(昭和 33 年 12 月 6 日受理)

粗製メタノールおよび副生ガ級アルコール類 のガスクロマトグラフィーによる分析

Analysis of Crude methanol and Byproduced Higher
Alcohols by Gas Chromatography

山 本 為 親*・ 斉 藤 和*

Tamechika YAMAMOTO

Kazu SAITO

A crude methanol synthesized in plant from natural gas as a raw material contains a small amount of impurities of several kinds. Confirmation of these by qualitative analysis can be made by means of usual chemical and physical methods but there are many difficulties for their quantitative determination. Qualitative and quantitative determinations are made simply by use of Fischer Scientific Company's partitioner gas chromatography. Impurities detected at the end of catalytic process by the gas chromatography are methyl ether, methyl formate, acetone and other C:O compounds, benzene, cyclohexane, methylcyclohexane and other aromatic compounds, higher alcohols having 2~7 carbon atoms, and normal paraffins having 5~9 carbon atoms. Compounds having higher boiling points than these require considerable time for analysis and they are left undetermined. Detailed analytical values of aromatic compounds and higher alcohols in the crude methanol are not given in this report as their amount are very small. Although the qualitative analysis by gas chromatography can be made by measuring the retention time but its reconfirmation is made by infrared absorption of a fraction from redistilled portion and by measuring the melting point of its urethan derivative.

I. 緒 言

工業的に合成された粗製メタノール中の不純物の分析については、かつて益子洋一郎、佐伯慎之助、吉本敏雄、富田弘氏¹⁻³⁾らの報告があり、精密蒸留、赤外線吸収スペクトル、ラマン効果、結晶性誘導体の合成などの分析方法を用いて次のものの存在が明らかにされた。ジメチルエーテル、ギ酸メチル、メチラール、酢酸メチル、メチルイソブチルエーテル、ジメチルアセタール、エタノール、正プロパノール、イソブタノール、活性アミルアルコール。その他 137°C 付近およびそれ以上高沸点の留出残査のなかにケトン、アルデヒド、炭化水素の存在

* 日本ガス化学工業株式会社研究所 (新潟市榎町五番地)

することが報ぜられている。

しかしこれらは粗製メタノールの分析ではなく、工業装置の精留塔で分離された不純物の分析であって、これらの不純物の粗製メタノール中における存在量はある程度の推定は可能であるが定量分析としては不十分なものである。

われわれは工場で天然ガスより得られた一酸化炭素と水素より製造された粗製メタノール中の不純物の定量を行う目的をもってガスクロマトグラフィー分析を行った。もちろん粗製メタノール中の不純物の含有量は触媒の組成や反応条件によって変化し、あるいはまた触媒の活性の初期と末期とでは当然異なるものと予想されるので、ここで得られた結果はその一例にしか過ぎないので

あるが後記のごとき確さは有する分析値が得られたのでここに報告する。

II. 装 置

フィッシャーサイエンティフィック社製のパーテションーガスクロマトグラフ装置^{3,5)}を使用した。検出器はサーミスターを使用した拡散型で直流 20 mA を通した。カラムは外径 6 mm の銅管を直径 13~15 cm 前後のコイルにまいたもので一本の長さは 50 cm~2 m 位である。

記録計はブリストル製電子管式自動平衡型電圧記録計でフルスケール 5 mV である。記録用紙の送りスピードは毎分 0.5 cm である。

III. 実 験

1. 粗製メタノールの分析 日本ガス化学工業株式会社新潟第一工場で製造されたものを試料とした。

粗製メタノール中の不純物中、低沸点成分は分留すれ

ば気化して失われることを考慮し、まずそのままをガスクロマトグラフによって分析した。図1は粗製メタノールをそのままオクタデシルアルコール 25 g を Johns-Manville セライト No. 408 または No. 410 の 30~60 メッシュ 100 g に吸収させた 70 cm のカラムをもって 60°C にてヘリウムをキャリアガスとして描いたクロスマトグラムである。ジメチルエーテルとギ酸メチルは感度 100, メタノールは感度 3 で描かれている。図中それぞれのピークの確認は純物質とリテンションタイムが一致することで同定したものである。これによってジメチルエーテル 1.2 wt% (以下はすべて wt%) ギ酸メチル 0.3%, またカールフッシャー試薬による滴定により水は 14.1% を含むことがわかった。さらに微量の高沸点物を精査するために精密蒸留を行ったときの蒸留曲線を図2に示した。

使用した蒸留塔は長さ約 50 cm, 理論段数およそ 80 段のコンセントリック精留管である。図示のごとく留分

図 1

図 2

図 3-1

図 3-2

図 3-3

図 3-4

図 3-5

図 3-6

図 3-7

を区分して採取し、試料1から6までおよび蒸留残渣とホールドアップを含めた7つに分けた。そのおのこのガスクロマトグラムは図3の1から7までに示されている。

図中 x_1 , x_2 , x_3 に相当する物質の同定は行っていないが x_1 は沸点から考えてメチラール (bp 42.°C), 酢酸エチル (bp 54.2°C), アセトン (56.2°C), 酢酸メチル (57.3°C), メチルイソブチルエーテル (59.0°C 741mm), ジメチルアセタール (64.3°C) 等と想像され、 x_2 は No. 1 にも同様のピークの出ていることよりエチルエーテル (bp 34.6°C) とも思われる。しかし文献1)~3)ではエチルエーテルは報告されてなく、今回リテンションタイムが丁度一致したのでエチルエーテルとしたのであるがこの点に多少の疑いがある。 x_3 は水であろうと想像される、水のリテンションタイムはその含有量の少ない時は短く、多い時は長くなり変動が大きいのでリテンションタイムより同定することは困難の点が多い。また No. 5 にみられるイソプロパノールも同様に文献1)~3)には記載されていないのであるが、たまたまりテンションタイムが一致したものである。正プロパノール、イソブタノール、正ブタノールの存在することからイソプロパノールも当然存在してもよいと思われるが、一方工場において高級アルコールを多く含有するものを製造する目的で操業した時の試料中に、正プロパノール、イソブタノール、正ブタノールがそれぞれ3~10%存在する時でもイソプロパノールがほとんど存在しないこともガスクロマトグラフによる分析で知られた。

もしこのイソプロパノールに相当する物質がパラフィン類であるとすれば、使用したカラムでは沸点がイソプロパノールより10~15°C高いもののリテンションタイムに相当し、 n -ヘプタン (bp 98.4°C) あるいは n -オクタン (bp 125.7°C) 等と思われる。文献3)には n -ヘプタンや n -オクタンの存在が認められている。沸点の低いジメチルエーテル (bp -23.7°C) が No. 2 にはみられるが No. 1 にピークのないのは、図2に示すごとく No. 1 はその留分が2.0 cc で No. 2 の5.8 cc より少量であり、蒸留後、室温で2日近く放置しておいたものを分析した結果であるので揮発してしまったのではないと思われる。ゆえにジメチルエーテルの含有量は図1に示すごとく、工場の合成塔より得られた粗製メタノールをそのままただちにガスクロマトグラフで分析した値を表1に示した。表1は図3のNo. 1~No. 6 とホールド・アップのそれぞれを定量した結果をまとめたものである。定

表 1

全体の割合		微量物の内訳	
(CH ₃) ₂ O	1.2 wt%	(C ₂ H ₅) ₂ O	6.5×10 ⁻³ wt%
		C ₂ H ₅ OH	8.6×10 ⁻²
HCOO(CH ₃)	0.3	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	4.5×10 ⁻³
		<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	7.6×10 ⁻²
CH ₃ OH	84~85	<i>s</i> -C ₃ H ₇ OH	3.6×10 ⁻³
		<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	3.3×10 ⁻²
H ₂ O*	14.1	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	2.5×10 ⁻²
		bp 120~130	1.8×10 ⁻²
その他	0.2~0.3	C ₆ H ₁₁ OH,	0.1~0.2
		Hydrocarbon x_1 , x_2	3.9×10 ⁻³

* H₂O は Karl Fisher's Reagent による。

図 4

量はこのピークの面積を測定し、これを既知量の純物質によるピークの面積と対比して行った。しかしジメチルエーテルはガスであるがフッシャーサイエンティフィック社の装置には気体試料を正確に送入するサンプリングコックを備えていないのでジメチルエーテルの熱伝導度をギ酸メチルに等しいとして面積を重量に換算した。 x_1 および x_2 はメタノールと熱伝導度がほぼ等しいとして計算した。この仮定による誤差は測定値の 5% 以下と推定する。なおジメチルエーテルはその後数回の実験により合成塔より得られた粗製メタノールをただちに分析すると 1~2%, ときには 3% 近くの値が得られている。

水は使用したカラムではメタノールとの分離が不完全なことで、水の検量線に直線性が少ないので誤差の大きくなることを恐れカールフッシャー試薬により定量した。

2. メタノール合成に副生する高級アルコール類の精査 先に合成された粗製メタノール中の高級アルコール類の定量を行ったが、これをさらに精査し、でき得

表 2

	試料 1	試料 2	試料 3
CH ₃ OH	9.6	12.6	12.6
C ₂ H ₅ OH	0.0	0.0	0.0
i-C ₃ H ₇ OH	0.0	0.0	0.0
n-C ₃ H ₇ OH	6.1	6.0	6.1
s-C ₄ H ₉ OH	0.6	0.5	0.6
i-C ₄ H ₉ OH	35.9	35.7	36.2
n-C ₄ H ₉ OH	4.9	3.0	4.9
bp 120~130	20.4	15.4	13.3
H ₂ O	22.5	26.8	26.3
D ₂ O	0.8530	0.8537	0.8536
Total	100.0	100.0	100.0

(wt%)

図 5

ばこれより比較的含量の多いイソブタノールの分離に資せんとして、工場の精留装置によって分離された高級アルコール留分を試料としてガスクロマトグラフ分析を行った。

試料そのままのガスクロマトグラムを図4に、これによって得られた分析値を表2に示した。また試料3について高さ1m 理論段数およそ20段の精留塔で精留し、64~87.2°C, 87.2~108.0°C, 108.0°C以上の初留、中留、残液の3つの留分に分けた。その場合の蒸留曲線を図5に、図中に記入したおのおのの留分のクロマトグラムを図6に示した。87.2~108.0°Cの中留分は水との共沸混合物として留出し、静置すれば約94%の水を含む下

層と、アルコール分の多い上層の二液層に分離するゆえに、上下層を別々に測定した。

残液のクロマトグラムのピークの上に記載した沸点は図7に示すごとくアルコールの沸点とリテンションタイムを片対数のグラフに目盛ると直線性の成立することより目安をつけた。ここで実験Iは流速が遅くリテンションタイムの長い場合である。イソプロパノールと第二ブタノールは、第二アルコールであるゆえ別の直線を作るが、他は第一アルコールであるので大体同一直線上にある。この直線を利用してアルコール類の検索を行うことができる。

表3は試料3についての分析結果である。この結果を

図 6

合計し全体に対する割合を求め蒸留前後の分析値と比較したのが表 4 であり比較的よく一致している。

図 7

表 3

		初 留	中 留		残 液
			上 層	下 層	
留出温度(℃)		64.0~ 87.2	87.2~108.0		108.0~
D ₄ ²⁰		0.8586	0.8405	0.9833	0.8228
留 出 量 (g)		264.5	336.2	70.8	98.7
Wt%	CH ₃ OH	31.0	4.8	0.0	0.0
	n-C ₄ H ₉ OH	10.6	5.6	1.2	0.0
	s-C ₄ H ₉ OH	2.2	0.6	0.0	0.0
	i-C ₄ H ₉ OH	36.3	54.7	4.6	0.0
	n-C ₅ H ₁₁ OH	0.0	6.8	0.0	8.3
	H ₂ O	19.9	24.1	94.2	2.7
	そ の 他	0.0	3.4	0.0	89.0
Total		100.0	100.0	100.0	100.0

表 4

Wt%	蒸 留 前	蒸 留 後
CH ₃ OH	12.6	12.7
n-C ₄ H ₉ OH	6.1	6.2
s-C ₄ H ₉ OH	0.6	1.0
i-C ₄ H ₉ OH	36.2	36.8
n-C ₅ H ₁₁ OH	4.9	4.1
H ₂ O	26.3	26.3
そ の 他	13.3	12.9
Total	100.0	100.0

この分析によって明らかなごとくイソブタノールの含量が最も多いのでこれを分離する目的で試料を別に取り、メタノールおよびそれ以下の沸点の物質を精留によ

表 5

106.0~108.0°C 留出液	
n-C ₅ H ₁₁ OH	1.0~1.5
s-C ₅ H ₁₁ OH	0.2~0.5
i-C ₅ H ₁₁ OH	93~94
n-C ₆ H ₁₃ OH	2.0~3.0
C ₅ H ₁₁ OH~H ₂ O	3.0~4.0
	0.1 以下

って除いた後、無水炭酸カリをもってよく脱水して精留し、106~108°Cの留分を取り粗製のイソブタノールとした。これのガス

クロマト分析の結果を表 5 に示した。

これ以上の高沸点留分はきわめて複雑なアルコール類の異性体の混合物であろうと想像される。これらが第一および第二アルコールの混合物であることは G. D. Grave⁶⁾ や R. B. Anderson⁷⁾ らによって報告されている。Grave の方法によって第一・第二アルコールを分離するため、これのベンゼン溶液に無水フタル酸を加え煮沸し、ついで希カセイソーダをもって中和してカセイソーダ可溶分を分ける。このさい第一アルコールはフタル酸の半エステルのソーダ塩となって分離される。この操作を繰返して第一アルコールを完全に分離し、この水溶液を微酸性として、分離されるアルコールをエーテルに取り、エーテルを留去したものを第一アルコールとした。残るベンゼン溶液はベンゼンを留去して第二アルコールおよびその他の混合物とした。これより第一アルコール約 90%、第二アルコール約 10%、また Lucas⁸⁾ テストにより塩化亜鉛の濃塩酸溶液にアルコールを加えて振りまぜると第三アルコールは直ちに試薬に不溶の塩化アルキルを生成して濁りを生ずるのであるが、試料はこれに対して反応がなかったので第二アルコールはほとんど存在しないものとした。

先の第一、第二アルコールのクロマトグラムを図 8 に示した。これにエーテルおよびベンゼンのピークの表われているのは溶剤の留去が不完全だったことによる。これによれば高沸点部分は比較的簡単な物質より構成されるものように見えるがさらに分離能の高いカラムを使用して精査する必要がある。

3. その他の方法による高級アルコールの同定 前述の正プロパノールをはしめとする各種アルコールはすべてリテンションタイムが既知物質と一致することによって同定したものであるが、その点に多少の疑いなしとしない。この点を確かめる目的をもって先と同様に、工場の精留装置より得られた高級アルコール留分を試料として最初長さ 30 cm、内径 1 cm の蒸留塔に 0.3 cm × 0.3 cm の金属製ラッシュ・リングを充填した理論段数

残液の正ブタノールのピークの肩に出るピークと沸点125°C付近の物質に対してはペンタノール-3(bp 116°C), ペンタノール-2 (bp 119°C), 活性アミールアルコール(bp 128°C)の三者の存在が予想されたのでその留分を取り液体のまま(溶媒で希釈せずそのまま Capillary で)赤外線吸収スペクトルを調べて見た。その結果は図9のごとくであり基準スペクトルとはほぼよく一致している。

基準スペクトルは、活性アミールアルコールを市販のフーゼル油より、ペンタノール-2 とペンタノール-3 を市販の“セカンダリーアミールアルコール”より精留によって得、これをガスクロマトグラフに注入しピークが1ヶしか出ないことを確認して使用した。ペンタノール-2については他成分と沸点が近い蒸留がむづかしく未測定である。

4. 紫外線を吸収する物質について 益子洋一郎, 佐伯慎之助氏は粗製メタノール中の高沸点留分中にア

ルデヒドおよびケトン類の存在することを報告されている。飽和アルコールは200~350 m μ のいわゆる紫外領域に吸収をもたないがアルデヒド、ケトンは270~280 m μ の範囲にカルボニル基による吸収の最大値を有する。高級アルコール留分試料2と3を50%メタノール溶液として日立製分光光度計 EPU-2 で測定した結果を図10に示した。この吸収帯はアルデヒド、ケトン、キシレン、トルエン等の吸収によく似ている。試みに試料中に2,4-ジニトロフェニールヒドラジンを加えて反応せしめたところ、少量の2,4-ジニトロフェニールヒドラジンの鮮黄色針状結晶を生じた。したがってカルボニル化合物を含むことは明らかであるが、このものの精査はまだ行っていない。

IV. 総 括

ガスクロマトグラフによって粗製メタノール中の不純物の分析を行った。その結果はメタノールより低沸点のものおよそ1.5% (主としてジメチルエーテル、ギ酸メチル等) メタノール 84~85%, 水は14.1%, その他微量物として各種アルコールや炭化水素が合計0.2~0.3%であり、なお少量のアルデヒド、ケトン等の存在が認められた。なお、本分析における誤差は相対誤差として3~4%以下である。

文 献

- 1) 益子洋一郎, 佐伯慎之助, 吉本敏雄, 富田 弘, 工化 **59** 239, 243, 250 (1956)
- 2) 益子洋一郎外, 東京工業試験所報告 **51** 77, 85, 98 (1956)
- 3) 佐伯慎之助, 化学の領域増刊号赤外吸収スペクトル 第2集 p. 89 (1956) 南江堂
- 4) 高山雄二, 化学の領域 **12** 234 (1958)
- 5) 武内次夫, 高山雄二, 入門ガスクロマトグラフィー p. 10 (1958) 南江堂
- 6) G. D. Grave, *Ind. Eng. Chem.* **23** 1381 (1931)
- 7) R. B. Anderson, et al., *Ind. Eng. Chem.* **44** 2418 (1952)
- 8) Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 802 (1930)
- 9) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Cutin "The Systematic Identification of Organic Compounds" p. 211 (1956) New York, John Wiley & Sons, I.N.C.
- 10) *ibid.* p. 280

図 10