ノ ー ト

飽和炭化水素及び脂肪酸メチル中でのオレイン酸
メチルヒドロペルオキシドの分解について

持 田 由 幸・山 田 富 司

神奈川県工学部(横浜市神奈川区六角橋 3-27)

The Decomposition of Methyl Oleate Hydroperoxide in Saturated
Hydrocarbons and Methyl Esters of Fatty Acid

Yoshiyuki MOCHIDA and Tomishi YAMADA

Faculty of Engineering, Kanagawa University
(3-27, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi)

The experiment on the decomposition of methyl oleate hydroperoxide(OMH) was carried out in methyl oleate, methyl linoleate, methyl laurate, decane, and dodecane.

It is assumed that the decomposition of OMH is uni- and bi-molecular decomposition in solvents.

The hydrocarbons hastened to decomposition of OMH than methyl esters of fatty acid.

It seemed that the each methyl esters made only a few contribution to decomposition of OMH.

1 結 言

著者らはオレイン酸メチル(以下 MO)の空気酸化における金属触媒の影響について検討する中で、特にバナジウムとモリブデンの塩化物が MO の酸化及び MO 中でのオレイン酸メチルヒドロペルオキシド(以下 OMH)の分解に特色ある作用を示すことを報告した¹⁾。バナジウムとモリブデンの塩化物は MO 中での OMH の分解を促進する作用が顕著であった。

ヒドロペルオキシド(以下 HPO)の分解反応に溶媒が影響するという報告がみられ、その溶媒の C-H 結合解離エネルギー²⁾、誘電率³⁾、粘度⁴⁾、等について色々と論じられている。

著者らは、OMH の分解に影響すると考えられる MO 以外に、更にラウリン酸メチル(以下 MLA)、リノール酸メチル(以下 MLI)、デカン(以下 DE)、ドデカン(以下 DO)中でも OMH を分解させたのでその結果を報告する。

2 実 験

2.1 試料

デカンとドデカン:市販特級品をそのまま使用した。

ラウリン酸メチル:市販ラウリン酸を常法によりメチルエステルとし、減圧蒸留して精製した(GLC 純度:99.3%以上)。

オレイン酸メチル:オリブ油を常法によりメチルエス

テルとした後、減圧蒸留し、更に尿素付加処理を繰り返して行い精製した(GLC 純度:99.3%以上, IR の AOCs 改良法⁵⁾によるトランス体含量:1%)。

リノール酸メチル:サフラワー油(リノール油脂 KK より入手)を常法によりメチルエステルとした後、減圧蒸留、尿素付加処理し、更にケイ酸カラムを通して過酸化物を取り除いた。(GLC 純度:99.8%以上, IR の AOCs 改良法⁵⁾によるトランス体含量:4%)

オレイン酸メチルヒドロペルオキシド:MO 100 g に過酸化ベンゾイル 0.1 g を加え、80°C で過酸化物価(以下 POV) 800 meq/kg まで乾燥空気を吹き込み、アルカリ洗浄後ヘプタン 300 ml に溶かし、88% H₂O-MeOH 溶液 500 ml で OMH を抽出する。H₂O と MeOH を室温で留去後、尿素付加処理して POV=5500 meq/kg(純度 90%)以上の OMH を得た。

2.2 実験方法

1 ml のアンプルに所定の濃度に調製した OMH-飽和炭化水素または脂肪酸メチルエステル溶液(POV=400~1200 meq/kg)の一定量を入れ、真空脱気、窒素置換を3回繰り返して行った後溶封し、恒温そう(80±0.03°C)に入れて OMH を分解させ、一定時間後取り出して冷却し、窒素気流下でアンプルを破断し POV を測定した。POV の測定は基準油脂分析試験法 2.4.12-71⁶⁾に従った。活性化エネルギーは OMH の分解温度を 70, 80, 90°C で行って求めた。

粘度測定は基準油脂分析試験法 2.3.9.1-71⁶⁾に従っ

Table-1 Rate constant, activation energy and reaction order of decomposition of OMH in saturated hydrocarbons and methyl esters of fatty acid.

Value \ Solvent	Decane	Dodecane	Methyl laurate	Methyl oleate	Methyl linoleate	Methyl oleate hydroperoxide
Measured reaction order	1.4	1.3	1.6	1.4	1.5	2*
Rate constant ($\times 10^{-4} l^a/mol^a \cdot \min$) (80°C)	4.0 a=0.4	5.0 a=0.3	2.6 a=0.6	2.3 a=0.4	2.4 a=0.5	4.5 a=2.0
Activation energy (kcal/mol)	19.3	18.9	23.9	24.3	23.1	24.8

* Calculated for reaction order=2.

Table-2 Physical properties of saturated hydrocarbons and methyl esters of fatty acid.

Value \ Solvent	Decane	Dodecane	Methyl laurate	Methyl oleate	Methyl linoleate
Kinematics viscosity (20°C, cSt)	1.2407 (1.2607) ⁷⁾	1.9642	3.55 (3.60) ⁸⁾	7.45 (7.23) ⁸⁾	5.33 (5.58) ⁸⁾
Refractive index, n_D^{25}	1.4119 (1.4119) ⁷⁾	1.4219			
Dielectric constant (20°C)	(1.991) ⁷⁾	(~1.991)	(3.539) ⁹⁾	(3.211) ⁹⁾	(3.355) ⁹⁾
C-H bond dissociation energy	(92) ⁸⁾	(~92)	(>77) -CH ₂ -CH-CH ₂ - H	(77) ⁸⁾ -CH-CH=CH- H	(76) ¹⁰⁾ -CH=CH-CH-CH=CH- H

() was literature value.

Table-3 Rate constant and activation energy of decomposition of OMH in saturated hydrocarbons and methyl esters of fatty acid by reaction order=1.5.

Value \ Solvent	Decane	Dodecane	Methyl laurate	Methyl oleate	Methyl linoleate
Rate constant ($\times 10^{-4} l^{0.5}/mol^{0.5} \cdot \min$)	5.0	6.0	2.4	2.7	2.4
Activation energy (kcal/mol)	21.1	18.9	23.9	24.5	23.1

た。

3 結果と考察

各飽和炭化水素及び脂肪酸メチル中における OMH の分解反応次数は OMH の初濃度 (400, 600, 800, 1000, 1200 meq/kg) から 4 倍まで OMH を分解させ、分解時間に対するグラフから OMH の各初濃度における初速度を求め、更に OMH の初濃度に対する初速度のグラフの接線のこう配から求めた。得られた結果及び活性化エネルギー、分解速度定数を **Table-1** に示す。

Table-2 に各飽和炭化水素及び脂肪酸メチルの物性を示す。

Table-1 によると反応次数はすべて 1.5 次に近かった。反応次数を 1.5 次として求めた分解速度定数、活性化エネルギーの値を比較のために **Table-3** に示す。

溶媒の炭素数の影響については炭素数の範囲を大きくとって比較するのが良いが、テトラデカン室温で O=

MH の溶解性が小さくなるので用いられず、またオクタンは蒸気圧が高い (オクタン: 125.6°C, デカン: 174.1°C/760 mm Hg) ので使用しなかった。DE と DO では **Table-3** に示す様に、差はわずかであるが粘度の高い方が OMH の分解反応は速くなり、一般に溶液の粘度が大きくなる程かご効果¹⁾はより著しくなることとは逆の結果を示した。

飽和炭化水素と脂肪酸メチルを比較すると明らかに **Table-3** に示されているように、飽和炭化水素中の方が OMH の分解速度は速い。脂肪酸メチルは飽和炭化水素より誘電率が高く、また C-H 結合解離エネルギーも小さいことから飽和炭化水素より OMH の分解を促進すると推定されるが、しかし粘度が高かご効果 (DO と DE の場合は逆の結果であった) のためか、あるいはエステル基の作用によるものが分解を妨げている。

MO と MLI を比較すると MO より粘度の小さい、誘電率の高い、C-H 結合解離エネルギーの低い MLI の

方がわずかであるが OMH の分解は速い。このことから、同一炭素数の直鎖脂肪酸メチルエステルの場合、二重結合の増加と共に OMH の分解を速められると思われる。

最後に、この実験に協力してくれた野田英見、山本高弘、佐藤敏明、伊藤良典、菊地 栄、守屋美代子君に感謝する。

(昭和 55 年 9 月 4 日受理)

文 献

- 1) 持田由幸, 山田富司, 油化学, **24**, 107 (1975)
- 2) N.M. Emanuel, E.T. Denisov, Z.K. Maizus, "Liquid phase oxidation of Hydrocarbons", Plenum Press. (1967) p. 79
- 3) たとえば, G.E. Zaikov, *Neftekhimiya*, **3**, 381 (1963)
- 4) たとえば, O. Dobis, J.M. Pearson, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 278 (1968)
- 5) 平山晴男, 下田善也, 中里 敏, 村瀬行信, 繁 猛, 高橋武臣, 渡辺 寿, 米山 智, 山下道大, 山中樹好, 吉田治郎, 油化学, **27**, 606 (1978)
- 6) 日本油化学協会編 "基準油脂分析試験法" (1971)
- 7) Arnold Weissberger, "Technique of organic chemistry", VII, Interscience Publishers Inc., New York (1955)
- 8) T.H. Goum, J.C. Vlugter, C.J.A. Roelands, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 433 (1965).
- 9) T.H. Goum, J.C. Vlugter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 675 (1964).
- 10) S. Korcek, J.H.B. Chenier, J.A. Howard and K.V. Ingold; *Can. J. Chem.*, **50**, 2285 (1972).