

反応ガスクロマトグラフィーの研究. III. 有機硫黄化合物分析

河 合 逸 朗

Studies on Reaction Gas Chromatography. III. Organic Sulfur Compound Analysis

Itsuro KAWAI

A recent gas chromatograph using FID (flam ionization detector) has been used to detect a trace constituent. However, a trace organic sulfur compound can hardly be detected because of showing low-sensitive response. The present paper deals with the reaction gas chromatography by the dynamic method using a hydrogenation reactor packed with same catalyst as in the preceding paper. Nickel, palladium and iron were used as the catalyst, and methanethiol and ethanethiol used as the sample. The catalytic effect of nickel, palladium and iron decreased in that order. According to the results obtained, nickel was the best catalyst. The catalytic thermal properties had been stable by thermogravimetry and differential thermal analysis from 25° to 800°C. By the present method, good calibration curves could be obtained for up to 40 ppm thiol compounds. The catalytic effect and the analytical conditions were discussed on the basis of the data obtained.

1. 緒 言

FID を用いたガスクロマトグラフィーは微量成分分析によく用いられているが、微量成分の有機硫黄化合物はそのままの形では FID に対する感度が低いため分析されない。本研究では微量成分の有機硫黄化合物を高い感度を示す化合物に変換して分析することを試みるため、前回に引き続き反応ガスクロマトグラフィーで検討した。試料にはチオール化合物（メタンチオール、エタンチオール）¹⁾を用い、触媒にはニッケル、パラジウム、鉄をそれぞれ用いて水素雰囲気中で還元反応を行い、反応生成物を分析して、試料の触媒に対する効果の比較検討を行った。その結果、良好な分析値を得たので、それらの分析における種々の要因について報告する。²⁾⁻⁶⁾

2. 実 験

2・1 試 薬

試薬はすべて JIS Special Grade を用いた。

2・2 試料標準原液

Methanethiol Standard Solution $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ in benzene

Ethanethiol Standard Solution $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ in benzene

2・3 触媒

M 10% Chromosorb W 80/100 mesh : Chromosorb W 担体に硝酸塩溶液を被覆させ、ヘリウム雰囲気中において700°Cでagingしたもの。M : Ni, Pd, Fe

2・4 分析操作

前回報告⁶⁾の分析装置（福井工業大学研究紀要第12号に発表したもの）を用いて同じ方法で次の条件により分析を行った。

Gas chromatograph

Column (inlet of the catalyst) : PEG 20M 20% chromosorb W
60/80 mesh 0.75m \times 4 ϕ sus (E)

Column (outlet of the catalyst) : Silicone DC 550 chromosorb W
60/80 mesh 3.0m \times 4 ϕ sus (F)

Temperature : 120°C

Carr. gas : He 50ml/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 \times 4 ϕ sus

Reaction temperature : 200~700°C

Hydrogenation pressure : 0~1.0kg/cm²

2・5 触媒の熱分析

Rigaku-MJ-800-FT-2 (TG-DTA apparatus) を用いて触媒 (Ni, Pd, Fe) の熱的性質をしらべるため Thermogravimetry(TG)-Differential thermal analysis(DTA)⁸⁾の実験を行った。

Sample weight : 10mg

Reference material : α -Alumina

Heating rate : 10°C/min (25~800°C)

3. 結果と考察

従来のガスクロマトグラフィーでは微量成分の検出に FID が用いられて来た。微量成分のチオール化合物はそのままの形では FID に感度を示しにくい⁸⁾が、反応ガスクロマトグラフィーを用いるならば感度が高められ検出が可能になると期待された。

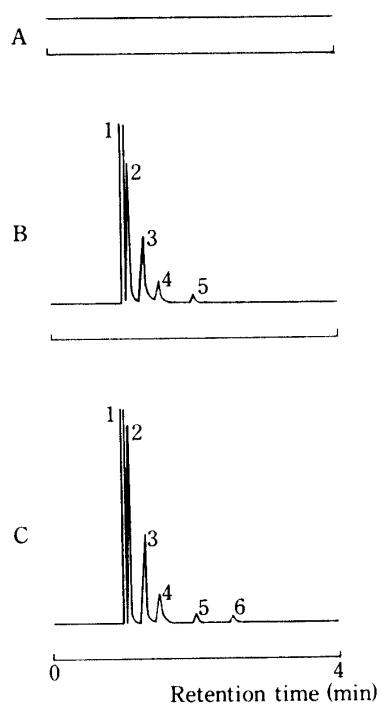


Fig. 1 . Gas chromatograms of hydrogenation product by the reaction gas chromatography.

Detector : FID.

A : Thiol compound for non-catalyst, B : methanethiol for nickel catalyst, and C : ethanethiol for nickel catalyst. 1 : Methane, 2 : ethane, 3 : propane, 4 : butane, 5 : hexane, and 6 : heptane.

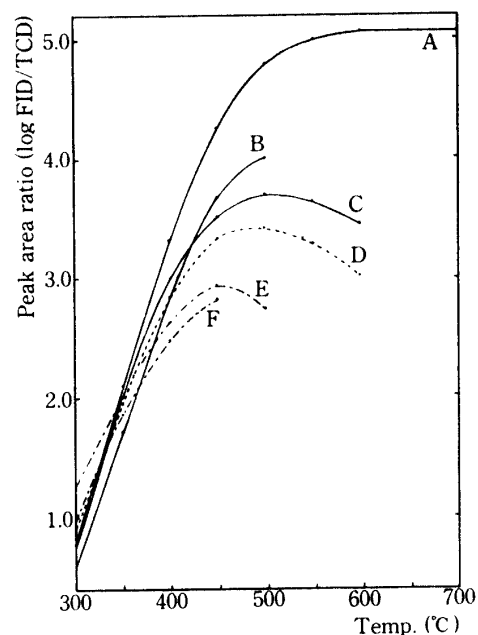


Fig. 2 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of methanethiol.

Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².

Detector : FID. Catalyst : Nickel.

A : Methane, B : ethane, C : propane, D : butane, E : hexane, and F : heptane.

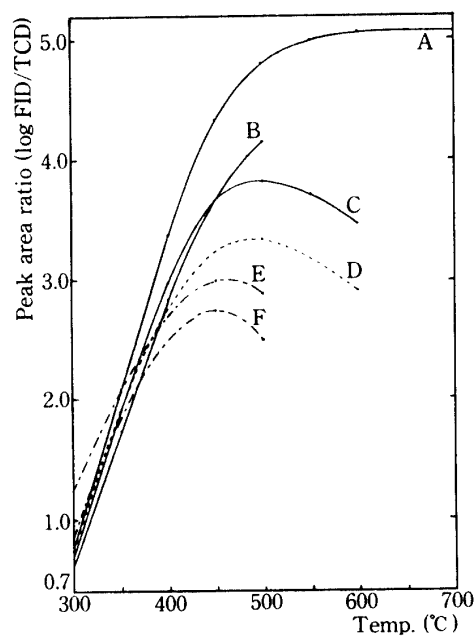


Fig. 3 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of ethanethiol.

Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².

Detector : FID. Catalyst : Nickel.

A : Methane, B : ethane, C : propane, D : butane, E : hexane, and F : heptane.

Fig.1 は試料の触媒に対する効果を示したガスクロマトグラムであり、検出の有無が明らかに指摘された。

Fig.2, 3 は試料のニッケル触媒に対する反応生成物の生成状態を示したものである。各試料とも反応温度の上昇とともに成分の種類は減少し、高温ではメタン成分のみになった。

Fig.4, 5 は試料の鉄触媒に対する反応生成物の生成状態を示したものである。各試料ともニッケ

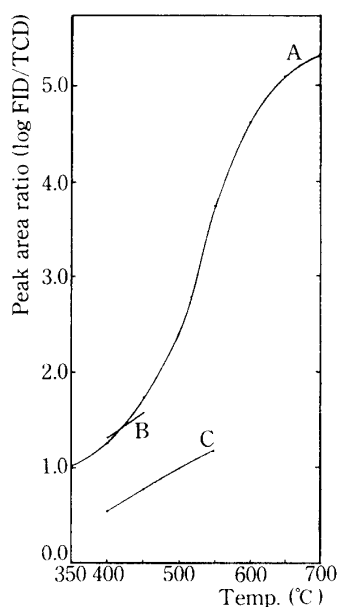


Fig. 4 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of methanethiol.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
Detector : FID. Catalyst : Iron.
A : Methane, B : propane, and C : hexane.

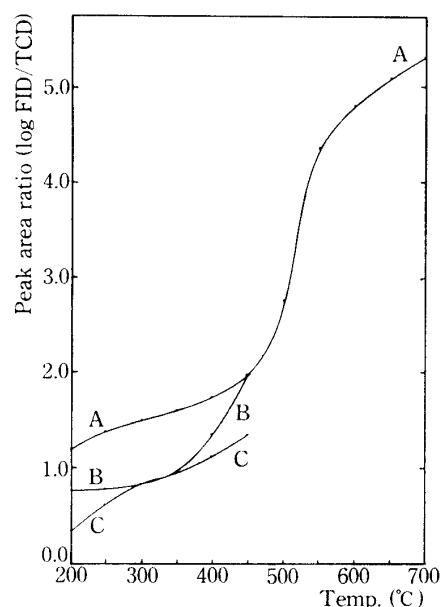


Fig. 5 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of ethanethiol.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
Detector : FID. Catalyst : Iron.
A : Methane, B : propane, and C : hexane.

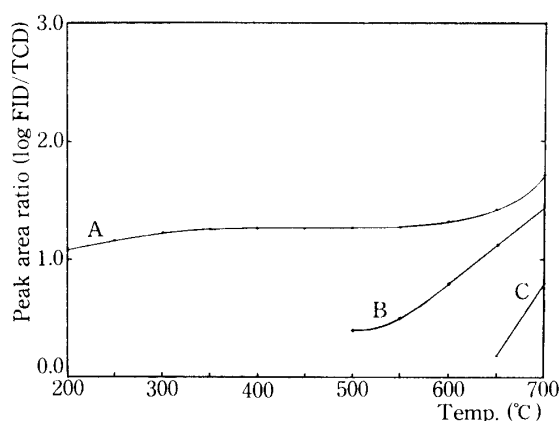


Fig. 6 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of methanethiol.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
Detector : FID. Catalyst : Palladium.
A : Methane, B : ethane, and C : hexane.

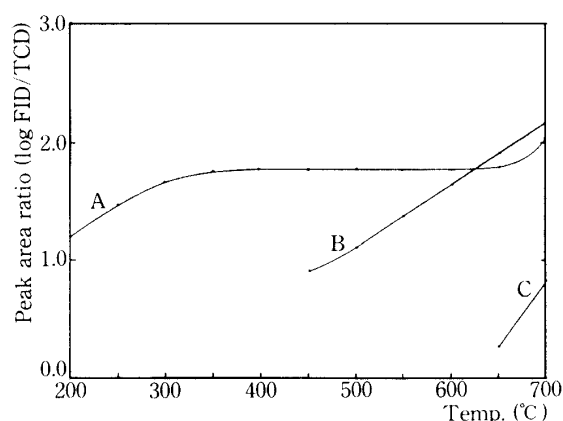


Fig. 7 . Effect of reaction temperature on hydrogenation product of ethanethiol.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
Detector : FID. Catalyst : Palladium.
A : Methane, B : ethane, and C : hexane.

Table 1. Pressure and temperature in the hydrogenation.

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm ²)	Reaction temperature (°C)
Methanethiol	Nickel	1.0	500
	Palladium	1.0	450
	Iron	1.0	350
Ethanethiol	Nickel	1.0	500
	Palladium	1.0	450
	Iron	1.0	350

Table 2. Pressure and temperature in the hydrogenation.

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm ²)	Reaction temperature (°C)
Methanethiol	Nickel	1.0	650
	Palladium	1.0	400
Ethanethiol	Nickel	1.0	650
	Palladium	1.0	400

ル触媒と同じような傾向を示すが成分の種類はニッケル触媒にくらべて少なかった。

Fig.6, 7 は試料のパラジウム触媒に対する反応生成物の生成状態を示したものである。各試料ともニッケル、鉄触媒とは逆に反応温度の上昇にともない成分の種類は増加した。これらの結果、反応温度の上昇にともない反応生成物の種類や量が変わるのは、各触媒とチオール化合物分子の相互特性に起因するものと考えられる。しかし、まだこの変化の意味はわかっていないが興味深い。

定性分析条件には試料の触媒に対する反応生成物の違いが明らかな水素添加圧と反応温度を定めた (Table 1)。定量分析条件にはニッケル、パラジウム触媒を用いた場合、試料の触媒に対する反応生成物として、メタン成分のみが検出された水素添加圧と反応温度を定めた (Table 2)。しかし、鉄触媒については満足な条件は得られなかった。

Fig.8,9 は試料の触媒に対する検量線 (Table 2 にもとづく) である。これらの結果、ニッケル、パラジウム触媒を用いた場合、40 ppm までのチオール化合物が良好な検量線を与えた。これを用いて測定できる試料成分の実測値は、理論値によく一致することが確認できた。

Fig.10 はヘリウム雰囲気中での触媒の 25°C から 800°C までの TG-DTA 曲線を示したものである。この結果、各触媒とも両曲線に変化なく、反応温度範囲内では変化は見られなかった。

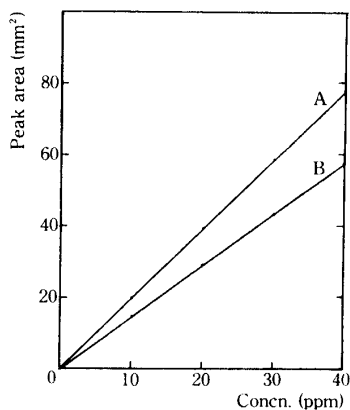


Fig. 8 . Calibration curves of thiol compounds for nickel catalyst.

Detector : FID. Reaction temperature : 650°C.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
A : Methanethiol, and B : ethanethiol.

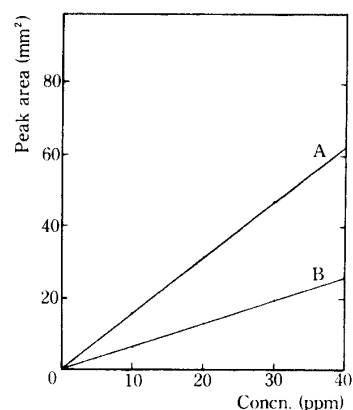


Fig. 9 . Calibration curves of thiol compounds for palladium catalyst.

Detector : FID. Reaction temperature : 400°C.
Hydrogenation pressure : 1.0kg/cm².
A : Methanethiol, and B : ethanethiol.

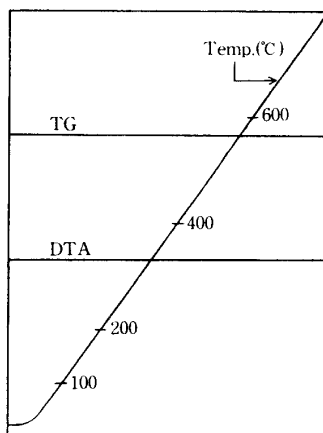


Fig. 10 . The thermal properties of the catalyst by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA).

Catalyst : M 10% Chromosorb W 80/100 mesh
(M : Nickel, palladium, and iron). Reference material : α -Alumina. Heating rate 10°C/min.

4. 結 言

有機硫黄化合物である微量成分のチオール化合物の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。この分析法は前回報告に引続き水素雰囲気中での還元反応の応用例である。

分析条件は試料の各触媒に対する反応生成物の効果から、水素添加圧と反応温度を明確にした。すなわち、水素添加圧は 1.0kg/cm^2 。反応温度は定性条件としてニッケル触媒 500°C 、パラジウム触媒 450°C 、鉄触媒 350°C 、また、定量条件としてニッケル触媒 650°C 、パラジウム触媒 400°C を定めた。しかし、鉄触媒については定量条件を満足する基準成分は見いだし得なかった。

この方法により40ppmまでのチオール化合物が良好な検量線を与えた。これを用いて測定できる試料成分の実測値は、理論値によく一致した。

触媒効果についてはニッケル>パラジウム>鉄の順となり、ニッケル触媒が最も良い結果を示した。更に、触媒の熱的性質を知るためTG-DTAによる各触媒の熱分析を行った結果、 25°C から 800°C までは常に安定で、比較的長時間の使用にたえるものと考えられた。しかし、触媒の硫黄被毒等についての寿命問題は今後、検討すべき課題である。

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。

参 考 文 献

- 1) 舟阪渡, 池川信夫: “ガスクロマトグラフィー”, 広川書店, 東京 (1971).
- 2) M.Beroza and R.Sarmiento: Anal. Chem., 36, 1744 (1964).
- 3) M.Beroza and R.Sarmiento: ibid., 37, 1040 (1965).
- 4) M.Beroza and R.A.Coad: J. Gas Chromatogr., 4, 199 (1966).
- 5) 河合逸朗: 福井工業大学研究紀要11, 117 (1981).
- 6) 河合逸朗: 福井工業大学研究紀要12, 75 (1982).
- 7) 浅岡忠知: “応用触媒化学”, 三共出版, 東京 (1978).
- 8) 神戸博太郎: “熱分析”, 講談社, 東京 (1979).