



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	コールタールの成分に関する研究（第1報）：ベンゼン前留分の成分検索
Author(s)	伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 石川, 昭男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 31, 95-105
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40702
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_95-106.pdf



コールタールの成分に関する研究 (第1報)

ベンゼン前留分の成分検索

伊藤 光 臣

石川 昭 男

長谷川 博 章

Studies on the Constituents of Coal Tar

Mitsuomi ITOH

Akio ISHIKAWA

Introduction

Constituents of coal tar have been studied for a long time, and already hundreds of compounds have been identified in coal tar and gas light oil, and undoubtedly many more will be identified in the higher-boiling fractions.

These identifications were mostly carried out by physical or chemical separation and determination methods.

Recently certain analytical instruments have been introduced, making the identification of constituents in coal tar more rapid and easy.

In the present work, gas-liquid chromatography and other modern techniques were used for the analysis of gas light oil and naphthalene in coal tar, which resulted in the following four papers.

part I: Identification of constituents in Fore Running.

" II: Analysis of saturated hydrocarbons in Crude Toluene.

" III: Analysis of Solvent Naphtha.

" IV: Quantitative analysis of naphthalene in coal tar oil by gas-liquid chromatography.

Studies on the Constituents of Coal Tar Part I

Identification of Constituents in Fore Running

Mitsuomi ITOH

Akio ISHIKAWA

Hiroaki HASEGAWA

Abstract

We investigated non-aromatic hydrocarbons in Fore Running.

Identification procedures were as follows:

- 1) Identification used the internal standard method by gas-liquid chromatography.

- 2) Type analysis of saturated or unsaturated hydrocarbons by sulphuric acid absorption method.
- 3) Estimation of boiling points for each components by rectifying distillation and gas chromatogram of each fractions.
- 4) Determination of main components by infra-red spectra.

As the results, our experiments were shown as follows.

- 1) Fore Running contains more than 43 constituents.
- 2) Identified 22 substances were as follows :

Aromatic hydrocarbons Benzene, Toluene.
n-Paraffins *n*-Pentane, *n*-Hexane, *n*-Heptane.
 Isoparaffins Isopentane, 3-Methyl pentane.
 Naphthenes Methylcyclopentane, Cyclohexane, Methylcyclohexane.
 Monoolefins *n*-Amylene, Isoamylenes, 2-Methylbutene-2, cis-Pentene-2, trans-Pentene-2, 4-Methylpentene-1, *n*-Hexene-1.
 Diolefins Isoprene, cis-Piperylene, trans-Piperylene.
 Ketones Acetone, Methyl ethyl ketone.

(Chemical Process Engineering Laboratory, Faculty of Engineering,
 Hokkaido University, Sapporo, Japan)

目 次

序	2
I. 緒 言	3
II. 研 究 方 法	3
III. 実 験 の 部	4
1) 試 料	4
2) 沸 点 の 推 定	6
3) 成 分 の 同 定	9
IV. 総 括	9

序

コールタールに含有される芳香族炭化水素類各種製品の用途は極めて広く、染料、医薬、農薬、殺虫剤、爆薬、界面活性剤、合成樹脂、合成繊維などの合成原料として重要であり、その高度利用の点から高純度製品を得るために微量不純物として夾雑する非芳香族炭化水素成分の検索が必要である。

筆者等は昭和32年以降、石炭高温乾留生成物の成分検索を行ない、精留、種々の化学的試験法、物理恒数の測定、赤外分光分析等によって、数種の非芳香族炭化水素の存在を確認或いは推定し発表して来たが^{1),2)}、昭和34年に至ってガスクロマトグラフが入手されてからはその卓越した分離能により研究は急速に進展し、各分留製品について主成分以外に多数の成分を確認又は同定し、既に日本化学会第13年会³⁾、北海道大会⁴⁾及び支部大会⁵⁾に於いて発表したの

であるが、今回はその研究方法と結果を報文にまとめ、

(I) ベンゼン前留分 (FR)

(II) 粗トルエン (CT)

(III) ソルベントナフサ (SN)

(IV) タール油

の各分留製品について報告する。

特に試料は北海道炭礦汽船株式会社夕張化成工業所より寄贈されたもので、乾留炉はソルベール炉 (炉温が若干低い) 及びコッパーズ改良型炉で、原料炭が夕張炭特粉及び2号微粉の単味原料炭を用いている。これは他に例を見ない所で、成分組成に興味深いものがある。

I. 緒 言

石炭ガス軽油は一般に精留塔を用いた粗蒸留によって、

粗ベンゼン (CB)

粗トルエン (CT)

粗ソルベントナフサ (CSN)

の各留分を回収するが、 C_5 炭化水素を主成分とするベンゼン前留分 (FR) については、従来発表された含有成分も少数に止まり、高分子化合物原料、燃料、溶剤等に利用価値の多い成分は充分活用されていない。

現在は未利用成分の回収に力が注がれているが、ベンゼン類の精製に於いてもこれらの成分検索は極めて有意義と考えられる。

筆者等はFRの利用をはかり、更にベンゼン製造の際の有効な精製法を見出すために、主として夾雑する非芳香族炭化水素の分析を目的とし、先に精留並びに種々の化学的試験法により概略の組成、性状等を検討して来たが¹⁾、今回は更にガスクロマトグラフィーによって含有成分を詳細に究明しようと試み、試料量零に於ける各成分の絶対的相対保持値による同定法⁶⁻⁹⁾を行なわなかったが、細分割精留による沸点の推定及び硫酸吸収法等を併用し、ガスクロマトグラフ分取留分については赤外分光分析で主要成分を確認して、その欠点を補足し43種以上の成分の存在を認め、その内約20種の炭化水素及びケトン類について同定し得たので、その方法と結果について報告する。

II. 研究方法

従来行なわれて来たFRの成分検索法としては、精留又はシリカゲル分別吸着法等を前処理として行ない、

化学分析⁹⁾によって不飽和炭化水素及び硫化物等の量的関係を求め、

赤外分光分析¹⁰⁻¹⁵⁾、

質量分析法¹⁶⁾

等の機器共存分析法を用いて代表的成分が確認又は推定されて来たが、含有成分は更に多数存在し、夾雑物中主要な C₆ 炭化水素の標準試料等が得難いために、既に発表された成分も少数範囲に止まっている現状である。

筆者等は、先に FR を PONA 法による分析と精留を行なって

オレフィン成分より *n*-ヘキセン-1,

パラフィン成分では *n*-ヘキサン

を夫々主成分として認めたが¹⁾、今回はガスクロマトグラフィーを主体として、精留、硫酸吸収法、赤外分光分析法を併用し、ガスクロマトグラムに示された各成分ピークの沸点、飽和及び不飽和炭化水素等を識別して、新井氏¹⁷⁾によって組成が明らかにされた C₆ 炭化水素留分の各成分と同定し、又共沸によって存在が知られているベンゼンより高沸点の非芳香族炭化水素等についても同定を行ない、今後行なうべき推定成分の確認、定量等への指標とするものである。

III. 実験の部

1) 試料

試料としては、昭和32年北炭夕張化成工業所で生産された比較的中間留分の多いガス軽油(GL)中17% (vol.) 留出したFRを対象としたが、GLの生成条件を知るために乾留炉1室を試験炉として総合試験を行ない、その一部を付記すれば、第1表の如くであり、GLから分留されたFRの性状を第2表に示す。

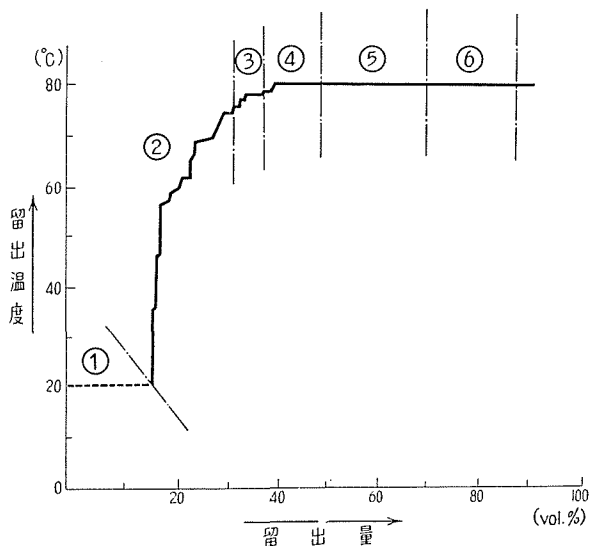
第1表 GLの生成条件

コークス炉……ソルベー式水平フリ ュー型室炉	ガス発熱量……4,250 Kcal/m ³
原料炭……7.8 ton (夕張特粉単味)	タール牧率……5.6% (50室平均)
フリー温度……900~1,000°C	GL収量………26.3 g/m ³
炭中温度……650°C	ガス中全塩基………7.626 g/m ³
炉壁温度……850~950°C	全アンモニア: 5.684 g/m ³
乾留時間……31 hr	ピリジン塩基: 1.942 g/m ³
ガス発生量……2,920 m ³ (374 m ³ /ton)	ガス中ナフタリン ……0.231 g/m ³

第2表 FRの性状

比重 (<i>d</i> ₄ ²⁰): 0.8138	パラフィン分: 3% (vol.)
屈折率 (<i>n</i> _D ²⁰): 1.4753	全硫黄分: 0.168%
オレフィン分: 4% (vol.)	(ランプ法)

又FR試料500 ccを全自動式コルパック型精留塔¹⁸⁾で冷却水を氷冷しながら循環して精留した結果は第1図及び附表の如くである。



第1図 FRの精留曲線

試料……500 cc (410 g)

冷却水温……10°C以下

室温……20°C

全自動式コルパック型精留塔

付表: FR精留分の性状

留分 No.	B.P. (°C)	屈折率 (n_D^{20})	留出量	
			cc	vol. %
1	~20	—	80	16.0
2	20~74	1.4450	75	15.0
3	74~78	1.4840	30	6.0
4	78~80	1.4922	60	12.0
5	80	1.4972	100	20.0
6	"	1.4951	85	17.0
釜残	80~	—	56	10.2
損失	—	—	14	2.8

第2図(A)は試料とその80%-硫酸吸収残油のガスクロマトグラムであり、付記した条件で、試料には約31のピークが認められ、溶出順に番号によって成分を示すと26はベンゼン、31はトルエンであるが、硫酸吸収残油に於いては4, 5, 6, 11, 12, 18等のピークが消失又は減少しオレフィン成分が相当多数存在することが認められた。

猶、ガスクロマトグラフィーに際して市販品であるが

Tricresyl phosphate (T.C.P.),

Liquid paraffin,

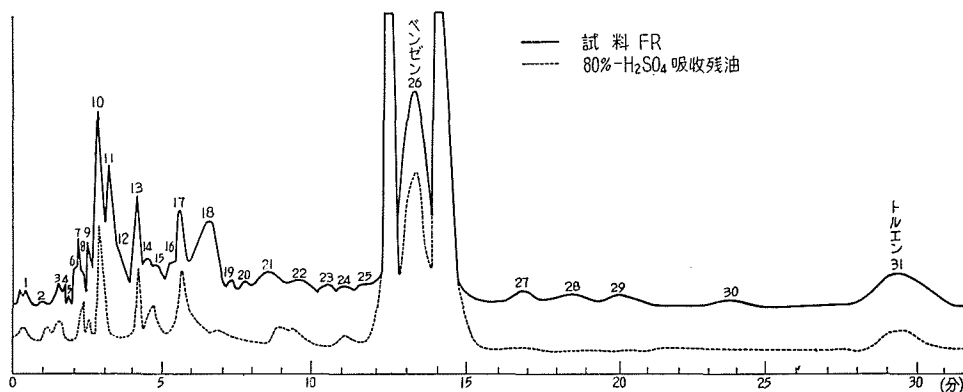
Diocetyl phthalate (D.O.P.),

Benzyl diphenyl,

Polyethylene glycol 1,000 (P.E.G. 1,000),

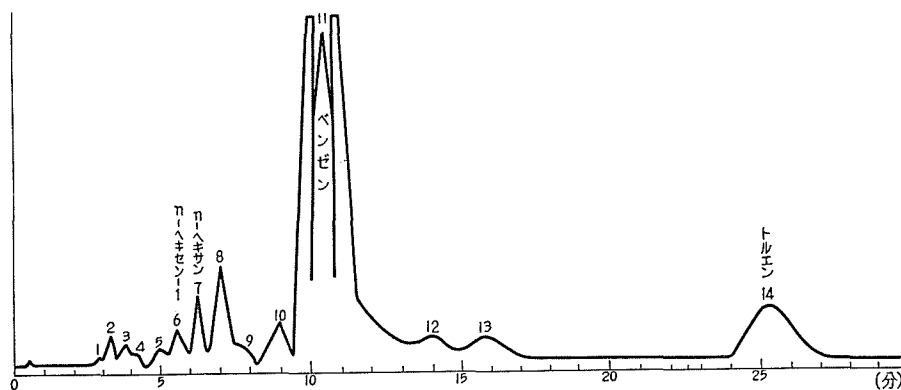
Highvacuumoil (H.V.O.),

Silicone D.C. 550.



第2図(A) 試料のガスクロマトグラム

- ◆カラム: T.C.P., 3 m (内径 4 mm)
- ◆温度: 80°C
- ◆キャリアーガス (H₂) 流速: 50 ml/min
- ◆試料注入量: 20 μl
- ◆スパン: 2 mV (ベンゼンピーク切換え 16 mV)
- ◆機器: 島津 GC-2A 型



第2図(B) 試料のガスクロマトグラム

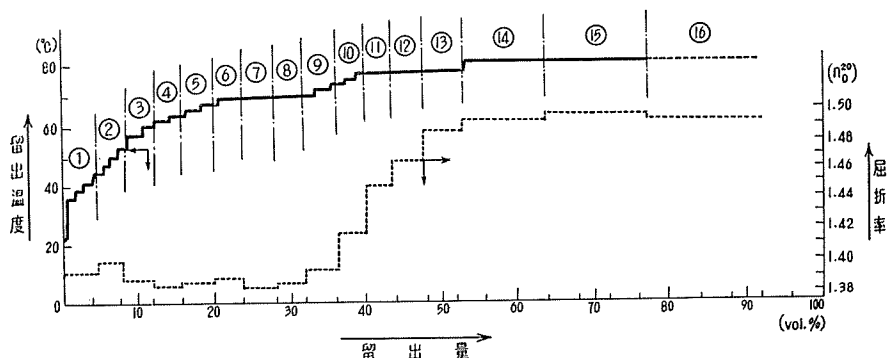
- ◆カラム: 流動パラフィン, 3 m (内径 4 mm)
- ◆その他: (A)と同じ

等を固定相液体とした充填剤のカラムによって得られた試料のガスクロマトグラムから分離性を比較した結果 T.C.P. が最も良好なことを認めたので、T.C.P. カラムを主に使用することとした。

又、特に選択性を示さないで沸点順に溶出する流動パラフィンカラムによる試料のガスクロマトグラムは第2図(B)の如くであった。

2) 沸点の推定

次に各成分の沸点を推定するためにコルパック型精留塔で行なった精留分 No. 2 (b.p. 20 ~ 74°C, n_D^{20} : 1.4450) を更に DL 型コンセントリック精留塔¹⁹⁾ (理論段数 80 段: 協和科学株式会社



第3図 FR中20~74°C精留分の再精留曲線
 試料: 25 cc (20 g) DL型コンセントリック精留塔

付表 試料: 25 cc [損失: 3.4 cc (13.6%)]

留分	b.p. (°C)	n_D^{20}	留出量 (cc)	留分	b.p. (°C)	n_D^{20}	留出量 (cc)
1	20~43	1.3952	1.1	9	68~71	1.3985	1.0
2	43~50	1.4019	1.0	10	71~74	1.4210	1.0
3	50~59	1.3911	0.9	11	74~75	1.4534	1.0
4	59~62	1.3855	1.0	12	75~76	1.4704	1.0
5	62~64	1.3875	1.0	13	76	1.4885	1.4
6	64~67	1.3885	1.0	14	76~80	1.4972	2.6
7	67~68	1.3875	1.0	15	80	1.4997	3.0
8	68	1.3881	1.0	16	80~	1.4986	2.6

社製) で沸点範囲の狭い留分に再精留した結果は第3図の如くであるが、この16精留分についてT.C.P.及び流動パラフィンカラムで夫々ガスクロマトグラフィーを行ない、各留分のクロマトグラムについて面積比率法を更に便宜的に簡易化して各ピークの高さの総和に対する夫々のピークの高さの比を仮に含有率と定め最大又は極大含有率を示した留分の平均沸点又は沸点範囲をそのピーク成分の推定沸点とした。

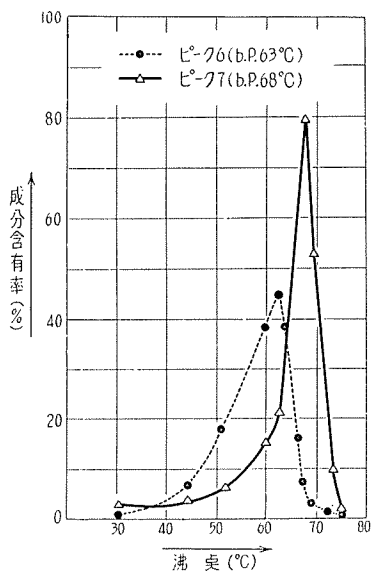
1例を第2図(B)のピーク6と7によって示すと第4図の如くで、

ピーク6は留分⑤ (b.p. 62~4°C)

ピーク7は留分⑧ (b.p. 68°C)

で最大となり、硫酸吸収法によって

ピーク6は減少



第4図 沸点の推定法

第3表 FRの含有成分 [第2図(A)参照]

- 1) No. は第2図(A)のピーク No.
 2) 硫酸吸収結果…○ 残存, △ 減少, — 消失, ● 不明

No.	保持時間 (分)	保 持 時間比	80% H ₂ SO ₄ 吸収結果	推定沸点 (°C)	同 定 同 質 (沸点 °C)	確認成分	主要赤外線吸収ス ペクトル (cm ⁻¹)
1	0.6	0.044	○	50~62	—		
2	1.54	0.114	○	20~43	イソペンタン (27.8)		
3	1.75	0.130	○	"	n-ペンタン (36.1)		
4	1.95	0.144	—	"	ペンテン-8 (29.97)		
5	2.05	0.152	—	"	2-メチルブテン-1 (31.1)		
6	2.20	0.163	△	" 62~4	cis-ペテンテン-2 (37.1) trans-ペンテン-2 (36.4) —		
7	2.50	0.185	△	20~43	2-メチルブテン-2 (38.5)		
8	2.80	0.207	△	50~59	2-メチルペンタン (60.3)		
9	2.81	0.208	△	43~50 50~59	イソプレン (34.1) 3-メチルペンタン (60.3)		
10	3.0	0.222	○	68~71 59~64	n-ヘキサン (68.7) 4-メチルペンテン-1 (53.88)	n-ヘキサン	720, 880~910, 1060, 1140, 760
11	3.5	0.249	—	43~50 62~7	cis-ピペリレン (44.2) trans-ピペリレン (42.3) n-ヘキセン-1 (63.55)	n-ヘキセン-1	990, 910, 740, 1650, 1820
12	3.9	0.288	—	64~8 71~6	— —		
13	4.58	0.34	○	50~64 71~6	— メチルシクロペンタン (72)	メチルシク ロペンタン	975, 880~900, 1135
14	4.95	0.366	○	76~80	—		
15	5.05	0.374	—	59~68	—		
16	5.8	0.43	—	67~71	—		
17	5.9	0.437	○	20~50 80	アセトン (56) シクロヘキサン (80.7) n-ヘプタン (98.4, ベンゼン との共沸 80.1)	アセトン n-ヘプタン	1710~1720, 1215 720, 930, 775, 900, 1075, 1140
18	6.78	0.502	△	71~5			
19	7.7	0.50	—	76~6			
20	8.2	0.609	—	75~80			
21	8.9	0.66	○	76~80	メチルシクロヘキサン(101, メチルエチルケトンとの共 沸 77.7)	メチルシク ロヘキサン	970, 840, 910, 870
22	9.66	0.716	○	67~8 75~6	— —		
23	10.57	0.791	—	76~80	—		

No.	保持時間 (分)	保 持 時間比	80% H ₂ SO ₄ 吸収結果	推定沸点 (°C)	同 定 物 質 (沸点 °C)	確認成分	主要赤外線吸収ス ペクトル (cm ⁻¹)
24	11.52	0.860	○	50~64	メチルエチルケトン (81)	メチルエチ ルケトン	1720, 1165
25	12.1	0.897	○	50~64	—		
26	13.5	1.00	○	72~73	ベンゼン (80.1)		
27	16.5	1.22	●	80~			
28	18.5	1.37	●	80~			
29	19.66	1.45	●	80			
30	23.0	1.70	●	80			
31	29.42	2.18	○	80~	トルエン (110.8)		

ピーク7は残存

し、又赤外分光分析ではピークの主成分が夫々

b.p. 63.55°C の *n*-ヘキセン-1

b.p. 68.74°C の *n*-ヘキサン

である事を確認したのであるが、之と類似の方法を T.C.P. カラムによっても行ない、各ピークについて最大又は極大値を示した留分の沸点範囲をそのピーク成分の推定沸点とした。

3) 成分の同定

次に既知物質の単体及び混合物について、内部標準法により、ベンゼンに対する各成分の保持時間比を求めて比較し、

硫酸吸収法によって、残存、減少、消失ピークから飽和及び不飽和炭化水素を類別し、

精留と精留分のガスクロマトグラムから各成分ピークの沸点を推定し、

赤外分光分析によって主要成分の確認を行ない

T.C.P. カラムを用いて溶出した30以上のピークの約半数を同定する事ができ、不明ピークについてもそのベンゼンに対する保持時間比、沸点、飽和及び不飽和炭化水素の類別等、検索の指標を得たので、この結果を一括すると第3表の如くである。

猶、高温乾留のFRで注目されるシクロペンタジェン、シクロペンタンは、純試料によってベンゼンとの保持時間比を求めたが、夫々0.296、0.236となって該当するピークは認められず、シクロペンタジェン (b.p. 40.2°C) の検出を再精留分 No. 1 (b.p. 20~43°C)、No. 2 (b.p. 43~50°C) について鋭敏な濃硫酸使用法²⁰⁾を行なったが、何れも陰性であった。

IV. 総 括

以上FR中の非芳香族炭化水素を主な対象として

ガスクロマトグラフィーにおける既知物質との内部標準法による同定、

硫酸吸収法による飽和及び不飽和炭化水素の類別，
 精留と各精留分のガスクロマトグラムより各ピーク成分の沸点の推定，
 赤外分光分析による主要成分の確認
 等により，T.C.P. カラムで溶出した31のピークの内，分離し得ないで2成分以上をむ混合含
 ピークが8個あり，相当多数の物質がなお不明のまま存在しているが，一応同定成分22種に
 ついて類別に一括すると第4表の如くである。

第4表 FR中の同定成分

炭化水素	成分数	同定成分
芳香族	2	ベンゼン，トルエン
<i>n</i> -パラフィン	3	<i>n</i> -ペンタン， <i>n</i> -ヘキサン， <i>n</i> -ヘプタン
イソパラフィン	2	イソペンタン，3-メチルペンタン
ナフテン	3	メチルシクロペンタン，シクロヘキサン メチルシクロヘキサン
モノオレフィン	7	<i>n</i> -アミレン イソアミレン cis-ペンテン-2 trans-ペンテン-2 2-メチルブテン-2 4-メチルペンテン-1 <i>n</i> -ヘキセン-1
ジオレフィン	3	イソプレン cis-ピペリレン trans-ピペリレン
含酸素化合物	2	アセトン，メチルエチルケトン
計	22	

又，推定沸点及び硫酸吸収結果が得られながら同定できなかった成分は20種以上存在するが，揮発性で不安定なオレフィン類が主であり，同定すべき既知物質の得難いものが多く，之等の検索と主要成分の定量等，今後更に検討すべき多くの点を残しているが，FRの利用とベンゼンの精製等に有用となれば幸いと考へ，得られた一応の結果を報告する次第である。

最後にこの研究はナフサ熱分解によるC₅留分の炭化水素成分を検索された新井義夫氏の研究成果と前川謹治君，船木美嗣君，劍持武治君の卒業論文の成果と御協力に負う処多く，又試料を提供された北炭化成工業所に対して深く謝意を表する次第である。

引用文献

- 1) 伊藤・石川： タール工業研究会京都大会 発表 (昭和32. 10. 21).
- 2) 伊藤・佐藤・石川： 日本化学会第11年会 " (" 33. 4. 5. 東大).
- 3) 伊藤・石川・長谷川： " 第13年会 " (" 35. 4. 4. 早大).
- 4) "・"・"・"： " 北海道大会 " (" 35. 7. 18. 北大).
- 5) 伊藤・石川・秋山： " 北海道支部大会 " (" 36. 10. 2. 北見工短大).
- 6) 松浦・古前・荒谷・林： 工化, **63**, 1761 (1960).

- 7) 川西・船久保: コールタール, **13**, 466 (1961).
- 8) 雨宮良三著: ガスクロマトグラフィー, p. 148 (1961), 共立出版.
- 9) 木村・奥田: コールタール, **5**, 8 (1953).
- 10) 船久保・松本・谷口: 日本化学会第11年会発表 (1958. 東大).
- 11) 武内・田中: コールタール, **7**, 314 (1955).
- 12) "・" : " **7**, 356 (").
- 13) "・" : " **7**, 568 (").
- 14) "・" : " **8**, 311 (1956).
- 15) 谷口・船久保・箕山: " **13**, 92 (1961).
- 16) 荒木・山本・尾崎: " **9**, 218 (1957).
- 17) 新井義夫: 北大工学部応用化学科修士論文 (1961).
- 18) 伊藤・石川: 化学4学会連合東北地方大会発表 (昭和34. 10. 1. 秋田大).
- 19) "・" : 北大工学部研究報告, 第17号, 41 (1957).
- 20) B. N. Afansiev: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 15 (1936).