石油の質量分析的研究 IV

軽油中のチオフェン系硫黄化合物の質量分析*

Mass Spectrometric Investigation of Petroleum (IV)
Mass Spectrometric Analysis of Thiophene Type Compounds in Gas Oil

藤井 勤也**・大島 昌三**

KINYA FUJII and SHOZO OSHIMA

(1964年1月20日受理)

The thiophenic sulfur compounds in poly-aromatic fraction of Kuwait gas oil were analyzed by low voltage ionization method. The sulfur compounds which have the same mass number series with the aromatic hydrocarbons in the spectrum of low voltage ionization were separated by liquid chromatography and which could not be separated completely from the aromatic hydrocarbons were analyzed by distribution curve method. It became evident that this method is useful for the analysis of sulfur compounds under coexistence of hydrocarbons.

The abundance order of the thiophenic sulfur compounds were benzothiophenes, dibenzothiophenes, 2,3 dihydro-benzothiophenes and tetra-hydro-di-benzothiophenes. The thiophenes were accounted as the biphenyls and their abundance is considered to be very small in gas oil fraction. The carbon number of alkyl side chain on the most abundant molecules of above four compound types were 6, 4, 5 and 3 respectively.

1. 緒 言

軽油に含まれている硫黄化合物としてはチオフェン系が多い。共役系を有するチオフェン系硫黄化合物は分子イオンの感度が高く、低エネルギーイオン化法の質量分析¹⁾によって測定が可能である。しかし、炭化水素と共存する試料では同一分子量の炭化水素の分子イオンと硫黄化合物のそれとが重畳し、硫黄化合物の分子イオン量を求めることが困難である。その場合には解離イオンの質量スペクトルの測定から炭化水素と硫黄化合物を解析するのが常法である²⁾。しかし、解離イオンの質量スペクトルの解析には多くの標準試料を必要とし、またタイプ別の含量値が求められるにすぎない欠点がある。

著者らは前々報³⁾で報告したクウェート軽油中の多環芳香族留分を液体クロマトグラフィーにより細分した試料の低エネルギーイオン化法の質量分析値からタイプ別の分布曲線を求め、その分布曲線から分子イオンの重畳する炭化水素と硫黄化合物を解析し、チオフ

ェン系硫黄化合物を分析した。本分析法が炭化水素と共存する硫黄化合物の分析法として良好であることを認めた。

2. 実 験

2・1 試 料

試料は前々報と同一のクウェート原油から蒸留によって分離した軽油留分で性状を Tabel 1 に示す。

Table 1. Inspection data and properties of gas oil.

Mol. wt.	211
Density, d_4^{20}	0.8304
Refractive index, N_D^{20}	1.4640
Sulfur, wt. %	0.99
Boiling range, °C	210~330

軽油留分より多環芳香族留分の分離はシリカゲルの液体クロマトグラフィーによった。方法は長さが 120 cm で内径が 3cm のカラムに活性化したシリカゲルを充填し、n-ヘキサンでカラムを湿潤した後、同量の n-ヘキサンで希釈した試料 25g をカラムに導入し、2500ml の n-ヘキサンで飽和留分および単環芳香族留分を留出し、次に 1000ml のメタノールにより多環芳

* 前報は Bulletin Chem. Soc. Japan に投稿中。

** 丸善石油中央研究所 (和歌山県海草郡下津町)
Research Center, Maruzen Oil Co. (Shimotsu-cho, Kaiso-gun, Wakayama-ken).

香族留分を留出させた。多環芳香族留分の軽油に 対する収率は 10.4% wt% であった。

この多環芳香族留分をさらに活性アルミナの液体クロマトグラフィーにより40留分に細分した。方法は市販活性アルミナ(住友化学)を 150°C にて8時間加熱活性化し、これを長さ 150cm で内径 2cm のカラムに充填し、石油エーテル(沸点範囲 32~45°C)で湿潤したカラムに、同量の石油エーテルで稀釈した 6.78g の多環芳香族留分を導入した。展開は 1000ml の石油エーテル、1500ml の石油エーテル(95)+ベンゼン(5)溶液、1500ml の石油エーテル(90)+ベンゼン(10)溶液、800ml のベンゼン、および 1000 ml のメタノールで行なった。

本測定に用いた試料は上記クロマト分離のうち88.3%留出分(29留分)までであり、残りのレジン分の分析は後報にゆずる。

2.2 装置および測定法

質量分析は日立製 RMUSB 型である。試料導入法は試験管型試料瓶にマイクロメーターを用いて液状で導入し、加熱して試料留に蒸発させる方法であるが、報告済みであるので詳細は省略する¹¹⁾。

質量スペクトルの測定は前々報と同一条件の低エネルギーイオン化法によった。測定条件の一定保持には n-ブチルベンゼンを用い、その分子イオンの感度および解離イオンのパタン係数が一定になるようにイオン源の諸電圧を調整して行なった。

2.3 解析法

低エネルギーイオン化法によって測定した分子イオンの質量スペクトルの解析は測定した質量スペクトルを Washburn の方法によって ^{12}C 、 ^{32}S および ^1H の質量スペクトルにし、分子イオンの感度比を用いて存在量を算出した。本試料中に存在するチオフェン系硫黄化合物は、液体クロマトグラフィーの流出順位を参考にし、解離イオンの質量スペクトルの測定から次に示すタイプを決定し、報告した炭化水素¹⁾と共存するものとして解析した。なお、チオフェンはビフェニールと分離することが不可能であったが、含有されているとしても少量である。これに関しては後述する。

2.4 硫黄化合物の感度比

本測定条件の分子イオンの感度(ベンゼンの感度を 1.0とした相対感度)を Fig. 1 に示す。これらの感度は標準試料による実測値および先に報告した方法¹⁾とから求めた。なお、2,3-ハイドロベンゾフェン系はアルキルチオフェン系と、テトラハイドロベンゾチオフェン系はベンゾチオフェン系とそれぞれ感度が等しいものとした。

2.5 分布曲線

低エネルギーイオン化法によって測定した質量スペクトルにおいては芳香族炭化水素と共存するチオフェン系硫黄化合物の分子イオンは炭化水素のそれと互に重畳する。重畳する化合物を Table 2 に示す。

重畳する炭化水素と硫黄化合物の分離法として分布曲線による方法を用いた。方法は軽油の多環芳香族留

Fig. 1. Sensitivity ratio of thiophenic sulfur compounds by low voltage ionization method.

分を液体クロマトグラフィーにより数十留分に分け、各留分の質量スペクトルを測定し、タイプ別分析値を求める。この分析値をクロマトの留出量に対して図示し、タイプ別のクロマト分離図を求める。分離の完全な組はそのまま分析値が得られるが、分離の不完全な組は Fig. 2 に示す手段により分布曲線を求めて、各化合物の分析値を求める。分離の不完全部分の分布曲線は分子イオンが他の化合物のそれと重畳しない類似化合物の分布曲線を用いる。分離図を作るためのタイ

Table 2. Compounds whose molecular-ion has same mass number.

	Sulfur Compound	Mass number of molecular-ion	Hydrocarbon	Mass number of molecular-ion
1	Benzothiophene	$134+14n^*$	Benzene	$78+14n$
2	Di-benzothiophene	$184+14n$	Naphthalene	$128+14n$
3	2,3 Di-hydro-benzothiophene	$136+14n$	Phenanthrene	$178+14n$
4	Tetra-hydro-di-benzothiophene	$174+14n$	Tetra-hydro-naphthalene	$132+14n$

* n: carbon number of alkyl radical.

Table 3. Analysis of thiophenic sulfur compound (wt%).

Carbon number	2,3-Dihydro-benzothiophene	Benzothiophene	Tetra-hydro-diben-zothiophene	Di-benzothiophene
9	0.01			
10	0.11	0.005		
11	0.37	0.06	0.003	
12	0.59	0.76	0.03	0.02
13	0.68	2.56	0.08	0.14
14	0.42	3.39	0.12	0.92
15	0.44	3.09	0.13	1.62
16	0.33	2.54	0.08	1.68
17	0.23	2.11	0.04	0.68
18	0.17	1.30	0.02	0.15
19	0.04	0.74	0.008	0.04
20	0.01	0.24	0.003	0.008
21		0.15		0.002
22		0.03		
Total	3.40	16.9	0.51	5.26

別分析値は各クロマト留分について、同一質量組*のピーク量の合計値を求め、それをクロマト留出量に対して図示し、2化合物タイプの分布曲線の交点の留

分には両化合物の平均感度を使用し、交点以外の留分にはそれぞれの化合物の感度を用いて算出する。

3. 結 果

分析結果を Table 3 に示す。分析値は全多環芳香族留分に対する重量百分率である。

4. 考 察

クウェート原油より蒸留により分離した軽油留分中のチオフェン系硫黄化合物の存在量の順位はベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、2,3-ハイドロベンゾチオフェンおよびテトラハイドロジベンゾチオフェンであった。この順位は Lumpkin らが行った重質軽油（原油不明）²¹⁾の分析値と比較すると、ジベンゾチオフェンとベンゾチオフェンとが逆になっている。これは著者らの測定が軽質軽油について行なったためである。また、Lumpkin らの測定では 2,3-ハイドロベンゾチオフェンを定量していない。2,3-ハイドロベンゾ

Fig. 2. Separation of liquid chromatography.

* 同一質量組とは特定質量を例えば78とすれば $78+14n$ のことである。n は零から、イオンのピークが測定された最高質量までは至る整数値である。

Table 4. Alkyl radical and carbon number.

	Carbon number of total alkyl radical	Number of alkyl radical	Carbon number of one alkyl radical
2,3-Dihydro-benzothiophene	5	2.5	2
Benzothiophene	6	1.5	4
Tetra-hydro-di-benzothiophene	3	3	1
Di-benzothiophene	4	1.5	2.7

チオフェンの分子イオンのピークはフェナントレンと重畳する。しかし、分離図では2つの山が得られ、分離イオンの質量スペクトルを測定すると、分離図の最初の山の部分に相当する留分において、アルキル側鎖を有しないフェナントレンの親ピークである m/e 178 よりも小さい m/e 135 と m/e 136 の強いピークが認められ、その他の分離イオンの質量スペクトルの特徴からも、分離図のこの山の部分が 2,3-ハイドロベンゾチオフェンであることが判明した。

硫黄化合物の各タイプの最大存在量分子の炭素数は 14~15 である。この結果、最大存在量分子のアルキル側鎖の炭素数は上記存在量順位について、6, 4, 5 および 3 となる。炭素数別分布はいずれも類似した正規分布をしているが、ジベンゾチオフェンでは分布巾が狭く最大存在量分子ならびにその前後の3者の和が全ジベンゾチオフェンの80%以上を占めている。そのためクロマトグラフの分離図は鋭い山となった。これに対しベンゾチオフェンは前記した者の和が全体の53%であって、分離図は巾広く裾を引いている。

最大存在量分子のアルキル基の数を前報⁹⁾の方法から求めた値およびその値から求めた1アルキル基の平均炭素数を Table 4 に示す。この結果、シクロパラフィン環を有する硫黄化合物のアルキル基はメチル基およびエチル基が大部分と推定され、プロピル基以上は少ないであろう。しかし、ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェンはアルキル基の数が少なく、アルキル基の平均の大きさが C_4 および $C_{2.7}$ であった。

アルキルチオフェンは多環芳香族留分のクロマト分

離の分離図から、分子イオンピークの重畳するビフェニールと分離してアルキルチオフェンの分布曲線を求めることができなかった。理由はアルキルチオフェンの軽油中の含有量が少ないこと²⁾ および本測定の試料ではその1部がクロマト分離において単環芳香族留分に入っているため多環芳香族留分中のアルキルチオフェン量がさらに少なくなっているためと考えられる。微量成分の分子イオンピークが重畳し、かつ、クロマト分離の不完全な場合の解析法については検討中である。

本解析法は微量成分に問題が残されているが、芳香族炭化水素と共存下のチオフェン系硫黄化合物を分析する方法として精確度および必要とする試料量の点から良好と考えられる。

終りにのぞみ、本研究に御懇切なる御指導を賜りました丸善石油中央研究所長上妻常英氏および測定に御協力頂いた西下孝夫氏に深謝致します。

文 献

- 1) 大島, 西下, 藤井, 日化, **84**, 646 (1963).
- 2) S.H. Hastings, B.H. Johnson, H.E. Lumpkin, *Anal. Chem.*, **28**, 1243 (1956).
- 3) 大島, 勝又, 藤井, 質量分析, **11** (No. 22), 46 (1963).
- 4) 大島, 勝又, 分析化学, **11**, 850 (1962).
- 5) H.E. Lumpkin, B.H. Johnson, *Anal. Chem.*, **26**, 1719 (1954).
- 6) S. Oshima, *Bulletin. Chem. Soc. Japan*, 投稿中.