

# 反応ガスクロマトグラフィーの研究. II. 異性体分析

河 合 逸 朗

## Studies on Reaction Gas Chromatography. II. Isomeric Analysis

Itsuro KAWAI

The present paper deals with reaction gas chromatography by which isomers are reduced under a hydrogen atmosphere and the reaction products are detected. The reaction gas chromatography was carried out by the dynamic method using a hydrogenation reactor packed with the same catalyst as in the preceding paper. Nickel, palladium and iron were used as the catalyst for 2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone and 3-hexanone. The optimum temperatures under a hydrogenation pressure of 1.4 Kg/cm<sup>2</sup> were 300°C, 400°C and 350°C for nickel, palladium and iron respectively. The catalytic effect of palladium, nickel and iron decreased in that order. According to the results obtained, palladium was the best catalyst. The relative peak area ratios of the reaction products to the characteristic reaction product for these isomeric ketones are discussed on the basis of the data obtained.

### 1. 緒 言

異性体の分析法としては、従来、液体クロマトグラフ、NMR などを用いる方法が報告されて<sup>1)・2)</sup>いるが、反応ガスクロマトグラフを用いる方法は極めて少ない。

本研究はケトン異性体、アルコール異性体を試料に用い、触媒<sup>3)</sup>(ニッケル、パラジウム、鉄)を充てんした水素添加反応器<sup>4)</sup>で還元させる。触媒の種類、水素添加圧、反応温度などの変化によって得られる反応生成物の elution pattern から特徴的反応生成物と、その相対生成比をもとめ、特にケトン異性体についての反応ガスクロマトグラフィーの考察を行った。その結果、良好な分析値を得たので、種々の要因について報告する。

### 2. 実 験

#### 2・1 試 薬

試薬はすべて JIS Special Grade を用いた。

2-Pentanone  $d_{20}^{20} : 0.808, n_D^{20} : 1.391$

3-Pentanone  $d_{20}^{20} : 0.816, n_D^{20} : 1.392$

2-Hexanone  $d_{20}^{20} : 0.812, n_D^{20} : 1.400$

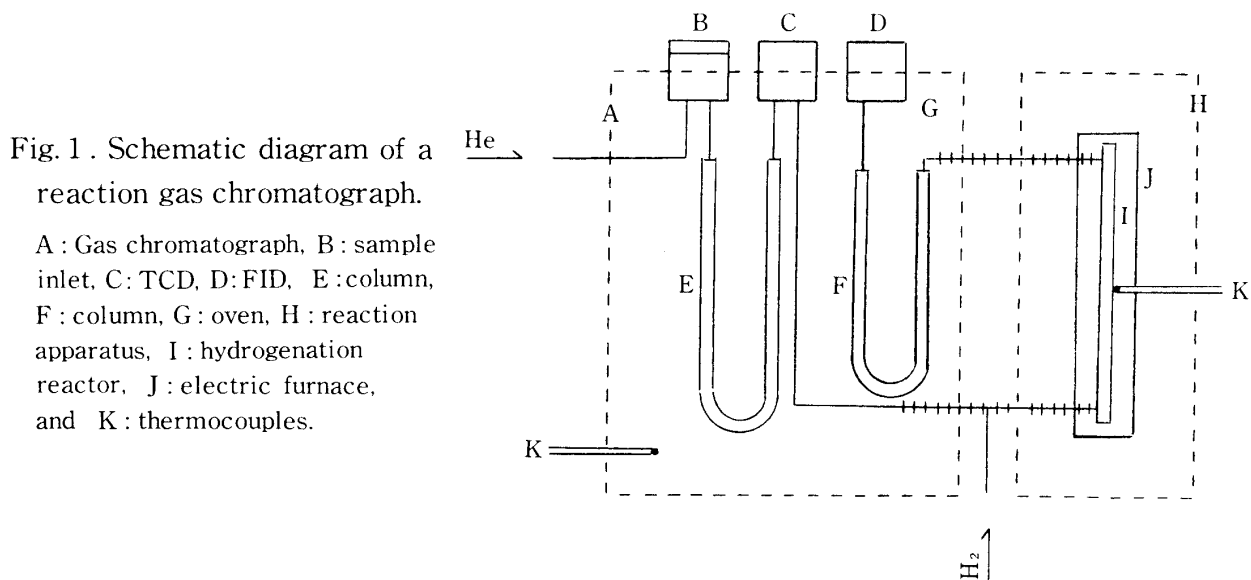
3-Hexanone  $d_{20}^{20} : 0.816, n_D^{20} : 1.400$

## 2・2 触 媒

M10% Chromosorb W 80/100 mesh—Chromosorb W 担体に硝酸塩溶液を被覆させ、ヘリウム雰囲気中で600℃にて aging したもの。M : Ni, Pd, Fe

## 2・3 分析操作

今回の研究では試料の反応生成物の分離検出に重点をおいたために分析装置 Fig.1 は、前回に<sup>4)</sup>発表した装置の一部を改良したものである。



先ず、ガスクロマトグラフ (A) と反応装置 (H) を一定の分析条件に保っておく。次に、試料の一定量を注入口 (B) より注入し、カラム (E) により分離した成分を TCD (thermal conductivity detector) (C) をへて動的方法にて水素添加反応器 (I) に送り込む。水素添加反応器にて試料成分が飽和炭化水素に還元される。この反応生成物は、再び、カラム (F) で分離され FID (flame ionization detector) (D) で検出される。また、分析装置の流路図は Fig. 2 に示した。分析は次の条件により行った。

### Gas chromatograph

Column(E) : PEG 20M 20% Chromosorb W 60/80 mesh

0.75m×4φ sus

Column(F) : Squalane 1% Alumina 60/80 mesh

3.00m×4φ sus

Temperature : 100°C

Carr. gas : He 60ml/min

Reaction apparatus

Catalyst : Ni 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Pd 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Fe 10% Chromosorb W 80/100 mesh

Reaction column : 15cm×4φ sus

Reaction temperature : 200~600°C

Hydrogenation pressure : 1.0~1.8kg/cm<sup>2</sup>

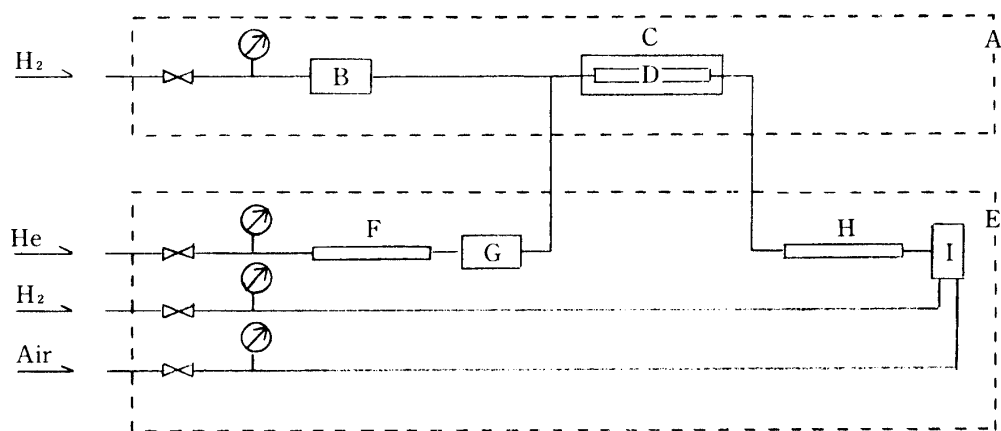


Fig. 2. Schematic diagram of the flow system.

A : Reaction apparatus, B : check valve, C : electric furnace,  
D : hydrogenation reactor, E : gas chromatograph, F : column,  
G : TCD, H : column, and I : FID.

### 3. 結果と考察

従来のガスクロマトグラフィーでは試料に用いたペンタノン（2-ペンタノン，3-ペンタノン）やヘキサノン（2-ヘキサノン，3-ヘキサノン）の各混合物の分離は，そのままの形では不可能であるが，反応ガスクロマトグラフィーを用いるならば分離が可能になると期待された。

Table 1, 2, 3は各触媒を用いた時のそれぞれ各試料の基準反応生成物に対する反応生成物の相対生成比を示した分析値である。

基準反応生成物は反応生成物のガスクロマトグラムから，反応温度の変化に関係なく検出された次の物質をえらんだ。

Catalyst	Pentanone isomers	Hexanone isomers
Nickel	n-CH <sub>4</sub>	n-CH <sub>4</sub>
Palladium	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Iron	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>

Table 1. Analysis of the gas sample for nickel catalyst

Reaction temperature (°C)	Peak area ratio											
	A			B		C			D			
	b/a	c/a	d/a	c/a	d/a	c/a	d/a	g/a	b/a	c/a	d/a	g/a
250	2.000	0.266	0.666	0.166	0.166	2.000	—	0.500	1.555	—	0.111	0.222
300	1.166	0.083	0.187	0.064	0.025	1.281	0.078	0.125	0.630	0.054	0.054	0.043
350	0.533	0.033	0.011	0.020	—	0.136	—	—	0.269	0.007	—	—
400	0.116	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Detector : FID. Hydrogenation pressure : 1.4 kg/cm<sup>2</sup>. Detected temperature of CH<sub>4</sub> : 250~600°C.

A : 2-Pentanone, B : 3-pentanone, C : 2-hexanone, and D : 3-hexanone. a : CH<sub>4</sub>, b : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, c : n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, d : n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, and g : n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

Table 2. Analysis of the gas sample for palladium catalyst

Reaction temperature (°C)	Peak area ratio					
	A		B	C		D
	a/d	b/d	a/d	a/g	c/g	a/g
350	—	0.166	0.142	0.050	0.150	0.085
400	0.108	0.391	0.906	0.102	0.336	0.342
450	0.244	0.311	0.366	0.371	0.228	0.258
500	1.148	1.037	4.875	1.444	0.600	3.600
550	11.375	6.750	21.833	4.800	0.800	5.809
600	19.400	3.800	36.666	13.400	0.700	44.666

Detector : FID. Hydrogenation pressure : 1.4 kg/cm<sup>2</sup>.

Detected temperature of n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> and n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 250~600°C.

A : 2-pentanone, B : 3-pentanone, C : 2-hexanone, and D : 3-hexanone. a : CH<sub>4</sub>, b : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, c : n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, d : n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, and g : n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

Table 3 - A. Analysis of the gas sample for iron catalyst

Reaction temperature (°C)	Peak area ratio									
	A					B				
	a/d	b/d	c/d	e/d	f/d	a/d	b/d	c/d	e/d	f/d
300	—	—	2.000	19.000	35.000	—	—	—	2.230	1.769
350	0.222	0.333	0.185	3.777	1.000	—	—	0.190	3.142	2.142
400	0.444	0.666	0.333	5.777	1.444	0.500	0.333	0.500	6.500	3.500
450	1.666	1.388	0.555	3.944	1.277	2.153	1.000	0.846	5.615	2.307
500	2.615	2.153	0.692	4.153	1.384	4.333	1.444	1.111	5.888	2.333
550	3.272	2.090	0.727	3.363	1.272	4.333	1.222	1.000	4.333	1.777
600	4.375	2.625	1.000	2.500	1.000	6.666	1.666	1.500	3.333	1.500

Detector : FID. Hydrogenation pressure : 1.4 kg/cm<sup>2</sup>. Detected temperature of n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> : 300~600°C.

A : 2-Pentanone, and B : 3-pentanone. a : CH<sub>4</sub>, b : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, c : n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, d : n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, e : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and f : iso-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

Table 3 - B. Analysis of the gas sample for iron catalyst

Reaction temperature (°C)	Peak area ratio					
	C			D		
	a/g	h/g	i/g	a/g	h/g	i/g
300	—	1.764	0.529	—	1.617	0.911
350	0.109	2.585	0.818	0.113	2.159	1.068
400	0.444	3.555	1.111	0.307	3.538	1.307
450	1.720	1.800	0.640	1.950	2.450	0.800
500	2.421	1.789	0.578	3.357	2.642	0.857
550	2.705	1.470	0.529	3.142	1.928	0.714
600	5.166	0.500	—	6.200	0.700	—

Detector : FID. Hydrogenation pressure : 1.4kg/cm<sup>2</sup>.

Detected temperature of n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> : 300~600°C.

C : 2-Hexanone, and D : 3-hexanone. a : CH<sub>4</sub>, g : n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

and h, i : C<sub>x</sub>H<sub>2x+2</sub> (x > 6).

Table 1, 2, 3 の分析値から, 反応温度が高くなるにしたがい CH<sub>4</sub> の生成が増すのは高温において還元反応と同時に熱分解反応が進行するものと考えられる。また, 反応生成物の違いが明らかな次の水素添加圧と反応温度を試料の分析条件に定めた。

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Reaction temperature (°C)
Pentanones	Nickel	1.4	300
	Palladium	1.4	400
	Iron	1.4	350
Hexanones	Nickel	1.4	300
	Palladium	1.4	400
	Iron	1.4	350

Table 4, 5 はそれぞれ試料としてペンタノン (2-ペンタノン, 3-ペンタノン), ヘキサノン (2-ヘキサノン, 3-ヘキサノン) を用いた場合の各触媒 (ニッケル, パラジウム, 鉄) に対する試料 1 mol あたりの反応生成物 (n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) の相対生成比を示したものである。いずれの触媒を用いた場合も生成量は試料に 2-ペンタノン, 2-ヘキサノンを用いた場合のほうが多くなっている。このことは各試料の分子構造上の相違によるものと考えられる。

Fig. 3, 4, 5 はそれぞれ試料としてペンタノン (2-ペンタノン (A), 3-ペンタノン (B)), ヘキサノン (2-ヘキサノン (C), 3-ヘキサノン (D)) を用いた場合の各触媒 (ニッケル, パラジウム, 鉄) に対する分析条件における反応生成物の elution pattern を示したものである。それぞれの elution pattern 上の反応生成物の検出の有無を利用して, ペンタノン異性体やヘキサノン異性体の同定を行うことができた。しかし, 鉄触媒使用時のヘキサノン異性体については同定することはできなかった。

Table 4. Relative ratio of  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  per mole of pentanones

Catalyst	Reaction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Com- pound	Sample taken		Peak area ( $\text{cm}^2$ )	Peak area mole <sup>-1</sup> ( $\times 10^5$ )	Relative peak area
			( $\mu\text{l}$ )	moles ( $\times 10^{-5}$ )			
Nickel	300	A	2	1.876	9.075	4.837	3.055
		B	2	1.894	3.000	1.583	1
Palladium	400	A	2	1.876	8.157	4.348	2.734
		B	2	1.894	3.013	1.590	1
Iron	350	A	2	1.876	1.574	0.839	1.379
		B	2	1.894	1.152	0.608	1

Detector : FID. Hydrogenation pressure :  $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$ . A : 2-Pentanone, and B : 3-pentanone.

Table 5. Relative ratio of  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  per mole of hexanones

Catalyst	Reaction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Com- pound	Sample taken		Peak area ( $\text{cm}^2$ )	Peak area mole <sup>-1</sup> ( $\times 10^5$ )	Relative peak area
			( $\mu\text{l}$ )	moles ( $\times 10^{-5}$ )			
Nickel	300	C	2	1.621	7.150	4.410	1.842
		D	2	1.629	3.900	2.394	1
Palladium	400	C	2	1.621	14.400	8.883	1.051
		D	2	1.629	13.764	8.449	1
Iron	350	C	2	1.621	2.760	1.702	1.229
		D	2	1.629	2.256	1.384	1

Detector : FID. Hydrogenation pressure :  $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$ . C : 2-Hexanone, and D : 3-hexanone.

#### 4. 結 言

ペンタノン異性体, ヘキサノン異性体の試料について定性的な間接分析法が, 反応ガスクロマトグラフィーとして見いだされた。この分析法は水素雰囲気中での還元反応の応用例である。直接法によるガスクロマトグラフィーではペンタノン (2-ペンタノン, 3-ペンタノン), ヘキサノン (2-ヘキサノン, 3-ヘキサノン) の各混合物の分離は不可能であるから, この分析法は意味が大きい。触媒効果については各試料とも, パラジウム>ニッケル>鉄の順となり, パラジウム触媒が最もよい。鉄触媒は反応生成物の種類が多く, 複雑な elution pattern を示すのであまり好ましくない。また, 反応温度により反応生成物の量が非常に変化するの各触媒と異性体分子の相互特性に起因するものと考えられる。各触媒による反応生成物の効果から, 水素添加圧と反応温度の試料の分析条件を明確にした。すなわち, 水素添加圧は  $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$ 。反応温度はニッケル触媒では  $300^{\circ}\text{C}$ , パラジウム触媒では  $400^{\circ}\text{C}$ , 鉄触媒では  $350^{\circ}\text{C}$  となり目的を達成することができた。なお, 適当な触媒をえらび,  $600^{\circ}\text{C}$  以上の反応温度において生成する  $\text{CH}_4$  の検量線法を用いるならば, 定量分析も可能になると考えられる。

おわりに, 本研究を行うにあたり, 種々ご指導下さいました同志社大学工学部教授原正博士に厚く感謝の意を表わします。

Fig. 3. Elution patterns of pentanones and hexanones for nickel catalyst.

Detector : FID. 1 :  $\text{CH}_4$ , 2 :  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 3 :  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ , 4 :  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ , and 5 :  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ . A : 2-Pentanone, B : 3-pentanone, C : 2-hexanone, and D : 3-hexanone.

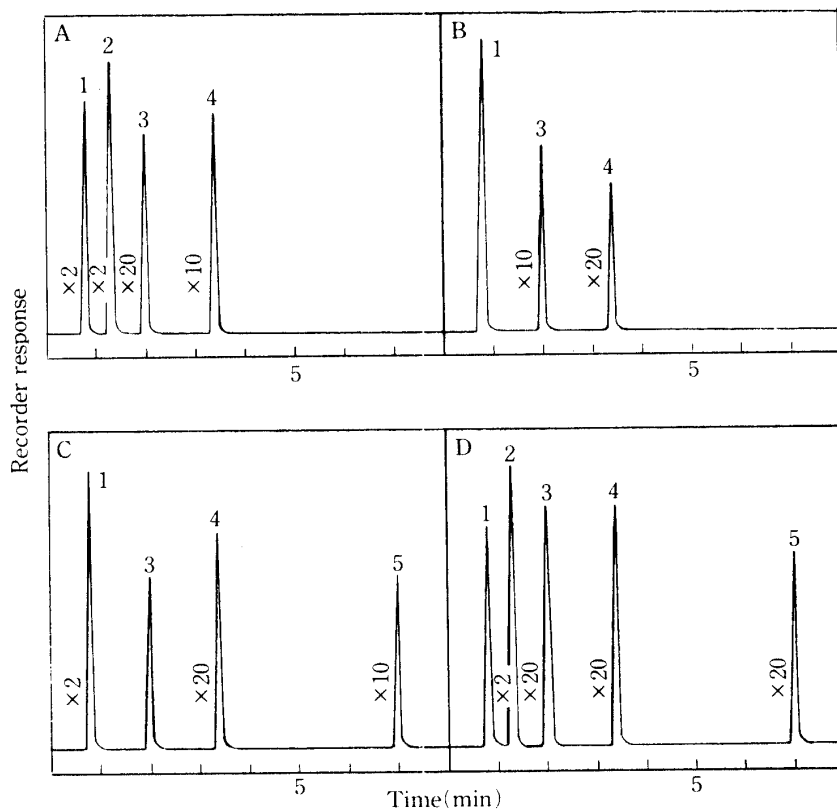


Fig. 4. Elution patterns of pentanones and hexanones for palladium catalyst.

Detector : FID. 1 :  $\text{CH}_4$ , 2 :  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 3 :  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ , 4 :  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ , and 5 :  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ . A : 2-Pentanone, B : 3-pentanone, C : 2-hexanone, and D : 3-hexanone.

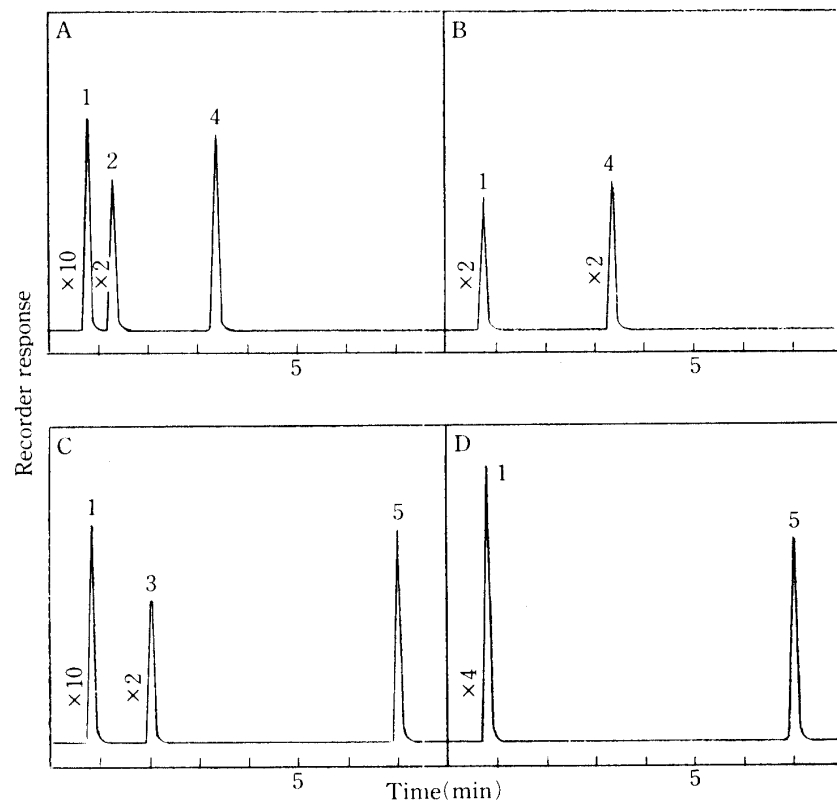


Fig. 5. Elution patterns of pentanones and hexanones for iron catalyst.

Detector : FID. 1 :  $\text{CH}_4$ , 2 :  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,

3 :  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 4 :  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,

5 :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ ,

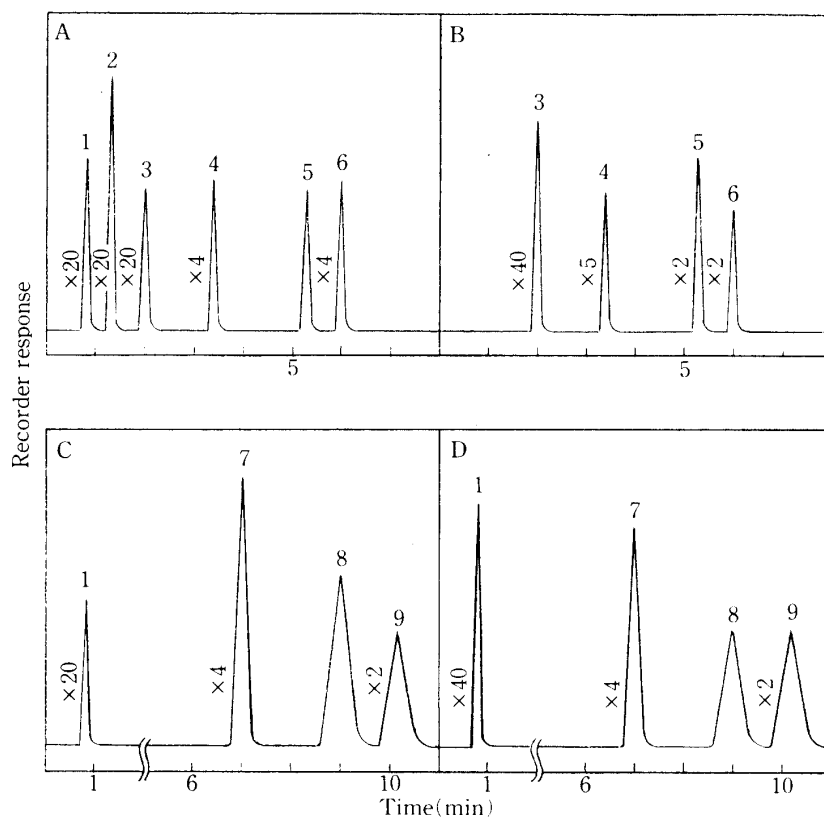
6 :  $\text{iso-C}_6\text{H}_{14}$ , 7 :  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , and

8, 9 :  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$  ( $x > 6$ ).

A : 2-Pentanone, B : 3-pentanone,

C : 2-hexanone, and

D : 3-hexanone.



### 参 考 文 献

- 1) M. Beroza and R. Sarmiento : Anal. Chem. , 36, 1744(1964).
- 2) M. Beroza and R. Sarmiento : ibid. , 37, 1040(1965).
- 3) 浅岡忠知 : “応用触媒化学”, 三共出版, 東京(1978).
- 4) 河合逸朗 : 福井工業大学研究紀要11, 117(1981).