アラムコ原油中のイオウ化合物の分析 (第2報)

重質ナフサ, 灯油, 軽質ガス油留分中の脂肪族硫化物の分光学的分析*

古賀雄造** 梶川正雄** 川口 勝**

Analysis of Sulfide Compounds in ARAMCO Crude. (II)

Spectrophotometric Determination of Aliphatic Sulfides in the Heavy Naphtha, Kerosene and Light Gas Oil Fraction

by Yuzo Koga,** Masao Kajikawa** and Masaru Kawaguchi**

Summary : The distribution of aliphatic sulfides in the heavy naphtha, kerosene and light gas oil fraction of ARAMCO crude was studied by spectrophotometry of sulfide-iodine complex according to the same method as the first report, and the limit of application for this method was determined.

The results obtained were as follows;

Fraction	Aliphatic Sulfide Sulfur(wt.%)	% in total Sulfur
Light Naphtha	0.009	37
Heavy Naphtha	0.061	74
Kerosene	0.143	75
Light Gas Oil	0.184	20

Moreover, it was found that this method should be applied to the fraction lighter than the light gas oil (B.P. : 246 to 316°C; M.W. : approx. 210) of ARAMCO crude.

1. ま え が き

脂肪族硫化物のヨウ素錯塩は近紫外領域に吸収スペクトルを有し, J.H. Hastings¹⁾ および J.H. Karchmer²⁾ らは脂肪族硫化物のヨウ素錯塩吸収スペクトルの 308 m μ の平均吸光度を測定して, 脂肪族硫化物含有量を定量し, 高精度な結果を得たことはすでに前報に記載したとおりである。

われわれはこのヨウ素錯塩形成反応に注目して, アラムコ原油直留軽質ナフサ留分 (32~149°C) に応用し, 近紫外領域の吸収スペクトルを測定して, 特定波長域 (280~370 m μ) における吸収スペクトルの面積強度を用いて分析し, 極大吸収波長と分子量との関係を検討して脂肪族硫化物の分布傾向を究明し第1報³⁾ に報告した。

本報ではさらに高沸点留分である重質ナフサ留分 (149~204°C), 灯油留分 (204~246°C), 軽質ガス油留分 (246~316°C), 重質ガス油留分 (316~371°C) の各留分を試料として, ヨウ素錯塩吸収スペクトルを測定して分析し, 背景吸収による干渉が著しく大きくなっていく留分の確認, すなわちヨウ素錯塩の近紫外領域吸収スペクトルに基づくこの分析法のアラムコ原油留分への適用限界, および吸収スペクトルが示す極大吸収波長と分子量との関係を検討して脂肪族硫化物の分布傾向を究明した。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

分光光度計, 電気恒温槽, 循環用ポンプおよびメスフラスコ

は第1報³⁾ と同じものを使用した。

2.2 試 薬

イソオクタン, ヨウ素-イソオクタン試薬, 特級ジノルマルブチルサルファイドおよび活性アルミナは第1報³⁾ と同じものを使用した。

3. 実 験

3.1 重質ナフサ留分 (149~204°C) 中の脂肪族硫化物の分析

第1報³⁾ の軽質ナフサ留分については, 原料油とそれをさらに分留した8カットのヨウ素錯塩吸収スペクトルを測定して分析したのであるが, 狭沸点域留分のヨウ素錯塩は, 吸収スペクトルの極大吸収波長がおのおの異なり, 分子量との関係は, 100を境界として軽質留分になるにしたがい短波長域に移行していることを確認した。したがって重質ナフサ留分でも, 分子量とそのヨウ素錯塩吸収スペクトルの極大吸収波長との関係を検討する上から, さらに4カットに分留して分析試料とした。

原料油およびさらに分留してえられた4カット試料のヨウ素錯塩吸収スペクトルを測定して分析し, 脂肪族硫化物の分布傾向を究明した。

3.1.1 重質ナフサ留分の精密分留

第1報³⁾ と同一の精密分留装置を用い, 分子量を適当に分布させるために, 25%留出油あて4カットに分留した。留分パーセントとその沸点範囲および分子量との関係を第1表に示した。

3.1.2 脂肪族硫化物-ヨウ素錯塩の吸収スペクトル

重質ナフサ留分とそれらをさらに分留してえられた4カットを試料として, いずれも精製イソオクタンで25倍量(容量)に希釈したものを希釈試料とした。ヨウ素-イソオクタン試薬の1mlを10mlメスフラスコ中にとり, 先に調製した希釈試料

* 昭和35年1月28日受理 (日本化学会第13年会にて講演)

** 東亜燃料工業株式会社 Tōa Nenryo Kōgyō Co., Ltd. Research Lab.

で標線まで希釈する。一方精製イソオクタンを 1 ml を 10 ml メスフラスコ中にとり、同様に希釈試料で標線まで希釈し、これを標準として紫外領域の吸収スペクトルを測定する。なおヨウ素-イソオクタン試薬の 1 ml を 10 ml メスフラスコにとり、精製イソオクタンで標線まで希釈し、精製イソオクタンを標準として同様に紫外領域の吸収スペクトルを測定する。前者の吸光度から後者の吸光度を差し引いて、脂肪族硫化物ヨウ素錯塩の紫外線吸収スペクトルを作成する。えられた吸収スペクトルをまとめて第1図に示した。

第1図 アラムコ原油重質ナフサ留分中の脂肪族硫化物-ヨウ素錯塩の紫外線吸収スペクトル

図から明らかなように、分留留分のヨウ素錯塩吸収スペクトルにおける極大吸収波長は、軽質ナフサ留分の場合と全く異なっており原料油とともに 310 mμ にあり、定数となっていることが注目される。

3.1.3 脂肪族硫化物イオウの検量線

3.1.2 における吸収スペクトルの測定結果から、極大吸収波長が一定波長(310 mμ)の定数となっている関係上、310 mμ における吸光度からえた検量線により、分析することができる。ジノルマルブチルサルファイド-ヨウ素錯塩の紫外線吸収スペクトルは極大吸収波長が 305 mμ にある。やや低感度にはなるが、この 310 mμ の吸光度と硫化物イオウ含有量との関係を検量線にしたものを第2図に示した。また波長域 280~370 mμ における吸収スペクトルの面積強度と硫化物イオウ含有量との関係も、ともに検量線として満足な直線関係がえられることは第1報³⁾の結果と全く同様である。

3.1.4 吸収スペクトルの極大吸収波長と分子量の関係

ヨウ素錯塩の極大吸収波長は、分子量 100 を境界として、それより軽質留分になるにしたがい短波長側に移行していることを第1報³⁾で確認したが、それ以上の重質留分については大きな変動はなく、とくに 135 以上では 310 mμ の一定波長にあることを確認した。

第2図 検量線 (di-n-Butyl Sulfide-I₂ Complex)

第3図 極大吸収波長と分子量の関係

この関係を第1報³⁾の軽質ナフサ留分のものとおわせて示したものが第3図である。

3.1.5 脂肪族硫化物の定量と分布傾向

脂肪族硫化物イオウの定量結果から全イオウ分との関係の比率を求めて、その分布傾向を究明した、この結果を第1表および第4図に示した。

この留分における脂肪族硫化物の分布傾向は、全イオウ分が漸増しているのに対して平均して高率を示し、全イオウ分の70

第1表 重質ナフサ留分中の脂肪族硫化物の分布率

留分 (%)	沸点範囲 °C	分子量 ^a	全イオウ分 ^b wt%	脂肪族硫化物イオウ wt%	分布率 %
重質ナフサ	149~204	145	0.082	0.061	74.3
0~25	149~168	132	0.059	0.046	77.9
25~50	168~174	136	0.075	0.048	64.0
50~75	174~183	148	0.092	0.061	66.3
75~100	183~204	160	0.104	0.075	72.1

^a Beckman Method の氷点降下法による測定値

^b ASTM-ランプ法による測定値

第4図 重質ナフサ留分中の脂肪族硫化物の分布

%あまりを占めている。

3.2 灯油留分 (204~246°C) および軽質ガス油留分 (246~316°C) 中の脂肪族硫化物の分析

さらに高沸点留分である灯油留分, 軽質ガス油留分および重質ガス油留分を試料として, ヨウ素錯塩の吸収スペクトルを測定して分析し, 背景吸収による干渉が著しく大きくなってくる留分の確認, すなわちヨウ素錯塩の近紫外領域吸収スペクトルにもとづくこの分析法の, アラムコ原油留分への適用限界および吸収スペクトルが示す極大吸収波長と分子量との関係を探る, 脂肪族硫化物の分布傾向を究明した。

3.2.1 脂肪族硫化物-ヨウ素錯塩の吸収スペクトル

灯油留分, 軽質ガス油留分および重質ガス油留分を試料とし

第5図 脂肪族硫化物-ヨウ素錯塩の紫外線吸収スペクトル (灯油, 軽油および重質ガス油留分)

て, いずれもその 0.4 ml を 100 ml のメスフラスコ中にとり, 精製イソオクタンで 100 ml として希釈試料とし, 3.1.2 と同一操作によってそれぞれヨウ素錯塩を形成させ, 近紫外領域での吸収スペクトルを測定した。えられた吸収スペクトルを第 5 図に示した。

3.2.2 吸収スペクトルの極大吸収波長と分子量の関係

第 5 図のヨウ素錯塩吸収スペクトルから明らかのごとく, 灯油留分および軽質ガス油留分の吸収スペクトルは, 軽質ナフサ留分の場合とは全く異なっているが, 重質ナフサ留分の場合 (第 1 図) と全く同傾向であることがわかる。すなわち沸点範囲 (分子量) に関係なく極大吸収波長は 310 mμ にあることを確認した。

分子量と各極大吸収波長との関係を第 2 表にあげ第 3 図に示した。

第2表 灯油留分およびガス油留分中の脂肪族硫化物の分布率と極大吸収波長

留分名	分子量 ^a (沸点範囲) °C	透明限界 mμ	極大吸収波長 mμ	全イオウ 分	脂肪族硫化物イオウ wt%	分布率 %
灯油	172 (204~246)	290	310	0.190	0.143	75.2
軽質ガス油	208 (246~316)	305	310	0.900	0.184	20.4
重質ガス油	265 (316~371)	325	不明	—	—	—

^a Beckman Method の氷点降下法による測定値

^b ASTM-ランプ法による測定値

3.2.3 背景吸収による干渉

重質ナフサ留分の吸収スペクトルでも高沸点留分になるほど透明限界が長波長域に移行することは確認されていたが, 灯油留分および軽質ガス油留分ではきわめて明確に表われはじめ, 重質ガス油留分においてはヨウ素錯塩吸収スペクトルが不明確となるにいたっている。

分子量 (沸点範囲) と透明限界および極大吸収波長の関係を示せば第 2 表のごとくである。

3.2.4 脂肪族硫化物の定量と分布傾向

実験 3.2.1 で測定したヨウ素錯塩吸収スペクトル (第 5 図) を基礎にして, 実験 3.1.3 の検量線 (第 2 図) を用いて定量し分布傾向を究明した。この結果を第 2 表にあげ第 6 図に示した。

灯油留分においては重質ナフサ留分に

第6図 アラムコ原油留分中の脂肪族硫化物の分布

引き続いて高率分布を示し、全イオウ分に対してさらに高い75%あまりを占めている。しかし沸点上昇とともに漸次高率分布を示してきた分布傾向は、軽質ガス油留分にいたって一変し、全イオウ分に対して20%という低率分布となっていることを確認した。

3.3 脂肪族硫化物の分光学的分析法のアラムコ原油留分への適用限界

この分析法はヨウ素錯塩の近紫外領域吸収スペクトルに基づくものである関係上、背景吸収による干渉すなわち高沸点留分になるにしたがい、その透明限界がより長波長域に移行してることが適用限界に最も大きく影響してくる。この事実はいくつかの実験結果からえられた各留分のヨウ素錯塩吸収スペクトルを参照すれば明らかなごとく、軽質ガス油留分では透明限界は305 m μ 、重質ガス油留分にいたってはヨウ素錯塩の吸収が不明瞭になっているばかりでなく、透明限界も325 m μ と著しく長波長域に移行していることがわかる。

したがってこれまでの実験結果からアラムコ原油留分への適用限界は軽質ガス油留分(246~316°C)より低沸点留分に、また吸収スペクトルの形状とともに分子量の面からみると、分子量210ぐらいまでの沸点範囲のものに適用可能という。

高沸点留分になると各種イオウ化合物の構造も複雑化してくるが、なかでも芳香族硫化物の含有が問題になるものと考えられる。このことは第1報³⁾第2表の各種ヨウ素錯塩の吸光係数からもわかる。これによると脂肪族硫化物はもちろん最も高い吸光係数をもっているけれども、他物質のなかでは芳香族硫化物が脂肪族硫化物の吸光係数よりはるかに小さいとはいえ、小さいものの中では比較的高い吸光係数をもっているからである。したがって今後適当な分析法によって芳香族硫化物の分析を行なう必要があるものと考えられる。

3.4 アラムコ原油留分における脂肪族硫化物の分布傾向

脂肪族硫化物-ヨウ素錯塩の紫外線吸収スペクトルに基づく分光学的分析を、アラムコ原油留分に応用した結果、第1報³⁾および第2報から脂肪族硫化物の分布傾向を概観する

とつぎのごときことがいえる。

物の分布傾向について第7図に、また軽質ナフサ留分から軽質ガス油留分に対する脂肪族硫化物の分布傾向については、第6図にそれぞれ図示した(第3表参照)。

第3表 アラムコ原油留分における脂肪族硫化物含有量と分布率

留分名	分子量 (沸点範囲) °C	全イオウ分 wt%	脂肪族硫化物イオウ wt%	分布率 %
軽質ナフサ	101 (32~149)	0.024	0.009	38
重質ナフサ	145 (149~204)	0.082	0.061	74
灯油	172 (204~246)	0.190	0.143	75
軽質ガス油	208 (246~316)	0.900	0.184	20

(1) 軽質ナフサ留分から灯油留分まで(32~246°C, 分子量<175)は、沸点上昇とともに増加している。

(2) 軽質ナフサの重質留分に続いて、重質ナフサ留分(149~204°C, 分子量145, 14~25 wt% 対原油)および灯油留分(204~246°C, 分子量172, 25~31 wt% 対原油)が、平均高い分布率(75%)を示している。

(3) 軽質ガス油留分(246~316°C, 分子量208, 31~43 wt% 対原油)では軽質ナフサ留分の38%より低率の20%となり、分布傾向に変化をきたしていることが注目される。

4. むすび

従来石油留分中のイオウ化合物のタイプ別分析は、もっぱらその形態による化学反応の差に基づいた系統的除去を行ない、おのおのの除去段階におけるイオウ分を定量して、各タイプのイオウ分を求める方法が、一般的に採用されていた^{4), 5), 6)}。

しかし多量の試料を要するばかりでなく複雑かつ長時間の操作を必要とする方法であるが、これらに対しわれわれの研究した方法は、従来行なわれている方法と異なり、分離操作などの前処理をなんら必要とせず、短時間に直接的にアラムコ原油のナフサ留分ないし軽質ガス油留分に適用して、各留分における脂肪族硫化物の分布傾向を究明することができた。

脂肪族硫化物以外の他物質のヨウ素添加の場合の干渉については、第1報³⁾に述べたごとくS.H. Hastingsのデータの確認が十分でなかった。その中でも高沸点留分における芳香族硫化物の分析が必要と思われ、その検討とともに、従来のタイプ別イオウ分分析法との関連を求め、分析精度についても今後詳細に検討してゆきたい。

文 献

- 1) J.H. Hastings, *Anal. Chem.*, **25**, 420 (1953).
- 2) J.H. Karchmer, *ibid.*, **30**, 80 (1958).
- 3) 古賀, 梶川, 川口, 石油誌, **2**, 488 (1959).
- 4) W.F. Faragher, J.C. Morrell and G.S. Monroe, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1281 (1927).
- 5) J.S. Ball, *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 3591 (1941).
- 6) 安井, 紀, 奈古, 石油誌, **2**, 492 (1959).

第7図 アラムコ原油留分中の全イオウ分と脂肪族硫化物の分布傾向