

# レーザー脱離イオン化質量分析法による コールタールピッチの熱反応解析

## Thermal Reaction Analysis of Coal Tar Pitch by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry

齋藤真莉子 SAITO Mariko JFE ケミカル ケミカル研究所 化成品開発センター 副長  
酒井 稔 SAKAI Minoru JFE ケミカル ケミカル研究所 化成品開発センター 参事

### 要旨

レーザー脱離イオン化質量分析法を用いて、コールタールピッチとその熱反応の解析を行なった。ピッチは  $m/z$  160~6 000 程度のアルキル側鎖を持たない多環芳香族化合物を主として構成されており、そのうち  $m/z$  500 以上はトルエン不溶分 (TI) 側に存在するが、 $m/z$  500 以下はトルエン可溶分 (TS) と TI の両方に存在していることがわかった。熱反応によって TI 成分のピーク強度が上がる一方で、TS の分子量分布には大きな変化が見られなかった。このことは、TS 成分がランダムに他の成分 (TS や TI) と反応して TI 成分に変化していくことを示している。

### Abstract:

Laser desorption ionization mass spectrometry was applied for analysis of coal tar pitch and its thermal reaction. Pitch was found to consist of polycyclic aromatic hydrocarbons without alkyl side chains, with  $m/z$  ranging from 160 to 6 000. Although the compounds over  $m/z$  500 of molecular weight were observed only in toluene insoluble (TI) in pitch, the compounds below 500 were found both in toluene soluble (TS) and TI. The heat treatment increased the peak intensity of TI compounds. However, TS showed no significant change in the molecular weight distribution, suggesting that compounds in TS randomly react with TS or TI to be TI through thermal reaction.

## 1. はじめに

鉄鋼プロセスで副生成するコールタールを蒸留して得られるコールタールピッチは、熱処理を経て人造黒鉛電極のバインダーピッチを始めとするピッチ製品や、種々の炭素材料の原料として使用されている。ピッチは極めて多くの多環芳香族化合物の混合物であるため、組成の指標としては、トルエンやキノリンといった溶剤に対する不溶成分の割合が最も一般的に用いられている。このような指標は、ピッチの炭素収率などの特性と関連付けられ、重要な指標となっている。

一方、機器分析を用いた化学構造の解析も試みられており、ピッチ全体の平均構造を測定する手段として、核磁気共鳴、赤外分光などの手法がとられている<sup>1)</sup>。個々の構成成分の分析については、分析可能な成分に制限があるものの、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどが用いられている<sup>1,2)</sup>。また、サイズ排除クロマトグラフィーなどによる分子量分布の測定も行われている<sup>1-3)</sup>。

質量分析法もピッチの分析に適用されており、さまざまなイオン化でピッチを分析した結果がいくつか紹介されてい

る。電子イオン化法<sup>4)</sup>、化学イオン化法<sup>4)</sup>、もしくは液体イオン化法<sup>4,5)</sup>は、比較的分子量の低い成分の分析に用いられている。一方、高分子量成分の分析には、高速原子衝撃法<sup>6)</sup>、電界脱離<sup>7,8)</sup>法、レーザー脱離イオン化 (Laser desorption ionization: LDI)<sup>2,3)</sup>法、マトリックス支援レーザー脱離イオン化<sup>2,3)</sup>法の適用が報告されている。イオン化法によって適切な試料 (液体/固体、低分子量/高分子量)、フラグメンテーションの有無、成分による検出感度の差が異なるなどの違いがあり<sup>9)</sup>、構造解析や分子量分布の測定などの分析目的に応じて適切なイオン化方法がとられている。

本報告では、固体試料の測定にも適用可能な LDI 法を選択してピッチの質量分析を行ない、得られたマススペクトルからピッチの化学構造分布を推測し、ピッチの熱処理過程における反応について考察した結果について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 コールタールピッチの調製

#### 2.1.1 タールの蒸留

コークス炉 (JFE スチール) から発生したコールタールからキノリン不溶分 (Quinoline insoluble: QI) を除去したタールを以下の条件で蒸留し、軟化点が 77°C のピッチ A を得た。

2015年9月3日受付

表1 ピッチAおよびBの性状  
Table 1 Properties of pitch A and B

	Pitch A	Pitch B
Softening point (°C)	77.4	83.0
Toluene insoluble (TI) (mass%)	10.8	17.4
Quinoline insoluble (mass%)	< 0.01	< 0.01
Fixed carbon (mass%)	48.7	52.5
C* (mass%)	92.2	92.6
H* (mass%)	4.3	4.5
N* (mass%)	1.2	1.2
O* (mass%)	1.2	1.0
Mass loss of TI Room temperature (R. T.)-600°C** (mass%)	12.9	9.3

\*Elemental analysis (Thermo Fisher Scientific K. K., EA1110 CHNOS-O)

\*\*Thermogravimetry (Shimadzu Corp., DTG60-AH), in N<sub>2</sub> at 600°C at a heating rate of 2°C/min

蒸留は、タール 2.0 kg をガラス製の反応容器に仕込み、蒸留温度 320°C、蒸留圧力 31 kPa、N<sub>2</sub> を 1.5 l/min で吹き込みながら行なった。

### 2.1.2 ピッチの熱処理

ピッチ A を以下の条件で熱処理（以下、熱改質）し、ピッチ B を得た。熱改質後のピッチの収率は 97% であり、仕込んだピッチのほぼ全量を回収した。ピッチ A 200 g をガラス製の反応容器に仕込み、熱改質温度 340°C、常圧下、10 時間熱改質反応を行なった。

このようにして得られたピッチ A、ピッチ B の性状を表 1 に示す。ピッチ B はピッチ A と比較して、トルエン不溶分 (Toluene insoluble: TI) が 6.6% 増加していた。

## 2.2 分析試料の調製

分析にはピッチと、それをトルエンで溶剤分割したトルエン可溶分 (Toluene soluble: TS) と TI を用いた。トルエンによる溶剤分割では、工業分析 (JIS K 2425 に準拠) と同じ方法を用いて、TI と TS に分けた。

## 2.3 質量分析

(株)島津製作所製 AXIMA Performance を用いて、レーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) 法によるマスペクトルを得た。測定モードは Linear-Positive で、最大強度の 30~42% のパルスレーザー (N<sub>2</sub> レーザー、波長 337.1 nm) を照射して測定した。測定質量範囲は  $m/z$  1~10 000 とした。TS はサンプルプレート上に滴下し、風乾させた後に測定に供した。ピッチおよびその TI は乳鉢で粉碎し、得られた微粉末を導電性テープを用いてサンプルプレート上に薄く固着して測定を行なった。

## 3. 結果

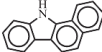

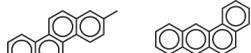
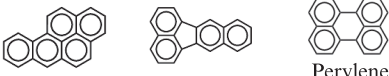
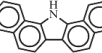
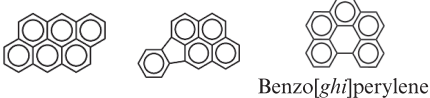
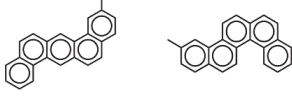

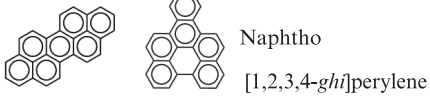

### 3.1 ピッチの構成成分

#### 3.1.1 ピッチ

図 1 にピッチ A のマスペクトルを示す。分子イオンピークと考えられる高強度のピークは 20 本を超えており、それに隣接して強度の小さいピーク (同位体など) が観測された。高強度のイオンピークにはそれぞれ対応する  $m/z$  の値を記したが、最も分子量が低いピークで 167、最も高いもので 500 程度であった。分子イオンピークの一部は、たとえば  $m/z$  228, 252, 276, あるいは  $m/z$  302, 326, 350 の組合せのように、 $\Delta m/z=24$  の規則的な間隔でピークが検出された。また、この他にも、 $m/z$  276, 326, 376 のように  $m/z$  が 50 間隔の規則性も見られた。

コールタールピッチは主として C 原子と H 原子、そして若干の O 原子、N 原子などから成る成分で構成されること (表

表 2 ピッチ中の多環芳香族化合物の推定構造  
Table 2 Estimated structure of polycyclic aromatic hydrocarbons in pitch

$m/z$	Structure
217	
228	
242	
252	 Perylene
267	
276	 Benzo[ghi]perylene
292	
302	
326	 Naphtho [1,2,3,4-ghi]perylene
350	

1), また側鎖をほとんど持たない多環芳香族から成っていること<sup>7)</sup>から、構造異性体の識別は困難であるものの、分子量を満足する構造を推定することができる。主なイオンピー

クの  $m/z$  と対応する化合物の推定構造を表2に示す。一部にN原子を含む芳香族化合物があるが、大部分は側鎖を持たない縮合多環芳香族化合物と推定された。この推定構造

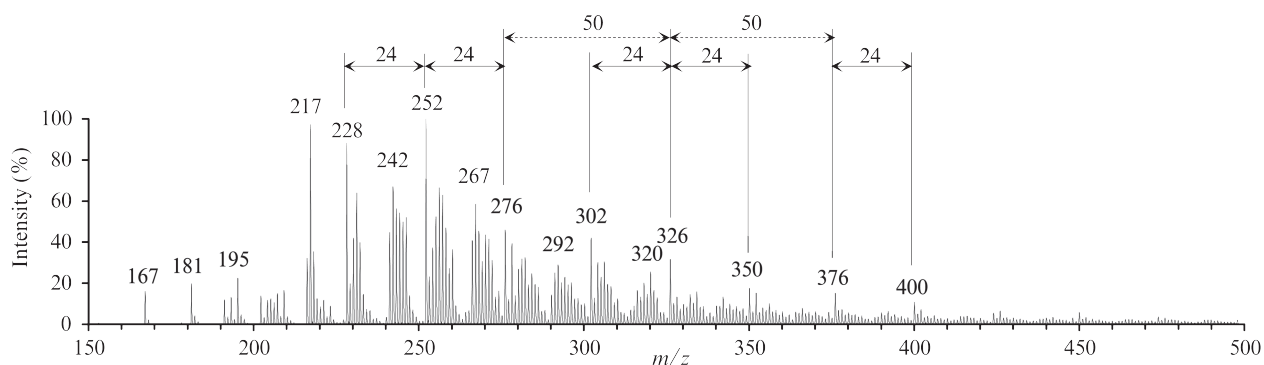


図1 ピッチ A の LDI (レーザー脱離イオン化) マススペクトル

Fig. 1 LDI Mass spectrum of pitch A

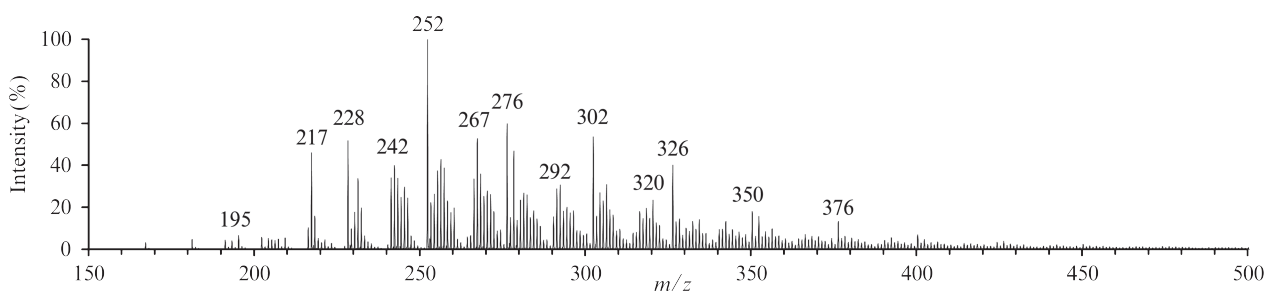


図2 ピッチ A をトルエンで溶剤分割した TS (トルエン可溶分) の LDI (レーザー脱離イオン化) マススペクトル

Fig. 2 LDI Mass spectrum of TS in pitch A

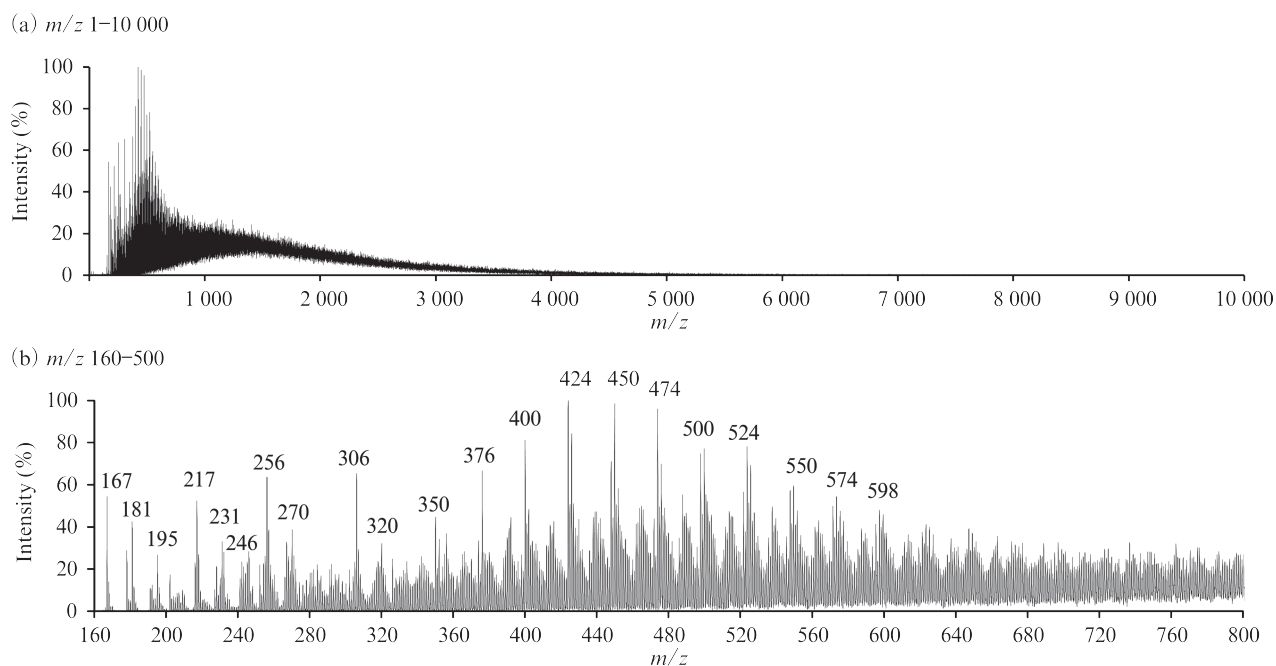


図3 ピッチ A をトルエンで溶剤分割した TI (トルエン不溶分) の LDI (レーザー脱離イオン化) マススペクトル

Fig. 3 LDI Mass spectrum of TI in pitch A

式によれば、 $\Delta m/z=24$ の規則的な分子量の増加は、たとえばペリレン (252)、ベンゾ[ghi]ペリレン (276) のようにペリ型縮合 (1つの芳香環の周りを取り囲むような形の縮合) で芳香環が1個増える関係に対応する。一方、 $m/z$ が50間隔の周期性は、ベンゾ[ghi]ペリレン (276)、ナフト[1, 2, 3,

4-ghi]ペリレン (326) のようにカタ型縮合 (芳香環が直線的な形で増加するような縮合) で芳香環数が1個増える場合に見られるものである<sup>8)</sup>。

### 3.1.2 ピッチのTSおよびTI

ピッチ全体のマスペクトルでは高分子量側の成分が測

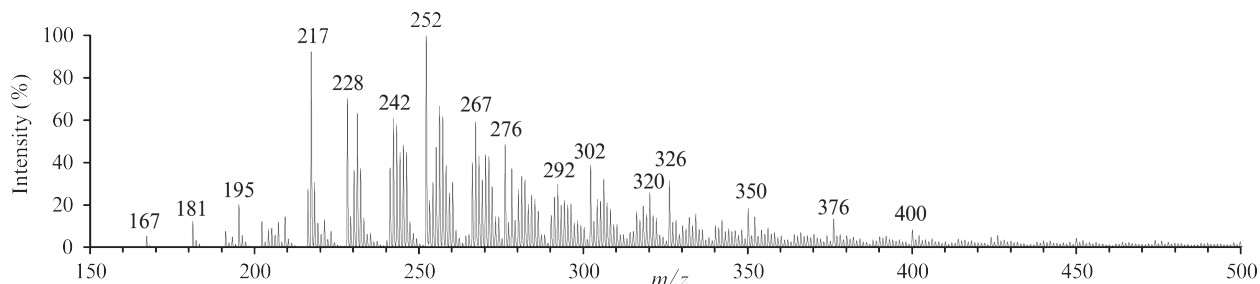


図4 ピッチBのLDI (レーザー脱離イオン化) マスペクトル

Fig. 4 LDI Mass spectrum of pitch B

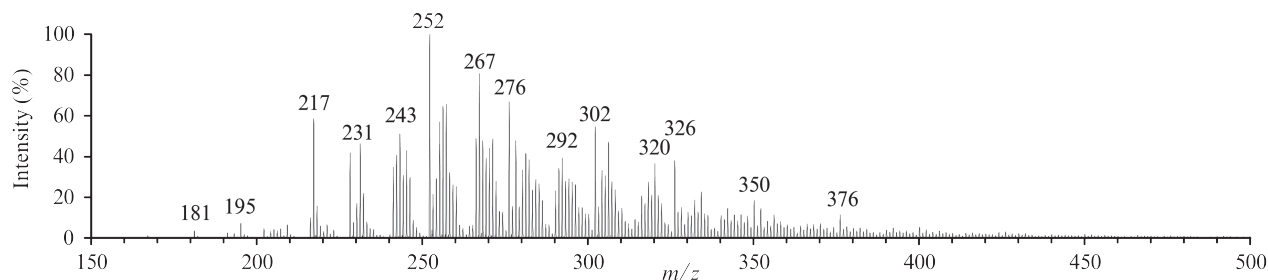


図5 ピッチBをトルエンで溶剤分割したTS (トルエン可溶分) のLDI (レーザー脱離イオン化) マスペクトル

Fig. 5 LDI Mass spectrum of TS in pitch B

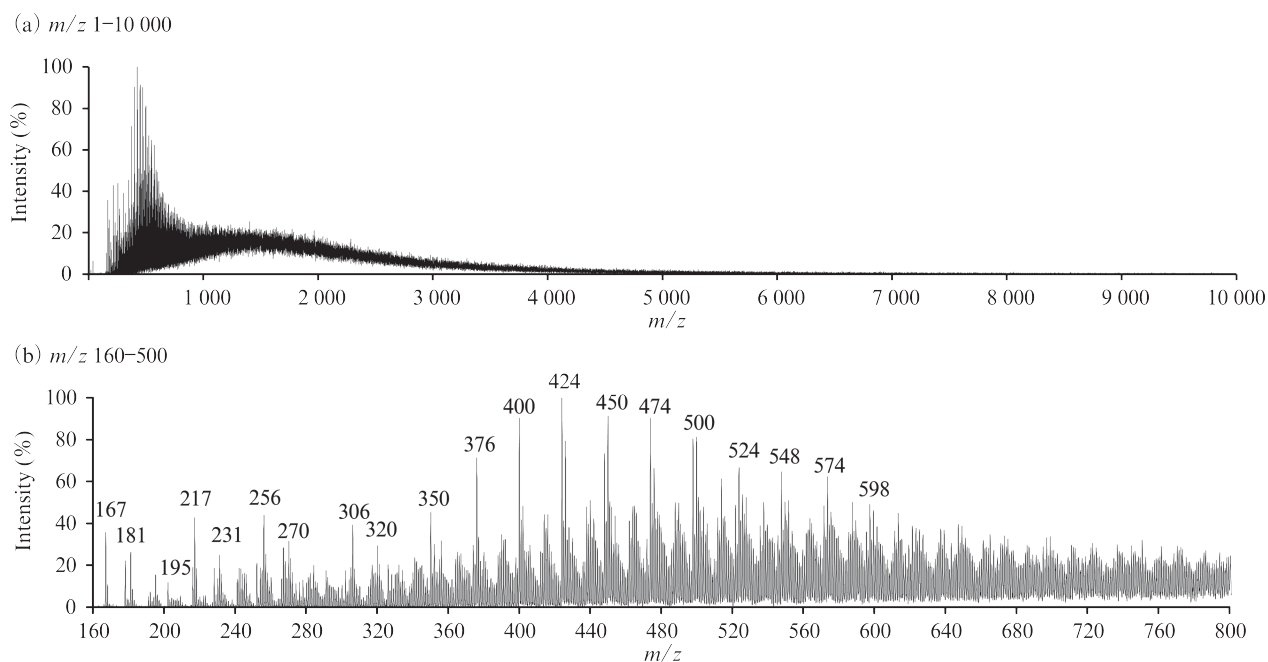


図6 ピッチBをトルエンで溶剤分割したTI (トルエン不溶分) のLDI (レーザー脱離イオン化) マスペクトル

Fig. 6 LDI Mass spectrum of TI in pitch B

定されなかったため、ピッチ A をトルエンで溶剤分割した TS および TI のマススペクトルを測定した。その結果を TS は図 2 に示し、TI については図 3 (a) に示す。

TS (図 2) はピッチ全体 (図 1) と極めてよく似たスペクトルを示し、高強度のイオンピークも同じであった。一方、TI は  $m/z$  167 から 5 000 ないしは 6 000 程度という高分子量領域までイオンが検出された (図 3 (a))。図 3 (b) は TS との比較を容易にするために TI の低分子量側のスペクトルを拡大したものであるが、TS と同じ分子量の  $m/z$  167~500 の成分が観察された。また、TS は  $m/z$  250 近傍で最も強度が高いスペクトル形状を示したが、TI ではこれより高い分子量 ( $m/z$  424) の近傍で最もピーク強度が高くなった。成分の詳細について見ると、TS で観察されたものと同じ分子量の成分は TI にも含まれているが、231, 246, 256, 270, 306 などのように、主ピークにわずかな違いがあるものも見られた。また、ピッチと TS のスペクトルで見られたピークの規則性 (24 間隔や 50 間隔) は、TI でも確認された。

$m/z$  500 以上でも主ピークと同位体ピークが観測されるが、分子量 650 以上になると両者の判別が困難になる傾向が見られた。判別可能な主ピークに着目すると、ここでも  $m/z$  550, 574, 598 のように  $\Delta m/z=24$  の規則性が見られた。

## 3.2 熱改質の影響

### 3.2.1 熱改質ピッチ

図 4 に熱改質したピッチ B のマススペクトルを示す。熱改質前のピッチ A (図 1) と比較すると、ピーク強度に多少の差はあるが、ほとんどの構成成分は同じである。熱改質によって TI は 6.6% 増加したが、特定のイオンのピーク強度が増加もしくは減少するなどのスペクトル形状の変化は見られなかった。

### 3.2.2 熱改質ピッチの TS

より詳細に熱改質の影響を調べるために、図 5 に熱改質ピッチ B の TS のマススペクトルを示す。ピッチ A の TS (図 2) と比較すると、たとえば  $m/z$  228 より 231 のピークの方が強度が高いなど、検出されるピークの強度に多少の差はあるが、主な検出成分は同じであった。熱改質処理を行なったため、ピッチ B はピッチ A より TI が増加 (逆に言えば TS は減少) しているが、特定の成分が増減するようなスペクトルの変化は見られなかった。また、主ピークを見ると、熱改質後に新たなピークの出現は観測されなかった。

### 3.2.3 熱改質ピッチの TI

次に、熱改質前後の TI を比較するために、ピッチ B の TI のマススペクトルを図 6 (a) に示す。熱改質後のピッチ B の TI では、熱改質前のピッチ A の TI (図 3 (a)) と同様に  $m/z$  167 から 5 000 ないしは 6 000 程度までの成分が検出されたが、ピッチ A の TI よりもわずかに  $m/z$  1 500~6 000 の成分の比率が高かった。

さらに、スペクトルの詳細を比較するため、低分子量側

のスペクトルを拡大して示した。ピッチ A の TI (図 3 (b)) と比較すると、ピークの強度に若干の差はあるが、同じイオンピークが観察された。また、 $m/z$  500~800 の範囲の比較でも (ピッチ B; 図 6 (b), ピッチ A; 図 3 (b)), ピッチ B の TI では  $m/z$  550 より 548 のピーク強度が高いなど、検出されるピークの強度に多少の差はあるが、その他の検出成分に差は見られなかった。

## 4. 考察

### 4.1 ピッチの化学構造

コールタールピッチおよび石油ピッチについて、マススペクトルで得られた分子量から構造を推定する試みがなされている。石油ピッチについては、側鎖メチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ ) に相当する  $\Delta m/z=14$  の間隔で出現する分子量が特徴的である<sup>7)</sup>が、コールタールピッチはこのような側鎖のない縮合多環芳香族から成っていることが報告されている<sup>3,5,7,8)</sup>。本結果でもコールタールピッチは側鎖を持たないという特徴を持つことが示されており、この特徴からコールタールピッチは石油ピッチと比較して熱的に安定であると推定できる。

### 4.2 溶剤分割

ピッチは多成分の混合物であり、各成分が相互溶解している系である。ここにトルエンを加えると、トルエンはピッチを低分子量側の成分から溶解していき、その溶解した成分がさらに高分子量の成分を溶解する。最終的に液相 (トルエンおよび溶解したピッチ成分) 側に溶解されずに残る成分が TI となる<sup>10)</sup>。

マススペクトルの  $m/z$  167~500 の領域では、TS 中にも TI 中にも存在する成分が確認されている (図 2, 図 3 (b))。この領域の成分は、液相への溶解度以上に存在することにより、一部は TS として、残りは TI として存在する可以考虑することができる。液相への溶解度には分子量が大きく寄与するが、TI 側の方に多く存在する  $m/z$  256, 270, 306 のような成分も見られているため、極性など、その他の要因の影響も考えられる。 $m/z$  が 500 を超えると、分子量の影響が顕著になるために、ほとんどの成分が TI となっている。

### 4.3 熱改質における反応

ピッチの熱改質では、芳香族化合物の脱水素が起点となるラジカル重合反応によって高分子量化が進行する (TS 成分の TI 成分への転換による TI の増加)。熱改質前後の TS のスペクトル (図 2, 図 5) を比較すると、スペクトルはほとんど同じであり、特定の成分の増減が見られなかった。これより、特定の TS 成分が TI 成分へ転換するのではなく、ランダムに反応していると推察される。また、熱改質前後の TI のスペクトル (図 3 (a), 図 6 (a)) を比較すると、改質後

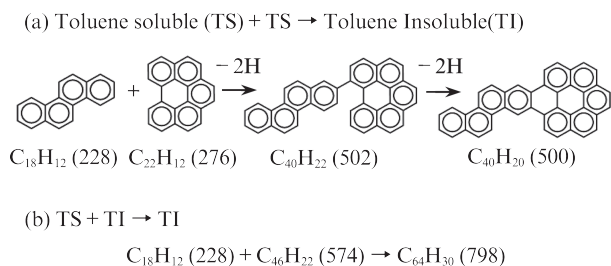


図7 ピッチの熱改質において推定される反応

Fig. 7 Plausible scheme of thermal reaction in pitch

の方が高分子量側の成分の比率が高いことから、熱改質によってTI成分もまた重質化している。このような結果より、表1で示したように、TIの加熱重量減少が低くなっている（逆に言えば残炭率が上昇）と考えられる。

ピッチの熱改質反応は、① TS成分+TS成分→TI成分、② TS成分+TI成分→TI成分、③ TI成分+TI成分→TI成分（分子量の増加）が考えられる。表1の構造式を基に、①と②の反応を図7に示した。

このような反応を通じてピッチ成分は重質化していくが、同時に縮合環の数が増していく。大きな縮合多環芳香族は相互作用によって、分子が積層しはじめ、メソフェーズが発生していくものと考えられる。

#### 4.4 質量分析の課題

本検討では、LDI-MS法によって最大で  $m/z$  6000 までのピッチ成分を分析し、その結果を用いてさまざまな考察を行なった。LDI-MS法はピッチのような混合物の分析には優れた分析法であるものの、質量分析に共通の課題として、高分子量成分の測定に限度があること、また、成分のイオン化効率の差による定量性の問題が挙げられる。しかしながら、これらの課題を把握した上で利用すれば、質量分析はピッチの化学構造に関する情報を得る手段であり、反応メカニズムの考察に有用である。

#### 5. おわりに

今まで述べてきたように、LDI-MSをコールタールピッチの分析に適用するには、いくつかの課題があるものの、そこから多くの有用な情報を得ることができる。本報告では、熱処理前後のピッチの構成成分をLDI-MSで分析することによ

り、工業分析で一般的に用いられているTSとTIの化学構造を解析し、そこから熱改質反応のスキームの一部を明らかにすることができた。

このような基礎的な知見は製品開発と製造技術の基盤となるものである。JFEケミカルは長年培ってきた製造技術を基にして、バインダーピッチ、含浸ピッチなどのピッチ製品を製造している。今後もこのような基礎的な解析を進めながら、製造技術を発展させ、お客様のニーズに合わせた製品を造りこんでいきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 持田勲. “炭素材料原料とそのキャラクタリゼーション”. 炭素材の化学と工学. 朝倉書店, 1990, p. 49-86.
- 2) Herod, Alan A.; Bartle, Keith D. Rafael Kandiyoti. Characterization of Heavy Hydrocarbons by Chromatographic and Mass Spectrometric Methods: An Overview. Energy & Fuels. 2007, vol. 21, no. 4, p. 2176-2203.
- 3) Millan, Marcos; Morgan, Trevor J.; Behrouzi, Mahtab; Karaca, Fatma; Galmes, Carolina; Herod, Alan A.; Kandiyoti, Rafael. The high-mass component ( $> m/z$  10000) of coal tar pitch by matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry and size-exclusion chromatography. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2005, vol. 19, p. 1867-1873.
- 4) 藤岡裕二, 小池俊夫. 質量分析法による多環芳香族炭化水素のキャラクタリゼーション. 材料とプロセス. 1990, vol. 3, no. 2, p. 566-569.
- 5) 藤岡裕二, 土屋正彦. 液体イオン化質量分析法によるコールタールピッチの分析. 分析化学. 1988, vol. 37, no. 1, p. 17-24.
- 6) 志村真, 鈴木逸子, 松村泰治. コールタールピッチ中の窒素化合物の分析. 鉄と鋼. 1991, vol. 77, no. 12, p. 2189-2195.
- 7) 田子澄男, 今井勇, 佐藤克行. 電界脱離質量スペクトル法によるコールタールおよび石油タール各ピッチの多環芳香族分析. 石油学会誌. 1984, vol. 27, no. 4, p. 341-347.
- 8) 藤岡裕二. 分子イオンスペクトルを利用した多環芳香族炭化水素の構造解析法. 鉄と鋼. 1999, vol. 85, no. 2, p. 189-194.
- 9) Gross, J. H. マススペクトロメトリー. 日本質量分析学会出版委員会訳, 丸善出版, 2012, 566p.
- 10) 羽多野仁美, 杉辺英考. ピッチの熱処理に伴うベンゼン不溶成分量の増加に対する軽質成分の影響. 石油学会誌. 1995, vol. 38, no. 4, p. 244-250.



齋藤真莉子



酒井 稔