

化石燃料油の品質管理手法の検討

【飛行時間型質量分析法（TOF-MS）の適応について】

（一財）九州環境管理協会 調査分析部分析課 山中 潤二・上田 守男・天日 美薫

1. はじめに

化石燃料製品の原料となる原油には、軽油、減圧軽油及びナフサ等の様々な種類がある。近年は、原油の重質化および軽質化*や供給源の多様化が予想されているのに対して、石油製品の軽質化*の需要が増加するという相反する現状がある。重質油は、非常に複雑な高分子芳香族構造を持った超多成分の混合物である。その成分としては、炭素（C）と水素（H）からなる炭化水素の他にも硫黄（S）、窒素（N）、酸素（O）を含む化合物が含まれており、金属成分も微量であるが、無視できない存在である。これらの化合物は、表1に示すように原料油によらずその元素組成

はほぼ同じであるとされている。¹⁾

これまで原油の精製においては、推定に基づく平均的な構造式や一般性状等を拠り所として原油を分留し、それぞれの留分(バルク)を得てきたが、その組成や構造の詳細が不明であるため、これを明らかにして精製の高効率化を図ることが課題となっている。近年、化学機器の進歩も相まって、次世代の石油精製基盤技術として、石油成分の組成と反応性を分子レベルで把握し、超高効率な精製プロセスの実現等を目標としたペトロリオミクス(Petroleomics)技術の開発を目指して産学官一体となった取り組みが始まっているところである。²⁾ なお、「超高効率」とは、原油の組成に応じて、水素消費の無駄がゼロ、不要な副反応生成物がゼロ、エネルギー消費の無駄がゼロ等、理想的な態の反応プロセスの実現を意味している。²⁾

ペトロリオミクスは、原油や石油製品を分子の集合体として捉え、その詳細な化学構造の分布に基づいて物性や反応性を解析・予測する技術で、詳細組成構造解析、分子反応モデリング、インフォマティクス(情報科学)の3つの要素技術で研究が進められている。そのひとつである詳細組成構造解析は、原油の組成や分子構造を明らかにしていくことを目的とする。一般的に原油は、ガス成分を除くと、

表1 原油の平均組成¹⁾

元素名	平均組成濃度 (%)
炭素 (C)	83 ~ 87
水素 (H)	11 ~ 14
硫黄 (S)	0.1 ~ 3
窒素 (N)	0.1 ~ 1
酸素 (O)	0.1 ~ 1
金属	0.001 ~ 0.1

表2 石油成分の概要

分類	ガス、ナフサ	灯軽油	減圧軽油	減圧残油
沸点範囲	~ 200℃	200 ~ 350℃	350 ~ 540℃	540℃ ~
推定成分数	200 種類以上	1500 種類以上	10000 種類以上	
分析法	GC-AED 法 等	GC×GC-TOF-MS 法	NMR、FT-ICR-MS 法	

* 重質化・軽質化とは、それぞれ高沸点の成分、低沸点の成分の含有が多くなること。

沸点の低い順から、ナフサ、灯軽油、減圧軽油及び減圧残油の4種類に大きく分類される(表2)。現在、詳細な化学構造を決定する方法として、比較的沸点の低いナフサ及び灯軽油では、すべての元素を対象とすることはできないが、ガスクロマトグラフ原子発光法(GC-AED)法が有効である。このほか、包括的2次元ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析法(GC×GC-TOF-MS法)が分子式の同定に極めて有効とされている。³⁾ それに対して、減圧軽油及び減圧残油等の重質油は沸点が350℃以上と高いため、GC-AED法等で分析することが困難であり、これまで、核磁気共鳴(NMR)法等によって化学構造の特定が試みられてきた。⁴⁾ その後、高速液体クロマトグラム(HPLC)と超高分解能質量分析装置(FT-ICR-MS法)を組み合わせることで、高精度・高感度な原油中重質成分(重質油)の構造式の解析が進められているが⁵⁾、FT-ICR-MS法は、高価な機器のため、簡単に利用できないという制約を持ち合わせている。

そこで、本研究では、沸点の高い重質油の構造解析のための分析方法として、FT-ICR-MSよりも比較的安価なマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析器(MALDI-TOF-MS^{*})を用いる分析手法の適応性を検討することとした。

MALDI-TOF-MS法は、一般的にタンパク質等をはじめとする高分子量化学種の分析方法として用いられており、その開発と実用化は島津製作所の田中耕一氏の研究成果によるところが大きく、2002年にノーベル化学賞を受賞されたことは記憶に新しい。⁶⁾ 測定原理は、以下のとおりである。

①試料に紫外レーザー光を照射すると、測定対象物質が光を吸収して光電子移動が進行し、イオン化される(脱

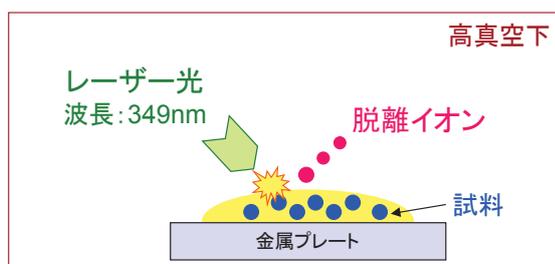


図1 マトリックス支援レーザー脱離イオン化法

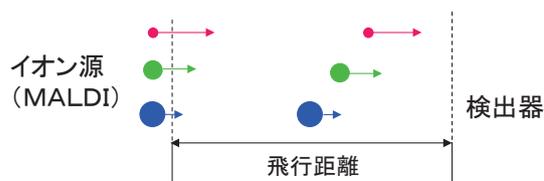


図2 飛行時間型質量分析計

離イオン)(図1)。

②イオン化された物質は、TOF-MS部に導入される。このTOF-MS法は質量電荷比 m/z 値の違いでイオンの飛行時間が異なることを利用して質量分析を行うもので、 m/z 値が小さい(軽い)イオンほど高速で飛行し、短時間で検出器(Detector)に到着する(図2)。このMALDI-TOF-MS法の大きな特長は、イオン源に高エネルギーであるレーザーを使用していること、またTOF-MSにより質量が約50万まで測定でき、詳細な構造解析が可能であるという2点にある。したがって、沸点が高く、多くの成分を含む減圧軽油や減圧残油等の重質油の構造解析にも有効であると考えられる。

2. 試験方法

測定対象試料は、4つの地域から産出した原油中の減圧残油留分(沸点範囲:360℃以上)である。

使用した分析機器は、日本電子社製MALDI-TOF-MSであるJMS-3000(図3)であり、その測定条件を表3に示す。測定試料はテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた後、ターゲットプレートと呼ばれる金属板に、0.2 μ L滴下



図3 MALDI-TOF-MS装置

^{*} MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time Of Flight Mass Spectrometry の略。

表 3 測定条件

機種名	JMS-3000
測定モード	ポジティブ・スパイラル
レーザー強度	40%
試料濃度	10mg/ml THF
校正標準	ペリレン、コロネン

したものを測定に供した。

3. 測定結果及び解析

4種類の減圧残油の質量スペクトルを図4に示す。図の横軸は質量数、縦軸はその質量数におけるピーク強度を示している。4試料ともに、1,000本以上のピークが認められ、質量分布が200~1,100の範囲と、試料間の組成に大きな違いはみられなかった。これは、産油地は異なるものの産出国が同じであることによるものと考えられた。

次に、各ピークにおける精密質量数を用いて、分子組成式の推定を試みた。1,000本以上のピーク解析は非常に煩

雑であり、また、複数の組成式が候補として挙げられたため、各ピークの化合物を個別に同定することは非常に困難であった。今後は、前処理として、試料をカラムクロマト等により分画することが重要であろう。

そこで、比較的強度が大きいピークの精密質量数に着目して、分子組成式を推測した。各ピークの質量数のパターンをみると、図5に示すようにいずれの試料とも組成が既知の精密質量数273.1516を示す化合物(化合物Aとする)の位置付近から質量数14.016ごとの位置に4つのピーク

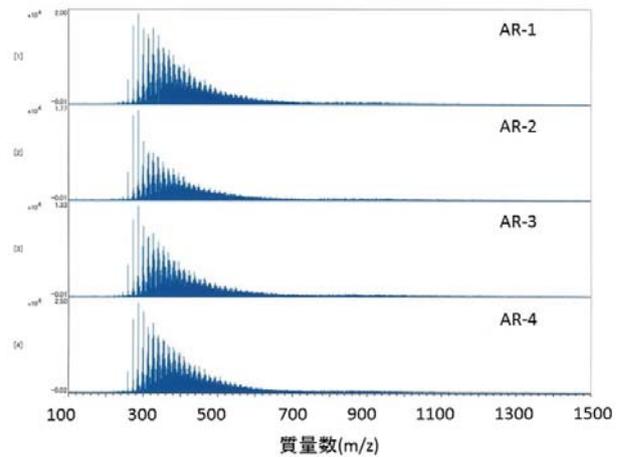


図 4 重質油試料の質量スペクトル

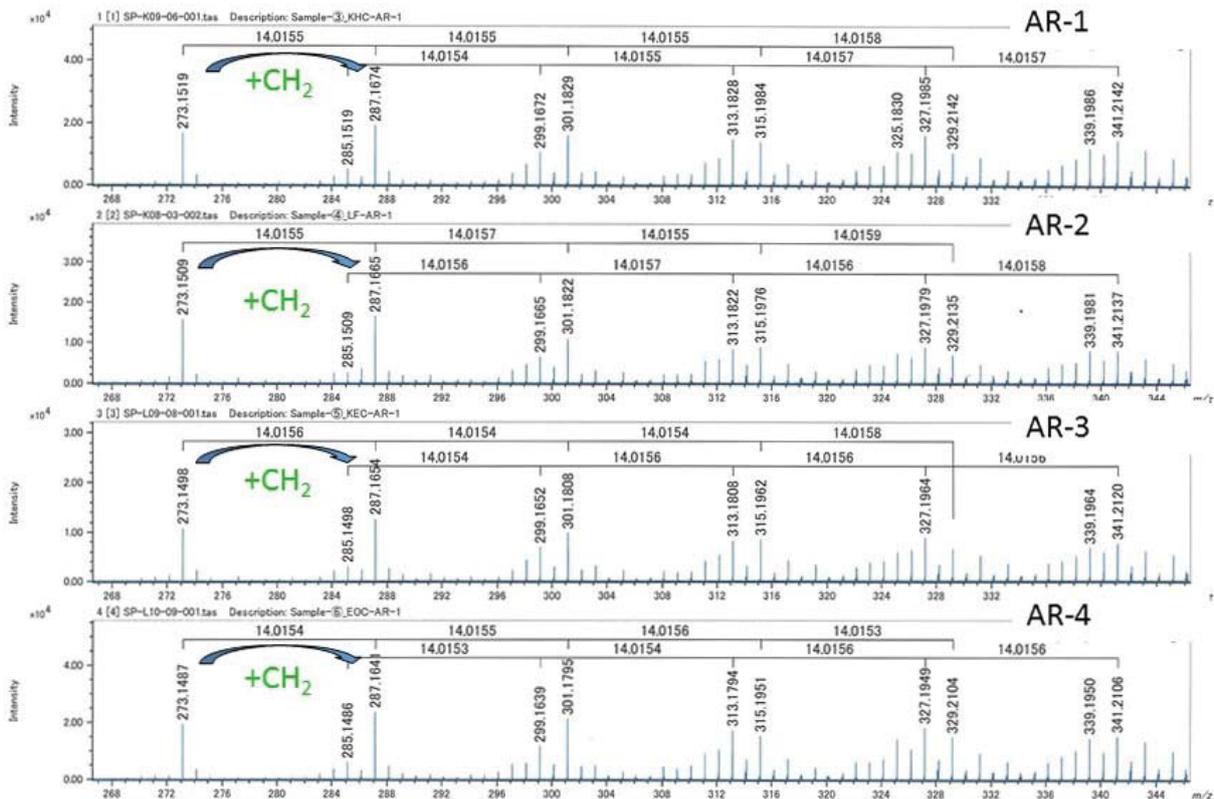


図 5 分子式の解析結果

が確認された。この質量数の差は、CH₂基の質量数に相当し、試料がレーザーによってイオン化される時にこのアルキル基 CH₂が一つずつ脱離する過程を示唆している。また、この質量数差で分子種が増大していることから、測定試料は同一のコア構造に対して CH₂基が増加する一連の化合物群であると推測される。さらに、試料中には、化合物 A の質量数位置より CH₂基分小さい分子量の位置にはピークはみられておらず、試料中には少なくとも 4 つの CH₂基が含まれていると推測される。

以上の結果から、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析器を用いて、沸点が高い減圧残油（重質油）の質量スペクトルを解析することにより、元素組成だけではなく、構造式を推定ができる可能性があることが確認された。

4. おわりに

本研究では、MALDI-TOF-MS 法の可能性を検討するために、減圧残油試料の測定及びその解析を実施した。その結果、複雑な組成をもつ重質油の構造を特定するまでには至らなかったが、構造式を推定することができることが示唆された。今回は、減圧残油そのものを測定したが、特徴的な化合物群に分けることができる分画試験等の前処理をすれば、組成の推定の精度を上げることが期待される。現在、カラムにより、パラフィン類、芳香族類、レジン類及びアスファルテン類の 4 種類に分画した重質油の

MALDI-TOF-MS 測定を実施しているところであり、これらを併せて、次回報告したいと考えている。

MALDI-TOF-MS 測定及び解析等をご協力いただきました日本電子株式会社 MS 事業部 MS アプリケーション部 草井明彦様に深く感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) http://www.bio.nite.go.jp/nbdc/bioreme2009/oil_2.html, 独立行政法人 製品評価技術基盤機構
- 2) 一般財団法人 石油エネルギー技術センター, Japan Petroleum Energy Center Newa, 5月号, 1-7 (2013) .
- 3) 細川歩, 上田守男 *et al.*, 化石燃料油の特性検証【GC×GCTOFMS の適応について】, 環境管理(本誌)(2014).
- 4) S. Saito and T. Takanohashi, Dependence of the Molecular Structural Parameters of Asphaltene on the Molecular Weight, Journal of the Japan Institute of Energy, **93**, 142-150 (2014) .
- 5) A.A. Al-Hajii, H. Muller and O.R. Kaseoglu, Characterization of Nitrogen and Sulfur Compounds in Hydrocracking Feed stocks by Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry, Oil and Gas Sci. and Tech., **63**, 115-128 (2008) .
- 6) 木村美実子, 青山紘一, ノーベル化学賞受賞 田中耕一氏の業績, 情報管理, **45**, 6-14 (2002)