

雜 錄

アルコール～ガソリン混合液の“Water Tolerance”と媒溶劑に就て

中 村 研 究 室

無水エチルアルコールをガソリンに加へて混合燃料を造る場合に一般にアルコールの吸濕性が懸念され、此の事柄は混合燃料の缺點の一つとして擧げられて居る。從來の研究結果を顧る時其の或るものは吸濕性が混合燃料の致命的な缺點の様に主張し、又他方實驗の結果より問題とするに足らずと述べてあるものもある。要するに此の問題は最初混合燃料を造る時には無水アルコールを用ひるのであるから混合以後に於て貯藏中又は内燃機に用ひる場合に燃料系統中に混入する少量の水分と關係するものである。然らば水分の混入する主なる原因は何かと考へると貯藏タンクの“Sweating”或は“Breathing”に依るものが大部分で此の外に降雨の際タンクに混合液を補充する場合防水裝置を缺ける爲に水分が直接混入すると云ふ場合も考へられるが後者の方は適當の注意を拂へば避け得る事柄で、前者は大氣中の濕氣の凝縮に起因するから混合燃料を“Motor fuel”として取扱ふに當つて以前から顧慮されて來た問題である。而して此のタンクの“Sweating”なる現象は商業用に於て使用される所謂“Commercial storage tank”以外に内燃機のカソリタンクや氣化器に於ても起るのであつて、先ずタンクの“Vent hole”を通じて凝縮水が燃料供給管中に入るのであるが此の水分は燃料供給管の途中に“Trap”を設けて除去する様に工夫されて居る。然し集積せる水分量が“Trap”の内容以上の場合には此の水分は氣化器の“Carburetor jet”に進み機關の運轉に支障を來すのである。又一方冬期に於ては“Trap”内に於ける水分の氷結の結果燃料供給管を封鎖する事もある。かくの如く“Sweating”なる現象に依つて少量の水分の混入は避けられないが重要な事は如何なる程度の水分が入つたならば混合液の分離を生ずるかと云ふ事であつて“Sweating”に依り混入した水分量が分離を起す程度のものでなければ實用には懸念の必要ないわけである。故に混合燃料を使用する場合にアルコールの分離を起す事なしに混合液に加へらるべき水分の最大容積を知る事は必要で之れを混合液の“Water Tolerance”とか“Water-holding capacity”或は“Safe water addition”と云つて居る。BRIDGEMAN 及 QUERFELD⁽¹⁾, BULEY 及 HOPKINS⁽²⁾, CHRISTENSEN, HIXON 及 FULMER⁽³⁾等はエチルアルコール混合液の“Water-holding capacity”の研究に就て發表して居るが彼等の結果は HUBENDICK^(4,5,6)が以前に行つたものとよく一致して居る。

一般に5～25%のエチルアルコールを含む混合液では冬期はアルコールの約1%以上の水分添加は危険であるが夏期なれば約3%以上でも差支へないとされて居る。又米國の The National Bureau of Standards では23種類の混合液に就詳細なる實驗を行つて居る。

以上の實驗結果を總括すると“Water Tolerance”は混合液の温度が降下すると減少し與へられたる温度では混合液中のアルコールの濃度が増すにつれ増加する。即ち分離温度は混合液中のアルコールの含量が増せば降下すると云ふ事が解る。“Water Tolerance”は又ガソリンの性質や蒸溜性状に依つても影響されるものである、即ち飽和脂肪屬炭化水素では小にして、不飽和脂肪屬又は芳香屬炭化水素では大となり蒸溜性状の等しいガソリンに就ては“Water Tolerance”に於ける差異は比較的小である。米國に於ける市販ガソリンにエチルアルコールを

5, 10, 20 及 40% 混入した場合の “Water Tolerance”⁽⁷⁾ は大體第 1 表に示す通りである。

第 1 表

エチルアルコール〜ガソリン混合液の “Water Tolerance”

“Water Tolerance” 容量%

温度 °F	5 % 混合液	10% 混合液	20% 混合液	40% 混合液
104 (40°C)	0.19	0.46	1.11	2.70
68 (20°C)	0.15	0.35	0.83	2.03
32 (0°C)	0.11	0.25	0.59	1.46
-4 (-20°C)	0.07	0.18	0.40	1.00
-40 (-40°C)	0.05	0.11	0.26	0.64

上表より混合液中のアルコールの%が2倍になると “Water Tolerance” は2倍以上に増加する事が解る。95%アルコールは之れを10%ガソリンに混合する時は混合液の水分含量は約0.5%となり之れは上表の結果に依るに約104°F(40°C)で分離を起す、又40%混合液では2.0%の水分を含んで居り分離は約68°F(20°C)で起るから之等の混合液は大氣中から水分を吸収するに云ふ問題を考へる迄もなく實用に供する事が出来ない。

今日では混合液を造るには専ら無水アルコールを用ひて居るが上述の如く實用上に當つては “Water Tolerance” なる問題を顧慮する必要がある。此の事は混合液中のアルコール%が少ない場合は特に重要である。現今混合液の水分吸収の爲起る分離を防ぐ最も有効な方法は次に述べる媒溶劑 (Blending agent) を用ひる事である。

媒溶劑とはアルコール混合燃料に添加する第3物質の事で之を少量添加すれば水分がある程度まで混入しても分離温度の上昇を起す事なく安定な混合液を得るのである。以前は工業用酒精即ち約95%アルコールをガソリンに混合使用する場合に其の分離を防ぐ目的で試みられたもので今日の如く無水アルコールを用ひたる場合は媒溶劑も以前程必要性は無いわけで研究者の中でも其の必要を認めないものもあるが上述の “Water Tolerance” と関連して媒溶劑の問題を考へる事は實用上頗る有意義と思はれる。

此の方面に於ける從來の研究では先づ佛蘭西で A. ROTHEN 及び D. BOUTIER⁽⁸⁾ が比重 0.723(15°C) のガソリンを用ひ96%酒精を 10, 20, 30, 40及び50% 含有せる混合物につき種々の温度のもとに該混合物が透明を保つに必要な媒溶劑の量を試験した。第2表は 0°C 及び -15°C に於て相異なる量の酒精を含有する混合液に必要な媒溶劑の量を總括したものである。

表に於ては試験に用ひた物質を3種類即ち媒溶劑として不適當なもの、使用可能なもの、好適なものに分類して居る。

第 2 表

種 類	媒 溶 劑	潤濁防止に要する媒溶劑の酒精〜ベンゼン混合液に對する%									
		10% 酒精混合液		20% 酒精混合液		30% 酒精混合液		40% 酒精混合液		50% 酒精混合液	
		0°C	-15°C	0°C	-15°C	0°C	-15°C	0°C	-15°C	0°C	-15°C
不 適 當	ベ ン ズ ー ル	不可	不可	不可	不可	23	不可	13	24	7.5	18
	ア セ ト ン	19	36	18	50	18	56	15	43	12	35
	蓖 麻 子 油	不可	不可	30	不可	18	41	—	—	—	—

使用可能	エーテル	—	—	11.8	16.3	7.9	13.2	6.0	10.6	4.2	8.8
	イソプロピルアルコール	6.3	10.4	7.5	14.8	8.4	17	8.6	14.5	6.2	13
	テレピソ油	9.3	10.8	7.6	10.2	6.4	10	—	—	—	—
好適	ブチルクレゾール	5.5	6.3	4.8	6.3	4.2	6.3	3.6	6.1	3.1	5.7
	イソブチルアルコール	4.5	5.4	5.1	6.7	4.7	7.5	4.7	8.3	3.7	7.5
	ノルマルブチルアルコール	4.1	5.3	4.6	6.7	4.7	7.5	4.5	5.8	3.8	7.5
	アミルアルコール	4.1	5.3	4.4	6.3	4.6	7.4	4.4	7.7	3.4	7.3
	チクロヘキサノール	3.9	4.9	4.5	6.9	4.4	6.7	4.0	6.8	3.3	6.9

(9)
又 ORMANDY 及び CRAVEN は酒精の小部分を同容積の與へられたる媒溶剤にて代へる時は或限界までは分離温度の變化 Δt は混入した媒溶剤の容積に正比例し最初の酒精容積に逆比例する事を認めた。即 B を同容積の酒精に代へた媒溶剤の容量%とし A を最初の酒精の容量%とする時は次の關係式が得られる。

$$\Delta t \propto \frac{1}{A}$$

$$\Delta t \propto B$$

$$\text{即ち } \Delta t = K \frac{B}{A}$$

常數 $K = \frac{\Delta t A}{B}$ は媒溶剤の混和力 (Blending power) と呼ばれ K の値が正數になるものは媒溶剤として有効である事を示す。K の値は酒精濃度を考慮する場合正確には常數ではないが媒溶剤の相對的の價を表はすには充分である。第 3 表は 85% の炭化水素 10% の酒精及び 5% の媒溶剤よりなる混合物中に於ける種々の媒溶剤の混合促進に對する相對的效果を示すものである。

第 3 表

	$K = \frac{\Delta t A}{B}$			$K = \frac{\Delta t A}{B}$	
	ヘプタン	ペテロール		ヘプタン	ペテロール
ベンゼン	3	1	プロピルアルコール	90	70
トルエン	-6	—	ブチルアルコール	168	144
m-キシロール	-18	—	アミルアルコール	170	150
テレピソ油	約 0	> 0	ヘキシルアルコール	47	—
ヘプタン	-11	—	エーテル	小	3
クレゾール	123	114	アセトン	41	18
アニリン	51	26	エチルアセテート	小	27
メチルアルコール	-24	-30	チクロヘキサノール	201	150
エチルアルコール 95%	0	0	アセトアルデヒド	-20	—
〃 100%	72	72	水	-1,000	—

(10)
荒木鶴雄、中林正素兩氏は航空 3 號揮發油、市販無水アルコール、燃料用變性酒精及 7 種類の媒溶剤を用いて先づガソリン無水アルコール混合液に對する水の溶解度に及ぼす媒溶剤の影響及航空 3 號揮發油、變性酒精混合液の臨界溶解温度に及ぼす効果を研究した。

實驗結果に依るにガソリン、無水アルコール 90 : 10 及 80 : 20 (容量%) の 2 混合液に以上の媒溶剤を加へて水の溶解度を比較しブチルアルコールを加へた場合に水の溶解度が最大なる事を知つた。又航空 3 號ガソリン、變性

アルコール混合液の臨界溶解温度に及ぼす媒溶剤の効果に就てはブチルアルコール、ヘキサリン等は著しく臨界溶解温度を低下する事を認め該2混合液に就て -15°C 以下の臨界溶解温度を有し混合性のみから考へて航空發動機用燃料として使用の可能性ある範囲を求めた。

遠藤永次郎氏も航空用ガソリンとしては分離點が -35°C 若くは -40°C を必要とする見地から媒溶剤としてベンゾール及エーテルを使用して分離點の低下を試みた。實驗結果は第4表及第5表に示す通りである。即ちモーターベンゾールはエーテルに比し媒溶剤としての効力少く、又94%アルコールはエーテルを媒溶剤としても尙實用に供するに困難でアルコールをアンチノック剤として15~20%混合使用する場合は、98%アルコールに媒溶剤としてエーテル2~5%添加したものを適當とした。尙アルコール純度99%以上の場合は媒溶剤添加の必要のない事を認めた。

第 4 表

アルコール20%
ガソリン80%混合液の分離點に對するエーテルの影響

アルコール 純 度	(度) \ エーテル (%)	0	2	4	6	8	10
98%	疊 り 點	-32	-37	-45	-51	-55以下	-55以下
	分 離 點	-37	-43	-49.5	-54	-55以下	-55以下
94%	疊 り 點	19以上	25	22	16	8	-3
	分 離 點	15以上	21	15	6.5	0	-11

第 5 表

アルコール20%
ガソリン80%混合液の分離點に對するモーターベンゾールの影響

アルコール 純 度	(度) \ ベンゾール (%)	0	2	4	6	8	10
98%	疊 り 點	-32	-32	-34	-36	-41	-44
	分 離 點	-37	-36	-40	-42	-47	-50
94%	疊 り 點	19以上	29	28	23.5	22	20
	分 離 點	15以上	24.5	22	19	18	16

媒溶剤としては種々の物質につき研究が行はれ特許となつて居るものが多いが其の中には非常に有効なものもあり、又餘り効力の無いものもある。今特許となつて居るものを擧げて見るに次の通りである。

無水フーゼル油、アミルアルコール、樟腦、“Pine tar”類及びそれよりの生産物、芳香族炭化水素、二硫化炭素、脂肪酸(蓖麻子油及びリノレン酸等)混合ケトン類及びトリエチルアミン、ベンザルアミン、ピペラジン等にして又 I. G. 會社では蟻酸のアルキル化合物を媒溶剤として提案して居る。

最近では殊に分解蒸溜の際の排ガスより製造される高級アルコールが媒溶剤として優れて居る事が明らかにされた。

高級アルコールは媒溶剤としてはベンゾール、トルオールより優れて居り、之等を極少量加へると“Water Tolerance”が著しく増加する。National Bureau of Standards⁽¹²⁾ではn-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、第3級ブチルアルコール等を用ひて之等をアルコール5%, 10%混合液に1%, 3%, 5%宛添加して實驗を行つた。第6表はイソプロピルアルコールを添加した場合の“Water Tolerance”の増加を示すものである。

第 6 表

エチルアルコール・ガソリン混合液にイソプロピルアルコールを添加した場合の“Water Tolerance”の増加

温 度 °F	混合液中の アルコール	イソプロピルアルコール添加量、0 % , 1 % , 3 % , 5 % に對する “Water Tolerance” Vol. %			
	%	0%	1%	3%	5%
104 (40° C)	5	0.20	0.26	0.38	0.51
	10	0.48	0.55	0.70	0.85
68 (20° C)	5	0.16	0.21	0.32	0.43
	10	0.38	0.44	0.58	0.72
82 (0° C)	5	0.13	0.17	0.26	0.36
	10	0.29	0.34	0.46	0.58
- 4 (-20° C)	5	0.09	0.13	0.20	0.29
	10	0.21	0.25	0.34	0.43
-40 (-40° C)	5	0.06	0.09	0.15	0.22
	10	0.14	0.17	0.23	0.30

他の四つの高級アルコールに就て得た値も大體同一で10%アルコールを含む混合液に之等の媒溶剤を5%宛加へた結果は第7表に示した通りで上述の實驗ではエチルアルコールを10%以上含有する混合液に就ての媒溶剤の効果は報告されて居らないが何れにしても95%アルコールを使用する事は(高級アルコールの混和力が大でも)混合液の氷結點より相當高い温度でない限り又之等の媒溶剤を非常に多量に使用しない限りは實際上困難である。然しながら無水アルコールを用ふる場合は高級アルコールを媒溶剤として約5%程度使用すればアルコールの分離を起す事なく従つて内燃機運轉上の懸念もないわけである。

第 7 表

エチルアルコール10%とガソリンとの混合液に種々の高級アルコール5%を添加せる場合の“Water Tolerance”の増加

温 度 °F	“Water Tolerance” Vol. %					
	高級アルコ ールを添加 せざる場合	n プロピル	イソ プロピル	n ブチル	イソ ブチル	第3級 ブチル
104 (40°C)	0.48	0.90	0.85	0.92	0.90	0.86
68 (20°C)	0.38	0.75	0.72	0.80	0.77	0.73
32 (0°C)	0.29	0.61	0.58	0.67	0.64	0.60
- 4 (-20°C)	0.21	0.47	0.43	0.55	0.51	0.50
-40 (-40°C)	0.14	0.35	0.30	0.43	0.39	0.39

文 献

- E. HUBENDICK: Spiritusmotoren.
 CHARLES SCHWEIZER: Power Alcohol Question in its Present State.
 H. SUIDA: Vorstand des Österreichischer Petroleum-Institute.
 G. W. MONIER-WILLIAMS: Power Alcohol its production and Utilization.

ALFORD W. NASH and DONALD A. HOWES: The principles of motor

Fuel Preparation & Application. Vol. 1, Vol. 2.

諏訪哲郎: 燃料研究所彙報、第8號、燃料アルコール

Symposium on Motor Fuels: Ind. Eng. Chem. 28, 1081-1112 (1936)

- 1) BRIDGEMAN, O. C., and Querfeld, Dale: Ind. Eng. Chem., 25, 523 (1933)
- 2) BAYLEY, C. H., and Hopkins, C. Y.: Can. J. Research, 11, 505 (1934)
- 3) CHRISTENTEN, L. M., HIXON, R. M., and FULMER, E. I.: Iowa State Coll. J. Sci., 7, 461 (1933)
- 4) HUBENDICK, E.: Petroleum Z., 26, 3 (1930)
- 5) HUBENDICK, E.: "Sulfite Alcohol as a Motor Fuel", Svensk Motortiding, 1925.
- 6) HUBENDICK, E.: Trans. Fuel Conference, World Power Conference, London, 1928, 3, 724-48 (1929)
- 7) OSCAR C. BRIDGEMAN: Ind. Eng. Chem., 28, 1111 (1936)
- 8) A. ROTHON, D. BOUTIER: Chimie et industrie. 733, (1923)
- 9) W. R. ORMANELY and E. C. CRAVEN: J. Inst. Petr. Tech., 9, 36 (1923)
- 10) 荒木鶴雄, 中林正素: 工化、37, 1497 (昭9)
- 11) 遠藤永次郎: 燃協誌、13, 992 (昭9)
- 12) OSCAR C. BRIDGEMAN: Ind. Eng. Chem. 28, 1111 (1936)