

反応ガスクロマトグラフィーの研究. IV. 有機窒素化合物分析

河 合 逸 朗*

Studies on Reaction Gas Chromatography. IV. Organic Nitrogen Compound Analysis

Itsuro KAWAI

TCD (thermal conductivity detector) type gas chromatography was generally used as a separate-detector of an organic nitrogen compound with low boiling point, however, some compounds were found not to separate perfectly or not to make possible separate. Therefore, in this work, a reaction gas chromatography was applied to these substances. Samples were amine compounds with low boiling points. Their reduction reactions were studied in hydrogen atmosphere under the conditions of various pressures and temperatures by the use of a reactor packed with the catalyst: nickel, palladium and iron. Products were analyzed by the dynamic method of gas chromatography, and many analytical factors were investigated. Good analytical results of amine compounds with low boiling points were obtained by using the reaction gas chromatography, though it was an indirect method. The catalytic effect and the analytical conditions were discussed.

1. 緒 言

低沸点の有機窒素化合物の分離検出には、従来、TCD型ガスクロマトグラフィーが用いられているが、これらの化合物相互間には分離が不完全ないし不可能で分析が困難なことがしばしばある。本研究では、これらの化合物に反応ガスクロマトグラフィー^{1)~6)}を適用した。試料には低沸点の第一アミン、第二アミン、第三アミンのそれぞれ有機化合物を用いた。試料は触媒⁷⁾(ニッケル、パラジウム、鉄)を充填した反応管(前回に発表した試作のもの⁸⁾)を用いて、水素雰囲気中で温度、圧力を変化して還元反応を行い、反応生成物はただちに動的方法でガスクロマトグラフにより分析を行った。その結果、得られた反応生成物のガスクロマトグラムから試料の触媒に対する効果の比較検討を行った。

2. 実 験

*応用理化学科

2・1 試 薬

試薬はすべてJIS Special Grade を用いた。

2・2 触 媒

M 10%-Chromosorb W 80/100mesh : 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 850℃でaging したもの。M : Ni, Pd, Fe

2・3 分析操作

前回報告の分析装置（福井工業大学研究紀要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 (Yanagimoto G-80)

Column (inlet of the catalyst) : chromosorb 103

60/80mesh 2.0m x 4φ sus

Column (outlet of the catalyst) : chromosorb 103

60/80mesh 1.5m x 4φ glass

Temperature : 140℃

Carr.gas : He 60ml/min

Reaction apparatus (the equipment made on an experimental basis)

Catalyst : Ni 10% chromosorb W 80/100mesh

Pd 10% chromosorb W 80/100mesh

Fe 10% chromosorb W 80/100mesh

Reaction Column : 15cm x 4φ sus

Reaction Temperature : 200 ~ 800℃

Hydrogenation pressure : 0 ~ 1.4kg/cm²

2・4 触媒の熱分析

Rigaku-MJ-800-FT-2装置を用いて触媒(Ni,Pd,Fe)の熱的性質を調べるため Thermogravimetry-Differential thermal analysis⁸⁾ の実験を行った。

Sample weight : 10mg

Reference material : α-Alumina

Heating rate : 10℃/min (25~ 850℃)

3. 結果と考察

従来のガスクロマトグラフィーでは低沸点の有機窒素化合物の分離検出に TCD型の装置が用いられてきた。低沸点の有機窒素化合物はそのままの形では分離が不完全ないし不可能で分析が困難なことがある。水素ガスによる反応ガスクロマトグラフィーを用いるならば有機窒素化合物の炭素骨格に基づく飽和炭化水素の生成により分離検出が可能になると期待された。試料には低沸

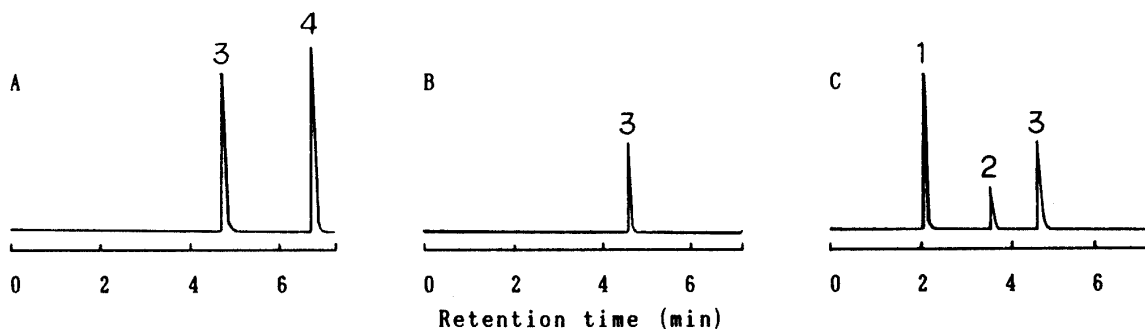


Fig.1. Gas chromatograms of hydrogenation product for nickel catalyst by the reaction gas chromatography.
 Detector:FID. Reaction temperature:250°C. Hydrogenation pressure: 1.4kg/cm².
 A:Ethylamine, B:methylamine, and dimethylamine. 1:Methane, 2:isobutane, 3:butane, and 4:hexane.

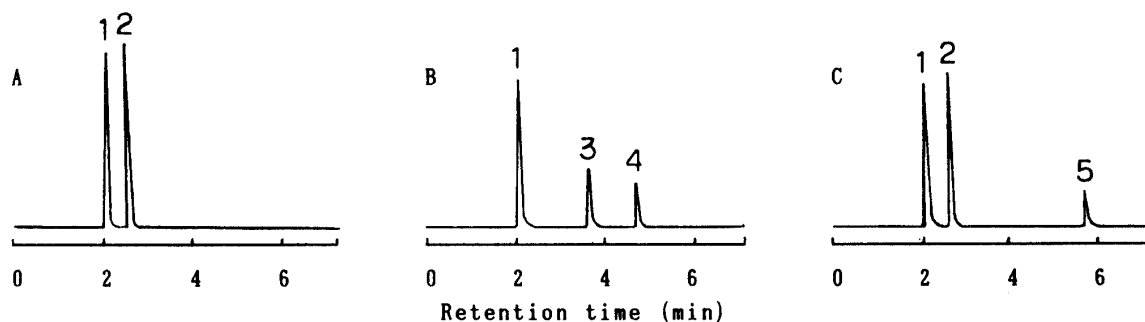


Fig.2. Gas chromatograms of hydrogenation product for palladium catalyst by the reaction gas chromatography.
 Detector:FID. Reaction temperature:550°C. Hydrogenation pressure: 1.4kg/cm².
 A:Ethylamine, B:methylamine, and C:dimethylamine. 1:Methane, 2:propane, 3:isobutane, 4:butane, and 5:pentane.

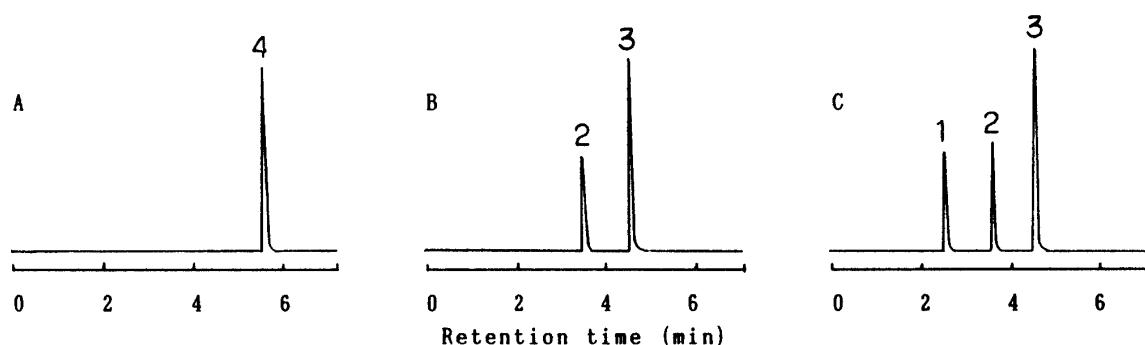


Fig.3. Gas chromatograms of hydrogenation product for iron catalyst by the reaction gas chromatography.
 Detector:FID. Reaction temperature:350°C. Hydrogenation pressure: 1.4kg/cm².
 A:Ethylamine, B:methylamine, and C:dimethylamine. 1:propane, 2:isobutane, 3:butane, and 4:pentane.

点アミン化合物を用い、分析装置には検出感度の高い FID型ガスクロマトグラフを使用した。Fig.1-3 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、試料の炭素骨格に基づく飽和炭化水素の生成物の違いが明らかに指摘された。

Fig.4 はトリメチルアミン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。他の試料についても同じ実験を行った結果、各試料とも反応温度の上昇にともない反応生成物の種類は減少し、高温ではメタン成分のみになった。反応温度の上昇にともない反応生成物の種類や量が変化するのは、各触媒と有機窒素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)。

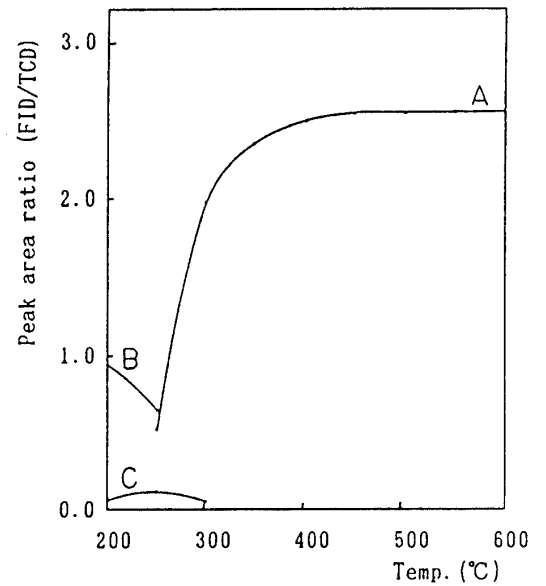


Fig.4. Effect of reaction temperature on hydrogenation product of trimethylamine. Hydrogenation pressure:1.4kg/cm². Detector:FID. Catalyst:Nickel. A:Methane, B:butane, and C:isobutane.

Table 1. Pressure and temperature in the hydrogenation.

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm ²)	Reaction temperature (°C)
Methylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350
Dimethylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350
Trimethylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350
Ethylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350
Diethylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350
n-Propylamine	Nickel	1.4	250
	Palladium	1.4	550
	Iron	1.4	350

定量分析条件にはニッケル、パラジウム、鉄触媒を用いた場合、試料の各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)。

Table 2. Pressure and temperature in the hydrogenation.

Sample	Catalyst	Hydrogenation pressure (kg/cm ²)	Reaction temperature (°C)
Methylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800
Dimethylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800
Trimethylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800
Ethylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800
Diethylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800
n-Propylamine	Nickel	1.4	600
	Palladium	1.4	700
	Iron	1.4	800

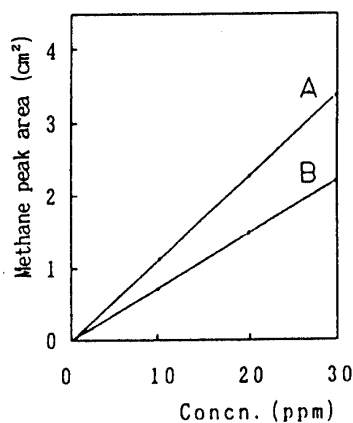


Fig. 5 Calibration curves of amine compounds for nickel catalyst. Detector: FID. Reaction temperature: 600°C. Hydrogenation pressure: 1.4 kg/cm². A: Trimethylamine, and B: methylamine.

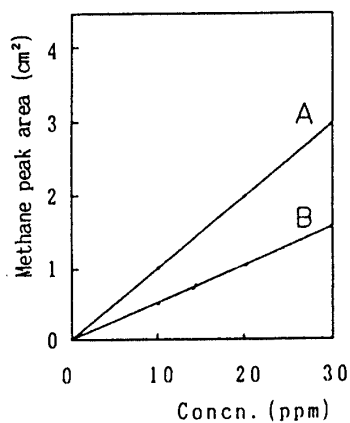


Fig. 6 Calibration curves of amine compounds for palladium catalyst. Detector: FID. Reaction temperature: 700°C. Hydrogenation pressure: 1.4 kg/cm². A: Trimethylamine, and B: methylamine.

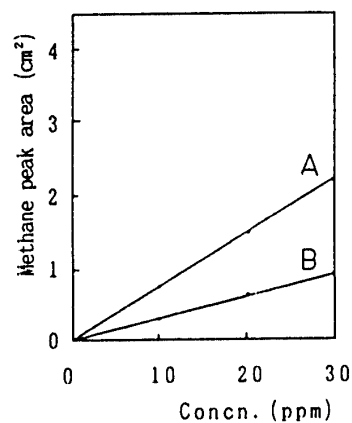


Fig. 7 Calibration curves of amine compounds for iron catalyst. Detector: FID. Reaction temperature: 800°C. Hydrogenation pressure: 1.4 kg/cm². A: Trimethylamine, and B: methylamine.

Fig.5-7 は試料水溶液の触媒に対する検量線である。これらの結果、ニッケル、パラジウム、鉄触媒を用いた場合、30ppm までの低沸点アミン化合物が良好な検量線を与えた。

また、水素雰囲気中で触媒の25℃から 850℃までの熱安定性に関する熱分析実験を行った結果、この反応温度範囲内では変化は見られなかった。

4. 結 言

この分析法は反応ガスクロマトグラフィーを応用した水素雰囲気中での還元反応に基づく間接分析法であり、この方法を用いて有機窒素化合物である低沸点アミン化合物の分析法を明確にした。

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見いだした。すなわち、水素添加圧は 1.4kg/cm^2 。反応温度は触媒の種類によって異なるため定性分析条件はTable 1 に、定量分析条件はTable 2 にそれぞれ示した。

この定量分析条件により 30ppmまでの水溶液中のアミン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アミン化合物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、各触媒の熱的性質を知るため触媒の熱分析を行った結果、25℃から 850℃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。

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) M.Beroza and R.A.Coad: J. Gas Chromatogr., 4, 199 (1966).
- 4) 河合逸朗: 福井工業大学研究紀要 11, 117 (1981).
- 5) 河合逸朗: 福井工業大学研究紀要 12, 75 (1982).
- 6) 河合逸朗: 福井工業大学研究紀要 13, 87 (1983).
- 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).

(平成4年12月14日受理)