高速液体クロマトグラフィーによる分解 生成油中のオレフィン分析(第2報) 感度係数の算出法の検討およびその評価

松沢 貞夫*, 清水 征生, 田村 光久

公害資源研究所, 305 茨城県つくば市小野川 16-3

(昭和 62 年 1 月 12 日受理)

水素化分解生成油およびシェールオイルの 200°C 以上留分中に含まれているオレフィン分および飽和分の HPLC による定量を目的として、示差屈折率検出器の検出感度補正で用いる感度係数 (Calibration factor: $\text{Area}/\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) の算出法およびその分析への適用性を検討した。その結果、試料の比重 (15/4°C) から算出した脂肪族分の示差屈折率 (Δn) を用いて、オレフィンおよび飽和分の感度係数を得ることができる迅速法を確立した。また 0.3% 硝酸銀含浸シリカカラムを含むアルミナプレカラム分離法に本法で得られた感度係数を適用した分析値は、Mckay 法の改良法による値とよい一致を示した。

1. 緒 言

重質油の軽質化やオイルシェールの乾留など、これら分解プロセスから生成する油は、一般に貯蔵や燃焼時におけるデボジット生成の一因^{1),2)}であるオレフィンを多く含んでいるので、水素化処理を行うのが通例である。その際、精製度を知るためにオレフィン分析がよく行われる。またオレフィン分析は、分解プロセスの安定操業を維持する上でも重要な役割を果たす。

オレフィン分の分析は、従来から FIA 法 (JIS K 2536)、ハイドロボレーション法^{3),4)}、ガスクロマトグラフ法^{5)~9)}などで行われているが、これらには操作が複雑、高沸点留分に適用不可能などの欠点があるため、代替法として高速液体クロマトグラフィー (以下 HPLC と略記する) による方法が検討されている。^{10)~16)}しかし HPLC 法は、オレフィン分離や検出器の検出感度補正に関し未解決の問題があることから、これまでのところその長所が十分生かされていない。

著者は、これまでにオレフィン分の分離の向上を目的として、硝酸銀含浸シリカカラムの最適硝酸銀濃度を求め、前報²⁰⁾に報告した。

本報では、オレフィン分および飽和分 (水素化分解生成油およびシェールオイルの 200°C 以上留分中) について、示差屈折率検出器の検出感度補正で用いる感度係数 ($\text{Area}/\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)²¹⁾の算出法およびその分析への適用性を検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料

水素化分解生成油として、大慶、クウェートおよびガッチサ

ラン原油の減圧残油 (一部常圧残油を含む) およびコールドレイク産オイルサンドピチューメンを Co-Mo/ Al_2O_3 系粉末触媒存在下 450°C で水素化処理して得られたもの (230~290, 290~340 および 340~400°C) を用いた。

またシェールオイルとしては、タイ、コロラド、コンドルおよびティマディ産各シェールオイルの留分および残油 (前二者: 200~300, 300~400 および 400°C 以上、後二者: 205~340 および 340°C 以上) を用いた。

2.2 試薬

分取液体クロマトグラフィー (USBM-API 法および Mckay 法¹²⁾の各改良法) および HPLC で用いた溶出溶媒、カラム充てん剤等を **Table 1** に示す。なお溶出溶媒は、いずれも和光純薬、液体クロマトグラフ用を用いた。

FIA 法による分取には、シリカゲル (Fuji Davison, Grade 923) およびイソプロピルアルコール (和光純薬、試薬特級品) を用いた。

USBM-API 法の改良法¹⁷⁾で得られた脂肪族分および FIA 法で得られたオレフィン分および飽和分の示差屈折率 (Δn) は、HPLC の溶出液である *n*-ヘキサン¹⁸⁾の屈折率を基準にして 20°C にて求めた。また Δn を感度係数に変換する際、既報¹⁸⁾に定めた 6 種の標準物質を用いた。

シェールオイルからの極性物質の除去には、Florisil (100~200 メッシュ) およびジクロロメタン/シクロヘキサン (20/80) 混合液を用いた。

2.3 装置およびカラム

USBM-API 法の改良法、Mckay 法の改良法および HPLC に用いた装置およびカラムを同じく **Table 1** に示す。なお、前二法のカラムは、極性物質による汚染や再生時における硝酸銀の脱離が起こるため、試料ごとにすべて新しいものを準備した。

* 連絡先

Table 1 Details of Preparative and Analytical Liquid Chromatography

Method	Modified USBM-API Method	Modified Mckay's Method	HPLC
Apparatus	Home made Preparative LC Step gradient can be automatical-ly controlled.	JASCO TRIROTAR III Column switching can be auto-matically controlled.	Home made HPLC Detector : Waters R-401
Columns and Col-umn Packings	10φ×1,300 mm (alumina-silica) Alumina : Woelm, W-200 Activity I Silica : Fuji Davison Grade 923 (for distillates) Iatrobeds 6RS 80100 (for residua)	7.6φ×100 mm (10% AgNO ₃ im-pregnated-silica) + two 7.6φ×500 mm (silica) Silica : Bio-Sil A, 20-44 μ	4φ×50 mm (alumina) + 4φ×300 mm (silica) + 4φ×50 mm (0.3% Ag NO ₃ impregnated-silica) Alumina : LiChrosorb Alox-T (5μ) Silica : Nucleosil 50-5
Eluants	Cyclohexane 5% Benzene / 95% Cyclohexane 15% Benzene / 85% Cyclohexane 50% Benzene / 50% Methanol	Cyclohexane 20% Benzene / 80% Cyclohexane 40% Benzene / 60% Methanol	n-Hexane

分取成分の屈折率測定は、アッペ屈折計（島津製作所）を用いて行った。また極性物質の除去に際し、15 φ × 400 mm のガラスカラム（溶媒留付）を用いた。

2.4 実験方法

2.4.1 試料の比重と炭化水素タイプの Δn との関係

先に石油留分および残油の炭化水素タイプ分析で必要とする感度係数の算出法として、試料の比重 $d(15/4^{\circ}\text{C})$ を用いる迅速法を報告した。^{17),18)} すなわち d が 0.8 以上の試料について、 d と飽和分、1 環および 2 環芳香族分の各 Δn との間に以下の式が成立すること¹⁷⁾,

$$\Delta n(\text{飽和分, 中間基}) = 0.1688 \{1 - 5.3193 \exp(-2.6423d)\}$$
$$\Delta n(\text{飽和分, パラフィン基およびナフテン基}) = 0.1563 \{1 - 7.3613 \exp(-3.1916d)\}$$
$$\Delta n(1 \text{ 環芳香族分}) = 0.130$$
$$\Delta n(2 \text{ 環芳香族分}) = 0.3347 - 0.1685d$$

およびこれらの式から算出した Δn を、6 種の標準物質を用いて感度係数に変換する方法¹⁸⁾ について述べた。

本実験では、この“比重を用いる感度係数の算出法”が水素化分解生成油やシェールオイルにも適用できるか否かを確かめるため、以下の検討を両試料について行った。まず既報¹⁷⁾ と同様にして、試料の比重 d と炭化水素タイプの分取成分の Δn との関係を求めた。すなわち、USBM-API 法の改良法を用いて試料から脂肪族分（オレフィン分と飽和分の和であり、以下 ALPH と略記する）を分取し、20℃ における屈折率および $\Delta n(\text{ALPH})$ を求め、試料の比重 d と関係づけた。

次に、上記関係式から得られる $\Delta n(\text{ALPH})$ をオレフィン分 (O) および飽和分 (S) の Δn に変換するため、下記の関係が成立することを仮定して、 $K(O)$ および $K(S)$ を求めた。

$$\Delta n(O) = K(O) \Delta n(\text{ALPH})$$
$$\Delta n(S) = K(S) \Delta n(\text{ALPH})$$

すなわち、FIA 法により試料の 300℃ 以下留分から O および S を分取し、これら分取成分の $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ と、試料の比重から算出した $\Delta n(\text{ALPH})$ との比を求めた。なお、これらの比は、それぞれ $K(O)$ および $K(S)$ に相当する。

以上のようにして、 $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ と試料の比重 d とを関係づけることを試みた。なお、300℃ 以上留分の係数は、

* Separation was carried out by the alumina pre-column method¹⁹⁾. Column : alumina (4φ × 50 mm) + silica (4φ × 300 mm) + AgNO₃ impregnated-silica (4φ × 50 mm), Eluant : n-hexane, 1.5 ml/min

Fig. 1 Chromatographic Areas for the Determination of Olefins and Saturates

$\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ が 300℃ 以上で急激に変化する可能性が少ないことや $\Delta n(O)$ と $\Delta n(S)$ との比が 200℃ 以上ではほぼ一定することなどから、300℃ 以下と同じものを用いることにした。

2.4.2 オレフィン分および飽和分の定量

試料の比重 d から算出された $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ を、既報¹⁸⁾ に示した標準物質について成立する Δn と感度係数の関係を用いて感度係数に変換し、実際に O および S の定量を試みた。なお試料の分離はアルミナブレイカラム分離法¹⁹⁾ に基づき、新たにオレフィン分離向上用 0.3% 硝酸銀含浸シリカカラムをメインカラムに接続して行った。また各タイプのクロマトグラム (24℃ で検出) 面積は、ベースラインおよびタイプの境界を Fig. 1 の破線のようにして測定した。以下に、オレフィン分および飽和分の定量に用いた計算式を示す。

$$\text{オレフィン分 (O)\%} = \frac{\text{Area(O)} \times V}{F(O) \times W} \times 100$$

$$\text{飽和分 (S)\%} = \frac{\text{Area(S)} \times V}{F(S) \times W} \times 100$$

ここで、Area(X), V, F(X) および W は、それぞれタイプのクロマトグラム面積、試料の希釈容量 (ml), タイプの感度係数 (Area/mg・ml⁻¹) および試料採取量 (mg) を意味する。なお試料濃度は 8 v/v% (n-ヘキサン溶液) とし、注入量は 20 μ l とした。

O および S の各定量値は、Mckay 法¹²⁾ の改良法 (オレフィンの回収率を高めるため、硝酸銀含浸シリカカラムの硝酸銀濃度を 10% と低くし、かつカラム長さを 100 mm と短くした。また、芳香族分の混入を防止するため、シリカカラムを 1,000 mm と長くした。その結果、230~290°C 留分について得られた O と S の分析値は、FIA 分析値にはほぼ一致した。) による値と比較した。

シェールオイルについては、HPLC および Mckay 法の改良法の前に、Florisil による極性物質の除去操作を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 水素化分解生成油中のオレフィン分および飽和分の Δn 算出式

水素化分解生成油について得られた比重 d と $\Delta n(\text{ALPH})$ との関係を図 2 に示す。一定比重値に対する $\Delta n(\text{ALPH})$ の大きさは、破線で示した石油留分および残油の $\Delta n(S)^{17)}$ になり近い。また d に対する Δn の変化傾向も、石油の場合とはほぼ等しく指数関数的である。 d と $\Delta n(\text{ALPH})$ の関係は、Eq.(1) で表すことができた。

$$\Delta n(\text{ALPH}) = 0.1773 \{1 - 4.5605 \exp(-2.4178 d)\} \quad (1)$$

なお、Eq. (1) を用い試料の比重 d から算出した $\Delta n(\text{ALPH})$ は、実測した $\Delta n(\text{ALPH})$ に対し、Fig. 3(a) の良い相関性を示す。

次に、算出した $\Delta n(\text{ALPH})$ と同一試料から FIA 法により分取した O および S 成分の Δn (実測値) とを Table 2 に示す。Table 2 から明らかなように、各 Δn の大きさは試料によって異なるが、括弧内に示した $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ と $\Delta n(\text{ALPH})$ との比は、ほぼ一定している。これらは、2.4.1 で仮定した 2 つの関係が実際に成立することを意味する。そこで、それぞれの比の平均 1.15 および 0.92 を $K(O)$ および $K(S)$ にあてはめ、以下に示す $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ 算出式 {Eq. (2) および Eq. (3)} を得た。

$$\Delta n(O) = 1.15 \Delta n(\text{ALPH}) \quad (2)$$

$$\Delta n(S) = 0.92 \Delta n(\text{ALPH}) \quad (3)$$

以上、Eq. (1), Eq. (2) および Eq. (3) を用いることにより、

Dotted lines show relations for petroleum distillates and residua¹⁷⁾. Upper relation is applicable to paraffinic and naphthenic base oil and lower one to intermediate base oil

Fig. 2 Relation between Specific Gravity of Whole Oil and Δn of Aliphatics for Hydrocracked Oil

Table 2 Comparison of Calculated Δn of Aliphatics with Measured Δn of Olefins and Saturates for Hydrocracked Oil

Sample (°C)	Calculated Δn	Measured Δn (Meas. Δn /Calc. $\Delta n(\text{ALPH})$)	
	Aliphatics	Olefins	Saturates
GVR 230~290	0.0737	0.0870(1.18)	0.0650(0.88)
KVR 230~290	0.0743	0.0809(1.09)	0.0657(0.88)
TVR 230~290	0.0670	0.0783(1.17)	0.0626(0.93)
TRC 230~290	0.0676	0.0806(1.19)	0.0638(0.94)
TS 230~290	0.0784	0.0881(1.12)	0.0780(0.99)

Mean (1.15)= $K(O)$

(0.92)= $K(S)$

Stand. Dev. (0.04)

GVR, KVR, and TVR: Hydrocracked oil from Gach Saran, Kuwait, and Taching vacuum residue, respectively.

TRC: Hydrocracked oil from Taching atmospheric residue.

TS: Hydrocracked oil from Cold Lake oil sand bitumen.

あらゆる水素化分解生成油の 200℃ 以上留分に関する $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ の比重からの算出が可能になった。

3.2 シェールオイル中のオレフィン分および飽和分の Δn 算出式

シェールオイルについて得られた比重 d と $\Delta n(\text{ALPH})$ との関係を Fig. 4 に示す。シェールオイル中の ALPH の Δn は、水素化分解生成油の場合と同様、 d に対して指数関数的な上昇

傾向を示すが、その絶対値は、水素化分解生成油よりやや小さい。 d と Δn の関係は、Eq. (4) で表すことができた。

$$\Delta n(\text{ALPH}) = 0.2113 \{ 1 - 2.3209 \exp(-1.4459 d) \} \quad (4)$$

なお、Eq. (4) を用い試料の比重 d から算出した $\Delta n(\text{ALPH})$ は、実測した $\Delta n(\text{ALPH})$ に対し、Fig. 3 (b) の良い相関性を示す。

次に、算出した $\Delta n(\text{ALPH})$ と FIA 法により分取した O お

Fig. 3 Correlation between Calculated and Measured Δn of Aliphatics

Fig. 4 Relation between Specific Gravity of Whole Oil and Δn of Aliphatics for Shale Oil

Sample (°C)	Calculated Δn	Measured Δn (Meas. Δn /Calc. Δn (ALPH))	
	Aliphatics	Olefins	Saturates
Colorado 200~300	0.0720	0.0760(1.06)	0.0617(0.86)
" "	0.0715	0.0742(1.04)	0.0621(0.87)
Thailand "	0.0663	0.0683(1.03)	0.0585(0.88)
" "	0.0661	0.0689(1.04)	0.0591(0.89)
		Mean (1.04)= $K(O)$	(0.88)= $K(S)$
		Stand. Dev. (0.01)	(0.01)

よび S 成分の Δn (実測値) を Table 3 に示す。Table 3 から明らかなように、シェールオイルにおいても $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ と $\Delta n(\text{ALPH})$ との比は一定し、仮定した関係が成立する。そこで、それぞれの比の平均 1.04 および 0.88 を仮定した関係の $K(O)$ および $K(S)$ にあてはめ、以下に示す $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ 算出式 [Eq. (5) および Eq. (6)] を得た。

$$\Delta n(O) = 1.04 \Delta n(\text{ALPH}) \quad (5)$$

$$\Delta n(S) = 0.88 \Delta n(\text{ALPH}) \quad (6)$$

以上、Eq. (4)、Eq. (5) および Eq. (6) を用いることにより、あらゆるシェールオイルの 200°C 以上留分に関する $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ の比重からの算出が可能になった。

Table 4 Analytical Values for Hydrocracked Oils

Sample (°C)	Method	Hydrocarbon Type, wt%			
		O	S	$O+S$	$O+S$ [ALPH]
KVR 230~290	HPLC	6.9	59.0	65.9	63.0
	M-M-M	6.7	57.1	63.8	
	M-USBM			62.3	
290~340	HPLC	4.2	57.0	61.2	58.2
	M-M-M	3.6	56.3	59.9	
	M-USBM			57.9	
TVR 230~290	HPLC	14.7	67.8	82.5	80.3
	M-M-M	11.3	67.1	78.4	
	M-USBM			78.1	
290~340	HPLC	10.4	72.6	83.0	79.2
	M-M-M	10.9	63.6	74.5	
	M-USBM			72.8	
340~400	HPLC	9.6	73.4	83.0	79.2
	M-M-M	8.5	64.0	72.5	
	M-USBM			64.9	
TS 230~290	HPLC	6.8	64.3	71.1	68.0
	M-USBM			62.5	
	HPLC	3.7	57.1	60.8	57.4
	M-USBM			54.7	

Abbreviations

- 1) HPLC: proposed HPLC method.
- 2) M-M-M: modified McKay's method.
- 3) M-USBM: modified USBM-API method.
- 4) O and S mean the values of olefins and saturates and $O+S$ means a sum of O and S .
- 5) $O+S$ [ALPH] means the value of olefins plus that of saturates determined by using Δn of aliphatics.

Table 5 Analytical Values for Shale Oils

Sample (°C)	Method	Hydrocarbon Type, wt%			
		O	S	$O+S$	$O+S$ [ALPH]
Colorado 200~300	HPLC	35.5	36.4	71.9	69.6
	M-M-M	31.6	36.5	68.1	
	M-USBM			70.0	
300~400	HPLC	23.7	37.5	61.2	58.2
	M-M-M	17.8	33.7	51.5	
	M-USBM			49.1	
Thailand 200~300	HPLC	38.8	45.2	84.0	81.0
	M-M-M	32.6	46.6	79.2	
	M-USBM			79.7	
300~400	HPLC	28.8	61.6	90.4	85.3
	M-M-M	24.7	52.0	76.7	
	M-USBM			69.9	
Condor 205~340	HPLC	32.8	41.8	74.6	71.7
	M-USBM			63.5	
Timahdit 205~340	HPLC	12.6	14.3	26.9	25.8
	M-USBM			24.4	

- 1) Abbreviations are the same as those shown in Table 4.
- 2) All values were obtained based on nonpolar materials.

3.3 オレフィン分および飽和分の定量値

試料の比重から算出した $\Delta n(O)$ および $\Delta n(S)$ を既報¹⁸⁾ の方法で感度係数に変換し、水素化分解生成油およびシェールオイル中の O および S の定量に応用した結果 (HPLC と記す) を Table 4 および Table 5 に示す。またこれらの表には、比較分析値として、McKay 法の改良法 (M-M-M と記す) による値、USBM-API 法の改良法 (M-USBM と記す) による $O+S$ の値および既報¹⁹⁾ と同様にして $\Delta n(\text{ALPH})$ をそのまま用いて定量した脂肪族分の値 ($O+S$ [ALPH]) も示してある。

Table 4 に示した水素化分解生成油中の O 値は、M-M-M による O 値とよく一致している。このことは、用いた感度係数がほぼ妥当なものであることを意味する。一方 S 値は、一般によく一致しているが、TVR 290~340 および 340~400 については差がかなり大きい。これは主として、これら試料中に n -パラフィンが多く含まれている (UOP 特性係数が 12.0 以上) ことによる影響と思われる。既報¹⁸⁾ に述べたように、炭素数 14 以上の n -パラフィンの感度係数の実測値は、6 種の標準物質について成立する Δn と感度係数の関係からはずれ、いずれも大きな値を示す。このため、 n -パラフィンを特に多く含む試料では、上記の関係から得られる感度係数ではなく、影響を考慮した感度係数 [1.1 倍 (既報¹⁸⁾ の Fig. 1 から求まる) したもの] を用いる必要がある。

Table 5 に示したシェールオイル中の O 値は、M-M-M の値よりやや大きい傾向があるものの、比較的良好一致している。M-M-M より大きいことは、M-M-M のオレフィン回収率がなお不完全な可能性がある (水素化分解生成油では、オレフィン含有量が少ないため一致したと考えられる) 点を考慮すると、妥当と思われる。しかし、200~300°C 留分の $O+S$ 値に着目してみると、本 HPLC 法による値が他の方法 (ALPH の Δn を用いた HPLC 法、M-M-M および M-USBM) のそれらに比べて特に大きく、 O がやや大きいとも考えられる。後者の原因の 1 つとして、 $K(O)$ がやや小さいことがあげられる。これには、 $K(O)$ を求める際のオレフィン分取に、ジオレフィンをオレフィン分として溶離しない FIA 法を採用したことが多少影響していると思われる。

一方 S 値は、200~300°C 留分では M-M-M の値とよく一致するが、300~400°C 留分ではコロラド産がわずかに大きく、タイ産ではかなり大きい。タイ産の S 値が大きい原因は、先の水素化分解生成油の TVR 高沸点留分でみられたのと同じく、 n -パラフィン濃度が高いことにあると思われる。たとえば、タイ産シェールオイル中の n -パラフィン濃度は、Table 6 に示すように、代表的なシェールオイルであるコロラド産の 2~

Table 6 Normal Paraffin Contents of Thailand and Colorado Shale Oils

n -Paraffin	Concentration, wt%	
	Thailand	Colorado
C14	1.37	0.66
C15	1.50	0.68
C16	1.60	0.56
C17	1.48	0.52
C18	1.22	0.45
C19	1.39	0.57

Table 7 Repeatability of the Proposed HPLC Method

Run No.	Hydrocarbon Type, wt%	
	Olefins	Saturates
1	4.1	61.0
2	4.2	60.5
3	4.3	61.2
4	3.6	60.0
5	3.9	59.0
Mean	4.0	60.3
Stand. Dev.	0.3	0.9
% Coef. Var.	6.9	1.5

3 倍となっている。²²⁾

HPLC によるオレフィン分および飽和分の定量の繰り返し性を水素化分解生成油の分析を例にして、Table 7 に示す。オレフィン分の変動係数は、飽和分のものよりやや大きい。これには、オレフィン含有量が少ないこと以外に、オレフィンがベースライン分離されていないことが関係していると思われる。

4. 結 言

水素化分解生成油およびシェールオイルの 200°C 以上留分中に含まれているオレフィン分および飽和分の定量を目的として、示差屈折率検出器の検出感度補正で用いる感度係数の算出法およびその分析への適用性を検討した。その結果、試料の比重からオレフィン分および飽和分それぞれの感度係数が算出できる迅速性を開発した。本法を適用したオレフィン分析値は、Mckay 法の改良法による値と良い一致を示した。一方、飽和分の値は、一般的な試料ではよく一致したが、*n*-パラフィンを特に多く含む試料では大きく定量された。

本法は、従来の検出感度補正法のように代表的な試料をクロマト分取する必要がないうえ、試料の沸点範囲も特に決められていないという利点がある。また、比重という品質管理上重要で測定されることの多い物性が利用できるという点でも優れている。このため本法は、今後ルーチン分析への応用が大いに期待される。

なお本稿の一部は、石油学会第 27 回研究発表会で講演した。

References

1) Kanesaki, K., Takenouchi, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **5**, (4), 238 (1962).
2) Daniel, S. R., NASA Contractor Report 167963 "Studies of the Mechanisms of Turbine Fuel Instability", 1983.
3) Jackson, L. P., Allbright, C. S., Jensen, H. B., *Anal. Chem.*, **46**, (4), 604 (1974).
4) Poirier, M. -A., George, A. E., *Fuel*, **60**, 194 (1981).
5) Martin, R. L., *Anal. Chem.*, **34**, (8), 896 (1962).
6) Soulages, N. L., Brieva, A. M., *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 492 (1971).
7) Nakamura, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **16**, (1), 51 (1973).
8) Stavinoha, L. L., *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 72 (1975).
9) Ury, G. B., *Anal. Chem.*, **53**, (3), 481 (1981).
10) Suatoni, J. C., Garber, H. R., *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 546 (1976).
11) Suatoni, J. C., Swab, R. E., *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 375 (1980).
12) Mckay, J. F., Latham, D. R., *Anal. Chem.*, **52**, (11), 1618 (1980).
13) Matsushita, S., Tada, Y., Ikushige, T., *J. Chromatogr.*, **208**, 429 (1981).
14) Seng, G. T., Otterson, D. A., *NASA Technical Memorandum*, 83072 (1983).
15) Colin, J. M., Vion, G., *J. Chromatogr.*, **280**, 152 (1983).
16) Hayes, Jr., P. C., Anderson, S. D., *Anal. Chem.*, **58**, 2384 (1986).
17) Matsuzawa, S., Nakamura, E., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, (3), 263 (1984).
18) Matsuzawa, S., Nakamura, E., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, (6), 500 (1984).
19) Matsuzawa, S., Tamura, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, (2), 156 (1985).
20) Matsuzawa, S., Shimizu, Y., Tamura, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, (1), 7 (1987).
21) Suatoni, J. C., Swab, R. E., *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 361 (1975).
22) Matsuzawa, S., Sato, S., Takahashi, S., Enomoto, M., unpublished.

Summary

Analysis of Olefins in Cracked Oils by High-Performance Liquid Chromatography (Part 2) Calibration Factors for the Determination of Olefins and Saturates

Sadao MATSUZAWA, Yukio SHIMIZU, and Mitsuhsa TAMURA

National Research Institute for Pollution and Resources
16-3 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305

Although high-performance liquid chromatography (HPLC) is considered to be the most convenient tool for hydrocarbon group-type analysis of oils, it is not widely used yet owing to the difficulty associated in correcting detector sensitivity. Suatoni et al. has proposed the use of a calibration factor²¹⁾ area/mg·ml⁻¹, for differential refractometer. This method is essentially satisfactory, however, it is beclouded with such practical problems as : excessive time-consumption for determining the factors, limitation in the boiling point range of the samples concerned. We have previously reported about improvements on the method.^{17),18)} The factors for saturates, monoaromatics and diaromatics contained in the distillates, and residua of petroleum and oil sand bitumen, can easily be determined from the specific gravity $d(15/4^{\circ}\text{C})$ by using this method.

In this report, extension of the method to the analysis of olefins and saturates in cracked oils i.e., hydrocracked and shale oils, is described. For analyzing olefins and saturates, Δn (the difference in refractive index between a substance and normal hexane at 20°C) of each type of them is required. Thus, a method for calculating Δn of olefins and saturates from the specific gravity of a sample was studied.

Fig. 2 shows a relation between the specific gravity of whole oil and Δn of aliphatics (olefins plus saturates) of hydrocracked oil. The relation is very similar to that of petroleum¹⁷⁾ (the two dotted lines of the hyphen). Formula (1) for the determination of Δn of the aliphatics in hydrocracked oils was obtained from these results.

$$\Delta n(\text{aliphatics}) = 0.1773(1 - 4.5605\exp(-2.4178d)) \quad (1)$$

The ratio of measured Δn of olefins and that of saturates to the calculated Δn of aliphatics designated as $K(O)$ and $K(S)$, respectively, were used for determining the Δn of olefins and saturates. Individual types of fraction were prepared by JIS K2536 from the samples boiling

below 300°C. Consequently, 1.15 and 0.92 were obtained (Table 2) as $K(O)$ and $K(S)$. In other words, Δn of olefins and saturates in a sample can be calculated from formulas (2) and (3).

$$\Delta n(\text{olefins}) = 1.15\Delta n(\text{aliphatics}) \quad (2)$$

$$\Delta n(\text{saturates}) = 0.92\Delta n(\text{aliphatics}) \quad (3)$$

Fig. 4 shows a relation between the specific gravity of whole oil and the Δn of aliphatics for shale oils. Formula (4) for the determination of Δn of aliphatics was obtained from these results.

$$\Delta n(\text{aliphatics}) = 0.2113(1 - 2.3209\exp(-1.4459d)) \quad (4)$$

The $K(O)$ and $K(S)$ for shale oils were 1.04 and 0.88, respectively (Table 3). This means that the Δn of olefins and saturates in a sample can be determined by using the following formulas (5) and (6).

$$\Delta n(\text{olefins}) = 1.04\Delta n(\text{aliphatics}) \quad (5)$$

$$\Delta n(\text{saturates}) = 0.88\Delta n(\text{aliphatics}) \quad (6)$$

Δns of olefins and saturates, calculated from the specific gravity of oil from formulas (2) and (3) or (5) and (6), were moreover converted to calibration factors by using an established method¹⁸⁾, and these factors were applied to quantitative analysis.

Analytical values (indicated as HPLC) for hydrocracked and shale oils are compared with those determined by modified McKay's method¹²⁾ (M-M-M) and modified USBM-API method (M-USBM)¹⁷⁾ in Tables 4 and 5. The values (HPLC) for olefins are mostly in good agreement with those determined by M-M-M. On the other hand, the values for saturates agreed with those by M-M-M except the samples having higher normal paraffin contents. These results demonstrate that the calibration factors determined from the specific gravity are reliable. The effect of normal paraffins on the calibration factor of saturates can be corrected by multiplying by 1.1 to the value obtained by the established method¹⁸⁾.

Keywords

Cracked oil, HPLC, Olefin, Shale oil, Type analysis