

アルコール、エーテル、メチルサイクロヘキサン 混合物の火焰傳播の低極限

所 員 田 中 芳 雄
嘱 託 永 井 雄 三 郎
秋 山 金 正

1. 緒 言

適量の可燃物の蒸気と空気との混合氣體に點火する時は火焰は其處から凡ての方向に傳播する。而して此の混合氣體中の可燃物の濃度を次第に減小する時は火焰の傳播速度は又次第に減小して終には全く火焰が傳播する事が出来なくなる。此の火焰が傳播するに必要な可燃性蒸気又は氣體の最低の濃度(普通分子%を以て表す)を該可燃物と空気との混合氣體に於ける火焰傳播の低極限(或は簡単に該物質の火焰傳播の低極限)と云ふ。低極限が小さく、蒸氣壓が大きい物質を燃料として用ふれば内燃機關の始動は容易であつて、此の低極限の大小は燃料の始動能力に關聯して極めて重要である。

ガソリン、酒精、エーテルの混合物は種々の點から内燃機燃料として興味あるものである。而してオ 邦産ガソリンの主要部をなす成分の一としてメチルサイクロヘキサンがある事は既に著者等(田中、

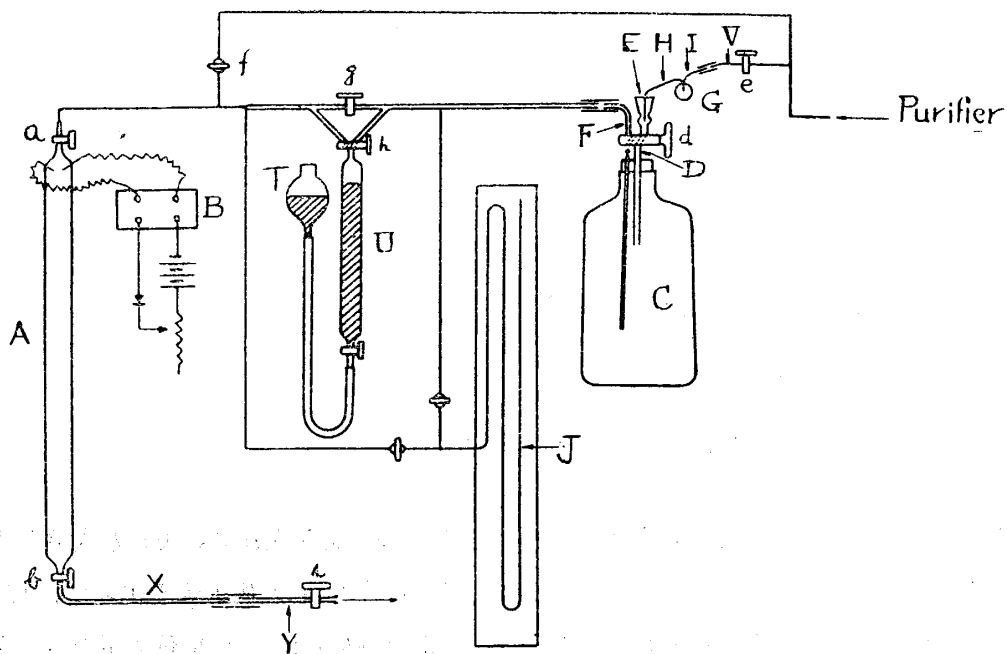


Fig. 1

永井)の研究に依て明かである。其處で著者等はメチルサイクロヘキサン、エチルアルコール(酒精)、エチルエーテルなる三種の蒸氣と空氣との混合氣體中に於ける夫々の火焰傳播の低極限を測定した。蓋し從來メチルサイクロヘキサン又は之を含んだ混合物の低極限を實驗的に定めた者がなく、又ナフテン環連鎖が低極限に如何に影響するかに就ても未だ充分詳かでない。此の實驗は斯う云ふ意味からも必要であつたのである。而して本研究の結果、是等の三物質の混合物は火焰傳播の低極限に關して1%の誤差以内でLe Chatelierの法則に従ふ事、並にナフテン環連鎖が低極限に特別な影響を與へない事が明かになつた。以下に實驗並びに結果の詳細を記する事にする。

2. 實 驗 装 置

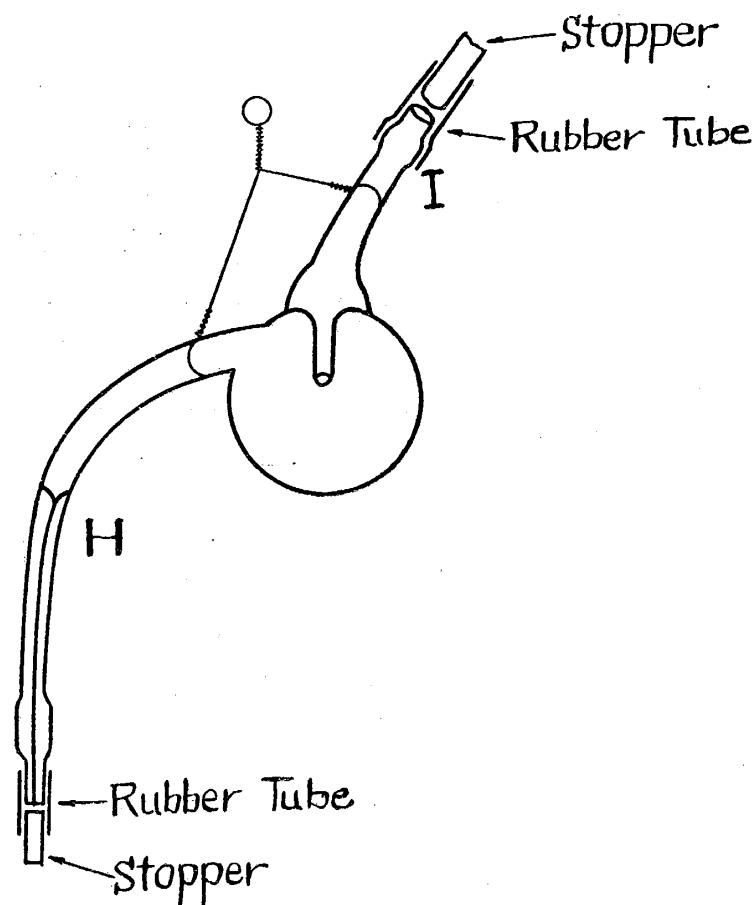


Fig. 2

Fig. 1 に於て A は燃焼管であつて、此中へ與へられた混合氣體を入れて、夫れが火焰を傳播する事が出来るか如何かを觀察するのである。内徑 5 cm 長さ 70 cm の硝子管で作られ、上下に活栓 a, b を有して居る。管の上部には白金線を封入して其間に感應コイル B に依て電氣火花を通して燃焼管内の混合氣體に點火し得る様になつて居る。火花間隙は約 6 mm である。茲に注意すべきは、

火焰傳播低極限の測定に於て燃焼管の内徑が餘りに小であると管壁の冷却作用の爲め過大なる測定値を得るが本研究に於けるが如く内徑を 5 cm にする時は其の誤差は非常に小になる。又火花のエネルギーが相當に大きい時は低極限以下の濃度に於ても火焰は火花から或る距離までは傳播する。従て燃焼管の長さが短ければ測定結果は過小になる。本研究に於て長さを 70 cm にしたのは此の誤差を避ける爲めである。

C は内容約 5 litre の硝子壺で、此中に於て、試験せんとする混合氣體を作るのである。其の口の護謨栓を通して活栓 *d* に通ずる硝子管 *D* と水銀寒暖計とが差込んである。又壺中には五、六葉の薄いアルミニウム板が入れてある。壺を振盪する時は此のアルミニウム板が踊つて壺の内容を均一にするのである。活栓 *d* を 180 度廻轉する事に依て *D* 管は或は *E* に、或は *F* に通ずる。*G* (Fig. 2 は之を詳細に示す) は試料秤量壺であつて内容は約 4 cc である其の *H* 管は揺り合せと水銀封とに依て *E* 管に直結する事が出来る。

J は毛細水銀壓力計であつて内徑 2 mm の肉厚硝子管で作られ後ろに鏡面に度盛した尺度を備えて居る。毛細管を使用したのは壓力計内の容積を *C* 壺の内容容積に對して度外視せんが爲めである。

空氣は順次に苛性曹達溶液、濃硫酸、曹達石灰、鹽化石灰、五酸化磷に依て不純物を除かれ又乾燥される。而して最後に石綿毛に依て濾過せられて、活栓 *e* を經て *C* 壺に、或は活栓 *f* を經て *C'* 壺又は燃焼管 *A* に導かれる。

T は水銀容器であつて護謨管に依て *U* 管に連絡して居る。*U* 管は内徑 35 mm, 長さ 30 cm である。

又圖に於て各部を連絡する硝子管の中、毛細管は一本の線で、又然らざるものは二本の線で表はしてある。

3. 實驗操作並びに誤差

先づ試料秤量壺 *G* 中に適當量の試料を入れて兩端に栓を附して秤量し、栓を除いて直ちに *H* 管を *E* 管中に挿入し、水銀封をなし、*I* 管は護謨管に依て *V* 管に連絡する。然る後活栓 *d* を廻轉して *E* 管を、豫め眞空にした *C* 壺に通じて活栓 *e* を僅かに開くと、試料は揮發して空氣と共に *C* 壺に入る。揮發し難い試料の場合には *G* を微かに温めて蒸發熱に依る冷却を防いだ。全部の試料が揮發してから更に適當量の空氣を *f, g* を經て *C* 壺中に入れ壓力計 *J* と寒暖計とに依て *C* 壺内の壓力と溫度とを讀んで直ちに活栓 *d* を閉ぢ *C* 壺を取り外して之を振り内容を均一にする。今 *C* 壺の内容容を *V* 立とし、之に空氣と *W* 瓦の試料とを入れて全壓を *p* mm. ならしめたとし、氣體法則が成立するものと假定すると試料の分子 % *m* は次式を以て與へられる。

$$m = \frac{W \times 22.4 \times (273 + t) \times 760 \times 100}{M \times 273 \times V \times p}$$

茲に M は試料の分子量、 t は C 壺内の温度を表はす。

p をして 1 気圧以上にする爲めには空気を C 壺中に押し込まなければならない。此の爲めには活栓 g を閉ぢて T を下げて U 管中の水銀を T に移せば空気は U 管中に吸入せられる。其の後活栓 h を 180 度廻轉して T を上げて U 中の空気を C に押し込む。此の操作を繰り返して p を所要の値にしたのである。

斯くして所要の混合氣體を得た後、護謨管を以て C 壺を再び W 管に連絡し、燃焼管 A 並びに之と C 壺とを連絡する硝子管を真空とし、然る後活栓 i を閉ぢ C 壺中の混合氣體を少量送り再び燃焼管等を真空とする。此の操作を二、三回繰り返へして燃焼管等の内に残留して居る少量の空気を、 C 壺中の混合氣體で完全に置き換へるのである。斯くした後 C 壺中の混合氣體を燃焼管に送り更に U 管を前述の如く使用して C 壺中の混合氣體を燃焼管中に壓入して、其の中の壓力をして大氣壓よりも 3—4 mm 高からしめる。然る後 X 管を、夫れと護謨管に依て連結されて居る Y 管から取り、活栓 a を拔取り、直ちに感應コイルに依て混合氣體に點火し、火焰が燃焼管の最下部まで傳播するや否を觀察する。火焰は管の全斷面に擴がり極めて薄い層をなして傳播する。其の速度は本研究に於ける何れの混合氣體に於ても傳播限界附近に於ては約毎秒 10 cm であつて明かに觀察する事が出来る。同一の混合氣體に就て上記の觀測を二回又は三回繰り返へして觀測に誤なからん事を期した。斯くして燃焼管の最下部まで火焰が傳播するに必要な可燃物の最低の濃度を求めて、之を火焰傳播の低極限とする。燃焼管の直徑及び長さを前記の様に撰んだ結果として上記の様に求めた低極限は混合氣體の性質に依て定まり、裝置とは殆んど無關係な値を持つて居る。

活栓 b の孔並びに X 管の内徑は何れも約 10 mm であつて、活栓 a の孔も充分な大きさを有つて居る結果として、上記の様に燃焼管の上下を開放して點火すれば、未燃焼氣體は既燃焼氣體に依て壓縮せらるゝ事なく常に殆んど大氣壓と相等しい壓力を持つて居る。之に反して若し A 管の上下を閉ぢて點火すると未燃焼氣體は既燃焼氣體に依て壓縮された状態に於て燃焼する事になり、結果として本研究に於ける値よりも低い測定値を得る事になる。此の場合に於ては壓縮の度は勿論管の長さに依て變化し従て測定値は管の長さに關係する事になる。然し兩端を開いた場合には、斯かる事がない。又本研究に於ては火焰は上から下へ傳播する。若し火焰をして下から上に、又は水平に傳播させれば、低極限の値は異なり、上方傳播の時最小で、下方傳播の時最大である。本研究に於て下方傳播を撰んだのは、此の場合に最も正確な測定値を得る事が出来るからである。即ち本研究に於て得た測定値は、特記せざる限り、凡て下方傳播並びに兩端開放の低極限である。又點火前の混合氣體の温度は室温、即ち $19 \pm 3^\circ C$ である。

本實驗に於て試料を秤量する際に試料の蒸氣が秤量壺中の空氣の一部を驅逐する爲めに試料の重量は見掛上、其の空氣の重量だけ軽い事になる。著者等ば之に對しても修正をした。

毛細水銀壓力計を読む前には、必ず指頭を以て毛細管を充分敲いた。又左右の毛細管の直徑の多少

の差に依る誤差に對しては豫め測定を行つて修正値を求めた。

上記の如くして得た混合氣體は、勿論嚴密には、氣體法則に従はない。然し本實驗の場合の様に試料の蒸氣の%が小さい場合には其の法則からの偏異は極めて小である。且又前述の様に種々の修正を行つた結果として、本研究に於て得た火焰傳播低極限の測定値は、約其の 0.5% の誤差を有するに過ぎないと考へられるのである。

4. 測 定 結 果

第一表乃至第五表は著者等の研究結果である。

第一表 單體の低極限と火焰の理論温度

可 燃 物	低 極 限		火焰の理論温度(°C)
	A 管の兩端開放	A 管の兩端閉鎖	
エチルエーテル	1.93 %	1.89 %	1450
エチルアルコール	3.81	≧3.80	1440
メチルサイクロヘキサン	1.15	≧1.14	1480

上表に於て火焰の理論温度とは該低極限混合氣體が燃焼した時に達し得べき焰の最高温度を、熱の損失が皆無なりとして算出したものである。エチルアルコール、エチルエーテル並びに正ペンタン等の低級パラフィンが何れも殆んど相等しい理論火焰傳播温度を有する事は夙に White 氏に依て提唱された所であるが、上表に見るが如く、メチルサイクロヘキサンも亦是等の物質と理論火焰傳播温度を相等うして居て、ナフテンの環連鎖は理論火焰傳播温度に、特別の影響を與へない事を示して居る。

今 1, 2, 3 ……なる若干個の可燃性氣體又は蒸氣が夫々 N_1, N_2, N_3, \dots なる低極限を有するものとすれば、是等の混合物と空氣との混合氣體中に於ける火焰傳播の低極限に關して、次の Le Chatelier の法則がある。即ち

$$\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} + \frac{n_3}{N_3} + \dots = 1$$

茲に n_1, n_2, n_3, \dots は夫々上記の低極限混合氣體中に於ける 1, 2, 3, ……なる物質の濃度を示す。下表に於て $\sum(n/N)$ とあるは即ち上式の左邊を示すもので此の値が正確に 1 ならば、該混合氣體は正確に Le Chatelier の法則に従ふ事になるのである。

第二表 エチルエーテル、エチルアルコール二成分系の低極限

可燃物の組成(分子%)		低 極 限	低極限混合気体の組成(分子%)		$\sum \frac{n}{N}$
エチルアルコール	エチルエーテル		エチルアルコール	エチルエーテル	
100.00	0	3.81	3.81	0	—
82.53	17.47	3.27	2.699	0.571	1.004
61.86	38.14	2.79	1.726	1.064	1.004
34.95	65.05	2.34	0.818	1.522	1.003
0	100.00	1.93	0	1.93	—

第三表 エチルエーテル、メチルサイクロヘキサン二成分系の低極限

可燃物の組成(分子%)		低 極 限	低極限混合気体の組成(分子%)		$\sum \frac{n}{N}$
エチルエーテル	メチルサイクロヘキサン		エチルエーテル	メチルサイクロヘキサン	
100.00	0	1.93	1.93	0	—
79.89	20.13	1.70	1.358	0.342	1.001
57.30	42.70	1.50	0.860	0.640	1.002
31.17	68.83	1.32	0.412	0.909	1.003
12.81	87.19	1.22	0.156	1.064	1.006
0	100.00	1.15	0	1.15	—

第四表 エチルアルコール、メチルサイクロヘキサン二成分系の低極限

可燃物の組成(分子%)		低 極 限	低極限混合気体の組成(分子%)		$\sum \frac{n}{N}$
エチルアルコール	メチルサイクロヘキサン		エチルアルコール	メチルサイクロヘキサン	
100.00	0	3.81	3.81	0	—
91.04	8.96	3.18	2.895	0.285	1.008
74.93	25.07	2.43	1.821	0.609	1.008
50.25	49.75	1.79	0.900	0.891	1.011
23.26	76.74	1.39	0.323	1.067	1.012
0	100.00	1.15	0	1.15	—

第五表 アルコール、エーテル、メチルサイクロヘキサン、三成分系の低極限

可燃物の組成(分子%)			低 極 限	低極限混合氣體の組成(分子%)			$\sum \frac{n}{N}$
アルコール	エーテル	メチルサイクロ ヘキサン		アルコール	エーテル	メチルサイクロ ヘキサン	
47.54	30.00	22.46	2.11	1.003	0.633	0.474	1.003
77.95	12.61	9.44	2.86	2.229	0.361	0.269	1.006
24.87	63.20	11.93	2.01	0.500	1.271	0.240	0.998
27.42	17.30	55.28	1.57	0.431	0.272	0.868	1.008

即ちエチルアルコール、エチルエーテル、メチルサイクロヘキサンの如何なる混合物も火焰傳播の低極限に關しては約 1% の偏差内に於て Le Chatelier の法則に従ふ事を知る事が出来る。唯だ殆んど凡てに於て $\sum(n/N)$ が 1 より大なる方のみに偏違して居る事は注意すべき事である。

今茲に同一の理論火焰傳播温度 T を有する 1, 2, 3 ……なる數種の物質の蒸氣と空氣とが丁度 Le Chatelier の法則に示す様な割合に混合して居るものと假定する。即ち

$$\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} + \frac{n_3}{N_3} + \dots = 1$$

然らば該混合氣體は、1 なる物質のみを含んだ低極限混合氣體 n_1/N_1 容、2 なる物質のみを含んだ低極限混合氣體 n_2/N_2 容等の混合物と考ふる事が出来る。然るに是等の n_1/N_1 容、 n_2/N_2 容等の低極限混合氣體の理論火焰温度は、假定に依て、何れも T であるから、夫等の混合物たる上記混合氣體の理論火焰温度も亦 T であり、從て該混合氣體は低極限混合氣體でなければならない。何となれば若し可燃物の濃度が夫れよりも小ならば、理論火焰温度は T よりも低く從て火焰は次の未燃焼層中の可燃物分子を活性化する事が出来ないからである。依て同一の理論火焰傳播温度を有する可燃物の如何なる混合物も、其の火焰傳播の低極限に關しては、正確に Le Chatelier の法則に従ふ可きである。エチルアルコール、エチルエーテル、メチルサイクロヘキサンの混合物に就て得た前記の結果は、此の理論の一證左と見る事が出来よう。

5. 總 括

(1) 内徑 5 cm の硝子管内に於て、其の兩端を開放し、火焰を下方に傳播せしめて測定したメチルサイクロヘキサンの、 $19^\circ\text{C} \pm 3$ に於ける火焰傳播低極限の値は 1.15% である。是から計算した理論火焰傳播温度は 1480°C であつてエチルエーテル、エチルアルコール並びに正ペンタン等の低級パ

ラフィンの夫れと殆んど相等しい。是れに依て見ると、ナフテン環連鎖は理論火焰傳播温度に特別の影響を與ふるものでないのである。

(2) エチルアルコール、エチルエーテル、メチルサイクロヘキサンの如何なる混合物も火焰傳播の低極限に関しては、約 1% の偏差内に於て Le Chatelier の法則に従ふ。

(3) 同一の理論火焰傳播温度を有する可燃物の如何なる混合物も其の火焰傳播の低極限に関しては Le Chatelier の法則に従ふ可きである。