HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プロペン-正ブテン混合ガスの分析法. I : 純オレフィンガスの場合
Author(s)	青村, 和夫; 高橋, 修
Citation	工學部研究報告, 8, 268-279
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40420
Type	bulletin (article)
File Information	8_268-279.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

プロペン—正ブテン混合ガスの分析法 (I)

純オレフィンガスの場合

青　村　和　夫
高　橋　　修

(February, 1953)

Sulfuric Acid Analysis of Propene-Butene Mixture. (I)

(Analysis of Pure Olefin Mixture)

Kazuo AOMURA
Osamu TAKAHASHI

Abstract

Sulfuric acid absorption, which is generally used for determining the olefin content in gas mixture, can not be applied, without any modification for the analysis of n-butene and propene. As the absorption rates of these olefins are very similar, when the absorption is conducted with the conventional gas analysis apparatus.

In order to establish a modified method of sulfuric acid absorption analysis for the propene-n-butene mixture, the authors investigated the absorption rates of both olefins with sulfuric acid under various conditions.

The apparatus employed was a cylindrical glass pipet of 80 c.c. capacity. The pipet was at first filled with sulfuric acid and then 50 c.c. of sample gas was introduced into the pipet. Intimate mixing of the pipet contents was achieved by rotating the pipet in a thermostat.

The experimental results are summarized as follows:

1. The difference of absorption rates of propene and n-butene was maximum with 83% sulfuric acid and at 20°C.
2. Absorption rate increased with the elevation of temperature.
3. The effect of changes in the rate of rotation per minute of the glass pipet was remarkable. But the difference between the absorption rates of both olefins was almost constant.
4. Absorption rate of propene changed linearly with the increase of the contact time, but not in the case of n-butene.

According to the results as described above, the maximum difference between the absorption rates of propene and n-butene was found to obtained under the following conditions:

Sulfuric acid concentration 83 %; Absorption temperature 20°C; Time of rotation 5 mins.; Rotation per minute 60.

Under these conditions, the absorption rates of propene-n-butene mixtures of known concentrations were measured. The results could be plotted as a straight line.

By using this diagram the rapid analysis of unknown mixtures of propene and n-butene was successfully achieved with tolerable accuracy.

目　次

Ⅰ　緒　論…… 269
Ⅱ　試料ガス及び觸媒の調製…… 271
Ⅲ　實驗裝置及び實驗方法…… 271
Ⅳ　硫酸濃度の影響…… 272
Ⅴ　吸收溫度の影響…… 274
Ⅵ　廻轉數の影響…… 275
Ⅶ　廻轉時間の影響…… 276
Ⅷ　プロペン－正ブテン混合ガスの吸收線圖の作成…… 277
Ⅸ　結　論…… 278

Ⅰ　緒　論

最近合成樹脂の可塑劑として最も注目されている C_8 のアルコール即ちオクチルアルコールを Oxo 合成により得るためには，C_7 のオレフィン即ちヘプテンが必要であり，このヘプテンを C_3，C_4 のオレフィン即ちプロペン，ブテンの共重合により得るための最適條件を定めるためには原料ガスであるプロペン—ブテン混合ガスの分析法を確立することが必要である。

從來，混合オレフィンの分析法として盛に研究されたのは殆ど正ブテン—イソブテン混合ガスの分析法であり，これには低溫分溜法[1]，塩酸法[2]等の他に硫酸吸收法においても Dobryanski[3]氏を始めとして Davis[4], Matuzak[5] 氏等が相次いで改良を加え，わが國においても硫酸吸收法に對する詳細なる檢討，改良が加えられており，堀口博[6]，桑田勉[7]，新宮春男[8]，山岡篤史[9]，芦野泉，[10]玉山和夫[10]等の諸氏により研究され硫酸吸收法自體の缺點を補いつつ利用されている。これ等の方法の中で Podbielniak の精密分溜法は，エタン，エチレン，プロパン，プロペン，ブタン，ブテン等に應用しては相當好結果が得られるが，沸點の類似したものにおいては操作に特別の熟練を要ししかも又正確を期し難い。又 Young[11], Winstein 氏等のオレフィンを二臭化オレフィンとし，これを分析して元のオレフィンの研究を行う方法も，例えばブテンの場合はブテンの二重結合に臭素を附加して生ずるヂブロミドを分溜するのであるから操作が極めて煩雜である。Dobryanski 氏の行つた硫酸吸收法は硫酸吸收法としては原始的でオレフィンの硫酸に對する吸收速度，及び吸收差を利用しヘンペルピペットにより適當なる濃度の硫酸を使用して吸收を行わしむるのであるが，この場合，吸收前後の酸の表面積は一定であつても酸に濡れた表面は他にもあり，又振盪の程度によつても吸收條件を正確に保持できない缺點がある。又日本における諸氏等の研究も殆ど正ブテン—イソブテンの混合ガスであ

り，プロペン—ブテン混合ガスの分析はかえりみられなかつた。というのはプロペン，ブテンの硫酸に對する吸收割合は極めて近似しており，從來の如き裝置，操作，條件では正確に誤差を少く分析することは不可能であるからである。

著者等は先に當研究室において行つた正ブテン—イソブテン混合ガスの分析に使用した廻轉分析法を應用し，特に實驗條件の規定に重點をおき，ほぼ滿足すべき結果が得られた。實際に成分未知のガスを分析する際の操作が簡單でしかも迅速に結果が得られることが必要であるため，先ず硫酸吸收法を採用し，分析中の操作を容易且つ實驗誤差，個人誤差を最小限ならしめるために，最初の分析條件の規定に最も重點をおき，特に次の點について考慮した。即ち，

1)　その都度新しい酸を使用することにより，酸の吸收生成物が吸收に及ぼす誤差を避ける。

2)　接觸條件を一定ならしむるため，機械的な廻轉運動を採用する。

3)　酸と試料ガスの接觸時の溫度を一定にするため豫め恒溫槽内に置いて一定溫度にした酸を使用し，又，一定溫度の恒溫槽内で吸收ピペットの定速廻轉を行わしめる。

4)　廻轉數はモーターに減速機を連結して使用することにより常に一定ならしめる。

5)　廻轉時間及びその他の操作中の時間を一定ならしめる。

6)　硫酸は豫め種々の實驗結果に基づき最も適當なる濃度を採用する。

以上であるが最初の規定を嚴密にすることにより途中の操作における種々の個人誤差を最少ならしめた。

又，從來の方法ではオレフィンガスのみの場合でこれに空氣等の硫酸に吸收されない不活性ガスが混入するときは吸收量は比例的に減少するものとして測定値の補正を行つていたが，著者等は實際の場合には空氣の混入が當然考えられるので空氣の混入による吸收量の影響について研究を行つた。不活性ガスの混入により吸收量は當然減少するが，その割合は直線的でないことを認めた。本研究は純オレフィンガスについて行つた實驗結果であり不活性ガスの存在による影響は後報に詳述する。

1) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1931, **3**, 177.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1933, **5**, 172.
2) Mc. Millan, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1937, **9**, 511.
3) Chem. Abst., 1926, **20**, 1576.
4) J. Am. Chem. Soc., 1930, **52**, 721.
5) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1938, **60**, 355.
6) 化學評論，昭15，6月.
7) 工化誌，昭16，4月，313.
8) 工化誌，昭16，7月，548.
9) 海燃研，昭16，148.
10) 工化誌，昭18，3月，266.
11) J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 102.

II 試料ガス及び脱水觸媒の調製

試料オレフィンは相當するアルコール類の脱水により調製した。
即ち正ブテンは日本溶劑製の正ブタノールを精溜して117℃の溜分を採り，これをアルミナ脱水觸媒により300℃で脱水後寒劑により液化精製したものをイソブテンを除去するために87%硫酸で洗滌したが，この場合その都度68%硫酸に吸收せしめて一定値を得るまで洗滌精製したものである。正ブテンの液化點は－5℃である。

プロペンは小宗化學製の正プロピルアルコールを精溜して97℃の溜分を採り，正ブテン同樣脱水後液化精製したものであるが，プロペンの液化點は－47℃であるので寒劑にはドライアイスにアセトンを混じた物を使用した。

アルミナ脱水觸媒はヨツハタ化學工業製の硫酸アルミニゥムの10%溶液にやや過剰の炭酸ソーダ10%溶液を加えて生ずる沈澱をアルカリ性の無くなるまで洗滌し，これを300℃で5～6時間熱處理したものを使用した。かくして精製せるプロペン及び正ブテンの臭素水によるオレフィン分析結果は99.4%及び99.6%であつた。

III 實驗裝置及び實驗方法

本研究に使用した廻轉式ガス吸收ピペットは內徑35mm，長さ83mm，內容積80cc を有するガラス製圓筒管で兩端にコックを有し一方のキャピラリーの方はビュレットに連結し，ここより試料ガスを導入及び導出する。

先ずキャピラリーでない方の一端へ一定溫度の酸を充たした三角フラスコを連結しキャピラリーの方を吸引しつつ酸をピペットへ充たす。次にキャピラリーの端に試料ガス50ccを採取したビュレットを連結し上下のコックを開いてピペットに試料ガスを導入する。この場合注意を要することは正ブテン—イソブテン混合ガスの如き吸收速度の非常に異るガスを導入する場合にガスの導入中に既に吸收が行われ混合ガスの組成により硫酸の量が常に一定とはならないが，プロペン—ブテン混合ガスの如く吸收速度の餘り違わないガスにおいては吸收が行われてもその量は殆ど一定故吸收に使用される硫酸の量も一定と見做し得る。試料ガスをピペットに移し了つたら直ちにピペットをモーター，減速機に連結せる廻轉裝置へ取付け一定溫度の恒溫槽內で一定時間定速廻轉を行わしめ，廻轉が了つたら直ちにピペットを取りはずしこれを同濃度の廢硫酸を充たせる吸引フラスコに連結するがこの場合ピペットに連結せるガラス管は充分硫酸中に入れておくことが必要である。アスピレーターによりこの連結部のガラス管中の空氣を殆ど眞空にするまで一定時間吸引する。吸引を了つたらアスピレーターの端を常壓に戻せば連結部のガラス管は殆ど硫酸で滿たされる。かくすることによりピペット內はオレフィンの吸收により減壓となつているのでそのまま下方のコックを開けば空氣が混入することなくピペット內部は大氣壓と同じになるまで廢硫酸で滿たされる。

次に再びキャピラリーの端をビュレットに連結し吸引されなかつた殘ガスをビュレットに移しその量を計測，吸收量を知る。

IV　硫酸濃度の影響

オレフィンはその反應性に應じて選擇的に吸收され得る硫酸の濃度を異にするので，これを利用して種々の濃度の硫酸を使用することにより種々オレフィンの分別定量が可能なわけであるが，然しこれら硫酸はオレフィンの各成分に作用するので嚴密なる分別は困難であるが二成分のオレフィンの含有率を定量する場合に兩者の吸收量に最も差のある濃度の硫酸を使用する程定量が容易となるわけである。

プロペンは通常87%程度の硫酸により吸收され，これが單獨で存在するときはこれより高濃度でも勿論吸收される。正ブテンはプロペンとほぼ同濃度の硫酸により吸收が行われる故，硫酸法によりプロペンと正ブテンとを分別定量することは不可能であるが，しかし嚴密にはプロペンと正ブテンとは餘り大きくはないが吸收量に差がありプロペンは正ブテンより吸收され難い。

今80%より89%までの約1%差の各濃度の硫酸を調製し，これを使用して最も吸收量に差のある所を探索した。

〔實驗條件〕

試料ガス＝50cc

廻轉數＝60 r.p.m.

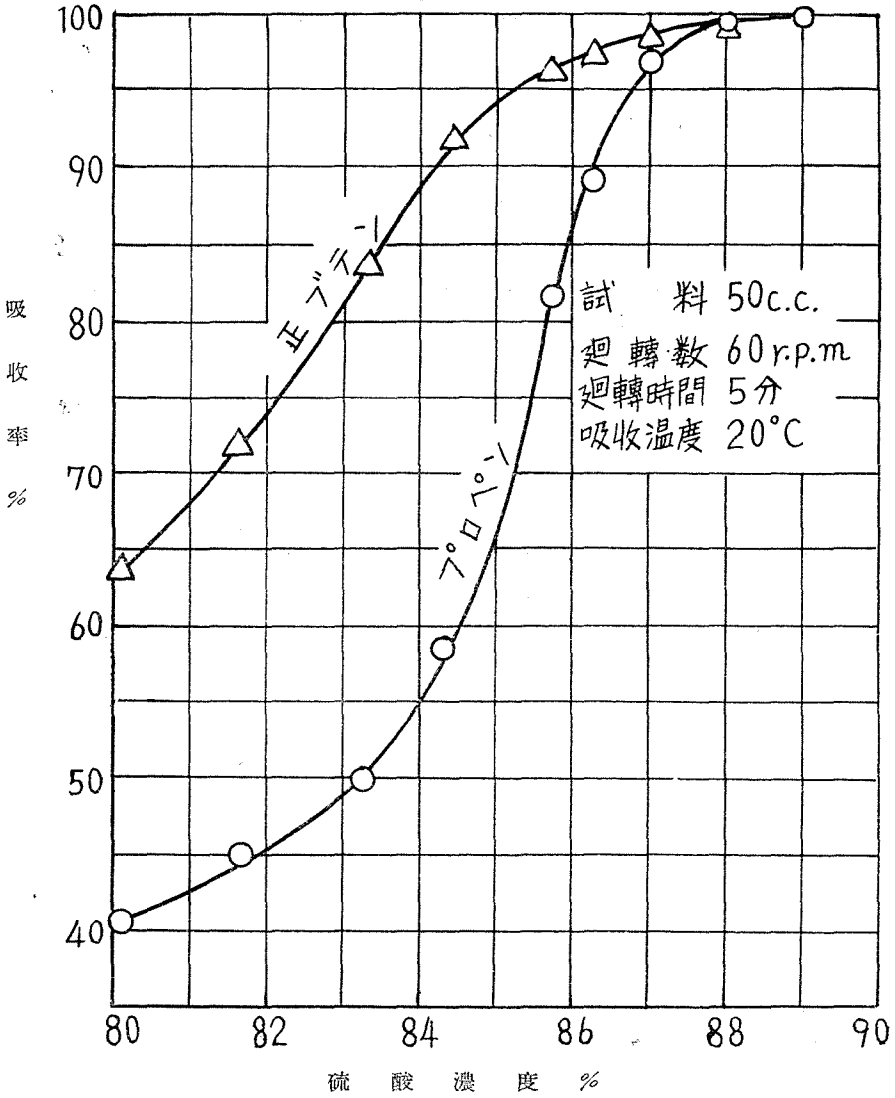
廻轉時間＝5分

吸收溫度＝20°C

これ等の條件は正ブテン—イソブテン混合ガスの分析に使用した分析條件で正ブテン—イ

第1表　硫酸濃度の影響

硫酸濃度(%)	吸收率(%)		
	プロペン	正ブテン	吸收差
80.01	40.4	63.5	23.1
81.67	44.8	71.7	26.9
83.22	49.7	83.5	33.8
84.30	58.5	91.5	33.0
85.76	81.5	96.0	14.5
86.30	89.0	97.0	8.0
87.01	96.5	97.7	1.2
88.07	99.5	99.0	− 0.5
88.95	100.0	—	—



第 1 圖　種々の硫酸濃度に於ける吸收率

ソブテンの分析の場合には最も適當なる條件であり，プロペン—正ブテンの場合には必ずしも最適とはいえないわけであるが一應この條件をそのまま使用して行つた實驗結果は第1表及び第1圖の如くである。

第1表及び第1圖に見られる如く硫酸濃度の增加と共にプロペン，正ブテン共に吸收率は增加しその增加の狀態は圖に示される如くである。今プロペン，ブテンの吸收率の差を實驗結果より考察するに83%附近が最も吸收率に差のある硫酸濃度であることがわかる。

V　吸收溫度の影響

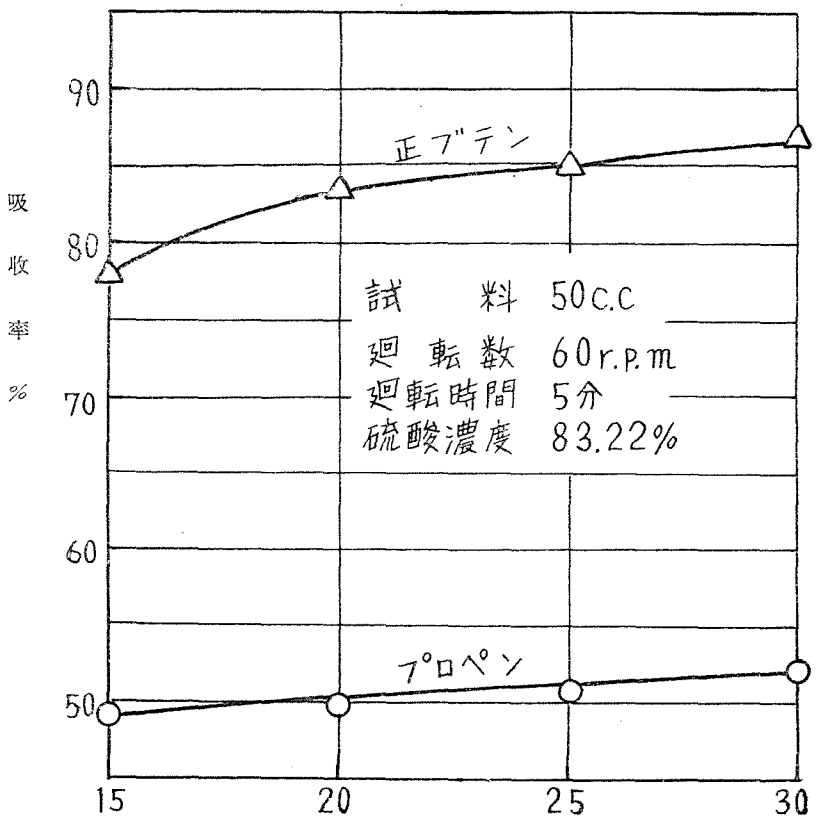
〔實驗條件〕

硫酸濃度＝83.22%　　廻轉時間＝5分　　廻轉數＝60 r.p.m.

上記の條件で恒溫槽溫度及び硫酸溫度が15，20，25，30°Cの各々の場合のプロペン，ブテンについて行つた實驗結果は第2表，第2圖の如くである。即ち，プロペンについては溫度の影響は非常に小さく，且つ，直線的であり，正ブテンはプロペンに比してやや溫度による吸收率の差は大きいが，20°C以上においては特に吸收率の差に大した變化は見られないので最も常

第2表　吸收溫度の影響

吸收溫度 °C	吸收率 (%)		
	プロペン	正ブテン	吸收差
15	49.0	78.0	29.0
20	49.7	83.5	33.8
25	50.6	85.0	34.4
30	52.2	87.1	34.9



第2圖　吸收溫度の影響

溫に近く，操作上便利である20°Cをピペットを廻轉させる恒溫槽の溫度及び吸收に使用する硫酸の溫度に採用した。

VI 廻轉數の影響

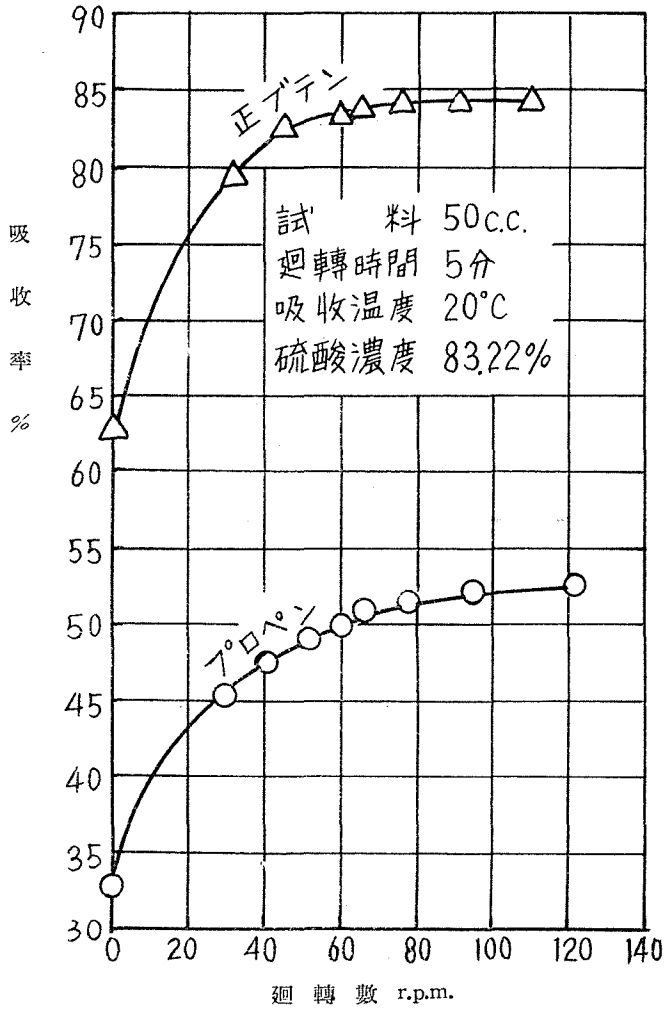
〔實驗條件〕

吸收溫度＝20°C

硫酸濃度＝83.22%

廻轉時間＝5分

上記の條件で吸收ピペットの廻轉數を0より130 r.p.m. の間に種々變化させて吸收率を見ると第3表及び第3圖に示す如くである。即ち60 r.p.m.以上においては吸收率及び吸收率の差に餘り變化が見られない故廻轉數は60 r.p.m.を以て最適としこれを採用することにした。



第3圖　廻轉數の影響

第 3 表　廻轉數の影響

プロペン 廻轉數(5分)	r.p.m.	吸收率 (%)	正ブテン 廻轉數(5分)	r.p.m.	吸收率 (%)
0	0	32.8	0	0	62.6
150	30	45.2	159	32	79.5
200	40	47.4	227	45	82.5
259	52	49.0	300	60	83.5
300	60	49.7	325	65	83.6
331	66	50.5	382	76	84.0
392	78	51.4	497	91	84.0
478	95	52.0	574	115	84.1
611	122	52.5			

VII　廻轉時間の影響

〔實驗條件〕

吸收溫度＝20°C

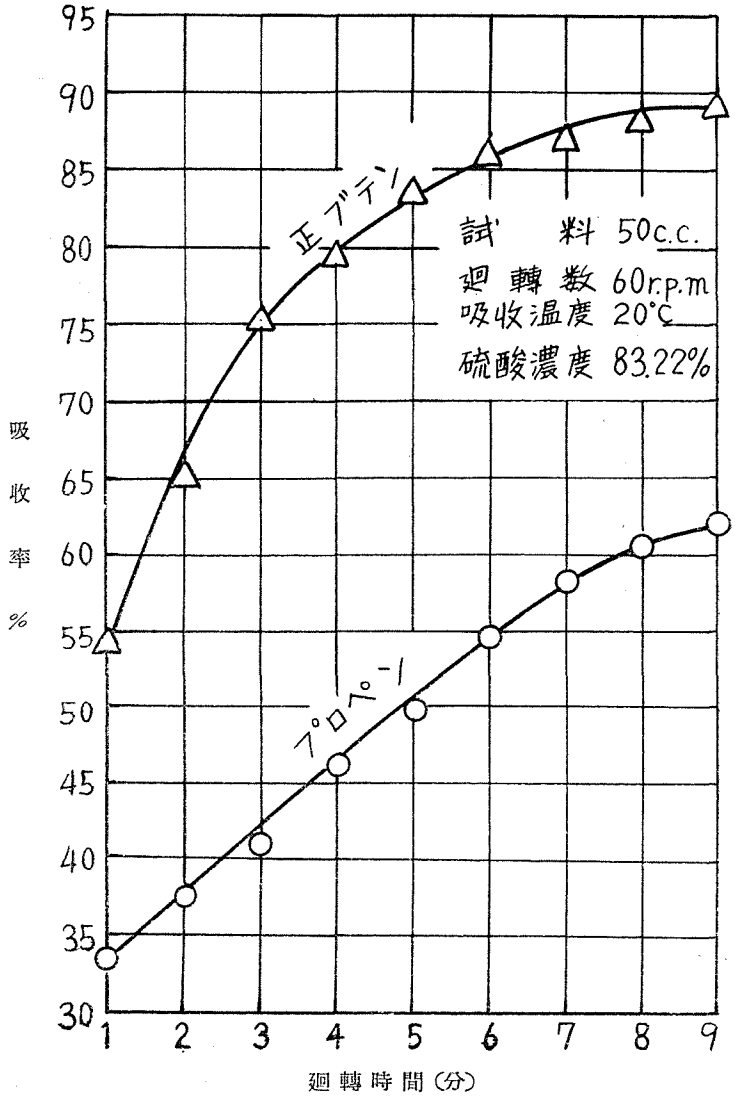
硫酸濃度＝83.22%

廻轉數＝60 r.p.m.

上記の條件で吸收時間を 1～9 の各分間について實驗せる結果は第 4 表及び第 4 圖の如くである。即ち，正ブテンにおいては吸收時間 5 分間以上は吸收率に大した差はないが，プロペンにおいては 7 分間までほぼ直線的に增加し 7 分を超えるとさほど吸收率の增加は見られなく，吸收差の最も大なる所は 5 分間附近で吸收ピペットの廻轉時間として 5 分間を採用した。

第 4 表　廻轉時間の影響

廻轉時間(分)	吸收率 (%) プロペン	正ブテン	吸收差
1	33.4	54.3	20.9
2	37.5	65.2	27.7
3	41.0	75.1	34.1
4	46.2	79.5	33.3
5	49.7	83.5	33.8
6	54.5	86.0	31.5
7	58.3	87.0	28.7
8	60.5	88.1	27.6
9	62.0	89.0	27.0



第 4 圖　廻轉時間の影響

VIII　プロペン—正ブテン混合ガスの吸收線圖の作成

IVよりVII までの實驗結果よりプロペン—正ブテン混合ガスの分析における分析條件を次の如く規定した。即ち，

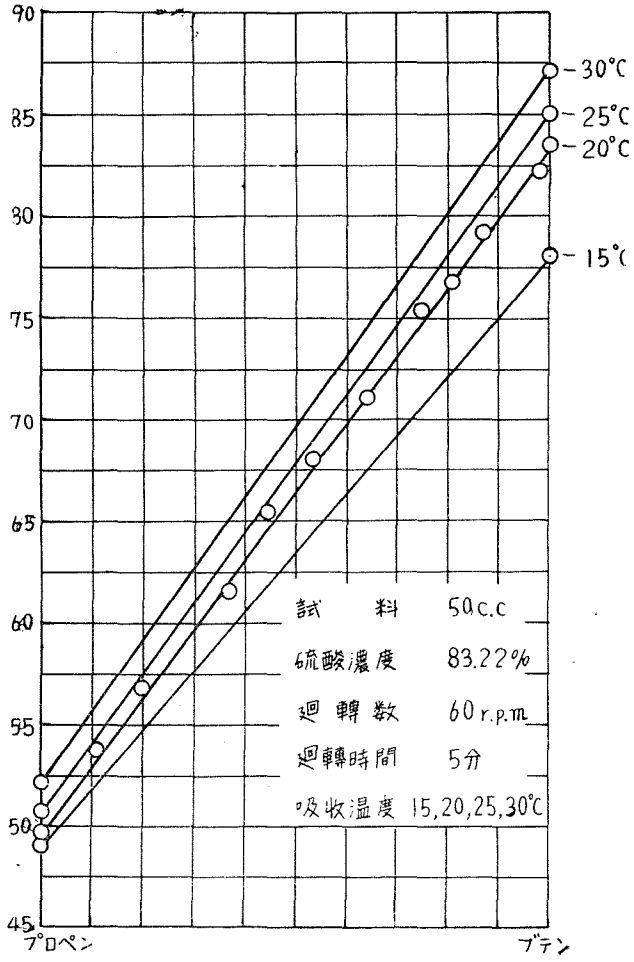
1. 硫酸濃度　：83%
2. 吸收溫度　：20°C
3. 吸收ピペット廻轉數　：60 r.p.m.
4. 吸收ピペット廻轉時間　：5分

以上の條件を使用し，次にプロペン，正ブテンの混合比既知の混合ガスを試料とし混合比

と吸收率の關係について行つた實驗結果は第5表及び第5圖である。

第5表　プロペン—正ブテン混合ガスの吸收率

混合率（%）		吸收率
プロペン	正ブテン	（%）
100.0	0	49.7
89.2	10.8	53.7
79.9	20.1	56·8
62.9	37.1	61.5
55.4	44.6	65.3
46.5	53.5	68.0
35.9	64.1	71.0
25.2	74.8	75.4
18.9	81.1	76.8
13.1	86.9	79.2
2.3	97.7	82.2
0	100.0	83.5



第5圖　プロペン—正ブテン混合ガスの吸收線圖

即ち第5圖に見られる如く，プロペン—正ブテン混合ガスの吸收曲線はほぼ直線と見做し得る。それ故，純プロペン，純ブテンの吸收率が知られれば，その兩點を直線で結ぶことにより，種々溫度又は種々濃度硫酸（83%附近）の場合の任意の吸收線圖が得られるわけである。第5圖には15，25，30°Cの各溫度の場合の吸收線圖も同時に示してある。

IX　結　　論

以上述べた如く，分析條件を適當に規定することにより，プロペン—正ブテン混合ガスの分析を行い得ることが分つたが，規定される條件として硫酸濃度，吸收溫度，吸收ピペット廻轉數及び廻轉時間があり，これらを上述の如く，適當に規定してその條件で線圖を作製し，この線圖を實際に使用する場合には，これと同條件で實驗を行い，前に作製した線圖を逆に使つて未知の混合比の組成を決定し得るわけである。又，この場合の兩軸の單位を等しく取るとこ

の直線の勾配は約1/3となり，即ち測定誤差を1％以内に止めれば3％以内の誤差で混合比を求め得ることになり，これは實驗條件を正確に規定し又實驗操作を確實に行えば可能であり，又分析結果の再現性も極めて良好である。

（昭和26年9月，日本化學會合同學術講演會で講演）

（本研究は文部省科學研究費の一部でこれを行い，又，研究に際して大塚教授より多大の御助言を戴いた。茲に篤く感謝する次第である）