HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	コールタールの成分に関する研究（第2報） ： 粗トルエン中の飽和炭化水素成分の検索
Author(s)	伊藤, 光臣; 石川, 昭男; 長谷川, 博章
Citation	北海道大學工學部研究報告, 31, 107-117
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40707
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_107-118.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

コールタールの成分に関する研究 (第2報)

粗トルエン中の飽和炭化水素成分の検索

伊藤光臣
石川昭男
長谷川博章

Studies on the Constituents of Coal Tar Part II. Analysis of Saturated Hydrocarbons in Crude Toluene

Mitsuomi ITOH
Akio ISHIKAWA
Hiroaki HASEGAWA

Abstract

Saturated hydrocarbons in crude toluene were analyzed by means of gas-liquid chromatography and other modern techniques.

The analytical procedures were as follows:

1) Rectifying distillation of crude toluene.
2) Estimation of number of components in crude toluene by gas-liquid chromatography.
3) Saturated hydrocarbons were separated by treatment with Kattwinkel reagent.
4) Molecular-sieve adsorption method was used to remove n-paraffins from other saturated hydrocarbons.
5) Gas-liquid chromatography of each fractionated sample.
6) Identification of the peaks in the chromatograms with known samples.
7) Main components were fractionated by gas chromatograph.
8) Fractionated components were determined by infra-red spectra.
9) Quantitative analysis of determined components by gas chromatography.

In consequence, our experimental results were shown as follows

1) Crude toluene used as the sample contains 5% of saturated hydrocarbons.
2) Items of saturated hydrocarbons were as follows

n-Paraffins (57.3 vol. %) ……*n*-Heptane, *n*-Octane, *n*-Nonane, *n*-Decane
Naphthenes (10.2 vol. %)……Methylcyclohexane, Ethylcyclohexane, 1,1-Dimethylcyclohexane.
Isoparaffins (about 30 vol. %) Dimethylheptanes, Methyloctanes, Methylnonanes.

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

目　　次

Ⅰ. 緒　　論 …… 2
Ⅱ. 研 究 方 法 …… 2
Ⅲ. 実 験 の 部 …… 3
1). 試　　料 …… 3
2). B-T 精留分の成分検索 …… 4
2)-1. B-T 精留分 …… 4
2)-2. オレフィン成分について …… 4
2)-3. 飽和炭化水素成分の同定 …… 6
2)-4. モレキュラ・シーブ吸着分離法の応用 …… 6
2)-5. 成 分 の 確 認 …… 6
2)-6. 成 分 の 定 量 …… 7
Ⅳ. 総　　括 …… 9

I. 緒　　論

前報[1]に於いて，北炭化成工業所製ベンゼン前留分(FR)の含有成分について，ガスクロマトグラフィーを主体とし

精留，硫酸吸収法，赤外分光分析を併用して　非芳香族炭化水素の成分検索を行ない，43種以上の成分の存在を認め，その内22種を同定して　その方法と結果を報告したが，今回は粗トルエン(CT)中の非芳香族炭化水素について検索を行ない，ガスクロマトグラフィーと精留，PONA 法，モレキュラ・シーブ吸着分離法[2~6]，赤外分光分析を併用し，主に飽和炭化水素を目標として

n-ヘプタン，*n*-オクタン，*n*-ノナン，*n*-デカン

ジメチルヘプタン，メチルオクタン，メチルノナン

メチルシクロヘキサン，1,1-ジメチルシクロヘキサン，エチルシクロヘキサン

等の存在を確認定量してCT中の含有率を求め得たので，その方法と結果を報告する。

II. 研 究 方 法

石炭ガス軽油中の各留分の成分検索法として従来報告された方法には，一部は前報にも述べたが

精留と赤外分光分析の併用法[7]，その他前報文献 11~14)

分別結晶，シリカゲル吸着分離法[8]

アセトンとの共沸蒸留法[9]

硫酸吸収法

尿素付加物法[10~12]

等があり，更にこれらを組合せて成分を分離し　その沸点，屈折率等の物理恒数から定性し

元素分析とナフテン類は脱水素反応生成油の芳香族炭化水素を紫外及び赤外分光分析によって同定し，之によってナフテン類成分を確認しており[13~18]又

質量分析法[19]

ガスクロマトグラフィー[20~23]

精留と吸着分別法の併用[24]

等も行なわれている。

筆者等は粗トルエン中に存在する飽和炭化水素を対象として

試料を精留し，

各精留分の1部をカットウィンケル試薬で処理してオレフィン及び芳香族成分を除き，精留分と残油の飽和炭化水素について，ガスクロマトグラフィーの結果を比較し，消失した芳香族成分以外のピークからオレフィンの成分数と概略の量的関係を検討後

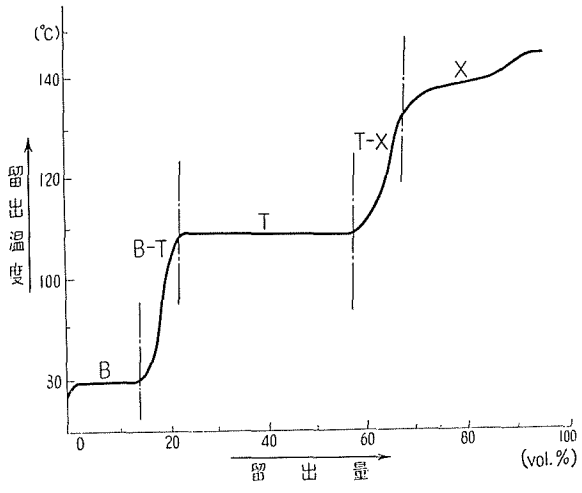
モレキュラ・シーブ-5Aを用いて，*n*-パラフィン類を吸着分離し，非吸着成分のイソパラフィン，ナフテン類混合液中の主成分はガスクロマトグラフで分取し，夫々赤外分光分析により成分の確認を行ない，非芳香族炭化水素中，確認し得た数成分についてはガスクロマトグラフィーで定量し概略の含有率を求めた。

III. 実 験 の 部

1) 試　　料

試料は昭和33年6月の北炭化成工業所製品で，ガス軽油中に29.5%含有し，比重 (D_4^{20}): 0.852，屈折率 (n_D^{20}): 1.4762，淡黄色の液体であった。

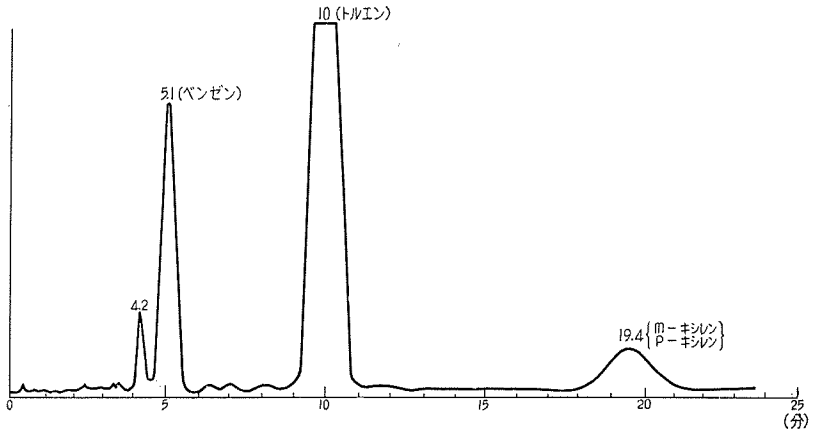
之をシングルターンヘリック.ス充填塔[25]で精留した結果は第1図の如くである。



第1図　CTの精留曲線
試料：100 cc (85.2 g)
シングルターン・ヘリックス充填塔（理論段数34段）

付　表

	記号	B.P. (°C)	留出量 (vol.%)	n_D^{20}
ベンゼン留分	B	78~81	14	1.5012
ベンゼン・トルエン中間留分	B-T	81~110	8	1.4658
トルエン留分	T	110~111	35	1.4975
トルエン・キシレン中間留分	T-X	111~136	10	1.4692
キシレン留分	X	136~145	15	1.4839
残			11.2	
損　失			6.8	



第 2 図 試料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), 銅製 3 m (内径 4 mm),
◆温 度： 100 °C
◆キャリアガス (H_2) 流速： 100 ml/min
◆試 料： 20 μl
◆ス パ ン： 2 mV
◆機 器： 島津 GC-2A 型

又，第 2 図は試料を付記した条件で行なったガスクロマトグラムであるが，BTX の他に相当数の非芳香族成分の存在が認められた。

次に各精留分について一連の分析を行なったが B–T 留分について行なった結果をその一例として述べる。

猶，図中ピークに示した数字は，トルエン (10) に対する各ピークの保持時間比で，之を以って成分を表わすこととし，操作条件も特に付記しない場合はこの条件によって行なったものである。

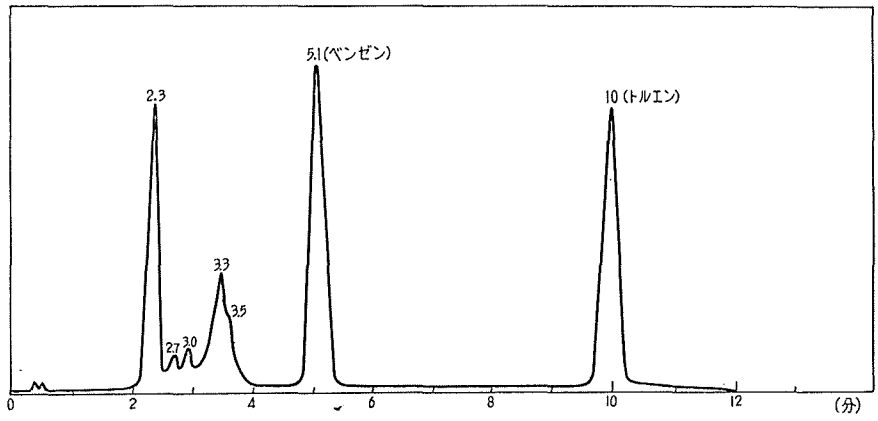
2) B–T 精留分の成分検索

2)–1 B–T 精留分

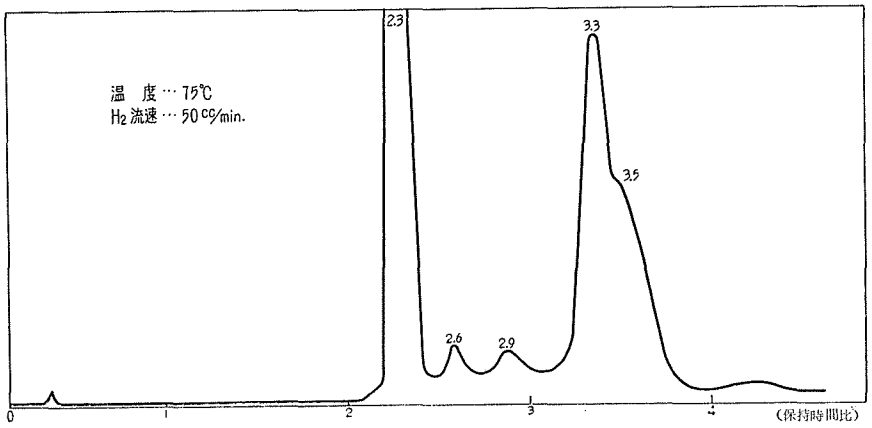
B–T は CT 試料中 8% (vol.) 含有し，沸点範囲 81～110°C の精留分であるが，そのガスクロマトグラムは第 3 図の如くであり，ベンゼン，トルエン以外に 2.3，2.7，3.0，3.3，3.5 の 5 種以上の成分の存在が認められた。

2)–2 オレフィン成分について

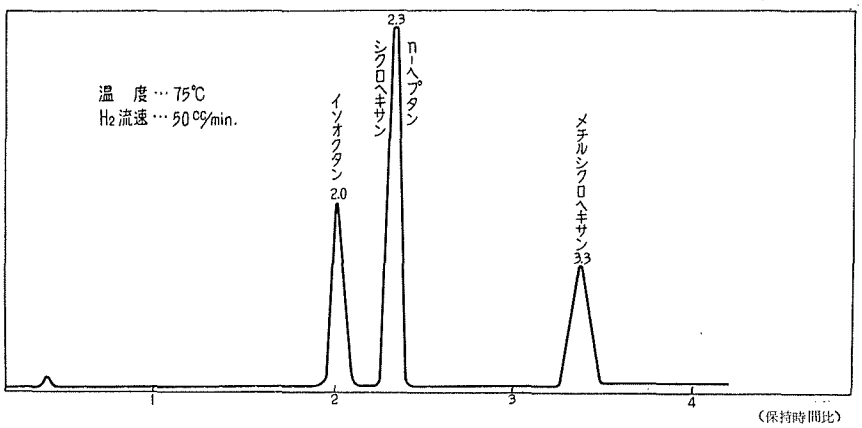
又，この精留分 20 cc をカットウィンケル試薬で処理して得た残油 3.6 cc のガスクロマトグラムは，第 4 図である。ベンゼンの前に溶出するピークを精密に検索するために，温度とキャリアーガス流速を変えて行なったが，第 3 図 2.7，3.0 のピークの保持時間比に差異が認められ，夫々 2.6，2.9 となり，又ピーク面積も 2.3 のピークと比較して明らかに減少しており，2 種以上のオレフィンの存在が推定された。



第 3 図 B-T 精留分のガスクロマトグラム



第 4 図 B-T 中の飽和炭化水素成分のガスクロマトグラム



第 5 図 成 分 の 同 定

2)-3 飽和炭化水素成分の同定

次に，夫々のピークの成分を同定するため既知の含有飽和炭化水素中スペクトルグレードの純度で入手し得た*n*-ヘプタン，イソオクタン，シクロヘキサン，メチルシクロヘキサンの等容量混合液を同一条件で行なったガスクロマトグラムは，第5図で

2.0 のイソオクタンはこの留分中では殆んど存在せず

2.3 は *n*-ヘプタン，シクロヘキサンの混合ピーク

3.3 はメチルシクロヘキサン

と一致することが認められた。

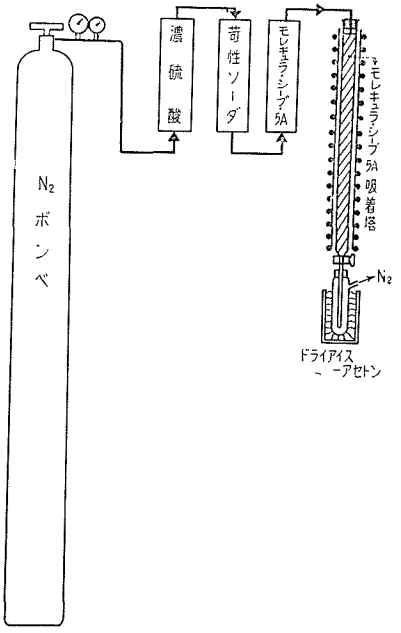
2)-4 モレキュラ・シーブ吸着分離法の応用

次に *n*-パラフィンを他の飽和炭化水素と分離するためにモレキュラ・シーブ-5A を用いた。

その性質と応用[6]，工程[2~5]等は既に広く解説されているが，筆者等は簡単な実験室的装置と方法によって行なった。

即ち，第6図の如き装置で，試料をモレキュラ・シーブ-5A の充填塔に注入して滲透させ，脱炭酸乾燥した加圧窒素を流し，非吸着物質をドライアイス・アセトン浴で冷却した受器に捕集してから，塔を 150～200°C に加熱して同様に窒素を送入し，*n*-パラフィン分を脱着せしめて受器に集めこれらをガスクロマトグラフィーの試料とした。

猶，モレキュラ・シーブは約8% のパラフィンを吸着して飽和することを実験的に認めたので，試料の *n*-パラフィン含有量に応じて塔に充填したモレキュラ・シーブ-5A の 15 g に対して計算量以下を注入する様にした。



第6図 *n*-パラフィン吸着分離装置

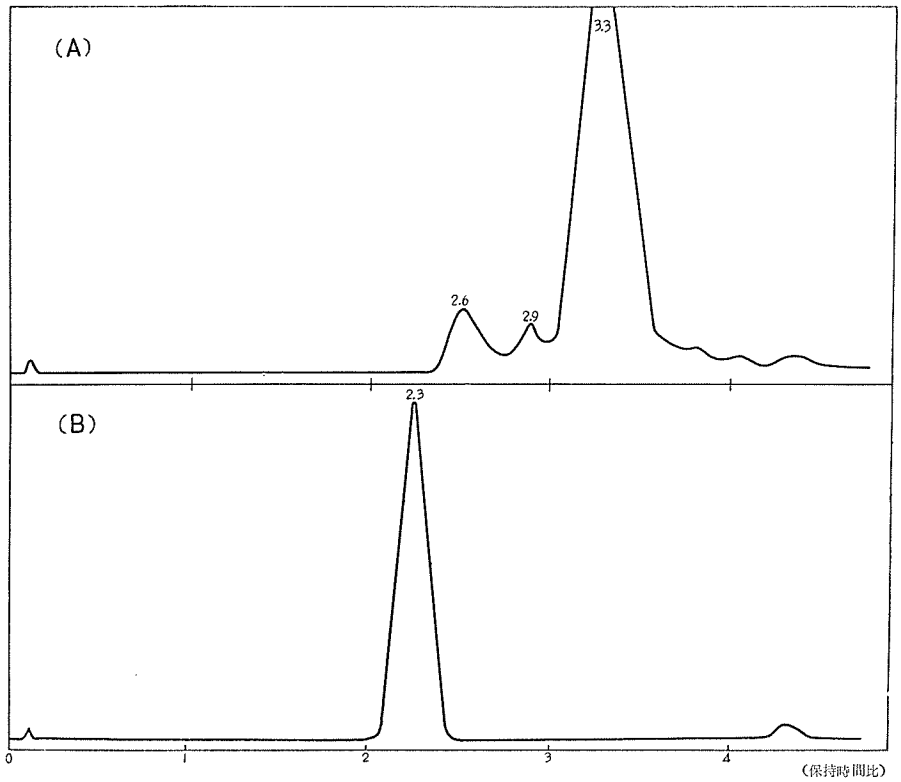
第7図 (A) 及び (B) は，カットウィンケル試薬で処理して得た飽和炭化水素についてモレキュラ・シーブ吸着分離を行なった結果のガスクロマトグラムであるが，

非吸着成分の主成分 3.3 は同定の結果からメチルシクロヘキサンが一応予想され，

吸着成分は 2.3 で，*n*-ヘプタンと一致し，(A) に於いて 2.3 のピークが認められないのでシクロヘキサン等は共存しない単一成分のピークと考えられた。

2)-5 成分の確認

これらの成分を確認するために非吸着成分から 3.3，吸着成分からは 2.3 を夫々ガスクロマト分取し，赤外線吸収スペクトルを測定した結果は，第8図 (A)，(B) の如く，メチルシクロヘ



第 7 図 (A) 飽和炭化水素中のモレキュラ・シーブ非吸着成分のガスクロマトグラム (温度: 75°C, H_2: 50cc/min)

(B) 吸着成分のガスクロマトグラム (〃 , 〃)

キサン, *n*-ヘプタンの A.P.I. チャートと一致し, 両者を確認することができた。

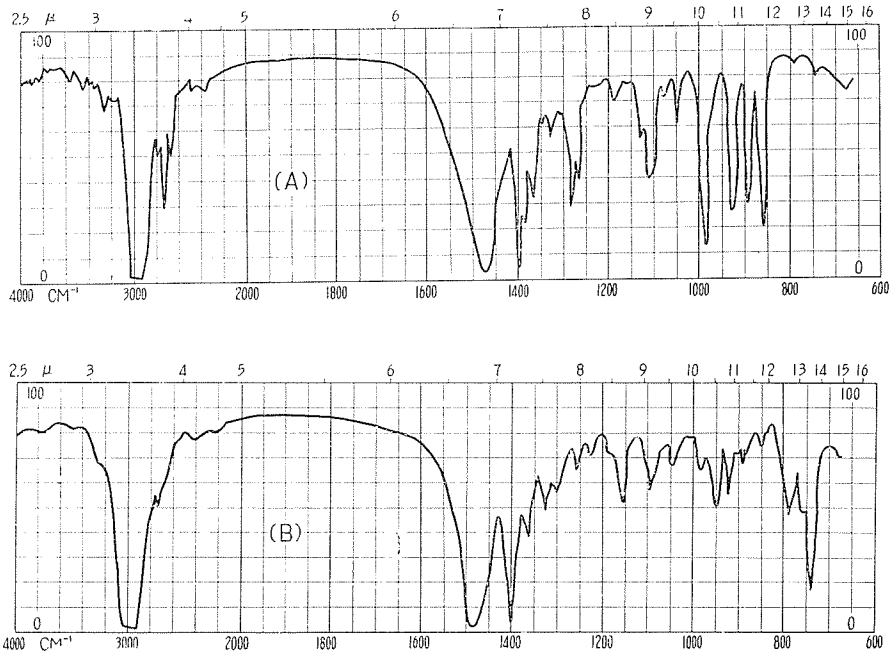
以下, 同様の検索法を, B, T, T–X, X 精留分に適用して, 夫々分取確認した結果を総括し, 之を CT 中約 5% (vol.) 含有する飽和炭化水素のガスクロマトグラムによって示すと第 9 図の如くであ。

2)-6 成分の定量

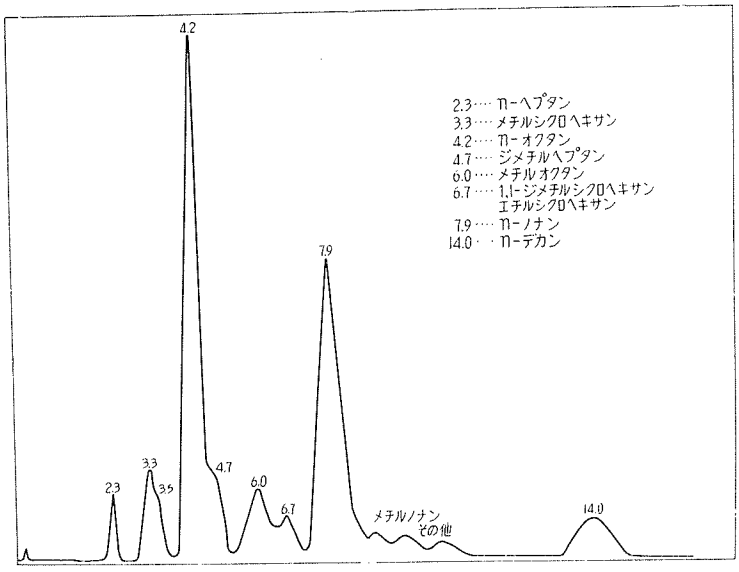
次にこれらの成分を定量するために *n*-ヘプタン, メチルシクロヘキサン等市販純試薬を用い, 又市販品として入手できなかった成分はガスクロマトグラフで分取した確認試料によって検量線 (精度 1%) を求めた。

その結果は第 10 図であるが, 試料量は各成分の等容量混合液を調製し, キャピラリーの一定量を単位量とし, ピーク面積は切取ったチャート用紙の重量によって測定したものである。

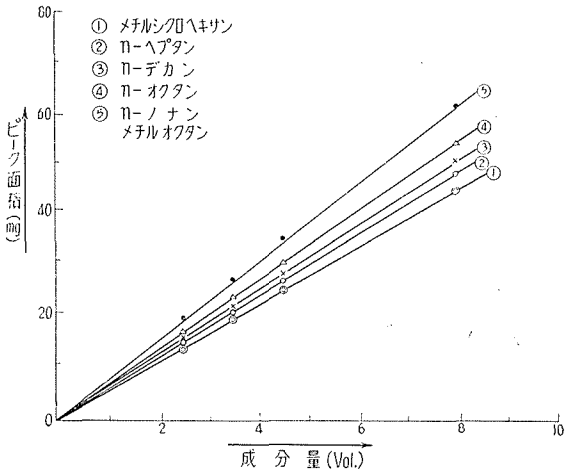
この検量線によって CT 中の飽和炭化水素成分を定量し, その含有量を求めた結果は表の如くである。



第 8 図 (**A**)　3.3, メチルシクロヘキサン
(**B**)　2.3, *n*-ヘプタン



第 9 図　CT 中の飽和炭化水素のガスクロマトグラム



第10図 飽和炭化水素確認成分の検量線

CT 中の飽和炭化水素成分の含有量

成分	含有率 (vol. %)	
	飽和炭化水素中	C T 中
n-ヘプタン……	1.8	0.08
メチルシクロヘキサン……	4.3	0.22
n-オクタン……	25.4	1.27
ジメチルヘプタン……	6.3	0.32
メチルオクタン……	7.7	0.38
1,1-ジメチルシクロヘキサン エチルシクロヘキサン……	5.9	0.30
n-ノナン……	22.4	1.12
メチルノナン他……	15.6	0.78
n-デカン……	7.7	0.38
その他……	2.9	0.14

IV. 総括

以上，筆者等は北炭化成工業所製の粗トルエンについて含有する飽和炭化水素の成分検索を次の方法によって行なった。

1. 試料の精密分留： B, B-T, T, T-X, X の 5 精留分に分離
2. 試料のガスクロマトグラフィー (T.C.P. カラム)： 含有成分数の推定
3. カットウィンケル試薬処理： 飽和炭化水素の分離
4. モレキュラ・シーブ吸着分離： *n*-パラフィン類と他の飽和炭化水素を分離
5. 1, 3, 4 を組合せて得た各試料のガスクロマトグラフィー
6. 推定成分の同定
7. 各試料の主要成分のガスクロマト分取

8. 分取成分の赤外線吸収スペクトル測定

9. 確認成分のガスクロマトグラフィーによる定量

この結果，試料のCT中には約5%(vol.)の飽和炭化水素が存在し，その内主要なものは

n-パラフィン類で57.3%を占め，

n-ヘプタン (b.p. 98.43°C)

の他に比較的高沸点の

n-オクタン（〃 125.67°C)

n-ノナン（〃 150.80°C)

n-デカン（〃 174.0°C)

が著量含有することを認めた。

ナフテン類の確認成分は10.2%で

メチルシクロヘキサン (b.p. 100.93°C)

1,1-ジメチルシクロヘキサン（〃 119.54°C)

エチルシクロヘキサン（〃 131.78°C)

が存在する。

イソパラフィン類については同定すべき標準試料及び赤外チャートを入手し得なかったものがあり，異性体について個々に確認できなかったので，分離方法と赤外線吸収スペクトルの結果から推定し，異性体を一括した名称で表わし，

ジメチルヘプタン (b.p. 132.69～143°C)

メチルオクタン（〃 142.48～144.18°C)

メチルノナン（〃 165.1～174.0°C)

が約30%含有することを認めた。

ガスクロマトグラフはその優秀な分離能によって，石油，石炭タール等多成分系試料の分析には現在不可欠なものであるが，国内に於いてこの種の応用例の報告は未だ少数に止まり，基礎的段階を脱していないので，今後更に一層の発展が期待され，ここに報告した成分検索法の一例が今後の研究促進に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・長谷川： 北大工学部研究報告，第31号，95 (1962).
2) 木木武人： 石油誌，**2**，390 (1959).
3) W. F. Franz et al.: Petrol. Ref., **38**, (4), 125 (〃).
4) D. B. Carsan and D. B. Broughton: ibid., 130 (〃).
5) J. G. O'connor and M. S. Norris: Anal. Chem., **32**, 701 (1960).
6) 原 伸宜： 化学と工業，**10**，63 (1957).

7) 武内・田中： コールタール, **9**, 107 (1959).
8) J. R. Anderson and C. J. Engelder： Ind. Eng. Chem., **37**, 541 (1945).
9) J. Griswold and R. H. Bowden： Ind. Eng. Chem., **38**, 509 (1946).
10) W. J. Zimerschied et al： ibid., **42**, 1300 (1950).
11) 赤井・矢田： 工化, **58**, 747 (1955).
12) 矢田直樹： 〃 **62**, 801 (1959).
13) 木村・安井： 日化, **74**, 558 (1953).
14) 〃・〃： 〃 **75**, 163 (1954).
15) 〃・〃： 〃 **75**, 300 (〃).
16) 〃・〃： 〃 **78**, 82 (1957).
17) 〃・〃： 〃 **78**, 85 (〃).
18) 安井 博： 日化, **78**, 1213 (〃).
19) 荒木・山本・尾崎： コールタール, **9**, 218 (1957).
20) 武内次夫： 化学の領域, **12**, 614 (1958).
21) 川西・船久保： コールタール, **13**, 466 (1961).
22) 〃・〃： 〃 **13**, 473 (〃).
23) 与田 是： 〃 **10**, 710 (1958).
24) 谷口・船久保・箕山： 〃 **13**, 92 (1961).
25) 伊藤・石川： 北大工学部研究報告, 第 17 号, 41 (1957).