[Technical Report]

Separation of Asphaltene Using Columns Packed with Teflon Beads

Shinya SATO* and Toshimasa TAKANOHASHI

Energy Technology Research Inst., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, JAPAN

(Received July 25, 2011)

A new simple separation method was proposed for the laboratory-scale separation of asphaltene using columns packed with Teflon-beads. At first, a column packed with Teflon-beads having an inner diameter of 10–30 mm was washed with heptane, and then heavy oil–heptane solution was introduced into the column, followed by eluting remaining maltene using heptane. After the maltene recovery, dichloromethane was introduced from the bottom of the column to elute trapped asphaltene from the top of the column. The maximum asphaltene amount of the column under operational conditions was nearly proportional to the cross-section area of the column, for example, 0.8 g using a column having an inner diameter of 20 mm. The recoveries and H/C atomic ratio of maltenes and asphaltenes were almost the same as those obtained by conventional centrifugation methods, indicating the proposed method was equivalent to centrifugation methods. The proposed method was also useful for the recovery of small amounts of asphaltene such as 50 mg.

Keywords

Heavy oil, Asphaltene, Separation, Teflon bead, Column

1. 緒 論

アスファルテンの性状を明らかにすることは重質油の処理におけるコーク生成などの諸問題を把握する上で重要である。アスファルテンの溶剤分別法は古くから検討されており、現在ではIP134法が標準となっている。この方法は試料を40倍の容量のヘプタンに溶かし、加熱攪拌、24 h 放置後、汙紙で汉過するものである¹⁾。この方法ではアスファルテンの沈殿が非常に細かい場合、一部が汉紙の目を通り抜けてマルテンに混入する可能性がある。また、沈殿量が多い場合、目詰まりを起こして汉過に長時間かかる場合がある。

このような欠点を回避するために遠心分離機を用いることも多用されている^{2)–3)}。この方法では比較的短時間で数 g のアスファルテンを分離回収できるが、一般的な3000 rpm 程度のもではアスファルテンが十分には沈殿しない。高速回転（～15,000 rpm）の遠心分離機を用いれば、ほぼ完全な沈殿が可能であるが、このような遠心分離機は高価であり、どこでも利用できるわけではない。また、高速回転中の溶剤の揮発を抑制するためローターを0℃程度に冷却するので、マイクロワックスの析出が懸念される。

一方、Schabron ら⁴⁾はテフロン（PTFE）系充填剤を用いてアスファルテンのオン-カラム定量法を報告した。これはカラムに導入した重質油にヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、ジクロロメタンの順に溶剤を変えて、それぞれの溶剤に溶けた

部分を450～700 nmの可視光や光散乱エバポレーター検出器で定量するというものである。アスファルテンは液体クロマトグラフィーで一般的に用いられるカラムに吸着する可能性があり、従来はあまり用いられていなかった。しかし、Schaborn らは吸着力のほとんどないテフロン系ビーズを充填剤とすることで、アスファルテンのカラム分離を可能とした。ただし、この方法は少量の試料でのアスファルテンの定量を目的としたものであり、分取を目的としていないので、アスファルテンの性状を分析することはできない。

そこで著者らは、これらの欠点を回避し、比較的安価な器材であまり熟練度を求められない方法として、テフロン系ビーズを充填剤とした分取カラムによるアスファルテンの分取を試みた。本報告ではその方法および分取の結果を報告する。

2. 実験方法

2.1. 試料

重質油の試料は主にアラビアンライトの減圧残油（A）を用い、さらに効果を確認するため、オイルサンドビチューメンとパラフィン系原油の常圧残油（BおよびC）^{5),6)}を用いた。

充填剤にはPTFE系のガスクロマトグラフ用充填剤Flusin T（80～100 mesh, GLサイエンス社製）を200℃、常圧、空気雰囲気下で1時間処理したものを用いた。溶剤はヘプタン（和光純薬工業製、特級）およびジクロロメタン（CH₂Cl₂, 和光純薬工業製、HPLC用）を用いた。

2.2. 装置

本研究にはFigs. 1および2に示す二つのタイプのカラムを用いた（Type IおよびType II）。Type Iは内径10～30 mmのガ

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: s-sato@aist.go.jp

Fig. 1 Separation Steps Using a Type I Column

Fig. 2 Separation Steps Using a Type II Column

ラス製クロマト管の下部にグラスフィルターを有するもので、これに高さ約10 cmの充填剤を詰め、グラスウールで止めたものである。本研究の結果の大部分はこのタイプで得た。

Type IIは内径20 mmのグラスフィルター付クロマトグラフ管の下部および中間部に三方コックを有するものである。下部の三方コックには横向きの管にアスファルテン回収時に CH_2Cl_2 を高速液体クロマトグラフ用ポンプから送るための配管を接続するジョイントが付いている。同様に、上部のコックには下向きの管にテフロン管(1/8インチ)を接続するジョイントが付いている。また、通常の操作ではカラムの上端はガラス栓で閉じられている。

2.3. 操作および分析

2.3.1. 試料の調製

規定量(1～10 g)の重質油試料に重量に対して40倍の体積

のヘプタンを加え、1～2時間還流の後、室温で終夜(16時間以上)放置してヘプタン可溶分(マルテン)と不溶分(アスファルテン)を含むヘプタン溶液(アスファルテン溶液)を調製した。

2.3.2. Type I カラムでの分離操作

Type Iのカラムを用いた操作手順をFig. 1に示す。最初に充填剤を充填したカラムに上部よりヘプタンを送入し、充填剤をヘプタンで満たした(Step 1)。次いで、アスファルテン溶液をカラムに通し、流出液に色がつかなくなるまでヘプタンで洗浄し、マルテンを回収した。その際、必要に応じてカラム出口を減圧にして吸引汙過を行い、流出量を液滴が確認できる速度以下(概ね10滴/秒以下)に保った(Step 2)。その後、 CH_2Cl_2 をカラム下部よりポンプで送入了。この際、 CH_2Cl_2 の送入状況はカラムの色の変化で判断した(Step 3)。 CH_2Cl_2 がカラ

ム上部に到達したら、カラムを逆さにし、 CH_2Cl_2 でアスファルテンを溶出し、カラムの壁を洗浄した (Step 4)。なお、流出操作は1時間以内を目安とし、1時間以上かかる場合は処理不能と判断した。

2.3.3. Type II カラムでの操作

Type II のカラムを用いた操作手順を Fig. 2 に示す。最初に充填剤を充填したカラムに上部よりヘプタンを送入し、充填剤をヘプタンで満たした (Step 1)。次いで、ヘプタンが満たされた状態でカラムの塔頂に栓をした後、アスファルテン溶液の容器に上部の三方コックに接続したテフロン管をさし、減圧ポンプで受器側を軽い減圧にすることにより容器内のアスファルテン溶液をカラムに供給した。アスファルテン溶液が全て供給されたら、吸引を続けながら 100 mL のヘプタンを数回に分けて容器に注ぎ、容器とカラムを洗浄した (Step 2)。洗浄が終わったら、カラム下部よりポンプで CH_2Cl_2 を送入し、アスファルテンを CH_2Cl_2 溶液としてアスファルテン受器に回収した (Step 3)。

2.3.4. マルテンとアスファルテンの含有量

前述の操作で回収されたヘプタン溶液および CH_2Cl_2 溶液からエバポレーターで溶剤を留去した後、回収されたマルテンとアスファルテンを 80 °C で終夜 (12 時間以上) 減圧乾燥して両者を回収した。両者の回収率の合計はほぼ 100 % であった。

本法の評価は、まず遠心分離機を用いたアスファルテンの回収率で行い、両者の回収率が相対誤差で 10 wt% 以下の場合に有意差なしとした¹⁾⁶⁾。試料 A については IP 法に準拠した熱時汙過による分離を行い、回収率を比較した。次に、回収したマルテンとアスファルテンの元素分析による H/C 原子比を比較した。アスファルテンやマルテンでは水素含有量は概ね 7~10 wt% であり、元素分析の誤差は絶対値で $\pm 0.3\%$ 程度であることから、水素の元素分析における相対誤差は約 3 wt% である。このことより H/C の誤差は主に水素の相対誤差であり、3 % 程度となる。そこで遠心分離法とカラム分離法の H/C 原子比の相対誤差が 3 % 以内の場合は試料に有意差はないとした。

3. 結果と考察

3.1. テフロン系充填剤の性状

Flusin T はガスクロマトグラフのカラム用担体であるので、液相を保持する機能がある。しかし、そのためにアスファルテンが担体に吸着して回収できない可能性がある。そこで、担体を最高使用温度である 160 °C よりも高い温度で加熱処理し、表面を軽度溶解させることにより担体の比表面積を小さくする方法を検討した。処理前の担体の比表面積を BET 法で測定した結果は 3.4 m^2/g であった。処理温度が 220 °C 以上では担体そのものが溶け、担体の粒子同士が融合した。そこでこのような融合の起こらない温度の 200 °C で 1~5 時間処理したところ、比表面積が 1 時間の処理で 1.2 m^2/g まで、5 時間では 1.0 m^2/g まで減少した (Fig. 3)。処理時間が 1 時間と 5 時間で比表面積があまり変わらなかったため、担体の処理は 200 °C、1 時間とした。

3.2. 充填剤の充填量の効果

3.2.1. 充填高さ

内径 10 mm の Type I のカラムに担体を高さ 10 cm に充填し、

Fig. 3 Surface Area Decrease of Flusin T by Heating at 200 °C

0.5~2 g の試料 A のヘプタン溶液を処理したところ、アスファルテンはカラム上端より 1~3 cm まで沈降した。しかし、カラムの下端からの流出液にアスファルテンの存在による濁りは見られなかった。このことからアスファルテンの沈降は数 cm 程度と予想されたが、本実験では予想外の沈降を考慮し、他のカラムでも高さを約 10 cm に統一した。

なお、2 g の試料 A を用いた場合にはヘプタン溶液の流出が極端に遅くなり、30 分以上の時間がかかるようになった。内径 10 mm のカラムを用いた分離では、この量がほぼ限界であった。このときのアスファルテン析出量は約 0.2 g であった。

3.2.2. 終点の判定

試料をカラムに通した後、洗浄用ヘプタンで、カラムに残っているヘプタン溶液を流し出す必要がある。その必要量を推定するため、出口に紫外可視検出器を接続した内径 10 mm の Type I カラムを用い、1 g の試料 A を用いてカラム分離を行った (Fig. 4)。検出器の波長は 480 nm とし、実験開始前にヘプタンを流してベースラインのレベルを記録した。測定はカラムに試料溶液を仕込んだ後、洗浄用のヘプタン送入を始めた時点とを起点とした (Fig. 4 (a))。アスファルテンの回収では、カラムを逆さにして (Fig. 4 (b)) CH_2Cl_2 送入を始めた時点とを起点とした。送液速度はいずれも 2 mL/min とした。その結果、マルテン回収時には洗浄用ヘプタンを 15 分通すことによって流出液はほぼ無色となった。この時の可視スペクトル (Fig. 5 (a)) は最初の 5 分は振り切れていたが、その後急速に減衰し、15 分でベースラインに近い値に戻った。この変化は目視による変化と一致していた。アスファルテンの回収ではジクロロメタンを 15 分通すことで流出液が無色となった (Fig. 5 (b))。ただし、アスファルテンの場合はカラム上のアスファルテン量によりジクロロメタンの必要量が変わると思われる。

紫外可視検出器による終点の判定は客観的であるが、配管の外径が 1.6 mm と細いために、アスファルテンの流出時に詰まる傾向があった。そこで、通常の実験では配管に外径 3.2 mm のテフロン製パイプを用い、流出液の色で判断することとした。内径 10 mm の充填カラムを用いた実験では、試料量 0.5~2.0 g の範囲ではマルテンの回収に必要なヘプタンは約 30 mL であり、試料量には依存しなかった。マルテンの回収では試料のヘプタ

Fig. 4 Apparatus for the Detection of the Elution Curves

Fig. 5 Elution Curves of (a) Maltene and (b) Asphaltene Using Heptane and Dichloromethane at 480 nm

ン溶液を通した後、カラムに残留する溶液の量は用いた試料量に無関係に一定であると考えられることから、この条件では未回収のマルテンは無視できると判断した。なお、内径20 mmおよび30 mmのカラムでは、マルテンの回収に必要な洗浄用ヘプタンの量はそれぞれ100 mLおよび230 mLであり、概ね断面積に比例した。

3.2.3. カラムの内径

内径10 mmのカラムではおよそ2 gが処理量の限界であった。そこで、大量のアスファルテンを回収することを目的として、内径10, 20, 30 mmのカラムでの分離を行った。

その結果、内径10 mmのカラムでは試料量2 gでは1時間でも流出しなかった。同様に、内径20 mmのカラムでは8 gの試料量では流出したが、10 gでは流出に1時間以上かかった。30 mmのカラムでは17 gでは流出したが、20 gでは長時間を要した。これらの結果より、内径10, 20, 30 mmのカラムでは、処理量の限界はそれぞれ2, 8, 17 g程度、アスファルテン保持量ではそれぞれ0.2, 0.8, 1.7 g程度であった。Fig. 6に、処理可能(◆13点)および不可能(□3点)であった条件の試料量とカラムの断面積の関係を示す。この結果より、アスファルテン保持量はカラムの断面積に比例することが示された。適正

Fig. 6 Limit of the Sample Charge by Column Size

な処理量はアスファルテンの含有量がカラムのアスファルテン保持量の上限以内で設定する必要があるが、その値が不明の場合

合には、内径20 mmのカラムで0.5～0.8 gの試料を用いる予備試験等でアスファルテン含有量を測定することで決めることができる。

3.3. アスファルテンの含有量

処理可能であった条件でのマルテンおよびアスファルテンの回収率は13点の平均で概ね 89.2 ± 0.6 および 10.8 ± 0.6 wt%であり (Table 1, Fig. 7), 本法による回収率は遠心分離法および熱時過法の結果と相対値で10 % 以内の差であり、繰返し実験における精度の範囲内であった。なお、カラムに対して負荷量が限界に近い場合、およびマルテンの回収量が多い場合は、マルテン含有量が平均値よりも若干高くなる傾向があった。ただし、マルテンの回収量が多い場合は、終夜の減圧乾燥を2～3回繰り返すことで回収量が若干減ることから、マルテン中のヘプタンの除去に相当の時間がかかることが誤差の原因と思われる。

本法で用いた最少の試料量は約500 mg, アスファルテン回収量で約50 mgであったが、このような少量の場合でも遠心分離法と同じ結果が得られた。

次に、本法の適用性を検討するために、Type II カラムを用いて試料 A, B および C の溶剤分別を行った (Table 1)。

その結果、試料 B および C でもアスファルテンの回収率は遠心分離法と同等であった。

3.4. マルテンおよびアスファルテンの性状

同一の試料では、H/C 原子比が同じであれば芳香族性指数などの他の物性も同じと考えられる。そこで、カラム分離で回収されたマルテンとアスファルテンの H/C 原子比を遠心分離法および熱時過法で回収されたものの値と比較した。その結果、H/C 値はいずれの場合も誤差範囲内で一致した。これらの結果より、カラム分離は従来法の代替法として適用可能であると判断された。

3.5. カラム分離法の適用性

テフロンビーズを充填したカラムによるアスファルテンの分離は遠心分離による方法と同等の回収率と性状のアスファルテンが回収されることから、遠心分離法の代替法となりうる。遠心分離法ではデカンテーションの際に沈殿しきれない微量のアスファルテンがマルテンに混入する可能性があるが、本報ではこのような操作上の問題はなかった。このほかに非常に少量の試料から大量の試料まで適用が可能であること、アスファルテン回収後のカラムを乾燥するだけでカラムが再生でき、繰返し使用することができる、というメリットがあった。繰返し使用に関しては、乾燥後の充填剤が白色であれば問題はなく、本実験でも同一カラムの分離では充填剤を交換することなく行

◆ Maltene by column separation, ---- Maltene by centrifugation, □ Asphaltene by column separation, — Asphaltene by centrifugation.

Fig. 7 Recoveries of Maltene and Asphaltene by Column Separation

Table 1 Distributions of Maltene and Asphaltene Recovered by Centrifugation and Column Separation

Method		Hot filtration	Centrifugation			Column separation							
Sample		A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	B	C
Column type						I	I	I	I	I	II	II	II
Column size	[mm]					10	10	10	20	30	20	20	20
Sample charge	[g]					0.50	1.04	1.74	7.15	16.78	6.43	5.45	8.72
Maltene													
Distribution	[wt%]	89.1	88.4	85.2	98.9	88.9	89.5	88.6	89.9	89.9	89.9	84.9	99.0
Elemental analysis [wt%]													
C		84.2	84.3	83.9	86.7	84.2	84.3	84.4	84.4	84.5	84.4	84.3	86.3
H		10.7	10.5	10.7	13.0	10.7	10.6	10.5	10.5	10.4	10.5	10.7	13.0
N		0.3	0.3	0.4	0.1	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1
S		4.5	4.2	3.7	n.d.	4.5	4.5	4.1	3.9	3.8	3.9	4.1	n.d.
H/C atomic ratio		1.52	1.49	1.51	1.78	1.51	1.50	1.49	1.49	1.46	1.49	1.51	1.79
Asphaltene													
Distribution	[wt%]	9.9	10.8	14.8	1.1	10.7	10.5	10.7	10.1	11.3	10.1	15.1	1.0
Elemental analysis [wt%]													
C		82.8	82.9	81.3	88.4	82.0	82.2	82.7	83.1	83.1	83.2	81.6	87.2
H		7.2	7.2	7.7	7.9	7.1	7.2	7.1	7.2	7.0	7.1	7.7	7.8
N		1.0	1.0	1.3	1.3	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.2	1.3
S		7.7	7.6	7.5	n.d.	7.6	7.7	7.8	7.4	7.2	7.2	8.1	n.d.
H/C atomic ratio		1.03	1.04	1.13	1.06	1.03	1.04	1.03	1.03	1.01	1.01	1.12	1.06

うことができた。

本法の短所としては、マルテンやアスファルテンの回収のためにヘプタンおよびジクロロメタンを余分に必要とすることであるが、操作の簡便性と分離の確実性の観点から、大きなデメリットではなかった。

ただし、試料量が10 g 以上の場合は、分離後の溶剤の除去を慎重に行わなければならない、実用的には内径20 mm の Type II カラムを用いて、5 g 程度までの試料を処理するのが効果的と思われた。

4. 結 論

実験室における簡便なアスファルテンの溶剤分別法として、焼成したテフロン製担体を用いたカラムで分離を行った結果、本法は回収マルテンおよびアスファルテンの含有量が遠心分離法と同様であった。処理量の限界は内径10, 20, 30 mm のカラムでそれぞれ約0.2, 0.8, 1.7 g であり、カラムの断面積に比例した。回収されたマルテンおよびアスファルテンは遠心分離法で回収されたものの H/C と一致し、同一の性状のものであった。また、本法は50 mg と少量のアスファルテンの回収にも有

効であった。これらの結果より、本法は新しいアスファルテンの分離法として有用であると言える。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、実験に協力していただいた近藤輝男氏および吉田充宏氏に感謝いたします。

References

- 1) Committee of Determination of Asphaltene, Sub-committee of Asphalt, 5th Div., The Japan Petrol. Inst., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **11**, 190 (1968).
- 2) Speight, J. G., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **39**, 200 (1994).
- 3) Vazquez, D., Mansoori, G. A., *J. Petrol. Sci. Eng.*, **26**, 49 (2000).
- 4) Schabron, J. F., Rovani Jr., J. F., *Fuel*, **87**, 165 (2007).
- 5) Ignasiak, T., Kemp-Jones, A. V., Straus, O. P., *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **22**, 126 (1977).
- 6) Koguchi, K., Wakabayashi, T., Nakayama, T., Nakamura, E., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **24**, (4), 260 (1981).

要 旨

テフロンビーズ充填カラムを用いたアスファルテンの溶剤分別

佐藤 信也, 鷹 賢 利 公

(独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門新燃料グループ, 305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

実験室において簡便にアスファルテンの溶剤分別を行うために、テフロン製担体を充填したカラムを用いたアスファルテン分離法を提案した。この方法では、内径10～30 mm のカラムに高さ100 mm に充填した充填剤をヘプタンで洗浄した後、重質油のヘプタン溶液を通し、次いでヘプタンでカラム内のマルテンを回収する。マルテンの回収が終了した後、カラムの下部からジクロロメタンを送り、アスファルテンを溶解させ、カラム上部から回収するというものである。本法で処理可能なアス

ファルテン保持量の上限はカラムの断面積に比例し、内径20 mm のカラムでは0.8 g、アラビアンライト減圧残油の処理量として約8 g であった。本法により回収されたマルテンとアスファルテンの回収率および各成分の H/C 原子比は遠心分離法によるものの値と誤差範囲で一致していた。このことから、両者は同等の回収法であると言えた。また、アスファルテン回収量が50 mg 程度の少量の場合でも適用可能であった。