

II-387 オイルシェール乾留廃液中の有機成分

公害資源研究所 正会員 ○ 益永茂樹
 公害資源研究所 米澤義堯
 北京化工研究院 梁 伯慶

オイルシェールが石油の枯渇によって将来利用されると考えられ、当研究所資源部門においてもその利用の研究がベンチスケールで行なわれている。オイルをとりだすとき、オイルシェール乾留廃液が生成するが、この廃液は将来の環境汚染源となる可能性がある。そこで、その処理法を検討する予備調査として、この実験廃液の提供を受け、有機成分を中心に分析したので報告する。

オイルシェールの乾留 乾留実験¹⁾にはタイ産のオイルシェールが用いられ、種々の条件下でシェールオイルがとりだされる。このときオイルシェールに含まれていた水がオイルと共に乾留廃液として出てくる。この量はオイルシェール重量当たり3~4%である。分析には種々の乾留条件からの廃液の混合サンプルを用いた。廃液の色はこげ茶色で、においはアミン臭、また、炭のようなにおいがする。ろ紙(No.2)でろ過後のpH 9.17、TS 13.7g/l(105°Cで乾固、揮発性有機物は含まない値)≒VS、強熱残留物(FTS) 46mg/l、TOC 17.3g/l、IC 2.91g/l、全窒素(Kj-N) 10.0g/l、NH₄-N 9.9g/lであった。

有機成分の分析法 サンプルのpHをHClで7.0に調整し、NaClを飽和量添加した後、セパックC₁₈カートリッジ1個に5mlを流した。ついで、流出液のpHをNaOHで12.0に調整し、新しいカートリッジに流した。さらにこの流出液をHClでpH2.0に調整し、3個めのカートリッジに流した。得られた3個のカートリッジをそれぞれメチルアルコールで溶離した(中性抽出物、アルカリ性抽出物、酸性抽出物と呼ぶ)。溶離液の一部をそれぞれ窒素気流中で蒸発乾固し、アセトニトリルに溶かし(アルカリ性と酸性抽出物は完全には溶解しなかった)、BSTFAを添加して加熱し(80°C, 30分)トリメチルシリル誘導体とした(濃縮倍率は廃液に対して、

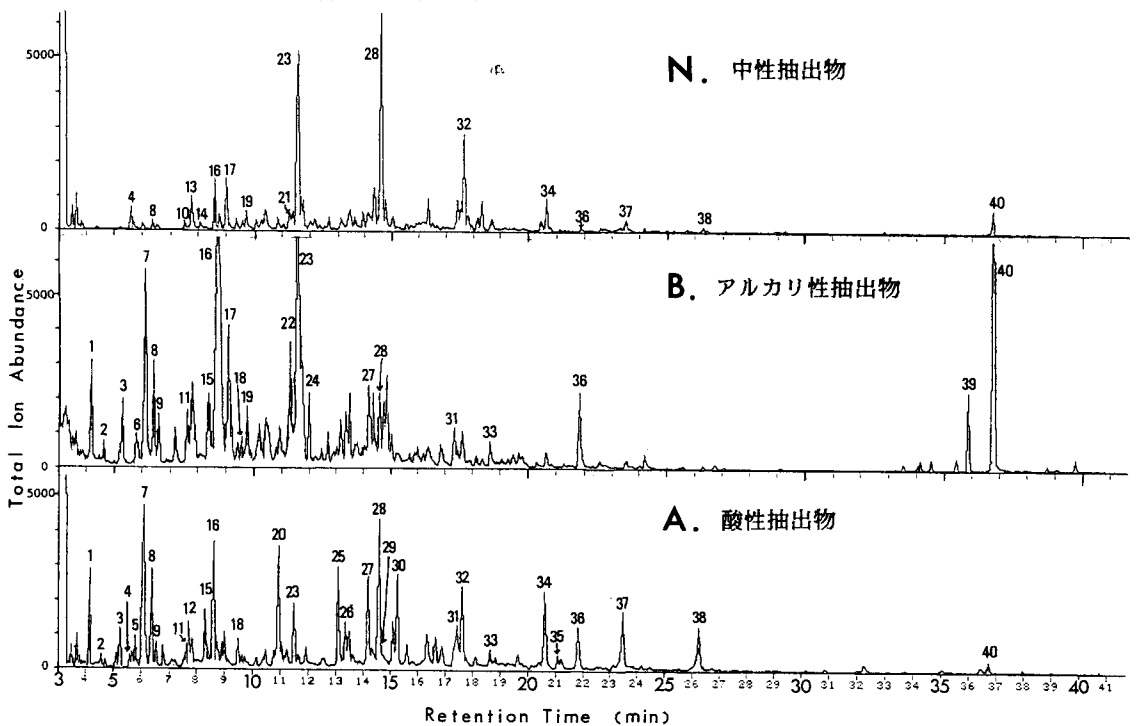


Fig. 1. GC/MS(EI) Chromatogram of Neutral, Alkaline, and Acidic Extract

Column: 25m fused silica capillary with cross-linked 5% phenylmethyl silicon. Carrier: He, 2ml/min. Temp.: 80°C(2min) - 4°C/min - 180°C - 6°C/min - 250°C. Injection: 1μl, splitless mode.

それぞれ0.9, 1.3, 1.3倍)。これをGC/MSで分析した。

同一サンプルを電子衝撃イオン化法(EI)と化学イオン化法(CI)の2通りで分析し、CIスペクトルから分子量を求め、EIスペクトルをNBSマススペクトルライブラリーでコンピュータにより当該分子量に限って検索した。

分析結果

GC/MSクロマトグラムをFig.1に示す。主なピークの同定結果をTable 1にまとめた。かなりの数の化合物が3つのクロマトグラムから共通に検出されて

Table 1. Identification of Peak Compounds

Rt ¹⁾ (min)	Peak No. ²⁾ N. B. A.	MW ³⁾	Result of library Search (m.f.) ⁴⁾ (first hit)	Identification (original compound)	Confir- mation ⁵⁾
4.2	- 1 1	174	.92 valeric acid TMS ⁶⁾ ester	n-valeric acid	C
4.6	- 2 2	188	.76 4-oxopentanoic acid TMS ester		X
5.3	- 3 3	188	.75 hexanoic acid TMS ester	(hexanoic acid)	?
5.6	4 - 4	166	.91 trimethylphenoxy silane	phenol	C
5.8	- - 5	186	no match found		
5.8	- 6 -	189	.62 2-methoxyiminopropanoic acid TMS ester		X
6.1	- 7 7	188	.93 hexanoic acid TMS ester	n-hexanoic acid	C
6.4	8 8 8	181	no match found		
6.6	- 9 9	181	no match found (similar spc. as No.8)		
7.5	10 - -	180	.86 trimethyl(2-methylphenoxy) silane	o-cresol	C
7.6	- 11 11	202	.62 trimethyloctyloxy silane	(heptanoic acid)	?
7.7	- - 12	181	no match found (similar spc. as No.8)		
7.8	13 - -	195	no match found		
8.1	14 - -	180	.83 trimethyl(4-methylphenoxy) silane	p-cresol	C
8.4	- 15 15	200	no match found	(heptanoic acid)	?
8.6	16 16 16	202	.65 trimethyloctyloxy silane	n-heptanoic acid	C
9.0	17 17 -	195	no match found		
9.5	- 18 18	200	no match found	(heptanoic acid)	?
9.8	19 19 -	195	no match found (similar spc. as No.17)		
11.0	- - 20	194	.98 trimethylsilanol benzoate	benzoic acid	C
11.2	21 - -	209	.60 trimethylsilanol anthranilate	(not anthranilic acid)	(C)
11.3	- 22 -	214	no match found	(octenoic acid)	?
11.6	23 23 23	216	.89 octanoic acid TMS ester	n-octanoic acid	C
12.0	- 24 -	214	no match found	(octanoic acid)	?
13.1	- - 25	246	no match found		
13.3	- - 26	208	.92 2-methylbenzoic acid TMS ester	o-toluic acid	C
14.2	- 27 27	208	.82 2-methylbenzoic acid TMS ester	m-toluic acid	C
14.58	28 28 28	230	no match found	n-nonanoic acid	C
14.62	- - 29	208	.86 2-methylbenzoic acid TMS ester	p-toluic acid	C
15.3	- - 30	244	no match found	(decanoic acid)	?
17.4	- 31 31	222	no match found		
17.6	- 32 32	244	.82 decanoic acid TMS ester	n-decanoic acid	C
18.6	- 33 33	222	no match found		
20.6	34 - 34	258	no match found	n-undecanoic acid	C
21.1	- - 35	282	.73 4-TMSoxy benzoic acid TMS ester	m-hydroxybenzoic acid	C
21.8	36 36 36	236	no match found		
23.5	37 - 37	272	.82 dodecanoic acid TMS ester	n-dodecanoic acid	C
26.3	38 - 38	286	no match found	n-tridecanoic acid	C
35.9	- 39 -	342	no match found		
36.8	40 40 40	400	no match found		

1) Rt=Retention time. 2) See Fig.1-N, B, A. 3) MW=Molecular weight determined from CI spectrum.
 4) Match factor: Similarity between sample spectrum and library spectrum. 1.0 is complete match.
 5) C : Retention time and spectrum were compared with authentic compound. X: Not confirmed.
 ? : Judged by comparing sample spectrum with that of saturated normal fatty acids.
 6) TMS=trimethylsilyl

いる。これは有機物濃度がかなり高く、塩析の条件で吸着を

行ったため、本来酸性抽出物として出てくるべき有機酸類が前段の中性やアルカリ性抽出において、抽出されてしまったためと考えられる。同定された化合物をみると、飽和脂肪酸がC₅からC₁₃まで検出された。これらのなかにはNBSライブラリーには収録されていないものがあり存在した。また、これら飽和直鎖脂肪酸の異性体やそれらの不飽和化合物と判定されるスペクトルをもつピークも存在したが、ライブラリーにはなかった。芳香族化合物としてはフェノール類や安息香酸類が検索され、純品と照合して確認された。ライブラリー検索により当該化合物の見つからなかったピークについて、分子量から想像して有りうる化合物のいくつか(o, m, p-アミノフェノール、o, m, p-アミノ安息香酸、o, m, p-アニシジン、および、アミノクレゾール類)の純品を入手して照合したが、いずれも一致しなかった。

議論 検出された化合物はすべて有機酸とフェノール類で、乾留廃液の含有する有機物の一端が明らかになった。分析法に乾固する操作が入っていたので、揮発性の高い化合物は検出されなかったが、高濃度で存在すると考えられる。また、廃液の窒素含有量が大きいにもかかわらず、窒素化合物が同定されなかった。これは、アルカリ性抽出物のピークで同定できなかったものが多かったのが一つの原因とみなせる。同定された有機酸類は生物処理によっても処理可能であるが、共存する高濃度のアンモニアと揮発性有機物や窒素化合物は問題となることが予想され、オイルシェール乾留廃液の処理法の検討には、さらに揮発性有機物と窒素化合物の同定が必要である。

謝辞 試料を提供してくださった、当研究所資源第2部第1課榎本稔氏に感謝します。

文献: 1) M. Enomoto et al.:石油学会誌 25 [5] 331 (1982)