HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プロペン-正ブテン混合ガスの分析法. II : 不活性ガスの存在する場合
Author(s)	青村, 和夫; 高橋, 修
Citation	工學部研究報告, 8, 280-287
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40428
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_280-287.pdf

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(II)

不活性ガスの存在する場合

青　村　和　夫
高　橋　　修

(February, 1953)

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

(Analysis in the Presence of Inert Gas)

Kazuo AOMURA
Osamu TAKAHASHI

Abstract

In the previous report the analytical method of pure propene-butene mixture by sulfuric acid absorption was successfully achieved. But the effects of inert gas in this procedure had never been investigated yet.

The authors investigated the sulfuric acid absorption of the mixed olefins in the presence of inert gas.

Absorption of olefins by sulfuric acid was actually hindered by the presence of inert gas. The tendency of absorption decrease was not proportional to the amount of inert gas present. But as far as a narrow range was concerned, the absorption curve considered as a straight line. So the precise investigation was made within the range of 0—10% inert gas, the inert gas percentage of almost all sample gas mixtures falling in this range.

Absorption curves of various propene-butene mixtures in the presence of inert gas did not run parallel with each other but each curve might be regarded as a straight line within the range of 0—10% inert gas. The absorption curves of propene-butene mixtures of known composition were obtained. As mentioned above, diagram could be shown as a group of straight lines.

By using this diagram the composition of unknown gas mixture may be calculated based on its absorption data even in the presence of inert gas up to 10%.

目　　次

I　緒　　論…… 281
II　不活性ガスのプロペン及び正ブテンの吸収量に及ぼす影響…… 283
III　不活性ガス 0～10%の場合に於けるプロペン—正ブテン混合ガスの吸収線圖…… 284
IV　不活性ガスの10%以上存在する場合…… 286
V　總　　括…… 287

I 緒　　論

プロペン—正ブテンの混合ガスは硫酸吸収法により相當なる精度で分析し得る事を認めたが，これは試料ガスが純オレフィンのみより成り外に空氣等の不活性ガスを含有しない場合に適用されるのであつて，もし空氣等の不活性ガスが存在してオレフィンの純度が下ると，從來はその場合の吸收量は比例的に下るものとして計測値を補正していた。しかしこの事の正否は未だ實驗的に證明されておらず，もし吸收量の低下が比例的でないとすると不活性ガスの存在及びその量が非常に重要となるわけである。實際に實驗を行う場合においても未反應ガス中には必ず著量の空氣が混入し來り，特に，流動觸媒により反應を行わせる場合，未反應ガスを循環して使用する如き場合にはこの著量の空氣が蓄積して10%位，時にはそれ以上となる事が多い。

まづ，不活性ガスの存在により吸收量が如何に低下するかを實驗したところ，全く比例的でない事が分つたので，つぎに不活性ガスによる種々の影響について實驗を行い，純オレフィンの場合に比べると相當複雜ではあるが分析は可能である事を認めた。

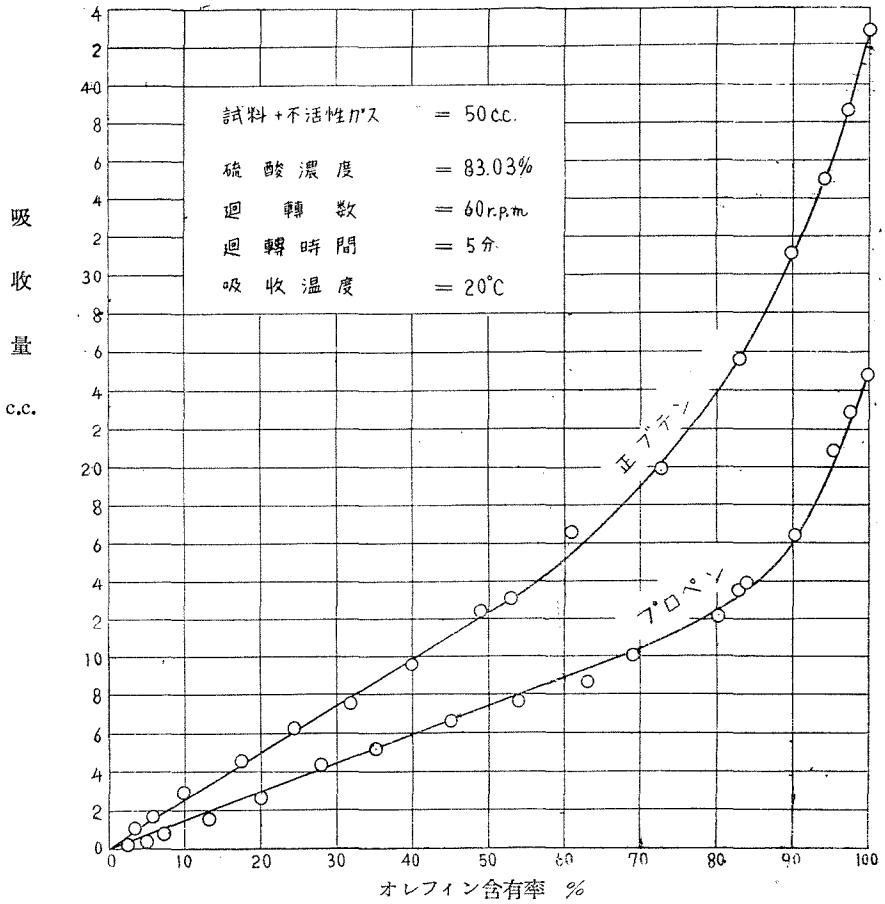
實驗裝置，實驗方法，試料ガスの調整法及びその他の細則に關しては前報と略同樣である。

第 1 表　不活性ガス 0～100%間の吸收量

プロペン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.
100.0	0	24.8	100.0	0	41.8
97.5	2.5	22.8	97.4	2.6	38.7
95.6	4.4	20.8	93.8	6.2	35.0
90.2	9.8	16.4	90.0	10.0	31.1
84.0	16.0	13.9	83.3	16.7	25.6
83.2	16.8	13.7	72.9	27.1	19.8
80.3	19.7	12.1	61.1	38.9	16.5
69.2	30.8	10.0	53.1	46.9	13.0
63.2	36.8	8.6	49.1	50.9	12.3
53.9	46.1	7.6	39.8	60.2	9.5
45.2	54.8	6.5	32.0	68.0	7.5
35.3	64.7	5.1	24.6	75.4	6.2
27.9	72.1	4.3	17.7	82.3	4.5
19.8	80.2	2.6	14.3	85.7	3.8
13.6	86.4	1.7	9.7	90.3	2.9
7.2	92.8	0.8	5.7	94.3	1.6
5.0	95.0	0.3	3.4	96.6	1.1
2.5	97.5	0.1			

第 2 表　不活性ガス 0～10%間の吸収量

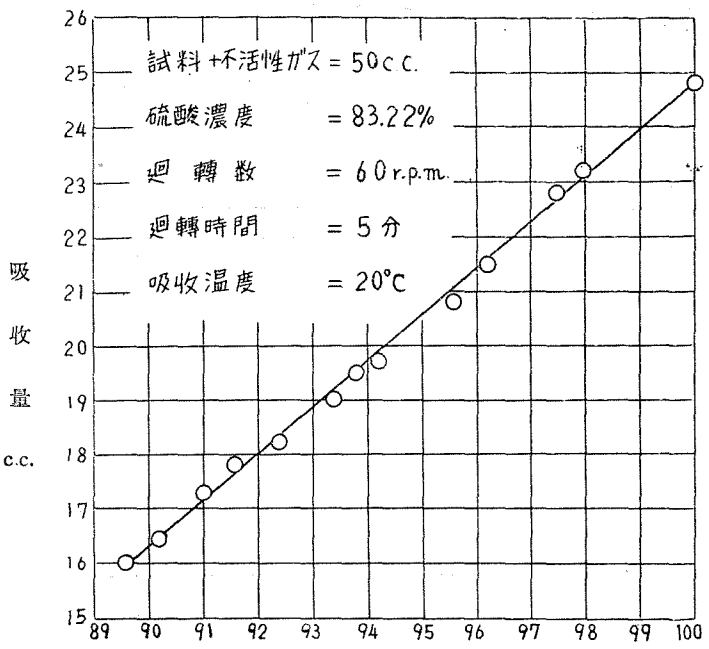
プロペン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.	正ブテン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.
100.0	0	24.8	100.0	0	41.8
98.0	2.0	23.2	98·2	1.8	39.9
97.5	2.5	22.8	97.8	2.2	39.5
96.2	3.8	21.5	97.4	2.6	38.7
95.6	4.4	20.8	96.2	3.8	37.8
94.2	5.8	19.7	95.2	4.8	36.4
93.8	6.2	19.5	94.2	5.8	35.4
93.4	6.6	19.0	93.8	6.2	35.0
92.4	7.6	18.2	93.0	7.0	34.1
91.6	8.4	17.8	92.2	7.8	33.1
91.0	9.0	17.3	91.6	8.4	32.8
90.2	9.8	16.4	90.8	9.2	32.1
89.6	10.4	16.0	90.0	10.0	31.1



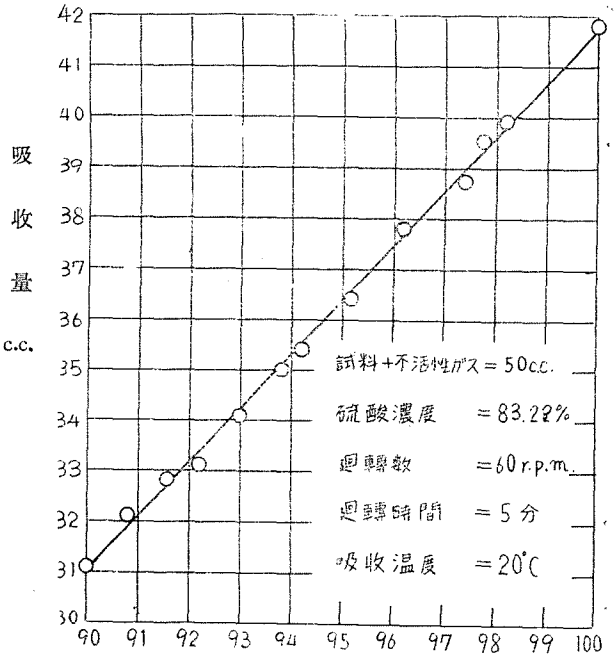
第 1 圖　不活性ガス0～100%混入の場合の吸収量

なお，不活性ガスとしては最も混入の可能性のある空氣を使用した。

II　不活性ガスのプロペン及び正ブテンの吸收量に及ぼす影響



第 2 圖　不活性ガス 0～10%間のプロペンの吸收量



第 3 圖　不活性ガス 0～10%間の正ブテンの吸收量

實驗結果は第 1 表，第 2 表，第 1 圖，第 2 圖及び第 3 圖に示す如くである。

第 1 表及び第 1 圖に示される如く，不活性ガスが存在するとプロペン又は正ブテンの硫酸に對する吸收量は著しく減少し，オレフィン純度と吸收量は比例的でないことを認めた。これは空氣等の不活性ガスの存在のためにオレフィンと硫酸との接觸が著しく妨げられその結果吸收量も著しく減少して比例的にならないものと考えられる。又，第 2 表及び第 2 圖，第 3 圖は空氣が極めて少量即ち 0～10%間について詳しく行つた實驗結果であるが，この様な小部分の減少の傾向は急激ではあるが直線と見做される。しかしこれは小部分について直線である事を示すのみで，決してこの部分は純度に比例するわけではなく，特にこの間は直線的ではあるが急激に吸收量の低下する事を示している。それ故この線圖より實際の吸收値を補正して正しい値を得，それにより純オレフィン

の場合の値を得る事が可能である。又，不活性ガスが50%以上も存在するとプロペン，正ブテンの吸收差は可成小さくなり從つて得られる値の正確度も期し難い。

III 不活性ガス0～10%の場合に於けるプロペン—正ブテン混合ガスの吸收線圖

プロペン—正ブテンの各混合比の混合ガスに不活性ガスの0～10%含有した場合について行つた實驗結果はつぎの第3表～第7表及び第4圖，第5圖に示される通りである。

第 3 表　プロペン：正ブテン=1：9及び9：1

プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.	プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.
9.0	81.0	10	29.6	81.0	9.0	10	17.7
9.2	82.8	8	31.7	82.8	9.2	8	19.5
9.4	84.6	6	34.0	84.6	9.4	6	21.3
9.6	86.4	4	36.1	86.4	9.6	4	23.1
9.8	88.2	2	38.2	88.2	9.8	2	24.9

第 4 表　プロペン：正ブテン=2：8及び8：2

プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.	プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.
18.0	72.0	10.0	28.1	72.0	18.0	10.0	19.1
18.4	73.4	8.2	30.0	73.3	18.3	8.4	20.7
18.7	74.6	6.7	31.5	75.0	18.8	6.2	22.7
18.9	75.5	5.6	32.8	76.8	19.2	4.0	24.6
19.2	76.6	4.2	34.2	78.2	19.6	2.2	26.3
19.6	78.4	2.0	36.5	79.0	19.8	1.2	27.0

第 5 表　プロペン：正ブテン=3：7及び7：3

プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.	プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸收量 c.c.
27.0	63.0	10.0	26.6	63.4	27.2	9.4	21.1
27.4	64.0	8.6	28.2	64.6	27.6	7.8	22.5
28.0	65.4	6.6	30.2	65.4	28.0	6.6	23.7
28.4	66.2	5.4	31.4	66.2	28.4	5.4	25.0
28.8	67.2	4.0	32.7	67.6	29.0	3.4	26.5
29.2	68.0	2.8	34.0	69.0	29.6	1.4	28.5

第 6 表　プロペン：正ブテン=4：6及び6：4

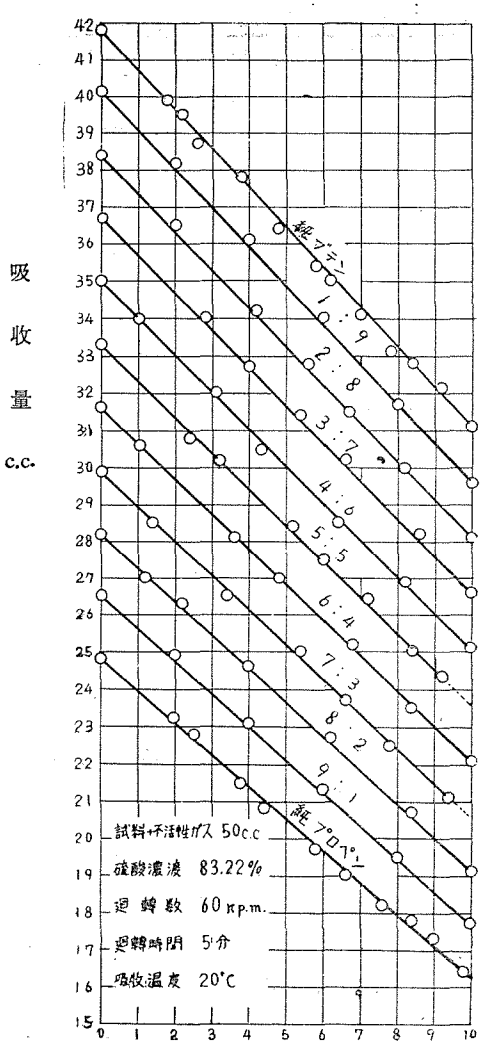
プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.	プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.
36.0	54.0	10.0	25.1	54.0	36.0	10.0	22.1
36.7	55.1	8.2	26.9	55.0	36.6	8.4	23.5
37.4	56.2	6.4	28.5	55.9	37.3	6.8	25.2
38.3	57.4	4.3	30.5	57.1	38.1	4.8	27.0
38.8	58.1	3.1	32.0	57.8	38.6	3.6	28.1
39.6	59.4	1.0	34.0	59.4	39.6	1.0	30.6

第 7 表　プロペン：正ブテン=5：5

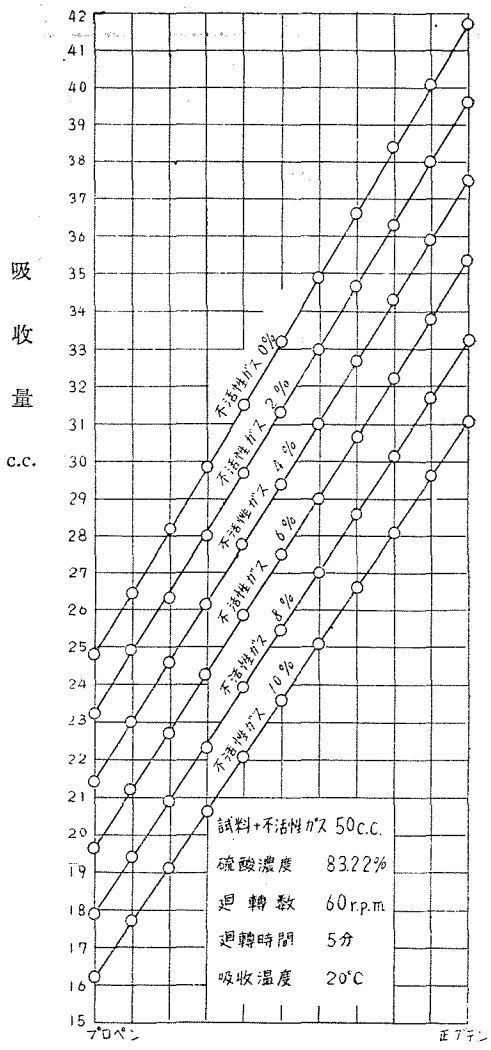
プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.	プロペン %	正ブテン %	不活性ガス %	吸収量 c.c.
45.4	45.4	9.2	24.3	47.4	47.4	5.2	28.4
45.8	45.8	8.4	25.0	48.2	48.2	3.2	30.2
46.4	46.4	7.2	26.4	48.8	48.8	2.4	30.8
47.0	47.0	6.0	27.5				

第4圖に見られる如く，不活性ガスの混入が10%迄の間においては，不活性ガスの存在による吸収量の低下はプロペン及び正ブテンのみの場合と同様混合ガスの場合においても略直線的と見做し得る。しかし，第2圖，第3圖から分る様にプロペン及び正ブテンの不活性ガスの混入による吸収量の低下率は等しくなく即ち兩者の勾配は異り，同様に第4圖における各混合比の場合の低下率も總て異る。又，低下率は等しくないが低下率の異り方は略等しいと見做し得る。それ故これを直線と見做すと純オレフインの場合の吸収量と更に不活性ガスの混入した場合の吸収量の2點を求めこれを直線で結ぶ事により第4圖の如き線圖を作成し得る。又，不活性ガスの存在しない場合は前報に報告した如く吸收率と混合比の關係は直線と見做し得る故，不活性ガスの存在しない場合のプロペン及び正ブテンの吸收量よりこの2點間を等しく分割する事により不活性ガスの存在しない場合の各混合比における吸收量を求め得る。又，低下率の變化も等しいと見做すと不活性ガス10%混入によるプロペン，正ブテンの吸收量を知りこの間を矢張り同様に等分割する事により10%混入による各混合比の吸收量を得，前の假定の如くこの兩端を直線で結ぶ事により第4圖が簡單に得られるわけである。

つぎに第4圖からの各點のプロットにより第5圖の如き混合比と吸收量との關係が得られるが第4圖が直線で等間隔とした場合には第5圖も當然直線となり2點を結ぶ事により得られるが第4圖の各直線が平行でない事より第5圖の各直線の勾配も各異り，又，第4圖が直線であつても規則性がなく非等間隔であれば第5圖はいくらか直線から外れる事になる。しかし第4圖は略等間隔故，第2圖，第3圖よりプロペン及び正ブテンの不活性ガスの存在しない場



第 4 圖　不活性ガス 0～10%間に於ける プロペン—正ブテン混合ガスの吸收量



第 5 圖　不活性ガス 0～10%間の吸收線圖

合と10%存在した場合との吸收量を求めてこれより第5圖が作成出來，これを不活性ガス含有率の0.2～0.5%間隔位で第5圖の如き線圖を作成用意しておけば實際の場合に使用便利である。

IV　不活性ガスの10%以上存在する場合

實際の場合，不活性ガスの混入を可及的防ぎ，注意して實驗を行えば10%以上となる事は余り考えられないが，しかし最後の未反應ガスなどでは時として相當量となる事もある。この場合50%以上となるとプロペン又はブテンのみの場合でも又混合ガスの場合でもそれ以上は直線的に減少し線圖の作成は容易となるが，しかし，50%を超えると硫酸によるプロペン，正ブ

テンの吸收差は非常に小さくなり從つて得られる値も正確を期し難くなる。しかし，實際に50％以上の空氣の混入する事はない故この點考慮する必要がない。それ故不活性ガスが10～50％存在する場合については不活性ガスの存在によるプロペン及び正ブテン吸收曲線の曲率により5％內至10％毎に略直線と見做せる間について前と同樣の操作方法により線圖を作成すればよいわけである。

V　總　　括

不活性ガスの存在によりプロペン又は正ブテンの硫酸に對する吸收量はオレフィンの純度と比例せず極めて急激に減少する事を認めたので不活性ガスの種々の影響について研究を行つたが，本報においては不活性ガスの存在の最も可能性の多い量即ち0～10％の場合について詳細なる實驗を行つた。即ち，0～10％の如き小部分に對しては吸收量は略直線と見做せる事より不活性ガスの0～10％の各場合について各混合比の場合の吸收曲線を得，これもまた略直線と見做せる事を認めた。これを利用しつぎにこの線圖より各點のプロットにより各混合比の場合の吸收線圖を作成したが，この線圖は純プロペン，純ブテンの吸收量と不活性ガス混入の場合のプロペン及び正ブテンの吸收量の4つの量を測定する事により作成し得ることが分つた。これと同樣の操作方法により，更に多くの不活性ガスの存在する場合の線圖も容易に作成し得るが，これは第1圖の吸收線圖の曲率の大小を考慮してその間隔を決めるべきである。不活性ガスが50％以上存在すると吸收量は直線的に減少する故線圖の作成は極めて容易となるがプロペン，正ブテンの硫酸に對する吸收差は相當小となる故得られる値の正確度は期し難い。

なお，不活性ガス10％までの値の再現性の誤差は±3～5％程度で相當良好といえる。

（昭和27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1部でこれを行い，研究に際しては大塚教授より多大の御助言を載いた。茲に篤く感謝する次第である）