

ノート

ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分の定量

藤田一衛, 水城勝美, 佐藤里子, 桜井輝孝*

Determination of Aromatic Hydrocarbons in Cracked Naphtha (C₉)

Kazue FUJITA, Katsumi MIZUKI, Satoko SATO and Terutaka SAKURAI*

*Yokohama Customs Laboratory,

1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, 231 Japan

For the determination of aromatic hydrocarbon, cracked naphtha (C₉) was separated into distillate and residue in atmospheric pressure distillation apparatus (JIS K 2254).

The distillate of cracked naphtha (C₉) was identified as aromatic components by gas chromatograph with the two capillary columns (in different separating characteristics), in parallel.

The data were processed with Chromatopac C-R4A, by two dimensional description methods, with retention indices.

Whereas the composition of residue was identified by using infrared spectra.

It was shown that this method was useful for the determination of aromatic hydrocarbons in heavy oils.

- Received May 25, 1990 -

1 緒言

C₉の品名で輸入されるナフサ分解油は、軽質ナフサを分解してエチレン等を製造する際の副生油や、重質ナフサを接触改質して得られる改質ナフサから、ベンゼン、トルエン、キシレン等を抽出した残渣油であり、なお炭素数9以上の芳香族成分を豊富に含有しており、輸入後はカーボンブラックの製造原料等として使用されている。

C₉は、原産地や製造装置によって組成に差異があり、分留性状並びに芳香族成分の含有量によって、関税率表上2707項か2710項に分類されることとなるが、税率の格差が大きいので、芳香族成分の正確な定量が

必要である。

しかしながらC₉は、種々の異性体を含む複雑な組成を有しているため、これをキャビラリーガスクロマトグラフィーで分離すると、多数のピークが重なり合って現われ、芳香族成分の同定が極めて困難である。

また、試料によっては、ガスクロマトグラフに注入した際に、高沸点部が完全に気化せず、一部がマイクロシリジのニードル内や、あるいは気化室内に残留することがあるため、正確な定量も困難である。

これらの問題を解決するために、試料を予め蒸留して、留出液と蒸留残渣とに分けて別個に分析し、その結果を最後に集計することとした。

留出液については、無極性と強極性の異なる二種類のカラムを用いて、2チャンネル方式により並行して同時分析を行った。

*横浜税關輸入部分析部門 〒231 横浜市中区海岸通1-

両チャンネルの分析結果を突き合わせて、二次元表示法により解析し、リテンションインデックス法を併用して同定を行なうことにより、一種類のカラムで分析する場合とは比較にならない確実さで、芳香族成分の定量を行なうことができたので報告する。

2 実験

2.1 試料及び試薬

試料として、次の4種類の輸入品を用いた。

- 試料(A) 中国産 C₉ 比重 0.9214 のもの
- 試料(B) 中国産 C₉ 比重 0.9177 のもの
- 試料(C) 中国産 C₉ 比重 0.9962 のもの
- 試料(D) 韓国産 C₉ 比重 0.8946 のもの

標準試料として、市販の各種芳香族炭化水素及び非芳香族炭化水素の試薬（いずれも特級品）を、単独に、あるいは混合して使用した。

混合標準試料は、個々の成分の含有量が1%ないし5%程度の重量割合となるように、天秤で正確に秤取り、混合して調製した。

2.2 装置及び実験方法

2.2.1 比重の測定及び蒸留試験

試料は、振動式密度計を用いて比重を測定し、JIS K 2254に準拠して常圧蒸留装置により蒸留試験を行なった。

蒸留試験により、予め試料の分留性状を確認したうえで、改めて、試料を常圧蒸留装置で蒸留し、留出温度が250（あるいは分解点）に達するまで加熱を続けて、留出液を採取し、試料を留出液と蒸留残渣とに分けて、以下の分析に供した。

留出液は、振動式密度計で比重を測定し、容量%を重量%に換算して、ガスクロマトグラフィー用の試料とした。

蒸留残置は、試料と留出液の比重の差を利用して重量%を算出した。

2.2.2 ガスクロマトグラフィー

極性の異なる2種類のカラムを、それぞれ別のガスクロマトグラフに装着し、2台のガスクロマトグラフで並行して同時分析を行い、1台のクロマトパックで、2チャンネル方式のデータ処理を行なった。

(1) 装置

ガスクロマトグラフ

- 島津 GC - 15A (チャンネル1)
- 島津 GC - 9A (チャンネル2)

キャピラリーカラム

- HiCap - CBP1 - M50 - 025 (OV - 101, 50m)
- HiCap - CBP20 - M25 - 025 (PEG20M, 25m)
- データ処理装置 島津 クロマトパック C - R4A

(2) 分析条件

キャリヤーガスとして窒素を用いたので、キャリヤーガスの線速度が、いずれのカラムにおいても最適条件の10cm/secとなるように、キャピラリーカラムの長さに応じて、キャリヤーガスの入口圧を次のように調整した。

OV - 101, 50m カラム	1.0 Kg/cm ²
PEG 20 M, 25m カラム	0.4 Kg/cm ²

その他の分析条件については、以下のように両チャンネル共通とした。

試料注入量	0.5 μl
スプリット比	約 60 : 1
注入口温度	250
カラム温度	50 (4 min.) ~ 250
昇温	2 / min.

2.3 同定テーブルの設定

混合標準試料を両ガスクロマトグラフに注入し、得られた各成分のリテンションタイムを用いて、両チャンネルの分析ファイルに、同定テーブルを設定した。

定量方法は、修正面積百分率法とし、混合標準試料を調製した際の、各試料の秤取り重量（グラム数）を、同定テーブルの濃度値（CONC）に入力し、キャリブレーションにより、自動的に面積補正係数を設定した。

2.4 リテンションインデックスの作成

混合標準試料の分析により得られた、両チャンネルのタイムテーブルを用いて、昇温法の場合のリテンションインソディックスの算式に従って、各成分のリテンションインデックスを作成した。

リテンションインデックスの算式は次の通りである。

$$R_i = (R_i - R_1) * \frac{T_1 - T_i}{T_1 - T_2} + R_1$$

ここで R_i : 成分 X のリテンションインデックス

ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分の定量

T_x : 成分 X のリテンションタイム

R₁, R₂ : 基準 1, 基準 2 のリテンションインデックス

T₁, T₂ : 基準 1, 基準 2 のリテンションタイム

リテンションインデックスの基準として, 少なくとも二つの n - パラフィンを選ぶ必要があるので, ここでは基準を次の通りとした。

基準 1 : n - ノナン (R_i = 900)

基準 2 : n - ヘキサデカン (R_i = 1600)

3 結果及び考察

3.1 標準試料の分析結果

3.1.1 リテンションインデックス表

混合標準試料の分析結果を用いて, 兩チャンネルのリテンションインデックス表を作成した。それを Table. 1-1, 1-2 及び Table. 2-1, 2-2 に示す。

3.1.2 混合標準試料の定量結果

混合標準試料を兩ガスクロマトグラフに注入し, 面積百分率法により定量した結果を Table. 3-1, 3-2 に示す。

Peak Group 1 から 14 までは, いずれのチャンネルでも, 単独のピークとして分離定量されるが, Peak Group 15 から 23 までは, 兩チャンネルまたは, いずれか一方のチャンネルで, 分離不完全な複合ピークをつくる。

表中, 太い罫線で囲んだ部分が複合ピークを示し, 個々の成分に分けて定量することができないため, 一括してグループとして定量した。

Peak Group 24 は, 標準試料として異性体混合物を用いたので 8 個ないし 10 個のピークに分離されるが, 一括してグループとして定量した。

表中, 印をつけた炭化水素は非芳香族であるが, 芳香族炭化水素と複合ピークをつくるため, 集計に際しては, 控除すべきものである。

チャンネル 1 及びチャンネル 2 の定量結果を, もとの混合標準試料の重量割合と比較対照すると, 少年の差が見られるが, 面積補正係数を用いた修正面積百分率法で再定量すると, 各定量値は, 小数点以下第 4 位

まで, 完全に一致する。従って試料の分析も, 面積補正係数を用いることにより, 兩チャンネル間の定量値の差を, できるだけ少なくすることが可能となる。

3.2 試料の分析結果

3.2.1 C₉の分留性状

Fig. 1 に, 4 種類の C₉ の試料について蒸留曲線を示す。

各試料の分留性状で, 特徴的な点は次の通りである。

ここで留出温度 250 を基準としたのは, ガスクロマトグラフの注入温度と一致させることにより, 注入試料の完全気化を目的としたためである。

試料 (A), 中国産 C₉ (比重 0.9214 のもの)

留出温度 250 以下で 98 容量%が留出する。

残油 2 容量%は, 室温でピッチ状に固まる。

試料 (B), 中国産 C₉ (比重 0.9177 のもの)

留出温度 250 以下で 85 容量%が留出する。

残油 15 容量%は, 室温で固まらず液状である。

試料 (C), 中国産 C₉ (比重 0.9962 のもの)

留出温度 225 で黄色煙を発し, 熱分解を開始する。

加熱を続行すると 98 容量%が留出し, 炭化したピッチを残す。

分解点 225 で蒸留を中止すると, 留出液 75 容量%を得る。

残油 25 容量%は, 室温に放置するとピッチ状に固まる。

加熱を続行すると, 熱分解による留出液 23 容量%を得る。

熱分解による留出液をガスクロマトグラフィーで分離したところ, 主として炭素数 7 ないし 9 個の単環式芳香族炭化水素よりなることが判明した。

試料 (D), 韓国産 C₉ (比重 0.8946 のもの)

留出温度 250 以下で 88 容量%が留出する。

残油 12 容量%は, 室温で固まらず液状である。

Table 1 - 1. Retention Indices Data for Some Hydrocarbons Obtained with HiCap - CBP1 - M50 - 025 (OV - 101, 50m)

Solute number	Hydrocarbon	Retention time	Retention index
1	n-Hexane	7.98	676
2	Benzene	10.62	710
3	n-Heptane	12.16	729
4	Toluene	15.21	769
5	n-Octane	17.91	803
6	Ethyl benzene	21.41	849
7	p-Xylene	22.17	858
8	m-Xylene	22.17	859
9	Styrene	23.54	877
10	o-Xylene	23.88	881
11	n-Nonane	25.39	900
12	Isopropyl benzene	26.45	914
13	n-Propyl benzene	28.87	945
14	1-Methyl-3-ethyl benzene	29.45	953
15	1-Methyl-4-ethyl benzene	29.71	956
16	1,3,5-Trimethyl benzene	30.19	962
17	α -Methyl styrene	31.07	974
18	1-Methyl-2-ethyl benzene	31.07	974
19	m-Methyl styrene	32.32	990
20	tert-Butyl benzene	32.54	993
21	1,2,4-Trimethyl benzene	32.54	993
22	p-Methyl styrene	32.60	994
23	Isobutyl benzene	33.66	1007
24	n-Decane	33.89	1010
25	sec-Butyl benzene	33.89	1010
26	1,2,3-Trimethyl benzene	34.79	1020
27	1-Methyl-3-isopropyl benzene	34.79	1020
28	1-Methyl-4-isopropyl benzene	35.21	1027
29	Dicyclopentadiene	35.64	1033
30	Indane	35.89	1036
31	Indane	36.41	1042
32	1-Methyl-2-isopropyl benzene	36.42	1043
33	1,3-Diethyl benzene	37.02	1051
34	1-Methyl-3-n-propyl benzene	37.33	1055
35	1-Methyl-4-n-propyl benzene	37.82	1061

Table 1 - 2. Retention Indices Data for Some Hydrocarbons Obtained with HiCap - CBP1 - M50 - 025 (OV - 101, 50m)

Solute number	Hydrocarbon	Retention time	Retention index
36	1,4-Diethyl benzene	37.82	1061
37	n-Butyl benzene	37.89	1062
38	1,3-Dimethyl-5-ethyl benzene	37.89	1062
39	1,2-Diethyl benzene	38.14	1065
40	trans-Decaline	38.59	1071
41	1-Methyl-2-n-propyl benzene	38.70	1072
42	1,4-Dimethyl-2-ethyl benzene	39.53	1083
43	1,3-Dimethyl-4-ethyl benzene	39.70	1085
44	1,2-Dimethyl-4-ethyl benzene	40.12	1090
45	4-tert-Butyl toluene	40.88	1101
46	1,2-Dimethyl-3-ethyl benzene	41.91	1114
47	cis-Decaline	42.18	1117
48	n-Undecane	42.42	1120
49	1,2,4,5-Tetramethyl benzene	42.97	1128
50	1,2,3,5-Tetramethyl benzene	43.29	1132
51	1,2,3,4-Tetramethyl benzene	45.91	1165
52	Tetralin	46.41	1172
53	Naphthalene	48.13	1194
54	n-Dodecane	50.70	1227
55	β -Methyl naphthalene	56.98	1309
56	α -Methyl naphthalene	58.21	1324
57	n-Tridecane	58.56	1329
58	2,6-Dimethyl naphthalene	65.17	1414
59	2,7-Dimethyl naphthalene	65.31	1416
60	n-Tetradecane	65.97	1424
61	1,7-Dimethyl naphthalene	66.36	1430
62	1,3-Dimethyl naphthalene	66.66	1434
63	1,4-Dimethyl naphthalene	67.76	1448
64	1,6-Dimethyl naphthalene	67.88	1449
65	1,5-Dimethyl naphthalene	68.68	1460
66	2,3-Dimethyl naphthalene	68.85	1462
67	1,8-Dimethyl naphthalene	70.50	1483
68	1,2-Dimethyl naphthalene	71.15	1492
69	n-Pentadecane	72.67	1510
70	n-Hexadecane	79.55	1600

Table 2 - 1. Retention Indices Data for Some Hydrocarbons Obtained with HiCap - CBP20 - M25 - 025 (PEG - 20M, 25m)

Solute number	Hydrocarbon	Retention time	Retention index
1	n-Hexane	4.85	853
2	n-Heptane	5.34	861
3	n-Octane	5.92	870
4	n-Nonane	7.77	900
5	Benzene	8.92	919
6	n-Decane	11.12	954
7	Toluene	12.84	982
8	n-Undecane	16.22	1037
9	Ethyl benzene	17.64	1059
10	p-Xylene	18.14	1067
11	m-Xylene	18.54	1073
12	trans-Decaline	20.00	1097
13	Isopropyl benzene	20.68	1108
14	o-Xylene	21.35	1118
15	n-Dodecane	22.83	1141
16	n-Propyl benzene	23.03	1145
17	1-Methyl-3-ethyl benzene	24.07	1162
18	1-Methyl-4-ethyl benzene	24.07	1162
19	cis-Decaline	24.79	1174
20	tert-Butyl benzene	25.15	1179
21	Isobutyl benzene	25.58	1186
22	1,3,5-Trimethyl benzene	25.58	1186
23	sec-Butyl benzene	26.41	1199
24	Styrene	26.41	1199
25	Dicyclopentadiene	26.41	1199
26	1-Methyl-2-ethyl benzene	26.86	1207
27	1-Methyl-3-isopropyl benzene	27.28	1214
28	1-Methyl-4-isopropyl benzene	27.52	1218
29	1,2,4-Trimethyl benzene	28.37	1231
30	1,3-Diethyl benzene	29.63	1245
31	1-Methyl-3-n-propyl benzene	29.81	1257
32	n-Tridecane	29.97	1257
33	1-Methyl-4-n-propyl benzene	29.99	1260
34	1,4-Diethyl benzene	30.35	1265
35	n-Butyl benzene	30.58	1269

Table 2 - 2. Retention Indices Data for Some Hydrocarbons Obtained with HiCap - CBP20 - M25 - 025 (PEG - 20M, 25 m)

Solute number	Hydrocarbon	Retention time	Retention index
36	1,3-Dimethyl-5-ethyl benzene	30.58	1269
37	1-Methyl-2-isopropyl benzene	31.35	1282
38	α -Methyl styrene	31.57	1285
39	1,2-Diethyl benzene	31.77	1289
40	1,2,3-Trimethyl benzene	32.11	1294
41	1-Methyl-2-n-propyl benzene	32.16	1295
42	4-tert-Butyl toluene	32.16	1296
43	m-Methyl styrene	33.54	1317
44	p-Methyl styrene	33.54	1317
45	1,4-Dimethyl-2-ethyl benzene	33.55	1318
46	1,3-Dimethyl-4-ethyl benzene	33.91	1324
47	1,2-Dimethyl-4-ethyl benzene	34.39	1331
48	Indane	34.54	1336
49	n-Tetradecane	37.18	1374
50	1,2-Dimethyl-3-ethyl benzene	37.45	1380
51	1,2,4,5-tetramethyl benzene	38.49	1398
52	1,2,3,5-tetramethyl benzene	39.29	1410
53	Indene	42.48	1462
54	1,2,3,4-tetramethyl benzene	43.03	1471
55	n-Pentadecane	44.27	1486
56	Tetralin	45.82	1515
57	n-Hexadecane	51.31	1600
58	naphthalene	59.75	1740
59	β -Methyl naphthalene	66.63	1851
60	α -Methyl naphthalene	68.78	1885
61	2,6-Dimethyl naphthalene	73.41	1955
62	2,7-Dimethyl naphthalene	73.41	1955
63	1,7-Dimethyl naphthalene	74.77	1977
64	1,3-Dimethyl naphthalene	75.09	1982
65	1,4-Dimethyl naphthalene	75.69	1992
66	1,6-Dimethyl naphthalene	77.43	2020
67	1,5-Dimethyl naphthalene	77.72	2025
68	2,3-Dimethyl naphthalene	79.26	2049
69	1,8-Dimethyl naphthalene	80.77	2073
70	1,2-Dimethyl naphthalene	80.77	2073

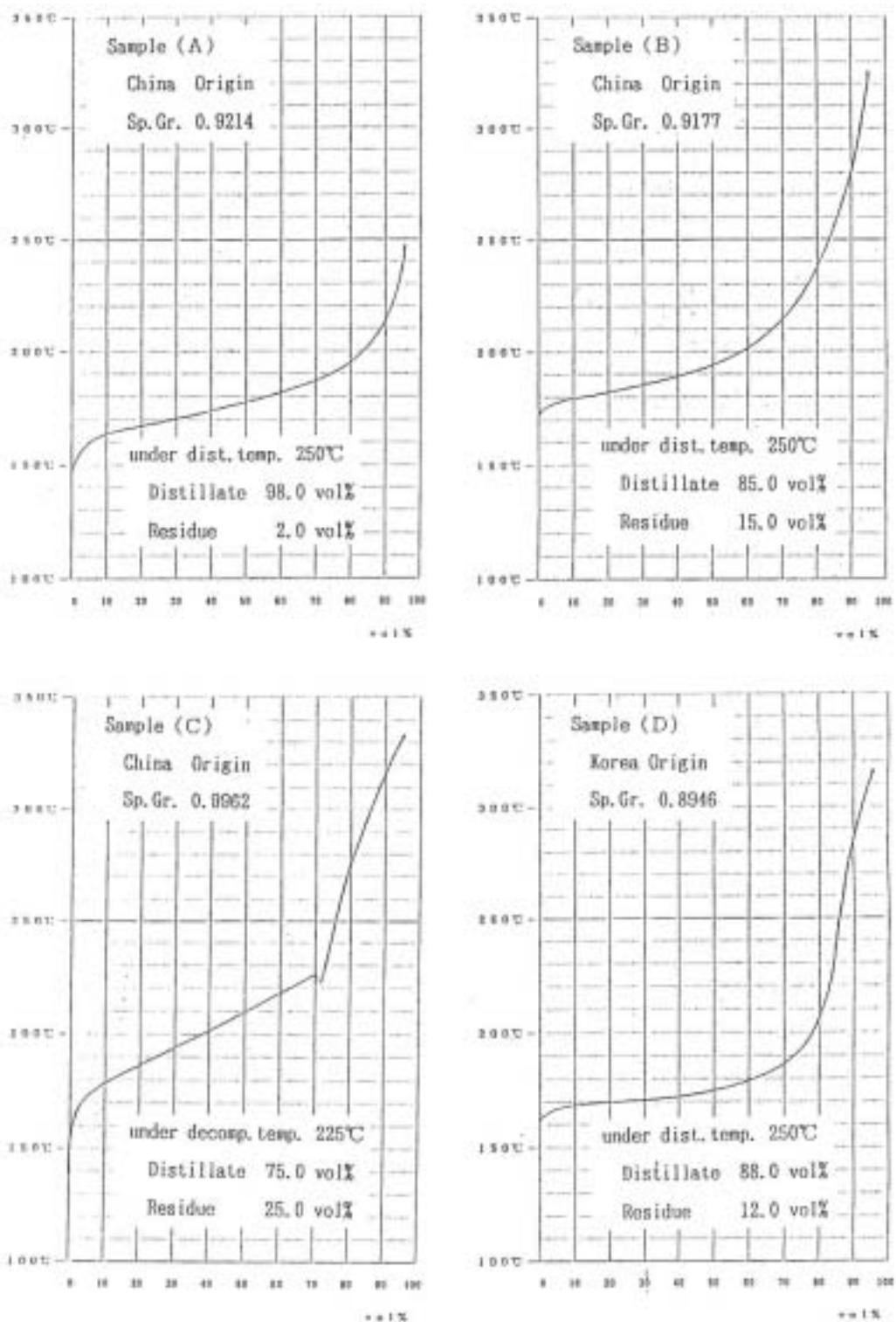
Table 3 - 1. Quantitative Result of Standard Hydrocarbon Mixture

Peak Group of Hydrocarbons		Standard Wt. %	Peak Area Percent	
			CH=1	CH=2
1	Benzene	1.44	1.46	1.43
2	Toluene	1.59	1.63	1.59
3	Ethyl benzene	1.48	1.44	1.42
3	<i>o</i> -Xylene	1.62	1.62	1.59
5	Isopropyl benzene	1.66	1.65	1.63
6	1-Methyl-4-isopropyl benzene	1.97	1.83	1.87
7	Indane	4.63	4.80	4.94
8	1,2,4,5-Tetramethyl benzene	2.00	2.20	2.25
9	1,2,4,5-Tetramethyl benzene	2.05	1.85	1.90
10	1,2,4,5-Tetramethyl benzene	1.86	1.76	1.83
11	Tetralin	1.84	1.81	1.88
12	Naphthalene	4.69	5.02	5.31
13	β -Methyl naphthalene	2.02	2.01	2.12
14	α -Methyl naphthalene	1.87	1.86	1.98
15	<i>p</i> -Xylene	1.46	2.98	1.43
	<i>m</i> -Xylene	1.47		1.47
16	<i>n</i> -Propyl benzene	1.32	1.31	3.09
	<i>n</i> -Dodecane *	1.78	1.70	
17	1-Methyl-3-ethyl benzene	—	0.13	1.70
	1-Methyl-3-ethyl benzene	1.76	1.68	
18	1,3,5-Trimethyl benzene	1.32	1.30	2.85
	Isobutyl benzene	1.50	1.52	
	tert-Butyl benzene	1.90		1.92
	1,2,4-Trimethyl benzene	4.63	11.36	4.78
19	<i>m,p</i> -methyl styrene	4.54		6.22
	1,4-Dimethyl-2-ethyl benzene	1.90	2.67	
	1,3-Dimethyl-4-ethyl benzene	0.88		1.13

ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分の定量

Table 3 - 2. Quantitative Result of Standard Hydrocarbon Mixture

Peak Group of Hydrocarbons		Standard Wt. %	Peak Area Percent	
			CH=1	CH=2
20	n-Decane	1.82	3.51	1.63
	sec-Butyl benzene	1.78		
	Styrene	4.68	4.87	11.40
	Dicyclopentadiene	4.61	4.75	
21	1,2,3-Trimethyl benzene	1.80	1.85	
	4-tert-Butyl toluene	1.77	1.68	5.60
	1-Methyl-2-n-propyl benzene	2.01	2.93	
	trans-Decaline	1.04		0.96
22	Indene	4.62	4.23	4.12
	1-methyl-2-isopropyl benzene	—		2.03
	α -Methyl styrene	1.87	3.80	
	1-Methyl-2-ethyl benzene	1.79		1.90
23	1-Methyl-2-n-propyl benzene	1.94		
	1-Methyl-2-n-propyl benzene	1.71	7.97	7.62
	1,4-Diethyl benzene	1.97		
	n-Butyl benzene	1.93		
24			0.16 0.19 0.01 1.31 1.31	0.36 0.20 0.02 0.19 2.44
	Dimethyl naphthalene (Mixture of isomers)	4.68	0.72 0.19 0.13 0.03 0.16	0.20 0.82 0.14 0.16
			4.21	4.31
	24 Groups, Total	95.20	95.47	95.86
	Non-Aromatic Hydrocarbons	— 9.25	— 9.04	— 9.04
	Total Aromatic Hydrocarbons	85.95	86.43	86.82

Fig. 1 Distillation Curve of Cracked Naphtha (C₉)

3.2.2 留出液のガスクロマトグラム

Fig. 2 から Fig. 5 に、4 種類の C₉ の留出液について、ガスクロマトグラフィーにより分離した結果を示す。

いずれも 2 チャンネル方式により、2 クロマトプロットを行なったため、上下 2 段で一組のガスクロマトグラムからなっている。

上段のガスクロマトグラムは、強極性のPEG-20M(25mカラム)を用いて分離し、チャンネル2でデータ処理したものである。

下段のガスクロマトグラムは、無極性の OV-101 (25mカラム) を用いて分離し、チャンネル 1 でデータ処理したものである。

ガスクロマトグラムのピーク番号は、すべてのピークについての検出順位を示すものであり、標準試料の Solute number とは一致しない。

Fig.2 は、試料(A)の留出液のガスクロマトグラムを示す。

ここで、チャンネル 2 の最大ピークは、非芳香族のジシクロペニタジエンに、芳香族のスチレン及び sec - プチルベンゼンが重なり合っており、分離不完全な複合ピークを形成している。

これに対してチャンネル1では、ジシクロペンタジエンが、単独で最大のピークを形成しており、芳香族との分離定量は可能である。しかしこの位置は、インデンあるいはインダン極めて近接しており、これらの含有量の多少によっては、ピークの位置が移動し、同定を誤り易いという問題がある。

もう一度チャンネル2に戻って見ると、強極性カラムでは、ジクロペンタジエンと、インデン及びインダンが、互いに離れた位置に出現するため、これらの区別が極めて容易にできるという利点がある。

このような両チャンネルの二次元的な相互関係を利用することにより、複合ピークの構成成分を正確に解析することが可能と考えられる。

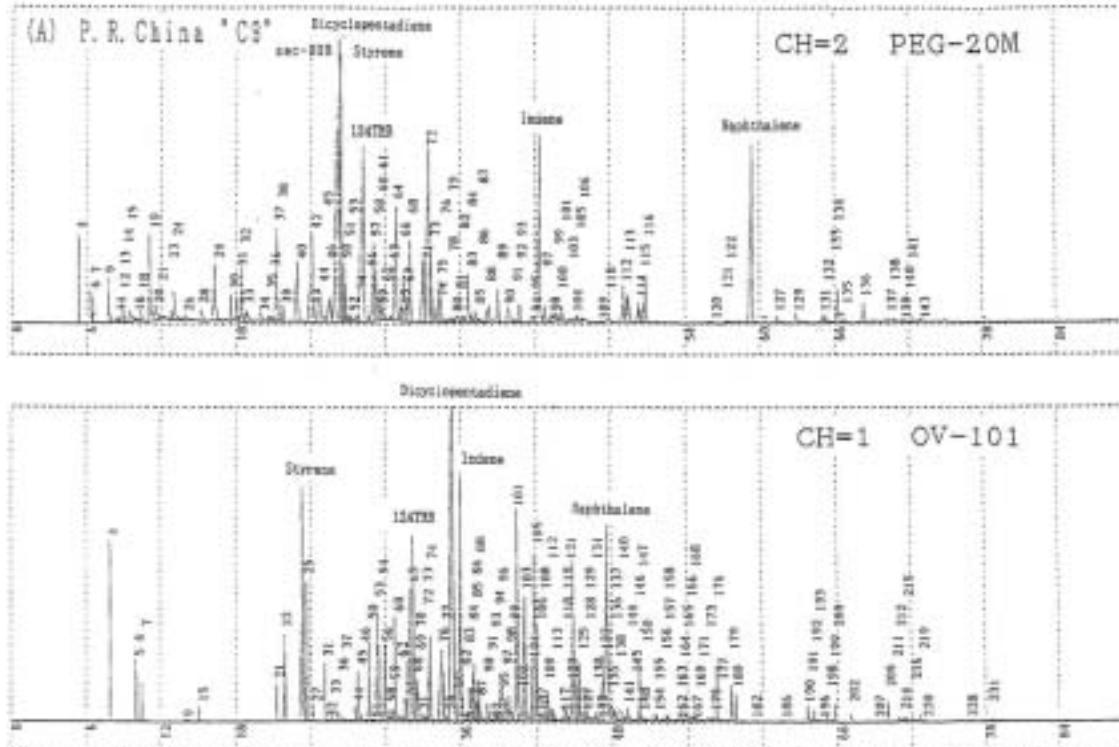


Fig. 2 Gas Chromatogram of Distilled C₉
Sample (A), 98vol% Distillate Sp. Gr. 0.8960

Fig. 3 は、試料(B)の留出液のガスクロマトグラムを示す。

下段のチャンネル 1 において、ジシクロペンタジエンとほとんど同じ位置に、インダンのピークが現われているが、これがジシクロペンタジエンではなく、インダンであるということは、チャンネル 2 において、ジシクロペンタジエンのピークが見当らず、ほぼ等量のピークが、インダンの位置に現われていることによって確認することができる。

Fig. 4 は、試料(C)の留出液のガスクロマトグラムを示す。

チャンネル 1 で、ジシクロペンタジエンと思われる位置に最大ピークが現われているが、これはジシクロペンタジエンでなく、実はインデンである。

このことは、チャンネル 2 においても、インデンの位置に最大ピークが現われており、ジシクロペンタジエンの位置には、スチレンと sec - ブチルベンゼンのピークだけが現われていることによって、確認することによって確認するこ

とができる。

Fig. 5 は、試料(D)の留出液のガスクロマトグラムを示す。

韓国産のこの試料の最大ピークは、1,2,4 - トリメチルベンゼンであり、その他のピークも、炭素数 9 個の芳香族炭化水素を主要成分としており、インダン、インデン、ジシクロペンタジエン、ナフタレン等、前の三者において見られた成分は僅少である。

これらのガスクロマトグラムによって芳香族成分を定量するには、まず各成分の同定を正確に行なう必要があるが、この場合、各試料を分析して得られたタイムテーブルを用いて、昇温法の場合のリテンションインデックスの算式により、各ピークのリテンションインデックスを求めた。

試料について分析して求めた、各ピークのリテンションインデックスは、標準試料により作成したリテンションインデックス表の数値と、逐一対照することにより、成分の同定を容易に行なうことができた。

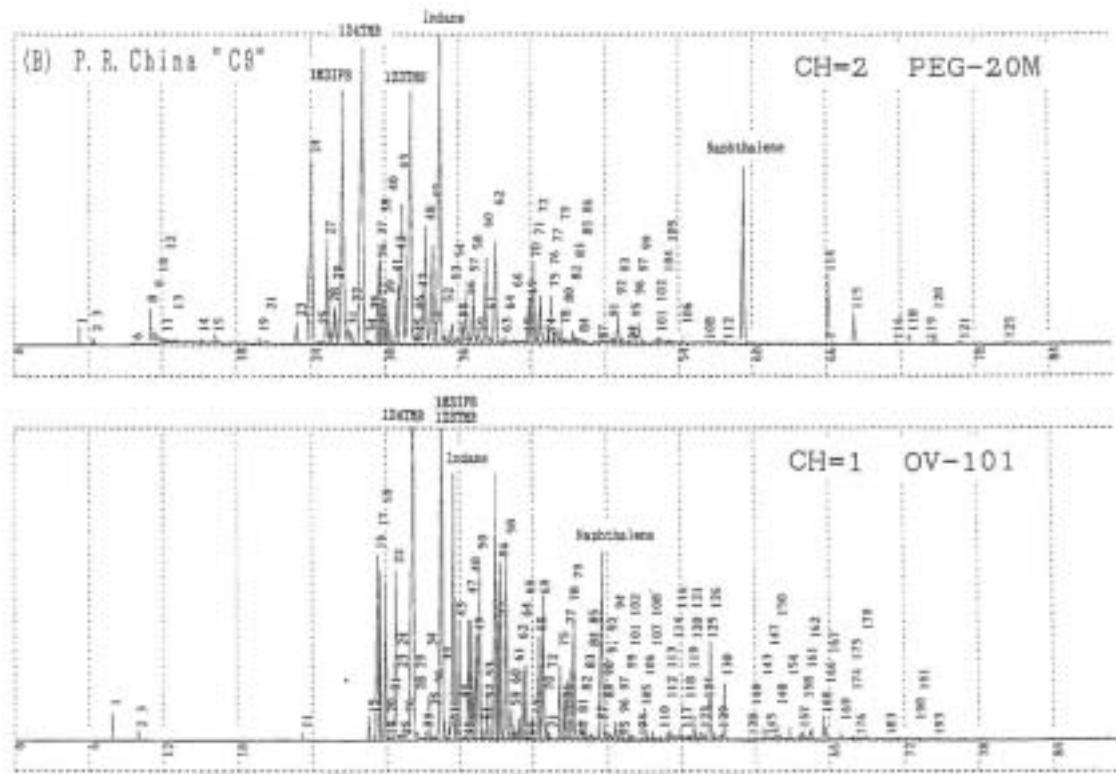


Fig. 3 Gas Chromatogram of Distilled C9
Sample(B), 85vol% Distillate Sp. Gr. 0.9045

ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分の定量

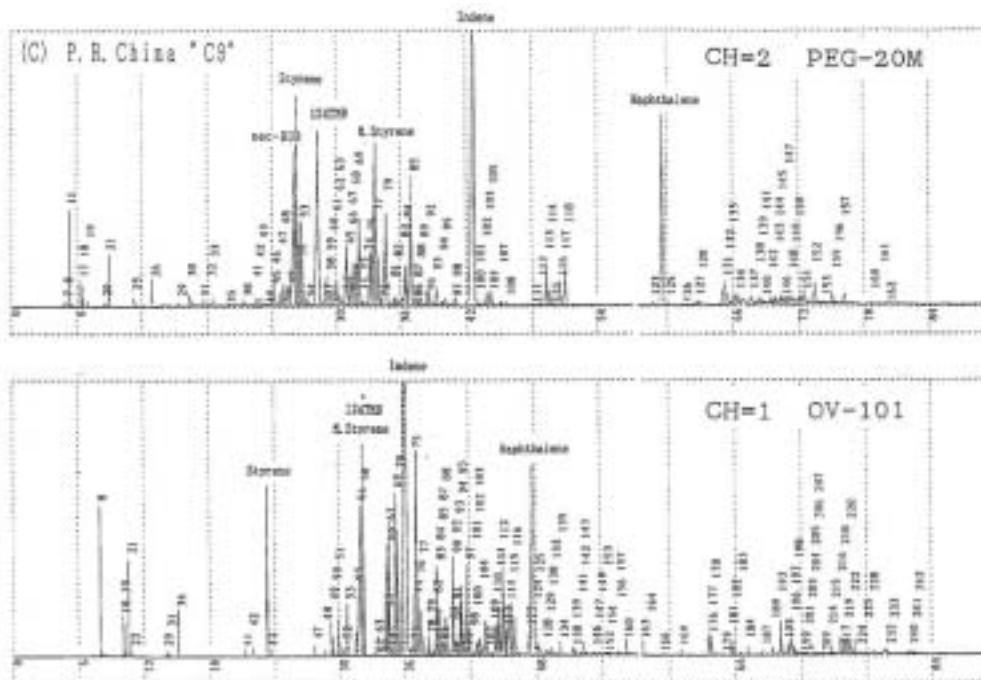


Fig. 4 Gas Chromatogram of Distilled C₄
Sample (C), 75 vol% Distillate Sp.Gr. 0.9248

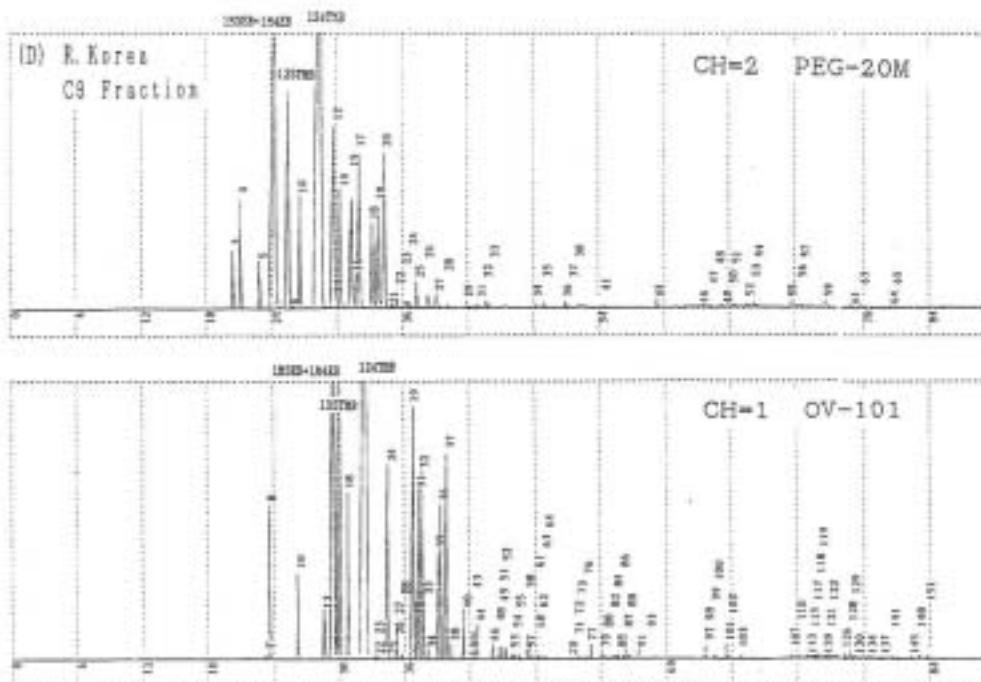


Fig. 5 Gas Chromatogram of Distilled C₉
Sample (D), 88vol% Distillate Sp. Gr. 0.8823

3.2.3 留出液中の芳香族成分の定量結果

Table. 4. に、4種類のC₉の試料について、留出液中の芳香族成分を、修正面積百分率法により定量した結果を示す。

試料(A)については、集計の際に控除した非芳香族成分(-Non Aroma)が17.58%あり、他に比べてかなり大きいが、これは、非芳香族のジシクロペタジエンを約14%も含有しているためである。

それぞれの試料について、両チャンネルの定量値を比較すると、ほぼ近接した数値が得られているので、両方の値を平均して定量値とした。

本法による定量値は、確実に把握できる最低限の値を示しているが、ここで50%を超えたとしても、留出液中の芳香族成分の含有量を、もとの試料の全重量に対する割合に換算したとき、50%に満たない場合もあるので、さらに、蒸留残渣中の芳香族成分を加算しなければ、定量は完結しない。

3.2.4 蒸留残渣中の芳香族成分

蒸留残渣は、赤外吸収スペクトルにより、芳香族成分の定性を行なった。

Fig. 6. に4種類のC₉の蒸留残渣の赤外吸収スペクトルを示す。

いずれも芳香族炭化水素の吸収を主体としているが、詳細に比較すると、室温でピッチ状の(A)及び(C)と、室温で液状の(B)及び(D)とでは、800cm⁻¹ないし700cm⁻¹付近の吸収に、若干の差異が認められる。

蒸留残渣について、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、芳香族と非芳香族成分を分離することを試みたが、良好な結果が得られなかった。

蒸留残渣の全量を芳香族成分と見做して加算するか、ある割合を以て芳香族成分とするかについては、さらに分離方法の研究と相俟って、検討を要するところである。

3.2.5 総芳香族成分の定量結果

Table. 5 に、4種類のC₉についての、総芳香族成分の定量結果を示す。

留出液については、振動式密度計で測定した比重を用いて、容量%を重量%に換算し、ガスクロマトグラフィーの定量結果を用いて、全重量に対する芳香族成

Table. 4 Quantitative Result of Cracked Naphtha (C₉) Distillate by Correct Peak Area Normalization Method

Distilled Samples		Peak group	CH=1	CH=2	Average
(A)	P.R.China Origin	Total	67.80	67.52	50.08%
	98% Distillate	-Non Aroma	-17.58	-17.58	
	Sp.Gr. 0.8960	Aroma	50.22	49.94	
(B)	P.R.China Origin	Total	81.15	80.31	79.42%
	85% Distillate	-Non Aroma	- 1.31	- 1.31	
	Sp.Gr. 0.9045	Aroma	79.84	79.00	
(C)	P.R.China Origin	Total	62.06	61.65	57.96%
	75% Distillate	-Non Aroma	- 3.90	- 3.90	
	Sp.Gr. 0.9248	Aroma	58.16	57.75	
(D)	R.Korea Origin	Total	93.36	94.93	93.66%
	88% Distillate	-Non Aroma	- 0.49	- 0.49	
	Sp.Gr. 0.8823	Aroma	92.87	94.44	

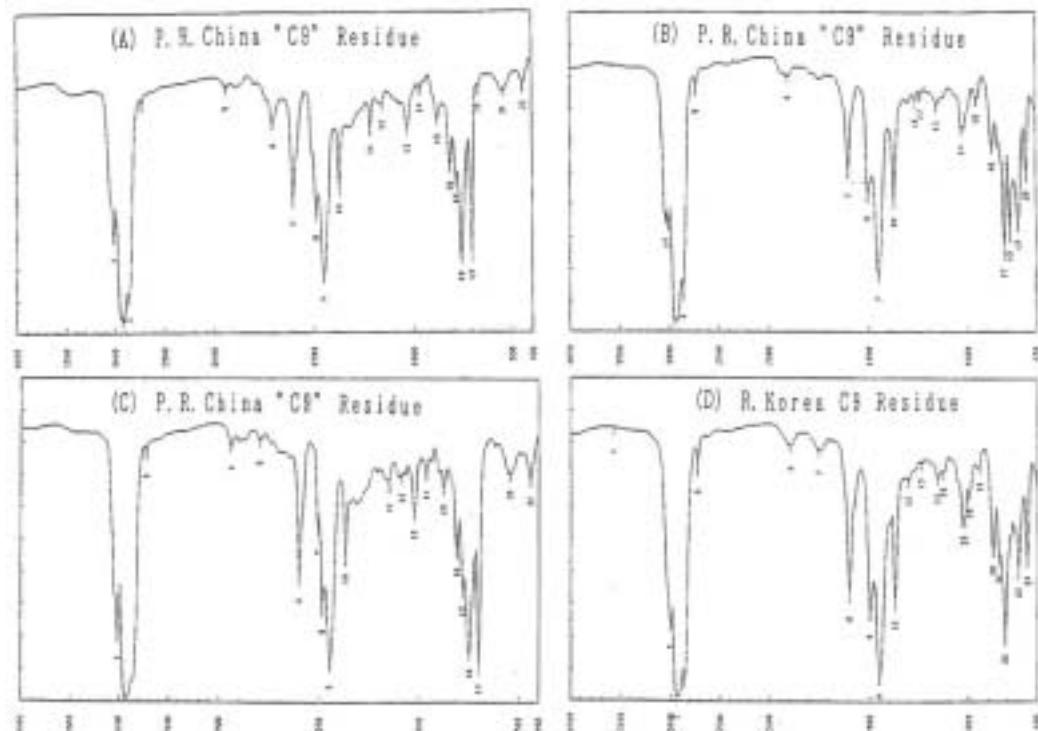
ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分の定量

Fig. 6 Infrared Spectra of Distillation Residue

分の重量割合を算出した。

蒸留残置については、直接計算ができないので、留出液の重量%を、もとの試料から差引く計算により、重量%を求めた。

蒸留残置中の芳香族成分について、ここでは、蒸留残置の全量を無条件に芳香族成分とはせず、少なくと

も留出液中の芳香族成分の含有率以上芳香族成分を含有するものと見做し、最低限の含有率として、ガスクロマトグラフィーによる定量結果を準用することとして、留出液の定量値に、その重量割合を加算した。

以上により、確実に含有すると推定される、最低限の芳香族成分の重量割合を、確定させることができた。

Table. 5 Quantitative Result of Total Aromatic Hydrocarbons in Cracked Naphtha (C₉Fraction)

Original Sample		Distillate			Total Aromatics		
		Vol. %	Sp.Gr.	Wt. %	G.C. %	Wt. %	Total %
(A)	P.R. China Origin	98.0	0.8960	95.3	50.06	47.7	50.1%
	Sp.Gr. 0.9214	(Residue 2.0%)		4.7	—	2.4	
(B)	P.R. China Origin	85.0	0.9045	83.8	79.42	66.5	79.4%
	Sp.Gr. 0.9177	(Residue 15.0%)		16.2	—	12.9	
(C)	P.R. China Origin	75.0	0.9248	69.6	57.96	40.4	58.0%
	Sp.Gr. 0.9962	(Residue 25.0%)		30.4	—	17.6	
(D)	R. Korea Origin	88.0	0.8823	86.8	93.66	81.3	93.7%
	Sp.Gr. 0.8946	(Residue 12.0%)		13.2	—	12.4	

4 要 約

ナフサ分解油 (C₉) 中の芳香族成分を定量するにあたり, 試料を予め蒸留して, 留出液と蒸留残渣とに分けて分析を行なった。

留出液については, 無極性と強極性の2種類のキャピラリーカラムを用いて, 2台のガスクロマトグラフで, 並行して同時分析を行なった。

データ処理は, クロマトパック C-R4A を用いて, 2チャンネル方式で行なった。両チャンネルの分析データ

を突き合わせて比較検討し, 多数のピークの複雑な重なり合いを, 二次元表示法で解析することにより, 芳香族成分の同定と定量を, 正確に行なうことができた。

この場合, リテンションインデックス法を併用することにより, 多数のピークの中から, 芳香族成分を正確かつ容易に同定することができた。

蒸留残置については, 赤外吸収スペクトルで芳香族成分の存在を確認し, 最低限含有すると推定される重量割合を, 留出液の定量値に加算した。

文 献

- 1) 関税中央分析所: 参考分析法 No.23, (1987)
- 2) 杉本成子, 鳴田 勝: 本誌 25, 35 (1985)
- 3) 川端省五, 杉本成子, 有銘政昭: 本誌 26, 55 (1986)
- 4) 湯浅正人, 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 57 (1987)
- 5) 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 63 (1987)
- 6) 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 71 (1987)
- 7) 水城勝美, 越膳 昭, 佐藤里子: 本誌 27, 163 (1987)
- 8) 藤田一衛, 越膳 昭, 佐藤里子: 本誌 28, 33 (1988)
- 9) 藤田一衛, 佐藤里子, 桜井輝孝: 本誌 29, 79
- 10) R. R. Freeman: 「キャピラリーガスクロマトグラフィー」 Y. H. P. (1983)