

水素の燃焼に関する研究 (第七報)

エーテル、アルコール、アセトン並に炭
化水素の水素燃焼抑制作用

所 員 田 中 芳 雄

所 員 永 井 雄 三 郎

第 一 緒 言

著者等は前報に於て水素よりも高き理論火焰傳播温度を有する物質を微量に水素に添加する時は、水素の理論火焰傳播温度は爲めに上昇し、従て其の燃焼範圍が縮小せらるゝことを述べた。然るに著者等(田中、永井、秋山:工業化學雜誌 29, 第 376 頁)並に A. G. White (Jour. Chem. Soc., 1922, 121, 1244) 氏に依ればエーテル、アルコール、アセトン並に諸種の炭化水素の理論火焰傳播温度は 1400°C 若くは 1450°C 附近にして、著者等の前報に記載せる二エチルセレン、四メチル鉛、四メチル錫等の夫れよりも甚だ低いけれども、猶水素の夫れの 1090°C に比すれば著しく高い。依て是等の物質を微量に水素に添加する時は、相當程度に水素の燃焼範圍を縮小す可き筈である。著者は實驗に依て完全に是れを證明するここが出来た。且此の實驗結果から算出したエーテル、アセトン、炭化水素等の理論火焰傳播温度は、夫等の低極限より算出せるものと相一致し、著者等の理論の正しきを示した。斯の如くガソリン、ベンゼール、アルコール等は、高速内燃機の燃料として普通のものであるが、是等燃料の蒸氣を微量に水素に混和することに依り水素の燃焼範圍を著しく縮小し、以て爆發の危険性を軽減し得ることは學術上興味あることである。又是等添加物の資源は比較的豊富なるが爲めに容易に實行し得可く、實際上にも亦注意す可き事實を信ずる。本報告は以上の實驗並に理論を記載したものである。

第 二 試 料

本研究に使用した所のペンタン及びメチルサイクロヘキサンは、何れも西山系ガソリンより著者等に依て分離せられたるものである。而して前者は 32.5-33.5°C なる沸點を有し、比重 (d_{4}^{20}) 0.6249, 屈折率 (n_{D}^{20}) 1.3558 であるから正ペンタンとイソペンタンの混合物を考へ得可きものである。後者は沸點 100.75-101.0°C, 比重 $(d_{4}^{19.8})$ 0.7543, 屈折率 $(n_{D}^{19.8})$ 1.4172 で殆ど純粹である。又著者等は同じガソリンから 91.6-91.7°C なる沸點を有する炭化水素を分離し、其の水素の燃焼範

圍に對する作用を研究した。該炭化水素は $d_{\frac{19.8}{4}}=0.7190$, $n_{\frac{19.8}{D}}=1.3998$ で、デメチルサイクロペンタン約 43% ミソヘプタン約 57% の混合物を考へらるるものである。以下本文に於ては該炭化水素を單に 90° 炭化水素と記した。

サイクロヘキサンは市販品を結晶法にて精製したもので、全く純粹なるものである。エチルアルコール、エチルエーテル、アセトン及びベンゾールは何れも市販の純品を蒸溜に依て精製したものである。又著者等は市販のガソリンを其儘使用し之れを揮發せしめて微量に水素に混合せる時に、夫れが水素の燃焼範圍に及ぼす作用をも研究した。之れに使用したガソリンは日本石油株式會社製一號ガソリンで $d_{\frac{20}{4}}=0.6960$, $n_{\frac{20}{D}}=1.3911$ のものである。

第三 實驗結果

水素火焰傳播極限の測定裝置並に操作は、第一報に報告したものと殆ど同一である。但し燃焼管の兩端は之れを閉鎖せる儘に混合氣體に點火した。又特に記さざる限り火焰は下方に傳播せしめたのである。

測定結果は次の諸表に示す通りである。

第一表 水素、エチルエーテル、空氣混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中のエチル エーテルの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.50	—	59
0.70	6.5	—
1.00	—	51
1.40	3.5	—
1.89	0	—
2.00	—	43
2.95	—	35
3.93	—	26
6.7	—	0

第二表 水素、エチルアルコール、空氣混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中のエチル アルコールの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71

0.50	—	64
1.00	7.3	59
2.00	—	52
3.51	—	44
3.80	0	—

第三表 水素、アセトン、空気混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の アセトンの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.50	8	62
1.00	6	57
2.00	4	47
3.00	0	—
3.50	—	37
5.00	—	27

第四表 水素、ベンゾール、空気混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の ベンゾールの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.125	—	66
0.25	—	62
0.50	6.8	57
1.00	3.4	51
1.47	0	—
2.00	—	37
3.50	—	19
5.45	—	0

第五表 水素、ペンタン、空気混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の ペンタンの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71

0.50	6.5	56
1.00	3.0	48
1.43	0	—
2.00	—	34
3.00	—	20
4.6	—	0

第六表 水素、サイクロヘキサン、空気混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の サイクロヘキサンの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.50	6	56
1.00	3	46
1.31	0	—
2.00	—	33
3.00	—	18
4.5	—	0

第七表 水素、メチルサイクロヘキサン、空気混合氣體の燃焼高極限

高極限混合氣體中のメチル サイクロヘキサンの分子%	高極限混合氣體中の 水素の分子%
0	71
0.50	53
1.00	44
2.00	27
3.00	13

第八表 水素、90°炭化水素、空気混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の90°炭化水素の 分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.50	6	54
0.80	4	—
1.00	—	44

1.12	0	—
2.00	—	27
3.10	—	11
4.00	—	0

第九表 水素、一號ガソリン、空氣混合氣體の燃焼範圍

極限混合氣體中の一號 ガソリンの量(g/l 800mm 20°C)	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	8.8	71
0.022	6	53
0.044	—	43
0.087	—	26
0.131	—	11

第一〇表 水素、ベンゾール、アルコール、空氣混合氣體の燃焼高極限

高極限混合氣體中の 添加物の分子%		高極限混合氣體中の 水素の分子%
ベンゾール	エチルアルコール	
0	0	71
0.28	0.22	60
0.55	0.46	55

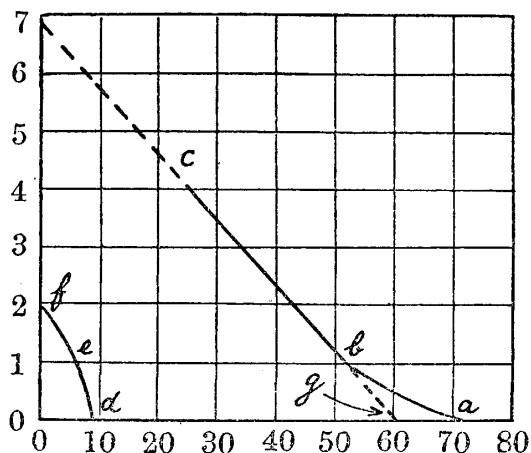
第一一表 水素、メチルサイクロヘキサン、アルコール、空氣混合氣體の燃焼高極限

高極限混合氣體中の添加物の分子%		高極限混合氣體中の水素の分子%
メチルサイクロヘキサン	エチルアルコール	
0	0	71
0.15	0.35	60
0.29	0.71	54

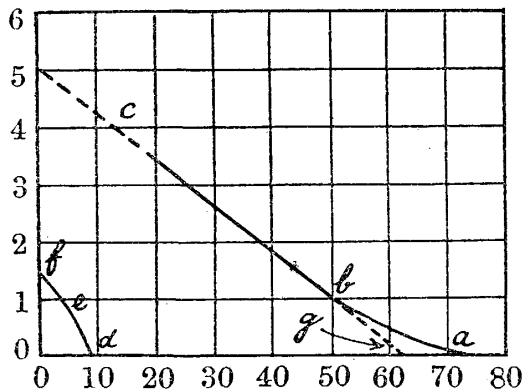
第10表及び第11表に於けるベンゾールとアルコール、並にメチルサイクロヘキサンとアルコールとの割合は共沸混合物中に於ける夫等の割合と相等しいのである。

第1表、第4表及び第5表の結果を圖表で示せば夫々第1圖、第2圖及び第3圖の通りである。他表の結果を圖示するも何れも亦全く同様の曲線を得るのである。即ちエチルエーテル、ベンゾール、其他前記の諸物質を微量に水素に添加する時は、其の高極限は比較的著しく曲線 *ab* に沿ひて低下し、混合氣體中の添加量が 0.5—2% 以上である時は、比較的徐々に直線 *bc* に沿ひて低下する。

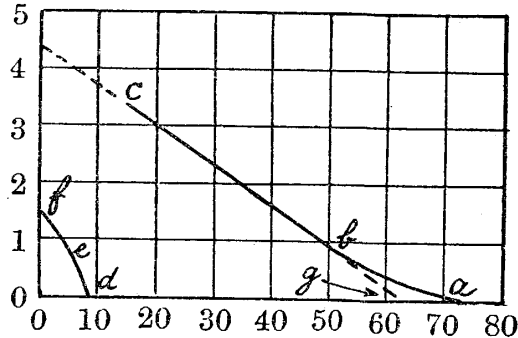
第一圖



第二圖



第三圖



依て此の直線部に於ては水素の高極限を 60-63% に置く時は、ルシヤテリエの法則が略成立する。

又低極限も是等の物質の添加に依て低下し、其の低下の割合は添加量の増加するに従て大きい。上表の結果は前記の如く總て火焰を下方に傳播せしめて測定せる場合であつて、若し火焰を上方に又は水平に傳播せしむれば燃焼範圍は上表に示せる所と相等しからず。即ち燃焼範圍は水平傳播の時は稍大に、上方傳播の時は更に大きい。今水素、ベンゼール、空氣混合氣體に於て上方傳播の際の燃焼範圍を示せば第二表の通りである。

第一二表 水素、ベンゼール、空氣混合氣體の燃焼範圍(上方火焰傳播)

極限混合氣體中の ベンゼールの分子%	極限混合氣體中の 水素の分子%	
	低極限	高極限
0	45	71
0.50	3.5	58

1.00	25	51
1.45	0	—
2.00	—	44

即ち此の場合に於ても水素の高極限並に低極限の低下の有様は、下方火焰傳播の際に同様であるけれども、其の燃焼範圍は前者の場合は後者の場合よりも常に稍大きい。特にエチルエーテルの如く冷焰の現象あるものに於ては、上方傳播の際其の高極限が甚だ大きいから、其の水素の燃焼範圍に對する作用も上方傳播の場合には上表の結果と著しく異なるを考へられる。

第四 理 論

本報に記載せる研究結果は、著者等の前報の夫れと甚だ相類似し、従て前報に於けるを全く同一の理論に依て之を説明する事が出来る。

此の理論に依れば、直線 bc の表はす混合氣體、従て bc と横軸との交點 g の表はす混合氣體の理論火焰温度は、上記の諸種の添加物の理論火焰傳播温度を表はすものである。

今是等の添加物の低極限から算出せる理論火焰傳播温度と、 g 點から算出せる夫れとを比較すれば、第一三表の通りである。

第一三表 添加物の理論火焰傳播温度

添 加 物	低極限	g 點 の 組 成		理論火焰傳播温度	
		水素(%)	空氣(%)	低極限より算出	g 點より算出
エチルエーテル	1.89	61	39	1420°C	1450°C
エチルアルコール	3.80	(62)	(38)	1440	(1420)
アセトン	3.00	61	39	1410	1450
ベンゼン	1.47	62	38	1430	1420
ベンタン	1.43	62	38	1400	1420
サイクロヘキサン	1.31	60	40	1450	1480
メチルサイクロヘキサン	1.13	60	40	1450	1480
90°炭化水素	1.12	60	40	1430	1480

上記の低極限は約 1% の最大誤差を有するから、之より算出した理論火焰傳播温度は此の誤差に歸因して約 20°C 附近の誤差を有する。又 g 點より算出したものは、水素の純度の測定、並に g 點の位置決定に關する誤差に歸因して數十度の誤差を有する。且つ本計算に使用する比熱の値の誤差は上記の二種の計算値間に數十度の相對的誤差を導入して居る。従て是等の種々の誤差に歸因して上記の二種の計算値は相對的に最高 100°C 附近の誤差を有し得るのである。

依て第一三表に掲げた二種の理論火焰傳播温度、即ち低極限の測定値から算出したもの、

g 點から算出したものは著者等の理論の要求するが如く誤差の範圍内に於て完全に相一致して其の理論の正しきを證明して居る。

上圖に依て明かなるが如く、水素の理論火焰傳播溫度を添加物の夫れまでに高むるに必要な添加物の量、換言すれば高極限曲線を a より始めて bc 直線に一致せしむるに要する添加物の量は添加物の種類に依て異なる。本報告の場合に於てはベンゾール最も小にして、アセトン、アルコールは最も大きい。

又上記の如くエーテル、炭化水素等の微量の添加に依て水素の燃焼範圍は縮小するけれども、其の縮小の程度は著者等の前報告に記載した二エチルセレン、四メチル錫等に依るものに比して遠く及ばない。

例へば四メチル錫 0.23% の添加に依り水素の高極限は 54% まで低下するけれども、ベンゾールに依り高極限を同じ程度にまで低下するには、其の 1.3% を水素に添加するを要する。

又前圖に於ける線 bc と横軸との交點 g は、本報告の場合には何れも水素 60—63% なる混合氣體に相當するけれども、二エチルセレン又は四メチル錫を添加せる場合には、夫々水素 49% 又は水素 52% なる混合氣體に相當し、本報告の場合に比して著しく低い。即ち是等のセレン又は錫化合物に依る時は、本報告に記載したる諸物質に依る時よりも一層著しき程度に水素の燃焼を抑制する事が出来る。是れ上記のセレン又は錫化合物の理論火焰傳播溫度が本報告に記載したる諸添加物の夫れよりも著しく高き事に歸因するからである。

前述せる所に依て明かなるが如く、水素の高極限が直線 bc に沿ひて低下するところは、決して水素の燃焼性を減少する事に歸因するものでなくして、直線 bc 中に於ては水素の燃焼性は不變である。即ち直線 bc 部は同一物質を添加せる場合、例へば水素に水素を添加せる場合、又はエーテルにエーテルを添加せる場合と同様に考へ得るものである。水素の燃焼性を減する事に歸因する高極限の低下は、曲線 ab に依て表はさるる部分である。

本報告の諸添加物を微量に水素に添加する時其の低極限が低下する程度は、前報に記載せる四メチル錫等に依るものよりも更に大きい。此の事實は前記の如き理論火焰傳播溫度の差、並に水素低極限混合氣體中に於ける是等添加物の燃焼に歸因するものである。ホワイト氏(A. G. White, J. Chem. Soc., 1925, 127, 48) は水素エチレン混合氣體、並に水素、硫化水素混合氣體の燃焼範圍を測定して其の結果から是等の極限混合氣體中に於ては、水素、エチレン、硫化水素は互に其の燃焼を妨ぐるものであらうと稱して居るが、是れ以上何等の説明をも試みない。今同氏の結果から極限混合氣體中の是等物質の濃度を計算して之を圖示して見れば、同氏の結果は全く本研究の場合と同様に之れを説明する事が出来る。即ち是等の物質は互に其の燃焼を抑制するものではなくして、硫化水素並にエチレンの理論火焰傳播溫度が水素の夫れよりも高く、依て前者は水素の極限混合氣體中にありて水素の燃焼は防止し、其の理論火焰傳播溫度を自己の夫れまでに高むるものとして説明

す可きである。

第 五 總 括

- (1) エチルエーテル、エチルアルコール、アセトン、ベンゾール、ペンタン、サイクロヘキサン、メチルサイクロヘキサン、ガソリン等の蒸氣を微量に水素に加ふることに依り、水素の燃焼範囲が著しく縮小せらるゝここに就て研究し、其の實驗結果、並に理論に就て記載した。
- (2) エチルエーテル、エチルアルコール、其他上記の物質の蒸氣を微量に水素に混和する時は、前報に於て報告したる二エチルセレン、四メチル錫等の水素爆發抑制劑に比しては、其の効率はいささか小さいけれども、猶著しく水素の燃焼範囲を縮小する。而して高速度内燃機の普通の燃料である處のガソリンやベンゾール又はアルコール等の蒸氣を微量に水素に混和して、以て水素の爆發性を抑制し得ることは、學術上、並に實用上にも興味あることである。
- (3) エチルエーテル、其他上記物質に依る水素の燃焼高極限が低下する實驗の結果から算出した所の夫等の理論火焰傳播温度は、著者の理論に従ひ夫等の低極限から算出した値と實驗誤差の範囲以内に於て全く相一致して居る。

本研究の實驗には雇員茂呂徳三、青木松之助兩氏が關與したことを特記する。