燃 料 油 の 酸 化 防 止 剤

Antioxidants for Fuel Oils

平 川 芳 彦*

Yoshihiko Hirakawa

I. ま え が き

原油から蒸溜によつて得られる直溜ガソリンのみでは燃料としてのガソリンの需要に応じきれないので、熱分解、接触分解などが行われるようになった。これら分解ガソリンは長く放置すると変色して遂には樹脂状のいわゆるガム質を沈積するに至るので、早くからその劣化機構の究明とその対策が研究されている。また最近になつてジェット燃料や重油の劣化防止が問題になつて、その対策も酸化防止剤の使用により解決しつつある。

酸化防止剤を含む燃料油の添加剤に関しては山本晴次氏が本誌に最近綜説を発表されている¹⁾ので駄足を加える必要もないが、本号は「酸化防止剤」特集号なので焦点を絞つて述べてみたい。

II. ガソリンの酸化

分解ガソリンの劣化は自動酸化によるもので、まず有機過酸化物を生じ、次にこれが複雑な分解を起してアルデヒド、ケトン、エポキシド、有機酸、炭酸ガス、水などになり、更に重合、縮合していわゆるガム質を生成することは 1920 年代後半には既に判明しており、分解ガソリン中の過酸化物生成量は直射日光の下で酸素または空気の共存する時に最も多く、酸素の存在しない場合は非常に少く、酸素があつても暗所ではほとんど生成しないことも判つている²⁾。最近では光、熱、重金属イオン、または特定の反応条件で炭化水素が活性化されて遊離基を生じ、これが酸素を吸収してヒドロ過酸化物基を生じ、次のように連鎖反応を行うものと考えられている³⁾。

なおガソリンの劣化を表示する試験法としては

(1) 誘導期間法：試料の酸化安定性を評価し、ガソリンの貯蔵中のガム生成傾向の指針として用いられる。

(2) 実在ガム法：エンジンにおいて試料が気化する際に不揮発性物質として滞積するガム量を示すもので、貯蔵中のガム生成傾向の指針とはならない。

(3) 潜在ガム法：航空ガソリンの貯蔵中におけるガムおよび四エチル鉛に基く鉛の沈着物の沈積傾向を示す。

(4) 銅皿ガム法：酸化触媒としての銅の存在における蒸発残留物を測定する。

の 4 種があり、非公式ながら過酸化価の測定も行われることがある。

III. 酸化防止剤の機能

1923 年、Jorisson は²⁾、物質 A が過酸化物 A(O) となり、物質 B が A(O) と反応して自身は過酸化物 B(O) になるとともに A を遊離し、更に生じた A(O) と B(O) が反応して A と B を再生し分子状酸素を遊離する反応において、B(O) が A よりも A(O) と反応し易いときにこの物質 B を酸化防止剤と呼ぶと述べている。即ちガソリンの酸化は自動酸化であるが、酸化防止剤の酸化は電子の授受によるもので通常可逆的に再生し得る。従つて酸化防止剤は 1 万分の 1 とか 10 万分の 1 (重量) の添加でその効果を発揮できるのである。

最近の考え方では、酸化防止剤はガソリンの酸化における遊離基またはヒドロ過酸化物基などと反応してエネルギー準位の低い化合物を生成し、連鎖反応の開始と生長を不可能にし、この反応生成物をお互に結合しあうかまたは比較的安定な化合物へ分解するものと考えられている⁴⁾。

製造直後のガソリンに酸化防止剤を加えると遊離基や過酸化物の生成量がまだ少いのでその効果が少量で長期間有効なのは当然であるが、過酸化物の生成の始まつているものに加えると過酸化価は最初低下してそれから増加する。また一度ガムを生成したものに加えても、それ以後のガムの増加は食い止めることができるが、これ

* 日本石油化学株式会社 (旧日本石油株式会社)

を減少させることは不可能である⁵⁾。

酸化防止剤に要求される酸化防止能以外の性質としては、ガソリンに対する溶解度が大きにこれに着色せず、長距離パイプ輸送を考えると、汚染水やパイプライン腐蝕防止剤など相当に広い範囲の pH に亘つて水に対する溶解度が小さいことが必要で、毒性や取扱い上の不便の少ないものが望ましい。

IV. ガソリンの酸化防止剤

現在までに酸化防止剤として文献特許に記載された化合物は極めて数多いが、これらはほとんど (1) フェノール類、(2) 芳香族アミン類と (3) アミノフェノール類のどれかに入る。

フェノール類の分子構造と酸化防止剤の関係については、最近熱分解ガソリンに対するもの⁶⁾と軽質潤滑油に対する論文⁷⁾とがあるが、主要化合物の効果を比較すれば第1表の通りである。この表を見て判ることは同じ化

第 1 表

フェノールの置換基			ガソリン中 ⁹⁾		軽質潤滑油中 ¹⁰⁾	
2 位	4 位	6 位	比防止能	順位	誘導時間*	順位
Me	Me	Me	0.72	2	72時間	最下位
Me	Me	<i>n</i> -Bu	0.46	6	72 "	"
Me	Me	isoBu	0.55	4	72 "	"
Me	Me	secBu	0.49	5	150 "	7
Me	Me	<i>t</i> -Bu	1.00	1	250 "	6
<i>t</i> -Bu	Me	H	0.42	7	150 "	7
<i>t</i> -Bu	Me	<i>t</i> -Bu	0.59	3	400 "	3
<i>t</i> -Bu	Et	<i>t</i> -Bu			500 "	2
<i>t</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	<i>t</i> -Bu			575 "	1
<i>t</i> -Bu	secBu	<i>t</i> -Bu			350 "	4
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	0.28	10	150 "	7

供試化合物総数

37

27

* タービン油の Staeger 式酸化安定度試験法

合物がガソリンと潤滑油ではその効果の順位に相当差のあることで、これは炭化水素の種類によつて酸化防止剤に対する感応性に差異のあることを示すものだろう。しかしフェノール、クレゾール類、キシレノール類はいずれの論文でもほとんど効果なく、これらは 10%NaOH 溶液に可溶であつて、効力のあるものはほとんどいずれも立体障害を起して不溶性である。またクロム酸でこれらの化合物を酸化するとき、酸化防止能の大きいもの程激しく反応することと、2,6-第3級ブチル-4-メチルフェノールを酸化して得られるものは予期される酸ではなく、白色結晶状のアルデヒドでそれ自身油溶性で誘導時間 150 時間を示すことは興味のあることである。

現在主として用いられている 2,6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール (以下 Ph と略す)、*N,N'*-ジ第2級ブチル-パラフェニレンジアミン (以下 NH と略す) と *N*-正ブチル-パラアミノフェノール (以下 NHPH と略す)

の酸化防止剤としての効果は多くの文献に発表されているが、ガソリンに要求される性質がただ単に純炭化水素の酸化安定性のみではないので一長一短あるようである。即ち四エチル鉛 (以下 TEL と略す) を 2 cc/gal 含む未処理分解ガソリンに対する効果は第2表の通りで、

第 2 表

添加剤濃度, lb/5,000 gal	0	0.83	2.08	4.17
	誘導期間 (分)			
添加剤なし	135			
Ph		215	275	425
NH		405	605	750
NHPH		470	680	

NHPH, NH, Ph の順に効果が低下するが TEL を含まない熱分解ガソリンを硫酸洗滌して精製度を向上すると Ph が NH の効果に近づき⁸⁾、分解ガソリンに金属を含むときは第3表の通り Ph の方が優秀である⁹⁾。また直

第 3 表

	金属なし	鉄	鉄と銅
	誘導期間 (分)		
添加剤なし	45		20
Ph	260	220	120
NH	495	230	115
NHPH	460	240	115

溜ガソリン 22%, 熱分解ガソリン 32%, 接触分解ガソリン 46% から成る自動車ガソリンに TEL 含有量を变化させたときの効果は、誘導期間では Ph が最下位であるが、銅皿ガムでは比較的よく第3表の傾向がうかがえる¹⁰⁾。

航空ガソリンについては TEL 含有量が多いのと不安定成分が少ないので、潜在ガム、過酸化合物と外観はいずれも Ph が最優秀で、NHPH, NH の順に効果が低下する⁸⁾。そして TEL に掃気剤その他を加えたエチル液に対する効果も同じく Ph が最高位である⁸⁾。次にエンジンの汚れに対する影響は、シボレーエンジンにおける自動車ガソリンの FL-2 試験¹¹⁾、および TEL 入り航空ガソリンの実用航空エンジンにおける試験⁸⁾とも Ph が最も悪影響少く、NH, NHPH の順に影響が出て来る。また Ph と NH の 33 1/3% トルエン溶液を通気容器に入れて 125°F で 18 時間貯蔵した前後の試料のイソペンタン不溶分と航空ガソリンに添加したものの潜在ガム量を測定した結果は、Ph を入れたものの方が老化の影響少く、これは空気または酸素との反応において Ph はほとんど酸素を吸収しないが、NHPH, NH の順でこれらは酸素を吸収し易いことと一致する傾向である⁸⁾。また水による除去性は pH 1~9.8 の各種緩衝液に対する溶解除去率が Ph は総て 0 であるが、NH は pH 5.9 以上

において 7~8%, 2.8 以下において 94% 以上であり, NHPH は pH 5.9 において 48% を示すのみで 7.9 以上で 83~95%, 3.8 以下で 92% 以上除去される⁸⁾。パイプライン用腐蝕防止剤についても Ph は損失 0 で, NH がこれに次ぎ, NHPH が最も多く損耗する。毒性の点からいえば Ph はほとんど心配なく¹²⁾, NH は皮膚に対して刺激を与え, 直ちに石けん水で洗滌除去しなければ障害を起す¹⁾。NHPH はそれ程ではないがやはり幾分皮膚に刺激を与える⁹⁾。取扱い上の便からいえば Ph は何等特殊の注意を要しないが, NH と NHPH は酸素を吸収するので空気との接触を遮断しなければならない¹⁾。

以上要約すれば現在用いられている 3 種の添加剤のうち Ph は NH や NHPH に比して酸化防止能それ自身は幾分劣るが, TEL や金属イオンの存在, エンジン汚れに対する影響, 水による除去され難さ, 衛生上および取扱い上などですぐれているといえる。これらの添加剤の商品名と製造会社名は,

Ph: DBPC (Koppers Co.); Ionol (Shell Chemical Co.); Lubrizol 817 (Lubrizol corp.); Paranox 441 (Enjay Co.); Tenamene 3 (Tennessee Eastman Co.)

NH: Du Pont Gasoline Antioxidant No. 22; Tenamene 1 (Tennessee Eastman Co.); U.O.P. Inhibitor No. 5.

NHPH: Du Pont Gasoline Antioxidant No. 5 (主成分 50%, 無水メタノール 20%, 無水イソプロパノール 30%); Tenamene 2 (Tennessee Eastman Co., 主成分 48%, イソプロパノール 52%); U.O.P. Inhibitor No. 4 (主成分約 50%, *N,N'*-ジ正ブチル-パラフェニレンジアミン少量)。

その他: Du Pont Gasoline Antioxidant No. 6 (主成分 *N*-イソブチル-パラアミノフェノール 50%, 無水メタノール 20%, 無水イソプロパノール 30%); U.O.P. Inhibitor No. 1 (Hardwood 乾溜物)。

これらの酸化防止剤はその電子授受の機能を利用してガソリンのスイートニングに利用され, また第 2 次添加剤としてガソリンの自動酸化の触媒として働く銅その他の金属イオンの活性を抑制する金属不活性化剤があるが, これらは本論から離れるので山本氏の綜説を参照されたい。

V. 軽油, 重油の酸化防止剤

ジェット燃料の酸化防止剤としては大体においてガソリン用のものが用いられるが, 軽油, 重油となると大分

変つて来る。即ち軽油には釜残重油のような多量の残溜炭素分はないが, 少量の O, S, N を含んだ化合物が存在し, これらは空気と接すると反応を起して油に不溶性の凝縮物となり, 時間とともにスクリーンやノズルを詰めるスラッジ質となる。そしてこの反応は水分があると著しく増加する¹³⁾。重油では釜残分が多量に含まれるのでこの上に残溜炭素分の問題があり, また残溜炭素分となるような成分は上述のスラッジ生成反応の核となるので更にスラッジ生成量は多くなる。そしてこの傾向は接触分解軽油の量が多くなると甚しくなる。

このような軽油, 重油のスラッジ問題を解決する添加剤も数多く発表されているが, 大別すればスラッジ生成を防止するもの, 従つて酸化防止剤といえるものと, スラッジの生成は止むを得ないとして生じたスラッジを油に分散させてスクリーンやノズルを詰めることのないようにする単なる分散剤とがある。ここでは前者として Dispersanto FO (Oronite Chem. Co.); Du Pont Fuel Oil Additive No. 2; U.O.P. Inhibitor No. 176-5; Santolene H (Monsanto Chem. Co.) などがあることを述べておくが, その成分はどれも公表されておらず, 使用目的や効果にも大分差があるようである。

文 献

- 1) 山本晴次: 有合化 **13**, 160 (1955)
- 2) V.A. Kalichevsky, B.A. Stagner: *Chemical Refining of Petroleum*, Revised Ed., Reinhold Pubg. Corp. (1942)
- 3) 増尾富士雄: 化学の領域, **6**, 2 (1952)
- 4) "Du Pont Gasoline Antioxidants Nos. 5, 6 & 22": Du Pont Tech. Bulletin AO-55.
- 5) "The Use of U.O.P. Inhibitors": U.O.P. Booklet No. 224, Revised Ed. (1940)
- 6) R.H. Rosenwald, J.R. Hoatson, J.A. Chencicek: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 162 (1950)
- 7) J.I. Wasson, W.M. Smith: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 197 (1953)
- 8) M.C.K. Jones, A.R. Jones, B.R. Strickland: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2721 (1952)
- 9) "Impruvol 33": Koppers Co. Bulletin C-3-179.
- 10) "Stability of Present-Day Gasoline": Du Pont (1952)
- 11) R.E. Albright, F.L. Nelson, L. Raymond: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 897 (1949)
- 12) "Di-tert-Butyl-para-Cresol": Koppers Co. Bulletin C-O-115.
- 13) "Dispersant FO": Oronite Chemical Co. Tech. Bulletin.