



Title	石炭タールヘキサン可溶分のHPLC-MS法による化学構造
Author(s)	佐藤, 正昭; Satou, Masaaki; 横山, 晋 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 61-68
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42148">https://hdl.handle.net/2115/42148</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_61-68.pdf



## 石炭タールへキサン可溶分の HPLC—MS法による化学構造

佐藤正昭 横山 晋 真田雄三

(昭和63年6月30日受理)

### Chemical Structure of Hexan Soluble Portion in Coal Tar by Means of HPLC—MS

Masaaki SATOU, Susumu YOKOYAMA and Yuzo SANADA

(Received June 30, 1988)

#### Abstract

The chemical structures of hexane soluble portion in coal tar were studied by high-performance liquid chromatography (HPLC) and mass spectrometry (MS).

The hexane soluble portions were characterized by the diagrams of compound type distribution, which indicated the structural distribution of the numbers of aromatic rings, naphthenic rings and carbons of alkyl groups attached to these rings based on the separation behaviour in HPLC and type analyses according to Z number by MS.

By the above mentioned analyses, it was clarified that the major compound types in hexane soluble portion of coal tar are polyaromatics which have 2~6 of aromatic rings. Alkanes and monoaromatics were hardly contained. And the average carbon numbers of alkyl side chains attached to aromatic and naphthenic rings are about 1~5 in diaromatic compound types and are almost 0~1 in polyaromatic compound types which has up to three aromatic rings.

#### 1. 序 論

石炭の乾留により得られる石炭タールは化学原料や炭素材原料として重要であり、その有効利用のためには化学構造に関する知見が要求される。しかし、石炭タールは複雑な構造を持つ化合物の混合物であり、そのすべての組成成分の同定は困難である。最近、フーリエ変換赤外吸光分析法や電界脱離形質量スペクトル法、核磁気共鳴スペクトル法など、あるいはこれらを組み合わせた方法により石炭および石油系タールの分析が行なわれている<sup>1)~4)</sup>。著者らはこれまで石炭液化油オイル分の化学構造解析に高速液体クロマトグラフィー質量分析法(HPLC—MS法)を用いて構造の類似した同族体(化合物タイプ)の分布を求め、これよりオイル分を特性化することが有

効であることを報告してきた<sup>5)</sup>。本研究はこの HPLC—MS 法により石炭タールのヘキサン可溶分の化学構造解析を行ない、化合物タイプの分布を明らかにした。

## 2. 実 験

9 種類の石炭タール（乾留温度の異なる A 系列試料 2 種、および比重の異なる B 系列試料 7 種（比重 1.158~1.183））を試料として用いた。これらをベンゼン、ヘキサンの室温振とう抽出法によりベンゼン不溶分 (BI)、ベンゼン可溶・ヘキサン不溶分 (BS—HI)、ヘキサン可溶分 (HS) に分別した。この際、水分を含有しているタールについては硫酸ナトリウムを用いて試料の脱水処理を行なった。得られた HS 成分をアミン系カラム (Zorbax BP—NH<sub>2</sub> カラム Du Pont 製) を装着した高速液体クロマトグラフィ (HPLC) により、移動相にヘキサンを用いて炭化水素成分を芳香族環数毎にアルカン類 (Fr—P)、1 環芳香族類 (Fr—M)、2 環芳香族類 (Fr—D)、3・4 環芳香族類 (Fr—T) の炭化水素化合物クラスに分別した。最後に移動相をクロロホルムに替えて、残りの多環芳香族類およびヘテロ化合物 (Fr—PP) の化合物クラスに分別した。各化合物クラスについて質量分析 (MS) を行なった。日立 M—52 形 GC/MS を用い、イオン化電圧 10 V の EI 法で試料直接導入法により、試料室温度 100°C からイオンモニターでイオン生成が認められなくなるまで加熱し、この間繰返し掃引で質量スペクトルを得た。得られた質量スペクトルを積算し、データ処理により化合物タイプ分布図を求め<sup>5)</sup>、石炭タール HS 分の化学構造を明らかにした。また、いくつかの PP 化合物クラスについては日立 RMU—7 M 形二重収束質量分析計 (HR—MS) を用いて精密質量数を測定した。実験系統図を Fig. 1 に示す。

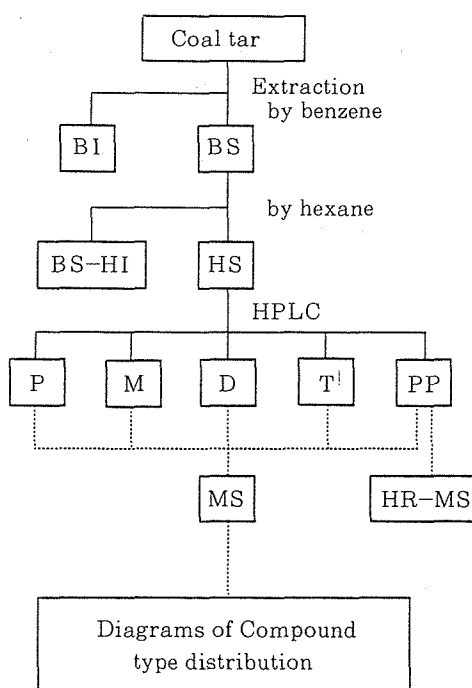


Fig. 1 Experimental scheme

### 3. 結果および考察

#### 3・1 溶剤分別

Fig. 2は溶剤分別物の含有割合を示した図である。A系列試料ではヘキサン可溶分(HS)が約80%含まれており、乾留温度の高い試料#12ではベンゼン不溶分(BI)の割合が大きくなっている。Fig. 2 (B)に示したB系列の試料番号は密度の低い方から高い順に並べてある(以下の図でも同様)。B系列試料のHS分は40~50%含まれており、密度の上昇につれて含有割合は増加する傾向にある。一方、BI分は全体的に少なく密度の上昇にともないその含有割合はやや増加し、HI分は減少の傾向にある。

#### 3・2 化合物クラスの分布

次にHS分をHPLCにより分別し、得られた5つの化合物クラスの含有割合について考察する。Fig. 3は試料#11のHPLCのクロマトグラムである。また分別した各化合物クラスの含有割合(タール基準)をFig. 4に示す。

A系列の乾留温度の低い試料#11では2環芳香族類(D)が多く、乾留温度の高い試料#12では3・4環芳香族類(T)が多いことがわかる。多環芳香族類およびヘテロ化合物(PP)は両者とも同程度であり、アルカン類(P)および1環芳香族類(M)は殆ど含まれない。

B系列試料でもD, T, PPがHS分の主な化合物クラスであり、P, Mの含有割合は非常に小さい。各化合物クラスの含有割合は密度の上昇にともないTは増加する傾向があるが、D, PPはほぼ一定である。

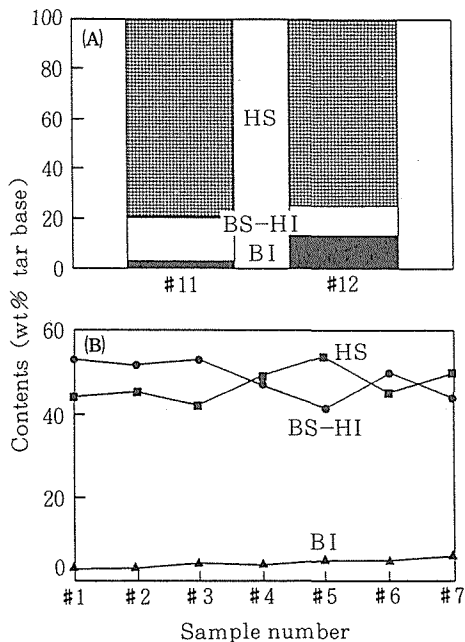


Fig. 2 Contents of extracts by hexane and benzene; (A): "A" sample series, (B): "B" sample series.

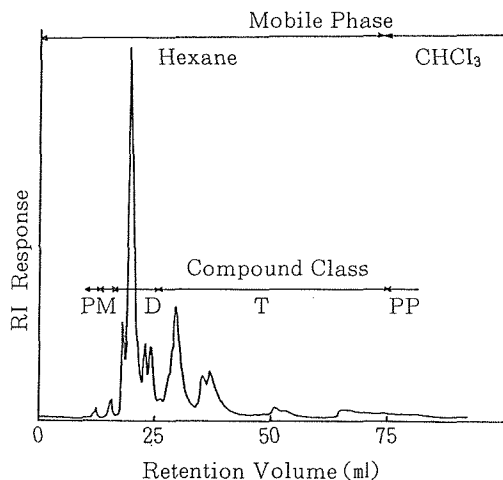


Fig. 3 HPLC chromatogram of hexane soluble portion in sample #11 of "A" series.

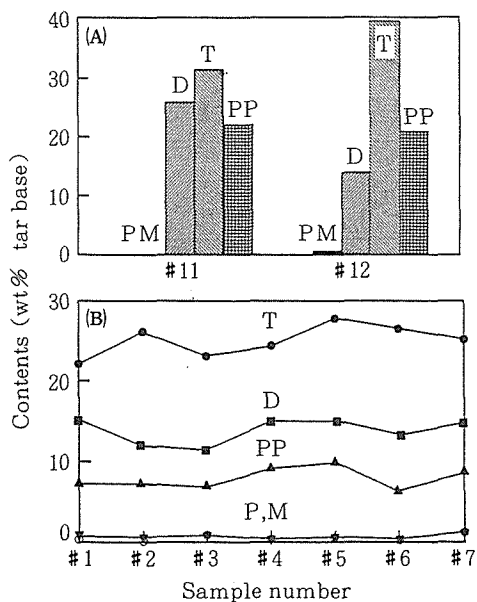


Fig. 4 Contents of compound classes in hexane soluble portion of coal tar; (A): "A" sample series, (B): "B" sample series.

### 3・3 化合物タイプの分布

HS分の主成分であるD, T, PPの各化合物クラスについて質量分析からZ数による化合物タイプ解析を行ない, 化合物タイプ分布図を求めた。

Fig. 5はZ数による化合物タイプ解析によって得られた試料#11の化合物タイプ分布図である。図中に化合物タイプの一例を示した。HPLCのクロロホルム溶出物であるPPはヘテロ化合物を

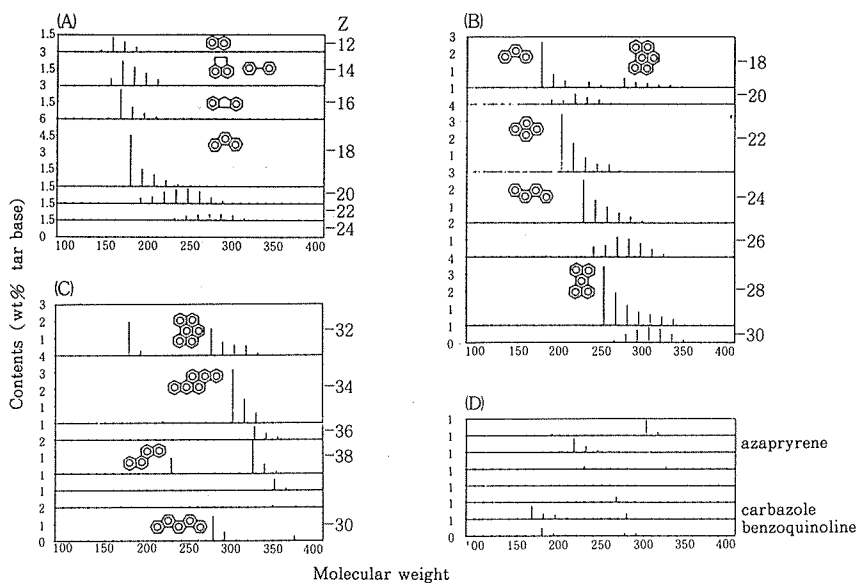


Fig. 5 Diagrams of compound type distribution of each compound class in sample #11 of "A" series; (A): Fr-D, (B): Fr-T, (C): hydrocarbons in Fr-PP, (D): hetero compounds in Fr-PP.

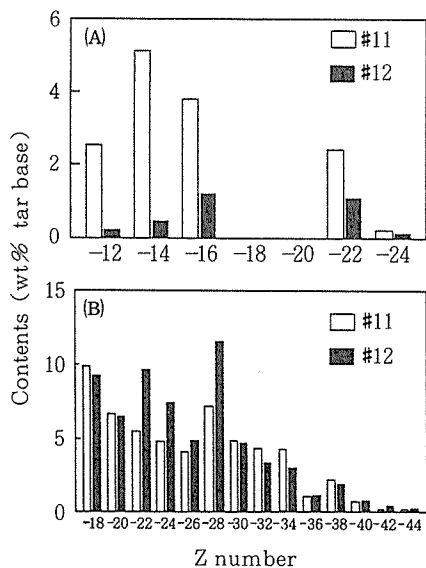


Fig. 6 Contents of compound types in hexane soluble portion of "A" sample series; (A): diaromatics, (B): polyaromatics.

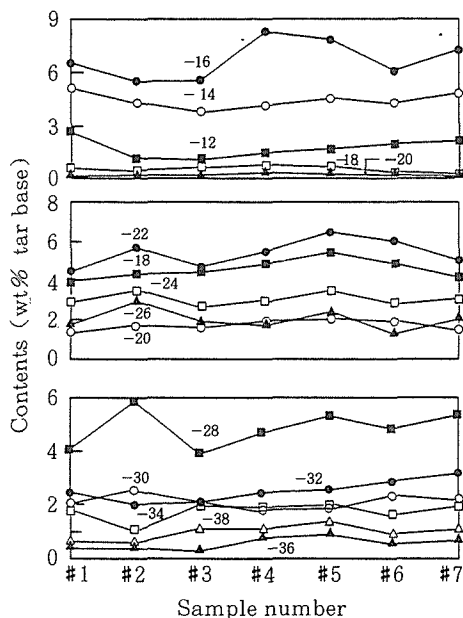


Fig. 7 Contents of compound types in hexane soluble portion of "B" sample series; (A): diaromatics, (B): tri- and tetraaromatics, (C): penta- and hexaaromatics. The numbers in figure are Z numbers.

含む極性化合物であるが<sup>5)</sup>、高分解能質量分析計による精密質量数の測定から、5環以上の芳香族炭化水素 (Fig. 5(C)) と窒素原子を含む化合物 (Fig. 5(D)) である。この主な窒素化合物はカルバゾール類、ベンゾキノリン類、アザピレン類であるが、その含有割合は少ないことがわかった。そこでTおよびPPの多環芳香族類を3環以上の芳香族炭化水素化合物タイプとしてまとめた。以上のことよりタールHS分の主成分は2~6環程度の芳香族炭化水素である。

Fig. 6はA系列試料の2環芳香族類と多環芳香族類化合物タイプについて、その含有割合を示した図である。なお、2環芳香族類のZ=-18, -20の化合物タイプは3環芳香族類の混入により区別できなかったため、全て3環芳香族類のZ=-18, -20の化合物タイプに加えた。乾留温度の低い試料#11には前に述べたように2環芳香族類が多く含まれ、特に、ビフェニール/アセナフテン類 (Z=-14)、フローレン類 (-16)、ナフタレン類 (-12) が多くなっている。乾留温度の高い試料#12では2環芳香族類は少ないが、Z数の小さい化合物タイプ (Z=-16, -22, -24) の含有割合が大きくなっている。多環芳香族類について、乾留温度の高い試料#12でピレン類 (Z=-22)、クリセン類 (-24)、ベンゾピレン/ペリレン類 (-28) の化合物タイプが特に多く含まれている。他の化合物タイプには乾留温度による著しい相違は認められない。

Fig. 7はB系列試料についての化合物タイプの含有割合を示した図である。2環芳香族炭化水素化合物クラスの主成分はフローレン類 (Z=-16)、ビフェニール/アセナフテン類 (-14)、ナフタレン類 (-12) である。密度に対してフローレン類は凸形に、ビフェニール/アセナフテ

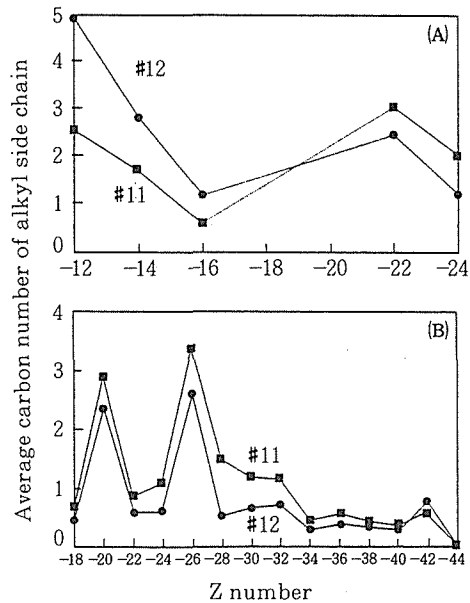


Fig. 8 Average carbon number of alkyl side chain in hexane soluble portion of "A" sample series; (A): diaromatics, (B): polyaromatics.

ン類およびナフタレン類は凹形にその含有割合は変化する。Fig. 7 (B), (C)に多環芳香族類を3・4環芳香族類と5・6環芳香族類に区分しその含有割合を示した。各化合物タイプともほぼ2~6%含まれており、密度の上昇により各化合物タイプの含有割合は増加する化合物タイプ(Z=-18, -22, -28, -32, -38)と密度によらずほぼ一定である残りの化合物タイプとに区別できる。

#### 3・4 側鎖アルキル基炭素数の分布

各化合物タイプの骨格構造が決まれば、化合物タイプ分布図から芳香族環、ナフテン環に置換する平均側鎖アルキル基炭素数が算出される。その結果をA系列試料についてはFig. 8に、B系列試料についてはFig. 9にそれぞれ示す。

A系列試料の2環芳香族類の平均側鎖アルキル基炭素数は1~5個であり、Z数の小さい化合物タイプでは乾留温度の低い試料#11の方が大きく、大きい化合物タイプでは逆の傾向となっている。多環芳香族類では、Z=-20, -26の化合物タイプを除き平均側鎖アルキル基炭素数は0~1個程度であり、全体的に乾留温度の高い試料#12の方が小さい。

B系列試料の2環芳香族類の平均側鎖アルキル基炭素数は1~3個で、多環芳香族類では、Z=-20, -26, -36の化合物タイプを除き0~1個程度である。また全体的に密度の上昇により平均側鎖アルキル基炭素数は減少する傾向が認められる。

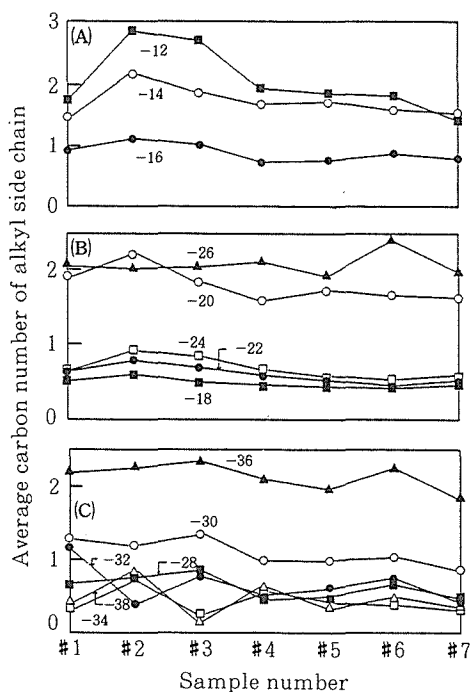


Fig. 9 Average carbon number of alkyl side chain in hexane soluble portion of "B" sample series; (A): diaromatics, (B): tri- and tetraaromatics, (C): penta- and hexaaromatics. The numbers in figure are Z numbers.

#### 4. 結 論

高速液体クロマトグラフィー質量分析 (HPLC-MS) 法による化合物タイプ分布図から石炭タールヘキサン可溶 (HS) 分の化学構造を明かにすることができた。

タール HS 分の主成分は 2～6 環程度の芳香族炭化水素であり、アルカン類、1 環芳香族炭化水素はほとんど含まれない。この炭化水素化合物タイプの芳香族環、ナフテン環に置換する平均側鎖アルキル基炭素数は 2 環芳香族類では 1～5 個で、3 環以上の芳香族類ではほとんどが 0～1 個程度であった。

#### 参 考 文 献

- 1) 田子澄男, 今井 勇, 佐藤克行: 石油誌, 27 (1984), 4, p.341
- 2) Evans, N., Haley, T.M., Mulligan, M.J. and Thomas, K.M.: Fuel, 65 (1986), 5, p. 694
- 3) 堀田善治, 大石泰司, 岡崎 博, 中村宗和, 丹治日出夫: 石油誌, 30 (1987), 2, p.101
- 4) Herod, A.A., Ladner, W.R., Stokes, B.J., Berry, A.J., Games, D.E. and Hohn, M.: Fuel, 66 (1987), 7, p. 935
- 5) 佐藤正昭, 谷本昌隆, 横山 晋, 真田雄三: 日化誌, 1987 (1987), 1, p. 67