微量電量滴定法による石油中の全窒素分の定量*

梶川正雄**, 川口 勝**, 甘利忠雄**, 渡部 薫**

Determination of Total Nitrogen in Petroleum by Microcoulometry*

by Masao Kajikawa**, Masaru Kawaguchi**, Tadao Amari** and Kaoru Watanabe**

Summary: Here has been examined a technique for determining trace amount of total nitrogen in petroleum using a Dohrmann's microcoulometric titrating system (MCTS-10). It has been found out that nitrogen contents in crude oil and residual fuel oil can be determined by selecting the proper inlet temperature varying depending upon the kind of sample. The reproducibility of Heavy oil A, having 65 cSt at 100°F, is 2.8 ppm at the concentration of 27 ppm N and its accuracy corresponds to that of Kjeldahl method.

This technique, therefore, is expected to be used in routine laboratory testings in petroleum refineries because of its time-saving and highly sensitive features.

1 緒 言

石油中の全窒素分の定量法には、Kjeldahl 法および ter Meulen 法がある。後者は、感度が高いが触媒の耐熱性ないし寿命の難点から、あまり普及していないようであり、一般には Kjeldahl 法が採用されている現状である。しかし、Kjeldahl 法にも、窒素-酸素結合とか窒素-窒素結合を持つ窒素化合物が分解し難く、低値となる、分析に長時間かかる、ter Meulen 法に比べ感度が劣る、などの欠点があり、多数の研究者^{1)~4)}などにより、濃縮法、分解法、測定法などについて検討されてきた。

ところで、1966 年に ter Meulen 触媒を用い、水素気流中で窒素化合物をアンモニアに変換後、これを弱酸性溶液に吸収させ、水素イオン濃度の減少量を電解により補充し、この際消費されたクーロン量を検出測定する方式が、Martin⁵⁾により創始された。このときから本方式の優秀性（選択性の良好、高精度、高感度、および迅速であること）に着目され、数人の研究者により、本方式に対する活発な研究が開始され、今日に至っている。

すなわち、まず、ter Meulen 触媒に代えて、金属ニッケル粒を用いる研究を行ない装置の市販化がなされた^{6),7)}。ついで、試料導入系の検討、ロジウム触媒管（分解用）の付加による粘ちょう試料、および固体試料への適用を可能とし⁸⁾、さらに、感度の向上、酸性ガス吸収剤、分解温度の検討⁹⁾、試料導入系の工夫、およびパラジウム電極の採用による高沸点試料への適用範囲の拡大¹⁰⁾などの研究が実施された。

筆者らは、Dohrmann Div. (Envirotech Corp.) から Model MCTS-10 として市販されている窒素用微量電量滴定装置を用い、その構成部品を二、三取り換え、種々の石油留分ないし石油製品について、適用範囲を詳細に調べ、かつ、その適用をいっそう重質側へ拡張し、適当な測定条件を検討して、精度および正確さを算出することを目的として研究を行なった。

2 実 験

2.1 装 置

1) 窒素用微量滴定装置

Dohrmann Div. から販売されている Model MCTS-10 で、つぎの主要部分から構成される装置を用いた。すなわち、滴定セル (Model T-400-H)、熱分解炉 (Model S-250 および S-350)、熱分解管 (P/N 511771 および P/N 511768)、マイクロクロメーター (Model C-200-A)、固体・液体サンプルインレット (SL-R)、スクラパー管 (P/N 523740)、記録計 (Model R-100-I) からなり、Fig. 1 に示すようなものである。なお、熱分解管、固体・液体サンプルインレット、滴定セルの形状ないし構造を、Fig. 2, Fig. 3, および Fig. 4 に示す。また、マイクロ注射器は、容量 10 μ l で、Glenco 社 (Houston) のものである。

2.2 試 薬

1) 触媒 P/N 511836 (粒状)。

2) 水 イオン交換により脱塩した水 5 l に、0.01 N KMnO_4 250 ml および 10% NaOH 125 ml を加え、石英製蒸留装置で蒸留したものを用いた。

3) 滴定セル電解液 0.04% Na_2SO_4 水溶液を用いた。ただし、全窒素分の多い(窒素として 100 ppm を越える)試料の場合は、0.5% Na_2SO_4 水溶液を用いた。これは、濃度を大にすると記録計の応答が鈍くなるが、ノイズが減少するとの情報があり¹¹⁾、このほうが精度および操作の面から良好なためである。

4) 水素 不純物 5 ppm 以下、または Hydrogen Purifier (Model HP-2) で精製したものを使用するように指示されている。筆者らは、あらかじめ下記性状の高純度水素が使用できるか否かを、HP-2 を用いて検討した結果、さらに精製を必要としないことがわかったので、日本酸素社製超高純度水素を用いた。

超高純度 (通称セブンナイン) 水素

不純物名	含有量
酸素	0.05 ppm
水	露点として -70°C 以下

* 昭和 47 年 3 月 13 日受理

** 東亜燃料工業株式会社中央研究所(埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡175)
Central Research Laboratory, Toa Nenryo Kogyo K.K.
(175 Tsurugaoka, Ohi-cho, Iruma-gun, Saitama-ken)

Fig. 1 MCTS-10

Fig. 2 Pyrolysis Tube

Fig. 3 Solid-Liquid Sample Inlet

Fig. 4 Titration Cell

窒素	検出しない
炭酸ガス	検出しない
炭化水素	検出しない

5) 標準試薬および石油試料 標準試薬としては小宗化学社製のインドールを、イソオクタンに溶解調製したものを用いた。ただし、いずれも特級品とした。石油試料としては、各種の留出油、残油、原油、添加剤、および添加剤を配合した製品

とその使用油を用い、注射器で導入できないような粘ちょうな試料（軽油またはこれより粘度の高い試料）は、あらかじめ特級トルエンで希釈して用いた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Model S-250 熱分解炉を用いた場合

P/N 511768 の熱分解管を用い、Fig. 2 に示すように熱分解管の右端の Septum を通じて注射器に採った試料を導入する方法によった。

1) 酸性ガス吸収剤の性能検討

Drushel⁹⁾ は、酸性ガス吸収剤として K_2CO_3 を用いており、 K_2CO_3 以外のアルカリ金属酸化物、またはアルカリ土類金属の水酸化物を不活性固体に担持したものも満足であろうと示唆している。McNulty ら¹¹⁾ は、 CaO を用いており、 K_2CO_3 を用いる場合は、試料中に含酸素化合物が存在すると水が生成し、これが負（酸性）のピークを生ずるが、 CaO はそのようなピークを生じないと述べている。Dohrmann Div. は、最近 CaO または 50% $NaOH$ を含浸させた Alundum の使用を推奨している。前者は、触媒再生時 CaO を約 $900^\circ C$ に保つ必要が

あり、スクラバー管の寿命が短いという欠点がある。他方後者は、Dohrmann Div. で開発されてから日が浅く、思うように入手できない不便があった。

本滴定法においては、酸性ガス (CO₂, H₂S など) を完全に除去することが、分析精度ならびに正確さの面から不可欠であり、筆者らは、Ascarite (A.H. Thomas 社製の 20~40 mesh) および 50% NaOH 水溶液十数滴を、Alundum (Dohrmann Div. 製の 20~40 mesh) に含浸・乾燥したものをを用い、5種の重質油を試料とし、つぎの測定条件で比較検討し、結果を Table 1 に示した。

Table 1 Comparison of Scrubber Material

Sample	Vis. @100°F, cSt	Sulfur, wt%	Total Nitrogen*, ppm	
			Alundum	Ascarite
Heavy oil A	65	1.1	27	27
Heavy oil B ₁	130	1.1	29	30
Heavy oil B ₂	130	0.5	49	50
Heavy oil D ₁	520	1.1	95	93
Heavy oil D ₂	450	0.7	100	99

* These are average of two observed values.

炉温度, °C

入口部 中央部 出口部
550 800 200

水素流速, ml/min 300

試料量, μ l 7~8

試料導入速度, μ l/sec 0.1

また、Ascarite の場合、重質油 (硫黄=1.1%) を試料として 40 回測定したが、酸性ガス吸収能に変化が認められなかった。

これらの結果から、Alundum が入手できないときは、Ascarite を用いることとした。

2) 精度および正確さの検討

前項と同じ測定条件で、標準試料 (インドールのイソオクタン溶液、窒素分=6.8 ppm)、および重質油 A について測定した結果は、Table 2 に示した。

この表から実試料 (全窒素分 27 ppm の重質油 A) における再現精度は 2.8 ppm であった。

Table 2 Examination of Precision and Accuracy

		Total Nitrogen, ppm								Calculation of Precision
Sample	Date	Run								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Indole	12/3	6.3	6.7	6.3	6.8	7.1	6.5	6.9	6.5	$\bar{X}$ =6.7 ppm σ^2 =0.136 σ =0.34 Reproducibility=1.0 ppm
	12/4	6.3	6.4	6.3	6.6	6.3	6.3	6.3	6.7	
	12/7	7.2	7.8	7.5	6.5	7.0	6.8	6.9	6.7	
	12/8	6.8	6.5	6.7	6.9	6.7	6.7	6.2	6.5	
	12/14	6.7	6.5	6.9	6.9	6.3	7.5	6.9	6.3	
Heavy oil A*	10/17	27.7	26.5	26.5	26.5	26.9	27.4	27.0	28.1	$\bar{X}$ =26.9 ppm σ^2 =0.948 σ =0.973 Reproducibility=2.8 ppm
	10/18	25.3	26.1	24.8	25.3	25.1	24.8	25.8	26.6	
	10/19	27.9	26.9	27.6	27.2	27.3	26.6	27.6	27.4	
	10/20	27.8	28.4	26.4	26.8	26.9	25.8	28.4	27.5	
	10/21	27.3	26.6	27.4	28.7	26.7	27.5	27.5	27.8	

* The viscosity is 65 cSt @ 100°F

以前筆者らが全窒素分 6~8 ppm の灯油試料について照合試験を行なって得た Kjeldahl 法の再現精度は、変動係数として 10% であったが、ここに示した重質油のような分解し難い (重い) 試料のそれはさらに悪かった。したがって、試料の導入と分解についての適当な条件が選定され、測定に適する窒素濃度範囲内にはいるように試料が調製されておりさえすれば、本滴定法の精度は、Kjeldahl 法と同等以上であり、実用上満足である。

ついで、正確さについてつぎのように検討した。

すなわち、まず標準試料の総平均値と計算値の差の検定を行なったところ、

$$t(39, 0.05) = \sqrt{\frac{S_0}{40 \times 39}} = 2.021 \times 0.0582 = 0.1176$$

$$|\bar{X} - \mu| = 6.7 - 6.8 = 0.1$$

$$t(39, 0.05) > |\bar{X} - \mu|$$

したがって、標準試料については、危険率 5% で本滴定法の総平均値と計算値との間に有意差があるとはいえないことが明らかである。一方、実試料については、Kjeldahl 法で 27 ppm (4 回の平均値) という測定値が得られ、ほぼ差がないと思われるが、Kjeldahl 法での測定回数が少ないため差の検定は行なわなかった。

以上の精度および正確さの検討の結果、測定条件を適当に選定すれば、添加剤を含まない重質油 (粘度が 100°F で 65 cSt 程度の) を試料とする場合、Kjeldahl 法と同等に日常試験に採用できることが明らかとなった。

3) 種々の重質油試料についての実験

前項と同じ測定条件で、種々の重質油類および添加剤について、本滴定法および Kjeldahl 法で測定した。結果は Table 3 のとおりである。

これらの結果から、重質油類については、Fig. 5 にも示したように、重質油 A についての両法の測定値はよく合うが、これより粘度が高い油の本滴定法の測定値は、粘度が高くなるほど Kjeldahl 法のそれより低値で、かつ、その差が大きくなる。また、添加剤を含む重質油および添加剤については、Kjeldahl 法の値より著しく低値となり、なかにはばらついて測定値が得られない場合もあることがわかる。この原因については、熱分

解炉の中央部の温度は 800~850°C が適当であることがすでに検討されており、出口部の温度も酸性ガス吸収剤により定まるため、影響ないことが明らかである。したがって、入口部温度が低すぎ試料の熱分解が不完全なことよろうと推察し、Model S-350 熱分解炉を用い入口部温度を高くする実

Table 3 Results on Heavy Oils, and An Additive

Sample	Sulfur, wt%	Total Nitrogen, ppm	
		MCTS-10	Kjeldahl
Heavy oil A	1.1	26.9 ¹⁾	27
Heavy oil B ₁	1.1	29.5	40
Heavy oil B ₂	0.5	49	54
Heavy oil D ₁	1.1	95	111
Heavy oil D ₂	0.7	100	110
Heavy oil F	1.35	120	180
Heavy oil G	0.63	170	489
Heavy oil H	0.62	331	576
Heavy oil I	0.80	345	339
Additive	—	1)	11,600

1) The values are 739, 695, 888, and 634.

2) This is the same as that of Table 2.

3) The other MCTS-10's and Kjeldahl's values are average from two determinations.

4) Heavy oils (F~I) contain some additives.

Fig. 5 Comparison of MCTS-10 and Kjeldahl Methods (Heavy Oils)

験を試みた。

2.3.2 Model S-350 熱分解炉を用いた場合

P/N 511771 の熱分解管と固体・液体サンプルインレットを用いた。ただし、試料導入は、同インレットのポートトレイを使用せず、Fig. 3 に示したように㊦印のセプタムを通じて注射器に採った試料を、そのま下のポートに入れる方法によった。

1) 種々の添加剤を含む重質油および軽質油試料についての実験

実験に用いた測定条件はつぎのとおりであり、添加剤を含む重質油、軽質油、添加剤などについて本滴定法と Kjeldahl 法とで測定し、結果は Table 4 に示した。

炉温度, °C

入口部	中央部	出口部
750	800	200

水素流速, ml/min

反应用	200
補助用	100

これらの結果からつぎの事柄が明らかになった。

すなわち、ここに示したような試料は、

入口部温度を 750°C に上昇すれば、ほぼ Kjeldahl 法と同等の値で得られる。なお、ここに示した軽質油類について Kjeldahl 法で測定しなかったが、この理由は、2.3.1 2) で述べたように重質油 A の全窒素分は S-250 熱分解炉（入口部温度 550°C）で満足に測定できることが確認されており、S-350 を用いる本実験開始に当って、分解ナフサ、灯油、軽油を試料とし、入口部温度を 550 から 900°C まで変えて実験した結果、この温度範囲内では、いずれの試料も全窒素分測定値に影響なく、かつ、それらの値は一定で、Kjeldahl 法のそれらによく一致することが確認されたためである。

2) 原油および残油についての実験

Rhodes ら¹⁰⁾ は、原油について検討したが、Kjeldahl 値よりも 35% 低く、アスファルテンはベンゼンを分散媒にして測定を試みたが、分解せず著しく低値を示したと報告している。

本報においては、原油に限らず、アスファルテン分の濃縮されている残油へ本滴定法の用途が拡張できれば石油精製における研究ならびに現場管理の試験において、効果が顕著であると思われる、つぎのような実験を行なった。

すなわち、原油としてアラビアンライトクルードとイラニアンヘビークルードを、残油として、アラビアンライトの常圧かま残油とカフジの常圧かま残油を、それぞれ選定して検討した。この際の測定条件および測定結果は Table 5 に示した。

これらの結果から、入口部温度を 1,000°C 前後に保てば、原油および常圧蒸留残油の試料もほぼ Kjeldahl 値に近づけられ、日常試験として採用可能の見通しである。ただ、測定データが少ないので最適条件をは握するには至らなかった。また、星印の測定値は Dohrmann Div. へ測定依頼したものであり、Moore¹²⁾ は、シングルポートインレットを用いてこれらの試料を導入した。しかし、注射器により Fig. 3 の㊦印から導入しても、その際試料を溶解している溶媒のみが注射器の針の先端部付近で蒸発するような現象がなければ、シングルポートインレットを用いなくともよい。また、固体・液体サンプルインレットのポートトレイ上のポートに試料を入れる方法も使用できようとして述べている。

Table 4 Results on Light Oils, Heavy Oils, and An Additive

Sample	Vis. @ 100°F, cSt	Sulfur, wt%	Boiling IBP/EP, °C	Total Nitrogen, ppm	
				MCTS-10	Kjeldahl
Heavy oil F ¹⁾	—	1.35	—	189	180
Heavy oil G ¹⁾	—	0.63	—	478	489
Heavy oil H ¹⁾	—	0.62	—	558	576
Additive ¹⁾	—	—	—	11,800	11,600
Heavy oil J	217	2.85	—	560 ³⁾	550
Heavy oil K	97	0.18	—	590 ³⁾	600
Heavy oil L ²⁾	51	0.53	2.42 ³⁾	990 ³⁾	1,000
Heavy oil M ²⁾	70	0.66	3.32 ³⁾	1,090 ³⁾	1,080
Light oil ¹⁾	—	0.18	177/242	4	—
Light oil ¹⁾	—	0.00	187/239	0.0	—
Light oil ¹⁾	—	0.04	205/324	50	—

1) These are the same samples as those of Table 3.

2) These are used oils.

3) Nitrogen content by MCTS-10 is average from six determinations, while that by Kjeldahl is average from two.

4) Kjeldahl's values were not determined because the working time is too much.

5) These values are total acid number.

Table 5 Influence of Inlet Temperature in Pyrolysis Furnace

Sample	Sulfur, wt%	CCR, wt%	Total Nitrogen, wt%				
			Kjeldahl	MCTS-10			
				750°C ¹⁾	900°C ¹⁾	1,000°C ¹⁾	1,100°C ¹⁾
Arabian Light Crude	1.7	3.4	0.080	0.051	0.074	0.084*	—
Iranian Heavy Crude	1.6	6.3	0.270	0.185	—	0.280*	—
Arabian Light Topped Crude	2.8	7.6	0.160	0.130	0.150	0.158*	—
Khafji Topped Crude	4.5	14.1	0.310	0.170	0.280	0.298*	0.299*

1) Inlet temperature

2) Other operating conditions are as follows :

Center temp., °C : 800

Outlet temp., °C : 200

H₂ Flow rate, ml/min

Reactant : 200

Auxiliary : 100

3) The observed values asterisked have been obtained by utilizing "Single Boat Inlet" by Dohrmann Div.

4) The topped crudes have viscosity as shown below.

Arabian light : 142 cSt @ 50°C

Khafji : 4,510 cSt @ 50°C

3 結 語

石油中の窒素化合物は、多くの石油精製プロセスに有害作用を示すとともに、石油製品の種々の安定性に悪影響を及ぼすことが知られており、全窒素分の迅速・高精度定量が望まれている。

筆者らは、MCTS-10を石油類の分析に応用した結果、注射器に精度よく分析対象物を代表するような試料が採取できさえすれば、あらゆる石油製品ないしその使用油について、迅速(5~6 min/試料)かつ高精度に全窒素分を定量できることがわかった。ただし、熱分解炉の入口部温度は、試料の種類によって最適のものを選ぶという注意が肝要である。

なお、窒素化合物によっては、反応管中で窒素ガスが生成してしまい、アンモニアへの還元が十分行なわれずに低値を示すものがあり、このような問題とか固体試料の分析を今後の検討課題としたい。

終りに、一部の試料の全窒素分測定を快諾し、御協力いただいた Dohrmann Div. の Mr. Robert T. Moore, およびそのお取継ぎを賜った株式会社日綜交易海野光志常務取締役

深謝する。

引用文献

- 1) Svaigl, O., *Ropa Uhlje*, **9**, 220 (1967).
- 2) 森田弥衛門, 小倉幸全, 日化, **87**, 863 (1966).
- 3) Oita, I.J., *Anal. Chem.*, **38**, 804 (1966).
- 4) Heistand, R.N., *ACS Div. Petrol. Chem. Preprint*, **14**, B 216 (1969).
- 5) Martin, R.L., *Anal. Chem.*, **38**, 1209 (1966).
- 6) McNulty, J.A., "New Instrumental Methods of Analysis, Microcoulometric Titrating System", American Gas Association, Chemical and Engineering Session, Baltimore Md., May 23, 1966.
- 7) Dohrmann Instruments Company, Mt. View Calif., Advance Product Announcement and Technical Bulletins 508 and 522.
- 8) Oita, I.J., *Anal. Chem.*, **40**, 1753 (1968).
- 9) Drushel, H.V., *ACS Div. Petrol. Chem. Preprint*, **14**, B 232 (1969).
- 10) Rhodes, D.R., Hopkins, J.R., Guffy, J.C., *Anal. Chem.*, **43**, 556 (1971).
- 11) Moore, R.T., McNulty, J.A., Presentation at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 8, 1968.
- 12) Private Communication with Moore, R.T., January 5 (1972).