

ノート

オレフィン類の硫酸吸収法についての検討

川 端 欣 五

1. 緒 言

硫酸吸収法は石油の蒸溜々出分の芳香族分定量法としてASTMなど^{1,2)}にもとり入れられており、濃硫酸あるいは濃硫酸・五酸化りん混合液に吸収されるものを芳香族およびオレフィン分として定量している。税関でも石油類の分析にこれらの変法を簡易法として用いており³⁾、80%硫酸吸収分をオレフィン分、濃硫酸吸収分を芳香族およびオレフィン分、非吸収分をパラフィン分としているようであるが、これらの反応機構は非常に複雑でオレフィンと無水硫酸との反応においても種々の反応生成物のできることがのべられているし⁴⁾、またアルキルベンゼンでも側鎖アルキル基の炭素数が6程度以上であると濃硫酸に吸収されないという報告⁵⁾等もあって問題も多い。同様にオレフィンの場合も炭素数、構造上の違い、試験法での反応条件の違いから吸収率に差がでてくると推定されたので、これらの問題について検討した。

2. 実 験

2・1 オレフィン類及び吸収剤

オレフィン類は炭素数6~14までの-オレフィン、炭素数8のシクロオクテン、1・7オクタジエン及びブロピレンの三量体、四量体を用いた(Table1)

吸収剤は試薬一級の濃硫酸、40~90w%硫酸および濃硫酸・五酸化りん(80:20)の混合液を用いた。

2・2 実験操作

濃硫酸は25ml、その他の場合は30mlを100mlの三角フラスコに入れ、オレフィン10mlをピペット又はピュレットで注入し、室温の場合は30分、冷却(10以下)した場合は120分、スターラーで攪拌し

環境庁企画調整局公害保健課 東京都千代田区霞が関

3-1-1(前横浜税関分析室)

Table1 Olefins sample

Olefins	Remark
Hexene-1(α -Olefin C_6)	99.9%
Hexene-1, Heptene-1 (C_6 , C_7)	50:50 mixture
Octene-1 (C_8)	99.9%
Octene-1, Nonene-1 (C_8 , C_9)	50:50 mixture
Decene-1 (C_{10})	99.7%
Dodecene-1 (C_{12})	99.1%
Tetradecene-1 (C_{14})	99.1%
Cyclooctene-1 (C_8)	Reagent 1st grade
1,7-Octadiene (C_8)	Reagent 1st grade, 97.6%
Tripropylene (C_9)	
Tetrapropylene (C_{12})	

て反応させ、反応後50mlピュレットに注入、約4時間以上静置したのち、分離した硫酸層上の油層(非吸収分)の容量(%)をはかり、またこの非吸収分についてIR、GCを測定、一部についてはGC・MASSを測定した。

3. 結果と考察

3・1 80%硫酸によるオレフィン類の吸収

- オレフィン C_6 , C_7 を80%硫酸と反応させた時の経時変化をみると、室温では反応開始後10分で48%，20分で72%，30分で89%吸収され、それ以上は吸収されない。

冷却した場合は反応がおそく、1時間後に90~95%吸収される。この状態を非吸収分についてIRスペクトラルでみると、反応前では910~990cm⁻¹に強くあらわれた-オレフィン特有の末端ビニルの吸収が、10分後48%吸収された時点ではかなり減少し、890cm⁻¹の末端メチレンの吸収が増大する。さらに1195cm⁻¹の第4級炭素による枝別れ基がきわめて強くなり、最終的には末端メチレン(890cm⁻¹)、トランス1-4(960cm⁻¹)の弱い吸収、枝分れ基(1195cm⁻¹)の吸収がのこる。(Fig.1)

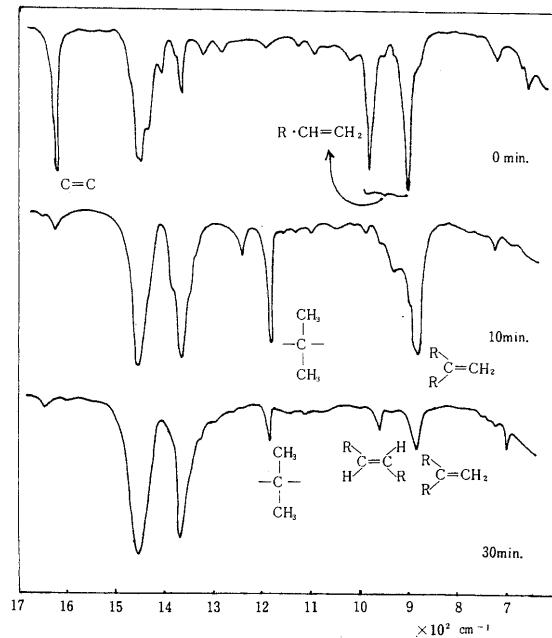


Fig.1 Infra - red spectra of none absorbable matter by 80% sulphuric acid in - olefin C_{6,7}

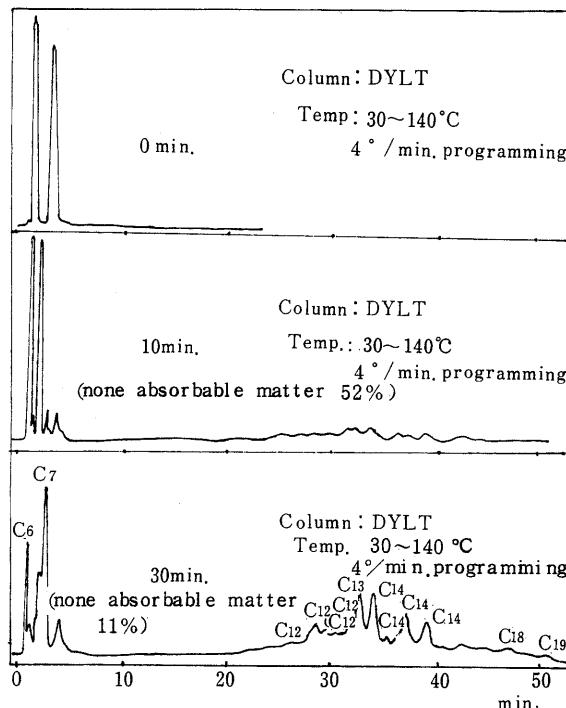


Fig.2 Gas chromatograms of none absorbable matter by 80% sulphuric acid in - olefin C_{6,7}

ノート オレフィン類の硫酸呼吸法についての検討

GC によると、反応後 10 分の試料では、低沸点部に未反応物とは保持値の異なった位置にピークがあらわれ、高沸点部にも数多くのピークがあらわれる。30 分反応させた試料はこの傾向がさらに著しくなる。これらのピークは GC・MASS により、低沸点部は C₆, C₇ のオレフィン、高沸点部は C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₉ など C₆, C₇ が 2 量体、3 量体に重合したオレフィンであることがわかった。(Fig.2)

これらの結果から、80%硫酸による非吸収分は、二重結合やメチル基の移動したオレフィン、あるいは 2 量体、3 量体に重合したオレフィンであり、いわゆるオレフィンの異性化、重合がおこっていることがわかる。これは冷却反応物についても同様である。

各種オレフィン類について、80%硫酸の吸収率をみると、C₆, C₇ 以下では 90%程度以上吸収されるが、C₈

Table2 Olefins absorption rate by 80% sulphuric acid

Olefins	Rate of absorption (V%)
Hexene-1 (C ₆)	9 6
Hexene-1, Heptene-1 (C ₆ , C ₇)	8 9
Octene-1 (C ₈)	1
Decene-1 (C ₁₀)	1
Dodecene-1 (C ₁₂)	1
Tetradecene-1 (C ₁₄)	0
Cyclooctene (C ₈)	1 1
Tripropylene (C ₉)	2
Tetrapropylene (C ₁₂)	2
1,7-Octadiene (C ₈)	1 0 0

Table3 Olefins absorption rate by conc. sulphuric acid

Olefins	Rate of absorption	
	Room temp (30min.) (V%)	Cooling (2hrs.) (V%)
Hexene-1 (C ₆)	4 6	
Hexene-1, Heptene-1 (C ₆ , C ₇)	5 7	4 8
Octene-1 (C ₈)	5 3	
Octene-1, Nonene-1 (C ₈ , C ₉)	5 9	
Decene-1 (C ₁₀)	5 5	3 8
Dodecene-1 (C ₁₂)	6 8	
Tetradecene-1 (C ₁₄)	8 3	7 7
Cyclooctene (C ₈)	4 8	
1,7-Octadiene (C ₈)	9 7	
Tripropylene (C ₉)	3 5	3 3
Tetrapropylene (C ₁₂)	3 0	

以上ではシクロオクテン、1・7オクタジエンをのぞいてほとんど吸収されない。非吸収分は未反応のオレフィンである。(Table2)

3・2 濃硫酸によるオレフィン類の吸収

濃硫酸と各種オフレインを室温で 30 分間反応させた場合、オレフィンは約 30~80%程度しか吸収されない。約 2 時間反応させた場合でも吸収率の変化はない。冷却反応させた場合の吸収率はさらに低くなる。(Table3)

非吸収分の IR スペクトルは不飽和分による吸収はない、1380cm⁻¹の枝分れ、1170cm⁻¹, 1255cm⁻¹

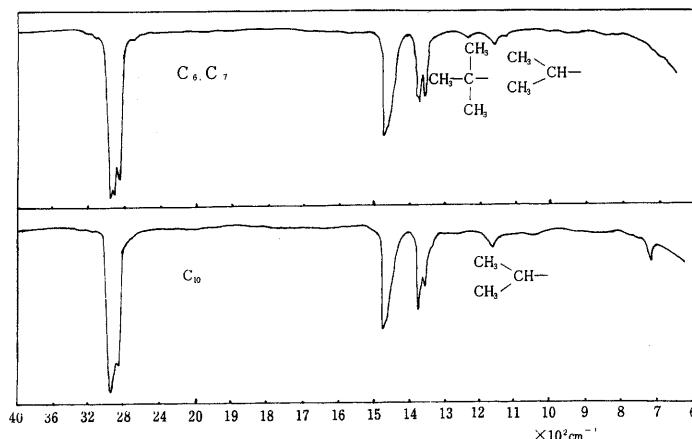


Fig.3 Infra-red spectra of non-absorbable matter by conc. sulphuric acid in -olefins

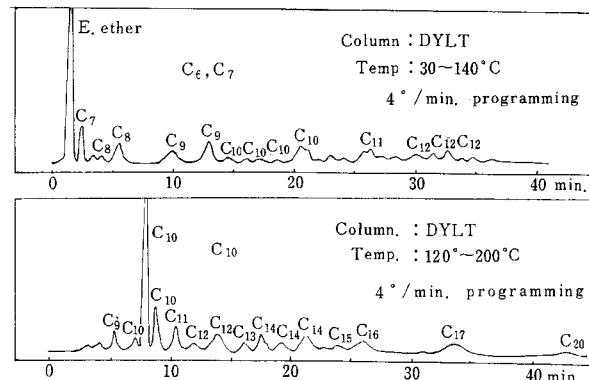


Fig.4 Gas chromatograms of none absorbable matter by conc. sulphuric acid in -olefins

のイソプロピル基などの枝分れ基の存在から、枝分れの多い飽和炭化水素であることがわかる。(Fig.3)

GCでは未反応オレフィンのピークではなく、低沸点部から高沸点部まで連続した数多くのピークがあらわれる。これらのピークはGC・MASS分析の結果、C₆、C₇の-オレフィンの場合にはC₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₂、またC₁₀の-オレフィンではC₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃、C₂₀の飽和炭化水素であることが認められ、これらの結果からオレフィンは反応により2量体への重合、あるいは解重合などがおこったと考えられる。(Fig.4)即ち、オレフィンの濃硫酸反応による非吸収分は、未反応のオレフィンではなく、水添、異性化、解重合した飽和炭化水素であることがわかる。Table3で冷却した場合吸収率が低いのは、硫酸がスルホン化剤としての作用よりも触媒としての作用が強く、従って相対的に水添、重合によるパラフィン化が強くなったものと考えられる。

3・3 硫酸濃度とオレフィンの吸収率

各種濃度の硫酸を用いて-オレフィンC₆、C₇に対する吸収試験を行なった。硫酸に五酸化りんを触媒として20%添加したものは吸収率96%とほとんど吸収され、濃硫酸で57%，90%硫酸では35%と吸収率は下がる。非吸収分は飽和炭化水素である。80%硫酸では89%と再び吸収率は高くなるが、非吸収分は前述のように異性化されたオレフィンである。70%硫酸以下になると吸収率は少くなり、40%硫酸ではほとんど吸収されない。これらの非吸収分はほど未反応のオレフィンである (Table4)

Table4 - Olefin C₆、C₇ absorption rate by various concentration of sulphuric acid

Concentration of H ₂ SO ₄	Rate of absorption	None absorbable matter
Conc. H ₂ SO ₄ P ₂ O ₅ (80:20)	9.6	Branched paraffin
Conc. H ₂ SO ₄	5.7	"
9.0% H ₂ SO ₄	3.5	"
8.0% H ₂ SO ₄	8.9	Isomerized olefin
7.0% H ₂ SO ₄	1.0	None reacted olefin
6.0% H ₂ SO ₄	9	"
5.0% H ₂ SO ₄	4	"
4.0% H ₂ SO ₄	1	"

At room temp., 30min.reacted

このことから、硫酸濃度90%以上では、スルホン化と硫酸エステル化などによる吸収力は硫酸濃度が高いほど強いいため、相対的に水素化、重合などがおこりにくくオレフィンは飽和になりにくい。逆に硫酸濃度が90%に近くなるにつれ、スルホン化力が弱くなると共に水添、重合がおこり易く、従って非吸収分のパラフィン分が多くなり、吸収率は低くなる。硫酸濃度80%では、水添などによるパラフィン化力がきわめて弱くなるため、相対的に吸収力が高まる。70%以下ではスルホン化、硫酸エステル化などの吸収力がきわめて弱化し、水添もおこりにくいものと考えられる。

3・4 硫酸吸収法の応用

硫酸吸収法は石油製品中に揮発分としてアルコールエ

ノート オレフィン類の硫酸呼吸法についての検討

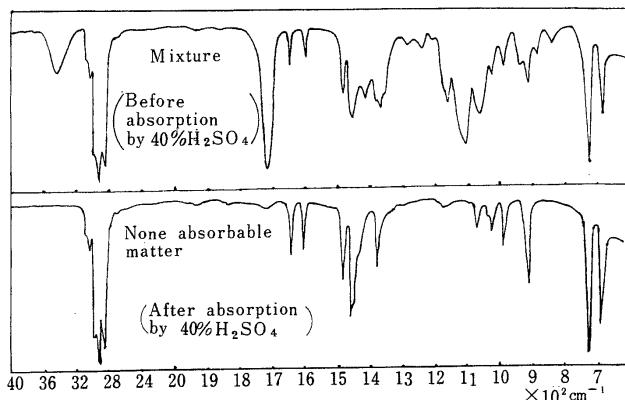


Fig.5 Infra - red spectra of ketone, alcohol ether and hydrocarbon mixture before and after absorption by 40% sulphuric acid

一テル, ケトン, エステルなど酸素官能の有機溶剤がパラフィン, オレフィン, 芳香族などの炭化水素と共に入っている場合の炭化水素の定量などに応用できる。

- オレフィン $C_{6,7}$, n - パラフィン, トルエン, メチルエチルケトン, ジエチレングリコールモノエチルエーテルの同量混合物をつくり, 40%硫酸で 10 分間, 冷却しながら反応させた結果, 非吸収分は定量的に 60%のこり, 非吸収分は IR スペクトルによってもアルコールエーテルなどではなく, オレフィン, パラフィン, トルエンの炭化水素のみであった。

4. 結語

硫酸吸収法において, 80%硫酸で吸収されるのは, - オレフィンでは $C_{6,7}$ 程度以下のものだけであり,

濃硫酸でも 20~70%しか吸収されない。この濃硫酸での非吸収分は未反応のオレフィンではなく, これらが水添, 重合, 異性化により飽和炭化水素となったものであった。従って, 炭化水素中, 芳香族分, オレフィン分を定量するには硫酸吸収法は適当でなく, たとえば FIA 法⁶⁾を用いなければならない。しかし, ケトン, アルコールエーテルなどを含む揮発性石油製品中の炭化水素定量の場合などには, この硫酸吸収法を簡便法として応用することは有効である。

終わりに, GC・MASS 測定にあたってお世話をいたいた関税中央分析所, 入江主任分析官, 大野分析官に深謝します。

(昭和 46 年 3 月 19 日 第 7 回税関分析研究発表会で講演)

文 献

- 1) ASTM : D875 - 53 - T.
- 2) 日石試験法 115 - 59.
- 3) 神戸税関分析技術基準(I) K - 13(1969) .
- 4) 中西, 吉村 : 工化誌, 73, 2658(1970) .
- 5) 大野, 出来 : 税関分析月報, No.63, 35(1969) .
- 6) JIS K - 2536 - 1969.

Study on Sulphuric Acid Absorption of Olefins

Kingo KAWABATA

The Environment Agency, Planning and Co-ordination Bureau Environmental Health Division
3 - 1 - 1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo.

Received Sep. 30, 1971