〔報 文〕

流出原油の経時変化に関する研究

浮上油の化学性の経時変化 (第2報)

佐野 寛*, 本田 繁*, 相馬芳枝*, 西田修身**

Studies on the Change of Spilled
Oil with the Time Elapsed (2)

Chemical Change of Floating Oil

by Hiroshi Sano*, Shigeru Honda*,
Yoshie Souma*, Osami Nishida**

1. 緒 言

海上流出原油の経時変化のうち、物性の変化に関しては前報¹⁾でとり扱ったので、本報では主として原油を構成する成分物質の化学変化を追求する。

石油は非常に多くの炭化水素の複雑な混合物であって、ほとんどガス状の低沸点油分からガソリン分・灯油分を経て軽油に至るまでの広い沸点範囲をもち、さらに常圧では熱分解するため蒸留することのできない高沸点成分から成る油分(重油)を、原油に対しほぼ半量含有している。

したがって経時変化を把握するためには、もっとも特徴的な揮発分の段階的損失を明確にとらえるための測定項目としてガスクロマトグラフィーが重要になる。これは構成油分の変化、特に沸点分布の変化をよく反映するものと考えられる。

次に、不揮発分の相対的な増大および重合酸化などの進行にともなって期待される高分子成分の増大を反映する測定項目としては、石油エーテル不溶分(ほぼアスファルテン分に対応)、熱ベンゼン不溶分、残留炭素分、および灰分が注目される。

油の含有する官能基(COOH , $\text{C}=\text{O}$ 等)は前報にすでにのべたように赤外線吸収測定で認められないほど微量であるが、酸性基のみはかなり少量でも酸価の測定によって定量できるので、酸価を測定した。

以上の測定値の相互関係を比較検討して、原油構成物質の経時変化について考察をおこなう。

なお、試料採取については前報と同様の手段によった。

2. 実 験

2.1 ガスクロマトグラフィー

石油のガスクロマトグラフィー分析については、JISに規定はないので、石油組成分析に関する実験例を調査した結果、 $\text{C}_2\sim\text{C}_7$ 炭化水素についての藤田²⁾、Martin³⁾の分析、Desty⁴⁾、Eggertsen⁵⁾らの全揮発成分の分析、さらに高沸点留分についてのOgilvie⁶⁾、功力⁷⁾らの分析方法などを参考にして次のような測定方法をとった。

試料3~10 μl をとり、柳本GC残渣物除去装置をとりつけたガスクロマト測定機(柳本GCG-550T)に注入した。この時の実験条件は次の通りである。

カラム充填剤: シリコンSE30, 3%クロモソルブW.

カラム: 3 ϕ , 2 m

カラム温度: 40 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$, 昇温 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

キャリアガス: He, 圧力 1 kg/cm^2

注入口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

検出器: TCD, 330 $^{\circ}\text{C}$

なお、原油の最終回付近の試料およびミナス原油のすべての試料は、固化してそのままでは注入することができないので、一定量のベンゼンを加えて希釈溶解してから注射筒に移して注入した。

いずれの場合にも、3~4回使用後には残渣除去装置のフィルター内には多量の残渣分が蓄積し、急速に感度が低下するのでしばしばフィルターのグラスウールを交換した。

*工業技術院大阪工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute, Osaka)

**神戸商船大学 (Kobe Merchantile Marine University)

2.2 石油エーテル不溶分

石油中に含まれる高分子成分は、一般に溶剤によって溶解度差があり、分類ないし分別することができるが、一定した方法は確立していない。アニリン均一溶液形成の最低温度で表示するアニリン点⁹⁾や、溶剤ナフサによって10倍に希釈したときに発生する沈殿物容積で表示する沈殿価⁹⁾を簡便法として採用することもあるが、もっとも一般的なのは、軽質油不溶分として高分子成分を分離する手段であって、ふつうにアスファルト分の定量法として知られる方法である。アスファルト分の定量法には非常に多種類の方法、すなわち、IP法（英国石油協会規格、IP:143/57）、UOP法（B61-40）、DIN法（51577）、東大法¹⁰⁾、BM法¹¹⁾などがありそれらの総合的な検討¹²⁾もおこなわれているので、これらを参考として次のような方法をとった。

試料約1gを50ml ビーカーにはかりとり、50°C 前後に加熱した石油エーテル（主成分はヘキサンおよびヘプタン）25mlを加え十分にかくはんする。25°C まで冷却したのち静置して上澄液を濾紙上にあげ、ビーカーに残留する沈殿にさらに室温の石油エーテル 20mlを加え静置後上澄液を濾過する。この操作を2回以上くり返す。ビーカーと濾紙とをとり、乾燥器で110°C・30分

以上乾燥し冷却後それぞれを秤量して重量増加の和を求め、これを石油エーテル不溶分とする。

この操作において、最初に高温で加える石油エーテル量を減少させると不溶分は増大するが、試料に対して十分に多い石油エーテルを加えればその秤量値は一定し、また洗浄する石油エーテル量は30°C 以下であれば数倍量使用しても秤量値はほとんど変動しない¹³⁾。

2.3 熱ベンゼン不溶分

アスファルテンなど高分子性の油分を溶解し去り、非油性の沈殿物のみを定量する目的で高い溶解性を示す熱ベンゼンを溶剤を使用する。

2.2 で使用した試料を入れたままの同一のビーカーをとり、ベンゼン 25mlを加えて加熱し、わずかに沸とうさせたのち液を2.2 で使用した濾紙上にあげる。この操作を2回以上くりかえす。その後、2.2と同様な操作により残渣分を秤量して熱ベンゼン不溶分とした。

2.4 残留炭素 (JIS K2270)

試料1~2gをとり、空気をしゃ断して磁製ルツボ内で加熱し残留不揮発分を秤量する。詳細は JIS K2270 による。

2.5 灰分 (JIS K2272)

試料1~2gをとり、2.4の方法で残留炭素を測定したのち、ルツボのフタを開放して加熱、十分に重量が一定値となるまで燃焼して、秤量する。

2.6 全酸価 (JIS K2502)

石油の全酸価は、JIS における“石油製品中和価試験方法”¹⁴⁾に準じておこなう。

試料は約1gをとり、トルエンおよびイソプロパノール1:1混合溶媒を25ml加えて溶解し、N/100KOH イソプロパノール溶液によって滴定し、pHメータにより滴定曲線を描き、得られた変曲点を終点とした。全酸価は、試料1g中のすべての酸を中和するに要するKOHのmg数で表示する。

3. 結果

各試料のガスクロマトグラムのうち、マーバン原油の0時間および30日間経過試料について測定したものを図1および図2に示す。原油中の多くの成分のうち、相対

図1 マーバン原油 (0時間)

図2 マーバン原油のガスクロマトグラフ (30時間後)

図3 マーバン原油中炭化水素各成分の消失

図4 イラニアン原油中炭化水素各成分の消失

図5 クウェート原油中炭化水素各成分の消失

図6 カフジ原油中炭化水素各成分の消失

的に含有量の多い n -パラフィンが、図1のように沸点順に n -ブタン、 n -ペンタン…と炭素数の増加する順にしたがってそのピークが現れる。各成分ピークは、それぞれ既知の n -ブタン、 n -ペンタンなどの標準物によって同定することができる。図1と図2とを対比すると、 $C_4 \sim C_9$ 成分は完全に消失し、 C_{11} 以上の成分もかなり減少しているが、 C_{15} 以上の成分ピークはほとんど変化していない。

そこで全試料にわたって変化の非常に小さいとみられる C_{20} のピークを基準として、減少した各成分の比率を評価することが可能になる。すなわち、炭素数 n の炭化水素 C_n のピーク面積を S_n 、 C_{20} のピーク面積を S_{20} とすると、 C_n 成分の残存率は、0 時間のときを 100 % とすると次のようになる。

$$C_n \text{ 残存率} = 100 \times \frac{S_n}{S_n^0} \div \frac{S_{20}}{S_{20}^0}$$

ただし、 S_n^0 および S_{20}^0 は、それぞれ 0 時間のときの C_n 成分および C_{20} 成分のピーク面積である。

この算出法にもとづいて、マーバン、イラニアンヘビー、クウェート、カフジ、ミナスなど各原油についてそれぞれの C_n 成分の残存率の経時変化を求め、これを図3～図7に示した。

石油エーテル不溶分の測定結果は図8に示した。

熱ベンゼン不溶分については、大部分のものは経時変化開始後長期間まったく認められなかったが、実験の終期に至って多少の正值が出現したので、これを図9に示した。

残留炭素分は図10に示した。

灰分は熱ベンゼン不溶分と同様、初期においてまったく認められず、終期においてわずかに現れた。これを図11に示した。

全酸価については、マーバンおよびカフジ原油の初期試料は、全酸価が極度に低く測定値を得ることができなかった。またマーバン原油の最終回試料は、ほとんどが水分であってトルエン・イソプロ

図7 ミナス原油中炭化水素各成分の消失

図8 石油エーテル残渣分の経時変化

図9 熱ベンゼン不溶分の経時変化 (記号は図8と同じ)

図10 残留炭素分の経時変化 (記号は図8と同じ)

パノール溶剤によく混合せず測定しなかった。酸価測定の結果は図12に示した。

4. 考察

石油の流出時における危険防止、海水接触時の貯蔵における変性などの研究としては石油構成物質の変化を追求することが大きな重要性を持っている。本報における実験 2.1 は、主として低沸点揮発成分の変化に関する有力な知見を与える

ものであり、実験 2.2~2.5 は主として高沸点成分・不揮発成分の変化に関する知見を与えるものである。他に、化学的な酸化・重合・分解などによって発生すると期待される官能基については、酸価のみが測定されたとどまった。以下に主要な特性の経時変化について考察する。

4.1 揮発成分の変化

流出油の初期~中期におけるもっとも主要な変化は、

図11 灰分の経時変化 (記号は図8と同じ)

図12 全酸価の経時変化 (記号は図8と同じ)

低沸点成分の揮発消失と、それにともなう高沸点不揮発性成分の相対的な濃度上昇である。ガスクロマトグラムによって得られた図3～図7の結果によると、 C_n 成分の揮発消失は、経過時間に対し明瞭な対応が認められる。すなわち、 C_4 成分（ブタン）は約3時間で消失、 C_5 成分（ペンタン）は1日で消失する。 C_9 成分までのいわゆるガソリン・ナフサ分は約1週間で消失し、 C_{10} 成分は約1月、 C_{12} までのいわゆる灯油分は約3カ月後に消失する。したがって3カ月経過時点では、軽油の揮散が進行し始めた時点にほぼ相当し、沸点分布からいえば、まだ重油でいどまでの濃縮に達していないといえることができる。

ミナス原油のみは、いちじるしく異った曲線（図7）を示している。これは試料が最初から固化しているので混合が完全におこなないため、気化が不均一に表層部においてのみ多く起こるためであると考えられる。揮発性成分が長期にわたって保存されることは、前報¹⁾においても引火点の測定値が、初期を除くとミナス原油が常にもっとも低い値を示す事実と一致する。流動性をもった他の油においては、図3～図6のように C_n 成分の消失曲線は時間の対数に対してほぼ等間隔で並ぶから、流動性を失うとこれら経時変化の規則性は失われるものと考ええる必要がある。

なお、実用的な見地から石油の各成分の消失を半減期によって表示、比較することは便利である。 C_4 以下のいわゆるLPG成分の半減期を1とすると、 C_7 以下の石油エーテル分の半減期は10、 C_9 以下のガソリン分の半減期は100、 C_{12} 以下の灯油分の半減期は1,000となり、 C_{15} 前後の軽油分の半減期を外そうによって推定すると10,000付近と考えることができる。

この経時変化の実験は、前報¹⁾に示したように油膜の上下が開放されているとはいえ、油層はかなりの厚さで保存されているので、流出油事故のように油層がうすくひろがっているときには、各 C_n 成分の消失速度ははるかに速くなると期待される。その場合、各 C_n 成分の半減期が一律に一定比で短縮されるか否かは、きわめて興味ある今後の課題である。

4.2 高沸点揮発成分の変化

石油中の高分子成分は、貯蔵安定性を左右するスラッジ生成の主要因子であり、この浮上油経時変化においてもオイルボール生成などに関係があるとして注目されている測定項目である。

石油エーテル不溶分はワックス、アスファルテン、カービン、カーボイドなど石油中のあらゆる高分子成分の総和量を示すものであり、これらを区別するためには、 n -ヘプタン加熱抽出(I)、 n -ヘプタン抽出(II)、ベン

ゼン熱抽出(III)などが併用されなければならない¹³⁾。

本報においては、これらの詳細な分別をすることは目的ではないので、石油エーテル残渣分としてアスファルテンとワックスの総量を求めた。ミナス原油の場合は、アスファルテン含有量が少いことで有名なので石油エーテル残渣分の大部分はワックス分であろう。石油エーテル不溶分は、前報における比重および粘度、本報における残留炭素分などの経時増加とほぼ対応している。

残留炭素分は、熱分解時にアスファルテンから大量に炭素が析出することからみて石油エーテル不溶分とほぼ並行する。ただしアスファルテンの少ないミナス原油のみは対応しない。

熱ベンゼン不溶分は、浮上油経時実験末期に急速に上昇するが、これらの色彩がほとんど白色であることから炭素質ではなく、海水起源の灰分と考えられる。図11に示された灰分の結果も、ほぼ一致して末期で急速に増大している。

一般に流動点は、ロウ分およびアスファルト分の増大とともに上昇すると信じられているが、本報の石油エーテル不溶分と前報¹⁾の流動点との関係では両者は同じ傾向を示さず、むしろ反対の順序になっている部分が多く見出される。そしてどの場合でも石油エーテル不溶分はせいぜい10%近くに到達するに過ぎないから、「石油は放置すればアスファルト化しそのために固結する」と考えるのは不適當である。

4.3 酸・塩基性変化

石油は、原則的には中性の炭化水素からなり、ほとんど酸・塩基成分を含まないが、長時間の空気および水、微生物の存在下で酸化や加水分解などが複雑に進行すれば、カルボキシル基など種々の極性基を発生すると考えられる。したがってこれらの官能基を定量すれば、経時変化における重要な指標の一つとすることができる。しかし、先に赤外吸収において水分の増加以外にほとんど特性吸収の増減が認められなかったことをのべた。した

がって大量の官能基の発生、消滅はないとみてよい。

浮上油の全酸価の変化の測定例としては、先にインドネシア・デュリー原油に関する実験例があり¹⁵⁾それによると全酸価は約4から7.2まで増大することが測定された。ただし、その実験ではビーカー中で通気かくはんするものであって、本報のように開放海面と連通した水と接触し絶えず更新する海水によって洗浄されている条件とは非常に異っているから、直接に比較・対応させることはできない。

図12に示された結果では約1,000時間までは経過時間の対数に対してほぼ直線的に増加するが、1,000時間経過後から全酸価は急上昇する。この末期における急上昇は4.2の測定値においてもかなり認められるものであって、しかも4.1における揮発分の結果からは何ら急激な変化を伴っていないから濃縮による変化とみることはできず、むしろ酸化・重合・加水分解など化学的な変化が起き始めているとみることができる。

<参考文献>

- 1) 本誌 (第1報)
- 2) 藤田, 佐織, 菊地, 石油学会誌 **4**, 298 (1961)
- 3) R. L. Martin, J. Winters, Anal. Chem., **31**, 1954 (1959)
- 4) O. H. Desty, B. H. F. Whyman, Anal. Chem., **29** 320 (1957)
- 5) F. T. Eggertsen, S. Groennings, Anal. Chem., **30**, 20 (1958)
- 6) J. L. Ogilvie, M. C. Simmons, Anal. Chem., **30**, 25 (1958)
- 7) 功力, 藤本, 池田, 田村, 石油学会誌 **7**, 26 (1964)
- 8) ASTM D 611, JIS K 2256
- 9) ASTM D 91, JIS K 2504
- 10) 安東新午, 旭硝子工業奨励会報告 **10**, 1 (1964), 石油学会6部会, 石油学会誌 **7**, (3)178 (1964)
- 11) R. L. Hubbard, Anal. Chem., **20**, (5)460 (1948)
- 12) アスファルテン定量法専門委員会, 石油学会誌 **11**(3) 190 (1968)
- 13) 小野達雄, 石油学会誌 **14**, 504 (1971)
- 14) JIS K 2502 (1968)
- 15) 科学技術庁研究調整局 “船舶廃油による海水汚濁に関する特別研究報告書” (1968)

増補改訂版

計測工学

A 5判 250頁 図面 290

定価 1,400円 送料 160円

著者／

愛媛大学教授 工博 大西義英

■ 著者は多年大学における講義の経験を通じて、計測を理解する方法について考えられ、一つの結論として、「すべての工学がそうであるように、計測もまたそれに関連のある数学、物理学および工学的基礎事項を確実に理解し、それらを組織的に組み立てることによって、具体的な方法や機器に到着すべきである」と痛感されるにいたった。

■ 言い換えれば、「測定値を求める方法を知る以前に、その数値の意味を考え、マイクロメータの構造や取り扱いを学ぶ以前に、測微ねじや測定端面や測定圧などの本質的な性質を理解し、温度測定法を列挙する以前に、いかなる物理現象がどのような取り扱いを経て温度測定に利用され得るかを考えることが、はるかに重要である」と感じられた。

■ 本書は上記の考えに基づき、前半すなわち第4章までにおいて、主として現象処理の数学的考察を行ない、第5～8章において、計測器のおもな構成要素である固体・流体・電気および光に関する基礎的諸事項が解説されている。また第9章においては、測定対象に現在実施されている計測方法や計測機器を、系統的に解説されており、現場技術者には特に直接的参考になることが多いとおもわれる。

発行所

株式会社

理工新社

大阪……大阪市西区京町堀2の93 (京二ビル) 電話 大阪 (443) 9109 振替口座 大阪 15448