研究ノート

改良指示薬滴定法によるアスファルトの酸価測定*

中島豊比古**, 菅名文弘**, 田野辺親人**

Determination of Acid Number of Asphalt by Improved Color-Indicator Titration Method*

by Toyohiko Nakajima,** Fumihiro Sugana** and Chikato Tanobe**

Summary : Acidic substances contained in asphalt have varying effects upon emulsifiability of asphalt and its adhesion with aggregates, and therefore, determination of acidity of asphalt is of importance. However, there has not been established a method of precisely determining the acidity of asphalt. This paper reports on an improved color-indicator titration method, by which the acid number of asphalt is determined.

By treating benzene solution of asphalt with alcohol, acidic constituents were selectively extracted into alcohol solution, while asphaltic matters precipitated. A color-indicator titration method then was applied to the resultant faint-colored solution. The change of color at the end point was clearly observed, and the results were obtained with good reproducibility and checked well with the results by the I.P. 177/64 method. Alcohols having not more than three carbon atoms have been found suitable for extraction.

1 緒 言

アスファルト中に含まれる酸性物質は、アスファルトの乳化性¹⁾、骨材との粘着性²⁾などに対して種々の影響を与える重要な成分の一つと考えられる。したがって、アスファルトを評価する場合、その酸性度を常に考慮しなければならない。このように、アスファルト中に存在する酸性物質を定量することはかなりの重要性を有すると考えられる。

アスファルト中に存在する酸としては、カルボン酸やフェノールのような弱酸ないし微弱酸が一般に認められている。これらの酸の定量は従来主に指示薬滴定法、電位差滴定法によっておこなわれてきており、それらの滴定法はおおの IP 100/53 T³⁾ (IP 213/66 T, 指示薬滴定法), IP 177/64⁴⁾ (電位差滴定法)等に規定されている。

しかし、電位差滴定法は測定に非常に時間がかかるという欠点があり、簡便性という点でまさっていると思われる指示薬滴定法においても、終点における変色が不明りょうであるという欠点がある。

そこで本報では、アスファルトの酸価測定法として簡便な方法である指示薬滴定法の終点における指示薬の明りょうな変色点を見いだすべく改良法を検討した。

アスファルトのベンゼン溶液をアルコールで処理すると、アスファルトは沈殿し有機酸は溶液中に残ることが知られている⁵⁾。本報では、これを利用して改良指示薬滴定法によるアスファルト中の酸の定量を試みた。ナフテン酸の添加実験および

電位差滴定法による酸価測定の結果から、アスファルト中の酸性成分は定量的にアルコール溶液中に抽出されることが確認された。また、抽出に用いるアルコールとしては、炭素数4以上のものは不適当であり、メタノール、エタノール、プロパノールの場合、アルコール含有量がおおの 45~50%, 60~65%, 75~85% 以上の溶媒を用いると良好な結果が得られることがわかった。これについて以下に報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

Table 1 に示したものをを用いた。

SN 5 は、針入度 20~30 のアスファルトと 350~450 のアスファルトを 65:35 に混合して作ったものである。

Table 1 Properties of Asphalts

Sample Number	Type of Asphalt	Penetration at 25°C
SN 1	Straight asphalt	80~100
SN 2	Straight asphalt	120~150
SN 3	Straight asphalt	120~150
SN 4	Straight asphalt	120~150
SN 5	Straight asphalt	60~80

2.2 試 薬

(a) 溶媒: トルエン, ベンゼン, クロロフォルム, エタノール, エタノール-水 (85:15), イソプロパノール-水 (49:1)

(b) 標準滴定液: 0.1 N KOH 水溶液, 0.1 N HCl 水溶液, 0.1 N アルコール性 KOH 溶液, 0.03 N アルコール性 KOH 溶液, 0.03 N アルコール性 HCl 溶液

(c) 指示薬: 1% アルカリブルー 6B, 1% α-ナフトールベンゼイン

* 昭和43年6月1日受理

** 日本大学生産工学部 (船橋市習志野台 7-1591) College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-dai, Funabashi-shi, Chiba)

2.3 装 置

5 ml ミクロビュレット (0.05 ml 目盛り), 10 ml 自動ビュレット (0.05 ml 目盛り), pH メーター (日立堀場 M-5 型), 電極: ガラス電極 (指示, 日立堀場 1026-05 T), カロメル電極 (比較, 日立堀場 2080-05 T), マグネティックスターラー

2.4 定量操作

(1) 改良指示薬滴定法: 試料約 1 g をコニカルビーカーに精ひょうし, ベンゼン 10 ml に溶解する。その溶液を滴定フラスコ⁶⁾に移し, ベンゼン 5 ml を用いてビーカーを洗浄する。洗液は最初の溶液と合わせる。次に, エタノール 60 ml を加え 2~3 分放置後, マグネティックスターラーでかくはんしながら 0.03 N 標準アルコール性 KOH 5 ml を少量ずつ加える。アスファルトの大部分が沈殿し, 溶液が透明になったら指示薬 α -ナフトールベンゼインを 10 滴 (約 0.2 ml) 滴加し, 過剰の KOH を 0.03 N 標準アルコール性 HCl で逆滴定する。

アスファルトの酸価は, アスファルト 1 g 中に含まれる酸を中和するに要する KOH の mg 数で表わし, その算出は次の式による。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = N \times (V - V_0) \times M / W$$

ここで, N はアルコール性 KOH の規定度, V は試料の滴定に要した KOH 溶液の容量 (ml), V_0 はブランク試験に要した KOH 溶液の容量 (ml), M は KOH の分子量 (56.1), W は試料アスファルトの重量 (g) である。

(2) 電位差滴定法: IP 177/64

(3) 指示薬滴定法: IP 100/53 T

3 実験結果および考察

3.1 抽出溶媒の検討

改良指示薬滴定法では, アスファルトのベンゼン溶液からアスファルトの大部分を沈殿せしめ, 溶液をできるだけ透明にする必要がある。この場合, アスファルトが沈殿する要因としては, まずアルコールが考えられるので, ベンゼン溶液からのアスファルトの沈殿生成に及ぼすアルコールの影響を検討するため次のような実験を行なった。

アスファルト約 2 g を精ひょうし, 一定量のベンゼンに溶解する。この溶液に, 全体として 100 ml になるようにアルコールを加える。次に, たえずかくはんしながら, 0.03 N アルコール性 KOH 溶液 5 ml を 0.2 ml/min の速度で加えた後, 3 分間かくはんを続け, 2 分間放置する。溶液を他の容器に移す。沈殿したアスファルトを乾燥, ひょう量して沈殿率を計算する。この実験では試料として SN 4 を用いた。また, ベンゼンの容量は 10 ml ずつ変化した。

上記実験の結果を Fig. 1 に示した。図から明らかなように, アルコールの種類によってアスファルトの沈殿状態は異なり, 炭素数の大きいアルコールほどアスファルトの沈殿率は低くなっている。これは, アルコールのアスファルトに対する溶解力は, アルコールの分子量が大きいほど高いことによると思われる。溶液がかなり透明になり, 指示薬の変色から終点を判定することが可能となるのは, アスファルトの沈殿率が約 45~55% 以上の場合である, したがって, Fig. 1 から, ベンゼ

Fig. 1 Effect of the Type and Concentration of Alcohol on Asphalt Reprecipitation

ンアルコール系を溶媒とする場合, メタノール, エタノール, イソプロパノールがおのおの 45~50%, 60~65%, 75~85% 以上を占める溶媒を使用すれば, 中和の終点は明瞭に定まることになる。 n -プロパノールについても同様な実験を行なったところ, イソプロパノールの場合とほぼ一致した。ところが n -ブタノールの場合, 沈殿は生ずるがかくはんを続けている間, それらは凝集することなく分散状態を保つ。また, この溶液を静置すれば徐々に沈殿するが, その沈殿中にかなりの溶媒を包含する。それゆえ, n -ブタノールは指示薬滴定の溶媒としては不適当であると考えられる。

3.2 酸性成分の抽出

改良指示薬滴定法は, ベンゼンに溶解しているアスファルトをほとんど沈殿せしめ, アルコール溶液中に抽出された酸性成分を中和滴定で定量する方法である。そこで, アスファルト中の酸性成分が定量的にアルコール溶液中に抽出されたかどうかを確かめるため, ナフテン酸の添加量を種々変化した場合について, SN 4 を試料として酸価を測定し, その結果を Fig. 2 に示した。

この結果より, アスファルト中の酸性成分はほとんど完全にアルコール溶液中に移り, 沈殿中に包含されないことがわかる。

3.3 IP 法と改良指示薬法の比較

IP 100/53 T, IP 177/64 および改良指示薬滴定法により得られた結果をまとめて比較したものを Table 2 に示した。

ただし, IP 177/64 については, 微分法により終点を決定した。その例を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。(図の SN 5 において, 滴定曲線中に二つの変曲点が現われた。ここでは, 他の測定法による結果, pH 変化の状態などから考えて最初の変曲点を採用したが, 指示薬滴定法で測定されうる酸よりも高い pK_a を有する酸が含まれていたとも考えられ, 目下検討中

Fig. 2 Extraction of Acidic Constituents

Table 2 Comparison of Acid Numbers of Asphalts Measured by the I.P. Methods and a Improved Color-Indicator Titration

Sample	Measured Acid Number(mg KOH/g)		
	I.P. 100/53T	I.P. 177/64	Improved Color-Indicator Titration
SN 1	0.13, 0.08, 0.04	0.09, 0.09, 0.09	0.11, 0.09, 0.09
SN 2	0.16, 0.15, 0.20	0.26, 0.30, 0.31	0.38, 0.34, 0.33
SN 3	0.10, 0.08, 0.08	0.14, 0.14, 0.14	0.17, 0.18, 0.16
SN 4	0.09, 0.10, 0.09	0.14, 0.12, 0.13	0.15, 0.15, 0.15
SN 5	0.61, 0.61, 0.62	0.80, 0.79, 0.79	0.88, 0.86, 0.89

Fig. 3 Titration Curves for Asphalts by I.P. 177/64

Fig. 4 Derivative Titration Curves for Determining Acid Number of Asphalt by I.P. 177/64

ある)。

IP 100/53 T では、指示薬として 0.1% アルカリブルー 6 B 20 ml を用いているが、指示薬としての色が濃すぎるのでここでは 10 ml とした。しかし、この方法においてはアスファルトがつねに溶液中に分散しており、暗色であるため、指示薬の青から赤紫への変色を認めることは非常に困難である。したがって、滴定誤差は他の方法に比べ大きいものと思われる。また、この方法により得られた結果は、かなり低い値を示している。これは、上記 3.1 における n -ブタノールの場合と同様な現象が起るためと考えられる。すなわち、アスファルトをトルエンに溶解せしめた溶液に、エタノール-水 (85:15) を加える

とアスファルトがタール状となって沈殿する。この沈殿は、かくはんしている間溶液中に分散し、終点の正確な検出を妨げ、しかも、沈殿中に溶液を包含するものと思われる。これが IP 100/53 T による酸価測定値を低下させる原因の一つと考えられる。

次に、IP 177/64 (電位差滴定法) と改良指示薬滴定法の結果を比較すると、全体的に改良指示薬滴定法は IP 177/64 よりわずかに高い値を示しているが、かなり良い一致がみられ両法とも再現性はよいものと考えられる。しかし、アスファルトの酸価測定に用いた場合、IP 177/64 は終点においてわずかの pH 変化しかもたらさない (Fig. 3)。また、フェノールが存在すると中和点における滴定曲線上の変曲はより不明りょうになることが知られている^{7),8)}。

その点、改良指示薬滴定法は終点が明りょうであるとともに、装置が簡単であり、再現性、測定時間という面においても満足な方法と考えられる。

3.4 混合アスファルトの酸価

SN 1 と SN 2 を適当な割合に混合したものを試料として改良指示薬滴定法による酸価測定を行なった。得られた結果を計算値と比較したものを Table 3 に示した。計算値に用いた SN 1 および SN 2 の酸価は、Table 2 における改良指示薬滴定法による酸価測定値の平均である。

Table 3 Acid Numbers of Mixed Asphalts

Sample		Measured Acid Number (mg KOH/g)	Calculated Acid Number (mg KOH/g)
A	SN 1	0.10	
B	SN 2		
Composition of Mixture			
A (%)	B (%)		
16.1	83.9	0.26	0.31
27.6	72.4	0.31	0.28
9.9	90.1	0.30	0.33
70.3	29.7	0.15	0.17
72.9	27.1	0.16	0.17
51.7	48.3	0.22	0.22

この表からわかるように、実測値と計算値はよく一致しており、種々のアスファルトに適用した場合、ほぼ満足のゆく結果が得られると考えられる。

4 結 論

改良指示薬滴定法によるアスファルトの酸価測定に関する研究を行なった結果、次の結論を得た。

(1) 指示薬滴定法によるアスファルトの酸価測定における最大の難点である終点の不明りょうな点は、アスファルトのベンゼン溶液にアルコールを加えると大部分のアスファルトは沈殿するので、得られたアルコール溶液は淡色透明となり、終点は明りょうとなった。

(2) アスファルト中の酸性成分は、沈殿するアスファルト中に含まれることなく定量的にアルコール溶液中に抽出されることを見いだした。

(3) 抽出溶媒として用いるアルコールは、炭素数 3 以下の

ものが適当であり, メタノール, エタノール, イソプロパノールの場合, おおの溶媒全体の 45~55%, 60~70%, 75~85% 以上のものを用いると良い結果が得られる。

(4) 本法および電位差滴定法 (IP 177/64) によって各種アスファルトの酸価を測定した結果, 両者の測定値はよく一致した。

終りに, 有益な御助言を賜った日本大学理工学部一戸良行助教授, 試料を御提供下さった日産化学工業 (株), 三共油化工業 (株) に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) Pfeiffer, J.Ph., "The Properties of Asphaltic Bitumen," 207 (1950) Elsevier Publishing Co., Inc.

- 2) Nicholas, J.H., Mathews, D.H., Ist. World Congr. on Surface-active Agents (Paris), 3, 1213 (1954).
- 3) "Standard Methods for Testing Petroleum and its Products," 18th Edn. (1959) Serial No. I.P. 100/53 T; 26th Edn. (1967), Serial No. I.P. 213/66 T (London, Inst. of Petroleum).
- 4) *ibid.*, 26th Edn. (1967), Serial No. I.P. 177/64.
- 5) Barth, E.J., "Asphalt-Science and Technology" 150 (1962) Gordon and Breach, Science Publishers, Ltd.
- 6) Kukin, I., *Anal. Chem.*, 29, 461 (1957).
- 7) Moss, M.L., Elliott, J.H., Hall, R.T., *ibid.*, 20, (8), 784 (1948).
- 8) Mathews, D.H., Welch, T.R., *J. Appl. Chem. (London)*, 8, 701 (1958).

海外ニュース

BP, フランスで石油から食料を初めて商業生産する計画
フランス政府の気乗り薄にもかかわらず BP は計画どおり, そのたんばく質製造設備を建設することを決定し, 南フランスアルセヌの近郊ラベラにある Ste. Francaise de Petroles BP の製油所に 16,000 t/yr の生産能力を有する工場を今年末までに完成する予定で着工した。この商業的プラントが 1970年にか動し始めると, 製品は家畜飼料の一種として販売されよう。石油からのたんばく質は十分に従来の市場価格より以下であることは確実である。いま市場研究を行っており, この結果により, 価格が定められよう。また研究はとことんまでいっていない。たとえ BP の財務専門家が kg 当り 1.00フランの最低価格で決めたとしても, 高率の利潤をうることができる。総建設費は約 4,000 万フランで 10 年で償却する予定である。基礎的研究やプロセスの開発のための費用について BP から公式の数字は得られなかったが, おそらく 8,500 万~9,000 万フランの金額が投下されているものと思われる。長期的にみて, 石油から, たんばく質をつくることは石油化学の誕生以来の石油産業の最も重要な発展の一つとなるであろう。石油からのたんばく質の市場は洋々たるもので, 人間の食料として売られる時も, そう遠くないであろう。BP による実験がフランス, イギリス, オランダ, アメリカで行なわれ, 最終段階に達したとみられる。現在人類の消費に供されるたんばく質の全世界の年生産量は, おそらく 2,800 万 t 以下で, ゆっくり増加しつつある。国連によれば発展途上の国の人口の約 3 分の 1 はたんばく質が不足して,

その結果, 衰弱し, エネルギー不足に悩まされている。人口は, たんばく質が不足している地域でいっそうスピードを増して増加しつつあるので, 状況はおそらくもっと悪化するであろう。

Alfred Champagnat 氏は BP の製法を発展させた研究チームを指導したフランスの科学者であるが, 最近国連の FAO (Food & Agricultural Organization) のためにローマで予測を発表した。この結果は悲観的である。1980 年にはたんばく質の食事が 4,220 万 t になり, 2000 年には 6,500 万 t になろう。現在たんばく質生産は主として動物, 魚に依存しているが, 生産の伸びは人口の伸びよりおそい。動物生産は主として現在たんばく質が豊富な温帯地域に集中し, たんばく質を急いで必要としている残りの地域は野菜に大きく依存している。このことは, 製油所があればいかなる地域でもたんばく質の製造が可能であることに大きな関心が寄せられているゆえんである。Jersey Standard の前会長 M.J. Rathbone によれば「世界中のたんばく質の不足分は世界の石油生産量の 2%未満のもので解決できる」とのことである。

Jersey Standard は Nestle と共同で, 同じ研究を行ない, パイロットプラントでのテストは成功した。さらに大きい設備をアメリカに建造中である。しかし, Jersey-Nestle のプロセスは, BP のそれより進んでいないらしい。Shell も積極的であるが, 原料としてメタンを使用している。Shell の仕事はまだ初期の段階に止まっているようである。ソ連は BP と Esso の研究と同じ方向を進んでいる。BP のプロセスはついに Champagnat 氏により本紙 (1967 年 4 月号) に明らかにされた。
(World Petrol., July, 1968)