

石炭液化油オイル分の化学構造と物性推算に関する研究

学位論文内容の要旨

化石燃料である石炭をクリーンなエネルギー源だけではなく炭化水素、炭素、水素源として有効に利用するための技術の確立は急務となっている。その1つの方法が石炭液化技術であるが、生成物である石炭液化油は化学的に極めて複雑な混合物である。これらの精密な化学構造解析はプロセスの設計・運転ばかりでなく、液化油の石炭代替油や有機化学原料、薬品としての有効利用、あるいは人体を含む生物体に対する毒性、発癌性のような医学的知見の取得のためにも重要である。

複雑な混合物である液化油の化学構造は種々の機器分析やデータ処理を組み合わせた方法を用いて解析される。しかしこれら一連の分析・データ解析には多大な時間と労力を要し、ルーチン分析あるいは品質管理などに適用するには迅速性に欠ける場合がある。そこで本論文は構造解析法の迅速化について論じ、少ない労力と時間で遂行できるように解析法の系統化を第一の目的とした。このためにパソコンによるLA(Laboratory Automation) FA(Factory Automation)の一環として構造解析データ処理ソフトウェアを開発した。また液化油中のヘテロ化合物成分を迅速に分別するために高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた方法を開発し、その有用性を検討した。

さらに液化油の物性は化学構造とともに重要な知見であるが、そのデータは整備されておらず、経験式に基づいた推算法によって論じられている。そこで、前述の構造解析の結果を基にして化学構造と物性とを系統的に関連づけることにより、化学構造を反映させた平易な液化油の物性推算法の確立を第二の目的とした。

本論文は10章からなる。以下に各章の要約を述べる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の研究および目的について述べた。

第2章ではHPLCにより液化油を芳香族環数毎に分別した化合物クラスの簡便な定量法として、水素炎イオン化検出器(FID)を用いた定量法について検討し結果を述べた。FIDの検出感度は化合物クラスにより異なり、芳香族環数の小さい化合物クラスは芳香族環数の大

きい化合物クラスに比べ、感度は低い傾向にあった。この点を考慮すれば、HPLC-FID法は化合物クラスの分布を求めるための有用な方法であることを明らかにした。

第3章では従来、酸・塩基洗いにより分別していたヘテロ化合物成分の迅速な分別法として、HPLCによる分別を試みた結果を述べた。HPLCを用いて炭化水素成分を芳香族環数毎の化合物クラスに分別した後、ヘテロ化合物成分を、クロロホルムの濃度を段階的に変えた展開溶媒によって、塩基性成分(Fr-B)、中性ヘテロ成分(Fr-N)、酸性成分(Fr-A)の3フラクションに分別し、さらに各フラクションの質量分析による構造解析を行った。その結果、HPLCによってフェノール類と窒素化合物、あるいは塩基性窒素化合物と非塩基性窒素化合物を完全には分離できなかったが、Fr-B、N、Aの各フラクションは極性化合物クラスの特徴によって分離できることを示した。

第4章では液化油オイル分の化学構造として芳香族環数、ナフテン環数およびこれらに置換する側鎖アルキル基炭素数の分布を迅速に求める方法について述べた。各化合物クラスの質量スペクトルに対してパソコンを用いた2次的なデータ処理を施し、化合物クラスの構造分布図(化合物タイプ分布図)を得た。この分布図は、炭化水素成分について芳香族環数(Ra)、ナフテン環数(Rn)、側鎖アルキル基炭素数(Cal)の分布に関する知見を与え、炭化水素成分の化学構造の視覚的な評価を可能にした。

第5章では蒸留操作をせずに液化油オイル分化合物クラスの化学構造と蒸留特性との関係を、パソコンを用いて迅速に明らかにする方法について検討した。液化油オイル分をHPLCにより芳香族環数毎の化合物クラスに分別し、さらにこれらについてGC/MSを用いて構造解析した。GC/MSの保持時間を沸点に換算し、得られた一連の質量スペクトルを約10K毎の温度範囲に分割して積算した。積算質量スペクトルのパソコンによるデータ処理から各化合物クラスについて蒸留曲線および化合物タイプの沸点分布図を得た。すなわち芳香族環数、ナフテン環数および側鎖アルキル基炭素数の沸点分布に関する知見を得、液化油中性オイル分の化学構造と沸点との関係を明らかにできた。

第6章では液化油オイル分芳香族炭化水素成分にGC/MS法から得られる特定イオンのクロマトグラムによる構造解析法を適用し、より詳細な化学構造について考察した。芳香族炭化水素のアルキル基誘導体に特有のフラグメントイオンに注目し、そのクロマトグラムから直鎖アルキル基置換体を分類した。さらにGCにおける留出挙動を加味し、分枝アルキル基置換体、2置換アルキル基置換体を分類した。従来の化合物タイプ解析では得られなかったアルキル置換基の形態に関する情報を新たにつけ加えることができた。

第7章ではNMRを用いた原子団解析法の構築について論じた。液化油炭化水素成分を蒸留で沸点範囲の狭い留分に分別、さらにHPLCにより芳香族環数毎の化合物クラスに分別し、これらの化合物クラスの構造解析を ^1H -および ^{13}C -NMRにより行った。この解析により炭化水素化合物クラスの化学構造を脂肪族メチル基、脂肪族メチレン基、脂肪族メチン基、芳

香族未置換炭素原子、芳香族置換炭素原子、芳香族接合炭素原子およびナフテン環の7種類の原子団によって特性化し、蒸留温度による各原子団の分布を明らかにした。

第8章は第5章と第7章で得られた化学構造に関する知見を応用した物性推算法について論じ、最も基本的な物性である沸点、分子容および屈折率と化学構造との関係を明らかにした。これに基づいた推算法を原子団寄与法により沸点、分子容、屈折率について導出した。種々のタイプの炭化水素、つまり、アルカン類、芳香族炭化水素、ヒドロ芳香族炭化水素およびそれらのアルキル基誘導体の物性推算ができた。またこれらの推算式は非常に単純であり、分子構造の相違が物性に及ぼす影響を理解しやすい。

第9章では第8章で明らかにした化学構造と分子容あるいは屈折率との関係に基づいて、これらの物性値から化学構造を類推する方法について論じ、既存のn-d-M法と比較・検討した。本法は原子団寄与法による物性推算に基づいており、n-d-M法に比べ構造パラメータを算出する概念が系統的で、推算の理論的根拠が明確である。またその算出精度もn-d-M法とほぼ同程度であった。

第10章は総括で、本研究の成果について要約した。

以上のように本研究では石炭液化油の化学構造分布を把握するための迅速な構造解析法を開発し、その有用性を明らかにした。また液化油の化学構造と物性との関係を明かにし、分子構造の相違が物性に及ぼす影響を理解しやすい物性推算式を構築できた。とくに石油精製、石油化学の分野では主として脂肪族系化合物についての物性推算法は既に知られていたが、芳香族系化合物の物性推算はほとんど知られていないので今後の活用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 真 田 雄 三
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 米 田 徳 彦
副 査 助 教 授 横 山 晋

学 位 論 文 題 目

石炭液化油オイル分の化学構造と物性推算に関する研究

複雑な混合物である液化油の化学構造を得るには、一連の分析、データ解析に多大な時間と労力を要する。そこで本論文では構造解析法の精密かつ迅速化を計り、あわせて構造解析データ処理ソフトウェアを開発している。

さらに前述の構造解析の結果を基にして化学構造と物性とを系統的に関連づけることにより、液化油の簡便な物性推算法の確立をしている。

本論文は10章からなっている。以下に各章の要約を述べる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の研究および目的について述べている。

第2章では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により液化油を芳香族環数毎に分別した化合物クラスの簡便な定量法を提案し、芳香族環数の大小に関係なく、各化合物クラスの分布をHPLC-水素炎イオン化検出器(FID)法により求められることを明らかにしている。

第3章では従来、酸・塩基洗いにより分別していたヘテロ化合物成分の迅速な分別法として、HPLCによる分別を試みた結果を述べている。すなわちHPLCによって、塩基性成分、中性ヘテロ成分、酸性成分の各フラクションは極性化合物クラスの特徴によって分離できることを示している。

第4章では液化油オイル分中の各化合物クラスの質量スペクトルに対してデータ処理を施し、構造分布図(化合物タイプ分布図)を得ている。この分布図は液化油オイル分中の炭化水素成分について芳香族環数、ナフテン環数、側鎖アルキル基炭素数の分布に関する詳細な知見を与えると共に、炭化水素成分の化学構造分布を視覚的に記述している。

第5章では液化油オイル分化合物クラスの化学構造と蒸留特性との関係を、蒸留操作をせずに迅速に求める方法について述べている。まず液化油オイル分をHPLCにて分別し、ついでGC/MSを用いて構造解析している。GC/MSの積算質量スペクトルのデータ処理をして各

化合物クラスについて蒸留曲線および化合物タイプの沸点分布図を得ている。すなわち、液化油中性オイル分の化学構造と沸点との関係を明らかにしている。

第6章では液化油オイル分芳香族炭化水素成分にたいしてGC/MS法から得られる特定イオンのクロマトグラムによる構造解析法を適用し、従来の化合物タイプ解析では得られなかったアルキル置換基の形態に関する情報を新たにつけ加えている。

第7章ではNMRを用いた原子団解析法の構築について論じている。液化油炭化水素成分を蒸留による分別、さらにHPLCによる化合物クラス分別を行い、これらをNMRにより構造解析している。この解析により炭化水素化合物クラスの化学構造を7種類の原子団によって特性化し、蒸留温度による各原子団の分布を明らかにしている。

第8章では第5章と第7章で得られた化学構造に関する知見を応用した物性推算法について論じ、最も基本的な物性である沸点、分子容および屈折率と化学構造との関係を明らかにしている。これに基づいて原子団寄与法による沸点、分子容、屈折率を推算する式を提出している。これらの推算式は非常に簡便に分子構造の相違が物性に及ぼす影響を記述したものである。

第9章では分子容、屈折率など複数の物性値から化学構造を類推する方法を提案している。本法は原子団寄与法による物性推算法の応用であり、構造パラメータを算出する概念が系統的で、推算の理論的根拠が明確であるところに特長がある。

第10章は総括で、本研究の成果について要約している。

以上のように本研究では石炭液化油の化学構造分布を把握するための迅速な構造解析法を開発し、その有用性を明らかにした。また、液化油の化学構造と物性との関係を明かにし、物性推算式を構築した。これらの成果は石炭化学、化学工学に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。