

# ガスクロマトグラフィーの分離 に関する基礎研究 (第2報)

モレキュラーシーブ 3A による分離, 吸着機構

滝 沢 一 治

Separation of Gases by Gas Chromatography (2)  
The Mechanism of Separation and  
Adsorption of Lower Hydrocarbon  
by Molecular sieve 3A

Kazuharu TAKIZAWA

## Abstract

Molecular sieve 3A in the column of 1000L×4 mmID has been used for the separation of ethylene, propylene and 1-butene. The selectivity of this adsorbent was high with respect to methane-ethylene, ethylene-propylene and propylene-1-butene, intermediate to propane-propylene, lower to propylene-n-butane and n-butane-1-butene, and lowest to ethane-ethylene. An elution band of ethylene was very sharp, that of propylene had the small tailing and that of 1-butene the large. The numbers of theoretical plate and retentive value for parafins were compared with those of olefins having the same carbon number with parafins. The parafin-olefin pairs studied were ethane-ethylene, n-propane-propylene and n-butane-1-butene. The retentive value of ethylene was a little larger than that of ethylene. Although the b.p. of olefins is lower than that of corresponding parafins, the retentive values for propylene and 1-butene was larger than that for n-propane and n-butane respectively. It was demonstrated that  $\pi$  electron has a strong interaction with the O-ring of the molecular sieve 3A and the surface of the sieve was polar. It was found that the adsorptive force of  $\pi$  electron was about 2 times of that of  $\sigma$  electron. Adsorptive of parafins was due to the inductive van der Waals force and that of olefins due to the orientative force.

## 1. 緒 言

前報において飽和炭化水素について述べた。本報においては、不飽和炭化水素について分離, 吸着機構を解明した。特にオレフィンの二重結合による  $\pi$  電子の分離, 吸着におよぼす影響について解明した。

## 2. 実 験

実験装置, 操作および測定は第1報と同様である。試料については前報では飽和炭化水素をもちいたが, 本

報は不飽和炭化水素であるエチレン, プロピレン, 1-ブテンをもちいた。各単一ガスはマヂソン社製(99.5%以上), 三種混合ガスは大陽酸素(株)製をもちいた。混合ガス割合はエチレン 37.2%, プロピレン 31.2%, 1-ブテン 31.6%である。

## 3. 結 果

各試料間の分離度は次の通りである。

Table 1 Resolution of hydrocarbon

sample	resolution
methane — ethylene	1.7
ethylene — propylene	4.1
propylene — 1-butene	2.4
ethane — ethylene	0.6
propane — propylene	1.6
propylene — n-butene	0.8
1-butene — n-butane	0.9

各試料の Tailing Factor および不斉値は次の通りである。

Table 2 Tailing factor and Unsymmetric value

sample	tailing factor	unsymmetric value
ethylene	90~100	1.0~1.2
propylene	20.6	23.6
1-butene	10.2	96.1

各試料の理論段数は次の通りである。

Table 3 Theoretical plate (n) of hydrocarbon

sample	theoretical plate (n)	
	peak width =2×half width	peak width obtained from the elution band
ethylene	265	296
propylene	134	26
1-butene	83	13

尖度は次の通りである。

Table 4 Sharpness of hydrocarbon

sample	sharpness	
	peak width =2×half width	peak width obtained from the elution band
ethylene	4.0	4.3
propylene	2.9	1.5
1-butene	2.3	0.9

#### 4.1 エチレンの分離吸着機構

エチレン (b.p-103.7℃) はメタン (b.p-88.6℃) と同炭素数であるが沸点は 15.1 度低い。しかし分離しない。空気とメタンは分離しない。また両者ともモレキュラーシーブ 3A, カラム長さ 1 m においては吸着なしに流出するので、以後メタンを基準にする。メタン, エチレン間の分離度は両者の混合比, 流速, 温度等により多少の違いはあるがメタン, エタン間の分離度 2.0 とあまり異なる結果を得た。しかし統計上ではエチレンの方がエタンより多少後に流出する。すなわち保持値はエチレンの方がわずかに大きい。

次にエチレンの構造および分子軌道面を Fig. 1~5 に示す。

Fig. 1-5 からエタンと比較して, エチレンの C—H 結合はほぼ  $C_{sp}-H_{1s}$  でメタン, エタン  $C_{sp^3}-H_{1s}$  結合

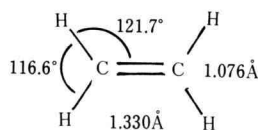


Fig. 1 Molecular structure of ethylene

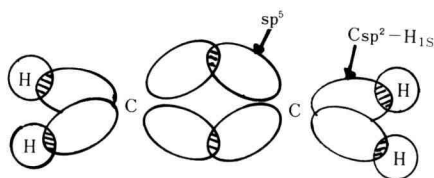
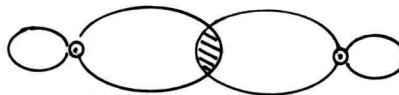
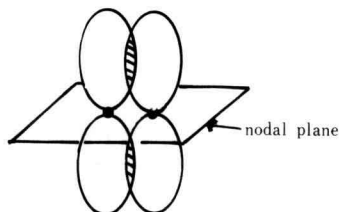
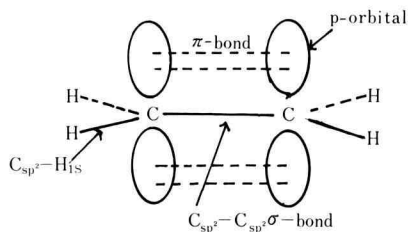


Fig. 2 Bent bond of ethylene

Fig. 3  $\sigma$  bond of ethyleneFig. 4  $\pi$  bond of ethylene

Fig. 5  $\sigma$  and  $\pi$  bonds of ethylene

より少し短い。メタン 1.085–1.095 Å, エタン 1.102 Å に対し 1.076 Å の長さを持ち若干短い。H—C—H 結合角はメタン 109.28°–109.5° エタン 111.0° より若干大きく 2 個の  $SP^2$  混成軌道が予想される角 120° より少し小さい<sup>1,2)</sup>。また C=C 二重結合の長さ 1.33 Å は正常の C—C 結合 1.54 Å よりも短い。Fig. 2 はエチレンのわん曲結合を示したものであり, Fig. 3 はエチレンの二重結合の軌道を示したものである。Fig. 4 は  $\pi$  結合を示し Fig. 5 は  $\sigma$  および  $\pi$  両結合を示した図である。 $\pi$  電子は 6 個の原子の平面に直角すなわち垂直面になっている。2 個の  $\pi$  電子は互に平行である。Fig. 4 に示す通りに分子平面の上と下で部分的に重なり合っている。さらに二重結合の軌道を示したものである。Fig. 4 は  $\pi$  結合を示し Fig. 5 は  $\sigma$  および  $\pi$  両結合を示した図である。 $\pi$  電子は 6 個の原子の平面に直角すなわち垂直面になっている。2 個の  $\pi$  電子は互に平行である。Fig. 4 に示す通り分子平面の上と下で部分的に重なり合っている。さらに二重結合は回転に障壁がある<sup>3)</sup>。この障壁は物理吸着 20 kcal/mol 以上で吸着に関しては無視出来ない。単結合は約 3 kcal/mol で第 1 報では無視した。このことから, エチレン分子がモレキュラーシーブ 3A の酸素環上に吸着する場合, 2 つの型が考えられる。この型を Fig. 6.1, Fig. 6.2, Fig. 7.1 および Fig. 7.2 に示す。

Fig. 6.1 および Fig. 6.2 よりエチレンの分子径は 4.25 Å である。エタンの分子径 4 Å より 0.25 Å 長い。炭素原子と酸素環との吸着はエタンと同じであると考ええる。しかしエチレンの二重結合性から前述の A および B 両型のいずれかの型体をくりかえして分離していくものとする。A および B いずれの型の確率が多いかは, 今後の研究課題としたい。次にエチレンの代表例として Fig. 8 をあげる。

Fig. 8 より, 保持値および波形がエタンとあまり変わらなかった。エチレンの二重結合性, 特に  $\pi$  電子の影響が少なかった。このことは, プロピレン, 1-ブテン

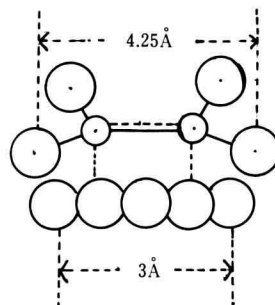


Fig. 6.1 Adsorption mechanism of ethylene on molecular sieve surface (A type)

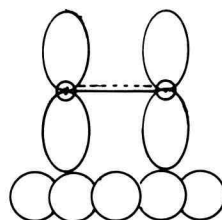
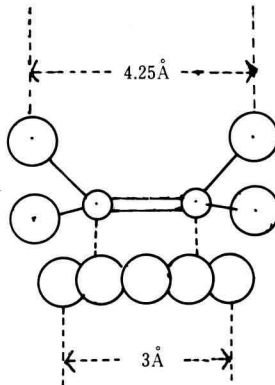
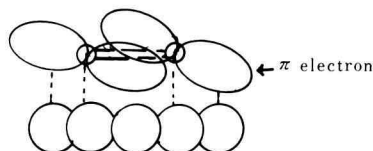
Fig. 6.2 Adsorption of  $\pi$  electron of ethylene on molecular sieve surface (A type)

Fig. 7.1 Adsorption mechanism of ethylene on molecular sieve surface (B type)

Fig. 7.2 Adsorption mechanism of  $\pi$  electron of ethylene on molecular sieve surface (B type)

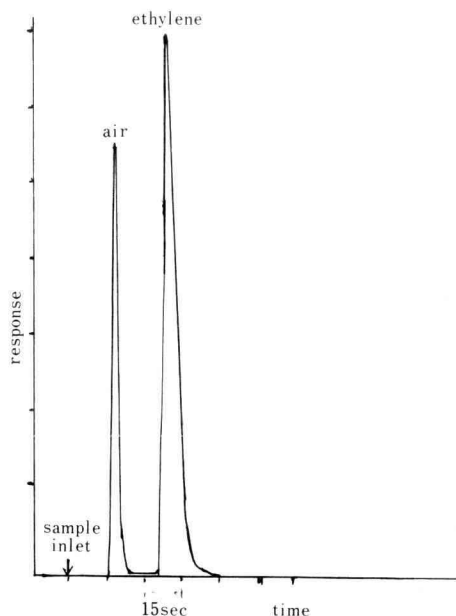


Fig. 8 The example of chromatography of ethylene

の二重結合の $\pi$ 電子の影響が明らかに示されたことと矛盾する。このことは、エチレンの流出が速く、固体表面との接触時間が短く、その特性が表われるのに不十分であったと考える。またエチレンの沸点はエタンより低いので、エタンより早く流出するはずであるが、エタンとエチレンの保持値を比較した場合、エチレンの方がエタンより大きい値を得る確率が高いのは、 $\pi$ 電子の影響があらわれていると考える。一般に、低級炭化水素ガス分析において、同じ炭素数の場合、沸点の低いオレフィンが、沸点の高いパラフィンより後にピークが流出する現象は、担体表面の極性度によることが、今日迄の多くの研究から定説化されている<sup>4-9)</sup>。

#### 4.2 プロピレンの分離、吸着機構

Fig. 9 にプロピレンのモレキュラーシーブ 3A 酸素環上への吸着型 (B 型) を示す。プロピレンの分子径は  $4.89 \text{ \AA}$  で  $n$ -プロパンの分子径より  $0.11 \text{ \AA}$  だけ大きい。勿論  $3 \text{ \AA}$  より大きいので分子ふるい現象でなく吸着現象である。プロピレンはエチレンにメチル基が結合したものであるから、メチル基は自由に廻転しているが、二重結合はねじれ障害があるので、二つの吸着

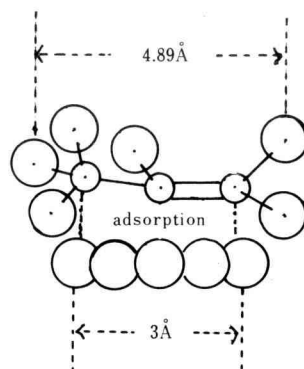


Fig. 9 Adsorption mechanism of propylene on molecular sieve surface

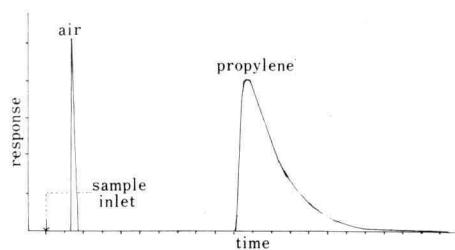


Fig. 10 The example of chromatogram of propylene  
column temperature:  $28^{\circ}\text{C}$   
amount of sample :  $0.03 \text{ ml}$

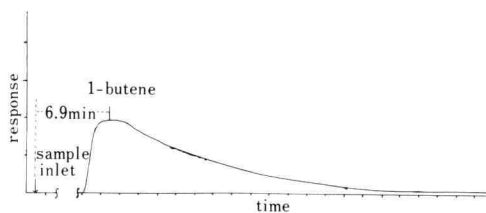


Fig. 11 The example of chromatogram  
amount of sample :  $0.03 \text{ ml}$   
carrier gas :  $35.7 \text{ ml/min}$   
column temperature :  $31^{\circ}\text{C}$

型が考えられるのは、エチレンと同様である。Fig. 9 は B 型を示す。A 型は略した。次にプロピレンのクロマトグラムの代表例を Fig. 10 にあげる。

プロピレンと同じ炭素数である  $n$ -プロパンの保持値が、注入量、カラム温度等により多少の誤差はあるが、キャリアガス流速約  $40 \text{ ml/min}$  付近の流速において、プロパンの保持値が 1 分 24 秒、記録紙速度 4

cm/min において約 5~6 cm であるのに対し、プロピレンは 2 分 45 秒, 10.5~11.5 cm, すなわち *n*-プロパンの約 2 倍の保持値をもっている。Fig. 10 に示すように tailing factor 等波形はあまりかわらない。またプロピレンの沸点は *n*-プロパンより 5°C 低い。ゆえに理想型クロマトグラムから言えば, *n*-プロパンの保持値より少し小さくなければならない。しかし *n*-プロパンより非常に大きな値を有するのは, 二重結合の  $\pi$  電子とモレキュラーシーブ 3A 固体表面との吸着が, 他の電子より強いと考える。一般にゼオライトは極性をもち,  $\pi$  電子と強い相互作用を有しているからである<sup>10,11)</sup>

#### 4.3 1-ブテンの分離, 吸着機構

Fig. 12 に 1-ブテンの吸着型を, Fig. 11 に 1-ブテンの波形の代表例を示す。1-ブテンの分子径は 5 Å で *n*-ブタンより 0.11 Å 長い。ゆえに分子ふるい現象でなく, 吸着現象である。1, 2 番の炭素は二重結合に回転障害があるため 2 つの型の吸着になることは, 前述のエチレン, プロピレンと同様である。また 3, 4 の炭素は吸着時には一時回転を停止することは言うまでもない。Fig. 12 は  $\pi$  電子軌道面が, 酸素環に平行になっている B 型吸着図である。A 型は略す。Fig. 11 に示すように 1-ブテンと *n*-ブタンの流出波形はあまり変わらない。(勿論同一流速において) このことは理論段数および tailing factor があまり変わらないことからわかる。しかし保持値は非常に大である。すなわち 1-ブテンは *n*-ブタンより非常におくられて流出する。1-ブテンの沸点は *n*-ブタンより 5.8°C 低いので, 理想型クロマトグラムなら沸点順に流出するはずである。故に 1-ブ

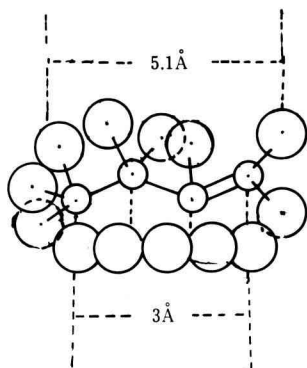


Fig. 12 Adsorption mechanism of 1-butene on molecular sieve surface

テンの保持値は, 極くわずかに小でなければならない。また実験上では b.p が 5.8°C の小差であれば, 保持値は両者とも誤差の範囲内ではほぼ同一の保持値を与える。さらに両者とも tailing が大きいので, なお保持値の差が明確でない, しかるにキャリアガス流速 42 ml/min において, カラム温度, 注入量によって変化するが両者の差は 80 秒, 記録紙速度 4 cm/min で約 5 cm の差がある。沸点の低い 1-ブテンが *n*-ブタンより後に流出するのは前述の 1-ブテンの二重結合による  $\pi$  電子の影響であり,  $\pi$  電子が他の電子 ( $\sigma$  電子) よりモレキュラーシーブ 3A 表面との吸着力が強いことは明らかである。またこのことはエチレン, プロピレンを含めて, モレキュラーシーブ 3A の極性とあいまって, オレフィンとはパラフィンに対し非理想型クロマトグラムと言える。しかし後述の Fig. 13, 14 に示すごとく, オレフィンも炭素数に対し直線性を有するから, アルケン類等の同類を比較するならば理想型クロマトグラムと言える。またこのことは二重結合が 1 コならば, 炭素数に対し比例的であり, 吸着力も比例的であると考える。このことは第 1 報に述べた吸着力は  $ne^m$  ( $n$ ,  $m$  は炭素数を含めた常数) である内容と同等と考える<sup>12)</sup>。

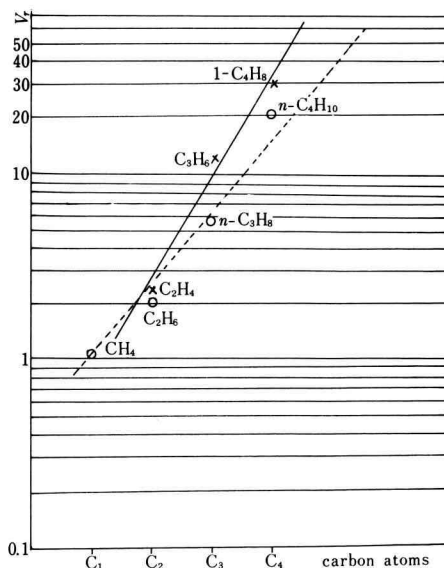
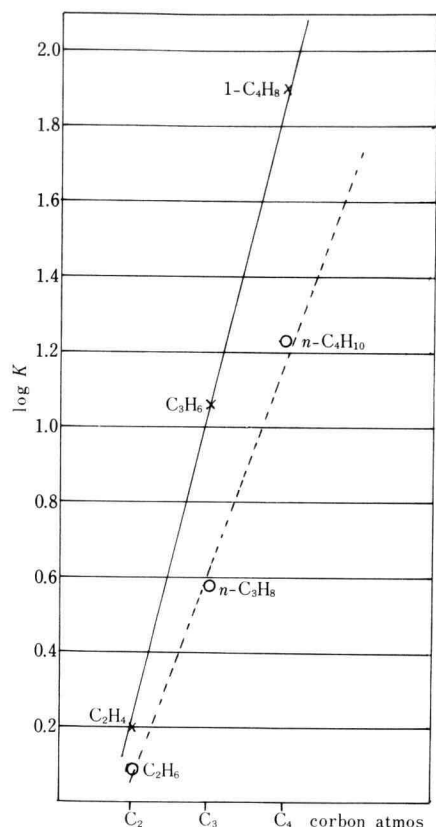


Fig. 13 Log retention value  $V_r$  against number of carbon atoms

Fig. 14 Relation between log  $K$  and carbon atmos

#### 4.4 エチレン、プロピレン、1-ブテンの分離、吸着機構

Fig. は縦軸に各炭化水素の分配（吸着）平衡定数の対数を、横軸にその炭素数をとった図である。Fig. 14 は縦軸に各炭化水素の保持値を、横軸に炭素数をとった図である。エチレン-メタン間の分離度は1.7で完全分離である。エチレンとプロピレンは1.3で計算上完全分離であるが両者とも tailing が大きく、定量に誤差を生ずる。また同炭素数のエタン対エチレン、 $n$ -プロパン対プロピレン、 $n$ -ブタン対1-ブテンの理論段数、tailing factor および尖鋭度等比較したが、あまり変らなかった。Fig. 13, 14 からオレフィンも、パラフィンも炭素数に対し直線を示すことがわかった。またその両線の傾斜の差が吸着力の差と考える。また両者の吸着力の差は二重結合の  $\pi$  電子によることは明らかである。一般にゼオライトは極性をもっているので、 $\pi$

電子の相互作用が考えられる。Fig. 13, 14 から  $\pi$  電子の吸着力は他の電子 ( $\sigma$  電子) の約2倍の吸着力を持っていると考える。プロピレン- $n$ -ブタン間の分離をみると、両者の沸点差は大きく、理想型クロマトグラムならば、完全分離であるが、プロピレンの二重結合性により流出がおくれ、 $n$ -ブタンとの保持値の差が小さく、また両者の tailing 性も加わって、分離度0.8で不完全分離である。また  $n$ -ブタン-1-ブテンの分離性は、1-ブテンの二重結合性によって、両者の沸点差が小さいにもかかわらず、保持値の差が大きくなっているが、両者の大きな tailing 性によって分離度は0.9で、不完全分離である。オレフィンがパラフィンより沸点が低いにもかかわらず、保持値が非常に大きいのは、一般にゼオライトが極性物質であることを証明したことにもなり、アルミナ-DMF カラムと比較し得ることである。さらにモレキュラーシーブ 3A が極性物質であることから、パラフィンとの相互作用は van der Waals 力の誘起力であり、オレフィンとの相互作用は配向力であることが判明した<sup>13)</sup>。

## 5. 結 論

オレフィンの  $\pi$  電子とモレキュラーシーブ 3A 表面との結合性が強く、同炭素数において、パラフィン系より沸点が低いにもかかわらず、パラフィン系より後にピークがあらわれる。しかしエチレン、プロピレン、および1-ブテンの各オレフィンの波形、理論段数、tailing factor 等が同炭素数のエタン、 $n$ -プロパン、および  $n$ -ブタンとあまり変わらない。すなわち第1報の通り炭素とモレキュラーシーブ 3A 表面との相互作用はあまり変わらないが、その保持値差は二重結合の  $\pi$  電子と他の電子の親和力が異なるためとした。さらに  $\pi$  電子の親和力は  $\sigma$  電子より2倍の力を持つことを明らかにした。

このことから、モレキュラーシーブ 3A 表面が極性を持っていることを見出した。また炭化水素との相互作用は van der Waals の誘起力、配向力であり、パラフィンに対しては誘起力、オレフィンに対しては配向力であることも明らかにした。さらに分析化学上では次のことに役立つ。

1. エチレンとプロピレン、 $n$ -プロパンとプロピレン、プロピレンと1-ブテンが分離出来ることから、それらの定性、定量が可能であり、分取、精製も可能である。ただし1-ブテンの tailing 性が大きいので、定量

には大きな誤差をとまう。

2. 各オレフィン, パラフィンの各試料間の分離性も1mカラムで行なわれたものであり, より細い, また長いカラムを使用すれば不完全分離の試料等も完全分離が可能である。

3. パラフィン, オレフィン等の低級炭化水素の分析にはDMF等の液相カラムを使用するのが通常であるが, 本研究によりモレキュラーシーブ3Aを担体とする気固クロマトグラムにおいて, その役割をはたすことが出来る。

## 6. 謝 辞

本研究の遂行にあたり幾徳工業大学龍谷光三教授の援助を得た。ここに同教授に深甚なる感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 幾徳工業大学研究報告B 理工学編 昭和57年, p.206
- 2) ストライトウィザー “有機化学I” 湯川監訳, 広川, 1980) p.287
- 3) 同 上
- 4) N.Hara, H.Shimada, A.Ishikawa, and K.Dohi. Bull. J. Petro. Inst, **2**, 33 (1960)
- 5) L.Rohrschneider, Z. anal. Chem., **170**, 256 (1959)
- 6) E.Sz, Kovats. Z. anal. Chem., 351 (1960)
- 7) L.Rohrschneider. J. Chromatography, **17** (1965) 1-12
- 8) H.L.Maier and O.L.Karpathy. J. Chromatography, **8** (1962) 308-318
- 9) 三宅 担, 三戸岡憑之 日化, **84**, 593 (1963)
- 10) 堤 和男, 高橋 浩 “ゼオライトの基礎と応用” 原伸宣, 高橋浩編, 講談社 (1980) p.78
- 11) A.V.Kiselev. Discussion Faraday Soc., **40**, 205 (1966)
- 12) 幾徳工業大学研究報告B理工学編 昭和57年, p.212
- 13) 春木, 小島 “最新ガスクロマトグラフィーI” 舟渡, 池川編, 1966) p.79