

自動酸化による食品油脂の劣化（第2報）：オレイン酸の自動酸化過程における過酸化物の生成速度と分解速度

| | |
|----------|---|
| 著者 | 幡手 泰雄, 大曲 浩二, 碓 醇 |
| 雑誌名 | 鹿児島大学工学部研究報告 |
| 巻 | 27 |
| ページ | 193-200 |
| 別言語のタイトル | Degradation of fats and oils by autoxidation II : production and decomposition rates of peroxides during the autoxidation of oleic acid |
| URL | http://hdl.handle.net/10232/11320 |

自動酸化による食品油脂の劣化（第2報）：オレイン酸の自動酸化過程における過酸化物の生成速度と分解速度

| | |
|----------|---|
| 著者 | 幡手 泰雄, 大曲 浩二, 碓 醇 |
| 雑誌名 | 鹿児島大学工学部研究報告 |
| 巻 | 27 |
| ページ | 193-200 |
| 別言語のタイトル | Degradation of fats and oils by autoxidation II : production and decomposition rates of peroxides during the autoxidation of oleic acid |
| URL | http://hdl.handle.net/10232/00002158 |

自動酸化による食品油脂の劣化 (第2報)

オレイン酸の自動酸化過程における過酸化物の
生成速度と分解速度

幡手 泰雄・大曲 浩二・碓 醇
(受理 昭和60年5月31日)

DEGRADATION OF FATS AND OILS BY AUTOXIDATION II PRODUCTION AND DECOMPOSITION RATES OF PEROXIDES DURING THE AUTOXIDATION OF OLEIC ACID

Yasuo HATATE, Koji OHMAGARI and Atsushi IKARI

Kinetic approach to the autoxidation of oleic acid was carried out as a fundamental study of the degradation of fats and oils by autoxidation.

A special bubble column reactor was employed to satisfy the reaction control condition, where observed rates equal to the true chemical reaction rates with no mass transfer resistance between the gas and liquid. (with a high rate of diffusion through the gas and liquid films.)

Temperatures ranging from 70–120 °C and oxygen partial pressures from 0–1 atm were employed as operating parameters.

The production and decomposition rates of hydroperoxides (POV) under the reaction control were measured and obtained the following results:

- 1) Auto-acceleration in POV production was clearly seen at the initial stage of the reaction.
- 2) A first-order dependency of oxygen partial pressure on POV production rate was found at low oxygen partial pressures, but almost zero-order dependency of oxygen partial pressure at comparatively high oxygen partial pressures.
- 3) Based on the above experimental results, a theoretical development of the rate equation was carried out to obtain the following equation of POV production with four kinetic parameters.

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k_3'[\text{RH}]^2 p_{\text{O}_2} + \frac{K_1[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} p_{\text{O}_2}}{K_2/[\text{RH}]^2 + p_{\text{O}_2}} - k_d[\text{RO}_2\text{H}]$$

$$k_3' = 4.98 \times 10^6 \exp(-87.0 \times 10^3/RT) \quad (\text{mol}/l)^{-1} \text{MPa}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$K_1 = 7.12 \times 10^5 \exp(-67.9 \times 10^3/RT) \quad (\text{mol}/l)^{1/2} \text{s}^{-1}$$

$$K_2 = 2.13 \times 10^3 \exp(-31.1 \times 10^3/RT) \quad (\text{mol}/l)^{1/2} \text{s}^{-1} \text{MPa}$$

$$k_d = 3.65 \times 10^5 \exp(-67.3 \times 10^3/RT) \quad \text{s}^{-1}$$

, where $[\text{RO}_2\text{H}]$ is concentration of hydroperoxides $[\text{mol}/l]$, $[\text{RH}]$ is concentration of oleic acid $[\text{mol}/l]$ and p_{O_2} is oxygen partial pressure $[\text{MPa}]$.

The above equation of POV production rate agrees well over the whole experimental range studied.

緒言

食品油脂の劣化は、主として空気中の酸素による自動酸化反応によって引き起こされる。通常、第一次主要生成物はヒドロキシペルオキシド類（以後、過酸化物と略称する）である。これらの物質が過酸化価（以後、POVと略記）換算で30ミリ当量/kg以上蓄積した場合には、健康上問題があるといわれている¹⁾。また、過酸化物は光や熱などで容易に分解する性質があり、これによって種々の第二次生成物が生成してくる。このうち、分解によって生じたラジカルは、第二次主要生成物である重合体生成の引金となるものであり、食品油脂自動酸化による重合体の健康上の害¹⁾を考慮すれば、過酸化物の分解速度を知る事は重要である。

本研究では、前報²⁾に引き続き、植物油脂中最も多量に含まれている構成脂肪酸であるオレイン酸を取り上げ、その自動酸化における過酸化物の生成及び分解速度について検討した。その際、観測される過酸化物の生成速度が真の生成速度とみなせる反応律速条件を満足させるため、気泡塔型反応器を製作した。

1. 実験

1.1 試薬

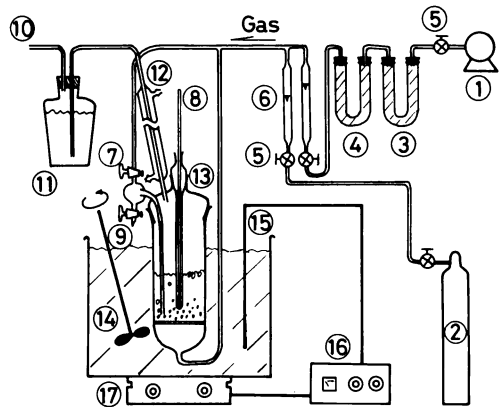
オレイン酸は市販一級品を超高純度窒素気流中減圧蒸留を行ない、窒素雰囲気下で暗所に保存しておき、使用に供した。

1.2 実験装置及び操作

Fig. 1に、実験装置の概略を示す。反応器本体は総ガラス製内容積約150mlの気泡塔であり、分散器として多孔質板（グラスフィルター）を使用した。本装置を使用する事により、気相から液相への酸素の物質移動速度を充分大きくする事が出来、反応律速下で真の反応速度を得る事が出来る。

1.2.1 過酸化物生成速度の測定

まず、反応器系を窒素置換し、窒素雰囲気下、オレイン酸約60mlを仕込んだ。気泡塔型反応器には窒素を吹き込む事により、窒素雰囲気に保ち、所定の温度に達せしめた。温度コントロールは油浴温度を調節する事により行なった。反応器内が所定温度に達した後、窒素を所定の酸素分圧をもつ気体に切り換える事により、所定温度、所定酸素分圧下の自動酸化反応を開始させた。酸素分圧の調整は空気と窒素又は空気と



- | | |
|---|--------------------------|
| 1 Air compressor | 10 Gas outlet |
| 2 N ₂ or O ₂ cylinder | 11 Scrubber |
| 3 Silica gel | 12 Cooling tube |
| 4 Soda lime | 13 Bubble column reactor |
| 5 Needle valve | 14 Oil bath |
| 6 Flow meter | 15 Thermistor |
| 7 Two-way cock | 16 Temp. controller |
| 8 Thermometer | 17 Heater |
| 9 Sampling site | |

Fig. 1 Experimental apparatus

酸素の流入比を変えて行なった。流入空気は、シリカゲル管及びソーダライム管を通す事により、それぞれ水分及び二酸化炭素を除去したものを使用した。

試料は所定時間ごとに採取口から採取し、POV、ヨウ素価(IV)及び高速度液体クロマトグラフにより単量体転化率を求めた²⁾。

1.2.2 過酸化物分解速度の測定

所定温度において、適当な時間、乾燥空気又は酸素で気泡塔内をバブリングさせ、所定濃度の過酸化物を生成させた。所定の過酸化物濃度に達したら、バブリング気体を超高純度窒素に切り換えた。系内の激しい混合状態から考えて、溶存酸素は充分速かに除去されるので、この時点分解開始時刻とした。すなわち、観測される過酸化物消失速度は過酸化物の真の分解速度に等しいとした。

試料の分析法は1.2.1と同様である。

2. 結果及び考察

Tables 1及び2に実験条件を示す。反応温度は70-120℃、酸素分圧は0-1atmの範囲で実験を行なった。

Table 1 Experimental conditions for hydroperoxides overall production rate measurement

| Run No. | Temperature [K] | P _{O₂} [MPa] | U _G [cm/s] |
|---------|-----------------|----------------------------------|-----------------------|
| 2 | 343.2 (70 °C) | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.40 |
| 3 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.40 |
| 20 | 358.2 (85 °C) | 2.63 × 10 ⁻³ | 0.40 |
| 23 | | 5.27 × 10 ⁻³ | 0.40 |
| 19 | | 7.90 × 10 ⁻³ | 0.40 |
| 14 | | 1.06 × 10 ⁻² | 0.40 |
| 4 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.40 |
| 46 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.80 |
| 16 | | 6.08 × 10 ⁻² | 0.40 |
| 18 | | 1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen) | 0.40 |
| 29 | 373.2 (100 °C) | 5.27 × 10 ⁻³ | 0.80 |
| 27 | | 1.06 × 10 ⁻² | 0.80 |
| 5 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.40 |
| 7 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.80 |
| 28 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.80 |
| 26 | | 6.08 × 10 ⁻² | 0.80 |
| 25 | | 1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen) | 0.80 |
| 45 | 393.2 (120 °C) | 5.27 × 10 ⁻³ | 2.16 |
| 53 | | 1.06 × 10 ⁻² | 2.41 |
| 6 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.40 |
| 34 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 0.80 |
| 41 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 1.20 |
| 52 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 2.40 |
| 43 | | 2.13 × 10 ⁻² (air) | 3.85 |
| 51 | | 6.08 × 10 ⁻² | 2.41 |
| 44 | | 1.01 × 10 ⁻¹ (oxygen) | 2.09 |

Table 2 Experimental conditions for hydroperoxides decomposition rate measurement

| Run No. | Temperature [K] | Gas change mode |
|---------|-----------------|-----------------------|
| 8 | 343.2 (70 °C) | air ⇌ nitrogen |
| 9 | 358.2 (85 °C) | air ⇌ nitrogen |
| 12 | | air (1h) ⇌ nitrogen |
| 11 | | air (3h) → nitrogen |
| 13 | | air (6h) → nitrogen |
| 10 | 373.2 (100 °C) | air → nitrogen |
| 33 | 393.2 (120 °C) | air (1.5h) → nitrogen |

Arrow from air to nitrogen or from nitrogen to air represents "gas change direction" following the direction of the arrow.

2. 1 実測値の再現性

真の過酸化物生成速度及び重合体への転化速度を知るためには、気相から液相への物質移動が充分速く、観察される速度が反応律速下のものでなければならない。本反応装置では、ガス流入速度を上げる事により、気液界面積や混合強度を増大させる事が出来る。したがって、ガス流入速度を増大させても、最早過酸化物生成速度等に変化が見られない場合には、観測された速度は反応律速下の速度とみなす事ができる。Fig. 2 に反応温度 70, 100 及び 120 °C の場合の種々の流入

ガス空塔速度における POV の経時変化を示す。この図から、各温度における必要流入ガス速度がわかる。Table 1 の U_G は流入ガスの空塔速度を示しているが大部分が反応律速空塔速度条件を満たしている事がわかる。

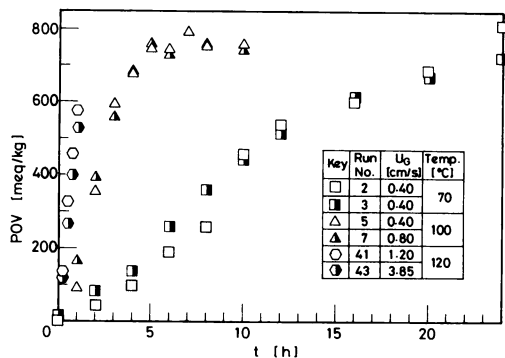


Fig. 2 Reproductivity test for hydro-peroxides production rate at 70, 100 and 120 °C

2. 2 過酸化物生成速度に及ぼす温度の影響

Fig. 3 に乾燥空気を吹き込んだ場合の、各温度における POV の経時変化を示す。前報²⁾のFig. 3 では反応律速条件が満足されていないために測定値に再現性がなく、かつ過酸化物生成速度が本研究のものよりかなり小さい事がわかる。この図では、POV 測定値は経時時間に対して S 字曲線を示しており、自動加速現象が明確になっている。過酸化物初期生成速度は 70 から 120 °C の温度範囲で POV で毎分 0.5 から 10 meq/kg の範囲にあり、反応律速条件下では高温下においてもかなりの速度で過酸化物を生成する事が明らかになった。

図中の実線は後述する。

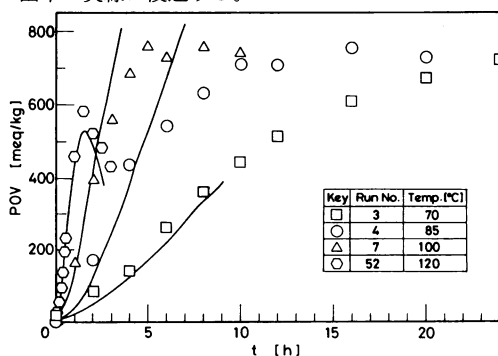


Fig. 3 Effect of temperature on POV vs. reaction time relation

2. 3 過酸化生成速度に及ぼす酸素分圧の影響

Figs. 4, 5 及び 6 に、それぞれ反応温度 85, 100 及び 120 °C において、種々の酸素分圧下で得られた POV 対反応時間の関係を示す。これらの図の実線は後述する。これらの図から、酸素分圧が高い程、過酸化生成速度が大きい事及び酸素分圧が高くなれば、過酸化生成速度は余り酸素分圧によらなくなる事がわかる。後者は、Fig. 4 の 85 °C の実験結果に明瞭にあらわれている。

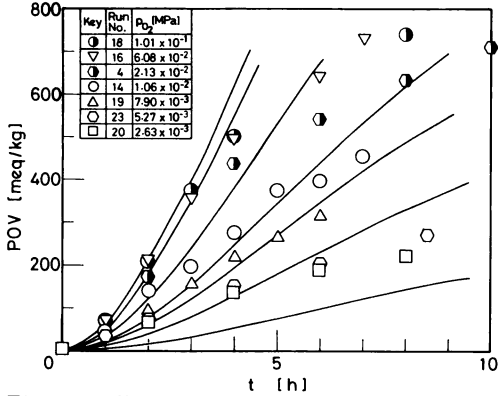


Fig. 4 Effect of oxygen partial pressure on POV vs. reaction time relation at 85°C

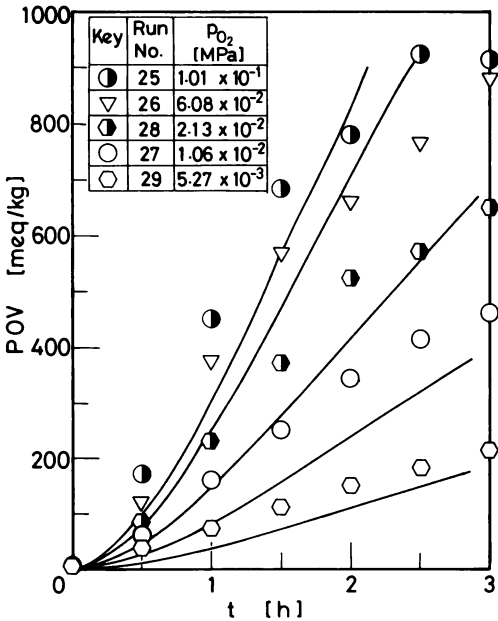


Fig. 5 Effect of oxygen partial pressure on POV vs. reaction time relation at 100°C

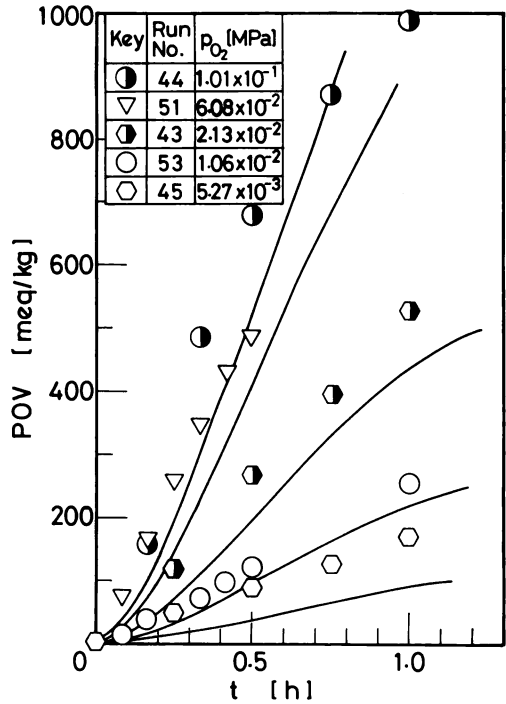


Fig. 6 Effect of oxygen partial pressure on POV vs. reaction time relation at 120°C

2. 4 過酸化分解速度定数の決定

Fig. 7 に、代表的な過酸化分解速度測定結果を示す。吹き込みガスを超高純度窒素に切り換えた直後から、液中の溶存酸素は除去され、過酸化物の分解のみが生じており、POV の経時変化を測定する事により分解速度定数が求められる。過酸化物の分解は 1 次

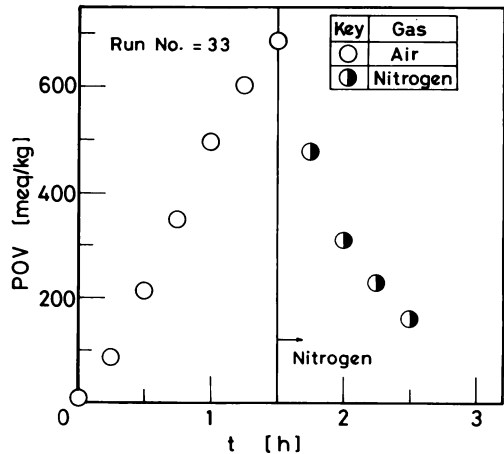


Fig. 7 Measurement of decomposition rate of hydroperoxides

反応が予想されるので次式の関係を利用する*。

$$\frac{POV}{POV_0} = \exp(-k_a t) \quad (1)$$

Fig. 8に、各温度について、窒素に切り換えた時刻を時間ゼロまたその時のPOVをPOV₀として、Eq.(1)の関係を示す。直線関係が成立しており、傾きから分解速度定数k_aを求める事ができる。Fig. 9に、このようにして求めた。各温度におけるk_aをアレニウスプロットした結果を示す。各点はほぼ直線上にあ

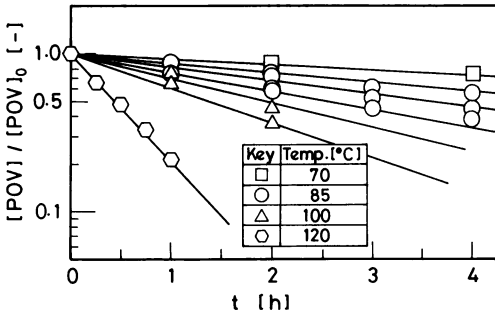


Fig. 8 [POV] / [POV]₀ vs. t

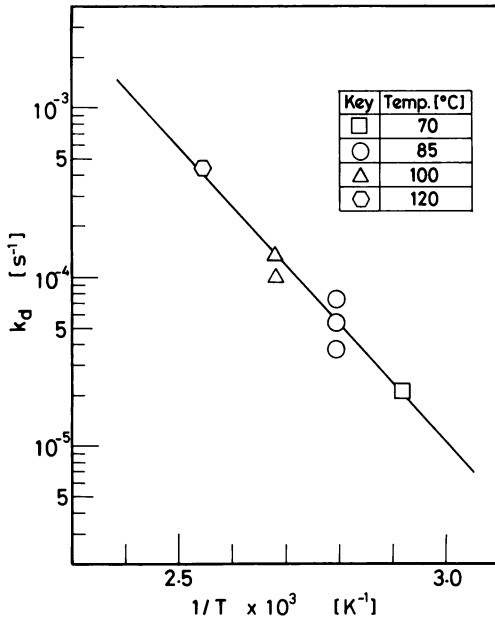


Fig. 9 Arrhenius plot of k_a

* 過酸化物質濃度を [RO₂H] [mol/l] とすれば POV=2000[RO₂H]/ρ[meq/kg] である。反応中、密度はほとんど変わらないので POV/POV₀=[RO₂H]/[RO₂H]₀ となる。

り、過酸化物質の分解速度定数は次式で表わされる事がわかった。

$$k_a = 3.65 \times 10^5 \exp(-67.3 \times 10^3 / RT) \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

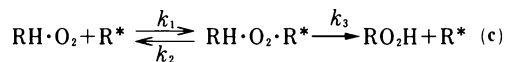
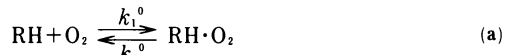
図中の実線は Eq.(2) による計算値である。

2. 5 速度式の導出³⁴⁾

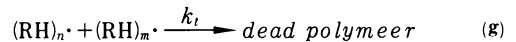
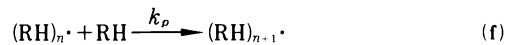
過酸化物質の生成を第二次生成物である重合物が余り生成していない、比較的初期段階に限定する。本研究の結果、オレイン酸から過酸化物質生成の特徴として、①自触的に進む、及び②酸素分圧が大きくなるにしたがい、過酸化物質生成速度は酸素分圧1次依存から0次依存に移行することがわかった。

ここでは、上記の動力学的特徴を表現する素反応過程として、酵素反応を特徴づける Michaelis-Menten 型機構を想定した。すなわち、オレイン酸 (RH) と酸素分子 (O₂) との付加物 (第1次中間生成物) が活性ラジカルの触媒作用によって過酸化物質 (RO₂H) になるという構図を想定した。考慮した素反応は以下の通りである。

(i) 付加物及び過酸化物質の生成



(ii) 過酸化物質の分解及び重合物の生成



ここで、RH·O₂ = オレイン酸と酸素分子との第1次中間生成物、R* = 第2次中間生成物に有効なラジカル、RH·O₂·R* = 第2次中間生成物、R· = 過酸化物質分解により生じたラジカル、(RH)_n· = 重合度 n のポリマーラジカル

いま、Eq.(c)の活性種濃度を [R·] または [RH·] に比例すると仮定する。ただし、[RH·] = ∑_{n=1}[∞] [(RH)_n·]

$$[R^*] + [RH \cdot O_2 \cdot R^*] = K_R [R \cdot] + K_{RH} [RH \cdot] \quad (3)$$

ここで、K_R 及び K_{RH} は 0 から 1 の間の比例定数である。また、Eq.(a)は平衡関係が成立していると仮定する。

$$[\text{RH}\cdot\text{O}_2]=k_1^0/k_2^0[\text{RH}][\text{O}_2] \quad (4)$$

$[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]$, $[\text{R}\cdot]$ 及び $[\text{RH}\cdot]$ について擬定常状態の仮定をおくと

$$\frac{d[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]}{dt}=k_1[\text{RH}\cdot\text{O}_2][\text{R}^*]- (k_2+k_3)[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]=0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} &= 2k_d[\text{RO}_2\text{H}]-k_d[\text{R}\cdot][\text{RH}]-(\text{Other} \\ &\text{consumption terms of R}\cdot) \\ &\doteq 2k_{df}[\text{RO}_2\text{H}]-k_d[\text{R}\cdot][\text{RH}]=0 \end{aligned} \quad (6)$$

ただし、 f は過酸化物の分解により生成した $\text{R}\cdot$ のうち、重合開始に有効に使われた分率をあらわす。

$$\frac{d[\text{RH}\cdot]}{dt}=k_d[\text{R}\cdot][\text{RH}]-k_d[\text{RH}\cdot]^2=0 \quad (7)$$

RO_2H の生成及び RH の消失速度はそれぞれ Eqs. (8) 及び(9)で表わされる。

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt}=k_3^0[\text{RH}\cdot\text{O}_2]+k_3[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]-k_d[\text{RO}_2\text{H}] \quad (8)$$

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt}=k_d[\text{RH}][\text{RH}\cdot]+\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} \quad (9)$$

$$[\text{R}\cdot]=\frac{2k_{df}[\text{RO}_2\text{H}]}{k_d[\text{RH}]} \quad (10)$$

$$[\text{RH}\cdot]=\frac{(2k_{df})^{1/2}}{k_t^{1/2}}[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} \quad (11)$$

Eqs. (10)及び(11)を Eqs. (3)及び(5)に代入し、整理すれば、 $[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]$ として次式が求められる。

$$[\text{RH}\cdot\text{O}_2\cdot\text{R}^*]=\frac{K_0[\text{RH}][\text{O}_2][\text{RO}_2\text{H}]}{\frac{k_2+k_3}{k_1}\frac{k_2^0}{k_1^0}+[\text{RH}][\text{O}_2]} \quad (12)$$

$$\text{ただし、} K_0=\frac{2k_{df}K_R}{k_d[\text{RH}]}+\frac{(2k_{df})^{1/2}K_{RH}}{(k_d[\text{RO}_2\text{H}])^{1/2}} \quad (13)$$

Eq. (8)は、Eqs. (4)及び(12)より次式で示される。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} &= k_3^0[\text{RH}][\text{O}_2]+\frac{k_3K_0[\text{RH}][\text{O}_2][\text{RO}_2\text{H}]}{\frac{k_2+k_3}{k_1}\frac{k_2^0}{k_1^0}+[\text{RH}][\text{O}_2]} \\ &\quad -k_d[\text{RO}_2\text{H}] \end{aligned} \quad (14)$$

Eq. (9)は、Eq. (11)より次式で示される。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{RH}]}{dt} &= k_d\left(\frac{2k_{df}}{k_t}\right)^{1/2}[\text{RH}][\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} \\ &\quad -\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} \end{aligned} \quad (15)$$

Eq. (14)は、 K_{RH} 又は K_R が 0 の場合に分けて考える事ができる。

a) $K_{RH}=0$ の場合

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} &= k_3^0[\text{RH}][\text{O}_2]+\frac{K_3\omega_R[\text{O}_2][\text{RO}_2\text{H}]}{K_m+[\text{RH}][\text{O}_2]} \\ &\quad -k_d[\text{RO}_2\text{H}] \end{aligned} \quad (16)$$

ただし、 $\omega_R=2k_{df}K_R/k_t$, $K_m=k_2^0(k_2+k_3)/(k_1k_t^0)$

右辺第一項の寄与が小さい事を考慮すれば、 $d[\text{RO}_2\text{H}]/dt \propto [\text{RO}_2\text{H}]$ となり実験事実と矛盾する。

b) $K_R=0$ の場合

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} &= k_3^0[\text{RH}][\text{O}_2] \\ &\quad +\frac{k_3\omega_{RH}[\text{RH}][\text{O}_2][\text{RO}_2\text{H}]^{1/2}}{K_m+[\text{RH}][\text{O}_2]} \\ &\quad -k_d[\text{RO}_2\text{H}] \end{aligned} \quad (17)$$

ただし、 $\omega_{RH}=(2k_{df})^{1/2}K_{RH}/k_t^{1/2}$

本式は実験事実と矛盾しない形をしており、本研究では過酸化物生成速度として Eq. (17)を採用する。

ヘンリーの法則により、溶存酸素モル分率 x と酸素分圧とは次式の関係がある。

$$x=p_{\text{O}_2}/H \quad (18)$$

ここで、 H はヘンリー一定数 $[\text{MPa/mol fraction}]$ である。また、 $x=[\text{O}_2]/([\text{O}_2]+[\text{RH}]) \doteq [\text{O}_2]/[\text{RH}]$ であるから $[\text{O}_2]=p_{\text{O}_2}[\text{RH}]/H$

したがって、Eq. (17)は

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} &= \frac{k_3^0}{H}[\text{RH}]^2p_{\text{O}_2}+\frac{(k_3\omega_{RH}/H)[\text{RH}]^2p_{\text{O}_2}[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2}}{K_m+[\text{RH}]^2p_{\text{O}_2}/H} \\ &\quad -k_d[\text{RO}_2\text{H}] \\ &= k_3'[\text{RH}]^2p_{\text{O}_2}+\frac{K_1[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2}p_{\text{O}_2}}{[\text{RH}]^2+p_{\text{O}_2}}-k_d[\text{RO}_2\text{H}] \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 $K_1=k_3\omega_{RH}$, $K_2=HK_m$

2. 6 速度式中のパラメータ決定法

Eq. (20)の右辺第2項以後は $[\text{RO}_2\text{H}]$ が存在しない限りゼロであり、真の過酸化物生成速度は $k_3'[\text{RH}]^2p_{\text{O}_2}$

Table 3 Initial production rate of hydroperoxides at $p_{\text{O}_2}=0.101\text{MPa}$

| | Temperature [°C] | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 85 °C | 100 °C | 120 °C |
| $d[\text{RO}_2\text{H}]/dt$ [(mol/l) s ⁻¹] | 8.47×10^{-7} | 2.52×10^{-6} | 1.26×10^{-5} |
| k_3' [(mol ⁻¹) ⁻¹ MPa ⁻¹ s ⁻¹] | 8.96×10^{-7} | 2.78×10^{-6} | 1.44×10^{-5} |

であらわされる。本研究で得られたデータから自動酸化反応の真の初速度を求めるには多少問題があるが、Table 3に各温度における $p_{O_2}=1$ atmでの初速度及び k_3' の値を示す。 k_3' につきアレニウスプロットを行なう事により次式を得る。

$$k_3' = 4.98 \times 10^6 \exp(-87.0 \times 10^3 / RT) \quad (\text{mol/l})^{-1} \text{MPa}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (21)$$

[RH]が[RH]₀とみなせる比較的反応初期を想定し、かつEq.(20)の右辺第一項を無視小と仮定すれば、Eq.(20)は次式であらわせる。

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = \frac{K_1 p_{O_2}}{K_2 / [\text{RH}]^2 + p_{O_2}} [\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} - k_d [\text{RO}_2\text{H}] \quad (22)$$

各実験条件で p_{O_2} 、[RH]₀は一定とみなせるので、上式は次式のように積分できる。

$$[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2} = \frac{(K_1/k_d)p_{O_2}}{K_2/[\text{RH}]_0^2 + p_{O_2}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_d}{2}t\right) \right\} \quad (23)$$

したがって、同一温度下の各実験につき $[\text{RO}_2\text{H}]^{1/2}$ 対 $\{1 - \exp(-k_d t/2)\}$ をプロットし、比較的反応初期段階における傾きSを求め、その逆数と $1/p_{O_2}$ との関係

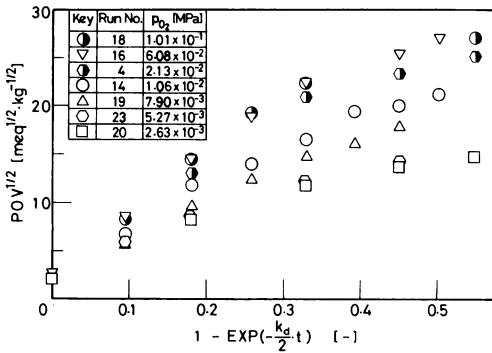


Fig. 10 $POV^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-kat/2)\}$ at 85°C

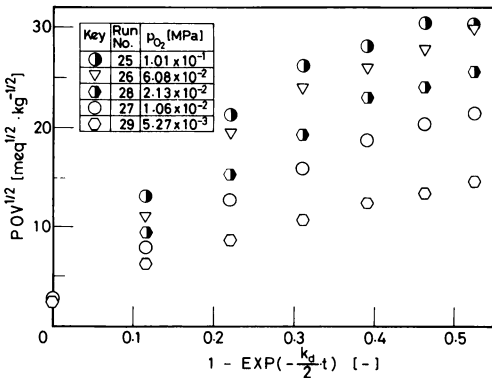


Fig. 11 $POV^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-kat/2)\}$ at 120°C

をプロットする。切片(= k_d/K_1)より K_1 、傾き(= $K_2 k_d / (K_1 [\text{RH}]_0^2)$)より K_2 が求められる*。

Figs. 10, 11及び12にそれぞれ85, 100及び120°Cにおける $POV^{1/2}$ 対 t の関係を示す**。Fig. 13にこれらの図より求めた $1/S$ と $1/p_{O_2}$ との関係を示す。

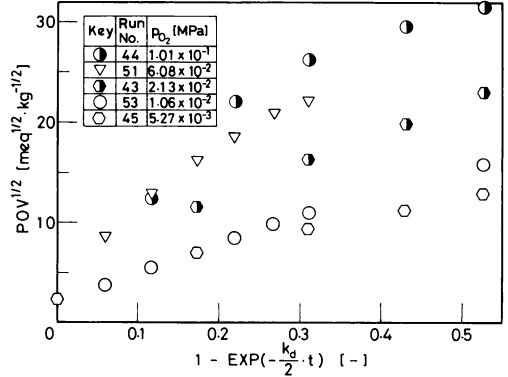


Fig. 12 $POV^{1/2}$ vs. $\{1 - \exp(-kat/2)\}$ at 120°C

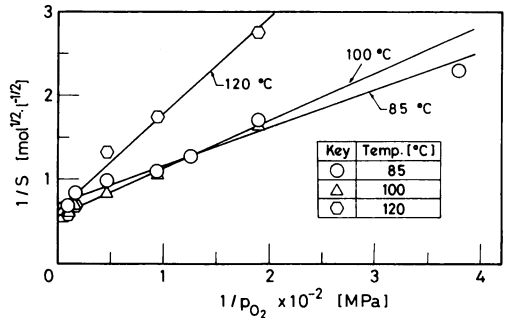


Fig. 13 $1/S$ vs. $1/p_{O_2}$

Fig. 13より、各温度における K_1 及び K_2 を求める事ができる。Fig. 14に K_1 及び K_2 のアレニウスプロットを示す。この図より、次式が求まる。

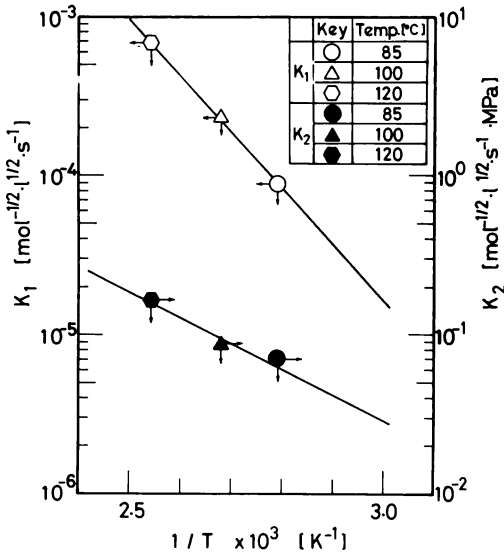
$$K_1 = 7.12 \times 10^6 \exp(-67.9 \times 10^3 / RT) \quad (\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1} \quad (24)$$

$$K_2 = 2.13 \times 10^3 \exp(-31.1 \times 10^3 / RT) \quad (\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1} \text{MPa} \quad (25)$$

* $[\text{RH}]_0 = 3.540 \rho$ [mol/l], $\rho_{85^\circ\text{C}} = 0.8640$ [kg/l],

$\rho_{100^\circ\text{C}} = 0.8470$ [kg/l], $\rho_{120^\circ\text{C}} = 0.8323$ [kg/l]

** $[\text{RO}_2\text{H}] = \text{POV} \cdot \rho / 2000$ [mol/l]

Fig. 14 Arrhenius plot of K_1 and K_2

2. 7 計算値と実測値との比較

Eqs. (20), (2), (21), (24)及び(25)から計算した結果は Figs. 3 - 6 の実線であるが良い一致が認められる。ただし、この場合、 $[RH]$ の値は実測値を使用した。このように良い一致を示す事は、本研究で求めた速度式が、本実験温度範囲においては、反応律速下の真のオレイン酸自動酸化速度を記述できる事を示すものである。実際的な自動酸化の問題を解くには、このような反応律速下の速度式の他に、たとえば界面の酸素移動速度等を考慮する必要がある。

結 言

オレイン酸の自動酸化反応を、気泡塔型反応器で行なわせる事により反応律速条件に保つ事ができた。反応温度 70-120 °C, 酸素分圧 0-1 atm の範囲で、真の過酸化生成速度を測定した。

実験結果に基づいて、自動酸化反応機構モデルを提案し、次式のような速度式を導出した。

$$\frac{d[RO_2H]}{dt} = k_3[RH]^2 p_{O_2} + \frac{K_1[RO_2H]^{1/2} p_{O_2}}{K_2/[RH]^2 + p_{O_2}} - k_d[RO_2H]$$

上式中の 4 個の速度パラメータは次のように表示される事がわかった。

$$k_3' = 4.98 \times 10^6 \exp(-87.0 \times 10^3/RT)$$

$$(\text{mol/l})^{-1} \text{MPa}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$K_1 = 7.12 \times 10^5 \exp(-67.9 \times 10^3/RT) (\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1}$$

$$K_2 = 2.13 \times 10^3 \exp(-31.1 \times 10^3/RT)$$

$$(\text{mol/l})^{-1/2} \text{s}^{-1} \text{MPa}$$

$$k_d = 3.65 \times 10^5 \exp(-67.3 \times 10^3/RT) \text{ s}^{-1}$$

提案された速度式より求められた過酸化物値の経時変化は、広い操作範囲で実測値と良い一致を示し、本速度式がオレイン酸の自動酸化速度を記述する上で充分実用性がある事がわかった。

Nomenclature

H : Henry's constant [MPa]

K : kinetic constant

k : rate constant of elementary reaction

p_{O_2} : oxygen partial pressure [MPa]

POV : peroxide value [meq kg⁻¹]

R : gas constant [J mol⁻¹K⁻¹]

T : absolute temperature [K]

U_c : superficial gas velocity of bubble column

[cm s⁻¹]

x : mole fraction

[-]

ρ : density

[kg l⁻¹]

ω : kinetic constant

Literature cited

- 1) 松尾登, 油化学, 25 743 (1976)
- 2) 幡手泰雄, 触浩, 碇醇, 鹿児島大学工学部研究報告, 26 95 (1984)
- 3) 宮川高明, 油化学, 14 662 (1965)
- 4) Gray, J. I., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55 539 (1978)