引火温度についての研究

化学課　柳　生　昭　三

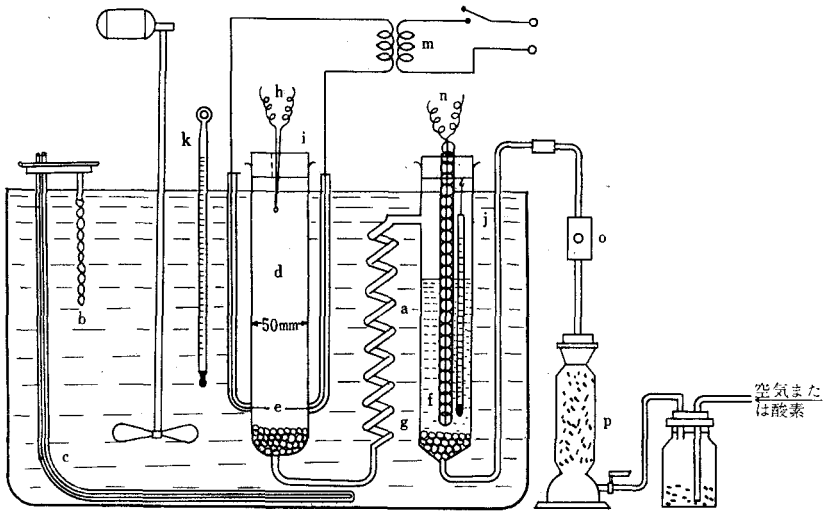
Study of Flash Temperatures

by S. Yagyu

The limiting temperature condition to prevent gaseous explosions caused on the flammable vapors has been investigated. The apparatus was set up to mesure the flash temperatures (i. e. the lower flash points and the upper flash points) of 27 flammable liquids in air and 14 ones in oxygen. These data obtained in the experiments have been used to calculated the flammable limits of those flammable vapors in air and oxygen, and then the method to predict the existing range of flash temperatures has been established.

1. 緒　言

可燃性液体が貯槽やドラムかんなどの密閉容器に入っている場合，液面上の空間には液体の蒸気と空気が共存するので，もしそのガス組成が爆発範囲内にあれば，ガス爆発のおこる危険性があり，このような爆発事例は従来数多く知られている。この場合，液面上気相の蒸気濃度は液温によって定まる（その温度における飽和濃度を示す）ので，各液体に特有のある温度範囲において，気相が爆発性混合ガスとなる。この二つの危険限界温度を総称して引火温度と呼び，とくに気相の蒸気濃度が爆発下限界に相当する液温を下部引火点，爆発上限界に相当



a) 蒸気発生筒　b) レギュレータ　c) ヒ　ー　タ　d) 燃　焼　筒　e) 放電間隙
f) 試料液体　g) コ　イ　ル　h) 熱　電　対　i) コルク栓　j) アルコール温度計
k) 水銀温度計　l) 撹　拌　器　m) ネオントランス　n) ヒ　ー　タ　o) ロータメータ
p) 乾　燥　筒

Fig. 1. Apparatus for Determining Lower Flash Points and Upper Flash Points.
下部引火点および上部引火点測定装置

する液温を上部引火点と定義する。

ところで，従来から知られている密閉式引火点試験器による引火点は上記の下部引火点に相当するが，その値は測定装置の構造上，かならずしも適切な下部引火点を与えるとは考えられず，またこの装置では上部引火点は測定できない。したがって，これら二つの引火温度は爆発災害防止上きわめて重要な数値であるにもかかわらず，正確に測定された例は少ない。

そこで著者は Jones ら[1] が使用した引火温度測定装置をまず改良し，この方法により約30種の可燃性液体の空気中および酸素中における引火温度を測定した。ついで，この引火温度から蒸気の爆発限界を算出し，これらのデータから引火温度の存在範囲の予測方法を考察したので報告する。

2. 実　験

2. 1 実験装置

実験装置を図1に示す。図において，aおよびdは内径50mm，長さ約300mmの硬質ガラス製円筒（aは蒸気発生筒，dは燃焼筒）で，両者はガラス製コイルgで連結されている。筒aの内部には，ガラス管で保護したヒータnと温度計jをそう入し，またその底部には気液の接触をよくするために小さいガラス玉を満たし，ここに適当量の試料液体を入れておく。また筒dの底部には少量のガラス玉と試料液体でぬらしたグラスウールを入れておく。これらの装置を恒温槽に入れて，一定の温度に保持できるようにする。筒a中の試料液温が調節できるように，ヒータnにはスライダックを連結し，また筒

Table 1. Flash Temperatures of Liquids and Flammable Limits of Their Vapors in Air.
空気中における引火温度と爆発限界

可燃性液体	試薬	引火温度				爆発限界 (vol %)		化学量論組成 (vol %)	爆発限界と化学量論組成の比	
		下部引火点		上部引火点						
		mmHg	°C	mmHg	°C	$[L_1]$	$[L_2]$	$[V_{st}]$	$[L_1/V_{st}]$	$[L_2/V_{st}]$
n-ヘプタン	米山薬品GR	—	—	758	25.8	—	6.3	1.9	—	3.4
シクロヘキサン	和光純薬1級	—	—	762	15.3	—	8.0	2.3	—	3.5
ベンゼン	小宗化学1級	—	—	756	15.0	—	7.8	2.7	—	2.9
トルエン	和光純薬1級	—	—	761	39.5	—	7.4	2.3	—	3.3
エチルベンゼン	米山薬品EP	762	19.4	758	58.6	0.91	6.9	2.0	0.47	3.5
メチルアルコール	和光純薬特級	—	—	760	43.0	—	39.1	12.2	—	3.2
エチルアルコール	大阪有機1級	756	12.6	755	41.5	3.6	18.8	6.5	0.55	2.9
n-プロピルアルコール	和光純薬特級	754	22.2	755	52.7	2.2	13.4	4.4	0.50	3.0
イソプロピルアルコール	和光純薬1級	755	10.5	758	37.6	2.3	11.9	4.4	0.52	2.7
n-ブチルアルコール	和光純薬1級	755	33.9	751	68.5	1.7	12.1	3.4	0.50	3.6
イソブチルアルコール	米山薬品1級	761	27.1	760	58.6	1.8	11.3	3.4	0.53	3.4
シクロヘキサノール	米山薬品EP	760	58.1	759	90.6	1.5	7.5	2.4	0.62	3.1
フルフラール	和光純薬特級	762	63.3	—	—	2.1	—	4.0	0.52	—
エチルメチルケトン	小宗化学1級	—	—	766	24.4	—	12.5	3.7	—	3.4
シクロヘキサノン	和光純薬特級	760	38.7	761	78.2	1.3	8.2	2.6	0.51	3.2
無水酢酸	純正化学1級	762	45.9	769	79.2	2.3	11.4	5.0	0.46	2.3
ギ酸エチル	純正化学	—	—	758	12.2	—	18.5	5.6	—	3.3
ギ酸イソアミル	米山薬品CP	763	17.8	767	55.2	1.3	8.5	2.6	0.51	3.3
酢酸メチル	小宗化学1級	—	—	754	12.8	—	15.9	5.6	—	2.8
酢酸エチル	小宗化学1級	—	—	762	23.7	—	11.2	4.0	—	2.8
酢酸イソアミル	和光純薬1級	767	32.8	759	69.8	1.1	7.5	2.2	0.51	3.5
酪酸エチル	小林香料(食)	752	17.9	767	54.0	1.5	9.4	2.6	0.59	3.7
フェノール	米山薬品1級	754	76.8	—	—	1.6	—	2.9	0.55	—
o-クレゾール	関東化学1級	756	77.4	—	—	1.4	—	2.4	0.58	—
アニリン	米山薬品1級	758	70.1	—	—	1.4	—	2.6	0.53	—
クロルベンゼン	米山薬品EP	757	23.7	760	58.8	1.4	8.1	2.9	0.48	2.8
塩化ベンジル	関東化学1級	758	60.5	—	—	1.3	—	2.4	0.54	—

Table 2. Upper Flash points of Liquids and Upper Flammable Limits of Their Vapors in Oxygen.
酸素中における上部引火点と爆発上限界

可燃性液体	試薬	上部引火点 (mmHg)	上部引火点 (°C)	爆発上限界 (vol %) 〔L_2〕	化学量論組成 (vol %) 〔V_{st}〕	爆発上限界と化学量論組成の比 〔L_2/V_{st}〕
n-ヘキサン	和光純薬1級	757	43.8	43	9.5	4.5
n-ヘプタン	米山薬品GR	761	69.2	39	8.3	4.7
シクロヘキサン	和光純薬1級	760	57.1	46	10.0	4.6
ベンゼン	小宗化学1級	759	57.7	48	11.8	4.1
トルエン	和光純薬1級	762	82.0	42	10.0	4.2
メチルアルコール	和光純薬特級	763	60.0	82	40.0	2.1
エチルアルコール	大阪有機1級	755	71.7	76	25.0	3.0
n-プロピルアルコール	和光純薬特級	758	86.5	64	18.2	3.5
イソプロピルアルコール	和光純薬1級	760	70.6	60	18.2	3.3
アセトン	和光純薬1級	760	41.5	58	20.0	2.9
エチルメチルケトン	利根化学1級	761	61.5	56	15.4	3.6
ギ酸エチル	純正化学	757	41.7	63	22.2	2.8
酢酸メチル	純正化学1級	757	40.5	54	22.2	2.4
酢酸エチル	小宗化学1級	758	57.8	50	16.7	3.0

dの頂部には火炎検出器としての線径0.3mmのアルメル-クロメル熱電対をそう入し，その出力を高速度ミリボルト記録計で記録する。着火装置は1,500Vのネオントランスによる間げき3mmの白金電極間のアーク放電である。この装置の構成は Jones ら[1] が使用したものとほぼ同様であるが，燃焼筒の寸法，着火装置，火炎伝ぱの有無の判定法などを改良した。

2. 2 実験方法

まず恒温槽を所要の温度に高めたのち，筒a中の液をヒータnで加熱して，槽よりも1～2°C高い温度に保つ。つぎに乾燥筒pを通してコンプレッサから空気（またはボンベから酸素）を筒aの底部へ5～10ℓ/hr の流量で導入し，試料液体の蒸気を発生させる。このとき若干の過剰の蒸気はコイルg内で凝縮して除去され，筒dに流入するときには，槽の温度における液体の飽和蒸気を含む空気（または酸素）がえられ，この混合ガスは筒dの上端を閉じたコルク栓iの小孔から排出される。15～20分間空気（または酸素）の導入を続けると，筒d内のガス組成が均一となるから，ここで空気（または酸素）の導入を止め，電極eにアーク放電をとばす。このとき混合ガスが爆発範囲内にあれば爆発がおこり，筒上端のコルク栓iの小孔から火炎を吹き出す。爆発がはげしいときには，爆音とともにコルク栓が吹きとばされる。爆発限界付近における火炎伝ぱの有無は，暗所で直接に肉眼で，またはコルク栓の小孔にそう入した熱電対hの出力を記録して検知する。火炎伝ぱしないときには，恒温槽の温度を0.2°Cずつ変化させたのち，同様な操作をくりかえす。以上の方法でえられる火炎伝ぱの有無の限界の恒温槽温度を引火温度とする。

2. 3 実験結果

種々の可燃性液体の空気中における下部引火点および上部引火点の測定結果を**表1**に示す。なお，これらの引火温度は大気圧力により多少の影響を受けるはずであるから，引火温度を測定したときの大気圧力を同時に記録した。

つぎに，種々の可燃性液体の酸素中における上部引火点の測定結果を**表2**に示す。この場合も大気圧力を同時に記録した。なお，酸素中における下部引火点は空気中におけるその値とほぼ等しいので，測定の必要を認めない。

上記の測定では，恒温槽の液浴にいずれも水を使用したため，引火温度の測定できる温度範囲は10～95°Cであった。

3. 引火温度から爆発限界の算出

3. 1 算出方法

各液体の温度-蒸気圧線図を作成しておき，引火温度における液体の蒸気圧P（mmHg）から次式により蒸気の爆発限界L（vol%）を算出する。

$$L=(p/P)\times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここでP（mmHg）は引火温度を測定したときの大気圧力である。

上記による算出例を空気中における イソブチルアルコールについて示したものが**図2**である。

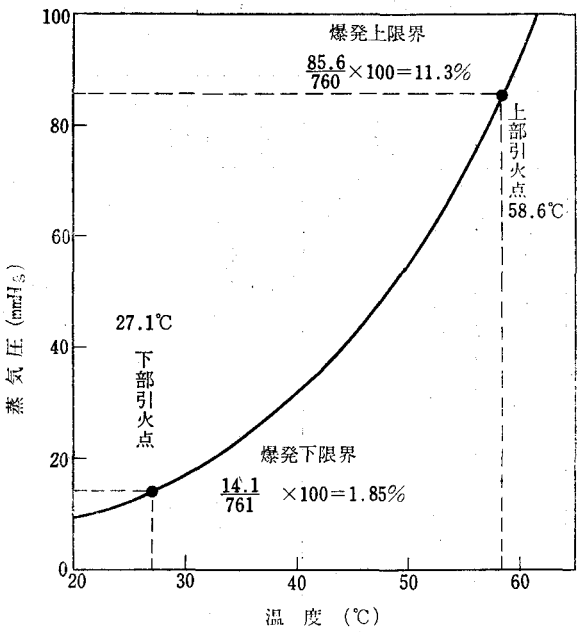


Fig. 2. An Example for Calculating Flammable Limits from Flash Temperatures (About Isobutyl Alcohol in Air).
引火温度から爆発限界の算出例（空気中のイソブチルアルコール）

3. 2 算出結果

測定でえた各引火温度から，可燃性蒸気の空気中および酸素中における爆発限界を算出した結果を，さきの表1および表2中に示した。

4. 引火温度の存在範囲の予測

表1中には，爆発下限界(L_1)および爆発上限界(L_2)と化学量論組成（V_{st}）との比を求めて示してあるが，その結果これらの値はつぎの関係をもつことがわかる。

$$\left.\begin{array}{l} L_1/V_{st}=0.5\sim0.55 \\ L_2/V_{st}=2.5\sim3.5 \end{array}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

ここで化学量論組成とは，$C_aH_bO_cF_d$の分子式（C：炭素，H：水素，O：酸素，F：ハロゲンの各原子）をもつ物質について

$$V_{st}^{*}=\frac{100}{1+4.78\left(a+\frac{b-2c-d}{4}\right)}\ \text{vol}\ \%$$

で求められる値である。

さらに著者は，空気中における爆発限界が従来から知られている約200物質について爆発限界と化学量論組成の比を検討した結果，ほとんどすべての物質について上記(2)式の関係が満足されることを知った。この場合，L_1/V_{st} の値はばらつきが小さいが，L_2/V_{st} の値はばらつきが大きい。著者はこの理論的根拠についてもさきに記述した[2]。

そこで，空気中における引火温度と爆発限界の両者の測定値がえられていない場合，つぎの方法によって近似的な引火温度を予測することができる。

上記(2)式より

$$\left.\begin{array}{l} L_1=(0.5\sim0.55)V_{st} \\ L_2=(2.5\sim3.5)V_{st} \end{array}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

がえられるので，この関係を利用してまず爆発限界の存在範囲を予測し，つぎに前節に記載した引火温度から爆発限界を算出するのと逆の手法を行なって，引火温度の存在範囲を予測する。なお，(3)式からわかるように，一般に下部引火点は的確な値を予測できるが，上部引火点は的確な値を予測しにくい。

また，表2中に示されているように，酸素中における爆発上限界と化学量論組成との比はだいたい2.5～4.5の範囲内に存在するが，空気中の上限界の場合よりばらつきがはるかに大きいようである。したがって，比較的信頼できる酸素中の爆発上限界および上部引火点を予測するためには，さらに多くの実測データが必要であるが，この場合おそらく炭化水素類，アルコール類というような同族体別に L_2/V_{st} の値を決定せねばならないと考えられる。

つぎに，上述の方法による空気中の引火温度の予測例をn－オクチルアルコールについて示す。

n－オクチルアルコール（$C_8H_{18}O$）の空気中の化学量論組成は

$$V_{st}=\frac{100}{1+4.78\left(8+\frac{18-2}{4}\right)}=1.71\%$$

したがって，空気中の爆発下限界および爆発上限界の存在範囲は

$$L_1=(0.5\times1.71)\sim(0.55\times1.71)=0.85\sim0.94\fallingdotseq0.9\%$$

$$L_2=(2.5\times1.71)\sim(3.5\times1.71)=(4.3\sim6.0)\%$$

つぎに，この爆発限界（L_1，L_2）に相当する蒸気分圧（p_1，p_2）を(1)式から求めると（Pを760mmHgとする）

$$p_1=\frac{0.9\times760}{100}=6.8\text{mmHg}$$

$$p_2=\left(\frac{4.3\times760}{100}\right)\sim\left(\frac{6.0\times760}{100}\right)=(32.7\sim45.6)\text{mmHg}$$

n－オクチルアルコールの温度－蒸気圧線図（図3）より，p_1およびp_2の飽和蒸気圧を示す温度を求めると，p_1に対して81.5°C，p_2に対して111～118°Cとなる。すなわち，n－オクチルアルコールの空気中における下部引火点は81.5°C付近にあり，上部引火点は111～118°Cの範囲内にあると推定される。

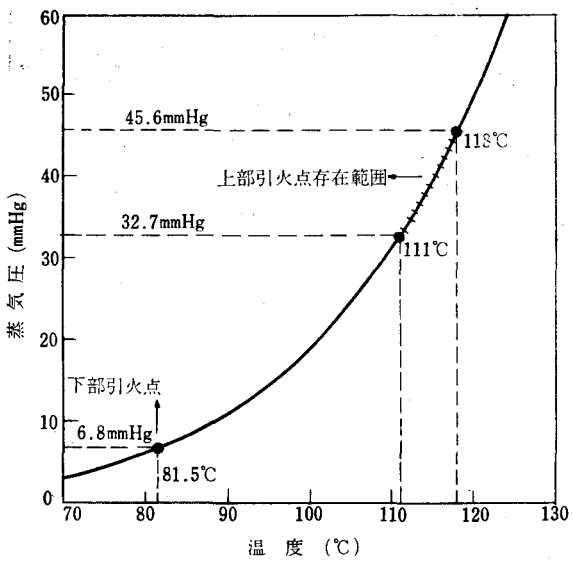


Fig. 3. An Example for Predicting Lower Flash Point and Upper Flash Point (About n-Octyl Alcohol in Air).
下部引火点および上部引火点の予測例
(空気中の n-オクチルアルコール)

5. 考 察

表1に示した空気中における下部引火点の測定結果を，従来の密閉式引火点試験器によるデータ[3),4)]と比較したものが**表3**である。これによると，よく一致しているものもあるが，かなり相違しているものもある。その理由は，後者の値が前者より異常に高い場合は，前者が測定条件からみてその温度における飽和蒸気濃度に達しているとみられるのに対し，後者は飽和蒸気濃度に達していないためと考えられる。また後者の値が前者より異常に低い場合は，後者の測定条件がかならずしも適正でないこと（たとえば火炎伝ぱ性の有無の誤認），あるいは使用した試料中の低沸点成分の存在などが影響したのではないかと考えられる。

また，引火温度が測定時の大気圧力によって多少の影響を受けることは，その定義より考えて当然であるから，あまりに気圧変化のはげしい日時に測定することは適当でない。ただし，大気圧力の通常の変動は 760 mmHg を標準として±20mmHg 程度であるから，この範囲ならば多くの可燃性液体の空気中における引火温度の変動は，740mmHg と 780mmHg の場合を比較しても，だいたい 1 °C 程度であり，一般にあまり考慮の必要はないであろう。

つぎに，引火温度という数値を考える場合，上記の大気圧力のほかにも，使用する燃焼筒の直径と長さ，着火源の種類と強さなどによって多少の影響を受けるものであることが明らかであるから，ガス爆発防止上のデータとして，ただ一つだけの実測値を信頼することはかならずしも適当でない。したがって，引火温度は測定装置による影響および測定誤差をも考慮して，その存在位置をある温度範囲で示すほうがむしろ実用性があると考えられる。今回の引火温度の予測法は，その存在位置の温度範囲を示すものであり，上記の目的に合致する。

Table 3. Comparison with Lower Flash Points obtained and Conventional Flash Points Data.
下部引火点と従来の引火点データ(密閉式)の比較

可燃性液体	下部引火点 (°C)	引火点 (°C)
エチルベンゼン	19.4	15
エチルアルコール	12.6	13
n-プロピルアルコール	22.2	15 22
イソプロピルアルコール	10.5	12
n-ブチルアルコール	33.9	29
イソブチルアルコール	27.1	27
シクロヘキサノール	58.1	68
フルフラール	63.3	60
シクロヘキサノン	38.7	34 44
無水酢酸	45.9	49 54
ギ酸イソアミル	17.8	22
酢酸イソアミル	32.8	25
酪酸エチル	17.9	25
フェノール	76.8	79
o-クレゾール	77.4	81
アニリン	70.1	70
クロルベンゼン	23.7	32
塩化ベンジル	60.5	67

6. 総 括

(1) 可燃性液体の下部引火点および上部引火点の測定装置を組み立て，この装置の性能を検討するため，数種の液体を用いて測定実験を行ない，比較的正しい測定値が求められることを確かめた。

(2) この装置を使用して約30種の液体の空気中および酸素中における下部引火点または上部引火点を測定した。

(3) えられた各液体の下部引火点および上部引火点の値から各蒸気の爆発下限界および爆発上限界を算出した。

(4) えられた爆発限界と化学量論組成との関係を検討

し，この関係を利用して空気中における下部引火点および上部引火点の存在範囲の予測法を考案した。なお，酸素中における上部引火点の存在範囲を予測するには，まだデータが不足である。

付　記

この報告は日本化学会，第7回防災化学研究発表会（1967年1月）に発表した。

文　献

1) G. W. Jones, F. E. Scott, G. S. Scott : U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. 3741 (1943)

2) 柳生昭三：安全工学，3，No. 4，301 (1964)

3) Natl. Fire Protect. Assoc. : "Natl. Fire Codes" Vol. 1，325-12 (1964-65)

4) K. Nabert, G. Schön : "Sicherheitstechnishe Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe", Physikalish-Technichen Bundesanstalt, Aufl. 2 (1963)