

# ガスクロマトグラフを利用した 溶剤の探索について

速水清之進\*

石井 国友\*

小野 健雄\*

## 1. はじめに

溶剤を用いる分離精製の技術は近来急速な発展をとげ、特に  $C_4 \sim C_8$  の炭化水素の中間原料の分離においては著しいものがある。すなわち  $C_4, C_5$  では合成ゴムの原料となるブタジエン、イソプレンの分離回収がDMF、Nメチルピロリドン、アセトニトリル、ジメチルアセトアミドなどの溶剤を使用して行なわれている。 $C_6 \sim C_8$  では芳香族炭化水素の分離回収がジエチレングリコール、スルフォラン、Nメチルピロリドン、モルフォリンの溶剤を使用して行なわれている。

上記以外にも底辺の研究としては数多くの溶剤について行なわれていて特許も多く、新技術の開発が間断なく行なわれているのが現状である。

## 2. 抽出蒸留の溶剤の選択度

溶剤を用いる分離精製法の中でも抽出蒸留法は最も広く応用されていて、使用する溶剤の選択度という視点からみれば抽出法の溶剤と共通する。

以下に述べるのは抽出蒸留法における溶剤の探索法およびその問題点などであり、それも主として選択度の視点からみた場合の問題を取り上げたい。

気液平衡の溶液のモデルからいえば、溶剤の入った混合溶液についても次の関係をもつ。

$$\pi y_i = \gamma_i P_i^* x_i \quad (1)$$

$x, y$  : 液気の実モル分率

$\pi$  : 全圧  $P^*$  : 蒸気圧

$\gamma$  : 活量係数

溶質であるA、Bの分離対象物質に溶剤Cを加えた場合(1)式からおのおの(2)(3)が得られ

$$(y_A/x_A)_C = (\gamma_A P_A^*)_C \quad (2)$$

$$(y_B/x_B)_C = (\gamma_B P_B^*)_C \quad (3)$$

$$(y_A/x_A)_C / (y_B/x_B)_C = (\gamma_A/\gamma_B) \cdot (P_A^*/P_B^*) \\ \equiv S_{A \cdot B} \quad (4)$$

(4)式すなわち通常よく用いられるA、B分離の選択度と呼ばれる  $S_{A \cdot B}$  が得られる。

$S_{A \cdot B}$  が1より大であればAが気相(蒸留塔でいえば塔頂)に濃縮され1より小であれば液相(塔底)に濃縮される。 $S_{A \cdot B}$  の因子である  $(P_A^*/P_B^*)$  はA、B成分の蒸気圧の比で抽出蒸留においては大体1に近いので  $S_{A \cdot B}$  を1から大きく偏奇させる因子は  $(\gamma_A/\gamma_B)_C$  が唯一のもので、抽出蒸留の溶剤は  $(\gamma_A/\gamma_B)_C$  を大きく変化させる性質を具備すべきである。

別の観点からすると、分離の対象となるA、B成分はジオレフィン~オレフィンまたはパラフィン、オレフィン~パラフィンなど結合の飽和度の異なるものが多く、不飽和度の高い物質ほど  $\pi$  電子の活性が強いので、いわゆる電子受容体と呼ばれる溶剤が存在すれば不飽和度の高い物質程溶剤に吸収されて選択性が生じる。このような電子受容体と呼ばれる溶剤には有機化合物の中でも  $-C=O$ ,  $-NH_2$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO$  などの官能基を有する極性物質が使用される。

この吸引力は化学結合力に比べると一般的に弱いことは溶解熱の測定などによっても知られていて、その僅少の結合エネルギー(分子間相互作用のエネルギー)が前出活量係数の中味であることは周知のとおりである。

さて、これから述べる溶剤の探索法では  $(\gamma_A/\gamma_B)_C$  を1から大きく偏奇させる選択度の高い溶剤を見出すことであるが、その他、溶剤が工業的に使用し得るかどうかは次の検討が必要である。

- 1) 物理的に安定であるか、たとえば熱分解しやすい物質でないかどうか。

\* 千代田化工建設(株)

- 2) 化学的に安定であるか、たとえば溶質と反応しないか、それ自身で重合しないか。
- 3) 入手しやすいか、すなわち工業的に生産されているか、生産できるものであるか。
- 4) 価格が高過ぎないか。
- 5) 毒性がないか。
- 6) 装置に対し腐食性がないか。
- 7) 沸点、融点が適当であるか。
- 8) 比熱、潜熱が適当であるか。
- 9) 比重、粘度が適当であるか。
- 10) 溶剤の回収、再生が容易であるか。

プロセスの環境からうえのような検討をすることが選択度の検討方法としては気液平衡以外の分野であるからここでは省略する。

### 3. 溶剤の選定の手段

抽出蒸留における選択度の良好な、すなわち、 $(\gamma_A/\gamma_B)_C$  の偏奇の大なる溶剤を選定する手段は種々あって、本文に述べるガスクロマトグラフを用いるのもその一例で、ほかに次のような諸法がとられている。

- 1) 推算による方法としては溶剤の物性から選択度を推測するもので各種の研究が行なわれてきた。厳密には溶液のモデルをたてることによる気液平衡の推算になるのだが、選択度で要求されるのは $(\gamma_A/\gamma_B)$ の相対的な比率であり、活量係数自体の計算は不要である。また溶剤濃度も特に指定することなくすべて大過剰の状態では差支えない

このような条件では、古くからある Hildebrand の<sup>1)</sup> 溶解度パラメータを使用する方法が一つの有力な手がかりと考えられる。すなわち関与する各成分の溶解度パラメータ $(\delta)$ を次のように計算する。

$$\delta = \{(E-RT)/V\}^{1/2} \quad (5)$$

$E$  : 蒸発潜熱,  $V$  : 分子容

$R$  : 気体定数,  $T$  : 温度

次に  $A-C$ ,  $A-B$  の分子間相互作用については、
$$\delta_{A-C} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_C}, \quad \delta_{A-B} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B} \quad (6)$$

のように幾何平均で定義すると、各成分の活量係数が次のごとく求められる。

$$\ln \gamma_A = \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_C)^2 \varphi_C^2 \quad (7)$$

$$\ln \gamma_B = \frac{V_B}{RT} (\delta_B - \delta_C)^2 \varphi_C^2 \quad (8)$$

$\varphi_C$  : 溶剤の容積分率

上記2式はおのおの2成分系の式であるが溶剤濃度を大きくしていった場合、すなわち $\varphi_C \rightarrow 1$ では溶剤

無限希釈下の選択度として  $A \sim B \sim C$  3成分系の混合物でも近似的に

$$\ln(\gamma_A/\gamma_B)_{C \rightarrow 1} = \frac{V_A}{RT} (\delta_A - \delta_C)^2 - \frac{V_B}{RT} (\delta_B - \delta_C)^2 \equiv \ln S_{AB}^{\infty} \quad (9)$$

が成立し、個々の溶解度パラメータが計算できれば  $S_{AB}^{\infty}$  を推算することができる。一般的にパラメータを使用する上の計算法は極性化合物に対して不満足な結果を与えるといわれ、抽出蒸留では溶剤に極性化合物を用いることから、溶解度パラメータを修正する試みが Plausnitz ら<sup>3)</sup> によりなされた。これは溶解度パラメータを極性パラメータ、非極性パラメータに分割し少しきめの細かい計算をする方法であるが、純物性から計算できない項、すなわち大多数の実験データから相関して求める項が入ったために不便な面もある。このほかにも溶解度パラメータを用いた方法では荒井らのもの、<sup>4)</sup> Van Winkle ら<sup>5)</sup> のものなどがあり、今後ますます盛んになるものと思われる。

- 2) オスマー循環型などによる気液平衡の測定。気液平衡を直接に測定するのでそのまま設計のデータとして使用できる反面、分析のわずらわしさ、測定試料が多量に必要であることから時間的、経済的に多種の溶剤をテストするには不適当である。

しかし最近では、気液平衡を簡単に測定する方法、少量の試料で測定する方法が逐次開発されてきているので今後のこの方面の発展を期待したい。

- 3) 気液平衡自体ではなく、機器を用いた測定法で最近核磁気共鳴 (N.M.R) を利用した方法が発表された。<sup>2)</sup> すなわち溶質炭化水素のプロトンシフトと選択度に相関関係のあることを着目した測定法であるが、これはむしろ溶液論を進める意味で、すなわち後に述べる推算法の開発に対して有力な武器となるものと考えられる。

- 4) 最も正当なやり方では、多段の回分蒸留を行ない適当な段の組成分析により選択度と段効率を複合した状態で実際の分離をそのまま再現する方法がある。これは、溶剤が塔底から塔頂へ循環し、分離すべき溶質の混合は全遡流で塔内を循環するだけである。この方法では装置が複雑で運転が難しいが、段効率を含めて溶剤の評価ができる他熱、化学安定性など多方面の情報が得られて好都合である。

ただし、装置の規模にもよるが試料が多く要ること、実験の精度 (サンプリングや定常状態) の点で問題

が残されている。

さて、最初に述べた推算法についても研究がなされているとはいつてもまだ不満足な状態であり、この推算の改善確立を進めるに当り多くの実験値を必要とするのは当然の事であり、その意味でも次に述べるガスクロマトグラフによる測定値を大いに活用して行きたいと考える次第である。

#### 4. ガスクロマトグラフの理論

ガスクロマトグラフにより得られる分離そのものが、抽出蒸留分離と理論的につながりのあることは従来から知られていて次に簡単に紹介する。

溶剤溶質間の気液平衡の関係は前出(1)式に示したとおり

$$\pi y_i = \gamma_i P_i^* x_i \quad (1)$$

ここでガスクロマトグラフのカラム内の溶質について考えると、その濃度は十分に希釈されているから無限希釈下の気液平衡となって

$$\pi y_i = \gamma_i^\infty P_i^* x_i \quad (10)$$

活量係数は  $\gamma_i^\infty$  となる。

ガスクロマトグラフにおける分配係数  $H$  は、カラム内の固定相、気相の単位体積当たりの溶質のモル数をそれぞれ  $N_L$ 、 $N_G$  とすると、

$$H = (x/y) (N_L/N_G) = \frac{\pi}{\gamma^\infty P^*} \frac{N_L}{N_G} \quad (11)$$

$\pi = N_G RT$  だから

$$H = \frac{N_L RT}{\gamma^\infty P^*} \quad (12)$$

したがって溶質 A、B の選択度  $S_{AB}$  は、

$$S_{AB} = \frac{H_A}{H_B} = \frac{\gamma_A^\infty P_A^*}{\gamma_B^\infty P_B^*} \quad (13)$$

分配係数  $H$  と保持容量  $V$  との関係は、

$$V_R = V_m + H V_s$$

$V_R$  補正保持容積

$V_m$  移動相の占める体積

$V_s$  固定相の占める体積

A、B 成分の保持容量を  $V_{RA}$ 、 $V_{RB}$ 、 $V_{mA}$ 、 $V_{mB}$  とすると、

$$S_{AB} = \frac{H_A}{H_B} = \frac{V_{RA} - V_{mA}}{V_{RB} - V_{mB}} \quad (14)$$

ガスクロマトのキャリヤガス流量  $F$ 、保持時間を  $t$  とすると

$$V_{RA,B} = F \cdot t_{RA,B} \quad (15)$$

また  $V_m$  は移動相の保持容量で、一般的に空気は溶剤中

に溶解しない理想溶質と考えられるので空気の保持容量を  $V_{AIR}$  とすれば

$$V_{mA,B} = V_{AIR} \quad (16)$$

(14) 式は、(空気の入った混合物で測定する)

$$S_{AB} = \frac{V_{RA} - V_{mA}}{V_{RB} - V_{mB}} = \frac{V_{RA} - V_{AIR}}{V_{RB} - V_{AIR}} = \frac{t_{RA} - t_{AIR}}{t_{RB} - t_{AIR}} \\ = \frac{D_{RA} - D_{AIR}}{D_{RB} - D_{AIR}} \quad (17)$$

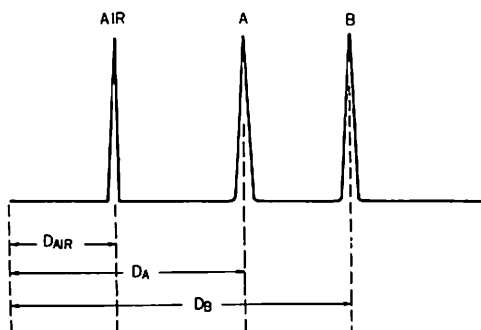


図1 ガスクロマトグラフ

$D$  は保持距離でガスクロマトチャートで図1のように測定される値である。

選択度は以上のように求められたが、同じ実験から溶質の溶剤への溶解性の知見も得られる。

すなわち単位長さのカラムを考えると溶質の全量  $q$  は、

$$q = y \cdot V_m + x \cdot V_s \quad (18)$$

$x$ 、 $y$  はおのおの液、気相の溶質濃度である。

キャリヤガスが  $dF$ 、溶質帯が  $dL$  だけの距離を移動したとすれば

$$q \cdot dL = y \cdot dF \quad (19)$$

ゆえに、

$$\frac{dL}{dF} = \frac{y}{y \cdot V_m + x \cdot V_s} \quad (20)$$

溶剤に溶解しない溶質 AIR を考えると  $x=0$  で

$$\left(\frac{dL}{dF}\right)_{AIR} = \frac{1}{V_m} \quad (21)$$

また、保持時間と  $\frac{dL}{dF}$  の関係は、

$$\left(\frac{dL}{dF}\right)_{AIR} \cdot \left(\frac{dL}{dF}\right) = t / t_{AIR} \quad (22)$$

(20) (21) (22) から  $V$

$$t / t_{AIR} = \left(1 + \frac{x}{y} \frac{V_s}{V_m}\right) = \frac{D_{A,B}}{D_{AIR}} \quad (23)$$

$V_s$ 、 $V_m$  はガスクロマトカラムの状態からきまる定数だから同じ条件下では  $D_{A,B}/D_{AIR}$  は  $x/y$  のみの関数となる。

$x/y$ は溶質の溶剤への溶解性を示すので  $D_{A,B}/D_{AIR}$  の値から溶解性の比較を行なうことができる。

## 5. 測定装置および方法

測定方法は大きく2種に別けられる。

従来からの方法では、適当に選んだ担体に溶剤を浸漬させて調整してカラムに充填して行なう。この方法は溶剤が均一に分散されて担持させるので分離の再現性もよく気液平衡自体の解析に適したデータが得られる。反面、カラムの調整が複雑で多種の溶剤を扱う場合に能率的ではない。

改良法として最近ではSheetsら<sup>6)</sup>、Tassiosら<sup>7)</sup>の方法が発表された。いずれも担体をカラムに充填した状態で溶剤を注入してキャリアガスで分散担持させる方法である。従来の方法と異ってカラムの調整が能率的となり、多種の溶剤を短時間で処理できる特長がある。反面、溶剤の分散が不均一となり分離に再現性がなくなる恐れがあり、測定前に条件をくわしく試験する必要がある。溶剤の選定ではこの方法が適しているの以下ではSheet, Tassioの報告を紹介しながら著者らの知見も多少加えて説明したい。

### 5.1 操作

この方法に用いる場合もガスクロマトグラフは通常の装置方法と変りがない。カラムは内径3~5 mm、長さは3 mのものが使用されているが著者らの炭化水素~極性溶剤系では0.75mで十分であった。キャリアはヘリウム30~60cc/min.程度。カラム温度は選択度測定の一条件の一つであるが、これは担持させる溶剤の流出損失を考慮して沸点よりなるべく低温にする。担体は、それ自体が吸着性能が強いと溶剤の能力と区別できなくなるので無活性のものを使用する。著者らはガラス玉を使用した。

測定の準備ができたなら次に分離すべき二成分系の混合試料と基準物質としての空気を同時にガスクロマトへ注入し前出の図1のようなチャートを得、それからAIR、成分A、Bの距離を測り式(17)から選択度を計算する。測定後カラム恒温槽の温度を上げて、溶剤を完全にストリップングして次の溶剤テストに入る。

### 5.2 選択度経時変化

溶剤試料を担体にコーティングさせてから、混合試料を経時的に注入して選択度の値の変化を追うと図2、図3、のような2つのパターンが観測される。これは溶剤がキャリアガスによりカラムの中を拡散していく過程で溶質との接触状態に変化があることや効果的な溶剤濃度が異なりするためと考えられる。したがって溶剤の物

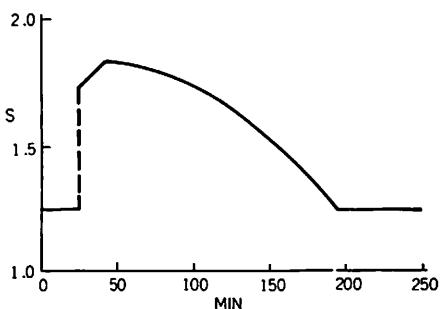


図2 高沸溶剤選択度経時変化  
シクロヘキサン~ベンゼン~フルフラール  
(Tassios)

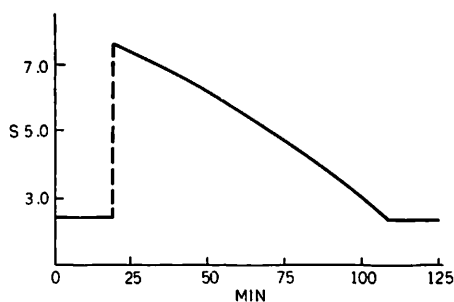


図3 低沸溶剤選択度経時変化  
シクロヘキサン~ベンゼン~フルフラール  
(Tassios)

性や注入量、カラム温度によってきまることが、大体高沸点の溶剤では図2、低沸点溶剤では図3のようになる。いずれにしても測定条件が定ったら経時変化の最大値を取ることにし、図3の場合はプロフィールを溶剤注入点に外そうして求める。あるいは溶剤注入点から一定時間後に2~3回試料を注入して行なっても、極端に時間をおかなければ、溶剤の優劣の順序きめる程度のデータは得られる。

選択度のプロフィールが最終的に溶剤注入前の値と同じになるのは溶剤がキャリアガスによって流出したことを示している。

最後に著者らのテストの結果を述べると、図2、3のような経時変化がみられず時間も短いが大体一定した結果が得られた。図4にその様子を示した。系はN-ペンタン~1-ペンテンに対しN,Nジメチルアセトアミドおよびニトロメタンの溶剤を添加したものである。

### 5.3 混合試料注入量

一般的に注入量を多くすると保持時間が少なくなることがいわれ、Tassiosらはジエチレングリコールを溶剤と

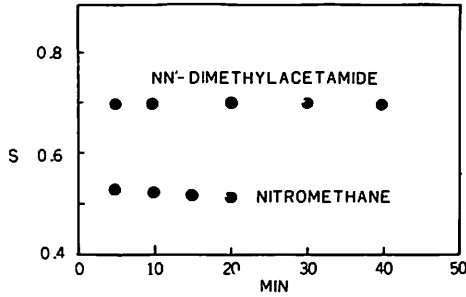


図4 選択度経時変化  
N-ペンタン-1-ペンテン-溶剤系

してN-ヘキサン-ベンゼン系の溶質を5~80 $\mu$ l注入テストし、著者らはN,Nジメチルアセトアミドを溶剤としてイソペンタンを0~10 $\mu$ l注入テストし、注入量の影響をみた。1~5 $\mu$ lでは保持容量が一定で適当である。

#### 5・4 溶剤注入量

Sheets, Tassiosらはカラムに注入される溶剤量により選択度が変わることを報告している。

すなわち、Sheetsらはトルエン-メチルシクロヘキサン系に対して溶剤フェノールの注入量を変えてテストした。Tassiosらはシクロヘキサン-ベンゼン系に対して溶剤フルラルールの注入量を変えてテストした。いずれの場合も溶剤注入量が大になれば選択度も大となる結果が得られている。これらのテストでは溶剤注入量としては0~20cc.という広い範囲で行なっているので影響が現れたものと考えられる。

著者らのテストではN-ペンタン-1-ペンテン系に対し、N, N-ジメチルアセトアミドを200 $\mu$ l~800 $\mu$ lの範囲で注入しテストしたが、この範囲では選択度は一定であり溶剤注入量の影響が見られなかった(表1)。したが

表1 溶剤注入量の影響  
N-ペンタン-1-ペンテン-NNジメチルアセトアミド系

SOLVENT $\mu$ l	TIME min.	S
200	10	0.694
	20	0.702
400	10	0.692
	20	0.682
600	10	0.705
	20	0.701
800	10	0.699
	20	0.692

って溶剤のテストにはその注入量が200~800 $\mu$ lが適当と考えられる。

#### 5・5 再現性

Sheets, Tassiosらは5・4で述べた系でデータの再現性についても触れているがおのおの1%以内、3%以内としている。著者らも同程度の精度のあることを確認しているが溶剤の選定法として十分に使用できる。

### 6. ガスクロマトによる測定法の特長

本測定法の特長を整理すると、

- 1) 高価な溶剤溶質を使用する場合でも少量(0.2~0.8cc.)で済むので測定経費が安い。
- 2) 通常の測定と異なり分析が不要となり、溶剤注入法ではカラム調整が不要となり、測定の労力が少ない。
- 3) 測定に特別熟練しなくても精度よくデータが得られる。

その反面

- 4) 混合系の状態を肉眼観察できないので、二液相、重合による変色その他のプロセスへ移し変える際の情報が無い。
- 5) 選択度の相対的な比較はできるが設計データとしてこの値を使用できないので必要に応じて気液平衡の測定をしなければならない。  
ガスクロマト法によるデータと実際の気液平衡との関連が研究されているが、この方面の研究発展が期待される場所である。
- 6) 低沸点の溶剤のテストには、低温の恒温槽を特別に用意する必要がある。

### 7. まとめ—溶剤探索に関する今後の課題

分離溶剤の探索に当たっては、分離すべき溶質に対し抽出蒸留を適用するということが技術的に新規性がある場合と無い場合がある。

前者の場合は、便覧、カタログなどにより溶剤として知られているものを物性そのほかから検討して実験を行なうのが通常である。物性データを使用して選択度の推算を行ない大略の良い溶剤群の見当をつけることができる。前記したHildebrand, Praudnitzらの方法が有効に使用できるであろう。したがってガスクロマト法を使用することなく推算で絞った溶剤について気液平衡の測定、ないし抽出蒸留の実験をただちに行なって成功できるであろう。

後者の場合になると、探索自体が新物質の発見につながる大きい問題で時間と労力がかかることになる。汎用

されていないしかも溶剤として使用できるかも不明な莫大な数の有機化合物の中から良いものを選び出すわけだから手軽な測定法を利用しても大変な労力がかかる。また溶剤の物性がほとんど知られていない場合が多いので溶解度パラメータを使用した推算法を用いようとすると、これを計算する蒸発潜熱、分子容も他の手段で推算しなければならず精度が落ちて計算した選択度が頼りにならない場合が多い。

したがって溶剤探索上の一つの課題として、推算法の今後の発展を期待しなければならない。定量的な推算までいかなくても優劣の順位をつけるだけの推測法であっても十分であろう。これには種々のアプローチが考えられて、

- 1) 前記した溶解度パラメータを利用する場合は、溶解度パラメータ自体の精度の良い推算法、つまり溶剤の構造、簡単に得られる物性から推算する方法。
  - 2) 溶剤の構造、官能基から直接に活量係数を求める方法。<sup>8)9)10)11)12)</sup>
  - 3) 溶剤の極性を示す双極子能率、透電率からその溶剤の選択度を推測する方法。
  - 4) 一番得られやすい物性では、沸点、分子量があり、この物性から選択度を推測していく方法。
- その他種々アイデアもあることと考えられるがいずれの場合も数多くの実測データを基に、整理相関を行ない

達成されるものであり、かかる意味からいうとガスクロマトグラフを最大限に使用してデータの集成を行なうのが現時点では先決であろう。

#### 文 献

- 1) Hildebrand & Scott : Book "Solubility of Non electrolytes"
- 2) Cronauer, Moore : *IEC Fundamental* 8 (4) 734 (1969)
- 3) Weimer, Plaudnitz : *Hydrocarbon Petrol. Refiner Proc.* 44 (9) 237 (1965)
- 4) Arai, Saito, Maeda : *J. Chem. Eng. Japan* 2 (1) 8 (1969)
- 5) Humphrey, Van Winkle : *IEC Process Design Develop* 7 (4) 581 (1968)
- 6) Sheets, Marchello : *Hydrocarbon Petrol. Refiner Proc.* 42 (12) 99 (1963)
- 7) Tassios : *Hydrocarbon Processing*, guly 114 (1970)
- 8) Pierotti, Deal, Derr : *IEC* 51 (1) 95 (1959)
- 9) Deno, Henry, Berkheimer : *J. Chem. Eng. Data* 5 1) 1 (1960)
- 10) Wilson, Deal : *IEC Fundamental* 1 (1) 20 (1962)
- 11) Deal, Derr, Papadopoulos : *IEC Fundamental* 1 (1) 17 (1962)
- 12) Scheller : *IEC Fundamental* 4 (4) 459 (1965)