論文

石油留分中のメルカプタン分析における 硫化水素除去試薬に関する検討*

金 崎 康 生**, 大 塚 幹 雄**, 岡 田 秋 盛**

A New Reagent for Removing Hydrogen Sulfide in the Analysis of Mercaptan in Petroleum Fractions*

by Yasuo Kanasaki,** Mikio Ohtsuka** and Akimori Okada**

Summary : Hydrogen sulfide must be removed prior to titration in the mercaptan analysis of the petroleum fraction by the silver nitrate titration method.

It has been found that sodium hydrogen carbonate can be substituted for cadmium sulfate which is widely used for removing hydrogen sulfide in the mercaptan analysis.

1 結 言

石油留分などに含まれるメルカプタンの分析法の中に硝酸銀滴定法があるが、試料中に硫化水素が含まれると測定を妨害することが知られている。そのため硫化水素と共存するメルカプタン類を正しく分析するためには硫化水素を除く前処理が必要であるが、その場合メルカプタン類と全く反応しない硫化水素除去剤を使用する必要がある。

一般的なメルカプタン分析法として、JIS K 2535 その他^{1)~4)}があるが、これらはいずれも硫化水素除去剤として硫酸カドミウム溶液を使用している。カドミウム化合物は有害物質の一つであり、毒劇物、特定化学物質、等の規制がある^{5)~8)}。また分析に使用したあとのカドミウム廃液は、カドミウムを回収したあと排出しており、これに要する労力は非常に大きなものである。

著者らは処理剤自体が無害であり、廃液処理が比較的簡単で、メルカプタン類とは反応しない化合物として重炭酸ソーダが良好な結果を示すことを見いだしたのでその結果を報告する。

2 試 薬

2.1 硫化水素除去剤の選択

硝酸銀滴定法によるメルカプタン分析時の硫化水素除去剤を考えると、(i)メルカプタンと硫化水素の共存下で、メルカプタン類とは全く反応せず、硫化水素のみと選択的に反応すること、(ii)廃液処理が容易なこと、(iii)除去剤自体が無害であり一般的な薬品であること、などが要求される。このため通常の効率の良い硫化水素吸収剤にはこの目的のために使用できないものが多く、選択の範囲もかなり限定される。そこで前述

Table 1 Maker of Mercaptans

Name of Mercaptans	Carbon No.	Maker of Reagents
Methyl Mercaptan	1	Mathson Gas Products
Ethyl Mercaptan	2	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
<i>n</i> -Propyl Mercaptan	3	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
Isopropyl Mercaptan	3	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
<i>n</i> -Butyl Mercaptan	4	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
Isobutyl Mercaptan	4	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
<i>n</i> -Amyl Mercaptan	5	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
<i>tert</i> -Amyl Mercaptan	5	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
<i>n</i> -Hepthyl Mercaptan	7	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
<i>tert</i> -Hepthyl Mercaptan	7	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
<i>tert</i> -Nonyl Mercaptan	9	Wako Pure Chemical Industries Ltd.

の条件を満たす一般的な薬品を選び定性的な実験を行った。その結果炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダが前述の条件をほぼ満たすことがわかった。

なお、その他の硫化水素除去剤として可能性のあるものにアンモニア系化合物、金属塩等があるが、前者は排出することができず、後者については廃液中の金属塩を回収しなければならないため、カドミウム塩を用いることと大差ないので本報の検討対象からは除外した。

2.2 メルカプタン標準溶液

Table 1 に本検討で使用したメルカプタン類を示した。これらはいずれも市販で入手しうる最高純度のものであり、本検討の目的から考えて微量の不純物の存在は影響ないものと考えられ、特に純度の測定は行っていない。使用にあたってはすべてイソオクタン溶液として使用した。

3 分析 方法

3.1 メルカプタン溶液中のメルカプタンの分析

硫化水素を含まない試料については JIS K 2535, 4(2) によった。この方法はメルカプタン硫黄分として、0.0005~0.01%

* 昭和 51 年 9 月 3 日受理

** 丸善石油株式会社松山製油所 (791-41 松山市大可賀 3-580)
Matsuyama Refinery, Maruzen Oil Co., Ltd. (3-580, Ohkaga,
Matsuyama-shi, Ehime 791-41)

Table 2 Ratios of the Remaining Mercaptans after Shaking with Some Hydrogen Sulfide Removing Reagents to the Standard Solution

Name of Mercaptans	Concentrations of Standard Solution (as S%)	Ratio							
		Cadmium Sulfate Solution	Sodium Hydrogen Carbonate Solution			Sodium Carbonate Solution			
			2.5g/100ml	5g/100ml	Saturated	5g/100ml	10g/100ml	15g/100ml	20g/100ml
Methyl Mercaptan	0.0158	0.956	0.968	0.968	0.968	0.323	0.323	0.272	0.253
Ethyl Mercaptan	0.0194	0.979	0.979	0.985	1.010	0.691	0.675	0.675	0.660
n-Propyl Mercaptan	0.0210	1.000	0.995	1.000	1.010	0.938	0.933	0.933	0.938
Isopropyl Mercaptan	0.0226	1.000	0.991	0.996	1.000	0.929	0.920	0.916	0.912
n-Buthyl Mercaptan	0.0208	0.966	0.986	0.995	0.981	0.995	0.971	0.952	0.928
Isobuthyl Mercaptan	0.0100	0.990	1.010	1.000	1.000	0.990	0.990	1.000	0.940
n-Amyl Mercaptan	0.0215	1.009	1.000	1.014	1.023	1.019	1.014	1.009	1.000
tert-Amyl Mercaptan	0.0272	0.982	0.993	1.000	0.985	0.989	0.982	0.989	0.993
n-Hepthyl Mercaptan	0.0202	0.995	0.990	0.980	0.985	0.995	0.980	1.000	1.010
tert-Hepthyl Mercaptan	0.0365	1.010	1.008	1.005	0.997	0.992	0.997	1.000	0.997
tert-Nonyl Mercaptan	0.0101	0.990	0.970	0.970	0.980	0.970	0.990	0.990	0.970
Average		0.989	0.990	0.992	0.994	0.894	0.889	0.885	0.873
Normal Distribution		0.017	0.014	0.015	0.016	0.210	0.210	0.225	0.229

の試料に適用される方法であるが、本検討ではメルカプタン硫黄として、0.001~0.01 g になるように試料量を調整し、0.01% を越える試料についてもこの方法で分析を行った。

3.2 硫化水素を含む試料のメルカプタンの分析

硫化水素除去剤として硫酸カドミウム溶液を用いる場合には JIS K 2535, 4 (1) に従って操作し、炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダ溶液を用いる場合には次の方法によった。

3.2.1 定性試験

酢酸鉛紙⁷⁾小片の約 1/2 を試料に浸し、酢酸鉛紙の変色状態を観察する。酢酸鉛紙の蒸気層接触部分、または試料中に浸した部分が黒色またはかっ色に変色したときは硫化水素が含まれる。

3.2.2 硫化水素の除去

分析に必要な量の 3~4 倍量の試料と、試料の 1/2 容量の硫化水素除去剤溶液を分液漏斗に入れて激しく振る。水溶液層を流し出し、3.2.1 の方法で硫化水素の有無を調べ、硫化水素の存在が認められれば、新しい硫化水素除去剤溶液を加え、同様の操作を硫化水素の存在が認められなくなるまで繰り返す。硫化水素の存在が認められなくなった試料に、50~30 ml の水を加え激しく振り、水層を流し出したあとの試料をメルカプタン分析用試料とする(脚注 1)。

4 実験結果および考察

4.1 硫化水素除去剤とメルカプタン類との反応性

3 種の硫化水素除去剤を用いてメルカプタン標準液を処理したのち、標準溶液中に残ったメルカプタンを分析した結果を Table 2 に示した。

その結果、炭酸ソーダ溶液はメチルメルカプタンの約 70%、エチルメルカプタンの約 30%、およびプロピルメルカプタンの約 7% と反応している。しかしブチルメルカプタンより重質

脚注 1) JIS K 2535, 4 (1) では硫酸カドミウム溶液で硫化水素を除いたあと水洗し、ろ過することになっているが、これは試料中に懸濁しているコロイド状態の硫化カドミウムを除去するためである。硫化水素除去剤として、炭酸ソーダまたは重炭酸ソーダ溶液を用いた場合、反応生成物が硫化ソーダであり、水溶性のため水洗後のろ過は不要であった。

Table 3 Mercaptan Sulfur Contents in Petroleum Fractions by Various Kinds of the Reagents

Fraction	Boiling Range (°C)	Content of Hydrogen Sulfide (wt%)	Mercaptan Sulfur (wt%)		
			Sodium Carbonate Solution (10g/100ml)	Cadmium Sulfate Solution	Sodium Hydrogen Carbonate Saturated Solution
Naphtha	40~110	about 0.003	0.0515	0.0551	0.0553
Naphtha	40~110	ab. 0.003	0.0060	0.0090	0.0089
Naphtha	40~110	ab. 0.003	0.0007	0.0010	0.0011
Naphtha	40~110	ab. 0.003	—	0.0489	0.0493
Naphtha	70~170	ab. 0.003	0.0265	0.0264	0.0265
Naphtha	70~170	ab. 0.003	0.0074	0.0078	0.0080
Naphtha	70~170	ab. 0.003	0.0240	0.0250	0.0247
Naphtha	70~170	ab. 0.003	—	0.0316	0.0312
Naphtha	70~170	ab. 0.003	—	0.0297	0.0294
Kerosene	160~230	max. 0.005	0.0184	0.0189	0.0190
Kerosene	160~230	max. 0.005	—	0.0098	0.0095
Kerosene	160~230	max. 0.005	—	0.0060	0.0064

のメルカプタン類とはほとんど反応していないので、ブチルメルカプタンより重質のメルカプタンを含む試料については、前処理剤として使用できるが、プロピルメルカプタンより軽質のメルカプタンを含む試料については使用できない。一方、重炭酸ソーダ溶液は、この実験に用いた C₄~C₉ のメルカプタンとはほとんど反応していないので、硫化水素を含む試料のメルカプタンを分析する際の硫化水素除去剤として使用できることがわかった。

4.2 硫化水素を含む試料のメルカプタン分析例

常圧蒸留装置で原油を処理して留出したナフサ、および灯油留分のメルカプタン分析例を Table 3 に示した。この実験に用いた 3 種の硫化水素除去剤を比較したとき、高沸点留分(kerosene)では三者間にほとんど差は認められないが、低沸点留分(naphtha)では、炭酸ソーダを用いた結果が他の二つの結果に比べて低い値が測定された。これは炭酸ソーダ溶液が低沸点のメルカプタンと反応するという前述の結果を裏付けるものである。一般的には軽質留分の方が硫化水素を含む可能性

が高いと考えられるので, 低級メルカプタンと反応する炭酸ソーダは, メルカプタン分析のための硫化水素除去剤としては不適當である。一方, 重炭酸ソーダ溶液は, 硫酸カドミウム溶液による結果と良く一致しているところから, メルカプタン分析のための硫化水素除去剤として使用できる。

5 結 言

メルカプタン分析のための硫化水素除去剤として広く使われている, 硫酸カドミウムに代る試薬として, 重炭酸ソーダが使用できることを明らかにした。重炭酸ソーダは, 薬品としての安全性にも特に問題はなく, 廃液処理もカドミウム塩に比べる

と容易であり, 硫化水素除去効果もあるので, 実用的なメルカプタン分析のための硫化水素除去試薬として広く使用できる。

参 考 文 献

- 1) JIS K 2456, 石油製品メルカプタンいおう分試験方法.
- 2) IP-104/53 T, Mercaptan Sulfur in Aviation Turbine Fuels.
- 3) ASTM D 1219-62, Mercaptan Sulfur in Aviation Turbine Fuels (Color indicator method).
- 4) ASTM D 1323-62, Mercaptan Sulfur in Aviation Turbine Fuels (Amperometric and Potentiometric methods).
- 5) 野島貞米, 山村醇一, “毒劇物取扱者必携”, 産業図書.
- 6) 労働省安全衛生部, “労働安全衛生関係法令集”, 労働行政研究所.
- 7) ASTM D 2420-66, Hydrogen Sulfide in Liquefied Petroleum (LP) Gases (Lead acetate method).

《会員談話室》設置のお知らせ

当学会では正会員の皆様の便宜をはかるため, 事務局に付設して日石ビル7階に「談話室」を設けましたので御利用下さい。

なお御使用にあたっては下記に御注意下さるようお願いいたします。地方在住会員の上京の際の連絡場所として御使用になるのも便利かと存じます。

記

1. 使用の際は電話で学会事務局（電話 (03) 211-4508~9）にお申し込み下さい。その際, 他に申込者があった場合は調整の上御返事いたします）
2. 使用時間 平日 10.00~17.00 土曜 10.00~12.00
但し必要ある場合は事務局に連絡して平日は20時まで, 土曜日は15時まで延長することができます。
3. 使用に関する注意事項の詳細は事務局にお問合せ下さい。