

ノート

灯油留分から得られるノルマルパラフィンの分留性状と ガスクロマトグラフィーによる分析

川 端 省 三 , 杉 本 成 子 , 有 銘 政 昭*

Distillation Test and Gas Chromatographic Analysis of
n-Paraffins Separated from Kerosenes

Shozo KAWABATA, Shigeko SUGIMOTO and Masaaki ARIME*

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

Distillation test and gas chromatographic analysis of commercial n-paraffins used in the production of surface active agents were carried out.

By distillation test the samples examined were confirmed to be classified in sub-heading of "kerosenes" in Japanese Tariff Schedules.

In gas chromatography capillary column (OV-101) and packed column (Apiezon L) were used.

It was found that these commercial n-paraffins consisted of linear saturated hydrocarbons and did not contain any branched hydrocarbons, and from the compositions measured by gas chromatography, there were three types of oil in commercial n-paraffins: light type (C_{10} - C_{12} hydrocarbons), medium type (C_{11} - C_{13} hydrocarbons) and heavy type (C_{12} - C_{14} hydrocarbons).

- Received July 30, 1985 -

1 緒 言

界面活性剤の製造原料として用いられるノルマルパラフィン¹⁾は、灯油から尿素付加法によって分離・精製されたもので、炭素数 10～14 の直鎖飽和炭化水素の混合物である。無色透明の比較的さらさらした液体で、いわゆる石油臭はまったく無い。

灯油留分のノルマルパラフィンは、昭和 60 年度関税改正によって、関税率表第 27.10 号 - 10 - (2) - B に税率細分が設けられ、直鎖飽和炭化水素の含有量が全重量の 95% 以上のものについて無税が適用されることとなった（昭和 60 年 4 月改正関税暫定措置法別表第 1）。この適用を受けるノルマルパラフィンは、直鎖飽和炭化水素の含有割合のほか、分

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

留性状試験において、95%留出温度が 320 度以下であること等「灯油」に該当するものでなければならない。

この事態に対処するために、現在輸入または国内で製造されているノルマルパラフィンについて、分留性状の試験及びガスクロマトグラフィーによる組成の検討を行った。また、市販灯油から尿素付加法によりノルマルパラフィンを分取し、これと市販ノルマルパラフィンとの比較を行った。

2 実 験

2.1 試料及び装置

試料は界面活性剤原料として輸入または国内で製造されたノルマルパラフィン 12 種を用いた。

分留試験は JIS K2254 に基づく装置を用いた。

ガスクロマトグラフィー：充てんカラムでは Apiezon L 5% (GAW - DMCS, 80 - 100mesh, 3mmφ × 2m) を用い、装置は島津 GC - 7A, キャリヤーガスは He (50ml/min), カラム温度は 100 - 230 (4 /min), 注入口温度 240 で行った。キャピラリーガスクロマトグラフィーでは、HP 社製ウルトラカラム (OV - 101, 0.2 mmφ × 25m) を用い、装置は島津 GC - 9A, キャリヤーガスは He (0.8ml/min), カラム温度 70-230 (5 /min) 注入口温度 240, 注入はスプリット方式 (80:1) で行った。

2.2 尿素付加によるノルマルパラフィンの分取

メタノール 200ml に約 30g の尿素を加えて攪拌し飽和溶液とした。この飽和溶液に市販家庭用灯油 5g を加え、生成した白色沈でんをろ紙でろ過した。メタノール・尿素飽和溶液で沈でんを洗浄後、水約 300ml に投入して尿素を水に溶解させ、分液ロートで上層のノルマルパラフィンを分取した。

3 結果及び考察

3.1 分留性状

界面活性剤製造原料として用いられているノルマルパラフィン 7 種の比重、初留点、90%留出温度

及び 95%留出温度を Table1 に示した。

Table 1 Specific Gravity and distillation temperature of n-paraffins

No.	Sp. Gr. (15/4°C)	IBP (°C)	90 % (°C)	95 % (°C)
1	.7464	185	204	207
2	.7534	202	223	230
3	.7613	206	233	236
4	.7643	222	238	240
5	.7653	224	240	243
6	.7623	222	237	240
7	.7653	224	240	243

いずれの試料も 95%留出温度は 320 度以下であり、関税率表第 27 類備考 2 に記載された「灯油」の規定を満足するが、試料 No.1 は、90%留出温度が 204 度と低く、同備考 1 における「揮発油」の規定、すなわち、「90%留出温度が 200 度以下」に近いノルマルパラフィンがあることに注意を要する。

3.2 ガスクロマトグラフィー

キャピラリーカラム及び充てんカラムを用いて分離したノルマルパラフィンのガスクロマトグラフィーの 1 例を Fig.1 及び Fig.2 に示した。

充てんカラムでは、Fig.2 に示した Apiezon L のほか、OV - 101, PEG - 20 M, SE - 30 を液相に用いたカラムも試みたが、Apiezon L のカラムがピークのテーリングも無く、最も良好な分離性状を示した。なお、Fig.1 及び 2 で用いた試料は、Table 1 の試料 No.1 に相当するものである。

Fig.2 のガスクロマトグラムから、カラム効率 (TZ, Separation number) を求めると²⁾、TZ = 7.2 で、Kovats の保持指標差 I = 12.2 である。文献によると、炭化水素の分枝メチル基の H インクリメントは、その鎖長によって若干異なるが、ドデカンの場合 3 位が最も小さく - +30 で、他は - 36 から - 48 である。したがって、ノルマルパラフィン中の分枝を有する炭化水素の検出は、Fig.2 の充てんカラムでガスクロマトグラフィーを行えば十分であり、Fig.1 のようにとくにキャピラリーカラムを用いる必要は無い。

ノート 灯油留分から得られるノルマルパラフィンの分留性状とガスクロマトグラフィーによる分析

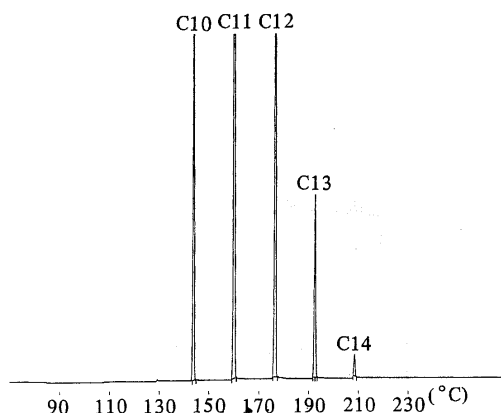


Fig.1 Gas chromatogram of n-paraffins
Capillary column OV-101 0.2mm ϕ ×25m
Temp, 70-240 (5 /min)

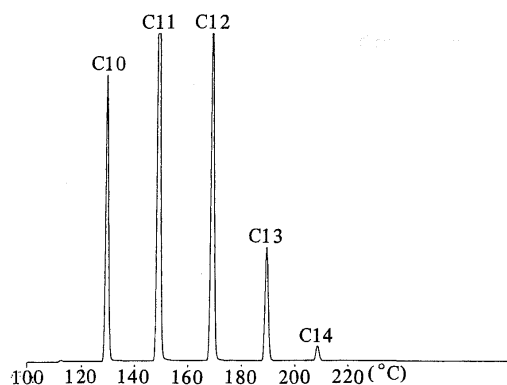


Fig.2 Gas chromatogram of n-paraffins
Packed column
5% Apiezon L 3mm ϕ × 2m
Temp. 100-200 (4 /min)

3.3 ノルマルパラフィンの組成

12の試料についてガスクロマトグラフィーを行ったが、いずれも全て直鎖の炭化水素のみであり、分枝を有するものは認められなかった。

Apiezon Lを液相とした充てんカラムを用いたガスクロマトグラフィーで求めたノルマルパラフィンの組成を Table 2 に示した。炭素数 10 から 12 を

Table2 Composition of n-paraffins by GC (%)

No.	Carbon no. of n-paraffins					
	10	11	12	13	14	15
1	—	0.3	33.0	44.2	22.5	—
2	17.6	50.6	31.4	0.5	—	—
3	—	—	21.1	53.3	25.6	—
4	—	0.3	11.5	51.5	35.5	1.2
5	—	0.1	11.7	52.1	35.2	0.9
6	0.4	30.8	45.1	14.0	8.0	1.6
7	—	—	21.0	53.6	25.4	—
8	—	—	29.9	46.5	23.3	0.1
9	17.8	51.1	30.3	0.8	—	—
10	—	0.3	12.5	54.0	31.5	1.7
11	20.7	39.8	28.2	9.1	1.1	—
12	—	—	11.1	54.5	34.3	0.1

主とするもの（ライトタイプ，試料 No. 2, 9 及び 11），炭素数 11 ～ 13 を主とするもの（メディアムタイプ，試料 No.6）及び炭素数 12 ～ 14 を主とするもの（ヘビータイプ，試料 No. 1, 3 ～ 5, 7, 8, 10 及び 12）の 3 種のタイプがあることが分る。

3.4 ピーク面積と保持時間の再現性

キャピラリーカラムと充てんカラムについて、ピーク面積の再現性を Table3 及び 4 に示した。ピーク面積の再現性は、両カラムともほぼ同じ精度を有している。キャピラリーカラムへの試料導入はスプリット方式で行っているが、本実験のように揮発性の低い試料では、充てんカラムのオンカラム導入方式と同じ定量性がある。保持時間の再現性は、充てんカラムの方がキャピラリーカラムより若干良い。これはカラムの性能ではなく、装置の機構とくに試料の同入部の性能に起因しているものと考えられる。

3.5 灯油及び尿素付加物のガスクロマトグラム

Fig.3 は家庭用灯油のガスクロマトグラムである。炭素数 8 から 15 までの直鎖飽和炭化水素が主成分で、芳香族炭化水素は比較的少ない。

2. 1 に記した尿素付加法により灯油から分取したノルマルパラフィンのガスクロマトグラムを Fig.

Table3 Reproducibility of peak area (%)

Capillary column (OV-101)

C No.	n	$\bar{x}$	σ	CV (%)
10	5	22.07	0.202	0.92
11	5	39.80	0.141	0.36
12	5	27.99	0.166	0.59
13	5	9.00	0.140	1.56
14	5	1.14	0.036	3.15

Packed column (5% Apiezon L)

C No.	n	$\bar{x}$	σ	CV (%)
10	5	21.72	0.156	0.72
11	5	39.77	0.125	0.32
12	5	28.17	0.138	0.46
13	5	9.05	0.122	1.35
14	5	1.12	0.029	2.61

Table4 Reproducibility of retention time (min)

Capillary column (OV-101)

C No.	n	$\bar{x}$	σ	CV (%)
10	4	14.57	0.139	0.95
11	7	17.88	0.137	0.77
12	12	21.14	0.144	0.68
13	10	24.43	0.169	0.69
14	10	27.68	0.168	0.61
15	3	30.85	0.096	0.31

Packed column (Apiezon L)

C No.	n	$\bar{x}$	σ	CV (%)
10	4	6.52	0.038	0.59
11	9	9.69	0.037	0.38
12	12	13.30	0.043	0.32
13	12	17.05	0.049	0.29
14	10	20.79	0.040	0.21
15	7	24.58	0.054	0.22

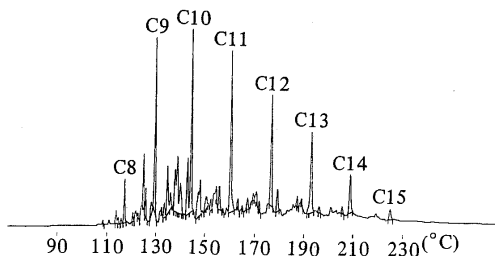


Fig.3 Gas chromatogram of kerosene
Capillary column OV-101 0.2mm ϕ ×25m
Temp. 70-240 (5 /min)

4 に示した。直鎖飽和炭化水素のピークのほか、分枝を有する炭化水素の微小ピークが現われている。これらの分枝炭化水素の割合は 2.3% で、本試料のような組成のものでも緒言で述べた無税品に該当することとなる。市販品や輸入試料で分枝炭化水素が検出されていないのは、モレキュラーシーブ等を用いて高度に精製しているためと思われる。

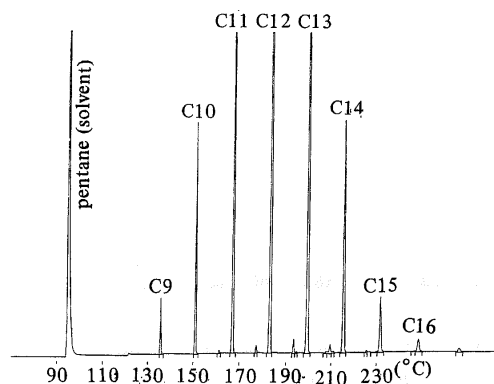


Fig.4 Gas chromatogram of n-paraffins obtained by urea addition method
Capillary column OV-101 0.2mm ϕ ×25m
Temp. 70-220 (5 /min)

4 要 約

界面活性剤の製造原料として用いられるノルマルパラフィンの分留性試験及びガスクロマトグラフィーによる組成の検討を行った。

ノート 灯油留分から得られるノルマルパラフィンの分留性状とガスクロマトグラフィーによる分析

分留性状は、90%留出温度は 200 を越え、95%留出温度は 320 以下であり、関税率表 27 類備考に掲げられた「灯油」の規定に該当するものと認められた。ガスクロマトグラフィーでは、キャピラリーカラムによるほか充てんカラムの条件の検討を行った。充てんカラムでは Apiezon L が良いと考えられる。市販ノルマルパラフィンには、分枝を有

する炭化水素は含まれず、全て直鎖飽和炭化水素から成っていた。これらのノルマルパラフィンにはライトタイプ（主に C_{10} - C_{12} の炭化水素）、メディアムタイプ（主に C_{11} - C_{13} の炭化水素）及びヘビータイプ（主に C_{12} - C_{14} の炭化水素）の三種があった。

文 献

- 1) L. F. Fieser 著，平田，中西訳：有機化学実験（1980）
- 2) 正田芳郎，小島次雄：高分解能ガスクロマトグラフィー（1984）