

ガスクロマトグラフィーの分離に関する 基礎研究 (第3報)

——モレキュラーシーブ 3A による炭化水素の分離
および波形解析——

滝 沢 一 治

Separation of gases by gas chromatography (3)
Mechanism of separation and peak analysis of low hydrocarbon
by molecular sieve

Kazuharu TAKIZAWA

Abstract

The effects of flow rate on the resolution, theoretical plate and tailing factor were discussed. The elution band of *n*-propane was Gaussian distribution, and the tailings of *n*- and *i*-butanes could be barely separated by 1000×4 I, D molecular sieve 3A column, which was overlapping band. The volume ratio of the *n*- and *i*-butanes was 1:8. They were considerably overlapping, and the band of *n*-butane had been hidden behind in the tailing of *i*-butane, or at the shoulder of it. The number of theoretical plate-(*n*), which was necessary for separating *n*-butane from *i*-butane, was calculated by the Purnell's separation factor. Elution curve of *i*-butane was divided into three divisions, and the adsorption analysis of isotherms had been made. The front part was concave curve, the central part was linear (Henry's adsorption), and the tailing part was convex. The tailing curve could be well represented by e^{-x} curve. It may be considered that the molecular adsorption mechanism on the surface of molecular sieve 3A is e^{-x} type.

1. 緒 言

流速を変化させその分離度, tailing 値等について研究した。特に沸点差(11.2℃)の小さい *n*-, *i*-両ブタン間の分離性について注目した。両ブタンを完全に分離するために必要な理論段数を Purnell の分離係数より算出した。また *i*-ブタンの波形を解析した。

2. 実 験

実験装置および測定方法は第1, 2報と同様である。

3. 結果および考察

3.1 キャリヤーガス流速の変化によるピークの波形解析

カラム流速を変化させると, 理論段数や波形が変化することは既に多くの研究がなされている。しかし流速の変化による吸着機構の変化については論じられていない。

キャリヤーガス流量 66.6 ml/min, カラム温度 22℃ ~ 26℃ にて次の結果を得た。()内は流量 40 ml/min の値であり, 第1報の実験値を引用, 比較した。

Table 1 よりメタンの理論段数 *n* はキャリヤーガス流量約 40 ml/min の場合と比較するとほぼ同じである。エタンの *n* が約 1/4 ~ 1/3 減少しているのは保持値が約 40% 減少するためである。なお流速比と保持値

Table 1. Theoretical plate(n), sharpness, tailing factor, and unsymmetric value of hydrocarbon.

sample	CH ₄	C ₂ H ₆	n-C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀
theoretical plate(n)	160(144)	192(256)	212(137)	93~107(47)	117~125(61)
sharpness	3.1(3.0)	3.5(4.0)	3.6(2.9)	2.4~2.5(1.7)	2.7~2.8(1.9)
tailing factor	100(100)	100(100)	95~100(23.1)	13~17(9.1)	23.3~29.7(8.1)
unsymmetric value	1 (1)	1 (1)	1 (18.8)	33.1~56.2(118.6)	34.3~40.1(152.1)

Table 2. Resolution of hydrocarbon.

samples	CH ₄ -C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ ~n-C ₃ H ₈	n-C ₃ H ₈ ~i-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀ ~ n-C ₄ H ₁₀
resolution	0.4~0.6	1.2	1.3	0.35~0.36

の比が一致するのは言うまでもない。また n -, i -, ブタンのピークは第1報においては同一ピーク内に含まれていたが、 n -ブタンは i -ブタンの後に流出した。 n -ブタンの理論段数は約2倍に、 i -ブタンは約1.8倍増加した。メタン、エタンのピークはガウス分布の鋭いピークであり、尖鋭度は第1報と同様である¹⁾。 n -プロパンは tailing がなくなりガウス分布に近ずき、tailing 値は、95~100 になり、約4倍増加している。 n -ブタンは tailing 性が1.65倍減少し i -ブタンは約3倍減少している。このように炭素数3以上の炭化水素の tailing 性が減少するのは、拡散の項を無視し、吸着のみに注目すれば、流速の増加により保持時間が短くなり吸着確率が減少するためと思われる。

3.2 各炭化水素間の分離能

流速を変化させたときの分離度は次の通りである。Table 2 よりメタン-エタン間の分離度は平均2から0.5に減少したが尖鋭度が高く、メタン、エタンの定量分析は可能である。メタンと空気は分離しない。エタン~ n -プロパン間は4.8から1.2に減少するが、1.2以上であるので完全分離である。 n -プロパン~ i -ブタン間は2.5から1.3に減少するが、完全に分離する。 i -, n -両ブタン間は0より0.3に増加するが不完全分離で通常の方法では定量出来ない。また i -, n -両ブタンの混合比を変化させた実験よりその比が8:1の場合に n -ブタンのピークが、 i -ブタンの tailing の内部にかくれるか、または肩になることが判明した。またこの実験から両ピークの高さの差から両者の混合比を決定すること出来ることがわかった。

次に Purnell の提出した分離係数^{3,4)}より計算した理論段数(n)より両ブタンを完全に分離するために必要な段数を決定した。

Table 3. Relation of resolution and theoretical plate (n)

resolution	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0
theoretical	620	540	465	397	333	276

Table 3 は両ブタンを完全に分離するために必要な分離度と理論段数との関係である。完全分離のためには通常1.3であるが、tailing等を考慮して1.5、即わち、両ブタンを完全に分離するには620以上必要なことがわかる。勿論カラム口径、カラム長さ、充填密度、Wcot, Scot 両カラムの使用等、理論段数をあげる手段は数多くあり今後の研究課題としたい。

3.3 i -ブタンの波形解析

今、試料の量の異なった2例の i -ブタンのピークの波形について、D. DeVault^{4,5,6)}等の解析を参照して次のように考えた。その2例のクロマトグラムを図1、図2に示す。

図1、2より i -ブタンのピークを3等分しAの部分は3角法で、中央のBは矩形でCの tailing 部分は、シンブソンの方法で求めた。Aの部分に属する分子団はその吸着等温線が凹型の曲線で、Bは直線のヘンリー型、Cは凸型曲線として考えた。しかしAの部分は吸着よりも物質移動の項が大きいのではないかととも考えられ確定的ではない。各集団に属する分子が如何なる吸着作用になるか、吸着等温線から判断するのは今後の研究課題とする。

Table 4 に各部分の面積比を示す。

Table 4 より試料の量が変わってもAの部分は両者ともかわらない。Bのヘンリー型の部分は試料の量が少い方が約2倍になっているのは、No.1はNo.2より

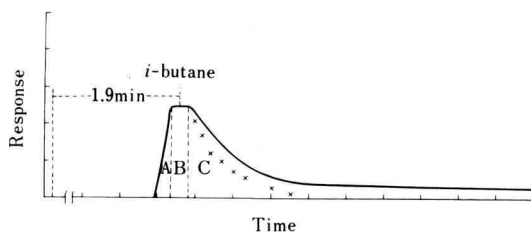


Fig. 1. The example of chromatogram of *i*-butane.

amount of sample : about 0.05 ml
 carrier gas : 66.6 ml/min
 column temperature: 23°C
 X : e^{-x} curve ($x=1.5$ sec)
 A.B.C : molecular group in division

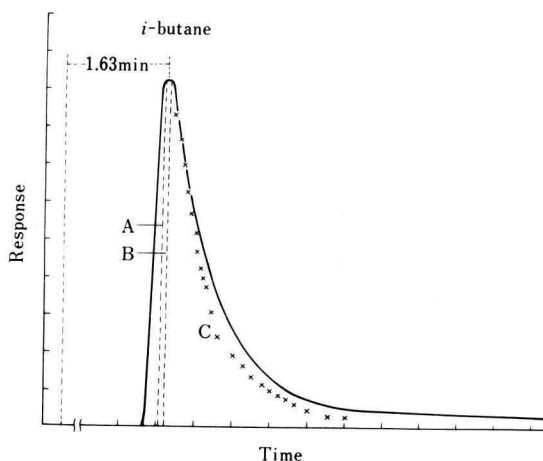


Fig. 2. The example of chromatogram of *i*-butane
 amount of sample: about 0.13 ml other
 experimental conditions are the same as
 those described in Fig. 1.1.

i-ブタンの分子数が少なく、より分子間相互作用が小となり、ヘンリー型になるものと考えられる。また No. 2 において、C の部分の tailing 曲線は e^{-x} 曲線で近似出来る。その X の値は記録紙の長さにして 0.1 cm 時間にして 1.5 sec である。しかし No. 1 においては、 y ずれが大きい。このずれについては今後の研究課題とする。このことより流速が増加しても tailing 性は e^{-x} 型に代表され、吸着確率によるものと考えられる。

4. 結 論

(1) キャリヤーガス流速を約 1.6 倍増加させること

Table 4. Ratio in division of *i*-butane's peaks.

No	1	2
Amount of sample(ml)	0.06	0.13
A (%)	9.0	9.3
B	18.0	10.6
C	73.0	80.1
Total	100	100

により、理論段階、尖鋭度、tailing 値、分離度等の変化について研究した。*n*-プロパン、*n*-, *i*-両ブタンとも理論段数が増加し、尖鋭度も増し、tailing 性は減少した。*i*-ブタンの tailing 曲線が e^{-x} (X =時間) に近似出来ることから、吸着機構はキャリヤーガス流速の増加による炭化水素分子とモレキュラーシブ 3A 表面との吸着確率の減少と解釈した。

(2) 分離度は *i*-, *n*-両ブタン間については増加した。しかし定量分析には不十分である。メタン-エタン間の分離度は 2 から 0.5 に減少したが、尖鋭度は高くメタン、エタンの定量分析は可能である。エタン-*n*-プロパン間は 4.8 から 1.2 に減少したが、完全に分離されている。*i*-*n*-両ブタン間は約 0 より 0.3 に増加するが、不完全分離で通常の方法では定量出来ない。また *i*-*n*-両ブタン容量比が約 8:1 の場合 *n*-ブタンのピークは *i*-ブタンの tailing の内部にかくされるか、また肩になる。また両ブタンの混合比を変化した実験値より両ピークの高さから概略の混合比が得られることが明らかになった。

(3) *i*-, *n*-ブタン間を完全に分離するために必要な理論段階を Purnell の分離係数より算出し、段数が約 620 以上必要なことが判明した。理論段数を増加するためには、カラム長さの増加、カラム口径の減少、充填剤密度の増加、Wcot, Scot カラムの使用等の方法もあり、今後の研究課題とする。また *i*-ブタンの tailing 曲線を e^{-x} (X =時間) 曲線で近似出来ることを明らかにした。これより炭化水素分子とモレキュラーシブ 3A 固体表面との吸着作用が e^{-x} 型であると考えた。

(4) *i*-ブタンのピークを前面、中央部、tailing 部に分別し、各部分の波形からその部分に属する分子団の吸着型を凹型曲線、直線(ヘンリー型)、凸曲線型の吸着等温線にあてはめた。しかしその吸着作用と吸着等温線との関係については、今後の課題とした。ただし中央部のヘンリー型の部分が、試料の濃度によって、その比が異なることから、*i*-ブタンの濃度が薄い場合、分

子間力が弱まり、よりヘンリー型に近づくのではないかと考えた。

5. 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. 208.
- 2) 幾徳工業大学研究報告B理工学編 昭和57年, p. 209.
- 3) J.H. Purnell J. Chem. Soc., 1268 (1960).
- 4) 小島 "最新ガスクロマトグラフィーI" 舟渡・池川編, 広川 (1966) p. 260.
- 5) D. DeVault J. Am. Chem. Soc., 65 (1943).
- 6) 船久保・永井, 工化, 64, 167 (1961).
- 7) 船久保・永井, 工化, 64, 317 (1961).
- 1) 幾徳工業大学研究報告B理工学編 昭和57年, p.