

最近の潤滑油基油についての一考察

今井 真弓*, 長井 哲也*, 倉嶋 直樹**, 松崎 隆一**

A Consideration about Recent Lubricating Base Oils

Mayumi IMAI*, Tetsuya NAGAI*

Naoki KURASHIMA**, Ryuichi MATSUZAKI**

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuo-Ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Currently, lubricating oils often contain Very High Viscosity Index base oil (VHVI) except for petroleum oil and synthetic oil. VHVI is made of hydrogenolysis petroleum. In this report, we analyzed VHVI and general petroleum base oil by observing colors and measuring volatile matters and specific gravities, by using gas chromatography, infrared spectrophotometry, ultraviolet spectrophotometry, and gel permeation chromatography, and compared VHVI with general petroleum base oil. We found that VHVI hardly absorbs UV, and some gel permeation chromatograms of base oil containing VHVI were different from others. We also found that continuously extracting column chromatography was suitable for lubricating oil preparations including VHVI.

1. 緒 言

自動車のエンジンオイルなどの調製潤滑剤は、基油として用いられる石油又は歴青油の含有量（以下、「石油分」という）や、比重及び引火点等の物理的特性により関税率表の分類が決定される。石油分が70%未満の場合は税番第34.03項に分類され、70%以上であれば税番第27.10項に分類される。税番第27.10項においては、さらに石油分が95%以上か否かで関税率が異なる。また、第27類に分類されるものは、関税の他に内国消費税として石油石炭税が課税される。そのため、調製潤滑油中の石油分の正確な定量は重要である。現在、税関における調製潤滑油中の石油分の定量は、税関分析法No.301で定める連続溶出カラムクロマトグラフィーにより行っている。¹⁾²⁾

最近、神戸税関で輸入申告された自動車用の調製潤滑油の中に、税関分析法による石油分の定量値と輸入申告の際の添付資料に記載された石油分が著しく異なるものが、数種類認められた。詳細な配合割合について調べたところ、製造者が石油分と

するべき高度水素化分解基油（以下、「VHVI基油」という）を石油分として取り扱わない合成油として成分表を作成していたためであることが判明した。

VHVI基油は、原料の石油を溶剤精製後に過剰な水素を添加することにより製造され、ポリアルファオレフィン等の合成油と同等に高い粘度指数を持ち、酸化されにくい性質を有する。また、製造コストが低いこともあり、VHVI基油は自動車用の潤滑油の基油として需要が増加している³⁾。

しかしながら、VHVI基油に関する資料や文献は少なく、どのような化学的性質や物性を有するか明らかでない。また、VHVI基油が連続溶出カラムクロマトグラフィーにより石油分として正しく定量されるかどうか不明である。

本研究では、国産のVHVI基油を入手し、各種の機器分析によるデータ収集を行い、従来の一般石油系基油（以下、「一般基油」という）と比較した。また、VHVI基油の連続溶出カラムクロマトグラフィーによる分析について検証を行ったので報告する。

* 神戸税関業務部 〒650-0041 神戸市中央区新港町12-1

**財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-5

2. 実 験

2. 1 試料

国産VHVI基油 (3点)

国産一般基油 (6点)

輸入品 (神戸税関で輸入申告された調製潤滑油で、SAE10W40のもの1点、SAE15W50のもの2点)

2. 2 装置

赤外分光光度計 (IR) : NEXUS 670 (Thermo Nicolet社製)

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) : LC-908 (日本分析工業社製)

ガスクロマトグラフ (GC) : HP6890 (Hewlett Packard社製)

紫外・可視分光光度計 (UV) : U-2000形ダブルビーム分光光度計 (日立製作所社製)

振動式密度計 : DMA4500 (Anton Paar社製)

2. 3 測定条件

2. 3. 1 揮発分

105℃に調節した恒温乾燥器内で恒量とする。

2. 3. 2 比重

15℃における比重を測定

2. 3. 3 GPC

分離カラム : JAIGEL-1H+2H

検出器 : RI、UV (254nm)

溶離液 : クロロホルム

流速 : 3.5ml/min

2. 3. 4 GC

分離カラム : Ultra Alloy+-1 (HT) (30mm×0.25mm×0.1μm)

キャリアガス : ヘリウム

注入口 : 380℃

検出器 : 400℃

オープン温度 : 100℃-10℃/min-380℃ (10min)

2. 3. 5 UV

測定波長 : 250nmから380nm

溶媒 : クロロホルム

2. 3. 6 連続溶出カラムクロマトグラフィー

透析用ゴム膜内に量り入れた試料約1gをシリカゲル約50gを充填したソックスレー抽出器に静置し、石油エーテルを加えた受器を接続し、16時間循環させる。次に、受器をはずし、石油エーテルを回収した後、105℃に調節した恒温乾燥器内で恒量とする。

2. 4 測 定

2. 4. 1 定性・定量分析

各試料の色の観察、揮発分、比重、IR、GC、GPC、UVの測定を行った。

2. 4. 2 石油分の測定

各試料の連続溶出カラムクロマトグラフィー及び揮発分の測定から石油分の定量を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 性状等

一般基油及びVHVI基油の色、揮発分及び比重をTable 1に示す。色、揮発分はVHVI基油と一般基油で差は認められなかったが、比重は一般基油に比べてVHVI基油がやや低い値を示した。

3. 2 IR

一般基油及びVHVI基油の赤外吸収スペクトルをFig.1に示す。一般基油、VHVI基油とも脂肪族炭化水素の吸収を示し、両者のスペクトルに差異は認められなかった。このことから、VHVI基油は、脂肪族炭化水素骨格であり、一般基油にはない置換基を有しているわけではないことが確認できた。

Table1 Results of qualitative analysis of base oils

	試料	色	揮発分 (%)	比重 (15℃)
高度水素化 分解基油	A	透明	0.12	0.8465
	B	微黄	0.30	0.8255
	C	透明	0.13	0.8454
一般石油系基油	A	透明	0.71	0.8649
	B	微黄	0.50	0.8716
	C	透明	1.34	0.8669
	D	微黄	0.50	0.8779
	E	淡黄	0.30	0.8881
	F	黄	0.17	0.8914

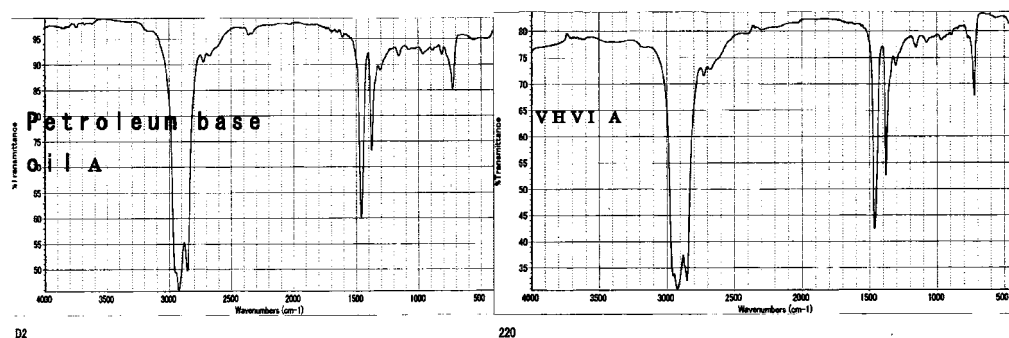


Fig.1 Infrared spectra of base oils

3. 3 GC

一般基油及びVHVI基油のガスクロマトグラムをFig.2に示す。各試料のクロマトグラムは、ピークの形状は異なるが、いずれもブロードなクロマトグラムのパターンを示した。なお、クロマトグラムの頂点の位置は、基油の粘度、すなわち分子量と関係があり、一般基油かVHVI基油かで異なるものではない。

VHVI基油を調製潤滑油の基油として用いる場合、一般基油と混合して使用されることが多い。Fig.3に一般基油とVHVI基油の等量混合物のガスクロマトグラムを示す。いずれもブロードなクロマトグラムのパターンを示し、クロマトグラムからVHVI基油と一般基油を混合したかどうかの判別は困難であった。

3. 4 UV

一般基油及びVHVI基油の紫外・可視吸収スペクトルをFig.4に示す。一般基油は270nm付近に不飽和結合によると考えられる吸収が観測されたのに対し、VHVI基油ではほとんど吸収は観測されなかった。これは、VHVI基油は精製過程での過剰な水素添加により、不飽和結合が飽和結合になったためであると考えられる。

3. 5 GPC

一般基油及びVHVI基油のGPCの結果をFig.5に示す。RIクロマトグラムでは、いずれも広範囲な分子量分布を有していることが確認できた。一方、UVクロマトグラム（254nm）において

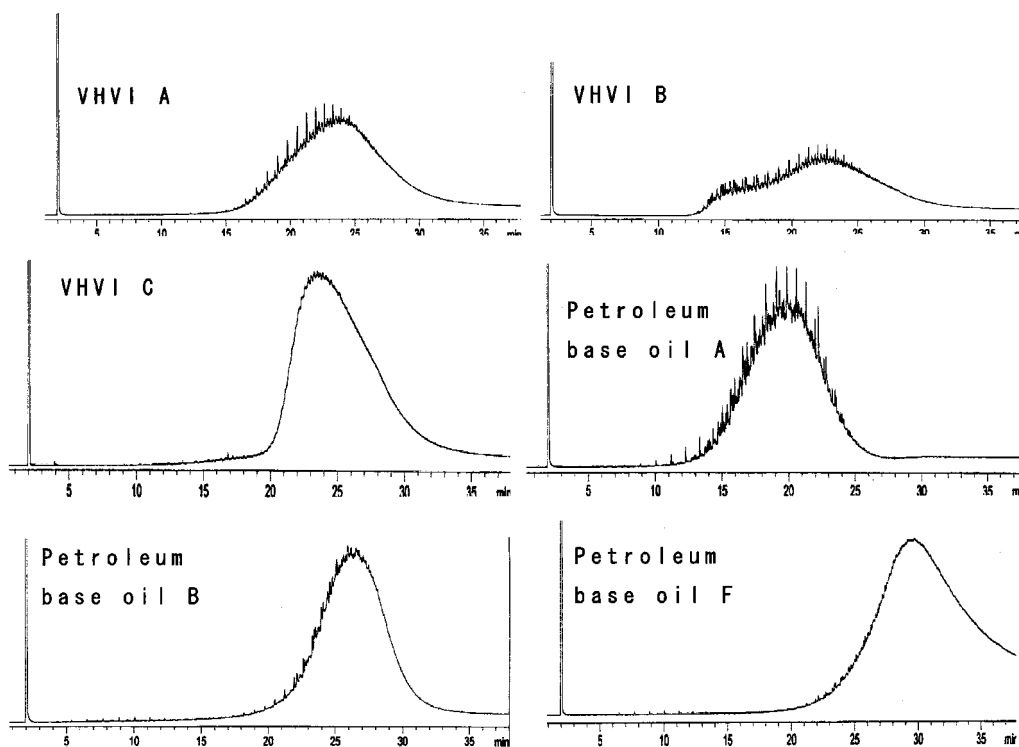


Fig.2 Gas chromatograms of various base oils

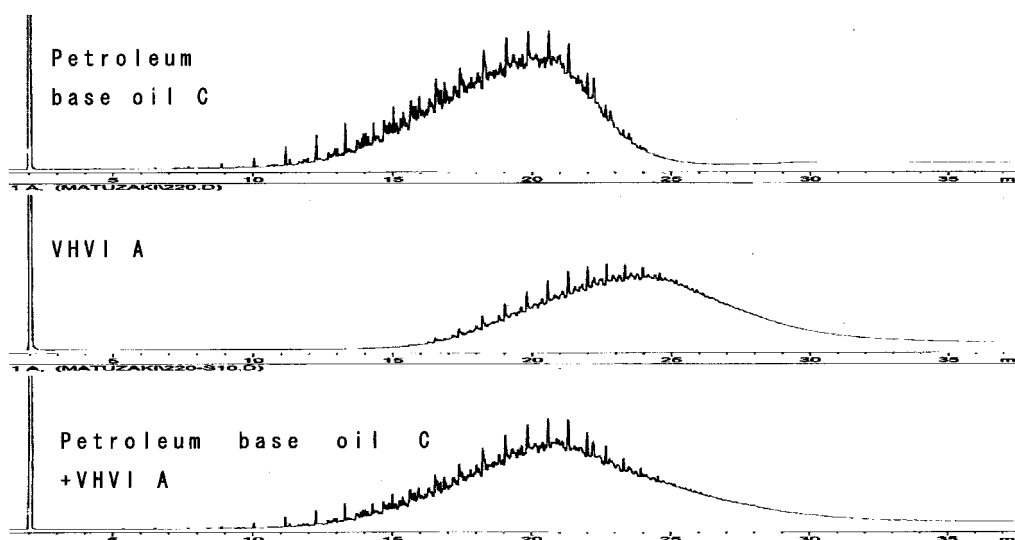


Fig.3 Gas chromatograms of mixtures of petroleum base oil and VHVI

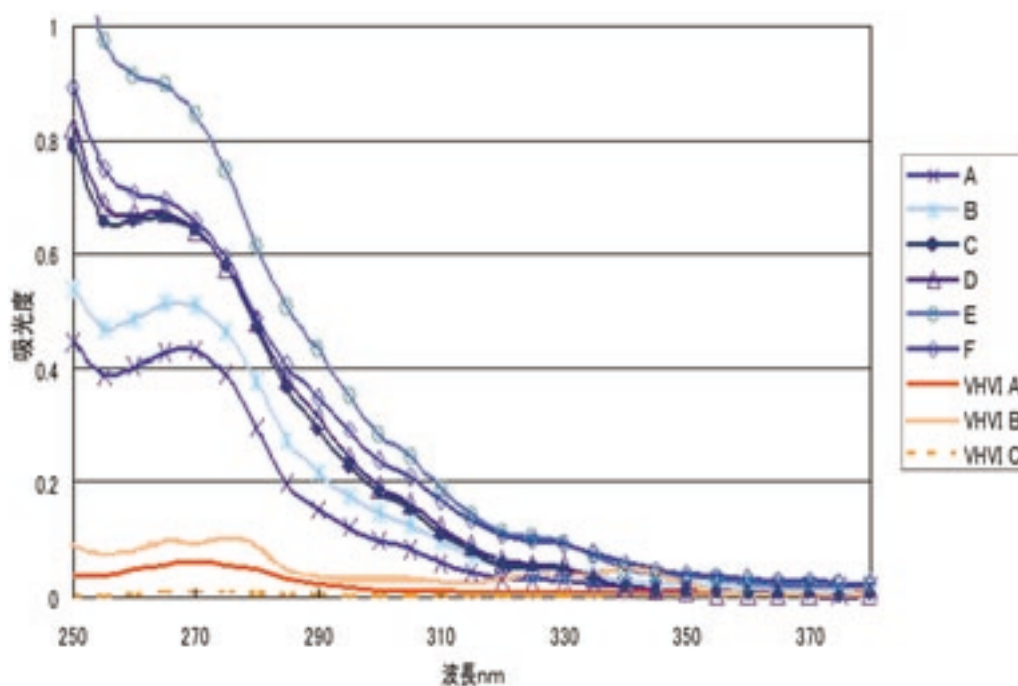


Fig.4 UV spectra of various base oils

は、一般基油がピークを示すのに対し、VHVI基油ではピークが観測されなかった。これは上述したように、VHVI基油は、UV領域にほとんど吸収がないためである。

次に、一般基油とVHVI基油の等量混合試料のクロマトグラムをFig.6に示す。RIクロマトグラムでは、混合前のそれぞれの試料のクロマトグラム (Fig.5) に比べて、歪んだ形状のクロマトグラムパターンとなった。これは、分子量の異なるものを混合したためである。一方、UVクロマトグラムでは、一般基油成分のみを反映したクロマトグラムパターンとなる。すなわち、基油のRIクロマトグラムとUVクロマトグラムのパターンが同

じならば、その基油は一般基油のみからなるもので、異なるならばVHVI基油が存在していることを示すこととなる。

実際の商品である輸入品3点について、連続溶出カラムクロマトグラフィーにより回収した基油のGPCの結果をFig.7に示す。輸入品A (SAE10W40のもの) は、なだらかなクロマトグラムパターンを示しているのに対し、輸入品B、C (いずれもSAE15W50のもの) は、歪んだクロマトグラムパターンを示した。このことから、輸入品B、Cは分子量領域の異なるものの混合物であると確認できた。また、輸入品B、Cについては、RIクロマトグラムとUVクロマトグラムのクロマトグラムパタ

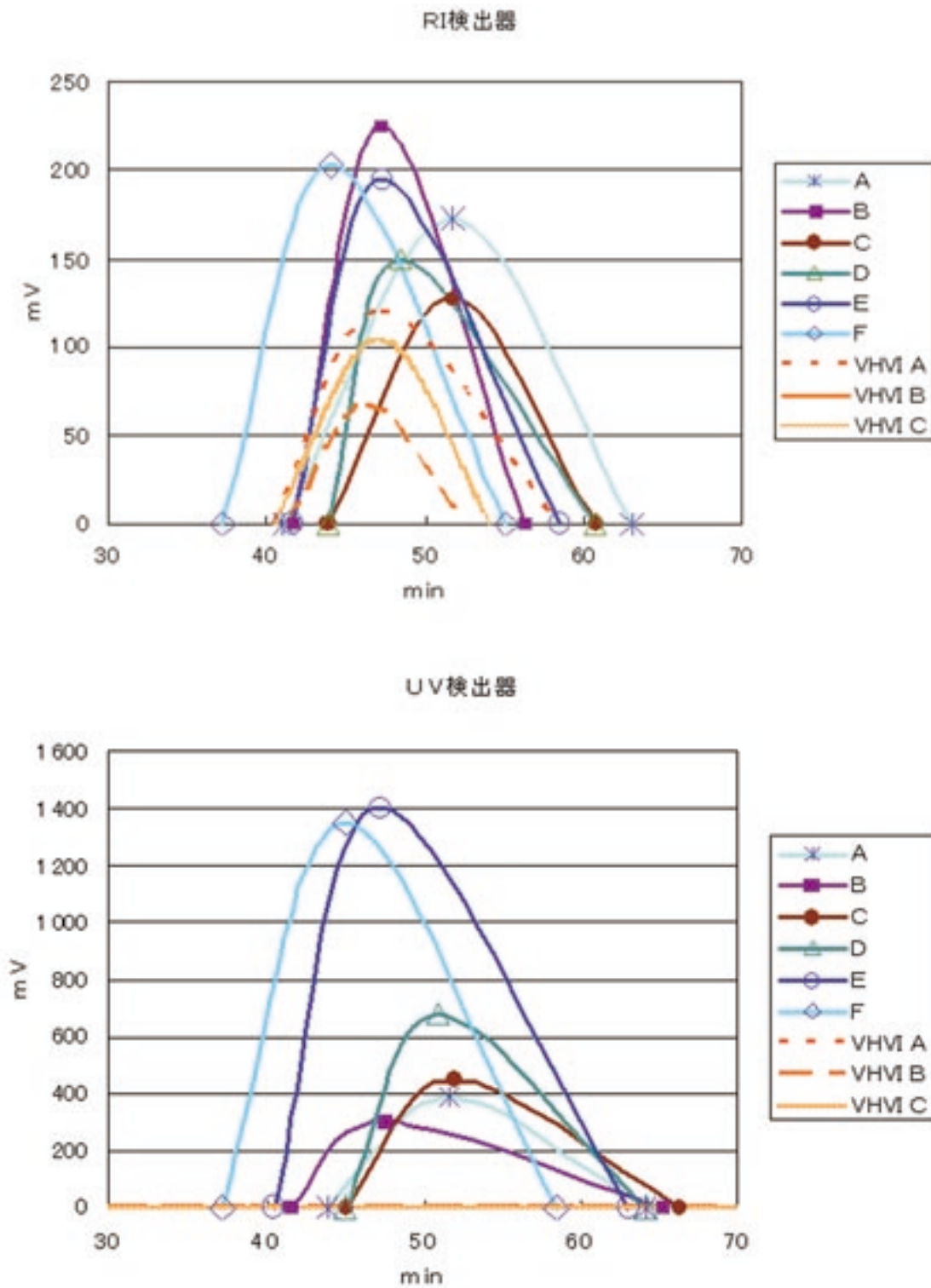


Fig.5 GPC chromatograms of various base oils

ーンが異なることから、VHVI基油の存在が示唆された。

3. 6 連続溶出カラムクロマトグラフィー

一般基油及びVHVI基油の連続溶出カラムクロマトグラフィー

ーにより回収された石油分の結果をTable 2に示す。各試料とも石油分の回収率はいずれも100%に近い値であり、揮発分を合わせた石油分にも両者に差は認められなかった。したがって、VHVI基油はカラムで吸着されることはなく、一般基油と同様

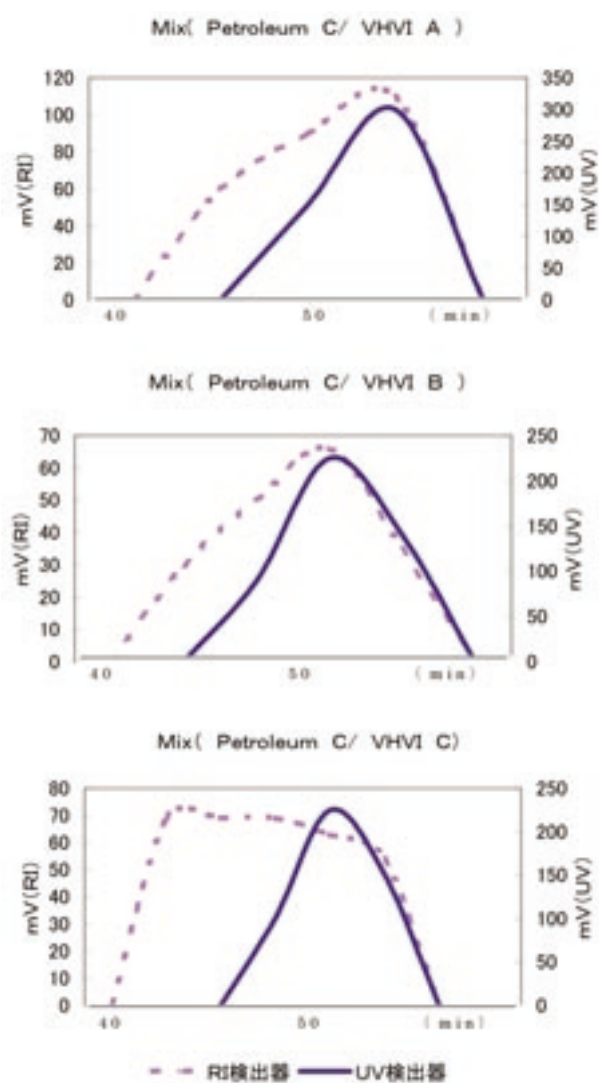


Fig.6 GPC chromatograms of mixtures of petroleum base oil and VHVI

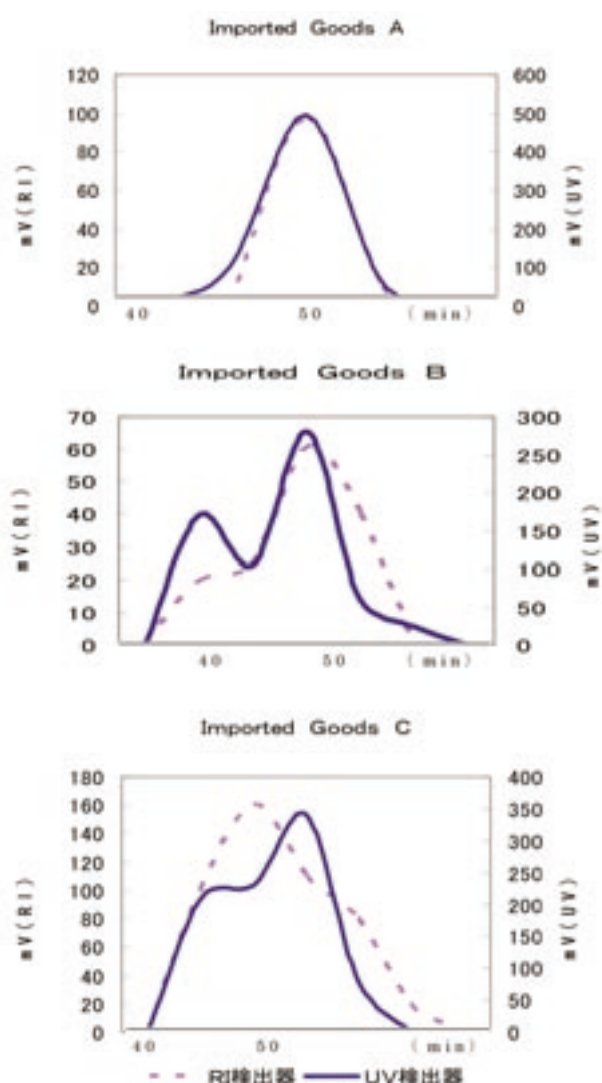


Fig.7 GPC chromatograms of extracts by Customs analysis method No.301 from imported lubricating oil

に連続溶出カラムクロマトグラフィーで石油分を正確に定量可能であることが確認できた。

Table2 Petroleum contents of various base oil extracts by column chromatography

	試料	揮発分 (%)	連続溶出カ ラムクロマ トグラフィー 一回収分 (%)	石油分 (%)
高度水素化 分解基油	A	0.12	99.80	99.92
	B	0.30	100.00	100.30
	C	0.13	100.31	100.44
一般石油系基油	A	0.71	100.00	100.71
	B	0.50	99.70	100.20
	C	1.34	99.30	100.64
	D	0.50	99.45	99.95
	E	0.30	99.03	99.33
	F	0.17	98.86	99.03

4. 要 約

一般基油とVHVI基油は、比重が若干異なるものの色や揮発分の差は認められなかった。IRやGCの結果では、両基油に違いは認められなかったが、UVでは、不飽和結合が少ないVHVI基油は一般基油に観測された270nm前後の吸収がほとんど観測

されなかった。GPCは、RIとUVのクロマトグラムを比較することにより、一般基油とVHVI基油を識別可能であり、今回行った分析法の中では唯一、混合物の場合でも両基油の存在を確認できる可能性がある方法であった。

また、VHVI基油は連続溶出カラムクロマトグラフィーで石油分として全て回収できることを確認した。

文 献

- 1) 大野幸雄、節田功、井沢賢司：関税中央分析所, 3, 65 (1966)
- 2) 大野幸雄：関税中央分析所報, 19, 1 (1978)
- 3) 五十嵐仁一：潤滑経済, 12, 801 (2000)