



Title	置換展開クロマトグラフィのタール系軽油類への応用に関する研究
Author(s)	谷口, 宏
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28439
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	谷 口 宏
たに ぐち ひろし	
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 227 号
学位授与の日付	昭和 36 年 9 月 30 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻
学位規則第 5 条第 1 項該当	
学位論文題目	置換展開クロマトグラフィのタール系軽油類 への応用に関する研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 船久保英一 教授 八浜 義和 教授 堤 繁 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 桜井 洋

論文内容の要旨

置換展開クロマトグラフィをコールタール系軽油類の分離および分析に利用する事を目的とし、まず置換展開クロマトグラフィの分別現象を理論的に考察解明し、次に、タール系軽油代表化合物の FIA 分析における分離性を検討して応用上の基礎を確立してから、本法を実際軽油試料に適用した。さらに、炭化水素分離用シリカゲルの性能判定法を規定し、その製造法について検討した。

第 1 編においては、まず、置換展開クロマトグラフィの分別現象を理論的に考察し、吸着平衡と吸着平衡到達速度を含む吸着剤の吸着特性値として見掛けの選択吸着量と単位保持液量を採り、これらと吸着帯境界移動率との関係式を誘導し、これらの関係を実証した。次に、タール系軽油類に含まれる成分の代表化合物についてシリカゲルを吸着剤とした場合の分離性を検討し、FIA 分析法（螢光指示薬を用いた置換展開クロマトグラフィによる炭化水素のタイプ分析法）では、鎖状共役ジエンの 2,3-ジメチルブタジエンはオレフィンタイプとして定量されるが環状共役ジエンのシクロペンタジエンは芳香族タイプとして、また、二硫化炭素は主としてオレフィンタイプとして定量されるという特異性を明らかにした。上記の結果は FIA 法の分析原理を明らかにし、置換展開クロマトグラフィの操作条件決定の根拠を与えると共に本法のタール軽油留分への適用範囲を示して応用上の基礎を与えるものである。

第 2 編は FIA 法を利用したコールタール系軽油成分の分析法について記述した。すなわち、置換展開クロマトグラフィによる試料中の飽和炭化水素の濃縮と、濃縮油の FIA 分析によってタール系軽油中の微量飽和炭化水素を定量する方法を確立し、この方法を本邦タール系軽油製品に適用し、その平均品質を明らかにすると共に軽油品質と性状との関係を得て軽油の簡易品質判定基準を設定した。また、FIA 分析と精密分留とを組み合せてタール系軽油を分離分析し、さらにジエン価、全硫黄分の測定を行って複雑な組成の粗軽油類の成分内容をかなり詳細に推定する方法を得た。この方法は精密分析のための予備分析法として、あるいは、工場現場における簡易分析法として極めて有用である。

第3編は置換展開クロマトグラフィを成分分離の手段として採用し、精密分留を適宜組み合せて成分の系統的分離を行い、種々の性状の測定や機器分析によってコークス炉ガス軽油ベンゼン前留分とオイルガス軽油の成分検索を行ったものである。コークス炉ガス軽油ベンゼン前留分にはベンゼン以外にシクロペンタジエン、イソブレン、ピペリレンの共役ジエン類やメチルペンタン、ヘキサン、メチルシクロペントンおよびシクロヘキサンの飽和炭化水素、さらに、二硫化炭素、硫化水素、シアニオンの存在を認め、また、その概略組成を求めた。オイルガス軽油の場合もベンゼン前留分には含有量の相違はあるが、成分内容はコークス炉ガス軽油の場合と大差はない事を認めた。これらの結果は成分を単離確認し、その組成を明らかにした点で従来のこの方面の研究を更に発展せしめたものである。

第4編は炭化水素分離用シリカゲルについて記述した。炭化水素の吸着分離用シリカゲルは分離性能以外に操作中にオレフィンの重合を促進しない事が必須性能であって、この両性能の判定基準を設け、種々のシリカゲルの性能を測定し、後者の性能はシリカゲルの持つ酸性に影響される事を明らかにし、分離性能の良好な吸湿用シリカゲルから重合促進性のない、したがってFIA法用として使用可能なシリカゲルの製造に成功した。これはシリカゲルによる炭化水素の吸着分離を目的とする学術上、あるいは工業上の発展に寄与するものである。

論文の審査結果の要旨

この論文は緒論、本文4編および結論から成っている。

緒論は、この研究の意義と重要性についての記述である。

第1編は置換展開クロマトグラフィに関する基礎的研究の結果を記述したものである。

置換展開クロマトグラフィはカラムクロマトグラフィの1種であって、その利用範囲も広く、特に、石油系製品の品質管理、または精製工程管理上および製造法として極めて重要な役割を果している。しかし、コールタール系製品に対する利用が全く考えられない現状に着目して、著者は、置換展開クロマトグラフィによる分別過程を理論的に究明した。吸着平衡と吸着平衡到達速度とを同時に加味した吸着剤の吸着特性値として、新しく、「見掛けの選択吸着量」と「単位保持液量」の2種の概念を採用し、吸着帯境界線の移動速度を2成分分別の全過程にわたって表現しうるような理論式を提出了。

この2種の特性値については、クロマトグラフィによって実測しうるよう測定用装置および方法を考案し、静的吸着法によって求めた数値とよく一致することを確めて、その正確度を決定した。

さらに、2成分をその混合物から完全分別するために必要な吸着剤の最少重量を、上記の2種の特性値で表わす関係式を誘導して決定し、その計算値が実測値とよく一致することを明らかにした。

つぎに、シリカゲルを充填剤とする置換展開クロマトグラフィに就いて上記の分別理論の妥当性を吟味するとともに飽和炭化水素、オレフィン系炭化水素、共役ジエン化合物、芳香族炭化水素および含硫黄化合物からそれぞれ2種ずつの混合物を18種選定して、その分別性を精密に検討することによってコールタール系製品にこの方法を利用する場合の問題点を明確にした。

第2編は蛍光指示葉吸着分析法によるコールタール系軽油成分の分析に関する研究結果の記述である。

著者は第1編記述の研究結果に基づき、石油系製品の分析に使用されている螢光指示薬吸着分析法をコールタール系軽油製品の成分分析に利用しうるよう、改善を施し、新しく濃縮法を考案した。そして、その装置、操作法などに精密な検討を加えて、実施上の諸条件を確立し、最後に、市販コールタール系軽油製品の分析に、この方法を利用して得られた分析結果につき分析精度を求め、従来の Kattwinkel 法よりも遙かに優れたものであることを証明した。

著者のこの方法は、コールタール系軽油製品および石油系軽油製品中に含まれている0.5%以下の微量の飽和炭化水素をも定量しうることを特徴としているが、これは、特に注目に値するものである。

つぎに、著者は、この方法を利用して昭和32年7月、本邦国内のタール工場12個所から入手したコールタール系軽油製品を分析し、飽和炭化水素、オレフイン炭化水素および芳香族炭化水素の含有率を決定するとともに、当時日本に輸入された外国製品ならびに化学用試薬一級品の分析値との比較より、上記工場間の部門別、すなわち製鉄、都市ガスおよび合成化学工業の3種の部門の間には何等の特種な異なる傾向が認め得ないことを明らかにした。

さらに、凝固点、屈折率、比重および飽和炭化水素などの測定結果に基づき、ベンゼン、トルエンおよびキシレン中の微量飽和炭化水素の含有率を簡単に推定しうる計算式を新しく提案した。

また、上記著者の濃縮法を利用してオイルガス軽油の水添製品およびコークス炉ガス軽油から得られたベンゼン前留分製品の概略組成を求めた。その結果は、別に化学的方法を組合せて成分検索を行った結果とほぼ一致した成績を示し、この方法によって、複雑な組成のコールタール系軽油製品の組成が簡単に推定できることを明らかにした。

第3編は置換展開クロマトグラフィのタール軽油成分検索への応用に関する研究結果の記述である。

複雑な組成を有するコールタール系軽油製品の完全分析が完成されるまでの過程における一環の研究として置換展開クロマトグラフィと螢光指示薬吸着法との組合せ方式によるコールタール系軽油製品の分析に関し詳細な実験を行った。

まず、コークス炉ガス軽油から得られるベンゼン前留分については、ベンゼン以外に、シクロペントジエンおよびその二量体、イソブレン、ビペリレンなどの共役ジエン類、二硫化炭素、メチルペンタン、ヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素ならびに、硫化水素、シアニオンの存在を確認した。

オイルガス軽油については、微量の飽和炭化水素、約10%のオレフインおよび約90%の芳香族炭化水素から成ることを明らかにして、上記のコークス炉ガス軽油の組成と比較対照した。

第4編は炭化水素吸着用シリカゲルについての研究結果を記したものである。

置換展開クロマトグラフィは液状炭化水素を、その混合物から分離することを主目的としているが、これを第2編記述のようなタイプ別分析法として利用する場合とならんで、吸着剤として使用せられるシリカゲルが優れた分別性能の外にオレフインを重合せしめるような能力を持たないことが必須条件である。

著者は第1編記述の理論より分別性能を見掛けの選択吸着量と単位保持液量で表わす関係式を誘導し、トルエン99%とイソオクタン1%の混合液0.75mlが完全分別される状態を基準として、分別性能の優劣を判定する方法を提案した。

同様に重合能の判定方法をも考案し、国産ならびに外国製の種々の品質のシリカゲルにつき、分別性能と重合性能とを比較検討して螢光指示薬吸着分析に使用しうるシリカゲルの製造が可能であることを明らかにした。

結論は上記の研究結果を一括要約して記したものである。

これを要するに著者は従来、石油系軽油製品のタイプ別分析法として用いられて来た螢光指示薬吸着分析法をコールタール系軽油に応用することを目的として、まず、吸着による分別過程について理論的考察を加え、新しく、見掛けの選択吸着量と単位保持液量の2種の概念を導入して吸着帯の移動状態を理論的に表現し、さらに、2成分の混合物から、それぞれを分別するに必要な吸着剤の最少重量をも、この2種の特性値で表わす関係式を提案した。この関係式は同時に吸着剤としてのシリカゲルの分別性能の判定に重要な基準となるものである。さらに、著者は、上記の理論的考察の結果に従って、コールタール系軽油製品中に含まれている極めて微量の飽和炭化水素の定量法を考案し、その優秀性と精度とを実験的に確認したことは、この方法を利用して多種多様のコールタール系製品の品質判定、組成の解明を容易ならしめ、かつ、吸着分析用シリカゲルの製造を可能ならしめたことと相俟って、学術上ならびに工業上に貢献するところ多大なものがある。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。