

可燃性液體の自然發火温度並に 夫れに對する水の影響

所員 田中芳雄
囑託 永井雄三郎

1. 緒言

著者等は自然發火温度測定に關する Moore 氏の裝置並に方法 (J. Soc. Chem. Ind., 1917, **36**, 109; 1920, **39**, 36R) に就て吟味し其の裝置並に方法に就て多少の改良を行ひ、之れに依て Ethyl alcohol, Ethyl ether 及び Water の三成分系の自然發火温度 (Spontaneous Ignition Temperature) に關して詳細なる研究を發表した(大正 14 年 5 月工業化學雜誌第 28 編第 487—497 頁)。

Moore 氏裝置を改良した要點は、燃燒室たる白金坩堝を稍長き白金圓筒(直徑 20mm. 高さ 50mm. 内容 14cc) となし、酸素導入の鐵管を白金管となし、可燃性液體の注入器を新考案に依て製作したこと等である。又操作上の改良は凡ての條件を合理的に一定したことである。即ち酸素送入量は毎秒 0.6 cc とし、可燃性液體注入量は 0.006 cc に一定したのである。

茲に報告する研究は以上と同一の裝置並に操作に依り各種の可燃性液體の酸素中に於ける自然發火温度並に是等の可燃性液體に水の混在する場合に自然發火温度が如何に影響せらるゝかに關するものである。

2. 使用せる可燃性液體

本研究に使用した可燃性液體は石油類及び石油炭化水素類 9 種、Alcohol 類 6 種、Ether, Fusel oil, Acetone, Benzol 等で合計 19 種である。自然發火温度は可燃性液體の純度に依り著しく差異を來すものであるから、本研究に使用せる上記可燃性液體の性質を次に附記して置く。

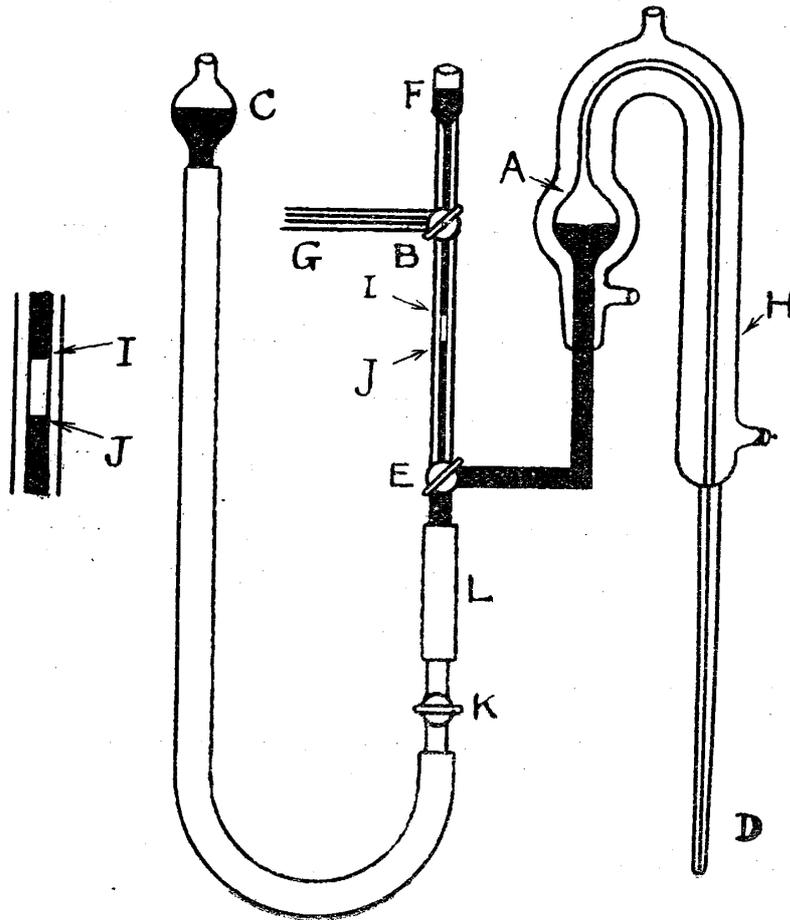
- (1) 本邦産 Aero-gasoline 比重(d_4^{15}) 0.6962, 蒸溜範圍 35—118°C. 主溜分 40—100°C.
- (2) Kerosene 比重(d_4^{15}) 0.8203, 蒸溜範圍 104—294°C. 主溜分 140—280°C.
- (3) Normal hexane 著者等に依り越後西山系ガソリンより分離せられたる純成分にして比重 ($d_4^{19.5}$) 0.6631, 屈折率 ($n_D^{19.5}$) 1.3765, 沸點 68.5—68.7°C.
- (4) Normal hexane Kahlbaum 社製品、屈折率 ($n_D^{27.8}$) 1.3798. 稍不純にして多少の Naphthene hydrocarbons を含む。
- (5) Methyl cyclopentane 著者等に依り越後西山系 gasoline より分離せられたる純成分にして比重

- ($d_4^{19.8}$) 0.7457, 屈折率 ($n_D^{19.8}$) 1.4085, 沸點 72.0—72.2°C.
- (6) Cyclohexane 著者等に依り越後西山系 gasoline より分離せられたる純成分にして比重 ($d_4^{19.8}$) 0.7780, 屈折率 ($n_D^{19.8}$) 1.4259, 沸點 80.8°C.
- (7) Isoheptane 著者等に依り越後西山系 gasoline より分離せられたるもので、稍不純である。比重 ($d_4^{26.8}$) 0.6931, 屈折率 ($n_D^{26.8}$) 1.3877, 沸點 90.5—90.9°C.
- (8) Normal heptane 著者等に依り越後西山系 gasoline より分離せられたるもので、稍不純である。比重 ($d_4^{26.8}$) 0.7036, 屈折率 ($n_D^{26.8}$) 1.3940, 沸點 96.5—97.0°C.
- (9) Methyl cyclohexane 著者等に依り越後西山系 gasoline より分離せられたる純成分にして、比重 ($d_4^{19.8}$) 0.7543, 屈折率 ($n_D^{19.8}$) 1.4166, 沸點 100.75—101.0°C.
- (10) Ether 日本純藥會社製の Ethyl ether を金屬 Natrium にて乾燥し更に精溜し中間溜出部を使用せり。比重 (d_4^{15}) 0.7196, 沸點 34.59—34.69°C.
- (11) Methyl alcohol 純良市販品を石灰と共に約 16 時間煮沸し、次に有効なる精溜管を附し精溜す。
- (12) Ethyl alcohol 日本純藥會社の製品を更に注意して精溜し、蒸溜範圍 78.24—78.34°C の部分を探る。比重 (d_4^{15}) 0.79594 にして C_2H_5OH 含量 99.23% にして水分以外の不純物を含まず。
- (13) Normal propyl alcohol 市販品を石灰と共に蒸溜を反復し、石灰を加へ貯藏し使用に當り濾過す。比重 ($d_4^{21.8}$) 0.8035, 屈折率 ($n_D^{21.8}$) 1.3844, 沸點 96—97°C.
- (14) Normal butyl alcohol Kahlbaum 社製のものを石灰と共に蒸溜を反復す。比重 ($d_4^{24.8}$) 0.8056, 屈折率 ($n_D^{24.8}$) 1.3974, 沸點 117.6—117.9°C.
- (15) Isobutyl alcohol 以上と同様に精製す。比重 ($d_4^{24.8}$) 0.7979, 屈折率 ($n_D^{21.9}$) 1.3942, 沸點 107.1—107.6°C.
- (16) Amyl alcohol 市販品を同様に精製す。比重 ($d_4^{21.9}$) 0.8086, 屈折率 ($n_D^{21.9}$) 1.4056, 沸點 129.5—130.2°C.
- (17) Fusel oil 甘藷醱酵よりの製品にして石灰と共に約 20 時間煮沸し脱水し更に蒸溜す。
- (18) Aceton 純品を酸性亞硫酸曹達の濃液に混合して得たる結晶を Alkali にて分解し依て得たる Aceton 液を蒸溜し、鹽化石灰にて Aceton を分離し更に鹽化石灰にて脱水す。
- (19) Benzol 結晶性純製品。

3. 自然發火溫度測定裝置及び實驗方法

本研究に使用した自然發火溫度測定裝置は、緒言に於て述べた通り Moore 氏の裝置を改良したものである。即ち主として直徑 20 mm. 高さ 50 mm. 内容 14 c.c. の白金圓筒を直徑 11 cm. 高さ

10.5 cm. の軟鋼塊に間隙なく填込み、上蓋の中央孔より可檢試料を注入し得可からしめたものである。此の軟鋼塊を下方より加熱し白金圓筒の底は Thermo-couple で時々刻々に温度を測定し圓筒内には殆ど同温度に加熱せられたる酸素を白金管より毎秒 0.6 cc. の割合に送入する。而して上方より注入器に依り 0.006 cc. の可燃性液體を注入し燃焼するや否やを検し燃焼せしめ得る最低温度を求むるのである。試料注入器として更に新に圖の如き装置を考案して使用した。



圖に於て Threeway cock *E* は硝子管に依り硝子製球 *A* に、又硝子肉厚毛細管に依り他の Threeway cock *A* に、更に又護謨管に依り水銀受器 *C* に連絡する。又 *A* は硝子製細管に依り内徑極めて小なる尖端 *D* に通ずる。而して *F* は小なる水銀受器にして毛細管に依り *B* に通ずる。*BE* 間の毛細管には目盛を附ける。今注入器の *A* の上部を試料を以て充し、其他の部分の水銀を以て充せる後 *G* 管より空氣を、*F* より水銀を吸入して細管 *BE* の中部に適當量の空氣 *IJ* を挟む。而して *B* を閉ぢ *E* に依り細管 *BE* と護謨管 *L* とを連絡し *L* を壓して空氣 *IJ* を壓縮して *E* を閉づ。然る後 *E* を廻轉して細管 *BE* と *A* とを急に連絡すれば空氣 *IJ* は急に膨脹して原容積に復し従て夫に相當する量の試料を *D* より射出せしめる。是れに依り空氣 *IJ* の量と其の壓縮比とを適當に選

べば極めて一定せる少量の試料を一定の壓力の下に D より射出せしむることが出来る。本研究に就ては IJ の長さを 12 mm. とし之れを 6 mm. に壓縮し毎回 0.006 cc. の試料を注入することが出来た。

4. 可燃性液體の自然發火温度

以上の装置及び方法に依り酸素中に於て各種の可燃性液體の自然發火温度を測定し次の如き結果を得た。

可燃性液體の自然發火温度

可燃性液體	自然發火温度(°C)	可燃性液體	自然發火温度(°C)
(1) Aero-gasoline	310	(11) Methyl alcohol	>513
(2) Kerosene	267	(12) Ethyl alcohol (99.2%)	340
(3) Normal hexane	285	(13) n-propyl alcohol	328
(4) Normal hexane (不純)	310	(14) n-butyl alcohol	334
(5) Methyl cyclopentane	329	(15) Isobutyl alcohol	364
(6) Cyclohexane	318	(16) Amyl alcohol	332
(7) Isoheptane	290	(17) Fusel oil	322
(8) Normal heptane	298	(18) Acetone	>504
(9) Methyl cyclohexane	312	(19) Benzol	>513
(10) Ether	200		

上表に依り Gasoline は Kerosene よりも自然發火温度高く、即ち石油製品の中で沸點の低きものは其の高きものに比し一般に自然發火温度が高い。又一般に Naphthene hydrocarbons は Paraffine hydrocarbons に比し自然發火温度が高く、Aromatic hydrocarbons は更に高い。

Ether は自然發火温度が極めて低きに反し、Alcohol 類は何れも著しく高き自然發火温度を示し、Fusel oil が高き自然發火温度を有するは其の主成分が Amyl alcohol 等の高級 Alcohols から成る爲めである。Acetone も亦極めて高き自然發火温度を有する。

斯の如き各種可燃性物質の自然發火温度の高低は其の化學的構造の差異に基くものである。Naphthene hydrocarbons, Aromatic hydrocarbons, 及び Alcohol 類の自然發火温度の特に高きは内燃機燃料の見地から重要な意義がある。

5. 自然發火温度に對する水の影響

Alcohol 及び Ether に就き是等に微量の水の混在する場合に其の自然發火温度が如何に影響せらるゝかを研究した。其の結果は次表に示される。

自然發火温度に對する水の影響

可燃性液體	加へたる水の重量%	自然發火温度(°C)
Ethyl alcohol	0.8	340
"	2.0	354
"	4.6	373
"	8.1	391
"	21.2	414
"	49.0	428
n-propyl alcohol	0	328
"	1.82	336
"	1.95	334
"	7.27	489
"	8.70	490
"	11.92	494
Ethyl ether	0	200
"	1.08	200

即ち上表に依り Alcohol 類に於ては少量の水の附加に依て已に著しく其の自然發火温度を高める。此の影響の顯著なることは決して水に依て Alcohol の稀釋せらるゝことゝしては豫期し難き程度である。元來本装置に依る自然發火温度は白金表面に於ける燃焼に關するものであるから以上の水の影響は Alcohols の白金面に於ける Surface Combustion を retard する所の水の Catalytic action に歸す可きものと考ふ。Ethyl ether の場合には斯の如き水の影響を認めることが出来ない。

6. 總 括

(1) 可燃物の自然發火温度を測定する Moore 氏装置を改良し且測定條件を一定して各種多數の可燃物の酸素中に於ける自然發火温度を測定した。

(2) Aromatic hydrocarbons, Naphthene hydrocarbons, Alcohols, Acetone 等は極めて高き自然發火温度を示す。

(3) Alcohol 類は其の含水量に依て其の自然發火温度に大なる差異を生ずる。即ち無水の Alcohols は自然發火温度最も低く水の量の増加に従ひ急激に其の自然發火温度を高める。水の混在に依て Alcohols の自然發火温度が上昇することは、測定装置たる白金圓筒の白金表面に於ける Alcohol の燃焼に對し、之れを抑制する所の水の Catalytic action と考へられる。

(4) Ether に於ては斯の如き水の影響が無い。

本實驗には雇員茂呂徳三氏熱心に共同従事したことを附記して置く。