と、分散粒子は外見(鏡検)上結晶性を次第に失うが、マイクロワックスだけの乳剤の粒子は分光による着色が全然認められない。このような粒子の結晶性の変化が乳剤の流動性や安定性に関係することも推定される。本実験はいまだ定性的なもので、ここにのべたようなことを数字的に究明するに到っていないが興味あることのように思われる。図-1はパラフィン、マイクロワックスおよび両者の混合物をもつてつくつた乳剤および使用したワックスの結晶の顕微鏡写真である。表示した実験結果そのほかの観察からつぎのように考察できる。

(a) ごく限られた非イオン界面活性剤だけがパラフィンワックスないしマイクロワックスの良好な乳剤(正確にはゾル)を製造するのに適し、その HLB は 10 前後であつた。しかし HLB が 10 前後の活性剤が必ずしも石油ワックスの乳化に適するとは限らない。アトラス社⁴⁾の発表しているところによると二つ以上の界面活性剤を混合してその混合物の HLB を要求 HLB と一致させれば乳化には好ましいものと解されるが、本実験においてはそのように活性剤を配合してもパラフィンの乳化には有効でなかつた。

(b) カチオン活性剤単独では良質なワックス乳剤はでき難い。

(c) アニオン活性剤は比較的容易にワックスを乳化することができるが、流動性のある、希釈安定度のよい乳剤を得るには、結晶性パラフィン粒子の表面を改質して界面活性剤ミセルの界面効果を助成するか、あるいはほかのなんらかの働きによつて安定性を向上し、流動性をよくするような保護コロイド的なものを数種併用することが好ましい。

(d) ワックスの中にマイクロワックスが適量含有される時は乳化が容易となり、流動性に富む乳剤を得る

が、防水加工における撥水性は幾分低下する傾向がある。しかし、マイクロワックスが多すぎるときは同じ乳化剤では流動性はかえつて低下し、マイクロワックスのみでは冷時半固体状になる場合もある。その状態は乳化剤によつて大いに異なる。たとえば、非イオン活性剤によるマイクロワックスの乳剤は流動性が比較的よいが、撥水性は他のものによる場合にくらべて更に劣る。

6. 総 括

石油ワックスは非極性物質であり、thermoplastic で比較的低い温度で容易に状態(固体 $\rightleftharpoons$ 液体)を変える故その乳化機構は複雑で、流動性の良い安定な乳剤を製造することは比較的むずかしい。最近、界面活性剤そのほかの乳化剤が進歩したが、石油ワックスを容易に乳化するのに役立つものは比較的少い。非イオン活性剤のあるものは有効であるが防水加工用の乳剤には必ずしも満足でない。アニオン活性剤と保護コロイドなどを併用すれば好ましい乳剤が得られる。マイクロワックスを加えるとパラフィンの結晶性を変えることができると共に乳化にたいしても好ましい影響がある。

(昭和 30 年 12 月 20 日受理)

文 献

- 1) U.S.P. 1,829,177 (1931), 2,566,273 (1951), 2,635,055 (1953), 2,531,190 (1950), *Chem. Abst.*, **47**, 1937 e; U.S.P. 2,348,039 (1954), Swiss P. 220,187 (1944), U.S.P. 2,206,090 (1944)
- 2) U.S.P. 2,238,109 (1941), 2,541,006 (1951)
- 3) U.S.P. 2,380,166 (1945), 2,456,283 (1948), 2,456,595 (1948)
- 4) W.C.Griffin, アトラス社技術資料, Atlas Surface Active Agents; 根本, 界面活性剤, 昭30年, 第一工業製薬(株)刊. 31頁

ガソリンのミクロ試験法

土 屋 敦 彦*・橋 本 彰*

Test Method for Small Amounts of Gasoline

Atsuhiko Tsuchiya and Akira Hashimoto

は し が き

ASTM または JIS に規定されている試験法は広く業界にその權威を認められている。しかし試料が規定量に満たなくてこれらの試験法が適用できないことがしばしばあり、著者はベンチスケールの装置で実験を行うに当り少量試料のガソリンを試験する必要に直面した。オク

タン価、蒸留性状、リード蒸気圧について標準試験法の結果と可及的に一致する少量試料による試験法を検討改良し、一応の成功を収めたので報告する。

I. オクタン価の少量試料による測定法

ASTM-CFR法 はコントロール試験用として発達し試料は最低 300 cc 必要である。そのため種々の少量試料の測定法があるが、その合理性と現状に合うものを検討し文献¹⁾の方法を基にして実施した。本法の特徴は (1) 試

* 三菱石油株式会社研究部 (川崎市扇町16)

Mitsubishi Oil Co., Ltd.

料が 20 cc ですむ、(2) エンジンに著しい変更を加えることなく、標準法との交換が容易、(3) 直接のオクタン価が得られる、(4) 操作法が比較的簡単であることである。

原報では標準法が多量の燃料を消費する理由を考え、つぎのような対策を施しているが各部にわたって改良した。(1) 標準法は燃料供給部分のホールドアップが大きいからガラス製の燃料ソウとメタリングジェットを作り図-1のようにする。著者らのものは操作が簡便となつてゐる。(2) 標準ノックメーターは感度が鈍いから図-2の配線に変え、ノッキングを自動的に記す。記録計は島津 AC-21 型を記録紙速度 1 回転 30 分として用いた。(3) 圧縮比設定法を一つのシステムに少量試料でより正確なオクタン価が見積れる。標準燃料は%イソオクタン標準燃料と呼びこのオクタン価を図-4に示す。従つて本法の標準燃料はオクタン価で 4 飛びで、マイナスの呼称を用いれば 60 オクタン以下にも適用できる。

つぎに測定法をワフラ直留ガソリンに四エチル鉛 2cc/gal 加えた試料による実施例をもつて説明する。

(1) エンジンに上のような変更を施し、適当な燃料で運転しノッキング状態が電位差記録計のチャート中央部に記されるようにバウンシングピンを調整し、試料用

図-1 ミクロ用燃料供給部分

図-2 ミクロ用ノックメーター

燃料タンクの位置を液高の中央部でノッキング最大となるようにする。またスクリュコックを用い燃料流出量がメタリングジェットで充分規整できるようにする。

(2) 試料 5 cc に 10 cc の 80 オクタン標準燃料を加え、15 cc の燃料タンクに入れる。試料のオクタン価は約 70 と推定されるからこのオクタン価は図-3により

図-3 混合試料のオクタン価¹⁾

図-4 ミクロ用標準燃料と ASTM 標準燃料の関係

約 76.5, 従つて 40% と 50% の標準燃料ではさめばよい。なお 50 cc の燃料タンクにはエンジンの安定化を助けるため 76 オクタンの補助試料 50 cc を入れておく。

(3) 40% 標準燃料でエンジンを運転し燃料の水準をノッキング最大になるように調節すると、ノッキングの状態は記録紙上にはぼ一定のレベルで描かれるはずである。つぎに 50% 標準燃料に切換え同様にノッキングレベルを記録する。補助試料でしばらく運転を行いこの水準が 15 cc 試料の水準に達したときブレンド試料に切替える。この場合タンク中の液面低下につれて混合気は濃より薄に変つてノッキングの状態は一つの山となつて記録され、そのピークが試料の最大ノックに相当する。

(4) かくて図-5に示すような記録が得られブレンド試料とこれをはさむ二つの標準燃料の最大ノックレベルが各々 360, 420, 190 と読まれ比例計算により

$$(420-190) \div (420-360) \times 10 = 2.6, 40 + 2.6 = 42.6$$

従つてブレンド試料のアンチノック性は 42.6% 標準燃

料と同一でオクタン価 77, 試料のみのオクタン価は図-3により 71.5 であることがわかる。

(5) エンジンの圧縮比をセットしなおし上述と全く同様の手順で試料 15 cc を 20%, 30% 標準燃料ではさめば, この試料は 26.7% 標準燃料(70.7 オクタン)と同一のアンチノック性をもつことが知られる。

上述の試料を ASTM 法で測定したところ 72.2 オクタンであつた。種々な試料についての実測例を 表-1 に示す。これによれば少量試料測定法と ASTM 法の結果はかなりよく一致している。

表-1 ASTM および少量測定法による
オクタン価の比較

番号	試料	ASTM 法	少量法	差
11	ASTM 標準燃料	70.0	70.5	+0.5
20	ASTM 標準燃料	70.0	69.8	-0.2
22 a	加鉛モーター・ガソリン	71.8	71.0	-0.8
22 b	"	"	70.5	-1.3
22 c	"	"	70.3	-1.5
23 a	加鉛航空ガソリン	79.8	79.8	0.0
23 b	"	"	79.6	-0.2
25 a	ベンゼン+n-ヘプタン	64.5	63.2	-1.3
25 b	"	"	63.5	-1.0
27 a	SRG+イソオクタン	89.6	89.8	+0.2
27 b	"	"	89.9	+0.3
29 a	加鉛モーター・ガソリン +ASTM標準燃料	77.2	77.0	-0.2
29 b	"	"	77.6	+0.4
34	加鉛直留ガソリン	72.2	70.7	-1.5

II 蒸留性状の少量試料による試験法²⁾

少量試料の蒸留性状を見るのに ASTM 法を縮小した方法がしばしば用いられるが, 試験装置を一律に縮小すると不都合が起ることが多い。これは液, 蒸気など体積の縮小率が 3 乗に比例するのに, 冷却, 加熱などの面積が 2 乗に比例して縮小するためである。これらの事情を考慮して少量の試料を用いる試験装置を作つた。フラスコには 10 cc を入れ, クビの部分は熱損失を防ぐため保温する。温度計は水銀球の熱容量が標準のものの 1/10 となるように製作した。コンデンサーはホルドアップの量が初留点に大きい影響を与えることを考慮してある。装置の寸法を図-6に示す。

操作は ASTM 法に準じて行い両法を比較したところ, 20~80% 点はよく一致するが少量法は初留点が 4°C 低く, 90% 点が 3°C 高く, 終点が 6°C 低い。これらの数値を補正した値と ASTM 法との比較を表-2に示す。一般に重質ナフサやカットの狭いものはよく合うが, 軽質ナフサやカットの広いものは一致がややむずかしいようであ

る。また沸騰石を用い突沸を防ぐ必要がある。

III リード蒸気圧の少量試料による測定法³⁾

1 cc の試料でガソリンのリード蒸気圧を測定する方法がある。これには図-7に示した試料室, 蒸気室, 压力計を一体とした水銀压力計を用いる。全体を外径 8 mm のガラス管で作る。Aは試料装入口, Aから約 25 cm の所に標線 BをつけコックーB間の容積を正確に測定しておく。この容積は 5 cc 前後がよくこれに 1 cc の試料を用いると蒸気室と試料室の容積の比が 4 : 1 になる。標準法では蒸気室は始めから 40°C に保つておくが少量法では試料装入時に蒸気室も氷冷されるので空気の膨脹によ

図-5 オクタン価マイクロ測定法の一例
(モーター法)

図-6 10 cc 用蒸留装置

表-2 ASTM 法と少量法による蒸留性状の比較

°C	ワフラ プラットフォーム フォーマット		セリア プラットフォーム フォーマット		ワフラ ライト・ナ フサ		ワフラ ヘビー・ナ フサ		セリア ヘビー・ナ フサ		ワフラ ヘビー・ナ フサ		アラビア 直留ガソリン		ワフラ 直留ガソリン		ワフラ 分解ガソリン	
	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法	ASTM	少量 法
初留点…	40	40	77	76	33	32	130	130	104	104	106	100	42	42	48	48	35	36
10%点…	74	73	104	106	53	48	135	135	115	114	122	122	76	69	87	80	68	62
20 …	98	98	114	114	64	62	137	137	119	118	129	128	89	88	101	98	88	84
30 …	115	112	120	120	74	77	139	139	123	123	135	135	104	105	115	112	105	101
40 …	126	125	126	126	83	87	141	141	128	128	141	142	118	119	123	127	120	119
50 …	136	136	133	133	90	93	143	143	134	134	147	148	131	133	140	141	133	136
60 …	145	144	141	141	96	98	145	145	141	141	154	154	142	145	153	153	140	150
70 …	154	152	149	149	100	102	148	148	149	150	160	161	154	158	164	166	159	163
80 …	165	163	158	159	105	106	151	151	158	159	167	168	165	172	175	177	163	174
90 …	180	176	171	171	112	114	156	154	168	169	177	175	181	186	199	192	193	195
終 点…	210	206	201	204	133	132	176	170	191	188	193	195	201	204	213	213	220	220
回収率…	97	96	99	97	97	95	99	97	99	97	99	98	98	95	98	95	96	93

註, 初留点, 90% 点, 終点はいずれも補正值

図-7 ミクロ用蒸気圧
測定装置

氷冷したピペットで試料 1 cc を入れコックをとじて器具を 40°C の水浴に移す。5 分間置いてから 1 分間よく振ると試料の蒸気圧により他方の脚の水銀面が上昇するから、この高さ h cm から蒸気圧を求めることができる。

多数の試料について JIS 法と比較したが少量法につき補正式を用いると標準法とよく一致することを認めた。蒸気圧 $\text{kg/cm}^2 = 0.75(h \times 0.0136) - 0.7$

代表的な例について両法の比較を表-3に示す。

む す び

少量試料によるオクタン価, リード蒸気圧の測定法および蒸留試験法を検討改良し, 標準法とよく一致する結果を得た。これらの試験法は石油処理方式発展のための研究, ガソリン・カットの評価, パフォーマンステストにおける燃料分布の研究, 少量サンプル類の試験など試料が

る補正が必要である。器具を 40°C にして水銀面を B に合せこの温度で事実上蒸気圧を有しない物質 (n -ブチルフラート) を 1 cc 入れ, 上記の 4:1 の条件を保つまま水浴に移す。空気は収縮して水銀面は上昇するからここに新たに標線 C をつける。0°C で試料を装入するとき C 線に水銀面を合せておけば空気の膨脹による影響は全く除かれる。

測定は器具を氷浴に 5 分間浸け水銀面を C とする。

表-3 JIS法と少量法による蒸気圧の比較 (kg/cm^2)

番号	試 料	JIS 法	少量 法	差
1	セリア・直留ガソリン	0.40	0.40	0.00
2	"	"	0.38	-0.02
3	クエート・直留ガソリン	0.57	0.49	-0.08
4	"	"	0.49	-0.08
5	アラビア・直留ガソリン	0.38	0.39	+0.01
6	"	"	0.40	+0.02
7	ズバル・直留ガソリン	0.17	0.18	+0.01
8	"	"	0.16	-0.01
9	ワフラ・直留ガソリン	0.29	0.35	+0.06
10	"	"	0.35	+0.06
11	セリア・プラットフォーム	0.09	0.12	+0.03
12	"	"	0.10	+0.01
13	ワフラ・プラットフォーム	0.49	0.53	+0.04
14	"	"	0.51	+0.02
15	クエート・プラットフォーム	0.80	0.76	-0.04
16	ズバル・プラットフォーム	0.73	0.68	-0.05
17	アラビア・プラットフォーム	0.62	0.63	+0.01
18	"	"	0.62	0.00
19	加鉛モーター・ガソリン	0.47	0.42	-0.05
20	"	"	0.46	-0.01

少くて標準法が適用できないか, 試料の調製に多大の費用と時間を要する場合, すなわち標準法の適用不可能, または困難な場合に標準法の代りに適用し得る。

本研究報告の発表を許可された当社重松常務に感謝する。
(昭和 31 年 1 月 20 日受理)

文 献

- 1) J. Alexander, Jr., *Anal. Chem.*, **22**, 476 (1950)
- 2) J.S. Wiberley, *Petrol. Engr.*, **25**, Aug., C-12 (1953)
- 3) H. Levin, *Anal. Chem.*, **22**, 189 (1950)