除去器71で過熱除去される。蒸気は、さらに冷ケトン生成物で冷却されている向流熱交換器72で冷却され、そしてコンデンサー80で凝縮される。凝縮されたケトン45は、ロックアウト・ドラム90内に集められる。非凝縮性物55（例：漏洩物または副生ガス）は真空ポンプ100を用いて除かれる。非凝集性物は残留ケトンを凝縮するためにチラー110を介して送られ、これはロックアウト・ドラム91に捕集される。非凝集性物は、燃焼器92へ送られる。コンデンサー80及びチラー110は、気化して冷媒蒸気410となる液体冷媒400で冷却される。この蒸気は圧縮機420で圧縮され、コンデンサー430中で凝縮し、ここで熱は冷却水74へ放出される。

20

30

熱的転化器40は、真空下で運転される；圧力はコンデンサー400中の冷媒400の温度によって決定される。コンデンサーにおける低温は、凝縮ケトンの蒸気圧を低め、これは熱的転化器中の蒸気密度を小さくし、従って熱的転化器における蒸気の滞留時間を短縮する。熱的転化器中の低蒸気密度は、過度に長い滞留時間がケトンを分解劣化させるので、重要である。熱的転化器40中に低圧力を達成するには、コンデンサー80中の熱移動流体が冷たくなければならず、従って冷凍を必要とする。

理想的には、完全転化を確保するために、固体は熱的転化器内を栓流方式で移動するであろう。実際には、混合翼のために若干の逆混合があろう。逆混合の悪影響は、熱的転化器40をその直径と比較して長く作ることにより低減できる。さらには、逆混合は、分割材320を用いて熱的転化器40を区画することによって低減できる。

40

反応が完結すると、金属炭酸塩残渣及び熱移動剤は、予め真空20とされているロックホッパー120へ除かれ得る。その金属炭酸塩及び熱移動剤は空隙（間入）ケトン蒸気を有するが、これは真空ポンプ130を用いて除かれ、回収のためコンデンサー80へ送られる。

熱移動剤25は、加熱器140へ返還されるが、これは図2に詳細に示されている。冷たい熱移動剤25aは、上部分配器141内に入れられ、これは熱移動剤25を平行スクリーン142を通して導く。熱移動剤25は、平行スクリーン142の間を重力で流れる。ブロー66は高温ガス65a（例えばバーナーまたは石灰キルンからの排出ガス）を入口ガス分配器143に強制的に入れる。固体パネル144は高温ガス65aを平行スクリーン142内および熱移動剤25を介して強制的に推し進める。熱移動剤25は重力によ

50

って下部分配器 145 を流れ抜け、高温の熱移動剤 25b として退出する。冷却されたガス 65b は、出口ガス分配器 146 によって捕集される。冷ガス 65b は大気中へ放出されてもよく、あるいはスチーム発生のため使用でき、または燃焼空気を予熱する。ヒーター 140 での熱移動剤の流動を助長するために、ヒーター 140 を振動させることが必要となることもある。高温熱移動剤 25 は、スクリーコンベヤー 160 によって取り出され、熱的転化器 40 へ再び導入される。

図 3 は、ケトンが冷媒ではなく、冷却水で凝縮される別の具体例を示す。主要な引用番号は、図 1 についてのものと同等の機能を有する部分を示す。コンプレッサー 500 は、低圧ケトン蒸気がコンデンサー 80' で凝縮される場合にその低い蒸気圧力を高い圧力まで圧縮する。

10

この方法で製造されるケトンは自動車燃料として使用するために十分に安価であり得る。しかし、現在ケトンは燃料中に混合するために受け容れられていないので、ケトンは好ましくは自動車燃料中で使用の前に水素化される。液体ケトン製品は、ラネーニッケル触媒を用いて水素と接触させることによりほぼ室温で水素化することによりアルコールに転化できる。

水素化は、ラネーニッケル触媒を用いて 1 気圧の全圧及びほぼ周囲温度で実施できる。この反応はより高い温度で一層迅速に進行するが、平衡な有利でなくなる。40 で揮発性脂肪酸から作られた低分子量のケトン類の水素化速度を比較すると、それらは非常に類似しており、せいぜい 2 倍の違いである。

水素は、豊富な国内産エネルギー源の改質天然ガスから容易に誘導できよう。大規模生産において、水素の価格は、エネルギー単位当たりガソリンと大体おなじであるから、その使用に関して経済的な難点はない。ケトンは、自動車での高圧タンクの必要性をなくす水素担体として見ることができる。

20

実施例

本発明のより完全な理解を促進するために、以下に多数の実施例をあげる。しかし、本発明の範囲は、これらの実施例に示された特定の具体化に限定されず、これらの実施例は例示の目的のみである。

実施例 1：有機酸塩の熱的分解

6 種の VFA 塩の各々について実施した熱分析は、酢酸カルシウム及び酪酸カルシウムの分解が 360 以上でそしてプロピオン酸カルシウムのそれが 320 以上で開始すること、及びナトリウム塩類がカルシウム塩類よりも遥かに高い温度(約 420)で分解することを示す。工業的規模では、従ってカルシウム塩は分解するのに低経費である。さらには、カルシウム塩はナトリウム塩よりも簡単に脱水され、脱水工程において使用される石灰(CaO)は NaOH よりも安価であり、かくしてカルシウムを本発明の方法で使用される VFA 塩の好ましいカチオンとなす。

30

プロピオン酸カルシウムは例外として、分解温度はそれぞれの種で著しくは差がない。それぞれの種の分解挙動が、塩の混合物においてはほぼ同じのままであれば、その混合物を種々の温度に加熱して分別された製品を得ることは困難であろう。例えば、酪酸カルシウムと酢酸カルシウムとを 415 の温度に加熱し、試料が分解している間この温度を維持すれば、アセトンまたは 4-ヘプタノンのいずれか主になる混合物ではなく、ほぼ均等なケトン類の混合物が得られることが予期される。そのような不均等混合物の生成は酢酸塩の分解速度が酪酸塩のそれよりも著しく速いならば起こり得るであろうが、熱分析は真実でないこと明らかにした。プロピオン酸カルシウムは、約 320 で分解することが観察されたが、酢酸カルシウム及び酪酸カルシウムは約 360 までは分解を開始しなかった。プロピオン酸塩は 320 から 360 まで一定の分解速度を有し、次いでその分解は、他の二つの塩が分解し始める温度とほぼ同じ温度でのより早い速度まで増加した。後のプロピオン酸塩の熱分解は 360 以下で分解が起こることを示さなかったが、二つの明確な分解挙動域を示した。プロピオン酸カルシウムの融点の入手できる文献値はないが、初期の挙動域がその塩が固体として分解する範囲に対応し、次いで相変化が 398 で起き(塩が溶融するか、または結晶構造が変化する)、そしてはんのうが異なる機構で、従っ

40

50

て異なる速度で続くことがあろう。420 以上の温度で、全ての3種のカルシウム塩の分解は、全く早い。これらの結果は、これらの反応の動力学及び収率の面から反応器が運転されるべき温度の大まかな考えを与える。Ardagh及び彼の共同研究者は、160のような低い温度のアセトン生成の検出を報告している(Ardagh等, 1924)。酢酸カルシウムの顕著な分解は360 以下では観察されなかったが、この温度よりもひくいおんどで少量の分解が生じたことはあり得る。

表3は、6つの塩試料の各々について予期されるケトン生成物への100%の転化率に基づく、観察された初期質量と最終質量との比率、及び理論的比率を示している。試料の全ては酪酸カルシウム試料(これは実験誤差を反映していることがあり得る)を除き、全ての試料は理論的比率まで分解した。

表 3 分解比率

塩	Ca(Ac) ₂	Ca(Pr) ₂	Ca(Bu) ₂	NaAc	NaPr	NaBu
観察	0.634	0.546	0.685	0.644	0.560	0.480
理論	0.633	0.537	0.467	0.646	0.552	0.481
差%	0.16%	1.1%	46.7%	0.31%	1.4%	0.21%

酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム及び酪酸カルシウムのそれぞれ2-プロパノン(アセトン)、3-ペンタノン及び4-ヘプタノンへの熱的転化は一次反応である。表5に示した速度定数は、アーレニウスの温度従属に従う。表4に示したそれぞれの種についてアーレニウス定数は398 以下のプロピオン酸カルシウムを除き同様である。これらの反応は速く; 400 で90%転化率を達成するのに1分いかである。

表 4 分解についてのアーレニウス定数

塩	Ca(Ac) ₂	Ca(Pr) ₂	Ca(Bu) ₂
収率(理論値の%)	93.1% 0.9	87.5% 0.7%	94.4% 0.9
E(活性化エネルギー, kJ/mol)	+642.6 28.0	+2327 162 (1) +691.7 73 (2)	+386.5 15.9%
A(振動数因子, 分 ⁻¹)	109 0.4	+414.7 0.4 (1) +121. 0.2 (2)	66.12 0.22

(1) = 398℃及び以下; (2) = 399℃及び以上; 動力学定数に与えられた誤差限界は平均からの2標準偏差であるから、それらの点の95.45%を含んでいる。収率の計算については、誤差は得られた凝縮物の重量の限界 0.1 gであると仮定した。

熱的分解は、酢酸カルシウム及び酪酸カルシウムについては理論収率の93%以上そしてプロピオン酸カルシウムについては87%以上で液体生成物に対し全く選択的である。気体状生成物が残りの物質である。液体生成物において、90%以上が主要生成物(2-プロパノン、3-ペンタノン、4-ヘプタノン)であり、そしてその他のケトン類が主な副生物である。液体生成物の組成は、温度に対し、非常に高い温度(すなわち、450 以上)であっても、独立的であり、このことは生成物が反応条件において安定であることを示唆している。

実施例2 カルボン酸のカルシウム塩の熱分解

しゅじゅのVFA塩を、ドライアイスコンデンサーを介して真空にした実験室規模の反応器中で熱分解した。典型的な実験では、VFA塩を反応器に添加し、そして反応器を真空ポンプで真空とし、所望の温度にした。VFAは分解して、気体及び固体生成物を生じた。気体生成物は、反応器を出て、フィルターを通過し次いで、ドライアイス/イソプロパノール浴に浸漬されたコンデンサー管を通過した。凝縮性生成物は、その管内に捕捉されたが、非凝縮性気体はコンデンサーを通り抜け、大きな真空室中に捕集された。

温度に関する反応速度を、個々の時間において得られた凝縮物の量についての動力学的デ

10

20

30

40

50

ータから、アーレニウス式および一次速度式を用いて該当時間における温度に関して決定した。反応速度は、表5に挙げられている。そして表6は各塩の90%転化率に必要なとされた時間を比較している。プロピオン酸カルシウムについては、399以下の点のパラメーターは、データ中のその他のもののパラメーターと異なっていた。

表5 温度に関するケトン生成の速度

塩	$\text{Ca}(\text{Ac})_2$	$\text{Ca}(\text{Pr})_2$	$\text{Ca}(\text{Bu})_2$
390℃	$2.76 \times 10^{-4} \text{ g アセトン/g 塩-分}$	$2.41 \times 10^{-4} \text{ g D E K}^a/\text{g 塩-分}$	$8.40 \times 10^{-3} \text{ g D P K}^b/\text{g 塩-分}$
400℃	1.56×10^{-3}	0.0367	0.0238
410℃	8.37×10^{-3}	0.224	0.0655
420℃	0.0429	1.30	0.175
430℃	0.209	7.16	0.454
440℃	0.979	37.7	1.15

^aDEK=ジエチルケトン=3-ペンタノン

^bDPK=ジプロピルケトン=4-ヘプタノン

表6 90%転化率に必要なとされた時間

塩	$\text{Ca}(\text{Ac})_2$	$\text{Ca}(\text{Pr})_2$	$\text{Ca}(\text{Bu})_2$
390℃	2900分	4410分	125分
400℃	513	29.1	44.1
410℃	95.5	4.76	16.04
420℃	18.7	0.820	6.01
430℃	3.82	0.149	2.31
440℃	0.817	0.0283	0.915

420℃以上の温度は、反応時間を分の単位まで短縮し、プロピオン酸塩では秒の単位間でも短縮する。

実験の各々において、系の圧力がわずかに上昇した。ケトンの凝縮温度におけるケトンの圧力はこの圧力にわずかでも貢献するには低すぎたので、非凝縮性ガス(例:CO)が圧力を上昇させるものと考えられる。表7は、これらの圧力上昇及び対応する初期VFA塩装入量の損失を示す。酪酸塩についての損失率は非常に大きく見え;もし重量収率が理論値の94.4%であるならば、7%もの塩がガスを生じさせたことになるが、そのときにはその他の生成物(すなわち、4-ヘプタノンでないもの)が同時に凝縮したはずである。

表7 仮想されるCO生成による損失塩の割合

塩	$\text{Ca}(\text{Ac})_2$	$\text{Ca}(\text{Pr})_2$	$\text{Ca}(\text{Bu})_2$
圧力上昇(Hg単位)	0.30	0.22	0.29
塩損失(%)	3.62	2.92	7.30

上記報告の全てのデータは、各塩の単一の実験からのものである。これらの実験が再現性があり、信頼性ある動力学的データを与えることを示すために、酢酸カルシウムについての追加の実験を実施した。この場合に、温度は最初の実験よりも速井い割合で上昇し、反応器内部はより高い温度に達した。結果として、収率は、わずかに低く(89.5%)、転化率データは従って精度が低く;アーレニウスパラメーターは、前の結果と約8%差があった。

実施例3 熱移動媒体での熱分解

この実施例において、実施例2の反応器に種々の熱移動媒体を充填して、VFA塩を添加

する前に温度を高めた。典型的な実験において、反応器を真空ポンプで真空とし、所望の温度にした。適切なおんどの反応器に導入されたVFA塩は、分解し、気体及び固体の生成物を生じた。これを実施例2のように定量した。

一定温度における試料の分解挙動は、これが一次反応であること、すなわち、反応速度が反応剤の濃度に依存することを明らかにした。一次動力学によれば、これらの条件下でのある実験についての $-\ln(100 - \text{ある時点での全凝縮物の}\%)$ 対時間のプロットは、直線であるはずであり、そしてそれは416及び433での分解実験において観察された。これら両実験は、内部媒体として砂を用いて実施され、大型フィルターをライン中でコンデンサーの前に設置した；コンデンサーにおいて微細な砂の存在が認められた。

上記の416でのプロットの勾配は、その温度での速度定数に等しいものであり、 0.01926 min^{-1} である。実施例2からの動力学パラメーターを用いて、416での速度定数 k は、 0.06457 min^{-1} と計算され、これは勾配から計算された速度よりも3.4倍大きい。433については、勾配は 0.08281 であるが、アーレニウス計算からの動力学パラメーターは、11.6倍大きな、 0.9620 min^{-1} を与えた。

収率は、温度範囲(415 - 510)にわたって少量試料実験で得た。プロピオン酸カルシウムについての収率は416での80%の収率を除き90 - 96%で変化し、酪酸カルシウムについての収率は、509での60%の収率を除き、72 - 75%で変化し、そして酢酸カルシウムについての収率は60 - 65%で変化した。プロピオン酸カルシウムは水和塩でなく、他のものは水和塩であるで、プロピオン酸塩は他の二つよりも高い収率を生じた。水和水は、試料が高温で反応器中へ押し入れられるときにその水分が非常に急速に追い出され、反応器からの蒸気の脱出がおこるので、これらの実験について問題を呈した。結果として、かなりの量の未反応塩が反応器から噴出されフィルターに移行し得る。

凝縮物の観察から酢酸カルシウムからのアセトンの収率は、温度とともに増加することようにみえたが、これらの試料についてのガスクロマトグラフデータは、このことが起こりそうもないことを明らかにしている。417において、29の未知種が、アセトン以外に検出され、これらのうちの4つはかなりの濃度を有するように見える。アセトンのピークはアセトン標準のピークの96%にひとしく、従って、容積で、試料が97%のアセトンを含む。残念ながら、このアセトンピークは、顕著な不純物の近傍ピークから分解(resolve)されていなかったようであるので、97%は高すぎるかもしれない。より高い温度(450以上)における試料は、アセトン以外に42もの多くの種を含み、最も大きなピークはアセトンピークの面積のほぼ3分の1である。また、それらのより高温の試料はアセトン標準ピーク的面積よりも大きなアセトンピークを有し、これはアセトンが他の不純物から分解(resolve)され得なかったことを示している。

いくつかのいぶ媒体を、どれが最良の混合及び熱伝導特性を与え、同時に反応機内部の磨耗を最少化しまた望ましくない反応の触媒作用を低減するかを付けているために、試行した。3-mmガラスビーズが試験した媒体の中で最も成功を収めた。媒体無しでは、温度の読みが、全く不正確であるようであり、また実験後の反応器内側に残留する炭素質が内容物の不良混合を示唆した。普通の砂及び平滑な「フラク(frac)」砂の両者が多くの問題を呈した。砂は掻き混ぜ機の底部近くの真鍮ブッシングを磨耗し、各実験後にブッシングを交換することを必要とさせた。砂は非常に重いので2段階で装填して掻き混ぜ機が故障するのを防がなければならなかった。運転中に砂は詰りの原因となる微細な粉末を形成した。炭酸カルシウム(CaCO_3)も詰りの原因となり、また望ましくない反応の触媒作用のための大きな表面積を与えるようであり； CaCO_3 での実験ではガラスビーズを用いての繰り返し実験よりも著しく低い収率を与えた。

表8は、使用された各内部媒体の利点及び欠点を示す。

表8 媒体特性

媒体	利点	欠点
無し（空の反応器）	媒体の装入及び清浄化に関して問題なし；	劣った混合；不正確な温度測定；炭素質がみとめられる
普通砂	炭酸カルシウムと比較して良好な混合；触媒作用のために表面少ない	重大な磨耗；装填困難；多くの微細粒
F r a c 砂	炭酸カルシウムと比較して良好な混合；触媒作用のために表面少ない	重大な磨耗；装填困難；多くの微細粒形成
炭酸カルシウム	何回も再使用できる	劣った混合；管を詰まらせ易い；他の反応に触媒作用する
ソーダガラスビーズ	簡単に充填、除去される；優れた混合；触媒作用のための最小の表面	容易に摩損；頻繁な交換を要する
P y r e x ガラスビーズ	簡単に充填、除去される；優れた混合；触媒作用のための最小の表面	希酸で清浄化を要する

10

20

実施例4 混合脂肪酸の液体燃料への転化

この方法は、有機酸塩（例：酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩）からケトン類（例：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等）を製造する。多くの有機酸塩及びそれらの混合物が使用できるが、酢酸カルシウムを説明例として示す。酢酸カルシウムは、400 - 450 °Cでの熱分解により、ほとんど化学量論的にアセトン及び炭酸カルシウムへ転化され得る。アセトンはこのような高温において分解するので、それが生成されるときできるだけ早く取り出すことが重要である。

乾燥酢酸カルシウムを、スクリュコンベヤーを用いて熱分解器のロックホッパーへ移送する。ロックホッパーが開いた時に、酢酸カルシウムは熱的転化器に入り、そこで高温の熱移動媒体（例：ガラスビーズ）と混合される。酢酸カルシウムは反応して炭酸カルシウム及びアセトンを生成する。アセトンははいってくる酢酸カルシウムと接触して冷却され、次いでそれは凝縮され、回収される。アセトンの蒸気圧は、もしアセトンが低温度で凝縮されれば、かなり低く従って熱的転化器を真空下で運転可能とする。これは、アセトンが熱的転化器中で短い滞留時間を持つことを確保する。固体の所要滞留時間は、（完全反応のための温度に依存して）約10分である。若干の不凝縮性物が熱的転化器に入りうるので小型の真空ポンプがそれらの除去のために必要とされよう。

30

熱的転化器を出る炭酸カルシウムは、熱移動媒体から分離される。その炭酸カルシウムは、石灰キルンへ送られ、それを石灰へ変えることができる。熱移動剤は石灰キルンまたは燃焼器から出る高温ガスのような、高温ガスと直接に接触することにより加熱されうる。方法は、単一生成物（例：酢酸、アセトン）によって例示されているが、本方法は、揮発性脂肪酸の混合物のためにもゆうようである。しかし、もし純粋生成物が望まれるのであれば、混合脂肪酸の熱的転化からの回収生成物を蒸留することが必要となろう。これは必要であることもあり、あるいは必要でないこともある。例えば、もしケトン製品が自動車燃料に混合されるアルコールへ水素化されるのであれば、混合ケトン製品で足りる。しかし、薬品級アセトンが販売されようとするならば、それは、蒸留または他の適切な技術を用いて高級ケトン類（例：メチルエチルケトン、ジエチルケトン）から分離されなければならないであろう。

40

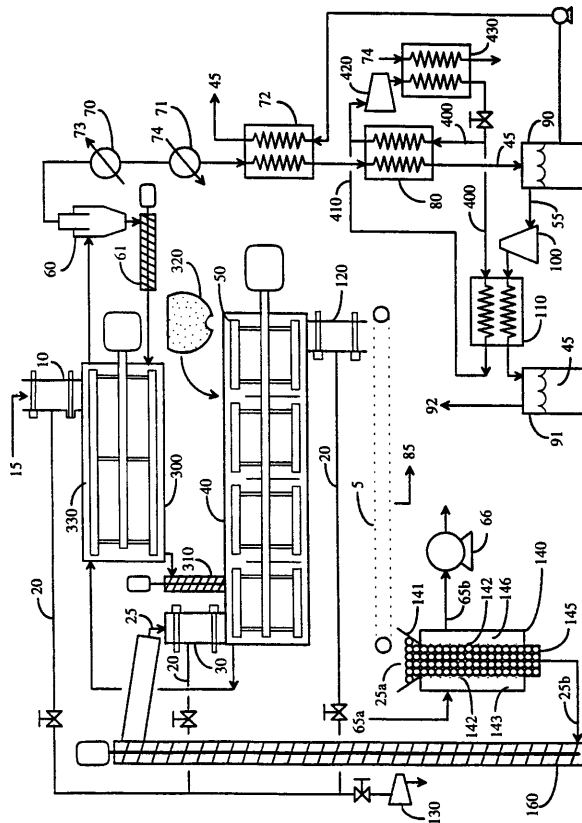
理解の明瞭性の明瞭性の目的で、上記の発明は、特定の具体例と関連して例示及び実例を

50

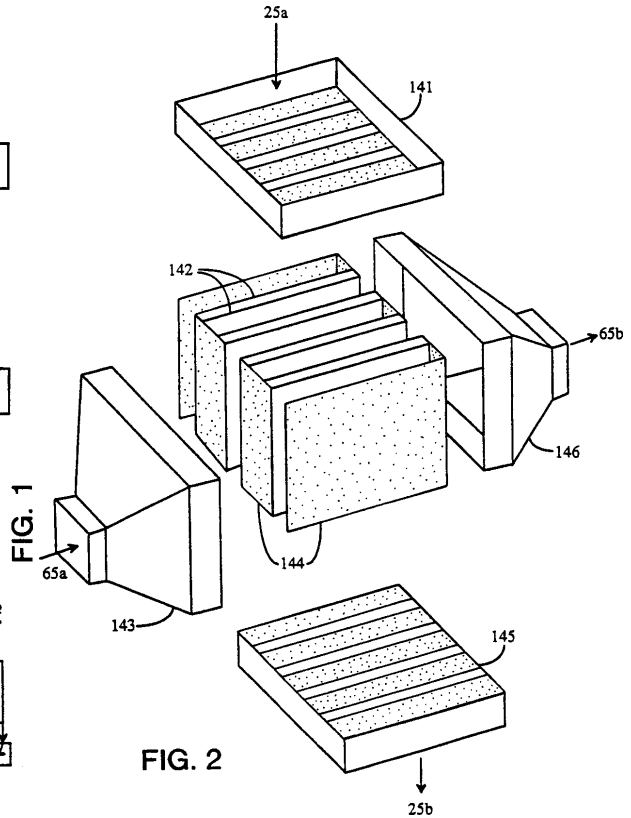
もって若干詳しく説明されたが、他の側面、利点及び改変は、本発明が属する分野の熟練者にとって明瞭であろう。前記の説明及び実施例は例示の目的のものであるが、本発明を限定するものではない。生化学、化学及び発酵技術及び／または関連分野の熟練者に明瞭である本発明を実施するための上記の態様の改変は、付属の請求の範囲によってのみ限定される本発明の範囲内のものとして意図されている。

この明細書に述べられている全ての刊行物及び特許出願は、本発明が属する技術の熟練者の技術の水準をしめすものである。全ての刊行物及び特許出願はここに導入され、個々の刊行物及び特許出願が参照のために導入されるべく個々に示されるように、同じ程度に参照，導入される。

【図 1】



【図 2】



【 図 3 】

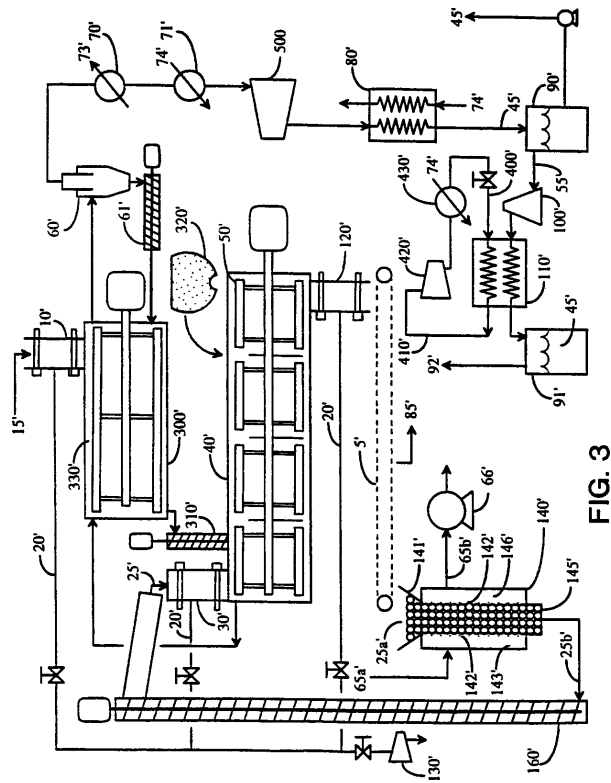


FIG. 3

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 狩野 剛志

(72)発明者 ホルトザップル, マーク・ティー

アメリカ合衆国テキサス州 77840, カレッジ・ステーション, サウスウッド・ドライブ 1805

(72)発明者 デイヴィソン, リチャード・アール

アメリカ合衆国テキサス州 77801, ブライアン, クレセント 303

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開昭 63 - 255242 (JP, A)

特開昭 56 - 034793 (JP, A)

特表平 06 - 508368 (JP, A)

英国特許第 00277975 (GB, B)

英国特許第 00216120 (GB, B)

英国特許出願公開第 02082758 (GB, A)

欧州特許出願公開第 00444338 (EP, A1)

特表 2001 - 509470 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 45/54

C07C 49/04

B01J 8/08

B01J 8/18