

始



臺灣總督府農務研究所編
臺灣總督府農務研究所
山崎坑産石油中ノ成分を原料とする潤
滑油又ハその添加劑の研究(第一報)

臺灣總督府工業研究所報告

第 39 號

(工業化學雜誌 第 44 編 第 7 冊 別刷)

出磺坑產石油中の成分を原料とする潤滑油
又はその添加劑の研究 (第 1 報)

潤滑油又はその添加劑資源としての出磺坑產原油の性狀

庄 野 信 司
江 阿 嬰

Sinzi Syôno & Aei Kô:

On the Manufacture of the Synthetic Lubricating Oil or its
Addition Agents from the Components of the Syukkôkô Oils (I)

The General Properties of the Syukkôkô oil as the Starting
Materials of the Synthetic Lubricating Oil or its Addition Agents

Report No. 39

THE INSTITUTE OF RESEARCH ON CHEMICAL INDUSTRY,
GOVERNMENT-GENERAL OF TAIWAN, JAPAN.

(Reprinted from the Journal of the Society of Chemical Industry, Japan,
Vol. 44, No. 7, 518.)

臺灣總督府工業研究所

昭和 16 年 7 月

(資源調査所工業研究部) (昭和 15 年 3 月 10 日受理)
(昭和 15 年 6 月資源調査所調査報告)

出炭坑産石油中の成分を原料とする潤滑油 又はその添加剤の研究 (第 1 報)

潤滑油又はその添加剤資源としての出炭坑原油の性状

庄 野 信 司・江 阿 嬰

緒 言

近時航空用發動機の耐燃、耐熱、耐壓、長時間運轉、出力の増大等の種々の要求に應ずるため、これが燃料方面の研究に平行して潤滑油の質の向上が問題となり、これ等に関する研究、特許等の發表せらるゝもの甚だ多く、又一部は製品となりて市場に出でつゝあり。しかして内燃機用油の良質潤滑油として必要な性状の主なるものは (M. Freund 及び S. Thaum, *Petr.*, 1933, 29, Nr. 40, 1), (1) 適當なる粘度を有し、温度の變化に對し粘度の變化少きこと、即ち粘度指數 (V.I.) 大なるべきこと。又なるべしパラフィン型の油なること、即ち粘度比重指數 (V.G.G.) 小なること、(2) 凝固點の低きこと、(3) 摩擦面に於ける油膜が荷重、高速度又は高温度にても強靱なること即ち油性良好なること、(4) 引火點高く從て蒸發減量の少きこと、(5) 殘留炭素の少きこと、(6) 熱及び酸化作用に對する安定度大なること等にして、これ等の諸性質が嚴格に要求されるれば、これ等項目中互に相容れぬものを生ずべし。例へば選擇性溶劑に依り精製せる油の粘度指數と凝固點、脱蠟度と凝固點等との關係の加し。從てこれ等各項中の主目的に副製品を作り、他の項目中の一部はこれを犧牲に供する場合少からず。しかして高性能潤滑油の原料を天然産石油の直馏油に仰ぐ時は、原油の産地別に依る性質の差異の制限を多大に享くべし。されどこの制限は近時目覺しき進歩を成せる選擇的溶劑に依る精製法に依り多大の緩和を見、又發達を遂げたり。又最近進歩せる潤滑油の基礎化學的研究の結果、高性能油の種々の性状と化學構造との一般關係の一部明かにさるゝに及び (H. Zorn, *Angew. Chem.*, 1937, 50, 791; B. J. Mair 及び C. B. Willingham, *J. Res. Nat. Stand.*, 1936, 17, 923, etc.), これ等を合成せんとする傾向甚だ顯著なり。

この合成潤滑油の原料として第 1 に必要なるは天然に相當多量產出するものなる事にして、この意味に於て動植物油脂を原料とする限をあれど、大部分は礦油性炭化水素を主原料とするものにして、ガスの分解、重合、製油工場に於けるクラッキングガスの重合に依り、或は高分子のパラフィン類を處理する方法に依る。されど合成して得たる潤滑油と雖も上記の諸性質の總てを滿足することは不可能にして、これに凝固點降下劑、粘度指數上昇劑、油性附加劑、酸化防止劑、螢光附與劑等の種々の添加劑をその要求に應じて加へ、所期の目的を達せんとするもの多し。著者等は出炭坑産の原油中の成分を試料とし、主として合成に依り高性能の潤滑油又はその種々の添加劑の製造を行ひ、これを逐次報告せんとす。

總 括 的 文 獻

合成潤滑油又はその添加劑に関する研究が近年旺盛になつて

れ、これ等に関する特許又は報文甚だ多く、本報にありては 1937 年以後の表題に関する一般的の説明又は概略的文獻の主なるものを所在を挙ぐるに止めんとす。

F. C. Hall (*The Sci. of Petr.* ed. by Dunstan, Oxt. Uni. Press, 1938, IV, 9602), J. H. Bayer (*Natl. Petr. News*, 1937, 29, No. 40, Refin. Techn., 218) は潤滑油の合成に関する一般的説明及び文獻を、F. W. Sullivan (*The Sci. of Petr.*, 前出, IV, 2672), 桑田・松原兩氏 (燃燐, 昭和 15, 19, 616) はオレフィン炭化水素を原料とし、F. Fischer 及び H. Koch (*Brennst. Chem.*, 1933, 14, 463) はコガシンを、W. R. Wiggins, T. G. Hunter 及び A. W. Nash (*J. Inst. Petr. Techn.*, 1940, 26, 129), 林氏 (石油時報, 昭和 14, 12 月號, 32) は石蠟を鹽素化しこれと芳香族炭化水素の縮合に依り、又田中・小林及び降旗氏 (本誌, 昭和 11, 39, 115) は同じく鹽素化パラフィンの脫鹽素重合に依る潤滑油合成を研究せり。これ等一般的合成法に就ては H. Zorn (*Angew. Chem.*, 1938, 51, 847) が多くの文獻を擧げて解説せり。A. W. Burwell 及び G. A. Camelford (*Natl. Petr. News*, 1939, 31, No. 40, Refin. Techn., 424; *Brennst.-Chem.*, 1940, 21, 116) は石蠟の酸化に依り得たる脂肪酸の各種石蠟の潤滑劑の製造に就き述べたり。

次に潤滑油に對する種々の添加劑の一般に就ては V. A. Kahechevsky (*Modern Mith. of Refin. Lubr. Oils*, 1938; Reinhold Publ. Corp., Amer. Chem. Soc. Monog. Ser., 76, 168) が最も麗りたる記述及び文獻を擧げ、J. L. Taylor は英國石油協會の年報 (*Annual Rev. of Petr. Techn.*, ed. by M. Garner, 1936, 1, 175; 1937, 2, 302; 1938, 3, 298; 1939, 4, 373) にこれ等に関する毎年の進歩及び文獻を詳細に擧げ居れり。M. G. Van Voorhis (*Natl. Petr. News*, 1940, 32, No. 10, Refin. Techn., 66, 69, 72, 76) は 1938 及び 1939 年の U. S. A. に於ける油性、凝固點、安定、V.I., 防蝕の 5 項目に關してこれ等の添加劑の特許中主なるものの 200 種を選び、その化合物名、特性等に就き述べたり。これ等に関する集報的文獻は以上の外 J. H. Bayer (*Natl. Petr. News*, 1937, 29, No. 28, Refin. Techn., 3), E. Thomas (*Bull. Ass. frac. Technie. Petr.*, 1938, Nr. 45, 49; C. Z., 1939, I, 1430), A. W. Nash 及び A. R. Bowen (*The Princ. and Pract. of Lubr.*, 2nd, Ed., Chapman & Hall Ltd., 1937, 212), A. Poulon (*Allg. Öl-u. Fett-Ztg.*, 1938, 35, 119, 273) 等が主なるものにして、特に凝固點降下劑に就ては G. H. B. Davis 及び J. C. Zimmer (*The Sci. of Petr.*, 前出, IV, 2678), 又これに關する文獻のみを高島・松本氏 (燃燐, 昭和 15, 19, 726) は掲載せり。F. Krezil (*Chem. App.*, 1939, 26, 220, 237; *Brennst.-Chem.*, 1940, 21, 194) は最

發行所寄贈本

近の U.S.A. の著名石油会社及び獨逸 I.G. 社の特許を列挙して潤滑油及びその添加剤の一般に就き説明せり。

潤滑油資源としての性状

獨逸出炭坑産原油の内 R. 76 號の井戸元原油を著者の一人が水田氏（本誌，昭和 6，34，550）の方法に従ひ分溜せる結果（本誌，昭和 12，40，506）に依れば，輕質油分 08.2wt %（沸點→275°），中質油分 19.0wt %（沸點 275°→220°/10mmHg），重質油分 11.8wt %（沸點 220°/10mmHg）にして，この内輕質油分即ち揮發油及び燐油分には異常に多量の芳香族炭化水素を含有し（小林，本誌，明治 43，13，1277；片山，大正 2，16，1341；栗原，大正 13，27，831；水田，昭和 6，34，551；加藤・庄野 前出），その抽出及び利用等に就ては既に二，三の研究を散見せり。

次に重質分は石蠟を多量に含有し（水田氏，The Sci. of Petr. 前出，II，886），常溫にて半固狀の液體にして中油分を少量混在せる組バツフィンとも稱すべきものなり。この蠟は中油分にも若干混入し，これが正確なる定量法は他の目的の爲めに研究中なるも，結局原油中には 13～14% 含有す。要するに出炭坑の原油を直溜して得らるべき輕質油分は芳香族化合物を，重質油分は石蠟を主成分とし，機械油分は上記輕重二油分を除きたるこれ等の中間に屬すべき約 20% の油分なるも，この内には所謂輕油及び少量の蠟を含む。この中油分は第 1 表の如き恒數を有し，その低粘度，高凝固點等の諸點より特種用途（例：スピンドル油）を有するのみなり。従て本原油の直溜機械油分は質及び量的に潤滑油として甚だ不適當なるべし。

かくの如き性質及び量的關係を有する原油を原料として表題の用途に資せんためには，（1）重質分中の蠟の利用，（2）中質油分即ち低質機械油分の種々の精製法に依る再生，或はこれを分解して得らるる炭素又は炭素化合物の炭化水素の利用，（3）輕質油分中の芳香族炭化水素の活用等の三法を考慮するを得。

第 1 表中には同一原油より得たる中質油，重質油及び蠟に試料として用ひたる日石苗栗製油所に同じく出炭坑の各井原油の混合物の高沸點部を冷却，濾過，發汗，酸性白土に依る脱色等の行程を経て製造したる同社商品名 125 度バツフィンの性質を併記す。

性状	第 1 表			
	油	中質油 (輕油・輕質油)	重質油 (重バツフィン)	日石 125 度 バツフィン
外觀 (常溫)	無色，液狀	褐色，半固狀	純白，固狀	
凝固點 °C	+8.0 (凝固點)	41.5～43.0	51.8～52.0	
比重 d_{4}^{20}	0.8796	0.8571	0.7924	
比 折 率 n_D^{20}	1.4875	1.4690	1.4323	
粘度 130°	36.4	54.7	43.7	
178°	34.2	43.8	38.1	
212°	31.8	38.2	34.0	
殘留炭素 % (コークス)	0.72	0.03	0	
引火點 °C (マルテン・ペンシキ)	131	188	196	

第 1 表は一般的の各種恒數なるも，潤滑油として要求さるる諸性状を更に適切に表現するものとして，温度の變化に對する粘度變化の狀態を表すものに粘度指數 (V.I.)，粘度と比重との關係に依り油の性状を示唆する粘度比重恒數 (V.G.O.) あり。この外平均沸點と比重との關係を示す Watson の U.O.P. 特數 K ($K = \frac{1}{T_m} \cdot \frac{1}{T_b}$)，式中 T_m = 平均沸點， $S = \frac{1}{T_m}$ ，K. M. Watson,

The Sci. of Petr. 前出，II，1378）及び主として獨逸にて用ひらるる粘度指數，粘度極高度等あるも，油性或は腐蝕性等の性状を適切に表現して一般に用ひらるる恒數なきが如し。

出炭坑産原油より得たる輕機械油分，重質分（粗蠟）及び蠟に試料として用ひし苗栗産日石 125 度バツフィンのこれ等の V.I.，V.G.O. 及び K (U.O.P.) を求めるに第 2 表の如し。これ等三試料の内第 1 の機械油分は蠟を含むため凝固點高く，又第 2 及び第 3 試料は常溫に於て固狀又は半固狀にして蠟を主成分とする故，これ等は何れも潤滑油として當然用ひられざるも，これ等三試料は共に甚だ低粘度にして實用の潤滑油の粘度より遙に低し。しかしてその V.I. は何れも 100 を超すは，その分子が長形よりなりて温度變化に對する粘度變化の少きを示し，V.G.O. の關係に於ても良好なる性質を示す。即ち潤滑油の分子中にバツフィン鎖を含み，しかも適當なる粘度を有し，常溫にて液體なれば或は又少量のバツフィンの混入は潤滑油としての性能を高めてべし。これ等三試料の恒數は常溫に於ても尚液體なりとの假定の下に求めたるもの故，この點に注意を要す。尙第 2 表中には比較のため潤滑油の 3 種の礦物油及び 1 種の植物油のこれ等の恒數を併記せり。表中 V.I. は E. W. Dean 及び G. H. B. Davis (Chem. Met. Eng., 1929, 35, 10, 618)，V.G.O. は J. B. Hill 及び H. B. Coats (Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 641)， K (U.O.P.) は K. M. Watson (The Sci. of Petr. 前出，II，1378) に依り求めたり。又 2，3 の V.G.O. 及び K を求めるための d_{100}^{60F} 及び V.I. を求めるための d_{100}^{100F} は，これ等の試料が 60°F 又は 100°F に於てもなほ液體なりとして，後述の平均分子量の項に記せる比重換算の文獻の方法に従ひ求めたり。4 及び 5 の各恒數は文獻より，又 4，5 以外の油の K.C.S. はレドウィッ・ド秒を (The Sci. of Petr., II, 107～78，粘度計換算表) に依り換算し，V.I. 又は V.G.O. を求めるに必要な K.C.S. 或はセイボルト，sec/100°F は A.S.T.M., D 341～37 T, Chart D 或は A に依り本報文の第 1 表の値より求めたり。

第 2 表						
番號	油の種類	動粘度 (C.S.)	粘度指數 (V.I.)	粘度比	U.O.P. 特 數	特 數 (K)
		°F / 210°F		重直数 (V.G.C.)		
1	中 質 油 (輕油・輕質級油)	9.4/100	2.1	<100	0.887	10.7
2	重 質 油 (粗バクティン)	25.2/100	4.8	125	0.845	11.9
3	日 石 125 度 バクティン	16.7/100	3.3	<100	0.776	約 13
4	ベンソル・ベンゾ 系潤滑油	92.2/100	15.2	100	0.807	12.2—12.5
5	ガルコフ・コ 系潤滑油	150/129	15.2	0	I 0.864 II 0.885 III 0.903	11.8—12.0 11.0—11.5
6	無灰潤滑油 (本邦産石油製品)	260/100	22.6	91.5	0.845	11.8
7	ひまし油 (輕質油)	287/100	18.6	86	0.914	—

試料バツフィンの平均分子量

(イ) 氷點降下法に依る實測 石油高沸點部は相當狭き沸點範圍の成分と雖も単一なる物質として分離すること甚だ困難なり。従てその分子量はこれを測定するも各物質の混合物の平均値となるべし。この分子量の實測方法としては，氷點降下法が最も多く用ひらるるも (C. E. Headington, The Sci. of Petr. 前出，II，1293)，分子の會合，混晶の生成，氷點降下法よりの偏差等種々の原因に依り實測誤差を生じ易し (M. R. Penske, W. B.

Mc Chur 及び M. R. Cannon, Ind. Eng. Chem., 1934, 26, 970)。氷點降下法に依る實測値は次の如し。

ベンゾール 19.1606g 試料 0.17714g 氷點降下度 0.13°
 $M = 50 \times 0.17714 / 109 \times 0.13 \times 19.1606 = 356$

(ロ) 融點，比重及び沸點よりの推定 (Int. Crit. Tables, 1st. Ed., McGraw-Hill Co., N. Y.) に依るに n-tetracosane は $C_{24}H_{50}$ ；分子量 352.4，融點 54°C，沸點 405°/760 mm，284°/40 mm， d_4^{20} 0.779 にして，本バツフィンが n-バツフィンのみより成るとすれば，供試バツフィンの融點はこれ等 C_{24} 及び C_{25} バツフィンの値に近し。F. Krafft (Ber., 1882, 15, 1687; 1886, 19, 2218) は融點 52.0～54.4°C のものが n-バツフィンのみよるとすれば，その組成は 33% の n-tetracosane 及び 67% の n-pentacosane の混合物なりとせり。又上記第 1 表の d_{100}^{60F} 0.794 を d_{100}^{60F} に換算するに 0.777 して文獻の値に殆ど一致す。次に沸點の關係に於ても試料は約 220°/10mm の沸點を有するが，これを 760mm に E. S. L. Beale 及び P. Docksey (J. Inst. Petr. Techn., 1937, 22, 312, Fig. 2) に依り換算すれば 375°にして，これ等の温度は $n-C_{24}$ 及び $n-C_{25}$ の略々中間に屬す。

(ハ) U.O.P. 特數よりの推定 供試 125 度バツフィンは沸點 220°/10mm にして常溫にて固體なる故 $d_{100}^{60F} (=d_{100}^{60F}) \rightarrow d_{100}^{60F}$ を求める時，結晶バツフィンの生成により見掛の比重の増加率大なり。E. S. L. Beale (J. Inst. Petr. Techn., 1937, 23, 219) に依れば， d 0.925 の含蠟油は 130°F 以上においては補正值 0.00034/°F なるが，同じ油の 130～60°F の補正值は 0.00045/°F となる。今供試バツフィンが常溫に於てもなほ液體なりと假定して上記の換算を行ふに，U. S. Bur. of Stand. Circular No. 57 (A. W. Nash 及び A. R. Bowen, The Principle and Practice of Lubr., Chapman and Hall Ltd., London, 1937, 2nd Ed. 336)，同じく Circular No. 410 (1936) (The Sci. of Petr. 前出，II，1156)，A.S.T.M. D 206 (A.S.T.M. Stand on Petr. and Lubr. Oct., 1938, 268) 等の何れの換算表を用ふるも， d_{100}^{60F} 0.8891 = A.P.I. (60°F) 27.7 となる。次に上と同様にこの蠟が 60°F に於ても液體なりとせば U.O.P. 特數 K は (Watson, 前出，II，1379) より沸點 380°/760 mm，A.P.I. 27.7 なるを以て第 2 表より 11.9，又 4.8 K.C.S./210°F 及び A.P.I. 27.7 として第 3 表より求めるも同じく 11.9 なり。これよりその分子量を求めれば約 350 となる。本バツフィンの平均分子量 350 ならば， C_nH_{2n+2} に於て $n=25$ に相當し，H の理論値は 14.3% なり。上述の U.O.P. の K は 11.9 ならば Wat-

son (前出，II，1381，Fig. 7) より $H=14.5\%$ にして兩者の値はよく一致す。

Waterman の環分析

125 度バツフィンは過剰の熱濃硫酸にて處理するも殆ど着色せず，又バツフィンは重量の減少，性質の變化等は殆どなし。従てその分子中に芳香族環を有せずと見做して誤りなかるべし。このバツフィン中のバツフィン鎖又はナフテン環の有無を數的に表現し得れば，續報の種々の成生物に就きその反應機構を説明するに便なるべく，これに就ては J. C. Vluyter, H. I. Waterman 及び H. A. Van Westen (J. Inst. Tech., 1932, 18, 735; 1935, 21, 661) の提唱する所謂 Waterman の環分析あり。これに依れば試料に芳香族環を含まざる場合その分子量，比重，屈折率が既知なればこれ等より % バツフィン鎖，% ナフテン環を求めるを得。前述の結果より 125 度バツフィンの平均分子量を 350 とすれば，本報文第 1 表及びこの文獻 (p. 663, Fig. 1) より

$$d_{100}^{60F} 0.794 = d_{100}^{60F} 0.7770, n_D^{20} 1.4323$$

$$\therefore \text{Spec. Ref. } \gamma_D^{20} = (n_D^{20} - 1) / (n_D^{20} + 2) = 0.3340$$

従て $\gamma_D^{20} = (\pm 0.0005/20) = 0.3340 - 0.0011 = 0.3329$ ；第 1 表より分子量 350 ならば $\gamma_D^{20} \rightarrow C_nH_{2n+2} = 0.3336$ ，ポリナフテン $= 0.3078$ ，故に % ナフテン環 $= (0.3336 - 0.3329) / (0.3336 - 0.3078) \times 100 = 2.7$ ，従て % バツフィン鎖 $= 97.3$ 。

摘 要

- (1) 合成潤滑油又はその添加剤に關する 1937 年以後の總括的文獻の主なるものを掲げたり。
- (2) 出炭坑産石油の分溜結果より，これが潤滑油原料としての性状を考察し，重質分はその石蠟を，輕質分はその芳香族炭化水素を原料として合成に依り表題の用途に用ふべく，又機械油分は低粘度，高凝固點等のためこの輕機械油として用ふるは不適當にして，重合その他の過程を経て合成するを適當とすべし。
- (3) 續報にて試料に供せし日石苗栗製油所製 125 度バツフィンの分子量は實測の結果，及び融點，比重，沸點，U.O.P. 特數關係の數値より推定して約 350 なり。従てその平均の分子式は $C_{25}H_{52}$ なるべし。
- (4) 同試料はその分子構造中に芳香族炭化水素を含まずとすれば，Waterman の環分析の結果よりバツフィン鎖 97.3%，ナフテン環 2.7% なり。

關係出版物

臺灣總督府中央研究所工業部報告

臺灣產石油の溶劑抽出に關する研究 (自第1報至第15報)

庄野信司

臺灣總督府工業研究所報告

第27號 同上 (第16-17報)

(昭和16年)

同上

製本控

1424	圖	982號	年	月	日
台灣總督府工業研究所報告					
第39號					
備考					部

昭和16年7月2日印刷
昭和16年7月5日發行

臺灣總督府工業研究所
臺北市中街一番地

印刷人 嶋 誠
東京市神田區美土代町十六番地

印刷所 三 秀 舎
東京市神田區美土代町十六番地

4,2
982

14. 21-982



1200501164224

1.21

152

終