石油中の不純物分析

第1報 ポルフィリン金属化合物*

原 明** 山 崎 秀 男**

Analysis of Impurities in Petroleum. Part 1. Porphyrin-metal Compounds

by Akira Hara** and Hideo Yamazaki**

Summary : Porphyrin-metal compounds were extracted from various crude oils, and porphyrin aggregate was prepared through de-metallization procedure of the compounds. Absorption and fluorescent spectra were measured on both the extracted salts and the aggregate. Peaks of complex salts of porphyrin with vanadium or nickel were clearly found in almost all absorption curves. Fluorescent bands were not found in the spectra of metal salts, while the spectrum of free porphyrin aggregate showed a fluorescent band at 625 m μ .

Since the content of non-extracted vanadium in the distillate was negligible small, the analysis of vanadium in the distillate should be carried out by measuring the intensity of absorption band on complex salt of porphyrin with vanadium. Optimum conditions of the procedures were examined, and the result showed that the analysis was possible within the standard tolerance of 1~5% and total time of 20 min. Actual results conducted on FCC plant control were given.

1. 緒 言

燃料油中のバナジウム、ナトリウムあるいはニッケルや、流動接触分解張込油中のバナジウム、ニッケル、鉄、銅、ナトリウムなどの不純物の有害作用については、最近あらためて注目されはじめている。これらの金属元素を分析する場合、その化学的形態を知ることは好ましいことではあるが、今日なお未知の点が多い。

原油中にはほとんど例外なくバナジウムおよびニッケルが含まれているが、その化学的形態はポルフィリン化合物、プロテイン化合物¹⁾あるいは窒素配位化合物²⁾などが考えられている。また、モノマー状のポルフィリン化合物をクラス I とし、アスファルト状の高分子の化合物をクラス II としている分類³⁾もある。

このクラス I に相当する普通のポルフィリン化合物は揮発性が大いので、真空ガス油留分中には混入され、流動接触分解張込油としてこの留分を用いる場合には上記の触媒毒の一因となる。

一方、石油中のバナジウムおよびニッケル元素の分析法としては、乾式ないし湿式にて灰化し、灰分について無機分析を行なうのが普通である。最近、灰化することなく燃料油を直接励起発光させる分光分析法^{4),5),6)}や、油のまま銅イオンを呈色定量する方法⁷⁾も発表されてはいるが、これらの方法の検出限界は一般に数 ppm 以上である。しかるに、留出油中のバナジウムおよびニッケル分は 1 ppm 以下が問題で、この場合これらの直接法を適用しえないことは明らかである。

われわれはさしあたり、留出油中のバナジウムを迅速分析することを目標として、石油中のポルフィリン金属化合物の分離

および分光学的諸性質を検討した。

2. 実験の方法

原油からポルフィリン金属化合物を溶媒抽出し、抽出液について吸収スペクトルおよびケイ光スペクトルを調べた。ここで分析に適する抽出溶媒を探索し、またポルフィリン金属錯塩の液体クロマトグラフによる精製を行なった。参考のため、原油中のポルフィリン塩の脱金属反応によって遊離のポルフィリン・アグリゲートを作り、その吸収スペクトルとケイ光スペクトルをも比較した。原油中におけるポルフィリン・バナジウム塩の抽出限界を求め、また、抽出液の現わすポルフィリン・バナジウム塩の 573 m μ 吸収強度とバナジウム濃度との関係を 2, 3 の原油について検討した。

留出油中のバナジウムを定量するのにポルフィリンバナジウム錯塩の吸収スペクトルの強度測定から求めて実用上さしつかえないと思われるが、これを実験上検討するため、留出油の抽出を繰り返してついにポルフィリン・バナジウム錯塩のバンドが認められなくなったものについて全バナジウム量を化学分析により求めた。この量は後に示すように無視できる程度だったので、ポルフィリン・バナジウム塩の吸収強度とバナジウム濃度についての関係を留出油についても求め、ほぼ直線的な検量線を得た。次には抽出条件を検討して最適条件を見だし、これに基づく分析精度を求めた。

可視および近赤外吸収スペクトル測定に用いた装置は日立自記分光光度計 EPS-2 型であり、ケイ光スペクトルは附属品 L-3 を併用して測定した。抽出液中の金属イオンの分析は島津の中型水晶分光器 QF-60 による発光分光分析によった。

3. 実験および結果

3.1 吸収スペクトル

ポルフィリンの吸収スペクトルはすでに数多く測定されて

* 昭和 34 年 12 月 7 日受理

第 2 回石油学会研究発表会講演 (昭和 34 年 9 月 18 日)

** 出光興産徳山製油所研究所 Tokuyama Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. メソポルフィリン-IX-ジメチルエステルのジオキサン溶液、濃度 6.15×10^{-3} mol (広義の Etio-Type)
2. デスオキソ・ファイロ・エリスリンのビリジン溶液 (Phyllo-Type)
3. ロードポルフィリン-XV-ジメチルエステルのジオキサン溶液 (Rhodo-Type)

第1図 ポルフィリンの吸収スペクトル

いるが、それによると、Etio 型、Phyllo 型および Rhodo 型によって異なる形状を示す (第1図)。バナジウムおよびニッケル錯塩ではスペクトルは簡単となり、それぞれ 573~575, 535 mμ および 520, 550 mμ にピークを示す (第2図)。

各種原油をビリジン水溶液で抽出し、抽出液の吸収スペクトルを測定した結果を第3図に示した。また、抽出液を大約10分の

* ズベア 93%, クウエイト 6%, イラン 1%の原油を 50% 抜頭したボトムによる
第3図 各種原油抽出物の吸収スペクトル

1. バナジル・メソポルフィリン・ジメチルエステル 5 ppm バナジウム
2. ニッケル・メソポルフィリン・ジメチルエステル 5 ppm ニッケル
双方ともビリジン溶液

第2図 合成ポルフィリン塩のスペクトル

原油抽出液は幾分特異であって、650 および 630 mμ にも吸収を示し、前二者の場合抽出液にカルシウム、マグネシウムおよび鉄が多く検出されている。しかし、このピークの解釈についてはここではこれ以上触れないこととする。

さらに、抽出物を液体クロマトグラフィーにより分離すると、バナジウム・ポルフィリンを含む原油 (A) では第4図のようになり、535, 573 mμ バンドの形状はポルフィリン錯塩のそれと酷似し、また 408 mμ にポルフィリンに特有のいわゆる Soret band を示すようになった。ニッケル・ポルフィリンを主に含む原油 (C) の場合には、抽出物を同様なクロマトグラフ処理を行なっても 550 mμ バンドが幾分尖鋭となる程度で、Soret band を出現させることができなかった。

これらのスペクトルの溶媒はすべてビリジンであるが、種々の溶媒を用いて測定すると、第6図および第7図のようになる。n-ヘキサンの場合吸収強度が大きくなることと、エーテル

第1表 原油抽出液中の金属元素

	交流強光 5A 露出 30 Sec									
	Al (1) 3042.2	B (1) 2497.7	Ca (1) 3168.5	Cr (1) 4254.3	Cu (1) 3274.0	Fe (1) 3020.6	Hg (1) 2852.1	Mn (1) 2593.7	Ni (1) 3302.3	Pb (1) 3414.8
イラン	+	++	+	+	+	++	+	+	++	+
バーガン	+	+	++	-	++	++	++	+	++	+
ワフラ	+	+	++	-	+++	++	++	+	++	+
イオシン	+	++	+	-	++	+++	+	+	+	±
サファニア	±	+	+	-	+	+	+	+	+	±
ラタウイ	+	+	+++	-	++	+	+++	+	+++	+
イラク	+	±	++	-	+	+	++	+	+	±
クウエイト	+	+	+	-	+	+	+	+	+	±
アラビア	+	++	++	-	++	++	++	+	+	+
ズベア	+	+	++	-	++	+	+++	+	++	+
セリア	+	+	+++	-	+	+	+++	+	++	+
クラモノ	+	+	++	-	+	++	++	+	+	+
ジュリー	±	+	+++	-	+	±	+++	+	+++	+
ミナス	-	+	++	-	++	±	++	±	++	+
サンノークン	+	++	+++	±	+	+++	+++	+	+++	+
コーリンガ	+	+	+++	-	++	+++	+++	+	+++	+
ソコロゴススカー	+	+	+++	-	++	++	+++	+	+++	+
モハノフスカー	+	+	++	-	+	++	+++	+	++	±

A. A原油 (バナジウム塩を示す原油) 抽出液
AC. A 原油抽出物からのクロマト留分
第4図 原油抽出液およびクロマト留分のスペクトル

C. C原油 (ニッケル塩を示す原油) 抽出液
CC. C原油抽出物からのクロマト留分
第5図 原油抽出液およびクロマト留分のスペクトル

AA. A原油の水酢酸抽出液
AP. A原油のピリジン溶液抽出液
CA. C原油の水酢酸抽出液
CP. C原油のピリジン溶液抽出液
第6図 水酢酸抽出液によるスペクトル

の場合バンド位置が幾分浅色的となることを除いてはピリジン溶液のスペクトルと顕著な相違は見られなかった。分析を目的とするときには、抽出溶媒にピリジン水溶液を用い、分光用溶媒もピリジン水溶液を用いるか、ピリジン自身を用いるかすればよいと考えられる。

P ピリジン溶液 A 氷酢酸溶液 H n-ヘキサン溶液
E エーテル溶液
上部 A原油抽出物 下部 C原油抽出物
第7図 溶媒効果

第8図 ポルフィリン・アグリゲートの吸収スペクトル (A原油より)

また、原油 (A) から得た遊離のポルフィリン・アグリゲートの吸収スペクトルは第8図のとおりであり、第1図から考えて、Etio 型に富むポルフィリン・アグリゲートであると推定される。

3.2 ケイ光スペクトル

原油 (A) のピリジン溶液抽出物および氷酢酸溶液抽出物、および溶媒をピリジン・氷酢酸混合溶液としたもの、また、濃度を数段階変化させたものについてケイ光スペクトルを測定したが、結果は第9図に示すとおりで、全くピークが認められなかった。

これに反し、ポルフィリン・アグリゲートは 625 mμ にケイ光帯を示した。この場合最高強度を示す濃度および pH などについては検討していないが、遊離のポルフィリンが、この付近にバンドをもっていることは事実となった。したがって、遊離のポルフィリンのもつケイ光は、バナジウムおよびニッケル錯塩になると消失するものと考えられる。

3.3 クロマトグラフ分離と脱金属反応

P 原油のビリジンを抽出液
A 原油の氷酢酸抽出液
P+A ビリジン抽出液に酢酸を加えて微酸性としたもの(以上 A, C 原油とも同じ)
F 遊離のポルフィリンのクロロホルム溶液
Ch-P ナトリウム・クロロフィリンのビリジン溶液
Ch-A ナトリウム・クロロフィリンの氷酢酸溶液
第9図 ケイ光スペクトル

1. 前留分(ベンゼン)
2. ポルフィリン留分(クロロホルム)
3. 後留分
第10図 クロマトグラフ留分の吸収スペクトル

200~300 メッシュのアルミナカラムに抽出物のベンゼンまたは四塩化炭素溶液を通し、これをベンゼンおよびクロロホルムで展開させた。ベンゼン留分は長波長部では弱い吸収しか示さないが、クロロホルム留分中にはポルフィリン塩が著しく濃縮されていることがわかった。また押出法によっても、同様に濃縮されたポルフィリン溶液を得ることもできた(第10図)。

また、バナジウム・ポルフィリン塩の脱金属反応も行なった。操作は Groenings の方法⁹⁾によった。すなわち、原油(A)と臭化水素を飽和した氷酢酸溶液とを封管中 50°C, 4日間処理し、エーテル洗浄と塩酸抽出を繰り返した。スペクトルの測定にはクロロホルム溶液を用いた。

3.4 抽出金属の限界

原油中のバナジウムおよびニッケルはこの抽出操作によって一部しか出てこないものであるが、その抽出金属の割合は、原油中に含まれるいわゆるクラスI化合物の含有率を示すものとして重要な数値である。この値は原油によりまちまちであるが、ここには2種の原油(A, C)について例示した。

抽出を繰り返してゆくと、A原油の場合の限界は約18%と

第11図 抽出されたバナジウムの量(A原油)

第12図 抽出されたニッケルの量(C原油)

なった。しかし、C原油の場合には抽出液と原油の分離が困難で、また、抽出率の減少もあまり顕著でなく結論が出なかった。

3.5 吸光度とバナジウム濃度との関係

単一種類のバナジル・ポルフィリン化合物においては、ビリジン溶液中でベールの法則が成り立つならば吸光度とバナジウム濃度は直線関係にあるであろう。もしそうである場合でも、原油から抽出されるポルフィリンは単一化合物でないで、原油の種類、製品の種類あるいは抽出法の相違によって異なる直

第13図 吸光度とバナジウム濃度との関係

線関係となるかも知れない。われわれは抽出液の 573 m μ における吸光度をベースライン法により求め、一方この溶液中のバナジウム含有量を湿式灰化、オキシシ呈色反応による比色測定から求め、二つの関係をプロットして第13図の結果を得た。

この結果をみるとかなりのばらつきがみられるが、これは微量のサンプルを灰化するところに主な誤差の原因が考えられる。この点を考慮に入れて観察するとき次のことがいえる。

- (1) 原油の種類によって検量線の傾角が変わる。
- (2) 留出油の検量線は原油の検量線と幾分異なり、その傾角はやや大きい。

3.6 留出油中のバナジウム分析法

留出油中にバナジウムが存在するのは、原油にもともと入っている金属化合物の蒸発によるもので、蒸留の際の残油のエントレインメントはほとんどないが実験により明らかにされている⁽¹⁰⁾。この揮発性の金属化合物の化学的形態がポルフィリン塩であるならば、その吸収スペクトルを測定して、留出油中の全バナジウムを分析しうることとなる。

3.6.1 検量法

第13図から計算すると、本法による検出限界は試料油中のバナジウム濃度として約 0.01~0.02 ppm である。一方、FC 張込油中の汚染金属の許容限界は鉄、バナジウム、ニッケル、銅、全部に関係するが、バナジウムについては、大体 0.4 ppm 程度といわれる。このことから考えて、FCG 張込油中のバナジウムの分析に本法を十分用いることが明らかである。

この検量線を用いてただちに抽出液中のバナジウム濃度が求められ、したがってサンプル中のバナジウム濃度が算出されるのであるが、われわれは試みにこの検量法にかからないバナジウム量を求めてみた。すなわち 1.0 ppm バナジウムを含む留出油の抽出を繰り返し、もはや 573 m μ にピークを示さなくなったものについてバナジウムを求め、0.02 ppm の分析値を得た。これは、はじめの含有量の 2% に相当し、しかも本法の検出限界付近の濃度であるから、この抽出液中のバナジウム濃度を留出サンプルのそれにそのまま換算して実用上さしつかえない。

3.6.2 抽出液の組成

抽出液はピリジン5部に水1部を加えたものであるが、その組成変動によって抽出されるポルフィリンの吸光度がどの程度影響されるかを調べた。結果を第14図に示す。ピリジンが多いと抽出液中のポルフィリン塩の濃度は増大し、水が多いと濃度は小となる。ポルフィリン塩の濃度を大とし、油分の濃度を小とするため、上述のピリジン:水=5:1の濃度は適当である。また、1%の含水率の変動が吸光度として 0.0026 びびく。0.3 ppm バナジウムを含むサンプル中の濃度としては約 0.01 ppm だけ変動をうけることとなる。したがって、この溶液の含水率はなるべく精密にチェックする必要がある。われわれは、この目的のために 1.93 μ における吸光度を測定して水分定量を行なった。参考のために溶液の近赤外吸収スペクトルを第15図に示す。

3.6.3 その他の条件

留出油中にワックス分が析出すると抽出しにくくなるので、保温状態で抽出せねばならない。このときの温度の影響を調べるため、60°C と 90°C で行なった実験を第2表にまとめた。

第14図 抽出液の組成と吸光度

1. ピリジン 100% 2. 水 100%
3. ピリジン (83%) + 水 (17%)
第15図 ピリジン水溶液の近赤外吸収スペクトル

試料は全く同一のものであるが、分析値として 0.47 および 0.46 ppm であり、ほとんど大差がなかった。したがって、60°C 前後でワックスが析出しない程度ならば、温度はほとんど気にしなくてもよい要素であると思われる。

抽出液に油の微粒子が混入し、光の散乱による測光誤差も考えうる。この点の詳細は検討していないが、スペクトル用のセ

第2表 条件検討後の分析精度
n=10

m	$\bar{x}_m$, ppm	S_m , ppm	$S_m/\bar{x}_m$, %	$\bar{x}_m/\bar{x}_s$	$\bar{x}_s/\bar{x}_m$	t°C
1	0.29	0.01	4.8	0.61	1.64	60
2	0.42	0.01	1.7	0.89	1.12	60
3	0.47	0.01	2.6	1.00	1.00	60
1	0.27	0.01	2.6	0.60	1.67	90
2	0.41	0.01	1.7	0.90	1.12	90
3	0.46	0.01	2.0	1.00	1.00	90

第3表 予備実験における分析精度
n=15

m	$\bar{x}_m$, ppm	S_m , ppm	$S_m/\bar{x}_m$, %	$\bar{x}_m/\bar{x}_s$	$\bar{x}_s/\bar{x}_m$	t°C
1	0.17	0.03	17.7	0.61	1.64	—
2	0.25	0.03	10.4	0.87	1.15	—
3	0.29	0.03	10.3	1.00	1.00	—

(注) n=測定数 m=抽出回数
 $\bar{x}_m$ =m 回目抽出液までのバナジウム量累計の平均
 S_m =m 回目抽出液の標準偏差
t=抽出温度 °C

ルを加温すると油が溶解するので液は均一となる。

3.6.4 抽出回数と分析精度

0.2 ないし 0.3 ppm 程度のパナジウムを含む留出油の場合には、1回の抽出で全量の約 60% が抽出され、2回で約 90%、3回で 100% が抽出されてしまう。したがって、抽出を最大3回行なえば、分析値が得られるので、本法は迅速分析法として成り立つ。

分析精度に関するデータを第2表および第3表に掲げた。第3表のものは、3.6.2 および 3.6.3 の条件を検討しないまま行なった分析値で、10 ないし 18% 程度のばらつき（標準偏差率として）がみられる。抽出条件を検討すると 1.7~4.8% のばらつきとなった。この結果によると、1回の抽出で十分の精度が得られるものといえる。

参考までに本法によって行なった実際の FCC 張込油の分析の一例を第16図に示す。

第16図 FCC チャージオイルの実際管理例

4. 考察および結論

パナジウムおよびニッケル・ポルフィリン化合物は、簡単な抽出操作により原油、残油、重留出油中から分離され、可視吸収スペクトルに現われる。抽出物はアルミナカラムを用いる液体クロマトグラフィーによって精製することができる。

遊離のポルフィリンはケイ光スペクトルを示すが、パナジウム塩では、普通の状態では現われない。したがってパナジウム（バナジル）ポルフィリン錯塩の分析は可視吸収スペクトルを

用いるのが最もよい。

吸収スペクトルの 573 mμ バンドの強度とパナジウム濃度との関係を見いだすことは、試料中のパナジウム量が少ないため信頼性のあるデータを得ることが難かしいが、3種の原油について行なった結果からは、原油の種類により検量線の勾配が幾分異なっている。また、留出油について求めた検量線は、その原油について求めたものより幾分勾配が急になる傾向をもつ。これは、原油により、また原油と留出油によりパナジウム・ポルフィリンの形態が全く同じではなく、異なる錯塩分子が異なる吸光度を示すためであろうと想像される。

留出油についての検量線は、比較的ばらつきが少ない。そうしてばらつきは、本質的にはパナジウムの元素分析の灰化操作などに起因するもので、抽出液自体のパナジウム含有量にばらつきがあるわけではなさそうである。この考えから、一つの留出油についての検量線を作っておけば、0.1~1.0 ppm パナジウム濃度のサンプルは、1.7~4.8% の標準偏差率の精度で分析が可能である。

特に本法は少量の試料を受領してから 20 min 程度で分析値が出る迅速分析法であり、筆者らの製油所においては、すでにプラント コントロールの分析法として実用化されている。

引用文献

- 1) C.G. Dodd and J.W. More, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2585 (1952).
- 2) G. Castantinides, G. Arich and C. Lomi, 1959 Fifth World Petroleum Congress, Section V-Paper II (1959).
- 3) L.K. Beach and J.E. Shewmaker, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1159 (1957).
- 4) M.T. Carlson and E.L. Gunn, *Anal. Chem.*, **22**, 1118 (1950).
- 5) J.H. Karchmer and E.L. Gunn, *ibid*, **24**, 1733 (1952).
- 6) C.W. Key and G.D. Hoggan, *ibid*, **25**, 1673 (1953).
- 7) D.M. Zall, R.E. McMichael and D.W. Fisher, *ibid*, **29**, 88 (1957).
- 8) J.E. Barney II and W.A. Kimball, *ibid*, **24**, 1548 (1952).
- 9) S. Groenings, *ibid*, **25**, 938 (1953).
- 10) R.A. Woodle and W.B. Chandler, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2591 (1952).