高速液体クロマトグラフィーを用いた石炭液化油オイル成分 の化合物クラスによる分別¹⁾²⁾

(1982 年 9 月 3 日 受 理)

横 山 晋*・続 木 直 英**・内 野 洋 之・加 藤 隆・真 田 雄 三

石炭液化油のオイル成分を化合物クラスごとに分別するため、化学結合型アルキルアミン系 (μ -Bondapak-NH₂) カラムによる高速液体クロマトグラフィーの分離特性について検討した。化学構造による HPLC 溶出挙動への影響を検討するために、液化油オイル成分を化合物クラスに分離し、かつこれらを分子量の大きさによって分別した化学構造の特性が解明されている LC-GPC フラクションを標準物質とみなして本研究に供した。これから脂肪族、芳香族各クラスについて、構造特性 (パラフィン鎖長、芳香族環数、ナフテン環数、アルキル基炭素数) による HPLC の溶出特性を明らかにした。

飽和炭化水素 (Fr-P) 系列の HPLC は保持容量 (R_V) 3.13~3.40ml のほぼ一定の範囲に溶出ピークがある。これに対して芳香族炭化水素の R_V は Fr-P より大きく、Fr-M ($R_V=3.50\sim3.93\text{ml}$), Fr-D (4.28~4.83ml), Fr-T 系列 (5.65~6.90ml) の順に段階的に大きな値をとる。さらに、芳香環に置換するナフテン環、アルキル基構造が大きくなると保持容量はわずかに減少するが、これらの影響は小さい。

この結果、 μ -Bondapak-NH₂ カラムは石炭液化油のオイル成分を飽和炭化水素、芳香族炭化水素を一環、二環、三、四環芳香族の各化合物クラスごとに、高い選択性で、かつ簡便、迅速に分離することができる。

1 緒 言

石炭液化油は多数成分の複雑な混合物からなるので、この評価法としては構成成分を化合物クラスごとに分別して、それを各タイプ同族系列の分子量分布として化学構造を特長づけるのがもっとも適当であると考えられる。

石油重質油のキャラクタリゼーションのために API-Project 60 では、重質油を液体クロマトグラフィー (LC) によって化合物クラスに分離する USBM-API 法を開発し、これによって以後の構造解析に好都合のフラクションを与えた³⁾。しかし、分離の操作が複雑で長時間を要するなどの問題があり、簡便な方法の開発が望まれてきた。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は操作ごとのカラムの調整が不要であり、したがって簡便、短時間、再現性などですぐれた長所をもつので、石油^{4)~6)}、石炭類^{7)~9)}の適用のために検討が進められてきた。

Wise ら¹⁰⁾は HPCL によって芳香族化合物を芳香環数ごとに

分別するのに、化学結合型のアルキルアミン系充填剤がすぐれた分離特性をもつことを見いだした。著者ら¹¹⁾は石炭液化油の化合物クラスの分離にこの充填剤を適用し、飽和炭化水素および芳香族化合物を芳香環数ごとに分離できることを認めてすでに発表した。別のアミン系カラムによる多環芳香族化合物¹²⁾、オイルサンド・ビチューメン¹³⁾、石炭液化反応循環油¹⁴⁾の分離についても報告されている。

本研究では、石炭液化油オイル分を芳香環数による化合物クラ

北海道大学工学部, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

** 現在 住友石炭鉱業株式会社北海道技術研究所, 079-11 赤平市宇赤平

1) この報文を“石炭液化油の化学構造に関する研究(第 3 報)”とする。

2) 前報(第 2 報), 内野洋之, 横山 晋, 佐藤正昭, 真田雄三, 日化, 1983, 102.

3) D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, C. J. Thompson, *Anal. Chem.*, **44**, 915(1972).

4) A. Matsunaga, M. Yagi, *ibid.*, **50**, 753(1978).

5) J. C. Suatoni, R. E. Swab, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 535 (1976).

6) J. C. Suatoni, H. R. Garker, *ibid.*, **14**, 546(1976).

7) W. A. Dark, W. H. McFadden, D. L. Bradford, *ibid.*, **15**, 454(1977).

8) W. A. Dark, W. H. McFadden, *ibid.*, **16**, 289(1978).

9) C. D. Hathaway, C. W. Curtis, S. Meng, A. R. Tarrer, J. A. Guin, *ACS, Divi, Fuel Chem.*, **23**, No. 4, 185 (1978).

10) S. A. Wise, S. N. Chesler, H. S. Hertz, L. R. Hilpert, W. E. May, *Anal. Chem.*, **49**, 2306(1977).

11) T. Katoh, S. Yokoyama, Y. Sanada, *Fuel*, **59**, 845 (1980).

12) J. Chmielowiec, A. E. George, *Anal. Chem.*, **52**, 1154 (1980).

13) J. Chmielowiec, J. E. Beshai, A. E. George, *Fuel*, **59**, 838(1980).

14) H. Deymann, W. Holstein, *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem.*, **34**, 353(1981).

スに分離する目的で、アミン系カラムの μ -Bondapak-NH₂ による HPLC 分離に関するさらに詳細な基礎的知見を求めた。この場合 HPLC の標準物質としての種々のアルキル芳香族、ヒドロ芳香族炭化水素はきわめて限定された種類しか入手できない。そこで液化油を LC-GPC によって各化合物クラスとその同族系列の分子量の大きさによって分離した既報¹⁵⁾のフラクションを標準物質とみなして、芳香族環およびこれに置換するナフテン環、アルキル基の各構造因子が分離特性におよぼす影響について検討した。

2 実験

2.1 試料

2.1.1 芳香族標準物質：一〜五環の芳香族標準物質はいずれも市販の特級または一級試薬をそのまま実験に供した。

2.1.2 石炭液化油標準試料：液化油の LC-GPC フラクションは既報¹⁵⁾の試料と同じである。すなわち、米国西部炭の Hiawatha 炭 (C: 72.0, H: 5.6, N: 1.7, S: 0.90, O: 19.8 (diff.) d. a. f. wt%) を ZnCl₂ 含浸触媒を用いて、ユタ大学の高圧水素化分解プロセスによって液化反応を行なった。反応生成物のうち、重質油のオイル分を USBM-API 法を一部修正した LC¹⁵⁾によって、飽和炭化水素 (Fr-P)、一環芳香族類 (Fr-M)、二環芳香族類 (Fr-D)、三、四環芳香族類 (Fr-T)、極性成分 (Fr-PP) の各化合物クラスに分別した。つぎにこの Fr-P, -M, -D, -T をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって分子サイズごとに分別し、それぞれ Fr-P-1~6, Fr-M-1~7, Fr-D-1~7, Fr-T-1~7 とした。この各化合物クラスのフラクションを、HPLC 分離に関する基礎研究のための標準試料とした。図 1 にこの分別系統を示した。

2.2 HPLC 分離

μ -Bondapak-NH₂ カラム (内径 4mm, 長さ 250mm, Waters 社製) を用い、移動相溶媒はクロマトグラフィー用ヘキサンを超音波脱気した。分離条件としては、溶媒の流速を 1.0 ml/min とし、ヘキサン溶液の試料 1~10 μ l を注入した。MS 分析のための HPLC フラクションの試料調製には、毎回 20~100 μ l の試料溶液を数回以上くり返して注入し、所定の保持容量のフラクションを分取して、これを合わせた。装置は日本分光製 TRI-Rotar であり、検出器には UV, 示差屈折計を用いた。

なお、試料の保持容量 (R_v) はキャパシティー・ファクター (K') で表わし、つぎの式によって求めた。

$$K' = \frac{R_v - R_m}{R_m}$$

ここで、 R_m は移動相体積であり、ここでは CCl₄ の保持容量を用いた。

2.3 質量スペクトルの測定

低電圧イオン化法で低分解能 MS スペクトルを測定した。試料は直接導入法によって行ない、5 秒間隔でくり返し掃引して多重スペクトルを得た。多重スペクトルは電算機によって積算処理した。なお、Fr-P はガスクロマトグラフィー-質量分析計により測定した。装置は日立製 M-52 型質量分析計および HITAC-10 II

Fig. 1 Separation scheme of coal derived oil

Table 1 Structural analyses of paraffin LC-GPC subfractions

Fractions	C_n^a	Normal paraffin content (%)	Molecular weight ^{b)}
Fr-P-1	40~47	59	1548
P-2	41~61	85	906
P-3	39~43	80	617
P-4	31~37	68	540
P-5	19~28	48	322
P-6	14~17	27	275

a) Average carbon numbers of normal paraffin.

b) Measured by VPO.

電算機である。

3 結果および考察

3.1 液化油 LC-GPC フラクション

Hiawatha 炭液化オイル分を化合物クラスに分離し、さらに各クラスを分子サイズにしたがって分離した LC-GPC フラクションについては、これまで、¹H-, ¹³C-NMR¹⁶⁾、質量分析¹⁵⁾によって構造解析を行ない、この詳細はすでに報告してある。ここでは、LC-GPC フラクションの化学構造を特長的に表現できる構造パラメーターを抽出し、再評価した。

3.1.1 飽和炭化水素オイル¹⁷⁾：Fr-P-1~6 の ¹H-, ¹³C-NMR スペクトルはいずれも典型的な飽和炭化水素のスペクトルである。 δ =14, 23, 32, 29, 29.5 ppm のシグナルは直鎖パラフィンの α , β , γ , δ および ϵ 以上の各炭素にそれぞれ帰属でき、Fr-P-6 から 1 の順に次第に顕著になる。これらのシグナル強度から直鎖パラフィンの含量および鎖状炭素数 (C_n) を解析し、別報¹⁶⁾で詳細に報告してある。表 1 にその結果の一部を示した。Fr-P-2 では平均鎖長は 41~61 であり、フラクション番号が大きくなると次第に短くなり、P-6 では平均 14~17 個である。この結果は VPO による平均分子量の結果 (表 1) とほぼよい一致である。

3.1.2 芳香族オイル¹⁷⁾：芳香族オイルにおける LC-GPC の分離効果およびフラクションの特性を表わすものとして、

- 1) 各化合物タイプ (Z 数) の分別収率 (wt%, GPC フラクション基準)
- 2) 化合物タイプ同族系の平均分子量 (M_w)

16) S. Yokoyama, D. M. Bodily, W. H. Wiser, *Fuel*, 投稿中.

17) 石炭液化油のオイル分 (ベンゼン可溶, ヘキサン可溶分) を液体クロマトグラフィーによって飽和炭化水素, 芳香族炭化水素に分離し, そのそれぞれをここではこのように呼ぶ。

15) S. Yokoyama, N. Tsuzuki, T. Katoh, Y. Sanada, D. M. Bodily, W. H. Wiser, "Coal Structure", *Advances in Chemistry Series*, 192, Editors, M. L. Gorbaty, K. Ouchi, ACS (1981) Chap. 17, p. 257.

Table 2 Structural analyses of aromatic LC-GPC subfractions

Fraction	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	
Yield (wt%)								Probable type
Z	$M_w^{a)}$ $C_n^{b)}$	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	
-6	47.2 496 29.9	29.8 393 22.5	10.8 266 13.4	10.8 213 9.6	3.2 186 7.7	3.1 163 6.1	0.2 152 5.3	Alkylbenzenes
-8	48.4 523 27.9	13.7 409 19.8	21.7 303 12.2	22.7 223 6.5	27.6 201 4.9	27.9 182 3.6	33.0 166 2.4	Indans, tetralins
-10	3.4 562 26.9	25.6 409 15.9	20.1 319 9.2	23.7 249 4.5	27.7 224 2.7	28.6 204 1.3	45.0 180 0	Dinaphthenobenzenes ^{d)}
Total	99.0	69.1	52.6	57.2	58.5	59.5	78.2	
-12	0.7 585	8.9 413	33.0 339	21.0 269	21.4 237	21.2 217	19.1 184	Trinaphthenobenzenes Naphthalenes
-14	0.2 597	1.3 405	12.6 345	13.6 284	13.1 253	12.9 234	2.6 203	Tetranaphthenobenzenes Naphthenonaphthalenes
-16	0.0 ₂ 586	—	1.8 361	7.7 300	6.4 270	6.3 254		Dinaphthenonaphthalenes Fluorenes
-18	—	20.5 378	—	0.5 325	0.6 285	0.1 276		Trinaphthenonaphthalenes
$M_w^{c)}$	516	397	315	252	224	200	171	
Fraction	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	
Yield (wt%)								Probable type
Z	$M_w^{a)}$ $C_n^{b)}$	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	
-6	—	12.8 352	0.92 274	0.04 155	0.02 148			Alkylbenzenes
-8	—	8.3 359	2.5 202	1.2 178	0.2 163	0.1 160		Indans, tetralins
-10	—	3.9 380	1.4 213	0.4 193	0.1 186	0.2 165	0.2 163	Dinaphthenobenzenes
-12	—	7.0 288 11.4	23.5 231 6.1	38.4 195 4.8	33.9 182 3.9	44.1 170 3.0	34.9 163 2.5	Naphthalenes
-14	—	17.8 290 7.7	41.0 238 4.0	51.2 216 2.4	53.0 201 1.5	51.5 190 0.6	62.1 181 0	Naphthenonaphthalenes Biphenyls
-16	—	28.4 331 10.8	20.8 261 5.8	8.6 231 3.6	7.7 215 2.5	4.1 198 1.3	2.6 190 0.7	Dinaphthenonaphthalenes Fluorenes
Total	—	53.2	90.3	98.2	99.6	99.7	99.6	
-18	—	21.9 346	5.0 275	0.1 187	0.0 ₄ 197		0.1 187	Trinaphthenonaphthalenes Phenanthrenes, anthracenes
$M_w^{c)}$		330	234	203	194	181	175	
Fraction	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	
Yield (wt%)								Probable type
Z	$M_w^{a)}$ $C_n^{b)}$	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	M_w C_n	
-12				0.2 184	0.3 184			Naphthalenes
-14	—	0.4 257	1.9 230	3.6 217	3.9 202	3.0 193	0.7 182	Naphthenonaphthalenes Biphenyls
-16	—	3.1 278	7.1 243	8.0 228	7.5 213	6.5 207	1.1 184	Dinaphthenonaphthalenes Fluorenes
-18	—	6.6 293 8.2	10.7 259 5.8	11.5 252 5.3	12.1 227 3.5	17.3 215 2.6	13.1 197 1.4	Phenanthrenes Anthracenes
-20	—	15.9 319 8.2	19.6 279 5.4	19.0 263 4.2	20.7 249 3.2	23.4 233 2.4	19.5 224 1.4	Naphthenophenanthrenes Naphthenoanthracenes
-22	—	21.9 332 9.3	24.0 297 6.8	21.3 279 5.5	23.0 263 4.4	22.9 250 3.4	23.9 223 1.9	Dinaphthenophenanthrenes, -anthracenes, pyrenes
-24	—	18.5 345 8.4	17.5 316 6.3	14.6 297 4.9	15.1 281 3.8	13.8 269 2.9	17.0 251 1.6	Chrysenes Naphthenopyrenes

-26	—	13.1	10.6	11.5	9.7	6.5	7.3	Naphthenochrysenes
		356 5.3	326 3.1	313 2.2	303 1.5	290 0.6	274 0	
-28	—	9.2	5.3	5.9	5.2	4.4	11.9	Benzopyrenes
		369 8.4	341 6.4	327 5.4	315 4.5	302 3.6	276 1.4	Perylenes
-30	—	5.9	2.6	3.1	2.2	1.5	4.4	Picenes
		385 7.6	358 5.7	344 4.7	331 3.8	327 3.5	306 2.0	
-32	—	3.3	0.8	1.2	0.2	0.7	0.5	Benzoperylenes
		397 8.6	372 6.9	359 5.9	350 5.3	334 4.1	314 2.9	
-34	—	1.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.6	Naphthenobenzoperylenes
		414 8.0	389 6.2	371 4.9	367 4.6	349 3.4	343 2.9	
-36	—	0.7						Coronenes
		427 9.1						
Total	—	96.5	91.0	88.2	88.3	90.5	98.2	
M_w^c	—	336	292	275	256	243	236	

a) Average number molecular weight of respective compound types.

b) Average carbon numbers of alkyl side chain.

c) Average number molecular weight of Fractions.

d) "naphtheno" means a cycloparaffinic ring.

Fig. 2 C_a vs. $\log K'$ of various aromatic hydrocarbones

(1): Benzene, (2): Naphthalene, (3): Biphenyl,
(4): Anthracene, (5): Pyrene, (6): Chrysene,
(7): Perylene

3) 側鎖アルキル基の平均炭素個数 (C_n)

を選んで、算出、整理し、表2に示した。

この結果によると、Fr-M は主として一環芳香族類 ($Z=-6$, -8 , -10 の合計含量は 53~99%), Fr-D は二環芳香族類 ($Z=-12$, -14 , -16 の合計含量 53~99%), Fr-T は三、四環芳香族類 ($Z=-18$ ~ -36 の合計含量 88~98%) によってそれぞれ構成されている。また Fr-M-1~7, D-1~7, T-1~7 における各クラス同族系列については、それぞれのフラクション番号の順に平均分子量および芳香環、ナフテン環に置換するアルキル基炭素数は次第に減少した化学構造からなることが明らかである。そこで、HPLC の μ -Bondapak-NH₂ カラムにおける芳香環およびこれに置換するナフテン環、アルキル基構造による分離挙動の基礎的知見を得るのに、これらの LC-GPC フラクションは標準物質とみなし得る。

3.2 HPLC クロマトグラム

3.2.1 芳香族環物質：側鎖置換基をもたない一環芳香族（ベンゼン）から五環芳香族物質（ペリレン）7種について、 μ -Bondapak-NH₂ カラムにおける HPLC の保持容量 ($\log K'$) と

Fig. 3 HPLC chromatograms of Fr-P series

芳香族炭素個数 (C_a) との関係を図2に示した。芳香族炭素数の増加とともに $\log K'$ も増加しており、芳香族環数による分離が期待できる。

3.2.2 液化油 LC-GPC フラクション：Fr-P-1~6 の HPLC クロマトグラムを図3に示した。 $R_v=3.13$ ~ 3.40 ml の範囲に単一のピークが認められる。Fr-P-1~6 の GPC 保持容量 (V_o) に対する HPLC の R_v の関係を図5に示した。GPC の V_o (鎖長炭素数に相当) が大きく異なっても、 K' はほぼ同じである。

Fr-M-1~7, D-1~7, T-1~7 の各 HPLC クロマトグラムを図4に示した。Fr-M-1~7 では R_v が 3.50~3.93 ml (a) と 4.05~4.60 ml (b) の各範囲に二つのピークが認められ、フラクション番号の順に両ピークはそれぞれの範囲で低い保持容量から高い方向に次第に移動している。

Fr-D-1~7 の HPLC クロマトグラムの主ピーク (a) は $R_v=4.28$ ~ 4.83 ml の範囲にあり、フラクション番号の順にこれは順次高保持容量の方に移動している。このピークは Fr-M-1-b ~7-b の R_v とほぼ一致している。Fr-D-1~4 には主ピークの高保持容量側に副ピークが認められ、これは Fr-T の三環芳香族成分の一部が混入してきたものと考えられる。

Fr-T-1~7 の HPLC クロマトグラムは Fr-D よりさらに高

Fig. 4 HPLC chromatograms of Fr-M, Fr-D and Fr-T series

Fig. 5 GPC elution volume vs. K' of Fr-P, Fr-M, Fr-D and Fr-T series

● : Fr-M-b, △ : Fr-D
(1) : Benzene, (2) : Naphthalene, (3) : Anthracene

保持容量の $R_v=5.65\sim6.90\text{ ml}$ の範囲に最大ピークが認められ、Fr-T-1 から 7 の順にこの範囲で次第に保持容量が高くなるのは Fr-M, D 系列と同じである。

Fr-M-1-a~7-a, -M-1-b~7-b, Fr-D-1-a~7-a, Fr-T-1-b~7-b の HPLC 保持容量 (K') とこれらの GPC 保持容量 V_e との関係を図 5 に示した。各 Fr-M, -D, -T 系列の間では、この順で K' は段階的に大きな値をとるが、各系列ごとでは GPC の V_e (側鎖脂環、脂肪族置換基の大きさに相当) が大きく増大しても、 K' の変化はわずかに増加するのみである。図 5 には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの K' もプロットしてある。一環芳香族のベンゼンは Fr-M 系列、二環芳香族のナフタレンは Fr-D 系列、三環芳香族のアントラセンは Fr-T 系列の範囲にそれぞれ相当している。Fr-M-1-b~7-b の K' - V_e の関

Fig. 6 Molecular weight distribution of various compound types (Z values) for Fr-M-7-a and Fr-M-7-b

係は、Fr-D-1-a~7-a におけるこの関係と一致している (図 5)。これから、Fr-M-b の組成分は LC 分別において Fr-D 成分が完全に分離されないで、Fr-M に重複したものと考察できる。

Fig. 7 Molecular weight distribution of various compound types for Fr-D-7-a

3.3 HPLC フラクションの化合物タイプの帰属

HPLC の Fr-M-7-a, -7-b, Fr-D-7-a, Fr-T-7-b, -7-c, -7-d, -7-e の各ピークを分取し, これら細フラクションの質量スペクトルを測定し, 化合物タイプ (Z 数) を解析した。

図 6 は Fr-M-7-a, -7-b の Z 数とその含量 (ピーク強度 (PI%)), 可能性のある化合物タイプとその分子量分布である。Fr-M-7-a は, Z=-8 (アルキルテトラリン類), Z=-10 (アルキルジナフテノベンゼン類¹⁸⁾), Z=-12, -14 から構成され, おもに一環芳香族類である。Fr-M-7-b は Z=-12 (アルキルナフタレン類), -14 (アルキルアセナフテン/アルキルモノナフテナフタレン類), -16 (アルキルフロレン/アルキルジナフテナフタレン類), -18 からなり, 主として二環芳香族類である。

Fr-M-7-a, -7-b にはともに同じ Z 数の -12, -14 が存在している。a, b フラクションについては GPC の V_r が同じ (Fr-M-7) にもかかわらず, Z=-12 および -14 の分子量分布は a, b によって異なり, a の方がいずれも高分子量の分布をもっている。これらの化合物タイプの帰属については, Fr-M-7-a と M-7-b の HPLC の R_f が異なること, および Fr-M-7-b の R_f が Fr-D-7-a のそれと一致するという 3.2.2 の結果を考慮し, かつこれらのフラクションの分子量分布を著者らの別報¹⁵⁾の GPC-MS の知見に基づく各化合物タイプについての M_w - V_r (GPC の保持容量) の関係とを合わせ考察できる。

これから, Fr-M-7-a の Z=-12 はトリナフテノベンゼン類, Z=-12 はポリナフテノベンゼン類に帰属し, Fr-M-7-b の Z=-14 はアルキルナフタレン類, Z=-14 はアルキルアセナフテン/アルキルモノナフテナフタレン類に帰属するのが妥当と考える。しかし, これらの化合物タイプの確実な帰属についてはさらに検討が必要である。

以上の結果から Fr-M-1~7 における HPLC の最初のピーク (a) は一環芳香族類であり, 第 2 のピーク (b) は二環芳香族類である。そして GPC フラクション番号の順にそれぞれ 3.50~3.93 ml および 4.05~4.60 ml の保持容量の範囲で増大するのは, 表 2 に示す芳香族環に置換する側鎖飽和構造がこの保持容量に影響を与えているものと考えられる。また, 図 4 の HPLC ク

18) 「ナフテノ」は脂環 1 個を意味する。

Fig. 8 Molecular weight distribution of various compound types for Fr-T-7-b, Fr-T-7-c, Fr-T-7-d and Fr-T-7-e

ロマトグラムは紫外検出器 (254nm) を用いているので, Fr-M-1-b~7-b のピーク強度は a にくらべて過大に検出されている可能性がある。これから Fr-M-1~7 は一環芳香族類が主成分であり, 二環芳香族成分は LC 分別のさいに一部混入してきたものである。

Fr-D-7-a における各 Z 数の分子量分布を図 7 に示した。Z=-12 (アルキルナフタレン類), Z=-14 (アルキルアセナフテン/アルキルモノナフテナフタレン類), Z=-16 (アルキルフロレン/アルキルジナフテナフタレン類) の二環芳香族類から構成されている。これらの Z 数はすでに述べたように Fr-M-

Fig. 9 Distribution of compound types (Z values) for HPLC subfractions

— : Fr-M-7 ; : Fr-D-7 ; - - - - : Fr-T-7

Fig. 10 Average carbon numbers of alkyl group or normal paraffin (C_n) vs. K' for various compound-types for Fr-P, Fr-M, Fr-D and Fr-T series

7-b にも認められる。しかし、Fr-D-7-a における $Z=-12$, -14 , -16 の分子量分布 (最大分布における分子量はそれぞれ 170, 182, 208) は Fr-M-7-b (184, 238, 250) とくらべて、いずれもわずかに低分子量側に分布をもっている。これは Fr-D-7 の GPC 保持容量 ($V_0=600$ ml) が Fr-M-7 ($V_0=565$ ml) にくらべて大きく (図 5), このため同族タイプごとでは Fr-D-7 の方により低分子量成分のものが濃縮されたためである。

Fr-T-7-b, c, d, e の各 Z 数とその分子量分布の解析結果を図 8 に示した。Fr-T-7-b では $Z=-18$ (アルキルアントラセン/フェナントレン), -20 (アルキルモノナフテナントラセン/フェナントレン) の三環芳香族類が、Fr-T-7-c では $Z=-22$ (アルキルピレン類), -24 (アルキルクリセン類) の四環芳香族類がそれぞれ主成分である。さらに Fr-T-7-d では $Z=-24$, -26 の四環芳香族類, Fr-T-7-e では $Z=-28$, -30 , -32 , -34 の五, 六環芳香族類によってそれぞれの構成されている。しかし、

b, c, d, e の各フラクションの中にはその前後のフラクションの成分が混入している。

以上の結果から、Fr-T には三環以上の多環芳香族化合物が分別されており、HPLC の保持容量が増加すると三, 四, 五, 六環芳香族類が順次溶出している。

3.4 アルキルアミン系カラムの分離特性

Fr-P-1~6 のパラフィンの炭素数 (C_n) (表 1) と HPLC の保持容量 (K') の関係を図 10 に示した。炭素数 16~51 の範囲で増大すると、HPLC の K' はわずかに減少するが、その変化は小さい。これから、飽和炭化水素はその炭素数によって保持容量にほとんど影響を与えない。

HPLC フラクションの Fr-M-7-a, -b, Fr-D-7-a, Fr-T-7-b, -c, -d, -e の各化合物タイプ (Z 数) とその含量分布 (mol%, HPLC フラクション基準) を図 9 に示した。各フラクションの R_v は Fr-M-7-a < Fr-M-7-b $\approx$ Fr-D-7-a < Fr-T-7-b < Fr-T-7-

c<Fr-T-7-d<Fr-T-7-e であるが(図5), これとともに各フラクションのZ数は狭い範囲で順次減少している。既述の芳香族標準物質の $\log K'$ の結果と同様に, 芳香環数が大きくなる(Z数が減少する)と R_v が増大する。Fr-M, -D, -T における各フラクションの GPC 保持容量は分子量に対応できるものであり, 同じ化合物タイプの同族系では側鎖アルキル基炭素数(C_n)に相当する。そこで図5の GPC 保持容量のかわりに表2の側鎖アルキル基炭素数を用いて, 同じ関係を図10に示した。

この図から, 一環(Fr-M), 二環(Fr-D), 三, 四環芳香族類(Fr-T)はいずれも置換アルキル基の炭素数が増大すると(Fr-M: $C_n=0\sim30$, Fr-D: $0\sim11$, Fr-T: $0\sim9$), HPLC の K' はわずかに減少する。異なる化合物タイプの同族系では, アルキル基炭素数の少ない化合物については, $K'-C_n$ の関係はそれぞれ異なっており, これはナフテン環構造による影響が現われているものと見なせる。しかし, アルキル基炭素数が大きくなると, 飽和環構造による HPLC の保持容量への影響は少なくなる。

化学結合型のアルキルアミン系カラムの HPLC 分離については, NH_2 基と芳香族環 π 電子との相互作用によって, 芳香環数による分離が行なわれるといわれている¹¹⁾。これに対して, 芳香環に置換するナフテン環, 側鎖アルキル基は芳香環と NH_2 基との相互作用を立体的に阻害する働きをなし, このナフテン環, アルキル基が大きくなるほどその障害作用が大きくなるため保持容量が減少するものと考えられる。しかし, このアルキル基の影響はあまり大きくない。すなわち, 芳香環に置換するナフテン環,

アルキル基構造が大きく異なっても, 一環, 二環, 三, 四環芳香族化合物の K' はそれぞれ一定の範囲内にとどまり, 一, 二, 三, 四環芳香族類の相互のいちじるしい重複はあまりない。これから, HPLC における μ -Bondapak- NH_2 カラムは, 石炭液化油オイル分を芳香族環数によるクラス別分離に対してすぐれた性質をもつことがわかった。

4 結 論

石炭液化油オイル分の構成成分を化合物クラスによって分離するために, μ -Bondapak- NH_2 カラムの HPLC 分離の挙動を調べた。その結果, 化合物クラスの飽和炭化水素, 一環, 二環, 三, 四環芳香族炭化水素の順に HPLC 保持容量(R_v)が順次大きくなり, かつ飽和炭素数および芳香環に置換する側鎖アルキル基, ナフテン環の炭素数の増加によって R_v は小さくなるが, これによる影響は大きくない。これから, 液化油オイル分を化合物クラスごとに分離することができる。

この HPLC 分離法は従来の USBM-API 法にくらべて, 簡便で迅速, かつすぐれた分離性能であり, 石炭液化油のルーチンな化合物クラス分離法として有効に適用できる。今後, 石炭液化の反応条件, 炭種の違いによる生成オイルの評価を的確に行なうことができる。

本研究は一部, 文部省科学研究費補助金の援助により行なった。ここに謝意を表わす。

(1980年10月, 燃料協会第17回石炭科学会議発表)

Compound Class Separation of Coal Liquids by High Pressure Liquid Chromatography†

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

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

Compound class separation of coal liquids was investigated by high pressure liquid chromatography with a packing material of μ -Bondapak- NH_2 . To obtain the fundamental information about the HPLC separation behaviour of various compound classes, the LC-GPC fractions of coal oil were proposed as reference compounds to estimate the effect of the chemical structure on the separation by HPLC. The samples were previously prepared by separating the coal oil into compound class fractions and then dividing all of them into the individual compound classes according to their molecular sizes (Fr-P-1~6, Fr-M-1~7, Fr-D-1~7, and Fr-T-1~7).

Fr-P series which is a paraffin compound from LC-GPC have the lowest retention volume. All the different molecular sizes obtained from this Fr-P had similar retention volumes. On the other hand, Fr-M, -D and -T series which are constituted mainly by mono-, di-, and tri- and tetracyclic aromatic compound types were analysed separately by mass spectrometry. It was found that the larger aromatic ring number caused the larger retention volume. The retention volume of the main peak of Fr-M, -D and -T series shifted slightly to lower retention volume with the increase of saturated carbon number substituted to the aromatic ring.

From these results, it can be concluded that HPLC separation with μ -Bondapak- NH_2 column is a useful procedure for the separation of coal oils into compound classes, saturate and mono-, di-, and tri- and tetracyclic aromatic ring, regardless the proportion of naphthene

and alkyl groups substituted to the aromatic rings. Application of this procedure for characterization of coal liquids brings us an appropriate method for a routine estimation of the chemical structure of coal liquefaction products.

† Chemical Structure of Coal-derived Liquids. III.