イソプレン製造法に関する研究 (第1報)

トリアルキルアルミニウムを含む炭化水素混合物の組成分析*

猪俣 紀**, 安藤 宏**, 榎本 稔**,
清水 征生**, 雨宮 登三***, 西方 宏之**

Studies on the Manufacture of Isoprene (I)

Analysis of the Hydrocarbon Mixture Containing Tri-Alkyl Aluminum*

by Osamu Inomata**, Hiroshi Ando**, Minoru Enomoto**,
Yukio Shimizu**, Tozo Amemiya*** and Hiroyuki Nishikata**

Summary : In the progress of the study on co-dimerization of ethylene and propylene, which is the first stage of the isoprene synthesis process, it was necessary to establish a reliable procedure for analyzing mixtures of tri-alkyl aluminums and hydrocarbons. The mixtures were treated with $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ in a specially designed apparatus and the hydrocarbon mixtures removed were divided into two or three portions and analyzed with gaschromatography. By this procedure tri-alkyl aluminums were smoothly hydrolized without any cracking of long alkyl radical into shorter paraffins or olefins. Various calculation methods combined with some calibrations were also compared.

1 緒 言

各種合成ゴムのうちで、天然ゴムと同一構造を持つシス-1, 4-ポリイソプレン (いわゆる IR ゴム) は、第2次世界大戦後に急速に発展しつつあるが、その原料であるイソプレンの供給方式は、石油化学工業においていまだに確立されていない現状である。わずかに工業的には、石油分解ガスからの抽出分離、 C_8 留分中の $\text{iso-C}_8\text{H}_{10}$ の脱水素などが行なわれているのみである。これに対し、今後発展の可能性を秘めたイソプレン供給方式として、プロピレンの二量化と熱分解を組み合わせた方法¹⁾、フォルムアルデヒド-イソブテン法²⁾、アセチレン-アセトン法³⁾ など提案されてはいるが、いずれも十分満足な方式とは考えられない。著者らは原料が豊富、安価であること、供給が安定していること、操作工程が簡単であることなど、種々の条件を考慮のうえ、次の工程によってイソプレンを得る一連のプロセスを考案した⁴⁾。すなわち、出発原料を石油化学工業で自由に供給しうるエチレンとプロピレンとし、これを共重合 (以下共二量化と名付ける) させて 2-メチル-1-ブテンとし、ついでこれを脱水素してイソプレンとする。さらにこれを濃縮精製して純イソプレンとする。

第1反応:

第2反応:

全工程のうち、トリエチルアルミニウム (TEA) を反応媒体とするエチレンとプロピレンの共二量化工程の効率いかなが本プロセスの成否を決定する最重要工程と考えられる。よって著者らは一連の総合研究のうちでも特にこの工程に関して詳細な実験を行なった。以下それらについて順次分割報告することとする。

2 分析法の選択

前記のように、著者らが意図したエチレンとプロピレンの共二量化は、プロピレンの TEA への付加と付加生成物からの、エチレンによる 2-メチル-1-ブテンの追出しの両反応を通じて、TEA を損失なく循環使用することによって達成される。したがって、全工程を解析するために必要とされる分析の対象物は、原料 (TEA, 溶剤トルエン, プロピレンおよびエチレンの単独ないし混合物)、中間生成物 (TEA の誘導体, それからの2次的生成物を含む)、および最終生成物 (2-メチル-1-ブ

* 昭和 43 年 2 月 14 日受理

** 工業技術院資源技術試験所石油部 (川口市寿町 188) Government Resources Research Institute (Kotobuki-cho, Kawaguchi, Saitama)

*** 工業技術院北海道工業開発試験所 Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

ンおよび再生 TEA のほか各種副生オレフィン等を含む)の全般にわたってすこぶる多種多様である。特にアルキルアルミニウム化合物自身の分析法が,すでに多くの困難を伴うことを考えても,適確な分析法の考案は最重点的に考えねばならなかった。有機アルキル-アルミニウム化合物の分析法としては光学的測定法⁹⁾とそれに似た滴定法⁹⁾,高級アルコールにより分解して生成物をガスクロマトグラフィーで分析する方法⁷⁾などがあるが,これらはおおむね単独物質のみを扱っており,本研究のように溶媒としてのトルエンのほか種々複雑な炭化水素類の共存する分析試料を扱った例は少ない。著者らは前記各方法を比較検討したのち,本研究の目的にもっとも適合する方法として,アルキル-アルミニウムを含む試料をまず水で処理してアルキル-アルミニウムを分解し,生成物を気液2留分に別けて別々にガスクロマトグラフィーにかけ,結果を集計して原試料の組成を求める方法を採用することにした。その際アルキル-アルミニウムから,たとえば次式のように遊離される水酸化アルミニウムも必要な場合には別に定量した。

3 アルキル-アルミニウムの加水分解

周知のように,アルキル-アルミニウムの加水分解に際しては,激しい発熱を伴うが,本研究で取り扱うアルキル-アルミニウムは 20~50% の濃度にトルエンで薄められてあるので,冷却下に水の添加をごく微量ずつ徐々に行なうことによって,分解をきわめてゆるやかに進行させることができる。水の代りにエーテルあるいはアルコール類を用いて,分解初期の急激な発熱を抑えることもできるが,この方法はガスクロマトグラムを複雑化させる欠点があるので採用しなかった。アルミニウムの

Table 1 Analysis of the Products on Hydrolysis of the Tri-alkyl-aluminums*

Component	Gaschromatogram Area (cm ²)	
	Gas	Liquid
Methane		
Ethylene		
Ethane	17.5905	15.855
Propylene		
Propane	4.50	18.270
iso-Butane		0.165
iso-Butene		
1-Butene		
n-Butane	0.451	10.122
trans-2-Butene		0.12
cis-2-Butene		
3-Methyl-1-butene		
iso-Pentane		15.31
1-Pentene		
2-Methyl-1-butene		0.03
n-Pentane		13.2135
2-Methyl-2-butene		
trans-2-Pentene		0.51
cis-2-Pentene		
C ₈ Total		
Toluene	1.926	4282.019

* 1st reaction product which olefins were removed away.

分析の場合はこの方法を探ると便利である。

さて,前記(3)式のようなアルキル-アルミニウムの分解に際して,理論的にはアルキル基はすべてパラフィンとして回収されるはずであるが,発熱その他の原因によって比較的大分子のアルキル基のクラッキングが起きる可能性がある。たとえばイソペンチル基について次のような分解が考えられる。

もし上のようにアルキル基のクラッキングが起れば必ずオレフィンを生ずるはずである。以上の疑問を明らかにするために著者らは次のような実験を行なった。すなわち,分解試料として第1反応生成物を取り(純粋な $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$ が得られなかったため), 10 mmHg, 103~104°C で減圧加熱処理によって溶存ガス,低沸点分等を十分に除いたのち,穏和な加水分解を行ない,生成物をガスクロマトグラフで分析した。得られた結果は Table 1 のとおりで,上記の処理で完全に除去しえなかったと思われるオレフィンが少量検出されるだけで,注意深い加水分解を行なえば C₅ 程度のアルキル基のクラッキングは起らないことを確認した。

4 分析試料の採取

本研究における分析試料の採取にあたっては,反応中もしくは反応終了後のいずれにせよ,加圧,加熱下の気液混合系からの平均試料を採取することが必要であるから,採取法ないし採取器具について十分検討しなければならなかった。

まず,流通方式の反応装置からのサンプリングは,バイパス回路に Fig. 1 のようなニードルバルブ付きステンレス鋼製高圧容器を結合し,これに反応中の気液混合組成そのままのものを採取した。ついで常圧室温にして,発生するガスを分け,容器中の液は加水分解用とアルミニウム定量用の試料に分ける。オートクレーブによる反応の場合には,反応終了後ただちに室温下で生成ガスを分離し,オートクレーブ内の液相から分析試料を採取する。アルキル-アルミニウムが高濃度に含まれている場合には,溶媒トルエンでうすめて分析用試料を調合した。ガス相は,ガスクロマトグラム分析の前に組成均一化のためかきまぜを行なった。飽和食塩水入りガスホルダーに試料ガスを保存する場合は,炭化水素ガスの一部が溶解して組成の経時変化を起すので注意が肝要である。この種の経時変化をチェックするために次のような実験を行なった。

容量 100 ml の気密ポンプ中に飽和食塩水 50 ml を取り,室温下に炭化水素混合ガスを封入し,約 30 分間振とうしてその前後のガス組成を比較した。その結果は Table 2 のとおりで,明らかな影響が認められた。

ガスクロマトグラフ用標準試料の純ガスを混合し,これをガス捕集びん(100 ml)に貯え,放置時間と組成変化の関係を調べて, Table 3 の結果を得た。これより,試料採取から分析操作開始までの時間は可及的に短くする必要があることを知った。

加水分解発生ガス全量が約 500 ml のとき,発生の初めから

Table 2 Composition Changes of Hydrocarbon Gas Mixture over Saturated Saline Water, being Preserved under Stirring

Component	Gaschromatogram (area) %	
	Before Stirring	After 30 Minutes' Stirring
Ethane	61.81	62.90
Propylene	5.80	5.79
Propane	18.94	18.77
Butene	1.18	0.98
<i>n</i> -Butane	5.27	5.14
<i>iso</i> -Pentane	0.98	0.93
2-Methylbutene-1	6.31	5.48
Total	100.00	100.00

Table 3 Composition Changes of Hydrocarbon Gas Mixture Allowing to Stand over Saturated Saline Water

Component	Gaschromatogram (area) %				
	Elapsed time (hr)				
	0	1.42	4.50	21.25	45.00
Ethane	18.63	19.11	18.76	18.04	17.57
Propane	18.88	17.84	17.46	18.68	17.48
Propylene	11.82	11.42	11.82	11.48	12.13
<i>n</i> -Butene	31.51	32.19	32.43	32.84	32.98
1-Butene	19.16	19.44	19.53	19.86	19.94
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 4 Analysis of Gases Formed by Hydrolysis of the 1st Reaction Product

Component	Gas Fractions	
	From 0 to 200 ml	From 201 to 500 ml
Ethane	62.51 wt%	70.28 wt%
Propylene	15.02	2.59
Propane	13.87	17.66
1-Butene	1.12	0.65
<i>n</i> -Butane	0.96	2.23
<i>iso</i> -Butane	0.59	1.24
2-Methyl-1-butene	5.92	5.34
Total	100.00	100.00

Fig. 1 Sampling Bottle (100 ml)

A: Hydrolysis flask B: Separating funnel C: Gas-cylinder
b: Moisture absorber a: Input cap D: Gas-cylinder
M: Manometer m: Magnetic stirrer

Fig. 2 Hydrolysis Apparatus

200 ml までのものと、それから後半 500 ml までのガスの分析を行なって、ガス組成が初期と後半期と異なるかどうかを比較したのが Table 4 である。この例から、分離ガスまたは分解発生ガスなどをガスホルダーに採取した際、ガスの組成の均一化にはかきまぜが必要であることがわかった。

5 アルキル-アルミニウムと炭化水素混合物の分析法

5.1 加水分解と試料採取

アルキル-アルミニウムを含む分析試料の加水分解装置としては、多くの場合 Fig. 2 のような構造のものを用いた。試料約 5 ml (3~5 g) を採取ピペットで分解フラスコ (A) に採り、密せんでひょう量する。装置内はあらかじめ乾燥窒素ガスを満たし、試料の水分、酸素などによる分解を防ぐ。フラスコ (A) は氷冷してガスシリンダーとロート (B) に連結し、シリンダーは減圧に保つ。(A) 内部を回転子でかきまぜつつマイクロシリンジ (50 μ l 容量) をゴムキャップ (a) にそう入し、発煙飛まつ状態を注意しながら蒸留水をごく少量ずつ滴下する。発生ガスを減圧シリンダー (D) に静かに移す。ゼリー状の水酸化アルミニウムの形成を伴う初期のガス発生が終ったところで、1 ml 以上の水をさらに加え、次に (B) より 7~10% の希塩酸を加えて水酸化アルミニウム・ゼリーの濁りを透明にする。フラスコの冷却を 50°C の温水浴による加温に換え、かきまぜを強めて、分解液ないしトルエン溶媒中に溶け込んでいる低級炭化水素類を追いついて、できるだけガスシリンダーのほうに移す。15 分後に室温に下げ、分解液をさらに加えて (a) の位置まで溶媒層の上面をもってくる。溶媒トルエン中には高沸点炭化水素類が溶存するので、これを C 留分と名づけ、ガスクロマトグラフ分析の液試料とする。ガスシリンダーに分取された発生ガスは、常圧下の容量、ガス密度、水素分などを測定したのち、ガスクロマトグラフ分析のガス試料 B 留分と名づける。

5.2 ガス密度測定

ガス密度の測定は各ガス成分の重量算出のために必要である。内容積 (150~160 ml) 既知の比重びん Fig. 3 を用い、これを真空にし、ひょう量後、ガスだめおよびガスシリンダーからの試料は脱脂綿を通して水滴のはいらないようにしながら、びんにガスを大気圧まで入れ、ひょう量する。Table 5 は試料の調査の組成から計算した重量値と、本法による密度測定結果

Fig. 3 Gas-Density Bottle (160 ml)

Table 5 Comparison of Measuring Method of Gas Weight

Sample	(A) Gas Weight Measured (g)	(C) Gas Volume (ml)	(D) Gas Density (g/l)	(B) Gas Weight by Calcula- tion (C) × (D) (g)	(B)/(A) ×100 (%)
Ethylene	0.623	554	1.1251	0.623	100.04
Propylene + <i>n</i> -Butane + 2MB-1 + Isoprene	1.150	629	1.8253	1.1481	99.82
LPG+2MB -1+Isoprene	1.142	633	1.8016	1.1403	99.85

から算出した重量値とを比較したものである。両者の比較によって、ガス密度測定を正確に行なえば、組成から算出した重量とはよく一致することがわかる。

5.3 分解装置の器差, 分解液の種類 および 分解発生ガス重量の測定の差

分解装置の構造の相違による分析の比較は Table 6 である。分析用に調査した試料を用いた。装置は a-タイプの枝つきフラスコに 500 ml の細長いガスシリンダー直結の簡単なものと、Fig. 2 に示す b-タイプの装置で行なった。それぞれの装置を使って測定者を変え、分析計算法も A および B 法(後章参照)による結果である。これから分解装置の相違による差の少ないことがわかる。また加水分解の際にゼリー状水酸化アルミニウムを溶かすために希塩酸を添加するが、水のみによる分解の場

合の分析結果と相違があるかどうか、また分解発生ガスの重量測定で密度測定によるものと、直接にガスの重量をひょう量した時との分析差があるかなどを検討した。実験はひょう量できるポンプ(容量 100 ml, ステンレス鋼製耐圧容器)の中で希塩酸の場合と水のみの場合の分解を行ない、それぞれ分解発生ガスをガスホルダーに移し、ポンプをひょう量して発生ガス重量を直接求めて分析計算するものと、また分解装置を常法 of the gas density measurement から算出して分析結果を出したものなどを比較したのが Table 7 である。この比較から、加水分解に酸を使用しても分析結果に影響はなく、また発生ガスの重量を測定するのに直接ひょう量によった場合と、ガス密度測定結果から算出した場合とを比較して、両者ともに分析結果に差のないことなどがわかった。

5.4 分析試料の保存

分析用の試料がガスの場合は、前章 4 の組成変化を起すから、短時間内にガスクロマトグラフ分析を行なわねばならぬが、液体の場合は多量のトルエン溶液中に炭化水素類が溶存するのであるから、密せんで冷却保存すれば長時間成分変化をきたさないと考えられる。しかるに実際に、2-メチル-1-ブテンおよび低級炭化水素の溶存するトルエン溶液について、ガスクロマトグラフ分析で経時変化を調べた結果は、この推定に反した。試料液は密せんで 5°C 以下に保存した場合で、分析結果は Table 8, 2-メチル-1-ブテンのガスクロ面積を 100 としてこれに対する他の成分の面積比を示したものである。

これから、エタンなどの低級炭化水素はトルエン溶液より蒸発して減少することがわかり、ガスの場合と同様にトルエン溶液試料も短時間内にガスクロマトグラフ分析の処理をする必要がある。

5.5 ガスクロマトグラフ測定

本研究におけるように、ガスクロマトグラフ分析試料が多数の成分炭化水素を含み、しかもそれらの沸点が広範囲にわたっている場合には、通常の方法では正確迅速さを期待することは

Table 6 Comparison of Results Obtained with Different Hydrolysis Equipments and Different Analytical Calculation Methods (Analysis of composite sample)

Kind of Equipment	(a) a-Type								(b) b-Type						a-Type		Mean of a-Type	Mean of b-Type
Experiment	a-1		a-2		a-3		a-4		b-1		b-2		b-3		a-1~a-4			
Calculation Methods	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	Mean of A Method	Mean of B Method	A-Method	
Weight % of Component																		
Ethyl-radical	45.74	46.71	46.77	46.98	46.86	46.72	47.02	47.32	44.85	42.01	45.66	46.27	45.60	44.29	46.60	46.93	46.60	45.37
Propyl-	23.24	23.57	22.57	22.62	22.46	22.67	22.08	21.95	23.43	20.69	21.62	20.52	22.55	22.23	22.59	22.66	22.59	22.53
iso-Butyl-	15.25	15.04	14.94	14.89	15.19	15.17	15.14	15.09	15.89	16.19	14.75	16.37	15.41	15.81	15.14	15.05	15.14	15.35
1-Butene	0.24	0.25	0.16	0.16	0.18	0.18	0.21	0.21	0.23	0.24	0.28	0.27	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.22
n-Butyl-radical	0.77	0.75	0.77	0.77	0.66	0.67	0.93	0.95	0.81	0.86	0.82	0.93	0.78	0.80	0.78	0.78	0.78	0.79
trans-2-Butene	0.01	0.01			0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
cis-2-Butene																		
iso-Pentane	5.97	6.20	6.26	6.20	6.16	6.14	6.44	6.39	5.44	6.12	6.42	7.79	6.77	7.19	6.20	6.20	6.20	6.21
1-Pentene	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02					0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02
2-Methyl-1-butene	7.90	7.21	7.56	7.44	7.65	7.61	7.44	7.37	8.33	9.52	9.28	6.97	7.70	8.32	7.64	7.41	7.64	8.46
C ₆	0.86	0.64	0.94	0.91	0.82	0.81	0.72	0.70	0.99	3.16	1.15	0.85	0.95	1.12	0.84	0.77	0.84	1.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.03	100.04	100.03	100.00

(a) Gas-cylinder 500 ml.

(b) " 200, 1000 ml.

Table 7 Comparison of the Hydrolysis Method
(Analysis of 2nd Reaction Product)

Kind of Equipment	(b) Glassware		(a) Pressure Bomb	
	Reagent for Hydrolysis		Total Average	
	(a) H ₂ O (wt%)	(c) H ₂ O + dil HCl (wt%)	(a) H ₂ O (wt%)	(wt%)
Ethyl-radical	20.791	20.289	21.902	21.120
Propylene	0.440	0.851	0.915	0.761
Propyl-radical	4.035	3.461	3.689	3.723
iso-Butyl-radical	0.025	0.015	0.020	0.020
iso-, 1-, Butene	0.071	0.077	0.083	0.078
n-Butyl-radical	0.560	0.447	0.505	0.504
2-Butene	0.003	0.004	0.003	0.003
iso-Pentyl-radical	1.289	1.225	1.159	1.215
2-Methyl-1-butene	1.445	1.684	1.667	1.608
n-Pentyl-radical	0.044	0.049	0.046	0.046
2-Pentene	0.010	0.020	0.018	0.016
2-Methyl-2-butene		0.007	0.005	0.004
C ₆	0.179	0.248	0.218	0.216
C ₇	0.036	0.043	0.061	0.048
Toluene	63.835	64.225	63.633	63.860
Aluminum	7.246	7.355	6.076	6.778
Total	100.000	100.000	100.000	100.000

- (a) Stainless steel bomb (100 ml)
 (b) (100 ml)
 (c) Gas weight by calculation (density)
 (d) Gas weight by direct measuring

むずかしい。よって著者らは低沸点炭化水素は低温で、また高沸点成分、トルエンなどは高温で、別々にガスクロマトグラム

Table 8 Composition Changes of Hydrocarbon Mixtures on the Toluene Solution

Component	Gaschromatogram Area*			
	Elapsed Time (hr)			
	0	2.2	19.3	20.8
Ethane	19.2	12.3	6.4	4.8
Propane	50.0	41.9	23.5	21.1
n-Butane	66.2	66.3	63.5	60.3
iso-Pentane	176.5	173.5	170.5	167.6
n-Pentane	14.3	15.7	14.9	10.3
2-Methyl-1-Butene	100.0	100.0	100.0	100.0

* Areas compared with that of 2-methyl-1-butene (as 100)

を求める方法を採用した。すなわち、カラム温度を2段階に変え、それらを連続的に分離検出する方法をとった。

a) 充てんカラムの場合 Fig. 4 に示すようなカラム回路で、トルエントラップを氷冷してトルエンを吸着させ、つぎに低級炭化水素類は氷冷した D.M.F.+B.E. カラムを通して検出したのち、トラップを沸騰水浴に浸してトルエンを追い出し、V₂を経て D.O.P. カラムを通して定量する。結果の一例を Fig. 6 に示した。

b) キャピラリーカラムの場合 Fig. 5 に示したような回路で、はじめにカラム全部を氷冷し、C₁~C₅を0°Cで検出、一定時間後、カラムを沸騰水浴(100°C)に浸し、C₆~C₈、トルエン等を分離検出する。Fig. 7 はこのようにして得られたクロマトグラムの一例である。

5.6 アルミニウムの分析

- S: Sampling input
 t: Toluene trap
 j: Heating & cooling bath
 v₁, v₂: Cut-valves
 d: D.M.F.+B.E. column
 b: D.O.P. column
 c: T.C.D.

Fig. 4 Route of Packed Column

- s: Sampling input
 g: Golay column
 d: Subcolumn D.O.P.
 j: Heating & cooling bath
 f: F.I.D.

Fig. 5 Route of Capillary Column

Shimadzu GC-2B column (0°C), alumina-squalene 8 cm+B.E.5 m +D.M.F. 3 m (100°C), D.O.P. 8 m.
 carrier-gas, H₂ 40~50 cc/min.

Fig. 6 Gaschromatogram Obtained with Packed Column

Hitachi-F 6 column (0°C & 100°C), Golay-U(squalene), 0.025 φcm×90 cm.
 packed column D.O.P. 1 m.
 carrier-gas, N₂ 1 kg/cm²G, H₂, 0.7 kg/cm²G, air 1.2 kg/cm²G.

Fig. 7 Gaschromatogram Obtained with Capillary Column

Table 9 Diagram of Analytical Calculation

アルミニウムの分析にはキレート滴定法を用いた。共二量化反応生成物の場合には、A留分ガスを除去した炭化水素類およびアルキル-アルミニウム化合物混合のトルエン溶媒層の一部を分取、精ひょうし、これを水と酸で処理してアルミニウム化合物を分解する。ついでこの液に EDTA を反応させ、過剰の EDTA を ZnSO₄ で逆滴定した。分解剤としてはエーテルとアルコールの混合液の少量を使用すると分解がおだやかに進行する。ついで水を用いる。暫時加温して EDTA との反応を完結し、ZnSO₄ による逆滴定の場合には pH を 5~6 に調節した。なお、指示薬 (Dotite XO) は滴定の直前に加えるようにした。

6 分析計算法

分析計算に必要な計算値あるいは実測値、または設定された計算式などは、共二量化反応の種々の実験目的に応じ、また測定値範囲を全体的にみて適当と考えられるものを選定して、実際には計算法 A および B 法を一般に使用し、C, D, E, F, G 法はしばしば適用した方法であり、以下にそれらを説明する。

6.1 計算法 A 法

Table 9 に示す順序で行なわれる。実験で取り扱う分析物質の量 (W) は多少にかかわらず、常温常圧では気相 (Wg) と液相 (Wl) に分かれる (4 参照)。各相からガスクロマトグラフで分析する少量を取るののであるが、(Wg) は A 留分ガスと呼び直接その少量を注入して (5.5) ガスクロマトグラム面積 (ai (area)) を測り、相対重量係数を乗じて各組成の百分率 (ai

(wt %)) から (Wg) 中のオレフィン類 (Ai ole), パラフィン類 (Ai par) などの各炭化水素成分の重量を得る。しかし液相 (Wl) の場合にはそのうちの一部 (Sd) を分取して加水分解し (5.2), 発生ガス (Vg) と分解残液 (wl) とに分け (それぞれ B 留分ガス, C 留分液と呼ぶ), B 留分ガス (Vg) はガス密度 (dg) を測定して重量 (Vg · dg) を出す, このガス中には分解装置内の空気置換に用いた窒素ガス (N₂) を含むのでさし引き, また設定したガスクロマトグラムで得られない水素ガスがあるので水素重量 (wH₂) を除いて (Vg) 中の炭化水素のみの重量 (wg) が求められる。また C 留分液中の炭化水素の重量 (wl) は (Sd) から B 留分ガスとアルミニウムをさし引いたものである。B, C 両留分ともにその少量をガスクロマトグラフで分析し, 各成分の百分率 (bi (wt %)), (ci (wt %)) を得る。そして (Wl/Sd) に拡大してオレフィン類 (Bi ole, Ci ole), パラフィン類 (Bi par, Ci par) の重量とするが, ここでパラフィン類はトリアルキル-アルミニウムの加水分解でアルミニウムに付くアルキル基の変化したものであるから, 各パラフィン類のそれに相当するアルキル基にもとした重量 (Bi alk, Ci alk) にする。また水素はアルミニウム-ハイドライド化合物の加水分解で生じたもので, B 留分ガスからパラジウム燃焼法によって水素 (vH₂ vol %) を測り, 圧, 温度補正して重量 (wH₂) を求め, 同様に計算して水素全量 (BH₂) を得る。溶媒であるトルエンの大部分は C 留分液中 (C tol) で分析されるが, ごく少量が B 留分ガス中にも含有する (B tol)。アルミニウム重量は液相 (Wl) の一部を取ってキレート分析 (5.6) で (Al wt %) を求めて重量を算出する。以上の各留分で別々に算出したそれぞれの組成成分の重量を全体的に加算して, オレフィン類, パラフィン類の炭化水素の区分けと, それにアルキル-アルミニウム化合物を作る各アルキル基等の合計を出し, 分析試料 (W) 中の炭化水素各成分およびトリアルキル-アルミニウムの重量百分率と溶媒トルエンの量が計算される。

6.2 計算法 B 法

反応生成物の場合, 分析計算上のトルエンの量はガスクロマトグラフ分析の実測値を用いず, 原料仕込みのときに分析した重量百分率を用いて行なうもので, 他は計算法 A 法と同様である。

6.3 計算法 C 法

反応生成物の場合に, 実験上の誤差でアルミニウムとそれに結合するアルキル基のモル数が一致せず差が多いとき, 分析したアルキル基の全モル数を原料のアルミニウムのモル数と照合し, 原料のモル数に合わせてアルキル基の再計算を行なう。

6.4 計算法 D 法

B 留分ガス重量はガス密度測定からでなく, ガスクロマトグラフ分析から求められた各炭化水素の容量とその密度を用いて算出する。

6.5 計算法 E 法

C 留分液の重量を実測により求める方法。

6.6 計算法 F 法

Table 10 Comparison of Results Obtained Different Analytical Calculation Methods (Analysis of Composite Sample)

Weight of Component %	Calculation Method	
	A	G
Ethyl-radical	13.370	13.959
Propylene	0.008	0.008
Propyl-radical	0.103	0.107
n-Butyl-radical	0.614	0.641
trans-2-Butene	0.004	0.004
cis-2-Butene	0.000	0.000
iso-Pentyl-radical	0.195	0.203
1-Pentene	0.010	0.010
2-Methyl-1-butene	0.028	0.027
n-Pentyl-radical	0.002	0.002
2-Methyl-2-butene	0.042	0.046
C ₈ Olefines	0.064	0.063
C ₈ -Radical	0.004	0.004
C ₇ Olefines	0.016	0.016
C ₇ -Radical	0.006	0.006
Toluene	80.823	80.239
-H Radical	0.018	0.019
Aluminum	4.678	4.644
Total %	99.990	99.998

生成物のアルミニウム wt% を原料のそれと比較して差の多い場合は原料の%を用いる。一方、B 留分ガス中の水素をパラジウム燃焼法で求め、その値を他の炭化水素のガスクロマトグラム面積と同様に逆算して加える。

6.7 計算法 G 法

加水分解で生じるパラフィン類は、原料中にすでに含有されていたパラフィンを考慮して補正し、アルミニウムに結合するアルキル基の真の数値を得るように計算する。

6.8 実験計算法の比較

前述の各計算法のうち例として、A および B 法の比較は

Table 6 のようになり、これから溶媒として多量に使用するトルエンの量の算出において、ガスクロマトグラム分析の実測値を用いる A 法と、計算値を用いる B 法との差はあまりない。また A 法と、アルミニウムのモル数をパラフィンに分配し、各成分を合計して%を計算する G 法との比較を Table 10 に示す。その他の計算法についても大同小異であり、分析結果に多少の差を生ずるが、次の反応計算の過程でほとんど差を生じないようになる。

7 結 言

エチレンとプロピレンの共二量化反応に関する研究の一環として、トリエチルアルミニウム および アルキル-アルミニウムの分析法について研究した。アルキル-アルミニウムの加水分解のために特に考案した装置を用い、多量のトルエン溶媒中において、冷却下に加水分解を行ない、アルキル基から生成するパラフィン、反応原料としてのプロピレンとエチレン、溶媒としてのトルエン等を含む炭化水素混合物を得、これをガスクロマトグラフ分析した。試料の採取および分析操作を迅速に行なうことによって、分析試料の経時組成変化を抑えることができた。また計算法についても実際に即した方式を案出して好結果を得た。本報告に述べたように分析装置と方法の利用によって、共二量化反応に関する諸実験の結果から物質収支、反応率などを十分正確に求めることができる。

参 考 文 献

- 1) Anhorn, V.J., Frech, K.J., *Chem. Eng. Progr.*, **51**, (5), 43 (1961).
- 2) *Refiner*, **42**, (11), 187 (1963).
- 3) Malde, M., Dicio, A., *Refiner*, **43**, (7), 149 (1964).
- 4) 雨宮ほか, 日本化学会 15 年会講演会 (1962).
- 5) Bonitz, E., *Chem. Ber.*, **88**, 942, (1955); Hoffman, E.G., *ibid.*, **61**, 110 (1957).
- 6) Ziegler, K., Gellert, H.G., *Ann.*, **629**, 20 (1960).
- 7) Ziegler, K., Gellert, H.G., *ibid.*, **589**, 91 (1954).

海外ニュース

Con Edison 社が低いおう原油輸入特別許可を要求

コンエジソン電力会社は、低いおう原油の割当以外の自由輸入について連邦石油輸入管理局と予備会談を行なった。昨年、アメリカ西部海岸製油所に対し、低いおう原油の自由輸入に特別許可が与えられたが、これを他の製油所にも認めてほしいということである。このような許可が与えられれば、コンエジソンその他の電力会社は、わずか 0.3% のいおうを含む重油を、発電燃料として製油所から供給を受けることができるようになる。アメリカ各地で大気汚染管理当局は、重油のいおう分の制限を行っており、ニューヨーク・ニュージャージー都心地域では、1971 年までに重油のいおう分を 0.3% に引き下げることが要求されている。外国原油は少なくとも bbl 当り 1 ドル安いので、西部海岸の低いおう原油特別輸入許可があれば、南部カリフォルニアの主要電力会社

は、5.3% いおう分重油を、コンエジソン社が現在 1% いおう分重油に支払っているより安い価で提供できるだろう。コンエジソン社のルース会長はそう述べた。引合いに出されたのは、サザン・カリフォルニア・コンエジソン社（カリフォルニア）で、同社は、その購入する原油の大部分を、新輸入計画修正のもとに輸入されるインドネシア原油から提供するよう、石油会社と協定を結んでいる。コンエジソン社は、現在、アメリカでもっとも多く低いおう原油を使用している。1% 未満のいおう重油使用に切り替えると、年間の燃料コストは 1,500 万ドル追加されるだろう。ルース会長は、コンエジソン社が 0.3% の低いおう原油に切り替えるには、1 年ないし 1 年半かけて数百万ドルの費用で、発電設備の新設が必要となるだろうと述べた。コンエジソン社の今回の提案は、アメリカ国内の多くの独立産油業者から激しい反対を受けることは確実である。西部海岸製油所に与えられている原油輸入特別廃止を求める法案が、議会に提出され審議中である。

(Wall Street Journal, Feb. 2, 1968)