石油中の非炭化水素成分

富 永 博 夫*

Non-hydrocarbon Constituents in Petroleum.

Hiroo TOMINAGA*

I. ま え が き

いうまでもなく石油は各種の炭化水素の混合物であるが、炭化水素以外に、イオウ、窒素、酸素、各種金属などの有機化合物をかなり多量に含んでいる。イオウ化合物を例にとれば、原油中のイオウ元素換算の含有量は少ないもので 0.1%，多いものは 5% をこえる。いまイオウ化合物 1 分子あたりイオウ原子が 1 個含まれ、またイオウ化合物の平均分子量が炭化水素のそれに等しく 240 と仮定すれば、イオウ元素としての 1 wt% はイオウ化合物としては 7.5 wt% に相当する。このようにみると、石油中のイオウ化合物の存在量は軽視し得ないものであることが知られる。窒素、酸素、金属等の原油中の含有量はそれぞれおよそ 0.5 wt% 以下であり、イオウに較べれば少ないとはいえ、化合物の形で含有量は決して無視できない。

原油の非炭化水素成分の含有量は油層の属する地質年代、地球化学的、物理的環境に左右され、また原油の比重、基種（ベース）** 等によって変化するが、図 1 は北米カリフォルニア産の Wilmington 原油についての 1 例を示したものである。この場合、非炭化水素成分の含有量はおよそ 50% にもおよび、重質留分はそのほとんどが非炭化水素からなることが知られる。

このようなわけで、石油の起源に関する研究、石油精製法や石油製品の品質改良研究において、石油の非炭化水素成分に関する知識は不可欠であるといっても過言ではないであろう。とくに近年、世界的に、非炭化水素成分含有量の多い重質原油の開発が相次ぎ、その原油市場

* 東京大学工学部合成化学科

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo ()

** 原油は、その炭化水素組成により、パラフィン基、混合基(あるいは中間基)、ナフテン基等に分類される。

図 1 Wilmington 原油中の非炭化水素成分
(S: 1.59, N: 0.65, O: 0.44 wt%)

におけるシェアが高まっている。他方、石油製品の品質高度化の要求から、水素化分解によるガソリン、灯油等の製造、潤滑油の水素化精製、重油の直接脱硫等のプロセスが開発ないし工業化されつつある。したがって、従来ほとんど知られていなかった重質石油留分の非炭化水素組成についての研究が広汎かつ精力的に進められるようになった。最近の物理化学的手法による機器分析の進歩がこの研究の推進に大きな寄与をなしていることはもちろんである。

この稿では、石油中の各種非炭化水素のタイプ別分

布, 確認された化合物とその含有量, 分析および同定の手法, 各化合物の性状とその利用等の諸問題について, 最近の研究の成果を含めて簡単に紹介したい。石油に馴染みの薄い方々のご参考になれば幸いである。

II. 石油中のイオウ化合物

1. 全イオウ分 燃料としての石油製品については, 大気汚染公害に代表されるように, 燃焼後の亜硫酸ガスが問題になる。この場合には, イオウ化合物の種別に係わりなく, イオウとしての全量を知れば十分である。全イオウ分の分析法は, 多くの場合試料の燃焼により生じた亜硫酸ガスを定量する方法によっているが, 試料の沸点範囲によって燃焼方式を異にする。詳細は JIS K 2262-1965, 同 2542-1965, 同 2263-1965, 同 2541-1963, 同 2273-1962 等を参照されたい。

原油中の全イオウ分は一般に原油の比重と基種に対して深い相関関係にあり, 軽質のパラフィニックな原油はイオウ分が少なく, 重質のナフテニックな原油はイオウ分が多いことが知られている。図 2 は, とくにわが国

図 2 原油の比重とイオウ分の相関

- 中東およびアフリカ産
- ベネズエラ産
- ◐ 北米, ソ連, アジア産

に縁の深い中東原油を中心に, 世界の主要な原油 28 種について比重と全イオウ分の関係を示したものである。世界的にみて中東原油が高イオウ原油に属すること*,

* 北米産の原油でも 1~3 wt% のイオウを含むものも決して少なくはない。Wilmington 原油 (Calif.), Wasson 原油 (Tex.), Hawkins 原油 (Tex.), Oregon Basin 原油 (Wyo) など。さらに Rozel Point 原油 (Utah) のように, 約 14 wt% のイオウを含むものもある。

北米, ソビエト, アジア産原油は比較的低イオウであること, ベネズエラ原油がこれらの中間に属することが知られる。

次に原油中の全イオウ分の沸点別分布について述べれば, 一般に重質留分ほど飛躍的に全イオウ分が増加する。表 1 はわが国に輸入されている数種の代表的な原油についてガソリンないし抜頭原油の各留分のイオウ分布を示したものである。なお併せて図 1, 図 3 も参照されたい。

2. イオウ化合物のタイプ別分析 石油中のイオウの精製工程における挙動や製品の実用性状への影響を理解するためには, イオウ化合物のタイプ別 (官能基別) 含有量を知ることが大切である。この分析には古くから UOP 法⁵⁾が開発され, またアメリカ合衆国の Bureau of Mines の方法^{6,7)}が考案された。その概要はおよそ次のとおりである。

タ イ プ	分 析 法
硫化水素, H_2S	硝酸銀水溶液で滴定
元素イオウ, S	水銀処理前後の全イオウ分の差
メルカプタン, RSH	硝酸銀水溶液で滴定 (電位差法)
二硫化物, RSSR	水酢酸と亜鉛でメルカプタンに還元
硫化物 (I)*, RSR	硝酸第 1 水銀処理前後の全イオウの差
硫化物 (II)**, RSR	硝酸第 2 水銀処理前後の全イオウの差
残査イオウ	上記の全処理後の残存イオウ

* 脂肪族硫化物と考えられている。

** 芳香族硫化物およびチオフェンと考えられている。

表 1 わが国の輸入原油のイオウ含有量の数値

原 油	Gach Saran	Khafji	Kuwait	Zubair
産 地	イラン	中立地帯	クウェート	イラク
原油				
比重 15/4°C	0.876	0.885	0.873	0.849
全イオウ wt%	1.62	2.87	2.62	2.01
ガソリン ($C_5 \sim 100^\circ C$)				
収率 vol%	10.4	7.2	6.3	9.5
メルカプタンイオウ wt%	0.023	0.0002	0.017	0.0003
ナフサ ($100 \sim 175^\circ C$)				
収率 vol%	13.7	11.0	13.0	15.1
メルカプタンイオウ wt%	0.032	0.0006	0.019	0.0005
灯油 ($175 \sim 250^\circ C$)*				
収率 vol%	11.8	11.6	10.9	13.3
軽油 ($250 \sim 350^\circ C$)				
収率 vol%	18.1	14.5	12.8	17.6
全イオウ wt%	1.09	1.53	1.42	1.4
抜頭原油 ($350^\circ C +$)				
収率 vol%	44.5	51.4	52.9	41.0
全イオウ wt%	2.55	4.41	4.05	3.63

* 灯油中の全イオウ分は約 0.1~0.5 wt% であり, メルカプタンは僅少である。

表 2 数種の原油のイオウ化合物のタイプ分析

(全イオウに対する%)

原 油	産 地	全イオウ	元 素 S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR (I)	RSR (II)	残渣イオウ
Wasson	Tex. (USA)	1.85	0.1	0.0	15.3	7.4	11.6	13.0	52.6
Deep River	Mich. (USA)	0.58	0.0	0.0	45.9	22.5	0.0	3.0	28.6
Velma	Okla. (USA)	1.36	0.4	0.0	1.1	0.7	12.4	41.5	43.9
Agha Jari	(イラン)	1.36	0.0	0.0	8.5	3.4	12.8	9.6	65.7
Kirkuk	(イラク)	1.93	0.0	0.0	7.9	5.5	20.9	24.7	41.0

上の分析法の詳細は原報にゆずり、この方法による分析結果の数例を 表 2 に示す⁷⁾。硫化水素および主としてその酸化生成物と考えられる元素イオウの含有量は一般に僅少である。内容の不明な残渣イオウ（主として重質留分に偏在する。多環縮合チオフェン類と考えられている）の比率が多い。以上を除くと、メルカプタンの多い Deep River 原油と、硫化物の多い Velma 原油、Kirkuk 原油が対照的である*。

図 3 は北米テキサス産の Wasson 原油の沸点別、イオウ化合物分布を示したものである¹⁾。低沸点のガソリン留分ではメルカプタンイオウが主であり、灯・軽油留

分では硫化物が多く、高沸点重質留分ではアルキルチオフェンおよびその縮合多環誘導体がほとんどであると考えられる。

ソビエト産の原油とその各留分のイオウ化合物のタイプ別分析結果については、昨年の第 7 回世界石油会議のパネルディスカッション “The Non-hydrocarbon Constituents of Petroleum” 中の R.D. Obolentsev の論文に詳しい⁹⁾。

わが国においても中東産原油のガソリン、灯油等の軽質留分のイオウ化合物のタイプ別分析について土屋ら¹⁰⁾ 安井ら¹¹⁾、古賀ら¹²⁾の報告がある。

3. イオウ化合物の個別同定 単なるタイプ別分析にとどまらず、石油中のイオウ化合物を単離、同定、定量し、さらにその物性を測定する試みがある。その嚆矢は 1948 年に出発した API* と US Bureau of Mines の共同研究、Research Project 48、であった。このプロジェクトは北米産原油 3 種とイラン産 Agha Jari 原油について後述するように合計 144 種のイオウ化合物を同定し¹⁾、その所期の目標を達成した。引き続いて、沸点 250°C 以上の重質留分のイオウ化合物の解明を目指して、新たな Research Project 60 が発足している¹³⁾。

ソビエトにおいても、ウラル・ボルガ地域における高イオウ原油の急速な開発に伴ない、石油中のイオウ、窒素等の有機化合物の分析、その性状の測定、利用の研究等の重要性が指摘され、1955年にソビエト科学アカデミーの Bashikir Branch の化学部門を中心として第 1 回の会議が開催されて以来、大学、研究所等との共同研究計画が推進されつつある^{3,4,9)}。

以下のほか、米、英、仏等の石油会社の研究所においても活発な研究が行なわれており、その最近の成果は先にも述べた第 7 回世界石油会議の PD 23 に発表されている。

i. イオウ化合物の単離、同定の手法 紙数の制約もあって詳細は割愛するが、イオウ化合物の分離、同定の手法について簡単に記しておく。成分分離の常法として物理的ならびに化学的接近法がある。

物理的方法としては蒸留、吸着、液熱拡散等が適用さ

図 3 Wasson 原油のイオウ分布¹⁾

* 硫化水素およびメルカプタンを多量に含む原油をサワー原油 Sour Crude と呼ぶことがある。

* American Petroleum Institute

れる。蒸留操作において重要な点は、とくに高分子量のイオウ化合物のうちのある種のものは必ずしも熱的に安定ではなく、如何にして自然のままのイオウ化合物を手にするかである。このため蒸留装置に種々の工夫がなされ、分子蒸留も行なわれている。吸着剤としてはシリカゲル、アルミナゲルなどが単独ないし組合わせて使用され、前者は飽和炭化水素と（イオウ化合物十芳香族）を後者はイオウ化合物と芳香族を、それぞれ分離するのに有用である。液熱拡散法は非常に純粋なイオウ化合物が得られる反面、その収率が低い欠点がある¹⁴⁾。

化学的方法は各種イオウ化合物に特有の化学反応性を利用して抽出、分離を行なうものである。メルカプタンはその酸性を利用してアルカリ水溶液を用いて抽出が可能であるが、メルカプタンの分子量が大きくなるにしたがって抽出効率が低下するので、イソ酪酸ポタシウムなどの溶解促進剤を加えることが行なわれる。また無水エチレンジアミンに1Nのソジウムアミノエトキサイド($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{ONa}$)を加えた溶剤により効果的にメルカプタンの抽出が可能であるという提案もある¹⁵⁾。硫化物の抽出には各種水銀塩による付加化合物生成反応が利用される¹⁶⁻¹⁸⁾。アルキル・アリール硫化物の抽出には *p*-トルエンスルホン酸メチルによる次の反応が利用される¹⁹⁾。

また -78°C の低温下で硫化物のブタンあるいはペンタン溶液に HI , HCl 等のハロゲン化水素を通じ固形付加物を形成せしめて分離する方法もある¹⁹⁾。ベンゾチオフェンの分離にピクリン酸, *sym*-トリニトロベンゼン等を利用する提案もなされている^{20,21)}。

同定の手法としては、もっとも古典的かつ正統的なものとして、単離されたイオウ化合物の物性値を測定し、別途に合成された純粋な標品のそれと比較する方法がある。実際、前述の Research Project 48 と併行して Research Project 48 B が推進され、約40種の純イオウ化合物が合成され頒布されている²⁾。しかし各種の分光学的分析法の進歩とガスクロマトグラフィーの普及によって、上の古典的方法の必然性は低下し、研究の進展速度は飛躍的に向上した。この進展に大きな貢献をしたものとして、赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル、質量分析、核磁気共鳴スペクトル等の名はあげるまでもないであろう。

ここは特記すべきと思われるのは、イオウ化合物（窒

素あるいは酸素化合物にも適用し得る）を水素化分解し、生成する炭化水素の構造を同定することにより、もとのイオウ化合物の構造を決定する方法である^{14,22)}。これを GLC, IR, 質量分析と組合わせることにより非常に威力が発揮される。また最近、GLC の検出器としてイオウ化合物のみを検出し得る（炭化水素は感知しない）新工夫がなされ、とくに低沸点の石油留分の分析に供試されて成功を収めている²³⁾。

ii. 同定されたイオウ化合物 表3は RP 48 によって同定された有機イオウ化合物の数をタイプ別に一覧表としたものである。分析対象として選ばれた4種の原油のうち、最も徹底的に研究されたのはテキサス産の Wasson 原油であり、大多数のイオウ化合物が Wasson 原油中に発見されている。以下に各タイプ別に同定され

表3 US Bureau of Mines-API RP 48 で同定されたイオウ化合物¹⁾

原 油	Wasson テキサス	Wilmi- ngton カリフォル ニア	Agha Jari イラン	Deep River ミシガン	合計
メルカプタン					
鎖状	39		6		45
脂環	7				7
芳香族	1*				1
硫化物					
鎖状	38		5		43
鎖状-脂環	5				5
脂環	21	14			35
二硫化物	1*			3	4
チオフェン類		11			11
ベンゾチオフェン類	13				13
ジベンゾチオフェン類	2				2
合 計	127	25	11	3	166**

注 * 質量分析による、微量

** 2種の原油での重複を含む、重複を含めなければ合計141種

たイオウ化合物を、留分別に、表4,5,6に示す¹³⁾***。ただし、これらのイオウ化合物は分析対象となったすべての原油に共通して見出されたものとは限らない。

表4に見られるとおり、 100°C 以下の留分については、およそ考えられる構造のイオウ化合物はすべて含まれているといつてよい。ただし3員環、4員環の不安定な硫化物は例外である。表5についてもほぼ上と同様のことがいえる。表5において興味深いのは、未だ確定的ではないが、二硫化物の存在が認められた点である。以前は二硫化物は、油層の非還元性雰囲気のために、原油中には存在しないと考えられていたのであるが、この発

*** 原報には沸点 $150\sim 250^\circ\text{C}$ のイオウ化合物52種が表示されているが割愛した。

表 7 RP 48 以外に同定されたイオウ化合物

研 究 者	化 合 物
Birch ら	
Carruthers および Douglas	
Mair および Martine-Pico	

られてきた。しかし、Drushel ら²⁴⁾ および Eccleston ら²⁵⁾ は十分な注意のもとに自然のままの原油試料を採取、分析して West Texas 原油中に元素イオウが存在することを報告している。元素イオウは各種の炭化水素と 150~175°C においてかなり容易に反応し、硫化水素や有機イオウ化合物を生成する事実と照して、原油中の元素イオウの存在は石油生成の過程において 150°C 以上の高温にさらされたことのないことを示唆し、石油の起源を研究するうえで一つの手懸りを与えるものであろう。

石油中のイオウ化合物の成因については、石油炭化水素自身の起源である有機物中のイオウ化合物の化学変化によるとする考えから、炭化水素とイオウもしくは硫化水素との化学反応により二次的に生成するというもので、種々の推測がなされているが、この議論は本稿の範囲を越えるので参考文献を参照されたい^{7, 28, 30)}。

iii. 石油中のイオウ化合物の利用について 石油中のイオウ化合物は、これまでのところ、石油精製工程においては装置の腐蝕や触媒の被毒の原因となり、また石油製品の品質についてみれば、たとえばガソリンにおいて臭気、加鉛効果の阻害、安定性の低下などの悪影響をおよぼす。潤滑油では natural inhibitor として酸化防止作用や極圧潤滑性の向上等の面でプラスの効果もないではないが、それとても、高級潤滑油製造の立場からはむしろ無益であり水素化精製が行なわれる趨勢である。

しかし、石油中のイオウ化合物を単に敵視するだけでなく、積極的な利用の途はないだろうか。禍を転じて福となすことはできないだろうか。石油消費量の飛躍的な

伸長とともに、石油中のイオウ化合物の集積量はこれを化学的資源とみなすに不足はない時代である。しかも、すでに述べたとおり、多年の研究の結果石油中のイオウ化合物の組成や構造もかなり明らかになって来た。工業的に実用可能な効率的、経済的なイオウ化合物の分離法が確立され、またイオウ化合物の用途が開発されるならば、石油精製と石油化学の有機的結合を生み、この意味で一石二鳥の効果が期待される。以上はいは易く行なうは難しである。さしあたりの課題としては、水素化脱硫法によって副生する元素イオウの有効利用の研究が重要であろう。

石油中のイオウ化合物の利用面として考えられるものの 2, 3 の例を次に示す。詳細な議論は筆者の能力をこえるので、むしろ読者諸賢の自由な発想を期待したい。

メルカプタン：着臭剤，溶剤，酸化防止剤，重合調整剤，メチオニン

硫化物：着臭剤，潤滑油用酸化防止剤，スルホン，スルフォキシドの合成原料

チオフェン：樹脂，染料，医薬，溶剤

有機イオウ化合物の性質，合成法，用途等については Reid の集大成がある³¹⁾。石油から得られるイオウ化合物とその利用については吉村³²⁾の解説を参照されたい。

(つづく)

(昭和 43 年 5 月 31 日受理)

文 献

単行本

- 1) Hydrocarbon Analysis, A Symposium Presented at the Meeting of Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants of the ASTM, Houston

- on, Tex., Jan. 22-23, 1965, ASTM Special Publication No. 389, ASTM, Philadelphia, USA (1965)
- 2) Howard D. Hartough, Chemistry of Sulfur Compounds in Petroleum, Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Vol. III, p. 418, Interscience Publishers, Inc. (1960)
- 3) Chemistry of Organic Sulfur Compounds in Petroleum and Petroleum Products, Proceedings of the 2nd Scientific Session, Academy of Sciences of USSR, Ufa 1958, Translated from Russian, Israel Program for Scientific Translations Ltd., (1963)
- 4) S.R. Sergienko, High-Molecular Compounds in Petroleum, Translated from Russian, Israel Program for Scientific Translations, Danier Davey & Co. Inc. (1965)
- 雑誌等
- 5) W.F. Faragher, J.C. Morrell, G.S. Monroe, *Ind. Eng. Chem.* **19** 1281 (1927)
- 6) J.S. Ball, U.S. Bureau of Mines, *Rept. Invest.* 3591 (1941)
- 7) C.J. Thompson, H.J. Coleman, H.T. Rall, H. M. Smith, *Anal. Chem.* **27** 175 (1955)
- 8) J.H. Hale, C.J. Thompson, M.C. Barker, H. M. Smith, J.S. Ball, *Anal. Chem.* **23** 287 (1951)
- 9) R.D. Obolentsev, *Proceedings of 7th World Petroleum Congress*, **PD 23 (3)** Mexico City (1967)
- 10) 土屋, 橋本, 富永, 石油学会誌 **2** 485 (1959)
- 11) 安井, 紀, 奈古 *ibid.* **2** 492 (1959)
- 12) 古賀, 梶川, 川口, *ibid.* **2** 488 (1959) *ibid.* **3** 397 (1960)
- 13) R.A. Dean, E.V. Whitehead, *Proceedings of 7th World Petroleum Congress*, **PD 23 (7)** Mexico City (1967)
- 14) C.J. Thompson, H.J. Coleman, C.C. Ward, H. T. Rall *Anal. Chem.* **29** 1601 (1957)
- 15) R.L. Hopkins, H.M. Smith, *Anal. Chem.* **26** 206 (1954)
- 16) J.S. Ball, *Oil & Gas J.* April 7, 109 (1945)
- 17) S.F. Birch, D.T. McAllan, *J. Inst. Petrol.* **37** 443 (1951)
- 18) S.F. Birch, R.A. Deau, R.L. Denyer, *Ind. Eng. Chem.* **47** 240 (1955)
- 19) R.L. Hopkins, H.J. Coleman, C.J. Thompson, H.T. Rall, *Report of Investigations* **6458**, US Bureau of Mines (1964)
- 20) J.W. Cook, W. Carruthers, J.F. Miller, *Anal. Chem.* **30** 1271 (1958)
- 21) H.J. Coleman, C.J. Thompson, R.L. Hopkins, N.G. Foster, M.L. Whisman, D.M. Richardson, *Chem. Eng. Data* **6** 464 (1961)
- 22) C.J. Thompson, H.J. Coleman, R.L. Hopkins, H.T. Rall, *Proceedings of 7th World Petroleum Congress*, **PD23 (2)**, Mexico City (1967)
- 23) R.L. Martin, and J.A. Grant, *Div. Pet. Chem. Inc. Am. Chem. Soc., Preprints*, 10(2), C 5-C 15, C 17-C 29 (1965)
- 24) H.V. Drushel, J.F. Miller, W. Hubis, R.O. Clark, *Anal. Chim. Acta* **15** 394 (1956)
- 25) B.H. Eccleston, M. Morrison, H.M. Smith, *Anal. Chem.* **24** 1745 (1952)
- 26) I.A. Breger, Organic Geochemistry, Pergamon Press Ltd., (1963)
- 27) U. Colombo, G.O. Hobson, Advances in Organic Geochemistry, Pergamon Press Ltd. (1964)
- 28) 三土, 石油学会 **8** 2, 8 (1965)
- 29) E. Emmett Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. I~VI, Chemical Publishing Co., New York (1957~66)
- 30) 吉村, 石油学会誌 **8** 272 (1965)