

航空燃料の發火待時間温度曲線 (III)

發火待時間温度曲線よりオクタン價の評定

山 北 逸 郎

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| 1. 緒 言 | 價評定法と在來のオクタン價計算法との比較 |
| 2. オクタン價未知試料の發火待時間温度曲線よりオクタン價の評定 | 4. 總 括 |
| 3. 發火待時間温度曲線によるオクタン | |

1. 緒 言

航空燃料の耐爆性の大小を高價な設備と、可なりの分量の試料とを要する耐爆性試験機に依らずもつと簡単に、普通の實驗室で容易に測定の出來る物理化学的性質に依つて決定することが出來たならば便利である。斯様な目的から吾々は各種燃料の自然發火温度の測定を行ひ (I) 及び (II) で示した様な結果を得た。此等の場合、試料は極少量で済み、且操作も簡單であるばかりでなく、得られた各種燃料の發火待時間温度曲線を適當に利用すれば、その耐爆性に對する平行關係から燃料のオクタン價の高低を判別し得る可能性が充分あることが明らかにされた。

各種燃料の發火待時間温度曲線の配列順位とオクタン價の高低との平行關係は、燃料の組成を顧慮し、發火試験の類型別に分類して始めてよく認められた。此の燃料の分類に當つては、燃料の成分の系列が判つてゐて、更に發火試験に於てその燃料の示す舉動の異同から歸納される特徴の區別を利用する。

斯くして成分の系列と發火試験の類型を等しくする燃料の發火待時間温度曲線の配列順序とオクタン價との間に略平行關係が見出されたといふ事實は、ノッキング現象が主としてエンジン内に於て燃料の時間的要素を考慮に入れた自然發火によつて起るものであることを肯定せしめると共にエンジン内の自然發火と坩堝内のそれとは、現象發現の條件が可なり異つてゐるのを思ふと系列の他に類型を同じくする燃料は、自然發火の條件が變つて來ても、發火待時間温度曲線の變動する模様が同様であるものとみられるが、系列や類型を異にする燃料の間では、自然發火の條件が變つて來ると發火待時間温度曲線が變動する模様も異つて來るものと解される。

坩堝内の自然發火の條件をエンジン内のそれに近付けると、測定操作は複雑化されることは必至である。斯くすることに依り、燃料の組成顧慮の必要程度が減少しても、測定操作が複雑になつては、耐爆性試験機で試験するのに比べて簡易さの程度が減却されることになる。

實驗上操作が簡便である點は吾々の狙ひとする所である。自然發火温度の測定が、最も簡單に行はれ得るのは空氣中の場合である。此に較べて酸素氣流内に於ける場合は、ポンペに依つて一定量の酸素を坩堝内に通すことだけ面倒になる。しかし發火試験に依つて試料の類型の區別がより微細に及ぶ點、從つて此の分類の下に發火待時間温度曲線の配列順位と耐爆性

の大小との平行關係のより明確に見られる點から、發火待時間溫度曲線に依つて燃料の耐爆性を知らんとするためには、空氣中よりも酸素氣流中で求めた發火待時間溫度曲線を用いた方がよいことになる。そこで今迄酸素氣流中で求めた各種試料の發火待時間溫度曲線のオクタン價に對する關係を利用して種々の炭化水素を主成分とし、更に他の成分をも混じた實用ガソリンのオクタン價の評定がどの程度に出来るかを確めんがため、それら未知試料に就て、酸素氣流中に於ける試験を行つた。試料自身並にそれにアニリン、四エチル鉛、四鹽化炭素を添加した時、發火待時間溫度曲線の變動する模様から先づ試料の類型を區別し、同一類型に屬する試料の發火待時間溫度曲線をオクタン價既知基準燃料發火待時間溫度曲線と比較して、オクタン價を評定し耐爆性試験機に依る實測値と對照して見た。

その結果に就て述べ、併せて吾々の此のオクタン價評定法と、在來のオクタン價計算法との優劣に就て論じてみる。

2. オクタン價未知試料の發火待時間溫度曲線より オクタン價の評定

著者が實驗に用いた 24 種のガソリンは第一表に示す如く成分が色々異つたものを含んであり、又オクタン價も最低 44 より最高 100.9 の範圍に互つてゐる。

Table 1.

Sample No.	Octane value (C.F.R. モーター法による)	Explanation
1	77	生ゴム乾溜揮發油
2	82	NA 4 號重合揮發油
3	67.5	接觸異性化揮發油, NF 492045, F 9273
4	83	アバブ揮發油, 初溜~105°C, No. 2, 加鉛 0.15%
5	91.9	タランジニール揮發油, No. 24, 加鉛
6	65.0	ベンゾール 68%, 正ヘプタン 32%
7	85.1	パラフィン 20%, トルエン 70%, シクロヘキサン 10%, F 26 單味
8	83	工業用イソオクタン 88.1%, 正ヘプタン 11.9%
9	71.4	T. Fe, S (鐵), No. 93
10	94	C.P.B. 787, N-123
11	96	エタノール, 三號揮發油, アニリン加鉛
12	86	A 173, 分解ガソリン, 優良化油
13	72.5	アセトン, 酢酸エチル, エーテル, No. 96
14	44	工業用イソオクタン 44.2%, 正ヘプタン 55.8%
15	100.9	100 オクタン揮發油
16	60	副標準 K 460, N 1540
17	93.8	ゴム揮發油, 加鉛, No. 99
18	76.5	アバブ接觸分解揮發油, 單味, No. 2
19	70.1	オハ水素添加油, Y 57, 單味
20	91.6	91 揮發油
22	99.0	異性化揮發油
23	94.9	No. 187, 70%, M.B. 20%, E.A. 10%, 加鉛
24	44.0	副標準燃料
25	74.5	副標準燃料

此等の試料に就て (II) と同じ實驗装置を用ひ、酸素送入量毎分 20cc にして試験を行つた。各試料單味及びこれにアニリン 2%, 四鹽化炭素 0.5%, 四エチル鉛 0.1% を夫々單獨で添加し

たものの發火待時間温度曲線を求めてみた。

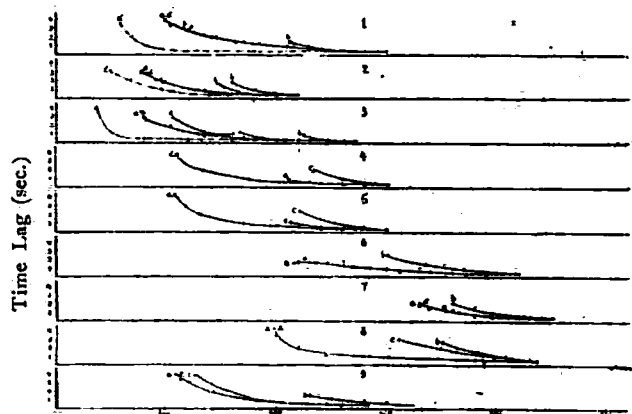
その結果を第1圖 A, B, C に示す。各種燃料それ自身並にそれに添加物を混じた時、發火時間温度曲線の變動する様子から類型を區別してみた。それを第2表の第2列目に掲げる。

Table 2.

Sample No.	Type	Estimated octane value
1	×	
2	×	
3	×	
4	3	86
5	3	88
6	2	66
7	2	86
8	1	86
9	1	72
10	2	97
11	3	97
12	3	88
13	1	70
14	1	45
15	3	99
16	1	62
17	3	91
18	×	
19	1	72
20	3	89
22	3	93
23	3	95
24	1	47
25	1	75

類型(1)は標準燃料型、類型(2)はベンゾール系芳香族炭化水素型、類型(3)は四エチル鉛含有四鹽化炭素敏感型、類型(×)は四鹽化炭素に鈍感なるも變質し易い型。

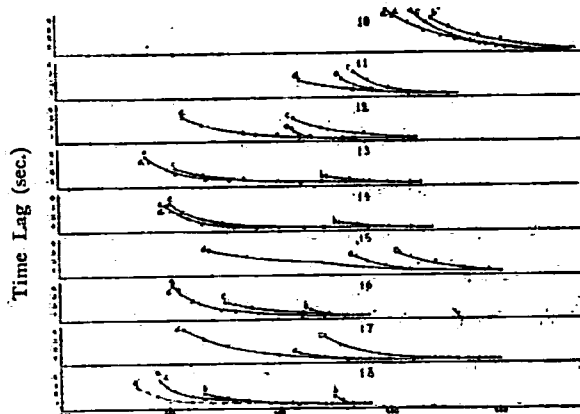
四鹽化炭素を添加して試験せる結果、既に四エチル鉛を含有してゐると認められる試料に對しては、更に四エチル鉛の添加は行はなかつた。



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 1 A. Behaviour of the unknown octane value fuels in the ignition test.

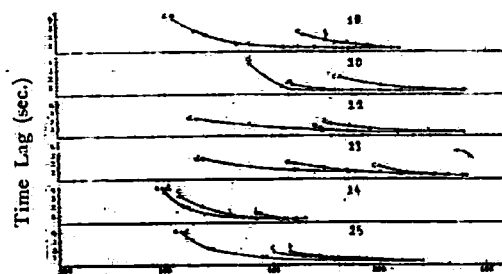
a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl; c, a+2% aniline; d, a+0.5% carbon tetrachloride; a', changing a during 2 months.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 1 B. Behaviour of the unknown octane value fuels in the ignition test.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl; c, a+2% aniline; d, a+0.5% carbon tetrachloride; a', changing a during 2 months.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 1 C. Behaviour of the unknown octane value fuels in the ignition test.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl; c, a+2% aniline; d, a+0.5% carbon tetrachloride.

同一類型に屬する試料の發火待時間温度曲線を集め、これと同一類型に屬するオクタン價既知基準燃料の發火待時間温度曲線とを比較してみた。

此を第2圖 A, B, C に示す。

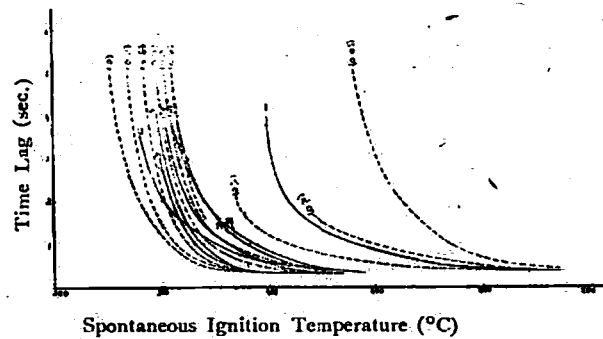


Fig. 2 A. Determination of the unknown octane value of the fuels belonging to the type 1.
Real line; unknown octane value samples. Broken line; known octane value sample.

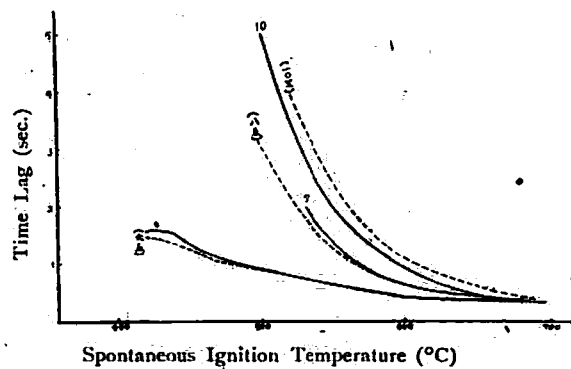


Fig. 2 B. Determination of the octane value of the fuels belonging type 2.
Real line; unknown octane value sample. Broken line; known octane value sample.

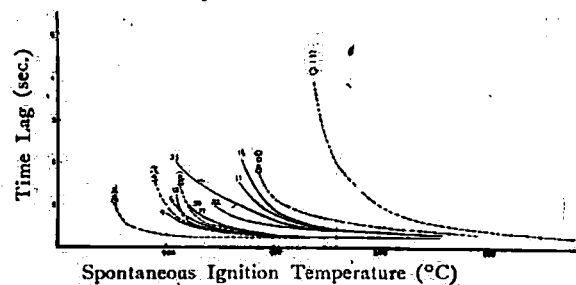


Fig. 2 C. Determination of the octane value of the fuels belonging to the type 3.
Real line; unknown octane value samples. Broken line; known octane value samples.

オクタン價既知基準燃料としては次の如きものを用いた。

類型1には正ヘプタンとイソオクタンの混合物たる標準燃料を用ひ、混合割合の如何に依り、オクタン價0より100迄の間の試料を作ることが出来る。

類型2には正ヘプタンとベンゾールの混合物を用ひ、混合割合を變へることに依り、オクタン價0より130迄の間の試料が得られる¹⁾。

類型3には標準燃料に加鉛せるものに用ひ、6cc/gallon 加鉛してオクタン價54.6より118.7迄の試料が得られる²⁾。

第2圖を用ひ、オクタン價既知基準燃料とオクタン價未知試料との發火待時間温度曲線の發待火時間1秒以下の部分に注目してその配列順位から、未知オクタン價を評定してみた値は第2表の第3列目に示す通りである。

第1表の實測オクタン價と第2表の評定オクタン價との比較を容易ならしめるために圖示したのが第3圖である。

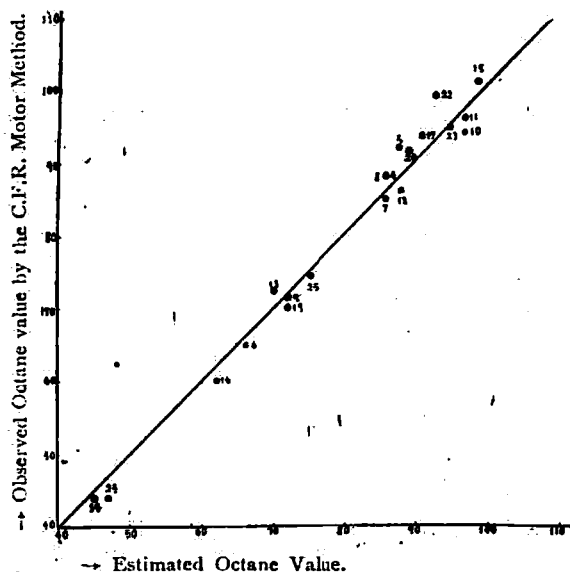


Fig. 3. Comparison of the estimated octane value with that observed by the C.F.R. Motor Method.

第3圖に依れば、オクタン價評定値と實測値とは、大體満足すべき一致を示してゐる。

類型(X)に屬する試料は分解、重合等の人工的處理を施して得られるもので、變質し易い原因は、不飽和炭化水素の含有量の多いことに歸せられるものと考へられる。斯様な變質し易い試料を變質し難い他の資料と同等に取扱ふことの出来ないのは云ふ迄もない。

3. 發火待時間、温度曲線によるオクタン價評定法と 在來のオクタン價計算法との比較

燃料の耐爆性は、その成分、比重、沸點、蒸溜性状、揮發度、蒸熱熱、その他の種々の性質

1) 秋田穠氏、オクタン價、131 (昭16)。

2) 遠藤永次郎氏、航空燃料、215 (昭17)。

に影響される故、オクタン價評定の際、比等の性狀成分等の差異が複雑な綜合の結果として現はれる。此等の物理的及化學的性質の中の或るものの耐爆性に對する關係を基礎としてオクタン價を算出せんとする企てが試みられてゐる。

Francis³⁾ はパラフィン系炭化水素に就て、 $1000 \times \text{比重} - 2 \times \text{沸點}$ が略オクタン價と直線關係をなす點を利用して比重と沸點とから、オクタン價を計算してゐる。

小林氏⁴⁾ は炭化水素の耐爆性は分子の形が球形に近い程増加し、直線に近い程減少する傾向にあるところから分子構造に基いて、力學的の安定性を考慮したところの不安定度積なるものを定義し、不安定度積の耐爆性に對する關係からオクタン價を求めてゐる。

Francis 法や小林氏法に依る、オクタン價計算値は大體數%以下の誤差の範圍内で、實測値とよく一致すると云はれてゐる。此等の計算法は純粹の炭化水素のオクタン價の算定には問題ないとしても種々の炭化水素の混合物に如何に適用すべきかは未解決である。實際に使はれてゐるガソリンは種々の炭化水素の混合物である。此の様な混合物にも適用出来る方法のあることが望ましい。

ガソリンのオクタン價計算法の中の主要なるもの、中の一に Schneider 及び Stanton 等の計算法⁵⁾ がある。此の方法は沸點、比重及び不飽和炭化水素の含有量を計算の基礎としてゐる。本法に依るオクタン價の計算値とモーター法に依るオクタン價の實測値とは、數%以下の誤差で一致すると稱せられてゐる。沸點及び比重に基く蒸溜性狀の誤差と不飽和炭化水素含有量決定に伴ふ誤差とが、相殺する方向にのみ生ずる時は計算値と實測値との差は、比較的少いが、そうでない時は此の差が更に大となり、最大 10 以上にも達する。斯かる計算値と實測値との不一致を問題外としても、65 附近の比較的低オクタン價のガソリンにしか適用出来ないのは高オクタン價燃料を必要とする航空ガソリンの耐爆性の評價に對する實用價值が稀薄であると云はねばならぬ。

次に Heinze 及び Marder 等もガソリンに就て MacLeod 恒數のオクタン價に對する關係を利用して、平均沸點、比重及び表面張力の測定値から、オクタン價を計算してゐる⁶⁾。本法に依るオクタン價計算値の正確度は沸點 $91 \sim 141.2^\circ\text{C}$ 、MacLeod 恒數 $2.730 \sim 2.974$ の範圍内で、最大約 5 程度の誤差で、計算値とモーター法に依る實測値とが一致するといふことである。本法はオクタン價 50~80 の範圍のガソリンに適用せられる故、Schneider 及び Stanton 等の計算法に優るとは云へ未だ充分であるとは云ひ難い。

上述のオクタン價計算法の中で、純炭化水素に關する Francis 法や、小林氏法は勿論のこと、ガソリンに關する Schneider-Stanton 法及び Heinze-Marder 法等何れも耐爆劑を添加してオクタン價を高めたもの、耐爆性を評價することが不可能である。四エチル鉛の如き有效な耐爆劑は、此れを極少量添加しても、上記諸氏の利用した物理的或は化學的の性質に殆んど影響が見られないにも拘らず、オクタン價は顯著に高められる結果となるからである。

吾々のオクタン價評定法を上記諸氏の計算法と比較して見ると、吾々の場合、評定に必要な測定値は、發火待時間の温度に依る變化だけで充分である故、實驗が比較的簡単に済む。又試

3) A. W. Francis, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 564 (1941).

4) 小林良之助氏, *工化*, **44**, 878 (昭16).

5) 秋田穰氏, オクタン價, 105 (昭16).

6) R. Heinze u. M. Marder, *Z. Angew. Chem.*, **48**, 355, (1935).

料は既述した如く、少量でよい。吾々の評定法は少くとも吾々の用いた試料の範囲内では、特殊の例外を除き、単一物質のみならず、混合物及び此等に微量の耐爆剤を添加したものにも略適用することが出来た。即ち、吾々の方法は上記諸氏の方法に比較して、非常に廣範圍に適用出来るといひ得ると思ふ。

又吾々の方法に依る評定値と實測値との一致の程度は上記諸氏の計算法に依つた場合に較べ、何等遜色がない。又吾々の方法では、實驗の性質上、低オクタン價試料の耐爆性の差異を検出せんとするよりも、航空燃料として充分役立つ高オクタン價試料の耐爆性を評定する方が容易である點が特色と云へる。

吾々の方法では試料中に不揮發性物質を入れて置き、そのために發火待時間溫度曲線が高溫側にずれ、オクタン價が上昇した如く見えても、C.F.R. モーター法によるエンヂン試験の結果は、オクタン價が、殆んど上昇してゐないこともあつた。これは、吾々の試験法では、表面の影響がエンヂンの場合より、非常に強く動いてゐることを示してゐるものと解される。斯様な場合には、オクタン價の評定値と實測値との満足な一致が望まれないのは勿論である。

4. 總 括

常壓下、磁製坩堝を用ひ、酸素氣流中にて、各種現用航空燃料並にそれらにアニリン、四鹽化炭素、四エチル鉛等を添加したものゝ發火待時間溫度曲線を求めた。そして先づ、燃料それ自身並びに、それに添加物を混じた時、發火待時間溫度曲線の變動する模様から燃料の類型を區別し、次に類型を同じくする燃料の發火待時間溫度曲線の配列順位のオクタン價に對する關係から、同一類型に屬する他のオクタン價既知基準燃料を用ひて、その發火待時間溫度曲線を求め、これとオクタン價未知燃料のそれを比較して未知オクタン價を評定して見た。此の方法の當否を検するため、評定オクタン價を實測オクタン價と較べて大體満足すべき一致を見た。吾々の斯様なオクタン價の評定法を在來のオクタン價計算法と對照してみると、試料が少量ですみ、實驗操作が簡便であるにも拘らず、適用範圍の廣い點に吾々の方法の特色のあることが判つた。

本研究を遂行するに當り、終始御懇篤なる御指導と熱烈なる御鞭撻とを賜つた恩師 堀場教授に滿腔の感謝を捧げる。

京 都 帝 國 大 學

化 學 研 究 所

THE SPONTANEOUS IGNITION TEMPERATURE TIME LAG CURVES OF THE AVIATION FUELS. (III)

The Estimation of the Octane Value of the Fuels
from the Curves.

By ITURO YAMAKITA.

(Abstract)

Using a porcelain crucible in the current of oxygene 20 cc/min. at ordinary pressure, the author tried to determine the spontaneous ignition temperature time lag curves of the aviation fuels in practical use containing small amount of aniline, carbon tetrachloride, lead tetraethyl or none.

The types of the fuels were classified taking into consideration of the addition effect and the changeability of the fuels. The curves of the fuels belonging to the same type were collected together and compared with those of the other fuels whose type is same and the octane value is known. From the arranging order of the curves, unknown octane value is determined.

Thus estimated octane value is compared with that measured by the C.F.R. motor method, and the satisfactory coincidence was recognized.

This octane value estimation method was found to be applicable to wider range and simpler in the experimental procedure compared with other octane value calculation methods.

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University.*