

終りに種々御指導を賜つた水島三一郎教授に感謝する。なお研究費の一部は文部省科学研究費によつた。

文 献

- 1) I. F. Halverstadt, W. D. Kumler : J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2988 (1942).
- 2) 長倉, 馬場 : 日化誌, **71**, 527 (1950).
" : " : " 560 " .
馬場, 長倉 : " : " 610 " .
" : " : " **72**, 3 (1951).
- 3) R. J. W. Le Févre, I. G. Ross, B. M. Smyth : J. Chem. Soc., **1950**, 276.
- 4) 松平, 今井 : 電氣通信學會講演豫稿 No. 15 (昭 12); No. 33 (昭 13).
- 5) 水島, 森野, 岡崎 : Sci. Pap. I. P. C. R., **34**, 1147 (1937~1938).
- 6) K. L. Wolf, W. Herold : Z. Phys. Chem., B **13**, 201 (1931).
- 7) B. C. Curran : J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1835 (1945).
- 8) T. H. Goodwin, M. Przybylska, J. M. Robertson : Acta Cryst., **3**, 279 (1950).
- 9) A. I. Sklar : J. Chem. Phys., **7**, 984 (1939).
- 10) F. A. Matsen : J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5243 (1950).
- 11) M. J. S. Dewar : Cambridge Phils. Soc., **45**, 638, (1949).
- 12) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff : J. Chem. Phys., **17**, 1248 (1949).

含酸素化合物のシリンダ内における燃焼温度

山崎 毅 六・醍醐 忠 久

The Combustion Temperature of Oxygen Containing Compounds in Engine Cylinder

By Kiroku Yamazaki and Tadahisa Daigo

ABSTRACT : Using CFR-Engine equipped with temperature plug (dia. 6 mm, extended 8 mm into combustion chamber), measured cylinder temperature. Methyl-, ethyl-alcohol, acetone, benzene, toluene and motor gasoline are used as fuel under the following conditions : compression ratio 4 : 1, spark advance 24°, mixture temperature 100°C and speed 900 r.p.m.

There are discrepancies between experimental and calculated values (this report Vol. 1, No. 7-8, 1947), and recalculated combustion temperatures of oxygen containing compounds such as methyl-, ethyl-, propyl-alcohol and acetone at compression ratio 6 : 1, mixture temperature 150°C.

The measured temperature and the calculated temperature coincide very well in their order (*n*-heptane > acetone > propyl-alcohol > ethyl-alcohol > methyl-alcohol).

The cylinder temperature is decidedly effected by combustion temperature as in the case of hydrocarbon.

(1950年12月27日受理)

まえに、芳香族炭化水素、とくにベンゼンが發動機のシリンダ温度を上昇させる性質のあることを明らかにするために、数種の炭化水素と含酸素化合物についてシリンダ内における燃焼温度を計算した。(1)

その成績を實驗でたしかめるために、CFR-燃料試験發動機を用いてシリンダ温度を測定した。その結果含酸素化合物についてのみ實測値と一致しないことがわかつたので、メチル、エチル及びプロピルの3種の

アルコールとアセトンについて再計算をした。

この計算値は實測値と矛盾がなく、炭化水素のばあいと同じように、燃焼温度がシリンダ温度にもつとも大きく効くことがたしかめられた。

1. CFR-發動機による實驗

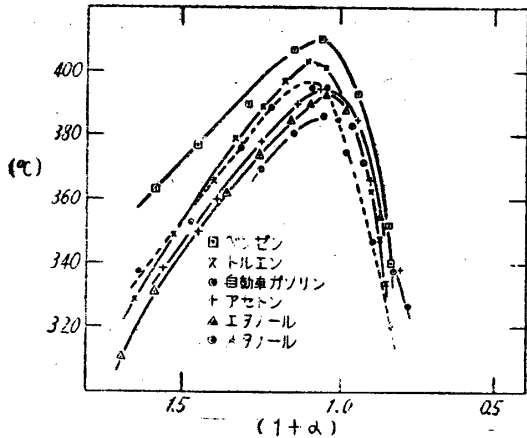
燃焼温度の計算値とシリンダ温度との関係をたしかめるために CFR-發動機のシリンダ温度を測定した。

測定した温度は、外径 6 mm, 長さ 8 mm の突起が燃焼室内にできるようなアルメル・クロメル温度栓をバウシングピン孔に入れてもとめたものであつて温度栓の形状によつてさまざまな値がえられる。

試燃料は市販の自動車ガソリン, ベンゼン, トルエン, エチルアルコール (無水), アセトン及び蒸溜精製したメチルアルコールである。

運轉條件は回轉數 900 rpm, 點火進み角度 24°, 壓縮比 4:1, 混合氣温度 98~102°C である。

測定したシリンダ温度⁽²⁾と混合氣のこさ (1+α) との關係を標示すれば第1圖のようになる。α は化合物の理論量に對する過不足のモル率である。

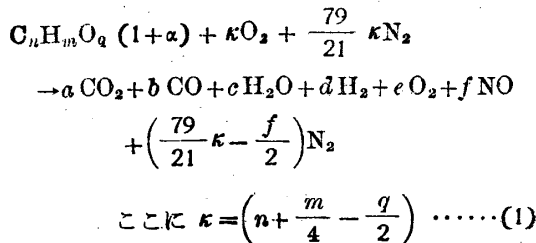


第1圖

第1圖からはつきりわかるように、さきに計算した燃焼温度と測定したシリンダ温度とは炭化水素のばあいと同じ順をしめすが、酸素をふくむ化合物ではくいちがひがある。このことから計算をやりなおすことにした。

2. 計算

化合物 $C_nH_mO_q$ が空氣と次式のように燃えるものとする。



そうすれば次の聯立式がなりたつ。

$$\begin{cases} a+b=n(1+\alpha) \\ 2a+b+c+2e+f=2n+\frac{m}{2}+\alpha q \\ c+d=\frac{m}{2}(1+\alpha) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{e \cdot T_3 \cdot b^2}{a^2} K_1 S_1 T_1 \\ \frac{bc}{ad} = K_2 \\ e = \frac{f^2}{K_3 \left[\frac{79}{21} \kappa - \frac{f}{2} \right]} \end{cases} \dots\dots (2)$$

ここに、ε: 壓縮比, S_1 : 混合氣のはじめの全モル數, T_3 : 燃焼温度 (°K), T_1 : 混合氣の初温度 (°K) であり, K_1, K_2 及び K_3 はそれぞれ次式でしめされる平衡恒數である。

$$K_1 = \frac{p_{O_2}(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}, \quad K_2 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}},$$

$$K_3 = \frac{(p_{NO})^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}}$$

(2) 式から燃焼ガスの組成をもとめ、各成分の平均比熱と各平衡の解離熱、化合物の發熱量から燃焼温度 T_3 を (3) 式により計算する。

$$T_3 = T_2 + \frac{(1+\alpha)Q - Q_1}{\Sigma a \bar{C}_{va}} \cdot 10^3 \dots\dots (3)$$

ここに T_2 は壓縮温度, Q は化合物蒸氣の低發熱量, Q_1 は解離熱である。

膨脹温度は斷熱變化として次の (4) 式でもとめる。

$$T_4 = \frac{T_3}{\epsilon^{\bar{\gamma}_E}} \dots\dots (4)$$

ここに、 $\bar{\gamma}_E$ は $T_3 \sim T_4$ における膨脹ガスの平均比熱比である。

壓縮温度と熱効率の計算は炭化水素のばあいと同じである。

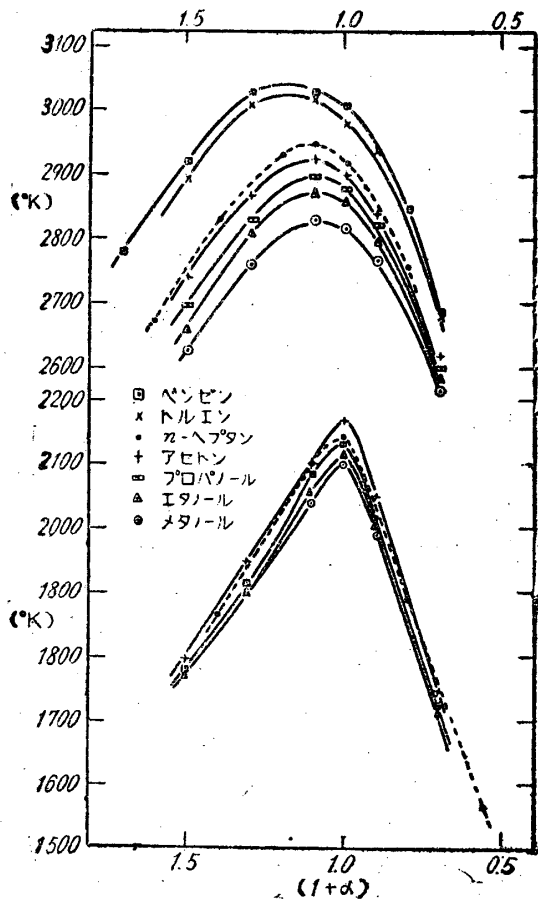
3. 燃焼温度と膨脹温度

燃焼温度 T_3 と膨脹温度 T_4 を計算して、 n -ヘプタンのそれらにくらべれば第2圖のようになる。

燃焼温度は混合氣のうすいところでは炭化水素のばあい近くけれども、こいところでは次第に差が大きくなって低くなる。アルコールでは低級になるほど低くアセトンはいずれのアルコールよりも高くなる。

最高燃焼温度をあたえる混合氣はその低くなるにつれてうすい方にうつる傾きがあるが、メチルアルコールのばあいでも、理論比よりもわずかながらこいところにある。

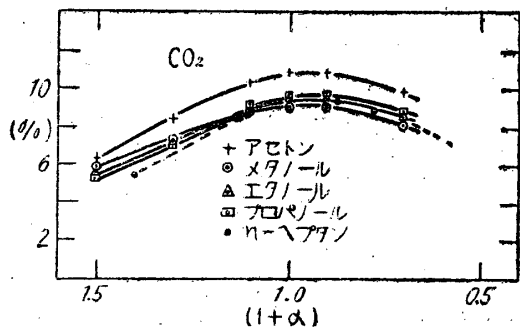
膨脹温度の最高點は、燃焼温度のばあいよりもうすいところにあつて、ほとんど理論比に近く、アセトンのそれは n -ヘプタンにおけるよりも高い。



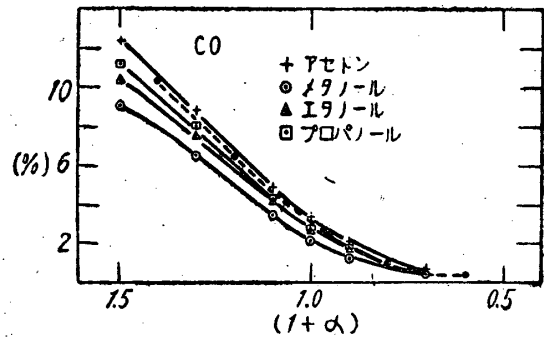
第2圖

4. 燃え終りのガス組成

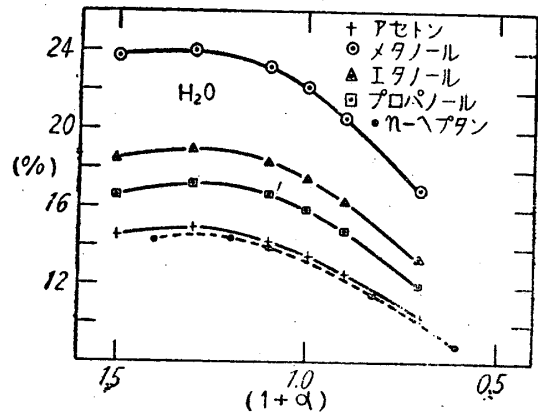
燃焼温度を支配するものは燃焼ガスの組成で、その中でも水蒸気と炭酸ガスがもつとも有力である。この2種のガスとそれらの解離に關係のある一酸化炭素と水素の成分をぬきだし、n-ヘプタンのばあいと比べてものが第3圖~第6圖である。



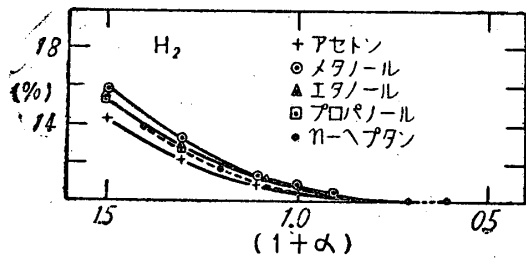
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

炭酸ガス(第3圖)は混合氣のこいばあい、アルコールにおいてn-ヘプタンよりも高率になるが、その差は小さい。アセトンはうすいところでも高い。

一酸化炭素(第4圖)は混合氣がうすくなれば低くなる。アルコールは低級なものほど低くなり、アセトンはn-ヘプタンに比してほとんど同じである。

水蒸気(第5圖)には大きな差があつて、アルコールはn-ヘプタンよりも低級になるほど高くなる。アセトンはn-ヘプタンとほぼ同じである。

水素(第6圖)の率は混合氣がうすくなれば低くなり、アルコールではn-ヘプタンより高くなるがその差は小さい。アセトンでは低くなる。

燃焼温度の比較に必要な數値を混合氣の1モル當りについてまとめたものが第1表である。發熱量と解離熱との差である有效熱量はわずかのちがいであるが、燃焼ガス平均比熱が大きくきいてメチルアルコールの

燃焼温度は低くなる。最高の燃焼温度が理論比よりもこいところにあるのは炭化水素のばあいと同じで熱離によるものである。

第1表 燃焼温度の比較

化合物	n-ヘブ タン	メチル アルコール	アセトン	n-ヘブ タン	メチル アルコール	アセトン
混 合 比 (1+α)	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1
燃焼ガス平均比熱 $\Sigma_a \bar{c}_{v,a}/S_1$ (cal/deg)	8.26	8.63	8.32	8.40	8.81	8.45
混合氣發熱量 W (kcal/mol)	20.15	19.85	20.24	22.12	21.57	22.16
解 離 熱 $\frac{Q_1}{S_1}$ (kcal/mol)	2.95	2.29	2.86	4.20	3.43	4.24
有效熱量 $W-Q_1/S_1$ (kcal/mol)	17.20	17.56	17.38	17.92	18.14	17.92

膨脹温度は燃焼温度が高く、膨脹ガスの平均比熱比が小さければ高くなる。膨脹行程中にガスにあたえられる熱量 Q_3 が多く、 (T_3-T_4) の小さいことがきい

てくる。第2表は膨脹温度の比較に役立つ數値をまとめたものである。

第2表 膨脹温度の比較

化合物	n-ヘブ タン	メチル アルコール	アセトン	n-ヘブ タン	メチル アルコール	アセトン
混 合 比 (1+α)	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1
熱量變化 Q_3/S_1 (kcal/mol)	9.70	9.27	9.46	9.72	9.27	9.59
T_3-T_4 (°K)	780	722	730	850	788	824
平均比熱比 $\bar{\gamma}_E$ (cal/deg)	1.173	1.165	1.162	1.189	1.182	1.185

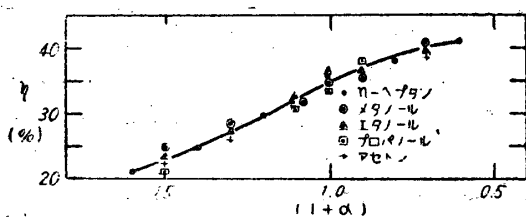
いずれにおいても混合氣がこくなれば、熱量變化は大きくなるけれども、 (T_3-T_4) は理論比の近くで最小となるので、そこに最高の膨脹温度があらわれる。

したがって、膨脹温度は燃焼温度よりも、うすい混合比において最高値がしめされる。燃焼温度の高いものは膨脹温度も高くなる。

5. 熱効率, 燃焼壓力

化合物(ガス)の發熱量を Q (kcal/mol), 膨脹終りまでに受ける全熱量を Q_3 , 壓縮熱を Q_2 とすれば熱効率は次式であらわされる。

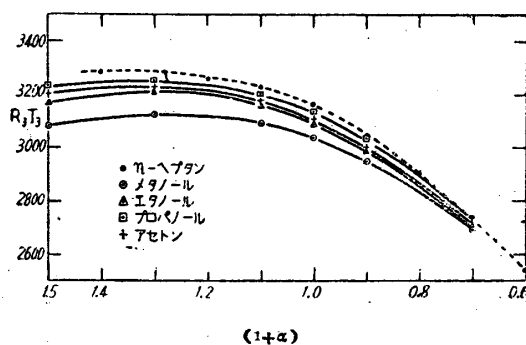
$$\eta = (Q_3 - Q_2) / Q$$



第7圖

第7圖はこの熱効率を混合比に對して標示したもので、炭化水素とほとんど同じ値をしめしている。

燃焼壓力は、壓縮前と燃焼後のモル數の比を R_3 とし、初温 T_1 と壓縮比がきまれば $R_3 T_3$ に關係するとしてよい。混合比に對して $R_3 T_3$ を標示したものが第8圖である。これによれば、酸素をふくむ化合物



第8圖

は炭化水素に比して $R_3 T_3$ 小さく、アルコールでは低級のものほど、また混合氣がこくなるほど、その差は大きくなる。

6. ま と め

メチル、エチル、プロピルの3種のアルコール及びアセトンについて、燃焼温度を再計算し、CFR-發動機におけるシリンダ温度と比較した。

シリンダ温度と計算燃焼温度とは、同じ順にならび炭化水素のばあいと同じように、シリンダ温度を支配する重要な因子は燃焼温度であることがわかる。

含酸素化合物の燃焼温度は n -ヘプタンに比して低く、低級になるほど低くなる。

最高燃焼温度は理論比よりも、こいところにあられることは炭化水素におけると同じであるが、いくら

からずい方にずれている。

膨脹温度は理論比近くで最高となり、燃焼温度の高いものほど高くなる。

熱効率も炭化水素のばあいとほとんど同じである。

發動機の出力が燃焼壓力に比例するものと簡単に考えれば、炭化水素のときよりもいくらか小さくなる。とくにメチルアルコールでは低くなる。

燃焼温度の計算について論議して下さつた熊谷清一郎氏にお禮を申しのべる。

- 1) 山崎毅六, 井上實, 加藤芳雄: 理工研報告 1, 7~8, 1947, 93.
- 2) 飯沼一男, 國松剛兩氏の測定値。

耐寒性グリースに関する研究(第3報)

スクアラン・グリースの低温稠度特性

山口文之助・飯島健介

Studies on Cold Temperature Greases (III)

Consistency Characteristics of Squalane-greases at Low Temperatures.

By Bunnosuke Yamaguchi and Kensuke Iijima.

ABSTRACT: Based upon results obtained in the previous fundamental studies⁽¹⁾, the preparation of squalane-greases having super-antifreezing property and high stability has been made. The consistency characteristics at low temperatures of the squalane-greases thus prepared have been examined by means of a specially devised viscosimeter. Their other properties such as stability (anti-synerizing property) and dropping point have been also examined.

(1951年1月17日受理)

1. スクアラン・グリースの調製

前報告⁽¹⁾に記載のスクアランに対する各種金屬石鹼の増稠効力及びグリースの離漿防止に関する研究成果を基礎として、本研究に於ては可及的に耐寒性が優れ、而も安定性(耐離漿性)のよいスクアラン・グリースの調製を試みると共に、それらの製品の低温稠度特性、安定性及び滴點等の性状試験を行つた。前報に述べた如くスクアランに対する増稠効力はステアリン酸コバルトが最も優れ、ステアリン酸ニッケルがそれに次ぐが、前者は不飽和炭化水素の酸化を促進する作用が著しいため、之を増稠劑としたスクアラン・グリースは、用いたスクアラン中に若干の不飽和成分が殘

存する場合(スクアランはスクアレンの水素添加によつて製出したもので常に若干の沃素價を示す⁽²⁾)、大氣に接する部分から漸次變質硬化する大きな缺點のあることを認めた。又ステアリン酸ニッケルは融點が比較的(約 100°C)、之を増稠劑としたグリースは滴點が低く過ぎる點で後説の要求條件に添わない。實際スクアランにステアリン酸ニッケルを15%添加したグリースに於ても、その滴點は約 72°C に過ぎない。アルミニウム石鹼は上述の2つの石鹼に較べて増稠効力が劣るけれども、上述の如き缺點をもたないのと又安價である點に於て實用價値が勝つている。ラウリン酸アルミニウムはステアリン酸アルミニウムに較べて増稠効力が大きく、從つて耐寒性グリース用の増稠劑