

# 吸着カラムクロマトグラフィー-重量法による 重質油の組成分析

山本 洋次郎\*

(1985年3月7日受理)

石油の常圧蒸留残油 (AR) 及びその水素化分解生成油の常圧蒸留残油 (HCRP) 中のマルテン分をシリカゲルやアルミナゲルを用いた吸着カラムクロマトグラフィーによって脂肪族飽和炭化水素, 芳香族炭化水素及び樹脂状物質の3成分に分離した後, 各々を重量分析することにより組成分析を行った。吸着カラムクロマトグラフィーにおける分離条件を検討した結果, マルテン分の分離には, AR, HCRP 共に平均細孔径 60 Å 程度のシリカゲルを用いるのが良いことが明らかになった。又, AR, HCRP に含有されるマルテン分についてゲル浸透クロマトグラフィーにより分子径を調べたところ, いずれの場合も 3~100 Å の分子鎖長を有する分子から成っており, 90~97% は 60 Å 以下であることが分かった。

## 1 緒 言

近年の石油事情に関連して重質油の軽質化技術の開発研究が盛んに進められているが, 重質油処理の際に起こる諸反応の特性を把握するには原料油及び反応生成油のキャラクタリゼーションが必要である。

重質油は, 分子量が大きく複雑な構造を有する極めて多くの種類の化合物から成っており, それらを個々に単離することは不可能である。従って, 重質油では種々の分離法を組み合わせ, 化学構造の類似する化合物群ごとに分離して幾つかの画分に分けた後, 各画分について赤外吸収 (IR), 核磁気共鳴 (NMR) などのスペクトル分析により構造解析を行い, 得られた種々の構造パラメーターを用いて各画分を特性づける<sup>1)~5)</sup>のが最も一般的である。

重質油の分離法としては, 飯島法<sup>6)</sup>, ASTM 法<sup>7)</sup>, USBM-API 法<sup>8)</sup>に代表されるようなアルミナゲルやシリカゲルなどを用いる吸着カラムクロマトグラフィーによる方法が古くから一般に用いられている。最近では, 同種のゲルを用いた分取高速液体クロマトグラフィーによる分離も試みられている<sup>9)10)</sup>。これらのクロマトグラフィーでは, あらかじめアスファルテン分 (ヘプタン不溶分) を除いたマルテン分についてシリカゲルやアルミナゲルを固定相として用い, 極性の異なる溶離溶媒で脂

肪族飽和炭化水素, 芳香族炭化水素, 樹脂状物質を順次溶出させ飽和分, 芳香族分, 樹脂分の3画分に分離する。

一般に吸着クロマトグラフィーでは, 固定相の種類, 活性化の条件及び細孔径などの因子が分離能を大きく左右する。中でも固定相の細孔径の違いは特に大きな影響を及ぼす。分離しようとする成分の分子径より小さな細孔径のゲルを用いると, その成分は吸着されずにそのまま溶出し, 逆にゲルの細孔径が大きすぎると分離能が低下することが予想される。従って, 対象とする試料ごとに十分な検討が必要である。

そこで本研究においては, 数種の石油の常圧蒸留残油 (AR) 及びそれらの水素化分解生成油の常圧蒸留残油 (HCRP) について, ゲル浸透クロマトグラフィーにより含有成分の分子径を調べるとともに, 細孔径の異なる数種のシリカゲルやアルミナゲルを用いて吸着カラムクロマトグラフィーを行い, 飽和分, 芳香族分, 樹脂分への分離の条件を検討した。

## 2 実 験

### 2.1 試料及び試薬

アラビアンライト (AL), アラビアンヘビー (AH), クエート (KU), カタール (QT) の常圧蒸留残油 (AR) 4種, 及び AL の AR を 400°C で, AH の AR を 400°C 及び 420°C でそれぞれ水素化分解処理して生成した油を再び常圧蒸留したときの 343°C 残油分 (HCRP) 3種の計7種を供試料とした。

\* 丸善石油(株)研究所: 340-01 埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂 1134-2

ヘプタン、ベンゼン及びメタノールは和光純薬工業製試薬特級を用い、テトラヒドロフランは国産化学製試薬一級を用いた。

吸着カラムクロマトグラフィーに用いた各種のシリカゲル及びアルミナゲルは Table 1 に示したとおりである。シリカゲルは 250°C で 20 時間、アルミナゲルは 400°C で 20 時間活性化して用いた。

Table 1 Various gels used for adsorption column chromatography in this experiment

Gel	Particle size/ $\mu\text{m}^\dagger$	Pore size/ $\text{\AA}^\dagger$	Surface area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}\dagger$	Supplier
Silica-A	74~150	24	600	Fuji Davison
Silica-B	63~200	60	500	Merck
Silica-C	63~200	100	400	Merck
Alumina-A	44~150	60	90	Wako
Alumina-B	63~200	90	90	Merck

$\dagger$  Information from supplier

## 2.2 装置

分子量分布は、東洋曹達工業製 HLC-802UR 型ゲルパーミエーションクロマトグラフを用い、同社製の 2 本のカラム (G4000H8 及び G3000H8) を直列に継ぎ、テトラヒドロフラン溶液で測定した。

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは、日本電子製 JNM-FX90Q 型 FT-NMR 装置を用い、重クロロホルム溶液でテトラメチルシラン (TMS) を内部基準物質として測定した。

IR スペクトルの測定は、島津製作所製 IR-440 型赤外分光光度計を用い、薄膜法で行った。

## 2.3 組成分析法

吸着カラムクロマトグラフィーによる成分分離は以下の方法により行った。あらかじめ試料 2g をヘプタン 60 ml に溶解し、不溶成分はアスファルテン分として分別して除いた。溶解したマルテン分 (Ma) について、内径 2 cm, 長さ 50 cm のガラス製クロマト管に Table 1 の各種のゲル 80 g をヘプタンでスラリー状にして充てんしたカラムを用い、ヘプタン、ベンゼン及びメタノール-ベンゼン (1:1) の各 300 ml で飽和分 (Sa 画分)、芳香族分 (Ar 画分) 及び樹脂分 (Re 画分) を溶離した。各画分について溶媒留出後、重量分析を行って組成を決定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 重質油の分子径

重質油を構成する各成分の分子径を正確に求めることは困難である。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) では式 (1) を用いて分子鎖長 ( $L_m$ ) を求めることができる<sup>11)</sup>ので、重質油のサイズキャラクタリゼーションに用

いることができる<sup>12)~14)</sup>。

$$L_m = \text{分子量}/Q \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $Q$  は 1  $\text{\AA}$  当たりの分子量を表す  $Q$  因子である。

本研究においては、 $Q$  因子が 41<sup>15)</sup> のポリスチレンを標準物質として用い、4 種の AR 及び 3 種の HCRP について GPC における溶出位置から分子量及び  $L_m$  を求めた。

Fig. 1 に代表的な例として AH-AR の GPC クロマトグラムを示し、4 種の AR と 3 種の HCRP について求めた分子鎖長分布を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。

AR については、油種間の差違はほとんど認められず、いずれも数  $\text{\AA}$  から 100  $\text{\AA}$  程度の分子から成っており、その 90~97% は 60  $\text{\AA}$  以下の分子であることが分かった。一方、HCRP については、油種間に若干の差違が認められたが、これは水素化分解反応の受け方の違いによると考えられる。しかし、全般的には AR と同

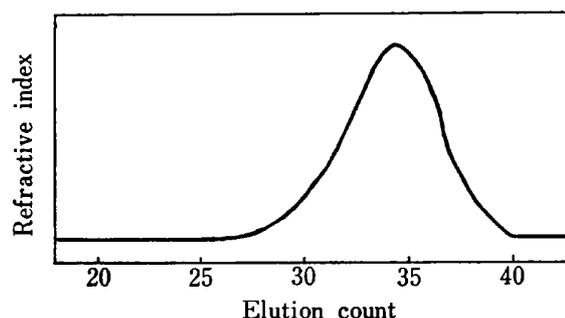


Fig. 1 Typical gel permeation chromatogram of AH-AR

Column: TSK gel G4000H8 (7.5 mm i. d.  $\times$  60 cm) + G3000H8 (7.5 mm i. d.  $\times$  60 cm);  
Eluting solvent: Tetrahydrofuran; Flow rate: 1.0 ml/min

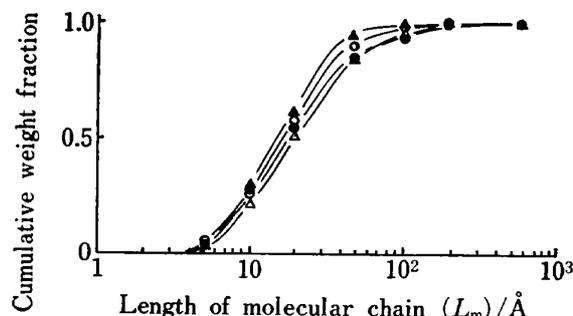


Fig. 2 Cumulative molecular size distributions of various ARs (distilled residue under atmospheric pressure)

○: AL (Arabian light-AR); △: AH (Arabian heavy-AR); ●: KU (Kuwait-AR); ▲: QT (Qatar-AR)

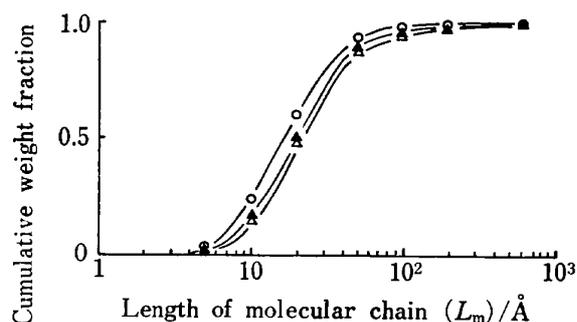


Fig. 3 Cumulative molecular size distributions of various HCRPs (hydrocracked product)

○: AL-HCRP; △: AH-HCRP1; ▲: AH-HCRP2

様に数 Å から 100 Å 程度の分子から成っており、その 90~97% は 60 Å 以下の分子であることが分かった。

### 3.2 各種ゲルによる Ma の分離

AH-AR 及び AH-HCRP2 のマルテン分 (AH-AR-Ma, AH-HCRP2-Ma) について、細孔径の異なる 3 種のシリカゲル (シリカ-A, B, C) 並びに 2 種のアルミナゲル (アルミナ-A, B) の計 5 種のゲルを用いて Sa, Ar, Re の三つの画分への分離を行った。その結果を Table 2 及び Table 3 に示した。

AH-AR-Ma 及び AH-HCRP2-Ma ともに、シリカゲルでは平均細孔径が 60 Å のシリカ-B を用いた場合

Table 2 Results of compositional analysis of AH-AR-Ma using various gels

Gel	Found, wt%		
	Sa	Ar	Re
Silica-A	43.0	51.3	5.7
Silica-B	31.1	55.5	13.3
Silica-C	33.4	55.1	11.5
Alumina-A	32.6	47.8	19.6
Alumina-B	39.4	43.8	16.8

Sample weight : 2 g

Table 3 Results of compositional analysis of AH-HCRP2-Ma using various gels

Gel	Found, wt%		
	Sa	Ar	Re
Silica-A	54.1	43.7	2.2
Silica-B	47.9	47.9	4.2
Silica-C	49.4	46.9	3.7
Alumina-A	50.8	43.0	6.2
Alumina-B	53.3	40.9	5.8

Sample weight : 2 g

に Sa 画分が最も少なく、細孔径が 24 Å と小さいシリカ-A や 100 Å と大きいシリカ-C では Sa 画分は多くなる傾向が認められた。特に、シリカ-A ではその傾向が著しいことが分かった。又、シリカゲルとアルミナを比べると、同じ細孔径ではアルミナを用いた場合のほうが、Sa 画分は若干多くなる傾向が認められた。

シリカ-B を用いて分離した AH-AR-Ma の Sa, Ar, Re の各画分の GPC クロマトグラム, IR スペクトル及び  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを Fig. 4~Fig. 6 に示した。

Fig. 4 から Sa, Ar, Re 画分はそれぞれ 4~90 Å, 3~190 Å, 3~320 Å 程度の分子鎖長分布をもった分子群から成っていることが分かる。又、IR スペクトルにおいて、Sa 画分には飽和炭化水素の CH に関する吸収のみで、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近の芳香環の C=C 伸縮振動及び  $800\text{ cm}^{-1}$  付近の芳香環の CH 面外変角振動に由来する吸収はほとんど認められなかった。一方、Ar 画分では  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近の芳香環の C=C 伸縮振動及び  $800\text{ cm}^{-1}$  付近の芳香環の CH 面外変角振動に由来する吸収が認められ、Re 画分に認められるような  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近の C=O 伸縮振動に由来する吸収は認められなかった。 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいても、Sa 画分には通常

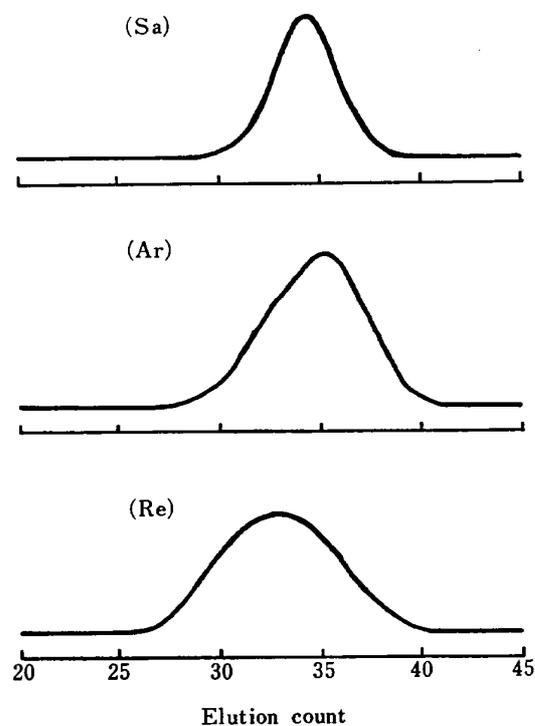


Fig. 4 Gel permeation chromatograms of saturated aliphatic hydrocarbon (Sa), aromatic hydrocarbon (Ar) and resin (Re) fractions separated from AH-AR with Silica-B

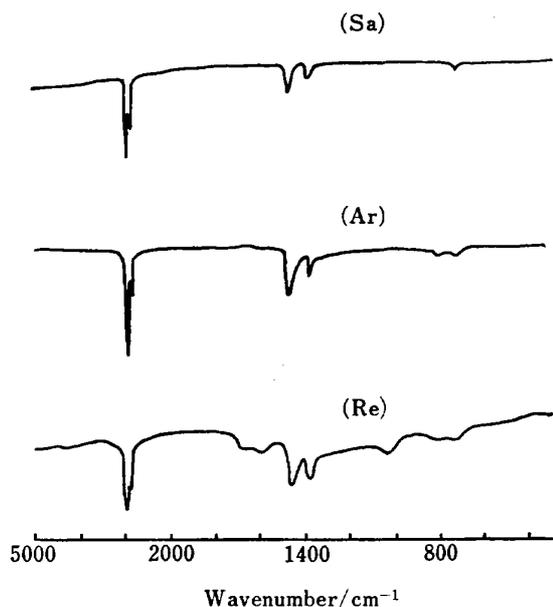


Fig. 5 IR absorption spectra of Sa, Ar and Re fractions separated from AH-AR with Silica-B

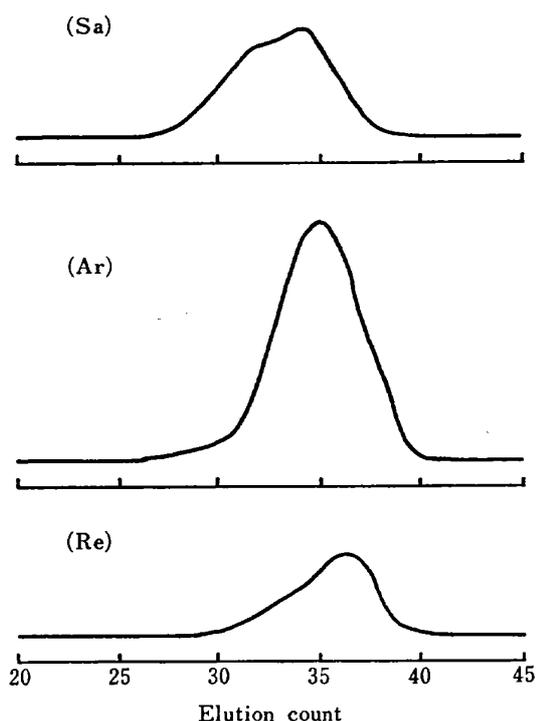


Fig. 7 Gel permeation chromatograms of Sa, Ar and Re fractions separated from AH-AR with Silica-A

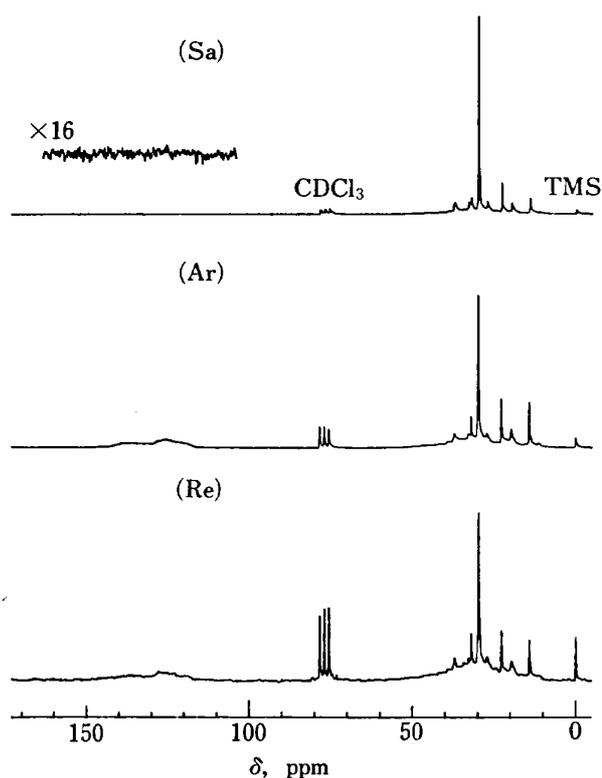


Fig. 6  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Sa, Ar and Re fractions separated from AH-AR with Silica-B

110~160 ppm の化学シフト領域に認められる芳香族炭素のシグナルはほとんど認められなかった。このことは、シリカ-B により Sa, Ar, Re の3画分への分離が

良好に行われたことを裏付けるものであり、平均細孔径 60 Å 程度のシリカゲルを用いれば AR や HCRP の Ma 中の脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素、樹脂状物質を良好に分離できることが分かった。

シリカ-A による分離において、Sa 画分がシリカ-B に比べて多いのは、Fig. 7 及び Fig. 8 から分かるように、芳香族炭化水素や樹脂状物質のうちで分子鎖長が 30 Å 以上の大きな分子がほとんど吸着されずに溶出したことによるものと推察される。シリカ-A により分離した Sa 画分について、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル及び IR スペクトルを測定した結果、芳香族炭素や C=O の存在が認められたことは、上記の推論の妥当性を裏付けるものと考えられる。結局、平均細孔径が 24 Å と小さいシリカ-A では AR や HCRP の Ma 中の脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素、樹脂状物質をうまく分離することはできない。

以上のように、平均細孔径 60 Å 程度のシリカゲルをゲル比 40 で充てんしたカラムを用い、ヘプタン、ベンゼン及びメタノール-ベンゼン (1:1) で順次溶離させれば、AR や HCRP 中の Ma を脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素及び樹脂状物質の3成分に分離できることが明らかになった。この方法はカラムクロマトグラフィーで分離し、得られた画分の重さを量るという簡便な

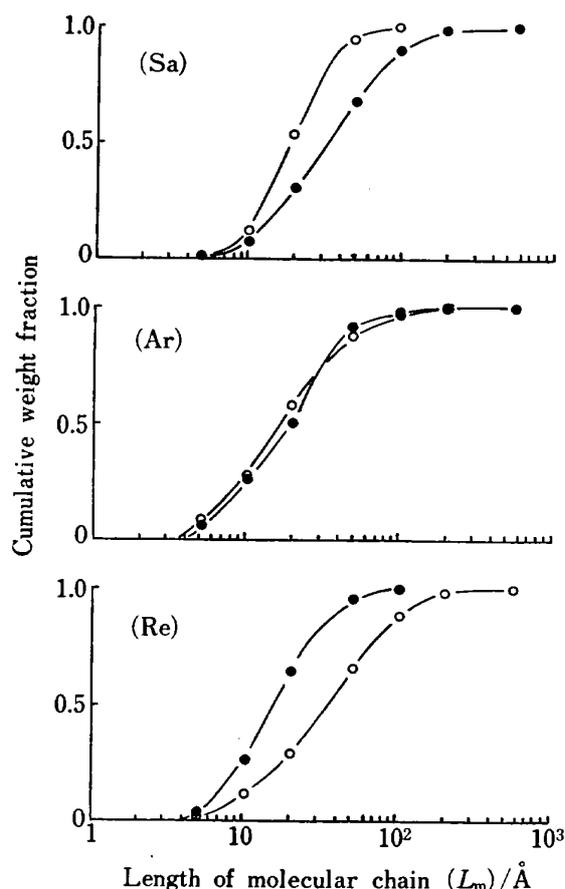


Fig. 8 Comparison of cumulative molecular size distributions in Sa, Ar, Re fractions separated from AH-AR with Silica-A and Silica-B

● : Silica-A; ○ : Silica-B

手法により重質油の組成分析をすることができるという点で実用上価値あるものとする。

#### 文 献

- 1) J. M. Dereppe, C. Moreaux, H. Castex : *Fuel*, **57**, 435 (1978).
- 2) 武上善信, 渡部良久, 鈴木俊光, 光藤武明, 伊藤真樹 : *燃協*, **58**, 350 (1979).
- 3) E. M. Dickinson : *Fuel*, **59**, 290 (1980).
- 4) S.-A. Qian, C.-F. Li, P.-Z. Zhang : *Fuel*, **63**, 268 (1984).
- 5) 山本洋次郎 : *石油誌*, **27**, 193 (1984).

- 6) 飯島 博 : *石油誌*, **13**, 606 (1970).
- 7) ASTM Part 15, 1289 (1982).
- 8) D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, C. J. Thompson : *ACS, Div. Petrol. Chem., Prep.*, **17**, A65 (1972).
- 9) J. W. Vogh, J. S. Thomson : *Anal. Chem.*, **53**, 1345 (1981).
- 10) P. Pei, J. Britton, Jr., S. Hsu : *J. Liq. Chromatogr.*, **6**, 627 (1983).
- 11) J. G. Hendrickson, J. C. Moore : *J. Poly. Sci., A-1*, **4**, 167 (1966).
- 12) H. V. Drushel : *ACS, Div. Petrol. Chem., Prep.*, **17**, F92 (1972).
- 13) G. Hall, S. P. Herron : *ACS, Div. Petrol. Chem., Prep.*, **24**, 924 (1979).
- 14) 野村宏次, 佐藤鉄夫, 関戸容夫, 大口 豊 : *石油誌*, **25**, 1 (1982).
- 15) 武内次夫, 森 定雄 : “ゲルクロマトグラフィ”, p. 121 (1975), (講談社).

☆

**Compositional analysis of heavy oils by adsorption column chromatography-gravimetry.** Yojiro YAMAMOTO (Research Center, Maruzen Oil Co., Ltd., 1134-2, Gongendo, Satte-cho, Kitakatsushika-gun, Saitama 340-01)

Separating conditions of maltens contained in distilled residues of petroleum under atmospheric pressure (AR) and those from their hydrocracked products (HCRP) by adsorption column chromatography using silica gel or alumina gel, have been investigated. Distributions of molecular chain length in maltens from several ARs and their HCRPs were measured by gel permeation chromatography (GPC). The results indicated that molecular sizes of maltens were in the range of a few~100 Å, and that 90~97% of them were smaller than 60 Å. Using several silica gels and alumina gels with different pore sizes, separation behavior of maltens into three hydrocarbon types, such as saturated aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and resin, by column chromatography was examined. From IR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of separated fractions, it was found that good separation could be achieved by using the silica gel with mean pore size of 60 Å.

(Received March 7, 1985)

#### Keyword phrases

compositional analysis of heavy oil; separating condition for adsorption column chromatography with silica gel; molecular size distribution of heavy oil.