

原 報

航空燃料の發火待時間温度曲線 (I)
空 氣 中 に 於 け る 測 定

山 北 逸 郎

- | | |
|-----------------|------------------------------|
| 1. 緒 言 | i. 測定法に就て |
| 2. 實 験 | ii. 發火待時間温度曲線の特異性に就て |
| i. 實驗裝置 | iii. 發火待時間温度曲線の耐爆性に對する關聯性に就て |
| ii. 實驗裝置の信頼度の吟味 | |
| 3. 實驗結果 | 5. 總 括 |
| 4. 測定法並に實驗結果の考察 | |

1. 緒 言

航空燃料に於て、主要な課題の一つに耐爆性の問題がある。此の問題に關して、既に可なり以前から色々と研究が進められてゐるにも拘らず、今なほ完全に解決されぬない状態である。

航空燃料の耐爆性とは、熱効率をよくするために、機關の壓縮比を高めて或限度以上に達した時、點火燃焼の後期に於て、ノッキングと名付けられてゐる異常燃焼を起さない程度の差異を云ふのである。

ノッキングが起れば、壓縮比を高めた結果、熱効率が上昇するどころか、むしろ却つて低下し、燃焼室内の温度は局部的に上昇して過熱され、ピストン環が焼付き、運轉が困難になることもある。

航空燃料としては耐爆性が出来るだけ大であることが、必要であるのは云ふまでもない。

航空燃料の耐爆性を檢するには、これを實際の發動機に使用して見るのに越したことはないが、未知の試料に就て一々かかる試験は面倒であるばかりでなく、同種の試料に就ても、發動機の性能や、運轉條件の差異に依つて可なり違つて來る場合もある。そこで、實用發動機をより簡單化した單氣筒機關を用ひ、一定の條件下、標準燃料とノッキングの程度を比較することゝ依つて、試料の耐爆性の大小を定める試験法²⁾として、C.F.R. リサーチ法、C.F.R. モーター

- 1) W. A. Bone and D. J. A. Townend, *Flame and Combustion in Gases*, 270 (1927).
W. Jost, *Explosion und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, 499 (1939).
A. C. Egerton, *The Science of Petroleum*, IV, 2911 (1938).
遠藤永次郎氏, 航空燃料, 105 (昭17).
秋田穰氏, オクタン價, 1 (昭16).
山口文之助氏, 航空燃料及潤滑油, 62 (昭17).
堤繁氏, ノッキング現象, 16 (昭15).
- 2) 秋田穰氏, オクタン價, 56 (昭16).
山口文之助氏, 航空燃料及潤滑油, 65 (昭17).
J. M. Campbell and J. A. Boyd, *The Science of Petroleum* IV, 3057 (1938).

法, アメリカ陸軍法, その他の諸法が生れたが, 此等の方法に依ると, 特殊の機械設備を要し, 普通の實驗室では, 仲々容易に行ひ難い。若し普通の實驗室で, 簡単に燃料の耐爆性が調べられるとしたならば, 實用上はもとより, ノッキング現象の本質の究明にも, 甚だ都合がよい。

燃料を構成せる成分の耐爆性はその種類に依つて異つて来る傾向が判つてゐる³⁾。燃料の成分の種類が異れば, 従つて, その比重, 沸點, 表面張力, 分子構造の如きも異つて来る。それ故, 間接的ではあるが, 此等の物理化学的性質を利用して, 燃料の耐爆性を簡単に知らんとすることを試みられてゐる⁴⁾が, 適用範圍狭く, 特に微量の耐爆剤を含むものには全然無力である。

これに對して, 燃料の自然發火現象は可なり直接的な關聯性を有して居り⁵⁾, 自然發火溫度測定法として, 坩堝法⁶⁾, 同心管法⁷⁾, ポンプ法⁸⁾, 斷熱壓縮法⁹⁾その他色々の方法¹⁰⁾が, 考案されてゐる。

しかし, これらの測定結果の大部分は, 發火點何度といふ形で表はされてゐて, しかもこの發火點は同一物質に就ても各々測定者に依つて, 随分異つてゐるので, 相互の比較が極めて困難である。測定條件が異れば自然發火溫度が異なるのは, 無理からぬこととしても, 識別し難いやうな僅かの測定條件の差に依つても可なりの違ひを生ずる場合があるので, 發火點と云つても嚴密に測定條件を區別指摘することが出来ない限り, 絶對的のものでなく, 寧ろ, 或る定まつた條件の下に於ける相對的な差を知る程度で満足すべきものであるとしたならば, その差のより明瞭である様な見方をし表はし方をした方が, 好都合であると云ふことになる。

此爲には, 今迄多く用ひられてゐる發火點の代りに發火待時間の溫度に依る變化の傾向, 即ち發火待時間溫度曲線を以てする方が適當であると考へられる。

斯かる見地から廣く各種の物質に就て行はれてゐる研究は見當らない。そこで著者は, 各

- 3) W. G. Louell, J. M. Campbell and J. A. Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 555 (1931), 25, 1107 (1933), 26, 475, 1105 (1934).
- 4) 秋田穠氏, オクタン價, 104 (昭16).
堤繁氏, ノッキング現象, 437 (昭18).
- 5) 遠藤永次郎氏, 航空燃料, 37 (昭17).
堤繁氏, ノッキング現象, 350 (昭18).
諏訪哲郎氏, 勝野正治氏及押田賢治氏, 工化, 47, 630 (昭19).
- 6) H. Holm, *Z. Angew. Chem.*, 26, 273 (1913).
H. Moore, *J. Soc. Chem. Ind.*, 36, 109 (1917).
H. J. Masson and W. F. Hamiltons, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1335 (1927), 20, 813 (1928), 21, 544 (1929).
N. J. Thompson, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 134 (1929).
C. W. Sortman, H. A. Beatty and S. D. Heren, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 357 (1941).
- 7) H. B. Dixon and H. F. Coward, *J. Chem. Soc.*, 95, 614 (1909).
- 8) W. A. Pearl and G. G. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1053 (1936).
- 9) H. T. Tizard and D. R. Pye, *Phil. Mag.*, 44, 79 (1922).
O. C. Bridgeman and C. F. Morrin, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 1219 (1922).
- 10) Lewis, *J. Chem. Soc.*, 19, 1555 (1927).
秋田穠氏, 工化, 36, 1053 (昭8).
大河内正敏氏, 日比勝治氏及橋本七良氏, 理研彙報, 5, 32 (1920).

種の炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル等の、純粋物質の外、種々の炭化水素の混合物たるガソリン並びに、それらに少量の耐爆剤、催爆剤を混じしたもの等出来る丈数多くの種類の試料に就て、発火待時間温度曲線を求めて見た。

著者は最も簡単に、しかも容易に且正確に測定出来ると云はれてゐる坩堝法に依り、常圧下で実験を行つた。

本報告に於ては空気中にて測定した結果に就て述べる。

2. 實 験

i. 實驗裝置

本研究に於て使用した實驗裝置の概要は、第1圖に示す通りである。

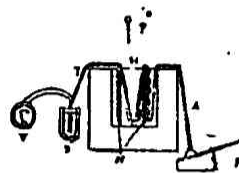


Fig. 1. Apparatus.

電熱用ニクロム線 N に電流を通じて加熱し、坩堝 C の壁の温度が壁に固定せる熱電対に依り、パイロメーター V の指針から所望の温度に一定した事が判つた時、ビベット P に試料を入れ、滴下孔 H の上部より、坩堝 C の内部に落下せしめる。先端内径 0.5mm のビベットを用ふれば、一滴約 0.01cc. となつた。一回の測定毎に、踏 F を踏んで、豫熱された空気を A を通じて C の収めてある空間に送入し、換氣する。發火待時間は温度の變動と共に、一般に増減する故、一定温度の下に、數回以上の測定にて、一定値が得られた後、温度を變動させて測定を繰返し、發火待時間が温度の變化に依つて、如何に變動するかを調べることにした。時間はストップウォッチに依つて測つた。

試料が自然に發火するか、しないかの限界附近の温度に於ては、發火待時間が測定條件の微妙な差に依つて、影響される度合が強く、又、發火待時間が 0.2 秒以下になる温度に於ては測定が困難で不正確になり易い。

ii. 實驗裝置の信頼度の吟味

發火待時間は、種々の要素に複雑に影響されると云はれてゐる¹¹⁾ので、實驗條件を、色々と變化させて、測定結果に及ぼす効果を調べ、實驗裝置の信頼度を吟味した。

a) 坩堝の材質

坩堝の材質が異つた場合の發火待時間に及ぼす差異に就て、正ヘプタン、69 ガソリン、イソオクタンの場合を、磁製、鐵製、ニッケル製及び白金製の坩堝を用ひて調べた。その結果を第1表に示す。第1表に依れば、同一温度に於て磁製坩堝は發火待時間の變動が少いが、ニッケル製、鐵製並びに白金製は多い。

以下の實驗に於ては總て磁製の坩堝を用ひることにする。

b) 坩堝の大きさ

正ヘプタン、69 ガソリン、94 ガソリン及びイソオクタンに就き異なる大きさの磁製坩堝 A, B を用ひ、發火待時間に及ぼす坩堝の大きさの影響を検した。その結果を第2表に示す。

11) 添原義之氏及尾澤朝一郎氏、化學實驗學第二部基本操作篇、I, 3, 796 (昭16)。

遠藤永次郎氏、航空燃料、39 (昭17)。

堤繁氏、ノッキング現象、370 (昭18)。

Table 1. Effect of crucible materials upon ignition time lag.

	425° C	450° C	475° C	500° C	525° C	550° C
n-Heptane	sec. 1.3~1.5	sec. 1.1~1.0	sec. 0.8~0.7	sec. 0.7	sec. 0.6~0.5	sec. 0.5
	Porcelain	1.2~1.5	1.0~1.2	0.9~1.1	0.7~0.8	0.6~0.7
	Iron	1.0~3.2	0.8~1.1	0.7~1.0	0.5~0.8	0.4~1.0
	Nickel			∞	1.5~3.0	1.2~1.8
69 Gasolin	sec. 1.6~1.8	sec. 1.3~1.5	sec. 1.5~1.4	sec. 1.05	sec. 0.9	sec. 0.8~0.7
	Porcelain	1.5~1.9	1.3~1.7	1.2~1.3	1.1~1.0	0.9~0.8
	Iron			1.1~1.2	0.9~1.1	1.0~1.1
	Nickel			∞	1.5~1.7	1.5~2.5
Iso-octane			∞	sec. 4.5~4.2	sec. 2.0~2.4	sec. 1.8~1.9
	Porcelain		∞	4.8~4.5	3.2~3.0	2.4~2.1
	Iron				3.0~3.4	2.2~2.5
	Nickel					
Platinum						

Table 1. (Continued)

	575° C	600° C	625° C	650° C	675° C	700° C
n-Heptane	sec. 0.4	sec. 0.3~0.2	sec. 0.2	sec. 0.2~0.3	sec. 0.2	
	Porcelain	0.4~0.5	0.3~0.4	0.2~0.3	0.2	
	Iron	0.4~0.6	0.3~0.5	0.3~0.4	0.2	
	Nickel	0.5~0.8	0.2~0.3	0.2		
69 Gasolin	sec. 0.5~0.6	sec. 0.3~0.4	sec. 0.3	sec. 0.3~0.2	sec. 0.2	
	Porcelain	0.5~0.4	0.4~0.3	0.3~0.2	0.2	
	Iron	0.4~0.6	0.4~0.5	0.3~0.4	0.2~0.3	
	Nickel	0.8~0.9	0.4	0.2		
Iso-octane	sec. 1.2~1.1	sec. 0.8~0.7	sec. 0.6	sec. 0.4	sec. 0.3~0.2	sec. 0.2
	Porcelain	1.0~0.8	0.7~0.6	0.5~0.4	0.3~0.2	0.2
	Iron	0.9	0.5~0.7	0.4	0.3	0.2
	Nickel	∞	1.5~1.2	0.7~1.1	0.5	0.2
Platinum						

Table 2. Effect of crucible size upon ignition time lag.

	425° C		500° C		575° C		650° C	
	A	B	A	B	A	B	A	B
n-Heptane	sec. 1.35	sec. 1.20	sec. 0.65	sec. 0.7	sec. 0.4	sec. 0.35		
69 Gasolin	1.8	1.75	1.05	1.1	0.5	0.55		
94 Gasolin	∞	∞	2.0	2.1	0.8	0.9	0.3	0.3
Iso-octane	∞	∞	4.5	4.5	1.25	1.3	0.35	0.4

坩 埚 A		坩 埚 B	
高 さ	4.5cm	高 さ	2.7cm
上部内径	3.5cm	上部内径	3.2cm
下部内径	2.5cm	下部内径	1.7cm

第2表を見ると、A、B 程度の坩埚の範囲内では、坩埚の大きさの發火待時間への影響は、殆んど認め難い位微少であることが分る。

c) 試料滴下用ビベットの内径

先端内径が1.2mm 及び 0.5mm の二種の試料滴下用ビベットを用ひ、69ガソリン、94ガソリン並にイソオクタンに就てビベットの内径の大小、換言すれば試料の滴下容量の多少が、同一温度で、發火待時間に及ぼす影響に就て吟味した。その結果を第3表に示す。

Table 3. Effect of inner diameter of the crucible upon ignition time lag.

	at 500°C		at 525°C	
	1.2mm tube	0.5mm tube	1.2mm tube	0.5mm tube
	sec.	sec.	sec.	sec.
69 gasoline	1.05	1.1	0.9	0.8
94 gasoline	1.95	1.95	1.4~1.5	1.4
Iso-octane	4.5	4.5~4.8	2.6~2.5	2.6

第3表に依り、明らかな如く、本實驗の範囲内では、發火待時間の變化は殆んど認められない位微少である。

試料を節約するため本實驗以外、滴下用ビベットは先端内径 0.5mm のものを使用することにした。

d) 滴下孔の大きさ

試料滴下孔の大きさを直径 45mm、15mm 及び 5mm に變化した時の、試料の發火待時間の變化を正へブタン、69ガソリン及びイソオクタンに就て調べた。その結果を第2圖に示す。

第2圖に依れば、發火待時間は各試料とも 5mm と 15mm の場合は大差がないが、45mm の場合になると、明らかに増大する傾向がみられる。

45mm の場合は温度の變動が起り易く、5mm の場合は換氣に不便なので、本實驗以外滴下孔は直径 15mm のものを使用することにした。

e) 熱電對

在來の坩埚法では、温度測定が坩埚壁以外の所で行はれてゐるのが多いが、斯様にすれば坩埚内面の温度を間接にして測定して居らぬことになり、又測定中に起る表面温度の微少な變化が觀測出来ない。そこで我々は、坩埚内面の第1圖に示した様な位置に熱電對の端を接觸させて温度を測定した。しかし斯うすると、坩埚内面の温度の變化がよく解る代りに、熱電對の存在のための影響がありはしないかと考へられるので、熱電對の端を坩埚の内壁に接觸させた場合、外壁に接觸させた場合との差異に就て實驗して見た。熱電對の端を、坩埚の外壁に接觸させた場合には、内壁の場合に觀測された試料の滴下及び發火並に換氣の際の温度變化(最小 20°C 内外、最大 100°C 以上に及び)が認め難くなる。

又パイロメーターの指針の示す温度は外壁の場合内壁の場合より、3°C~8°C 高くなる。

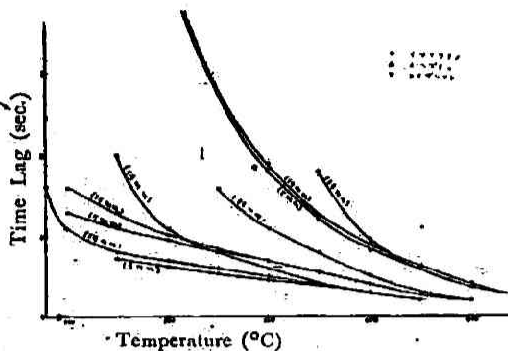


Fig. 2. Effect of the dia of the dropping hole.

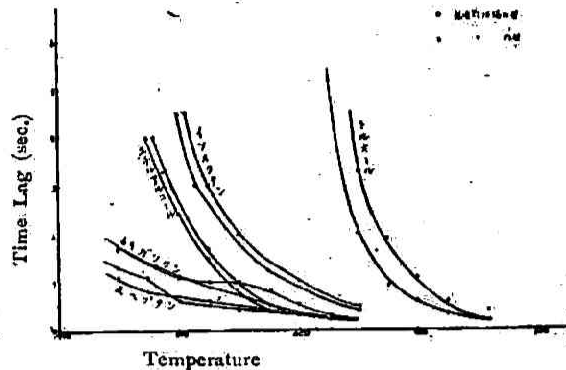


Fig. 3. Effect of the thermocouple.

(500°C より 750°C に亙つて、高温になる程差が大になる)。正ヘプタン、69ガソリン、酒精、イソオクタン及びトルオールに就ての測定結果を第3圖に示す。

第3圖の温度は、パイロメーターの指針の示す温度をそのまま採つてあるから、發火待時間温度曲線が外壁の場合には、内壁の場合よりも、高温の方へずれるのは當然であるが、發火待時間の温度に依る變化が、外壁の場合には内壁の場合よりも圓滑ならざる傾向を示し、特に69ガソリンや正ヘプタンの如き、低オクタン價の試料に於てはよく表はれてゐる。

iii. 試 料

發火待時間の實驗條件の吟味に用ひた試料並にその測定値を得るに用ひた試料に就て記述すれば次の如くである。

イソオクタン及び正ヘプタン、シクロヘキサン、四エチル鉛は日本曹達株式會社より、メシチレン、シクロペンタン、69ガソリン及94ガソリン（オクタン價夫々69及94）は中央航空研究所より、それぞれ寄贈のものを使用に供した。

上述のものを除くベンゾール以下各種の有機液體は市販品を常法に依り精製したものを用ひた。

3. 實驗結果

(i) 各種燃料の發火待時間温度曲線

各種純炭化水素、標準燃料、各種ガソリン、アルコール類、ケトン類及びエーテル類等に就き、發火待時間温度曲線を求めて見た。その結果を第4圖のA, B, C, D, E, Fに示す。

(ii) 各種燃料の發火待時間温度曲線に及ぼす耐爆剤添加の影響

各種純炭化水素、標準燃料、各種ガソリン、アルコール類、ケトン類及びエーテル類等に、航空燃料の耐爆剤として用ひられるアエリン、並に四エチル鉛を別々に夫々2%及び0.1%の割合で添加したものに發火待時間曲線を求め、これと同じ實驗條件の下に、耐爆剤を添加しない場合と比較してみた。この結果を第5圖A, B, C, D, E, F, G, Hに示す。

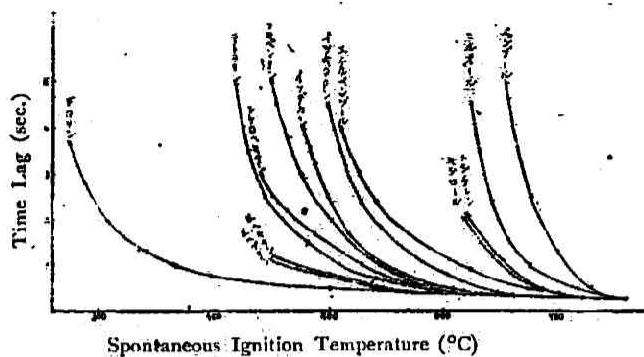


Fig. 4 A. Spontaneous ignition temperature time lag curves of various hydrocarbons.

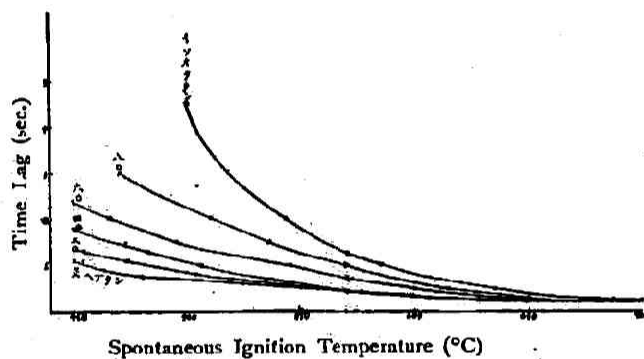


Fig. 4 B. Spontaneous ignition temperature time lag curves of reference fuels.

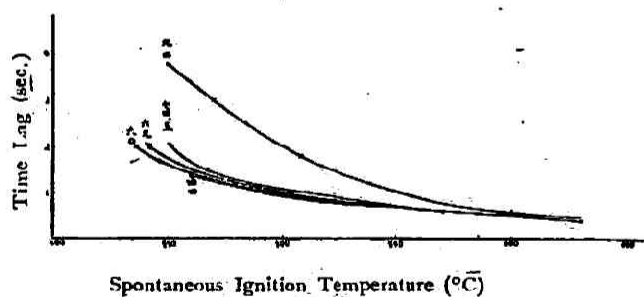


Fig. 4 C. Spontaneous ignition temperature time lag curves of various gasolines.

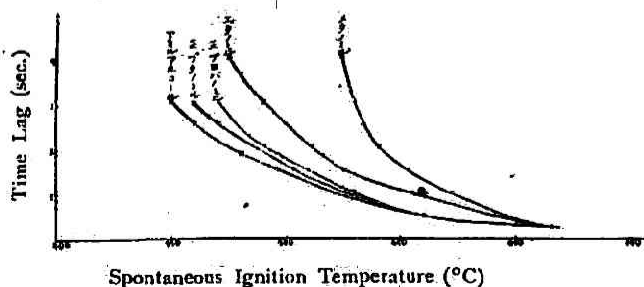


Fig. 4 D. Spontaneous ignition temperature time lag curves of various alcohols.

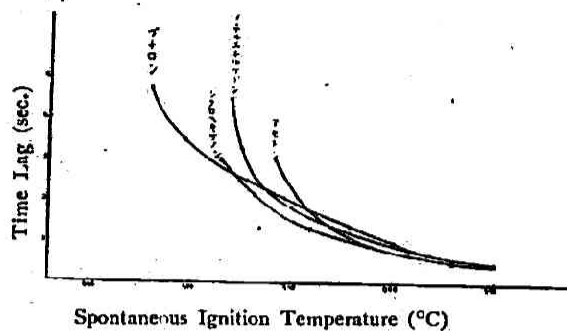


Fig. 4 E. Spontaneous ignition temperature time lag curves of ketones.

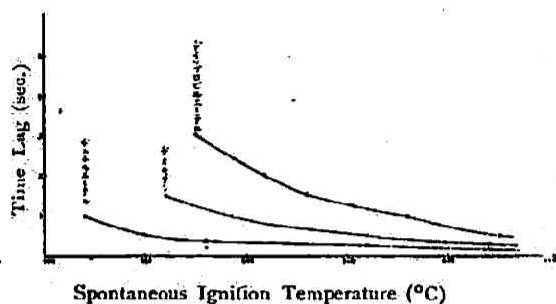


Fig. 4 F. Spontaneous ignition temperature time lag curves of ethers.

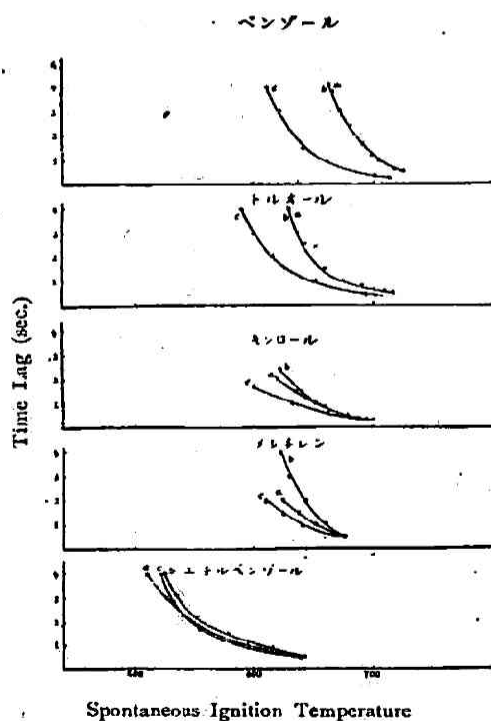


Fig. 5 A. Effect of antidetonants upon aromatic hydrocarbons.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

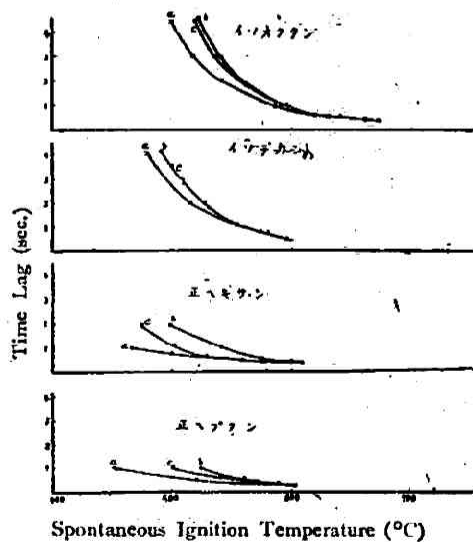


Fig. 5 B. Effect of antidetonants upon paraffin series hydrocarbons.

a, original; b, a+0.1% lead tetra ethyl;
c, a+2% aniline.

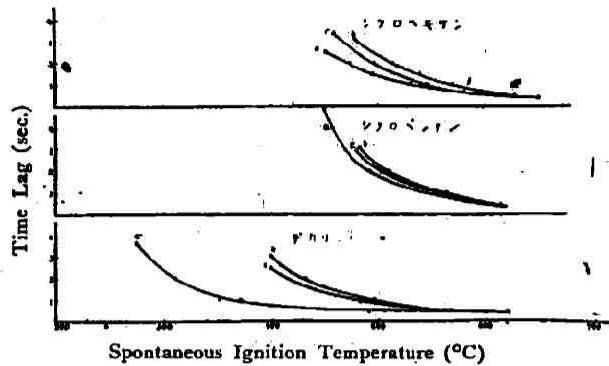
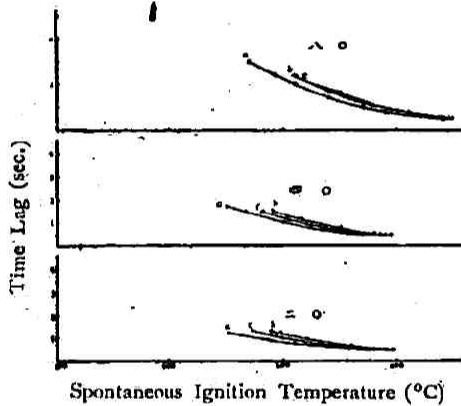


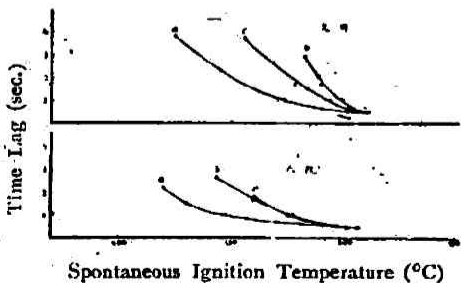
Fig. 5 C. Effect of antidetonants upon naphthene series hydrocarbons.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl; c, a+2% aniline.



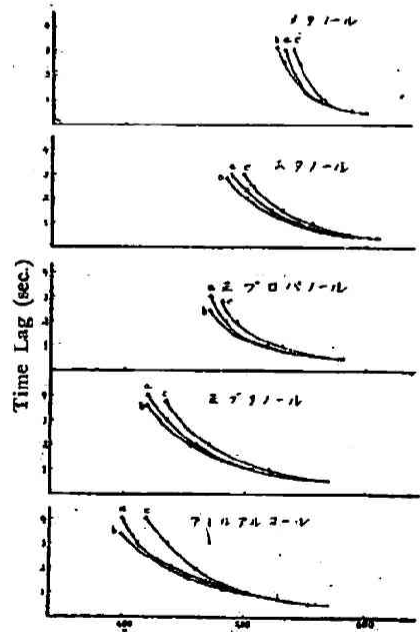
Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 5 D. Effect of antidetonants upon reference fuels.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 5 E. Effect of antidetonants upon gasolines.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 5 F. Effect of antidetonants upon alcohols.

a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

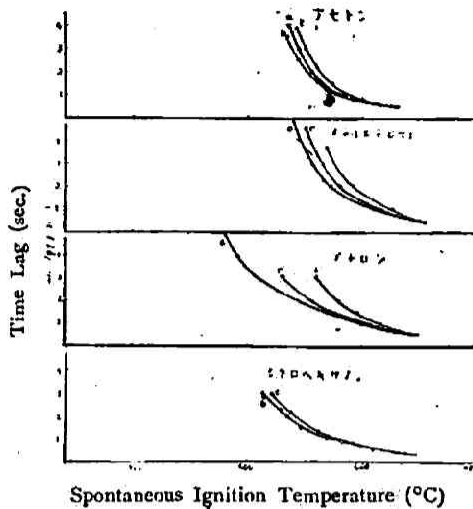


Fig. 5 G. Effect of antidetonants upon ketones.
a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

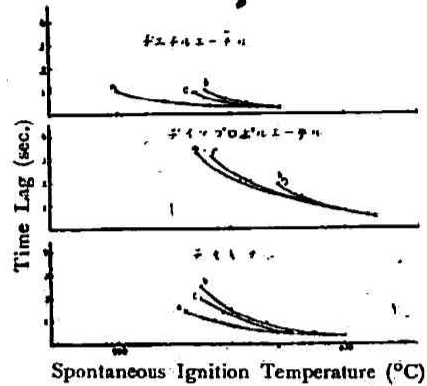


Fig. 5 II. Effect of antidetonants upon ethers.
a, original; b, a+0.1% lead tetraethyl;
c, a+2% aniline.

(iii) 各種燃料の發火待時間溫度曲線に及ぼす催爆劑添加の影響

各種純炭化水素、アルコール類、ケトン類及びエーテル類に航空燃料の催爆劑として働く亞硝酸イソアミールを5%添加したものの、發火待時間溫度曲線を求め、これと同じ實驗條件下、催爆劑を添加しない場合と比較してみた。

此の結果を第6圖の A, B, C, D, E, F に示す。

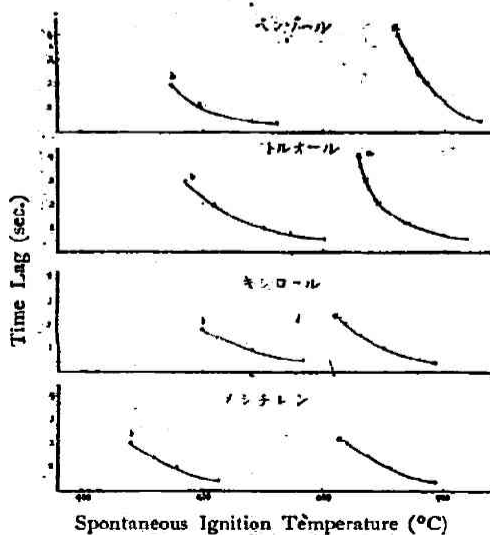


Fig. 6 A. Effect of detonat.
a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.

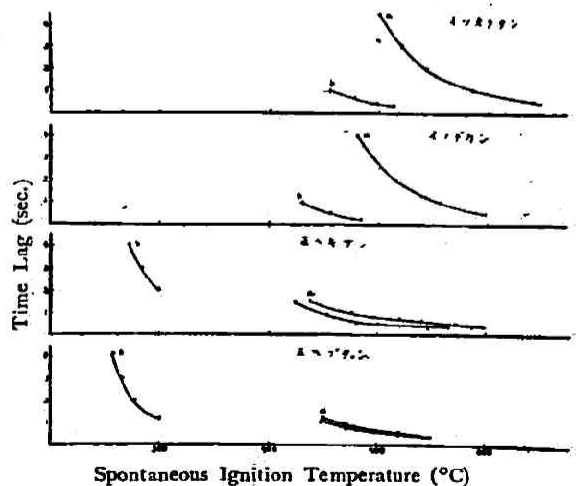
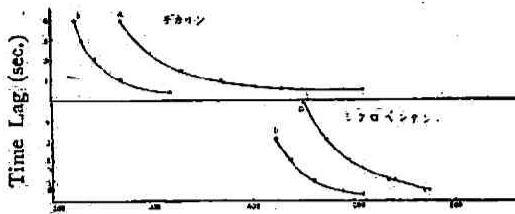


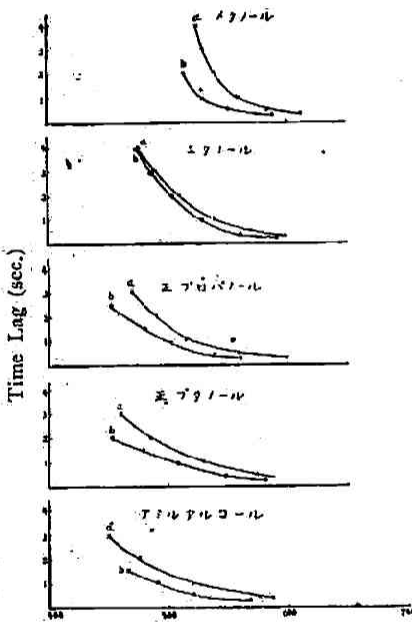
Fig. 6 B. Effect of detonat upon paraffin series hydrocarbons.
a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 6 C. Effect of detonant upon naphthene series hydrocarbons.

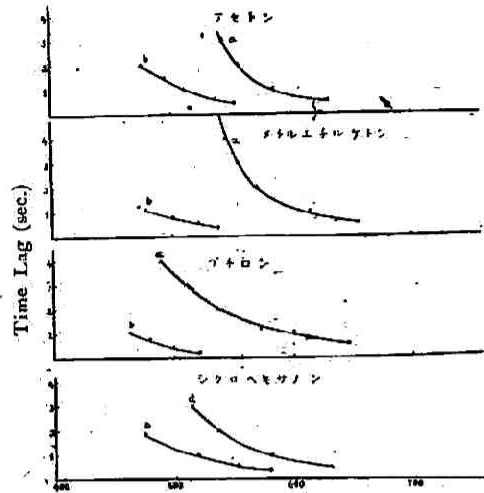
a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 6 D. Effect of detonant upon alcohols.

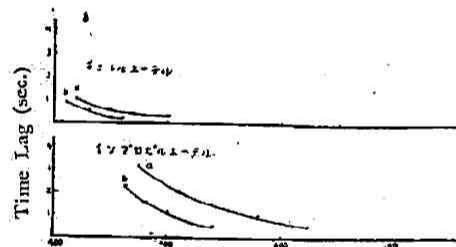
a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 6 E. Effect of detonant.

a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.



Spontaneous Ignition Temperature (°C)

Fig. 6 F. Effect of detonant upon ethers.

a, original; b, a+5% isoamyl nitrite.

4. 測定法並に實驗結果の考察

(i) 測定法に就て

吾々の研究目標とする所は航空燃料の耐爆性の差異を出来るだけ簡単な方法で、検出せんとするところにある。此の目的を達成するための一手段として、開放式坩堝法に依る自然發火温度の測定を行ひ、發火待時間が温度と共に變動する模様を調べて見た。斯くすることが、或特定の發火待時間にのみ注目した發火點を求めるよりも發火現象を廣く觀察することにより、相互の差異を知るに適當であると思つたからである。

吾々の實驗條件の範囲内で、測定結果に著しい影響を與へたものの中の一つは、坩堝の材質であつた。白金や鐵、ニッケルの坩堝は磁製の坩堝に比して、熱傳導度が大であり、表面温度の分布偏倚が小になる長所があるが、又その反面熱容量が小であるため、温度の變動が起り易

く、保温性も劣るといふ短所が生じて来る。

又白金、鉄、ニッケルは觸媒能が極めて大なる金屬であるため、此等の材質で作られた坩堝では、磁製のものよりも表面觸媒作用が活潑に行はれ、その微妙な變化の影響がすぐ表はれ、磁製のものに比して一定値を與へ難い。要するに、坩堝の材質の違いに基く影響の現はれは、その熱傳導度、熱容量及び表面觸媒作用等の総合的な差に歸せられるものであらうと考へられる。

試料の耐爆性の差異が明確な點、並に測定値の再現性の佳良な點から見て、磁製坩堝が吾々の目的には最適のものであることが分つた。

滴下孔を大きくすれば、氣層の動きが盛となり坩堝表面と氣層中との温度の勾配が大となる。従つて坩堝表面の温度に變化がなくても、氣層中の温度は低くなる。これが滴下孔を大きくした場合、發火温度の上昇する主因とみられる。

試料の滴下容量の多少に依る差異の認め難い位微少な點は、田中、永井兩氏¹³⁾の結果と一致してゐる。

熱電對の端を坩堝の中に入れて置いても、表面作用の影響が小である爲か、坩堝の材質の差異の場合のやうに、著しくその影響は現れず、高オクタン價の試料に於ては認め難いが、低オクタン價の試料の場合は熱電對存在の爲に、發火待時間の温度に依る變化の様相が圓滑になる様な趣を呈してゐる。

(ii) 發火待時間温度曲線の特異性に就て

各種燃料の發火待時間温度曲線を見れば解る如く、それらは一つとして同じ位置で重り合つてゐるものはない。試料の種類が異れば、發火待時間温度曲線はその位置や形狀が必ず違つて来る。これに依つて燃料の區別が在來の發火點よりも明瞭になる。

或る定まつた發火待時間を示す温度即發火點で二つ以上の試料の發火待時間温度曲線が若しも交叉して居れば、發火點としては同じで區別出来ないが、發火待時間温度曲線ならば、それらが全く重り合はない限り、明瞭に區別がつくことになる。

第5圖及び第6圖より各種燃料の發火試験に於ける舉動を概括的に表示してみれば、第4表の如くである。第4表より或る燃料に耐爆劑或は催爆劑を添加した場合と、然らざる場合とに於て求めた發火待時間温度曲線の變動の模様より、燃料の自然發火現象からみた舉動の差異が窺はれ、此の差異は燃料の組成に略對應して變化する傾向を示してゐることが判る。

Table 4. Summary of the behaviour of various fuels in the ignition test.

					四エチル鉛效果	アエリン效果	亞硝酸イソアミル效果
ベ	ン	ゾ	ー	ル	±	---	---
ト	ル	オ	ー	ル	±	---	---
キ	シ	ロ	ー	ル	+	-	---
メ	シ	チ	レ	ン	+	-	---
エ	チ	ベ	ン	ゾー	+	+-	---
イ	ソ	オ	ク	ダ	++	+	---
イ	ソ	デ	カ	ン	+	+	---
正	ヘ	キ	サ	ン	++	+	---
正	ヘ	ブ	タ	ン	++	+	---
シ	ク	ロ	ベ	ン	++	+	-

13) 田中芳雄氏及永井雄三郎氏、工化、28, 437 (大14), 29, 767 (大15)。

シクロヘキサン	++	+	
デカリン	++	++	-
ジイソプロピルエーテル	++	+	-
ジエチルエーテル	++	+	-
メチルエチルケトン	++	+	--
ブタロン	++		--
シクロヘキサン	±+		--
アセトン	-	+	--
メタノール	-	+	-
エタノール	-	+	
プロパノール	-	+	-
ブタノール	-	+	-
アミルアルコール	-	+	-
69 ガソリン	++	++	
94 ガソリン	++	++	

(iii) 発火待時間温度曲線の耐爆性に對する關聯性

パラフィン系及びナフテン系炭化水素、並に此等の炭化水素を主成分とするガソリンに耐爆剤を添加すればエンジン内でノッキングが起り難くなる。此の程度に應じて吾々の坩堝内で求めた発火待時間温度曲線は高温側へずれて來ることが、第5圖 B, C, D, E より明らかである。

航空燃料に耐爆剤を添加して、そのオクタン價を高める効果¹³⁾に就ては色々と研究されてゐるが、耐爆剤の中で特に有効であると認められてゐる四エチル鉛に就ては最も研究が行届いてゐる。その研究結果に依れば、ベンゾール系の炭化水素はパラフィン系及びナフテン系の炭化水素よりも四エチル鉛の効果が劣つてゐると言はれてゐる¹⁴⁾。此等加鉛効果の少ない燃料に、四エチル鉛を添加して見ても、発火待時間温度曲線は高温側へずれると云ふことは殆んど認められないか、認められるとしても僅少である。これは第5圖 A の示す通りである。

又耐爆剤と逆の働きをする催爆剤を航空燃料に添加すれば、エンジン内でノッキングが起り易くなると云ふ事である¹⁵⁾。

吾々の場合、催爆剤として、亜硝酸イソアミルを各種燃料に添加すれば発火待時間温度曲線は低温側へずれるのが見られる。此は第6圖に示された通りである。

此等の點より見て、或る燃料のエンジン内のノッキングの程度と発火待時間温度曲線の位置との間には、平行關係のあることが分る。

次に各種燃料の発火待時間温度曲線の配列順序と、オクタン價の關係に就て調べて見る。

吾々が實驗に用いた各種燃料の中、組成の明確でしかもオクタン價の實測値が判つてゐるも

13) 遠藤永次郎氏、航空燃料、204 (昭17)。

秋田稯氏、オクタン價、46 (昭16)。

堤繁氏、ノッキング現象、103 (昭18)。

14) 秋田稯氏、オクタン價、201, 205 (昭16)。

15) 堤繁氏、ノッキング現象、395 (昭18)。

のを表示して見れば、第5表¹⁶⁾の如くである。

Table 5. Octane value of various pure organic compounds.

1. 炭化水素		化合物	オクタン価
a. パラフィン系		イソオクタン	100
		正ヘキサン	25
			32
			33
			35
			45
		正ヘプタン	0
		シクロペンタン	109
			83
			77
			78
b. ナフテン系		シクロヘキサン	77
			78
			78
		デカリン	38
		ベンゾール	108
			115
c. 芳香族			117
			130
		トルオール	104
			110

化合物	オクタン価
	113
	116
キシロール	108
	117
メシチレン	117
エチルベンゾール	111

2. アルコール類		化合物	オクタン価
		メタノール	98
		エタノール	99.5
		正プロパノール	90
		正ブタノール	87
		アミルアルコール	77.5
		第3級アミルアルコール	>100

3. ケトン類		化合物	オクタン価
		アセトン	100
		メチルエチルケトン	97

4. エーテル類		化合物	オクタン価
		ジエチルエーテル	0<
		ジイソプロピルエーテル	98

第4図、第4表、第5表により組成や発火の挙動の類似せるもの同志では、特殊の例外を除いてオクタン価の順に配列してゐると見做して差支ないが、組成や発火挙動の異なるものは明瞭に喰違つてゐる場合もあれば、順序の比較の困難な場合もあることが認められる。

5. 総 括

(i) 開放式坩堝法に依る航空燃料の発火待時間温度曲線の測定に就て、測定結果に影響する諸要素を調べ、測定装置の信頼度を吟味した。

(ii) 磁製坩堝を用いた特定条件下、各種試料の発火待時間温度曲線は、発火現象から見た試料の差異を在來の発火点よりも明瞭に示す。

(iii) 耐爆剤を含みぬ各種試料に四チエン鉛及アニリンを別々に添加して発火待時間温度曲線を求めると、発火待時間温度曲線の變動の様子は、試料の組成に應じて略共通した特異性を有するのが見られる。且つ、四エチル鉛とアニリンとは、その作用が異つてゐることが分る。

(iv) 催爆剤を含みぬ各種試料に亜硝酸イソアミルを添加すれば、例外なしに発火待時間温度曲線は低温側へずれるが、此の低下の仕方は試料の組成に應じて特色がある。

(v) 各種試料の発火待時間温度曲線の配列の順序と、オクタン価の高低との関係は組成と

16) 秋田雅氏、オクタン価、115, 175, 177 (昭16)。

堤繁氏、ノッキング現象、101 (昭18)。

發火の舉動の近似せるものだけに就ては、略平行してゐると見られる。

本研究の遂行に當つて終始御懇篤なる御指導と熱烈なる御鞭撻とを賜はつた恩師堀場教授に満腔の感謝を捧げる。

又研究開始に際して、適切なる助言を與へらたる後藤廉平助教授にも厚く感謝する。實驗上獻身的な協力を得た木村鯉二君にも深謝する。尚貴重なる資料を提供せられた諸方面にも謝意を表したい。

京都帝國大學
化學研究所

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

The Measurement in the Air.

By ITURO YAMAKITA.

(Abstract)

In order to know the difference of antiknocking property of various aviation fuels as simply as possible in the laboratory methods, the author tried to measure the spontaneous ignition temperature of the fuels in the air using Moore type apparatus (Fig. 1), and to represent the characteristics of the fuels ignition temperature time lag curves instead of using usual ignition temperature alone.

First of all, the reliableness of the apparatus was examined changing measurement conditions, and a porcelain crucible was found to be most convenient for the above mentioned purpose. In the most suitable measurement conditions, the ignition temperature-time lag curves were gained on such compounds as hydrocarbons, alcohols, ethers, ketones and those containing antidetonants and a detonant. (Fig. 4, 5, 6).

Here gained curves show that the addition effect of the antidetonants and the detonant to the compounds, whose composition are known is special corresponding to the composition of the compounds (Table 4), and from this point, the classification of ignition behaviour of various aviation fuels is possible.

The arranging order of the ignition temperature-time lag curves of the fuels, whose composition and ignition behaviour are resemble is parallel to the octane value of the fuels.

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University.*