

追記 L. N. Ridenour, Klystrons and Microwave Triodes (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York 1948) p. 77 を見た所, 我々の行った近似計算の範圍及びその範圍外についても, いろいろの形の空洞の ω , Q , R の値が計算されている.

文 献

- 1) T. Kihara : Jour. Phys. Soc. Jap., 2 (1947), 65.
- 2) 小口文一 : 電氣通信學會誌, 32 (1949) 3 號資料 1.
- 3) J. M. Lafferty : I. R. E., 35(1947), 913.

化 學

セタンオイルの酸化

山崎毅六・永田洋文

The Oxidation of Cetane Oil

By Kiroku Yamazaki and Hirofumi Nagata

ABSTRACT : The effects of temperature on the induction period and on the oxygen absorption rate of cetane oil (molecular weight 198, specific gravity at 20°C 0.760) are measured under relatively mild oxidizing conditions (120~160°C, atmospheric pressure), principally by the static method. The activation energy of the reaction during the induction period derived from the temperature coefficients by the equation

$$\log I = \frac{A}{T} - B \quad (I: \text{induction period, hr, } T: \text{absolute temperature}) \text{ is about 35 kcal.}$$

The rate of oxidation was well represented by the equation,

$$\frac{dV}{dt} = 2kV^{1/2} \quad (V: \text{absorbed oxygen volume ml, } t: \text{duration of reaction, min}) \text{ and the}$$

activation energy derived similarly with this rate should be about 29 kcal.

These two activation energies show the probable values as the energies of formation and of decomposition of the peroxides, respectively.

The oxidation reaction of cetane oil may be proceed with the chain mechanism initiated by the formation of peroxides and aldehydes.

(1950年1月13日受理)

1. まえがき

炭化水素の酸化反応はさまざまな立場から廣範圍に研究されている。この研究は、脂肪族高級炭化水素の酸化反応を、特に、反應速度論の見地から解明することを目的として行われた。一般に、高級炭化水素の酸化の問題は、次の二つの目的から研究されている。

- i) 酸化反應の阻止 (例えば、潤滑油の酸化防止、電氣絶縁油の劣化防止等)。
- ii) 酸化反應の促進 (例えば、パラフィンの酸化による脂肪酸、アルコールの製造等)。

何れも速度論的に見れば表裏をなす問題で、特にこの見地から、このような酸化反應を解析することが基

礎的な重要性をもつ所以である。

本研究においては、試料炭化水素として *n*-ヘキサデカン ($C_{16}H_{34}$) を主成分とするセタンオイルを用い、常壓、低温度 (120~160°C) において、空氣及び酸素を酸化劑として、空氣吹込法及び靜的方法によつて酸化實驗を行つた。速度論的解析には、靜的方法による實驗結果 (酸化誘導期間及び酸素吸收速度) を用いた。酸化生成物の化學分析も併行して行い、従來の文献及び研究結果と比較検討して、酸化機構について一應の結論を求めた。

2. セタンオイルの酸化安定度

試料炭化水素セタンオイルは、芳香族、ナフテン族、

及び不飽和の各種炭化水素を全く含まない。その性状は次の通りである。

比重 $d_4^{20} = 0.7602$ (0.7751),

屈折率 $n_D^{20} = 1.4277$ (1.4352),

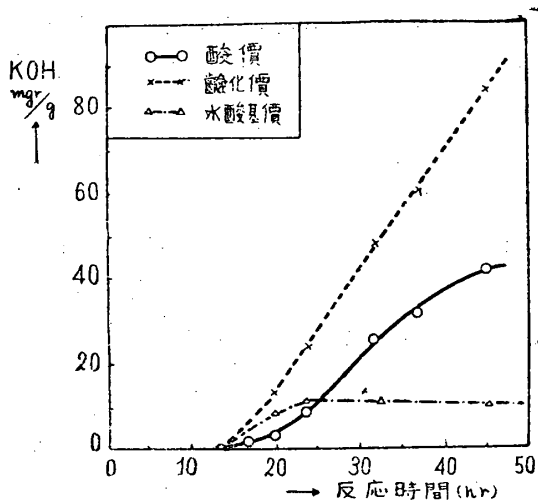
分子量 $M = 197.5$ (226.4).

括弧内の数値は純ヘキサデカンの値である。

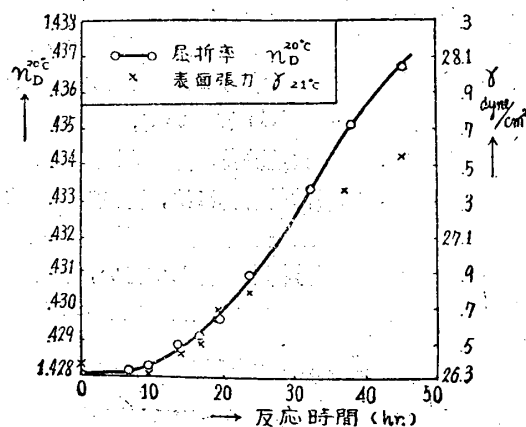
一般にパラフィン炭化水素は反応性に乏しく、酸化反応も常温では起りにくい。しかし、それ程高温でなくても適当な条件下で空気又は酸素と接触させておけば酸化させることができる。セタンオイルの酸化反応の詳細な解析に先立つて、まずその酸化安定度を豫備的に確かめておくことが必要である。そのため、一般にパラフィンの酸化実験及び潤滑油の酸化試験等に用いられる空気吹込法による酸化実験を行った。

反応条件は次の通りである。

試料採取量：100g, 反応温度：120 ± 5°C, 流通空気量：毎分 1 l, 反応は常圧下で進められ、酸化生成物の中、揮発性のものには比較的低温の酸化条件



第1圖



第2圖

であることから觸れないことにした。反応の各段階で少量の試料を取出し、化学分析(酸價、鹼化價及び水酸基價)¹⁾及び物理恒数(屈折率及び表面張力)の測定を行った。結果は第1及び2圖の如くである。

第1及び2圖から次のことがわかる。

i) 120°C 前後における酸化反応には、はつきりした誘導期間が存在する。

ii) 酸、アルコール及びエステル等の酸化生成物は誘導期間の後に急に生成される(第1圖)。

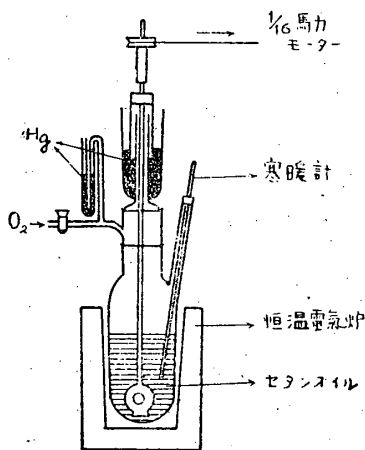
ii) 物理恒数の變化も大體化学分析値のそれと同一傾向を示すが、特に化学的の誘導期間末期にすでにわずかながら見られる(第2圖)。

これらの結果はセタンオイルの酸化反応速度について定性的な知識を興えるにすぎない。例えば、酸化誘導期間より後の各種酸化生成物の相互の生成関係は複雑な連続反應の様相を示し、速度論的にこれを解析することはむずかしい。一例として、第1圖において、水酸基價は或る一定の最高値をへて減少しているが、エステルの生成に消費する量を考えれば、実際には増加しているわけである。

従つて、この反應を速度論的に解明するためには、酸化の初期段階、即ち酸化誘導期間の末期に重點を置くべきであろう。又この期間には、従來の文獻にその重要性を論ぜられている過酸化物及びアルデヒドの如き酸化生成物の存在することが認められる。物理恒数の微少の變化もおそらくこれらの存在によるものと考えられる。そこで、他の實驗方法によつて定量的に研究を進めなければならない。

3. 酸化誘導期間

1) 測定 問題を定量的に取扱うために靜的方法による實驗を行った。反應装置は第3圖の如くである。



第3圖

反應容器(約 250 cc) はテレックスガラス製で、3部分より成り、各部分は磨り合せて接続される。電気爐を用い、温度調節装置により ±0.5°C の温度範囲で實驗した。直接に測定した液温を反應温度とした。酸素と試料を均一に接觸

させるため、毎分約 2500 回転の速さで攪拌した。吸収酸素量は反応容器に直結したガスビュレットで測定した。

今一定の反応温度において、試料が酸素の吸収を開始するまでに要する時間を酸化誘導期間とし、それを反応系に直結した水銀マンローの壓力變化からもとめた²⁾。125~160°Cにおけるセタンオイルの酸化誘導期間の測定値は第1表の如くである。

第1表 セタンオイルの酸化誘導期間

反應溫度(°C)	酸化誘導期間 (hr)		
	[1]	[2]	[3]
125	8.50	—	—
130	5.33	5.25	—
135	2.75	2.50	3.25
140	1.63	1.33	1.83
145	1.05	1.00	1.00
150	0.60	—	—
155	0.30	—	—
160	0.25	—	—

[1] 試料採取量 : 80g

[2] // // : 60g

[3] // // : 100g

2) 酸化誘導期間の温度係數 第1表に示したように、セタンオイルの酸化誘導期間は、反應温度の上昇とともに急激に短くなり、しかも、試料の採取量の増減によつて殆ど變化しない。従つて、セタンオイルの酸化誘導期間は連鎖反應に特有なものと考えられ速度論的にその内容を解析する必要がある。

100% 分解ガソリン及び市販のガソリンについて、すでにボンブ法によつて、酸化誘導期間と酸化温度との間に次のような一般式が求められている。³⁾

$$\log I = a - b T \dots\dots(1)$$

但し、 I : 酸化誘導期間, T : 反應温度(°K), a , b : 定數。

本實驗においては、後述するような理由から次式によることにした。

$$\log I = \frac{A}{T} - B \dots\dots(2)$$

但し、 A , B : 定數, I 及び T は(1)式と同じである。

即ち、 $\log I$ を $1/T$ に對して標示すれば、第4圖のように直線となる。なお、圖より定數の値を求めれば、 $A = 7.661 \times 10^3$, $B = 18.308$ である。

3) 酸化誘導期間の活性化エネルギー 1) に述べた

ように、酸化誘導期間を壓力變化からもとめているが、速度論的に見ればこの期間にも壓力變化に現れぬ或る種の化學反應が進行していると考えるのが妥當であろう。⁴⁾ そこで實測される酸化誘導期間の逆數をその反應速度に比例する或る量と假定すれば、次式が成立するはずである。

$$1/I = Ce^{-E/RT} \dots\dots(3)$$

ここに C は定數, E はこの反應の活性化エネルギーである。今、(3)式を(2)式と對應させて變形すれば、

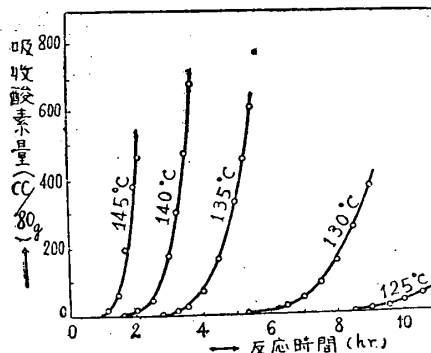
$$\log I = \frac{E}{4.58T} - C' \dots\dots(4)$$

即ち、速度論的に見て(2)式は合理的な裏づけをもつもので、次のような活性化エネルギーを必要とする反應が誘導期間内に進行していることになる。

$$E = 4.58 A = 4.58 \times 7.661 = 35.1(\text{kcal})$$

4. 酸素吸収速度

酸化誘導期間後における酸素吸収曲線は第5圖のようになる。吸収酸素量(cc)は試料 80g に對するもので、標準状態(0°C, 1 氣壓)に換算した。

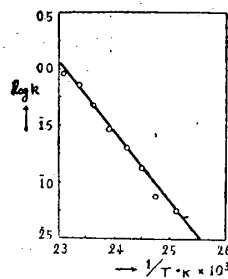


第5圖

1) 酸素吸収速度 一般に酸素吸収曲線を速度論的に解析するには、次のような實驗式を用いる。⁵⁾

$$Va = kt \dots\dots(5)$$

ここに、 V : 吸収酸素量(cc), t : 反應時間(分), a : 定數, k : 速度恒數, 特に定數 a は、各反應温度について $\log V$ を $\log t$ に對し標示して實驗的に

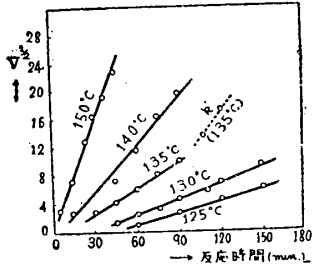


第4圖

もとめられる。セタンオイルの場合は $\alpha \approx 0.5$ となる。そこで酸素吸収速度式として次式を用いる。

$$V^{1/2} = kt \dots\dots\dots(6)$$

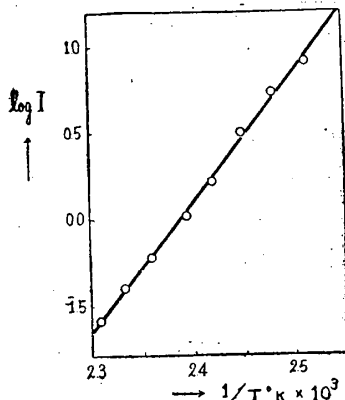
従つて, $\frac{dV}{dt} = 2kV^{1/2} \dots\dots\dots(7)$



第6圖

今、吸収酸素量 V を酸化の一次生成物に比例する量と仮定すればその実験的反應次數は 0.5 となる。これも又セタンオイルの酸化反應が複雑な連鎖機構をもつことを示している。又、(6) 式はすでにホワイトオイルの酸化においてえられた式と同型である。⁹⁾

2) 活性化エネルギー (6) 式を用いて、温度範囲 125~160°C における速度恒数 k をもとめれば第2表のようになる。



第7圖

時間と變化量との關係を第6圖に示した。この速度恒数の對数を絶対温度の逆數に對して標示すれば第7圖のように直線がえられ、次式により反應の活性化エネルギー E が算出される。

$$\log k = a - \frac{E}{4.58T} \dots\dots\dots(8)$$

ここに、 $a = 14.723$, $E = 29.3 \text{ kcal}$ である。

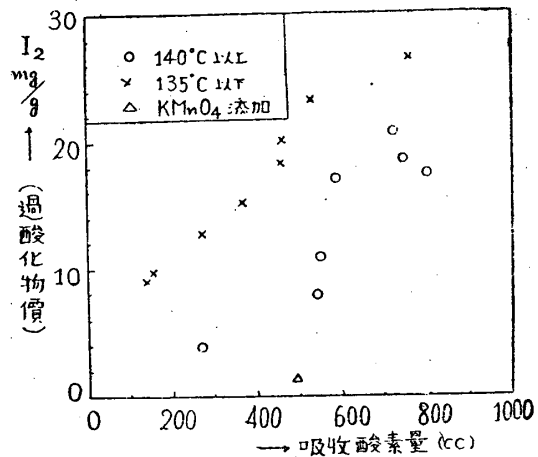
第2表

反應溫度 °C	速度恒數 k
125	0.057
130	0.073
135	0.129
140	0.206
145	0.293
150	0.480
155	0.712
160	0.909

5. 酸化生成物の化學分析

3 及び 4 でえられた活性化エネルギー値は、酸化反應の機構について一定の制限を設けることはできても、その本質には觸れていない。従つて、化學分析のような迂遠な手段にも一應頼る必要がある、少なくとも定性的に機構を了解する上には重要な役割をもつている。

1) 過酸化物價⁷⁾ まず、酸化の第一次生成物として重要視されている過酸化物について分析した結果を第8圖に示す。これは、過酸化物價を吸収酸素量に對



第8圖

して標示したものである。過酸化物は酸素吸収と同時に現われ、急速に増し始めるが、或る一定値を過ぎて後は、過酸化物價は必ずしも吸収酸素量と平行して増加していない。特に反應温度が高い程その傾向が著しい。このような経過は、乾性油の酸化過程においても見られる。⁹⁾

2) アルデヒド、水分、その他 定性的には、過酸化物と同時にアルデヒドの生成も確認される(シッフの反應)。又反應の進行に伴つて、相當量の水分が生成される。

酸及びアルコールについては、2 に述べた實驗から大體その生成の時期が知られていて、著量の過酸化物及びアルデヒドが認められて後に漸く現われる。そこで、これらの化合物は反應の二次生成物として酸化の初期段階からは除外してもよいであろう。

6. 活性化エネルギーと反應機構

酸化誘導期間及び酸素吸収速度よりそれぞれ活性化

エネルギーをもとめたが、さらにこれに化学分析結果を加えて、従来の文献を対照しながら、セタンオイルの酸化機構を考えてみよう。

1) 酸化誘導期間 3 においては、酸化誘導期間内に或る種の化学反応が起るものとして速度論的の考察を加えたが、一般に誘導期間の内容については次の二つの考え方があつた。

(a) 天然に試料中に存在する微量の抗酸化性物質が、破壊又は消滅するに要する時間。

(b) 特に連鎖反応の場合、連鎖の出発点となるべき活性中心の生成に要する時間。

しかし、實質的にはこの二つの考え方は同一であつて、表裏の關係に立つものといえよう。そこで、後者の考え方で論じてゆくことにする。

従来の酸化機構の一つに、遊離のアルキル基の生成を酸化の第一段階とするものがある。⁹⁾ この場合に必要なエネルギー關係をみると、

“炭素-炭素”結合を開裂させるに必要な活性化エネルギーは、約 70kcal、同様に、“炭素-水素”結合を開裂させるに必要な活性化エネルギーは、約 100kcal である。即ち、70~100kcal 程度の活性化エネルギーが反応の開始に必要なものである。一般に、炭化水素の熱分解に必要な活性化エネルギーは、例えば、プロパンの場合に、61.8kcal で、¹⁰⁾ いずれも本実験でえられた 35kcal 程度の値とは差がありすぎる。従つて、エネルギー値のみで判断することは危険であるが、一應遊離基機構は論外としておく。

次に考えられるのは、酸素分子の解離を假定した、いわゆる水酸化説である。しかし、酸素の解離エネルギーの約 100kcal と、化学分析結果を考え合せれば、この種の反応も又論外としてよさそうである。一部の研究者の示しているように、^{6,12)} 反応速度に及ぼす酸素の分壓の影響が割合に小さく現われていることから、上述の見當が亂ぼうでないと思われる理由は十分に存在する。

分子狀の酸素が活性化された炭化水素原子へ直接附加されて過酸化物を生ずるとする、いわゆる過酸化物説がある。¹¹⁾ エネルギー値の詳細については適當な文献が見當らないけれども、化学分析結果及び後述する酸素吸収速度よりもとめた活性化エネルギーの値からして、この機構を考えるのがもつともよさそうである。

2) 酸素吸収速度 4 においては、實驗式(6)を用いて速度論的な解析を行つたが、これは近似的な手段であつて、實際には更に複雑な問題を生ずる。例えば、第 6 圖で k' として表わした直線は、酸素吸曲線

が(6)式のような簡単な式で完全に表わせないことを示している。この困難を避ける一つの方法として、次のような近似式が用いられる。¹²⁾

$$\frac{dV}{dt} = k_1 + k_2V + k_3V^2 + \dots$$

ここに、 V は全吸収酸素量を、 k_1 は反応の二次生成物に無關係な速度恒数を、 k_2 、 k_3 、 \dots は、それぞれ複雑な連続反応の速度恒数を表わす。しかし、全吸収酸素量がどの程度まで個々の單位反應に對應しているかの疑問があり、複雑な連続反應がその簡単な解析をむずかしくしてしまう。従つて、酸素吸収速度の解析は、二次的酸化生成物が多量に生成しない反應の初期段階に限つて意味をもつものである。この意味で、(6)式を用いて近似的にもとめた活性化エネルギー値は、先に酸化誘導期間から求めた値と對比して、反應の初期段階に關する値と考えられる。

すでに、化学分析結果(第 7 圖)から推察されるように、反應の初期に生成される過酸化物は、順次に分解されて、二次生成物に變じてゆく(過マンガン酸カリのような無機酸化劑を加えると、過酸化物價が殆ど零になる。生成過酸化物の分解反應がこの時期に起ることがわかる。しかし、セタンオイルの酸化によつて生ずる過酸化物は、常温では安定である)。

水分、酸等はその二次生成物と考えられる。一般に過酸化物の分解に必要な活性化エネルギーは、例えば、ジエチル過酸化物、31.5kcal¹³⁾、ジ-3級ブチル過酸化物 37.9kcal である。すなわち、過酸化物の“酸素-酸素”結合の解離エネルギーとして 39kcal の値が報ぜられている。従つて、セタンオイルの酸化によつて生じた過酸化物も、分子の大きさ及び型(ヒドロ過酸化物又はジアルキル過酸化物の別)を論外とすれば、又この程度の分解の活性化エネルギーを必要とするであろう。實驗的に求められた 29kcal という値は、もつともらしいものと考えられる。

従来の文献中で、酸素吸収速度よりもとめた同様な活性化エネルギーの値を比較のために記せば次の通りである(括弧内に試料を記した)。23.8kcal⁶⁾ (ホワイトオイル)、24.5kcal(潤滑油)、⁶⁾48.2kcal(潤滑油)、⁶⁾36.0kcal(セタン)¹⁵⁾、24 及び 43kcal(電氣絶縁油)¹⁵⁾ 33 ± 3kcal(潤滑油)¹²⁾、22.8kcal(ガソリン)⁵⁾、その他 28kcal、26kcal²⁰⁾ 程度の値も報ぜられている。反應の條件については必ずしも本実験と對比できない場合もあるが、大體において同程度の値がえられている。

7. くくり

結果をまとめれば、次のようになる。

i) セタンオイルの酸化誘導期間は、反應溫度と次のような關係式で結ばれている。

$$\log I = \frac{35.08}{4.58T} - 18.303$$

速度論的にみれば、この間に約 35kcal の活性化エネルギーを必要とする反應が進行している事になる。

ii) セタンオイルの酸素吸収速度は、近似的に次式よりもとめられる。

$$V^{1/2} = kt$$

従つて、實驗的反應次數は 0.5 で、複雑な連鎖機構を暗示する。速度定数の溫度變化の一般式は

$$\log k = 14.723 - \frac{29.30}{4.58T}$$

であつて、反應の活性化エネルギーは約 29.3kcal である。

iii) 化學分析結果をも考え合せれば、i) 及び ii) の活性化エネルギーは、それぞれ過酸化物の生成及び分解のそれと考へてよさそうである。

iv) 従つて、セタンオイルの酸化反應は、過酸化物及びアルデヒドの生成をもつて始まる複雑な連鎖機構をもつている。

この研究は文部省科學研究費によつて行われた。

文 献

- 1) Kaufman, H. P., *Fette u. Seifen.*, **46**, 513 (1939).
- 2) Kreulen, D.J.W., *J. Inst. Pet. Tech.*,

27, 275 (1941).

- 3) Ramsay, J. W., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 539 (1932).
- 4) Walters, F. L., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1732 (1949).
- 5) Balsbaugh, J. C., *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1321 (1941); *ibid.*, **31**, 318 (1939).
- 6) Dornte, R. W., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 26, 863, 1342 (1936).
- 7) Wagner, R. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **19**, 976 (1947).
- 8) Powers, P. O., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 304 (1949).
- 9) Rice, F. O., *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 259 (1934).
- 10) Marek, L. F., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 878 (1931).
- 11) Zuidema, H. H., *Chem. Rev.*, **38**, 197 (1946).
- 12) D. nison, G. H., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 934 (1949).
- 13) Harris, F. J., *Proc. Roy. Soc (London)*, **A 163**, 1 (1938).
- 14) Dickey, F. H., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1673 (1949).
- 15) George, P., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 185**, 288 (1946).
- 16) Medvedev, S. S., *Acta Physicochim. U. S. S. R.*, **9**, 395 (1938).

耐寒性グリースに関する研究(第1報). スクアラン及び パラフィン系輕油に對する各種金屬石鹼の増稠効力

山口文之助・飯島健介

Studies on Cold Temperature Greases. I. Metallic Soaps for Thickening Squalane.

By Bunnosuke Yamaguchi and Kensuke Iijima.

ABSTRACT : With the aim to prepare an excellent sort of antifreezing grease by the