ガソリンの揮発特性と走行アンチノック性に関する研究 (II)

ガソリンの揮発特性, 留分オクタン価および走行アンチノック性について*

石 井 直 治 郎**

Road Antiknock Properties of Gasolines in Correlation with their Volatility Characteristics (II)

Road Antiknock Properties of Gasolines Affected by the CFR Octane Numbers of their Fractions and their Volatility Characteristics*

by Naojiro Ishii**

Summary : Out of samples taken up in the previous report, four samples were selected for further studies. One sample of premium grade is representative of a gasoline, the road octane rating of which is comparable to its research octane rating, while two other samples of premium grade indicate significant road depreciations and the fourth sample of regular grade shows little depreciation in road octane rating. The latter three gasolines were found to be composed of very poor antiknock constituents concentrated in the lighter fraction.

Effective volatility of these gasolines under the condition of a full throttle acceleration as used when testing road octane number was estimated from their ASTM distillation curves.

The composition of the vapor and the liquid residue in the carburettor system was calculated by the flash vaporization method from the fractional distillation data and the effective volatility. The research octane numbers of the vapor and the residue were also calculated.

The air-fuel mixture entering the cylinder must contain the residual liquid in the form of entrainment. The weight of entrainment per 100 weights of intake air is defined as "entrainment ratio", and the role of the entrainment was established by the theoretical calculation. The entrainment plays important roles in two ways. As the heavy ends of these gasolines have very high octane values, they contribute to the antiknock property of the cylinder mixture, and as a greater part of TEL is calculated to be concentrated in the residual liquid, the entrainment should act as a carrier of the antiknock compound.

Rise of the experimental road octane number with engine speed by modified borderline method is attributed to the increase of entrainment ratio rather than the effect of aromaticity of the sample gasoline.

1 緒 言

前報において取り扱った数多くのガソリン試料の中から走行オクタン価が CFR オクタン価とすなおな関係をもつものと、それが不規則なもの数種を選び、まず蒸留留分の成分組成の分析および留分の CFR オクタン価を測定した。つぎにガソリンの加速における揮発性を検討し、上記の測定値と結びつけて、走行オクタン価測定におけるアンチノック性について考察を行った。この考察によって、ある種ガソリンが CFR オクタン価と走行オクタン価との間に著しい不規則性をあらわす原因の一端を究明するとともに加速における燃料の揮発機構の一面を確認することができたと思われる。

* 昭和 37 年 8 月 18 日受理

** 昭和石油株式会社平沢製油所 Hirasawa Refinery, Showa Oil Co., Ltd.

2 試料ガソリンの蒸留留分における成分とオクタン価の分布

2.1 実験および実験結果

2.1.1 試料ガソリン

試料として選んだガソリンは前報表 2 中の試料番号 7, 8, 9 およびレギュラーガソリン 1 種, 合計 4 種である。それらの ASTM 蒸留結果, 比重, 鉛含有量などの詳細は表 1, また

表 1 試料ガソリン一般性状

試料記号	比重 d_4^{20}	ASTM 蒸留温度 °C (各留出 vol% ロス加算)														TEL 含 量 cc/gal	
		初留	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	終点	ロス		
A	0.734	34	41	48	58	67	76	89	106	124	143	166	180	198	2.6		1.7
B		33	44	51	61	71	81	93	104	119	136	153	172	191	2.1		2.9
C		33	42	51	63	75	89	102	116	130	143	157	165	191	2.1		2.9
D	0.711	32	43	49	58	65	72	80	89	101	119	146	161	182	1.0		1.34 3.00

表2 CFR オクタン価および走行オクタン価

試料記号	CFR F-1 ON	車種	走行オクタン価				
			修正ユニ オンタウ ン ON	修正ボーダーライン ON			
				1,000 rpm	1,500 rpm	2,000 rpm	2,500 rpm
A	96.4	CK	97.6	97.3	96.8	96.5	95.7
A	"	CM	96.8	—	—	—	—
B	96.6	CK	90.3	88.0	91.8	93.0	93.5
*C	96.0	CK	91.0	88.5	92.0	93.4	93.8
C	"	CM	86.8	—	—	—	—
*D	86.0	CK	84.7	86.0	85.5	85.7	85.7
**D'	89.7	CK	87.9	—	—	—	—

* TEL 1.34 cc/gal 加鉛

** TEL 3.0 cc/gal 加鉛; 無鉛オクタン価 F-1 77

* 無鉛オクタン価 F-1 86.2

CFR オクタン価および 走行オクタン価の測定値は表2のとおりである。ここではそれらの試料を A, B, C および D と仮称する。

A, B および C はプレミアム級, D はレギュラー級である。レギュラー級の D ガソリンは走行オクタン価とリサーチオクタン価との間に大きな相異を示さないが, このような試料についても, 加速における燃料の揮発機構と走行オクタン価についての著者の考えの妥当であることを示す例として本報に取りあげた。

2.1.2 ガソリンの分留および留分の試験結果

試料 A, C および D はその無鉛試料について TBP 蒸留を行った。分留は初留 ~40°C, 40~60°C, 60~80°C, 80~100°C, 100~120°C, 120~140°C, 140~160°C, 160~ 残留分のような 20 degC 分割によって行なった。初留より以前にでてくる不凝縮ガスはロスとして計算されるが, これはガソリンに含まれるブタン量にはば一致するので, 考察においてはブタン分として扱った。ここに取りあげたガソリンにおいては, このブタン分はイソブタンと正ブタンの混合物である。

表3 ガソリンAの留分の成分およびオクタン価

沸 点 範 囲 °C	留出量 %	オクタン 価 F-1	FIA 分析 vol%			密 度 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}
			飽和	オレフィン	芳香族		
全 留 分		93.4	36.9	41.9	21.2	0.7300	1.4168
IBP							
14.0~ 40	13.3	98.8	37.8	62.2	0	0.629*	1.3655
40 ~ 60	19.9	94.4	42.9	57.1	0	0.6578	1.3787
60 ~ 80	10.5	92.8	40.9	57.8	1.3	0.6847	1.3916
80 ~ 100	10.7	90.0	40.0	55.5	4.5	0.7239	1.4100
100 ~ 120	9.8	88.9	36.8	50.8	12.4	0.7583	1.4275
120 ~ 140	10.3	90.7	32.5	39.2	28.3	0.7873	1.4451
140 ~ 160	7.7	92.7	23.9	26.7	49.4	0.8127	1.4617
160~(カマ残)	14.6	93.9	19.1	14.5	66.4	0.8486	1.4832
loss	3.2						

* TBP 蒸留装置により分留

試料 B は加鉛のまま 3 l (張込み) のガラスフラスコで蒸留した。蒸留における四エチル鉛 (TEL) の分配を検討する目的もあるのでこのような方法をとった。しかし TEL は 200°C 近くになると分解するので, 重留分特に残留分中の鉛は分解することを考えにいれなければならない。

留分については CFR リサーチオクタン価, 比重および屈折率の測定を行ない, また FIA 法による成分タイプ分析を行な

表4 ガソリンBの留分の成分およびオクタン価

沸 点 範 囲 °C	留出量 %	オクタン価		FIA 分析 vol%			密 度 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	含有鉛量 cc/gal
		F-1	無鉛	飽和	オレフィン	芳香族			
全 留 分		96.6		62.9	0.2	36.9	0.7543	1.4307	2.93
22.0 ~ 60	12.1	85.9	—	95.2	0.4	4.4	0.638*	1.3680	trace
60 ~ 80	14.5	74.0	73	92.0	0.6	6.9	0.6694	1.3810	0.07
80 ~ 100	15.0	72.0	70	82.1	0.7	17.2	0.7071	1.4015	0.14
100 ~ 120	15.1	79.6	76	63.5	0.8	35.7	0.7529	1.4276	0.36
120 ~ 140	15.9	97.5	92	36.8	0.8	62.4	0.8053	1.4587	1.14
140 ~ 160	14.3	108.0	105	13.4	0	86.6	0.8518	1.4874	6.03
160 ~ (カマ残)	8.2	—	105	5.5	0	94.5	0.8764	1.5020	19.53
loss	4.9								

* 鉛量より推定

枝付きフラスコによって分留

表5 ガソリンCの留分の成分およびオクタン価

沸 点 範 囲 °C	留出量 %	オクタン 価 F-1	FIA 分析 vol%			密 度 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}
			飽和	オレフィン	芳香族		
全 留 分		86.2	66.1	0.3	33.6	0.7414	1.4231
IBP							
17.2~ 40	12.8	88.5	98.7	1.3	0	0.615*	1.3535
40 ~ 60	11.8	73.5	98.6	1.4	0	0.6437	1.3668
60 ~ 80	11.3	63.5	94.9	0.6	4.5	0.6810	1.3854
80 ~ 100	14.5	61.1	85.6	1.4	13.0	0.7159	1.4056
100 ~ 120	14.0	73.2	61.5	1.3	37.2	0.7630	1.4328
120 ~ 140	8.2	97.1	29.1	1.0	69.9	0.8211	1.4691
140 ~ 160	14.8	103.9	9.9	0.4	89.7	0.8538	1.4901
160~(カマ残)	9.5	105.4	2.8	0	97.2	0.8765	1.5050
loss	3.1						

* TBP 蒸留装置により分留

表6 ガソリンDの留分の成分およびオクタン価

沸 点 範 囲 °C	留出量 %	オクタン 価 F-1	FIA 分析 vol%			密 度 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}
			飽和	オレフィン	芳香族		
全 留 分		76.7	92	0	18	0.7109	1.4045
IBP							
14.5~ 40	11.8	84.9	100.0	0	0	0.614*	1.3538
40 ~ 60	23.5	73.2	98.9	1.1	0	0.6443	1.3666
60 ~ 80	16.0	62.0	96.8	0.3	2.9	0.6799	1.3840
80 ~ 100	20.3	57.0	88.6	0.6	18.8	0.7147	1.4028
100 ~ 120	7.6	66.6	69.7	1.0	29.3	0.7582	1.4289
120 ~ 140	5.5	95.6	32.8	1.0	66.2	0.8184	1.4676
140 ~ 160	5.6	101.4	10.8	0.7	88.5	0.8518	1.4886
160~(カマ残)	6.9	103.4	2.7	0	97.3	0.8729	1.5035
loss	2.8						

* TBP 蒸留装置により分留

った。これは各留分ごとの加鉛効果を推定するのに参考になるためである。

表3, 4, 5 および表6 はそれらの結果をまとめたものである。試料 A および B, C, D は留分によるオクタン価の分布の状態が全く異なるので, 試料 A および B, C, D の代表として C について図1 および図2 に留分のオクタン価と FIA 分析の結果を示した。

2.1.3 実験結果の説明

試料として取りあげたガソリンの留分とそのオクタン価の分布には2種の形があることがわかる。

その一つは留分の沸点によってオクタン価のあまり変化のな

図1 ガソリンAの留分の成分およびオクタン価分布

図2 ガソリンCの留分の成分とオクタン価分布

いもので、傾向としては低沸点ほど高いオクタン価をもつものであり、他は沸点によってオクタン価に大きな差異があり、しかも軽留分に低オクタン価の成分が集中しているものである。

これらの代表例にみるような留分ごとのオクタン価の分布は近代ガソリン製造法に由来する特徴であって、後者の形は20～30年前、CFRオクタン価測定法が開発され、その結果が走行アンチノック性をよく表現していた時代にはほとんど例のなかった新しい現象である。

一方、アンチノック剤である四エチル鉛（TEL）の沸点は約195°C（分解を伴う）で、もしもガソリンが部分揮発をするような実用状態では重い残留分のほうに残りやすいので、高沸点留分の低アンチノック性を補う結果となっていたわけである。

前報図1などにおいて点線をもって囲った試料は多かれ少なかれ低沸点留分に低アンチノック成分の集中しているB,C,D形の性格をもつものであるから、B,C,Dの例にならってそれらの揮発性・ノック特性は推定される。

3 加速における有効揮発度と燃料分離に関する考察

前報の緒言においてG.G. Brownが提唱した加速における有効揮発度のことに言及した。走行オクタン価はすでに述べたように、可能な最低速度から絞弁全開加速を行なっておくるノックによって測定されるのであるから、まず、そのような加速における燃料の揮発機構として必然的に有効揮発度を論じなければならない。

速加のために絞弁を急に開くときは気化器および吸気管にはいる空気量は急に増加し、吸気管壁の温度は下がり圧力は常圧近くなる。一方、増加した空気量に応じて加速用燃料ポンプの自動的作動によって燃料が気化器のベンチュリー管のところで補助的に注入される。そのような状態では注入された燃料の一部は霧状となり、一部は蒸気状となって吸気管にはいるが、加速の初期、回転数のまだ十分上昇しない時期における気流はおそく霧化も不十分なので、燃料粒子の相当量は沈降して吸気管壁に液状となって残ることはまぬかれない。

結局、加速の過程においてシリンダーに到達する燃料は気化器に与えられたものよりも少量となり、シリンダーにおける空気-燃料比は気化器で与えられたものに比べて大きく（より希薄）なる。この両者の比の $\%$ を有効揮発度というのである。

Barthoromew^{1),2)}が燃料おくれ（fuel lag）というも、またMasterman³⁾が燃料分離（fuel segregation）というも同じような現象を意味するのであって、前記G.G. Brownのいう有効揮発度の概念とその機を一にするものである。

Mastermanらは上述のように吸気管の壁に沈降した燃料は管壁で蒸留されて、その軽質留分がまずシリンダーにはいり、燃料の重質留分は壁面にのこるが混合気的主流よりもずっとおくれてシリンダーにはいるので加速には役立たない。結局、加速の際にシリンダーに吸入されるのは霧状になった全ガソリンと気化した軽留分の混合物であるとの考えに基づいて、いろいろの実験を行なった結果、加速の際、シリンダーに吸入される混合気体の組成は霧化した全ガソリンが20%、気化した軽留分の蒸気が80%で、その蒸気はガソリンの70%のオーバーヘッド留分であると判定した。しかし、全ガソリンがそのまま霧化するとする考えは、これは、計算上のことで実際的にはありえないし、沈降したガソリンの軽留分だけが混合気体にまじって、その重留分の全部が管壁にとどまるとする考え方も再検討を要する。

3.1 燃料分離に関する考え方と有効揮発度

3.1.1 燃料分離に関する考え方

燃料分離について著者はつぎのように考える。すなわち、気化器において与えられた空気、燃料混合気中の燃料はその流れの途中で一部気化し、その残留液状粒子はその霧化状態によ

て一部は管壁に沈降し、他部は飛マツ同伴(エントレメント)の状態でシリンダーに運ばれる。ガソリンが一部まず沈降して、それから蒸気が蒸留で生ずるとする場合と、著者の上記の考え方との間には揮発過程の上で相違があるが、幸にも、TELがそのいずれが実際に近いかを判定するインデックスの役をつとめるように推定されたので、それをも計算にいられて考察を進めた。

3.1.2 有効揮発度

さて、G.G. Brown⁴⁾は加速についての詳細なエンジンテストの結果、有効揮発度と空気燃料混合気温度との関係を得た。すなわち、平衡空気蒸留曲線における蒸留温度を適当に補正するときには有効揮発度と温度との関係を推定することができるのであって、その補正は図3に示す曲線から求められ

図3 有効揮発度のための補正曲線

る。図3縦軸は平衡空気蒸留曲線の100%揮発度温度、いいかえれば露点であり、横軸はそのような露点を有する混合気がある有効揮発度100%を示す温度を求めるために露点に加えるべき度数である。もしも平衡空気蒸留曲線で、有効揮発度を推定しようとするときには、図3横軸の与える温度だけずらして曲線を引なおせばよいのである。この有効揮発度はガソリンの加速性能そのものの比較に役立つものであるが、本研究においては加速における推定揮発度を与える混合気温度と平衡空気蒸留曲線との関連を求めるのに利用した。

3.2 ASTM 蒸留曲線からの平衡空気蒸留曲線(EAD 曲線)および有効揮発度曲線の誘導とその検討

3.2.1 ASTM 蒸留曲線からの EAD 曲線および有効揮発度曲線の誘導

ASTM 蒸留曲線から平衡空気蒸留曲線の誘導は O.C. Bri-

dgeman⁵⁾の方法により、次の諸式によって計算した。

$$1.5 t_{16} = t_{ASTM} - (136.6 - C) \quad (1)$$

$$C = \sqrt{460 \cdot S \cdot \log \left[\frac{100 - P}{50} \right]} + 39 \quad (2)$$

ここで P : ASTM 蒸留における留出 vol%, 同時に EAD における揮発度 wt%

t_{16} : 揮発度 P において空気・蒸気比 16/1 を与える EAD 温度 °C

t_{ASTM} : 留出量 P を与える ASTM 蒸留温度 °C

S : ASTM 曲線の P 点において 1 vol% 留出増による温度上昇 degC

空気・蒸気比 R が 16/1 以外の場合の曲線は次式による。ただし、この式は $R=8 \sim 20$ の範囲で成立する。

$$t_{EADR} = t_{16} + 52.5 - 43.5 \log_{10} R \quad (3)$$

つぎに、露点 (dew point) は同じく O.C. Bridgeman⁶⁾により、

$$\frac{T_{ASTM90}}{T_{D16}} = 1.5 - \frac{C}{T_{D16}} \quad (4)$$

$$C = 39 - 10 \sqrt{S} \quad (5)$$

ここで、 T_{ASTM90} : ASTM 90% 点 °K

T_{D16} : $R=16$ における露点 °K

S : ASTM 90% における傾斜 (前の S と同じ)

これらの関係式を用い、表1の ASTM 蒸留の測定値から計算によって誘導されたガソリン B, C および D の EAD 曲線は図4、図5および図6に示した。

図4 ガソリンBの EAD および有効揮発度曲線

ガソリンAは留分によるオクタン価の差異がほとんどなく、軽留分ほど高い傾向を示し、これではどのような揮発過程をたどるにしても燃料分離に原因する走行アンチノック性の劣化は起らないと考えられるので、検討の対象外とした。

図4などに併記した有効揮発度曲線は EAD 曲線の露点と図3を用いて補正値を求めて EAD 曲線から誘導したもので

図5 ガソリンCのEADおよび有効揮発度曲線

図6 ガソリンDのEADおよび有効揮発度曲線

ある。

3.2.2 EAD 曲線と有効揮発度曲線との関係について

図4などでわかるようにEAD曲線と有効揮発度曲線との温度差は25~30 deg Cである。

この温度差は何を意味するかについては、G.G. Brownは、ただ実験結果として図3を発表しているが、揮発度の大きな部分のみで近似的に成立するこれら両曲線の相関性は、結局、混合気中の燃料の大部分が気化するためにおこる冷却効果が重要な要因であると考えられる。

その冷却効果をガソリンの断熱気化によるものと仮定して計算すれば次のようになる。すなわち、8/1の空気・燃料比で12/1なる空気・蒸気比を与えるような揮発度（67 wt%）の場合、23 deg C、100%揮発度で35 deg Cとなる。

実際には計算どおりの断熱冷却が起るとはいえないが、図3の補正曲線から得られる数字はおおよそこれに見合うものである。ここでは論議を簡単にするために「ある温度の混合気が気化器系内で有効揮発過程によって生ずる空気・蒸気比は、そのような空気・蒸気比を与えるEADと同じ温度で与えられる」と仮定する。

ところが、走行ノック測定における加速の際に、気化器に吸引される空気の温度は40~50°Cの程度であるとみなされるから、混合気温度を45°C前後として、図4などについて検討する。

加速の際に気化器において与えられる空気・燃料比 a は正確には把握しがたいが、8/1~12/1で8/1に近いことはまちがちなかろう。

図4などにおいて、ガソリンB、およびCは揮発性に大きな差がなく、 $a=8\sim10$ で75 wt%前後の揮発度を示す条件は、有効揮発度曲線では約45°C、EADでは約18°Cとなっている。ガソリンDは揮発性が大きく、有効揮発度曲線では45°Cで $a=8\sim10$ で75%以上の揮発度を示し、EAD曲線では、同様の揮発度は約10°Cで示している。

さて、本章のはじめに紹介したようにMastermanらは加速の際の有効揮発成分として、全ガソリン20%、70%オーバーヘッド80%という一つの値を示し、だいたいこの数字が基準になっているという。

空気・蒸気比=12/1はシリンダー混合気の濃度としては一つの基準であるから、この値を想定して、Mastermanらの値を検討しよう。

空気100重量について：

ガソリン蒸気+霧状ガソリン	$\frac{100}{12}=8.35$
霧状ガソリン	$8.35 \times 0.2 = 1.67$
ガソリン蒸気	$8.35 \times 0.8 = 6.68$
ガソリン蒸気を生ぜしめたガソリン	$6.68 \div 0.7 = 9.55$
気化器に与えられたガソリン総量	$9.55 + 1.67 = 11.22$
よって気化器に与えられた濃度、	
混合気の空気・燃料比	$\frac{100}{11.2} \approx 9/1$

上述の有効揮発度の検討において $a=8\sim10$ とみなしたのは、ほぼ妥当な値のように思われる。

3.2.3 飛マツ同伴の概念と飛マツ（同伴）率

G.G. Brownが示した有効揮発度といっても厳密に蒸気と空気混合物を与える揮発過程ではなしに、条件の許すかぎり揮発して生じた空気・蒸気混合物に、残留液体の飛マツが混合していることは当然である。

そこでEAD曲線の与える揮発度で、空気・蒸気混合物がまず生じ、その中にある比率で残留液体が飛マツとなって同伴されるものとの仮定をして論議をすすめる。

混合気体の飛マツ同伴は、有効揮発成分のアンチノック性を決定する重要な因子であることは後の項の計算結果でわかるように、蒸気分の中に気化して混合される四エチル鉛（TEL）の

量ははなはだ少量で、その大部分は残留液の中に存在することから容易に理解できる。

Masterman らが全ガソリン 20%, オーバーヘッド 80% としたのは計算上のバランスであって、実際的には 70% 前後のオーバーヘッドとその残留分が霧状になったものが飛マツ同伴の形で存在するのが現実の姿であろう。

Masterman らの数字から、かりに $a=9/1$ のときの飛マツ同伴量を求めると、前節より、

$$\text{霧状ガソリンの残留分} \quad 1.67 \times 0.3 = 0.50$$

となり、したがってこの場合は空気 100 重量に対してガソリンの重質残留分が 0.5 重量運ばれることになる。

今後の計算などにおいて、「飛マツ (同伴) 率」として、空気 100 重量に対する霧状残留分の重量を意味することにここで定義する。

残留分の飛マツが空気 100 重量に対してどれだけ同伴されるかは混合気流の速さによっても相違することは容易に推定できる。飛マツ率 0.5 は低速条件の値であると考えられるので、速度 (rpm) が大きくなるにしたがってある関係で飛マツ率は倍加してゆくものとみてよいであろう。

4 走行試験における ガソリンの揮発過程と走行オクタン価との関係について

本章ではガソリン B, C および D について、表 4, 5 および表 6 に示した測定値を基にして、加速の際にシリンダーに吸入される混合気体中の燃料のオクタン価を計算によって求め、留分別のオクタン価の分布が走行オクタン価に与える影響を明らかにしようと試みた。そうして、加速における燃料の揮発機構についての前章の推論を計算によって裏付け、走行テストに供した数多くのガソリンのうち、あるタイプのガソリンが著しく走行性能劣下を示す理由の解明に役立てようと考えた。

4.1 有効揮発における ガソリンの蒸気および残留分の留分割合の推定

この問題を取り扱うに当たってはいくつかの仮定をおかなければならない。すなわち、1) 留分のオクタン価は留分に含まれ

る成分のオクタン価の平均値をあらわしているのみでなく、留分の一部が揮発することによってオクタン価はあまり変化しない。2) 混合気の有効揮発の機構は、平衡蒸発 (Equilibrium flash vapourization) に準ずる。3) 液体組成と蒸気圧との関係は Rault's law に従う。これは混合気中の蒸気圧は十分低く、各成分はノルマル液体であるからこの仮定は成り立つ。

蒸気圧による混合物の揮発の計算には成分の分子率組成が必要である。TBP 留分を一つの組成とみなして、J.B. Maxwell の Data Book⁹⁾ によって留分の分子量を比重と平均沸点から求めた。TBP 蒸留のロスボタンとみなした。また、各留分の蒸気圧は平均沸点と温度とから、上記 Data Book の線図から求めた。

多成分混合物の平衡フラッシュ蒸留の計算は次の一般式による。この計算は try and error 法を含むハン鎖なのであるが、幸にも EAD 曲線によって、温度、圧力、蒸発量のだいたいの見当が与えられているので、その値をよりどころとして計算を行ない、多少の修正をほどこす程度でその目的を達することができた。

$$\sum \frac{F_n \cdot \pi}{\pi + P_n (V/L)} = L \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで F_n : 試料の各留分のモル数、

π : 蒸気全圧 (ただし、ここでは空気分圧を除く外)、

V : 気化した蒸気のモル数

L : 残留液のモル数

P_n : 各留分の蒸気圧である。

温度が与えられておれば P_n は決まるから全圧 π においては V/L を適当に想定して左辺を計算し、その結果、想定した L と一致するかどうかを try and error で決めるのが一般のやり方である。ここでは EAD 曲線と有効揮発度の想定によって V/L のだいたいの値がわかっている。また π の値は空気・蒸気比の推定から見当がつけられる。

ガソリン蒸気の混合気中の分圧を π とし計算した。

計算はガソリン B, C および D おのおのについて実施したが

表7 ガソリンBの有効揮発における平衡関係 (計算表)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
留分番号	平均沸点 °C	vol%	比重 D_{40}^{20}	平均分子量	mol% F	蒸気圧 P (atm)	$F \cdot \pi$	$P \cdot V/L$	(9)+ π	(8)/(10)	(6)-(11)	
B 1	ボタン	4.9	0.50	58	6.0	2.00	0.12	4.90	4.92	0.1	6.0	
B 2	44	12.1	0.638	80	9.4	0.45	0.188	1.10	1.12	0.2	9.2	
B 3	70	14.5	0.669	90	15.4	0.15	0.308	0.37	0.39	0.8	14.8	
B 4	90	15.1	0.707	98	15.4	0.065	0.308	0.16	0.18	1.7	13.7	
B 5	110	15.1	0.753	105	15.4	0.028	0.308	0.069	0.089	3.5	11.9	
B 6	130	15.9	0.805	113	16.0	0.012	0.320	0.030	0.050	6.4	9.6	
B 7	150	14.2	0.852	117	14.6	0.0045	0.292	0.011	0.031	9.4	5.2	
B 8	180	8.2	0.876	130	7.8	0.0010	0.156	0.0025	0.0225	7.0	0.8	
		100.0	平均分子量=100		100.0					29.0	71.0	
(設定条件) P は 18°C の値 $V/L=71/29=2.45$ $\pi=0.020$						(検定)				(結果) →		
						$V'/L'=71/29 \div 2.45$				L'		V'
						V' の平均分子量=96						
						揮発度 wt%=68						
						$a=9/1$ 混合比における $R=13.3/1 \div 44/1$ (モル比)						
						$\pi' \div 0.022$						

余白の都合で、ガソリンBの結果のみを表7に示す。

4.2 四エチル鉛の有効揮発における挙動

ガソリンに添加される微量の四エチル鉛が加速揮発過程においてどのような挙動をするか。微量がオクタン価に対しては大きな効果を与える物質であるのでこれを検討する必要がある。TFLの物性的数値のうち必要なものを記せば次のようである。

沸点：195°C（分解を伴う近似値）

比重： $d_4^{20}=1.637-0.00163t$

蒸気圧： $\log p=9.4280-2938/T$ （0~70°Cにおいて $p=\text{mmHg}$, $T=^{\circ}\text{K}$ ）

分子量：323.4

これらの数値および関係式を用いて、ガソリンB、CおよびDの加鉛量をmol%に換算し、前項の有効揮発計算の条件に従い、表7の例にならってTELの有効揮発度を計算して表8に示した。

この結果をみると残留分中にはTELの大部分がのこり、蒸気中には実に微量が揮発してゆくにすぎない。

4.3 有効揮発計算結果からの走行オクタン価の計算

4.3.1 走行オクタン価の計算

4.1で得られた計算結果は表7の例にみるように全ガソリン100molについて揮発分の各留分割合をモル数で与える。この割合を蒸気組成留分の容積（液体として計算）およびvol%に換算し、各留分のリサーチオクタン価から蒸気分の平均オクタン価を計算することは容易である。つぎに全ガソリン100molの容積を求め、蒸気分の容積とから揮発度をvol%で求め、その値と蒸気分のオクタン価と全ガソリンのオクタン価とから

残留分のオクタン価を計算することも詳述を要しない。

そこで今、空気・燃料比 a で揮発度が v である場合、飛マツ率 ϵ としたときの蒸気および飛マツの容量は空気100重量あたり、それぞれ蒸気容積（液化） $=v \times 100/a \cdot (\text{蒸気分の比重})$ ；残留分の容積（飛マツ） $=\epsilon/(\text{残留分の比重})$ である。

今、比重の差を無視して、有効揮発分の組成は、

蒸気の比率……… $100v/(100v+a \cdot \epsilon)=D$

残留分の比率……… $1-D$

となる。 ON_V を蒸気分のリサーチオクタン価、 ON_L を残留分のそれとすれば、有効揮発分の無鉛走行オクタン価は、

$RON=ON_V \times D+ON_L \cdot (1-D)$ である。

加鉛ガソリンの蒸気中および残留分中のTEL含有量（表8による）をそれぞれ TEL_V および TEL_L とすれば、当然、

有効揮発分中の $TEL=D \cdot TEL_V+(1-D)TEL_L$

である。この値はcc/galで与えられるから加鉛効果の図表およびガソリンのタイプから加鉛効果を求めることができる。したがって、加鉛ガソリンの走行オクタン価の計算値が得られるわけである。飛マツ率を $\epsilon=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ にし、 $a=9/1$ のときの計算の例をガソリンBについて表9に示した。

4.3.2 走行オクタン価計算結果および考察

ガソリンB、CおよびDについての走行オクタン価の計算結果は、実測の走行オクタン価およびCFRオクタン価とともに表10に示した。

この計算の結果は、これまで述べたいろいろの仮定や推測にかかわらず、実測値とよく一致している。

修正ユニオンタウン法あるいは、修正ボーダーライン法の低

表8 加速有効揮発過程におけるTELの分配

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
ガソリン 番号	加鉛量 cc/gal	加鉛量 F mol%	蒸気圧 P atm	$F \cdot \pi$	$P(V/L)$	(6)+ π	(5)/(7) TEL mol 液*	(3)/(8) TEL mol 蒸*	TEL _L cc/gal 液**	TEL _V cc/gal 蒸**
B	2.93	0.052	0.00029 (18°C)	0.0011 ^{a)}	0.0007 ^{d)}	0.0227	0.049	0.003	10	0.23
C	2.90	0.049	0.00029	0.0011 ^{b)}	0.00077 ^{e)}	0.0238	0.047	0.002	10	0.18
D ₁	1.34	0.0225	0.00013 (10°C)	0.0007 ^{c)}	0.00060 ^{f)}	0.0296	0.022	0.0005	7	0.04
D ₂	3.00	0.051	0.00013	0.0015			0.0495	0.0015	16	0.11

a) $\pi=0.022$ b) $\pi=0.023$ c) $\pi=0.029$ d) $V/L=2.45$ e) $V/L=2.7$ f) $V/L=4.5$

* 原ガソリン100モルに対するモル数 ** 表7のL'およびV'と(8)および(9)の値から計算(Bの例示にC,Dも準ず)

表9 ガソリンBの走行オクタン価の算出法

原ガソリン=100mol

留分番号	留分 F-1 ON	蒸気 mol	蒸気 vol cc	蒸気 vol %	vol%×ON	走行オクタン価計算
B 1	100	6.0	700	7.4	700	平均分子量 $\text{原ガソリン 100 mol の容積} = \frac{100 \times 100}{0.754} = 13,300$ 比重 $\text{揮発度 vol\%} = \frac{9,540}{13,300} \times 100 = 72\%$ 残留分の ON : - $0.72 \times 82.6 + x \times 28 = 86.6 \quad \therefore x = 97$ $a=9:1, \text{飛マツ (同伴) 率 0.5 の場合}$ $\frac{1 \times .68 \times 100}{9} = 75.5 \dots \dots \text{蒸気}$ $0.5 \dots \dots \text{飛マツ}$ $\frac{7.55}{8.05} = .94 \dots \dots \text{蒸気割合}$ $1 - 0.94 = 0.06 \dots \dots \text{飛マツ割合}$ $\text{RON (無鉛)} = 82.6 \times 0.94 + 97 \times 0.06 = 83$ $\text{TEL 含量 } 10 \times 0.06 + 0.23 \times 94 = 0.82 \text{ cc/gal}$ $\text{RON (加鉛)} = 89$
B 2	86	9.2	1,160	12.2	1,050	
B 3	73	14.8	2,000	21.0	1,530	
B 4	70	13.7	1,850	19.4	1,360	
B 5	76	119.0	1,650	17.3	1,320	
B 6	92	9.6	1,340	14.0	1,290	
B 7	105	5.2	720	7.5	890	
B 8	102	0.8	120	1.2	120	
			9,540		平均 ON=82.60	
走行オクタン価						
飛マツ率		0.5	1.0	1.5	2.0	
RON		89	92	93.5	95.5	

表10 走行オクタン価の実測値および計算値の比較

ガソリン 記号	加鉛量 cc/gal	CFR- F-1 ON	走 行 オ ク タ ン 価								
			実 測 値				計算値 $a=9/1$				
			修正ユニ オン ダウン	修正ボーダーライン				飛マツ率 ϵ			
				1,000 rpm	1,500 rpm	2,000 rpm	2,500 rpm	0.5	1.0	1.5	2.0
B	2.93	97	90	88	92	93	94	89	92	94	96
C	2.90	96	91	89	92	93	94	88	90	93	95
C*	"	"	87	—	—	—	—	—	—	—	—
D	1.34	86	85	86	86	86	86	81	85	86	86
D'	3.0	90	88	—	—	—	—	85	88	90	90

注: 1) * 車種 CM 他は車種 CK

2) 表2から引用したオクタン価は小数点以下を4捨5入した

速条件における走行オクタン価は、飛マツ率0.5の計算値とよく一致する。これはBおよびCのようなノルマルな揮発性をもつものの場合で、ガソリンDは極端に揮発性の大きいものであるが、 $\epsilon=1$ が実測と匹敵する。

B, C ガソリンの場合、rpm の上昇とともに実測走行オクタン価は向上しているが、これは飛マツ率を増加させたときの計算値と傾向を同じくし、1,000 rpm で $\epsilon=0.5$; 1,500 rpm で $\epsilon=1.0$; 2,000~2,500 rpm で $\epsilon=1.5$ とだいたい相当する。揮発性の大きなガソリンDでは $a=9/1$ で80% 揮発する計算になっているが、その場合残留分は非常に少なく、 ϵ の値は2が最大である。

実測においてはすみやかにこの値に近づくようである。

5 結 論

走行オクタン価測定の際に、低速より絞弁全開加速において起る燃料の揮発過程と、シリンダーに吸入される加速に有効な空気-燃料混合物のアンチノック性を考察し、走行オクタン価を理論的に計算した。その結果ガソリンの軽質留分のオクタン価が高沸点留分に比べて著しく低いときは走行性能が劣化するが、回転数が上昇するとともに性能は向上する現象を説明することができた。

加速に際しては揮発して蒸気となったガソリンの留分と空気

の混合気体にある比率で存在する残留液体の飛マツが重要な役割をする。その飛マツ同伴の役割の一つは有効揮発分に対するオクタン価の貢献である。

残留分のオクタン価は示例のガソリンの場合、いずれも無鉛で100前後であり、その飛マツによって低沸点留分のオクタン価の低いのをある程度補っている。一方、残留分の一時的停滞は走行性能劣化の直接の原因となる。

飛マツ同伴の他の役割は有効揮発分に対するアンチノック剤の担体である。四エチル鉛の蒸気圧その他の値から揮発分と残留分に対するその分配を計算すると約3 cc/gal の加鉛によって残留分は10~16 cc/gal の TEL を含むが、蒸気のそれは0.1以下の少量である。

飛マツ同伴なしでは TEL は有効揮発分に十分与えられない。つぎに飛マツ同伴はエンジンの回転数の増大とともに増加し、その結果、この種ガソリンの回転数の増加にともなう走行オクタン価の上昇があらわれる。この飛マツの空気100重量あたりの量は0.5~2の範囲にある。

ガソリンの化学成分が、アンチノック性に影響を与える因子も考えに入れなければならないが、ここに取りあげたタイプのガソリンの場合、留分によるオクタン価分布と加速有効揮発機構からくるものが大きくあらわれているように考察される。

本研究の実験については昭和石油(株)品川研究所の関係者各位の御援助を受けた。ここに心から感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Barthoromew, E., 1961 SAE International Congress, Exposition of Automotive Engines; Detroit Mich. Jan. 1961.
- 2) Barthoromew, E., Chalk H., and Brewster, B., SAE J. (Trans), 42, 141 (1938).
- 3) Masterman, D.M.A., Potter, E.B.V., Kuhl, A., Sprake, C.M., 5th World Petrol. Congress Sec. VI 3.
- 4) Brown, G.G. Volatility of Motor Fuels; Univ. Michigan, Ingng. Res. Bul., No. 14 (1930).
- 5) Bridgeman, O.C., J. Research Nat. Bur. Standards, 13, No. 153 (1934).
- 6) Maxwell, J.B., "Data Book on Hydrocarbons", (1950) D. Van Nostrand Co. Inc., New York.