

脂肪油に對する超高周波暈光放電に就いて (第1報)

井 街 仁

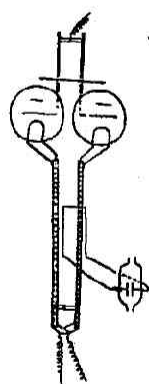
緒 論

脂肪油に對する放電作用の研究は相當に古くより始められて居り、殊にホルトル油の製造に關して和蘭、獨逸に於いて前大戰當時既に工業化も進められて居るのであるが、其の理論的研究に就ては殆んどなく周波數についても唯旨目的に 500~ が最適周波數なりとして用ひられて居るかの感が深い。著者は放電の周波數を高めたならば反應に對する作用は遙かに顯著となるであらうと豫想し、大豆油、棉實油、菜種油、及び鑛油に對して超高周波暈光放電を行ひたり。

實 驗 装 置

第1圖は實驗に用ひたる超高周波發振回路にしてこの回路にて $100 \times 10^6 \sim$ の超高周波を得たり。

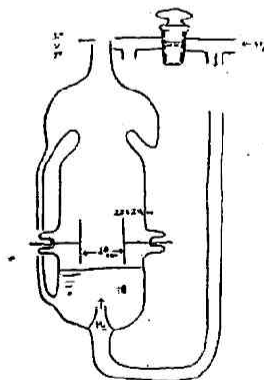
高周波電壓は高壓真空管電壓計*により測定し、電流は反應管の極く近くに直列に高周波電流測定用電球を入れて測定したり。



第1圖

RT-323×2
強制空冷管ヲ水
冷ニシテ用フ

フィラメントノレ
ヘル線ヲ長さ約
100 釐ニシ フィ
ラメントヨリ反
應管ニ電力ヲト
リ出ス



第2圖

反應管は第2圖の如きものをテレックスにて作りたる最も簡單なるものにして、其の效率については最上のものにはあらざるも反應の様子を調べる上には便利なり。電極の面積は 400 mm^2 にして 20 mm を距て、對置しあり。材料は Fe, Ni, 及び Fe—Cr 合金等を用ふ。

* 無線資料, 7巻, 4號, 6頁.

實 験

試料油を先づ反應管に入れる。油の上面が電極下端の1極下のとき油量は丁度 50 c.c. なり。装置内及び油内の空氣及び含有ガスを充分にポンプにて引き追出す。次に反應管の底部より硫酸にて脱水したる H_2 を通じ、油を攪拌し同時に油を電極面に飛散さす。電極表面は放電中常に油膜にて被はれる様に水素の量を加減す。この場合放電管内の壓力は大體 10 mmHg のとき放電は安定し、又油の飛散状態も最良なり。

次に放電時に於ける油の温度は放電開始以後5分~10分にて $120^{\circ}C$ 近く上昇し、大體實驗中一定に保たれたり。又棉實、大豆、菜種油につきて殆んど之等の條件は相異は認められず。

放電電流、及び放電電壓は發振管の陽極電壓 2500 V とし、陽極電流は 240~300 mA なり。而してこの場合に於て反應管の兩電極間にかゝる電壓は 100~120 V にして放電電流は陽極電流と殆んど一致せり。

放電時間が 30 分、60 分、90 分、120 分、のときの油の性質の變化を測定せり。

第一表 棉 實 油

性 狀 \ 放電時間	0.	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間	3時間
分 子 量	883.9		1075.9	1182.3	1237.5	2094.4
凝 固 點	$-7^{\circ}C$		$-3^{\circ}C$	$-2.6^{\circ}C$	$-1^{\circ}C$	$+1^{\circ}C$
沃 素 價	131.9		129.6	118.8	115.9	111.3
粘 度 係 數	28.0	36.0	46.6	73.5	58.4	817.0
比 濁 度	14.0	13.0	11.0	14.2	17.0	41.5

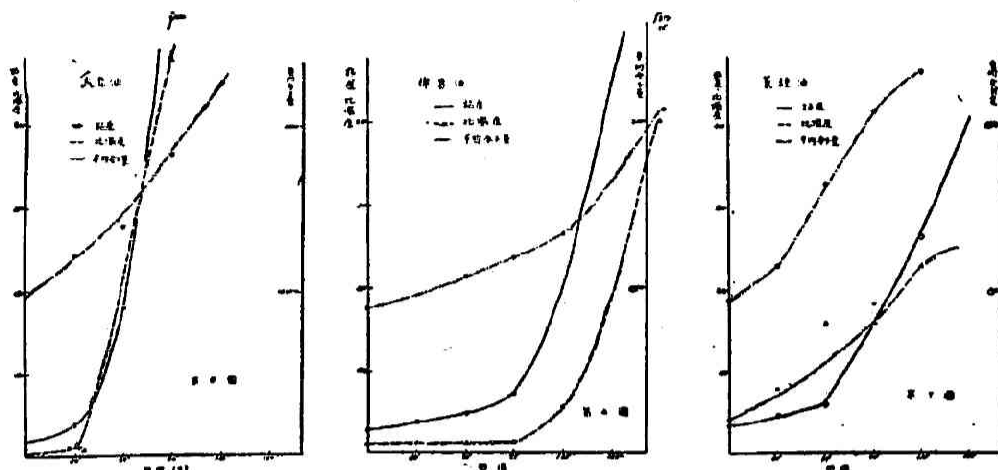
第二表 菜種油 (白紋)

性 狀 \ 放電時間	0.	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間	3時間
分 子 量	934.4	1145.3	1636.7	2079.5	2306.3	
凝 固 點	$-20^{\circ}C$	$-16^{\circ}C$	$-12^{\circ}C$	$+2^{\circ}C$	$+3^{\circ}C$	
沃 素 價	98.9	91.3	87.1	84.1	80.3	
粘 度 係 數	33.6	46.0	61.6	183.5	280.0	
比 濁 度	4.1	8.2	16.0	16.0	33.5	

第三表 大 豆 油

性 狀 \ 放電時間	0.	0.5時間	1時間	1.5時間	2時間	
分 子 量	953.7	1208.0	1386.3	1831.4	2206.0	
凝 固 點	$-10^{\circ}C$	$-7^{\circ}C$	$-1^{\circ}C$	$-0.5^{\circ}C$	$+2.5^{\circ}C$	
沃 素 價	121.2	118.7	108.0	101.5	102.0	
粘 度 係 數	18.3	38.5	184.8	1490.0		
比 濁 度	3.6	9.6	21.8	43.0	37.4	

之等3表を曲線上に示すと第3, 4, 5圖の如し。



實驗考察

放電による諸性狀の變化狀態を見るに、殊に粘度及び比濁度の測定結果は500～の放電結果と餘程趣を異にしてゐるのである。超高周波に於ては粘度と比濁度とが殆んど並行して上昇してゐる事より、粘度と比濁度と因果關係があるのではないと思はれる。

比濁の原因としては所謂“ホルトルフィツシュ”であるが、從來の考へ方と異り本實驗に於ては放電の極めて初期に於て既に“フィツシュ”は生成してゐると考へざるを得ないのであり、“フィツシュ”は普通有機溶媒に溶解せず極めて高度の重合生成物であらう。この“フィツシュ”が粘度指數を高める一つの原因であることも同時に考へられる。次に放電に使用される電力(反應管に入れる)を極めて大雑把に500～と 100×10^6 ～について比較すると、菜種油について次の様な結果を得たのである。

使用周波数	試料油量	放電電流	電 壓	粘度が2倍になるまでの時間
500～	50 c.c.	3 mA	5000 V	21時間
100×10^6 ～	50 c.c.	300 mA	100 V	50分

即ちこの結果より見るも 超高周波放電による方が遙かに能率よく重合反應が行はれる事が分る。

機 構

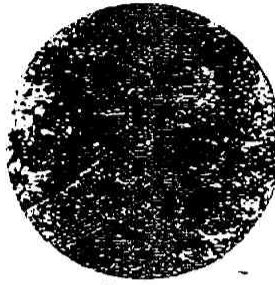
放電に於ける反應の機構としては脱水素、水素添加、重合、解重合の4段階が行はれるとす

“ホルトル・フィツシュ”の顯微鏡寫眞

(90倍)



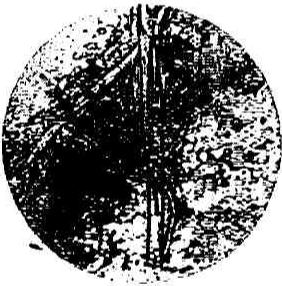
大豆油 No. 15
放電時間 1時間40分



同 左



同 左



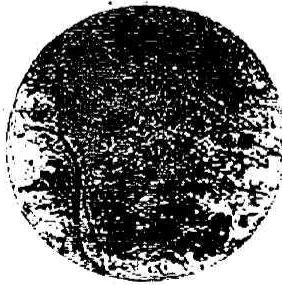
菜種油 No. 26
放電 1時間30分



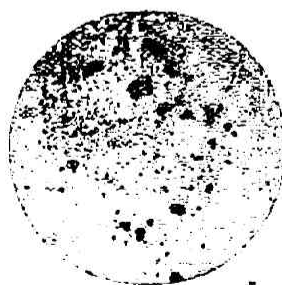
棉實油 No. 28
放電 1時間10分



棉實油 No. 28
放電 1時間10分



蓖麻子油 No. 47
放電 2時間



同 左

る説を支持するのである。又本実験だけで複雑な脂肪酸のグリセリドの如き試材の反応機構を云々するのはおこがましい次第であるが、E. Eichwald* は脂肪酸のグリセリドの電気重合法による重合はグリセリンの部分は重合に興つてゐないと述べ、實驗的にはグリセリンを数日間放電處理するも粘度の上昇を殆んど認めてゐないのである。しかし著者は之に對しグリセリン (武田, extra pure) を $100 \times 10^6 \sim$ にて脂肪酸グリセリドと同様條件にて放電處理したるに放電2時間にて7.15倍の粘度上昇を測定したのである。そこで周波數のかゝる高い放電にては低周波にては得られざるグリセリンの部分の重合を伴ふ爲めに反應が速に行はれると同時に低周波にては得られざる高度の重合を得るのではないかと考へたのである。

筆者は東京芝浦電気株式会社電子工業研究所長 濱田成徳氏並びに西堀榮三郎博士、太田芳雄學士に對し終始御懇篤なる御指導と御鞭撻下されし事を篤く感謝し、併せて本稿發表に先立ち御閱覽を給はりたる堀場先生に深甚の謝意を表すものなり。

東京芝浦電気株式会社

電子工業研究所

(昭和19年3月25日受理)

* Z. für Angewandte Chemie 35, 505, 1923.

THE EFFECT OF SUPER HIGH FREQUENCY GLOW DISCHARGE ON FATTY OIL.

By J. IMATI.

(Abstract)

In the synthesis of lubricant oils by the 'Voltol Process,' the effect of the discharge ranging in frequency from 500 to 100×10^6 cycles on the viscosity, the iodine value, and the mean molecular weight was examined. The laboratory results obtained show that the discharge at 10×10^6 cycles is far higher in efficiency than at 500 cycles. A microphotograph of the 'Voltol Fisch' was taken.

*Electronics Research Laboratory,
Tokyo Shibaura Denki K. K., Kawasaki.*

(March 25, 1944)