芳香族系重質油類の構造研究 (第 2 報)

電子計算機を用いた芳香族系重質油類の構造解析法の改良

片山優久雄^{*1)}, 真田 雄三^{*2)}, 大内 公耳^{*3)}

芳香族性の極端に低い試料 (たとえば石油の蒸留残油類) の構造解析も芳香族性の高い試料と同程度の高い精度で構造解析が行えるように, floating parameter を 1 個増やし 5 個とした構造解析法を開発した。

既報の解析法を用いて芳香族性の低い試料の構造解析を行うと, 実際の構造とは多少異なった解析結果が得られるが¹³⁾, floating parameter を 5 個とした本解析法では, 芳香族性の極端に低い試料についても Table 2 に示されたように, かなりの精度をもつ解析結果が得られるようになった。計算に必要な分析データは, 既報¹³⁾と同じく, 元素分析値 (C, H, N, S), プロトン NMR 分析値, 比重および平均分子量の 4 種である。

1. 緒 言

重質油類の化学構造を解明する方法は, 今日まで数多くの研究者達によって提案され^{1)~8)}, 最近では電子計算機を用いる方法^{9)~12)}も報告されている。著者らも, さきに電子計算機を用いる構造解析法を開発した¹³⁾。この著者らの構造解析法は, 他どの構造解析法よりも適用範囲が広く, 芳香族性の非常に高い石炭系のコールタールピッチや石油系の熱分解重質油類から, 芳香族性の低い石油系の減圧残油類に至る広範囲の芳香族系重質油類に適用可能である。しかし, 既報¹³⁾でもすでに述べているように著者らの構造解析法¹³⁾を, 芳香族性の極端に低いパラフィンおよびナフテン系の原油から得られる減圧残油類に用いた場合には, 構造解析の精度が悪く, 得られる構造パラメーターで信頼できる数値は芳香族性指数 (f_a) と縮合環中のナフテン環の割合 (RN/R) の 2 種のみである。

そこでこの構造解析法の解析精度を向上させて芳香族性の極端に低い試料も, 芳香族性の高い試料と同様の高い精度で解析が行なえるように, floating parameter を 1 個増やして 5 個にした改良型の構造解析法を完成した。この改良型の構造解析法の完成によって, 芳香族性の極端に低いパラフィンおよびナフテン系の原油からの減圧残油類の構造解析も精度よく行えるようになったのでここに報告する。

2. 平均構造の計算方法

構造解析計算を可能とするために設けた化学構造上の仮定や必要な分析データの種類 (平均分子量, 元素分析値, NMR スペクトル分析値, 比重の 4 種類) は, 既報¹³⁾と同じである。

2.1 構造解析計算を可能とするために必要な前提条件

構造解析計算システムの開発に際し, 既報¹³⁾と同様の六つの

昭和 52 年 9 月 20 日受理

“電子計算機を用いた芳香族系重質油類の構造解析法”, (日本化学会誌, 1975, (1), 127) を“芳香族系重質油類の構造研究”の第 1 報とする。

*1) 呉羽化学工業株式会社 東京研究所 (160 新宿区百人町 3 丁目 26 番地)

*2) 北海道大学工学部石炭系資源実験施設 (060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

*3) 北海道大学工学部応用化学科 (060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

化学構造上の仮定を設けた。

- (1) 4 級炭素は存在しない。
- (2) 芳香族環の二重結合以外には二重結合をもたない。
- (3) 1 分子中の各縮合環系は, 必ず 1 本のパラフィン鎖で結合しており, 縮合環系を結ぶパラフィン鎖の数は, (1 分子中に含まれる縮合環系の数-1) である。
- (4) ナフテン環の存在しないものでもよく, ナフテン環が存在する場合は, 1 分子中に含まれる各々の縮合環系に必ず 1 個以上存在する。
- (5) ナフテン環の外周炭素を構成する α 位のメチレンに対するパラフィン鎖の置換はない。
- (6) 芳香族部分とナフテン部分の外周炭素に対するパラフィン鎖の置換は, どちらか一方に片寄ることなく, それぞれの外周炭素数に案分された割合で存在する。

2.2 構造解析計算に必要な分析データ

試料 (石油系および石炭系の重質油類) について以下の実験データが必要である。

- (1) 平均分子量
- (2) 元素分析値 (C, H, N, S, O (diff.))
- (3) 20°C における比重
- (4) NMR スペクトル分析値
 - (a) 芳香族水素 (全水素に対する重量比, 以下同じ)
 - (b) α -位のメチレン, メチンおよびメチル基の水素
 - (c) β -位以上のメチレン, メチン基と β -位のメチル基の水素
 - (d) γ -位以上のメチル基の水素

上記の 4 種類の分析データから, 平均分子容, 構成元素数, その他を求める構造解析のための予備計算は, 既報¹³⁾と同じなので本報告では省略する。

2.3 用語の説明

ヘテロ原子の補正を行ったのちの構造解析計算に用いられる種々の記号について以下に説明する。

2.3.1 水素について

HAR: 芳香族水素数

HAL: α -位のメチレン, メチンおよびメチル基の水素数

HBL: β -位以上のメチレンおよびメチン基と β -位のメチル基の水素数

HL: r -位以上のメチル基の水素数

H: 全水素数

2.3.2 炭素について

CA: 芳香族炭素数

CPA: 芳香族炭素のうち外周炭素の数

CIA: 芳香族炭素のうち内部炭素の数

CR: ナフテン環を含む縮合環（以下、縮合環と記述する）を構成する炭素の数

CPT: 縮合環を構成する炭素のうち外周炭素の数

CIT: 縮合環を構成する炭素のうち内部炭素の数

CN: ナフテン環を構成する炭素の数

CP: 縮合環に結合しているパラフィン鎖の炭素の数

CAL: 芳香族縮合環側鎖（ナフテン炭素も含む）の α -位炭素の数

CL: 芳香族縮合環側鎖の r -位以上の末端メチル基の数

CBL: 芳香族縮合環側鎖を構成する炭素（ナフテン炭素も含む）のうち *CAL*, *CL* に該当しない残りの炭素の数

C: 全炭素数

2.3.3 その他の構造因子

M: 1 分子中に含まれる縮合環系の総数（平均重合度に相当する）

R: 1 分子中に含まれる縮合環の芳香族縮合環数とナフテン環数の合計数

RA: 1 分子中に含まれる芳香族環の総数

RN: 1 分子中に含まれるナフテン環の総数

RNA^{脚注1)}: 1 分子中に含まれる芳香族縮合環に直接結合しているナフテン環の総数

N: 1 分子中に含まれるパラフィン鎖の総数

L: 1 分子中の縮合環に結合しているパラフィン鎖の置換位置の総数

A: 1 分子中の縮合環の外周炭素 (*CPT*) のうち芳香族炭素の占める割合

V: ヘテロ原子の補正をした分子容（実測値を補正したもの）

VRS: パラフィン鎖が占める分子容

VRR: 縮合環が占める分子容

E1: ベンゼン環を有する場合の分子容の補正関数

E2: 多環芳香族環を有する場合の分子容の補正関数

E3: ナフテン環を含む縮合環を有する場合の分子容の補正関数

VRC: 分子容の計算値

2.3.4 Floating Parameter

FB: 1 分子中の縮合環に結合しているパラフィン鎖の置換位置の置換可能位置数に対する割合

FC: 1 分子中の縮合環を構成する炭素のうち芳香族炭素の占める割合

FD: 1 分子中に含まれる全芳香族炭素に対する芳香族縮合環側鎖の α -位の炭素の割合

FR^{脚注2)}: 1 分子中に含まれる芳香族縮合環数 *RA* が、芳香族炭素数 *CA* によって決まる芳香族環数の最大値寄りか最小値寄りかを表す値

Φ : 1 分子に含まれる縮合環における環のタイプ（カタ型寄りかペリ型寄りか）を表す値

3. 構造関係式の数学的展開^{脚注3)}

3.1 縮合環についての数学的展開

既報¹³⁾より、ナフテン環を含む縮合環の縮合度合を表すパラメーター (Φ)、芳香族炭素数 (*CA*)、ナフテン環を含む縮合環を構成する炭素数 (*CR*)、平均重合度 (*M*) と全炭水素数 (*C*, *H*) から求められる *S1* からなる関数 F_1 (*CA*, *M*) が得られる。

$$F_1(CA, M) = (2.0 - \Phi)(S1 - CA) + (2.0 - 0.4866\Phi)M + \Phi\{5.9948M(S1 - CA) - 5.2593M^2\}^{1/2} - \frac{CA}{FC} = 0 \quad (1)$$

ただし

$$S1 = 2C + 2 - H \quad (2)$$

$$0 \leq \Phi \leq 1 \quad (3)$$

$$FC = \frac{CA}{CR} \quad (\text{ただし, } 0 < FC \leq 1) \quad (4)$$

ここで Φ , *FC* は floating parameter である。

3.2 芳香族縮合環総数 (*RA*) の算出法^{脚注4)}

芳香族性の低い試料、たとえば低硫黄原油（パラフィン系およびナフテン系の原油）の減圧残油類（一般に芳香族性指数 f_a が、0.1~0.3 程度のもの）を取り扱う場合には、既報¹³⁾でも述べられているが、芳香族環数 (*RA*) の算出に

$$A = \frac{RA}{R} = \frac{HAR}{CPT - L} \quad (5)$$

を用いると算出される構造は、実際の構造とは多少異なったものとなる。そこで芳香族性の低い試料の場合にも、芳香族性の高い試料（たとえば、熱分解ピッチ類）の解析と同様に、実際の構造に近い計算結果が得られるように、新たに芳香族環の縮合形態を表すパラメーター (*FR*) を floating parameter として用い、芳香族環数 (*RA*) の算出を行った。

芳香族炭素数がある値 (*CA*) をとるときの芳香族環数のとり得る最小値 [*RA(MIN)*] (カタ・タイプの縮合環) は、つぎの Eq. (6) で表される。一方最大値 [*RA(MAX)*] (ペリ・タイプの縮合環) は、Fig. 1 の階段級数 (Table 1 の数値をプロットしたもの) を最小二乗法を用いた回帰分析によって Eq. (7) を得た。

$$RA(MIN) = \frac{1}{4}(CA - 2M) \quad (6)$$

$$RA(MAX) = \frac{1}{2}\{CA + 1.484M - (5.995CA \cdot M - 1.348M^2)^{1/2}\} \quad (7)$$

芳香族環数 *RA* の存在する範囲は、本質的に *RA(MIN)* ≤

脚注1) 本研究において新たに提案した構造パラメーターである。

脚注2) 本研究において新たに提案した floating parameter である。

3) 既報¹³⁾と全く同じである。

4) 本報告で新たに提出されたものである。

Fig. 1 Maximum and Minimum Aromatic Carbons in Aromatic Condensed Rings

Table 1 Maximum and Minimum Aromatic Carbons in Aromatic Condensed Rings

R	CA (MIN)	CA (MAX)	R	CA (MIN)	CA (MAX)
1	6	6	16	47	66
2	10	10	17	50	70
3	14	14	18	52	74
4	16	18	19	54	78
5	19	22	20	57	82
6	22	26	21	59	86
7	24	30	22	62	90
8	27	34	23	64	94
9	30	38	24	66	98
10	32	42	25	69	102
11	35	46	26	71	106
12	37	50	27	73	110
13	40	54	28	76	114
14	42	58	29	78	118
15	45	62	30	80	122

$RA \leq RA(MAX)$ である。そこで floating parameter FR を

$$FR = \frac{RA(MAX) - RA}{RA(MAX) - RA(MIN)} \quad (8)$$

と書き表すと、 FR のとり得る値の範囲は、 $0 \leq FR \leq 1$ である。

上の (6) から (8) の 3 式より RA は

$$RA = \frac{1}{4} \{ (2.0 - FR)CA + (2.968 - 4.968FR)M - 2(1.0 - FR) \cdot (5.995CA \cdot M - 1.348M^2)^{1/2} \} \quad (9)$$

となる。

また既報¹³⁾より、ナフテン環数 RN は、 CA 、 M 、 CF および floating parameter の関数として次式で表される。

$$RN = \frac{1}{2} \{ FD \cdot CA + 2(C - CA) + CF - 2(M - 1) - (H - HAR) \} \quad (10)$$

ここで、 FD は floating parameter で、そのとり得る値の範囲は、 $0 \leq FD \leq 1$ である。ただし $FD=1$ の場合は、ベンゼンの H が全部置換されたのと同じ状態であるために、当初パラフィン鎖相互間の立体障害を考慮して $0 \leq FD \leq 0.5$ とした。しかし、石油系の蒸留残油類の構造解析において解析結果が得られないことがしばしば起きた。そこで、floating parameter FD および FB (いずれも置換を表すパラメーター) の動きうる値の範囲を、0 から 0.5 であったのを、0 から 1 としたところ解が得られるようになった。代表的な解析例を Fig. 2 に示した。Fig. 2 の構造モデルは、 FD 、 FB とも 0.5 より大きな値を示しているが、ナフテン環の発達と、それに伴うナフテン部分へのパラフィン鎖の置換割合の増大のために、パラフィン

Fig. 2 Structural Model of Asphaltene from Crude Oil

鎖相互の立体障害はあまり大きくなく、 A 、 B 二つの構造モデルを解析結果としてもおかしくはない。このような理由により floating parameter FD 、 FB の取り得る範囲を拡大した。加藤らも同じような理由から FD 、 FB の取り得る値の範囲を 0.5 から 1 までに拡大して構造解析計算を行ったと報告している¹⁴⁾。

ここで全縮合環数 R は、 SI と CA とで

$$R = RA + RN \\ = \frac{1}{2}(SI - CA) \quad (11)$$

と表される。ゆえに RA 、 RN 、 R はともに、 CA 、 CF 、 M と floating parameter の関数として書き表すことができる。

さらに

$$R - (RA + RN) = 0 \quad (12)$$

であるから、上述の Eqs. (9), (10), (11) より新しい関数 $F_2'(CA, CF, M)$ が得られる。

$$F_2'(CA, CF, M) = (2 - FR)CA + (2.968 - 4.968FR)M - 2(1 - FR)(5.995CA \cdot M - 1.348M^2)^{1/2} + 2FD \cdot CA - 2CA + 2CF - 4M + 2HAR \\ = -4\{R - (RA + RN)\} = 0 \quad (13) \\ (\text{ただし, } CF: 0 \leq CF \leq M - 1)$$

3.3 芳香族環に直接結合しているナフテン環数の算出方法^{脚注4)}

ナフテン環を構成する α -位の炭素数を $CAL(N)$ とすると、 $CAL(N) = CAL - P$ (14)

で表される。

ここで P は、芳香族部分の外周炭素に対するパラフィン鎖の置換位置数である。既報¹³⁾と同じく、縮合環の芳香族部分およびナフテン部分におけるパラフィン鎖の置換は、芳香族部分の外周炭素とナフテン部分の外周炭素の数によって案分比的に決まるという仮定を用いると芳香族部分に対するパラフィン鎖の置換位置数 P は、パラフィン鎖の置換位置の総数 (L)、ならびに縮合環の外周炭素数 (CPT) と芳香族炭素数 (HAR) とで

$$P = \frac{HAR \cdot L}{CPT - L} \quad (15)$$

と表される。

次に、1分子中の縮合環の外周炭素に結合しているパラフィン鎖の置換指数 (FB) は、

$$FB = \frac{L}{CPT} \quad (16)$$

(ただし、 $FB: 0 \leq FB \leq 1$)

で表すことができる。

CPT は、次式で表されるから

$$CPT = \frac{(1+FC)CA}{FC} - (S1-2M) \\ = CR - CIT \quad (17)$$

$$G(CA, M) = (1-FB) \left\{ \frac{(1+FC)CA}{FC} - (S1-2M) \right\} \\ = CPT - L \quad (18)$$

と表示すると、 P は Eqs. (15)~(18) より

$$P = \frac{HAR}{G(CA, M)} \cdot FB \left\{ \frac{(1+FC)CA}{FC} - (S1-2M) \right\} \quad (19)$$

と CA , M および floating parameter の関数として表すことができる。

ナフテン環の芳香族環に対する結合のタイプは、本解析法では、既報と同じく次の図の (a) のタイプとし、(b) のタイプは存在しないと仮定すると

(a)

(b)

芳香族環に直接結合しているナフテン環の数 (RNA) は、

$$RNA = CAL - P - M \quad (20)$$

と表示される。ゆえに RNA は、構造解析計算より求められる CAL , P および M の値から計算される。この RNA が算出できるようになったために、構造モデルの組み立てが容易に行えるようになった。

ここで、 CAL は、floating parameter FD と CA とで

$$CAL = FD \cdot CA \quad (21)$$

で表される。

3.4 比重の計算式^{脚注3)}

比重の計算式は、既報¹³⁾と同じく Hirsch¹⁵⁾ の比重の計算式に一部改良を加えたものである。

実測される分子容 (V) と計算値 (VRC) は等しいはずだから

$$VRC - V = 0 \quad (22)$$

となる。この Eq. (22) から、つぎの関数 $F_{3Ei(i=1\sim3)}(CA, M)$ が得られる。

$$F_{3E1}(CA, M) = VRC - V \\ = VRS + VRR - E1 - V = 0$$

(ただし、 $F=1$, $CR=6M$)

$$F_{3E2}(CA, M) = VRC - V \\ = VRS + VRR - E2 - V = 0$$

(ただし、 $FC=1$, $CR>6M$)

$$F_{3E3}(CA, M) = VRC - V \\ = VRS + VRR - E3 - V = 0$$

(ただし、 $0 < FC < 1$)

上の三つの式を一括して

$$F_{3Ei(i=1\sim3)}(CA, M) = 0 \quad (23)$$

と表示する。

ただし

$$VRS = 16.261CP + 32.837N \quad (24)$$

$$VRR = 6.0577CR + 5.5714CPT + \frac{3.1812CR \cdot M^2}{R^2} \\ + 4.2645CN(1 + 3.3114FC^4) \quad (25)$$

$$E1 = \left(29.4022 + 1.11833 \frac{L}{M} - 0.00675 \frac{CP}{M} \right. \\ \left. - 0.043884 \frac{L \cdot CP}{M^2} \right) L - 0.1471C(M-1) \quad (26)$$

$$E2 = \left(17.4059 + 5.40067 \frac{L}{M} - 0.27445 \frac{CP}{M} \right. \\ \left. - 0.0069449 \frac{L \cdot CP}{M^2} \right) L - 0.3846C(M-1) \quad (27)$$

$$E3 = \left(28.9501 - 0.15331 \frac{CP}{N} + 0.821176 \frac{R}{L} \right. \\ \left. + 6.22646FC \right) L \quad (28)$$

$$CR = \frac{CA}{FC} \quad (29)$$

$$CP = C - CR = C - \frac{CA}{FC} \quad (30)$$

$$N = L - (M-1) \\ = FB \left\{ \frac{(1+FC)CA}{FC} + 2M - S1 \right\} - (M-1) \quad (31)$$

である。

3.5 数学的な解

この構造解析法の解は、次の3個の連立方程式を解くことによって求められる。

$$\left. \begin{aligned} F_1(CA, M) &= 0 \\ F_2(CA, CF, M) &= 0 \\ (\text{ただし、} 0 \leq CF \leq M-1) \\ F_{3Ei(i=1\sim3)}(CA, M) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

CA , CF , M が未知数であり、 FB , FC , FD , ϕ および FR が、floating parameter である。

それらの値のとり得る範囲は

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq FB \leq 1 \\ 0 < FC \leq 1 \\ 0 \leq FD \leq 1 \\ 0 \leq \phi \leq 1 \\ 0 \leq FR \leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

である。

FB , FC , FD , ϕ および FR の5個の floating parameter が Eq. (33) に示された範囲内で動き、Eq. (32) の連立方程式を満たし得る CA , CF および M の値が求める解である。

構造解析計算を迅速に行わせるためには、既報¹³⁾で導びき出された4個の不等式^{脚注5)}を用いるとよい。

4. モデル計算例

数学的に組み立てた3個 (A , B , C) のモデル分子 (Table

脚注5) 既報¹³⁾の式番号が (50), (71), (72) と (70) あるいは (70') の不等式。

Table 2 Results on Model Molecules

Structural Quality	HAR=14 HAL=17 HBL=42 HL=15 MW=1037.5 D=1.0900 (C ₇₉ H ₈₈)		HAR=24 HAL=19 HBL=6 HL=0 MW=830.0 D=1.2316 (C ₆₅ H ₆₀)		HAR=2 HAL=7 HBL=39 HL=12 MW=552.9 D=1.0051 (C ₄₁ H ₄₀)	
	Actual	Calcd	Actual	Calcd	Actual	Calcd
M	2.0	2.0	3.0	3.0	1.0	1.3
FB	0.233	0.233	0.273	0.273	0.357	0.310
FC	0.690	0.690	1.000	1.000	0.200	0.251
FD	0.250	0.250	0.145	0.145	0.667	0.733
FR	0.373	0.373	0.053	0.053	0.0	0.0
φ	0.714	0.714	0.875	0.875	1.000	1.000
R	16.0	16.0	14.0	14.0	9.0	8.5
RA	10.0	10.0	14.0	14.0	1.0	1.3
RN	6.0	6.0	0.0	0.0	8.0	7.2
RNA	4.0	4.0	0.0	0.0	2.0	3.8
CPT	30.0	30.0	33.0	33.0	14.0	15.3
CIT	28.0	28.0	22.0	22.0	16.0	14.5
CA	40.0	40.0	55.0	55.0	6.0	7.5
CN	18.0	18.0	0.0	0.0	24.0	22.3
CP	21.0	21.0	10.0	10.0	11.0	11.4
fa	0.506	0.506	0.846	0.846	0.146	0.182
L	7.0	7.0	9.0	9.0	5.0	4.8
N	6.0	6.0	7.0	7.0	5.0	4.5

2) について、電子計算機 (FACOM 230/70) を用い、モデル分子の構成元素と種々の構造因子とから計算される比重、分子量、元素分析値および NMR 分析値に相当する数値を、方程式 (32) に代入し、かつ *FB*, *FC*, *FD*, ϕ および *FR* の 5 個の floating parameter を (33) に示す範囲内で変化させて、方程式 (32) と 4 個の不等式^{脚注 5)} を解いた。*CA*, *CF*, *M* および固定された 5 個の floating parameter から求められる構造因子 (Calcd) は、3 個のモデル分子の構造よりそれぞれ計算される構造因子 (Actual) とは、Table 2 に示されたようによく一致した。とくに既報¹³⁾ でも用いたモデル分子 *A*, *B* は、実測値 (Actual) と計算値が全く同じとなり、既報¹³⁾ の解析法では算出が困難なモデル分子 *C* についても十分に満足できる結果が得られた。

本解析法の開発によって Table 2 に示されたように、芳香族性の低い試料の解析計算を精密に行うことができるようになった。しかし、floating parameter が 1 個増えたために既報¹³⁾ と比べて計算時間が数倍かかるようになった。

5. 結 言

電子計算機を用いた構造解析法¹³⁾の改良によって、今までは精密さに欠けたナフテン環を多く含む芳香族性の極めて低い試料、たとえばパラフィン系およびナフテン系原油からのアスファルテン類についての構造解析が精度よく行え、かつ芳香族環に直接結合したナフテン環数 (*RNA*) の算出も行えるようになった。この *RNA* の算出によって構造計算より求められる構造

パラメーターを用いて構造モデルを組み立てることが容易に行えるようになった。

本解析法を用いて構造解析できる試料の範囲は、芳香族性の極めて高い石炭タール・ピッチのようなものから芳香族性の極めて低いパラフィンおよびナフテン系の原油のアスファルテン類に至る幅広いものである。

References

1) van Krevelen, D. W., Chermin, H.A.G., *Fuel*, **33**, 338 (1954).
2) Brown, J. K., Ladner, W. R., *ibid.*, **39**, 87 (1960).
3) Williams, R. B., Chamberlain, N. F., Proc. 6th World Petroleum Congress, Frankfurt, V, No. 17, 217 (1963).
4) Spight, J. G., *Fuel*, **49**, 76 (1970).
5) Ali, L. H., *ibid.*, **50**, 298 (1971).
6) Corbett, L. W., Swarbric, R. E., *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, **11**, (2), B161 (1961).
7) Corbett, L. W., *Anal. Chem.*, **36**, 1967 (1964).
8) Takeya, G., Itô, M., Suzuki, A., Yokoyama, S., *J. Fuel Soc. Japan*, **43**, 837 (1964).
9) Hirsch, E., Altgelt, K. H., *Anal. Chem.*, **42**, 1330 (1970).
10) Montgomery, D. S., Boyd, M. L., *ibid.*, **31**, 1290 (1959).
11) Haley, G. A., *ibid.*, **44**, 580 (1972).
12) Cluter, D. R., Petrakis, L., Stenger, R. L., Jensen, R. K., *ibid.*, **44**, 1395 (1972).
13) Katayama, Y., Hosoi, T., Takeya, G., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 127.
14) Katô, T., Itô, H., Ôuchi, K., Souma, J., *J. Fuel Soc. Japan*, **55**, 244 (1976).
15) Hirsch, E., *Anal. Chem.*, **42**, 1326 (1970).

Summary

Studies on Structural Analysis of Aromatic Heavy Ends (Part 2)
Modified Method of Structural Analysis for Petroleum Heavy
Ends and Coal Tar Pitches Using a Computer

Yukuo KATAYAMA*¹⁾, Yūzō SANADA*²⁾ and Kouji ŌUCHI*³⁾

It is an important ground work to elucidate the structural differences of various petroleum heavy ends, asphaltenes and coal tar pitches in order to utilize these raw materials more effectively. Since these raw materials have high molecular weights and a wide range of varying structural components, only a limited amount of information concerning the actual structures has been obtained by the presently available methods.

In a previous paper¹³⁾, a new approach proposed by which it is possible to perform the structural analysis of such raw materials, including a number of naphthene rings and branched paraffinic chains attached to the condensed rings. But, the method above described is not available for aromatic-poor heavy ends. For this reason the results obtained by this method was not exact except for aromaticity(= f_a) and number of aromatic condensed rings per molecule. Therefore, in this paper, some modification was made on the previous method¹³⁾ making

it applicable to the analysis of any petroleum heavy ends containing many naphthene rings. The modification involved calculation of aromatic ring number using a new floating parameter, FR (where, $0 \leq FR \leq 1$), instead of the approximate representation, $RA/R = HAR/(CPT-L)$, where

R = total number of rings in a molecule;

RA = number of aromatic rings in a molecule;

CPT = number of peripheral carbons;

L = number of aliphatic chain terminals in the rings;

HAR = number of aromatic hydrogens.

The necessary inputs were as follows: elementary analysis (C, H, N, S), proton NMR, average molecular weight and density which were the same as those used in the previous method¹³⁾.

The key to this modification is the use of a greater number of parameters, "five floating parameters" than in the previous method¹³⁾. The floating parameters, Φ , FB , FC , FD , and FR , were selected in such a manner that they varied within the narrow limits and could be estimated fairly accurately. The valid ranges of these parameters are;

$$0 \leq \Phi \leq 1 \quad 0 \leq FD \leq 1$$

$$0 \leq FB \leq 1 \quad 0 \leq FR \leq 1$$

$$0 < FC \leq 1$$

Calculation of this modification is carried out readily and inexpensively with a digital computer.

Three examples of hypothetically constructed models were calculated and satisfactory results were obtained (Table 2).

Keyword

Coal tar pitch, Petroleum heavy end, Structural computer analysis

*¹⁾ Tokyo Research Laboratory, Kureha Chemical Industry Co., Ltd. (3-26-2, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

*²⁾ Coal Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University (West 8, North 13, Kita-ku, Sapporo 060)

*³⁾ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University (Ibid.)