

# ガスクロマトグラフィーの分離に関する 基礎研究 第6報

—— モレキュラーシーブによる飽和炭化水素の分離および  
表面吸着エネルギー ——

滝 沢 一 治

Separation of Gases by Means of Gas Chromatography (VI)  
—— Separation of Saturated Hydrocarbons and Energy of  
Adsorption on Molecular Sieve 3A ——

Kazuharu TAKIZAWA

## Abstract

Molecular sieve 3A (30-60 mesh) in the column of  $1.000 \times 4$  mm (I.D.) was used for the estimation of the mechanism of separation and the equilibrium of adsorption of ethane, propane, isobutane and n-butane mixtures. Equilibrium coefficient for adsorptions,  $K$ , obtained from the measurement of retention time of saturated hydrocarbons in Gas chromatography. The free energy of adsorption was calculated by using the equation  $\Delta G = -RT \ln K$ . Their results were discussed thermodynamically.

## 1. 緒 言

通常ガスクロマトグラフィーによる低級炭化水素の分析にはアルミナ等の表面にデスメチルホルムアミド等の極性物質を担持するが、その担体に加熱および表面処理をほどこすことにより試料の保持値が変化することが知られている。前報において<sup>1-6)</sup> 担体も不定形であるアルミナより結晶形で細孔径がほぼ一定になっているモレキュラーシーブゼオライト 3A を使用し、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタンの分離度、尖鋭度、テーリング値、分配係数等より各炭化水素の分離性、吸着性について論じた。また、担体表面上の各炭化水素の吸着モデルを提出した。本研究では前報の担体および同じ各低級炭化水素を使用し、吸着性をエネルギー的に定量し、さらに提出した吸着モ

デルを証明するためガスクロマトグラフィーによる各炭化水素の吸着熱の測定をした。合せて炭化水素間の分離を Greene 等の理論<sup>7)</sup> に基づいて考察した。

## 2. 実 験

試料ガスは大陽酸素社製 (メタン 19.7%, エタン 28.2%, プロパン 18.8%, *n*-ブタン 16.7%, *i*-ブタン 16.6%) および高千穂化学工業製 (メタン 32.3%, エタン 18.1%, プロパン 18.1%, *n*-ブタン 16.7%, *i*-ブタン 16.6%) の両者を使用し、互いに各実験値を照合した。ガスクロマトグラフは日立製 KGL2A を用いた。担体はモレキュラーシーブ 3A (ユニオンカーバイド社製) カラム内径 4 mm, 長さ 100 cm, キャリヤーガスのヘリウムは 43.3 ml/min とした。カラム温度は 17.0, 27.5, 40.0, 53.0°C で保持時間, 分離度, 分配係数等を次式より算出した。

$$K = \frac{t_m - t_0}{t_0} \quad (1)$$

$K$ : 分配係数 (吸着平衡定数と同意義)

$t_m$ : 試料ガスの保持値

$t_0$ : 吸着しないガス (空気) の保持値

保持値としては保持時間, 保持容量, 記録紙上の単位時間当りの長さのいずれを採用してもよいが本研究は解析を容易にするため Greene 等<sup>7)</sup>に従って保持時間 1 mm を 1.0 とする [1.0/min] を用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 カラム温度と保持値の関係

空気および各炭化水素の保持値 [1.0/min] の対数を縦軸に, カラム温度を横軸にとって, プロットすると Fig. 1 のようにメタンから  $n$ -ブタンまで良好な直線関係が得られた。

メタンだけはカラム温度の上昇にもかかわらずあまり変化がなかった。メタンの保持時間は空気の保持時間と同値であることからメタンの固体表面の吸着力は非常に小さいものと判断した。エタンから  $n$ -ブタンまではカラム温度の上昇とともに気固間の吸着力は対数的に減少する。

保持値の対数とカラム温度の逆数とのプロットは

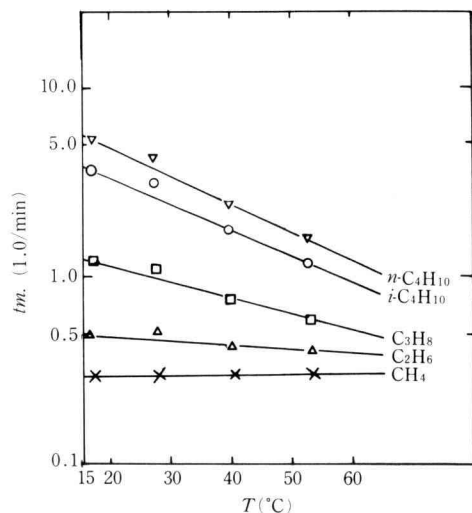


Fig. 1. Relation between retention times (1.0/min) and temperature.

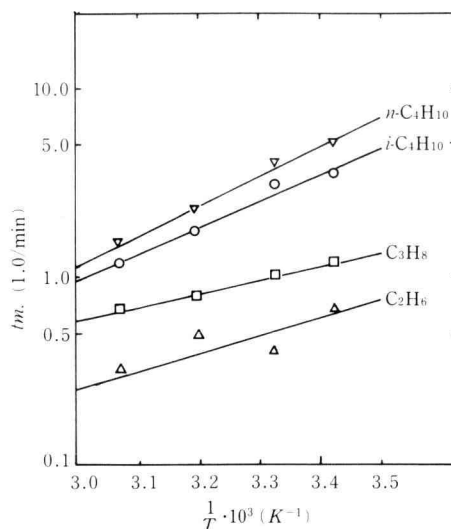


Fig. 2. Relation between retention Times (1.0/min) of lower hydrocarbons as a function of temperature.

Fig. 2 に示すようにやはり良好な直線関係となった。

直鎖構造をしている炭化水素同族列の吸着は固体表面が無極性の場合には分散力による<sup>8)</sup>。しかしゼオライトは極性を持っているとの説もあるのでモレキュラーシーブ 3A (ユニオンカーバイド社製) の固体表面の極性は小さいものと判断した。この実験では飽和炭化水素の流出順列は沸点順であり, それらの各炭化水素の  $-\text{CH}_2$  基増加数とそれらの保持値の対数は直線であることが知られている<sup>9)</sup>。Fig. 2 の結果はこのことを示している。

#### 3.2 分離度

カラム温度と分離度との関係は Fig. 3 のようにやはり直線となった。

ただしカラム温度 17.0°C と 27.5°C における  $\text{C}_3\text{H}_8 \sim i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の分離度 2 点は直線より少しはずれている。 $\text{CH}_4 \sim \text{C}_2\text{H}_6$  間と  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \sim n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  間の両分離度はカラム温度の上昇に対し平行的に減少するが,  $\text{C}_2\text{H}_6 \sim \text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 \sim n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 \sim i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の各間の分離度は平行ではない。これは前項 3.1 に述べたように温度の上昇に対し各炭化水素の保持値およびピーク幅に及ぼす影響が異なるものと推定される。また 17.0°C における  $\text{C}_3\text{H}_8 \sim n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  と,  $\text{C}_3\text{H}_8 \sim i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  間の両分離度は非常に大きい。この原因はカラム温度下降により

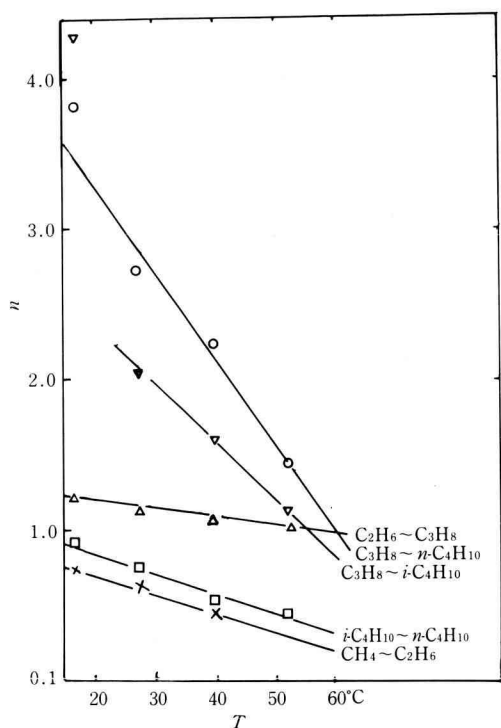


Fig. 3. Effect of temperature on lower hydrocarbon resolution.

各炭化水素の保持値、ピーク幅、テーリング値等に及ぼす影響が異なるからと思われる。一般にカラム温度が下降すれば相対保持値は大きくなるが、それに伴うピーク幅の大小によって分離は必ずしも増加しない<sup>10)</sup>。これは 17.0°C において相対保持値の大きい割にピーク幅は小さいからであろう。

### 3.3 分配係数

分配係数は (1) 式を用いて実測の保持値より計算した。例えば 100°C でキャリヤーガスの流量 43.3 ml/min 時、 $t_m = 69/60 = 1.15/\text{min}$ 、 $t_0 = 17.4/60 = 0.29/\text{min}$ 、 $K = 2.97$  となる。分配係数については、Greene らが次式を提出している<sup>7)</sup>。

$$\frac{R}{R'} = \frac{1}{K_a + 1} = \frac{LA}{F' t_m} \quad (2)$$

$R'$ : キャリヤーガスの流出線速度

$R$ : 試料ガスの流出線速度

$K_a$ : 吸着平衡定数 (= 分配係数  $K$ )

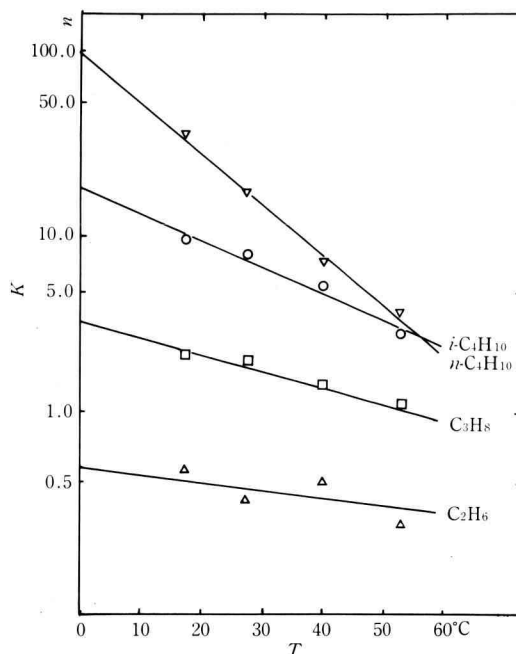


Fig. 4. Partition coefficient of hydrocarbons as a function of temperature.

$L$ : カラム長さ

$A$ : カラム断面積

$F'$ : キャリヤーガスの流量

$t_m$ : 試料ガスの保持値

プロパンに対して  $R' = 344.83 \text{ cm/min}$ 、 $R = 86.96 \text{ cm/min}$ 、 $K_a = 2.965$  となり (1) 式による値と一致する。ほかの試料についても (1) 式より分配係数を計算し、その対数を縦軸に、カラム温度を横軸にとってプロットすると、Fig. 4 の直線関係になる。

カラム温度の増大に対し分配係数は対数的に減少し、温度を下げると増加し、分離度も増大する。 $n$ -ブタンと  $i$ -ブタンの場合、分配係数の違いから温度を下げれば完全分離が可能であることが推定出来た。

### 3.4 Gibbs 自由エネルギーの計算

分配係数と Gibbs 自由エネルギーとの関係は次式で与えられるので、Fig. 4 の直線の傾きより各炭化水素に対する Gibbs 自由エネルギーが求められる。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$\Delta G$ : 気固間の吸着自由エネルギー

Table 1. Gibbs free energy (J/mol) of lower hydrocarbons from  $G = -2.303 RT \log K$ .

Sample	Temperature and Thermal energy J/mol	
	0°C (273 K)	25°C (298 K)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+ 1,200	+1,900
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	- 2,600	-1,900
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	- 5,400	-5,000
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-10,400	-7,100

$R$ : 気体定数

$T$ : カラム温度

Table 1 に 25°C (298 K) と 0°C (273 K) の 2 点についての値を示す。カラム温度の増大と共に Gibbs 自由エネルギーは増大しているが、エタンのみが負吸着となっている。また、Gibbs 自由エネルギーの減少の順位は炭化水素のピーク流出順位と一致した。

Gibbs 自由エネルギーは定温下では次式で定義される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H$ : 気固間の吸着エンタルピー (吸着熱)

$\Delta S$ : 気固間の吸着エントロピー

低級炭化水素の吸着では一般に分子運動が小さいのでエントロピーの値が小さく  $\Delta G \approx \Delta H$  と近似できる。したがって Table 1 の値は吸着熱とみなしてよい。

Greene 等はアルミナ (アルコア社製) を担体として 0°C で *n*-ブタンに対して 36,400 J/mol という吸着熱を得ている<sup>7)</sup>。Russel 等はやはりアルミナを担体として 0°C で *n*-ブタンに対して 34,300 J/mol という値を得ている<sup>13)</sup>。これらの値は Table 1 のモレキュラーシーブによる *n*-ブタンの値の 10,400 J/mol にくらべてオーダーは合っているが約 3 倍である。この値の違いは吸着のエントロピーがかなり大きいことを予想させる。担体によって分子運動の差を生ずるかもしれない。今後モレキュラーシーブ 3A 以外の 4A, 5A, 等のゼオライト, アルミナ, 活性炭, シリカ等の他の担体を用いて低級炭化水素の吸着熱を求め, 比較, 検討を行なうつもりである。

#### 4. 結 論

カラム長さ 1 m × 0.4 cm (I.D.), 担体にモレキュラーシーブ 3A (ユニオンカーバイド社製) 30~60 メッシュを活性処理を行わずに用いた。キャリアガスはヘリウムガスで, 流速は 43.3 ml/min にした。カラム温度は 17.0, 27.5, 40.0, 53.0 各 °C に変化させた。試料はメタン, エタン, プロパン, *n*-ブタン, *i*-ブタンの混合ガスを用いた。気固ガスクロマトグラフィーの方法によりカラム温度を変化させ, 保持値, 分離度を求めた。保持値の対数と分離度はそれぞれカラム温度の増大につれて直線的に減少した。保持値の対数と温度の関係より分配係数を求めた。その値は Greene 等の式による値と一致した。(3) 式より Gibbs 自由エネルギーを計算した。それは吸着熱の文献値とオーダーは合ったが値としてはかなり違った。これは担体の違いによると思われる。また炭化水素のピーク流出順位は Gibbs 自由エネルギー減少順位と一致した。

#### 文 献

- 1) K. Takizawa, T. Shimbashi and T. Shiba, Anal. Chem., 39, 1612 (1967).
- 2) 滝沢, 幾徳工業大学研究報告 B 理工学編第 7 号, 昭和 57 年, pp. 203~217.
- 3) 滝沢, 同上第 8 号, 昭和 58 年, pp. 203~207.
- 4) 滝沢, 同上第 9 号, 昭和 60 年, pp. 85~88.
- 5) 滝沢, 神奈川工科大学研究報告 B 理工学編平成 3 年第 15 号, pp. 271~278.
- 6) 滝沢, 同上平成 4 年 B16 号, pp. 301~305.
- 7) S.A. Greene, H. Pust, J. Phys. Chem., 62, 55~58 (1958).
- 8) 舟阪, 池川編, 最新ガスクロマトグラフィー基礎と応用 (I) 基礎, 広川, pp. 80~83 (1966).
- 9) 荒木他, 機器ガス分析法, 日本分析化学会編, 共立, p. 30 (1963).
- 10) 舟阪, 池川編, 最新ガスクロマトグラフィー基礎と応用 (I) 基礎, 広川, pp. 21~23 (1966).
- 11) 滝沢, 神奈川工科大学研究報告 B 理工学編第 15 号, 平成 3 年, p. 274.
- 12) J.D. Schieke and V. Pretorius, J. Chromatogr., 132, 217 (1977).
- 13) A.S. Russel and C.M. Cochrane, Ind. Eng. Chem., 42, 1336 (1950).