無灰清浄分散剤の分散作用*

渡 辺 治 道**

Dispersing Performance of Ashless Dispersants*

by Harumichi Watanabe**

Summary: An iron powder-bed procedure used by Clayfield has been developed to investigate the dispersing performance of engine oil dispersants. The main purpose of this investigation was to find out the relationship between chemical structure and the dispersing ability of dispersants.

From the results, it appeared that the dispersant additives could be divided into the following three groups:

(1) Those having free amino or imino groups in the polar side chain show an excellent dispersing performance. Such compounds are derived from polyamine compounds and polybutenylsuccinic anhydride, polybutenyl (thio) phosphoric acid, naphthenic acid or isostearic acid.

(2) Those having free hydroxy groups in the polar side chain show a fairly good dispersing performance. Such compounds are derived from polyhydroxy compounds and polybutenylsuccinic acid or naphthenic acid.

(3) Those having acid anhydride group or alkaline earth metal salt group in the polar side chain show a medium dispersing performance.

It was concluded that the excellent dispersing performance of polybutenylsuccinimides depends on their basic amino groups rather than their high molecular weight oleophilic groups.

1 緒 言

無灰清浄分散剤が低温スラッジに対して有効な理由としてはスラッジプリカーサーを可溶化する能力の高いこととスラッジを分散する能力の高いことがあげられている。こはく酸イミド系清浄分散剤の可溶化機構については前報^{1)~3)}で報告した。こはく酸イミド系清浄分散剤が固体粒子を安定に分散する能力の高いことはこの添加剤が気化器清浄剤あるいは溶解性の低い添加剤の分散剤として使用されていることから明らかである。

しかしながらこはく酸イミドを始めとする無灰清浄分散剤の分散作用と化学構造の関係については報告がない。本報は市販無灰清浄分散剤および各種合成無灰清浄分散剤の分散能力を評価し、分散能力と添加剤の化学構造との関係を検討したものである。

清浄分散剤の分散能力を実験室的な装置で評価する方法はいくつか発表されてきた。本報で使用した鉄粉脱着法はClayfield^{4)~6)}の開発したステンレス球に付着したカーボンブラックの脱着評価法を改定したものである。清浄分散剤の分散能力の評価を最終的に行なうのはエンジン試験であるが、実験室的な評価はそれ以前のスクリーニング試験としての意味を持っている。鉄粉脱着法の試験条件は比較的分散性能の高い清浄分散剤

間の差を再現性良く示すように予備的な検討を行なって決めることにした。

2 実 験

2.1 試料および試薬

(1) エンジンスラッジ

添加剤を含まない基油を使用しキャタピラー 1-A Sup.1 試験を5日間行なって採取した。元素分析値は %C 64.2, %H 2.7, %N 0.2, その他 32.9 であった。電子顕微鏡写真およびミリポアフィルターによる分別操作により、このエンジンスラッジの形状は粒状で、粒径は 0.1~2.0 μ の範囲にあることがわかった。

(2) 鉄 粉

市販特級鉄粉(守随商店製)を *n*-ヘキサン中でふるい分けして 74~84 μ の粒径のものを使用した。

(3) ホワイトオイル

溶媒として使用したホワイトオイルの性状は次のとおりである。比重 15/4°C 0.867, 粘度 37.8°C cSt 70.98, 水分 32 ppm, 酸価 0.0, いおう分 0.00%, 色(セイボルト)+30。

(4) 清浄分散剤

市販清浄分散剤は特に分離、精製操作は行なわず、そのまま使用した。合成清浄分散剤はそれぞれ既知の方法に準拠して合成した。各合成法は次の特許に公告されている。ポリブテニルこはく酸無水物⁸⁾, ポリアミンポリブテニルこはく酸イミド⁹⁾, バリウム(カルシウム)ポリブテニルサクシネート¹⁰⁾, ポリブ

* 昭和44年10月23日受理 この報文を“こはく酸イミド系清浄分散剤の作用機構(第4報)”とする。

** 日本石油株式会社中央技術研究所(川崎市夜光 2-3-2) Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (2-3-2 Yako, Kawasaki)

テニルこはく酸エステル¹¹⁾, ポリブテニル (チオ) フォスフォラス酸¹²⁾, バリウムポリブテニル (チオ) フォスフォネート¹²⁾, ポリアミンポリブテニル (チオ) フォスフォネート¹³⁾, ナフテン酸 (イソステアリン酸) アミド¹⁴⁾, ナフテン酸 (イソステアリン酸) エステル¹⁵⁾.

合成した各無灰清浄分散剤の性状を Table 1 に示した。特に分子量について記載のないものは分子量 910 のポリブテンを使用して合成してある。

Table 1 Analytical Data of Synthesized Ashless Dispersants

Ashless Dispersant	Elementary Analysis	Base Number (mg KOH/g)	IR Spectra C=O (cm ⁻¹)
	%N		
A-1*	Polybutenylsuccinic anhydride MW 407	—	1,850 1,790
A-2*	Polybutenylsuccinic anhydride MW 746	—	1,850 1,790
A-3*	Polybutenylsuccinic anhydride MW 910	—	1,850 1,790
A-4*	Polybutenylsuccinic anhydride MW 1510	—	1,850 1,790
B-1	N-Ethylpolybutenylsuccinimide	0.7	1,710 1,760
B-2	N-Butylpolybutenylsuccinimide	0.9	1,710 1,760
B-3	N-(N', N'-dimethylaminopropyl)polybutenylsuccinimide	2.1	1,710 1,760
B-4	N-(N', N'-diethylaminopropyl)polybutenylsuccinimide	1.8	1,710 1,760
B-5	N-(2-aminopropyl)polybutenylsuccinimide	2.1	1,710 1,760
B-6	N-(N'-ethylpiperazyl)polybutenylsuccinimide	3.5	1,710 1,760
B-7	N-(diethyldiamino)polybutenylsuccinimide	1.9	1,710 1,760
B-8	N-(tetraethyltetraamino)polybutenylsuccinimide	6.8	1,710 1,760
B-9	N-(hydroxyethylaminoethyl)polybutenylsuccinimide	3.0	1,710 1,760
B-10*	N-(N', N'-dimethylaminopropyl)polybutenylsuccinimide MW 407	1.1	1,710 1,760
B-11*	N-(N', N'-dimethylaminopropyl)polybutenylsuccinimide MW 1510	1.0	1,710 1,760
B-12*	N-(tetraethyltetraamino)polybutenylsuccinimide MW 407	4.6	1,710 1,760
B-13*	N-(tetraethyltetraamino)polybutenylsuccinimide MW 746	7.3	1,710 1,760
B-14*	N-(tetraethyltetraamino)polybutenylsuccinimide MW 1510	2.7	1,710 1,760
C-1	Dimethylpolybutenylsuccinate	—	1,735
C-2	Pentaerythritolpolybutenylsuccinate	—	1,735
C-3	Glucosepolybutenylsuccinate	—	1,735
C-4	Reaction product of polybutenylsuccinic-anhydride and N, N'-(2-hydroxypropyl)piperazine	—	1,735
C-5	Reaction product of polybutenylsuccinic-anhydride and ethylene oxide	—	1,735
D-1	Calcium polybutenylsuccinate	% Ca 1.9	1,550
D-2	Barium polybutenylsuccinate	% Ba 13.6	1,550
D-3	Overbased calcium polybutenylsuccinate	% Ca 3.2	1,550
D-4	Overbased barium polybutenylsuccinate	% Ba 31.4	1,550
E-1	Polybutenyl(thio)phosphoric acid	% S 1.8	—
E-2	Barium polybutenyl(thio)phosphonate	% Ba 10.45	16.5
E-3	Reaction Product of polybutenyl(thio)phosphoric acid and tetraethylenepentamine	% P 2.8	33.7
F-1	N-(N', N'-dimethylaminopropyl)naphthenylamide	6.5	1,650
F-2	N-(diethyldiamino)naphthenylamide	11.2	1,650
F-3	N-(ethylpiperazyl)naphthenylamide	7.6	105
F-4	N-(tetraethyltetraamino)naphthenylamide	16.2	1,650
F-5	N-(tetraethyltetraamino)isostearylamine	10.1	161.1

* This molecular weight means the molecular weight of polybutenyl group.

** B7, B8, B9, B12, B13, B14, C2, C3, C4, C5, E1, E2, E3, E4, F1, F2, F3, F4, F5 contain by products of reaction.

2.2 測定方法

測定装置を Fig. 1 に示した。測定方法は、鉄粉の種類および量、エンジンスラッジ濃度および付着・脱着操作について予備的な検討を行なった結果、次のようにして行なうこととした。

(1) 鉄粉 1.0 cc を直径 8 mm の 3G グラスフィルター付ガラス管に充てんし、これにエンジンスラッジ溶液 (溶媒: ホワイトオイル, 濃度 290 mg/l) 10 cc を 0.14 ± 0.02 cc/min, $24 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件で通過させてエンジンスラッジを鉄粉に付着させる。

(2) エンジンスラッジの付着した鉄粉に試料液 (清浄分散剤 + ホワイトオイル) 5 cc を (1) と同一条件で通過させて付着したスラッジの脱着を行なう。

(3) スラッジ濃度の測定は比色計 (平間理化学研究所製) によって行なう。使用した波長は 420 mμ であり, 測定精度は 5% 以内である。分散性能は脱着操作後の試料液中のエンジンスラッジ濃度 [mg/l] によって評価する。

Fig. 1 Dispersibility Test Apparatus

測定結果に影響を与える操作因子としては、操作温度、スラッジ濃度、スラッジ溶液通過量、スラッジ溶液通過速度、付着時間、鉄粉粒径、鉄粉充てん量、試料液濃度および試料液通過量等があるが、Clayfield⁶⁾により、これらのうちスラッジ溶液通過速度と付着時間はほとんど影響しないことが明らかにされている。残りの因子のうち、スラッジ濃度は 50~300 mg/l の範囲で検討したところ濃度の高いほうが実験結果のくり返し性が良いこと、またスラッジ溶液通過量も 3.0~10.0 cc の範囲では量の多いほうが結果が安定していることからそれぞれ 290 mg/l, 10 cc を操作条件とした。鉄粉粒径は 60~100 メッシュ, 100~170 メッシュ, 170~200 メッシュについて比較したところ前 2 者はスラッジ付着量が少なく、実験結果のくり返し性が劣るので 170~200 メッシュ (74~84 μ) のものを使用することにした。試料液の濃度は測定結果に大きな影響を与えるが 0.1~2.0% の範囲では 1.0 wt% 付近の数値が測定値の

差として比較しやすいので原則として 1.0 wt% で比較することにした。

この評価法の精度を考えれば、同一重量 % の比較は同一モルの比較とみなせる。しかしながら、分子量に大きな差がある場合は同一重量 % の比較は問題となる。その他の因子は温度は $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、通過速度は $0.14 \pm 0.02 \text{ cc/min}$ 、鉄粉充てん量は 1.0 cc と決めて実験を行なうこととした。

測定結果のくり返し性は次のとおりである。分散性不良試料 $a \pm 0.3 a$ 、分散性中程度試料 $a \pm 0.2 a$ 、分散性良好試料 $a \pm 0.15 a$ 。

3 結果および考察

市販清浄分散剤の鉄粉脱着法による評価結果を Table 2 に示した。この試験法は鉄粉表面に付着しているスラッジ粒子を清浄分散剤溶液により洗い落とす作用と、脱着したスラッジ粒子が鉄粉に再付着するのを防止して安定に油中に分散させる作用とを同時に観測、評価している。しかしながら一般に清浄分散剤の分散作用という場合はこれらの両者を含めた意味で使用されており、本報でも分散作用ということばはそのような意味を持つものとして使用する。この試験法では、脱着スラッジ濃度の高い清浄分散剤溶液ほど高い分散性能を示す。

ホワイトオイルだけの場合とポリブテンをこれに加えた場合の $14 \sim 18 \text{ mg/l}$ の数値が分散性能のない場合の結果である。分散性能の認められない清浄分散剤はフェネートおよび活性型粘度指数向上剤である。中程度の分散性能を示すのはスルフォネート、フォスフォネートおよびこはく酸エステル系の清浄分散剤である。高い分散性能を示すのはその構造中に塩基性窒素を持つこはく酸イミド、ベンジルアミンおよびアミノアミド系清浄分散剤である。以上の測定結果は一、二の例外はあるが、一般に言われている分散能力の傾向と一致する。活性型粘度指

Table 2 Test Results for Commercial Dispersants and Detergents

Type of Additive	Commercial Additive (1.0 wt% in white oil)	Concentration of Desorbed Engine Sludge (mg/l)
—	White oil	14
—	Polybutene MW 910	18
Phenates	Commercial Additive-A	14
	Commercial Additive-B	10
Sulfonates	Commercial Additive-C	34
	Commercial Additive-D	36
	Commercial Additive-E	15
Phosphonates	Commercial Additive-F	26
Active Type VI Improver	Commercial Additive-G	18
	Commercial Additive-H	7
Succinimides	Commercial Additive-I	23
	Commercial Additive-J	50
	Commercial Additive-K	91
	Commercial Additive-L	112
	Commercial Additive-M	61
	Commercial Additive-N	58
Succinates	Commercial Additive-O	25
Benzylamines	Commercial Additive-P	62
Aminoamides	Commercial Additive-Q	107
Mixtures	Commercial Additive-R	44

Table 3 Test Results for Synthesized Dispersants

No.	Probable Chemical Structure of Main Product (1.0 wt% in white oil)	Concentration of Desorbed Engine Sludge (mg/l)
A-1	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ R: polybutene MW 407	39
A-2		MW 746 32
A-3		MW 910 38
A-4		MW 1510 42
B-1	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	40
B-2	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	52
B-3	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	58
B-4	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	73
B-5	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$	42
B-6	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$	102
B-7	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \text{C}-\text{CH}-\text{R} \\ \searrow \text{O} \text{C}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	96
B-8	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH} \cdot$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \text{C}-\text{CH}-\text{R} \\ \searrow \text{O} \text{C}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	180
B-9	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	306
B-10	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ MW 407	44
B-11		MW 1510 82
B-12	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3 \cdot$ MW 407	291
B-13		MW 746 232
B-14	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \text{C}-\text{CH}-\text{R} \\ \searrow \text{O} \text{C}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ MW 1510	209
C-1	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ OCH_3	34
C-2	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	55
C-3	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{O} + \text{CHO}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	51
C-4	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	86
C-5	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	79
D-1	$\text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ $\text{O} \text{Ca}$	45

continued

to be continue

D-2	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \\ \quad \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \end{array} \text{Ba}$	46
D-3	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \\ \quad \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \end{array} \text{Ca} \cdot (\text{CaCO}_3)_{0.7}$	34
D-4	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \\ \quad \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \end{array} \text{Ba} \cdot (\text{BaCO}_3)_4$	23
E-1	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	57
E-2	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{R} \\ \quad \\ \text{O}-\text{Ba}-\text{O} \end{array}$	52
E-3	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{R} + \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	223
F-1	$\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78
F-2	$\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	111
F-3	$\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$	78
F-4	$\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{H}$	122
F-5	$\text{R}''-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} -\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{H}$	150

数向上剤は一般には高い分散能力があると言われているにもかかわらず、この試験法では分散能力が認められなかった。これらの結果は鉄粉脱着法が清浄分散剤の分散能力を評価する方法として妥当なものであることと同時に限界のあることを示している。

合成した各種清浄分散剤の測定結果を Table 3 に示した。以下各化合物についての結果を考察する。

(1) ポリブテニルこはく酸無水物

ポリブテンをマレイン化して得られるポリブテニルこはく酸無水物は原料ポリブテンに比較して高い脱着スラッジ濃度を示す。分子量の異なる4種類のポリブテニルこはく酸無水物の脱着スラッジ濃度は $37 \pm 5 \text{ mg/l}$ で、中程度の分散性能を示す。分子量の相違は大きな影響を与えない。

(2) ポリブテニルこはく酸イミド

ポリブテニルこはく酸無水物とアミンとを反応させて得られるポリブテニルこはく酸イミドはポリブテニルこはく酸無水物よりもさらに高い分散性能を示す。しかしながら反応させるアミンによりその性能に大きな差がある。モノアミンから得られた B-1, B-2 ではポリブテニルこはく酸無水物と大きな差はないが、ジアミン、トリアミン、ペンタミンとアミノ基の数が増加するにつれて分散性能が向上する。このことは高い分散性能を持つためにはその構造中に塩基性窒素を含んでいることが必要であることを示している。N-(N' ジメチルアミノプロピル) ポリブテニルこはく酸イミドおよび N-(テトラエチルテトラアミノ) ポリブテニルこはく酸イミドについては分子量の異なるものを合成して評価したが、この場合も親油基であるポリブテンの相違は分散性能に大きな影響を与えない。同一重量 % で

の比較ではほぼ同一の分散性能を示すということはモルあたりでは大きな分子量のもののほうが高い分散性能を示しているわけで、分子量の効果が無いわけではない。第1級アミノ基を2個1分子中につつまアミンから誘導されるポリブテニルこはく酸イミドの場合は実際の反応生成物はモノイミド、ジイミド、アミドが混在している。したがって Table 3 の構造式は単に主反応生成物を示しているに過ぎない。

(3) ポリブテニルこはく酸エステル

ポリブテニルこはく酸無水物とアルコールとを反応させて得られるポリブテニルこはく酸エステルの場合も原料アルコールが多価アルコールの場合は分散性能が向上する。これは遊離の水酸基のためと考えられるが、その効果はアミノ基に劣る。同じこはく酸エステルでも C-4 のようにその構造中に塩基性窒素を持つものは高い分散性能を示す。

(4) ポリブテニルこはく酸無水物のアルカリ土類金属塩

ポリブテニルこはく酸無水物とアルカリ土類金属化合物とを反応させて得られるポリブテニルサクシネートは原料ポリブテニルこはく酸無水物と同等もしくはそれ以下の分散性能を示す。D-1~D-4 の結果は清浄分散剤の分散能力は単にその化合物が塩基性であることによってもたらされるものではないことを示している。

(5) ポリブテニル(チオ)フォスフォニック酸誘導体

ポリブテンと五硫化りんを反応させ、さらに加水分解して得られるポリブテニル(チオ)フォスフィン酸もその成分中のいおう酸素比の異なる各種化合物の混在したものである。この場合もポリブテニルこはく酸無水物と同じ挙動を示す。すなわちポリブテニル(チオ)フォスフィン酸およびバリウムポリブテニルフォスフォネートには中程度の分散性能を示し、ポリブテニル(チオ)フォスフィン酸とテトラエチレンペンタミンとの反応生成物はポリブテニルこはく酸イミド同様非常に高い分散性能を示す。

(6) ナフテン酸およびイソステアリン酸誘導体

親油基としてポリブテン以外の効果を調べるためナフテン酸、イソステアリン酸について検討した。この場合もポリアミンとの反応生成物は高い分散性能を示す。これらの化合物は極性基の割合がポリブテン誘導体に比較して高く、親油基の分子量の小さいことが特徴である。Fig. 1~5 までの結果は、これらの化合物の分散能力はポリブテン誘導体に比較して劣るものではないことを示している。これは親油基の分子量の小ささを極性基の含量の高いことで補っているためと考えられる。

こはく酸イミド系清浄分散剤のエンジンスラッジ分散機構に関しては電気二重層⁷⁾によるものだとする説と立体膜形成によるエントロピー反発⁸⁾に基づくとする説とがある。上記の評価結果からポリブテニルこはく酸イミドが高い分散性能を持つ理由はその構造中に塩基性窒素を持っているためと結論される。親油基の効果だけを考える Clayfield⁶⁾ の説には今回の結果から考えて疑問がある。しかしながらこの事実はただちに電気二重層による反発機構がより正しいということではない。これらの機構について詳しく論じるだけの実験データが不足しており、結論はさし控えたい。

今回の分散性能評価は、鉄の表面に付着しているエンジンスラッジを洗い落として油中に安定に分散する能力の評価であっ

て清浄分散剤の分散作用の一部を示しているに過ぎないので、この評価法の一般性については限界のあることはいうまでもない。

4 結 論

市販清浄分散剤および 38 種類の合成した清浄分散剤のエンジンスラッジ分散能力を鉄粉脱着法により評価した結果、次のような結論を得た。

(1) ポリブテンに酸基を導入することによりスラッジ分散性能はある程度向上するが、これを原料としてポリアミンまたは多価アルコールを反応させて得られる反応生成物は高い分散性能を持つ。

(2) 極性基としてはアミノ基またはイミノ基のほうが水酸基よりも分散性能を向上させる。

(3) 清浄分散剤の親油基の分子量の相違は分散性能に大き

な影響を与えない。

文 献

- 1) 渡辺, 石油誌, 13, (2), 112 (1970).
- 2) 渡辺, 石油誌, 13, (2), 116 (1970).
- 3) 渡辺, 石油誌, 13, (2), 119 (1970).
- 4) Clayfield, E.J., Lumb, E.C., *J. Colloid Sci.*, 22, 269 (1966).
- 5) Clayfield, E.J., Lumb, E.C., *ibid.*, 22, 285 (1966).
- 6) Clayfield, E.J., Lumb, E.C., *Discuss. Faraday Soc.*, 285 (1966).
- 7) Fowkes, F.M., Anderson, F.M., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., 10, D-17 (1965).
- 8) U.S. 3,018,247.
- 9) U.S. 3,024,915, 3,172,892.
- 10) U.S. 3,076,763.
- 11) U.S. 3,381,022, 3,331,776.
- 12) 日特公 昭 38-9575, 日特公 昭 38-21973.
- 13) U.S. 3,329,612.
- 14) U.S. 3,251,853, 日特公 昭 39-11763, U.S. 2,914,557.
- 15) Gaertner, V.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38, 410 (1961).

国内ニュース

鹿島石油, 4 月 73% 始動へ 鹿島石油は、いま鹿島製油所(常圧蒸留能力 12 万 BPD)の 4 月 1 日営業運転開始を目指して最後の仕上げにはいっている。すでに製油所には処理原油(ガッチサラン主体)が続々と入着中で、予定では 3 月 17 日にオイルイン、以降 3 月末まで諸装置(直脱を除く)の総合通油テストを行なう。直脱テストは 5 月、6 月正式運転予定。主要装置は常圧 12 万、揮発油洗浄 5,000、ナフサ改質 8,000、接触改質 6,000、灯油洗浄 14,000、軽油洗浄 11,000、減圧蒸留 25,000、FCC 14,000、重油脱硫(直脱法) 45,000 (各 BPD)。スタート当初の生産は、上期か動率 73% (生産総量 250 万 kl) で計画しており、共石・大協向けにはこのうち 60% か動(合計 199 万 kl)を基本ベースに、あと 13% を追加うわ乗せして処理する。他社からの受託精製は当面行なわず、73% 以上の処理分についてもグループ内ジョイントに引き当てる方針。もっとも現在の鹿島港の条件が水深、航路の面で原油荷役が 4 万~5 万 t 級タンカーに制約されており、他社用船の大型タンカーが接岸できない事情もふくんでおり、この面からも他社の持ち込み原油による受託は不可能とされている。コンビナート向けは三菱油化鹿島工場(エチレン生産年産 30 万 t 規模)に石化用ナフサをほぼ全量の 47 万 kl を東電鹿島火力(第 1 号機 60 万 kW・hr)は完成がややおくれるため、正式運転 46 年 3 月までの間は、C 重油のパイプ供給はない。ただし、この期間の重油は共同発電など地元需要以外へ共石、大協らを通じて供給消化する。生産得率はコンビナート製油所としての特色をだし、ガソリン留分はとくに 5.5% と低くおさえ、あと灯軽 A 重油など中間留分 18.7%, B, C 重油 47% の生産を企てている。処理原油はガッチラサン原油 66%, クウェート原油 30%, カフジ原油 4% (予定)の構成だが、カフジを除いてはガルフ BP による CF 契約、カフジについては来年度の引き取り契約の結果をまって自前で用配船に取り組むことになって

(日刊燃料油脂 2/25)

自動車, 石油業界, 排気ガス浄化策共同研究の動き 自

動車業界と石油業界が自動車排気ガスの清浄化対策について、共同研究で取り組む動きが出てきた。これは公害に対する社会的な要請が高まる一方、内外で排気ガス規制措置が急ピッチで具体化するのに伴い、排気ガス対策上障害になるとみられる燃料ガソリンの無鉛化などについて、両業界が共同して解決策を検討しようというねらいによるものである。すでに日本自動車工業会は安全公害対策委員会、財団法人日本自動車研究所が中心になって石油業界との共同研究に取り組む準備を進めているが、これを受けて石油連盟も 6 日、自動車公害専門委員会を正式に発足させ、ガソリン無鉛化問題で初めて自動車業界とタイアップすることになった。これまで自動車の排気ガスを防止する対策としては自動車メーカーのエンジン構造改善、排ガス減少装置の製品化など技術開発が主流になっているが、このところアメリカでクローズアップされてきたガソリンの無鉛化という燃料面の改善策も合わせ行なう必要があるとの機運が高まっており、わが国でもこれを見逃できない情勢になってきた。特に自動車メーカー側では今後、排気ガスの規制対象が一酸化炭素のほか、炭化水素、窒素酸化物にも広がる可能性が強まるとみているが、これらを規制する効果的な装置を開発するうえでもガソリンに含まれる鉛成分(四アルキル鉛など)が装置を腐食させたり、完全燃焼のための触媒のきき目を悪くするなどの障害になるので、ガソリンの改質とこれに関連するエンジン開発を並行して進める必要があるとみている。このため、日本自動車研究所は 45 年度の研究課題として「燃料と走行性」問題を取りあげることを決め、石油精製業界と共同研究を実施する意向を固めたもので、自工会安全公害委員会も石油業界側に共同研究を打診した。一方、石油業界側も最近、アメリカでガソリンの鉛成分規制がクローズアップし、大手石油メーカーのなかには無鉛ガソリンの市販を始めるところも出てきたことや、GM、フォード、クライスラーなど米自動車大手が無鉛ガソリン用エンジンを 71 年型新車から大々的に採用することになったなど情勢が急転回してきたのを重視、とりあえず石油連盟のなかに専門委員会を設け、対策を検討することになった。

(日本経済 3/7)