石油の質量分析的研究 (IX)

石油高沸点留分中の芳香族炭化水素およびイオウ化合物の質量分析

Mass Spectrometric Investigation of Petroleum (IX).
Mass Spectrometric Analysis of Aromatic Hydrocarbons
and Sulfur Compounds*

大 島 昌 三**・藤 井 勤 也**・中 井 元 康**

SHOZO OSHIMA, KINYA FUJII and MOTOYASU NAKAI

(1966年6月24日受理)

The mass spectrometric analysis was devised to analyse quantitatively aromatic hydrocarbons and thiophenic sulfur compounds separated from the aromatic fraction in high boiling range of petroleum.

Thiophenic sulfur compounds in sample were oxidized to sulfons by hydrogen peroxide treatment and the oxidation mixture was separated sulfon fraction and hydrocarbon fraction by liquid chromatography. Aromatics in hydrocarbon fraction were analyzed by the mass spectrometry of low voltage ionization method. Sulfon fraction was reduced to thiophenic sulfur compounds by lithium aluminum hydride treatment, and the thiophenic sulfur compounds were analyzed by the mass spectrometry of low voltage ionization method.

1. 緒 言

著者らは石油高沸点留分から分離した芳香族炭化水素留分の質量分析を低エネルギーイオン化法によって行ってきた^{1), 2)}。その分析にてイオウ化合物を含む芳香族炭化水素試料は液体クロマトグラフィーにて試料を細分割し、得た各留分を低エネルギーイオン化法によって測定し、分子イオンのピーク高から求めたクロマト分離図によって分布曲線を作成して、炭化水素およびイオウ化合物を定性および定量した。しかし、イオウ化合物を多量に含有する試料をクロマトグラフィーによって分離すると、同一質量数グループに重畳してくる芳香族炭化水素およびイオウ化合物が必ずしも分布曲線の上で明確に分離し、化合物タイプが正確に同定されるとは限らず、定性が困難な場合があり、

また、細分割にも多くの時間と労力を要する。そのため、イオウ化合物を含む芳香族炭化水素試料の分析法として、イオウ化合物を極性が高くシリカゲルへの吸着性が大きい化合物に変え、比較的吸着性が小さい芳香族炭化水素からクロマトグラフィーによって分離する前処理法により芳香族留分を質量分析する方法を検討した^{3)~5)}。この方法の概要は過酸化水素によって試料中のイオウ化合物をスルホンにし、酸化混合物をクロマトグラフィーによってスルホンと炭化水素とに分離し、炭化水素中の芳香族分は従来の方法⁶⁾によって分析し、スルホンはさらにリチウムアルミニウム水素によって還元してもとのイオウ化合物としてから、低エネルギーイオン化法の質量分析でスペクトルを測定し分析する。

2. 前処理法の検討

2. 1 試 薬

過酸化水素による酸化反応の最適条件を決めるための実験に次の試薬を使用した。

*前報は質量分析, 13, 11 (1965)。

**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, Kaise-gun,
Wakayama-ken)。

1,2,4,6-テトラメチルベンゼン（市販品を蒸留精製）

1-メチル-4-イソプロピルベンゼン（市販品を蒸留精製）

ビフェニル（市販品を昇華精製）

1,6-ジメチルナフタリン（市販品を蒸留精製）

アセナフテン（市販品を昇華精製）

フェナンスレン（市販品を昇華精製）

ピレン（市販品を昇華精製）

ベンゾチオフェン（市販品を蒸留精製）

イソブチルベンゾチオフェン（塩化イソブチルおよびベンゾチオフェンを塩化アルミニウムの触媒の下で四塩化炭素中で反応させ、ベンゾチオフェンイソブチルを作り、これを亜鉛アマルガムによって還元して合成したものを蒸留精製した。）

ジベンゾチオフェン（市販品をエタノール再結晶）

過酸化水素水（住友化学製30%）

シリカゲル（ダビソン製 200～300 メツシュ）

流動パラフィン（市販品より250～260°C, 760 mm Hg の分を蒸留分取し、シリカゲルを通して精製した。）

その他の溶媒は硫酸洗浄およびソーダ処理し、蒸留精製した。

2. 2 過酸化水素による酸化

イオウ化合物の酸化において、炭化水素が酸化や組成変化をおこしてはならない。炭化水素は変化せずイオウ化合物がスルフォンに酸化される反応条件を検討するために次の実験を行なった。実験に使用した試料

は Table 1 に示す化合物をそれぞれ50%含む流動パラフィン溶液である。反応は試料、酢酸および過酸化水素水の容量比を1:2:1として行なった。方法は試料の酢酸溶液中に冷却しつつ過酸化水素水を少量ずつ滴下し、適下後に温度を60°Cにあげて4時間加熱攪拌した。次に、酢酸および過酸化水素を水洗し、流動パラフィン溶液と水の混合液から炭化水素成分をエーテルによって抽出し、脱水後エーテル分をのぞき、シリカゲルクロマトグラフィーによって流動パラフィン、芳香族化合物および酸化生成物を分離した。酸化生成物と芳香族化合物の重量比から Table 1 の酸化生成物の百分率を算出した。また、芳香族化合物の成分変化をみるために回収した芳香族分を質量分析した。その結果、芳香族炭化水素は成分変化しないことが確かめられた。

なお、反応温度を80°C以上にして反応させた試料の赤外吸収スペクトルを測定するとカルボニル基やキノンの吸収が認められ、この温度では炭化水素が酸化されるものと考えられる。

Table 1 から前述した酸化条件は著者らが必要としている分析法に適用可能と考えられる。

2. 3 スルフォンの還元

ベンゾチオフェン-1-ジオキサイド、イソブチルベンゾチオフェン-1-ジオキサイドおよびジベンゾチオフェン-5-ジオキサイドをチオフェン系イオウ化合物から合成し、これら化合物の各々を無水エーテル中に溶解し、リチウムアルミニウム水素のエーテルけんだく液中に滴下し、50°Cで3時間加熱し、一昼夜放置したのち、水を加えて分解し、塩酸によって沈でん物を溶解し、生成物をエーテル抽出した。リチウムアル

Table 1. The yield of oxidation compounds of aromatic hydrocarbon and thiophenic sulfur compounds.

Name of compounds	Yield of oxidation compounds (wt%)
1, 2, 4, 6-tetramethyl benzene	0.3
1-methyl-4-isopropyl benzene	0.0
biphenyl	0.0
1, 6-dimethylnaphthalene	0.8
acenaphthene	1.9
phenanthrene	1.3
pyrene	0.8
benzothiophene	100.0
dibenzothiophene	100.0
isopropyl benzothiophene	100.0
liquid paraffin	0.0
light gas oil (contain 0.26% sulfur)	3.6

Table 2. The yield of reduction compounds of thiophene sulfone by LiAlH₄.

Name of compounds	Name of reduced compounds	Yield
benzothiophene-1-dioxide	2, 3-dihydrobenzothiophene	99.8
	benzothiophene-1-dioxide	0.2
3-isobutyl benzothiophene-1-dioxide	3-isobutyl benzothiophene	0.1
	2, 3-dihydro isobutyl benzothiophene	99.8
	3-isobutyl benzothiophene-1-dioxide	0.1
dibenzothiophene-5-dioxide	dibenzothiophene	100.0
	dibenzothiophene-5-dioxide	0.0

ミニウム水素とスルホンとの比は10:1の過剰量である⁷⁾。エーテル抽出物を質量分析によって測定した。結果を Table 2 に示す。Table 2 に示す如くスルフオンは良好な収率で還元され、もとのイオウ化合物に対応するものとなっている。ゆえにこの前処理法はイオウ化合物を酸化し生成したスルフオンを還元してもとにもどして低エネルギーイオン化法で分析を行なう方法として応用できるものと考えられる。

2. 4 液体クロマトグラフィー

長さ 100 cm, 口径 0.8 cm のカラムにベンゼンで湿潤したシリカゲルを充てんし、これをベンゼンおよびメタノールで展開するクロマトグラフィーによって、炭化水素およびチオフェン系イオウ化合物とスルフオンとを分離し得るかについて検討した。試料として流動パラフィン, 1,6-ジメチルナフタリン, フェナンスレン, イソブチルベンゾチオフェンおよびイソブチルベンゾチオフェン-1-ジオキサイドを用いた。この結果、ベンゼン留分に炭化水素とイオウ化合物が留出し、メタノール留分にスルフオンが含まれることを確認した。

3. 実 験

3. 1 試 料

本実験に使用した試料はクウェート原油から蒸留によって得た重質軽油留分で、性状を Table 3 に示した。

Table 3. Inspection data and properties of gas oil.

Mean mol. wt.	278
Density (d_{20}^4)	0.888
Refractive index (N_D^{20})	1.4952
Sulfur (wt%)	2.49
Boiling range (°C)	370~400
Acid value	0.39
Elemental analysis (wt%) C	85.3
H	12.7
N	0.02
O	0.0

3. 2 試料の酸化および還元

前述の検討にもとずき Fig. 1 に示す操作によって分析を行なった。試料油 10 ml と酢酸 20 ml の混合溶液を冷却しつつかきまぜながら過酸化水素水 10 ml

を少量ずつ適下し、滴下後反応温度を 60 °C にあげ 4 時間反応させた。酸化混合物は試料油より粘度が増し、水と油の分離が困難で、酸化イオウ化合物は水の下層にたまり三層を形成し、酸化混合物の定量的回収が困難であるが、反応後エーテルを加えて反応混合物を溶解すると水洗が容易となる。この方法によって反応液中の酢酸および過酸化水素を水洗して石油分を抽出した。分離した酢酸水層にも若干石油分が残るためにエーテルで抽出し回収した。エーテルを除いたのちベン

Fig. 1. Flow sheet of the treatment.

ゼンにて倍量に稀釈した試料を長さ 100 cm, 口径 0.8 cm でシリカゲルを充てんしたカラムにて炭化水素とスルフオンに分離した。ベンゼン留出物およびメタノール留出物の重量比はそれぞれ 76.5% および 23.5% であった。この操作を 5 回行なったが重量比の平均偏差は 0.2 であった。各留出物中の全イオウおよび酸素の含有量は燃焼管法で定量したが、その結果を Table 4

Table 4. Weight percent of sulfur and oxygen in chromatography cuts.

	Sulfur (wt%)	Oxygen (wt%)
Benzene fraction	0.01	0.0
Methanol fraction	9.82	11.7

に示す。ベンゼン留出物はさらに長さ 50 cm, 口径 0.8 cm のシリカゲルのカラムにてペンタン, ベンゼ

ンおよびメタノールによって分離し、芳香族炭化水素を分離した。つぎに、メタノール留出物を金属ナトリウムで処理した無水エーテルに溶かし、リチウムアルミニウム水素のエーテル懸濁液中に少量ずつ滴下してから、50℃で3時間かきまぜ一昼夜放置してから水を加えて分解し還元物を得た。

3.3 質量スペクトルの測定および解析

使用した質量分析計は日立製 RMU-5B 改良型で、試料導入系は全ガラス製である。その他分析計の詳細、測定条件および芳香族炭化水素の質量スペクトルの解析はすでに報告した方法^{1), 2), 6)}に従って行なった。Table 5 に石油中の主なチオフエン系イオウ化合物の質量数グループを示した。これら7タイプの解析で2

タイプ以上の分子イオンピークが重畳する質量数グループの感度はそれらの感度の平均値を用いた。

4. 結 果

石油試料の芳香族留分中の炭化水素およびイオウ化合物の分析値を Table 6 に示す。

5. 考 察

イオウ化合物の質量分析を低エネルギーイオン化法で行なう際に、酸化混合物からクロマト分離したメタノール留出分(スルホン)を直接低エネルギーイオン化法によってスペクトルを測定することが可能であれば、リチウムアルミニウム水素でスルホンを再び還元してから測定する必要はない。しかし、ベンゾチオフエン-1-ジオキサイドを70 Vで電子衝撃するとFig. 2に示す如く複雑な開裂すると考えられ、とくにm/e 137のイオンの強度は大きく、スルホンのイオン化電圧近傍のイオン化エネルギーのもとでも開裂ピークが測定される。ジベンゾチオフエン-5-ジオキサイドも同様であった。そのためこれらのチオフエン系スルホンの複雑な混合物である酸化混合物から得たメタノール留分を、低エネルギーイオン化法によって測定し分子イオンピークのみを測定することは不可能であって、スルホン混合物を直接低エネルギーイオン化法で分析することは困難である。従って、フルフオンをもとのイオウ化合物に還元して質量スペクトルを測定した。

Table 5. The type of sulfur compounds.

Mass number group	Sulfur compounds
$C_nH_{2n-16}S$	Dibenzothiophene Naphthothiophene
$C_nH_{2n-14}S$	Tetrahydro dibenzothiophene
$C_nH_{2n-12}S$	Benzothiophene
$C_nH_{2n-10}S$	Dihydrobenzothiophene
$C_nH_{2n-8}S$	Benzonaphthothiophene
$C_nH_{2n-6}S$	Tiophene Tetrahydro benzonaphthothiophene
$C_nH_{2n-4}S$	Diphenyl sulfide

Fig. 2.

リチウムアルミニウム水素による還元において、チオフェン、ベンゾチオフェン等の活性ビニル結合を有する化合物のスルフォンはその部分が水素化されたジヒドロスルフォン中間体を通して還元されるために核水添される。例えばイソブチルベンゾチオフェン-1-ジオキサイドを還元すると2,3-ジヒドロブチルベンゾチオフェンになる。しかるにジベンゾチオフェン-5-ジオキサイドの如く安定な構造を有するものはもとの化合物還元される。ゆえに本来試料中に存在していた2,3-ジヒドロ誘導体と、還元によってベンゾチオフェンから生成したものとを識別することは不可能であるから、本分析法においてはベンゾチオフェンから生成

Table 6. Analysis of aromatic hydrocarbons and thiophenic sulfur compounds.

Compounds	wt%
Albkyzenes	11.9
Monocyclo alkylbenzenes	16.4
Dicyclo alkylbenzenes	12.5
Naphthalenes	8.7
Phenanthrenes	1.5
Acenaphthenes+Biphenyls	3.6
Fluorenes	4.3
Benzothiophenes	17.5
Monocyclobenzothiophenes	7.9
Dibenzothiophenes	11.6
Benzonaphthothiophenes	2.4
Dicyclo benzothiophenes	0.6
Diphenyl sulphides	1.1

した2,3-ジヒドロ誘導体、本来試料中に存在していた2,3-ジヒドロ誘導体およびベンゾチオフェンの三者を含量で定量した。Table 6の結果をすでに報告したクロマト法による分析値と比較すると Table 7 の如くなる。

Table 7. Comparison with chromatographic method and oxidation method.

	Chromatographic (wt%)	Oxidative (wt%)
Benzothiophene	16.0	17.5
Dibenzothiophene	11.9	11.7
Monocyclobenzothiophene	3.5	7.9

クロマト法では試料中に含まれるイオウ化合物の量が極端に少ない場合、逆に高濃度にイオウ化合物が含まれる場合、および試料中に存在するイオウ化合物のシリカゲルに対する吸着力が分子イオンピークの重畳する炭化水素の吸着力と近接しているような場合には、分布曲線上に山が現われないかまたは非常に不明確なものとなり、分析が困難であるが、本法では炭化水素とイオウ化合物との重畳が除去されるためにイオウ化合物の分析が容易である。分析値をクロマト法と比較すると、試料中に多量に含有されているベンゾチオフェンおよび分子イオンピークの重畳する炭化水素との吸着力が大きく異なるジベンゾチオフェンの分析値の一致が良く、存在量の少ないモノシクロベンゾチオフェンの一致が悪くなっており、予想通りの結果となっている。また、クロマト法では同一化合物タイプのものでアルキル基の大きさによってクロマトグラフィーの留出順序が異なり⁸⁾、化合物全体の分子量分布を測定する際には細分割した各留分の合計によって計算するために分析誤差が大きくなるのに対し、酸化法による分析では1回の測定によって全化合物を定量する関係からより正確な分析値が期待される。

次に、芳香族炭化水素とスルフォンのクロマトグラフィーによる分離回収について検討した結果、定量的に分離回収できることを確認した。フェナンスレンの如く芳香族炭化水素中でもかなり強いシリカゲルに対する吸着力を有する化合物がベンゼン留分に留出することから考えて、実試料のクロマトグラフィーにおいてメタノール留出物中には炭化水素はほとんど混入しないものと推定される。このことは実試料のクロマト展開においてベンゼン留出物中の全イオウ分が0.01%であり、メタノール留出物中の全イオウ分が9.82%であることから云えるであろう。

以上著者らはイオウ化合物を含む石油高沸点芳香族留分の分析法として、試料中のイオウ化合物を過酸化水素で酸化し、シリカゲルクロマト法で炭化水素とスルフォンを分離し、炭化水素はさらにクロマト法で芳香族留分を分取して質量分析し、スルフォンはリチウムアルミニウム水素によって還元してから質量分析する方法を考案した。なお石油高沸点留分中にはチオフェン系イオウ化合物の他にサルファイド等の脂環式のイオウ化合物が含まれているが、これらの化合物はあらかじめ硝酸水銀処理法もしくはヨース錯体法によって定量しておけばよい。

文 献

- 1) 藤井, 大島, 質量分析, **11**, 53 (1964).
- 2) 大島, 質量分析, **12**, 37 (1964).

- 3) H.V. Drushel, J. F. Miller, *Anal. Chem.*, **30**, 1271 (1958).
- 4) E.N. Karaulva, et. al., *Tetrahedron*, **18**, 1115 (1962).
- 5) G.D. Galveln, 6th, W. P. C., sect. V, Paper 21, 1964.
- 6) 大島, 西下, 藤井, 日化, **84**, 646 (1963).
- 7) F.G. Bordwell, W. H. Mc Kellin, *J.A. C.S.*, **73**, 2251 (1951).
- 8) 大島, 藤井, 質量分析, **12**, 99 (1964).