

# 潤滑油の水素添加

所 員 田 中 芳 雄  
小 林 良 之 助  
西 野 榮 一

## I. 緒 言

潤滑油の精製法としては、現今猶専ら強硫酸と苛性曹達とにて清洗する方法が使用されて居る。斯の如き方法は其の作業の困難なること、精製損失の多きこと、油の性質を幾分不良とすること、其他の不利の諸點が多いのであるが、今日猶一般に行はるゝ所以のものは、之れに代る可き他の方法が見出されない爲めである。

潤滑油を、其の分解を起さざる温度に於て觸媒的に高壓水素を作用せしめ、以て各種の不飽和化合物の一部を飽和せしめ、又は還元せしむることは、明かに其の品位を向上せしむることを推定し得る。本研究は酸化ニッケル、又は之れに酸化銅を混和せる混合酸化金属を潤滑油に微量に觸媒資料として加へ、更らに反應を促進する爲めに、更に少量の酸性白土を加へ、之れに 300°C 以下の温度に於て高壓水素を作用せしめ、以て以上の酸化金属の還元依て活性觸媒を生成せしめ、同時に潤滑油の水素添加を行ひ、斯くして得たる水素添加油の性状が、原料油に比し如何に變化するものなるやに關して研究したものである。

## 2. 實 験 方 法

水素添加を行ふ反應罐としては、ニッケル・クロム鋼製の振盪式オートクレーブを使用した。其の容量は 202cc で、之れに一定量の原料油、即ち潤滑油を加へ、尙一定微量の觸媒を加えた。尙著者（田中）等の他の研究に於て、酸性白土が水素添加觸媒の作用を著しく促進する作用あることを見出して居るので、本實驗に於ても、凡て一定量の酸性白土を更に以上に混加した。

斯くしてオートクレーブ中の空氣を水素で置換したる後、所要氣壓迄水素を充填した。水素は油に若干溶解するものであるから、最初 60r.p.m の割合でオートクレーブを振盪し溶解平衡に達せしめ、此の場合の壓力計の讀みを水素初壓とした。

次に振盪しつつ毎秒 4°C の割合にて所要温度に加熱し、其の温度で所要時間保持して水素添加を行はしめた。而して水素添加の状態は壓力の變化より知り、油に對する水素添加 % を以て示した。

斯くして種々なる條件に於ける水素添加 % を求め、又氣相の瓦斯分析、水素添加油の諸性質に於ても研究し所論を確かめた。

### 3. 原料潤滑油及び水素添加油の性質試験法

(1) 比重 比重壺を使用し  $d_4^{30}$  を測定した。

(2) 粘度 主として Ostwald 氏粘度計を使用して測定し、 $30^{\circ}\text{C}$  に於ける原料油の粘度を標準とし、水素添加油の  $30^{\circ}\text{C}$  の粘度を夫れに比較し % を以て示した。之れを比粘度とした。其他必要に応じて他の温度にて測定し、又時として Redwood 氏粘度計を使用した。

(3) 色度 Dubosq 氏比色計及び Lovibond 氏比色計を使用して測定した。前者に於ては標準色としては、毎回水素添加直前の原料油 2cc を採りガソリン ( $80-150^{\circ}\text{C}$ ) 28cc にて稀釋せるもの、液層の厚さを 10 mm とし、一方に水素添加油を同様に稀釋し、以上の 10mm と同じ色度を示す液層の厚さを求めて其の逆比を % にて示した。

Lovibond 氏比色計の使用法は常法に依る。

(4) 残留炭素分 Conradson 氏試験器に依り、燃焼操作は 30 分間にて完結せしむる如く行ひ、3 回以上續行し平均値を採る。

(5) 石蠟分 試料油の常壓蒸溜を行ひ  $300^{\circ}\text{C}$  以上の溜分を採り、Hulde 氏法に依る。

(6) 日光曝露試験 試料油の酸化影響の試験で、内徑約 1", 高さ  $\frac{1}{4}$ " の硝子製平底圓皿に試料油同容量を秤量し、油層の厚さを同一とし、 $6 \times 6$  cm, 厚さ 3 mm の Vita 硝子を以て覆ひ比較試料油を同時に日光に曝露した。

(7) 不飽和度 試料油の不飽和價標の多少を知るには不飽和度を以てする。之れには沃素價、臭素價、アニリン價、過マンガン酸加里法等に依る諸法があるが、何れも結果不確實で、又試験が、煩雜であることを認めた。依て普通の方法たる硫酸を使用する方法を採用した。

著者等は種々なる濃度の硫酸を使用し種々なる條件に於て研究し、結局試料油の不飽和度を測定する方法として、93 % 硫酸 10 cc を試料油 10 cc とガソリン 10 cc との混合物に加へ、正確に 30 分間振盪し次に靜置して分離する油の容量を測定し、以て硫酸の爲めに損失せる量を知り之れを以て不飽和度を示すものとした。

### 4. 水素添加に使用せる原料油の性状

本研究に使用せる原料油は 3 種にして假りに A, B, C を以て示す。

A は精製モビール油

B はマシン油の原料油，即ち未洗マシン油

C は B よりの精製マシン油

以上の性状は次の第 1 表の通りである。

第 1 表

	A	B	C
$d_4^{30}$	0.9243	0.9389	0.9385
粘度 (Redwood秒) 30°C	3538	1140	690
” ” 50°C	768	289	173
色度 (Lovibond $\frac{1}{4}$ " )	35Y, 38R, 3.1B	45Y, 21R, 2B	40Y, 3R
残留炭素	1.6	0.3	0.03
不飽和度%	26.2	29.2	20.2
引火点	—	177.5	193.0
灰 分%	0.02	痕跡	—

但し B は 20°C に於て固体石蠟が分離浮遊するに依り，之れを 20°C に於て濾過して原料油とした。従て其の粘度は 30°C にて 1151 秒，50°C にて 318 秒となつた。

### 5. 水素添加に依る潤滑油の性状変化

潤滑油に其の分解を出来得るだけ起さしめざる條件に於て水素添加を行はしむる時は，水素の添加量は比較的微量なるに拘らず，生成した油の性質は相當に變化して居る。

#### (1) 残留炭素の減少

潤滑油の残留炭素は，其の不飽和度と略平行して増減するものであるから，水素添加に依て残留炭素の減少す可きは當然である。

多數の實驗の中から二，三を摘録すれば次の通りである。

- (a) A 油 100 cc を採り之れに觸媒として 0.5% (重量) の酸化ニッケル及び 3.3% の酸性白土を混和し，水素の初壓 80 氣壓とし，300°C に 8 時間加熱し (最大壓は 146.5 氣壓となる) 次に放冷し，水素添加 % は 0.15 重量% なることを見た。而して生成油の残留炭素は 0.43% で，A 油の夫れが 1.59% なるに比し，約 75% を減少した。
- (b) B 油 150 cc，觸媒として酸化ニッケル:酸化銅 3:1 なる混合觸媒 0.2%，酸性白土 2%，水素初壓 85 氣壓，300°C に 8 時間加熱し冷却する。水素添加 % は 0.03% にして，生成油の残留炭素は 0.06% にして原料油の 20% に過ぎない。
- (c) A 油 100 cc，酸化ニッケル 0.5%，酸性白土 3.3%，水素初壓 100 氣壓，加熱温度 300°C，而して 300°C に加熱する時間を異にせる場合に水素添加 % と残留炭素との

關係は次表の通りである。

第 2 表

300°C に熱した時間	0	1	2	4	8
水素添加%	0.06	0.07	0.10	0.13	0.15
残留炭素%	0.82	0.78	0.74	0.54	0.43

以上の諸實驗から、水素添加に依て潤滑油の残留炭素は著しく減少することが判る。而して其の減少は水素添加 % の増加に比例する。此のことから残留炭素を生ずる原因たる特殊の不飽和炭化水素が、水素添加に依て飽和され、残留炭素を生成し難き成分となることを示す。之れに依り現今行はる化學的精洗法は、硫酸に依り特殊の不飽和化合物を除去して残留炭素分を減少せしむる方法たるに反し、水素添加法は、夫等を除去することなくして同様の目的を達する方法たることを示す。

(2) 不飽和度の減少

原料油に含まる不飽和成分が、水素添加を受くることは、即ち不飽和度の減少にして、此の事は硫酸洗滌に於ける損失が原料油の場合よりも尠きことに依て認め得らるることである。以下二、三の實驗を例示する。

- (a) A 油 100 cc, 觸媒として酸化ニッケル 0.5%, 酸性白土 3.3%, 水素初壓 100 氣壓, 250°C にて 4 時間加熱した。之れに依て水素添加 % は 0.11% で、生成油の不飽和度, 即ち 93% 硫酸に依る損失 % は 86% で、A 油の夫れが 26.2% なるに比し非常なる減少である。
- (b) A 油を使用し以上 (a) 實驗の如くし加熱時間を異にして水素添加 % の種々異なる試料を製し、其の不飽和度を測定したるに次の結果を得た。

[第 3 表]

水素添加%	0	0.01	0.03	0.08	0.10	0.11
不飽和度	26.2	23.3	20.0	14.0	10.8	8.6

以上の結果から潤滑油に水素添加を行ふ時は、水素添加と共に、略ぼ直線的に不飽和度は減少することが判る。

(3) 石 蠟 の 増 加

著者等は頁岩油を分解温度以下の温度に於て水素添加を行ひ、石蠟分の増加することを既に報告した (田中芳雄, 藤澤健三; 工業化學雜誌 33, 384 號, 1930)。従て潤滑油の水素

添加に於ても幾分か石蠟の増加すべきを豫想することが出来る。

著者等は B 油を 20°C に於て濾過し濾過油に就て一方は其儘に、他方は水素添加 % 0.045% のものを製し此の兩油に就き Holde 氏法に依り石蠟分を定量した。即ち兩油を夫々蒸溜し、300° 以上の溜分を分ち此の中に含まるゝ石蠟を定量したのである。其の結果は第 4 表に示す通りである。

[第 4 表]

	300°C 以上の溜分に含まるゝ石蠟の%
B 油	2.29
水素添加油	2.93

即ち僅かではあるが水素添加油は、原料油に比し石蠟の増加したことを示して居る。此のことは、高分子量の不飽和炭化水素の一部が充分に飽和された結果と考えることが出来る。而して夫れは豫想した通りのことである。

(4) 色 度 の 減 少

モビール油又はマシン油は、何れも着色するが、之れに水素添加を行ふ時は、色度は著しく減少する。今二三の例を示す。

(a) 残留炭素試験の場合に於ける A 油の水素添加油 (水素添加 % は 0.15%) に就き其の色度を A 油と比較するに次表の通りである。比色計は Lovibond である。

[第 5 表]

	色 度
A 油	35 Y+38 R+3.1B
水素添加油	32 Y+ 3R+ 0B

(b) 残留炭素試験の場合に於ける B 油の水素添加油 (水素添加 % は 0.03%) に就き其の色度を B 油と比較するに次表の通りである。

[第 6 表]

	色 度
B 油	45 Y+21 R+2 B
水素添加油	21 Y+ 2R+0 B

即ち黄色 (Y), 赤色 (R), 青色 (B) は共に減退し、殊に赤色及び青色の減退は著し

く、青色の如きは完全に失はる。而して同時に螢光が顯著に見える様になる。

猶 A 油を種々なる温度に於て水素添加を行ひ、各種水素添加 % の異なるものを製し、其の色度を Dubosq 比色計に依て測定したる結果を示せば第 6 表の通りである。A 油の色度を 100 とする。

[第 7 表]

加熱温度 °C	120	180	200	250	300
水素添加 %	0.05	0.07	0.08	0.09	0.15
色度 Dubosq	76	60	51	11	6

即ち水素添加 % の増加に従ひ色度は減退する。

以上の場合に水素添加を行ふに常に觸媒の外に酸性白土を少量に使用するが。色度の減退が酸性白土の色素吸着に僅かの関係が無いでもないが、夫れは主要なるものではない、夫れは別に確かめられてある。又第 7 表の結果からも推定が出来る。

#### (5) 粘 度 及 び 比 重 の 變 化

潤滑油の粘度は最も重要なる性質の一にして、是れが水素添加に依て如何に變化するやを檢することは最も重要である。今次に數例の實驗を示す。

- (a) A 油 100 cc, 觸媒として 0.5% の酸化ニッケル及び 3.3% の酸性白土, 水素の初壓 80 氣壓, 而して何れも 8 時間各種異なる水素添加温度に熱した。第 8 表は水素添加油の粘度と比重とを示す。粘度は原料油の 30°C に於ける粘度を 100 とし、夫れに比較した所の水素添加油の 30°C に於ける粘度即ち  $\frac{\text{水素添加油の粘度}}{\text{原料油の粘度}} \times 100$  である。

[第 8 表]

水素添加温度 °C	130	160	180	200	250	300
水素添加油の粘度	100	98	97	92	74	50
水素添加油の比重 ( $d_{45}^{30}$ )	0.924	0.924	0.924	0.923	0.921	0.915

- (b) B 油 150 cc, 觸媒 (酸化ニッケル:酸化銅=3:1) 0.2%, 酸性白土 2%, 水素初壓 75—85 氣壓, 各種異なる水素添加温度に何れも 8 時間加熱。此の場合の結果は第 9 表の通りである。

以上の第 8 表及び第 9 表から知らるゝことは、水素添加温度を高むる時は、生成油の粘度及び比重は共に減少すること、及び夫等粘度及び比重の減少の程度は原料油の種類に依

〔第 9 表〕

水素添加温度 °C	180	200	250	300
水素添加油の粘度	96.6	96.1	95.0	92.8
水素添加油の比重 ( $d_{40}^{30}$ )	0.938	0.938	0.937	0.936

て異なることである。即ち A 油（精製モビール油）は B 油（未洗マシン油）に比し水素添加温度に依る粘度及び比重の減少は著しい影響を示す。

以上の粘度の減少が水素添加 % には著しき関係なきことは第 10 表から判る。之れは A 油に就て各種異なる水素添加 % の水素添加油を製し其の粘度 (30°C) を測定し原料油の粘度を 100 とし夫れに比較したものである。

〔第 10 表〕

水素添加 %	水素添加油の粘度
0	100
0.045	100
0.023	53
0.059	92
0.153	50
0.045	52

又各種異なる原料油に就て同一水素添加 % のものを選び、其の粘度を測定し、各の原料油の粘度を 100 とし夫れに比較した数を示せば第 11 表の通りである。

〔第 11 表〕

原料油の種類	水素添加	粘 度
A 油 (精製モビール油)	0.05	60
B 油 (未洗マシン油)	0.05	90
C 油 (精製マシン油)	0.05	99

斯くして水素添加油の粘度に影響するものは、主として水素添加温度で、其の影響の程度は原料油の種類に依ても異なることを知る。而して以上の如き温度の影響は、主として潤滑油成分の一部分の分解に基くものと認め得可く、油の種類（即ち成分）に依て其の分解に難易あることは當然である。而して水素添加油の比重の減少も同様の理由に依て説明することが出来る。

## (6) 水素添加油の粘度温度曲線

粘度は油の温度の上昇に依て減少することは明かな事柄である。而して水素添加油は、原料油に比し粘度を減すること上説の通りであるが、粘度測定 of 温度の上昇に従ひ其の粘度は次第に原料油の夫れに接近することは、次の例に依て示さるゝ通りである。

- (a) A 油 (モビール油) を上記の如くして水素添加を行ふ。水素添加温度は 250°C, 時間は 4 時間である。之れに依て水素添加 % 0.1% の油を得た。此の水素添加油の粘度 (Redwood 粘度) を 20—99.7°C に就て測定し夫々の温度の原料油の粘度を 100 とし之れに比較した數 (%) を示せば第 12 表の通りである。

[第 12 表]

測定温度 °C	原料油の粘度 (Redwood)	水素添加油の粘度 (Redwood)	$\frac{\text{水素添加油の粘度}}{\text{原料油の粘度}} \times 100$
20	7392	—	—
30	3538	2023	57.1
40	1500	974	62.0
50	768	525	68.1
60	440	305	69.3
70	256	191	74.2
80	176	135	76.7
90	113	87	77.9
95	93	74	78.0
99.7	80	68	81.0

[第 13 表]

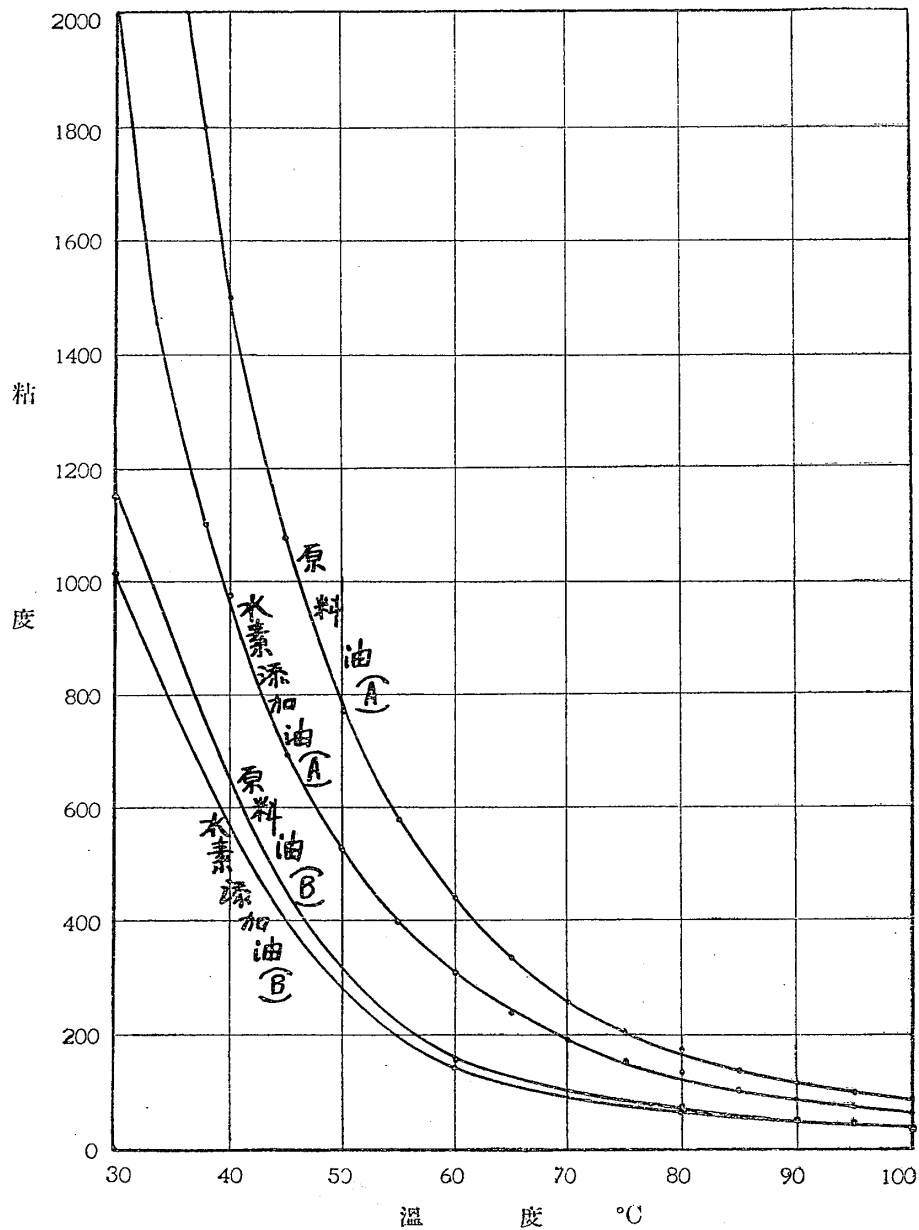
測定温度 °C	原料油の粘度 (Redwood)	水素添加油の粘度 (Redwood)	$\frac{\text{水素添加油の粘度}}{\text{原料油の粘度}} \times 100$
30	1151	1012.6	89.8
60	169	148.2	90
80	74.5	69.9	94
90	52	51.4	98
95	44.8	—	—
99.6	38.4	38.2	99

- (b) B 油 (マシン原料油) の水素添加油に就て同様の實驗を行へば第 13 表の通りである。此の水素添加油は残留炭素測定の場合に使用せるものと同様の條件で水素添加を行



つたもので、唯水素添加温度  $500^{\circ}\text{C}$  で 20 時間加熱したものである。而して其の水素添加 % は 0.045% のものである。

第 12 表及び第 13 表の結果を圖示すれば、第 1 圖に示す通りである。圖の縦軸は粘度 (Redwood 秒數) を示し、横軸は粘度の測定温度を示す。



第一圖

即ち何れも温度の上昇に従ひ水素添加油の粘度は原料油の夫々の温度に於ける粘度に接近する。殊に B 油の如き比較的粘度の小なる潤滑油に於ては約  $100^{\circ}\text{C}$  に就て水素添加油の粘度は原料油の粘度と同一となる。

以上から水素添加油は其の原料油よりも、温度の變化に依る粘度の變化は、比較的少きものといふことが出来る。而して其の程度は潤滑油の種類に依て異り、粘度小なるものほど、温度の變化に依る粘度變化の少き水素添加油を得るものと思はれる。

## 6. 水素添加油の色の安定度

以上に述べた通り、潤滑油に水素添加を行ふ時は、著しく色度を減退し其の條件に依ては極めて淡色とすることを得可く、之れを無色とすることも亦可能である。

併し水素添加油の色度は、絶対に安定のものではない。之れを空氣中にて加熱するか、又は明處に放置する時は次第に再び着色し、或る程度に元に戻る。然れども原料油の色までにはならない。

今次に二、三の實驗結果を示す。

- (a) A 油を 4 時間 300°C に於て水素添加を行ひ、水素添加 % 0.13% のものを得、其の色度は Dubosq 比色計に依り原料油の色の 10% である。今此の水素添加油 20 cc 及び原料油 20 cc とを同型の試験管に別々に採り 100°C の熱湯中に 10 時間及び 50 時間加熱し、次に其の色度を檢した。加熱前の原料油の色度を 100 とする。其の結果は第 14 表の通りである。

[第 14 表]

	加熱前の色	10時間後の色	50時間後の色
原料油	100	114	160
水素添加油	10	16	60

上表に依れば、原料油たる A 油（モビール油）も加熱に依て色を増加し、水素添加油も色を増せども原料油の色迄に濃厚とはならない。

- (b) C 油（シマシ油）を 8 時間 300°C に於て水素添加を行ひ 0.15% の水素添加油を得、其の色度を Lovibond 氏比色計に依て檢し、猶此の油を 9 時間直射日光に曝露し、以て色度の増加を檢した。其結果は第 15 表の通りである。

[第 15 表]

	日光曝露前の色	日光曝露後の色
原料油 (C 油)	40 Y+3 R	40 Y+7.5 R+1 B
水素添加油	30 Y+2 R	30 Y+4.7 R

即ち水素添加油は日光曝露後に於ても、原料油の曝露せるものに比し淡色なることを認める。

以上の結果から明かなる如く、空氣と接觸せしめつゝ加熱又は日光曝露を行ふ時は、水素添加油は多少着色することあるも、原料油の同一條件にて所理せるものゝ色に比しては著しく淡色である。而して斯くの如く淡色となりたる水素添加油が、以上の如く着色することは、空氣中の酸素に依る酸化作用に基くものにして、水素添加作用に依て還元せられたる色素の再び酸化するに依るものと認められる。

水素添加油の淡色なることは、其の外観美しく、若し色が商品としての價值に影響する場合には、以上の色度を永く保有せしむることが必要である。著者等は以上の水素添加油に酸化防止劑として「オイゲノール」、「ヒドロキノン」、「チモール」等を微量に加へ以て色度の増加を防止せんと試みたが、其の効果は殆ど認められなかつた、是等に關しては他日改めて報告する機會があると思ふ。

## 7. 總 括

- (1) モビール油、未洗マシン油、マシン油の3種潤滑油を原料油とし、300°C以下の温度に於て高壓水素添加を行ひ、斯くして得たる水素添加油の性狀が、其の原料油に比し如何に變化するかに關して研究し、其の理論に就て考察した。
- (2) 觸媒の高壓水素添加に依り、潤滑油に添加せらるゝ水素の重量%は僅少ではあるが、之れに依て潤滑油の性質は著しく變化を受け、改善せらるゝ點が多い。
- (3) 水素添加%の増加に比例して、残留炭素分は減少し、不飽和度を減じ、僅かに石蠟を増加し、條件に依ては粘度及び比重を減少する。
- (4) 水素添加油の粘度及び比重の減少には、水素添加温度が主として關係し、又原料油の種類に依て影響の程度に差異がある。又水素添加油は、其の原料油よりも、温度の變化に依る粘度の變化が比較的少ない。
- (5) 水素添加に依て潤滑油は淡色となる。而して斯くして減退した色度は、空氣中に加熱するか又は日光曝露等に依り幾分戻り濃度を増加する。然れども原料油の色迄には戻らない。斯く幾分か色の戻るとは水素添加作用に依て還元し無色となつた色素の再び酸化される爲めである。
- (6) 水素添加は潤滑油の精製又は仕上げの方法として適當なると思はれる。

(昭和四年四月)