赤平炭液化油芳香族オイル分の液体クロマトグラフィー, ゲルパーミエーションクロマトグラフィー, 質量 スペクトルによる化合物タイプ (Z 数) の 帰属ならびに組成解析¹⁾

(1982 年 8 月 28 日 受 理)

内 野 洋 之*・横 山 晋・加 藤 隆**・真 田 雄 三

赤平炭の高圧水素化分解反応生成油のオイル成分を, LC によって芳香族環数ごとに分別し, さらに各芳香族クラス分別物を GPC によって分子サイズ別に分別した。LC-GPC フラクシオンの低電圧イオン化法質量スペクトルを測定し, LC, GPC の溶出挙動から質量スペクトルにおける化合物タイプ (Z 数) の帰属について検討を行なった。また, 化合物タイプによって特徴的な分子量 (M_w)-GPC 保持容量 (V_o) の関係を見いだした。

これから, LC-GPC フラクシオン中に存在する種々の化合物タイプと, これら同族系列の炭素数の分布 (側鎖アルキル基炭素数) を解析した。この結果, 芳香族オイルに含まれる化合物タイプは $Z=-6$ から $Z=-42$, 母核環に置換する側鎖アルキル基炭素数は 0 から 20 までの幅広い分布をもった組成分から構成されていることがわかった。

1 緒 言

石炭液化油の化学構造を解明することは, 石炭液化プロセスの最適稼動条件を設定する上できわめて重要である。この手法として従来から行なわれている Brown-Ladner 法などの平均化学構造の解析法に対して, 近年, 質量分析計を用いた構成成分の解明に関する研究が多数報告されている²⁾³⁾。低電圧イオン化法質量スペクトルによる化合物タイプの分析法は, 多成分の混合物である石炭液化油の構造解析法としてすぐれた手段である。しかし低分解能スペクトルによるこの解析法は化合物タイプを解析する Z 数が一義的に決められない難点があった。Coleman, Hirsch, Dooley ら²⁾⁴⁾は石油重質油の構造解析にこの方法を用い, かつ液体クロマトグラフィー (LC) による芳香環数, ならびにゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子サイズ別の分離法を適用することによって, GPC-MS 相関関係を見いだ

し, これから Z 数の帰属が可能になることを指摘した。著者らは, 石炭液化油の構造研究に LC による芳香族クラス別分別と GPC による分子サイズ別分別の併用が有効であることを, 質量スペクトル, ^1H -, ^{13}C -NMR を用いた化学構造の解析からすでに認めている⁵⁾⁶⁾。

本研究では低電圧イオン化法質量分析を石炭液化油の化学組成の汎用的な解析法として確立することを目的とした。そこで LC および GPC を用いて液化油を構造の特徴によって分別し, LC, GPC の溶出挙動から質量スペクトルの化合物タイプを表わす Z 数の帰属を行ない, さらに液化油の特徴づけを試みた。

2 実 験

2.1 試 料

赤平炭 (C: 83.0, H: 6.1, O: 8.6 wt% daf) の 100 メッシュ以下 30 g を Adkins 触媒 (日揮社製) 3 g とともに 300 ml の磁気かきまぜ式オートクレーブを用い, 水素初圧 100 kg/cm², 反応温度 400°C で 60 分間高圧水素化分解反応を行なった。得られた生成物を Soxhlet 装置によってヘキサンで抽出し, この可溶分のオイル成分を試料とした。また不溶分はベンゼンで Soxhlet 抽出を行ない, ベンゼン可溶のアスファルテンとベンゼン不溶残留物とにわけた。

- 5) 横山 晋, 続木直英, 加藤 隆, 真田雄三, D. M. Bodily, W. H. Wiser, 燃協誌, 57, 748(1978).
- 6) 内野洋之, 横山 晋, 加藤 隆, 真田雄三, 吉田 忠, 燃料協会第 16 回石炭科学会議発表論文集, p. 125(1979).

北海道大学工学部石炭研究室, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

** 現在 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

1) この報文を“石炭液化油の化学構造に関する研究(第 1 報)”とする。

2) J. E. Dooley, C. J. Thompson, S. E. Scheppele, “Analytical Method for Coal and Coal Products”, Academic Press (1979) Vol. I, Chap. 16, p. 467.

3) 横山 晋, 石炭情報, 2, 55(1981).

4) H. J. Coleman, D. E. Hirsch, J. E. Dooley, *Anal. Chem.*, 41, 800(1969).

Fig. 1 Separation scheme of reaction products

2.2 LC 分別

このオイル成分を US Bureau of Mines-API 60 法⁷⁾を一部修正した⁸⁾シリカ-アルミナ二層充填液体クロマトグラフィーによって、パラフィン (Fr-P), および芳香族環数別の Fr-M, Fr-D, Fr-T, および極性化合物 (Fr-PP) の 5 フラクシオンに分別した。本研究では, このうち芳香族炭化水素成分の Fr-M, Fr-D, Fr-T を対象とし, これらをさらに GPC によって分別した。

2.3 GPC 分別

それぞれの LC 分別物を分取用の GPC を用いて, 5~6 フラクシオンに分別した。分取用 GPC は, ポリスチレンゲルの Bio-Beads S-X8 および S-X4 (Bio-Rad 社製, 排出限界はそれぞれ $M_w=1000, 1400$) を内径 17 mm のガラス製カラムにおのおの 800 mm の層高に充填したもので, S-X8, S-X4 の順に直列に用いた。展開溶媒としては, ベンゼン (和光純薬製, 一級試薬) を精留して用いた。流速は 1.5 ml/min で, 10 ml ごとに分取し, 分別物を 5~6 分割して溶出順に Fr-M-1~5, Fr-D-1~5, Fr-T-1~6 とした。

2.4 分析用 GPC

Fr-M-1~5, Fr-D-1~5, Fr-T-1~6 の GPC 保持容量は分析用 GPC によって別途に決定した。

装置は東洋曹達製 HLC-802 UR を用い, カラムは同社の G 3000 および G 2000 をこの順に直列に接続したものである。展開溶媒はテトラヒドロフラン (米山薬品製, 一級試薬) であり, 1 ml/min の流速で測定した。

2.5 質量スペクトル

装置は日立製 M-52 型質量分析計である。イオン化は 10 V の低電圧イオン化法である。試料は直接導入法により, 試料室を室温から 300°C まで加熱し, 5 秒間隔で多重掃引してスペクトルを収集した。電算機 (日立製, HITAC-10II) によってデータ処理した。

- 7) D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, C. J. Thompson, *Anal. Chem.*, **44**, 915(1972).
- 8) S. Yokoyama, N. Tsuzuki, T. Katoh, Y. Sanada, "Coal Structure", *Advances in Chemistry Series 192*, Editors, M. L. Gorbaty, K. Ouchi, ACS, Chap. 17(1981).

Fig. 2 Liquid chromatographic separation of oil

Fig. 3 Preparative GPC elution curves

3 結果および考察

3.1 LC-GPC フラクシオン

図 1 に LC-GPC フラクシオンの分別系統図を示した。反応生成物のオイル収率は, 原炭基準 (d. a. f.) で 26.8% であった。オイル成分の LC, およびこの LC フラクシオンの GPC 溶出曲線を図 2, 3 に示した。なお, 図 3 には GPC フラクシオンの溶出範囲も示してある。

LC フラクシオンの元素分析値, 原子数比 (H/C), 収率, ならびに LC-GPC フラクシオンの, 分析用 GPC の保持容量 (V_e), VPO による平均分子量 (M_w), 収率を表 1 に示した。芳香族環数ごとに特徴的に分別されていることは, 既往⁹⁾の ^1H - ^{13}C -

- 9) 横山 晋, 内野洋之, 加藤 隆, 真田雄三, 吉田 忠, 燃協誌, **58**, 837(1979).

Table 1 Characteristics of LC and LC-GPC fractions

LC fraction	Elemental analyses (wt%)				H/C	Yield (oil base %)	LC-GPC fraction	Analytical GPC elution volume(ml)	M_w (VPO)	Yield (oil base %)
	C	H	N	O (diff)						
Fr-M	87.5	10.6	0	1.9	1.44	7.0	M-1	32.9	770	1.1
							M-2	35.4	380	1.3
							M-3	37.4	260	1.3
							M-4	38.8	240	1.7
							M-5	40.3	220	1.7
Fr-D	89.7	8.6	0	1.7	1.41	6.8	D-1	35.4	660	1.2
							D-2	38.0	370	1.2
							D-3	39.8	310	1.5
							D-4	41.0	270	1.8
							D-5	42.9	240	1.1
Fr-T	91.3	7.4	0	1.3	0.97	6.9	T-1	34.5	600	1.0
							T-2	36.3	440	1.1
							T-3	38.2	360	1.1
							T-4	40.1	310	1.4
							T-5	41.2	270	1.3
							T-6	42.7	250	1.0

Fig. 4 Low-voltage ionization mass spectra for GPC fractions of Fr-T

NMR による平均構造解析結果から, Fr-M では一〜二環芳香族類, Fr-D では二環芳香族類, Fr-T では三〜四環芳香族類, Fr-PP では極性芳香族化合物をおもな成分とするフラクションであることをすでに認めている。また LC-GPC フラクションは, GPC 保持容量の増大によって平均分子量は増加し, 分子量によるよい分別が行なわれている。

3.2 LC-GPC フラクションの質量スペクトル

LC-GPC フラクションの質量スペクトルを Fr-T-3〜6 の場合を例として図 4 に示す。

LC-GPC フラクションの質量スペクトルはいずれも質量数 14 ごとにピークのある一連のスペクトル帯群として現われているので, LC 分別によって芳香族タイプはかなり限定されているものと思われる。スペクトルの m/z 分布は, フラクション番号が Fr-T-2 から 6 に移ると順次低分子量側に移動している。すなわ

Table 2 Nominal Z groups and number

Group	Z number
1	-6, -20, -34
2	-8, -22, -36
3	-10, -24, -33
4	-12, -26, -40
5	-14, -28, -42
6	-16, -30
7	-18, -32

ち, GPC 分別が分子量の順に分離されているという現象が, 質量スペクトルにおいても同様な分子量の変化として現われたものである。しかし Fr-T-2〜6 の各分子量分布範囲のうち $m/z=300$ から 360 の範囲では, スペクトルが重複しており, GPC の溶出が溶質の分子量のみに単純に影響されるのではなく, これ以

Fig. 5 Molecular weight distribution for compound types of LC-GPC fractions

Table 3 m/z Distribution ranges and their average molecular weight of each nominal Z group

Fraction	Z group (Z number)						
	1 (Z = -6, -20, ...)	2 (Z = -8, -22, ...)	3 (Z = -10, -24, ...)	4 (Z = -12, -26, ...)	5 (Z = -14, -28, ...)	6 (Z = -16, -30, ...)	7 (Z = -18, -32, ...)
M-2	344~442 ^(a) (392) ^(b)	258~286 (273)	270~312 (297)	268~450 (342)	294~448 (350)	320~432 (364)	332~458 (249)
M-3	—	—	—	240~310 (268)	252~336 (291)	278~348 (306)	290~374 (288)
M-4	—	160~272 (216)	186~284 (234)	156~296 (241)	210~308 (251)	236~306 (270)	262~318 (282)
M-5	162~274 (213)	160~258 (195)	158~270 (199)	156~268 (209)	182~252 (216)	194~278 (236)	220~276 (382)

Z group (Z number)

Fraction	1 (Z = -6, -20, ...)	2 (Z = -8, -22, ...)	3 (Z = -10, -24, ...)	4 (Z = -12, -26, ...)	5 (Z = -14, -28, ...)	6 (Z = -16, -30, ...)	7 (Z = -18, -32, ...)
D-1	358~526 (447)	370~524 (450)	382~494 (447)	394~520 (453)	406~532 (463)	362~390 (378)	360~338 (374)
D-2	260~456 (320)	286~426 (337)	298~438 (354)	212~268 (236)	182~322 (254)	222~362 (281)	248~388 (307)
D-3	232~344 (277)	258~356 (296)	256~354 (320)	198~352 (202)	168~350 (230)	180~320 (249)	192~332 (263)
D-4	204~288 (254)	230~328 (274)	200~312 (265)	156~296 (190)	154~266 (204)	166~278 (225)	192~290 (236)
D-5	190~260 (236)	202~286 (253)	186~256 (210)	170~282 (194)	154~266 (195)	166~264 (208)	178~276 (217)
T-2	302~358 (325)	300~384 (342)	326~396 (362)	338~422 (386)	364~434 (401)	376~530 (434)	374~528 (439)
T-3	246~358 (289)	272~370 (307)	298~368 (327)	310~394 (345)	224~266 (246)	236~278 (258)	234~304 (268)
T-4	218~316 (263)	230~342 (281)	256~356 (301)	284~366 (317)	196~238 (219)	194~264 (228)	206~290 (240)
T-5	204~288 (242)	216~314 (255)	242~326 (272)	254~338 (292)	182~224 (202)	180~250 (212)	192~262 (220)
T-6	190~260 (225)	202~286 (238)	228~298 (249)	254~310 (275)	182~210 (193)	180~222 (203)	178~234 (202)
							290~360 (341)

a) m/z Distribution range. b) Average molecular weight.

外の構造要因, すなわち芳香族タイプによっても影響されることを示唆する。

著者ら⁸⁾¹⁰⁾はこれまで芳香族オイル中に混在する多種の芳香族タイプが, それぞれに異なる分子量 (M_w)—保持容量 (V_o) の関係のあることを認めている。本研究の LC-GPC 分別物は芳香族環数による大まかな化合物タイプに分別されているが, 後で述べるように各 LC フラクシオン中には同じ芳香族環数で異なる骨格構造 (たとえばヒドロ芳香族炭化水素) をもった細化合物タイプから構成されている。それゆえ, 質量スペクトルの幅広い分子量分布をもつ重複の現象はこれによって理解できる。質量スペクトルのこの傾向は他の Fr-M, D の GPC シリーズについても同様であった。

石炭液化油芳香族オイルの GPC 溶出挙動について, Hirsch, Dooley らは既知物質¹¹⁾, 石油重質油⁴⁾, 石炭液化油オイル²⁾について詳細に検討している。彼らは GPC 溶出において, 同じ保持容量でも環構造によって溶出成分の分子量が大きく異なることを報告している。また横山ら¹⁰⁾は GPC 分別が主として芳香環および脂環に結合した側鎖アルキル基炭素数によってなされることを報告している。

3.3 スペクトルの同定

低電圧イオン化法質量スペクトルから化合物タイプの同定は, 分子イオンピークの $m/z (=M_w)$ と炭化水素分子式の一般式 $C_m H_{2m+Z}$ とは $M_w = 14m + Z$ の関係があることから, この Z を決定することである。しかし炭化水素タイプを表わす Z 数は上式から表 2 の七つのグループに整理することができるが, 低分解能質量スペクトルだけでは Z 数のグループ (見かけの Z 数) が帰属できるのみで, 真の Z 数の決定にはならない。

各 LC-GPC フラクシオンの質量スペクトルから Z グループを求め, これから見かけの Z 数の分布曲線として図 5 に示した。なお脂肪族炭化水素は LC によって分別しているため, $Z \leq -6$ である。そこでこれらの Z グループから真の Z 数を帰属し, さらにこの Z 数に対応する環骨格構造を推定した。

図 5 の見かけの Z シリーズの分布には, 二つのモードとして現われているものがある。すなわち Fr-M では見かけの Z グループ 2, 3, Fr-D ではグループ 4, 5, 6, 7, Fr-T ではすべての Z グループについて二つのモードが認められる。芳香族炭化水素の GPC 溶出挙動については, 芳香環・脂環骨格構造によってはあまり影響されないで, 主として側鎖アルキル基炭素数によって分離されるので¹⁰⁾, フラクシオン中の芳香環・脂環骨格構造の分子量の差異がスペクトルにおける分子量分布の広がりとなって現われたものと考えられる。そしてこれらの二つのモードは, 質量スペクトルの m/z だけでは区別できなかった 14 通りの異なる Z 数 (たとえば $Z = -6, -20, -34, \dots$) をもつ, 別の化合物タイプの芳香環・脂環骨格構造に相当するものと考えられる。

各フラクシオンにおける見かけの Z グループごとの分子量分布の幅を表 3 に示した。LC フラクシオンの各 M, D, T 系列について, GPC フラクシオン番号が増すにつれ, 分子量分布が低

10) 横山 晋, 島田敏章, 加藤 隆, 真田雄三, 日化, 1981, 1765.

11) D. E. Hirsch, J. E. Dooley, H. J. Coleman, RI 7815, Bureau of Mines Report of Investigations/1974.

分子量側に移行する 1~2 のモードが示されている。各モードの平均分子量 (M_w) を次式によって算出し、表 3 のカッコの中に示した。

$$M_w = \frac{\sum_j (M_w)_j I_j}{\sum_j I_j}$$

ここで、 I_j は j ピークの強度である。

各モードごとの平均分子量を GPC 保持容量 V_r に対してプロットし、この M_w - V_r 関係を図 6 に示した。図 6 から、見かけの Z 数が同じである二つのモードの平均分子量は、約 100~120 のひらきがある。これは GPC で溶出挙動の異なる Z 数が 14 差のある別々の化合物タイプ系列に属し、それぞれ異なる M_w - V_r 曲線の関係を示すものと考えられる。

Fr-M, D, T 系列について、各 M_w - V_r 関係線における真の Z 数の帰属はつぎの根拠に基づいて行なった。

(1) LC による化合物クラス分別物

Fr-M, D, T は LC によって芳香族環数ごとに濃縮分離されたフラクションであり、すでに述べたように Fr-M は主として一〜二環芳香族化合物、すなわち $Z=-6$ (アルキルベンゼン類)、 -8 (テトラリン/インダン類)、 -10 (ジナフテノベンゼン類¹²⁾)、…、Fr-D は主として二環芳香族化合物、すなわち $Z=-12$ (アルキルナフタレン類)、 -14 (モノナフテノナフタレン類)、 -16 (ジナフテノナフタレン類)、…、Fr-T は主として三〜四環芳香族化合物、すなわち $Z=-18$ (アルキルアントラセンまたはフェナントレン類)、 -20 (モノナフテノアントラセン/フェナントレン類)、 -22 (アルキルピレン類)、…、を中心にそれぞれ構成されたものであり、Fr-M, D, T の順に Z 数は -6 から -42 の範囲で減少する値をとる。

(2) 二つのモードにおける真の Z 数の帰属

石炭液化油芳香族化合物の GPC 溶出挙動は、同じ保持容量で溶出する成分については、芳香族環、ナフテン(シクロアルカン)環の数が異なってもこれに置換する側鎖アルキル基の炭素個数には大きな差異がないことについては著者らによってすでに認められたところである¹⁰⁾。したがって高分子量分布のモードは低分子量のモードより芳香族環、ナフテン環の大きな、すなわちさらに Z 数が 14 小さい化合物タイプに帰属するのが妥当である。

(3) 母核環分子量と分布モードの最低分子量

モードの最低分子量が見かけ Z 数に属する化合物タイプの母核環分子量と一致する場合にはその母核環の Z 数とし、かつその化合物タイプとした。また、その母核環分子量より大きな分子量から分布が始まる場合には、その Z 数および化合物タイプが可能性のあるものと考えられる。表 4 に Z 数とその可能性のある化合物タイプの母核環構造およびこの分子量を示した。たとえば Fr-D-4, 5 の $Z=-14$ は $m/z=154$ から分布が始まり(表 4 の最後欄)、アセナフテン系列(アセナフテンの分子量 154)が考えられ、また Fr-T-6 の $Z=-22$ は $m/z=202$ が分子量分布の最低であり、ピレン骨格 ($M_w=202$) が推定される。しかし真の Z 数だけでは $Z=-8$ 系列の化合物タイプの中にインダン環が存在するか否か、さらに芳香族骨格のカタ型またはペリ型の

Table 4 Probable skeleton structure

Z number	Skeleton structure	Molecular weight	Minimum m/z in MS
-6		78	162
-8		132	160
-10		158	158
-12		128	156
-14		154	154
-16		166	166
-18		178	178
-20		204	204
-22		202	202
-24		228	228
-26		254	254
-28		252	252
-30		278	278
-32		276	290
-34		316	330
-36		300	356

縮合環型は区別できない。

以上の手順によって Fr-M, D, T の GPC フラクションについて真の Z を帰属し化合物タイプを推定した。Fr-M, D, T について、各化合物タイプ (Z 数) における平均分子量 (表 3) と分析用 GPC の保持容量との関係を提示するため、図 6 に真の Z 数を記入した。

各 LC-GPC フラクションは、低電圧イオン化法質量スペクトルによる化合物タイプの解析法において、 Z 数を帰属するのに有効な試料であることが再確認された²⁾¹⁰⁾。すなわちこの M_w - V_r 。

12) シクロアルカン環 2 個、ベンゼン環 1 個をもつ炭化水素の総称。

Fig. 6 GPC elution volume(V_e) vs. average molecular weight for each Z-series

Table 5 Aromatic compound types (Z) and alkyl side chain (n) distribution (mol%)

Z	n																				Total	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19		20
−6							0	0	0	0	0.1	0.1	0	0								0.3
−8				0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.1	0	0	0										2.1
−10	0.2	0.3	0.5	0.8	0.9	0.8	0.6	0.4	0.1	0.2	0											4.9
−12			0.1	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	1.3	1.1	0.7	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0			7.8
−14	0.1	0.3	1.0	2.4	2.8	2.5	2.1	1.3	1.0	0.9	0.6	0.6	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	16.8
−16	0.5	1.0	1.6	2.2	2.4	1.8	1.5	1.3	0.9	0.8	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0	0				15.7
−18	0.1	0.5	0.9	1.1	1.8	1.9	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1					11.6
−20	0.2	0.9	1.4	1.3	1.1	0.9	0.7	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0			8.4
−22	0.3	0.6	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	7.7
−24	0.1	0.5	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0	0	0		5.6
−26	0.1	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	3.9
−28	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	2.9
−30	0	0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0				1.6
−32			0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0				1.3
−34		0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0							0.8
−36					0	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0						0.5
Total	1.7	4.4	7.7	10.4	12.5	11.7	9.6	8.1	6.4	5.3	3.7	2.9	2.2	1.7	1.3	1.0	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	91.9

関係曲線を用いると、液化油 GPC フラクシヨンの質量スペクトルにおける Z 数の帰属が容易に行なえる。また、芳香族化合物タイプの M_w - V_e 変換曲線としてでも図 6 は有効に用いることができる。

3.4 芳香族炭化水素成分の組成分布

以上の方法によって決定した Z 数およびこの推定母核環の種類、ならびにこれらに置換する側鎖脂肪族基の炭素数の異なる同族系列の含量 (mol%) 分布を解析して表 4, 5 に示した。この算出にあたっては、石炭液化油芳香族オイルは LC によって芳香環数ごとに分離され、かつ GPC によって各化合物タイプは分子量分布の狭い範囲に分別された LC-GPC フラクシオンであるので、質量スペクトルの分子イオン感度を 1 と仮定してスペクトルのピーク強度から mol% を計算した。さらに Fr-M, D, T および GPC 各フラクシヨンの収率を考慮して、芳香族炭化水素オイル (Fr-M+D+T) を 100% として規格化して表わした。

芳香族炭化水素成分は、ナフタレン環・ナフテン環骨格に側鎖アルキル基が置換した Z=-12 から -16 の化合物タイプが約 40 mol% に達し、これらが主要成分である。また Z=-14 (モノナフテノナフタレン、アセナフテン系) を最大の分布とし、これより環数の少ない芳香族タイプ (Z=-12, -10, ...) および多環の芳香族タイプ (Z=-16, 18, ...) へと連続的に減少した分布を示し、四環芳香族成分 (Z=-26) までで約 85 mol% を占める。

側鎖アルキル基炭素数 (n) の分布は 0 から 20 の範囲におよび、また、Z 数によってその分布に差異が見られる。すなわち Z=-6, -12, -18 などのナフテン環をもたない芳香族環系では、ナフテン環を有する Z=-10, -14, -16, -20 などにくらべて、n のより大きな成分に分布の最大値があり、かつ Z 数の減少すなわち芳香族環数の増加にしたがって n の分布は小さい方に移る傾向が見られる。構成組成分は Z=-14, n=4 のものが

もっとも多く、これに二～四環のヒドロ芳香族環に、アルキル基炭素数の比較的少ない成分が中心となって存在している。

4 結 論

赤平炭高圧水素化分解反応生成油のオイル分を、LC-GPC によって芳香族環数ならびに分子サイズに分別し、化学構造のばらつきが限定された組成成分を得た。この LC-GPC フラクションについて低電圧イオン化法の質量スペクトルを測定し、LC, GPC の溶出挙動から質量スペクトルの Z 数を帰属し、芳香族タイプを決定した。これから芳香族オイルの組成成分を、芳香族およびナフテン環母核の化合物タイプならびにこれらの側鎖脂肪族基の炭素

数の分布として明らかにし、さらに各成分の含量を解析した。

この結果、芳香族タイプとしてモノナフテノナフタレン環に側鎖脂肪族炭素数が 4 個の組成成分がもっとも多く存在し、さらにこれよりも芳香環の小さい、および大きい芳香族タイプのもの、またこれに置換する側鎖アルキル炭素数の少ない、および多い成分の幅広い分布が示された。

これから LC-GPC による分別と質量スペクトル分析が、石炭液化油オイル成分の組成解析に有効であることが示された。

本研究は文部省科学研究費の補助により行なったものである。ここに謝意を表わす。

Assignment of Compound Type (Z value) and Aromatic Oil Composition by LC, GPC and Mass Spectrometric Technique†

Hiroyuki UCHINO*, Susumu YOKOYAMA, Takashi KATO**
and Yuzo SANADA

*Coal Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido
University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan*

*** Present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering, Hokkaido University; Kita-ku,
Sapporo-shi 060 Japan*

Hexane soluble part (oil) from Akabira coal-derived liquid was separated into 5 fractions of compound type using dual packed silica-alumina gel liquid chromatography (Fig. 2). Neutral aromatic fractions, Fr-M, D, and T, which included aromatic compound with increasing aromatic ring number in that order, were further separated into 5 or 6 subfractions according to molecular size using GPC (Fig. 3).

From the low voltage-low resolution mass spectrum of each fractions, the nominal Z values of respective ion peaks were decided directly by selecting m/z with each interval of 14 mass number. From the molecular weight distributions of nominal Z series (Fig. 5), the true Z values were assigned as follows: (1) By LC separation, Fr-M, D and T were obtained, consisting mainly of monocyclic, dicyclic, and tri and/or tetracyclic aromatic hydrocarbons. (2) On bi-modal molecular weight distribution of the same nominal Z series, higher m/z distribution mode has 14 smaller Z number than the lower mode. (3) The minimum m/z of molecular weight distribution mode is the same or larger than the molecular weight of the corresponding aromatic-naphthenic parent ring system (Table 4).

The series of compound type with true Z values decided by the above methods were characterized by M_w-V_o (GPC) correlation (Fig. 6). Components of the oil were shown as compound types and alkyl side chain carbon number distribution (Table 5). Aromatic compound type are distributed from $Z=-12$ to $Z=-42$, and showing a maximum at $Z=-14$. Alkyl side chain carbons range from 0 to 20, and having a maximum at 4 carbon atoms.

† Chemical Structure of Coal-derived Liquids. I.