ガスクロマトグラフィーによる原油中の C₁~C₅ 炭化水素の分析*

原 明** 東海林 博** 藤井 敦**

Analysis of C₁~C₅ Hydrocarbons in Crude Oil by Gas Chromatography*

by Akira Hara,** Hiroshi Tokairin** and Atsushi Fujii**

Summary : An accurate method for estimating light hydrocarbons in crude oil was developed. Since in conventional procedure of analysis some loss of C₁ and C₂ was inevitable, we made and used a hermetically sealed sampler. By comparing gas chromatography with fractional distillation for practical merits, it was concluded that the former was more adequate for analytical method; therefore, the former was applied.

The chromatograph was equipped with a prefractionating system for cutting out light fraction of crude oil. The analysis was composed of two steps; at first *n*-pentane in crude oil was determined by using blended 1-pentene as internal standard; and secondly, other C₁-C₅ components were analysed with sealed sample by using *n*-pentene as standard. The accuracy and precision of this method were more excellent as compared with usual methods.

1. 緒 言

最近 LPG の利用が増大し、原油中におけるこれら軽質炭化水素成分の評価法が問題となってきた。これを実験室的に行なう従来法といえは低温精密蒸留によるものであろう。しかし蒸留による分析は長時間を要し、分離などの点でもあまり有利ではない。事実、最近になってプレカラムを付けたガスクロマトグラフにより、原油中の軽質炭化水素を分析する試みが報告された^{1),2),3)}。すなわち、J.C. Winters ら^{1,2)}は C₂~C₇ の 35 成分の分析法を示し、J. Van Rysselberge³⁾は C₂~C₅ の 6 成分について取り扱っている。しかし、ここでは原油試料中のメタンは分析されておらず、また、メタンやエタンが分析操作中失われやすいことにも触れていない。

われわれは予備実験において、試料の採取および調製に注意しなければメタンやエタンなどの分析値が過少にでる傾向があることを認めたので特にこの点に留意し、原油中における C₁~C₅ 炭化水素成分を正確かつ迅速に分析する方法を確立することを主目標として実験を行なった。

2. 分析法の比較

原油を予備分別して軽質部分を低温精密蒸留ガマに張り込むのでは長時間を要するため、せめて予備分別を簡略にできないかの考えで、試みにこの部分に追い出し蒸留を適用している実験した。しかし成分（とくにブタン）の分析値が変動するのでこれはとりやめ、(1)低温精密蒸留装置のカマに直接原油を張り込んで分析する方法（以下低温蒸留法と略記する）を行ない、これと(2)低温蒸留法でカットした留分をガスクロマトグラフで分析する方法、および(3)プレカラムを付したガ

スクロマトグラフに原油を直接導入して分析する方法、の三つを比較した。比較にあたっては、分析の精度とともに正確度についての知見も得たいとの考えで、共通の合成試料を用いた。

なお、ここで用いた低温蒸留装置は、ポドビルニアク社の Thermocon 8700 型である。

2.1 試料調製

低温蒸留法では、ブタンの回収率が低くなることが考えられたので、この点を明確にする目的で、原油^{注1)} 8 l にブタンを主とする LGP^{注1)} 500 ml を加えて合成試料とした。

混合は -20°C において LPG を液状で加えて 30 min よくかきまぜたのち、共セン付試薬ビン 30 本に 200 ml ずつ入れ、密センして -5°C の冷蔵庫に保存し、実験ごとに 1 ビンずつを使用した。

2.2 低温蒸留による分析

合成試料を 100 ml のメスシリンダーにとり、毛管によりその底部から低温蒸留装置のカマに約 90 ml を移し、蒸留を行なった。蒸留ははじめ常圧で行ない、*n*-ブタンの留出中に 500 mmHg の減圧とした。蒸留曲線の一例を第 1 図に示す。実験を毎日 1 回ずつ 10 回繰り返して行ない、各成分の平均値および標準偏差を示すと第 1 表のとおりとなった。

2.3 低温蒸留留分のガスクロマトグラフによる分析

蒸留曲線（熱伝導度—留分量曲線）から成分量を判定する場合には高精度を期待できないので、留分をガスクロマトグラフ

注1) 原油中の C₂~C₄ 成分の組成は、エタン 0.14%、プロパン 0.91%、イソブタン 0.44%、*n*-ブタン 1.50%、LPG の組成は、プロパン 7.5%、イソブタン 17.0%、*n*-ブタン 75.5% であった。ただし、前者自身が低温蒸留法による値であるということや、混合、保存中の軽質分の損失が不明であるということから、合成試料の組成としてこの両者から算出した値は概略なものにすぎず、厳密な標準値とするわけにはいかないと思われる。

* 昭和 36 年 2 月 2 日受理

** 出光興産株式会社徳山製油所研究所 Tokuyama Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

第1図 低温蒸留法による蒸留曲線

第1表 低温蒸留法による分析結果

成分	$\bar{x}_{10}$	σ	$\sigma/\bar{x}_{10} \times 100$
メタン	—	—	—
エタン	0.15	0.017	11.5
プロパン	1.10	0.052	4.7
iso-ブタン	1.19	0.088	7.4*
n-ブタン	5.55	0.170	3.1*
合計	7.99	0.141	1.8

* ブタン合計については 1.9 となる。
 $\bar{x}_{10}$: 10 回反復測定の前平均値 vol %
 σ : 同上における標準偏差

によって分析し (分析条件は次項の主カラムに同じ), 対原油パーセントに換算した。この方法を 10 回繰り返し, 前と同様に平均値と標準偏差をまとめると第2表のとおりとなった。

第2表と第1表を比較すると, 留分をガスクロマトグラフによって分析したほうが著しく高精度となることが明らかである。

第2表 低温蒸留留分のガスクロマトグラフによる分析結果

成分	$\bar{x}_{10}$	σ	$\sigma/\bar{x}_{10} \times 100$
メタン	—	—	—
エタン	0.11	0.005	4.6
プロパン	1.20	0.055	4.6
iso-ブタン	1.23	0.027	2.2
n-ブタン	5.42	0.083	1.5
合計	7.99	0.141	1.8

2.4 ガスクロマトグラフによる直接分析

J.C. Winters らの文献 (l.c.) 中のものと同様な予備分別装置 (第2図) を製作して使用した。これは, プレカラムと四方コックおよび流路の切り換えによる圧力変動を抑えるための制圧カラムからなり, 本体は島津製作所製 GC-2B 型である。分

第2図 予備分別装置

析にあたっては, プレカラムと試料注入口を 180~200°C に加熱し, 調製した原油試料 0.1~0.2 ml を注入し, C₆ 成分がプレカラムを通過し終ったところでコックを切りかえキャリアーをバイパスさせた。一回の分析が終わるごとにプレカラム中にキャリアーを逆に流して洗浄した。

プレカラムの充填剤は 20% シリコンオイル (Silicone DC 702) で長さ 1 m, 主カラムの充填剤は 40% マレイン酸ジ-n-ブチルエステル, 長さ 10 m で温度は 40°C, キャリアーは H₂, 流速 60 ml/min であった。後者の充填剤は軽質成分をよく保持し, 一般の分配型の充填剤と異なり空気とメタンをかなりよく分離するので好都合であった。

定量分析のためには 1% の 1-ペンテンを含むイソ-オクタン溶液を等量の原油と混合し, 前者を内部標準とした。クロマトグラムの一例を第3図に示す。10 回の分析結果を第3表にまとめた。

第3図 原油のクロマトグラム
(40%マレイン酸ジ-n-ブチルエステル, 10 m, 40°C, 水素, 60 ml/min)

第3表 ガスクロマトグラフによる分析結果

成分	$\bar{x}_{10}$	σ	$\sigma/\bar{x}_{10} \times 100$
メタン	—	—	—
エタン	0.09	0.010	11.1
プロパン	1.12	0.097	8.7
iso-ブタン	1.23	0.040	3.3
n-ブタン	5.77	0.248	4.3
iso-ペンタン	0.97	0.032	3.3
n-ペンタン	1.69	0.044	2.6

2.5 結果の考察

低温蒸留法による分析は第1表と第2表を比較して明らかに精度が低かった。留分を回収し, ガスクロマトグラフで分析すれば精度が向上している。

次にガスクロマトグラフによる直接分析法を考察すると, やはりバラツキが大きかった (第3表)。この場合, 1-ペンテンを内部標準として計算したが, いまおのおの測定値における n-ペンテンをすべて平均値 1.69 に等しいと置いてまとめると, 第4表のとおりとなる。第4表と第3表を比べると, 各成分のバラツキが著しく小となることがわかる。測定ごとに n-ペンテンの値が大きくばらつくことはなさそうであり, 結果のバラツキの大きな部分が内部標準物質の濃度の不均一にあるように思われる。

第3に, 合成試料の分析値 (絶対値) について, 第2表と第3表を比較してみよう。エタン, プロパンについては第3表の

第4表 n -ペンタンを基準とした分析値

成 分	$\bar{x}_{10}$	σ	$\sigma/\bar{x}_{10} \times 100$
メ タ ン	—	—	—
エ タ ン	0.09	0.008	8.2
プ ロ パ ン	1.12	0.053	4.7
iso-ブ タ ン	1.24	0.034	2.7
n -ブ タ ン	5.78	0.054	0.9
iso-ペンタン	0.98	0.020	2.1
n -ペンタン	1.69	—	—

直接法の値が小さく、イソブタンの値は等しく、 n -ブタンは逆に直接法のほうが大となっている。直接法におけるエタン、プロパンの値が小さくなったのは、内部標準を混合する操作において原油試料がゆすられるために損失が起ったものと思われる。 n -ブタンの値は、むしろ留出物分析の値が過少であろう。それは蒸留操作における留出不十分のためであろうと思われる。

さて、ガスクロマトグラフによる直接法の欠点を考えてみると、(1)試料調製の際軽質成分の損失がおり、分析値が過少になる点と、(2)分析に要する時間は短い代りに採取試料が少なく、そのため結果がばらつきやすいという2点に要約されよう。

第1の軽質成分の損失という点は、実は程度の差こそあれ蒸留法においても起っていたはずであり、このためわれわれは次に、軽質成分（とくに C_1 および C_2 ）の損失をなくする試料の採取・取扱い法を実験的に検討することとした。また、第2の点は内部標準法を用いる限り十分混合振とうを要することで第1の点と相いれない要素なので、内部標準を均一混合した試料からは n -ペンタンの分析値のみを求め、軽質成分の損失をなくする採取法では、内部標準を加えないこととした。

3. 試料の採取および調製

3.1 一次試料採取容器

原油の一次試料採取容器には、おもり付き採取ビン（JIS K 2251）などを用いるのが普通であるが、軽質成分を分析するときにはその損失が考えられるから、われわれは第4図に示す耐

第4図 一次試料採取容器

圧容器を製作した。図中(A)はLPG採取用の両口式容器（JIS K 2550 参照）と似ているが、アングル弁でなくて玉形弁を用いたものである。採取時には両口を開けて原油中に沈め、充テ後引き上げて弁を閉じる。(B)は蒸気相を全く作らずに原油を採取する容器である。すなわち、下方のコックを閉じて原油をなるべく多くくみとり、引き上げてから密着したフタをかぶせてゆくと、液が弁を通過して上昇するから、その状態のままフランジをしめ、弁を閉じるのである注2)。これらは原油船および原油タンクにおける実際使用の結果、修正することなく用いることがわかった。

3.2 二次試料の採取

上述の方法でボンベに採取した一次試料をいかにして分析装置に導入するかも重要な点である。第5図に三つの方法を示

第5図 二次試料の採取法

注2) 温度変化にともなう液体の膨脹・収縮のみは考慮して適時弁を開いたほうがよい。

す。(A)は低温蒸留装置のカマに密閉状態のままポンベから張り込む方式である。すなわち、ポンベの試料を耐圧ガラス容器に充滿させ、コックを切り換え水銀置換により送り込むもので、比較的簡便に目的を達することができた。普通は(B)のようにしてメスシリンダーに移し、これから蒸留ガマに移したり、ガスクロマトグラフ用に注射器にとるのであるが、この場合は後節に示すようにガスの損失があるものと考えなければならない。簡単でしかも軽質成分の損失なく、ガスクロマトグラフ用の二次試料をとるのに最もよいのは、(C)の方式であった。

3.3 内部標準物質の混合

5 ml の原油に 5 ml の 1% 1-ペンテン溶液 (溶媒はイソ-オクタン) を加え、密センしたのち、電気シェーカーで 10 min 振トウした。容器の一部にゴムを用い、センを開けることなく注射器に試料を採取した。

3.4 操作中における軽質成分の損失

原油試料をメスシリンダーにとって放置しておくとき軽質成分は普通の分析操作の時間内に果して問題となるほど散逸してしまうものであろうか。これを見るために、われわれは第 6 図の装置を組み、第 5 表に示す組成の原油試料を用いて実験を行なった。

第 5 表 原油試料および発生ガスの組成

成 分	原 油 試 料 (対原油 vol%)	発生ガス (対ガス mol%)			
		0°C		25°C	
		静 置	振 ト ウ	静 置	振 ト ウ
メ タ ン	0.02	2.3	6.8	1.6	3.7
エ タ ン	0.19	19.2	29.3	14.4	21.7
ブ ロ バ ン	0.97	42.6	39.8	41.4	41.4
iso-ブ タ ン	0.41	7.9	6.3	8.3	7.6
n-ブ タ ン	1.66	20.2	12.7	22.8	18.4
iso-ペンタン	1.04	3.8	2.5	5.3	3.6
n-ペンタン	1.78	4.0	2.6	6.2	3.6

第 6 図 発生ガスの測定装置

すなわち、水銀の水準ビンにより雰囲気常圧を保ちながら発生するガスの容量を測定した。原油の仕込み量は 100 ml であり、気相との界面は 6.2 cm² であった。結果を第 7 図に示す。図中、「振トウ」というのは、測定点をえるまえに試料ビン倒立させ、再び戻すことにより液を静かに振トウした場合を示している。

また、発生ガスの組成は第 5 表のとおりであった。これを用

第 7 図 常圧における発生ガス容量

第 8 図 成分別の残留率

いて各成分ごとに発生ガス量を計算し、試料中の成分の残留する割合を示したのが第 8 図である。

さて、ここで明らかになったことは、軽質成分の損失に最も大きく影響するのは、温度よりも液の振トウであり、実際操作における容器の移しかえ、あるいは標準物質との混合、かきまぜにおける損失はかなりあり、分析のためには無視できないことがわかった。

4. 総括および結論

原油中の $C_1 \sim C_6$ 成分の分析法として低温蒸留曲線による分析法は長時間を要し, 成分の分離および感度が不十分である点などから好ましくなかった。また低温蒸留による留出物をガスクロマトグラフで分析する方法で, 蒸留分析による精度をいくぶん改善することは可能であったが, やはり分析時間が長いこと, C_4 および C_5 成分が満足に分析されないことのため不便であった。

一方, ガスクロマトグラフによる直接分析法においては分析時間が短いという圧倒的な利点があるが, 少量試料の分析のため, 内部標準を十分混合する必要がある, その際原油中の軽質成分が失われやすいことが最大の欠点であった。

ガスクロマトグラフによる直接定量分析法としては, 1-ペンテンを内部標準として n -ペンタンを求め, さらに n -ペンタンを内部標準として $C_1 \sim C_6$ を求めた。この後者の実験操作では, 一次および二次試料採取を完全密閉状態で行った。

すなわち, 結論としてわれわれの分析手順を述べると次のとおりである。

- 1) 一次試料を第 4 図 (A) または (B) の容器を用いて採取する。
- 2) 二次試料を第 5 図 (C) に示す方式で注射器にとり, ガスクロマトグラフに注入する。
- 3) 所定の方法でクロマトグラムを得, n -ペンタンに対する $C_1 \sim C_6$ 成分の含有量の比を求める。
- 4) 二次試料を第 5 図 (B) に示すようにして容量 12~13 ml のガラス容器に 5 ml とり, イソ-オクタンに溶かした 1% の 1-ペンテン溶液 5 ml を混合してよく振とうし均一溶液を作る。
- 5) 上記混合調製試料のクロマトグラムを作り, 1-ペンテンを標準として n -ペンタンを定量する。
- 6) 3) の結果と 5) の結果から $C_1 \sim C_6$ 成分の分析値を求める。

第 6 表 本法による分析結果

成 分	$\bar{x}_7$	σ	$\sigma/\bar{x}_7 \times 100$
メ タ ン	0.013	0.0008	6.0
エ タ ン	0.15	0.009	5.6
プ ロ パ ン	0.89	0.013	1.5
iso-ブ タ ン	0.42	0.008	2.0
n-ブ タ ン	1.70	0.023	1.3
iso-ペンタン	1.08	0.020	1.9
n-ペンタン	1.87	0.027	1.5

$\bar{x}_7$; 7 回反復測定の平均値 vol%

第 7 表 原油の分析例 (vol%)

成 分	中 東 原 油		ソ 連 原 油	
	A	B	C	D
メ タ ン	0.012	0.015	0.003	0.005
エ タ ン	0.15	0.17	0.12	0.020
プ ロ パ ン	0.86	0.89	1.26	0.15
iso-ブ タ ン	0.42	0.34	0.62	0.17
n-ブ タ ン	1.69	1.51	2.52	0.42
iso-ペンタン	1.05	0.87	1.54	0.55
n-ペンタン	1.81	1.63	2.41	0.48

本法における精度を示すデータはまだ少ないが, 現在までのものをまとめると第 6 表のようになった。この種の分析値としては満足すべきものと思われるが, まだ操作を重ねて精度を向上させる余地はあるであろう。また, 原油の分析例を第 7 表に示す。普通の蒸留分析による値は示さなかったが, 一般に本法による分析値のほうが大きい。これは正確度の向上を示すものと考えられる。

文 献

- 1) J.C. Winters, F.S. Jones and R.L. Martin, Proc. 5th World Petrol. Congr., New York, Sect. V, 4 (1959).
- 2) R.L. Martin and J.C. Winters, Anal. Chem., 31, 1954 (1959).
- 3) J.V. Rysselberge, Proc. 5th World Petrol. Congr., New York, Sect. V, 6 (1959).