[Technical Report]

Modification of Type Analysis for Heavy Oil by Downsizing of JPI Standard (JPI-5S-22-83)

Shinya SATO*

Unconventional Carbon Resources Gr., Research Institute of Energy Frontier, Dept. of Energy and Environment,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, JAPAN

(Received March 3, 2016)

A modified type analysis method (DS method) for heavy oil was conducted using a Liebig condenser as a column, which scale was about 1/4 as prescribed in the JPI standard (JPI-5S-22-83). Two kinds of maltenes (pentane soluble fractions), those from Middle East vacuum residue (ME) and Cold Lake oil sand bitumen atmospheric residue (CL), were separated into saturates, aromatics and resins by JPI and DS methods. The repeatability errors for the recoveries of respective saturates, aromatics and resins were within 2 wt% on each experiments. The recoveries of corresponding fractions between both methods were well agreed to each other, and also the results of elemental analysis. Those results indicate that the DS method is available as an alternative method to the JPI standard.

Keywords

Heavy oil, Type analysis, JPI standard method, Downsizing

1. 緒 論

重質油の成分分析は重質油を評価する上で重要な項目であり、従来より種々の方法^{1)~6)}が知られており、現在我が国ではこれらの方法を基に開発された石油学会法 (JPI-5S-22-83, 以下 JPI 法と記す)⁷⁾が比較的多用されている。JPI 法はアスファルト中のアスファルテン、飽和分、芳香族分およびレジン分を測定する規格で、SARA 分析の一種であり、溶剤分別によるアスファルテンの分離とカラムクロマトグラフィーによる飽和分、芳香族分、レジン分の測定の二つの分析法で構成されている。本法はアスファルテンのほかにマルテン中の飽和分、芳香族分、レジン分を分取するため、その物性値の測定が可能であることも特徴の一つである。そのため、アスファルトだけではなく重質油の組成分析法としても用いられている^{8),9)}。

著者らは平均分子構造解析法^{10),11)}により主にアスファルテンのキャラクタリゼーションを行っているが、近年はアスファルテンだけでなく、マルテンおよびその構成成分である芳香族分やレジン分のキャラクタリゼーションが求められている。平均分子構造解析法では分析に必要な量は 100 ~ 200 mg 程度であるため、JPI 法のサイズでの分離は必須ではない。また、JPI 法では市販されていない長さ 700 mm のカラムを用いるなど、汎用性に若干の課題がある。そのため、JPI 法をより小さなカラムを用いて少ない試料で実施できる方法が確立されれば、より広く使われるようになるであろう。

そこで、本報告では市販のリービッヒコンデンサーをカラム

として用いることで JPI 法のダウンサイジングを試み、一般的なアスファルトである中東系減圧残油と、今後の需要が見込まれるオイルサンドピチューメン常圧残油を対象として JPI 法と同等の結果を得る条件を検討した。

2. 実験方法**2.1. 試料および試薬**

試料は中東系の減圧残油から回収したマルテン (ペンタン可溶分, ME)¹²⁾ およびカナダ Cold Lake 産オイルサンドピチューメン (沸点 350 °C 以上) のマルテン (CL)¹³⁾ を用いた (Table 1)。なお、IP 143 法に準拠して測定したマルテン、ヘプタン可溶-ペンタン不溶分、ヘプタン不溶分の含有量は中東系減圧残油ではそれぞれ 82.1, 6.3, 10.8 wt%, オイルサンドピチューメンではそれぞれ 78.0, 7.2, 14.8 wt% であった。充填剤はクロマトグラフィー用活性アルミナ (粒径約 75 μm, 和光純薬工業製)、溶剤はヘプタン (和光純薬工業製特級)、トルエ

Table 1 Elemental Analysis and H/C Atomic Ratios of Feedstocks

	ME feed	CL feed
C	84.0	84.0
H	10.4	10.8
N	0.4	0.3
S	4.8	4.0
O (diff.)	0.4	0.8
H/C	1.47	1.53

ME: Pentane soluble fraction from vacuum residue of Middle East crude oil.

CL: Pentane soluble fraction from atmospheric residue of Cold Lake oil sand bitumen.

DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.59.307

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

Fig. 1 Column Sizes for JPI and DS Methods

ン（和光純薬工業製 HPLC 用），メタノール（和光純薬工業製 HPLC 用）を用いた。

2.2. カラム

分離カラムは JPI 法に規定されたカラム（内径 20 mm，長さ 700 mm のジャケット付ガラス管）およびリービッヒコンデンサー（保温部の長さ 300 mm，内径約 10 mm）を用いた（Fig. 1）。以後，リービッヒコンデンサーを用いた方法を DS 法と記す。充填剤はシリカゲルとともにガスクロマトグラフを転用した恒温槽で 180 °C，3 時間乾燥し，デシケーターで翌日まで放冷し使用した。充填剤の充填量は JPI 法では約 75 g，DS 法では約 20 g であった。

2.3. 分離方法

JPI 法の規定では 2 ± 0.2 g の重質油からヘプタン不溶分の分離，カラム分離を行うこととなっている。ここで用いた試料の ME，CL はそれぞれ原料の 82.8 wt%，78.0 wt% であることから，アスファルテン含有量の少ない場合も考慮して，処理量を約 1.8 g とした。

JPI 法では規格のとおり，カラムを 50 °C に保温した状態で試料約 1.8 g をヘプタン 30 mL で溶かした溶液を注ぎ，25 mL の容器を洗浄したヘプタンをカラムに追加した後，275 mL のヘプタンを注いで飽和（Sa）分を回収した。次いで 300 mL のトルエンで芳香族（Ar）分を回収した。レジン（Re）分はメタノール（80 mL），トルエン（80 mL），メタノール（100 mL）の順に注いでカラムから溶出させた。

DS 法ではリービッヒコンデンサーのカラムの断面積が 1/4 であることから試料量および溶剂量は JPI 法の約 1/4 を標準とし，試料量は 0.45 g を 6 mL のヘプタンに溶かした。分離には飽和分は容器洗浄用に 6 mL，分離用に 74 mL のヘプタン，芳香族分はトルエン 90 mL，レジンはメタノール 20 mL，トルエン 20 mL，メタノール 25 mL を用いた（Fig. 2）。分離実験は 2 種類の原料について，JPI 法，DS 法をそれぞれ 2 回ずつ行い，

Solvent volumes are for JPI method, and those in () for DS method.

Fig. 2 Schematic Diagram of JPI/DS Methods

同一分析法の再現性と二つの方法による相違を検討した。回収した溶出液はエバポレーターで溶媒を除去した後，80 °C，15 mmHg で 6 時間（JPI 法），または 3 時間（DS 法）で乾燥した。以下，油種の記号の後に JPI 法によるものは -L1，-L2，DS 法によるものは -S1，-S2 と記す。最後の数字は同一条件での繰り返し実験番号である。

3. 結果と考察

3.1. 試料および分離条件

JPI 法は元来アスファルトの SARA 分析のための方法であり，減圧残油を対象としたものである。しかし，重質油のキャラクタリゼーションでは常圧残油を対象とする場合も多い。そのためには DS 法が常圧残油に対しても有効であることを示す必要がある。これが本実験で CL を用いた理由である。

JPI 法ではアスファルテンはヘプタンによる溶剤分画で分離されており，カラム分離の対象となるのはヘプタン可溶分である。しかし，我々の従来の研究ではヘプタン可溶-ペンタン不溶分の構造はペリ型に近く，ペンタン可溶分よりはヘプタン不溶分に類似している¹⁴⁾ため，アルミナカラムから流出しない可能性があると思われた。この場合，ヘプタン可溶-ペンタン不溶分はロスとなり，回収率低下の要因となるだけでなく，カラムに残留したヘプタン可溶-ペンタン不溶分は回収できないため，単離して性状分析をすることができない。これは平均分子構造解析の観点からは大きなデメリットとなるので，カラム分離におけるロスは極力少なくする必要がある。

また，本研究の目的が JPI 法と DS 法の比較であるため，試料は必ずしも JPI 法に規定されているものでなくてもよいことから，ここではヘプタン不溶分，ヘプタン可溶-ペンタン不溶分をそれぞれ溶剤分画で除去したマルテンを試料とし，カラム分離の再現性のみを検討した。

Table 2 Type Recoveries by JPI and DS Methods

	ME-L1	ME-L2	ME-S1	ME-S2	CL-L1	CL-L2	CL-S1	CL-S2
Recovery [wt%]								
Saturates	18.6	20.2	20.2	20.7	37.3	36.3	37.9	37.1
Aromatics	53.9	51.8	50.9	50.0	37.8	37.5	37.4	37.3
Resin	26.2	26.1	26.6	27.8	22.4	23.6	22.2	22.6
Total	98.7	98.0	97.7	98.5	97.4	97.5	97.5	97.0

ME: Pentane soluble fraction from vacuum residue of Middle East crude oil.

CL: Pentane soluble fraction from atmospheric residue of Cold Lake oil sand bitumen.

L: Column separation by the JPI method.

S: Column separation by the DS method.

Table 3 Elemental Analyses and H/C Atomic Ratios of Separated Fractions

	ME-L1	ME-L2	ME-S1	ME-S2	CL-L1	CL-L2	CL-S1	CL-S2
Saturates								
C	86.2	86.2	86.1	86.0	86.0	86.2	86.1	86.1
H	13.3	13.4	13.4	13.1	12.8	12.8	12.8	12.8
N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.4	0.3	0.3	0.4	0.9	1.0	0.8	1.0
O (diff)	0.1	0.1	0.2	0.5	0.2	0.0	0.3	0.0
H/C	1.84	1.85	1.85	1.82	1.77	1.77	1.77	1.78
Aromatics								
C	84.0	83.9	84.0	83.5	83.8	84.0	84.1	84.0
H	10.0	10.1	10.2	9.9	9.7	9.6	9.7	9.8
N	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3
S	5.1	5.1	5.0	4.9	5.7	5.6	5.7	5.6
O (diff)	0.9	0.8	0.6	1.6	0.6	0.5	0.3	0.4
H/C	1.42	1.43	1.45	1.42	1.37	1.36	1.38	1.38
Resin								
C	82.1	81.8	81.7	81.9	81.0	81.9	81.5	81.2
H	9.2	9.2	9.5	9.6	9.7	9.7	9.7	9.6
N	0.7	0.7	0.6	0.7	0.9	0.8	0.9	0.9
S	5.3	5.2	5.2	4.8	5.6	5.4	5.5	5.6
O (diff)	2.8	3.0	3.1	3.1	2.9	2.1	2.5	2.6
H/C	1.33	1.34	1.38	1.39	1.42	1.40	1.41	1.41

3.2. カラム分離

3.2.1. 回収率

Table 2に JPI 法および DS 法の回収率を示す。JPI 法の規格では繰り返し誤差については記載されていないが、ME-L1と ME-L2の繰り返し誤差は Ar 分で約 2 wt% であった。DS 法では ME-S1と ME-S2の差は Re 分で 1.2 wt% であり、JPI 法と同等の誤差であった。また、3成分の合計の回収率は 97.6 wt% 以上であり、両法ともに非常に良い値となった。CL シリーズの結果も JPI 法、DS 法ともに繰り返し誤差は最大 1.3 wt% で、良い再現性が得られた。

JPI 法と DS 法の差は ME を用いた Ar 分の平均値で約 1.5 wt% の差があるものの、他の成分ではおおむね 1 wt% 程度であり、方法間の差は繰り返し誤差と同等のものと言えた。これより、両法の差は有意なものではなく、各成分とも DS 法で JPI 法と同等の回収率を得られることが分かった。

3.2.2. 元素分析値

前節では DS 法で JPI 法と同等の回収率を得られることを示したが、両法が同等であるためには回収した分画の性状が同等のものでなければならない。そこで、回収した分画を元素分析で評価した。

Table 3に Table 2の各成分の元素分析結果を示す。各成分とも、JPI 法、DS 法の結果はほぼ一致しており、両法において性状に差のないことが示された。この結果、DS 法は回収率だけでなく、回収した分画の性状も JPI 法と同等であることが明らかとなった。これより DS 法は JPI 法の 1/4 スケールで同等の分析を行える方法であると言える。

4. 結 論

JPI 法におけるカラムクロマトグラフィーによる飽和分、芳香族分、レジン分の分離を市販のリービッヒコンデンサーをカラムとして JPI 法の約 1/4 スケールで実施する方法 (DS 法) を考案した。中東系重質残油および Cold Lake 産オイルサンドピチューメン常圧残油から回収したペンタン可溶分 (ME および CL) を JPI 法および DS 法で分画した結果、飽和分、芳香族分、レジン分の回収率の各分析法における繰り返し誤差はおおむね 2 wt% 以内であった。JPI 法と DS 法の間の差は繰り返し誤差とほぼ等しかった。また、回収した分画の元素分析および H/C 原子比は JPI 法、DS 法ともほぼ一致した。これらの結果より DS 法は 0.45 g 程度の試料で JPI 法の結果を再現できることから、JPI 法の代わりに使用できると判断された。

また、溶媒除去を80℃、15 mmHg、3時間（DS法）の条件で減圧乾燥することによりアスファルトだけではなく常圧残油にも適用できると判断された。

References

- 1) Habbrad, R. L., Stanfield, K. E., *Anal. Chem.*, **20**, 460 (1948).
- 2) Traxer, R. N., Schwyer, *Oil & Gas J.*, **52**, (19), 158 (1953).
- 3) Iijima, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **13**, (7), 606 (1970).
- 4) Hirsh, D. E., Hopkins, R. L., Coleman, H. J., Cotton, F. O., Thompson, C. J., *Anal. Chem.*, **44**, 915 (1972).
- 5) ASTM Part 15, 1289 (1982).
- 6) Yamamoto, Y., *Bunseki Kagaku*, **35**, 18 (1986).
- 7) JPI Standard, "JPI-5S-22-83," Japan Petrol. Inst., Tokyo (1983).
- 8) Honjo, I., Ohta, K., Kamiya, K., Kubo, J., Sakai, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (4), 199 (1989).
- 9) Omata, T., Yoshimura, M., Sugano, H., Nasuno, K., Sekimoto, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **41**, (1), 29 (1998).
- 10) Sato, S., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **40**, (1), 46 (1997).
- 11) Sato, S., Takanohashi, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **93**, 142 (2014).
- 12) Sato, S., Matsumura, A., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **53**, (4), 256 (1997).
- 13) Nakamura, E., Koguchi, K., Wakabayashi, T., Nakayama, T., Sakabe, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **21**, (6), 399 (1978).
- 14) Avid, B., Sato, S., Takanohashi, T., Saito, I., *Enrgy & Fuels*, **20**, 2475 (2006).

要 旨

石油学会法（JPI-5S-22-83）のダウンサイジングによる重質油タイプ分析法の改良

佐藤 信也

（国研）産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門未利用炭素資源グループ，305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

石油学会法（JPI-5S-22-83，以下JPI法と記す）におけるカラムクロマトグラフィーによる飽和分，芳香族分，レジンの分離を市販のリービッヒコンデンサーをカラムとして約1/4スケールでJPI法と同等の結果を得る方法（DS法）を検討した。本法はJPI法の約1/4のスケールで分離を行う方法である。中東系重質残油およびCold Lake産オイルサンドピチューメンの常圧残油から回収したペンタン可溶分（ME，CL）をJPI法お

よびDS法で分画した結果，飽和分，芳香族分，レジンの回収率の繰り返し誤差はおおむね2 wt% 以内であり，JPI法とDS法の差は繰り返し誤差と同等であった。また，回収した分画の元素分析も良い一致を示した。これらの結果よりDS法はJPI法と同一の結果を示し，JPI法の代わりに使用できることが示された。