

ノート

ナフサ分解油の分析(第2報) - C₉, C₁₀留分の組成

有 銘 政 昭, 杉 本 成 子, 松 岡 千恵子*

Analysis of Cracked Naphtha (2)

- Composition of the C₉, C₁₀ Fractions -

Masaaki ARIMA, Shigeko SUGIMOTO and Chieko MATSUOKA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

The aromatic and nonaromatic components of the C₉-C₁₀ fraction of cracked naphtha [CN] were separated by silicagel column chromatography and identified by high resolution gas chromatography - mass spectrometry (HRGC-MS) or comparing their retention times with standard reagents.

The separation by column chromatography was effective.

The aromatic and nonaromatic components differed according to the manufacturing process.

For example the C₉-C₁₀ fraction of pyrolysis naphtha [PN] mainly consisted of indene and dicyclopentadiene, whereas m-ethyltoluene and dihydrodicyclopentadiene were major components in the C₉-C₁₀ fraction by the fluid catalytic cracking of hydrogenated naphtha.

To investigate a quantitative analysis method of the aromatic components in the C₉, C₁₀ fraction, a prepared mixture having similar composition to that of the C₉, C₁₀ fraction was determined by the combined LC-HRGC method. It was found that the LC-HRGC method using isobutylbenzene as an internal standard was useful.

- Received June 8, 1987 -

1 緒 言

カーボンブラック製造用原料として輸入される C₉, C₁₀ 留分はナフサ分解の過程で得られる軽質留分(熱

分解ガソリン等)からベンゼン, トルエン, キシレン等を回収した残渣油であり, 芳香族炭化水素臭を有する, 黒褐色の比較的サラサラとした液体である。これら石油工業製品の関税率表上の取扱いは, 含有

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

される芳香族成分の重量割合によって税番 27.07 号、または税番第 27.10 号に分類され、税率格差も大きいことから、税關分析においては、これら、商品の芳香族成分の定量分析が必要となる。

芳香族成分の定量、特にガソリン類中のものについては、関税中央分析所、参考分析法 No. 23 によると、試料を直接、ガスクロマトグラフに注入する方法が行われている。C₉、C₁₀留分については、芳香族及び非芳香族成分ともに多くの異性体を含む複雑な組成から成り、分離能の優れたキャピラリーガスクロマトグラフィーでも非常に多くのピークが重なり合う様に出現するため芳香族及び非芳香族成分の分離確認が困難であり、また、各々の成分の実態も十分解明されているとは言えない。我々は、これらの商品の組成を明確にするために、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー及び質量分析を併用した LC / GC-MS 法を試み、併せて芳香族成分の定量についても検討した結果、二、三の知見が得られたので報告する。

2 実験

2.1 試料及び試薬

輸入品 A (C₉と称するもの) 及び輸入品 B (C₁₀と称するもの) を試料として用いた。

標準試料として、市販の高純度の芳香族炭化水素(炭素数が 8~10 のもの)11 種とジシクロペタジエン及び灯油(ライトタイプ)¹⁾を混合調製したものを用いた。また、カラムクロマトグラフィーの分離用溶媒として石油エーテル、ジエチルエーテルの各特級試薬を使用した。

2.2 装置及び測定条件

カラムクロマトグラフィー

カラム：内径 10mm、長さ 78cm のガラスカラムに 180、4 時間活性化したシリカゲル(東海ゲル F-1, 100~200 mesh)約 35g を乾式法で充てんしたもの。

ガスクロマトグラフィー

装置：島津 GC-9A にクロマトパック CR3A を接続したもの。

条件

カラム:ULTRA#1(HP 製) 0.2mm × 25m,

膜厚 0.33 μm,
カラム温度 : 50 (5min.) ~ 250 (5min.),
5 /min.

試料注入 : スプリット法

スプリット比 : 100 : 1

キャリヤーガス : He

検出器 : FID

GC-MS

装置 : 日立 M80B 型二重収束質量分析計に M-1010 データ処理装置を接続したもの

条件 :

イオン化法 : EI

イオン化電圧 : 70eV

GC 条件はガスクロマトグラフィー条件に類似させた。

2.3 カラムクロマトグラフィーによる分画

2.2 で作成したカラムを石油エーテル 50ml で湿润させ、これに試料又は標準混合試料約 0.5ml をピペット等で注入する。

低沸点成分の揮散を防ぐため、カラムの上部と分液ロート(100ml 容)の接続部分は密着させ、石油エーテル 150ml、ジエチルエーテル 100ml で順次溶出させる。回収された各溶出分は溶媒を除去せずに密栓し、ガスクロマトグラフィー及び GC-MS 測定の試料とした。

なお、試料採取量が多過ぎると芳香族及び非芳香族成分の分離が悪くなるので注意を要する。

3 結果及び考察

3.1 ガスクロマトグラフィー

試料 A 及び B のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示すが、これから、両油ともに沸点が近接した多数の成分から成り、いずれも炭素数 8~11 の芳香族炭化水素を主体としていると考えられる。なお、検出されたピーク数はいずれも 200 以上であった。

また、これらのガスクロマトグラムパターンは杉本ら²⁾が報告している熱分解ガソリンのクロマトグラムからベンゼン、トルエン、キシレンを除いたものに類似しており、同様の原料及び製造工程(ナフサ分解)から得られたものであると考えられる。

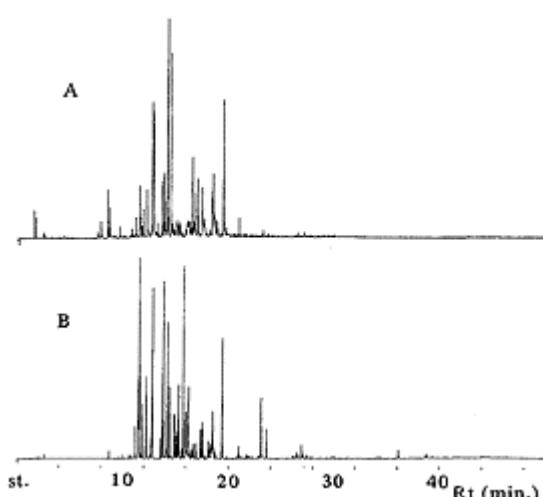
ノート ナフサ分解油の分析(第2報) - C₉, C₁₀留分の組成

Fig. 1 Gas chromatograms of imported goods A called "C₉" and B called "C₁₀"

3.2 カラムクロマトグラフィー

輸入品A及びBを2.3に従って、芳香族成分(ジエチルエーテル溶出分)と非芳香族成分(石油エーテル溶出分)に分画した。

3.2.1 芳香族成分

得られた芳香族画分のガスクロマトグラムをFig. 2に示す。クロマトグラムの主要ピークはGC-MS法及び試薬のリテンションタイムとの比較から同定した。Table 1に確認された成分を示す。

Fig. 2でAとBのクロマトグラムを比較するとかなり異なっていることが分かる。すなわち、Aではスチレン、m-メチルスチレン、インデンのピークがかなりの強度で検出されるのに対して、Bではそれらのピークは微弱あるいは検出されない。それに代って、m-メチルスチレン、インデンが水素添加されたm-エ

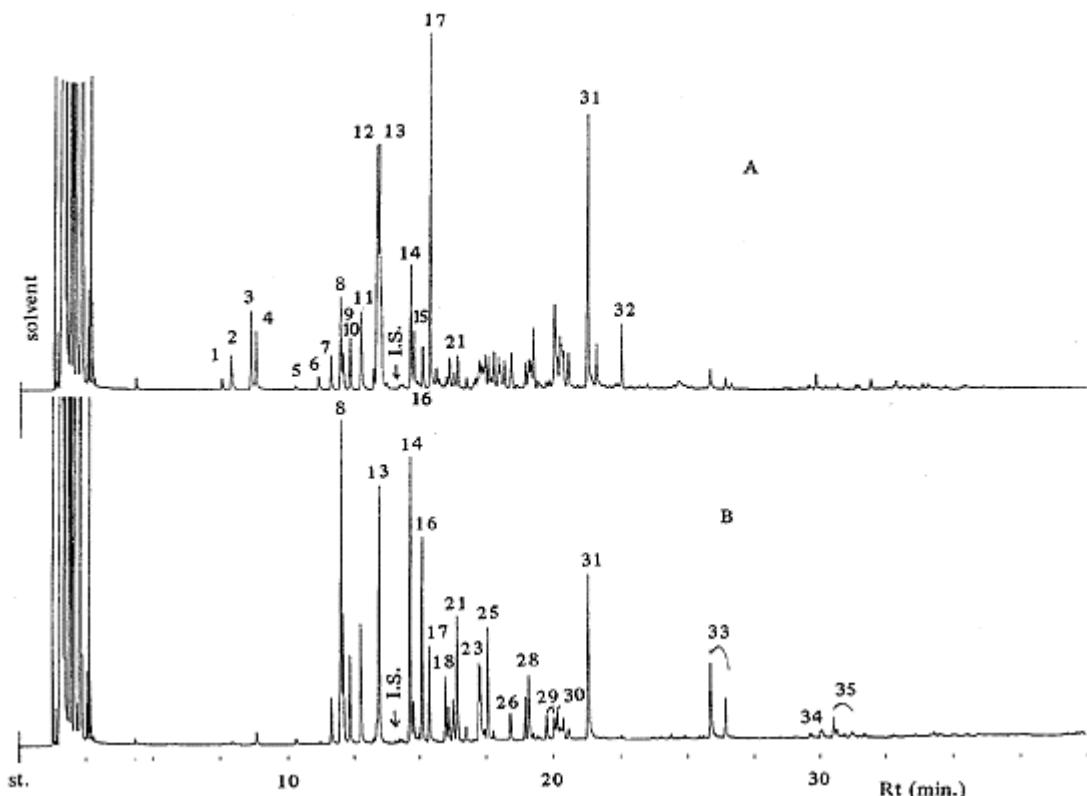


Fig. 2 Gas chromatograms of aromatic hydrocarbons in imported goods A and B separated by silcagel column chromatography.

GC conditions are cited in paragraph 2.4

Components were identified by GC-MS

Table 1 Aromatic components identified in the C₉ and C₁₀ oils.

Peak No. in Fig. 1	Compounds	Peak area %		Molecular weight
		A*	B**	
1	Ethyl benzene	0.3		106
2	m-, p-Xylene	1.1	"	
3	Styrene	2.3		104
4	O-Xylene	1.6	0.4	106
5	i-propyl benzene	tr		120
6	Allyl benzene	0.4		118
7	n-Propyl benzene	1	1.5	120
8	m-ethyl toluene	2.4	9.8	120
9	p-	1.1	4.3	120
10	1,3,5-tri methyl benzene	1.4	2.8	120
11	O-ethyl toluene	2.7	4.3	120
12	m-methyl styrene	9		118
13	1,2,4-tri methyl benzene	7	9.7	120
14	1,2,3-	3.7	9.2	120
15	1-methyl-3-isopropyl benzene	2	1.8	134
16	Indane	1.2	6.9	118
17	Indene	10.4	3.7	116
18	1,3-diethyl benzene	0.3	2.2	134
19	C ₁₀ Aroma	0.9	1.2	134
20	n-Butyl benzene	0.7	1.7	134
21	C ₁₀ Aroma	1	4.3	134
22	"		0.6	134
23	"		2.5	134
24	1,3-dimethyl-4-ethyl benzene		2.8	134
25	C ₁₀ Aroma		3.9	134
26	"		1.1	134
27	1,2,4,5-tetramethyl benzene		1.5	134
28	1,2,3,5-		2.5	134
29	Methyl indane		1.8	132
30	1,2,3,4-tetrahydro naphthalene		1.2	132
31	Naphthalene	9.3	6.8	128
32	(O-C ₆) Alkyl benzene	2.0		162
33	Methyl Naphthalene	1.3	5	142
34	Ethyl Naphthalene		0.3	156
35	Dimethyl Naphthalene		2	156

* Unhydrogenated oils (Imported good A)
** Hydrognated oils (Imported good B)

チルトルエン、インダンのピークが強く現われている。この違いは輸入品A及びBの製造方法の差から生じたものと考えられ、人はナフサ分解油中のC₉、C₁₀留分であり、Bは水素添加されたC₉、C₁₀留分と推定される。以下、輸入品Aを未水添油、輸入品Bを水添油と記す。

3.2.2 非芳香族成分

分画して得られた非芳香族成分のガスクロマトグラムをFig. 3に示す。

未水添油では、熱分解ガソリン中に約5%程度存在することが従来から知られていたジシクロペタジエン類²⁾が最多成分であった。水添油ではこれらジシクロペタジエン類は存在せず、ジシクロペンタジエンの二重結合が一つ水添されたジヒドロジシクロペンタジエンが主成分であり、さらにこれにメチル基が1つないし2つ付加したメチルジヒドロジシクロペンタジエン、ジメチルジヒドロジシクロペンタジエンが検出され、さらにナフタレンが完全に水添されたデカリンも認められた。

これらの結果は、芳香族成分及び非芳香族成分ともに水添処理の有無によく対応しており、芳香族及び非芳香族成分の組成からC₉、C₁₀の製造方法を推定できることを示唆している³⁾。

C₉、C₁₀留分中の非芳香族成分画分の主要成分である環式化合物のマススペクトルをFig. 4に示す。

3.3 芳香族成分の定量

3.3.1 標準混合試料の調製

芳香族炭化水素の含有量が約50%程度になるように、C₉、C₁₀留分中の主要芳香族炭化水素11種とジシクロペンタジエン及び灯油をTable 2に示す割合で混合し、標準混合試料を調製した。灯油中には、通常、ごく少量の芳香族炭化水素が含まれているが、n-パラフィン及びイソパラフィンの組成がC₉、C₁₀留分中の脂肪族炭化水素に類似していることから、非芳香族成分の標準試料として用いた。

3.3.2 標準混合試料のガスクロマトグラフィー

標準混合試料及びこれをカラムクロマトグラフィーで分画した芳香族及び非芳香族成分のガスクロマトグラムをFig. 5に示すが、両成分の分画は十分に行われ

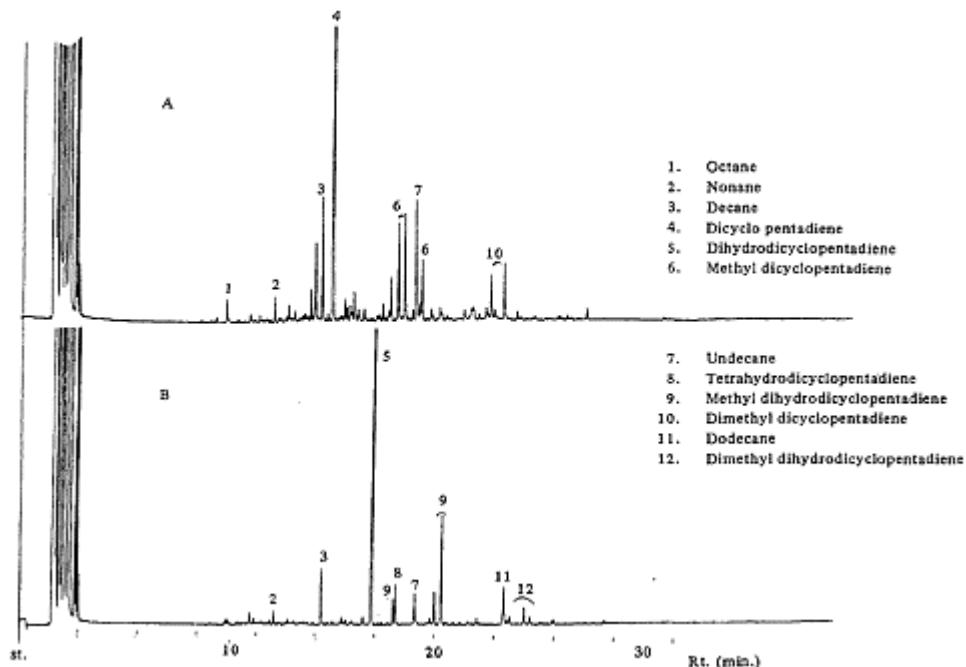
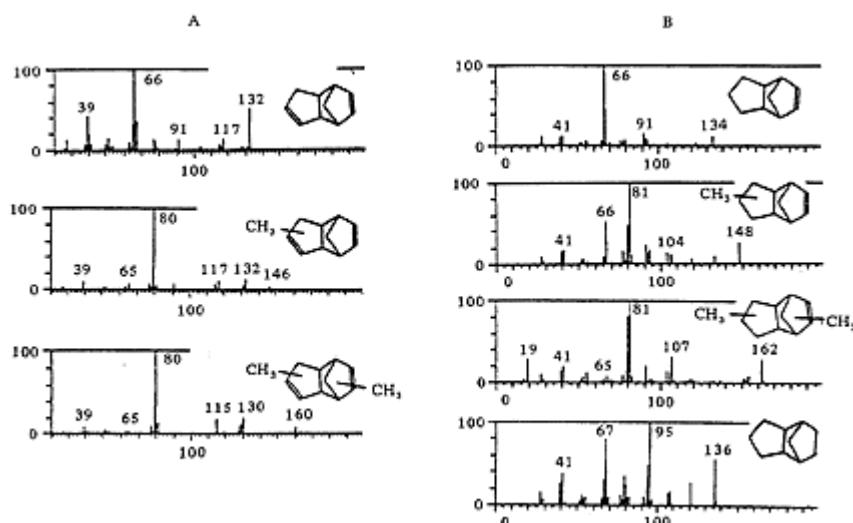
ノート ナフサ分解油の分析(第2報) - C₉, C₁₀留分の組成

Fig. 3 Gas chromatograms of nonaromatic hydrocarbons in unhydrogenated and hydrogenated oils.

GC conditions are cited in paragraph 2 . 2

Components were identified by GC-MS

Fig. 4 Mass spectra of cyclic nonaromatic components in the C₉-C₁₀ fraction

A : Unhydrogenated oils

A - 1 : Dicyclopentadiene

A - 2 : Methylidicyclopentadiene

A - 3 : Dimethylidicyclopentadiene

B : Hydrogenated oils

B - 1 : Dihydrodicyclopentadiene

B - 2 : Methylidihydronaphthalene

B - 3 : Dimethylidihydronaphthalene

B - 4 : Tetrahydronaphthalene

Table 2 Composition of a model mixture

<u>Aromatic hydrocarbons</u>	Wt %
1) Xylene (mix)	8.7
2) m-Ethyltoluene	4.2
3) 1,3,5-Trimethyl benzene	6.4
4) 1,2,4-	7.4
5) 1,2,3-	6.7
6) Indane	3.7
7) Indene	6.6
8) m-Diethyl benzene	1.9
9) n-Butyl benzene	2.7
10) Naphthalene	2.8
11) methyl naphthalene	1.8
<u>Non aromatic hydrocarbons</u>	47.1
Dicyclo pentadiene	12.9
Kerosene (light type)	34.2

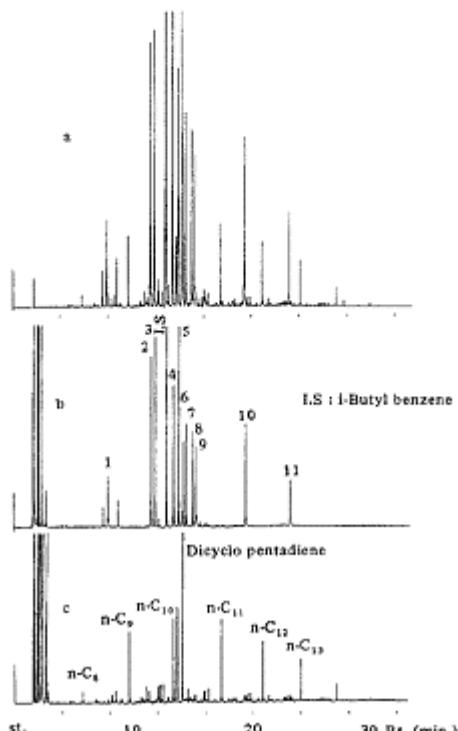


Fig. 5 Gas chromatograms of model mixture

- a : mixture
- b : aromatic components treated by column chromatography
- c : nonaromatic components treated by column chromatography
- peak No. was corresponded to the components in Table 2
- GC conditions are cited in paragraph 2.4

ていると考えられる。

3.3.3 内部標準物質の検討

内部標準物質について検討した結果、水素添加の有無にかかわりなく、C₉, C₁₀留分中にほとんど含まれていないこと、並びに、主要ピーク群の近くに出現することから、イソブチルベンゼンが適当であると考えられる（Fig. 2 参照）。

3.3.4 面積補正係数

内部標準物質であるイソブチルベンゼンの対する各主要芳香族炭化水素の面積補正係数は、カラムクロマトグラフィーでの回収率の影響をより少くするために混合試料にイソブチルベンゼンを加えたものをカラムクロマトグラフィーで分画し、得られた芳香族分について測定した。

面積補正係数

キシレン	:	0.963
m-エチルトルエン	:	0.945
1,3,5-トリメチルベンゼン	:	1.018
1,2,4- "	:	0.949
1,2,3- "	:	1.131
インダン	:	1.033
インデン	:	1.285
m-ジエチルベンゼン	:	1.031
n-ブチルベンゼン	:	0.997
ナフタレン	:	1.048
メチルナフタレン	:	1.161
イソブチルベンゼン（内標準物質）	:	1.000
（その他の芳香族炭化水素は 1.000 とした。）		

3.3.5 定量性の検討

3.3.1 で調製した標準混合試料に対し内部標準のイソブチルベンゼンを約 5% になるように添加し、カラムクロマトグラフィーで分画後、上記の面積補正係数を用いてガスクロマトグラフィーにより定量した結果を Table 3 に示す。測定値は 5 回の繰返し測定の平均値であるが理論値に非常に近く、標準偏差及び変動係数も小さいことから、精度よく定量されているものと考えられる。したがって、ここで検討したカラムクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを併用する

ノート ナフサ分解油の分析(第2報) C₉、C₁₀留分の組成

LC / GC 法は C₉ , C₁₀ 留分中の芳香族成分の定量分析に十分応用できる方法であると思われる。

Table 3 Analytical results of model mixture

Component	Blended (Wt %)	Found value (Wt %)	S.D.	C.V.
Xylene	8.6	8.2	0.039	0.48
m-Ethyl toluene	4.2	4.2	0.112	2.7
1,3,5-Trimethyl benzene	6.4	6.4	0.031	0.49
1,2,4-	"	7.4	0.035	0.49
1,2,3-	"	6.7	0.018	0.26
Indane	3.7	3.7	0.015	0.41
Indene	6.6	6.8	0.03	0.44
m-Diethyl benzene	1.9	2.0	0.015	0.78
n-Butyl benzene	2.7	2.7	0.018	0.67
Naphthalene	2.8	2.7	0.056	2.06
Methyl naphthalene	1.8	1.8	0.038	2.15
Total aromatic	52.9	52.7		

3 . 3 . 6 輸入試料の定量

実際の輸入品 A (未水添油) 及び B (水添油) について, 芳香族成分を定量した結果, 未水添油で 55.7%, 水添油で 62.4%となつておる, いずれも芳香族成分は 50%を越えている。

4 要 約

ナフサ分解油の C₉ , C₁₀ 留分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより芳香族及び非芳香族成分に分画したのち, キャビラリーガスクロマトグラフィーにより分離し, 各ピーク成分については質量スペクトル法及び標準試薬のリテンションタイムとの比較により同定した。

カラムクロマトグラフィーによる芳香族及び非芳香族成分の分画は良好であった。

C₉ , C₁₀ 留分の芳香族及び非芳香族成分の組成はナフサ分解油の製造方法により異なつてゐた。例えば, 熱分解ナフサ中の C₉ , C₁₀ 留分では, インデン, ジシクロペニタジエンが主成分であるが, 水素添加後, 接触分解として得られたナフサ中の C₉ , C₁₀ 留分は, m-エチルトルエン, ジヒドロジシクロペニタジエンが主成分であった。

芳香族成分の定量については, イソブチルベンゼンを内部標準とし, カラムクロマトグラフィー (LC) とキャビラリーガスクロマトグラフィー (GC) を併用した LC / GC 法により, ほぼ満足できる結果が得られた。

文 献

- 1) 川端省三, 杉本成子, 有銘政昭: 本誌, 26, 55 (1986)
- 2) 杉本成子, 嶋田 勝: 本誌, 25, 35 (1985)
- 3) T. TOTH: J. Chromatogr., 279, 157 (1983)