潤滑油留分の性状に対する電子線照射の効果*

長谷川恵之**, 小野寺 敬**, 泉 孝幸**

Effects of Electron Beam Irradiation on the Quality of Lube Oil*

by Keishi Hasegawa**, Takashi Onodera** and Takayuki Izumi**

Summary : Irradiation of high energy ionizing radiation to lube oil stock and heavy gas oil fraction was studied for the purpose of improving the viscosity characteristics of these oils. Phenol-extracted light lube oil stock and heavy gas oil, with 7~50 wt% of 140°F paraffin wax added, were irradiated by 5 MeV electron beam to the maximum dosage of 1.5×10^6 rads. It was observed that the pour point of wax-containing oil was lowered and the yield of wax through solvent dewaxing was decreased according to the dosage of radiation, thereby increasing the yield of dewaxed oil. It was found that both of the viscosity and the viscosity index of the oil increased remarkably after irradiation. For instance, heavy gas oil of 3.04 cS (210°F) viscosity and 74 V.I. produced the oil of 5.63 cS (210°F) viscosity and 118.5 V.I. by the process of adding 30 wt% of 140° paraffin wax, 8×10^5 rad irradiation, and suitable solvent dewaxing.

1 緒 言

石油炭化水素の化学的転化を誘起する手段のひとつとして、放射線照射（ γ 線、電子線、中性子線）を用いることは、通常の手段の熱エネルギー、光、放電、触媒、ラジカル開始剤など対比して、いくつかの特長があり、今後の原子力エネルギー利用の発達によっては大きな可能性を含んでいると思われる^{1),2)}。

鉱油潤滑油の放射線照射は、原子炉機器の潤滑油の放射線損傷劣化、耐放射線性状の観点からはすでに多くの研究がなされている。照射による最も顕著な変化は、粘度の上昇であり^{3)~6)}、Hausman や Kottcamp らによれば、通常の鉱油は $5 \times 10^5 \sim 10^6$ rad (1 rad = 100 erg/g のエネルギー吸収) の線量で著しく粘度が大きくなり、ついにはゲル化して固体となってしまう。また芳香族の含有率の大きなものの粘度上昇は少ない傾向が認められ、芳香族構造が放射線反応において一種の禁止剂的役割を果たすことが知られている⁷⁾。また鉱油に単に放射線照射を加えるのみで、粘度指数がわずかに向上することは Carroll によって報告されている。パラフィンワックスに放射線を照射すると、線量を増すに従い融点が低下するが、ある線量で融点が急上昇しゲル化する⁸⁾。また低分子の炭化水素の放射線分解は詳しく調べられていて、室温付近の液相で照射するときは、C-H、C-C 結合の切断で生じたフリーラジカルが主として反応に関与し、再結合反応で重質の液体生成物⁹⁾を多く生成することが、Dewhurst¹⁰⁾以来確かめられている。

筆者らは、室温あるいはそれ以上の温度での液相の石油炭化水素の放射線照射反応は、生成フリーラジカルの分解の少ない、つまり主として再結合反応が起るものと考え、潤滑油、あ

るいは軽油などにパラフィンワックスをかなり高含有率まで溶解し、これに放射線を照射した。その結果、油中に存在するパラフィンワックスの一部は、オイル分子（含環成分）と結合を生じ、オイル成分に転化し、粘度および粘度指数を著しく向上させることを見いだした。この方法は、かなり大量の放射線が必要とするのでガンマ線、あるいは加速器電子線による照射では工業的価値は薄いが、原子炉の有機減速機または1次冷却機として灯油軽油留分の使用が検討されている現在^{11)~14)}、ひとつの石油炭化水素転化法として考え、以下に報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

照射実験に供した炭化水素油試料は、フェノール抽出法で精製した未脱ろうの軽質潤滑油材（中東原油系、沸点範囲 340~500°C、含ろう率約 12 wt%、以下この試料油を L 油と略称する）と、これをプロパン脱ろうおよび白土処理して得られた軽質潤滑油材（38.7°C 動粘度：31.7 cS、流動点：-12.5°C、粘度指数：107、以下この試料油を LD 油と略称する）、および重質軽油（中東原油系、沸点範囲 250~420°C、含ろう率 9 wt%、以下この試料油を G 油と略称する）の3種である。照射の際添加するパラフィンワックスは融点 58.4°C で、Fig. 9 に示すような炭素数分布のものを使用した。またこのような液相炭化水素の放射線照射反応の機構および反応生成物を推定するために、市販試薬特級の *n*-デカン、デカハイドロナフタレン α -メチルナフタレンを模擬含ろう油として使用した。

2.2 電子線照射

放射線として 5 MeV の電子線を使用した。電子線照射は、日立製作所中央研究所の日立試作 2 号線形加速器によった。液体試料を均一に照射するために、Fig. 1 に示すような照射装置を作った。この容器は内側 60 mm ϕ × 100 mm のステンレス円筒で、側面に 0.1 mm 厚さのアルミニウムはくの電子ビーム入射窓を有する。上記線形加速器から放出される電子ビー

* 昭和 43 年 7 月 1 日受理

** 東亜燃料工業株式会社中央研究所（埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡 175）
Central Research Laboratory, Toa Nenryo Kogyo K.K. (175, Tsurugaoka, Ooi-Machi, Iruma-Gun, Saitama Pref.)

Fig. 1 Liquid Sample Cell for Electron Irradiation

は約 3 mmφ の太さでこの入射窓から容器内の液体試料 (200~300 cc) に入射吸収される。均一照射の必要上と発生熱を局在させないために、高速プロペラおよび入射窓直下より吹き込まれるガス気ほうとで十分なかはんを行なった。容器は水冷ジャケット中に収納し、サーミスタで液体試料温度を監視し、照射時の温度を 90~110°C に保持した。照射下では、酸素の存在できわめて酸化反応が進行しやすいため、窒素ガスで容器内および溶存酸素を置換した後、窒素を流通しながら照射を行なった。

照射に用いた電子線のエネルギーは 5.0 MeV で固定とし、平均とり出し電流値は測定しながら照射したが、ほぼ 100 μA の領域であり変化はなかった。照射線量を変化させる方法は、加速器の出力を固定し、つまり線量率を一定とし、照射時間を変化させた。試料への吸収線量は、電子線のエネルギー、平均電流測定値、試料の充てん量、照射時間から計算により求めた。

2.3 性状分析

すべての照射試料は、それぞれの非照射試料と組み合わせ、同一条件で処理して両者を比較し、その差から照射効果を検討した。

微量低温ろ過装置を用いて、小スケールのアセトン・ベンゼン溶剤脱ろう法を精密に行ない、照射油、非照射油のろ分収率および脱ろう油収率を測定し比較した。溶剤は、アセトン/ベンゼン=35/65、希釈比は、含ろう油/溶剤=1/2、最終冷却温度 -15°C で行なった。

流動点 (JIS-K 2269) の変化を、照射、非照射について、それぞれ脱ろう前、脱ろう後について測定し比較した。

脱ろう油の動粘度測定は JIS-K 2283、ウベローデ型毛細管粘度計にて 98.88°C と 37.77°C の 2 温度で測定し、この測定値より粘度指数を算出した。

放射線照射により、脱ろう油の平均分子量は大きくなり重質化することが考えられる一方、軽質の低分子成分の生成も予想され、沸点性状が変化するであろう。このため、脱ろう油の蒸留曲線 (ASTM D-1160) を測定した。

脱ろう油を白土処理 (80°C) した後、簡単な酸化安定性の試験を行なった。試料の 40 g を試験管に取り、鉄、銅、アルミニウム、鉛の金属片の存在下 127°C で、40 時間 170 cc/min の空気を吹き込み続けた後、スラッジ生成の有無、中和価、鉛

溶失量、粘度増加率などを測定した。

油中のパラフィンワックスの照射による反応を推定するために、*n*-デカンとデカリンまたは α-メチルナフタレンの 1:1 混合物を一定線量照射し、生成物をガスクロマトグラフで分析した。また、パラフィンワックスのデカリン溶液を種々の線量で照射した後、成分 *n*-パラフィン进行分析し、その減少速度を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 照射による流動点および脱ろう油収率の変化

各種含ろう油に放射線照射を加えることにより、その流動点は、照射量を増すに従って低下することが認められた。L 油、LD 油にパラフィンワックスを 7 wt% 添加したもの、および G 油のそれぞれに段階的照射量を加えたときの流動点の変化を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Effect of Irradiation on Pour Point of Waxy Oil

油中のパラフィンワックスが、C-C 結合の切断による分子の短少化を与えられていることのほかに、オイル成分分子と結合を生じ、分枝鎖または、含環構造となり、流動点に影響を与えることが示唆される。

Table 1 Yield of Oil and Wax after Electron Beam Irradiation (Acetone-Benzene Solvent Dewaxing)

Sample Code*	Radiation Dosage (10 ⁵ rad)	Feed (g)	Wax (g)	Dewaxed Oil (g)	Dewaxed Oil Yield (%)	Dewaxed Oil Pour Point (°C)
L	0	70.0	9.6	59.9	85.5	-7.5
LR ₁	1.2	147.3	16.0	130.5	88.5	-7.5
LR ₂	1.4	70.0	6.9	62.9	89.9	-10.0
LR ₃	1.5	70.0	6.8	63.0	90.0	-7.5
LD+PW ₁	0	88.4	6.6	81.8	92.6	-7.5
(LD+PW ₁)R ₁	0.15	87.5	4.1	83.4	95.2	-10.0
(LD+PW ₁)R ₂	0.50	88.2	3.5	85.4	96.5	-7.5
(LD+PW ₁)R ₃	1.0	88.5	3.1	85.4	96.5	-10.0
(LD+PW ₁)R ₄	1.5	89.5	2.5	87.0	97.2	-10.0
G	0	70.0	6.8	62.7	89.6	-10.0
GR ₁	0.13	70.0	6.1	63.4	90.5	-7.5
GR ₂	0.50	70.0	4.8	64.6	92.4	-10.0
GR ₃	0.82	150.9	9.5	140.2	93.1	-10.0
GR ₄	1.25	151.0	6.5	144.1	95.5	-10.0
GR ₅	1.4	70.0	3.7	65.9	94.2	-10.0

* L : Light lube stock, phenol extracted, before dewaxed

LD : The dewaxed oil of L

LD+PW₁ : Mixture (100wt-parts LD and 7 wt-parts Paraffin Wax)

G : Heavy gas oil fraction

PW : 140°F Paraffin wax

R : Indicates the sample was irradiated

次に、油中のパラフィンワックスがオイル成分に転化する収率を調べる目的で、脱ろう処理におけるろう分および脱ろう油分の収量を測定した結果は Table 1 となる。脱ろう処理は全試料について、できるだけ同一条件で行ない、脱ろう油の流動点を調べ、同系列試料で同一流動点を示さない場合は、脱ろう処理を繰り返した。結果を検討すると、放射線照射が、油中のパラフィンワックスの一部を油成分の方向へ転化せしめていることが認められる。

Fig. 3 は、照射量と含ろう油試料の wax/oil 重量比の変化の関係を示したものである。照射量が多いほど wax/oil 比は小さくなり、初期の wax/oil 比が大きいほどその減少こう配は大きいようである。

Fig. 3 Effect of Irradiation on Wax/Oil Yield Ratio at Solvent Dewaxing

3.2 照射後脱ろう油の粘度および粘度指数

L油および LD 油に 7, 10, 30, 50 wt% のパラフィンワックスを添加したもの、G油およびG油にさらに 10, 20, 30, 50 wt% のパラフィンワックスを添加したものに、種々の線量の電子線を照射した後、脱ろうして残余のパラフィンワックスを除いて得られた脱ろう油の粘度を、照射線量と対比して示すと Fig. 4 となる。

いずれの試料油も、照射に従って動粘度が増加するが少なくとも 1.5×10^9 rad までの線量域で、照射量-動粘度の関係は半対数表示で直線上に乗り、

$$\log \eta(T) = a(T) \cdot R + \log \eta_0(T)$$

$\eta(T)$: 線量 R (rad) を与えたときの $T^\circ\text{C}$ 動粘度

$\eta_0(T)$: 非照射の $T^\circ\text{C}$ 動粘度

$a(T)$: $T^\circ\text{C}$ 動粘度における Fig. 4 でのこう配

の関係が認められる。定数 a は、照射による粘度の増加速度を示すもので、試料の種類に固有のものと思われる。Fig. 4 をみると、同系列の試料では、パラフィンワックス含有率の高いものほど a の値が大きいこと、つまり、照射による粘度増加速度が大きいことがわかる。

次に 2 温度の粘度測定値から粘度指数を求め、これと照射線量の関係を示すと Fig. 5 のごとくなり、脱ろう油の粘度指数に対する照射の効果は明りょうである。特に軽油 (G油) の照射による粘度指数増加は著しく、非照射の V.I.=74 が 1.4×10^9 rad の照射により V.I.=108 となり、動粘度そのものも潤滑油材 (LD 油) よりも大となる。

Fig. 4 Effect of Irradiation on Kinetic Viscosity of Dewaxed Oil

Fig. 5 Relationship between Electron Dosage and V.I. of Dewaxed Oil

Fig. 6 Relationship between Initial Paraffin Wax Content and V.I. of Oil Dewaxed after Irradiation

粘度指数に対する、照射時のパラフィンワックス添加効果を調べた。試料油に段階量のパラフィンワックスを添加し、同一量の照射を与えた後、脱ろうして得られた生成油の粘度指数をそれぞれの照射時のパラフィンワックス含有率に対比すると Fig. 6 となる。LD 油、G 油とも、パラフィンワックス添加なしでも、照射により粘度指数は増加するがその増加率は少ない。一方パラフィンワックスをこれらに添加して、初期のパラフィンワックス含有率を高くするに従って、脱ろう油の粘度指数が増大することが見いだされた。G 油に 50 wt% のパラフィンワックスを添加して 0.8×10^9 rad 照射した後、脱ろうして粘度指数 127.5 (流動点 -7.5°C) の生成油が得られる。

3.3 蒸留性状および酸化安定性

照射油の粘度が大きくなることは、平均分子量の増大、沸点上昇を示唆する。G 油に 1.3×10^9 rad および 1.4×10^9 rad 照射し、脱ろうして得られた生成油について、蒸留性状を調べた結果を Fig. 7 に示す。照射と非照射の差は、初留近傍ではほとんどないが、20%以上では照射に従い急こう配で高沸点側へ移行している。比較のため LD 油非照射の蒸留曲線を併載したが、照射した G 油の 20% 以上留出油では、LD 油よりも高沸点となることが推定される。照射による低沸点物の生成は脱ろう油中には認められなかった。

Fig. 7 Comparison of Distillation Curve of Irradiated Oil with that of Unirradiated

放射線照射した鉱油は、一般に酸化安定性が劣化すると考えられる。それは、照射によって起る脱水素反応から二重結合（主にトランスビニレン）が生成すること、およびラジカル再結合により分岐鎖が増加し、第三級炭素が増加

Table 2 Relative Oxidation Stability of Irradiated Oils (40 g Oil, with Fe, Al, Cu, Pb, 127°C , 170 cc/min Air, 40 hr)

Sample (Dewaxed)	Radiation Dosage (10^9 rad)	Haze	Sludge	Pb-loss (mg)	N.N.	Vis Increase (%)
L	0	no	no	3.4	0.32	6.4
LR ₁	1.2	no	no	49.1	6.72	1.7
LD	0	yes	yes	113.1	7.96	34.6
(LD+PW ₇)R ₁	0.15	no	no	4.6	0.76	2.3
(LD+PW ₇)R ₂	0.50	no	no	7.6	0.96	5.4
(LD+PW ₇)R ₃	1.5	no	no	33.7	5.8	27.3
(LD+PW ₃₀)R	0.82	no	no	39.9	8.53	59.6
G	0	yes	yes	0.2	0.90	17.0
GR ₁	0.82	no	no	32.5	2.41	32.3
GR ₂	1.25	no	no	36.5	2.74	30.5

することが予想されるからである。ここでは、前述した簡単な酸化試験法により、各種の試料の照射、非照射について試験し、比較した結果を Table 2 に示す。鉛溶失、中和価、粘度増加率の点で、照射油は照射量が増すほど劣化する傾向が認められるが、照射線量を適当に制限することにより、有害程度の劣化は避けようと思われる。濁り、スラッジの生成の点では照射油はすぐれ、非照射油で多量にスラッジ生成した場合も、同種の照射油では清澄であった。

3.4 照射反応生成物の考察

n-デカンに照射し、ガスクロマトグラフで分解生成物を調べた結果を Fig. 8 A に示す^{脚注1)}。親分子の C_{10} よりも大きい $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{20}$ の *n*-および *i*-パラフィンの生成が認められる。 C_{20} 以上の大きなものは生成しない。*i*- C_{18} , C_{19} , C_{20} と考えられるブロードなピークが大きい。これらは C-C 結合の解離で生じた種々の大きさの *n*-アルキルラジカル ($\text{C}_1\sim\text{C}_9$)、および C-H 結合の解離で生じた *i*-または *n*-デシルラジカル、それと水素原子が、種々の組合せで再結合して生成するとして説明できる。*i*-パラフィン、特に *i*- $\text{C}_{18}\sim\text{C}_{20}$ が多量に生成することは C-H の切断および $\text{C}_1\sim\text{C}_9$, $\text{C}_2\sim\text{C}_9$ の切断のひん度が多いことを示すものと考えられる。また *n*-デカンとデカリンおよび *n*-デカンと α -メチルナフタレンの 1:1 モル比混合物の照射

生成物を調べた結果を Fig. 8 B に示す。いずれも、*n*-デカンだけの照射生成物と同じものに重複して、デカリンまたは α -メチルナフタレンからの分解フラグメントと *n*-デカンからのフラグメントの再結合反応生成物と思われるものが認められる。

Fig. 9 は、デカリンに前記の実験で用いたパラフィンワックスを 12 wt% 溶解したものを、4.6,

Fig. 8 Gaschromatograph Assignment of Radiolysis Products of Model Waxy Oil

脚注 1) 分析条件は次のとおり。

Sample : 5 μl
 Column : Thermol 3,
 6 mm $\times$ 3 m
 Temp. : $110\sim 300^\circ\text{C}$,
 $8^\circ\text{C}/\text{min}$
 Detect : 300°C , T.C.
 Carrier Gas :
 He 200 ml/min

Fig. 9 Analysis of Paraffin Wax in Decahydronaphthalene after Various Degree of Irradiation

9.2, $18 \times 10^9 \text{ rad}$ の3段階で照射し、ガスクロマトグラフで、パラフィンワックスの各成分の n -パラフィンが照射に従って減少する様子を調べた結果である。このうち主な成分および全パラフィンについて、照射線量と減少速度の関係をみると Fig. 10 のようになる。したがって、減少反応は照射量を時間と置換すれば、各成分について同速度定数の1次反応であると考えられる性質のものである。つまり放射線を一定の強度で照射しているときのみに起ることを除けば、通常の1次反応と同じ減少の仕方である。このことは、後に述べる照射下の分子の1次解離および水素引きによるラジカルの生成速度が線量率(単位時間の照射量)および各成分の濃度の1次に比例することから容易に説明が可能である。

以上の考察から、パラフィンワックスをオイルというマトリックス中で照射を行なった場合は、パラフィンワックスから

Fig. 10 Scheme of Decrease of Paraffin Wax in Decahydronaphthalene by Irradiation

のフリーラジカルの大部分は、主にオイルから生成したフリーラジカルと再結合し、その結果生成物のはもはや n -パラフィンに止まるものは少なく、複雑なオイル分子に近いものとなると考えられる。実際の反応は非常に多岐にわたり単純ではないであろうが、主なものは次のように考えられる。

M はオイル成分分子, $n-C_m$ は炭素数 m の n -パラフィンである。照射生成物のうち、式 (7), (8) および (10) による, M' , M'' , M''' はもとのオイル分子よりもかなり大きな分子量を有し、複雑な長いパラフィン鎖を有することが考えられ、これらが、生成油の粘度、粘度指数の増加に寄与しているのである。

4 総括

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

①含ろう油に放射線照射するとその流動点が下がり、溶剤脱ろ処理をすると、ワックス分の減少、油分の増加が認められた。②この照射後脱ろして得られた生成油は、粘度、粘度指数が著しく増加し、その増加率は原料中のワックスの含有率が大きいほど、また照射の量が多いほど大である。③これは、照射によりパラフィンワックスとオイル分子相互に結合が生じ、長い側鎖を有する高分子量生成物がオイル成分となるからであろう。この方法により、低粘度、低粘度指数の軽油などを、高粘度かつ高粘度指数の潤滑油へ転化する可能性がある。

文 献

- 1) 古賀雄造, 長谷川恵之, 石油誌, 7, (4), 23 (1964).
- 2) 田畑米穂, 石油誌, 11, (5), 24 (1968).
- 3) Hausman, R.F. et al., *Lubrication Eng.*, 13, 199 (1957).
- 4) Carroll, J.G. et al., *ibid.*, 12, 305 (1956).
- 5) Bolt, R.O., Carroll, J.G., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 221 (1958).
- 6) Kottcamp, C.F. et al., *ASLE Trans.*, 2, (1), 7 (1959).
- 7) Burton, M., *J. Phys. Chem.*, 61, 1461 (1957).
- 8) Charlesby, A., *Proc. Roy. Soc.*, 80, 5607 (1958).
- 9) Lucchesi, P.J. et al., 5th World Petrol. Congr., Section-X, Print 9 (1959).
- 10) Dewhurst, H.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5607 (1958).
- 11) Brodskii, A.M. et al., *Kinetics and Catalysis*, 4, (3), 291 (1963).
- 12) Brodskii, A.M. et al., *Proc. of All Union Conf. on Rad. Chem.*, II, 295 (1960).
- 13) Brodskii, A.M., AECL-2330, 63 (1964).
- 14) Polushkin, K.K., *Proc. of 3rd Inter. Conf. of Peaceful Uses of Atomic Energy*, 5, p/307 (1964).