論文

温度滴定による石油中の水分測定法*

栗谷 泰**, 中山 勝**, 西下孝夫**, 高沢武四***, 伊藤芳晴***, 筒井清二****

Determination of Water Content in Petroleum by Thermometric Titration*

by Yasushi Kuriya**, Masaru Nakayama**, Takao Nishishita**,
Takeshi Takazawa***, Yoshiharu Ito*** and Seiji Tsutsui****

Summary : A method for determining the water content in petroleum has been developed by the direct injection enthalpimetry of thermometric titration method. From the experimental results obtained, it has been found that this method can be applied to determine the water content of 0.01% or more in lubricating oils containing additives, especially in used lubricating oils, where JIS distillation and ASTM Karl-Fischer methods are not applicable.

The basic analytical procedures are as follows :

(1) A test sample of 5 ml is diluted with 10 ml of water-free xylene in a 30 ml Dewar flask and is stirred for 4 min after the addition of 0.2 g of LiH.

(2) Then the water content is determined from the temperature rise (ΔT) by reaction of water with LiH.

1 緒 言

石油中の水分測定法には JIS 蒸留法¹⁾と ASTM カールフィッシャー法²⁾があるが、それぞれその適用には限界がある。

すなわち、JIS 蒸留法では 0.1% 以下の水分を正確に測定することは難しく、また測定にやや時間を要する。

一方、ASTM カールフィッシャー法は 50 ppm 程度の微量水分までを迅速に測定できるが、金属の酸化物や水酸化物あるいは酸化還元物質などが妨害となり、清浄剤を含む潤滑油などへの適用には問題がある。そこで、これらの問題点を解決するために温度滴定に注目し、石油中特に潤滑油中の水分測定法について検討した。潤滑油を対象としたのは、潤滑油使用油では潤滑管理上水分測定のひん度が高く、かつ重要な性状の一つであるためである。

さて、温度滴定法の適用にあたり、滴定試薬の選定や分析条件の検討などを行い、水素化リチウムを用いた水分測定法を開発した。

なお、温度滴定を水分測定に適用した例としては、有機溶剤中の水分について Crompton ら³⁾がトリエチルアルミニウムとの反応熱を利用し、また Reynolds ら⁴⁾がモレキュラシーブへの吸着熱を利用した報告があるが、石油分析の分野ではみられない。

2 装置および試料油

2.1 装 置

温度滴定には東亜電波工業製の温度滴定装置 TMT-2 A⁵⁾を改良して使用した。滴定容器は容量約 30 ml のジュアービン、かくはんはらせん状かくはん棒を使用し、反応温度はサーミスタ温度計により検知した。記録計は東亜電波工業製 EPR-100 A を使用した。

2.2 試 料 油

試料油には潤滑油、特に ASTM カールフィッシャー法では問題となるような清浄剤を含むエンジン油を選んだ。ただし、分析条件の検討には潤滑油の基油 (500 ニュートラル油, 500 N と略記する) を使用し、清浄剤などの適定試薬への影響は添加剤単味 (清浄剤, 酸化防止剤) で検討した。また、潤滑油としては、タービン油および各種エンジン油 (ガソリンエンジン油, ディーゼルエンジン油, 船用エンジン油) の新油と使用油を使用した。

3 実験方法

温度滴定による分析法は滴定試薬の添加方法により分類されるが、ここでは直接注入法⁶⁾を採用した。すなわち、ジュアービンに試料油をとり、滴定溶剤 (キシレン) を加えて過剰量の滴定試薬 (水と反応する試薬) を迅速に添加混合し、その際の反応温度上昇を測定して水分を求める方法である。このときのエンタルピー変化を ΔH とすると近似的に式 (1) が成り立ち⁶⁾、反応温度上昇 ΔT からただちに水分が求められる。

直接注入法の近似式

$$\Delta T = \frac{\Delta H \cdot v \cdot C_w}{v \cdot C_s + Q} \quad (1)$$

* 昭和 52 年 2 月 2 日受理

** 丸善石油株式会社研究所 (340-01 埼玉県北葛飾郡幸手町 権現堂 1134-2) Research Center, Maruzen Oil Co., Ltd. (Sattemachi, Kitakatsushika-gun, Saitama-ken 340-01)

*** 東亜電波工業株式会社研究部 Research Section, Toa Electronics Ltd.

**** アリス電子工業株式会社 Aris Electronics Ltd.

ここに, ΔH : エンタルピー変化

ΔT : 反応温度上昇

v : 比熱 C_s で水分 C_w の試料油量

Q : 滴定容器の熱容量

Fig. 1 は 500 N に水を添加して調製した水分 0.00~0.50% の試料油の温度滴定曲線である。なお、水分の上限を 0.50% としたのは、この水分値が JIS 蒸留法では分析の下限に近く、水分を正確に測定することの難しい領域であるためである。

Fig. 2 は Fig. 1 の滴定曲線で滴定時間 4 分として整理し、水分と ΔT との関係をみたもので、直接注入法の近似式 (1) は温度こう配 A をもつ一次式 (2) で示される。このときの水分に対応する式 (2) より求められる値と各実測値との差を d_i , ΔT の平均値を $\Delta \bar{T}$ とすると、 ΔT のばらつき CV (変動係数) は式 (3) で示される。

$$\text{反応温度上昇} \quad \Delta T = A \cdot C_w \quad (2)$$

Fig. 1 Typical Titration Curve

Fig. 2 Correlation between Water Content and ΔT

$$\Delta T \text{ のばらつき} \quad CV = \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n}} / \Delta \bar{T} \right) \times 100 \quad (3)$$

従って、分析条件としては温度こう配 A (A 値と略記する) が大きく、ばらつき CV (CV 値と略記する) が小さくなる必要がある。そこで、実験は 500 N を用いて滴定試薬と滴定溶剤の選定およびその添加量、滴定時間やかくはん速度の A 値ならびに CV 値に与える影響を調べた。

4 実験結果と考察

4.1 滴定試薬の選定

滴定試薬の種類とその添加量の A 値と CV 値に与える影響を検討した。滴定試薬は水との反応熱が大きくて副反応がなく、添加量は広範囲の水分について一定量で満足できることが望ましい。Table 1 は代表的な滴定試薬の性状を示したものであり、このうちエンタルピー変化の大きい酸化リチウムと

Table 1 Specifications of Titration Reagents

Reagents	ΔH *1	g/gH ₂ O *2
H ₂ SO ₄	36.8	5.44
Li ₂ O	94.5	1.67
LiH	132.1	0.44
LiCl	15.9	2.33
KOH	39.3	3.11
Benzoic Acid	53.5	6.78

*1: Kilo Joule/Molar H₂O.

*2: Equivalent Weight.

水素化リチウムについて検討した。Fig. 3 は滴定試薬の添加量と A 値および CV 値との関係をみたもので、この試薬の添加量が少ないと CV 値が大きくなることを示している。この結果から、滴定試薬には水素化リチウムの 0.2 g を選んだ。

なお、水分の分析下限は Fig. 1 および Fig. 2 における ΔT の検出感度が約 0.05°C であることから、0.01% 程度であるとみられる。

4.2 滴定試薬と潤滑油添加剤

エンジン油などの潤滑油には各種の清浄剤や酸化防止剤が添

Fig. 3 Effects of Titration Reagent Added

Table 2 Specifications of Some Additives

Specifications	Detergents			Anti-oxydant
	Phenate	Sulfonate	Succinic-imide	
Specific Gravity (15/4°C)	1.10	1.14	0.92	1.15
TBN * ¹ (mg KOH/g)	215	300	33	8.8
TAV * ² (mg KOH/g)	1.5	8.9	0.95	148

*1: Total Base Number.

*2: Total Acid Value.

Table 3 Reactivities between LiH and Some Additives
Water Content (%)

Analytical Methods	Detergents			Anti-oxydant
	Phenate	Sulfonate	Succinic-imide	
This Method	0	0	0	0.07
JIS Distillation Method	0	0	0	0
ASTM Karl Fischer Method	1.4	6.1	0.1	2.9

加されているので、Table 2 に示した代表的な添加剤と水素化リチウムとの反応性について検討した。清浄剤としては高塩基性フェネート系およびスルフォネート系添加剤とこはく酸イミド系添加剤の3種について検討した。Table 3 の実験結果は添加剤単味について温度滴定し、水分値から滴定試薬と潤滑油添加剤との反応性をみたもので、いずれも温度滴定を妨害しないことが認められた。ただ、酸価の高い酸化防止剤の場合には、水素化リチウム中の不純物あるいは水との反応により生成する水酸化リチウムとの中和熱によるものと考えられるわずかなエンタルピー変化により、みかけ上水分値 0.07% を示した。

しかし、実際には潤滑油への酸化防止剤の添加量は数%以下なので、滴定値に実質的には影響を与えない。

なお、ASTM カールフィッシャー法ではいずれの添加剤もかなり高い水分値を示し、添加剤が水分測定妨害となることを示している。

4.3 潤滑油の性状と滴定溶剤

潤滑油の性状では、比熱と粘度の影響が考えられるが、潤滑油の比熱は 60°F のときほぼ 1.8~1.9 ジュール/g⁷⁾ であり、潤滑油間の比熱の差が小さいため、比熱の影響は無視できる。他方、潤滑油は粘度が高く、滴定試薬と均一に混合し難いのである種の溶剤で適当に希釈する必要がある。この溶剤としては比熱が小さく、試料油の溶解度の高いものが望ましい。代表的な炭化水素系溶剤について、60°F の比熱から 1 ml あたりの熱容量を求めると、イソオクタンとジイソブテンは同値の 2.9 ジュール、キシレンは 1.9 ジュールである。このことから滴定溶剤としてはキシレンを選び、その添加量の A 値と CV 値に与える影響を検討した。Fig. 4 はその結果であり、キシレンの添加量が多くなると A 値は小さくなるが、CV 値はキシレンの添加量に対して最小値が現れる。キシレンの添加量の少ないところで、CV 値がわずかに上昇しているのは、反応温度上昇 ΔT が相対的に大きくなるための熱損失の影響によるものとみられ、他方キシレンの添加量の多いところで、CV 値が大きいのは、A 値が小さくなることによるものとみられる。この結果から、滴定溶剤にはキシレンの 10 ml を選んだ。

Fig. 4 Effects of Titration Solvent Added

Fig. 5 Effects of Titration Time and Stirring Rate

4.4 滴定時間とかくはん速度

滴定時間とかくはん速度の A 値と CV 値に与える影響について検討した。Fig. 1 の滴定曲線において、滴定試薬を添加したのち、2 min 程度で反応温度の増大を示し、これ以後の変化がゆるやかになる。このゆるやかな温度上昇はかくはん熱の影響によるものとみられる。Fig. 5 は滴定時間およびかくはん速度と A 値および CV 値との関係をみたもので、CV 値はかくはん速度の 400 rpm と 1,000 rpm とでは異なり、400 rpm の場合、滴定時間の影響を大きくうけている。かくはん速度 400 rpm のとき、CV 値が大きく変化して滴定時間が 4 min の所に最小値が現れている。滴定時間の短いところで CV 値の大きいのは水分と水素化リチウムとが十分に混合していないためであり、他方滴定時間の長いところで CV 値にやや上昇がみられるのは、おもにかくはん熱の影響によるものとみられる。かく

はん速度の 1,000 rpm の場合は Fig. 5 から明らかなように、400 rpm の場合に比べ、滴定時間の影響は余り受けていないが、滴定時間が 4 min の所において A 値がそれほど違わないのに CV 値は著しく大きい。従って、これらの結果から、滴定時間 4 min, かくはん速度 400 rpm を選んだ。

4.5 分析結果

以上の実験結果により、分析条件を Table 4 のように設定して各種試料油の分析を行い、分析結果を JIS 蒸留法および ASTM カールフィッシャー法と比較して Table 5 にまとめた。タービン油、ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油および船用エンジン油に水を添加した試料油ではいずれの試料油も計算値とよく一致した。

水分が低濃度の使用油では JIS 蒸留法との間に差がみられるが、0.05% という値は JIS 蒸留法の精度を超えた値であるためである。他方、ASTM カールフィッシャー法ではタービン油を除き計算値よりかなり過大な結果を与え、この種のエンジン油には適用できないことを示している。これらの結果から、この測定法は潤滑油中、特にその使用油中の水分測定に有用であることを認めた。

5 結 言

直接注入法を利用した温度滴定による石油中、特に清浄剤を含むような潤滑油中の水分測定法を検討し、次の結果を得た。

(1) 適定試薬の種類および添加量の分析精度に与える影響を明らかにし、試料油 5 ml について、滴定溶剤にキシレン 10 ml を使用し、適定試薬として水素化リチウム 0.2 g を添加する測定条件を確立した。

(2) フェネート系、スルフォネート系、こはく酸イミド系などの清浄剤および酸化防止剤などの潤滑油添加剤は温度滴定を妨害しない。

(3) 滴定時間およびかくはん速度が分析精度に影響することを認め、滴定時間は 4 min, かくはん速度は 400 rpm が適当

Table 4 Analytical Conditions

Oil Sample size (ml)	5
Reagent, LiH (g)	0.2
Solvent, Xylene (ml)	10
Titration Time (min)	4
Stirring Rate (rpm)	400
Range of Water Content (%)	0.01~0.50

Table 5 Comparison of Results

Oil Samples	Analytical Results			Water Content (%)		TBN *2 (mg KOH/g)
	Known Value	This Method	Precision of This Method (CV %)*1	JIS Distillation Method	ASTM Karl Fischer Method	
Turbine New Oil	0.08	0.08	—	—	0.08	—
Gasoline Engine New Oil	0.10	0.08	—	—	0.28	6.5
	0.30	0.34	—	—	0.50	6.5
Used Oil	—	0.02	24.4	0.05	0.14	4.8
	—	0.20	4.3	0.20	0.34	2.0
Diesel Engine New Oil	0.10	0.11	—	—	0.32	6.7
	0.30	0.32	—	—	0.52	6.7
Used Oil	—	0.01	30.0	0.05	0.05	1.0
	—	0.19	5.0	0.20	0.25	0.5
Marine Engine New Oil	0.10	0.11	—	—	0.39	10.5
	0.30	0.30	—	—	0.59	10.5
Used Oil	—	0.08	8.7	0.05	0.35	3.5
	—	0.19	3.2	0.20	0.55	2.0

*1: Coefficient of variation estimated from six determinations.

*2: Total Base Number.

であることを確認した。

(4) 適用範囲は 0.01~0.50% であり、使用油の 0.2% 水分のばらつき (変動係数) は JIS 蒸留法許容差からの推定ばらつき 18% に対して 3~5% の高精度である。

(5) 以上により、石油中の水分の測定に温度滴定の適用できることを見出し、従来の JIS 蒸留法および ASTM カールフィッシャー法の欠点を解決した水分測定が可能になった。この測定法は潤滑油中、特にその使用油中の水分測定に有用である。

文 献

- 1) JIS K 2275 (1968) 原油および石油製品水分試験方法 (蒸留法).
- 2) ASTM D 1774-64 (1973) Standard Method of Test for Water in Liquid Petroleum Products by Karl-Fischer Reagent.
- 3) Crompton, T.R., Cope, B., *Anal. Chem.*, **40**, 274 (1968).
- 4) Reynolds, C.A., Harris, S.M.J., *ibid.*, **41**, 348 (1969).
- 5) 武内次夫, 筒井清二, 化学の領域, **25**, (9), 809 (1971).
- 6) 吉田仁志, 多賀光彦, 分析化学, **20**, 615 (1971).
- 7) 堀口 博, "潤滑油化学", 102 (1958) 三共出版.