マクロケルダール法による石油中の窒素測定法

森田弥左衛門*, 小暮 幸全*, 野村 明*

石油中の窒素含量をマクロケルダール法で測定する場合、有害な水銀を使用しないで分解する諸条件について研究し次の結果を得た。

- 1) セレン、水銀、および銅の触媒効果は、石油の場合でも従来から認められている傾向と同じである。
- 2) 残存硫酸に対する触媒添加量の比、すなわち最終触媒比が測定値に大きな影響を与え、それが 1~1.3 の範囲にあれば有害な水銀を使用せず硫酸銅触媒でも良好な結果が得られる。
- 3) 分解処理を 2 段階に分け、1 段目で硫酸と過酸化水素を併用して分解し、2 段目で硫酸カリウムを加えれば硫酸銅触媒も必要とせず、また大過剰の硫酸も使用する必要がない。

1. 結 言

石油中の窒素含量の測定法としてケルダール法、デュマ法、およびテルミューレン法などを原理とする方法が発表され、すでに我が国ではこれらの改良法が JIS 試験法として制定されている。しかしこれらの方法にもさらに改善すべき問題点があり、たとえばケルダール法における水銀触媒、デュマ法における不完全燃焼ガスの生成、およびテルミューレン法における試料導入法や試料ボートの送入条件などを挙げることができる。

著者らはここ数年来これらの問題点を改善するため基礎的な一連の研究を行ってきたのでその結果を順次発表するが、本報ではそのうちケルダール法に関するものを報告する。

2. 実 験

2.1 試薬および装置

使用した試薬類はすべて JIS K 2609 に記載されているものであるが、濃硫酸は精密分析用（和光純薬工業製）を、その他 JIS K 2609 にないものは試薬特級品をそれぞれ使用した。

試料としては石油学会認定の重油窒素分標準試料 4 種類とミナス原油およびその留出油を用いた。

装置は JIS K 2609 に記載されたマクロケルダール用のものであるが、ケルダールフラスコは 100~200 ml のものを使用した。

2.2 操 作

分解条件以外は JIS 法によった。分解は重量既知のケルダールフラスコに所定量の試料を採取し、所定量の濃硫酸と重量既知の沸石 2~3 粒を加え、よく混ぜ合わせてから電熱器上で加熱して行った。初めの 30 分間はゆるやかに加熱し、その後 30 分間強熱し、硫酸蒸気がフラスコの首部で還流するように加熱を調整した。次に 10 分間放冷してから所定量の触媒を加え、再び電熱器上で強熱し内容物が無色または淡緑色透明になってから約 10 分間その状態で加熱して分解を終了した。分解終了後室温まで放冷し、内容物を純水で薄めながら 250 ml メスフラスコに移し標線まで希釈した。この溶液の一定量を 200 ml ビーカーに採り、フェノールフタレインを指示薬として中和滴

定し、残存硫酸量を求め次式から最終触媒比を計算した。

$$\text{最終触媒比 (g/ml)} = \frac{\text{触媒添加量 (g)} \times 1.84}{\text{残存硫酸量 (g)}}$$

また残りの溶液は常法でアンモニアを定量し、窒素含量を計算した。

3. 結果および考察

3.1 触媒効果の比較

試料の分解促進用触媒として従来から水銀、銅、およびセレンが一般に使用され、その効果はセレンがもっとも大きいことが知られている¹⁾。セレンを使用するとその効果が大きすぎるため、添加量、加熱温度や時間、などを厳密に調整しないと定量値が変動する。これに対して水銀や銅触媒ではそれほど効果が大きくないため好適条件の範囲が広く、セレンのように厳密な調整を要しない。

Figs. 1, 2 は触媒効果を比較した実験例で、石油試料の場合でも上記一般論とよく一致している。この実験例は約 1 g の試料を硫酸 25 ml と所定の触媒で分解したもので、JIS 法のように硫酸 60 ml を使用しなくても、最終触媒比が好適範囲にあれば良好な定量値が得られることを示している。そして好適な最終触媒比は試料油の性状によっても異なるが、およそ 1.0~1.3

Catalyst
 × : $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$ (25 : 1)
 ○ : $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HgO}$ (25 : 1)
 ● : $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 : 1)
 △ : K_2SO_4 only

Fig. 1 Effect of Amount of Catalyst/Residual Sulfuric Acid Ratio on Analytical Value of Standard Sample (Standard Value Confirmed by JPI is 0.052 wt%)

昭和 53 年 3 月 7 日受理

この報文を“石油中の窒素化合物 (第 1 報)”とする。

* 東京工業試験所 (151 東京都渋谷区本町 1 丁目 1 番 5 号)

Fig. 2 Effect of Amount of Catalyst/Residual Sulfuric Acid Ratio on Analytical Value of Standard Sample (Standard Value Confirmed by JPI is 0.505 wt%)

の範囲である。

またこの範囲であれば硫酸銅触媒あるいは3.3に述べるように過酸化水素を併用すると硫酸カリウムだけでも良好な定量値が得られる。このように最終触媒比は定量値に大きな影響を与え、それは分解浴の温度と密接な関係がある²⁾。最終触媒比の増大に伴って浴温も直線的に上昇し、加熱条件にもよるが、硫酸蒸気が分解フラスコの首部で還流し先端からそれが出ない場合は上記範囲ではおよそ360~380°Cである。1.5以上の触媒比になると400°Cを越え、あわ立つようになり、分解促進効果はかえって減少する。

一方、Bradstreet³⁾は上記触媒比の逆数を“Acid Index”と呼び、それが0.8より小さくなるとアンモニアの損失を招くと述べている。すなわち触媒比として1.25以上に対応するが、Fig. 1の酸化水銀および硫酸銅触媒を使用した実験結果では1.5でもアンモニアの損失は認められない。このように本報とBradstreetの結果の相異は、おそらく分解時の加熱条件の差によるものと推定される。たとえば、同一触媒比でも分解フラスコの首部で硫酸蒸気を還流させた場合と、首部の先端から流出させるような加熱条件では当然異なり、Bradstreetのように“Acid Index”だけでアンモニアの損失を論ずることはできない。

3.2 硫酸量の効果と消費量

分解時における硫酸の消費量と化学反応についてはすでにその詳細を発表した²⁾。それによると硫酸の消費量は試料の分子式によって定まることが示され、本報のように石油の場合は複雑な混合物のため理論的な取扱いが不可能である。しかしある程度の目安を計算することは可能である。

たとえば、パラフィン系炭化水素 C_nH_{2n+2} は Eq. (1)、縮合環芳香族炭化水素 C_nH_{2n-6m} は Eq. (2) の反応にそれぞれなると考えれば、消費量は容易に求められる。

式中 n は炭素の数、そして m は縮合環の数をそれぞれ表す。

Fig. 3 Relation between Amount of Sulfuric Acid Consumed and Amount of Standard Sample in Digestion

Fig. 4 Relation between Amount of Sulfuric Acid Consumed in Digestion of 1.0g Sample and Cut Temperature (Midpoint of Boiling) of Minas Crude Oil

Eq. (1) によれば、炭素数5以上のパラフィン系炭化水素は、g当り約21倍の硫酸を消費することになる。また Eq. (2) の芳香族炭化水素では縮合環の数が増すほど消費量も増大するが、 m が5で約28.8倍、 m が10で約29.0倍、 m が30で約29.5倍となり、それほど増加率は大きくない。

したがって芳香族系炭化水素が多い石油ほど分解時の硫酸消費量の多いことが予想され、これは重質油になるほど両者が多くなると考えられる。

Fig. 3は2種類の標準試料を用いて硫酸消費量を検討した実験結果で、上述の考えを支持している。すなわち、標準試料は常圧蒸留残油と直留軽油を混合して調製されたもので、窒素含量0.052 wt%の試料は大部分が直留軽油であり、窒素含量0.505 wt%の試料はその大部分が常圧蒸留残油であるから、前者の硫酸消費量(試料に対し約12倍)は後者のそれ(試料に対し約22倍)より少なく、予期した結果を示している。そして前者の硫酸消費量が理論消費量より大幅に少ない理由は、直留軽油のように、硫酸に対する親和力の小さい低沸点のパラフィン炭化水素を含むものは、その一部が分解せずに気化した

Fig. 5 Effect of Amount of Sulfuric Acid Used/Sample Ratio in Digestion (Standard Samples Confirmed by JPI was Used as Sample and Mixture of Potassium Sulfate and Copper Sulfate (25 : 1) was Used as Catalyst)

めと思われる。また Fig. 4 はミナス原油を蒸留して得た各留油についての実験結果で、これによっても高沸点留分ほど分解時の硫酸消費量が多い。

いずれにせよ石油ではその組成から考えて、分解時の硫酸消費量はおそらく 25 倍以下であろうと思われ、JIS 法や多くの文献にみられるように数百倍の硫酸を使用する必要はないと思われる。

Fig. 5 は、窒素含量の測定値に与える硫酸使用量の影響を検討した例で、消費量より多く使用した場合にはその効果はほとんどみられない。

JIS 法のように初めから触媒を加えて分解すると、その効果によって激しいあわ立ちを生じ、それを抑制するため加熱温度の調整だけでなく、硫酸の追加も必要となり、ますます過剰の硫酸が多くなる。これに対し本法のように分解初期は硫酸だけであらかじめ分解し、その後最終触媒比が 1~1.3 になるように触媒を加えて完全分解する方が過剰硫酸を多くせずにあわ立ちを防止できる利点がある。

3.3 過酸化水素の効果

ケルダール法における最大の欠点は試料の分解に長時間を要することで、これを改善する研究が古くから行われ、前項の触媒の検討や本項の過酸化水素の使用もその例である³⁾。

デンマークの Foss Electric 社が開発した自動ケルダール窒素測定装置は、水銀触媒と過酸化水素を併用して試料を数分で分解させ、水蒸気蒸留から滴定まで完全自動化した装置である。すなわちこの場合は過酸化水素の効果がきわめて大きく、そのために分解所要時間が大幅に短縮されている。この効果を明らかにするため、水銀触媒を使用しない場合について検討した。とくに従来不明である過酸化水素添加量と硫酸消費量の相関について調べた。

Fig. 6 は、標準試料 (標準値 $0.052 \pm 0.001\%$) 約 1 g を精

Fig. 6 Effect of Addition of Hydrogen Peroxide in Digestion on Analytical Value of Nitrogen, Amount of Sulfuric Acid Consumed and Time Required to Digest (Standard Sample Containing 0.052 wt% Nitrogen was Used as a Sample and only Potassium Sulfate was Used as a Catalyst).

ひょうし、硫酸 15 ml と所定量の 30% 過酸化水素水を加えて 30 分間加熱し、その後最終触媒比が 1~1.3 になるように硫酸カリウムを加えて分解した結果である。これで分るように過酸化水素を使用すると分解所要時間が短縮され、硫酸の消費量も直線的に減少するが、窒素含量の測定値にはほとんど影響しない。しかも本実験のように硫酸カリウムだけで満足な測定値が得られることはいかに過酸化水素の効果が大きい分かる。最近小沢⁴⁾の研究によれば、硫酸と過酸化水素で 2~3 回処理すれば最終の分解は硫酸カリウムのみで十分であることが確認されている。したがって、これらの結果から過酸化水素を併用して分解すれば、所要時間の短縮と同時に有害な触媒を使用せず硫酸カリウムの添加による効果を利用した浴温調整だけで良好な測定値が得られる。そして硫酸の使用量も過酸化水素の添加量に応じて節減できる。その量的目安を Fig. 6 の結果から計算すると、過酸化水素 1 分子は硫酸の 0.5 分子に相当している。ところが両者は酸化剤として考えると等価であるから、使用した過酸化水素の 50% が副分解することになる。

5. 総 括

石油中の窒素含量をケルダール法で測定する場合の分解条件について検討し、次の結果を得た。

1) 石油の分解に対するセレン、水銀、および銅の触媒効果は、[従来認められている傾向と同一であるが、最終触媒比を 1~1.3 の範囲に調整すれば硫酸銅触媒でも良好な測定値が得られる。

2) 分解処理を 2 段階に分け、1 段階では硫酸と過酸化水素を併用して分解し、2 段階で硫酸カリウムを最終触媒比として 1~1.3 の範囲になるように加えて完全分解すれば、測定値を損うことなく硫酸の使用量が大幅に減少でき、同時に分解所要時間も短縮できる。

3) 分解時の硫酸消費量は重質油ほど多く、試料に対して 25

倍を超えることはない。したがって従来のような大過剰の硫酸を使用する必要はなく、むしろ過酸化水素のような無害な酸化剤の併用が望ましい。

References

- 1) Baker, P. R., *Talanta*, **8**, 57 (1961).
- 2) Morita, Y., Kogure, Y., Nomura, A., *J. National*

Chemical Laboratory for Industry, **71**, 415, 361, 367 (1976).

- 3) Bradstreet, R. B., "The Kjeldahl Method for Organic Nitrogen" 35 (1965), Academic Press Inc.
- 4) Ozawa, T., Kagakurengo-bukai, Bunseki-bunkakai, 9th Bunsekigijustu-toronkai Gaiyoshu (化学連合部会分析分科会, 第9回分析技術討論会概要集), 9 (1977).

Summary

Determination of Nitrogen Content in Petroleum by Macro Kjeldahl Method

Yazaemon MORITA*, Yukitoshi KOGURE* and Akira NOMURA*

The macro Kjeldahl method has been utilized for nitrogen analyses of a variety of petroleum samples because its technique is simple and the results obtained are accurate. But the use of such a catalyst as mercury for decomposition is undesirable from the viewpoint of subsequent waste liquor treatment.

The most important factor in the effective use of the method is the proper choice of conditions for digestion with hot concentrated sulfuric acid.

The chemical reactions involved in this type of digestion are so complicated they have eluded detailed studies.

In the previous paper²⁾, chemical reactions of various nitrogen compounds with hot concentrated sulfuric acid were discussed from the amounts of sulfuric acid consumed and the quantities of ammonia produced by digestion.

In this paper, conditions of digestion for a number of petroleum samples without the use of a poisonous catalyst, such as mercury, were investigated.

The final digestion temperature was controlled by the ratio of the amount of potassium sulfate to that of the residual sulfuric acid which was determined by titrimetry or direct weighing after completion of digestion. The extent of recovery of nitrogen was affected by this ratio.

Nitrogen compounds in petroleum (Part 1).

* National Chemical Laboratory for Industry (1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo 151)

Catalytic activities of selenium, mercury and copper on digestion of a number of petroleum samples were similar to those found by Baker¹⁾ and Bradstreet³⁾, and they are shown in **Figs. 1** and **2**, respectively.

The amount of sulfuric acid required to digest a petroleum sample increased with increasing boiling point of the sample as shown in **Figs. 3** and **4**, and the amount of sulfuric acid consumed by the digestion reaction was generally less than 25 times that of the sample. The result is explained by the following equations:

Where n and m are the number of carbon atom and condensed aromatic ring, respectively. The analytical value of nitrogen content in a petroleum sample was independent of the large excess of sulfuric acid used for digestion as shown in **Fig. 5**.

On the other hand, both the time and the amount of sulfuric acid required for digestion of petroleum sample were decreased by the addition of hydrogen peroxide, and the nitrogen content in the sample was thoroughly recovered independently of the amount of hydrogen peroxide added as shown in **Fig. 6**.

Hydrogen peroxide was found to be very useful as an oxidizing agent for digestion of petroleum samples.

Keyword

Digestion catalyst, Kjeldahl method, Nitrogen analysis, Petroleum