

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：相原 洋一

2. 養成カリキュラム名：石油代替合成燃料油の精密分析技術の習得

3. 養成カリキュラムの達成状況

HPLC を用いた化合物グループ別の分離技術、GC を用いた個々の化合物の定性、定量分析を習得し、石炭液化油の化学組成を明らかにした。組成分析結果をデータベース化中である。

4. 成果（A 4版 3枚程度）

### (1) 目的

輸送用液体燃料の環境規制は今後ますます厳しくなるとともに、GTL 軽油やオイルサンド合成石油などの石油代替燃料、燃料電池用のサルファーフリー燃料油などの研究開発や市場への導入が予想される。燃料油の精密組成分析技術を習得することは、これら新たなクリーン液体燃料の研究開発や、開発された燃料油の品質評価、環境適合性の評価などに貢献するものである。これらのために、各種燃料油の化学組成および構成成分を明らかにし、データベースとして公開することを最終的な目的としている。

今年度は石油代替燃料として考えられている石炭液化油についての化学組成分析を通じて、精密分析技術の習得を行った。

### (2) 組成分析

組成分析は図-1 に示すフローに従って行った。キャピラリーカラムを有するガスクロマトグラフィー(GC)に試料を注入し、分析が比較的容易な軽質油 ( $n$ - $C_{20}$  以前に留出する化合物) の約 330 のピークを GC-MS により同定し、GC-FID により定量を行った。次に、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、試料を飽和分(SA)、単環芳香族分(MA)、多環芳香族分(PA)および極性分(PO)の 4 つの化合物クラスに分離した。キャピラリーカラムを有する GC にそれぞれの試料を注入し、 $n$ - $C_{20}$  以後に留出する化合物について FID, NPD, SCD, MS の各種検出器を備えたガスクロマトグラフィーにより定性、定量した。また、石炭液化油中には多くの酸性化合物が含まれていたため、試料を塩基抽出により酸性化合物を分離し、GC にて定性、定量した。

### (3) 石炭液化油の組成

図-2 に石炭液化油中質留分の GC-FID クロマトグラムを化合物クラス別に示す。飽和分 (左上) には直鎖パラフィン類が顕著であるが、他に分岐パラフィン類、2環および3環ナフテン類等が含まれている。単環芳香族分 (右上) にはインダン類、テトラリン類等のモノナフテノベンゼン類の他、ジナフテノベンゼン類等が含まれている。多環芳香族分 (左下) にはナフタレン類、フェナントレン類、ピレン類の他、ナフテノナフタレン類等が含まれる。極性分 (右下) には、フェノール類が多く含有し、カルバゾール等の窒素化合物も含まれる。

図-3 に化合物クラス別の組成を示す。液化粗油は飽和分が最も多く、単環芳香族分、極性分、多環芳香族分の順に少なくなる。その他の油は水素化処理を施されているため、液化粗油で 20%程度含まれていた極性分はなくなり、多環芳香族分もごくわずかとなった。一方、飽和分が全体の大部分を占め、飽和分まで水素化されていることがわかる。しかし、全体の同定率は 75~85%程度であり、全体を把握しているとは言い難い。未同定の成分は図-4 に示すように飽和分と単環芳香族分で占められている。そこで、飽和分と単環芳香族分について FI-MS により分子量の測定を行った。

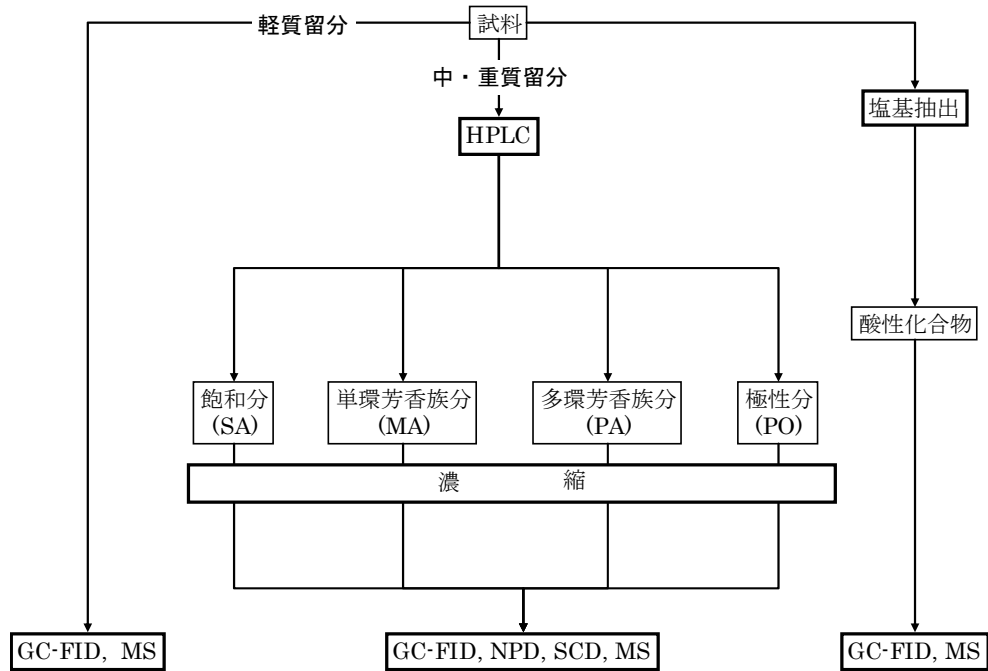


図-1 液体燃料油の組成分析フロー

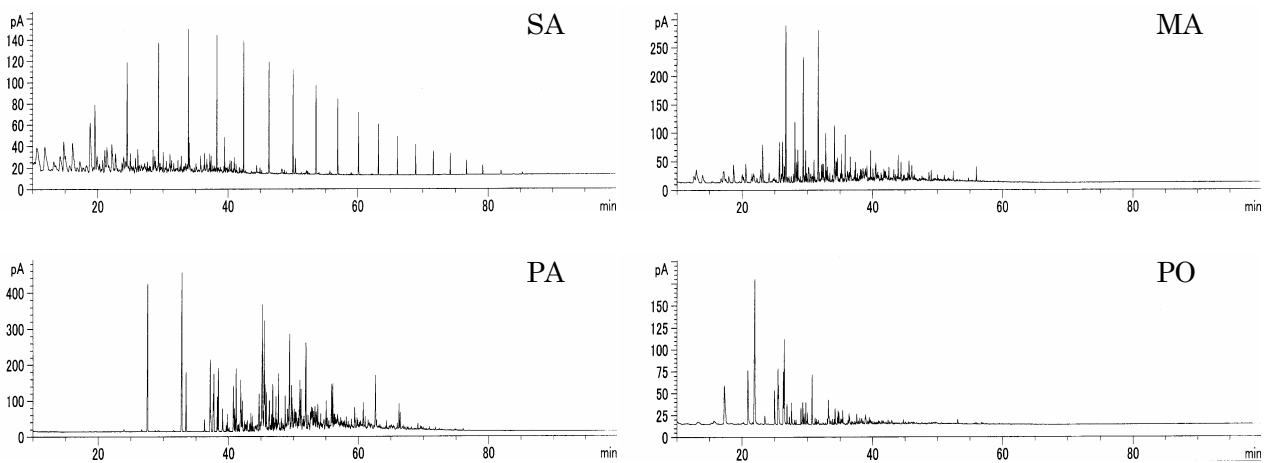


図-2 液化粗油の GC-FID クロマトグラム

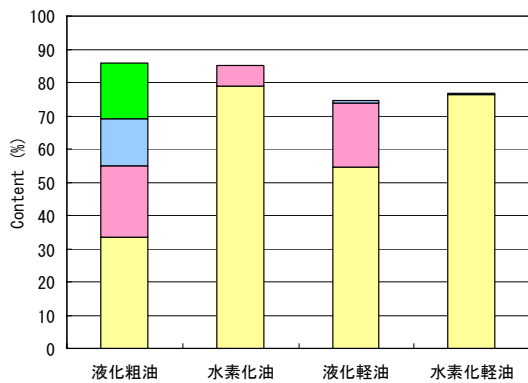


図-3 液化油の化合物クラス別組成

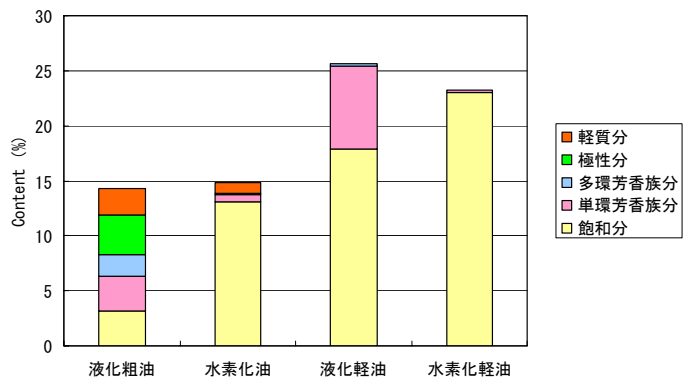


図-4 不明分の内訳

電界電離型イオン化(FI)法では電子衝撃イオン化(EI)法と異なり、主に化合物の親イオンピークが得られ、フラグメントピークがほとんど存在しないといった特徴を有する。飽和分および単環芳香族分は、ベ

ンゼン環をそれぞれ 0, 1 個有しているので、分子量からナフテン環の個数を知ることができる。図-5, 6 にそれぞれ飽和分、単環芳香族分の FI-MS 分析結果の一例を示す。飽和分にはナフテン環を持たないパラフィン類が幅広く分布し、2 環ナフテン類も多く含まれている。単環芳香族分には 1 ないし 2 環のナフテン環を有する 1 ナフテン類、2 ナフテン類が多く含まれている。それぞれの試料について FI-MS の分析結果を反映させ、図-7 に示す最終的な構成を得た。

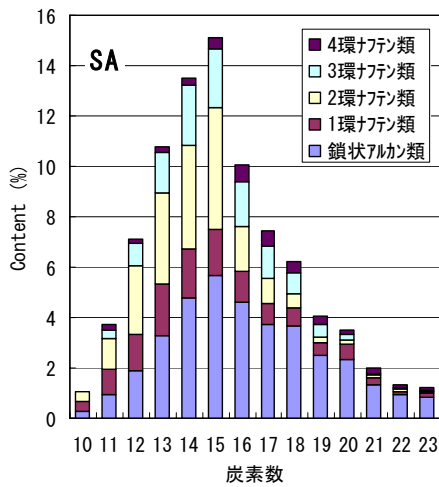


図-5 FI-MS による飽和分の環数別組成

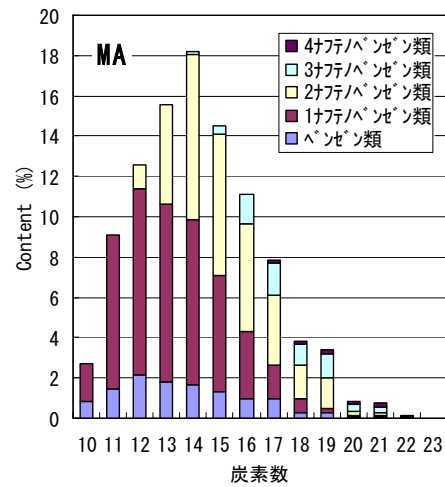


図-6 FI-MS による単環芳香族分の環数別組成

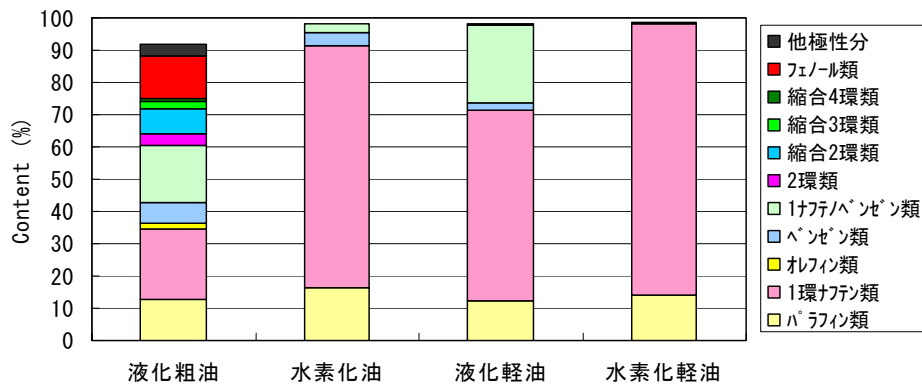


図-7 石炭液化油の化学組成

#### (4) まとめ

石油代替燃料として考えられている石炭液化油について詳細な組成分析を行い、精密分析技術の習得を行った。比較的解析が容易な軽質留分にはキャピラリーカラムを用いた GC 分析を使用した。中質留分は HPLC により 4 種の化合物クラスに分離し、それぞれの GC 分析を行った。この結果、75~85%程度の化合物情報を得られ、さらに FI-MS による分子量解析を加えることによりほぼ全体の情報を得ることが可能となった。

### 5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

なし

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

- 「非担持 CoMo 触媒の脱硫活性と選択性」, 相原洋一、高津淑人、内田邦夫、三木康朗、杉本義一, 第 33 回石油・石油化学討論会 (大阪), F17, 2003/11/17

2. 「各種化石燃料油の化学組成と反応性」, 杉本義一、戸田泰弘、小澤浩、相原洋一, 第 33 回石油・石油化学討論会 (大阪), C12, 2003/11/17
3. 「Compositional studies of raw coal liquids and their hydrogenated oils」, Y. Aihara, T. Aramaki, K. Omori, H. Sato, K. Sakanishi, Y. Sugimoto, The 8th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry (Kitakyushu), P20, 2003/12/9

(3) 特許等 (出願番号を記載)

な し