関連性のある性状との関係を求め品質簡易判定法を得たが⁶⁾、これらは、濃縮 FIA 法の応用の一例である。

(昭和32年4月、日化第10年会にて講演)

終りに、本研究に御援助を賜った日本学術振興会第116委員

会に感謝申し上げる。

6) H. Taniguchi, E. Funakubo, *Technology Reports of the Osaka University* 10, 857 (1960).

炭化水素分離用シリカゲルの性能†

(昭和35年12月19日受理)

谷口 宏・船久保英一・岸野 弘*

置換展開クロマトグラフィーによる液状炭化水素混合物の分離および分析法の成否は、吸着剤としてのシリカゲルの性能に左右されるが、われわれは、分離性能以外にシリカゲルの持つオレフィン重合変質性もまた重要であることを認め、その測定法を定め、その原因について検討した。

重合性能は、シリカゲルと接触させたジイソブチレンの屈折率変化より測定した。シリカゲルの重合性は、主としてその酸性度によることを認めた。

分離性能は、イソオクタン-トルエン混合液を完全分離するのに必要なシリカゲルの重量によって評価する方法を採った。

1 緒 言

シリカゲルを吸着剤として液状炭化水素混合物を吸着分離する方法は、石油留分およびタール軽油成分の分析法として、広く活用され、また石油の工業的分離方法ともなっているが、その成果は主としてシリカゲルの性能に左右される。

その性能としては、吸着分別原理の見地から、分離に関する性能の良否が重視され、二、三の評価法^{1,2,3)}が提案されているが、一方、Mair⁴⁾ および Fink⁵⁾ らが報告している、クロマトグラフ操作中の、ある種のシリカゲルによるオレフィンの重合変質現象は、かかるシリカゲルによる含オレフィン試料の分離、あるいは分析結果を無意味にするものであって、このような観点から、シリカゲルのオレフィン重合変質に関する性能もまた重要なものといえる。

実際 ASTM⁶⁾ には、オレフィンを含む炭化水素混合液のタイプ分析法 (FIA 法) には、オレフィンを全く重合させないシリカゲルを使用すべきであると規定されているが、その具体的な判定法は記載されていない。

われわれは、炭化水素分離用シリカゲル国産化の研究中、分離性能の外に、重合性能をも規定する必要を認めたので、まず、シリカゲルによるオレフィンの重合変化を検討し、その簡易な測定法を設定するとともに、FIA 法用シリカゲルの分離性能を判定する一つの基準法を設けた。またこれらの方法によって、各種シリカゲルの吸着剤としての性能を測定するとともに、性能に影響する二、三の因子を明らかにした。

2 オレフィン重合性能

2.1 重合能測定法

1. 試薬および試料シリカゲル——

ジイソブチレン：市販品を精留し、bp 100.5~101°C 留分を用いた。 n_D^{20} 1.4110。

置換用の純水：イオン交換樹脂で精製したもの。

試料シリカゲル：約 200°C で3時間加熱活性化したシリカゲル。

2. 装置および操作法——

図1は重合能測定装置であって、加熱浴Aはシリカゲルとオレフィンの接触を均一にする

図1 重合能測定装置

ために、予め水を入れ、砂皿で加熱沸騰させておく。測定管Cにシリカゲル2g、ジイソブチレン1ml、次に同一シリカゲル3gの順に入れ、空気冷却管Dをつけて図1に示すごとく加熱浴に装置する。2時間の加熱処理後、測定管をはずして直ちに氷水を入れたビーカーにつけて冷却する。10分後にシリカゲルを50ml容量のすり合せ栓付マイヤ-フラスコに移し、測定管は約20mlの純水で洗い、洗液を上記フラスコに入れる。次にこれを20°Cの恒温槽中につけ、5分ごとに30秒間よくふりまぜる。この操作をくり返しなが

ら、30分後に更に25mlの水を加えて置換油分をフラスコ上部に浮き上らせ、再び栓をして10分間放置する。このようにして分離した油分を採ってその屈折率 n_D^* を測定する。

別にジイソブチレンのみを入れた測定管を、上記のように試料を入れた測定管とならべて、同時に加熱処理して同一操作を施し

† 本報を「置換展開クロマトグラフィーに関する研究(第4報)」とする。第3報、船久保、谷口、工化64,1615(1961)。

* 大阪大学工学部：大阪市都島区東野田町。

- 1) B. J. Mair, J. W. Westhaver, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1276 (1950).
- 2) S. Eagle, J. W. Scott, *ibid.* 42, 1287 (1950).
- 3) D. F. Fink, R. W. Lewis, *Anal. Chem.* 22, 850 (1950).
- 4) B. J. Mair, *J. Research Natl. Bur. Standards.* 34, 435 (1945).
- 5) ASTM, D 1319-55 T.

た後、その油分の屈折率 n_D を測定し、(1) 式より重合率を算出する。

$$\text{重合率(\%)} = \frac{n_D^* - n_D}{1.4482 - n_D} \times 100 \quad (1)$$

1.4482 はテトライソブチレンの屈折率文献値であって、従って、重合率はジイソブチレンがシリカゲルと接触してテトライソブチレンの屈折率を示した時を、100% 重合として表わしたものである。

本測定値は、屈折率の測定精度※1より約 $\pm 2\%$ の誤差が当然予想されるし、また測定操作による測定値のばらつきは、測定重合率の 10% 程度であることを、種々の品質のシリカゲルについてくり返し測定して確めた。

したがって、オレフィンを含む炭化水素混合物の分離分析に使用しうるシリカゲルとしては、2回の測定による平均重合率が 2% 以下であるべきことを規定した。

本装置を用いると、1回に6種のシリカゲルの重合性能試験が行なえる。

2.2 重合能測定条件の選定に関する実験的根拠

(1) オレフィンの種類およびその量の選定 高純度で、かつ入手容易なジイソブチレンを重合能測定用オレフィンとして選び、測定にはその 1ml を使用することとした。これはシリカゲルとジイソブチレンを接触させた後の水置換による分離油分の屈折率測定に必要な量を基にして決定したものである。

(2) 条件選定に用いたシリカゲル 乾燥用として優秀な性能を持つ 100~200 メッシュ粒度のシリカゲル④を主として条件選定のための実験に用いたが、これが重合能を持つことは、クロマトグラフィーによって予め確認した。

すなわち、シリカゲル④と、国産 FIA 用シリカゲル⑧とをそれぞれ 25g ずつ充填した2本のカラムにジイソブチレン 5ml を注入し、続いてエチルアルコールによる置換を行なって透過液を分割採取し、各留分の屈折率を測定して図2の結果を得た。④はジイソブチレンを明らかに変質させ、特に初期透過液は高い屈折率を示す。この屈折率の上昇はシリカゲルとの接触によるオレフィンの重合変質とみた。

図2 シリカゲルクロマトグラフィーによるオレフィンの変質状態

※1 Abbe 屈折計の測定精度を ± 0.0002 とすると、これに基づく重合率の変動は約 $\pm 2\%$ となる。

(3) 測定温度 シリカゲル 5g と、ジイソブチレン 1ml を 25, 80, 100°C でそれぞれ2時間ずつ接触させて、重合率を測定し、表1の結果を得た。

表1 測定温度と重合率との関係

温度 (°C)	重合率 (%)
25	0
80	9
100	41

すなわち、室温付近では単なる静的接触で、ジイソブチレンの重合変化は認められないが、ジイソブチレンの沸点に近い 100°C 付近では顕著な重合変質を示したので、重合率の測定には沸騰湯浴加熱法を採用した。

(4) シリカゲル量 ジイソブチレン 1ml に対し、シリカゲル量を変え2時間、100°C に加熱して重合率を測定し、図3の結果をえた。なお比較のために、シリカゲル④のほかに、別種の吸湿用シリカゲル⑨についても測定した。

図3 シリカゲル量と重合率

実験結果から、シリカゲルが約 2g までは、その量に比例して重合率も大きくなるが、4g 以上では一定の重合率を示すことが明らかになったので、測定法には、シリカゲル 5g を使用することとした。

(5) 加熱時間 シリカゲル 5g を用い 100°C で加熱し、その時間を変えて重合率

図4 加熱時間と重合率

を測定し、また別に同一条件でジイソブチレン 1ml を 92% 硫酸 2ml と接触させて、ジイソブチレンの重合率を測定、比較した結果を図4に示した。

いずれも約2時間で最大重合率になり、それ以上では安定した値を示すので、加熱時間は2時間と規定した。

要するに、オレフィンの変質は、これとシリカゲルとの十分な接触を必要とする。すなわち、クロマトグラフィーにおいて初期透過液は絶えず新しいシリカゲルと接触するため、最も重合変質をうける。一方、静的接触ではジイソブチレンの沸点 (102°C) に近い 100°C、2時間の加熱で、オレフィンはその全量がシリカゲルと接触して変質をうけるに反し、80°C では一部はまだ液体のままシリカゲル間隙に残り、変質を受けないため、それだけ低

い重合率を示した。またたとえ 100°C 2 時間の加熱の場合でも、シリカゲル量が少なければ、ジソプチレンの一部はシリカゲルと接触されずに存在し、低重合率を示すことになる。

以上のことから、シリカゲル使用量 5 g, 100°C, 2 時間という条件は妥当であると認めた。

2.3 重合能に影響する因子

各種シリカゲルの水分含有率および酸性度を次の方法で測定した。

(1) 水分含有量の測定 試料シリカゲル約 10 g を最初 130°C, 次に強熱の 2 段にわけておのおの 5 時間加熱処理し、それぞれの重量の減少から前者を自由水分 (M_1), 後者を構造水分 (M_2) と呼んで水分含有率を (2) および (3) 式より算出した。

$$\text{自由水分 } M_1 = \frac{W_0 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{構造水分 } M_2 = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

ただし, W_0 = 試料シリカゲル重量 (g)

W_1 = 130°C, 5 時間加熱後のシリカゲル重量 (g)

W_2 = 強熱 5 時間後のシリカゲル重量 (g)

(2) 水溶性酸性度 試料シリカゲル 2.5 g を 100 ml のマイヤーフラスコにとり, 50 ml の純水を加えて 80°C の湯浴中に 30 分間浸した後, 放冷して, 上澄液をビーカーにとり, また別に使用した純水をシリカゲルを入れずに同じ処理を行ない, それぞれの液の pH を測定して次式によって水溶性酸性度を求めた。

$$\text{水溶性酸性度} = \text{純水 pH} - \text{シリカゲル処理水 pH} \quad (4)$$

(3) 重合率 試料シリカゲルおよび加熱各段階のシリカゲルの重合率を上記の方法によって測定した。

p_0 は試料シリカゲルの, p_1 は 130°C, 5 時間加熱後の, p_2 は強熱 5 時間後の重合率を示す。

表 2 に測定結果を示す。

表 2 各種シリカゲルの水分, 重合率, 酸性度測定結果

試料番号	シリカゲル種類	水分 (%)		重合率 (%)			水溶性酸性度
		自由水分 (M_1)	構造水分 (M_2)	p_0	p_1	p_2	
1	デシロソナゲル社の	No. 923 (昭和30年), 1.7	4.9	0	0	4	0
2		No. 923 (昭和33年), 2.3	6.1	0	0.5	8	0.1
3		同上再生産品, 2.8	6.3	3	2.0	3	0
4		No. 922, 0.9	6.0	0	0.5	3	0
5		No. 950, 1.9	5.2	0	2	5	0.5
6		No. 912, 3.1	6.9	5	51	11	1.6
10	国産シリカゲル	T-1, 13.8	10.2	0.3	42	15	1.3
11		T-2, 7.9	13.8	29	68	11	0.5
12		T-3, 12.4	10.4	2	21	16	0.9
13		T-4, 13.9	18.4	3	21	9	0.6
14		T-5, 10.5	7.6	6	27	2	0.9
15		T-6, 3.2	11.6	22	81	0	2.0
16		T-7, 27.1	18.7	3	65	40	1.4
21		F, 7.1	20.2	6	46	0	0.8
22		S, 17.2	21.8	0	12	0	0.4
23		NC, 9.3	8.0	0.3	22	3	0.7
24	その他	D-C-1, 9.7	7.5	19	65	3	0.6
25		D-C-2, 0.4	15.4	20	61	45	1.2
31	セラライト酸性白土	0.2	0.5	0	27	0	—
32		1.2	12.4	79	133	78	1.7
33		0.9	10.2	0.3	1	0.3	-1.1

表 2 の結果より次のことが明確となった。

自由水分の除去はクロマトグラフ実施の際に, 分離能を増大するために, 通常に行なう操作であるが, これによって, 重合率は上昇し, 構造水分の除去で重合率は減少する。しかし, 含水量と重合能との間には特別な傾向は認められない。

一方, 水溶性酸性度と脱自由水分シリカゲルの重合率 p_1 とは図 5 に示すごとく, 二, 三の例外はあるが, 酸性度の大きなシリ

図 5 水溶性酸性度と重合率 p_1 (数字は表 2 の試料番号を示す)

カゲルほど重合率は大きくなる比例関係を示している。

図 5 で試料番号 11, 25 のシリカゲルは, 水溶性酸性度が比較的小さいにもかかわらず, 大きな重合率を持つ特異性を示したが, これについては水溶性酸性以外の原因が存在すると見られる。

いま, シリカ-アルミナ系触媒について, Johnson⁶⁾ が行なった

固体酸測定法を用いて, 十分水洗して水溶性酸性を除去した数種のシリカゲルの固体酸量を測定し, 重合率との関係として表 3 および図 6 の結果を得た。

表 3 固体酸量と重合率

試料番号	水洗前の重合率 p_1 (%)	水洗後の重合率 p_2 (%)	固体酸* (meq)	水洗前の酸性度
2	0.5	0	0	0.1
5	2	0.3	0	0.5
9	47	21	0.09	1
10	42	8	0.04	1.3
11	68	66	0.24	0.5

* シリカゲル 1 g に対する中和に必要な N-ブチルアミンの量をミリ当量で示した。

すなわち, 水洗後の重合率は, 固体酸量が多いほど大となる直線関係を示した。

2.4 FIA 分析におよぼす重合能の影響

FIA 法においては, クロマトカラムで分離した芳香族, オレフィンおよび飽和炭化水素, それぞれの吸着帯の境界を蛍光指示薬によって, それぞれ異なった色調に着色して, 吸着帯の長さを測定するのであるから, これらの境界が明瞭で, 幅を持たない線となることが望ましい。

そこで, 重合能とこれらとの関係を明確にするため, 種々のシリカゲルを試料として, FIA 分析および重合度の測定を行なった。

FIA 分析はヘキサン 30%, ヘキセン 20%, ベンゼン 50% の調査試料について実施し, 分離吸着帯の境界蛍光環の発色状況, 分析精度を求めた。表 4 にその結果を示す。

境界の鮮明度が明瞭なものは◎, 少しうすくなったものは○, ほとんど見えないうえに全く消色したものを×で示し, 分析精度は分析値が調合率に対し ±1% 以内のものを◎, ±1% 以上のものを△とし, 境界不明のため分析出来なかったものを×で示した。

重合率の大きなシリカゲルは, 蛍光指示薬による境界環の発色をうすくし, 特に飽和分とオレフィン分吸着帯の境界を示す黄色 6) O. Johnson, J. Phys. Chem. 59, 828 (1955)。

図 6 固体酸量と水洗後の重合率 p_1 (数字は表 2 の試料番号を示す)

表 4 各種シリカゲルによる FIA 分析と重合率との関係

吸着剤の種類	FIA 分 析					重合率 ρ_1 (%)	水溶性 酸性度	
	螢光環発色状態		分 析 精 度					
	黄色環	青色環	飽和分	オレフ ィン分	芳香族 分			
デビソン No.923	◎	◎	◎	◎	◎	0	0.1	
デビソン No.922	◎	◎	◎	◎	◎	0	0	
国産シリカゲル	FIA 乾燥用	◎	◎	◎	◎	◎	0.5	0.2
	〃	◎	◎	◎	◎	◎	47	1
	〃	△	◎	△	◎	◎	68	0.5
	〃	△	◎	△	△	◎	21	0.6
	〃	×	×	×	×	×	81	2.0
アルミナ	〃	○	×	×	◎	65	1.4	
	△	×	×	×	×	1	-1.1	

環を消色させる傾向があり、これは測定温度の高い夏季では更に強く現われて、黄色環は全く消失する。従って、かかるシリカゲルを用いてオレフィンを含む炭化水素混合物を FIA 法によって分析することは不可能であって、結局オレフィン重合率大なるシリカゲルは、たとえいかに分離に関する性能がよくとも、FIA 分析に用いることは出来ないという結論をえた。

3 FIA 用シリカゲルの分離性能

3.1 分離性能判定法

炭化水素分離用シリカゲルの分離性能は、従来イソオクタン、トルエン混合液によるトルエンの選択吸着量²⁾、あるいはトルエン吸着容量³⁾等によって評価されていたが、これらの値は、各種シリカゲル間の分離性能を、単に比較するのみであった。われわれは、置換展開クロマトグラフィーの分別に関する理論的考察より、2成分混合物の完全分離に必要な吸着剤量を求める式を誘導したが⁷⁾、これを用いて操作法が規定されている FIA 法において吸着剤として用いるシリカゲルの分離性能良否の判定を次の手順で行なうことにした。

(1) トルエン容積分率が 0.7 であるトルエン-イソオクタン混合液を用いて、別報⁷⁾記載の方法で単位保持液量 H 、トルエンの見掛けの選択吸着量 $q_{u(0.7)}$ および充填比重 d_p を測定する。

(2) トルエン-イソオクタン-シリカゲル系ではトルエン濃度、 $c=0.7$ 以上において、 q_u と c はほぼ直線関係を有し、それは (2) 式によって示すことが出来る⁷⁾。

$$q_{u(c)} = \frac{q_{u(0.7)}(1-c)}{0.3} \quad (2)$$

従って、これより $c=0.99$ の q_u 値を求めると (3) 式となる。

$$q_{u(0.99)} = \frac{q_{u(0.7)}}{30} \quad (3)$$

(3) いま、トルエン濃度 0.99 であるイソオクタンとの混合液 0.75 ml※2 を完全に分離するのに必要なシリカゲル量 W_B^E を

(4) 式から H および $q_{u(0.7)}$ を用いて近似的に得る。

$$\begin{aligned} W_B^E &= V(1-c) \left(\frac{1}{H} + \frac{c}{q_u} \right) = 0.75 \left(\frac{0.01}{H} + \frac{0.0099}{q_{u(0.99)}} \right) \\ &= 0.0075 \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{q_{u(0.99)}} \right) = 0.0075 \left(\frac{1}{H} + \frac{30}{q_{u(0.7)}} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

(4) 分析液の分離に用いられる FIA 法定量管のシリカゲル充填部の内容積※3は約 5 ml である。

7) 船久保、谷口、投稿中、工化誌、置換展開クロマトグラフィーに関する研究 (第 5 報)

※2 ASTM における FIA 法に使用する分析液の量。

したがって、

$$5 \text{ ml} > W_B^E / d_p \quad (5)$$

(5) 式が成立すれば分析液が定量管分析部に入るまでに分離が完了していることになる。この (5) 式の関係を FIA 法用分離能判定の基準として採用し、(4) 式で求めた W_B^E の値を (5) 式に入れて分離性能の良否を判定した。

3.2 判定法についての注意事項

シリカゲル分離性能の良否は、FIA 分析の対象となる試料成分全般にわたり考慮しなければならないが、FIA 法は極めて広範囲に利用されるため、成分内容および組成が不同である種々の試料について、分離性能を検討しておくことは不可能である。そこで、一つの基準として上記の判定法を規定したのであるが、これは次の理由によるものである。すなわち、測定の容易性よりイソオクタン-トルエン系を採用し、この系においては FIA 分析適用範囲で、最も分離困難なトルエン濃度 $c=0.99$ の場合の分離に必要なシリカゲル量より、分離性能の良否を判定したのである。

従って本判定法によって不良と判定されても、FIA 法に使用出来ないことを意味するものでなく、分離されにくい試料の分析にはこのようなシリカゲルの使用を避けるべきであるとするもので、全く使用不能は $q_u=0$ によって断定される。

4 各種シリカゲルの FIA 用としての性能判定例

Davison 社 FIA 用シリカゲルおよび 100~200 メッシュ粒度の各種国産シリカゲルの重合率および分離性能を測定し、表 5 に示すごとく FIA 用としての性能を判定した。

表 5 各種吸着剤の FIA 用としての性能

吸着剤種類	分離性能				重合性能		総合判定
	H (ml/g-ゲル)	$q_{u(0.7)}$ (ml/g-ゲル)	W_B^E/d_p (ml)	判定	重合率 (%)	判定	
*輸入品	0.72	0.070	6.0	不良	0	不良	不良
昭和 30 年輸入	0.82	0.076	4.2	不良	0.2	不良	不良
昭和 33 年輸入	0.86	0.068	4.4	不良	2	不良	不良
同上再生品	0.72	0.086	3.3	良	0.5	良	良
国産各社シリカゲル	FIA 用**	0.69	0.077	3.5	68	不良	不良
A 社乾燥用	0.47	0.031	6.5	不良	58	不良	不良
A 社乾燥用(特殊)	0.66	0.058	4.4	不良	46	不良	不良
B 社乾燥用	0.65	0.055	4.3	良	25	不良	不良
C 社	0.65	0.055	4.1	良	12	不良	不良
D 社	0.64	0.052	5.1	不良	22	不良	不良
E 社	0.51	0.053	4.6	不良	65	不良	不良
F 社							

* Davison 社製 No.923 ** トーカイゲル F1

ASTM が FIA 用として指定する Davison 社のシリカゲルは、重合性能の点では極めて優良品ばかりであるが、分離性能は輸入年度によって幾分の差が認められるので、使用に際して性能を検討しておく必要がある。また使用後のシリカゲルの再生は、それをアルコール洗、水洗、酸洗、水洗を行なった後、加熱活性化したものであるが、再生品も十分に満足出来る性能を持っている。しかし、再生処理に長時間を要するので FIA 用としては再生を行なわないで、Davison 製 No. 923 か、国産 FIA 用を毎回換えて使用の方が有利である。

国産シリカゲルでは、FIA 用としてすでに販売されているものは、優秀な性能を持つが、他の乾燥用国産シリカゲルは分離性能の点ではかなり良好であるが、重合性能の点で品質が劣り、従って FIA 用としては、そのままでは使用することは出来ない。

(昭和 35 年 4 月、日化第 13 年会発表)

※3 分離部と装入部で、分離に役立つシリカゲル充填部の内容積。