

石油ガス中の無声放電反応について

今川 博* 鍵山安弘** 内藤永祥*** 田中良枝*

A Study on the Silent Discharge in Petroleum Gas

Hiroshi IMAGAWA, Yasuhiro KAGIYAMA,
Eisho NAITO and Yoshie TANAKA

Abstract

The silent electric discharge in petroleum gas with all glass discharge tube of 0.3 cm discharge gap and alternating current of 60^{Hz}, 15KV was carried out and the composition of the gas phase and liquid product was studied.

Hydrocarbons higher than C₃ disappears almost completely after discharge of 3 hours and the contents of hydrogen and methane increase strongly in gas phase.

The existence of hydrocarbons higher than C₂₀ in the liquid product can be expected from its mean molecular weight, which varied with discharge time from 230 to 190.

The iodine value of liquid products changes from 2,01 to 1,3 during the discharge and when compared with mean molecular weight, it appears that the liquid compound contains more than one double bonds as mean.

The extraordinary high molecular weight and highly unsaturate character of liquid product suggest the importance of reactions at the inner wall of discharge tube.

Through the period of discharge, the concentration of all gaseous components shows a straight line relation suggesting the presence of close connection among their reaction velocities.

1. 緒 言

気体（まれに液体）内に放電して化学反応を起こさせることは古くから知られている。放電反応はその初動が電子の衝撃にあるため、普通の方法では生成困難な化合物が容易に生成しえられる場合も多い。有機気体中の放電反応についてもかなり多数の報告がある¹⁾が一般に放電管内の生成物はいちぢるしく多数に上るため詳細な反応機構の解明は困難である。また放電管内に起こる各種反応中から所望の反応を撰択し他を制御することが困難であるため、電力消費の大きい点は別としても、実用に供するには困難が多い。われわれはさきに、ペーゾール蒸気と各種無機気体との反応を研究²⁾したが、このたび、石油ガス中の無声放電を行ない若干の知見をえたのでここに報告する。

2. 研究の方法

2.1 原料ガス

市販のプロパンガスを用いた。製造元の分析によるとその組成は Table 1 のごとくであるが、このガスを濃硫酸で洗浄するとガスの体積は半減し多量の不飽和炭化水素を含むことがわかった。ガスクロマトグラフ法で分析した結果は Table 2, Table 3 のごとくである。

Table 1.
Composition of commercial petroleum gas.

Constituents	Vol %
C ₂ H ₆	0.86
C ₃ H ₈	65.0
n-C ₄ H ₁₀	11.7
i-C ₄ H ₁₀	24.7
s-compound	0.0x

* 工業化学教室

** 徳山曹達工業KK.

*** 東洋レーヨンKK.

† 今川 博 岡吉 健 昭和33年6月19日電化協会山口地方大会講演

る。

クロマトグラフ装置は島津製 GC2B 型で用いたカラムは DOP (ジオクチルフタレート), DEF (ジエチルフォルムアマイド), シリコン DC 550, などを固定相とし長さ 3 m である。DOP は同炭素数のパラフィンとオレフィンの分離ができず, この点は DEF がすぐれている。シリコン DC550 は DOP と類似である。

成分の同定は推定試料添加法, 硫酸洗浄による不飽和炭化水素の消去などによった。添加する炭化水素は C₃ まではグリニャー法で製造し, C₄ は市販の試薬を用いた。

Table 2.
Composition of commercial petroleum gas.

Constituents	Vol %
CH ₄	1.8
C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	1.1
C ₃ H ₆	32
C ₃ H ₈	34
i-C ₄ H ₁₀	14
n-C ₄ H ₁₀ , i-C ₄ H ₈ , C ₄ H ₈	11
trans 2-C ₄ H ₈	3.6
cis 2-C ₄ H ₈	2.5

Table 3.
Composition of commercial petroleum gas washed with concentrated sulfuric acid.

Constituents	Vol %
CH ₄	4.9
C ₂ H ₆	2.1
C ₃ H ₈	65.5
i-C ₄ H ₁₀	17.1
n-C ₄ H ₁₀	10.4

このような組成複雑なガスを試料とすることは反応機構研究の目的からは不適當であるが, 実用的な見地からは意味があると思われる。ことに, 炭化水素中の放電はたとえ単一の成分から出発しても一度放電を開始すれば, 放電管内には各種の炭化水素を生じるのであるから結果の複雑性は大差ないと考えて上記の試料を用いた。

2.2 実験装置と実験法

Fig. 1 に示す。放電管はガラス製ジーメンス型で概略の大きさは, 外径 57cm, 全長 38cm, 放電壁の距離 0.3cm, ガラス肉厚 0.1cm, 放電有効体積 140cc, 放電空間全容積 240cc である。電源は低圧トランス, 高圧トランスの 1 組からなり, 60 サイクル, 100V を用

いて 8, 10, 12.5, 15KV を高圧トランス 2 次端子に発生する。放電管の内筒には 5% 芒硝溶液を入れ, この中に導線を挿入した。また, 放電管の外壁には細目の銅網を巻きそれぞれ高圧に接続した。測定装置が不調で高圧側の電流測定は行なわなかったが高圧トランス 1 次側の電流は 15KV において 0.3A を示したから高圧側の電流は概略 2mA 程度である。図のごとく放電管内の気圧を測定する水銀マンネーター, 油状生成物捕集用受器, ガス送込, 排出管などをとりつけた。実験の方法としては, 放電管内に少量ずつガスを流しながら放電する方法と, 常圧のガスを封入して放電する方法の両方を行なって見たが, 後者の方が液体生成物の収量ははるかに多く, 操作も簡単であるから, ガスを封入して放電する方法で実験を行なった。また放電電圧は 12.5KV ではじめて液体物質を生成し, 10KV では 3 時間放電するも液体物質は生成しないので, 12.5KV よりもさらに高い 15KV を主として用いた。

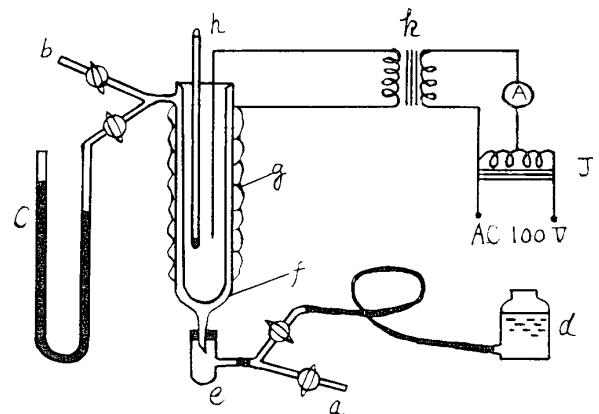


Fig. 1. Apparatus for silent discharge
a: Gas inlet b: Gas outlet c: Mercury manometer
d: Levelling bottle e: Liquid products collector
f: Discharge tube g: Copper gauze
h: Thermometer j: Low voltage transformer
k: High voltage transformer.

2.3 放電管内の生成物の分析

2.3.1 不飽和炭化水素, 水素

不飽和炭化水素はヘンベル吸収ピペットを用い, 濃硫酸に吸収させて測定した。

水素はヘンベル吸収ピペットを用い, ピクリン酸—パラジウム吸収液に吸収させて測定した。

2.3.2 ガスクロマトグラフによる気体炭化水素の分析

2.1 で述べた方法によった。

2.3.3 ガスクロマトグラフによる液体炭化水素の分析

低沸点化合物に対しては DEF カラム (設定温度

25°C), DOP (設定温度 140°C), 高沸点化合物に対してはシリコン DC550 (設定温度 200°C) を主として用いた。同定は推定物質添加法を主とし C₅~C₇ までの正パラフィン, C₅~C₇ までのジメチルパラフィン, 2,2,4 トリメチルペンタン, 2,3,5 トリメチルヘキサン, 正デカンなど試薬を入手できるかぎり用いたが, クロマトグラム上には17個のピークがあり, この方法で同定できないものがあった。これらの物質は同系炭化水素において, 保持容量の対数が炭素数に比例する関係を利用し, Fig. 2 を用いて同定した。液体生成物中に C₃, C₄ 炭化水素が含まれているが, これらは高級炭化水素中に溶解しているのであろう。液体物質中には後に述べるように C₁₆ 以上の炭化水素が存在すると思われるが, 高沸点のため上記3種のカラムでは分析できなかった。

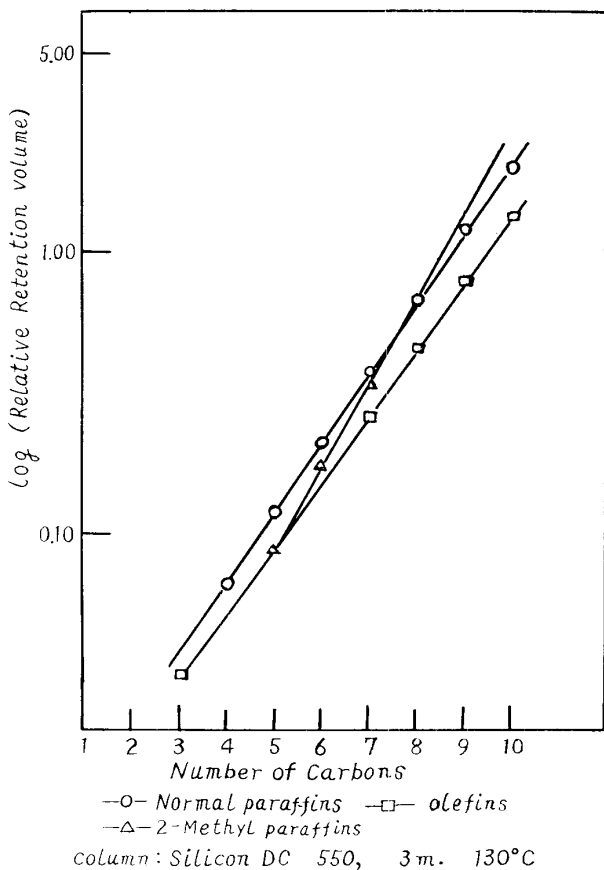


Fig. 2. log (relative Retention volume) vs. number of carbon.

2.3.4 液状炭化水素の平均分子量, ヨウ素価, 屈折率
平均分子量はベンゾールを溶媒として氷点降下法でもとめた。

ヨウ素価は1塩化ヨウ素を用いる方法によった。屈折率は室温でアッペ屈折計を用いて行なった。

3. 実験の結果と考察

3.1 放電管内の気体の圧変化

15KV, 12.5KVで放電しつつあるときの時間と管内圧力の関係は Fig. 3 である。放電間隙内に直接温度計や熱電対を入れることができず内筒の芒硝溶液の温度を気体の温度とみなして圧の補正を行なったから幾分の誤差はまぬがれないと思えるが, 放電管内でははげしい重合または縮合が行なわれていることがわかる。

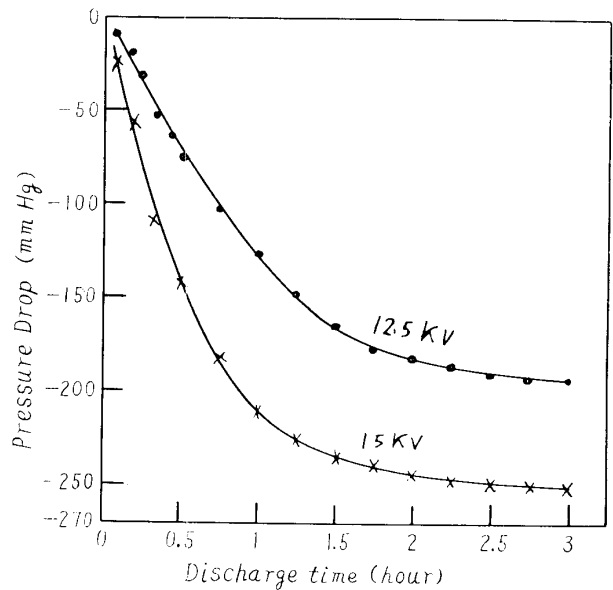


Fig. 3. Pressure drop in discharge tube during discharge.

3.2 放電管内の気体組成の変化

3.2.1 水素, 飽和炭化水素, 不飽和炭化水素の消長

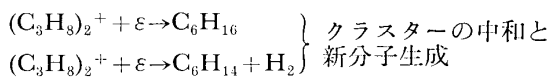
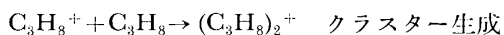
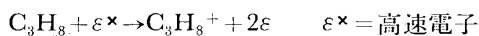
Fig. 4 は放電中の放電管内の水素, 飽和炭化水素, 不飽和炭化水素の変化を示すものである。飽和炭化水素は水素と不飽和炭化水素を全体から差引いた残りとしてもとめた。原ガスは飽和, 不飽和の炭化水素を同量含むにかかわらず不飽和炭化水素の減少の大きいのは水素添加反応の起こることが一因と思えるが, 気相中にメタンのような飽和炭化水素が増加することも原因と考えられる。

3.2.2 放電管内の気体組成の変化

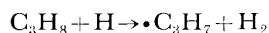
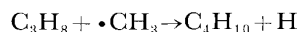
30分ごとに気体試料を採取してガスクロマトグラフで分析した結果は Fig. 5 である。炭素数3以上の炭化水素は急激に減少するに反し水素は急増し, メタン, C₂ 炭化水素もかなりの増加を示す。C₂ 炭化水素が極大を示すのは C₃ 以上のものが極度に減少して, C₂ 炭化水素の生成が消失に追いつかぬためであろう。

放電管内では水素は最も安定で, メタンがこれにつ

ぎ、全体の傾向として炭化水素は高級となる程反応性が大きいように見える。放電管内の反応としては、たとえばプロパンを例にとると、



のようなイオンクラスターにもとづく反応と、



その他

のような遊離基にもとづく反応が考えられるが、いずれが主体かは明らかでない。放電管内の反応は電子の衝撃が原因であるが、この反応は α 線の衝撃による反応と類似の点がある。

こころみに、各種気体の空気を基準にしての、 α 線によるイオン化係数²⁾を比べて見ると H_2 (0.23), CH_4 (1.06), C_2H_4 (1.40), C_2H_6 (1.65), C_2H_6 (2.02), C_3H_8 (3.05), C_4H_{10} (4.02), C_5H_{12} (4.85), C_6H_6 (4.80)のごとくで放電管内の反応性と、ほぼ併行関係があるように見えるのは興味がある。しかしながら、これから直ちに、イオン生成すなわちイオンクラスター反応が主体であるとは速断できないであろう。

炭化水素から遊離基を生成するためのエネルギーは大ざっぱにいて、数電子³⁾ボルトとなっているが、この値を直接用いて論じるならば放電管内では遊離基の反応が圧倒的と考えざるをえなくなる。小数の例であるが、 CH_4^+ 生成のための電子のエネルギーは最少限13.1³⁾電子ボルトであり C_2H_4^+ は10.8, C_2H_2^+ は11.2, C_6H_6^+ は9.8などの値と比較して遊離基生成は極めて容易と考えられるからである。水素の解離エネルギーは4.3電子ボルトであるが、解離を起すには基底状態から3重項状態への励起が必要であり、このため電子の有すべきエネルギーは11.4電子ボルト以上を必要とする。炭素の場合⁵⁾、その原子気体 $\text{S}^2\text{P}^2(^3\text{P})$ を基準にとると $\text{SP}^3(^3\text{S})$ にもち来たすために4.2電子ボルトを要し、さらに実際に SP^3 結合を形成するためには、なお7電子ボルトだけ励起する必要があるとの記述があり、7電子ボルトは確定的とはいえぬようであるが、この数値を用いると11電子ボルト以上の電子によって、はじめて遊離基を生じることになるやも知れず、エネルギー的に見てイオン化と大同少異となるわけである。また炭化水素が複雑になる程解離は起こりやすい傾向にあるから前記の放電管内の各気体の反応

の傾向を、イオン化の難易で判断せねばならぬ理由もない。結局反応がイオンのか、遊離基によるかは判定しがたく、おそらく、どちらも起こっているであろう。

つぎに、同時刻における各種気体の濃度(%)を C_3 炭化水素のそれに対比するとFig. 6のようにほぼ直線を与える。これはある炭化水素の濃度 m_{Ci} が $m_{Ci} = m^0_{Ci} + \theta m_{C_3}$: m :定数の関係であり $dm_{Ci}/dt = \theta dm_{C_3}/dt$ から、各気体の生成、消失速度は相互に比例関係を有することを示し、興味がある。

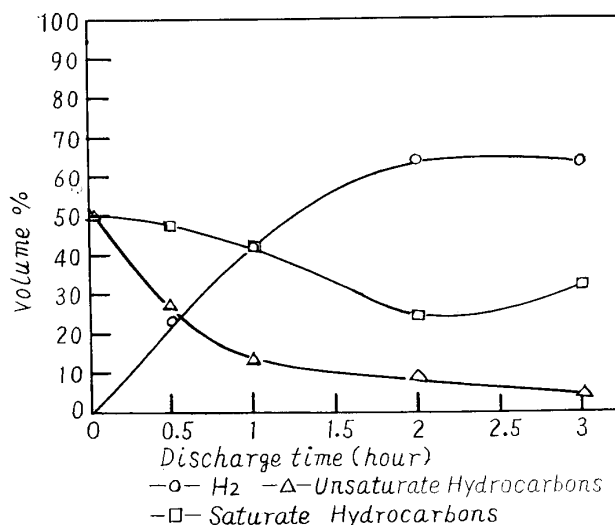


Fig. 4. The change of gas composition in the discharge tube during the discharge.

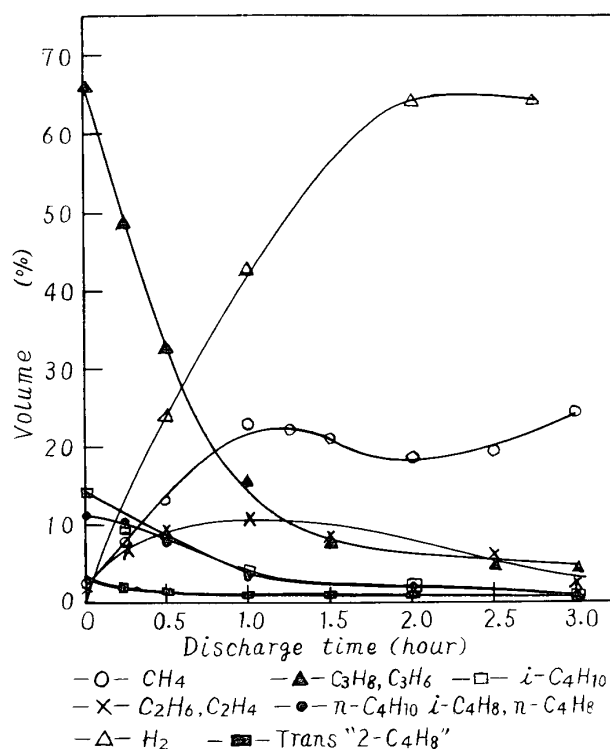


Fig. 5. The change of gas composition in the discharge tube during the discharge.

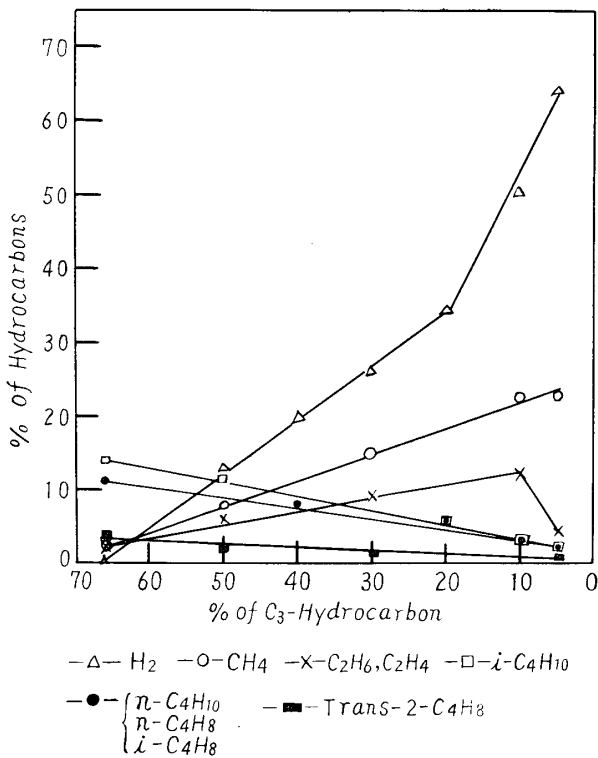


Fig. 6. The concentration change of various hydrocarbons referred to that of C₃-hydrocarbons.

3.3 放電管内の液体生成物

3.3.1 放電時間と液体物質生成量

Fig. 7 に示す。液体生成物は最初管壁に附着し徐々

に降下して受器に集るものであるからあまり厳密なことは望めない。15分の放電では生成物量0となっているが、管壁には液体の附着がみとめられた。原ガスの1モル当りの重さ45.9gと3時間放電後の残気体の重さ9.5g、3時間放電後の管内圧降下率33%から計算すると原ガスの87%が液体となり残部が水素、メタンなどとして残ることになる。

3.3.2 液体生成物の減圧分別蒸留、留分の屈折率

各留分の秤量は行なえなかったが、減圧蒸留の各留分の性質は Table 4 のごとくである。正デカンの常圧沸点174°Cと比べて、液体試料中には余程の高分子物質を含むことがわかる。各留分のクロマトグラムはいずれも10個以上のピークを示し、このような混合物の屈折率にはたいした意味がないが、一応測定したので Table 5 にしめす。

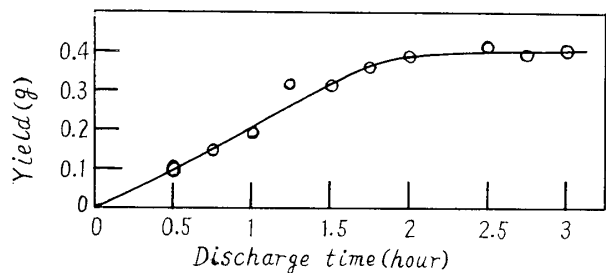


Fig. 7. The yield of the liquid product referred to discharge time.

Table 4. The reduced pressure distillation of liquid product.

Fraction	Distillation temp. °C	Distillation pressure mmHg	
1	35~ 50	105	Colourless Transparent High fluidity
2	50~ 70	"	" "
3	70~ 90	"	" "
4	90~110	"	" "
5	110~130	"	Paleyellow Transparent "
6	130~150	"	" Viscous
7	90~110	12	" ↓ Strong
8	110~130	10	↓ Conc
9	130~150	"	
10	150~170	"	
11	170~183	"	
Residue	183~	"	Brown black high viscosity

Table 5. The Refractive Index of liquid products.

Fraction number	Desitillation temp. °C	Desitillation pressure mmHg	Refractive index
Original liquid	—	—	1.4696
2	50~70	105	1.4158
4	90~110	//	1.4300
6	130~150	//	1.4462
8	110~130	10	1.4560
10	150~170	//	1.4690

3.3.3 液体生成物の平均分子量

液体生成物の平均分子量と放電時間の関係は Fig. 8 のごとく、放電時間が長くなると、平均分子量は小さくなる。これは本実験の場合、気相中の母体炭化水素の平均分子量が次第に下るため、放電気体を流動させれば関係はまた変わるであろう。平均分子量がいちじるしく大きいことは注目に価する。炭素数15のパラフィンを考えても分子量は212であるから平均分子量230という場合、炭素数20程度の物質の存在は予想に難くない。このような高度の重合が気相中で比較的短時間に生起することは不自然で、液体成分が管壁に付着しているとき強度の重合作用を起こすように考えられる。管壁反応は1つの研究課題と考えられる。

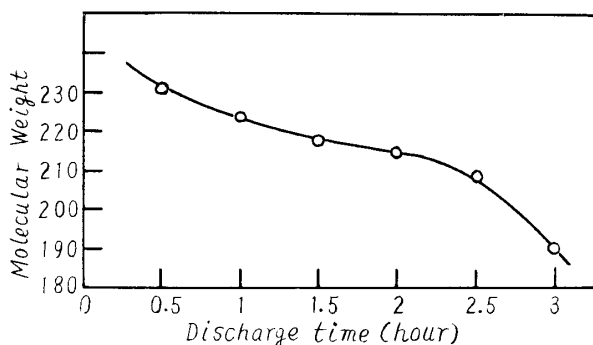


Fig. 8. The mean molecular weight of liquid product and discharge time.

3.3.4 液体生成物のヨウ素価, 平均二重結合数

液体生成物のヨウ素価を測定し、さらに上記の平均分子量を用いて1分子当りの2重結合数を算出すると Fig. 9 のようになる。放電初期の生成物が不飽和度は高く、後期にすすむにつれて不飽和度は下る。液体生成物の母体たる石油ガスの組成はパラフィンとオレフィンがほとんど同モルであったから簡単な重合反応を考えれば1分子当りの2重結合数は0.5近くでよいはずである。実際は最小の2重結合数が1.3に近く、平均的な意味で、液体生成物は不飽和化合物ばかりであるということになる。これについて、やはり考えられ

るのは管壁の反応である。管壁は熱エネルギーを外部に逃す作用もあるが、一方においてイオン電流の終点であり、管壁に付着した炭化水素はここで強度の水素離脱、縮合などを起こして高分子化が急速に進む結果、水素離脱の空位は完全にみだされず2重結合に変わるのではないかと考えられる。

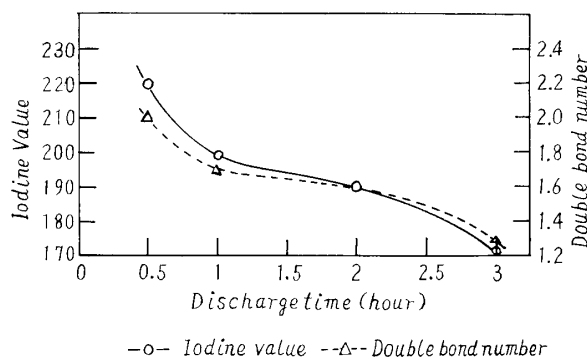


Fig. 9. The Iodine value of liquid products and discharge time.

放電の後期にすすむにつれ不飽和度が下るのは、放電管内に蓄積した水素による水素添加反応がつよくなることも原因であるが、Fig. 4 に見るごとく、気相中の気体の不飽和度が減っていることも原因となりうるであろう。

3.3.5 液体生成物の組成

上記のごとき分留や放電時間を15分、2時間、3時間などに区切ることによってえた各試料についてガスクロマトグラフ分析を行なったが、どの試料もクロマトグラム上に同種のピーク多数を生じ、有効な分離はできなかった。クロマトグラム上には17個のピークがあり、さきに述べたような方法で同定しえた成分は11種である。未同定のもはそのままとし、同定しえた最高級炭化水素たるデカンまでを1区切りとして各成分の100分率をもとめると Table 6 のごとくである。未同定物質の100分率はもとめてない。各炭化水素の100分率を炭素数に対して画くと Fig. 10, Fig. 11 のご

とくである。

Table 6. Composition of liquid product.

Matter	Weight %	
	Discharge time 15 min.	Discharge time 3hrs.
C ₃ , Olefine	0.5	2.7
n-Butane	2	4.1
n-Pentane	1.2	0.8
n-Hexane	3.6	2.6
C ₇ , Olefine	1.5	0.7
2, 2, 4,-Trimethyl Pentane	7.2	3.6
C ₈ -Olefine	2.6	2.3
2, 2, 5,-Trimethyl Hexane	9.9	4.9
C ₉ -Olefine	7.9	4.8
C ₁₀ -Olefine	10.9	17
n-Decane	14.9	16.8

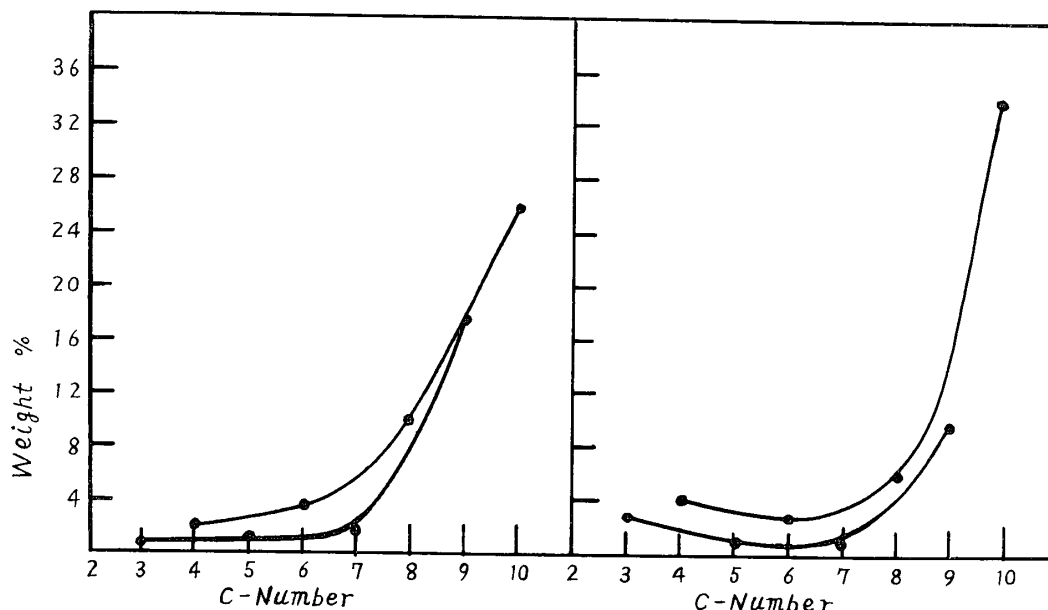


Fig. 10. Contents of various hydrocarbons in liquid product vs. number of carbons.
(Discharge time 15 min.).

Fig. 11. Contents of various hydrocarbons in liquid product vs. number of carbons.
(Discharge time 3hrs.).

図において興味あることは、炭素数偶数の炭化水素が奇数のそれよりも常に多量なことである。放電管内の反応形式としては、さきに述べたように、イオンクラスターの生成分解に関する反応、遊離基の反応などがあるが、いずれにせよ、付加、重合などは2個の粒子の衝突によって行なわれ、3重衝突は無視できると考え、かりに偶数炭素数の粒子の数を a 個、奇数炭素

数の粒子の数を b 個とすると、2重衝突によって偶数炭素数を生じる組み合わせと、奇数炭素数を生じる組み合わせとの比は $(a^2+b^2)/ab$ となり、 a, b の大小にかかわらず、この比率は常に1より大である。このような簡単な考え方で十分とは思えないが、2重衝突を主体と考えることは無理ではないから、1つの要因にはなりえるであろう。

4. 総 括

放電間隙0.3cmのガラス製放電管（ジューメンズ型）で60 \sim 15KVの交流を用い、石油ガス中に放電して気相の組成変化、液体生成物の諸性質などを研究した。この際ガスは放電管中に封入し、流動させなかった。また、炭化水素の分析はガスクロマトグラフ法によった。

放電により、C₃以上の高級炭化水素は消失し、多量の水素とメタン、C₂炭化水素を生じ残部は液体となる。3時間の放電による液体の収率は原ガスの重量の87%くらいである。液体生成物の平均分子量は放電時間で変るが、放電時間が長いほど小さくなる。放電の初期と終期で240 \sim 190程度の値である。

これらの値および減圧蒸留の結果から、液体生成物中にはC₂₀以上の炭化水素を含むと予想せられる。また液体生成物のヨウ素価は、放電の初期に大きく後期に小さく、220 \sim 170で、平均分子量を用いて、平均の二重結合含有数をもとめると2 \sim 1.3となり、液体生成物はいちじるしく不飽和性が高い。

このような不飽和度の高い大分子を生じる反応は、気相中よりもむしろ放電管の内壁に付着した液体生成物に対して2次的に起こるように考えられ、管壁の反

応が重要と考えられる。

液体生成物の分離はデカンまでしか行ないえなかったが、この範囲において、偶数炭素数の炭化水素はつねに、奇数個の炭化水素よりも多量に生成する傾向が見られ、これは、付加、重合などの反応が主として2分子衝突によるためであると一応の説明を行なった。

放電管内の反応機構は不明であるが、たとえばC₃一炭化水素の濃度を横軸にとり、他の気体の濃度を縦軸にとって画くと、ほぼ直線関係を与え、このことから各気体の生成または消失の速度の間には比例性があることが推察せられる。

参 考 文 献

- 1) 井上英一, 電気化学, 22, 668 (1954) 23, 18, 76, 403, 452, 574, 647 (1955) 24, 33 (1956)
- 1) G. Glockler and, S.C. Lind The Electrochemistry of Gases and other Dielectrics. J. Wiley NY. (1939) p. 140 \sim 203
- 2) International Critical Table Vol 6. p. 122 (1929)
- 3) 田中豊助, 遊離基の化学, 化学同人 (1963) p. 17
- 4) G. Glockler and S.C. Lind, The Electrochemistry and other Dielectrics. of Gases J. Wiley NY. (1939) p. 368
- 5) クールソン, 化学結合論 (関, 干原, 鈴木訳) 岩波 (1963) p. 192