HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	重質炭化水素中の酸素のタイプ分析
Author(s)	佐藤, 信也; 鷹觜, 利公; 梶谷, 智史 他
Description	第22回日本エネルギー学会大会　セッションID: 1-3-1　開催地: 工学院大学 開催日: 2013/08/05 - 2013/08/06
Citation	日本エネルギー学会大会講演要旨集, 22, 14-15 https://doi.org/10.2550/jietaikaiyoushi.22.0_14
Issue Date	2013-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70963
Type	conference paper
File Information	jietaikaiyoushi22.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

The Japan Institute of Energy

1-3-1

重質炭化水素中の酸素のタイプ分析

（産総研）○佐藤信也、鷹觜利公
（出光興産）梶谷智史，（北海道大）増田隆夫

Type analysis of oxygen in heavy hydrocarbon fraction

○ Shinya SATO, Toshimasa TAKANOHASHI (AIST)
Satoshi KAJITANI、Takao MASUDA

SYNOPSIS

Determination of hydroxyl groups were conducted on heavy hydrocarbon fractions including lignin degradation products. The acetylation was conducted using trifluoroacetic anhydride and pyridine-d_5 in chloroform-*d* followed by the determination of trifluoromethyl group by ^{19}F-NMR. Phenolic and alcoholic hydroxyl groups were distinguished by the chemical shifts. The amounts of the hydroxyl groups were well agreed with the results by an average molecular structural analysis.

1. 緒　論

重質油やリグニン分解物などの重質炭化水素中の含酸素官能基はこれらの性状に大きな影響を与えるが、酸素の含有量やそのタイプ分布の分析はルーチン分析として普及していない。当所で行っている重質油の平均分子構造解析では、酸素はすべてフェノールと仮定して解析が行われてきた。しかし、重質油の処理が重量な課題となるにつれて、重質油分子の詳細構造を推定することが重要となり、その性状に大きな影響を与える酸素原子のタイプを解明することが求められている。

我々は以前に原油中のカルボニル基の赤外分光分析法（IR）による分析法と結果の平均分子構造解析への反映方法を報告した[1)]。一方、水酸基は含酸素官能基の中では水素結合に関係するため、分子内での存在量の把握が必要なものと認識されてきた。しかし、少量の試料で簡便な分析方法はあまり普及していない。

そこで、本研究では平均分子構造解析の観点から、微量の試料で比較的手間をかけずに酸素タイプを分析する方法として、核磁気共鳴装置（NMR）を用いた^{19}F-NMRによる水酸基の定量法の検討を開始した。

2. 実　験

試料は条件決定用の標準試料としてp-ヒドロキシベンジルアルコール（pHBA）およびリグニン分解物を用いた。

標準的なトリフルオロアセチル化は、試料約10 mg を重クロロホルム（$CDCl_3$）0.5 ml に溶かし、0.1 ml の重ピリジン、0.1 ml のトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）をこの順序に加えることで行った[2)]。NMR分析は日本電子社製Lambda 500(500MHz)を用い、^{19}F-NMRで16回の積算を行った。また、^{19}Fの化学シフトを同定するためにトリフルオロ酢酸フェニル（TFAPh）、トリフルオロ酢酸エチル（TFAEt）を用いた。

3. 結果と考察

3.1化学シフトの検討

TFAAによるアセチル化では、TFAAの加水分解によりトリフルオロ酢酸（TFA）が生成する。TFAAとTFAは試料に対して大量に存在するため、これらのピークが測定の妨害にならない条件をTFAPh、TFAA、TFA、重ピリジンを含む$CDCl_3$溶液で検討した。その結果、TFAPhを基準として、TFAAは化学シフトの差があまり変わらなかったが、TFAは重ピリジンおよびTFAAの量により大きく変化し、これらが少ない場合にはTFAPhとの差が少なくなった。また、重ジメチルスルホキシド（重DMSO）と$CDCl_3$の混合溶媒でも変化し、重DMSO存在下ではピーク分離が難しくなった。一方、前節の条件ではTFAAとTFAは同じ化学シフトを示し、TFAPh、TFAEtはTFAA基準で 0.61 ppm、0.17 ppmにピークを示し、いずれもTFAA、TFAと区別できた。

3.2 トリフルオロアセチル化条件の検討

NII-Electronic Library Service

溶剤とアセチル化剤の割合が決まったので、この条件でpHBAのアセチル化を行った（図１）。試料を混合した後、直ちに^{19}F-NMR測定を行ったところフェノール性およびベンジル性アセチル基の2本のピークが同じ面積で確認された（図２）。これより、この反応は室温で直ちに完結したことが明らかとなった。

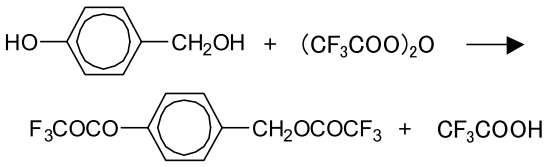


図１　トリフルオロアセチル化のスキーム

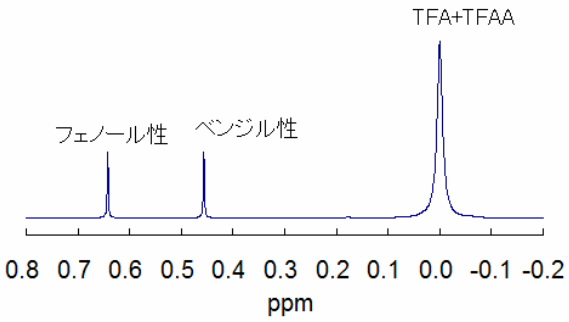


図２　pHBAアセチル化の^{19}F-NMRスペクトル

3.3 実試料による検討

この手法を実試料のリグニン分解物のヘキサン可溶分に適用した。この試料は$CDCl_3$に可溶であり、容易にアセチル化できるものであった。この試料をTFAAでアセチル化し、^{19}F-NMRを測定した。なお、この試料には内部標準としてTFAEtを添加した（図３）。

この条件ではTFAPhのCF_3-が0.61ppm（TFAA基準）、pHBAのベンジル位のCF_3-が0.47ppmに現れることから、この間に芳香族性CF_3-と脂肪族性CF_3-の境がある。また、液体のトリフルオロ酢酸エステルで最も小さいTFAEtは0.2ppm付近にピークを持つが、TFAA、TFAはTFAEtよりも高磁場側にピークがあった。これより、TFAA、TFAは測定の妨害にはならず、TFAA基準で0.2 ~ 0.55ppm付近がアルコール性水酸基由来の、0.55ppmより高磁場側がフェノール由来のトリフルオロアセチル基と考えられる。従って、この２つの区間の面積がフェノール性およびアルコール性水酸基の量に比例するものであり、その存在量はTFAEtの面積との比較で推算される。

この試料は数平均分子量が282であり、１平均分子あたり4.2個の酸素を含む。平均分子構造解析では図４に示すA、Bの２つのモデル分子が6:4で混合したもので代表される。

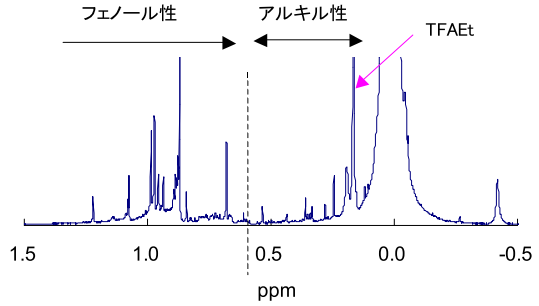


図３　TFAAでアセチル化したリグニンヘキサン可溶分の^{19}F-NMR

この平均分子にはフェノールおよびアルコール性水酸基がそれぞれ1.4、1.0 個含まれる。

図３の積分結果から推算した平均分子のフェノール性およびアルコール性水酸基は、それぞれ1.5、0.6 個と推定された。この値は平均分子のモデル化の観点からは良く一致していた。

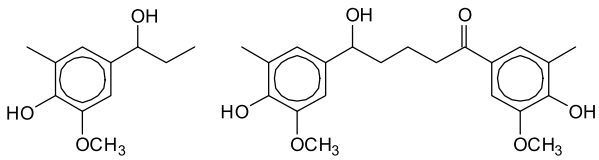


図４　ヘキサン可溶分のモデル分子

４．結 論

重質炭化水素中の水酸基の定量を目的としてCDCl3中でTFAAによるトリフルオロアセチル化を行った。反応は迅速に進み、反応液をそのまま^{19}F-NMRで測定することにより、フェノール性およびアルコール性水酸基量を推定することができた。測定値は平均分子構造解析における平均分子のモデル化の観点からは十分な精度を持っていた。

謝 辞

この研究の一部は科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発の助成により行われたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

1) 佐藤信也，鷹觜利公，第46回石炭科学会議開発表論文集 (46)，p 46, (2009)

2) Eklund, G., Josefsson, B., Roos, C., J. Chromatogr.,142, p575 (1977).

NII-Electronic Library Service