



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	工学部研究報告, 8, 268-279
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40420
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_268-279.pdf



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 be 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 實驗装置及び實驗方法	271
IV 硫酸濃度の影響	272
V 吸収温度の影響	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収線圖の作成	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テルアルコールを Oxo 合成により得るためには, C_7 のオレフィン即ちヘブテンが必要であり, このヘブテンを 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条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。

従来, 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, これには低温分溜法¹⁾, 塩酸法²⁾等の他に硫酸吸収法においても Dobryanski³⁾氏を始めとして Davis⁴⁾, Matuzak⁵⁾ 氏等が相次いで改良を加え, わが國においても硫酸吸収法に対する詳細なる検討, 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収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 Young¹¹⁾, 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チプ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 氏の行つた硫酸吸収法は硫酸吸収法としては原始的でオレフィンの硫酸に対する吸収速度, 及び吸収差を利用しヘンペルピベットにより適當な濃度の硫酸を使用して吸収を行わしむるのであるが, この場合, 吸収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収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、ブテンの硫酸に対する吸収割合は極めて近似しており、従來の如き装置、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、ほぼ満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、先ず硫酸吸収法を採用し、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、酸の吸収生成物が吸収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温槽内に置いて一定溫度にした酸を使用し、又、一定溫度の恒温槽内で吸収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、従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収されない不活性ガスが混入するときは吸収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収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収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

試料オレフィンに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°C の溜分を採り、これをアルミナ脱水觸媒により 300°C 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%硫酸に吸収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°C 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°C の溜分を採り、正ブテン同様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°C 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ウムの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°C で5~6時間熱處理したものをを使用した。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収ピペットは内徑35mm、長さ83mm、内容積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、こゝ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収速度の非常に異なるガスを導入する場合にガスの導入中に既に吸収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収速度の餘り違わないガスにおいては吸収が行われてもその量は殆ど一定故吸収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温槽内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満たされる。かくすることによりピペット内はオレフィンの吸収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内部は大氣壓と同じになるまで廢硫酸で満たされる。

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残ガスをビュレットに移しその量を計測，吸収量を知る。

IV 硫酸濃度の影響

オレフィンはその反応性に應じて選擇的に吸収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のであるが，然しこれら硫酸はオレフィンの各成分に作用するので厳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収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収され，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収される。正ブテンはプロペンとほぼ同濃度の硫酸により吸収が行われる故，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，しかし厳密にはプロペンと正ブテンとは餘り大きくはないが吸収量に差がありプロペンは正ブテンより吸収され難い。

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収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.

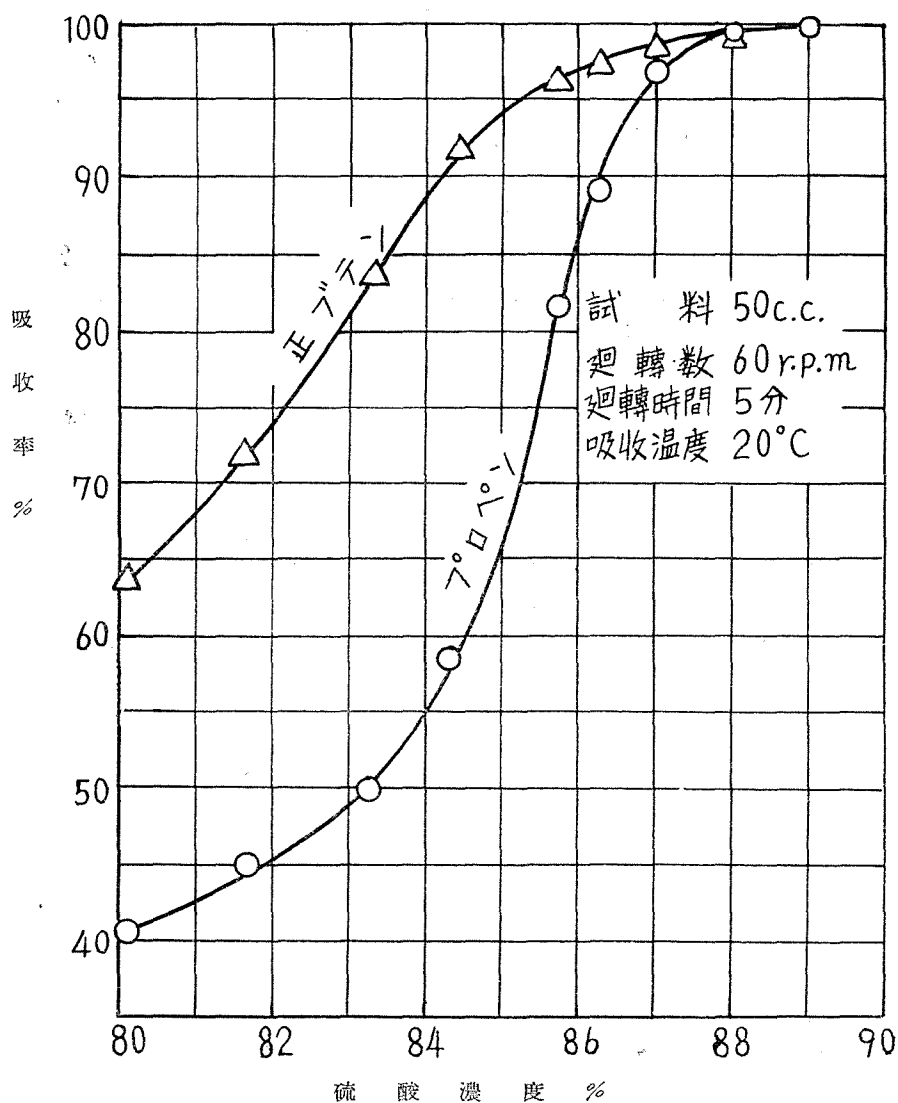
廻轉時間 = 5 分

吸収溫度 = 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収率

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増加と共にプロペン、正ブテン共に吸収率は増加しその増加の状態は圖に示される如くである。今プロペン、ブテンの吸収率の差を實驗結果より考察するに 83% 附近が最も吸収率に差のある硫酸濃度であることがわかる。

V 吸収温度の影響

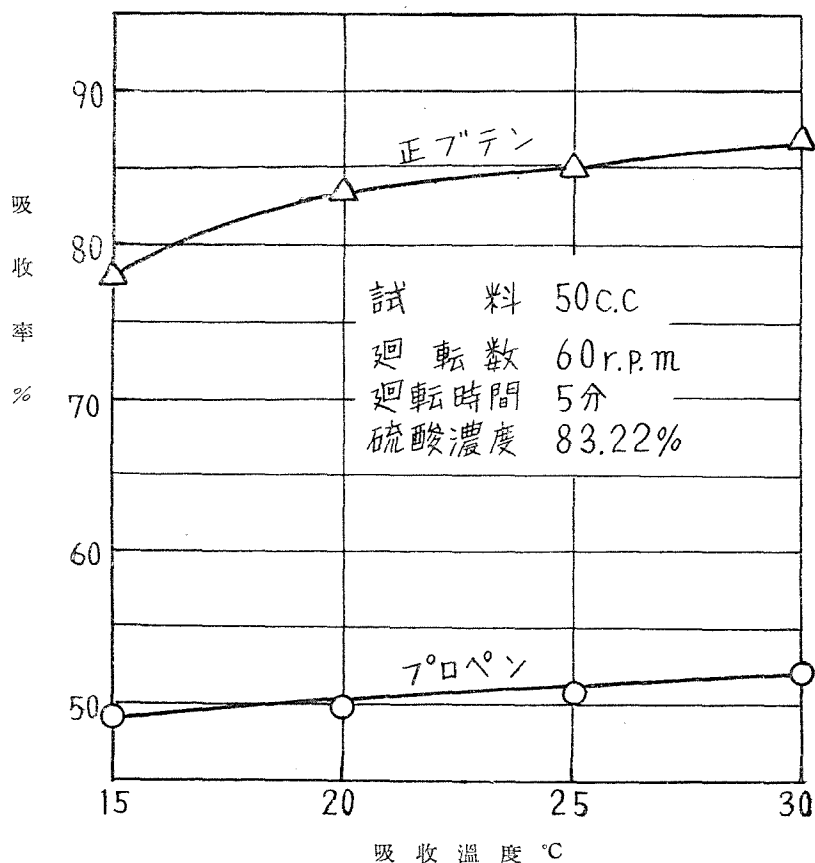
〔実験条件〕

硫酸濃度 = 83.22% 廻轉時間 = 5 分 廻 轉 数 = 60 r.p.m.

上記の条件で恒温槽温度及び硫酸温度が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実験結果は第2表, 第2圖の如くである。即ち, プロペンについては温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温度による吸収率の差は大きい, 20°C以上においては特に吸収率の差に大した変化は見られないので最も常

第2表 吸収温度の影響

吸 收 温 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 吸収温度の影響

温に近く, 操作上便利である 20°C をピペットを廻轉させる恒温槽の温度及び吸収に使用する硫酸の温度に採用した。

VI 廻轉數の影響

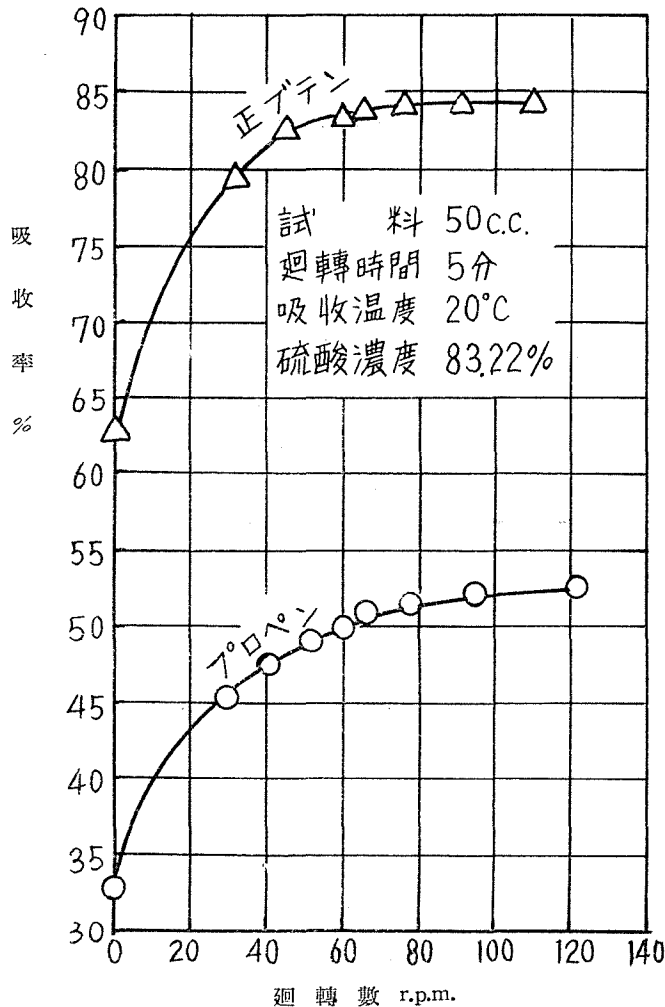
〔實驗條件〕

吸収温度 = 20°C

硫酸濃度 = 83.22%

廻轉時間 = 5分

上記の條件で吸収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収率を見ると第3表及び第3圖に示す如くである。即ち 60 r.p.m. 以上においては吸収率及び吸収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〕

吸収溫度 = 20°C

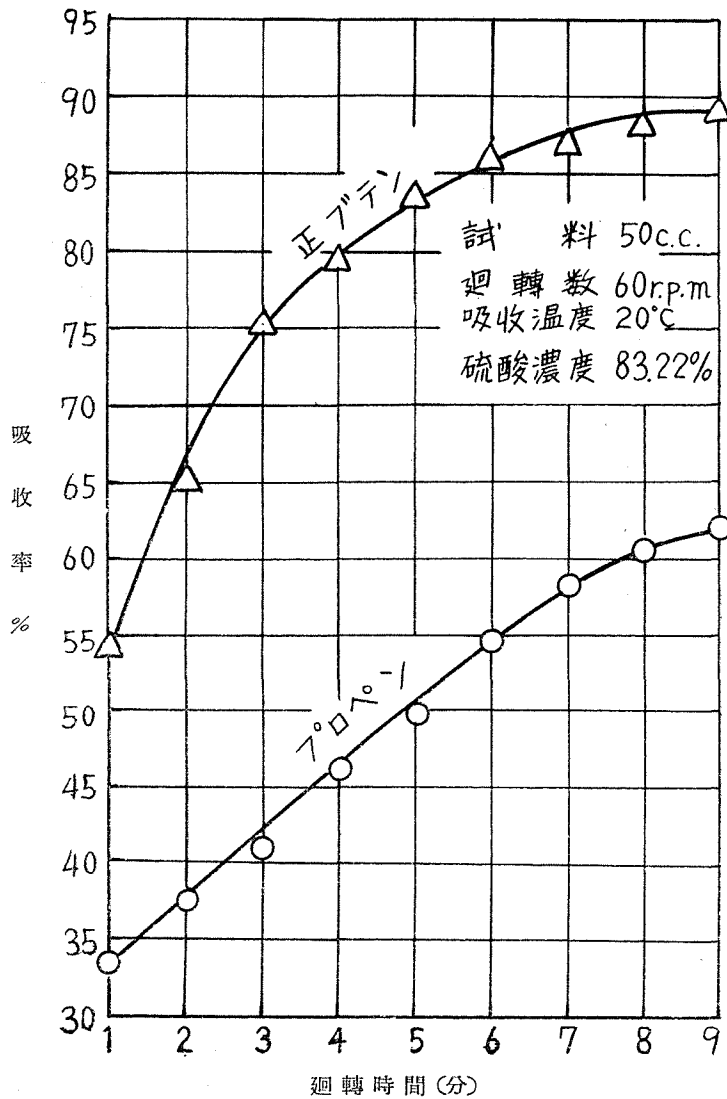
硫酸濃度 = 83.22%

廻 轉 數 = 60 r.p.m.

上記の條件で吸収時間を 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収時間 5 分間以上は吸収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増加し 7 分を超えるとさほど吸収率の増加は見られなく、吸収差の最も大なる所は 5 分間附近で吸収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 迴轉時間の影響

VIII プロペン—正ブテン混合ガスの吸収線圖の作成

IVよりVIIまでの実験結果よりプロペン—正ブテン混合ガスの分析における分析条件を次の如く規定した。即ち、

1. 硫酸濃度 : 83%
2. 吸収温度 : 20°C
3. 吸収ビペット迴轉數 : 60 r.p.m.
4. 吸収ビペット迴轉時間 : 5分

以上の条件を使用し、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

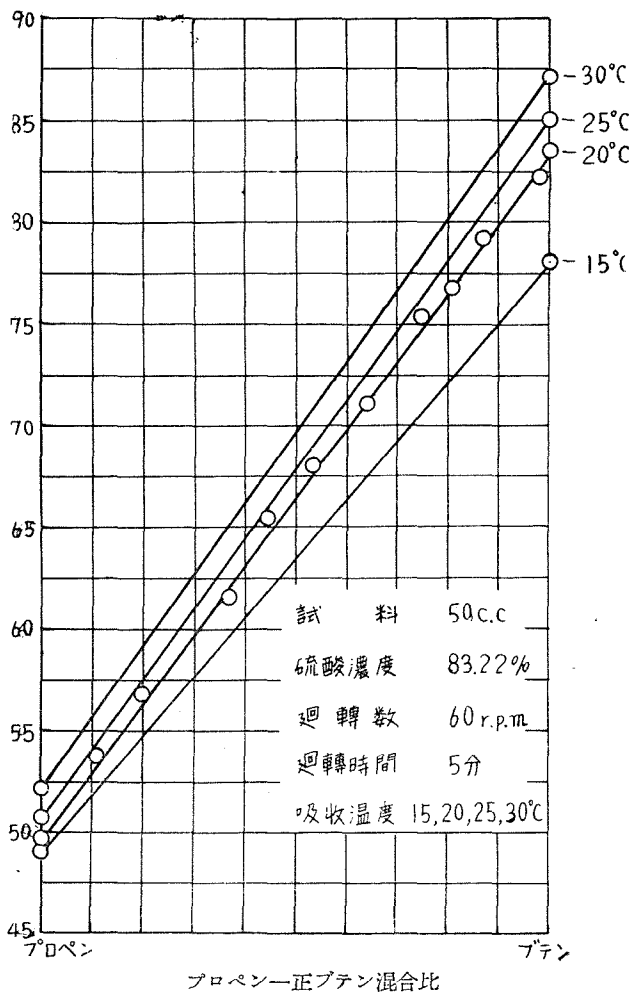
と吸収率の関係について行つた實驗結果は第5表及び第5圖である。

第5表 プロペン—正ブテン混合
ガスの吸収率

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

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収曲線はほぼ直線と見做し得る。それ故、純プロペン、純ブテンの吸収率が知られば、その兩點を直線で結ぶことによ

り、種々温度又は種々濃度硫酸（83%附近）の場合の任意の吸収線圖が得られるわけである。第5圖には15, 25, 30°Cの各温度の場合の吸収線圖も同時に示してある。



第5圖 プロペン—正ブテン混合ガスの吸収線圖

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、吸収温度、吸収ピベ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, これは実験条件を正確に規定し又実験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, 日本化学会合同学術講演会で講演)

(本研究は文部省科学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)