3種の原油より得られた軽質潤滑油留分の 水素処理比較*

酒井 芳紀**, 世 良 力**

A Comparison of the Light Lubricating Oil Fractions from Three Different Crudes in Hydrotreating*

by Yoshinori Sakai** and Chikara Sera**

Summary: Three straight-run light lubricating oil fractions from Kuwait, Venezuela and California crudes were hydrotreated over NiCoMo-Al₂O₃ catalyst by the flow method for the purpose of studying the difference in reactivities of these three fractions and the relationship between the stabilities and the chemical composition of the oils. The reactivities of the fractions under hydrotreating were very different owing to their origins. Results were as follows;

(1) Under the mild conditions decrease in viscosity was proportional to the degree of desulfurization, but under severe conditions (above 80~90% desulfurization) rapid decrease in viscosity by the cracking etc. was observed. In case of naphthenic oils containing much oxygen-compounds, considerable viscosity decrease was observed in the initial hydrotreating stage. It was supposed that these viscosity decrease was due to the hydrocracking of the oxygen-compounds.

(2) C_A% in ring analysis decreased according to the hydrodesulfurization. In case of Kuwait oils C_P% increased and C_N% did not change, on the contrary C_P% did not change and C_N% increased in California oils. And in Venezuelan oils both C_P and C_N% gradually increased.

(3) Oxidation stability of the hydrotreated oils had good relation with the total sulfur content of the oils. In the range of 0.1~0.4 wt% total sulfur, a maximum oxidation stability was obtained. Hydrotreated Kuwait oils and Venezuelan oils had these "Optimum sulfur range". California oils had inverse relationship, but after the undesirable nitrogen-compounds were eliminated, same "Optimum sulfur range" appeared in the same range.

1 緒 言

水素精製法による潤滑油基油の製造は戦後ナフサ改質装置よりの大量の安価な水素が利用できるようになって以来非常な発展をとげ、現在では全世界で 20 基に近い商用装置が稼働するまでになった^{1),2)}。このような情勢につれ Jones の報告³⁾以来多数の報告、特許が発表されるようになったが、そのほとんどは従来の白土処理の代わりに水素仕上げを行なうものであり、またそれらの単なる実施例の紹介にとどまり真に潤滑油留分の水素化反応の本質を究明しようとした例はきわめて少ない。特に前処理をうけていない直留潤滑油留分の水素化に関しては Butler ら⁴⁾, Demeester ら⁵⁾, 飯島ら⁶⁾の二、三の簡単な報告があるにすぎない。

そこで著者らは主眼を直留油の水素精製におき水素化における組成変化、組成と水素化油の安定性の関係などについて検討を行ない、すでに第 1 報⁷⁾において回分法による結果を報告し

た。本報においては第 1 報において確認した水素化油の安定性に対する“最適全イオウ分範囲”が原産地および組成を異にする場合にも存在するか否かを中心に流通法によって検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 水素化法

試料の水素化は図 1 に示したような固定床流通式の実験装置を用いて行なった。反応管は SUS 27 製、内径 30 mm で上部に予熱部と液分布器を有する。触媒は市販のアルミナ担体 NiCoMo 酸化物触媒 (Ni 3.8%, Co 0.2%, Mo 5.9%, 表面積 180 m²/g, 粒度 14~24 メッシュ) で、反応前 H₂-H₂S 混合ガスにより硫化したもの 180 ml を用いた。解媒床温度は直接測定できるようになっている。反応温度としては触媒床内最高温度をとった。反応温度の調節精度は ±1°C 以内である。

分析用水素化油は反応が定常状態にはいった後、低压分離器より取り出す。そのままでは多量の溶存硫化水素と少量の分解軽質油を含んでいるので、これらを精製水素を用いて 100~120°C でストリッピングを行なうことにより除去し分析用試料とした。

* 昭和 39 年 10 月 1 日受理

本報を「潤滑油留分の水素精製に関する研究 (第 2 報)」とする。

** 丸善石油株式会社中央研究所 (和歌山県海草郡) Research Center, Maruzen Oil Co., Ltd. (Kaiso-gun, Wakayama Ken)

図1 水素化反応装置

2.2 原料油その他

原料油としてはなるべく原産地および組成を異にするように考え、表1に示したような中東原油(クウェート産)、北アメリカ原油(カリフォルニア産)、南アメリカ原油(ベネズエラ産)より得られた3種の軽質潤滑油留分を用いた。3原料油はいずれも原油の減圧蒸留により得られたいわゆる直留油である(ただしクウェート産油のみはプレス脱ロウしてロウ分約12%を除去してある)。クウェート産油は高イオウ分のパラフィン基油、ベネズエラ産油は低流動点、低窒素量のナフテン基

表1 原料軽質潤滑油留分の性状

原料油名		クウェート 産油 (パラフィ ン基)	ベネズエラ 産油 (ナフテン 基)	カリフォル ニア産油 (ナフテン 基)
項 目	I.B.P.	235	241	274
沸点範囲 (°C, @ 760 mmHg)	10%	325	298	318
	50%	376	328	356
	90%	412	359	378
比重 (20/4)		0.879	0.905	0.914
引火点 (°C)		150	140	141
流動点 (°C)		-10.0	-55以下	-47.5
ユニオン色		2 (-)	2 (-)	4
粘度 (37.8°C CS)		9.04	8.16	10.86
" (98.9°C CS)		2.35	2.05	2.39
粘度指数		70.8	31.6	13.6
元素分析 (wt%) C		85.6	87.0	87.0
H		12.6	12.4	12.3
S		2.35	1.05	0.85
N		0.016	0.020	0.091
塩基性窒素 (wt%)		0.0076	0.010	0.039
イオウ化合物 (mol%)		20.9	8.2	6.7
全酸価 (mg KOH/g)		0.19	2.4	3.3
平均分子量		285	249	253
環分析 (%) C _A		17.5	16.5	20.5
C _N		26.5	45.5	41.5
C _P		56.0	37.0	38.0

油、カリフォルニア産油は高酸価、高窒素量のナフテン基油である。反応に用いた水素は市販のボンベ入り電解水素をそのまま用いた。

2.3 分析、試験法

試料の分析および試験は下記の方法によった。

比 重; JIS K 2249 (目盛ピクノメーター法)

粘 度; JIS K 2283

粘度指数; JIS K 2284

引 火 点; JIS K 2265

流 動 点; JIS K 2269

ユニオン色; JIS K 2511

セイボルト色; JIS K 2267

腐 食 性; JIS K 2513 (銅板、試験管法)

平均分子量; ベンゼン氷点降下法

元 素 分 析; セミマイクロブレイグ法 (C, H)

全イオウ分; ASTM D-1551

全 窒 素 量; UOP 試験法 A 329-56 改良法

塩基性窒素量; UOP 試験法 A 313-58 改良法

全 酸 価; JIS C 2320

環 分 析; *n*-*d*-M 法⁹⁾

酸化安定性; JIS C 2101 (試料 25 ml を銅触媒を用い 120°C で 75 hr 酸素酸化し、試験後の酸価およびスラッジ%により評価する)

色 安 定 性; JIS Z 0230 規定の紫外線カーボン装置(ただしアーク灯1灯)により内径 35 mm の透明石英ビーカーに入れた試料約 35 ml を油温 55~60°C で3時間強制劣化させ、劣化油ユニオン色を測定することにより評価する。

表2 クウェート産軽質潤滑油留分の水素化脱硫

反応条件	温 度 (°C)	300	315	330	350	375	400
	圧力 (kg/cm ² ゲージ)			80			
	LHSV (l/l·hr)			2			
	H ₂ /oil 比 (N·l/l)			500			
脱 硫 油 性 状	軽質油量 (270°C 以下 vol%)	1.3	1.7	2.0	2.5	2.7	5.0
	全イオウ分 (wt%)	1.48	1.15	0.77	0.46	0.16	0.05
	脱硫率 (%)	37.3	51.3	67.5	80.5	93.3	97.8
	セイボルト色	+11	+15	+15	+21	+21	+17
	引火点 (°C)	152	150	150	146	148	144
	流動点 (°C)	-10	-10	-10	-10	-10	-7.5
	粘度 (37.8°C CS)	8.73	8.54	8.39	8.10	7.94	7.39
	" (98.9°C CS)	2.29	2.26	2.24	2.20	2.18	2.11
	粘度低下率 (%@37.8°C)	3.4	5.5	7.8	10.3	12.1	18.2
	粘度指数	76.4	76.8	78.0	80.6	82.7	90.6
	銅板腐食 (100°C 3hr)	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a	1 a
	全酸価 (mg KOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
	平均分子量	278	278	258	261	263	270
	比 重 (20/4)	0.873	0.870	0.866	0.862	0.856	0.851
	環 分 析 (%) C _A	17.0	16.5	16.0	14.5	14.0	12.0
	C _N	26.0	25.5	27.5	28.0	26.5	25.5
	C _P	57.0	58.0	56.5	57.5	59.5	62.5
酸化安定性*	酸 価	0.61	0.60	0.50	0.12	0.58	2.2
	スラッジ%	0.40	0.33	0.21	0.08	0.20	0.50

* JIS C 2101 法 (120°C×75 hr)

3 実験結果および考察

上記各原料油について種々の条件下で水素化し、反応性を検討した。代表例として上記3原料油をそれぞれ圧力 80 kg/cm²

表3 カリフォルニア産軽質潤滑油留分の水素化脱硫

反応条件	温度 (°C)	275	300	325	350	400
圧力 (kg/cm ² ゲージ)				80		
LHSV (l/l·hr)				2		
H ₂ /oil 比 (N·l/l)				500		
軽質油量 (270°C以下 vol%)		1.0	1.0	2.6	3.0	—
全イオウ分 (wt%)		0.62	0.45	0.24	0.11	0.02
脱硫率 (%)		27.1	47.1	71.8	87.1	97.7
ユニオン色	1 ^{1/2} (-) 1 ^{1/2} (-) 2(-) 1 ^{1/2} (-) B ⁽⁺⁾ (セイボルト +15)					
引火点 (°C)		146	—	142	—	139
流動点 (°C)		-45.0	-47.5	-47.5	—	-45.0
粘度 (37.8°C CS)		10.12	10.13	9.67	9.81	9.05
粘度 (98.9°C CS)		2.31	2.32	2.29	2.30	2.20
粘度低下率 (@ 37.8°C)		6.8	6.7	11.0	9.7	16.7
粘度指数		20.2	23.0	28.0	31.0	34.8
銅板腐食 (100°C 3hr)		1a	1a	1a	1a	1a
全窒素 (mg KOH/g)		0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
全窒素 (wt%)		0.090	0.082	0.067	0.050	0.010
塩基性窒素 (wt%)		0.024	0.023	0.021	0.014	0.000
平均分子量		258	257	257	244	240
比重 (20/4)		0.911	0.908	0.905	0.901	0.897
環分析 (%) C _A		19.5	19.5	17.5	16.5	15.5
C _N		43.0	42.5	43.5	46.0	46.5
C _P		37.5	38.0	39.0	37.5	38.0
酸化安定性*						
酸価		3.0	4.2	3.7	3.3	2.4
スラッジ %		2.6	3.8	3.7	3.0	2.1

* JIS C 2101 法 (120°C×75hr)

表4 ベネズエラ産軽質潤滑油留分の水素化脱硫

反応条件	温度 (°C)	275	300	325	350	400
圧力 (kg/cm ² ゲージ)				80		
LHSV (l/l·hr)				2		
H ₂ /oil 比 (N·l/l)				500		
全イオウ分 (wt%)		0.75	0.44	0.22	0.07	0.03
脱硫率 (%)		28.6	58.1	79.0	93.3	97.2
セイボルト色		+14	+15	+19	+24	+21
引火点 (°C)		136	135	134	135	131
流動点 (°C)		-47.5	—	-47.5	-52.5	-52.5
粘度 (37.8°C CS)		7.86	7.67	7.56	7.48	6.83
粘度 (98.9°C CS)		2.01	1.98	1.98	1.97	1.90
粘度低下率 (@ 37.8°C)		3.7	6.0	7.3	8.2	16.2
粘度指数		33.1	33.4	39.8	40.9	55.7
銅板腐食 (100°C 3hr)		1a	1a	1a	1a	1a
全窒素 (wt%)		0.008	0.006	0.011	0.007	0.000
塩基性窒素 (wt%)		0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
平均分子量		245	250	255	235	239
環分析 (%) C _A		16.5	16.0	13.0	12.0	11.0
C _N		46.0	45.5	48.0	48.0	48.5
C _P		37.5	38.5	39.0	40.0	40.5
酸化安定性*						
酸価		1.57	0.78	0.66	0.56	5.0
スラッジ %		1.07	0.49	0.45	0.14	3.2

* JIS C 2101 法 (120°C×75hr)

ゲージ, LHSV 2 l/l·hr, 原料油に対する水素供給量 500 N·l/l などの条件下を一定にし、反応温度 275~400°C の間で水素化した場合の例を表2,3および4に示す。

3.1 脱硫に伴う組成変化の比較

各原料とも、実質的な水素化脱硫反応は 230~250°C より始

図2 脱硫率に及ぼす反応温度の影響 (圧力 80 kg/cm² ゲージ, LHSV 2, H₂/oil 500 N·l/l)

まるが、各原料中のイオウ化合物の反応性は図2に示したようになり相異なる。このような差は各原料油中に含まれるイオウ化合物の量に關係するのではなく、その型および分布が異なることによると考えられるが、クウェート産油の反応性が乏しい点は、クウェート産油中のイオウ化合物の約 95% が反応性に乏しい芳香族性イオウ化合物（そのうちの約 62% はベンゾチオフェン類、約 38% はジベンゾチオフェンおよびナフトチオフェン類）であるという事実⁹⁾と良く一致する。一方ベネズエラ産油においてはイオウその他の極性化合物の除去が容易に起るうへ、後述するように脱硫に伴う粘度低下が少ない点などから考えて、ベネズエラ産油中には脂環イオウ化合物あるいは短鎖サルファイド類が多いのではないかと考えられる。一般に高沸点石油留分中には芳香族性イオウ化合物が多いが、テキ

サス¹⁰⁾、ソ連¹¹⁾原油などには脂環イオウ化合物も多く、またアメリカ産潤滑油中のイオウ化合物の 60~70% は非芳香族性イオウ化合物であるという報告¹²⁾もあるのでこのような推定も可能であろう (脚注1)。

脱硫に伴う脱窒素反応については図3に示したようになる。カリフォルニア産油は他の原料油に比べて窒素化合物の量が多いのみでなく、その反応性も低く反応温度 300°C 以

図3 全窒素除去率と脱硫率の關係

図4 塩基性窒素除去率と脱硫率の關係

脚注1) この点をさらに確認するために質量分析法による説明を行なう予定である。

下では実質的な脱窒素は起らない。これに対しクウェート産油においては脱硫率 20~30% 以下 (反応温度 300°C 以下) のところでいったん急激な脱窒素反応が認められるが、それ以上のところでは反応は起り難くなる (脚注 2)。このような両者の対称的な傾向は窒素化合物の質的相異によるものと考えられる。たとえば 3 原料油について塩基性窒素量^{22), 23)}の変化をみると図 4 のようになる。このようにクウェート産油中の塩基性窒素化合物は本報のような触媒の存在下においては温和な条件下でも水素化を受け、脱硫率 30% 以上ではほとんど認められなくなる (10 ppm 以下)。図 3 における脱硫初期の全窒素量の急低下は、塩基性窒素が除去される結果であると考えられる。図 3 および図 4 より、クウェート産油においては非塩基性窒素化合物^{22), 23)}に比べて塩基性窒素は反応性にかなり富み、またカリフォルニア産油においては両窒素化合物ともに反応性に乏しく、過酷な条件下に至って、初めてそれらの実質的な除去が行なわれるといえよう。ベネズエラ産油はクウェート産およびカリフォルニア産両油の中間的な挙動を示す。このように水素化による石油留分の脱窒素は、一般に脱硫に比べて起り難く、この点が後述するような水素化油の安定性とかなり関係があるのではないかと考えられる。

酸素化合物の反応性については酸素化合物の量が少なく、また適切な分析法もないので特に検討できなかったが、たとえば、酸価の減少よりみるとイオウ化合物に比べて非常に除去されやすいことがわかる。

このような脱酸素、脱窒素、脱硫反応が進行するにつれて水素化油の脱色が行なわれるが、反応温度を 370~380°C 以上にするとかえって着色するようになる。これは原料油中に存在した着色物質が除去されなくなるのではなく、このような過酷な条件下では脱水素、縮合あるいは異性化などが起り縮合多環芳香族炭化水素が生成するためである。このような化合物の生成は水素化油の環分析などによっては感知されないが、たとえば表 5 記載の実験例あるいは水素化油のクロマトグラフィー結果などから知ることができる。表 5 は純炭化水素を過酷な条件下で水素化した例であるが、パラフィン系炭化水素からできえ芳香族性化合物が生成する。原料中に芳香族炭化水素を含む場合には生成油が濃いだいだい色に着色する場合すらある。また高温下で水素処理した中東産灯油留分の水素化油を分析すると着色成分は留出 95% 以上の高沸点留分にあり、またその留分のクロマト分析を行なうと多環芳香族留分に濃縮されてくる。これらの留分の紫外線吸収曲線を比較すると原料油よりも水素化油のほうが長波長側まで吸収を示し、分子吸光係数も 5~10 倍高い。これらの例あるいは Hogan ら¹⁹⁾の例からも、過酷な条件下にあってはたとえ水素化触媒でもヘテロ化合物の水素化分解による石油留分の脱色を行なうと同時に、炭化水素自身の縮合、環化あるいは異性化などを起し、高沸点多環の着色成分を生成することが明らかである。

表 2~4 中にも示したように脱硫するにしたがって水素化油の粘度が低くなる。図 5 に示したように粘度低下の傾向もまた

表 5 水素処理による純炭化水素の組成変化*

No.	炭化水素	分析結果		屈折率 (n _D ²⁰)	FIA 組成分析 (vol%)			紫外線吸収		その他
		原料	生成油		芳香族	不飽和	飽和	極大吸収 波長 (mμ)	分子吸光係数 (l/g·cm)	
1	セタ	原料	0	1.4342	0	0	100	ナシ	3.7×10 ⁻³ (260 mμ)	
	ン	生成油	2.63	1.4348	0.9	0	99.1	260	6.8×10 ⁻³ (#)	
2	デカリ	原料	0	1.4713	0	0	100	ナシ	1×10 ⁻³ (265 mμ)	
	ン	生成油	1.53	1.4715	1.0	0	99.0	265	7×10 ⁻³ (#)	
3	トリイソブ	原料	28.3	1.4318	0	100	0	ナシ	5×10 ⁻³ (270 mμ)	
	テン	生成油	31.8	1.4273	6.1	84.0	9.9	ナシ	2.0×10 ⁻¹ (#)	
4	オクテ	原料	50.3	—	0.8	99.2	0.0	ナシ	1.6×10 ⁻³ (270 mμ)	
	ン-1	生成油	52.2	—	1.3	69.2	29.5	270	7.5×10 ⁻³ (#)	
5	p-シメ	原料	1.01	1.4881	95.3	1.8	2.9	273	4.5 (273 mμ)	
	ン	生成油	0.81	1.4877	94.6	0	5.4	273	4.4 (#)	
6	1-メチルナフタ	原料	12.2	1.6084	100	0	0	281	37.7 (281 mμ)	
	レン	生成油	7.9	1.6025	98.2	1.8	0	281	33.6 (#)	外観だいたい色
7	(2) + (3)	原料	—	1.4490	0	58.7	41.3	—	—	
		生成油	36.4	1.4580	4.4	46.3	49.3			
8	(3) + (6)	原料	28.9	1.5004	38.9	61.1	0	—	—	外観黄色
		生成油	28.7	1.5048	41.5	54.2	4.3			
9	(4) + (6)	原料	47.5	—	46.8	53.2	0	282	25.1 (282 mμ)	
		生成油	49.4	—	47.0	32.0	21.0	282	26.0 (#)	外観だいたい色
10	(1)+(2)+(3) +(5)+(6)	原料	8.2	1.4611	18.8	6.2	75.0	272	3.9 (272 mμ)	
		生成油	6.9	1.4616	20.6	1.5	77.9	272	3.3 (#)	

* 回分式、反応条件は 400°C, 30 kg/cm², 15 min, 触媒は硫化 NiCoMo 触媒。

脚注 2) クウェート産およびベネズエラ産水素化油の全窒素量はきわめて少なく、分析限界値である 0.005 wt% に近いので数値的な若干の誤差はまぬがれえない。

図5 粘度低下率と脱硫率の関係

図6 カリフォルニア産油における酸価と脱硫率の関係

はその他の炭化水素の水素化分解などの効果によるものと考えられる。

一方カリフォルニア産油あるいはベネズエラ産油などのようなナフテン基で酸価の高い原料油の場合は、脱硫率10~20%までに急激な粘度低下が起った後クウェート産油と同じような直線部が現れ、さらに脱硫率80~90%以上で再び急激な低下を示す。脱硫初期における粘度の急変については、このような温

原料油によって差がある。パラフィン基のクウェート産油では脱硫率にほぼ正比例して粘度が低下し始めるが、脱硫率80%以上になると急激な粘度低下が起る。粘度低下が脱硫率に比例する範囲の変化はすでに他油種について第1報⁷⁾において例証したと同じく単純脱硫の結果によるものであり、過酷な水素化を行なう場合の急激な粘度低下はこのほかに反応しやすい3環以上の芳香族炭化水素の核水添、異性化の効果^{14), 15)}あるいは

和な条件下では脱窒素や炭化水素の水素化分解は起らないし、またこの領域で図6に例示したような酸価の急減や著しい脱色が認められるところから、このような変化は油中酸素化合物(樹脂質の一部)の分解によるもの¹⁶⁾ではないかと推定される。ちなみにこのような粘度低下は酸価の高い原料ほど著しく、またクウェート産油や溶剤抽出油⁷⁾などのように原料油酸価が低く、酸素化合物の量も少ないと考えられる原料の場合にはこのような現象は見当らない。

図5における直線部の傾斜は単位脱硫率当りの粘度低下率を示す。一見クウェート産油の粘度低下が最も著しいように感じられるが全イオウ分1wt%低下当りの粘度低下はクウェート産油、ベネズエラ産油、カリフォルニア産油の順におおの6.1, 7.0, 12.3% (@ 37.8°C)であり、カリフォルニア産油の粘度低下が特に著しい。カリフォルニア産油中のイオウ化合物の型が特に他と異なっているためと考えられる。

以上のような水素化脱硫に伴う諸反応の結果、水素化油の炭化水素組成も原料油のそれとは異なったものになると考えられる。これを環分析(*n-d-M*)法によって解析すると図7のようになる。水素化脱硫とともに起る非炭化水素類の水素化分解、炭化水素自体の反応(芳香族核の水素化; ナフテン環の開環、脱水素; パラフィンの分解あるいは環化など)について考えてみると、極端に過酷な条件下でない限り脱硫の進行とともに C_A パーセントの低下、 C_P パーセントの漸増が予想される。一方 C_N パーセントは試料を構成する炭化水素の種類、量およびそれらの個々の反応性によって種々の変化が期待される。実際図7にみられるように脱硫が進行するにつれて C_A パーセントが減少することには3原料油とも変りない。また著者らの場合脱硫率99%以上で生成油に着色が認められるような場合でも C_A パーセントは減少一途であり、高脱硫率のときに C_A パーセントが増加する¹⁷⁾という現象は見当らない。副生する一部の多環着色物質の量は微々たるものであり、試料の C_A パーセントに影響を及ぼすほどではない。 C_P, C_N パーセントに関してはクウェート産油では見かけ上脱硫が進行しても C_N パーセントにほとんど変化がなく C_P パーセントが増加するのに対し、カリフォルニア産油では逆に C_P パーセントに変化がなく C_N パーセントが増加してくる。ベネズエラ産油では

C_P, C_N パーセントともに漸増する最も典型的な変化を示す。これでも3原料油でそれぞれを構成する炭化水素組成、反応性に著しい差があることが推定される。さらに詳しく説明するためには質量分析法による結果を待たねばならない。

3.2 水素化油の安定性の比較

軽質潤滑油留分の水素化油の色は表2~4に示したようにすぐれたものであるが、Demester¹⁸⁾も指摘するように触媒の種類および処理条件を厳密に調節しないとその安定性には問題が生ずる。たとえばカリフォルニア産油を通常の脱硫用触媒、通常の反応条件下で水素化した油では反応後白色びん中に数時間保存するだけで青紫色に変色する。このような水素化油の色変化は一般に加熱あるいは強制酸化に対し

図7 水素化脱硫に伴う組成変化

図 8 水素化油の色安定性と脱硫率の関係 (紫外線照射法, 3hr)

図 9 水素化油の色安定性と全窒素除去率の関係 (紫外線照射法, 3hr)

前述のように変色が著しいので定量はしなかったが同様の傾向が明らかに認められた。これらの結果からただちに色安定性が、イオウ化合物や窒素化合物と有意に関係があると推定することはできない。しかし Noel¹⁶⁾ や Zy-ryanov¹⁷⁾ の報告,あるいは水素化油を長時間日光により劣化させた時に生ずる劣化物中に異常に窒素が多い事実^{脚注3)}その他から考えて,色安定性と油中の窒素化合物の質および量的変化^{18),19)}の間には,かなり関係があるのではないかと考えられるので,これらの点については今後検討を続けて行きたい。

上記のように種々の点で著しい差のある3原料油において水素化油の酸化安定性はどのように異なるかについて検討した。潤滑油の酸化安定性と組成の関係を明らかにする場合には酸化試験法の適否が大きな問題となる。本報においては軽質潤滑油の酸化安定度試験法として比較的広く実施されている JIS C 2101 絶縁油安定度試験法により判定した。水素化油の酸化安定性と組成の関係について触媒の種類,反応条件などを種々変えて相関を求めると第1報⁷⁾で報告したと同じように水素化油の C_A パーセントよりも全イオウ分のほうに良い相関が得られ

脚注 3) クウェート産水素化油についての一例をあげると劣化物の元素分析値: C=59.24, H=7.10, S=0.74, N=3.34, O=23.17 (各 wt%)を得た。

ては強いが,日光のような光線に対して弱い傾向がある。したがって水素化油の色安定性を加熱劣化により判定する^{5),6)}のは必ずしも適当な方法とは考えられないので本報では(2.3)で述べたような紫外線照射法により比較を行なった。クウェート産油およびベネズエラ産油について色安定性と反応の過酷度との関係を脱硫率との関連において図示すると図8のように,また全窒素除去率との関連において図示すると図9のようになる。このように反応の過酷度を上げて行くと色安定性が最も悪くなる範囲が現れる。カリフォルニア産油については

図 10 水素化油の酸化安定性 (JIS C 2101 法)

る。図10に試験後酸価と水素化油全イオウ分の関係を示す。クウェート産油およびベネズエラ産油では極小値を有する曲線関係となり,いずれの場合も全イオウ分 0.1~0.4 wt% のときに最も安定となる。ところがカリフォルニア産油については全く逆に極大値を有する関係となる。カリフォルニア産油においてのみこのような異常な結果となるのは,前述のようにカリフォルニア産油中には窒素化合物が多く,しかも水素化によっては除き難いためと考えられる。カリフォルニア産油については脱石油酸,脱塩基性窒素処理を行なうと安定性が増すことが明らかにされている⁷⁾ので,水素化油を組成変化を起させない程度の極少量の硫酸(1~2%)で処理し^{脚注4)}脱窒素すると図10中に△印で示したように最適イオウ分範囲を有する曲線関係となってくる。しかもその範囲は前記2原料油と同じところへ来る。各原料油によって最適全イオウ分および到達する最高の安定度がいくぶん異なるのは各原油を構成する炭化水素のタイプが異なることによるのはもちろんであるが,それ以上に水素化油中に残存するイオウ化合物のタイプが異なるためと考えられる。一般には芳香族性イオウ化合物よりも脂肪族イオウ化合物のほうが酸化防止性がすぐれているといわれている^{20),21)}。

以上のように水素化油の酸化安定性は残存全イオウ分によりほぼ定まり,しかもその最適全イオウ分は油を構成する炭化水素組成が著しく異なる場合でもほぼ同一範囲に来る。精製された潤滑油基油の酸化安定性を律するのは多環芳香族炭化水素および天然イオウ化合物であるといわれているが,その効果はイオウ化合物のほうが圧倒的に大きいものと考えられる。

4 総 括

クウェート,ベネズエラおよびカリフォルニア原油より得ら

脚注 4) この場合にかかる組成変化(相対値)はわずかに全イオウ分低下 3%,粘度低下 (37.8°C) 2%, C_A 低下 0~0.5% (絶対値)であるに反し,全窒素低下は 90%,塩基性窒素および酸価の低下は 100%にも達する。

れる3種の直留軽質潤滑油留分を流通法により水素処理した結果、脱硫に伴う諸反応、組成変化、水素化油の組成と安定性の関係などについて下記のような知見を得た。

(1) 脱硫に伴う脱窒素、脱酸素、分解などの諸反応には原油産地を異にする留分により著しい差がある。これらの諸反応の傾向から各原料油を構成する成分をある程度推定することができる。

(2) 温和な条件下で起る粘度低下は単純脱硫の結果であり、脱硫率に比例するが、脱硫率 80~90% 以上の過酷な条件下では炭化水素の水素化分解などが併起するために急激な粘度低下が起る。また酸素化合物を多く含んでいるナフテン基油の場合には脱硫初期に、酸素化合物(樹脂質の一部)の分解除去によると考えられる著しい粘度低下が起る。

(3) 水素化脱硫に伴う組成変化は原料油によってかなり差がある。一般に脱硫率の上昇とともに C_A パーセントが低下する。パラフィン基のクウェート産油では C_P パーセントが増加して C_N パーセントに変化がないのに反し、ナフテン基のカリフォルニア産油では C_N パーセントが増加して C_P パーセントに変化がない。ベネズエラ産油では C_P , C_N パーセントともに漸増する最も典型的な変化を示す。

(4) 水素化油の酸化安定性は炭化水素組成を著しく異にする場合でも残留イオウ量によりほぼ定まり、全イオウ分 0.1~0.4 wt% のときに最も安定となる。クウェート産油およびベネズエラ産油ではこのような“最適イオウ分範囲”が存在する。カリフォルニア産油では一見全く逆の傾向を示すが、安定性を阻害している窒素化合物を除去すると前二者と同一範囲に最適イオウ分範囲が出現する。

本研究の発表を許可された丸善石油(株)、種々御指導を賜った同社中央研究所長上妻常英氏ならびに御協力をいただいた同研究所関係各位に深く感謝する。
(本報告の要は日本化学会第17年会において発表した)。

付 記

使用原料中、ベネズエラ産油は Monagas 地方産、またカリフォルニア産油は San Joaquin Valley 産のものである。

引用文献

- 1) *Oil Gas J.*, 62, (14), 116 (1964).
- 2) *Petrol. Refiner*, 43, (5), 208 (1964).
- 3) Jones, W.A., *Oil Gas J.*, 53, (26), 81 (1954).
- 4) Butler, R.M., Kartzmark, R., 5th World Petroleum Congress, Sect. III, Paper 11 (1959).
- 5) Demeester, J., Champagnat, A., *ibid.*, Sect. III, Paper 13 (1959).
- 6) 飯島, 井爪, 福島, 岡田, 柴田, 石油誌, 6, (1), 20 (1963).
- 7) 上妻, 酒井, 菅沼, 世良, 丸善石油技報, 9, 68 (1962).
- 8) Van Nes, K., Van Westen, H.A., "Aspects of the Constitution of Mineral Oils, 13 (1951) Elsevier.
- 9) 著者ら, 未発表
- 10) Brown, R.H., Meyerson, S., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2620 (1952).
- 11) Krol, B.B., Rozhbestvenskaya, A.A., Kucheryavaya, N.N., *Khim. Tekh. Topliv i Masel*, 26, (5), 39 (1964).
- 12) McCoy, R.N., Weiss, F.T., *Anal. Chem.*, 26, 1928 (1954).
- 13) Hogan, R.J., Lanning, W.C., *J. Chem. Eng. Data*, 7, (1), 148 (1962).
- 14) Dixon, J.A., Clark, S.G., *ibid.*, 4, (1), 94 (1959).
- 15) Bondi, A., "Physical Chemistry of Lubricating Oils", 59 (1951) Reinhold.
- 16) Noel, F., Ostwald, A.A., *Preprints Div. Petrol. Chem. A.C.S.*, 5, (1), 57 (1960).
- 17) Zyryanov, B.F., Orechkin, D.B., *Khim. Tekh. Topliv i Masel*, 6, (10), 12 (1961).
- 18) Flinn, R.A., Larson, O.A., Beuther, H., *Petrol. Refiner*, 42, (9), 129 (1963).
- 19) Vlugter, J.C., Doelman, J., 6th World Petroleum Congress, Sect. III, Paper 12 (1963).
- 20) Denison, Jr., G.H., Condit, P.C., *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1102 (1945).
- 21) 菊地, 角, 油化学, 6, (5), 273 (1957).
- 22) 檀, 山田, 且田, 小松, 石油誌, 2, (1), 40 (1959).
- 23) Richter, F.P., Caesar, P.D., Meisel, S.L., Offenbauer, R.D., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2601 (1952).

国内ニュース

新規ナフサセンター認可持越し 通産省は 11 月 12 日の石化協総合対策委員会で、いわゆる官民協調懇談会の設置を提案し、当面の問題である新規ナフサセンター計画の審議を同懇談会で行ないたい意向について明らかにしたが、この懇談会の発足準備、その他の問題の進展いかんによっては新規センターの認可問題は来年に持越しとなる公算も強まっている。こうした官民協調懇談会については、すでに繊維業界において「化学繊維工業協調懇談会」として発足しており通産省側としては同じく石油化学業界についても「石油化学工業協調懇談会」(仮称)を発足させ、これまで通産省、大蔵省などの関係当局がほとんど外資法によって処理してきた新規企業化計画、その他の問題は、いわゆる官民協調という建て前のもとに審議、処理していこうと考えているわけである。同懇談会のメンバーについては「化学繊維協調懇談会」

でも明らかとなっており、通産省側から担当局長、業界側から各社重役クラス、それに第三者的な立場から学識経験者が加わることになっているが、同業界に関してはこれから石化協事務局などが中心となって、その人選に当たることになっている。このため、石化協を中心にした人選工作が万一難航する場合、またたとえスムーズにそうした問題が解決されたとしても、当面の審議条件となるナフサセンター計画は現に石化協ベースで行なわれているポリエチレン、その他各種誘導品の自主調整作業と違ってニューカマーと既存メーカーとの間には全く本質的な対立があるわけで、当局が考えている同懇談会でのナフサセンター計画の審議がはたして予定どおりに進展するかどうかおおいに疑問とされている。したがって、現在では「ほとんど年内認可まちがいなし」とされている三石姉ヶ崎計画も今後の同懇談会の進みぐあいによっては、来年持越しとなる公算が強い。

(日刊工業 11/14)