



| | |
|------------------|---|
| Title | 石油分解生成物中のC5留分の成分検索 |
| Author(s) | 伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 新井, 義夫 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 41, 251-258 |
| Issue Date | 1966-08-20 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/40807 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 41_251-258.pdf |



石油分解生成物中の C₅ 留分の成分検索

伊藤 光 臣

新井 義 夫

徳田 昌 生

(昭和 41 年 5 月 6 日 受付)

Identification of Constituents in C₅-fractions obtained by Cracking of Petroleum Hydrocarbon

Mitsuomi ITOH

Yoshio ARAI

Masao TOKUDA

Abstract

Constituents composed of C₅-fraction (b.p. 20–60°C) obtained by catalytic cracking of petroleum products were identified by the following procedure and instrumental methods. The samples were rectified and fractionated to several narrow cuts by use of a rectifying column which had a high efficiency with more than 80 theoretical plates. Then these narrow fractions were analysed by means of gas-chromatography and the boiling points of each of the detected components could be assumed from the boiling range of the fraction in which the peak height of the component in the chromatogram was maximum. The saturated portion of the fraction could be isolated from other components by means of Kattwinkel reagent treatment. At the same time by using molecular sieves, n-paraffins and n-olefins could be isolated from other hydrocarbons, in each gas-chromatogram of such treated samples the different types of hydrocarbons could be distinguished respectively. For the determination of dienes the Diels-Alder reaction was adopted. By the above described methods and procedures, the main components which were also fractionated by gas chromatography, were also determined by infra-red spectroscopy with standard reference samples.

As a result the identified components were as follows;

n-Paraffine : n-Pentane and n-Hexane

Isoparaffins : Iso-Pentane, 2-Methylpentane and 3-Methylpentane

Olefins : Pentene-1, Pentene-2 (trans&cis),
3-Methylbutene-1, 2-Methylbutene-1,
2-Methylbutene-2, 2-Methylpentene-1,

Diiolefins were not detected in FCC products but were contained in appreciable amounts in thermal crackig products.

1. 緒 言

エチレン系石油化学工業に於いて、ナフサ分解により原料ガスを製造する際に副生する C_5 留分については、エチレンの需要増大とともに必然的にその生成量も増加し、その有効利用の研究が急がれている。

この C_5 留分の有効利用に関する研究の一環として、筆者等は精密蒸留、ガスクロマトグラフィー、赤外線分光分析、カットウィンケル試薬による硫酸吸収法、モレキュラーシーブによる吸着、及びディールス・アルダー反応によるジエン類の定量等を併用して C_5 留分の成分検索を行った。

得られたガスクロマトグラム、沸点と相対保持時間の対数との相関関係を利用すれば、 C_5 留分を容易に分析できることを知ったので、これ等の結果について報告する。

2. 実験方法および結果

2.1 試 料

東亜燃料工業株式会社の接触分解装置 (F. C. C.) で得られたイソペンタン留分を、精密蒸留により $20\sim 60^\circ C$ の留分に分留し、これを C_5 留分として以下成分検索を行なった。

C_5 留分のガスクロマトグラムは、Fig. 1 に示す。ガスクロマトグラフィーについては様々

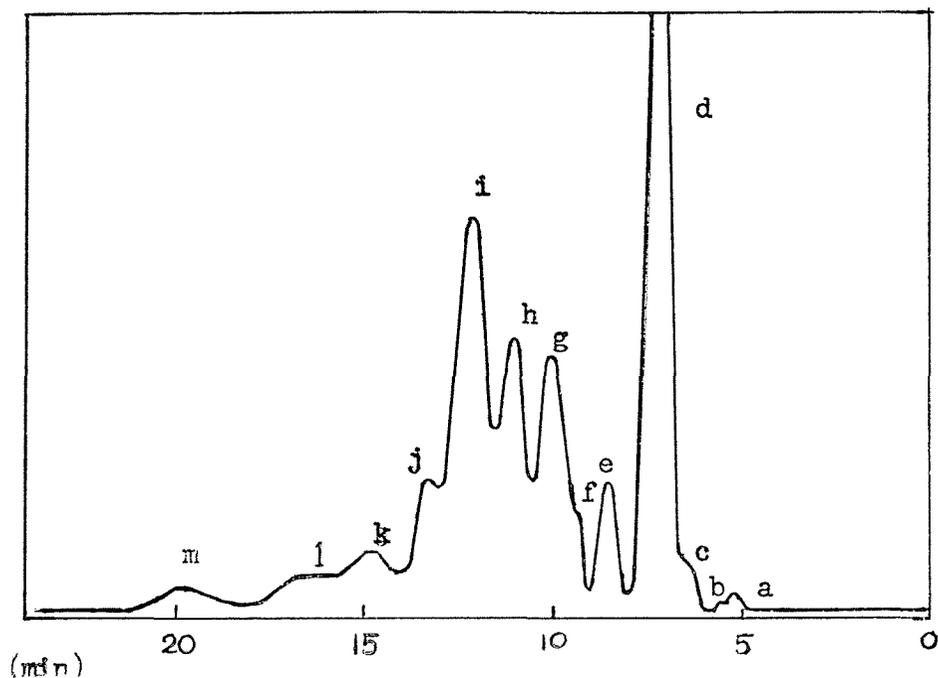


Fig. 1. Gaschromatogram of C_5 fraction.

Col.: T. C. P.

Col. Temp.: $30^\circ C$.

な条件, 充填剤を試みてみたが結局, Tricresyl Phosphate (T. C. P.) が最適であることがわかった。条件は次の如くである。

Column: T. C. P. 10%/Diasolid, 4 m

Column Temperature: 30°C

Carrier Gas: H₂

Flow Rate: 20 ml/min.

Bridge Current: 80 mA

Fig. 1 に於いて現われた 13 ケのピークに, それぞれ a, b, c, …… l, m の名を付ける。

2.2 沸点の推定

C₅ 留分をコンセントリック型精留塔 (理論段数: 80 段) で沸点範囲の狭い留分に分留し,

E: peak area of peak "e"
A: total peak area

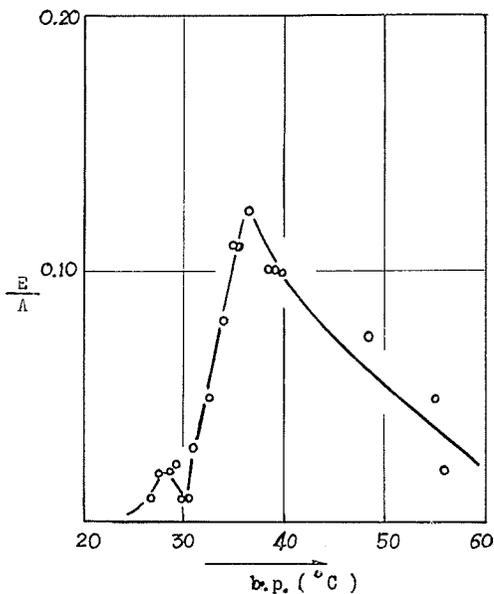


Fig. 2. Estimation of boiling point in peak "e".

得られた各留分をガスクロマトグラムに取る。各ガスクロマトグラムについて面積比率法を更に便宜的に簡便化して, 各ピークの高さの総和に対するそれぞれのピークの高さの比を含有率と定め, 最大, 又は極大の含有率を示した留分の平均沸点, 或いは沸点範囲をそのピーク成分の推定沸点とした¹⁾。

一例として, ピーク "e" の推定沸点法を示すと, Fig. 2 の如くで, 縦軸は面積比率, 即ち含有率, 横軸は各留分の留出温度で, 精密蒸留で細く分けられた各留分について, プロットして行くと図の様なカーブが得られる。このカーブの極大含有率を示す温度範囲即ち 27.5~29.0, 34.5~39.5°C の2つがピーク "e" の推定沸点となる。即ち, ピーク "e" には2成分含まれている事が予想されるわけである。

他のピークの推定沸点は次の如くであった。

| | |
|-----------------------|-----------|
| ピーク d, d ₁ | ~23.0°C |
| d ₂ | 25.5~28.5 |
| ピーク e, e ₁ | 27.5~29.0 |
| e ₂ | 34.5~39.5 |
| ピーク g | 29.5~32.5 |

| | |
|-----------------------|-----------|
| ピーク h | 33.0~39.0 |
| ピーク i, i ₁ | 36.5~37.5 |
| i ₂ | 37.0~53.0 |
| ピーク j | 52.5~ |
| ピーク k | 52.5~ |

2.3 硫酸吸収法によるパラフィン分の検索

C₅ 留分試料中の飽和炭化水素のみを取り出す目的で、硫酸吸収を行なった。70 wt. % の濃硫酸と 30 wt. % の無水磷酸を混合したカットウィケル試薬²⁾を、試料の約 2.5 倍量取り、これに C₅ 留分試料を滴下して約 10 分間吸収を行なわせる。その後、苛性ソーダ、蒸留水で洗滌すると吸収残油が得られる。

この吸収残油のガスクロマトグラムは Fig. 3 の如くで、Fig. 1 の C₅ 留分試料にくらべ、a, e, j, k, l の 5 つのピークに減少した。この吸収残油をパラフィン分と呼ぶことにする。

d, e, j, k の 4 成分については、ガスクロマトグラフで分取し、その赤外線吸収スペクトルから成分名を確認した。

d ピークは、イソペンタン (b.p. 27.9°C)

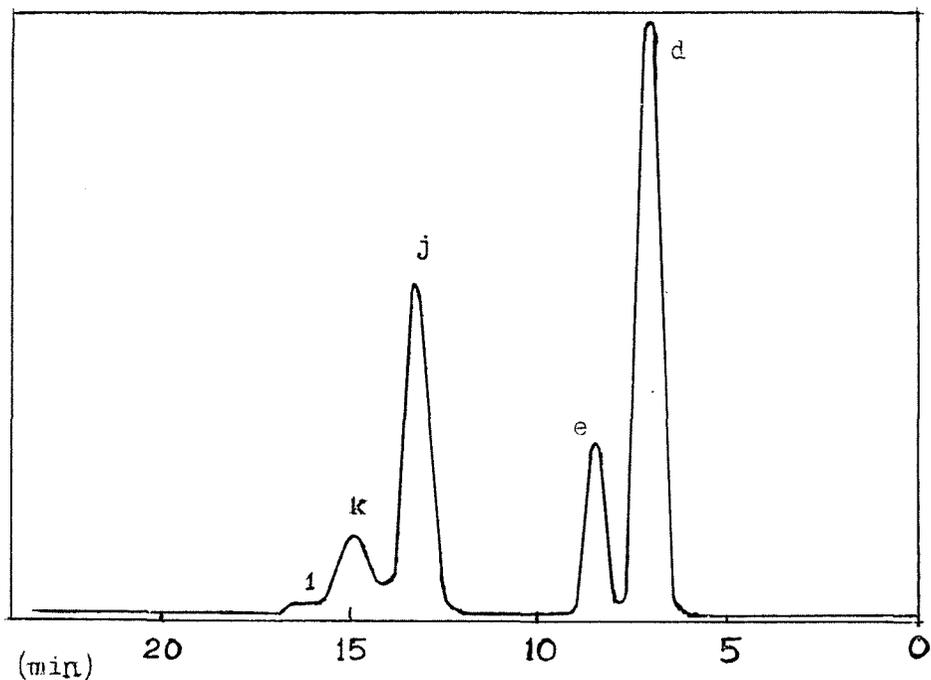


Fig. 3. Gaschromatogram of paraffins obtained after the treatment with Kattwinkel Reagent.

Col.: T. C. P.

Col Temp.: 30°C

e ピークは、n-ペンタン (b.p. 36.1°C)

j ピークは、2-メチルペンタン (b.p. 60.1°C)

k ピークは、3-メチルペンタン (b.p. 63.3°C)

又、l ピークは、市販 n-ヘキサンで同定を行ない、n-ヘキサンであることが判った。

2.4 ディールス・アルダー反応によるジエン類の検索

ジエン類の定量には様々あるが、A. S. T. M. にも採用されている Ellis and Jones³⁾ の改良法が良いと思われるので、これを使用した。

試料約 5 gr. を正確に秤量し、それに 6% の無水マレイン酸 (トルエン溶媒) 3.5 cc を加え 3 時間ないし 5 時間加熱還流する。一担、冷やした後、5 ml の水を加え、更に 25 ml の水を使って分液漏斗に移す。未反応無水マレイン酸を 1 N-NaOH で滴定して結果を得た。

これによると、C₅ 留分中には、1.49 wt. % のジエンしか含まれていない。又、無水マレイン酸と反応しなかった C₅ 留分を分離し、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、もとの C₅ 留分にくらべてピークの消長に目立った変化が見られなかった。

2.5 モレキュラーシーブによる吸着

C₅ 留分試料をモレキュラーシーブ 5 A の充填塔に注入して浸透させ、脱炭酸、乾燥した加圧窒素を流し、非吸着成分をドライアイス・アセトン浴で冷却した受器に捕集する。

非吸着成分のガスクロマトグラフィーは、Fig. 4 の如くであり、f, h の 2 つのピークは完全に消失し、n-ペンタンのピークは減少している。後述するが、f, h は直鎖状のオレフィン

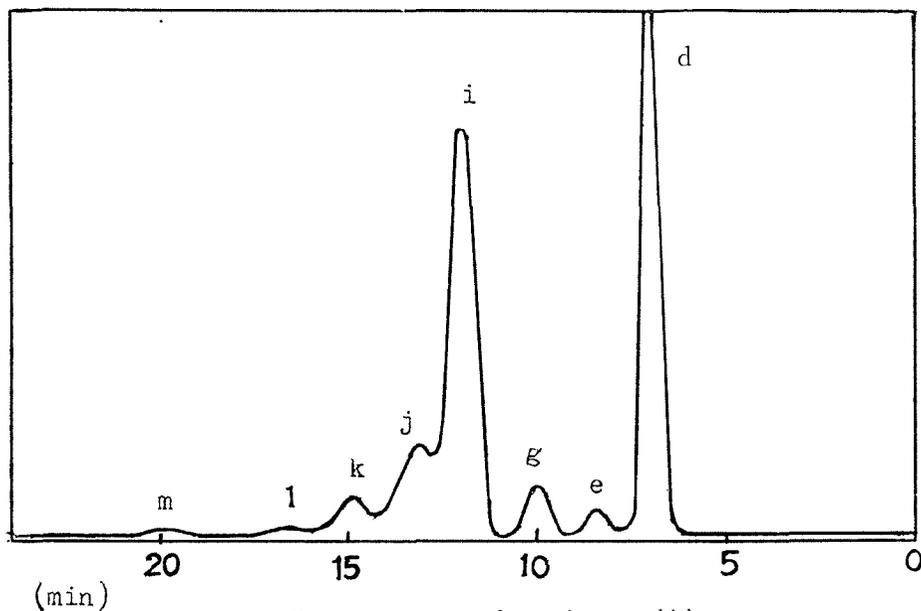


Fig. 4. Gaschromatogram of constituents which were not absorbed in molecularsieve 5 A.

であり、我々の行なった条件下では、直鎖状オレフィン、パラフィンは殆んどモレキュラーゼーブ5Aに吸着されている事がわかる。

2.6 成分の同定及び確認

n-アミルアルコールをベントナイト触媒で、反応温度 350°C, 空間速度 0.2 で脱水するとペンテン-1, ペンテン-2 (シス, トランス) と少量の 2-メチルブテン-2, 3-メチルブテン-1 が生成される⁴⁾。

C₅ 留分試料を、この脱水試料を使って比較同定すると

f ピークは ペンテン-1

h ピークは ペンテン-2 (トランス)

i ピークは 2-メチルブテン-2, ペンテン-2 (シス)

である事が判った。

又、C₅ 留分試料を精密蒸留で狭い温度範囲にわけた留分より、それぞれのピークを大量に含んでいる留分を選び出し、そのピーク成分をガスクロマトグラフで分取し、赤外線分光分析により成分名を確認した。それによると

d ピークは イソペンタン, 3-メチルブテン-1

g ピークは 2-メチルブテン-1

Table 1. Constituents of C₅ fraction.

○ Molecularsieve absorption

○ most absorbed △ partly absorbed × not absorbed

| Peak name | Retention time (min.) | Estimated b.p (°C) | Molecularsieve absorption | Components (b.p °C) |
|-----------|-----------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|
| a | 5.2 | — | ○ | — |
| b | 5.5 | — | ○ | — |
| c | 6.3 | — | ○ | — |
| d | 7.0 | ~23.0 | △ | 3-Methylbutene-1 (20.1) |
| | | 25.5~28.5 | | Isopentane (27.9) |
| e | 8.5 | 27.5~29.0 | △ | — |
| | | 34.5~39.0 | | n-Pentane (36.1) |
| f | 9.4 | — | ○ | Pentene-1 (30.0) |
| g | 10.0 | 29.5~32.5 | △ | 2-Methylbutene-1 (31.1) |
| h | 11.0 | 33.0~39.0 | ○ | Pentene-2, trans (36.4) |
| i | 12.2 | 36.2~37.5 | × | Pentene-2, cis (37.1) |
| | | 37.0~53.0 | | 2-Methylbutene-2 (38.5) |
| j | 13.5 | 52.5~ | × | 2-Methylpentane (60.1) |
| k | 15.2 | " | × | 3-Methylpentane (63.3) |
| l | 16.5 | " | × | n-Hexane (68.7) |
| m | 20.4 | " | × | 2-Methylpentene-1 (62.0) |

h ピークは ペンテン-2 (トランス)

i ピークは 2-メチルブテン-2, ペンテン-2 (シス)

m ピークは 2-メチルペンテン-1

分取した d ピークには、イソペンタンの吸収の他、990, 910 cm^{-1} にビニル基の面外変角振動の吸収が見られる。ビニル基を持つ化合物としては、ペンテン-1 (b.p. 30°C), ブテン-1 (b.p. -6.3°C), 3-メチルブテン-1 の3者が考えられるが、沸点その他からイソペンタンにまじっている成分は、3-メチルブテン-1 である事がわかった。

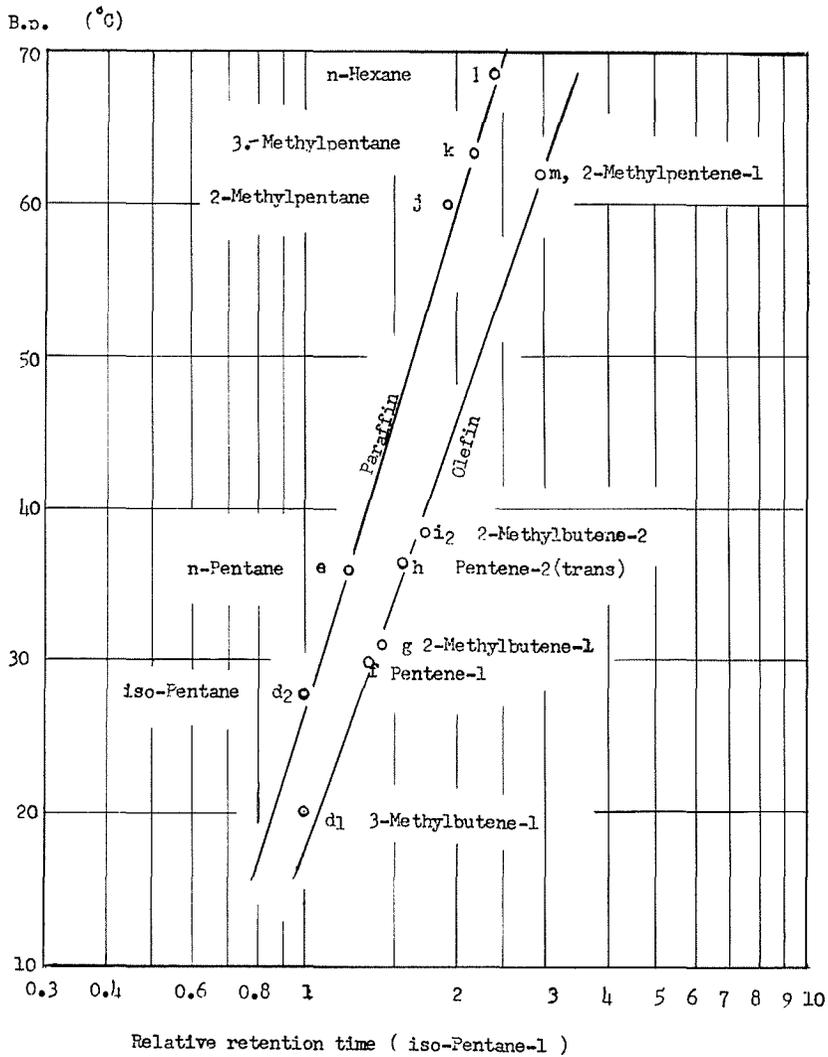


Fig. 5. Relation between boiling point and relative retention time.

Col.: T. C. P. Col. Temp.: 30°C
Flow: H₂ (20 ml/min)

シクロペンタジエン (b.p. 40.2°C) については、精留分 (b.p. 39.0~40.0°C), (b.p. 40.0~51.0°C) の2つについて鋭敏な濃硫酸試験法⁵⁾を行なってみたが、何れも陰性であった。

以上、各種の実験結果を総合、考察して、Table 1 のようにその成分名を確認した。

ガスクロマトグラムの保持容量、又は相対保持容量の対数と溶出成分の沸点をプロットするときは、各同族体についてほぼ直線が描かれることが知られている。そこで、イソペンタンを1として保持時間比の対数と成分の沸点をプロットすると、Fig. 5 のようになった。オレフィン・パラフィンについて、ほぼ直線関係が得られている。

3. 総 括

筆者等は、接触分解装置で得られた C₅ 留分について、次の様な方法で成分検索を行なった。

- (1) ガスクロマトグラフィーによる成分の同定
- (2) 精留と各精留分のガスクロマトグラムより各ピークの沸点の推定
- (3) 硫酸吸収法による不飽和炭化水素と飽和炭化水素の分離
- (4) ディールス・アルダー反応によるジエン類の検索
- (5) ガスクロマトグラフィー分取成分の赤外線分光分析

この他、モレキュラーシーブ吸着による方法も、同定の一助をなし得た。

以上の結果、パラフィン分5成分、オレフィン分7成分、計12成分が存在することを確認した。熱分解により副生する C₅ 留分の成分検索⁶⁾に於いては、イソプレン、ピペリレン、シクロペンタジエンの3つのジエン類を認めているが、筆者等の使った C₅ 留分にはジエン類を確認することができなかった。

T. C. P. をカラムとするガスクロマトグラムの保持時間比と沸点の間には、Fig. 5 に示すような一定の関係がある事を確認したので、C₅ 留分のガスクロマトグラム (Fig. 1, Table 1), 及び Fig. 5 を利用すると、主としてガスクロマトグラフィー、及び硫酸吸収法を用いて C₅ 留分の諸成分を容易に分析できることがわかった。

最後に試料を提供された東亜燃料工業株式会社に対して、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, 31, 100 (1962).
- 2) Millas, I. W., S. S. Kurz, Jr., A. H. A. Heyn., and M. R. Lipkin.: Anal. Chem., 20, 333 (1948).
- 3) Ellis, B. A., and R. A. Jones.: Analyst., 61, 812 (1936).
- 4) 佐々木 輝：北大工学部応用化学科修士論文 (1965).
- 5) Afansiev. B. N.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 15 (1936).
- 6) 新井義夫：北大工学部応用化学科修士論文 (1961).