過塩基性清浄分散剤の酸中和性 (第 1 報)

JIS 塩基価測定法における酸中和性

細 沼 邦 彦*, 田 村 邦 光

日本鉱業(株)潤滑油製品研究所, 355 戸田市新曽南 3-17-35
(昭和 58 年 6 月 24 日受理)

過塩基性清浄分散剤の酸中和性について, JIS K 2501 塩酸法の反応系における塩基性成分粒子と酸との反応を, 中和反応モデルに基づいて解析し, また酸中和速度試験装置を作成して反応挙動を検討した。反応モデルは反応生成物層が粒子表面に生成する場合としない場合について検討し, いずれも粒径が大きくなるに従って中和反応性が低下する結果を得た。酸中和速度試験装置での検討も, 粒径が大きくなるに従って中和反応性が低下し, また塩基性成分粒子の粗粒化したものは新油に比べ中和反応性が低下する結果を示した。これらから, 使用油において塩酸法全塩基価が過小値を示すのは, 粗粒化による反応性低下に起因することが確認された。

1. 緒 言

エンジン用潤滑油の主要添加剤の一つである過塩基性清浄分散剤は, エンジン内の燃焼に伴って発生する酸性物質を中和・不活性化する働きをする。過塩基性清浄分散剤は油溶性界面活性剤と, 油中で安定に懸濁している塩基性成分微粒子とによって構成されている。現在, 油溶性界面活性剤としてスルフォネート系とフィネート系のものが主流である。塩基性成分微粒子としては, カルシウム, マグネシウム等アルカリ土類金属の炭酸塩が主成分であり, その他は水酸化物等の形で存在している。

石油製品の中和能力を試験する方法として, JIS K 2501 石油製品中和価試験方法が規定されている¹⁾。エンジン油の酸中和能力の試験には, K 2501 の 5.2.2 電位差滴定法 (塩酸法) と 5.2.3 電位差滴定法 (過塩素酸法) とが広く使用されている。塩酸法の場合, エンジン油使用油においては, 油中の化学量論量の塩基性成分よりも小さい塩基価測定値 (すなわち過小値) を与えることが以前から知られており²⁾, その原因として過塩基性成分粒子の粗粒化現象によることが指摘されている³⁾。しかし実際には, エンジン油使用油の残存中和能力測定のため, この塩酸法が現在でも広く使用されている。

本稿では, 過塩基性清浄分散剤添加油の JIS K 2501 中和

価試験法塩酸法の酸中和挙動について, 中和反応モデルに基づいて解析を行った結果, および酸中和速度試験装置を考案しこれにより中和反応挙動を検討した結果, さらに過塩素酸法直接滴定法 (A法) (以下, 過塩素酸法と略す) について検討した結果を報告する。

2. 新油および使用油の全塩基価

2.1 新油における全塩基価

新油における塩酸法と過塩素酸法の全塩基価測定値について, カルシウムスルフォネート系とカルシウムフィネート系の過塩基性清浄分散剤を使用し, 全塩基価レベル 0.5~40 の試料油で比較した。結果を Table 1 に示すが, 塩酸法測定値は過塩素酸法測定値に比べてやや低い値を示した。Table 2 に塩酸法と過塩素酸法の溶剤および規定液について比較して示している。塩酸法に用いられている溶剤のうち, プロトン性溶媒としてイソプロピルアルコールと水という両性溶媒が使用されている。一方過塩素酸法では, プロトン性溶媒として酸性溶媒が使用されている。そのため試料油中の弱塩基性物質の塩基性が, 両性溶媒の場合より相対的に高められて, 塩酸法では検出されなかったものが過塩素酸法では検出され, やや高い値を示すことが考えられる。弱塩基性物質として, カルシウムスルフォネートやカルシウムフィネート自体が考えられる。過塩素酸法

Table 1 Comparison of Base Number by HCl Method (JIS K 2501 5.2.2, ASTM D 664) and HClO₄ Method (JIS K 2501 5.2.3A, ASTM D 2896) (Fresh Oil)

Detergent Type	Ca-Sulfonate		Ca-Phenate	
	HCl Method (mg KOH/g)	HClO ₄ Method (mg KOH/g)	HCl Method (mg KOH/g)	HClO ₄ Method (mg KOH/g)
0.5	0.65	0.70	0.53	0.71
2.0	3.30	3.65	1.76	2.18
5.0	4.88	5.22	4.54	5.04
10	9.81	10.7	7.94	9.36
20	18.9	20.1	15.8	20.0
30	26.3	26.4	22.2	27.2
40	39.0	41.6	32.5	38.8

* 連絡先

Table 2 Summary of Test Methods

Test Methods	HCl Method	HClO ₄ Method
Titration Solvent	Mixture of 50.0% toluene, 49.5% isopropyl alcohol and 0.5% water (125 ml)	Mixture of 1/3 glacial acetic acid and 2/3 monochlorobenzene (120 ml)
Titriments	0.1 N hydrochloric acid in isopropyl alcohol	0.1 N perchloric acid in glacial acetic acid

の方がより理論値に近い値を与えることが報告されている⁴⁾。

2.2 使用油における全塩基価の挙動

ベンチエンジンテストにおける供試油の全塩基価の挙動を Fig. 1 に示す。塩酸法による全塩基価は比較的短期間のうちに急激に低下し、過塩素酸法との値の差は新油時に比べて増大している。使用油全塩基価については、明りょうな変曲点が得られれば過塩素酸法は塩酸法より正当な値を示すことが指摘されている^{5), 6)}。

JIS K 2501 試験法における注意書きに、「メータの読みの変化が毎分 0.005 V または 0.1 PH より小さい場合はメータの読みは一定」とみなされ、「変曲点が見出せない場合は、非水塩基性緩衝液が示すメータの読みを終点とする。」と定められている⁷⁾。それゆえ 滴定時の中和反応速度が極めて遅い場合は、塩基性物質は存在しても検出されないことになる。Tabel 3 は船用ディーゼルエンジン油の新油と使用油を正規の塩酸法

Fig. 1 Comparison of Base Numbers Measured by HCl Method (ASTM D 664) and HClO₄ Method (ASTM D 2896) (sampled from Caterpillar 1D test)

Table 3 Base Number of Titration Time Prolonged HCl Method Compared with Base Number of Normal HCl Method and HClO₄ Method (Marine Diesel Oil) (Av. of twice)

Test Methods	Base Number (mg KOH/g)		Titration Time (min)
	Fresh Oil	Used Oil	
Normal HCl Method	31.0	19.4	50—60
Titration Time Prolonged HCl Method	31.2	30.9	240
HClO ₄ Method	33.6	31.6	—

と塩酸法に準拠して中和時間を延長した方法での全塩基価測定を行い、過塩素酸法測定値と比較したものである。使用油の場合、正規の塩酸法で測定した値は、過塩素酸法測定値に比較して過小の値を示しているが、塩酸法の中和時間を延長した場合は過塩素酸法測定値にほぼ近い値を示した。この結果から、使用油が塩酸法で過小値を示すのは中和速度が極めて遅くなることに起因すると判断された。

塩酸法において全塩基価の低下する現象は、実際のエンジン内でなくても机上において再現されることが知られている⁸⁾。この場合、水（あるいは他の極性物質）、加温、物理的なくはなが伴えばこの現象は発生する。この現象の確認のため潤滑油抗乳化試験器⁹⁾を用いて、全塩基価を 40 前後に設定した過塩基性清浄分散剤添加油に水を 3～5% 加え、80°C で 1,500 rpm, 60～120 分かくはんした結果、この処理を行った試料油（以下、処理油）では、塩酸法全塩基価の低下現象が発生した。さらにこの処理油を *n*-ヘプタンで 10 倍に希釈し、12, 400G × 1 時間の条件で超遠心分離処理を行ったところ、白色の沈殿物が回収された。X線回折で分析したところ、これは過塩基性成分の炭酸カルシウムであった。この沈殿物の処理油に対する百分率と、処理油における過塩素酸法測定値と塩酸法測定値の差の関係を示したものが Fig. 2 であるが、両者はほぼ直線的な関係にある。この結果から、過塩素酸法で検出されても塩酸法では検出されない塩基性成分とは、塩基性粒子のうち遠心分離によって回収されるほど粒子が粗粒化したものであると判断される。これは石丸の報告⁸⁾と一致している。

以上の結果から過塩基性清浄分散剤添加油の使用油においては、塩基性粒子が粗粒化し、これが塩酸法における中和反応系では反応速度が遅くなり、塩基価として検出されなくなり過小値を示すと判断される。これらの機構を明らかにするため、以下に示す反応工学的な検討および酸中和速度試験装置による検討を行った。

Fig. 2 Relation between *n*-Heptane Insolubles and Difference in Base Number as Obtained by HCl Method and HClO₄ Method (Oils were treated with water in emulsion characteristics apparatus—ASTM D 1401)

3. JIS K 2501 (塩酸法) 反応系における中和反応モデルの検討

塩酸法における中和反応モデルを Fig. 3 のように考えた。このモデルではカルシウム系の清浄分散剤の場合で示しているが、他の金属塩の場合も取り扱いと同様である。滴下されたアルコール性塩酸液は混合溶媒に均一に混合され、炭酸カルシウムと表面で反応する。ここで反応が進むにつれて反応表面は徐々に収縮するいわゆる「未反応芯モデル⁸⁾」を仮定した。反応生成物である塩化カルシウムはすみやかに溶媒中に溶解するものとする。また炭酸カルシウムは球状と仮定し、中和の際生成する炭酸ガスの影響は無いものとする。これらのモデルおよび仮定に基づいて以下のように検討した。

炭酸カルシウムの消費量 dN_s と反応表面の収縮の関係は次式で示される。

$$dN_s = 4\pi \rho r_c^2 dr_c \tag{1}$$

反応面での塩酸の消費速度 $-dN_A/dt$ は次式で示される。

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi K_s r_c^2 C_A \tag{2}$$

$$2dN_A = dN_s \tag{3}$$

Eqs. (1), (2), (3) から

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{2K_s}{\rho} C_A \tag{4}$$

反応系の炭酸カルシウムと同一当量の塩酸が滴下されたとする

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3$$

すなわち

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{2K_s C_{A0}}{\rho R_0^3} \times r_c^3$$

積分して初期条件 $t=0, r_c=R_0$ を代入すると

$$t = \frac{\rho R_0^3}{4K_s C_{A0}} \left(\frac{1}{r_c^2} - \frac{1}{R_0^2} \right) \tag{5}$$

が得られる。 $r_c=0.2R_0$ で全体の 99.2% が反応することになるが、これに要する時間を $T_{0.992}$ とすると

$$T_{0.992} = \frac{6\rho R_0}{K_s C_{A0}} \tag{6}$$

となる。なお各パラメーターについては下記のように定義する。

Fig. 3 Neutralization Reaction Model of HCl Method (Case—1, Calcium Chloride is immediately dissolved in the solvent)

- C_A : 溶媒中の塩酸濃度 (mol/m³)
- C_{A0} : 溶媒中の初期塩酸濃度 (mol/m³)
- ρ : 炭酸カルシウムのモル密度 (mol/m³)
- K_s : 面積基準の中和反応速度定数 (m/hr)
- N_s : 炭酸カルシウムのモル数 (mol)
- N_A : 塩酸のモル数 (mol)
- R_0 : 炭酸カルシウムの初期粒子半径 (m)
- r_c : 炭酸カルシウム反応表面までの半径 (m)
- t : 反応時間 (hr)

この検討から、中和反応性は粒径および面積基準の中和反応速度定数に影響され、粒径が 10 倍となった場合、同じ中和反応性を維持するためには 10 倍の反応速度定数が必要となる。

これらの解析では塩酸が反応面に到達するまでの拡散の影響は考慮されていない。もし中和反応生成物である塩化カルシウムの溶媒への溶解が迅速に行われなくて反応表面を外殻層として覆う場合は、塩化カルシウムの溶解性の要因および塩化カルシウム層を通過する塩酸の拡散性の要因が中和反応性に影響すると考えられる。この場合について Fig. 4 のモデルを考え次のように解析した。

塩化カルシウムの溶解については次の関係が成立する。

$$\frac{dN_c}{dt} = 4\pi R^2 K C_s \tag{7}$$

$$dN_c = -4\pi \rho R^2 dR \tag{8}$$

Eqs. (7), (8) から

$$-\rho \frac{dR}{dt} = K C_s$$

を得る。積分して初期値 $t=0, R=R_0$ を代入して Eqs. (9) を得る。

$$R = -\frac{K C_s}{\rho} t + R_0 \tag{9}$$

塩化カルシウム層での塩酸の流束は、Fick の第 1 法則により

$$Q_A = D \frac{dC}{dr} = D \frac{C_A - C_{AC}}{R - r_c} \tag{10}$$

Fig. 4 Neutralization Reaction Model of HCl Method (Case—2, Calcium Chloride forms outer-shell on reaction surface)

反応表面での塩酸の中和反応速度は

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 K_s C_{AC} \quad (11)$$

反応表面での塩酸の定常状態を仮定して

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 Q_A \quad (12)$$

Eqs. (10), (11), (12) から

$$C_{AC} = \frac{C_A}{\frac{K_s}{D}(R-r_c) + 1} \quad (13)$$

炭酸カルシウム 1 モルに対し塩酸は 2 モル反応するので

$$dN_A = \frac{1}{2} \cdot 4\pi r_c^2 dr_c \quad (14)$$

Eqs. (11), (13), (14) より

$$-\rho \frac{dr_c}{dt} = \frac{2K_s C_A}{\frac{K_s}{D}(R-r_c) + 1} \quad (15)$$

Eqs. (9), (15) から

$$-\rho \frac{dr_c}{dt} = \frac{2K_s C_A}{\frac{K_s}{D} \left(-\frac{KC_s}{\rho} t + R_0 - r_c \right) + 1} \quad (16)$$

解析を単純化するため $C_A = C_{A0}$ (一定) と仮定し, Eq. (16)

を積分し, 初期条件 ($t=0, r_c=R_0$) を代入すると

$$\ln \frac{\frac{KC_s}{2C_{A0}D} \left(-\frac{KC_s}{\rho} t + R_0 - r_c \right) + \frac{KC_s}{2K_s C_{A0}} - 1}{\frac{KC_s}{2K_s C_{A0}} - 1} = -\frac{KC_s}{2C_{A0}D} (R_0 - r_c) \quad (17)$$

$r_c = 0.2R_0$ となるまでの時間 ($T_{0.992}$) は, Eq. (18) で与えられる。

$$\ln \frac{\frac{KC_s}{2C_{A0}D} \left(-\frac{KC_s}{\rho} T_{0.992} + 0.8R_0 \right) + \frac{KC_s}{2K_s C_{A0}} - 1}{\frac{KC_s}{2K_s C_{A0}} - 1} = \frac{0.4KC_s R_0}{C_{A0}D} \quad (18)$$

R : 中和反応物表面までの半径 (m)

C_{AC} : 炭酸カルシウム表面での塩酸濃度 (mol/m³)

C_s : 塩化カルシウムの溶解度 (mol/m³)

K : 塩化カルシウムが溶解する際の物質移動係数 (m/hr)

D : 塩酸が塩化カルシウム中を通過する際の拡散定数 (m²/hr)

N_c : 塩化カルシウムの溶解モル数 (mol)

ρ : 炭酸カルシウムのモル密度 (= 塩化カルシウムのモル密度とする) (mol/m³)

Q_A : 反応表面へ到達する塩酸の流束 (mol/m²·hr)

Eq. (17) において, KC_s は反応生成物の溶解速度を示す。

$KC_s/2K_s C_{A0}$ は溶解速度と表面層が形成されない場合の中和反応速度との比で, これが <1 の場合, 塩化カルシウム層が形成され, Eq. (17) および Eq. (18) はこの場合のみ成立する。Eq. (18) に基づいて, 表面に塩化カルシウム層が形成される場合の $T_{0.992}$ について試算した一例を Fig. 5 に示す。図中, 比較のため塩化カルシウム層が形成されない場合について, Eq. (4) から求めた $T_{0.992}$ も記入した。この図から, 粒

Fig. 5 Time to 99.2% Reaction under Various Particle Size and Different $KC_s/2K_s C_{A0}$ ratio

径が大きくなるにつれ, 塩化カルシウム層の溶解性が中和反応性へ影響することがわかる。

物質移動係数 K は, 溶媒のかくはん状態によっても変化するため, 塩化カルシウム層の生成が全体の中和反応性に影響するような場合は, かくはん条件によっても影響されるものと考えられる。(実際は, 塩化カルシウム層が生成しない場合でも, 粒子表面での液膜拡散を考慮する必要があるため, かくはん条件によって中和反応性は影響されうるが, その場合影響の程度は少ないものと考えられる。)

4. 酸中和速度試験装置による検討

4.1 試験装置

過塩基性清浄分散剤の塩基性成分粒子の中和反応挙動を検討するため, 酸中和速度試験装置を考案した。装置の概略を Fig. 6 に示す。塩基性成分粒子はその多くがアルカリ土類金属の炭酸塩であり, 塩酸との中和反応の際のように炭酸ガスが発生する。

この炭酸ガスを, ソーダアスベストおよび過塩素酸マグネシウムをガラスビーズとともに充てんしたU字管で吸収し, 試験前後のU字管の重量変化から炭酸ガス発生量を測定した。このU字管は数個並列に接続しておき, 所定の時間で切り替えられるようにしておいた。また炭酸ガスの移動を容易にするため, 窒素ガスをキャリアーガスとして使用した。このようにして発生炭酸ガス量から中和反応量を求めた。

中和反応により炭酸ガスが発生するのは, 塩基性成分のうち炭酸塩だけであり, その他の塩基性成分の中和反応では発生しない。炭酸ガス発生量から全中和反応量を知るためには, なんらかの補正を行う必要があるが, 炭酸塩の比率の高い過塩基性清浄分散剤が使用されている場合は, 補正をしなくても比較的精度良く反応量を知ることができる。

Fig. 6 Neutralization Rate Estimation Device

Fig. 7 Neutralization Behaviour of Fresh Oil and Water-treated Oil under HCl Method Reaction Conditions

4.2 実験結果

全塩基価レベル 40 のカルシウムスルフォネート系清浄分散剤添加油とこれに 2・2 で示した潤滑油抗乳化試験器による処理を行った処理油の、塩酸法における反応系での中和反応性を比較した。溶媒は塩酸法と同じトルエン、イソプロピルアルコール、水の混合溶液を用い、滴下酸は実際の塩酸法規定液の 10 倍の濃度である 1 N 塩酸イソプロピルアルコール溶液を使用した。滴下酸の量は試料油の全塩基価成分と同一のグラム当量となるようにした。新油と処理油の中和反応性の比較を Fig. 7 に示す。処理油は塩酸法による全塩基価が過小値を示すものであるが、新油に比べて反応速度が遅くなっていることが確認された。

さらに塩基性成分粒子の粒径の影響を確認するため、塩基性成分粒子径を変えた試料油で中和反応性の比較を行った。前述の全塩基価レベル 40 のカルシウムスルフォネート系試料油 (平均粒径 0.1 μm 以下) と、これから過塩基性成分を除いて同じ化学量論量の沈降性炭酸カルシウム (平均粒径は 1 μm 以上) を加えた試料油、および乳鉢で粉碎した沈降性炭酸カルシウム (平均粒径は両者の中間) を加えた試料油について、中和反応性を比較した。なお過塩基性成分の除去は、酢酸水溶液と過塩基性成分を反応させ十分水洗後、窒素ガスを吹き込み乾燥させることにより行った。溶媒および滴下酸については Fig. 7 における検討と同様である。結果を Fig. 8 に示す。予想されたように、粒径が大きくなるに従って中和反応速度は遅くなる傾向を示した。

Fig. 8 Influence of Particle Size on Neutralization Behaviour under HCl Method Reaction Conditions

塩酸法における反応系で、かくはん条件による中和反応性への影響を検討するため先の過塩基性成分を除いて沈降性炭酸カルシウムを加えた試料油を用いて、かくはん速度を変えて中和反応性を比較した。結果を Fig. 9 に示す。この結果から中和反応性はかくはん速度によって、かなり影響されることが確認された。3 の塩酸法反応モデルにおける検討で、生成した塩化カルシウムが反応表面に生成して塩酸の拡散を阻害する場合は、塩化カルシウムの溶解性に関する物質移動係数 K が全体の中和反応性に影響することを示した。この Fig. 9 における結果は、かくはん条件を変えることによって物質移動係数が変化することに起因しているものと推察される。

Fig. 9 Influence of Agitation Speed on Neutralization Behaviour under HCl Method Reaction Conditions

Table 4 Reaction of Base Content of Cylinder Oil with Acetic Acid in HClO_4 Method Solvent (10 min. reacted in Neutralization Rate Estimation Device)

Test Samples	Fresh Oil	Used Oil (Cylinder Drain Oil)
Base Number (mg KOH/g)	74.0	20.3
HCl Method HClO_4 Method	74.2	48.2
Carbonate percent in Base Contents (%)	90.1	90.5
Theoretical CO_2 weight (g) obtainable by Complete Reaction	0.262	0.171
Amount of CO_2 weight (g) trapped	0.245	0.155
Reaction Percent (%)	93.4	91.6

5. 過塩素酸法における中和反応

過塩素酸法における中和反応上の大きな特徴は、塩基性成分粒子が溶媒の酢酸と反応することである。全塩基価レベル 90 の船用シリンダー油とその使用油（シリンダードレン油）をモノクロルベンゼンに溶解させ、酸中和速度試験装置でその 1/2 の体積の酢酸を加えて 10 分間かくはんしたところ **Table 4** に示すように、新油・使用油とも 90% 以上の反応率を示した。反応生成物は酢酸塩であることが IR スペクトルにより確認された。この結果から実際の過塩素酸法の測定においても、滴定開始時にはかなりの塩基性成分粒子は酢酸塩になっているものと考えられる。これ等の酢酸塩は次のように過塩素酸と反応して、全塩基価として検出されるものと判断される。

酢酸カルシウムの過塩素酸法溶媒への溶解性は低いので、過塩素酸との反応の際酢酸カルシウムが溶媒に溶解して均一液相反応として進行するとは必ずしもいえない。しかしこのように生成した酢酸カルシウムは、たとえ粒子として存在していても、もとの炭酸カルシウムほど高い結晶性を有しているとは考えられず、そのため内部への過塩素酸の拡散はより容易に行われると考えられる。

過塩素酸は非水溶媒中でも高い解離度を示す強酸として知られている。酢酸溶媒中の過塩素酸と塩酸の総解離定数について

pK で示した値は次のように報告されている⁵⁾。

過塩素酸 pK=4.87

塩酸 pK=8.55

これから、過塩素酸は酢酸溶媒中では塩酸の 4,000 倍以上の解離度を示す強酸といえる。このため Eq. (16) における K_s も塩酸法の場合よりはるかに大きいと推定される。そのため粗粒化した粒子でも迅速に反応できるものと考えられる。

6. 結 論

JIS K 2501 石油製品中和価試験法の塩酸法全塩基価において、エンジン使用油が実際の化学量論量より過小の値を示す現象についてその機構および挙動を検討した。中和反応モデルによる解析、酸中和速度試験装置による中和反応性の検討などから次の知見が得られた。

(1) 塩酸法における酸中和反応モデルを設定しその反応機構を検討した結果、塩酸の反応表面への拡散が十分迅速に行われる場合、粒径に反比例して中和反応性が低下する。また中和反応生成物が反応表面を覆い、塩酸の拡散を阻害する場合は、粒径がさらに著しく影響する場合があることが判明した。

(2) 潤滑油抗乳化試験器を用いて、塩酸法における全塩基価の低下現象を再現した。その結果、塩基価低下量と粗粒化した塩基性成分の量が対応した。同時に、中和反応速度も低下することが確認された。

(3) 塩基性成分粒子径と中和反応性との関係を酸中和速度試験装置により検討した結果、中和反応速度は粒径が大きくなるに従って遅くなり、またかくはん速度にも影響されることが確認された。後者の現象は中和表面での反応生成物の影響によるものと推定された。

(4) 一連の結果から、エンジン使用油の塩酸法全塩基価が過小の値を示すのは、塩基性成分粒子が粗粒化し塩酸との反応性が低下し、全塩基価として検出されないためであることが実験的に確認された。

(5) 過塩素酸法においては、新油および使用油の塩基性成分粒子が溶媒中の酢酸と反応して酢酸塩を形成することが判明した。

References

- 1) "JIS Hand Book, Petroleum (JIS ハンドブック石油)", 765 (1980), Nihon Kikaku Kyokai (日本規格協会).
- 2) Ghannam, F. E., Potter, R. I., *SAE Paper*, 670498 (1967).
- 3) Ishimaru, M., "Seijobunsanzai no Jitsuyoseinohyokani kansuru Kenkyu (清淨分散剤の実用性能に関する研究)", Doctorate Dissertation (博士論文) (1970).
- 4) Gidding, G. N., Barrett, S. I., *J. Inst. Petrol.*, **57**, (553), 47 (1971).
- 5) Abbot, A. D., Bowman, L. O., *J. Japan Petrol. Inst.*, **9**, (3), 184 (1966).
- 6) Uchinuma, K., Toita, F., Nozawa, G., Matsuzaka, M., *J. Japan Petrol. Inst.*, **12**, (8), 627 (1969).
- 7) "JIS Hand Book, Petroleum (JIS ハンドブック石油)", 841 (1980), Nihon Kikaku Kyokai (日本規格協会).
- 8) Imoto, T., "Hanno Kogaku (反応工学)", 236 (1968), Nikkan Kogyo Shinbunsha (日刊工業新聞社).

Summary

Acid Neutralization of Overbased Detergents (Part 1) Neutralization in the Test Methods of ASTM Base Number

Kunihiko HOSONUMA and Kunimitsu TAMURA

Lubricants and Petroleum Products Laboratory, Nippon Mining Co. Ltd.,
3-17-35, Niizo-Minami, Toda-shi, Saitama 335

The base numbers of used engine oils which contain overbased detergents obtained by HCl Method (ASTM D 664) are smaller than the values from stoichiometry. In **Fig. 1**, the base numbers by HCl Method drop sharply at the beginning of an engine test in comparison with the base numbers by HClO_4 Method (ASTM D 2896). But, the base number of a used oil by Titration Time Prolonged HCl Method is very close to that by HClO_4 Method (**Table 3**). This fact infers that some of base contents in used oils have such slow neutralization rate that these cannot be detected in terms of base numbers by HCl Method. **Fig. 2** shows that the difference between base numbers obtained by HCl Method and HClO_4 Method, respectively, is proportional to *n*-heptane insolubles, which are from base particles. From this result, it was found that the aggregated base particles make up the component which neutralization rate is too slow to be detected in terms of base number in an HCl Method reaction system.

Neutralization models of HCl Method reaction are proposed as shown in **Fig. 3** (reaction product is immediately dissolved in the solvent) and in **Fig. 4** (re-

action product forms outer shell on reaction surface). From these models, 99.2% reaction time ($T_{0.992}$) was obtained to be Eq. (6) and Eq. (18). **Fig. 5**, which is an example of Eq. (18) calculation, shows that the particle size is very influential to $T_{0.992}$.

A Neutralization Rate Estimation Device (**Fig. 6**) was elaborated and neutralization behaviour under HCl Method reaction conditions was investigated with this device. As shown in **Fig. 7**, a water treated oil, which base number by HCl Method is lower than that of the fresh oil, shows slower neutralization rate than that of the fresh oil. **Fig. 8**, shows the influence of particle size of base contents. The reaction rate is higher with smaller particle size.

From these investigations, the mechanism of neutralization in HCl Method has become more clear. It is also confirmed that some base particles in used engine oils are aggregated, and that their neutralization rate is too slow to be detected in terms of base number by HCl Method.

Additionally, in HClO_4 Method, it is found that base particles react with acetic acid in the solvent (**Table 4**).

Keywords

Hydrochloric acid method, Neutralization, Overbased detergent, Perchloric acid method, Reaction rate