



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	コールタールの成分に関する研究（第3報）：ソルベントナフサ留分の分析
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, 119-130
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40706
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_119-130.pdf



コールタールの成分に関する研究 (第3報)

ソルベントナフサ留分の分析

伊藤 光 臣

石川 昭 男

長谷川 博 章

Studies on the Constituents of Coal Tar Part III.

Analysis of Solvent Naphtha

Mitsuomi ITOH

Akio ISHIKAWA

Hiroaki HASEGAWA

Abstract

In this work, Solvent Naphtha was analyzed by methods previously reported. Analytical results are shown in the following table.

Analysis of components in Solvent Naphtha	
(components identified)	(vol. % in Solvent Naphtha)
Benzene	1.2
Toluene	14.7
Ethyl benzene	negl.
<i>m</i> -and <i>p</i> -Xylene	50.0
<i>o</i> -Xylene	15.3
<i>n</i> -Heptane	negl.
<i>n</i> -Octane	0.75
<i>n</i> -Nonane	4.96
<i>n</i> -Decane	3.40
Methylcyclohexane	negl.
1,1-Dimethylcyclohexane and Ethylcyclohexane	0.65
Dimethylheptanes	0.35
Methyloctanes	0.65
Methyl nonanes	3.70
Olefins	about 4

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

目 次

I. 緒 論	2
II. 実験の部	3
1) 試 料	3
2) TX 精留分の成分検索	4
3) 試料 SN の分析	9
III. 総 括	11
第 1 図: SN の精留曲線 (附表)	3
第 2 図: 試料 SN のガスクロマトグラム	4
第 3 図: TX 精留分のガスクロマトグラム	5
(A). TX 精留分	5
(B). 飽和炭化水素分	5
(C). イソパラフィン, ナフテン分	5
(D). <i>n</i> -パラフィン分	5
第 4 図: 沸点の推定	6
(A). TX の再精留曲線	6
(B). 再精留分中の各ピーク成分の含有率と推定沸点	6
第 5 図: 成分の同定	7
1). <i>n</i> -パラフィン類	7
2). イソパラフィン, ナフテン類	7
第 6 図: 試料 SN の分析	9
(A). SN 中の飽和炭化水素	9
(B). 含有成分等容量混合液のガスクロマトグラム	10
(C). 芳香族炭化水素の検量線	10
表: 試料 SN の分析結果	11

I. 緒 論

筆者等は前報^{1),2)}に於いて、ガスクロマトグラフィーを主体とし、精留、硫酸吸収法、モレキュラ・シーブ吸着分離法、赤外分光分析を併用して

北炭化成工業所製ベンゼン前留分 (FR) 中の炭化水素成分の同定と

粗トルエン (CT) 中の飽和炭化水素の分析を行ない、

FR 中に 43 種以上の成分の存在を認め、その内 22 種を同定し、

CT 中の約 10 種の飽和炭化水素について確認定量した結果を報告し、

その研究方法を詳述したが、

今回は溶剤ナフサ (SN) について、同様の方法によりオレフィン以外の成分の分析を行ない、試料の組成をはば明らかにすることができたのでその結果を報告する。

II. 実験の部

前報で実験方法を詳述して来たので、今回は説明の重複を避けて、実験結果の図表を主とし、実験順序に従って要約すれば次の如くである。

1). 試料

▲昭和33年6月、北炭化成工業所製品。

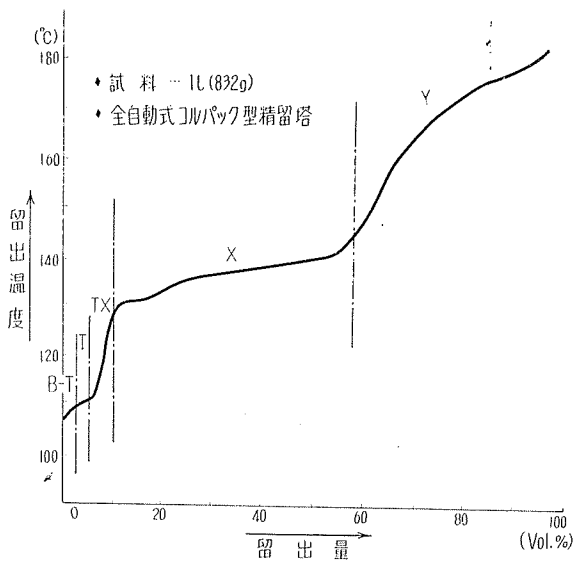
▲ガス軽油中26.5% (vol.)。

▲淡黄色液体。

▲比重 (D_4^{20}): 0.832

▲屈折率 (n_D^{20}): 1.4750

第1図: SNの精留曲線



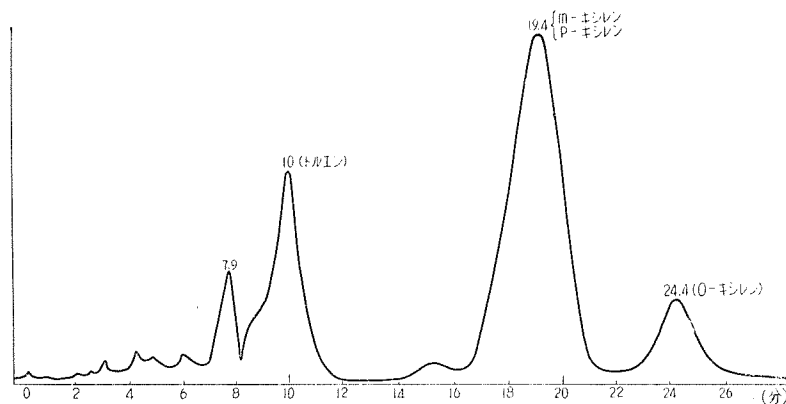
(付 表)

留 分	記 号	B.P. (°C)	留出量 (vol. %)	n_D^{20}
ベンゼン・トルエン中間	B T	106~110	2	1.4965
トルエン	T	110~111	3	1.4979
トルエン・キシレン中間	T X	111~136	5	1.4682
キシレン	X	136~145	48	1.4850
キシレン以上	Y	145~175	27	1.4411
残		175~	13	
損 失			2	

試料 SN の精留によって、キシレン留分 (136~145°C), キシレン以上の留分 (145~175°C) が 75% (vol.) を占め主留分と認められた。

又, トルエン-キシレン中間留分 (b.p.: 111~136°C) とキシレン以上の留分の屈折率から非芳香族成分がこの留分中に相当含有する事が予測された。

第 2 図: 試料 SN のガスクロマトグラム



- ◇ カラム: T.C.P. (島津製作所製充填剤), 鋼製 3^m, 内径 4^{mm}
- ◇ 温度: 100°C
- ◇ キャリア-ガス (H₂) 流速: 100 ml/min.
- ◇ 試料注入量: 20 μl
- ◇ スパン: 2 mV
- ◇ 機器: 島津 GC-2A 型

- ◆ ピーク上の数字はトルエン (10) に対する保持時間比で, 報文中にも成分確認に至る迄, ピークを表わすのに用いる。
- ◆ 操作条件は今後特に付記しない場合は之と同条件で行なったものである。

TCP カラムによるガスクロマトグラフィーを行ない, 主成分はキシレン異性体, トルエンであり, 他に非芳香族成分が多数存在することを認めた。

2). TX 精留分の成分検索

次に前報^{1), 2)} に詳述した方法で試料を精密分留して得た 5 精留分について夫々成分検索を行なったが, その 1 例を試料 SN 中に 5% (vol.) 含有する TX 精留分 (b.p.: 111~136°C) によって図示すると次の如くである。

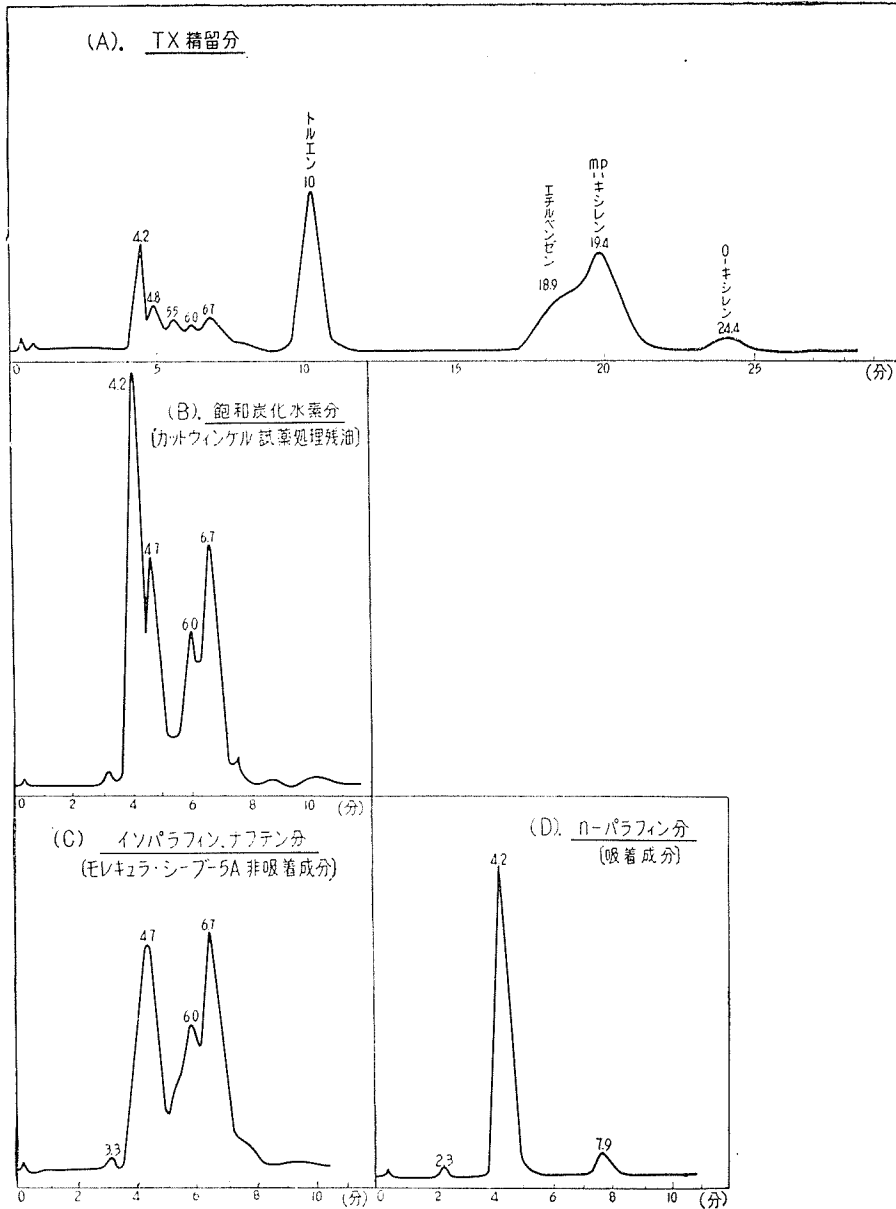
(i) [第 3 図 (A)] ガスクロマトグラフィー (TCP カラム) を行ない, TX 精留分の含有成分及び成分数を検討した結果, トルエンの前に溶出する非芳香族成分は 4.2, 4.8, 5.5, 6.0, 6.7, の 5 種以上の成分が存在し, 芳香族成分には, トルエン, エチルベンゼン, キシレン 3 異性体が含有することを認めた。

(ii) [第 3 図 (B)] TX 精留分をカットウィンケル試薬で処理して, オレフィン, 芳香族炭化水素を除いた。5.5 のピークが消失又は減少し, 4.8 が 4.7 に移動しており, 之によって 2 種以上のオレフィンとベンゼン (5.1) の存在が考えられた。

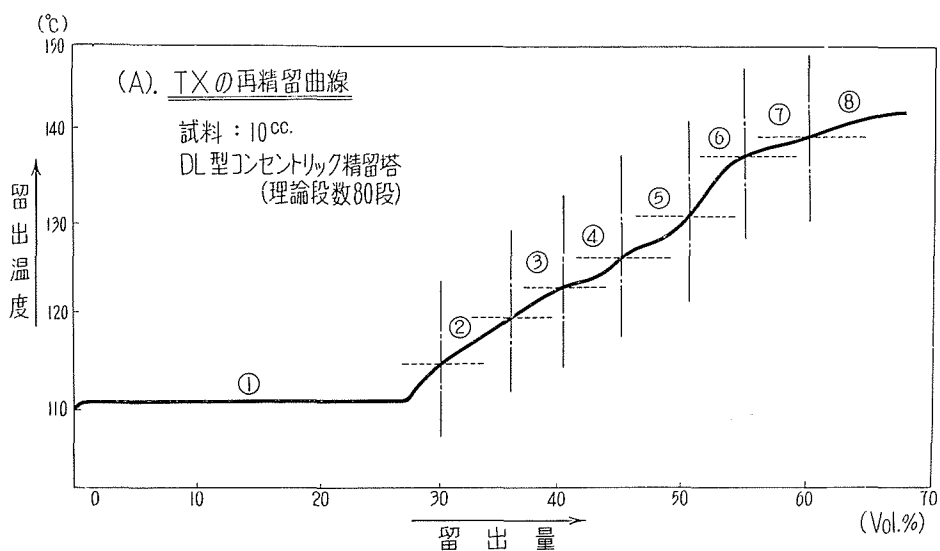
(iii) [第 3 図 (C), (D)] 飽和炭化水素中の *n*-パラフィン類を分離するためにモレキュラ・シーブ吸着分離法を用いた。

非吸着成分のイソパラフィン、ナフテン系炭化水素が数種存在しており (C), 吸着された *n*-パラフィンは3種存在し、4.2のピークが主成分と認められた。(D)。

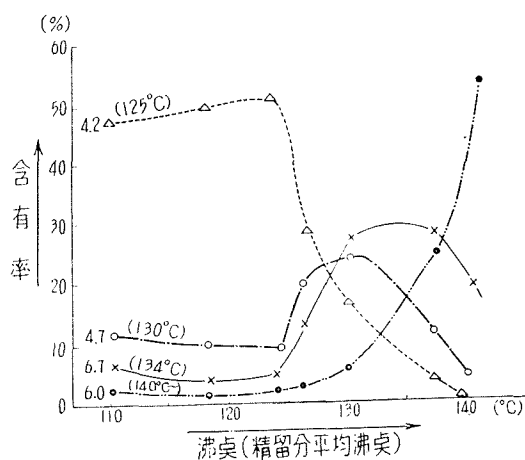
第3図: TX 精留分のガスクロマトグラム



第4図：沸点の推定



(B). 再精留分中の各ピーク成分の含有率と推定沸点



(iv) [第4図(A)] 各成分の沸点を推定するためにTX精留分 (b.p.: 111~136°C) を再精留し、沸点範囲を小さくした8留分に分けた。

(v) [第4図(B)] 各再精留分のガスクロマトグラムからピークの含有率を求め、その最大値を示す温度をピークの推定沸点とした。

即ち、含有飽和炭化水素の主要な4成分 [第3図(B)] については次の如くである。

4.2...125°C	6.0...140°C 以上
4.7...130°C	6.7...134°C

(vi) [第5図: (A), (B), (C), (D), (E)].

次に (iii) [第3図 (C), (D)] に於いて類別分離した各級の混合油中の成分をガスクロマト分取し赤外線吸収スペクトルによって同定した。

その結果, *n*-パラフィン類では,

2.3...*n*-ヘプタン,

4.2...*n*-オクタン,

7.9...*n*-ノナン,

イソパラフィン, ナフテン類としては

3.3...メチルシクロヘキサン,

4.7...ジメチルヘプタン,

6.0...メチルオクタン, ジメチルオクタン,

6.7...1.1-ジメチルシクロヘキサン,

エチルシクロヘキサン

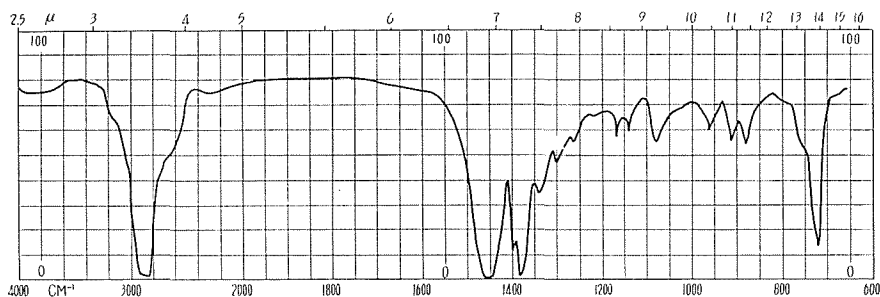
を確認並びに推定した。

即ち, 標準試料及びチャートの入手し得なかつた成分は, 類別分離結果, 沸点, 屈折率を参考とし, 最も近似した標準チャートの成分から推定したものである。

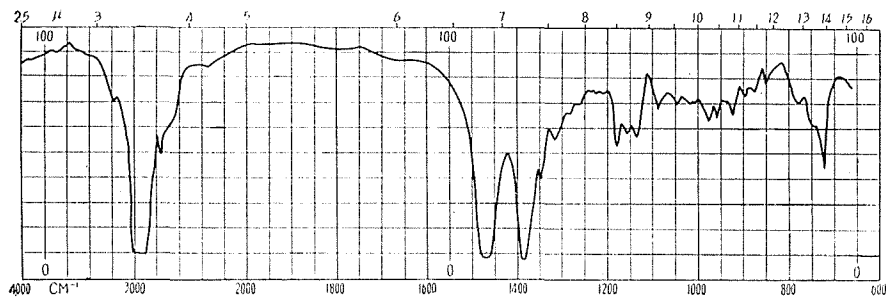
第5図: 成分の同定

1) *n*-パラフィン類

(A) 4.2: *n*-オクタン, (推定沸点: 125°C)



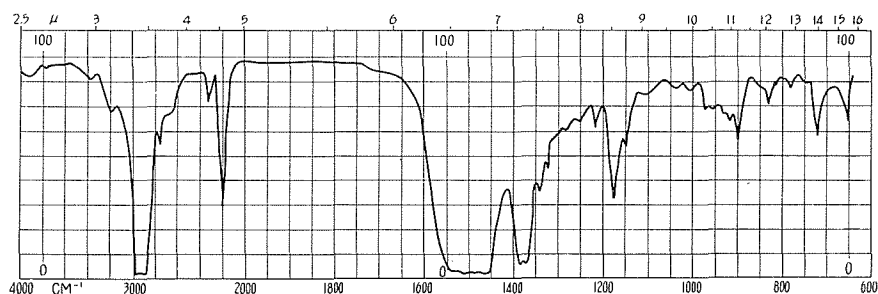
(B) 7.9: *n*-ノナン



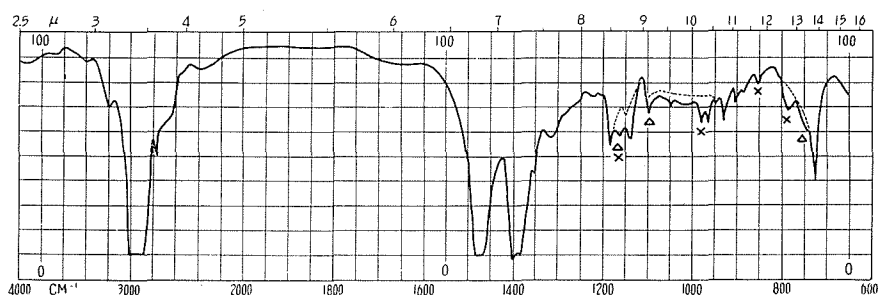
2) イソパラフィン, ナフテン類

(C) 4.7: ジメチルヘプタン

推定沸点: 130°C

屈折率 (n_D^{20}): 1.4200近似チャート: メチルオクタン,
メチルヘプタン.(D) 6.0: メチルオクタン,
ジメチルオクタン

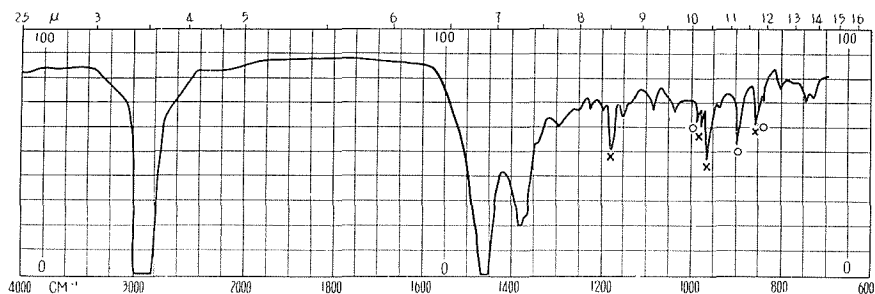
推定沸点: 140°C 以上

屈折率 (n_D^{20}): 1.4125近似チャート: 2-メチルオクタン
(b.p.: 144.18°C, n_D^{20} : 1.4062)● 実線及び点線: 2-メチルオクタン
×: 3-メチルオクタン
△: ジメチルオクタン

(E). 6.7: 1,1'-ジメチルシクロヘキサン

エチルシクロヘキサン

推定沸点: 134°C

×: 1,1-ジメチルシクロヘキサン
○: エチルシクロヘキサン

4.7の成分については b.p. 130°C 付近のナフテン類の屈折率 (n_D^{20}) が殆んど 1.43 前後であり、イソパラフィン中標準チャートを得られた 上記2成分中、メチルオクタンは 6.0 のピーク成分のチャートと一致し、メチルヘプタンは沸点が殆んど 110°C 付近であるから TCP の分離性から考察して、もしも存在するならば *n*-オクタンより前に溶出する筈で、結局、標準チャートを得られなかったが、ジメチルヘプタンが諸条件に最も該当する成分と推定された。

猶 2.3, 3.3 のピークは、前報²⁾ に掲載した赤外線吸収スペクトルと一致し、夫々 *n*-ヘプタン、メチルシクロヘキサンと確認したもので、ここでは特に図示することを省略した。

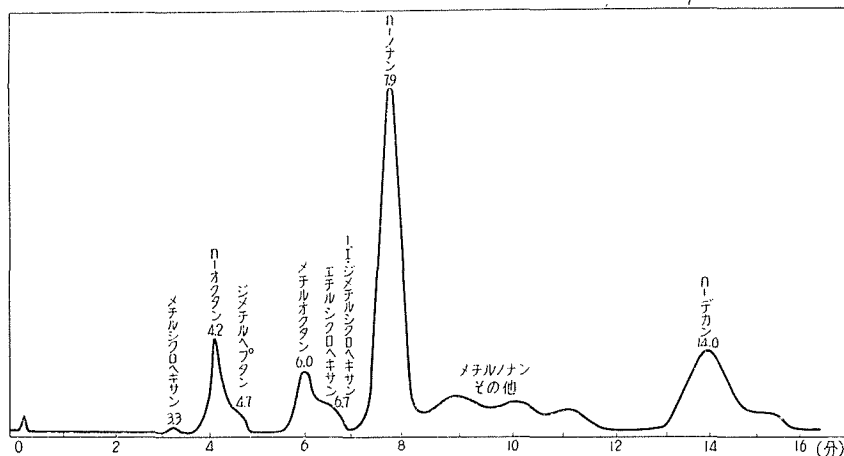
(3) 試料 SN の分析

(vii) [第6図]: 成分の定量

TX 精留分の飽和炭化水素について行なった同様の成分検索法を他の BT, T, X, Y 精留分にも適用して行なったが、その結果を SN 試料について一括し、ガスクロマトグラムによって示すと第6図の如くである。

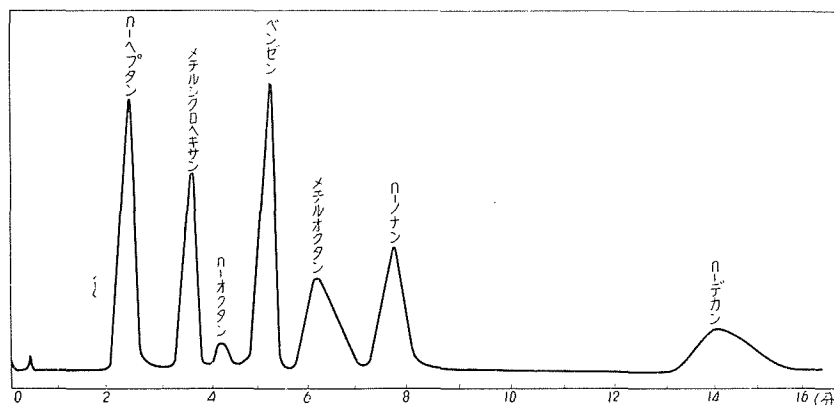
(viii). [第6図(A)]

第6図(A): SN 中の飽和炭化水素 (15 vol.%)



各精留分中の含有成分を同定した結果、ジメチルヘプタン、メチルオクタン、メチルノナン等イソパラフィン類の異性体混合物については個々の成分を明示することができなかったが SN 中 15% (vol.) 含有する飽和炭化水素の各ピークについて同定し、又定量のためにガスクロマト分取をも行なった。

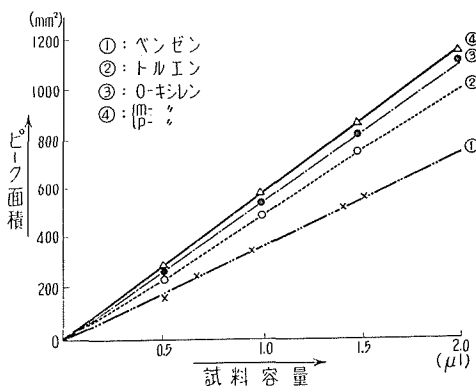
(iv). [第6図(B)]

第6図(B): 含有成分等容量混合液 (但し, *n*-オクタンは 1/5 容量)

定量に先立って含有成分中7種について等容量混合液 (*n*-オクタンのみ 1/5 容量) のガスクロマトグラムより, 各成分の容量とピーク面積の関係を検討したが等容量に於いてもピーク面積は相当異なり面積比率法を適用すれば誤差は大なることを認めた。

(x). [第6図(C)]

第6図(C): 含有芳香族炭化水素の検量線



故に各ピーク成分について, 市販の純試薬及びガスクロマト分取成分によって成分容量とピーク面積の検量線を求めた。

飽和炭化水素については, 前報²⁾の第10図に示したので省略し, ベンゼン, トルエン, キシレン3異性体の結果を図示した。精度は1%以内であり, 成分容量はマイクロシリンジを用いて注入したものである。

(xi) SNの分析

以上の結果から試料SNの分析を行なった。

含有成分の性状及び含有量は次表の如くであった。

試料SNの分析結果

成 分	B.P. (°C)	屈 折 率 (n_D^{20})	比 重 D_{4}^{15}	含 有 率 % (vol.)
ベ ン ゼ ン	80.10	1.5011	0.8846	1.2
ト ル エ ン	110.62	1.4969	0.8719	14.7
エ チ ル ベ ン ゼ ン	136.19	1.4959	0.8718	微 量
<i>m</i> - キ シ レ ン	139.10	1.4972	0.8688	} 50.0
<i>p</i> - キ シ レ ン	138.35	1.4958	0.8658	
<i>o</i> - キ シ レ ン	144.42	1.5054	0.8848	15.3
<i>n</i> - ヘ プ タ ン	98.43	1.3878	0.6882	微 量
<i>n</i> - オ ク タ ン	125.67	1.3974	0.7068	0.75
<i>n</i> - ノ ナ ン	150.80	1.4054	0.7217	4.96
<i>n</i> - デ カ ン	174.0	1.4119	0.7341	3.40
メチルシクロヘキサン	100.93	1.4232	0.7740	微 量
1,1-ジメチル シクロヘキサン	119.54	1.4290	0.7854	} 0.65
エチルシクロヘキサン	131.78	1.4330	0.7923	
ジメチルヘプタン	132.69~ 143	1.4007~ 1.412	0.7089~ 0.733	0.35
メチルオクタン	142.48~ 144.18	1.4031~ 1.4062	0.7175~ 0.7249	0.65
メチルノナン	165.1~ 174.0	1.4099~ 1.4125	0.7314~ 0.7368	3.70
オレフィン類その他				約 4.

III. 総 括

コールタール含有成分の利用と高純度製品の生産を目的として、ガス軽油のFR, CT, SN留分の成分検索を行ない

ベンゼン前留分に含有される成分の同定 (第1報),

粗トルエン中の飽和炭化水素成分の確認と定量結果 (第2報)を報告し、今回はこれらの成果を応用して

溶剤ナフサ留分の分析を行ない、芳香族炭化水素成分の量比を検討し、飽和炭化水素の10成分以上を同定、定量した。

オレフィン類については同定に必要な標準試料が得難く、モレキュラ・シープ吸着分離法応用の結果、イソオレフィン類が主成分であることを認めた程度に終り、未だ検討の余地多く唯TX精留分の検索例に於いて2成分以上の存在を認めたことのみを報告した。

以上の結果は昭和35年の日本化学会第13年会及び北海道大会に於いて報告したものであるが、この種の成分検索法の一例として有用となれば幸いである。

最後に試料を提供された北炭化成工業所と、研究に際して終始御指導と御援助を賜った大塚教授に対し深く感謝致します。

引用文献

- 1) 伊藤・石川・長谷川：北大工学部研究報告，第31号，95 (1962).
- 2) "・"・"・"："，" 107 (").