

ノート

ナフサ分解油の分析（第1報） - エチレンボトム油及びFCC ボトム油の組成 -

有 銘 政 昭， 杉 本 成 子， 松 岡 千 恵 子*

Analysis of Cracked Naphtha (1) - The Compositions of Ethylene Bottom Oils and FCC Bottom oils -

Masaaki ARIME, Shigeko SUGIMOTO and Chieko MATSUOKA*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

The composition of ethylene bottom oils and FCC bottom oils were examined, particularly by using silica gel column chromatography.

Ethylene bottom oils and FCC bottom oils are heavy oils composed of aromatic constituents (about 90%), aliphatic constituents (about 5~8%) and resins.

It was found that the aromatic hydrocarbon constituents of ethylene bottom oils consisted mainly of naphthalene and other fused bicyclic hydrocarbons, whereas those of FCC bottom oils consisted mainly of fused tricyclic hydrocarbons such as anthracene and fused tetra cyclic hydrocarbons such as benzofluorene.

It was also found that since these two bottom oils were composed of plenty of constituents containing, isomers, the DI-CI-MS was a quick and useful way to analyze rough compositions of the two oils.

- Received December 5, 1986 -

1 緒 言

カーボンブラック製造用原料として輸入されるエチレンボトム油と FCC ボトム油は製造原料の違いはあるが、石油精製及び石油化学工業において副産物として発生する重質油で、芳香族系の刺激臭を有する黒かつ色の粘稠な液体であり、比重が 1.05 ~ 1.09 程度の範

囲にあることなど類似した性状を有する商品である。すなわちエチレンボトム油¹⁾はエチレン製造装置の分解炉でナフサを 700 ~ 900 °C で加熱分解し、エチレン、プロピレンなどのオレフィンを製造する過程において副製する分解重質油である。

また、分解軽質油（熱分解ガソリン）からベンゼン、トルエン、キシレン留分を抽出した残渣油（C₉及び

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

C₁₀ 油と呼ばれている。)を広義にエチレンボトム油と称する場合もある。ここでは前者をエチレンボトム油として取扱うこととした。

FCC ボトム油は原油の常圧蒸留軽油や減圧蒸留軽油等を原料に流動接触分解 (FLUID CATALYTIC CRACKING, 以下 FCC と略) 装置により, LPG, 高オクタン価ガソリン, 軽油等を製造する際の残渣油である。

これらの商品は, その組成がこれまで明らかにされていないことから, 関税率表上の分類に当たって含有成分を知る必要がある。ここでは, カラムクロマトグラフ法を主体にガスクロマトグラフ法, 直接試料導入 - 化学イオン化質量分析法 (以下 DI - CI - MS と略), 常圧及び減圧蒸留試験法等により, エチレンボトム油及び FCC ボトム油の組成について検討したので, この結果について報告する。

2 実 験

2. 1 試料及び試薬

試料としては, 数種の国産及び輸入品を用いた。比較用試料として, 天然アスファルト (Athabasca Natural Tar), C₁₀ 油, 石油系ピッチ (Ashland Pitch A - 240) 及びコールタールピッチを用いた。

試薬は石油エーテル, ベンゼン, メタノール, クロロホルム, n - ペンタンの特級品を用いた。

2. 2 装置及び試験方法

2. 2. 1 蒸留試験

常圧蒸留試験は JIS K 2254 に準拠し, 減圧蒸留試験は ASTM D - 1160 に準拠した方法で行い, 得られた留出分及び残分について, GC - MS 及び赤外吸収スペクトルを測定した。

2. 2. 2 カラムクロマトグラフィー

昭和法²⁾に準じ, 内径 15mm, 長さ 120mm のガラスカラムにシリカゲル (東海ゲル F - 1, 100 ~ 200 mest) 120g を充てんし, 石油エーテル 100ml, ベンゼン 100ml, メタノール 100ml 及びクロロホルム 100ml で順次溶出した。各溶出分はフラクションコレクターを用いて分取し, 各画分についてガスクロマトグラフィー及び DI - CI - MS を測定した。

2. 2. 3 ガスクロマトグラフィー

装 置: 島津 GC - 9A

測定条件

カラム: シリコーン OV - 101 系溶融シリカキャピラリーカラム, 0.20mm φ × 25m

温 度: 注入口 340

カラム 100 ~ 320 6 /min

2. 2. 4 質量分析法

装 置: 日立二重収束質量分析計 M - 808 型
イオン化法

GC - MS の条件: イオン化電圧 700ev, イオン源温度 180 , イオン化電流 60 μA

GC - MS 用ガスクロマトグラフィーの条件は 2. 4 のガスクロマトグラフィー条件と同一とした。

化学イオン化法 (Chemical ionization, 以下 CI と略) の試薬ガスはイソブタン, 試料導入は直接導入 (DI 法) によった。

2. 2. 5 赤外吸収スペクトル

装 置: 日立 295 型赤外分光光度計

試料は錠剤で測定した。

3 結果及び考察

3. 1 常圧及び減圧蒸留試験

数種のエチレンボトム油及び FCC ボトム油について常圧蒸留試験を行った結果を Table 1 に示した。それぞれの油について最終留出量及びその温度を見るとエチレンボトム油の場合, 国産品 (E - 1) が 324 で 83% 留出するのに対して, 輸入品 (E - 2) は 355 で 73% 留出する。一方, 同様にナフサを分解して得られる C₁₀ 油の場合, 最終留出量が 330 で 99% であった。このことから国産品は, C₁₀ に近似した軽質分に富むエチレンボトム油であり, 試料として用いた輸入品は国産品より重質分が多いエチレンボトム油であった。また, FCC ボトム油の製造原料が減圧蒸留軽油等を原料としていることからエチレンボトム油と比較して高沸点成分に富み, 400 程度では分解温度に達しない状態であるため, 最終留出量は 70% を

超すものと考えられる。

Table 1 Relationship between distillate volume and distillation temperature by atmospheric-pressure distillation (JIS K 2254)

	E-1	E-2	C ₁₀	F-1	F-2	F-3
IBP	173	210	168	230	238	226
10 %	185	268	173	330	350	344
20 %	194	286	178	363	370	362
40 %	210	310	183	377	383	378
60 %	243	338	190	388	390	392
EP °C	319	355	330	398	395	400
%	(88)	(74)	(97)	(75)	(70)	(70)

E - 1 : Ethylene bottom oil (Ukishima)

E - 2 : Carbon black feed stock oil S (imported)

C₁₀ : (imported)

F - 1 : FCC bottom oil (imported)

F - 2 : FCC decant oil (Mizushima)

F - 3 : Low salfer carbon black feed stock
(imported)

輸入品のエチレンボトム油と輸入品及び国産品の FCC ボトム油について減圧蒸留試験を行った結果を Table 2 に示した。Table 2 から最終留出量と最終留出の温度 (760mmHg 換算) を比較すると、エチレンボトム油が 395 までに 82% 留出し、FCC ボトム油の場合は輸入品が 428 で 88%、国産品が 426 で 92% であった。

Table 2 Relationship between final distillate percent and its temperature (converted to 760mmHg) by reduced-pressure distillation by ASTM D 1160

	E-2	F-1	F-2
Final Distillate(%)	82	88	92
Temp. (°C)	395	428	462

3. 2 カラムクロマトグラフィー

エチレンボトム油及び FCC ボトム油について、カ

ラムクロマトグラフィーを行った結果を Table 3 に示した。試料はいずれも輸入品を用い、各溶出分について、ガスクロマトグラフィーや質量分析法により組成を検索した。石油エーテル溶出分は脂肪族炭化水素であり、飽和炭化水素が主体となっている。ベンゼン溶出分は試料の最多成分であり、芳香族炭化水素を主体とし、微量の含窒素化合物を含んでいる。メタノール及びクロロホルム溶出分はレジン分が主体のものと認められる。これらの結果から、試料に用いたエチレンボトム油の組成は脂肪族成分約 5%、芳香族成分約 90%、レジン分約 5%、FCC ボトム油は脂肪族成分約 8%、芳香族成分約 86%、レジン分約 4% であった。

Table 3 Recovery of each eluate by column chromatography.

Eluant	Recovered eluate (%)	
	E-2	F-1
Pet. ether (100 ml)	5.2	8.3
Benzene		
(a) (~ 50 ml)	85.8	78.5
(b) (50 ~ 100 ml)	3.4	7.0
Methanol (100 ml)	3.2	3.7
Chloroform (100 ml)	1.7	0.5
Total (Wt %)	99.3	98.0

3. 3 ガスクロマトグラフィー

3. 3. 1 減圧蒸留々出油のガスクロマトグラム

輸入品のエチレンボトム油及び FCC ボトム油の減圧蒸留による各留出分のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。FCC ボトム油は高沸点成分を多く含むため、主要ピークはエチレンボトム油のものと比較して高温部に出現する傾向にある。また両者のクロマトグラムとも多くのピークがかさなり合っているため、脂肪族と芳香族の判別が GC - MS のみでは困難なものであった。したがってカラムクロマトであらかじめ分画した脂肪族成分又は芳香族成分について、ガスクロマトグラフィー及び GC - MS から各ピーク成分の確認を行った。

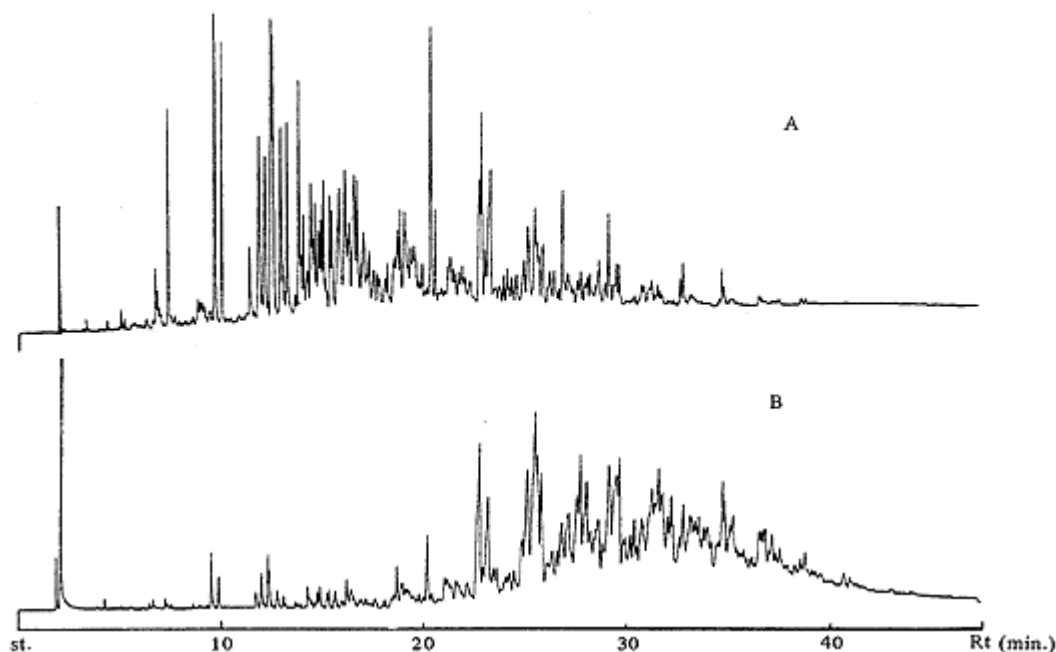


Fig. 1 Gas chromatograms of distillates obtained by Reduced-pressure distillation. GC conditions are cited in paragraph 2. 2. 3

A : Ethylene bottom oil

B : FCC bottom oil

3. 3. 2 カラムクロマトグラフィー分画物のガスクロマトグラフィー及び GC - MS

エチレンボトム油のカラムクロマトグラフィー分画物のガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。石油エーテル溶出分ではピークがほぼ等間隔に現われている。これらの各ピーク成分は脂肪族飽和炭化水素が主体となっており、その炭素数は 12 から 23 程度までの直鎖飽和炭化水素である。このうち、*n*-ヘプタデカン、*n*-ペンタデカン等が主要成分であった。一方ベンゼン溶出分のうち、初期溶出画分(50ml)は全回収量の約 85% を占め、ナフタレンやメチル、ジメチル、トリメチル、テトラメチルナフタリン及びアントラセンのメチル、ジメチル、トリメチル誘導体やピレン、フルオランセン、ベンゾフルオレン等の縮合多環構造を有する多数の芳香族化合物も確認された。また、ベンゼン溶出後半画分(50ml 溶出)は全量の約 3%程度で、カルバゾール及びカルバゾールのメチル、ジメチル、

トリメチル誘導体、ベンゾカルバゾール系化合物の誘導体及びその異性体などが確認された。

FCC ボトム油の各ピーク成分は Fig. 3 に示した。石油エーテル溶出画分では脂肪族炭化水素の炭化数が 15 ~ 27 程度までの幅広い分布を示しており、脂肪族飽和炭化水素が主体であった。また、ベンゼン溶出の初期画分(50ml 溶出)の組成はエチレンボトム油とほぼ類似しているが、エチレンボトム油ではナフタレン系の二縮合環芳香族化合物が主体であるのに対し、FCC ボトム油ではアントラセン、フェナントレンなどの三縮合環化合物が主体となっている。また、ベンゼン溶出の後半画分(50ml 溶出)約 7%の組成はエチレンボトム油とほぼ類似した含窒素芳香族化合物である。

なお、エチレンボトム油及び FCC ボトム油中に含まれる、脂肪族炭化水素、報告族炭化水素及び含窒素芳香族化合物の各主要成分は、コールタール蒸留物中に存在する成分と一致した³⁾。

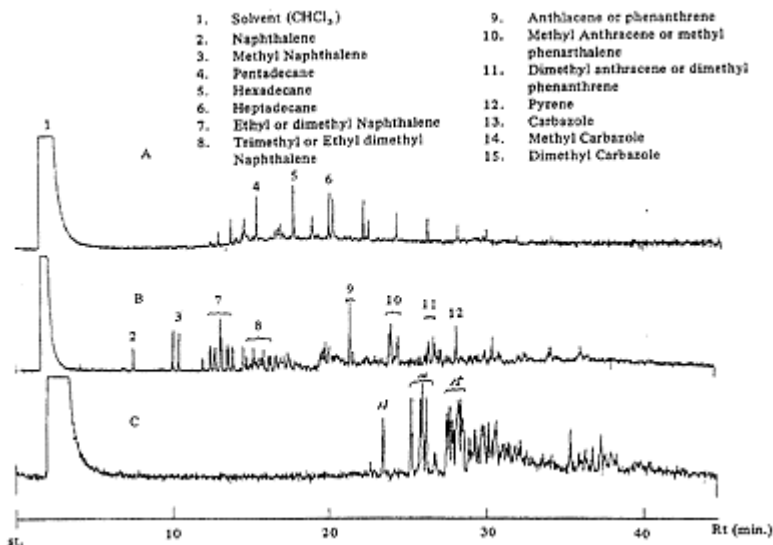


Fig. 2 Gas chromatograms of each eluate from ethylene bottom oil by column chromatography. GC conditions are cited in paragraph 2. 2. 3.

Components were identified by GC - MS

A : Pet. ether eluate

B : Benzene eluate (a)

C : Benzene eluate (b)

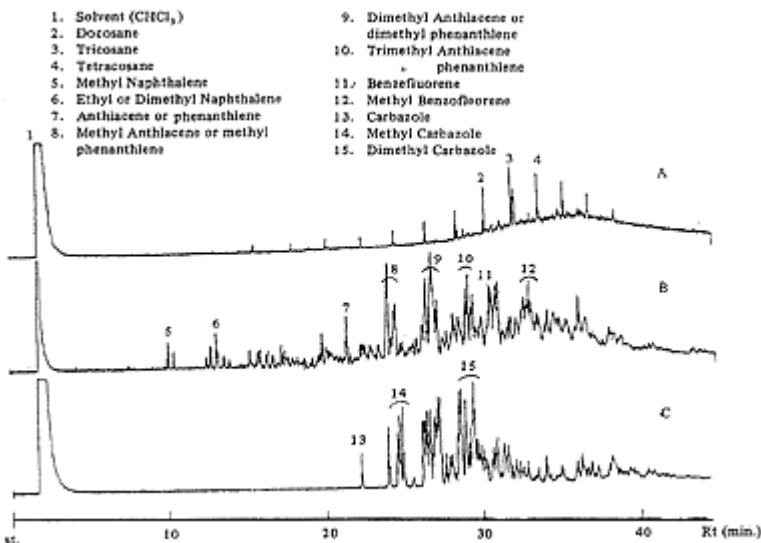


Fig. 3 Gas chromatograms of each eluate from FCC bottom oil by column chromatography . GC conditions are cited in paragraph 2.2.3 .

Components were identified by GC-MS

A : Pet. ether eluate

B : Benzene eluate (a)

C : Benzene eluate (b)

3. 4 DI-CI マススペクトル

カラムクロマトグラフィーで分画したものについて、ガスクロマトグラフィー及び GC - MS による分析では多くのピークが出現し、各ピーク成分を個々に検索するには限界があると考えられる。そのため、試料の全体的な分子量分布を迅速に知るため直接導入 - 化学イオン化 (DI - CI) による質量分析について検討した。
エチレンボトム油のベンゼン溶出の初期及び後半画

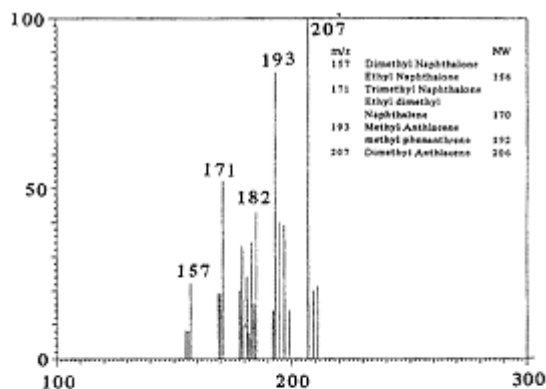


Fig. 4 DI - CI MS Spectrum of benzene eluate (a) of ethylene bottom oil by column chromatography

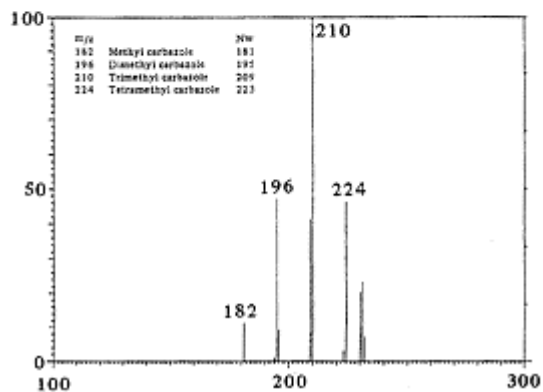


Fig. 5 DI - CI MS Spectrum of benzene eluate (b) of ethylene bottom oil by column chromatography

分の DI - CI マススペクトルは Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。Fig. 4 に示したようにジメチルナフタレン又はエチルナフタリン、トリメチルナフタレン又はエチルジメチルナフタリン、メチルアントラセン又はメチルフェナントレン、ジメチルアントラセン又はジメチ

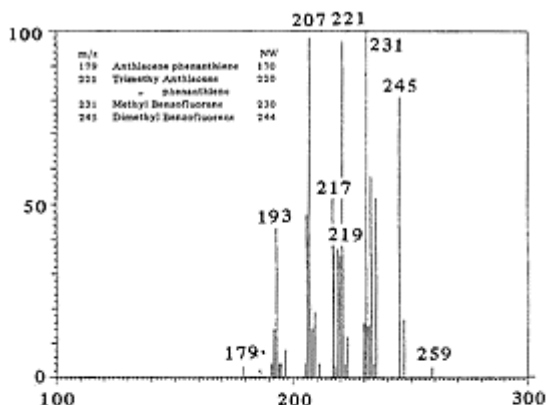


Fig. 6 DI - CI MS Spectrum of benzene eluate (a) of FCC bottom oil by column chromatography

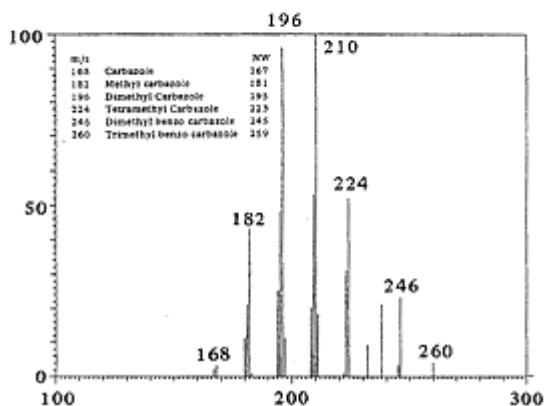


Fig. 7 DI - CI MS Spectrum of benzene eluate (b) of FCC bottom oil by column chromatography

ルフェナントレン等の各々の擬分子イオン (MH^+) が、 m/z 157, 171, 193, 207 に観察される。

また、Fig. 5 に示したように、擬分子イオンが偶数の質量数を示していることから、窒素原子を奇数個持つ化合物の擬分子イオン m/z 182, 196, 210, 224 であることが推定され、GC - MS の結果からも、これらの成分は、メチルカルバゾール、ジメチルカルバゾール、トリメチルカルバゾール、テトラメチルカルバゾール等と確認した。

FCC ボトム油のベンゼン溶出の初期及び後半画分の DI - CI マススペクトルは Fig. 6 及び Fig. 7 に示した。Fig. 6 は芳香族炭化水素からなるマススペクトルであり、エチレンボトム油と比較して分子量の大

きい成分を主体としていることがわかる。主要な成分は擬分子イオンからアントラセン又はフェナントレンのメチル, ジメチル, トリメチル化合物及びメチル, ジメチル, トリメチルベンゾフルオレン等の三或いは四縮合環芳香族化合物と推定される。Fig. 7 に示したように, FCC ボトム油の含窒素芳香族化合物の組成はエチレンボトム油のものと類似している。

3.5 減圧蒸留残分について

減圧蒸留残分はエチレンボトム油及び FCC ボトム油とともに光沢を有する脆い黒色塊状物で, 外観はコールタール系及び石油系ピッチに類似している。エチレ

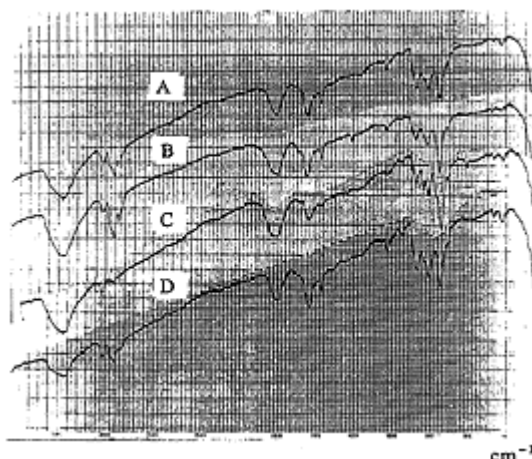


Fig. 8 Infrared spectra of residues (A,B) obtained by reduced-pressure distillation and pitches (C,D)

ンボトム油及び FCC ボトム油の各減圧蒸留残分と石油系ピッチ及びコールタール系ピッチの各々の赤外吸収スペクトルを Fig. 8 に示した。各スペクトルはよく類似しており, エチレンボトム油及び FCC ボトム油の減圧残分は石油系ピッチ及びコールタール系ピッチに類似しているものと推定される。

なお, アスファルテン分析法 IP - 143 に従いエチレンボトム油及び FCC ボトム油から得られたアスファ

ルテンと天然アスファルトから得られたアスファルテンの赤外吸収スペクトルを Fig. 9 に示した。エチレンボトム油及び FCC ボトム油の赤外吸収スペクトルと天然アスファルトのそれとは異なっている。

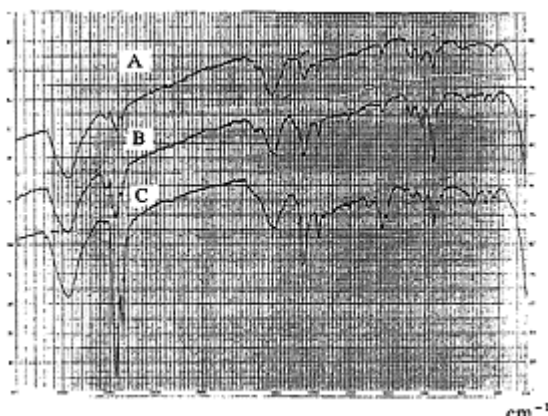


Fig. 9 Infrared spectra of asphaltenes obtained by IP-143 method.

A : Asphaltene of FCC bottom oil
B : Asphaltene of ethylene bottom oil
C : Asphaltene of athabasea natural tar

4 要 約

エチレンボトム油及び FCC ボトム油の組成についてカラムクロマトグラフィーを中心に検討した。

エチレンボトム油及び FCC ボトム油は, 芳香族成分約 90%, 脂肪族成分約 5~8%, その他レンジ分から成る重質油であった。また, 芳香族炭化水素の組成は, エチレンボトム油ではナフタレン等の二縮合環芳香族炭化水素成分が主体であるのに対し, FCC ボトム油では, アントラセン等の三縮合環及びベンゾフルオレン等の四縮合環芳香族炭化水素成分を主体としていることを明らかにした。

これらの商品は異性体を含めて多くの成分から成り, DI - CI - MS 法はこれらの組成の大略を迅速に知る有効な手段である。

文 献

- 1) 花谷 暁: 出光石油技術, 19, 1, 102 (1976)
- 2) 舟坂渡編: 石油機器分析の実際, 26, 南江堂 (1972)
- 3) 吉田尚著: 石炭化学と芳香族, 誠文堂新光社 (1962)