

JAERI-M

7 8 7 5

固体触媒存在下におけるCO-H₂混合気体
の電子線照射効果

1978年10月

永井士郎・松田光司・新井英彦・畠田元義

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

固体触媒存在下におけるCO-H₂混合気体の
電子線照射効果

日本原子力研究所大阪研究所

永井 士郎・松田 光司

新井 英彦・畠田 元義

(1978年8月29日受理)

COとH₂の放射線反応に対する触媒存在の効果を, Fischer-Tropsch触媒を中心にして検討した結果を述べる。COとH₂の反応に関する研究は, 将来においても十分確保できると考えられるCOとH₂を原料として化学工業に有用な物質を合成する上で, 放射線化学が如何なる役割を果し得るかを見出すことを目的とするものである。この研究は, 均一気相系における反応, および触媒存在下における反応の両面から進められているが, 本報告は, COとH₂の放射線反応に対する固体触媒存在の効果を検討した結果を述べたものである。研究の対象とした固体触媒は, ケイソウ土(KG)に担持したFe-Cu(Fischer-Tropsch触媒), シリカゲル, グラファイト, 銀, およびクロミア-酸化亜鉛である。

Fischer-Tropsch触媒の存在により, COとH₂混合気体の触媒反応で生成するオレフィン類, および気相中に照射により生成するアルデヒド類の水素化が起ることが見出された。また, シリカゲルが電子線照射下において炭化水素合成に対する触媒作用を示すこと, COとH₂の反応に対してほとんど効果を示さない固体も存在すること等の知見を得ることができた。

JAERI-M 7875

Effects of Electron Beam Irradiation on Gas Mixture of Carbon Monoxide and Hydrogen in the Presence of Solid Catalysts

Siro NAGAI, Koji MATSUDA, Hidehiko ARAI and
Motoyoshi HATADA

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received August 29, 1978)

Considering that radiation chemistry may contribute to solve the future problem of chemical resources, studies have been carried out to find how radiation chemistry plays a role in synthesizing organic raw materials for future chemical industries from carbon monoxide and hydrogen. The studies are in two projects; radiation chemical reaction of the mixture in gas phase, and the same with solid catalyst in which we have participated since fiscal 1975.

This report describes the studies over the past three years on the radiation chemical reactions of carbon monoxide and hydrogen in the presence of various solid catalysts. The catalysts studied were Fe-Cu catalyst supported on diatomaceous earth (Fischer-Tropsch catalyst), silica gel, graphite, Ag, and chromia-zinc oxide.

The presence of Fischer-Tropsch catalyst, whose effects were studied in most detail, proves to favor the hydrogenation reaction of olefins produced catalytically, and of aldehydes produced radiation chemically in gas phase. Studies on the other solid catalysts revealed that silica gel exhibits catalytic selectivity for the reaction producing hydrocarbons and that there exist solids entirely inactive to radiation chemical reaction of the gas mixture.

Keywords: Radiation Effect, Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures, Fischer-Tropsch Catalyst, Catalytic Reaction, Electron Beam Irradiation

目 次

| | |
|---|----|
| 1. 序 言 | 1 |
| 2. Van de Graaff 加速器による電子線の照射効果 | 3 |
| 2.1 Fe-Cu-KG 触媒存在下におけるCO-H ₂ 混合気体の照射効果 | 3 |
| 2.1.1 実験法 | 3 |
| 2.1.2 実験結果と考察 | 3 |
| 2.2 その他の触媒存在下におけるCO-H ₂ 混合気体の照射効果 | 13 |
| 2.2.1 実験法 | 13 |
| 2.2.2 実験結果と考察 | 13 |
| 3. 低エネルギー高線量率加速器による電子線の照射効果 | 18 |
| 3.1 はじめに | 18 |
| 3.2 実験装置 | 19 |
| 3.3 電子線の線量測定 | 22 |
| 3.4 気相CO-H ₂ 混合系の電子線照射効果 | 24 |
| 3.5 スピントラッピング法による気相ラジカルの検出 | 32 |
| 3.5.1 はじめに | 32 |
| 3.5.2 実験法 | 32 |
| 3.5.3 実験結果と考察 | 32 |
| 3.6 固体表面に吸着したCO-H ₂ 混合気体の照射により生成するラジカル | 41 |
| 3.6.1 はじめに | 41 |
| 3.6.2 実験法 | 41 |
| 3.6.3 実験結果と考察 | 41 |
| 3.7 前照射気体の固体触媒上での反応 | 44 |
| 3.7.1 はじめに | 44 |
| 3.7.2 前照射気体のFe-Cu-KG触媒上での反応 | 44 |
| 3.7.2.1 実験法 | 44 |
| 3.7.2.2 実験結果と考察 | 44 |
| 3.7.3 循環気相反応装置による実験 | 49 |
| 3.7.3.1 実験法 | 49 |
| 3.7.3.2 実験結果と考察 | 49 |
| 3.8 固体触媒存在下における反応 | 53 |
| 3.8.1 はじめに | 53 |
| 3.8.2 Fe-Cu-KG 触媒存在下の照射効果 | 53 |

| | |
|--|----|
| 3.8.2.1 実験法 | 53 |
| 3.8.2.2 実験結果と考察 | 53 |
| 3.8.3 グラファイトあるいはシリカゲル存在下の照射効果 | 60 |
| 3.8.3.1 実験法 | 60 |
| 3.8.3.2 実験結果と考察 | 60 |
| 3.8.4 MgO 存在下におけるCO-H ₂ -N ₂ O の照射効果 | 60 |
| 3.8.4.1 はじめに | 65 |
| 3.8.4.2 実験法 | 65 |
| 3.8.4.3 実験結果と考察 | 65 |
| 3.8.5 その他の触媒存在下における照射効果 | 71 |
| 3.8.5.1 銀存在下における反応 | 71 |
| 3.8.5.2 Cr ₂ O ₃ ・ZnO 存在下における反応 | 71 |
| 4. まとめと今後の問題 | 72 |
| 謝 辞 | 75 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Preface | 1 |
| 2. Irradiation effects of electron beams from a Van de Graaff accelerator | 3 |
| 2.1 Irradiation effects on the gas mixtures of CO and H ₂ in the presence of Fe-Cu-KG catalyst | 3 |
| 2.1.1 Experimental methods | 3 |
| 2.1.2 Results and discussion | 3 |
| 2.2 Irradiation effects on the gas mixtures of CO and H ₂ in the presence of other solid catalysts | 13 |
| 2.2.1 Experimental methods | 13 |
| 2.2.2 Results and discussion | 13 |
| 3. Irradiation effects of electron beams from a high dose rate accelerator of rectified transformer type | 18 |
| 3.1 General introduction | 18 |
| 3.2 Experimental set-up | 19 |
| 3.3 Dosimetry of the electron beams | 22 |
| 3.4 Irradiation effects of the gas mixtures of CO and H ₂ | 24 |
| 3.5 Detection of radicals produced in the gas mixtures of CO and H ₂ by the spin trapping technique | 32 |
| 3.5.1 Introduction | 32 |
| 3.5.2 Experimental methods | 32 |
| 3.5.3 Results and discussion | 32 |
| 3.6 Radicals produced by γ -irradiation of the gas mixture of CO and H ₂ adsorbed on solid surfaces | 41 |
| 3.6.1 Introduction | 41 |
| 3.6.2 Experimental methods | 41 |
| 3.6.3 Results and discussion | 41 |
| 3.7 Reactions of the preirradiated gas mixtures on solid catalysts | 44 |
| 3.7.1 Introduction | 44 |
| 3.7.2 Reactions of the preirradiated gas mixtures on Fe-Cu-KG catalyst | 44 |
| 3.7.2.1 Experimental methods | 44 |
| 3.7.2.2 Results and discussion | 44 |
| 3.7.3 Experiments with an apparatus for irradiation under gas circulation | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.7.3.1 Experimental methods | 49 |
| 3.7.3.2 Results and discussion | 49 |
| 3.8 Irradiation effects on the gas mixtures of CO and H ₂ in the presence of solid catalysts | 53 |
| 3.8.1 Introduction | 53 |
| 3.8.2 Irradiation effects in the presence of Fe-Cu-KG catalyst .. | 53 |
| 3.8.2.1 Experimental methods | 53 |
| 3.8.2.2 Results and discussion | 53 |
| 3.8.3 Irradiation effects in the presence of graphite or silica gel | 60 |
| 3.8.3.1 Experimental methods | 60 |
| 3.8.3.2 Results and discussion | 60 |
| 3.8.4 Irradiation effects on the gas mixtures of CO, H ₂ and N ₂ O in the presence of magnesium oxide | 60 |
| 3.8.4.1 Introduction | 65 |
| 3.8.4.2 Experimental methods | 65 |
| 3.8.4.3 Results and discussion | 65 |
| 3.8.5 Irradiation effects on the gas mixtures of CO and H ₂ in the presence of solid catalysts of other types | 71 |
| 3.8.5.1 Reactions in the presence of Ag | 71 |
| 3.8.5.2 Reactions in the presence of Cr ₂ O ₃ ·ZnO | 71 |
| 4. Summary and problems in future | 72 |
| Acknowledgement | 75 |

1. 序 言

COとH₂混合ガスの放射線反応¹⁾については、古くから、LindらによるRnのα線を用いた研究を初めとして、MoseleyらによるF.P.による照射の研究、Mikhailovらの115 eV 電子線による照射の研究、またDouglasらによるCOとトリチウム(³H₂)の反応の研究等が行われている。

COと³H₂の反応については、最近、Beattieにより、圧力、温度、添加物の効果がより詳しく調べられた。これらの研究から、COとH₂混合ガスの放射線照射により、CO₂、水、メタン、エチレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリコール、グリオキザール等の化合物およびC、H、Oからなる白色固体が生成することが明かにされ、これらのうちいくつかのプロダクトについてはその反応機構が上述のBeattieにより考察されている。

一方、触媒を用いてCOとH₂混合ガスから炭化水素と含酸素化合物を合成することができることは、1923年にFischerとTropschにより発見された。²⁾この発見は、150気圧、400℃の反応条件で、アルカリを添加したFe触媒を用いてなされたが、当時における石油合成の重要性から、その後主として炭化水素の合成を目標として、Fe触媒、Ni触媒、Co触媒等を用いて研究が進められた。ドイツでは、一時期このFischer-Tropsch法による石油合成の工業化も行われた。このように、触媒によるCOとH₂混合ガスからの炭化水素合成の研究は古くから工業化をめざしたものであったが、同じ原料からのアルコールの合成、CO₂とH₂混合ガスからの炭化水素の合成等の関連研究や、反応機構の研究等基礎的な面からも活発な研究がなされた。最近では、ガスクロマトグラフ、マススペクトロメータ等の分析機器、LEED、電子分光法等の表面現象測定機器の発達や実験技術の進展により、より綿密かつ正確な研究が行われるようになってきた。

COとH₂混合ガスは、石炭、石油等化石燃料の枯渇が予想される将来においても十分に確保できる資源の一つと考えられ、これを原料として将来の化学工業に有用な材料を合成する目的に対して、我々の研究分野である放射線化学が如何なる寄与を果し得るかを検討することは重要な意義があると考えられる。この観点から、大阪研究所において昭和49年度からCOとH₂の放射線化学反応の研究が始められ、我々はその一環として触媒存在下における反応を重点にして研究を進めた。COとH₂混合ガスを放射線照射すると、前述のように、多種多彩なプロダクトが生成することはすでに明かにされているが、そのことは、照射により種々の反応が並列して起ることを意味している。我々の目的は、この複雑な、かつ非選択的に起る反応が、触媒の存在によってある特定の反応だけが優先し、そのためにある特定の化合物を得ることができるかどうかを見出すことにある。

触媒を放射線照射することにより、その触媒能が変化することは古くから知られた事実であり、³⁾Fischer-Tropsch触媒の照射効果についてもすでに2,3の研究がなされている。Clarkeらは、酸化鉄触媒をあらかじめγ線照射すると、非照射の場合に比べて炭化水素合成の活性が40%上⁴⁾がること、また、その触媒活性がより長期にわたって持続することを見出した。Pichlerら⁵⁾は、高圧におけるCOとH₂混合ガスからの高分子量パラフィンの生成に注目し、RuO₂触媒を用いγ線照射することにより反応が比較的低温(≤140℃)においても進行することを見出した。

Pichlerら⁶⁾はさらに、RuCl₃あるいはRuO₂触媒存在下でCO-H₂混合ガスのγ線照射を行い、CO転換率は非照射の場合に比べ50~70%上昇するが、ガス状および液状の低沸点化合物が生成するためにポリメチレン収量は減少し、同時に分子量分布も低分子量側へシフトすることを見出した。このPichlerらによる研究は、低線量率のγ線を用いて行われたものであり、我々の目的とする研究を行うためには、より線量率の高い電子線を用いる方が望しいと思われる。我々はまず、Van de Graaff加速器からの電子線を用いてFe系のFischer-Tropsch触媒存在下で起るCOとH₂の反応の研究から着手した。昭和50年度からは、新に設置された低エネルギー高線量率加速器の使用が可能になり、この加速器を用いて、Van de Graaff加速器による実験から得られた知識をもとに、Fischer-Tropsch触媒をふくむ種々の触媒存在下における反応の研究を行ってきた。

現在、我々の研究は進展途上にあるが、Fe系Fischer-Tropsch触媒存在の効果はほど明かになり、また、触媒作用を示さないシリカゲルが、電子線照射下では炭化水素合成に対する活性を示すこと等の知見を得ることができた。これら今までに得られた結果を整理して考察することは、今後の研究に対して重要な意味があると考えられる。

参考文献

- 1) W.H. Beattie, Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, LA-4658 (1971), and references cited therein.
- 2) M. Niwa, Shokubai-Kogaku Koza 6, Shokubai-Hanno (1), Chizinhokan (1967), Chap. 3.
- 3) E.H. Taylor, "Advances in Catalysis", vol.18, Academic Press (1968), New York, N.Y., p.111.
- 4) R.W. Clarke and E.J. Gibson, Nature, 180, 140 (1957); E.J. Gibson, R.W. Clarke, T.A. Dorling, and D. Pope, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva (1958), vol.29, p.312.
- 5) H. Pichler and B. Firnhaber, Brennstoff-Chem., 44, 33 (1963); Angew. Chem., 75, 166 (1963).
- 6) H. Pichler and F. Bellstedt, Erdöl und Kohle, 26, 560 (1973).

2. Van de Graaff 加速器による電子線の照射効果

2.1 Fe-Cu-KG 触媒存在下におけるCO-H₂混合ガスの照射効果¹⁾

2.1.1 実験法

実験に用いた反応容器をFig. 1に示した。容器はステンレス製で、長さ220、巾50、深さ7mm、内容積69mlである（以下FIXCAT-Iと略称）。容器の照射窓には厚さ30μのTi フォイルを用いた。FIXCAT-Iの底部には、加熱用ヒーターおよびパッキングを保護するための水冷管を設けた。FIXCAT-Iに触媒を充てんし、ポンベからのCOおよびH₂ガスを流通させた。COおよびH₂の流量は、減圧弁付属のローター・メーター型流量計を用いてそれぞれ測定した。反応容器通過後の流量は、油差圧計を用いて測定したが、後、サーマル・マス・フローメーター（Ueshima-Brooks, type 5810）にとりかえた。ローター・メーターによる測定値は誤差が大きいので、未反応時にガスクロマトグラフから求めたH₂とCOとの濃度比も原料ガス組成を求める場合の参考にした。電子線照射は、Van de Graaff (V. d. G.) 加速器を用い、加速電圧1.5 MeV、電流20～100μAで行った。

反応系および分析系をFig. 2に示した。反応後のガスは、ステンレススチール管（内径3mm）で操作室へ導き、ガスクロマトグラフ（Yanagimoto G-80）を用いて水素炎イオン化検出器（FID）、および熱伝導度検出器（TCD）により分析した。FID用カラムにはVz-7(6m)を、またTCD用には活性炭カラム(1.2m)を用いた。この方法により、H₂、CO、CO₂および炭化水素が同時に分析できる。H₂、CO、CO₂およびCH₄のモル感度は絶対法により決定した。C₂以上の炭化水素のモル感度は、CH₄の感度を基準として炭化水素のC数に比例すると仮定した。炭化水素のうち、ヘキセン以上の高沸点成分は収量が少く、分析に長時間を要するため分析を省略した。

反応中の触媒温度は、クロメルーアルメル熱電対により測定した。触媒温度の制御にOhkura EC 7Aを用いたが、触媒層の温度分布を均一とするのは、とくに電子線照射時には困難であった。触媒温度および反応ガス流量の記録の一例をFig. 3に示した。

ケイソウ土(KG)に担持させたFeを主成分とするFischer-Tropsch触媒(Fe-Cu-KG、重量比4:1:5)は、Kodamaらの方法²⁾で作製した。

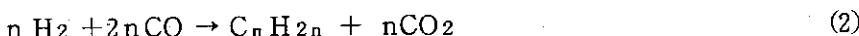
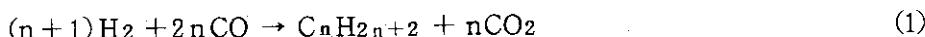
2.1.2 実験結果と考察

電子線照射中および照射後に測定したガスクロマトグラムの典型的な例をFig. 4およびFig. 5に示した。各ピークの同定は、Toyoshimaのガスクロマトグラム³⁾および標準試料のretention time(保持時間)から同定した。Table 1には、ガスクロマトグラフ分析および反応ガスの流量から求めたプロダクト収量を実験条件とともに示した。第1列および第3列のデータがFe-Cu-KG触媒による熱反応、第2列が同じ触媒存在下での電子線照射による反応によるものである。いずれの場合にも主なプロダクトはCO₂および炭化水素で、収量は不明であるがH₂Oの生成もみられた。触媒非存在下におけるCO-H₂混合ガスの電子線照射により生成が確認されているホル⁴⁾

ムアルデヒド、アセトアルデヒド等の含酸素化合物は検出されなかった。反応前後の物質収支はいずれのrunにおいても20%以内であり、実験に用いた装置および分析法では十分満足すべきと考えられる。

Table 1から、CO₂および炭化水素とくに低級炭化水素の収量は、照射により著しく増加することが分かる。また、C₃、C₄およびC₅炭化水素における飽和／不飽和の比は、照射により増加するが、一方、照射を行わずに触媒温度を上げた場合には逆に減少する傾向にある。したがって、この実験で見出された照射効果が、単に照射による温度上昇のみでないことが明かである。

CO-H₂混合ガスのFe-Cu-KG触媒による反応は、次式(1)および(2)で表わされる。



いま、反応(1)と(2)が同じ確率で起り、平均のnを3と仮定すると、反応ガス中のモル比H₂:CO:CO₂:全炭化水素は次式(3)により計算できる。

$$(1-x) : (a - \frac{12}{7}x) : \frac{6}{7}x : \frac{2}{7}x \quad (3)$$

ここでxは原料ガス(CO/H₂=a)から消費されたH₂のモル分率である。Table 1に示した実験における反応ガス中の各成分のモル分率をTable 2に示した。()内の数値は、(3)式を用いて実測値に合うように求めた計算値である。計算値は、熱反応の場合には実測値と比較的よく一致している。電子線を照射した場合(run No. 22076-19)は、COの減少量が大きく、実測値に合うxの値を見出すことは不可能である。このことは、電子線照射により起るCO-H₂混合ガスの反応が式(1)、(2)のみでは説明されず、さらにCOガスが触媒上で消費される反応も起ることを意味している。

前述したように、飽和炭化水素／不飽和炭化水素のモル比は、電子線照射により増加することが見出されたが、この比は照射時間とともに徐々に減少する傾向を示した。このようなプロダクト収量の経時変化は、触媒表面の変化を意味しており、上述したように照射中のCOの減少量が多いことから、触媒にふくまれるメタルのカルボニル化あるいはカーバイド化によるものであろうと想像される。これを確認するため、Fe-Cu-KGをあらかじめCOで処理して、この触媒による反応の検討を行った。300°Cに保った触媒上にCOガスを1時間接触流通させた。この前処理した触媒存在下でCO-H₂混合ガスの電子線照射を行ったところ、得られるプロダクトの分布は、同じ触媒による同じ温度における熱反応によるものとはほぼ同じであり、飽和炭化水素／不飽和炭化水素のモル比の増大はみられなかった。このことは、電子線照射効果が触媒の表面状態と密接に関連することを示しており、前述のメタルのカルボニル化、カーバイド化等、式(1)、(2)によらずにCOの消費される反応を促進するものであろうと考えられる。

Table 3は、反応ガス組成(mole%)におよばす原料ガス組成比CO/H₂の変化を検討した一連の実験の結果である。組成比CO/H₂=0.29, 1および6.6をもつ3種の原料ガスのFe-Cu-KG触媒存在下における照射および非照射による結果をそれぞれ比較したもので、反応ガスのガスクロマトグラフにより検出されたH₂からn-ヘキサンに至る全化合物の収量を100として各成分のmole%を示した。

Table 3 の結果は、照射による CO の消費が著しく、CO₂の収量が増加することを示している。また、炭化水素の収量は非照射の場合に比べてやゝ多い。炭化水素のうち、メタン、エチレン＋エタンおよびプロパンの濃度は非照射の場合に比較して増加するが、C₄以上の炭化水素の濃度は触媒温度が高い場合には逆に減少する。また、プロピレン、ブテンおよびペンテン等オレフィン類の濃度は、熱反応ではそれぞれに対応するパラフィンの濃度と comparable かあるいはそれ以上であるが、電子線照射により著しく減少する。これらの事実は、先に述べたCO/H₂=1.44の結果 (Table 1)と一致している。

これらの実験結果から、原料ガス中の CO の分率が多い場合には、照射による CO の消費が著しく、またCO₂の収量も多いことが分かる。一方、炭化水素の収量は、原料ガス中の CO の分率が少いほど照射により著しく増加する。

次に、触媒洗浄時に見出された使用後の触媒とH₂との反応について述べる。Fe-Cu-KG触媒を用いてCO-H₂混合ガスの反応を約 5 時間調べた後、触媒を 300°Cに保ってH₂ガスを流通させた。ガスクロマトグラフにはH₂, CO, CO₂ および炭化水素が検出され、炭化水素の主成分は飽和炭化水素であった。次にH₂ガスのflowを止め、Ar ガスを流通させると初期には不飽和炭化水素を主成分とする炭化水素が検出されたが、その量は時間とともに減少し消失した。Arガスの代りにH₂ガスを再び流通させると炭化水素の生成が認められた。これらの事実は、使用後の触媒表面に反応生成物が吸着しているのみでなく、吸着 CO が残存しているか、あるいはメタルカルボニル、メタルカーバイド等が存在して、それらがH₂と反応して炭化水素を生成することを示すものと考えられる。

最後に、プランク実験として触媒非存在下でCO-H₂混合ガス (CO/H₂=1あるいは5) を 1.5 MeV, 80 μAで電子線照射した。反応ガスのガスクロマトグラムには若干のプロダクトが検出されたが、それらの生成量は極く微量であり、本実験に用いたガス流通式で均一気相系の照射効果を検討するためにはさらに高線量率の電子線を用いて実験を行う必要がある。

以上の結果をまとめると、Fe-Cu-KG 存在下におけるCO-H₂混合ガスの照射効果についていくつかの知見が得られた。その主なものを列挙すると、(1) 照射生成物は、同じ触媒による熱反応の場合と同じで、CO₂, H₂O および炭化水素であり、触媒非存在下の電子線照射で見出されているホルムアルデヒド、メタノール等の含酸素化合物は検出できなかった。(2) 電子線照射により原料ガス中の CO の消費が著しく、またCO₂の収量も増加する。(3) 触媒による熱反応では、オレフィン類は対応するパラフィン類と同程度が、あるいはそれ以上生成するが、照射によりそれらの相対比は逆転する。(4) 触媒を予め CO で処理することにより照射効果は認められなくなる。これらの実験事実は、のちに述べるように高線量率の電子線を用いた実験でも見出され、そこではより詳細かつ正確な実験がなされた。したがって考察は 3.8 にゆずる。

参 考 文 献

- 1) A portion of this study was reported by M. Hatada and K. Matsuda in Rad. Phys. Chem., 10, 195(1977).
- 2) S. Kodama, K. Tarama, T. Ohshima and K. Fujita, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Ed.), 44, 663 (1941).
- 3) I. Toyoshima, private communication.
- 4) T. Sugiura, S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M, 6260, 4(1975); JAERI-M, 6702, 4 (1976).

Table 1. Product Yields of the Reaction of Hydrogen and Carbon Monoxide ($\text{CO}/\text{H}_2=1.44$) in the Presence of Fe-Cu-KG Catalyst (Fe:Cu:Diatomaceous earth=4:1:5) with or without Irradiation

| | Run No. | 22076-17 | 22076-19 | 22076-23 |
|---|--|----------|----------|----------|
| Flow rate of reactant gas (ml/min) | | 54 | 54 | 54 |
| Flow rate of residual gas (ml/min) | | 49 | 35.5 | 44 |
| Gas contraction (%) | | 9.3 | 34.3 | 18.5 |
| Temperature of catalyst ($^{\circ}\text{C}$) | max | 256 | 276 | 336 |
| | min | 161 | 157 | 216 |
| Electron beam current (μA) | | 0 | 50 | 0 |
| Products (gr/m ³ -reactant gas) | | | | |
| CO ₂ | | 100 | 511.1 | 301.9 |
| CH ₄ | | 1.1 | 24.7 | 8.1 |
| C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄ | | 1.6 | 21.4 | 8.7 |
| C ₃ H ₈ | | 0.8 | 5.3 | 1.6 |
| C ₃ H ₆ | | 1.3 | 2.6 | 4.5 |
| Gasol | i-C ₄ H ₁₀ | 0.01 | 0.1 | 0.1 |
| | n-C ₄ H ₁₀ | 0.4 | 1.8 | 1.0 |
| | 1-C ₄ H ₈ | 0.4 | 0.9 | 1.3 |
| | trans-2-C ₄ H ₈ | 0.6 | 1.3 | 1.4 |
| | cis-2-C ₄ H ₈ | 0.4 | 1.1 | 1.3 |
| Benzine | n-C ₅ H ₁₂ | 0.3 | 1.4 | 0.7 |
| | 1-C ₅ H ₁₀ | 0.06 | 0.06 | 0.9 |
| | trans-2-C ₅ H ₁₀ | 0.4 | 0.5 | 3.7 |
| | cis-2-C ₅ H ₁₀ | 0.1 | 0.1 | 1.0 |
| | n-C ₆ H ₁₄ | 0.3 | 1.0 | 2.4 |

Table 2. Stoichiometry between the Reactant Gas and Products

| Run No. | $a = CO/H_2$ | Flow rate (ml/min) | Beam curr. (μA) | Temperature($^{\circ}C$) | | x | Composition of the reacted gas (vol %) | | | C_nH_m |
|----------|--------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|-----|---------------|---|----------------|-----------------|---------------|
| | | | | Max | Min | | H ₂ | CO | CO ₂ | |
| 22076-17 | 1.44 | 54 | 0 | 256 | 161 | 0.11 (0.1) | 39.8 (39.8) | 55.2 (55.5) | 3.7 (3.7) | 1.31 (1.3) |
| 22076-23 | 1.44 | 54 | 0 | 336 | 216 | 0.26 (0.4) | 37.3 (33.3) | 41.8 (41.7) | 14.9 (18.9) | 6.72 (6.1) |
| 22076-19 | 1.44 | 54 | 50 | 276 | 157 | 0.34 - | 41.0 - | 23.8 - | 25.7 - | 9.45 - |
| Kodama* | 0.96 | 65 | 0 | 275 | 275 | (0.3) | 46.9 (48.4) | 29.2 (30.8) | 18.8 (14.8) | 3.4 (8.9) |

Calculated values are given in ().

*) S. Kodama, et al. J. Chem. Soc. Japan, 44, 663 (1941), Run No.5 in Table 1.

Table 3. Composition of Reacted Gases in the Reaction of CO and H₂ in the Presence of Fe-Cu-KG Catalyst (4:1:5) with or without irradiation

| Flow rate (ml/min) | H ₂ CO | 48 14 | 50 50 | 50 50 | 10 66 |
|--|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Temperature of catalyst (°C) | max. min. | 315 225 | 270 185 | 248 163 | 283 203 |
| Electron beam current (μA) | 0 | 50 | 0 | 50 | 0 |
| Composition of reacted gas (mole %) | | | | | |
| H ₂ | 77.24 | 77.75 | 52.77 | 39.42 | 14.37 |
| CO | 17.79 | 6.68 | 46.47 | 29.00 | 68.10 |
| CO ₂ | 4.28 | 13.30 | 0.60 | 26.09 | 15.86 |
| CH ₄ | 0.30 | 1.30 | 0.06 | 2.82 | 0.79 |
| C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ | 0.12 | 0.48 | 0.02 | 0.99 | 0.36 |
| C ₃ H ₈ | 0.06 | 0.23 | 0.00 | 0.33 | 0.02 |
| C ₃ H ₆ | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.49 | 0.20 |
| i-C ₄ H ₁₀ | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0.04 | 0.12 | 0.00 | 0.13 | 0.00 |
| i-C ₄ H ₈ +1-C ₄ H ₈ | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.07 |
| trans-2-C ₄ H ₈ | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.16 | 0.04 |
| cis-2-C ₄ H ₈ | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.11 | 0.03 |
| n-C ₅ H ₁₂ | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.08 | 0.01 |
| 1-C ₅ H ₁₀ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 |
| trans-2-C ₅ H ₁₀ | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.04 |
| cis-2-C ₅ H ₁₀ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.02 |
| n-C ₆ H ₁₂ | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.01 |

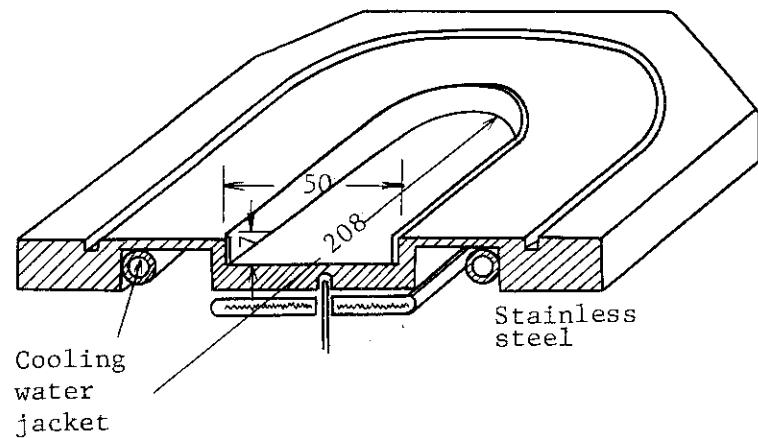


Fig. 1 Schematic of flow reactor, FIXCAT-I.

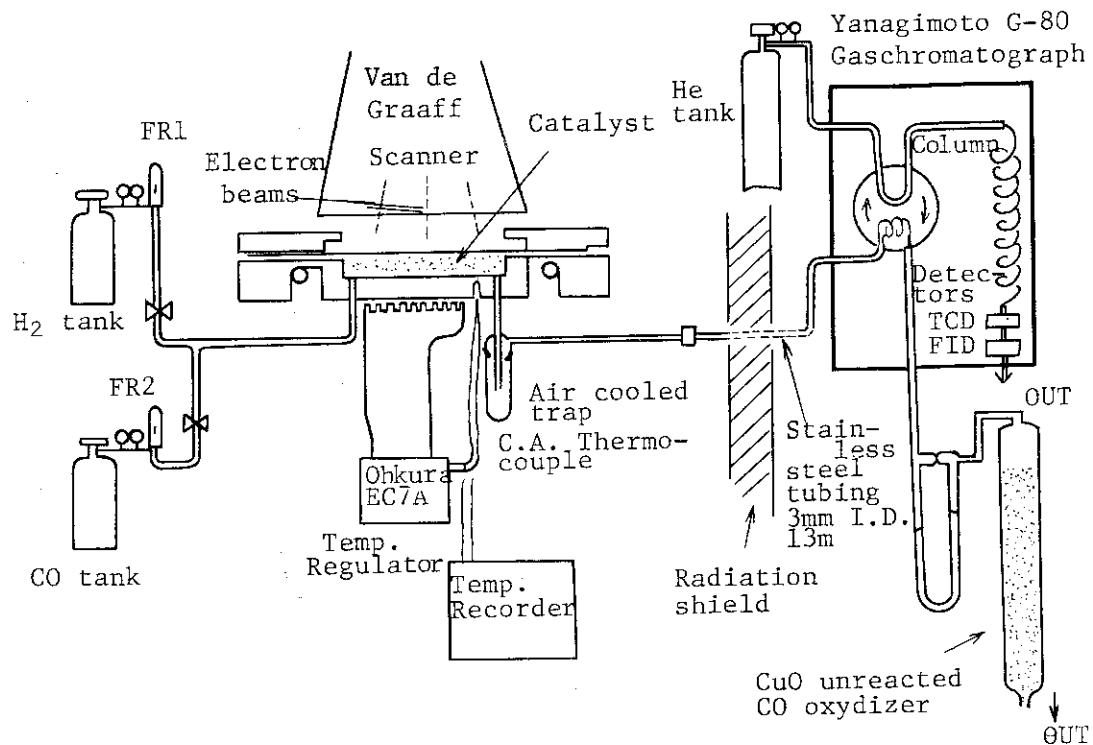


Fig. 2 Schematic of reaction and analysis systems.

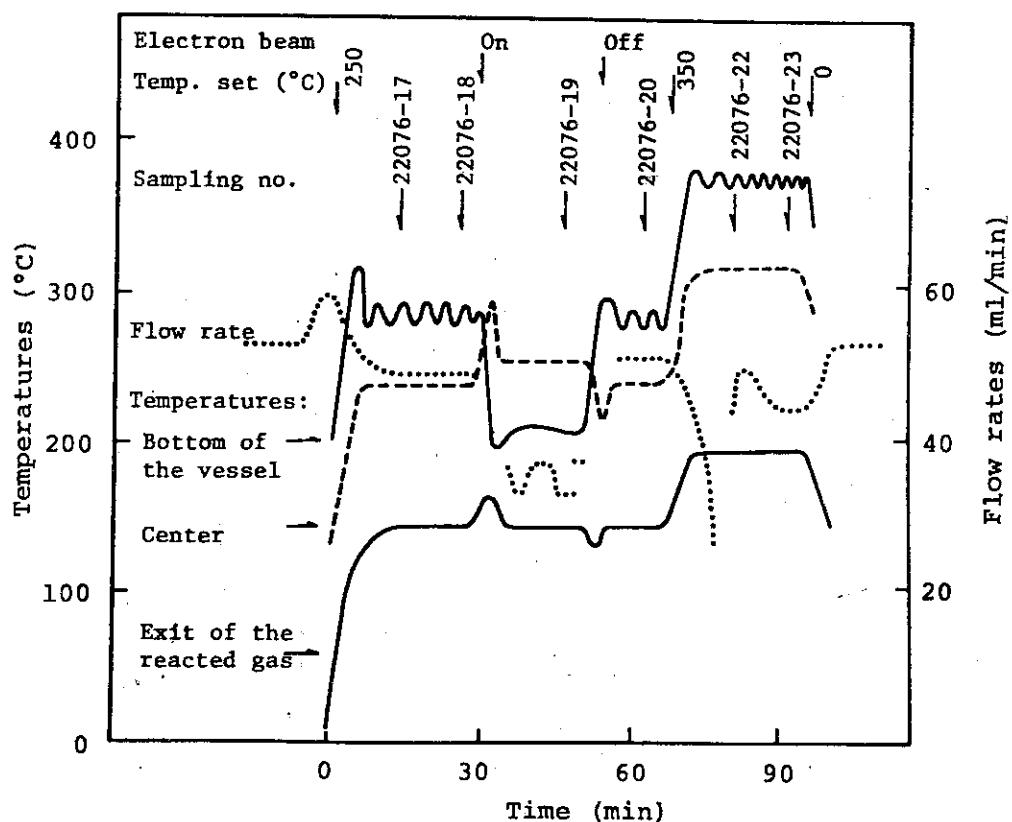


Fig. 3 Recording traces of reaction temperatures and flow rates during experiment.

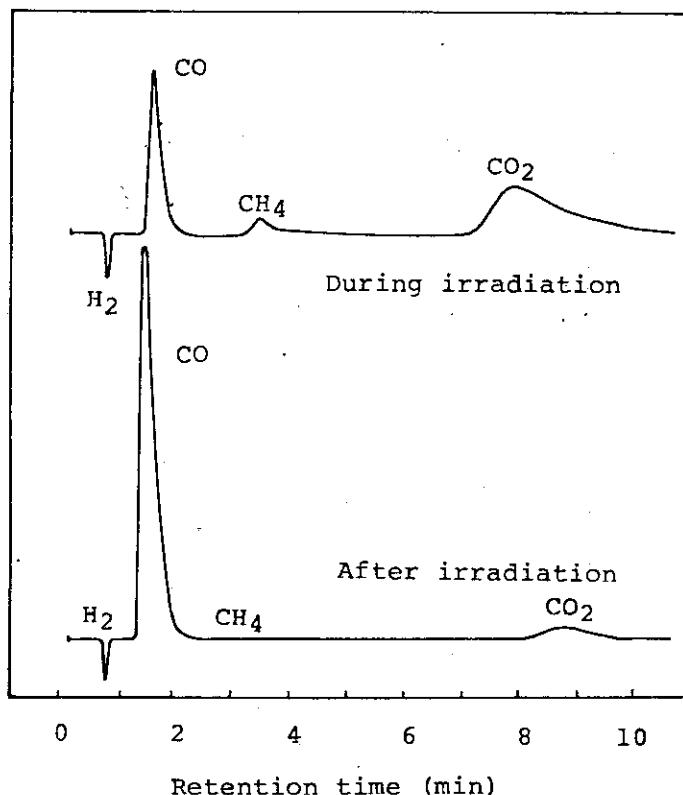


Fig. 4 Typical example of gaschromatograms obtained during and after electron beam irradiation on active charcoal columns with a thermal conductivity detector.

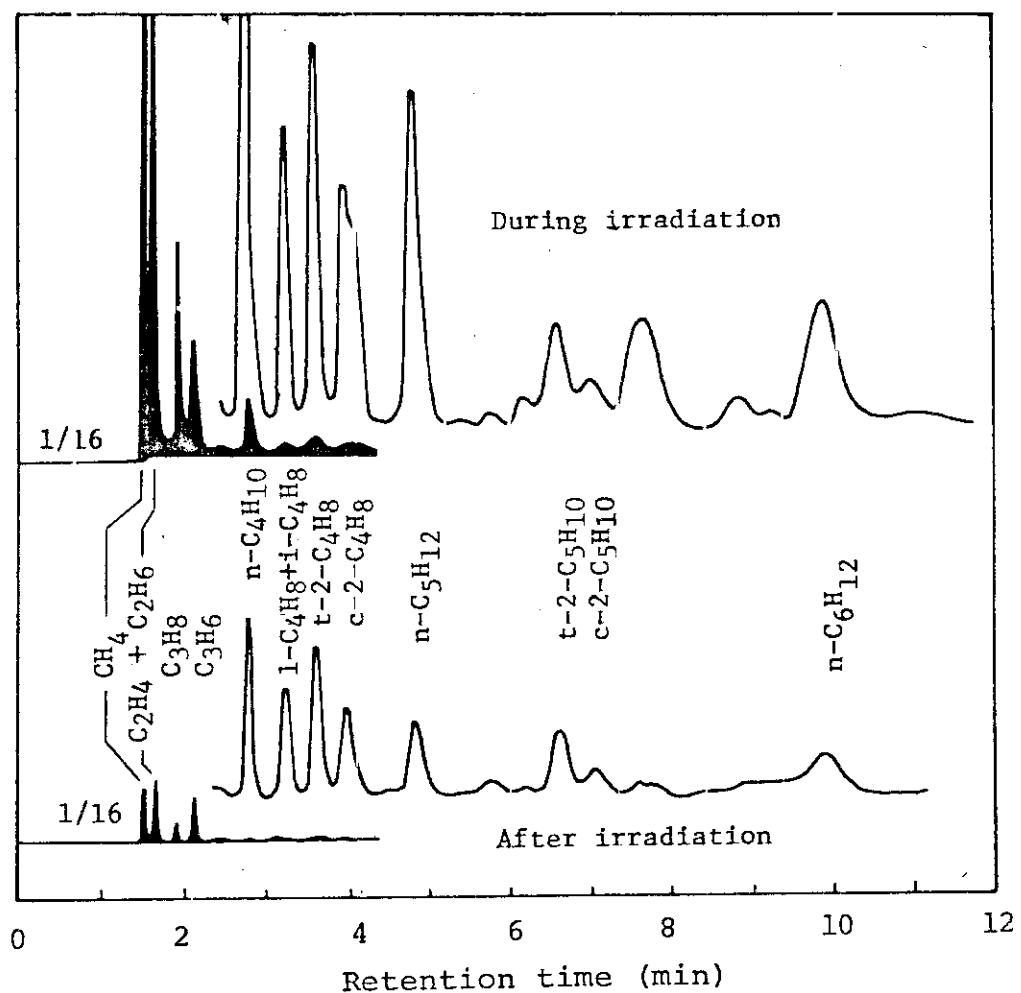


Fig. 5 Typical example of gaschromatograms obtained during and after electron beam irradiation on Vz-7 columns with a flame ionization detector.

2.2 その他の触媒存在下におけるCO-H₂混合気体の照射効果

2.2.1 実験法

用いた触媒はケイソウ土 (KG), 鉄担持ケイソウ土 (Fe-KG, 重量比 1:1), コバルト担持ケイソウ土 (Co-KG, 1:1), ルテニウム担持アルミナ (Ru-Al₂O₃, 0.005:1) および MnO₂担持ケイソウ土 (MnO₂-KG, 1.5:1) である。Fe-KG, Co-KG および MnO₂-KG 触媒は、対応する硝酸塩水溶液にケイソウ土を浸漬し、加熱によりそれぞれ酸化鉄、酸化コバルト、酸化マンガンとケイソウ土との混合物としたのち, H₂ガスにより還元して調製した。Ru-Al₂O₃は市販品（日本ENGELHARD社）をそのまま用いた。実験装置および生成物分析法は 2.1で述べたものと同じである。

2.2.2 実験結果と考察

まず, Fischer-Tropsch 触媒の担体として用いられ、また我々が実際にFe触媒の担体として用いたケイソウ土 (KG) 存在下での反応について述べる。KG 存在下での熱および電子線照射によるプロダクト収量をTable 1 に示した。295°Cの熱反応では、微量のCO₂および炭化水素の生成がみられ、炭化水素の主成分はメタンとオレフィン類である。これらプロダクトの生成は、KG 中に含まれる金属不純物、あるいはF IXCAT-I 反応容器の壁によるものと考えられる。電子線照射によりCO₂の収量のみが増加し、炭化水素の収量は減少する。とくにオレフィン類は検出されなくなる。このことは電子線によるオレフィンの水素化を意味している。

Fe-KG 触媒存在下の反応は、2.1 でのべたFe-Cu-KG触媒による反応との比較もありやゝ詳しく検討した。代表的な実験結果をTable 1 に示した。まず、100°Cにおいては熱反応によるプロダクトの生成はみられず、200°Cおよび300°Cにおける熱反応ではCO₂および炭化水素が検出され、それら収量は経時変化を示すことが見出された。200°Cではプロダクト収量は反応時間とともにやゝ増加、一方300°Cでは逆に減少の傾向を示した。C₃, C₄ およびC₅オレフィンの収量は反応するパラフィンのそれより大である。

電子線照射を行うと、触媒温度は不均一となり、したがってTable 1 に示した2つの照射実験 (Run No. 92476-17 および 92476-20) のデータを温度の均一な熱反応 (Run No. 92476-15, および 92476-19) のデータとそれぞれ比較するのは厳密には正しくない。しかしながら、Run No. 92476-17 のデータは、明かに照射によりプロダクト収量が増加することを示している。またRun No. 92476-20 のデータはCO₂およびメタンの収量が多く、C₂以上の炭化水素の収量が少いことを示しており、熱反応による結果とは異なる。さらに、C₃, C₄ およびC₅のオレフィンは照射によっても対応するパラフィンより多く生成するが、それらの相対比は熱反応によるよりもかなり低い。これらの事実は、電子線照射によりオレフィンの水素化が起ること、触媒温度が比較的低い場合には電子線照射は炭化水素の生成に有利に働くが、温度が高くなるとC₂以上の炭化水素の生成を抑え、メタンの生成を有利とすることを意味している。

Co-KG触媒を用いた実験の結果をTable 2 に示した。100°Cにおいては熱反応生成物は検出されず、200°Cおよび300°Cにおける熱反応では、上にのべたFe-KG触媒によるものと同じプロダクトが検出された。300°Cにおいてはプロダクト収量は反応時間に対しかなりの変動を示し

た。

触媒温度 200°C 付近では、照射によりすべてのプロダクトの収量が増加する (Run No. 92276-17)。また、C₃, C₄ および C₅ のオレフィンの収量は、対応するパラフィンのそれに比べて多く Fe-KG 触媒の結果と同じである。照射時間が長くなると、CO₂ およびパラフィン類の収量は減少、オレフィン類の収量は逆に増加の傾向を示した。

触媒温度 300°C 付近における電子線線量率によるプロダクト収量の変化を Table 2 に示した。電子線電流 20 μA および 40 μA のとき CO₂ およびメタンをふくむパラフィン類の収量は照射により増加するが、オレフィン類の収量は減少する。一方 80 μA で照射した場合には、CO₂ およびメタンの収量は増加するが、他の炭化水素の収量はいずれも減少する。この 80 μA 照射による結果は、Fe-KG 触媒について見出された事実と一致している。

Ru-Al₂O₃ および MnO₂-KG 触媒存在下での反応によるプロダクト収量を Table 3 に示した。Ru-Al₂O₃ 触媒による 195°C の熱反応では CO₂ は検出されず、生成物はメタンおよびオレフィンを主成分とする炭化水素である。一方 300°Cにおいては CO₂ およびメタンをふくむパラフィン類が主生成物でありオレフィンの収量は少い。

Ru-Al₂O₃ 存在下で電子線照射を行うと、熱反応の場合と比べて CO₂, メタンおよび C₂ 炭化水素の収量が著しく増加し、プロパンの収量も増加する。オレフィン類の収量は逆に減少する。

MnO₂-KG 触媒による 225~335°C における反応生成物は CO₂ が圧倒的で、微量のメタンをふくむ炭化水素も生成する。照射により CO₂ の収量は増加するが、炭化水素の収量は減少して熱反応でみられたオレフィンは検出されなくなる。

以上のべた 5 種の固体存在下での CO-H₂ 混合ガスの反応をまとめると、200°C 以上の熱反応で CO₂ および炭化水素が生成し、炭化水素の主成分はオレフィン類である。電子線照射を行うと、200°C 付近の温度では CO₂ および飽和炭化水素の収量が増加する。オレフィン類の収量は、Fe-KG および Co-KG 触媒存在下では増加するが、他の触媒存在下では減少する。300°C 付近の温度では、照射により CO₂ およびメタンの収量が増加するが、他の炭化水素の収量は減少する。

Table 1 Product Yield of CO-H₂ Reaction in the Presence of KG or Fe-KG Catalyst with or without Irradiation

| Run No. | 1976-1 | 71976-3 | 92476-15 | 92476-17 | 92476-19 | 92476-20 |
|--|--------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| Total flow rate (ml/min) | 55 | 1 | | | | |
| H ₂ /CO (by vol) | | | | | | |
| Type of catalyst | KG | | | | | |
| Beam current (μA) | 0 | 80 | 0 | 80 | 0 | 93 |
| Temperature of catalyst (°C) | max. min. | 295 255 | 320 255 | 200 200 | 230 170 | 300 300 |
| Product yield (g/m ³ -reactant) | | | | | | 2.2 Fe-KG |
| CO ₂ | 0.59 | 2.9 | 6.9 | 116.4 | 94.4 | 175.2 |
| CH ₄ | 0.21 | 0.04 | 0.10 | 4.20 | 6.30 | 13.25 |
| C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ | 0.02 | 0.01 | 0.15 | 3.77 | 6.65 | 4.58 |
| C ₃ H ₈ | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.83 | 1.94 | 0.73 |
| C ₃ H ₆ | 0.06 | 0 | 0.18 | 2.23 | 3.18 | 1.22 |
| ΣC ₄ H ₁₀ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.40 | 0.04 | 0.19 |
| ΣC ₄ H ₈ | 0.03 | 0 | 0.16 | 1.44 | 2.26 | 0.61 |
| n-C ₁ H ₁₂ | 0 | 0 | 0.02 | 0.23 | 0.54 | 0.10 |
| ΣC ₅ H ₁₀ | 0.01 | 0 | 0.07 | 0.45 | 0.81 | 0.14 |
| n-C ₆ H ₁₄ | 0 | 0 | 0 | 0.17 | 0.36 | 0.05 |

Table 2 Product Yields of CO-H₂ Reaction in the Presence of Co-KG Catalyst with or without Irradiation

| Run No. | 92276-11 | 92276-17 | 92276-23 | 92276-24 | 92276-25 | 92276-26 | 92276-27 | 92276-28 | 100 2.2 Co-KG | | | |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------|------|------|------|
| | | | | | | | | | Max. | Min. | Max. | |
| | | | | | | | | | 80 | 0 | 40 | 0 |
| | | | | | | | | | 307 | 315 | 319 | 309 |
| | | | | | | | | | 163 | 297 | 300 | 287 |
| | | | | | | | | | 20 | 0 | 40 | 0 |
| | | | | | | | | | 233 | 307 | 308 | 325 |
| | | | | | | | | | 203 | 297 | 285 | 255 |
| | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | | 199 | 163 | 300 | 287 |
| | | | | | | | | | 24.7 | 50.5 | 24.7 | 20.3 |
| | | | | | | | | | 6.46 | 13.6 | 8.60 | 7.03 |
| | | | | | | | | | 1.74 | 3.38 | 2.88 | 2.11 |
| | | | | | | | | | 4.75 | 6.80 | 7.05 | 6.09 |
| | | | | | | | | | 1.16 | 2.82 | 3.83 | 3.92 |
| | | | | | | | | | 3.49 | 6.41 | 5.81 | 5.16 |
| | | | | | | | | | 0.95 | 2.86 | 3.07 | 2.16 |
| | | | | | | | | | 1.51 | 3.05 | 2.83 | 2.61 |
| | | | | | | | | | 0 | 0.80 | 2.54 | 1.66 |
| | | | | | | | | | 0 | 0 | 2.21 | 1.76 |
| | | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | 0.55 |

Table 3 Product Yields of CO-H₂ Reaction in the Presence of Ru-Al₂O₃ or MnO₂-KG Catalyst with or without Irradiation

| Run No. | 92776-12 | 92776-17 | 92776-19 | 71476-2 | 71476-3 |
|--|-----------------------------------|-------------------|------------|------------|----------------------|
| Total flow rate (ml/min) | 99 | 99 | 0 | 0 | 60 |
| H ₂ /CO (by vol.) | 2.2 | 2.2 | 30.0 | 23.5 | 5 |
| Type of catalyst | Ru-Al ₂ O ₃ | | 30.0 | 22.5 | MnO ₂ -KG |
| Beam current (μA) | 0 | 80 | 0 | 0 | 80 |
| Temperature of catalyst (°C) | Max. 195 Min. 195 | 195 235 165 | 195 300 | 195 225 | 275 225 |
| Product yield (g/m ³ -reactant) | | | | | |
| CO ₂ | 0 | 314.6 | 28.4 | 143.6 | 361.2 |
| CH ₄ | 0.50 | 190.7 | 70.4 | 0.16 | 0.08 |
| C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ | 0.13 | 10.9 | 13.4 | 0.09 | 0.04 |
| C ₃ H ₈ | 0.06 | 1.05 | 6.46 | 0 | 0.11 |
| C ₃ H ₆ | 0.43 | 0.02 | 0.59 | 0.11 | 0 |
| ΣC ₄ H ₁₀ | 0.13 | 0.17 | 2.53 | 0 | 0 |
| ΣC ₄ H ₈ | 0.50 | 0.04 | 1.31 | 0.07 | 0.03 |
| n-C ₅ H ₁₂ | 0.32 | 0.02 | 1.98 | 0 | 0 |
| ΣC ₅ H ₁₀ | 0.64 | 0 | 0.42 | 0.44 | 0 |
| n-C ₆ H ₁₂ | 0.19 | 0 | 0.07 | 0 | 0 |

3. 低エネルギー高線量率加速器による電子線の照射効果

3.1 はじめに

固体触媒存在下の反応の研究は、前述したようにまず、V. d. G. 加速器を用いていくつかの予備的な実験を行い、電子線照射により通常の触媒反応に比べ反応生成物の収量が増加すること、プロピレンおよびブテンのそれぞれプロパン、ブタンに対する相対収量が減少することを見出した。しかしながら、これら予備実験においては、実験装置、生成物の分析法、触媒の洗浄等に関して不十分な点が多く、信頼しうるデータを得ることが困難であった。また、均一気相系で生成の確認されている含酸素化合物¹⁾を検出することができなかった。

触媒存在下の照射により、均一気相系の反応、照射された気体と触媒との反応、触媒に吸着された気体の反応、さらに実際に見出されたように触媒の温度上昇による未反応原料ガスの触媒反応、等種々の反応が起ると予想され、したがって触媒存在の効果を明かにするためには、上記の種々の反応を別々に行わせしめ、それらの結果と触媒存在下の反応の結果を比較することが必要である。この目的のためには、V. d. G. よりも高線量率の電子線を供給しうる低エネルギー電子線加速器(HDRA)を用いる方が有利と考えられる。

V. d. G. を用いた実験の経験から、電子線照射による温度上昇を抑えることは難しく、さらに線量率の高い電子線を用いる場合には照射容器内における触媒層をできる限り薄くし、また容器の冷却も効率よく行う必要があると予想された。以下、HDRA専用の反応容器を設計、製作してこれを用いて行った実験の結果をのべる。

参考文献

- 1) T. Sugiura, S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M, 6260, 4 (1975) JAERI-M, 6702, 4 (1976).

3.2 実験装置

実験に用いた流通式接触反応容器 (FIXCAT-II) をFig.1に示す。すべてステンレス製であり、内容積は $500 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ である。容器の上部に $30 \mu\text{m}$ 厚のチタンフォイルを張り照射窓とした。容器の底部は水冷、あるいはヒーターによる加熱ができるようにした。容器内へアルメルクロメル熱電対を挿入して温度測定を行った。このFIXCAT-II 反応容器のはかに、内容積 383 ml の円筒型反応容器 (FIXCAT-III) を作製して一部の実験に用いた。

ポンベからの CO および H₂ガスをニードルバルブにより流量を調節した後混合して FIXCAT-II 内を流通させた。ガスの流速はサーマル・マス・フローメーター (Ueshima-Brooks, type 5810) で測定した。反応後のガスをガスクロマトグラフのガスサンプラーへ導き、ガスクロマトグラフを用いて FID および TCD により分析した。ガスクロマトグラフは、FID および TCD を備えた Yanagimoto G-80 および Shimadzu GC-7A, さらに TCD 専用の手製の装置を用いた。G-80 カラムには Porapak Q を、GC-7A には Porapak N を、また手製のガスクロマトグラフのカラムには活性炭を用いた。原料ガス、および CO-H₂ の反応生成物のうち同定された化合物のモル感度はすべて絶対法により求めた。この絶対法による感度は、市販の標準ガス（日本クロマト工業、ガスクロ工業、西尾工業）、および試薬（半井化学）を用いて、スーパーシリンジ (Hamilton, 1 ℥) で N₂ により一定濃度に稀釀し、その気体のクロマトグラフ測定から求めた。ホルムアルデヒドの感度はホルマリン (37.8% 水溶液) を用いて決定した。ホルマリン中のホルムアルデヒドの定量は、重亜硫酸塩法により次の方法で行った。¹⁾ すなわち、共栓付ガラスフラスコに 1 M Na₂SO₃ 250 ml と 1N H₂SO₄ 50 ml をとり、これにホルマリン 1 ml を加えてよく攪拌した後、混合液の一定量を 1N NaOH で滴定した。中和点は pH メーターを用いて決定した。Table 1 に、各化合物の保持時間 (retention time) およびモル感度 (response value) を示した。

電子線照射は、高線量率加速器 (HDRA) を用いて 600 KeV の加速電圧、電子線のスキャン巾は主として 30 cm で行った。線量率は、3.3 で述べるように、上記実験装置を用い、N₂O の照射による N₂ の生成量測定から決定した。

参考文献

- 1) S. Siggia, Quantitative Organic Analysis, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1954). 桑田 勉 訳、官能基による有機定量分析、丸善 (1957).

Table 1. Retention Times and Absolute Response Values on Porapak Q and Porapak N columns

| Gaschromatograph Yanagimoto G-80 | | Shimadzu GC-7A | |
|--------------------------------------|---|-------------------------|----------------------------------|
| Retention time (min) | Response (mm ² /mole) | Retention time (min) | Response (mm ² /mole) |
| FID (10 ¹¹) | TCD (10 ⁹) | FID (10 ¹²) | TCD (10 ⁹) |
| CH ₄ | 1.8 | 8.10 | 2.77 |
| CO ₂ | 2.16 | 0 | 4.71 |
| C ₂ H ₄ | 2.82 | 15.4 | 4.84 |
| C ₂ H ₆ | 3.28 | 17.2 | 5.13 |
| C ₃ H ₆ | 6.14 | 22.8 | 6.88 |
| C ₃ H ₈ | 6.42 | 22.8 | 6.88 |
| C ₄ H ₁₀ +EtOH | | | |
| X ₁ -X ₅ | — | — | — |
| H ₂ O | 5.7 | 5.09 | 6.09 |
| CH ₃ OH | 6.7 | 7.91 | 6.93 |
| CH ₃ CHO | 7.8 | 6.22 | 7.60 |
| HCOOCH ₃ | 8.5 | 16.38 | 11.06 |
| C ₂ H ₅ OH | 12.0 | 10.91 | 9.63 |
| CH ₃ COOCH ₃ | 14.6 | 3.54 | 3.33 |
| CH ₃ COOH | — | — | — |
| HCHO | — | — | — |
| | | | |
| Column No. | I | II | I |
| Flow rate | He(ml/min) | 20 | 100 |
| | Air(ml/min) | 0.9 | 100 |
| | Hydrogen pressure (kg/cm ²) | 0.4 | 0.45(kg/cm ²) |
| Column | Porapak Q 50/80 3m | 0.4 | 0.5 |
| Temperature Column (°C) | 80(1.1 min)-20°C/min-180 | 0.4 | 0.5 |
| TCD | 210 | 120 | 120 |
| Bridge current (mA) | 170 | 150 | 150 |

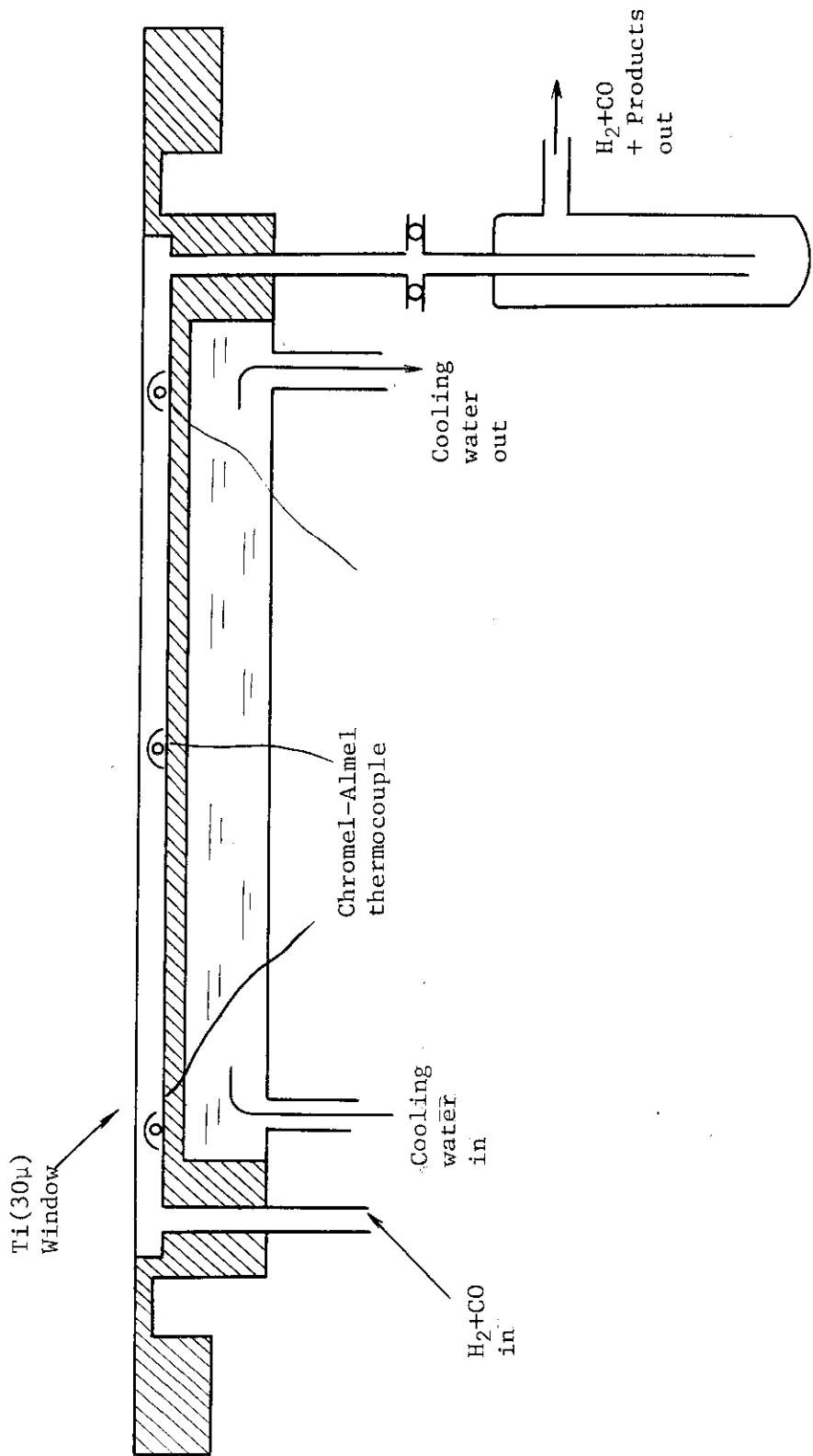


Fig. 1 Schematic of flow reactor, FIXCAT-II

3.3 電子線の線量測定

我々が研究の重点としている触媒存在下における反応においては、観測された生成物収量を放射線化学で用いられるG値で表わすことは困難である。また、触媒存在下におけるCO-H₂混合ガスの照射効果を明かにするためには、後に述べるように、熱のみによる触媒反応との比較も必要になる。これらの理由から、生成物収量は反応ガス 1m³あたりの生成物のg数 (g/m³ - reactant) で表わすこととし、すでに2においてもこの表示を用いた。触媒非存在下におけるCO-H₂混合ガスの照射効果は、3.4で述べるように、触媒存在下における反応のプランクテストとして重要である。我々の用いている気体流通方式による均一気相系のデータは、とくに他の研究者による値と比較するときには、生成物収量をG値で表わすことが必要である。

高線量率加速器 (HDRA) による電子線の線量測定をN₂O dosimetryにより行った。照射容器 FIXCAT-II 内にN₂Oを流通させ、照射気体中のN₂濃度をガスクロマトグラフ測定により求めた。N₂Oの流速は100mℓ/min、照射条件は加速電圧 600 keVとし、電子線スキャン巾 30cm、電流 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 および 2.5mAとした。電流 0.5mA以下の場合には、照射によるFIXCAT-IIの温度上昇はほとんど認められず、一方電流 1mA のときには 50°C付近、2.5mAでは 100°C付近に達した。ガスクロマトグラフの分析は、Molecular Sieve 5A カラム (4 mmφ × 3m) を用いてTCDにより行った。N₂のモル濃度は絶対感度法により求めた。

吸収線量は、ガスクロマトグラフから求めたN₂の濃度をN₂O 1ℓあたりの生成量に換算し、Jones¹⁾による 24°CにおけるG(N₂)の測定値 1.00を用いて算出した。G(N₂)の値は温度が高くなると大きくなることが知られており、我々の実験法では気体の温度を正確に測定することは困難である。したがって、吸収線量および線量率の計算は温度上昇が無視できると考えられる電流 0.5mA以下について行った。

Table 1 に、N₂O 1m³あたりに吸収された線量、rad/secで表した吸収線量率、およびN₂Oの線量率から求めたCO-H₂混合ガスについての吸収線量率をまとめた。CO-H₂混合ガスの値は、600keVにおけるstopping powerの値 (10^{23} MeV/molecule)²⁾, 1282 (N₂O), 8.135(CO), 1.348(H₂)を用いて混合比 1 : 3 および 1 : 6 の気体について算出した。

得られた吸収線量率は、電子線の電流に対してほど linear であり、実験誤差から考えて満足すべきものと考えられる。3.4で述べるCO-H₂混合ガスの照射は、すべて 1mA 以上の電流で行ったものであるが、生成物のG値の計算にはTable 1 にまとめたデータのうち 0.1mAにおける吸収線量率を基準値として用いた。この理由は、0.1mAの値が、照射による温度上昇が無視できる条件で得られたものであり、またガスクロマトグラフ測定の誤差が少く、したがって最も信頼性があると考えられることによる。

参考文献

- 1) F. T. Jones and T. J. Sworski, J. Phys. Chem., 70, 1546 (1966).
- 2) M. J. Berger and S. M. Seltzer, NASA Report, SP-3012 (1964).

Table 1 Absorbed Dose for N₂O and Absorbed Dose Rates for
N₂O and CO-H₂ Mixtures

| Beam Current (mA) | Absorbed dose (eV/m ³ •N ₂ O) | Absorbed dose rate (rad/sec) | | |
|----------------------|--|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | N ₂ O | CO-H ₂ (1:3) | CO-H ₂ (1:6) |
| 0.01 | 1.15×10 ²² | 1.44×10 ⁴ | 1.77×10 ⁴ | 2.00×10 ⁴ |
| 0.05 | 6.79×10 ²² | 8.49×10 ⁴ | 1.04×10 ⁵ | 1.18×10 ⁵ |
| 0.1 | 1.42×10 ²³ | 1.78×10 ⁵ | 2.19×10 ⁵ | 2.48×10 ⁵ |
| 0.5 | 6.31×10 ²³ | 8.00×10 ⁵ | 9.83×10 ⁵ | 1.11×10 ⁶ |

3.4 気相CO-H₂混合系の電子線照射効果

主として流通式接触反応容器FIXCAT-IIを用いて、気相CO-H₂混合ガスの照射によって生成するプロダクトの収量に対する原料ガスの組成、流速および電子線照射電流の効果を検討した。^{1), 2)}均一気相系の照射効果については他のグループによる精力的な研究が進められており、本実験は後に述べる触媒存在下における照射効果のランク実験として行ったものである。

プロダクト収量の原料ガス組成による変化をH₂/CO=10~1の範囲で検討した。Fig.1は、電子線電流(5mA)および原料ガス流速(84mℓ/min)を一定にして、原料ガス中のCO含量による主要生成物収量の変化を示したものである。CO含量が増加するとCO₂の収量は著しく大きくなる(Fig.1a)。メタン、エタン等の炭化水素およびアセトアルデヒドの収量はCO含量と共に増加するが、メタノールの収量は20~30%で最大を示す(Fig.1b,c)。一方、ホルムアルデヒドおよび水の収量はデータのばらつきが大きく、CO含量の効果は明かでない。

ガス流速の効果を、H₂/CO=6の原料ガスについて600keV, 5mAの照射条件で検討した。Fig.2に原料ガスの照射域滞在時間に対する主要生成物収量の変化を示した。CO₂、水、およびメタンの収量は滞在時間に対してほど直線的に増加するが、ホルムアルデヒドの収量は滞在時間が長くなると減少する傾向を示している。このことは、CO-H₂から生成したホルムアルデヒドが更に照射されて我々の方法では観測されない他の化合物に変化することを意味するものと考えられる。

円筒型反応容器FIXCAT-IIIを用いて、より滞在時間の長い領域について行った実験の結果は、上に述べたFIXCAT-IIを用いて見出された傾向とはほど一致している。Fig.3に、FIXCAT-IIIによる結果を示す。H₂/CO=6, 照射条件は600keV, 1mAである。CO₂およびメタンの収量は滞在時間と共に直線的に増加、一方ホルムアルデヒドの収量はやや減少する傾向を示している。メタノールおよびアセトアルデヒド収量の滞在時間依存性もFig.2の結果とほど同じ傾向を示している。

以上のように、各プロダクト収量の滞在時間依存性は広い滞在時間にわたってそれぞれ一定の傾向をもつことが見出されたが、各プロダクトの相対収量はFIXCAT-IIによる結果とFIXCAT-IIIによる結果で著しく異なる。とくに、滞在時間の短い(0.6min)領域ではCO₂の生成が圧倒的であるのに対し、滞在時間2min程度のときにはCO₂の収量はホルムアルデヒドの収量とcomparableである(Fig.3)。後者の事実は、Fig.2からは予想できず、2つの反応容器の内容積が著しく異なることから、内容積の小さいFIXCAT-IIを用いた実験ではプロダクト収量に容器の壁が大きな影響を与えることが考えられる。この容器壁の効果については後述するが、この推論は、より容積の大きい照射容器を用いた場合には、CO₂の収量よりホルムアルデヒドの収量が多いことからも支持される。

照射電流によるプロダクト収量の変化を実験条件と共にTable 1に示す。ホルムアルデヒド以外のプロダクトの収量は照射電流と共に増加する。Table 1からも分かるように、照射電流が高くなると気体の温度も高くなる。したがって、ここで見出された結果が照射電流(線量率)の効果によるものか、あるいは温度効果によるものか疑問である。この点を明かにするためには、温度を一定にして線量率の効果を調べる実験が必要である。

Table 1 に示したデータのうち, Run No. 524786 (CO/H₂=6, 電流 5mA) における生成物収量を, 3.3 で求めた線量率を用いて G 値に換算し, 循環式反応装置を用いて得られた実測値²⁾ (Run No. C-10) と比較して Table 2 に示した。水以外の G 値は比較的よく一致している。我々の実験で見出された水の生成量は, 物質収支から考えても異常に大きく, 検出された水の大部分は, 照射による温度上昇等のために容器壁から脱着したものであろうと考えられる。

前に述べたように, FIXCAT-II はステンレス製であり, また, 照射によりかなりの温度上昇がみられる。したがって, 照射により観測されたプロダクト収量には, この容器壁による CO-H₂ の触媒反応生成物も多少寄与している可能性がある。このことを確かめるために, 照射容器を加熱して CO-H₂ 混合ガスを流通させた。観測されたプロダクトの収量を 5mA 照射による結果と比較して Table 3 に示す。60°C では容器壁による反応生成物は検出されないが, 95°C 以上の温度では CO₂, メタン, エチレンおよびプロピレンが生成する。CO₂ 以外のプロダクト収量, および全 conversion は照射による値の 10% 以下であり, 我々の実験の誤差範囲内である。

参考文献

- 1) T. Sugiura, S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M, 6260, 4 (1975);
JAERI-M, 6702, 4 (1976).
- 2) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI-M, 7355, 4 (1977).

Table 1 Effect of the Beam Current of Electron Beams on the Product Yields

| Run No. | | 524782 | 524783 | 524781 | 524784 | 524786 | 524785 |
|---|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| Flow rate (ml/min) | H ₂ Co | 120 20 | 100 20 | 120 20 | 100 20 | 120 20 | 100 20 |
| Beam current (mA) | | 1 | | 2 | | | |
| Temperature (°C) | | 73 45 | | 111 57 | | | |
| Product yields (g/m ³ -reactant) | | | | | | | |
| CH ₄ | 0.018 (0.0005) | 0.023 (0.0007) | 0.033 (0.0007) | 0.049 0.001 | 0.112 (0.0008) | 0.142 0.001 | |
| C ₂ H ₄ | 0.002 (0.0002) | 0.002 (0.0002) | 0.005 (0.0002) | 0.008 (0.0003) | 0.025 (0.0005) | 0.031 (0.0005) | |
| C ₂ H ₆ | | | | | | | |
| C ₃ H ₆ | | | | | | | |
| C ₃ H ₈ | | | | | | | |
| HCHO | 0.202 | 0.240 | 0.268 | 0.372 | 0.218 | 0.270 | |
| CH ₃ OH | 0.023 | 0.030 | 0.015 | 0.053 | 0.058 | 0.070 | |
| CH ₃ CHO | 0.020 | 0.027 | 0.036 | 0.047 | 0.044 | 0.059 | |
| HCOOCH ₃ | — | — | 0.006 | 0.011 | 0.029 | 0.035 | |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | 0.005 | 0.009 | 0.015 | 0.016 | 0.030 | 0.024 | |
| CO ₂ | 0.121 | 0.205 | 0.290 | 0.299 | 0.280 | 0.425 | |
| H ₂ O | 0.188 | 0.245 | 1.26 | 0.64 | 1.01 | 1.91 | |

Table 2 Product Yields in G-values

| Run No. | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | HCHO | CH ₃ OH | CH ₃ CHO | HCOOCH ₃ | CO ₂ | H ₂ O |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------------------|
| 524786 | 0.46 | <0.01 | 0.05 | <0.01 | 0.03 | 0.48 | 0.12 | 0.07 | 0.03 | 0.42 | 3.68 |
| C-10 ¹) | 0.49 | - | 0.04 | - | - | 0.45 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.24 | 0.48 |

- 1) Experiment by using the circulating irradiation apparatus at the following conditions:
total pressure of CO-H₂; 1000 torr, CO content in the reactant; 15%, flow rate in the circulation
of the reactant; 45 l/min, electron accelerating voltage; 400 keV, beam current; 0.5 mA,
irradiation time; 10,034 sec, and temperature of gas; -19.5°C.

Table 3 Product Yields from CO-H₂ Mixtures by Irradiation and
by Catalytic Reactions over Hot Wall of the Irradia-
tion Vessel

| Flow rate (ml/min) | H ₂ | 63 | 63 | 63 | 72 | 72 |
|---|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | CO | 21 | 21 | 21 | 12 | 12 |
| H ₂ /CO | | 3 | 3 | 3 | 6 | 6 |
| Beam current (mA) | | 5 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| Temperature (°C) | | 60 | 60 | 120 | 65 | 95 |
| Product yields (g/m ³ -reactant) | | | | | | |
| CH ₄ | | 0.186 | 0.000 | 0.016 | 0.181 | 0.010 |
| C ₂ H ₄ | | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.002 |
| C ₂ H ₆ | | 0.029 | 0.000 | 0.000 | 0.048 | 0.000 |
| C ₃ H ₆ | | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.001 |
| C ₃ H ₈ | | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.017 | 0.000 |
| HCHO | | 0.217 | 0.000 | 0.000 | 0.178 | 0.000 |
| CH ₃ OH | | 0.110 | 0.000 | 0.000 | 0.167 | 0.000 |
| CH ₃ CHO | | 0.104 | 0.000 | 0.000 | 0.072 | 0.000 |
| HCOOCH ₃ | | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.028 | 0.000 |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | | 0.034 | 0.000 | 0.000 | 0.039 | 0.000 |
| X ₁ | | 0.013 | 0.000 | 0.000 | 0.009 | 0.000 |
| X ₂ | | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.000 |
| X ₃ | | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 |
| X ₄ | | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.000 |
| CO ₂ | | 1.309 | 0.000 | 0.164 | 0.421 | 0.124 |
| H ₂ O | | 0.217 | 0.000 | 0.000 | 0.519 | 0.032 |
| Conversion (%) | | 0.581 | 0.000 | 0.050 | 0.666 | 0.067 |

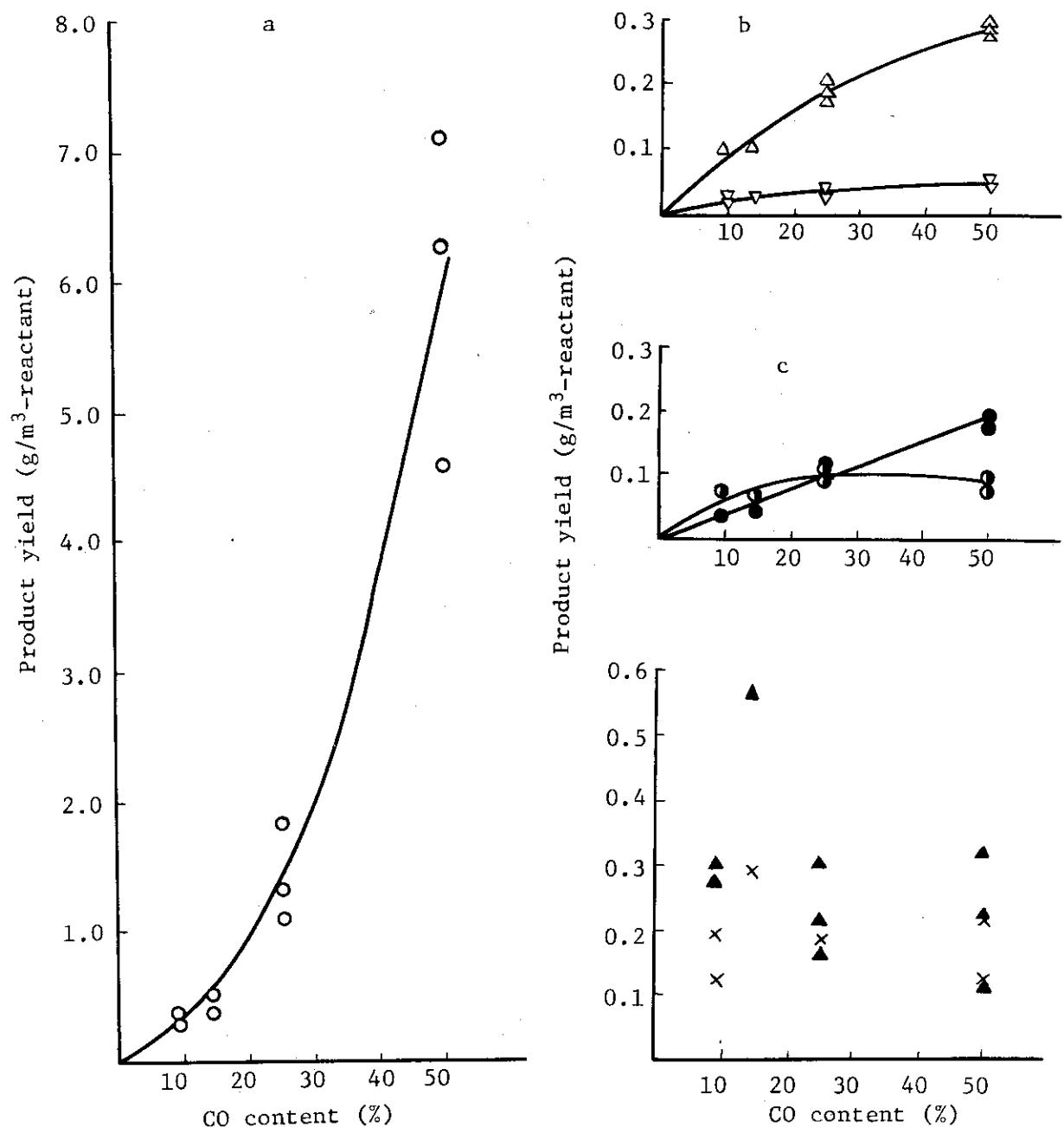


Fig. 1 Dependence of product yields on the CO content in the reactant gas flow (84 ml/min). (○) carbon dioxide, (Δ) methane, (▽) ethane, (●) methanol, (◐) acetaldehyde, (×) formaldehyde, and (▲) water. Irradiations were carried out at 600 keV and 5 mA.

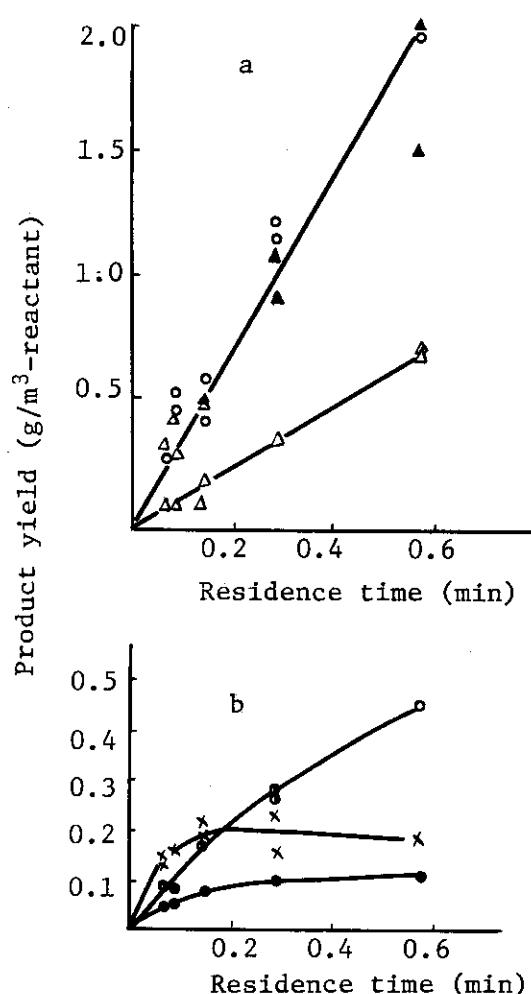


Fig. 2 Dependence of product yields on the residence time of the reactant gas ($\text{H}_2/\text{CO}=6$). Irradiations were carried out at 600 keV and 5 mA. For notations of the products, see legend to Fig. 1.

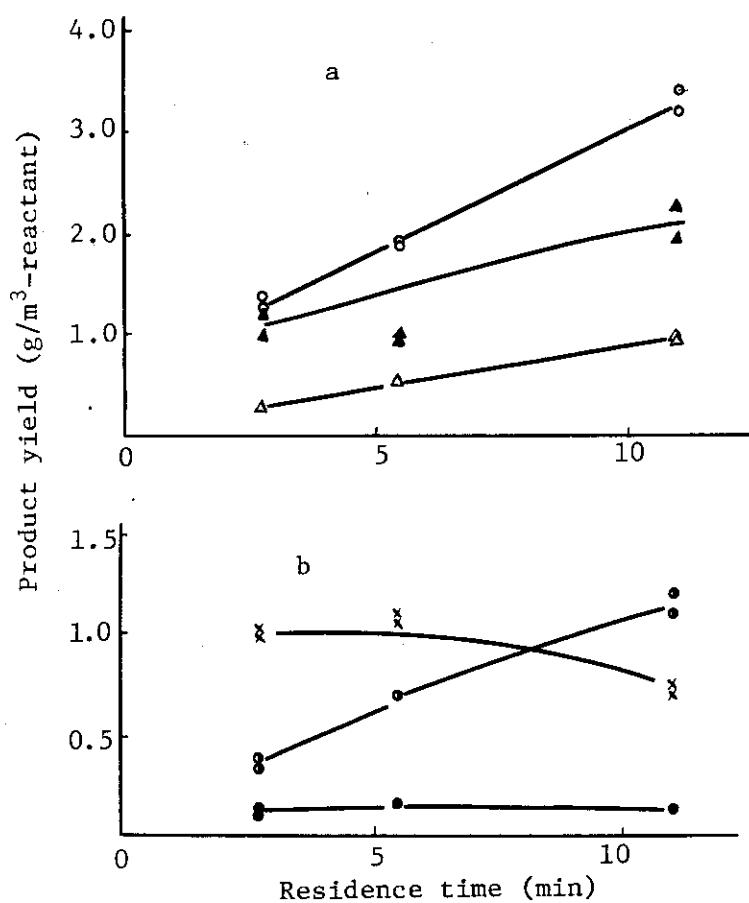


Fig. 3 Dependence of product yields on the residence time of the reactant gas ($\text{H}_2/\text{CO}=6$), obtained by the use of the flow reactor FIXCAT-III. Irradiations were carried out at 600 keV and 1 mA. For notations of the products, see legend to Fig. 1.

1)

3.5 スピントラッピング法による気相ラジカルの検出

3.5.1 はじめに

触媒非存在下でCO-H₂混合ガスを電子線照射することにより、炭化水素、アルコール、アルデヒド、エステル、CO₂、水等種々のプロダクトが生成することが分ってきた。**3.4**で述べたように、これらプロダクトの収量は原料ガス組成および流速、電子線の照射電流等により複雑に変化することが見出され、プロダクトの生成には種々のイオン、ラジカル等の不安定中間体が関与していると考えられる。最近Beattie²⁾は、COとトリチウム(³H₂)との混合ガスの反応を研究し、生成の確認されたCO₂、³H₂O、C³H₄、C₂³H₄、³HC³HO および白色ポリマーの生成機構を提出した。その機構によると、励起³H₂分子とCO分子との反応によって生成するCH、OH等のラジカルがプロダクト生成に関与するとされている。しかしながら、これらラジカルをふくむ不安定中間体を検出する試みは未だなされていない。

気相で生成する不安定中間体のうちラジカル種は、スピントラッピング法により比較的容易に検出できると考えられる。実際に、気相の光分解あるいは放電で生成するH原子、CH₃CO等のラジカルがこの方法で検出されている。我々は、このスピントラッピング法をCOとH₂の電子線反応に適用して生成する気相ラジカルの検出を試みた。

3.5.2 実験法

照射容器はFIXCAT-IIを用いた。ラジカルのトラップ剤としてフェニル-N-t-ブチルニトロン(PBN)を用いた。スピントラッピングの実験は、CO-H₂混合ガスを電子線照射した後トラップ剤と反応させる方法、およびトラップ剤存在下でCO-H₂混合ガスを電子線照射する方法の二つを用いて行った。第一の方法では、Fig. 1および挿入図Ⅰに示したようにグラスウェルに分散させたPBN粉末をFIXCAT-IIのガス出口付近にセットし、その上部には電子線を遮へるために鉛のブロックを置いた。

CO-H₂混合ガス(混合比1:6)を流速142, 175,あるいは350ml/minで流通させながら電子線照射を行った。照射条件は600keV, 3あるいは5mAとした。FIXCAT-IIの出口に液体窒素トラップを接続し、反応生成物が捕集できるようにした。約30分間照射を行った後、照射容器内および液体窒素トラップ内の固体をベンゼンに溶解し脱気後室温でESRスペクトルを測定した。

第二の方法では、Fig. 1挿入図ⅡのようにPBN粉末を照射域にも置いてCO-H₂流通下で約1分間照射した。比較のために、同じ条件でHeガスの照射、およびCO-D₂混合ガスの照射も行った。他の実験方法は第一の方法と同じである。

3.5.3 実験結果と考察

まず、CO-H₂混合ガスを照射させた後PBNと接触させて行った第一の方法の結果について述べる。

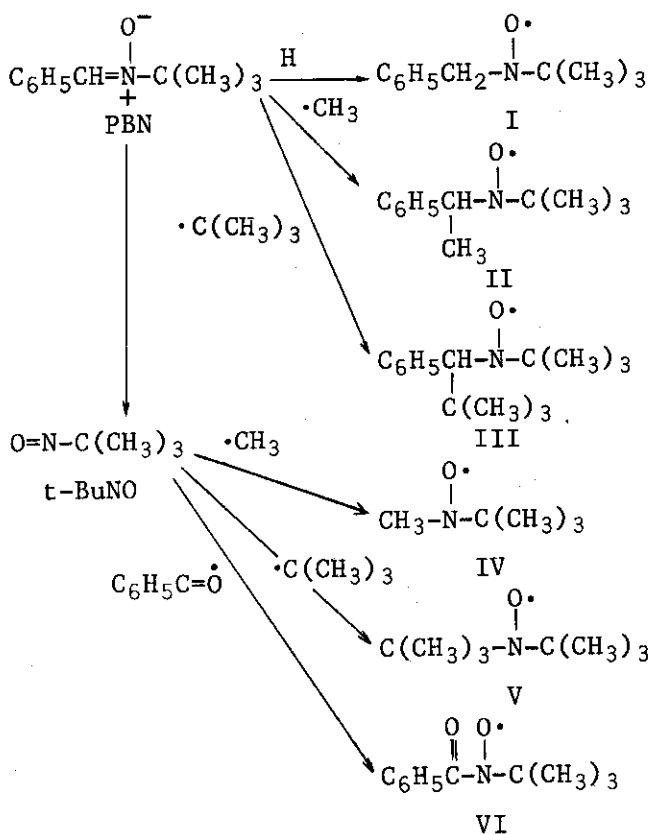
混合ガスの流速が175あるいは142ml/minのとき、少くとも5種のニトロキシドが生成することが見出された。液体窒素トラップから捕集されたプロダクトのESRスペクトルは、155G

分離した3本線と、これら3本線のそれぞれに付ずいした弱い2本線からなるもので、ジ-*t*-ブチルニトロキシド(V)に帰属される。照射容器内のプロダクトをFig. 1挿入図Iのように、A, B, Cに分割し、それぞれについてESRスペクトルを測定した。Aの部分のスペクトルとその解析をFig. 2に示した。少くとも4種のニトロキシドの生成を示しており、主要成分は、 $a^N=144$ G, $a^H=22$ G の分離定数をもつ2重3重線である。このスペクトルは、PBNにC(CH₃)が付加したニトロキシドⅢによるものと考えられる。このほかに、PBNにH原子が付加して生成したニトロキシドⅠおよびメチルラジカル(C₃H₃)が付加したニトロキシドⅡの生成も認められる。このようにして、観測したスペクトルから同定したニトロキシドを、Table 1にまとめた。

混合ガスの流速が350 ml/minの場合、液体窒素トラップから捕集されたプロダクトのESRのスペクトルは、ニトロキシド(Ⅰ)のみによるものであった。照射容器内のプロダクトのスペクトルは、ニトロキシドⅡ、ⅢおよびVIの生成を示した。

CO-H₂混合ガスの代りにH₂ガスのみを流して同様な実験を行うと、ニトロキシドⅠ、ⅢおよびVIが照射容器内で、またニトロキシドVが液体窒素トラップにそれぞれ捕集されていることが分った。

以上的第一の方法によつて検出されたニトロキシドⅠ～Ⅲ、VおよびVIの生成反応をまとめると次のようになる。



上式から分るように、ニトロキシドⅢ、ⅤおよびⅥの生成はPBNの分解を意味している。このうちニトロキシドⅥはPBNのベンゼン溶液のUV照射によって生成することがBluhmら⁴⁾により報告されている。彼らは、このニトロキシドⅥについて2,3の機構を考察しているが、そのなかで、PBNがフェニル-N-t-BuNOを経て2-メチル2-ニトロソブタン(t-BuNO)に分解することが仮定されている。我々の観測したニトロキシドⅤおよびⅥ、さらに次に述べるようにニトロキシドⅣの生成は、中間体としてt-BuNOの存在を意味している。

以上述べたように、第一の方法による実験によりH原子およびメチルラジカルを検出することができた。しかしながら、同時に、PBNの分解も起ることが見出され、したがって検出されたH原子およびメチルラジカルが果してCO-H₂混合ガスから生成したものかどうか問題である。PBNの分解によって生成した可能性もある。

次に第二の方法を用いて行った実験の結果を述べる。PBNをCO-H₂混合ガスあるいはHeガス流通下で照射した。同定したニトロキシドをTable 2に示した。

Table 2から明かなように、生成するニトロキシドの種類はCO-H₂を照射してもHeガスを照射しても同じである。しかしながら、ニトロキシドの相対濃度は照射ふん囲気により大きな変化がみられた。

Fig.3 a, bは、PBNをそれぞれCO-H₂流通下、He流通下で照射後、液体窒素トラップから捕集されたプロダクトのESRスペクトルである。両者ともニトロキシドⅣおよびⅤによるものである。上述したように、ニトロキシドⅤはPBNの分解生成物の再結合により生成する。一方ニトロキシドⅣは、メチルラジカルがPBNの分解によって生成するt-BuNOに付加したもので、この付加するメチルラジカルはPBNの分解によっても、CO-H₂からも生成する可能性がある。

Fig. 3 a, b のスペクトルからニトロキシドⅣのニトロキシドⅤに対する相対濃度を計算すると、aのスペクトルから求めた値は、bのスペクトルからの値の30倍以上である。このことは、CO-H₂流通下でt-BuNOに付加したメチルラジカルの殆どが、CO-H₂から生成したものであることを意味している。

一方、照射領域におけるプロダクトのESRスペクトルは主としてニトロキシドⅠとⅢによるものであった。H原子の付加によって生成したニトロキシドⅠの、ニトロキシドⅢに対する相対濃度をスペクトルから計算すると、CO-H₂流通下の値に比べ約3倍大きい。この事実から、CO-H₂流通下でPBNに付加したH原子は、CO-H₂からもPBNからも同程度に生成したものであると言える。

H原子およびメチルラジカルがCO-H₂から生成することは、CO-H₂の代りにCO-D₂を用いた実験からも確められた。PBN粉末をCO-D₂流通下で約30sec照射した。照射容器内および液体窒素トラップにおける生成物のスペクトルをそれぞれFig. 4 a, bに示した。Fig. 4 aのスペクトルは、PBNにそれぞれC(CH₃)₃、H原子およびD原子が付加して生成したニトロキシドによるものである。H原子とD原子の付加は1:2に起ることが分り、このことはPBNの分解がかなり起ることを意味している。Fig. 4 bのスペクトルは、CD₃がt-BuNOに付加したニトロキシドのみにより説明され、CH₃の付加によるニトロキシドⅣの生成は観測されない。これは、メチルラジカルの殆どがCO-H₂の照射によって生成するという上述の結論を支持するものである。

3.5.4 まとめと問題点

本実験の結果から、CO-H₂ 混合ガスの電子線照射によりH原子とメチルラジカルが生成することが明かになった。両者はCO-H₂ の反応に大きな寄与をもつ中間体と考えられ、検出に成功したことは意義深いと考えられる。しかしながら、検出されたメチルラジカルがどのようにして生成したかは分らない。また、CO-H₂ 混合ガスからの生成物のうち、ホルムアルデヒドは主要生成物の一つであり、本実験でH原子が検出されたこと、および3.6で述べるように、固体表面に吸着したCO、あるいはCO-H₂ の照射によりホルミルラジカルが検出される事実を考えると、気相にホルミルラジカルも生成しているはずである。本実験で、このホルミルラジカルが検出されなかった理由は明かでないが、トラップ剤との反応速度が小さいことを意味するのかも知れない。さらに、本実験からはラジカルの濃度および寿命に関する知見は得ることができなかった。これらは今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) This study was reported by S. Nagai, K. Matsuda and M. Hatada in J. Phys. Chem., 82, 322 (1978).
- 2) W. H. Beattie, Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, LA-4658 (1971).
- 3) E. G. Janzen, "Creation and Detection of the Excited State", W. R. Ware, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., 1976, Chap. 3.
- 4) A. L. Bluhm and J. Weinstein, J. Am. Chem. Soc., 92, 1444 (1970).

Table 1 Nitroxides Detected in the Products of Irradiation of a Mixture of CO and H,
Followed by Contact with PBNa^a

| Flow rates | A | B | C | D |
|---|---|---|---|--|
| H ₂ , 150 mL/min; CO, 25 mL/min or H ₂ , 120 mL/min; CO, 22 mL/min | 0• C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0• C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0• C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0• C(CH ₃) ₃ |
| | 0• C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0 0• C ₆ H ₅ C-N-C(CH ₃) ₃ | 0• C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0• C(CH ₃) ₃ |
| | | CH ₃ | | |
| | | 0• C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0• C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0• C(CH ₃) ₃ |
| | | C(CH ₃) ₃ | C(CH ₃) ₃ | |

^a PBN dispersed on glass wool was placed in A, B, and C in the reactor as shown in insert I of Figure 1.

Table 2 Nitroxides Detected in the Products of Irradiation of PBN in the Flow of Mixture of CO and H₂ and of He^a

| Flow rates | A | B | C |
|---|---|---|--|
| H ₂ , 126 mL/min; CO, 23 mL/min | 0. C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0 C ₆ H ₅ C-N-C(CH ₃) ₃ | 0. CH ₃ -N-C(CH ₃) ₃ |
| | 0. C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0. C(CH ₃) ₃ | 0. C(CH ₃) ₃ -N-C(CH ₃) ₃ |
| | 0. C(CH ₃) ₃ -N-C(CH ₃) ₃ | 0. C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0. CH ₃ -N-C(CH ₃) ₃ |
| He, 150 mL/min | 0. C ₆ H ₅ CH-N-C(CH ₃) ₃ | 0 C(CH ₃) ₃ | 0. C(CH ₃) ₃ -N-C(CH ₃) ₃ |
| | 0. C ₆ H ₅ C-N-C(CH ₃) ₃ | 0 C ₆ H ₅ CH ₂ -N-C(CH ₃) ₃ | 0. CH ₃ -N-C(CH ₃) ₃ |

^a PBN dispersed on glass wool was placed in A and B in the reactor as shown in insert II of Fig. 1.

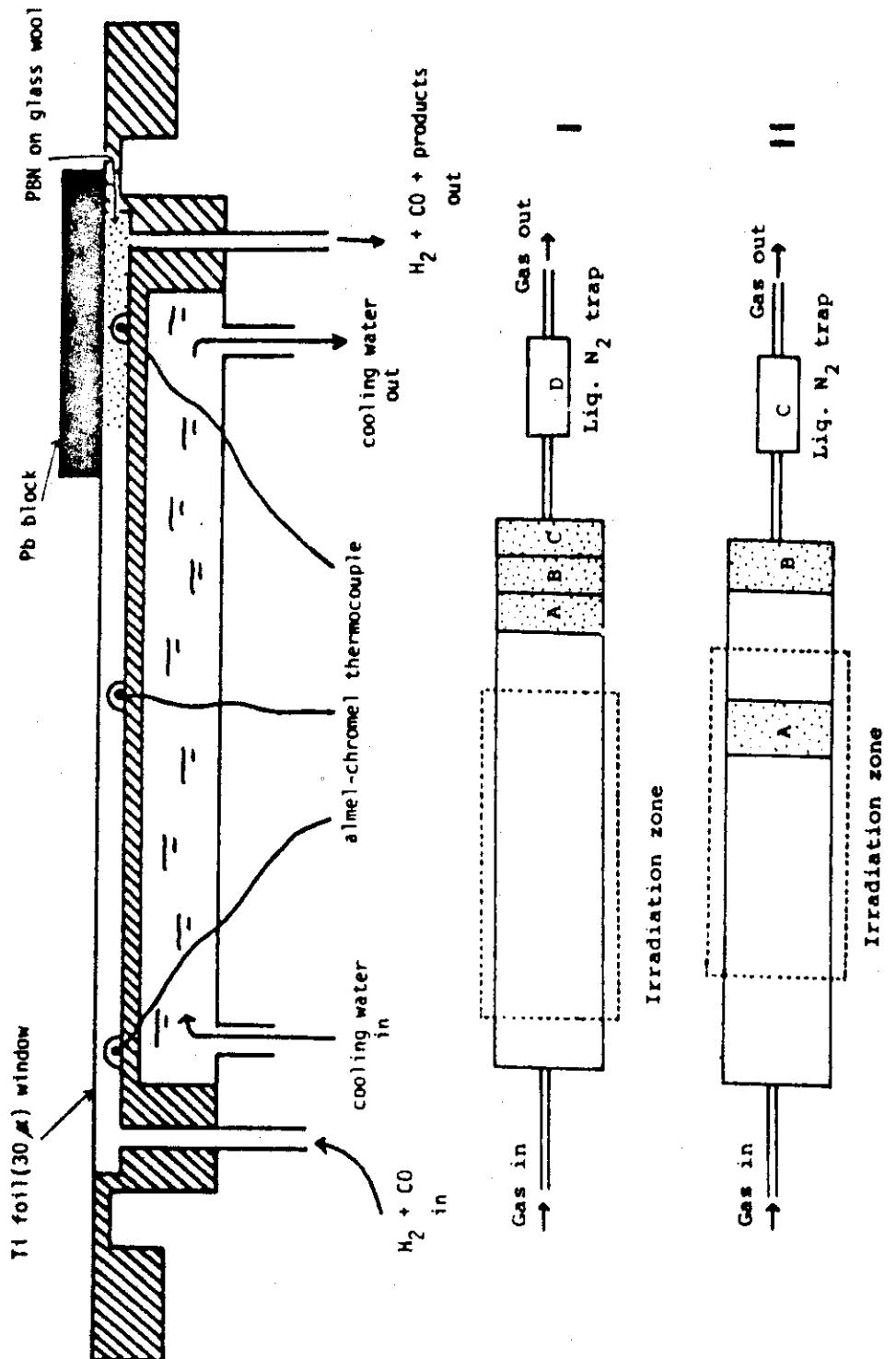


Fig. 1 Schematic of flow reactor, FLYCAT-II.

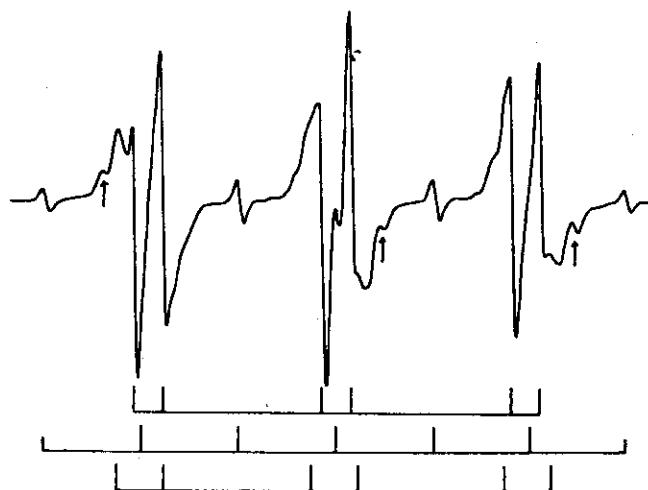


Fig. 2 ESR spectrum of products A (see legend to Table 1) resulting from irradiation of a mixture of CO and H₂ followed by bringing into contact with phenyl-N-tert-butylnitrone (PBN). The spectrum indicates the presence of at least four types of nitroxides, three of which are assigned to the •C(CH₃)₃ adduct (III), the H atom adduct (I), and the •CH₃ adduct (II) of PBN. Lines denoted by arrows are not identified.

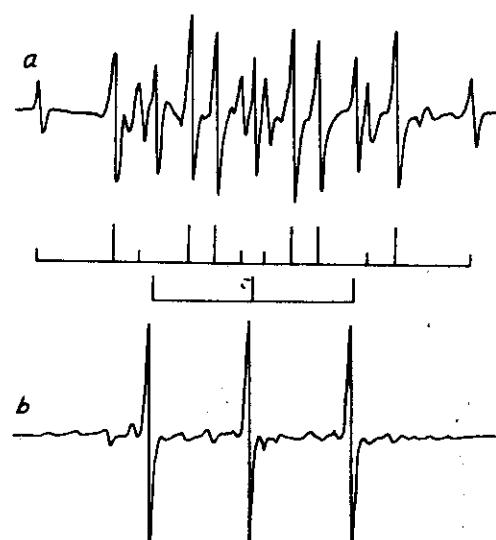


Fig. 3 ESR spectra of products collected in the cold trap after irradiation of phenyl-N-tert-butylnitrone in the flow of a mixture of CO and H₂ (a), and in the flow of He (b). Both spectra are due to the •CH₃ adduct (IV) of 2-methyl-2-nitrosopropane and di-tert-butyl nitroxide (V).

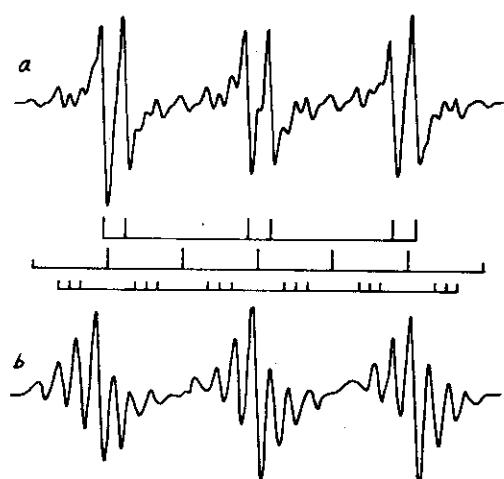


Fig. 4 ESR spectra of products collected in the reactor (a), and in the cold trap (b), after irradiation of phenyl-N-tert-butylnitrone (PBN) in the flow of a mixture of CO and D₂. The spectrum a is due to the •C(CH₃)₃ adduct (III), the H atom adduct (I), and the D atom adduct of PBN. Spectrum b is due to the •CD₃ adduct of 2-methyl-2-nitro-sopropane.

3.6 固体表面に吸着したCO-H₂混合ガスの照射により生成するラジカル

3.6.1 はじめに

さきに述べたように、CO-H₂混合ガスの放射線反応に対するラジカル種の寄与は大きいと考えられる。スピントラッピング法を用いてCO-H₂から生成するH原子およびメチルラジカルの検出に成功したことは3.5で述べたが、とくにメチルラジカルは炭化水素生成の中間体と考えられ、その存在が認められたことは重要である。固体触媒存在下でCO-H₂を照射した場合にも、そこで起る反応にはラジカル種の果す役割が大きいと予想される。こゝでは、シリカゲルおよび2種のメタル担持シリカゲルを用いて、それら固体に吸着したCO-H₂混合ガスから生成するラジカルをESRにより検討した結果をのべる。

3.6.2 実験法

シリカゲル(Mallinkrodt 製, 100 mesh)は真空下500°Cで6~10hr 加熱処理した。Fe(重量分率1.5%)を担持したシリカゲル(Fe-S), およびFe-Cu(Fe 1.5%, Cu 0.6%)担持シリカゲル(Fe-Cu-S)は、上記のようにして乾燥したシリカゲルをそれぞれの金属の硝酸塩水溶液に浸漬し、110°Cで乾燥後150 torrのH₂で400°Cにて還元して作製した。吸着試料は定容法で調製した。吸着平衡圧は、COあるいはH₂単独の場合は100 torr, 1:1 CO-H₂混合ガスの場合は200 torrとした。吸着試料を77Kで γ 線照射した後、ESRスペクトルを77Kから室温まで種々の温度で測定した。

3.6.3 実験結果と考察

シリカゲルに吸着したH₂を γ 線照射すると、H原子とシリカゲル中に捕捉されたe⁻によるシグナルのみが観測され、シリカゲルを γ 線照射した場合にみられるpositive holeによるシグナル($g=2.0077$)¹⁾は観測されない。このpositive holeによるシグナルは、シリカゲルにCOを吸着させて γ 線照射した場合にも観測されず、代りにCO₂が生成する。これらの実験事実から、シリカゲルの γ 線照射によって生成するpositive holeは, O⁻であろうと考えられる。この同定は、MgOに吸着したO⁻が、H₂, COと反応してそれぞれe⁻, CO₂⁻を生成する事実^{2,3)}からも支持される。シリカゲルに吸着したCO-H₂混合ガスからは、e⁻, CO₂⁻およびHCOラジカルの生成がみられ、COのみを吸着させた試料の場合と同じである。

CO-H₂混合ガスをFe-Cu-Sに吸着させた試料から観測したスペクトルをFig. 1に示す。同じスペクトルはFe-Sに吸着したCO-H₂, およびFe-SあるいはFe-Cu-Sに吸着したCOからも観測される。スペクトル中央部(Fig. 1a)のシグナルは、そのg値と、スペクトル両翼に208G分離した¹³CO₂⁻による弱いシグナルが観測されることから、CO₂⁻に同定される。このCO₂⁻の生成はCO₂を吸着した試料の照射によっても観測される。Fig. 1bの2本線は、その分離定数が126Gであることからホルミルラジカル(HCO)に同定される。同じスペクトルはシリカゲルに吸着したCOあるいはCO-H₂からも観測される。Fig. 1bに矢印で示したように、g=2.050にやや巾広い吸収線もみられる。この吸収線の帰属は明かではないが、メタルを担持しないシリカゲルへCOあるいはCO-H₂を吸着させた試料からは観測されないこと、また、その

g 値が MgO に吸着した O^- の g_{\perp} (2.042) に近いことから, Fe 原子に束縛された O^- の g_{\perp} バンドと考えられる。また、図には示されていないが、H 原子によるスペクトルも観測される。吸着試料を昇温しながら ESR スペクトルを観測すると、H 原子、および HCO によるシグナルは -100°C 付近で消失するが、 CO_2^- は安定に観測される。また $g = 2.050$ の吸収はやゝその強度が増加し、さらに昇温すると次第に消失する。

上に述べたように、 CO_2^- および HCO ラジカルは CO のみをシリカゲル、Fe-S、あるいは Fe-Cu-S に吸着させた試料からも観測される。また、 CO_2^- の生成は前照射したシリカゲルに 77K で CO を吸着させても観測される。このことは、 CO_2^- が照射により生成する O^- と吸着 CO 分子との 2 次的反応によって生成することを示している。一方、前照射シリカゲルに吸着させた CO からは HCO ラジカルは検出されず、 HCO の生成には短寿命の species が関与していると考えられる。

本実験で見出された O^- , CO_2^- および HCO の生成は、CO-H₂ の放射線反応を考察する上で重要な知見と考えられる。すでに 3.4 で述べたように、気相 CO-H₂ の照射によって生成する種々のプロダクトのうち、 CO_2 および $HCHO$ が最も多い。また後に述べるように、シリカゲル存在下で CO-H₂ を照射した場合には CO_2 の生成が著しく、その生成に O^- が関与していることは十分に考えられる。しかしながら、反応で見出された安定なプロダクトと、本実験で見出されたラジカル種との関連づけを行うためにはさらに詳細な、かつ定量的な実験が必要と考えられる。

参考文献

- 1) N.F. Shamonia, A.G. Kotov and S. Ya. Pshezetskii, Khimiya Vysokikh Energii, 4, 43 (1970).
- 2) A.J. Tench, T. Lawson and J.F.J. Kibblewhite, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68, 1169 (1972).
- 3) C. Naccache, Chem. Phys. Lett., 11, 323 (1971).

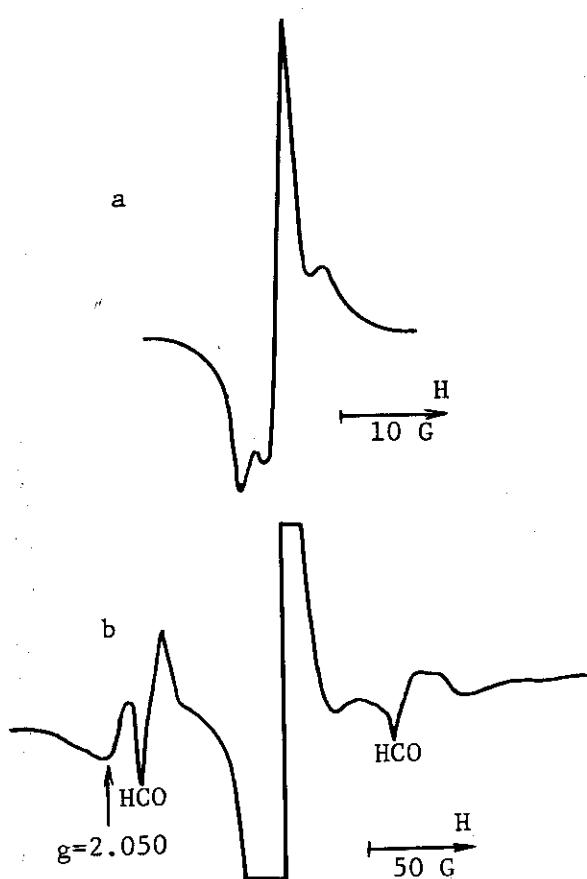


Fig. 1 ESR spectrum of a CO-H₂ mixture adsorbed on Fe-Cu-silica gel after γ -irradiation at 77K. Spectrum a is the central part of the total spectrum b.

3.7 前照射気体の固体触媒上での反応

3.7.1 はじめに

CO-H₂混合ガスを触媒非存在下で電子線照射すると、炭化水素、含酸素化合物、CO₂および水が生成し、それらの収量が反応ガス流量、照射線量率等の反応条件に依存して複雑な挙動を示すことを3.4で述べた。一方、Fe-Cu-KG触媒等の固体触媒存在下でCO-H₂を電子線照射すると、飽和炭化水素、CO₂および水が主に生成し、均一気相系で生成する含酸素有機化合物は、触媒存在下では殆どの場合検出されないか、あるいは検出されてもその量は微々たるものであった。前述したV. d. G. 加速器を用いた実験では、プロダクトを検出するには触媒を200°C以上に加熱する必要があり、このような高温になるとCO-H₂の触媒反応が優勢に起る。また、後述するHDRAを用いた高線量率電子線の照射実験では、とくに電子線の電流が高くなると照射による触媒の温度上昇が著しく、やはり熱反応が優勢に起る。したがって、このような実験条件では、触媒反応と放射線反応を明確に区別することが困難である。この問題を解決する一法として、CO-H₂混合ガスを電子線照射した後、一定の温度に保ったglass beadsあるいはFe-Cu-KG触媒に通じ、そこで起る変化を生成物分析から検討した。この前照射気体の固体触媒上での反応を調べる実験では、さらに、気相で生成する活性種の触媒上での反応を見出す可能性も期待された。

3.7.2 前照射気体のFe-Cu-KG触媒上での反応

3.7.2.1 実験法

照射容器はF₁×CAT-IIを用いた。Fe-Cu-KG触媒(重量比4:1:5, 60~80mesh)2.8grを直径10mmのパイレックス管に充てんし、触媒管をテープヒーターで覆って触媒の加熱を行った。触媒管の中央にアルメル・クロメル熱電対を挿入して温度を測定した。Fig. 1に示したように、FIXCAT-II出口と触媒管の距離を約10mとする方法(Method 1)、および20cmとする方法(Method 2)を用いた。FIXCAT-II内で照射されたCO-H₂は、Method 1では反応ガス流速140mℓ/minのとき約1minで、またMethod 2(Method 2)では流速300mℓ/minのとき約0.4secで触媒に到達する。Method 1では触媒管直前に手動の3方バルブを設け、一方、Method 2では2ヶの電磁バルブを用いて照射室外から操作できるようにした。電子線照射は600KeV, 5mAで行った。均一気相のデータを得たのち、バルブの操作により前照射気体を触媒管に通じた。ガスクロマトグラフ分析法は3.2で述べた。照射後15min後に第1回の、その後約30分間隔で分析を行った。

3.7.2.2 実験結果と考察

まず、Method 1を用いて行った実験の結果を述べる。反応ガス流速はCO 20mℓ/min, H₂ 120mℓ/minとした。前照射気体が触媒管を通過した後に観測される主要プロダクトは、触媒温度に依存し、20°C, 80°Cおよび129°Cのときはメタン、メタノール、エタノールおよびCO₂であり、一方251°Cのときはアルコール類は検出されず、CO₂と炭化水素のみであった。

Fig. 2は、触媒温度80°Cにおける主要生成物メタン、メタノールおよびエタノール(+n-ブタン)の収量を、被照射ガスの触媒への導入開始後の時間に対してプロットしたものである。

メタンの収量は、時間に依存せずほど定常状態であることを示しているが、メタノールおよびエタノールの収量は約 60min 後にはほど一定となることが分る。触媒温度が室温の場合には、1 hr 後においてもエタノールは検出されず、一方、128°Cではいずれの生成物も 60min以内にはほど定常に達した。これらの挙動は、反応初期には生成物が触媒表面に吸着され、反応時間と共に表面濃度が上昇して脱着が起ることを示唆している。

Table 1 に、検出された生成物の収量を、触媒管を通じない場合（均一気相系）の結果と比較して示した。触媒の温度が 129°C以下の場合、CO₂、メタン、エタン、およびプロパンの収量は触媒との接触によって変化しない。このことは、このような比較的低温においては、CO-H₂の触媒反応も起らないことを意味する。一方、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは検出されず、メタノールおよびエタノールの収量が著しく増加する。ただし、20°Cにおけるデータは、反応後約 60min のデータであり、エタノールは検出されていない。20°Cにおいてエタノールが検出され、その濃度が定常に達するには非常に長時間要すると予想される。触媒温度 129°C以下におけるメタノールの収量は、均一系のホルムアルデヒドとメタノールの収量の和 0.2 g/m³-reactant にはほど等しい。また、触媒温度 83°C および 129°C におけるエタノールの収量は、均一系におけるアセトアルデヒドとエタノールの収量の和 0.05 g/m³-reactant とほど等しい。これらの事実から、気相で生成するホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは Fe-Cu-KG 触媒上で還元されてそれぞれメタノール、エタノールに変化することが明かである。また、ギ酸メチルは、その収量には触媒との接触効果は殆どみられず、反応は起らないと考えられる。

一方、触媒温度 251°Cの場合は、先に述べたように、含酸素有機化合物は検出されず、炭化水素およびCO₂が生成する。これらの収量は、均一気相系の照射による収量に比べ 2 ケタあるいはそれ以上大きく、その殆どは、未反応原料ガスの Fe-Cu-KG の触媒反応によると理解される。また、メタノール、エタノール等の含酸素化合物が検出されないのは、触媒上における水素化分解によると考えられるが、この点を明かにするには、これら化合物個々について Fe-Cu-KG 触媒との反応を調べることが必要である。

次に、被照射気体が触媒に到達する時間を短くして行った Method 2 による結果を述べる。触媒温度は 154°Cとし、反応ガス流速は 175 ml/min、あるいは 350 ml/min とした。ガス流速 350 ml/min のとき被照射ガスは 0.4 sec で触媒に到達する。結果を Table 2 に示した。流速 175 ml/min の結果は、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの触媒によるそれぞれメタノール、エタノールへの還元を示しており、先の結論を支持している。一方、反応ガス流速 350 ml/min の場合には、ホルムアルデヒドの収量が均一系の約 1/10 に減少してメタノールの収量が著しく増加する。このホルムアルデヒドとメタノールの収量の和は、触媒との接触によって変化しない。また、エタノールの収量には触媒効果が認められず、アセトアルデヒド収量にも変化はみられない。このことは、ガスの流速が速いために、アセトアルデヒドは触媒に吸着されず、したがって還元反応が起らないことを示している。以上の結果と、炭化水素の収量に触媒接触の効果がみられないことから、われわれの実験条件では初めに期待した照射によって生成する気相の活性種の触媒上での反応は起らないと考えられる。

Table 1 Product Yields (g/m³-reactant)* by Irradiation of
a CO-H₂ mixture with or without Subsequent Reaction
with Fe-Cu-KG Catalyst (Method 1)

| Temp. (°C) | Irrad. zone Catalyst | 150 | | | | |
|---|-------------------------|---------|----------|---------|---------|----------|
| | | — | 20 | 83 | 129 | 251 |
| CO ₂ | | 0.691 | 0.714 | 0.788 | 0.756 | 23.650 |
| H ₂ O | | 1.556 | 1.514 | 0.729 | 1.798 | 245.984 |
| CH ₄ | | 0.082 | 0.084 | 0.076 | 0.080 | 8.240 |
| C ₂ H ₄ | | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | 0.227 |
| C ₂ H ₆ | | 0.016 | 0.018 | 0.014 | 0.016 | 4.093 |
| C ₃ H ₆ | | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | 0.589 |
| C ₃ H ₈ | | 0.014 | 0.015 | 0.012 | 0.014 | 3.318 |
| HCHO | | 0.182 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| CH ₃ OH | | 0.018 | 0.258 | 0.276 | 0.237 | — |
| CH ₃ CHO | | 0.039 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| HCOOCH ₃ | | 0.014 | 0.027 | 0.010 | 0.011 | — |
| C ₂ H ₅ OH+C ₄ H ₁₀ | | 0.014 | 0.013 | 0.080 | 0.067 | 0.557 |
| (C ₂ H ₅ OH) | | (0.007) | (<0.001) | (0.055) | (0.064) | (<0.001) |

* Flow rate: H₂ 120 ml/min, CO 20 ml/min;

Irradiation: 600 keV, 5 mA.

Table 2 Product Yields (g/m³-reactant)* by Irradiation of a CO-H₂ Mixture with or without Subsequent Reaction with Fe-Cu-KG Catalyst (Method 2).

| Flow rate (ml/min) | H ₂ CO | 150 25 | | 300 50 | |
|---|----------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | | 192 - | 192 154 | 192 - | 194 154 |
| CO ₂ | | 0.526 | 0.547 | 0.455 | 0.491 |
| H ₂ O | | 1.470 | 1.616 | 1.278 | 1.392 |
| CH ₄ | | 0.067 | 0.069 | 0.029 | 0.031 |
| C ₂ H ₄ | | 0.001 | 0.001 | <0.001 | <0.001 |
| C ₂ H ₆ | | 0.012 | 0.012 | 0.004 | 0.004 |
| C ₃ H ₆ | | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| C ₃ H ₈ | | 0.009 | 0.010 | 0.003 | 0.003 |
| HCHO | | 0.203 | <0.001 | 0.172 | 0.013 |
| CH ₃ OH | | 0.024 | 0.235 | 0.010 | 0.176 |
| CH ₃ CHO | | 0.042 | <0.001 | 0.023 | 0.022 |
| HCOOCH ₃ | | 0.011 | 0.010 | 0.-03 | 0.004 |
| C ₂ H ₅ OH+C ₄ H ₁₀ | | 0.016 | 0.047 | 0.012 | 0.010 |

* Irradiations were carried out at 600 keV and 5 mA.

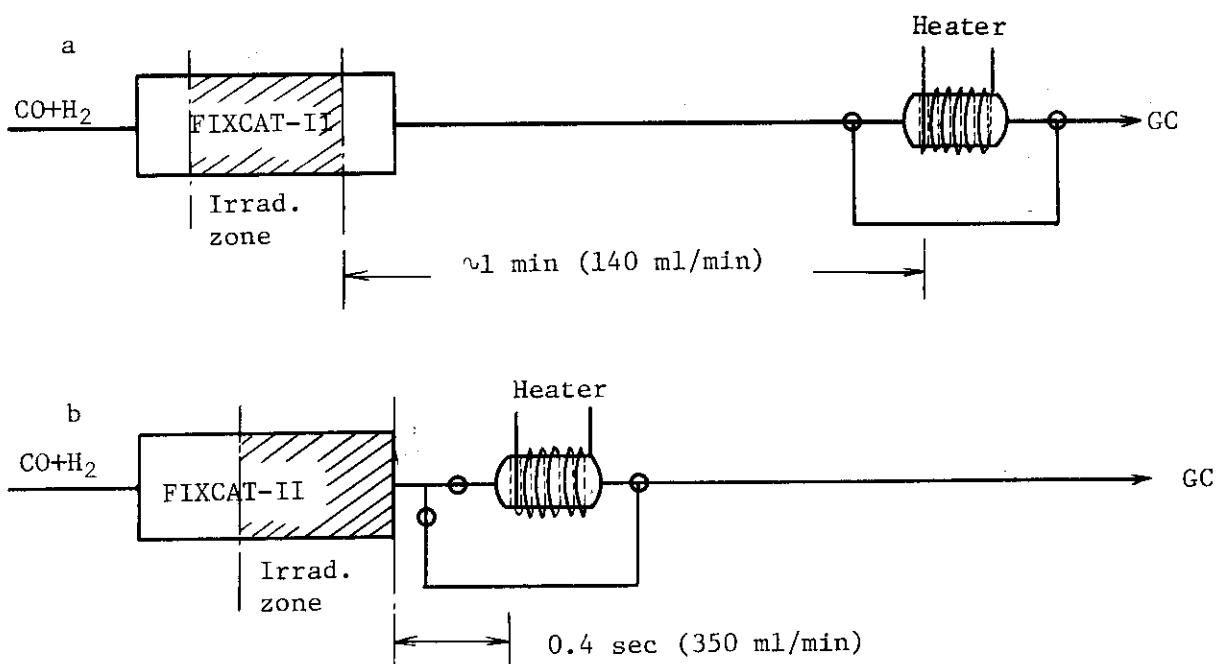


Fig. 1 Schematic of the reaction method 1 (a) and 2 (b).

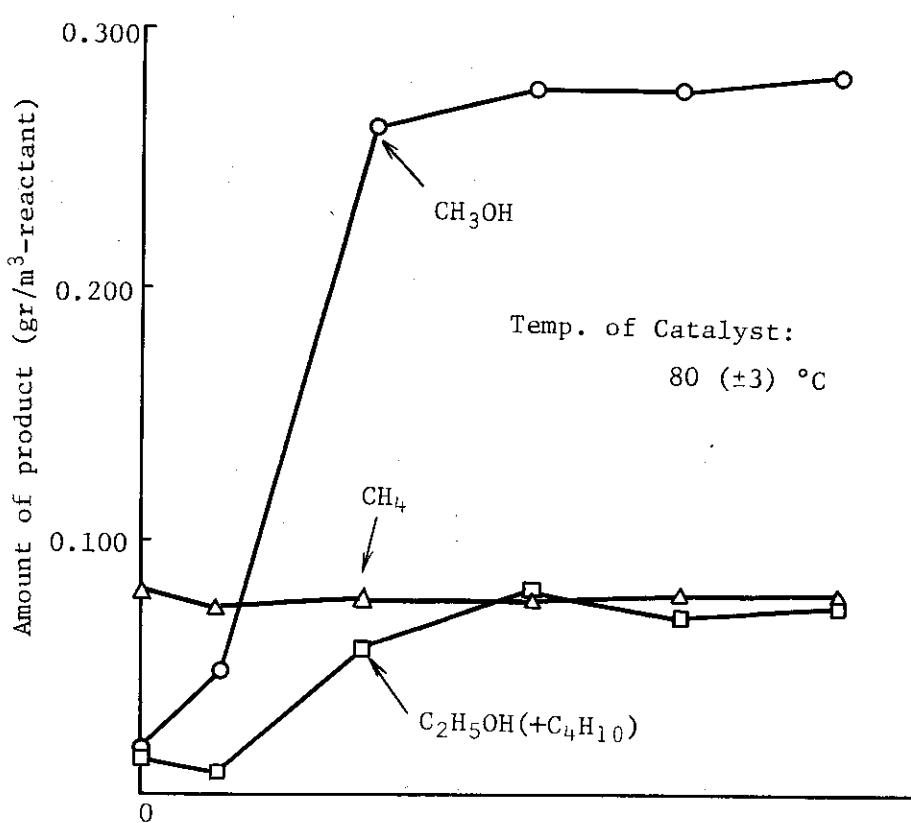


Fig. 2 Product yields vs. time after introduction of the irradiated gas to Fe-Cu-KG catalyst.

3.7.3 循環気相反応装置による実験

3.7.3.1 実験法

実験に用いた循環気相反応装置については別の報告で述べた。¹⁾この装置は、常圧付近の原料ガスを循環ポンプにより循環させ、電子線照射中における原料ガス組成の変化およびプロダクト収量を連続的に分析するものである。照射容器の容積は7.05ℓ、ガス流速は45ℓ/minで、照射容器の周囲は照射による温度上昇を抑えるためにドライアイス-エタノールで冷却した。

反応容器の下流に25mmφのパイレックス製触媒管を接続した。触媒管内にパイレックス製glass beads (ca. 5mmφ)、あるいはFe-Cu-KG触媒(重量比4:1:5)を充てんした。触媒管はマントルヒーターにより加熱ができるようにした。実験条件はTable 1に示されている。電子線照射は、同じ装置による均一気相系の実験(Run No. C-9)と比較するために400keV, 0.5mA、スキャン巾14%で行った。生成物の収量は、連続分析装置による照射中の生成物のガスクロマトグラフ分析、および照射終了後、系内の揮発性生成物をトラップに捕集し、捕集物のガスクロマトグラフおよび質量分析計による分析から求めた。

Table 1 Experimental Conditions

| Run No. | Reactants | | | | Catalyst | Irradiation | Temp. |
|---------|----------------------------|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|-------------|-------------|
| | Pressure (Torr) | CO (%) | Type | Temp.(°C) | | Time (sec) | of Gas (°C) |
| | P _{H₂} | P _{CO} | P _{total} | | | | |
| Z - 1 | 786 | 132 | 918 | 14.4 | Glass beads max 50 | 5063.8 | -20 |
| Z - 2 | 870 | 150 | 1020 | 14.7 | Fe-Cu-KG 50-100 | 5810.9 | -20 |
| C - 9 | 850 | 150 | 1000 | 15 | — | 10104.3 | -19.5 |

3.7.3.2 実験結果と考察

glass beads を充てんした場合(Run No. Z - 1)およびFe-Cu-KG触媒を充てんして行った実験(Run No. Z - 2)における照射中の反応ガスの組成変化をFig. 1に示した。照射容器内におけるガスの温度の照射時間に対する変化はZ - 1, Z - 2で殆ど同じで、Fig. 1にはZ - 2における温度変化の様子も合せて示した。COおよびH₂の量は照射時間と共に直線的に減少し、Fig. 1から求めた照射時間5.000 secにおけるCOおよびH₂の消費量およびconversionをTable 2にまとめた。比較のためRun No. C - 9の結果も示した。このC - 9のデータは、照射時間10,104.3 sec後におけるもので、反応量は照射時間と共に直線的に増加する。したがって、Table 2の結果から、Z - 1およびZ - 2におけるCOおよびH₂の減少量はC - 9に比べそれぞれ約150%多いことが分る。

Table 2 Consumption of Reactants*

| Run No. | Amounts of Reactants Consumed (in m-mole) | | Conversion (%) | | | Consumption Ratio CO/H ₂ |
|---------|---|----------------|----------------|----------------|-------|--|
| | CO | H ₂ | CO | H ₂ | Total | |
| Z - 1 | 16 | 33 | 32 | 11.1 | | 1/2.06 |
| Z - 2 | 13.8 | 41.8 | 24.1 | 12.6 | | 1/3.02 |
| C - 9 | 21.3 | 43.5 | 37.2 | 13.5 | 30.4 | 1/2.05 |

* Data for Z - 1 and Z - 2 were obtained 5,000 sec after irradiation while those for C - 9 were obtained 10,104.3 sec after irradiation.

Fig. 2 に、照射中におけるメタンおよびエタンの生成の様子を示した。これら生成物の収量は、照射時間と共に直線的に増加している。メタンの生成速度は実験Z - 1, Z - 2 では同じであるが、エタンの生成速度はFe-Cu-KG触媒を用いた実験の方がやゝ大きい。

実験Z - 1 およびZ - 2 における生成物の収量をC - 9 のデータと共にTable 3 に示した。まず、Z - 1 の結果をC - 9 のデータと比較すると、被照射ガスをglass beadsに接触させることにより飽和炭化水素およびTEOXの収量がやや増加し、H₂Oの収量は倍以上に達する。一方、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸メチル、酢酸およびCO₂の収量は減少し、メタノールおよびトリオキサンの収量にはガラス玉存在の効果はみられない。

次に、Z - 1 とZ - 2 の結果を比較すると、Fe-Cu-KG触媒を用いることによりホルムアルデヒドは全く検出されなくなり、アセトアルデヒドの量も著しく減少する。一方、メタノールおよびエタノールの収量は著しく増加し、これらの事実は、非循環流通式反応容器FIXCAT-II による実験(3.7.2)から得られたものと同じで、Fe-Cu-KG触媒によりホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのそれぞれメタノール、エタノールへの還元が起ることを意味している。また、Fe-Cu-KG触媒によりCO₂および水の収量が著しい増加を示しているが、これらはおそらく触媒からの脱着によるものと思われる。

本実験は、杉本、西井両氏と共同で行ったものである。

参考文献

- 1) S. Sugimoto, M. Nishi and T. Sugiura, JAERI-M, 7355, 4 (1977).

Table 3 Product Yields in μ -mole

| Run No. | Z-1 | Z-2 | C-9 |
|------------------------------------|--------|--------|---------|
| Irradiation Time (sec) | 5063.8 | 5810.9 | 10104.3 |
| Amounts of Products | | | |
| CH ₄ | 1467.2 | 1461.3 | 1874.9 |
| C ₂ H ₆ | 82.2 | 150.1 | 128.8 |
| C ₃ H ₈ | 24.5 | 0.0 | 26.9 |
| HCHO | 393.1 | 0.0 | 1067.6 |
| CH ₃ OH | 115.9 | 322.8 | 212.2 |
| CH ₃ CHO | 100.2 | 26.7 | 250.3 |
| HCOOCH ₃ | 103.5 | 56.4 | 394.1 |
| n-C ₄ H ₁₀ | 4.9 | 0.0 | 4.7 |
| C ₂ H ₅ OH | 0.0 | 88.8 | 0.0 |
| CH ₃ COOCH ₃ | 30.0 | 36.0 | 40.6 |
| CH ₃ COOH | 118.6 | 321.6 | 420.4 |
| (CH ₂ O) ₃ | 165.6 | 95.1 | 344.4 |
| (CH ₂ O) ₄ | 38.1 | 47.1 | 30.2 |
| CO ₂ | 135.9 | 3012.3 | 674.8 |
| H ₂ O | 1955.9 | 3860.8 | 1790.2 |
| Total | 4805.7 | 9768.9 | 5521.9 |

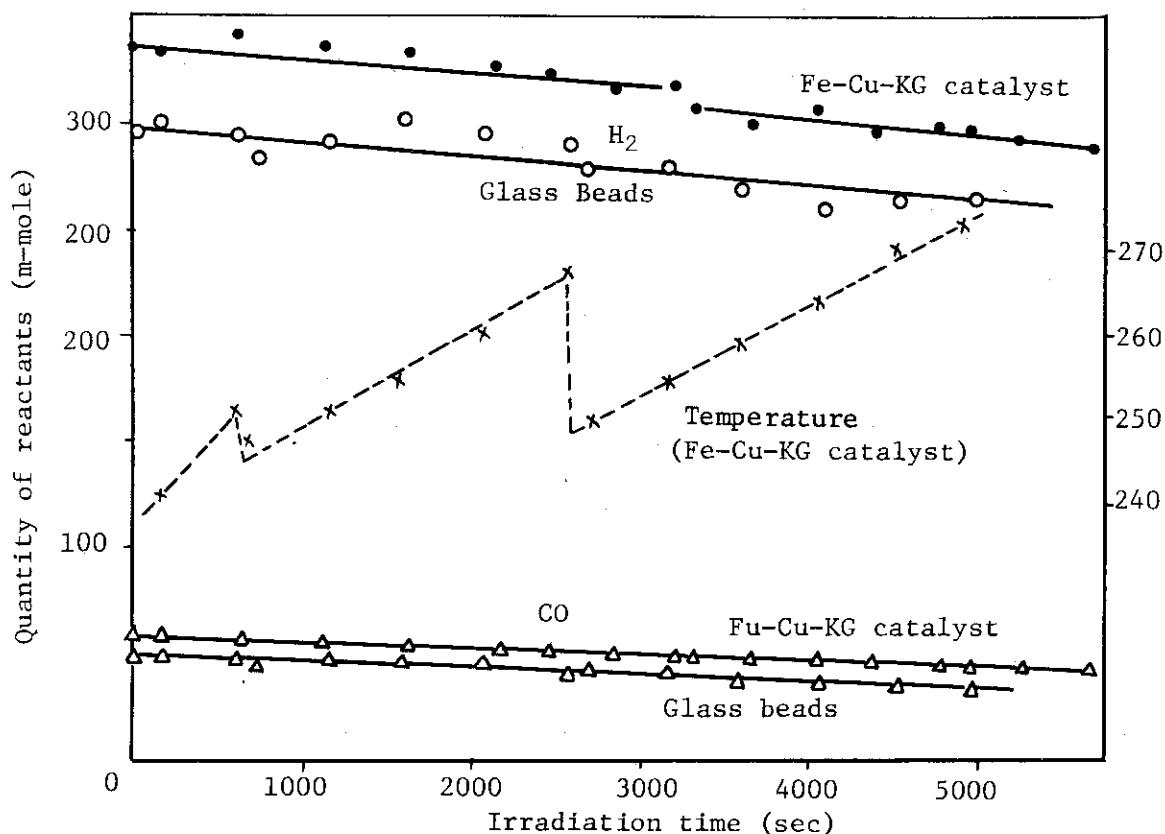


Fig. 1 Changes in quantities of CO and H₂, and in temperature during irradiation.

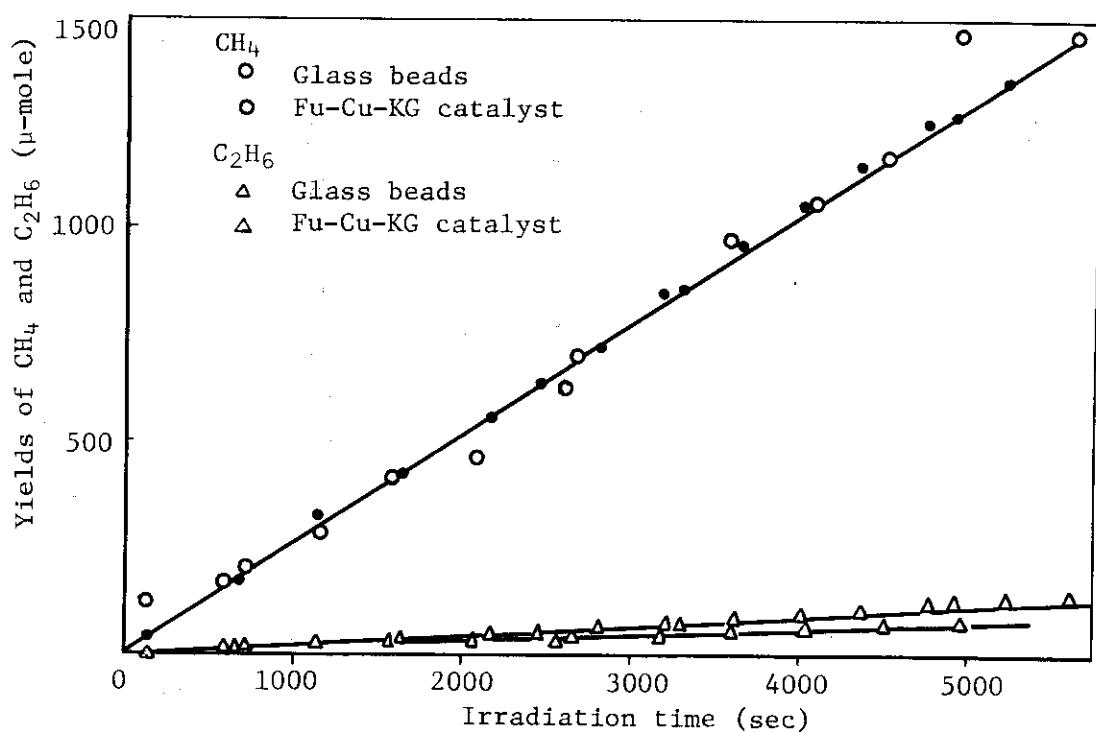


Fig. 2 Yields of methane and ethane during irradiation.

3.8 固体触媒存在下における反応

3.8.1 はじめに

低エネルギー高線量率加速器を用いた実験では、すでに述べたように、流通式接触反応容器 FIXCAT-II を作製し、これを用いて均一気相 CO-H₂ の照射効果、および、照射後のガスを Fe-Cu-KG 触媒と接触させて前照射気体の触媒上での反応を調べた。これらの実験から、気相で電子線照射によって生成するプロダクトのうち、炭化水素は RT~250 °C の温度範囲では触媒と反応しないが、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは比較的低温でそれぞれメタノール、エタノールへ還元されることが明かになり、触媒温度が高くなるとさらに炭化水素へ還元されると推定された。

固体触媒存在下で CO-H₂ 混合ガスを電子線照射すると、3.1 で述べたように種々の反応が起り、したがって得られる結果の解析も複雑になると予想されるが、触媒による熱反応も詳しく調べ、また熱反応が起らないとされているグラファイト、シリカゲル等を触媒の代りに用いた実験も行って出来る限り電子線照射効果を明かにすることが本実験の目的である。こゝではまず、Fe-Cu-KG 触媒存在下の電子線照射効果と同じ触媒による熱反応と比較した結果を述べ、以下、タイプの異なる種々の固体触媒存在下での反応を検討した結果を述べる。

3.8.2 Fe-Cu-KG 触媒存在下の照射効果

3.8.2.1 実験法

照射反応容器は、すでに詳述した FIXCAT-II を用いた。Fe-Cu-KG 触媒（重量比 4:1:5, 60~80 mesh）7 gr を FIXCAT-II に充てん後、FIXCAT-II の底部に備えた加熱用ヒーターにより約 400°C に加熱して H₂ 流通下で約 3 hr 還元を行った。還元後、加熱用ヒーターを水冷ジャケットにとりかえ、1:5 の CO-H₂ 混合ガス流通下で電子線照射を行った。ガスの流速は CO 20 ml/min, H₂ 100 ml/min、また、照射条件は 加速電圧 600 KeV、電子電流 1 mA, 2 mA および 5 mA とした。反応後の触媒の洗浄は、CO の flow をとめ、H₂ 流通下で 5 mA あるいは 7 mA の電子線を照射してプロダクト、とくにメタンの収量が十分低い値になるまで行った。ガスクロマトグラフによる生成物分析法はすでに述べたが、収量の多い低沸点成分の分析を重点にして C₆ 以上の炭化水素の収量は無視した。

得られた結果を比較する目的で、同じ Fe-Cu-KG 触媒による熱反応生成物の分析も行った。触媒の温度は、照射による到達温度に近くなるように設定した。

3.8.2.2 実験結果と考察

照射開始後 15~20 分で第 1 回の、その後約 30 分間隔で、ガスクロマトグラフによる生成物の分析を行った。検出されたプロダクトは、炭化水素類、メタノール・アセトアルデヒド等の含酸素化合物、および CO₂, H₂O であり、触媒非存在下で生成するホルムアルデヒドは検出されなかった。生成物の収量は照射開始後の時間に依存した。Fig. 1 a ~ c に主要生成物収量の経時変化を図示した。電子線照射により触媒温度は 86 °C (電流 1 mA), 142 °C (2 mA) および 308 °C (5 mA) に達した。

電子電流 1 mA の場合 (Fig. 1a), CO₂ 生成量の初期における急激な減少、およびメタノール量

の急激な増加がみられる。メタン、エタン、プロパン、および、図中には示されていないがエチレン、プロピレン等は照射時間の経過と共に徐々に増加する。アセトアルデヒドも微量検出されるが、その値は殆ど時間変化しない。

メタノールの増加は、Fig. 1bにみられるように 2mA で照射した場合にも観測されるが、1mA 照射の場合ほど顕著でない。炭化水素類は反応時間と共に徐々に増加する。

5mA 照射の場合には、炭化水素類およびCO₂の生成量が大きくなるが、メタノールおよびアセトアルデヒドの収量は 2mA 照射の場合と殆ど同じである。エチレン、プロピレンおよびブテン類が反応初期にわずかな増加を示す以外はいずれのプロダクトの収量も照射時間の経過と共に減少する。

一方、熱のみの触媒反応によるプロダクトの種類は、電子線照射による反応の場合と殆ど同じで、触媒温度が低い場合には炭化水素類、メタノール・アセトアルデヒド等の含酸素化合物およびCO₂である。炭化水素のうち、オレフィンが対応するパラフィンより多い。312°Cにおける反応では、C₁～C₃炭化水素およびCO₂の収量が多く、一方含酸素化合物は検出されない。Fig. 2 a～c は触媒反応による主要生成物収量の経時変化を示したものである。触媒温度 148°C および 184°Cにおいてはいずれのプロダクトの収量も大きな経時変化を示さず、やゝ増加する傾向にある。312°Cでは飽和炭化水素類およびCO₂の収量が反応時間と共に減少する。

以上述べた電子線照射、および熱のみによる触媒反応生成物の反応開始後約 2hrにおける分析によって求めた収量を Table 1 に示した。Table 1 の最下欄には、CO₂収量から求めた CO の conversion (a)、およびCO₂以外のプロダクト収量から算出した CO conversion (b)を比較して示した。両者の一致はかなり良好で、このことはCO₂が炭化水素および含酸素化合物のcounterpartとして生成することを示している。

Table 1 にまとめたデータのうち、2mA、5mA の照射で得られた結果は、それぞれ 148°C、312°Cにおける熱反応データとの比較が可能である。まず、2mA 照射による結果と 148°Cにおける熱反応生成物収量を比較すると、メタン、エタンおよびプロパンの収量はよく一致している。エチレン、プロピレンおよびブテン類の収量は電子線照射の場合、熱反応による収量に比べ著しく低い。一方、メタノールは、電子線照射により熱反応による収量の 3 倍生成する。このことは、3.4 の Table 1 から分るように触媒非存在下で 1 : 5 の CO-H₂ の混合ガスを 2mA 照射した場合のメタノールの収量が 0.053 g/m³-reactant であること、また、より多量に生成するホルムアルデヒドが触媒によりメタノールに還元される事実 (3.7) から理解できる。1mA 照射の場合にメタノールの収量が多いことも同様に説明できる。また、Fig. 1a および b にみられる、メタノールの収量が照射時間の経過と共に増加する事実は、触媒温度が比較的低いために反応初期には生成メタノールが触媒表面へ吸着され、表面濃度の増加と共に脱着が起り次第に定常状態へ移行することを示すものと考えられる。

5mA 照射によるプロダクト収量を、312°Cにおける熱反応データと比較すると、パラフィン類の収量は電子線照射による方がやゝ大きく、オレフィン類の収量は逆に少ない。また、メタノールおよびアセトアルデヒドは電子線照射による場合にのみ検出されることが分る。

以上の熱反応との比較から、Fe-Cu-KG 触媒存在下における電子線照射効果は、含酸素化合物の生成に有利に働くこと、一方、オレフィンの生成を著しく不利とすることが明かである。し

かしながら、含酸素化合物の収量は均一気相系の照射による値とcomparableであり、また炭化水素類の収量は熱反応による値と殆ど同じである。したがって、Fe-Cu-KG触媒存在下のCO-H₂の照射効果は、均一気相系の反応、照射された気体の触媒上での反応、CO-H₂の触媒による反応およびそれにより生成したオレフィンの水素化の4者では説明され、吸着状態での放射線分解および活性種の触媒上での反応はプロダクト生成に殆ど寄与していないと考えられる。

Fig. 3 およびFig. 4 に、電子線照射および熱反応によるC₂H₄/C₂H₆およびC₃H₆/C₃H₈の反応時間による変化をそれぞれ示した。これらの図から明かなように、オレフィン類はとくに低温における熱反応により有利に生成する。また、電子線照射によりオレフィンの生成が不利になるのはエチレンよりもプロピレンの場合に著しい。この傾向は触媒による水素化の場合と同じであり¹⁾、プロピレンのH原子との反応速度がエチレンの速度より約2倍大きいことによるのかも知れない。

参考文献

- 1) G. R. Woolley and R-J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 50, 4697 (1969).

Table 1 Comparison of the Product Yields* by Electron Irradiation of a 1:5 Mixture of CO-H₂ in the Presence of Fe-Cu-KG Catalyst with Those by Catalytic Reactions of the Same Mixture over the Same Catalyst.

| Temp. of Catalyst, max. (°C) | Electron Irradiation | | | | Thermal Reaction | | |
|---|----------------------|------------------|-------------------|-------|------------------|------------|------------|
| | 1mA 86 52 | 2mA 142 68 | 5mA 308 139 | | 148 136 | 184 158 | 312 214 |
| CH ₄ | 0.034 | 0.083 | 7.79 | 0.083 | 0.640 | 6.56 | |
| C ₂ H ₄ | 0.002 | 0.004 | 0.52 | 0.037 | 0.196 | 1.03 | |
| C ₂ H ₆ | 0.005 | 0.022 | 3.25 | 0.019 | 0.181 | 2.32 | |
| C ₃ H ₆ | (0.0002) | 0.001 | 1.01 | 0.054 | 0.357 | 1.75 | |
| C ₃ H ₈ | 0.001 | 0.011 | 2.13 | 0.013 | 0.089 | 0.94 | |
| CH ₃ OH | 0.101 | 0.077 | 0.03 | 0.025 | 0.081 | — | |
| CH ₃ CHO | 0.002 | 0.011 | 0.03 | — | 0.021 | — | |
| HCOOCH ₃ | — | 0.003 | — | — | — | — | |
| iso-C ₄ H ₁₀ | — | — | 0.21 | — | trace | — | |
| 1-C ₄ H ₈ | — | — | 0.23 | 0.021 | 0.137 | 0.40 | |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | — | 0.016 | — | — | — | — | |
| n-C ₄ H ₁₀ | — | — | 1.39 | 0.026 | 0.181 | 0.84 | |
| C ₂ H ₅ OH | — | — | — | 0.023 | — | — | |
| iso-C ₅ H ₁₂ | — | — | 10.69 | 0.013 | 0.089 | 0.24 | |
| 1-C ₅ H ₁₀ | — | — | 1.20 | 0.026 | 0.201 | 0.56 | |
| n-C ₅ H ₁₂ | — | — | — | — | — | — | |
| CO ₂ | 0.215 | 0.280 | 44.2 | 0.339 | 1.70 | 30.4 | |
| Conversion of CO (a) (%) | 0.13 | 0.17 | 27 | 0.21 | 1.0 | 19 | |
| | 0.08 | 0.13 | 16 | 0.28 | 1.9 | 13 | |

* Product yields were determined after ca. 2hr on-stream, and are given in g/m³-reactant.

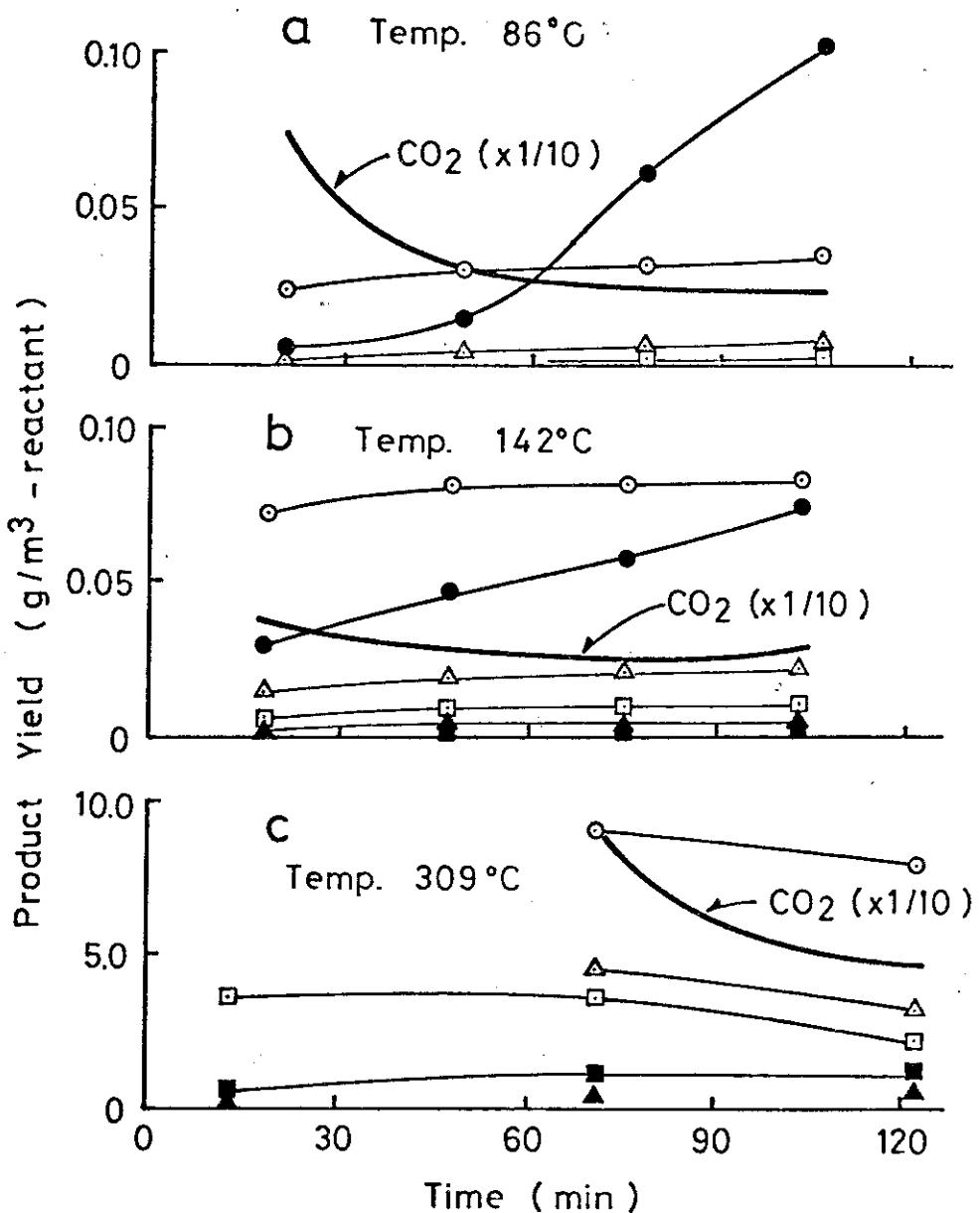


Fig. 1 Product yields vs. time after initiating irradiation on the CO-H₂ mixture in the presence of Fe-Cu-KG catalyst. Irradiations were carried out with 600 keV and 1 mA (a), 2 mA (b), and 5 mA (c). Included in the figures are maximum temperatures of the catalyst due to irradiation. (○) CH₄, (Δ) C₂H₆, (▲) C₂H₄, (□) C₃H₈, (■) C₃H₆, and (●) CH₃OH.

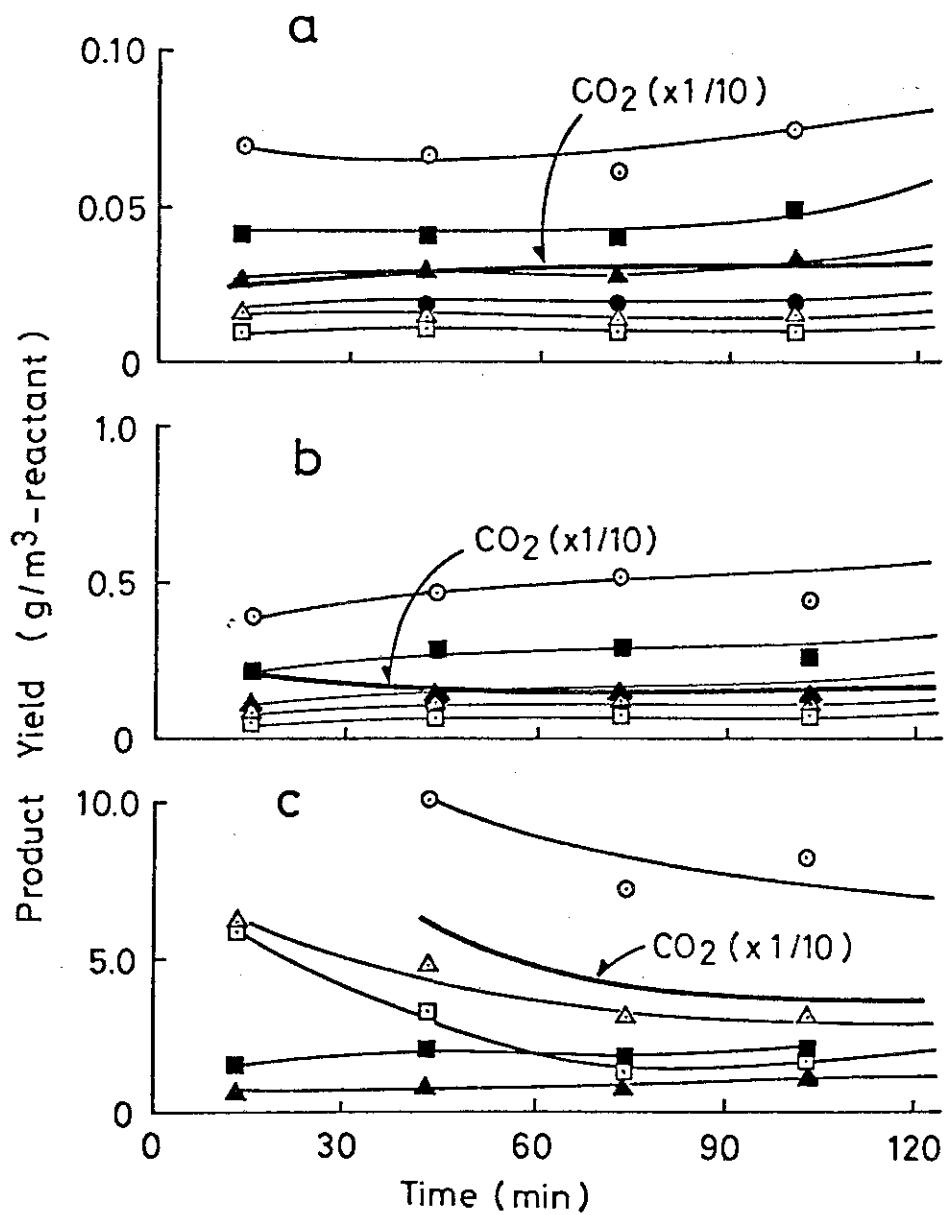
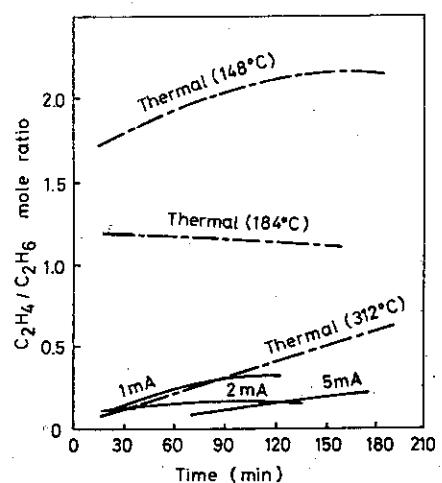
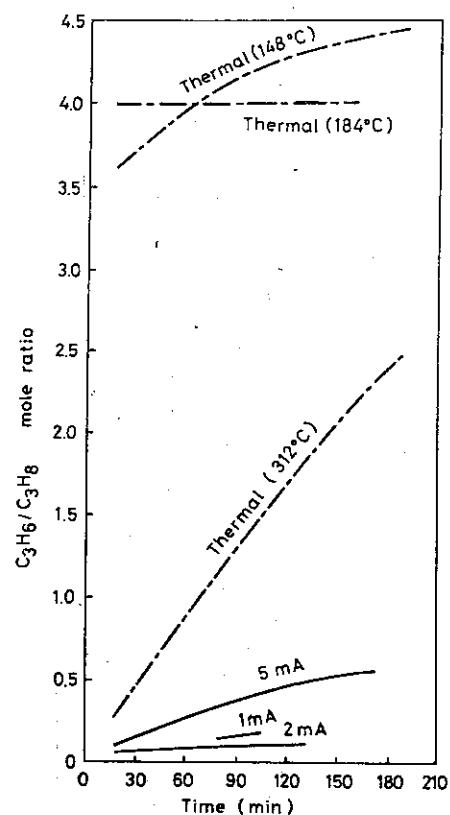


Fig. 2 Product yields vs. time after initiating the CO-H₂ flow over Fe-Cu-KG catalyst. Maximum temperatures of the catalyst were 148°C (a), 184°C (b) and 312°C (c). See legend to Fig. 1 for product notations.

Fig. 3 Change in the mole ratio C_2H_4/C_2H_6 with reaction time.Fig. 4 Change in the mole ratio C_3H_6/C_3H_8 with reaction time.

3.8.3 グラファイトあるいはシリカゲル存在下の照射効果

3.8.3.1 実験法

グラファイトは半井化学製 300 mesh 2gr をそのまま用いた。シリカゲルはMallinkrodt 製100 mesh のものを 450°Cで 7hr 真空ラインで加熱下脱気し, 7grをFIXCAT-II に充てんした。充てん後, H₂流通下で 280°Cで 2hr 熱処した。反応ガス流量はCO 20mℓ/min, H₂ 120mℓ/min とし, 照射は 600keV, 電流 1mA, 2mA あるいは 5mA で行った。

3.8.3.2 実験結果と考察

グラファイト存在下で, H₂単独あるいはCO-H₂混合ガスを電子線照射することにより検出されたプロダクトの収量をTable 1に示した。H₂単独の流通下では微量の飽和炭化水素(メタン, エタン, プロパンおよびブタン)が検出され, CO₂の生成はみられない。一方, CO-H₂混合ガスを照射すると, 均一気相の照射の場合と同じ炭化水素, 含酸素化合物およびCO₂の生成がみられる。プロダクトの収量を均一気相系のデータと比較すると, いずれのプロダクト収量にもグラファイト存在による増加は全くみられず, とくに含酸素化合物の収量は逆に少ない。このことは, 気相で生成したプロダクトの一部がグラファイト表面に吸着することを意味するものと考えられ, CO-H₂混合ガスの電子線照射によるプロダクトの生成に対してグラファイトが不活性であることを示している。

次に, シリカゲル存在下の反応について述べる。まず, シリカゲルによるCO-H₂の熱反応が起るかどうかをみる目的で, FIXCAT-II 内のシリカゲル温度を 310°Cに保ち, CO-H₂混合ガスを通過させガス分析を行った。微量のメタン, エチレン, プロピレン, ブテンおよびCO₂が検出されたが, それら生成量は反応容器の壁による収量に比べてむしろ低い。この結果から, 少くとも 310°Cにおいてはシリカゲルの炭化水素合成に対する触媒作用はないと考えられる。

電子線照射により観測されるプロダクトは, 炭化水素とCO₂のみであり含酸素化合物は検出されない。主要生成物収量の照射時間経過による変化をFig. 1に示した。1mA で照射した場合, 反応初期には CO のuptakeが非常に大きく, CO₂の生成量が多い。CO₂の収量は反応時間と共に減少し, 一方, メタン, エタンおよびプロパンの収量は次第に増加する。照射電流を 5mA とすると, CO₂の収量は反応時間と共に増加し, 饋和炭化水素の収量も徐々に増加する。1mA および 5mA 照射による照射開始後 75minにおけるプロダクト収量をTable 2に示した。CO conversion a, b はそれぞれCO₂収量から, および全有機化合物の収量から求めた計算値である。1mA 照射によるCO₂の収量は, 5mAで照射した場合と殆ど同じで, CO conversion a, b の比較からも明かなように, シリカゲル存在下では消費されたCOの大部分がCO₂へ酸化される。

炭化水素の収量を, 同じ実験条件で行った均一気相系のデータ(3.4, Table 1)と比較すると, 1mA 照射ではシリカゲルの存在によりメタンの生成量が著しく多く, エタンの収量も増加している。5mA 照射では, すべての炭化水素収量は増加し, とくに低級餋和炭化水素の収量の増加が著しい。シリカゲル存在下で生成する炭化水素はその殆どがパラフィンで, オレフィンの収量は非常に少い。5mA 照射の場合, C₂H₄/C₂H₆ およびC₃H₆/C₃H₈ の値は照射時間の経過と共に減少し, 照射後 75min 後における値はそれぞれ 0.008, 0.02 で, Fe-Cu-KG 触媒を用いた場合(3.8.2, Fig. 3, 4)に比較して著しく小さい。また, C₄ およびC₅ 炭化水素異性体のうち, 主成分はそれぞれiso-ブタン, iso-ペンタンである。このように枝分れ成分が多いのは,

照射によりシリカゲルのacidityが大きくなることから理解される。類似の結果は、Ru-シリカ・¹⁾
アルミナ触媒による熱反応で見出されている。²⁾

上述したように、シリカゲル存在下では含酸素化合物は全く検出されない。含酸素化合物も炭化水素と同じく、少くとも均一気相系の照射による程度は生成しているはずである。したがって、含酸素化合物は、生成してもシリカゲルに吸着され、そこで照射による分解等の反応が起るため生成物として観測されなくなると考えられる。このことは、反応後のシリカゲルに着色がみられること、およびそのシリカゲルの熱重量分析(TGA)の結果からも支持される。Fig.2は、実験に用いた未反応シリカゲルおよび反応後のシリカゲルの加熱による重量減少曲線を示したものである。未反応シリカゲルにみられる脱水による明瞭な重量減少は、反応後のシリカゲルではみられず、重量は徐々に減少する。

以上述べたように、シリカゲル存在下では、電子線照射により炭化水素が生成し、その収量、とくに低級飽和炭化水素の収量は均一気相系照射による収量に比較して著しく多い。したがって、シリカゲルが電子線照射下で炭化水素の合成に触媒作用をもつことが明かである。しかしながら、含酸素化合物は検出されず、その理由がおそらくシリカゲルへの吸着および分解等によることから、本実験で得られた結果からシリカゲル存在下でのCOとH₂の反応を詳しく議論することは難しい。シリカゲルの量を少くしてさらに詳細な実験を行う必要があろう。

参 考 文 献

- 1) C. Barter and C. D. Wagner, J. Phys. Chem., 68, 2381 (1964).
- 2) D. L. King, J. Catal., 51, 387 (1978).

Table 1 Product Yields by Irradiation of H₂ or a CO-H₂ Mixture
in the Presence or Absence of Graphite

| Flow rate (ml/min) | H ₂ CO | 120 0 | 120 20 | 120 20 | 120 20 | 120 20 |
|---|----------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Beam current (mA) | | 5 | 5 | 2 | 5 | 2 |
| Catalyst | | Graphite | Graphite | Graphite | | |
| Temperature (°C) | Max. | 214 | 222 | 108 | 224 | 111 |
| | Min. | 96 | 102 | 60 | 115 | 57 |
| Product yields (g/m ³ -reactant) | | | | | | |
| CH ₄ | | 0.008 | 0.092 | 0.033 | 0.112 | 0.033 |
| C ₂ H ₄ | | - | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| C ₂ H ₆ | | 0.005 | 0.018 | 0.005 | 0.025 | 0.005 |
| C ₃ H ₆ | | - | (0.0004) | (0.0002) | (0.0005) | (0.0002) |
| C ₃ H ₈ | | 0.003 | 0.010 | 0.003 | 0.018 | 0.004 |
| HCHO | | - | 0.152 | 0.107 | 0.218 | 0.268 |
| CH ₃ OH | | - | 0.041 | 0.032 | 0.058 | 0.015 |
| CH ₃ CHO | | - | 0.028 | 0.018 | 0.044 | 0.036 |
| HCOOCH ₃ | | - | 0.012 | trace | 0.029 | 0.006 |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | | - | 0.011 | 0.004 | 0.030 | 0.015 |
| n-C ₄ H ₁₀ | | 0.001 | | | | |
| iso-C ₄ H ₁₀ | | trace | | | | |
| CO ₂ | | - | 0.215 | 0.156 | 0.280 | 0.290 |
| H ₂ O | | - | - | - | 1.01 | 1.26 |

Table 2 Product Yields* by Irradiation of a 1:6
CO-H₂ Mixture in the Presence of Silica Gel

| Beam current (mA) | | 1 | 5 |
|--|------|-------|-------|
| Temperature of catalyst (°C) | Max. | 113 | 223 |
| | Min. | 58 | 104 |
| Product yields (g/m³-reactant) | | | |
| CH ₄ | | 0.245 | 3.30 |
| C ₂ H ₄ | | - | 0.008 |
| C ₂ H ₆ | | 0.006 | 1.14 |
| C ₃ H ₆ | | - | 0.008 |
| C ₃ H ₈ | | 0.001 | 0.46 |
| iso-C ₄ H ₁₀ | | - | 0.15 |
| 1-C ₄ H ₈ | | - | trace |
| n-C ₄ H ₁₀ | | - | 0.07 |
| iso-C ₅ H ₁₂ | | - | 0.05 |
| 1-C ₅ H ₁₀ | | - | - |
| n-C ₅ H ₁₂ | | - | 0.01 |
| CO ₂ | | 28.9 | 28.2 |
| H ₂ O | | 0.26 | 0.68 |
| Conversion (a) (%) | | 20.6 | 20.1 |
| | (b) | 1.3 | 5.1 |

* Product yields in g/m³-reactant, determined 75 mm after initiation of irradiation. Flow rates of the reactants are 120 ml/min for H₂ and 20 ml/min for CO.

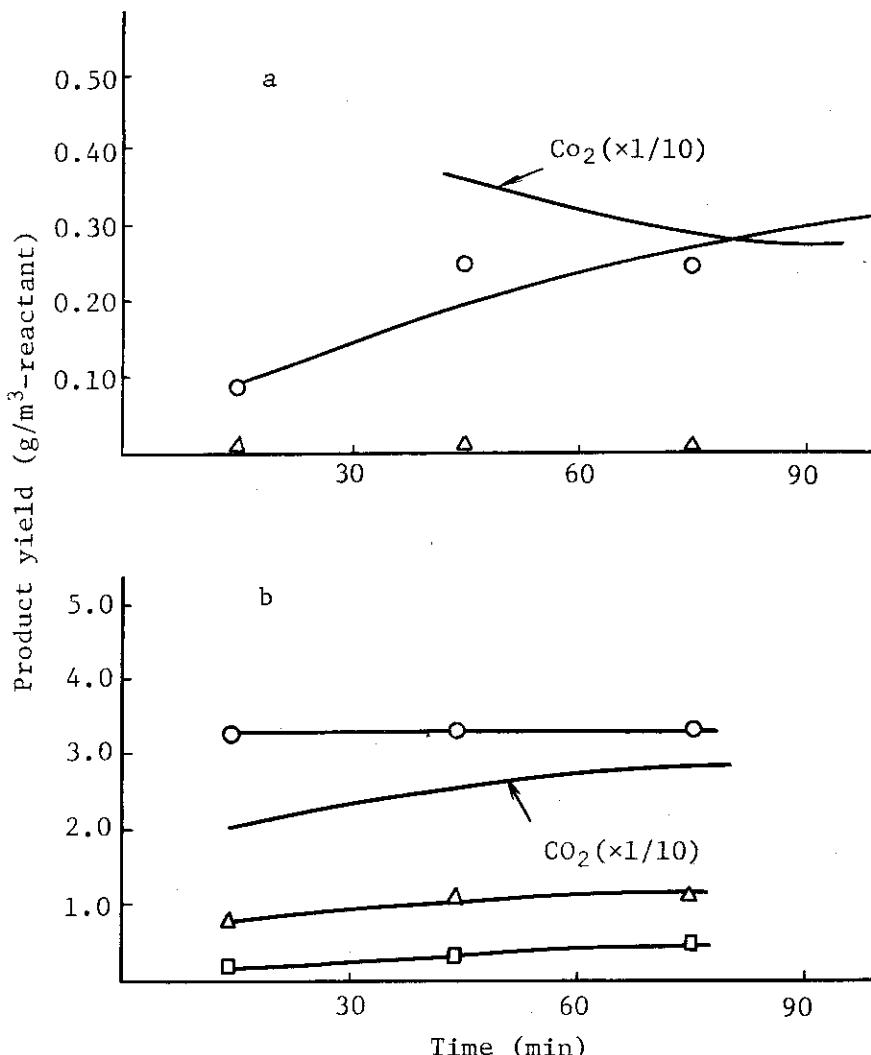


Fig. 1 Product yield vs. time after initiating irradiation on the CO-H₂ mixture in the presence of silica gel. Irradiations were carried out with 600 keV and 1 mA (a), and 5 mA (b). (○) CH₄, (△) C₂H₆, and (□) C₃H₈.

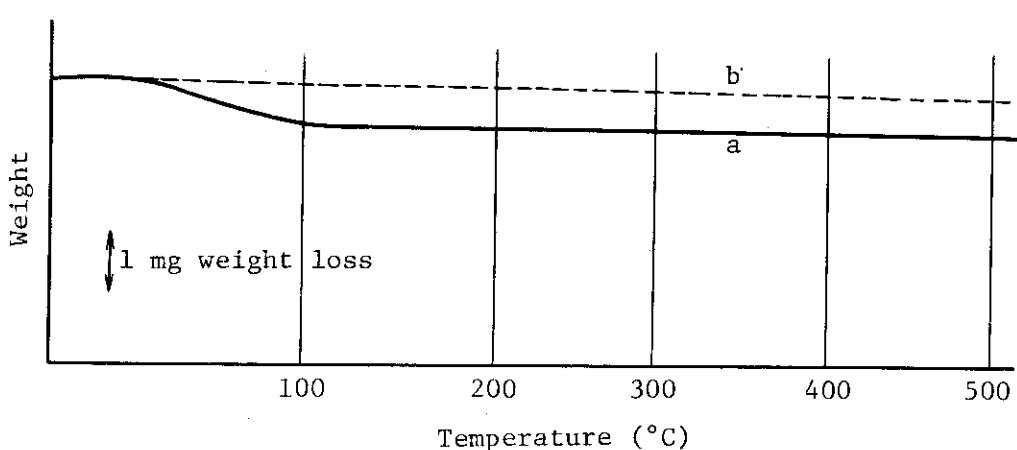


Fig. 2 Thermogravimetric curves for the silica gel before (a) and after (b) irradiation in the flow of the CO-H₂ mixture. Heating rate was 5°C/min.

3.8.4 MgO 存在下におけるCO-H₂-N₂O の照射効果

3.8.4.1 はじめに

炭化水素の脱水素，とくにブタン，ブテンの脱水素によるブテンあるいはブタジエンの合成は工業的に重要な反応であり，クロミアーアルミナ等の酸化物触媒を用いて高温で行われている。一般に脱水素反応は吸熱反応であるため500°C以上の高温を必要とし，また選択性も余り高くなない。すなわち，特定のオレフィンを選択的に得るのが難しい。

¹⁾ 最近Aikaら¹⁾は，触媒として酸化マグネシウム(MgO)あるいはシリカゲルに担持させたMoO₃を，oxidantとしてN₂Oを用いてアルカンの脱水素反応を研究し，反応温度を300°C付近にまで下げることが可能であること，また，脱水素反応がN₂Oから生成するO⁻によるアルカンからのH原子引抜きによって進行することを示した。

すでに述べたように，CO-H₂混合ガスを電子線照射すると種々の含酸素化合物と共に炭化水素が生成する。炭化水素の主成分はメタン，エタン，プロパン等の低級飽和炭化水素であり，エチレン，プロピレン等オレフィン類の収量は低い。また，Fe-Cu-KG触媒存在下でCO-H₂混合ガスを電子線照射すると，オレフィンの収量は同じ触媒による熱反応に比べて著しく少くなる。このオレフィンの収量は，Fe-Cu-KG触媒の代りに脱水素触媒を用いれば高くすることが可能ではないかと考えられ，CO-H₂混合ガスからオレフィンを選択的に得る試みとして混合ガスにN₂Oを添加し，MgO存在下での照射効果の検討を行った。また比較のため，触媒非存在下でのCOとH₂の反応に対するN₂O添加効果をやゝ詳しく検討した。

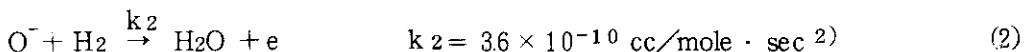
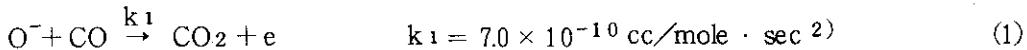
3.8.4.2 実験法

MgO(半井化学製)は真空ラインを用い約500°Cにて8時間熱処理した。7hrをFIXCAT-IIに充てんし，CO-H₂混合ガス(CO 10mℓ/min, H₂ 60mℓ/min)およびこの混合ガスにN₂Oを添加(6.6mℓ/min)してこれらガスの流通下で電子線照射を行った。照射条件は600KeV, 5mAとした。得られた結果を比較するため，N₂Oの添加および無添加における均一気相系の照射も行った。

3.8.4.3 実験結果と考察

MgO非存在下で，CO-H₂混合ガスにN₂Oを添加して行った実験の結果をTable 1に示した。このN₂O添加による最も著しい効果はCO₂およびH₂O収量の増加である。炭化水素のうち，エチレンおよびプロピレンの収量はN₂O添加量と共に増加するが，他はいずれも減少する。含酸素化合物では，N₂O添加量0.93%でホルムアルデヒドの収量が著しく減少し，一方メタノールの収量はやゝ増加する。N₂O添加量が多くなるといずれの化合物の収量も減少する。Table 1の最下欄には，他のプロダクトの分析と同時に行ったGC分析から求めたN₂O conversionを示した。このN₂O conversionへのN₂Oの直接放射線分解の寄与は，成分ガスのstopping power，吸収線量率およびG(-N₂O)から計算できる。Table 2は，この計算値を実測のconversionと比較して示したものである。この結果から，CO-H₂-N₂O混合系におけるN₂Oの分解は，とくにN₂O含量が少い場合には，主としてCO-H₂から生成する2次電子とN₂Oとの反応によると考えられる。

N₂O添加によるCO₂およびH₂O収量の増加は次式によると考えられる。



上述したように、N₂O分解への直接放射線分解の寄与は少ない。したがって、N₂Oの減少が全て解離的電子捕捉によること、さらに生成するO⁻の全てが反応(1)および(2)に従って反応すると仮定すると、N₂O添加によるCO₂およびH₂Oの増加量が計算できる。計算結果を実測値と比較してTable 3に示した。

N₂O添加によるメタン、エタンおよびプロパンの収量の減少率を、N₂O無添加の場合の収量を基準にして計算した値をTable 4に示した。C数の大きいアルカンほどN₂O添加による減少が大きいことが明かで、この傾向はBohme³⁾によって求められたO⁻とメタン、エタンおよびプロパンの相対反応性比と一致している。しかしながら、エチレンおよびプロピレンの増加量は非常にわずかであることから、この実験で見出されたアルカンのN₂Oによる減少は、O⁻との反応によるものではなく、アルカンの生成機構に対するN₂Oの禁止効果によると考えられる。

N₂O添加によるホルムアルデヒドの減少に比べ、メタノール収量の減少は少ない。このことは、CO-H₂から生成するメタノールがホルムアルデヒドを経由せず生成することを示唆している。

次にMgO存在下で行った実験の結果を述べる。MgO存在下でのCO-H₂あるいはCO-H₂-N₂O混合ガスの電子線照射、およびMgOによるCO-H₂の熱反応によるプロダクトの収量をTable 5に示した。いずれの場合にも含酸素化合物は検出されなかった。また、H₂Oは検出されたが、その収量を正確に求めることが困難でTableには含めなかった。

MgO存在下におけるCO-H₂からの照射生成物の収量を均一系のデータ(Table 1)と比較すると、CO₂の収量がほど2倍、炭化水素類では3～数十倍増加している。N₂Oを8.6%添加すると、CO₂の収量が著しく増加する。一方アルカン類の収量は減少し、エチレンおよびプロピレンの収量はやゝ増加する。電子線照射をせず、250°CでCO-H₂を反応させると生成するプロダクトはCO₂が殆どで、微量の炭化水素も生成する。

N₂O添加によるCO₂の増加が、COとO⁻との反応(1)によると仮定してその増加量を計算すると0.37 moles/m³-reactantが得られ、実測値0.35 moles/m³-reactantとよく一致する。

Aika¹⁾らの研究によると、MgOに吸着したC₂、C₃のアルカンおよびアルケン類は150°Cで完全に脱着する。一方、吸着メタノールおよびエタノールはそのままでは脱着されず、炭化水素とCO₂等に分解して脱着する。したがって、我々の実験で含酸素化合物が検出されないのは、主としてMgOへの吸着および分解によるものと説明される。

エチレンおよびプロピレンの収量はN₂O添加により増加するが、その増加量は非常に少ない。これは上に述べたように、N₂Oから生成するO⁻が原料ガスであるCOおよびH₂と優先的に反応するためと考えられる。また、オレフィンが、アルカンとO⁻との反応によりたとえ生成しても、Fe-Cu-KG触媒存在下の照射反応でみられるように、電子線照射により水素化が起り、したがって、本実験に用いた方法ではオレフィンを選択的に得ることはできないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Aika and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 81, 1393 (1977).
- 2) T.O. Tiernan, "Interaction between Ions and Molecules", Ed. by P. Ausloos, P353, Plenum Press, New York and London (1975).
- 3) D.K. Bohme and F.C. Fehsenfeld, *Can. J. Chem.*, 47, 2717 (1969).
- 4) M.J. Berger and S.M. Seltzer, NASA Report, SP-3012 (1964).

Table 1 Product Yields by Irradiation of a CO-H₂ Mixture* with or without N₂O

| N ₂ O mole % | flow rate (ml/min) | 0 | 0.66 | 3.7 | 7.2 |
|---|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperature (°C) | | 0 | 0.93 | 5.0 | 9.3 |
| | | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Product yields (g/m ³ -reactant) | | | | | |
| CH ₄ | | 0.174 | 0.153 | 0.093 | 0.060 |
| C ₂ H ₄ | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| C ₂ H ₆ | 0.038 | 0.021 | 0.008 | 0.002 | 0.002 |
| C ₃ H ₆ | <0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.003 |
| C ₃ H ₈ | 0.031 | 0.012 | 0.003 | 0.002 | 0.002 |
| HCHO | 0.237 | 0.004 | 0.017 | 0.006 | 0.006 |
| CH ₃ OH | 0.031 | 0.044 | 0.025 | 0.013 | 0.013 |
| CH ₃ CHO | 0.039 | 0.041 | 0.023 | 0.010 | 0.010 |
| HCOOCH ₃ | 0.029 | 0.013 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | 0.023 | 0.017 | 0.006 | 0.002 | 0.002 |
| CO ₂ | 1.260 | 1.706 | 3.281 | 4.725 | |
| H ₂ O | 2.715 | 4.542 | 8.660 | 11.381 | |
| Conversion of N ₂ O (%) | - | 11.2 | 10.4 | 8.2 | |

* Flow rates of the reactants were 60 ml/min for H₂ and 10 ml/min for CO.
 Irradiations were carried out with 600 keV and 5 mA.

Table 2 Conversion of N₂O in the radiolysis of CO-H₂-N₂O Mixture

| N ₂ O content (mole %) | Conversion of N ₂ O (%) | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| | Total | Direct process* |
| 0.93 | 11.2 | 0.44 |
| 5.0 | 10.4 | 2.0 |
| 9.3 | 8.2 | 3.8 |

* This means the process in which N₂O decomposes due to energy absorbed by N₂O. Conversion by this process was estimated using the stopping power ratios of CO, H₂, and N₂O determined by Berger et al.⁴⁾ and the absorbed dose rate determined in 3.3.

Table 3 Increments of the Yields of CO₂ and H₂O* vs. N₂O Content

| Content of N ₂ O (mole %) | 0.9 | | 5.0 | | 9.3 | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. |
| [CO ₂] | 0.010 | 0.011 | 0.046 | 0.057 | 0.079 | 0.083 |
| [H ₂ O] | 0.102 | 0.035 | 0.330 | 0.176 | 0.481 | 0.256 |

* Given in mole/m³-reactant.

Table 4 Decrement of the Yields of Alkanes* due to Addition of N₂O to the CO-H₂ Mixture

| Content of N ₂ O (mole %) | 0.9 | 5.0 | 9.3 |
|---|----------------|----------------|----------------|
| ΔC ₁ /C _{1,0} | 0.12 | 0.47 | 0.66 |
| ΔC ₂ /C _{2,0} | 0.45 | 0.79 | 0.95 |
| ΔC ₃ /C _{3,0} | 0.61 | 0.90 | 0.94 |
| ΔC ₁ /C _{1,0} : ΔC ₂ /C _{2,0} : ΔC ₃ /C _{3,0} | 0.27:1.00:1.34 | 0.59:1.00:1.14 | 0.69:1.00:0.99 |
| Relative reactivity of C ₁ , C ₂ , and C ₃ ³⁾ | | 0.14:1.00:1.33 | |

* C₁, C₂, and C₃ designate methane, ethane, and propane, respectively. C_{1,0}, C_{2,0}, and C_{3,0} indicate the product yields obtained by radiolysis of the CO-H₂ mixture containing no N₂O.

Table 5 Product Yields* of Reactions of the CO-H₂ Mixture in the Presence or Absence of MgO

| N ₂ O | flow rate (ml/min) | 0 | 0 | 6.6 | 0 |
|---|--------------------|--------|------------|------------|------------|
| | mole % | 0 | 0 | 8.6 | 0 |
| Electron accelerating voltage (keV) | | 600 | 600 | 600 | 0 |
| Electron beam current (mA) | | 5 | 5 | 5 | 0 |
| Catalyst | | | | | MgO |
| Temperature (°C) | | 170 | MgO 230 | MgO 230 | MgO 250 |
| Product yields (g/m ³ -reactant) | | | | | |
| CO ₂ | | 1.260 | 2.888 | 18.375 | 2.363 |
| H ₂ O | | 2.715 | — | — | — |
| CH ₄ | | 0.174 | 1.753 | 1.409 | 0.113 |
| C ₂ H ₄ | | <0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.020 |
| C ₂ H ₆ | | 0.038 | 0.787 | 0.587 | 0.020 |
| C ₃ H ₆ | | <0.001 | <0.001 | 0.001 | 0.016 |
| C ₃ H ₈ | | 0.031 | 0.101 | 0.064 | 0.005 |
| HCHO | | 0.237 | — | — | — |
| CH ₃ OH | | 0.031 | — | — | — |
| CH ₃ CHO | | 0.039 | — | — | — |
| HCOOCH ₃ | | 0.029 | — | — | — |
| C ₂ H ₅ OH+n-C ₄ H ₁₀ | | 0.023 | — | — | — |
| Conversion of N ₂ O (%) | | — | — | 3.94 | — |

* Flow rates of the reactants were 60 ml/min for H₂ and 10 ml/min for CO.

3.8.5 その他の触媒存在下における照射効果

3.8.5.1 銀存在下における反応

エチレンの酸化反応に対して銀(Ag)が触媒作用をもつことはよく知られており、またAg触媒を γ 線照射することにより酸化エチレン合成活性が著しく大きくなるという報告もある。¹⁾この点で、CO-H₂混合ガスの放射線反応に対するAg存在の効果を検討することは興味があると考えられる。

Ag(半井化学製、30mesh)存在下でCO-H₂混合ガスを電子線照射することにより観測されたプロダクトは、Ag非存在下(均一気相系)の照射による場合と同じで、炭化水素、含酸素化合物、CO₂および水であった。炭化水素の収量は、均一気相系のデータとはほど同じで、Ag存在の効果は認められなかった。この結果は、3.8.3で述べたグラファイト存在下の場合と類似している。含酸素化合物の収量は均一気相系のデータと比較して、ホルムアルデヒドの収量が数分の一であるのに対しメタノールの収量は逆に数倍多い。このAg存在下におけるホルムアルデヒドとメタノールの収量の和は、均一系の場合とはほど同じであり、このことは気相で生成したホルムアルデヒドがAgによりメタノールへ水素化されることを示している。一方、アセトアルデヒドおよびギ酸メチルの収量は、均一系の照射による値とはほど同じであった。

参考文献

- 1) J.J. Carberry, G.C. Kuczynski and E. Martinez, *J. Catal.*, 26, 247 (1972).

3.8.5.2 Cr₂O₃・ZnO存在下における反応

Cr₂O₃・ZnOはCOとH₂を原料とするメタノール合成に用いられている触媒である。その構成成分であるZnOについては、 γ 線照射によりメタノールの生成速度が大きくなることが報告されている。¹⁾

Cr₂O₃・ZnOは、Cr₂O₃(Merck製)とZnO(半井化学製)をCr/Zn=1となるように混合して、混合物をH₂流通下で加熱処理して調製した。

Cr₂O₃・ZnO存在下の照射効果を、同じ触媒による熱反応と比較した。COとH₂混合ガスの熱反応によって生成するプロダクトは、収量の多い順に、CO₂、メタン、メタノール、エチレン、プロピレンで、エタンおよびプロパンの収量はそれぞれに対応するオレフィンより少い。電子線照射により、メタン、エタンおよびプロパンの収量は熱反応データに比べて、また、CO-H₂均一気相の照射による収量に比べてやゝ大きくなることが見出された。一方、エチレンおよびプロピレンの収量は著しく減少した。また照射により、メタノール以外にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびギ酸メチル等の生成が観測されたが、これら含酸素化合物の収量はいずれも均一気相系における生成量よりも少い。これらの結果は、Cr₂O₃・ZnO存在下における電子線照射は、炭化水素合成に対しても、また当初期待されたメタノール合成に対しても殆ど効果がないことを示している。

参考文献

- 1) T.I. Barry and R. Roberts, *Nature*, 4692, 1061 (1959).

4. まとめと今後の問題

4. まとめと今後の問題

触媒存在下におけるCOとH₂混合ガスの電子線照射効果について、現在（昭和53年8月）までに得られた結果を述べた。我々の研究はまず、Feを主成分とするFischer-Tropsch触媒存在下における照射効果をVan de Graaff（V. d. G.）加速器による電子線を用いて調べることによりスタートした。照射反応容器としては、生成するプロダクトの再照射を防ぎ、また、プロダクトのガスクロマトグラフによる分析を容易とするために気体流通式の容器を作製した。Fischer-Tropsch触媒が選ばれたのは、この触媒によるCOとH₂混合ガスの反応が古くから多くの研究者によって調べられており、したがって我々の研究から得られる結果を考察する上で好都合と考えられたからである。V. d. G. 加速器による実験では、照射によりプロダクト収量が増加すること、パラフィンの収量がオレフィンのそれに対して増加すること等若干の知見が得られたが、COとH₂混合ガスの均一系の照射により生成が確認されているホルムアルデヒド、メタノール等の含酸素化合物を検出することができなかった。後に行った高線量率加速器の電子線を用いた実験では、種々の含酸素化合物の生成が確認され、これらは主として気相部分の照射によって生成するものであることが明かになった。したがって、V. d. G. 加速器を用いた実験で含酸素化合物が検出されなかったのは、プロダクト分析の実験的問題もあったが、電子線の線量率が低いために、我々がこの研究で一貫して用いている気体流通方式では含酸素化合物が観測されない程度しか生成しないことによると考えられる。

序言でも述べたように、我々の研究の目的は、COとH₂の放射線反応に対して触媒がどのような存在の効果をもつかを見出すことにあり、そのためにはCOとH₂混合ガスの均一系の照射効果をまず明かにすることが必要である。この目的には、V. d. G. よりも線量率の高い低エネルギー電子線加速器（H. D. R. A.）を用いる方が有利と考えられ、このH. D. R. A.による実験専用の流通式容器を作製して研究を継続した。このH. D. R. A.による研究は、まず触媒非存在下におけるCOとH₂混合ガスの照射効果を調べることから始めた。この均一系の照射実験では、V. d. G. 加速器による電子線照射では検出されなかった含酸素化合物を気体流通法で見出し得るかどうかを調べることが目的の一つであったが、分析系の整備により、ホルムアルデヒドを始めとする種々の含酸素化合物の生成を観測することができ、それら生成のG値は他の研究者による値とはほぼ一致することが見出された。この均一気相系のデータは、我々の目的とする触媒存在下における照射効果を明かにするために重要である。

COとH₂混合ガス均一系の照射効果は、我々の研究も含めてこれまで生成物の分析に重点がおかれて、照射によって生成するラジカル、イオン等活性種を検出する試みはなされていなかった。活性種のうちラジカルは、スピントラッピング法により比較的容易に検出できるのではないかと考えられた。我々は、このスピントラッピング法を用いてCOとH₂混合ガスから生成するラジカルの検出を試み、H原子およびメチルラジカルの生成を観測することができた。メチルラジカルはCOとH₂からの炭化水素生成の中間体と考えられ、その存在が確認されたことは重要と思われる。

触媒存在下における反応では、触媒表面における吸着分子の反応が重要であると予想され、そこではイオン、ラジカル等の寄与が大きいと考えられる。この点で、固体表面に吸着したCOとH₂混合ガスの照射によって生成するラジカルを検出する試みは意義がある。Feを担持したシリカゲル等2、3の固体を用いて吸着CO-H₂のγ線照射により生成するラジカルをESRにより検討した。H原子、CO₂、ホルミルラジカル(HCO)等のラジカルの生成を観測することができ、これは上述したスピントラッピングの結果と相補的なものである。

H. D. R. A.による触媒存在下におけるCOとH₂混合ガスの電子線照射効果は、V. d. G. 加速器による実験で用いたFischer-Tropsch触媒を重点にして検討した。触媒存在下で気体を電子線照射した場合、気相における反応、照射された気体と触媒との2次的な反応、触媒表面における吸着分子の反応、さらに、照射による触媒の温度上昇のために起る未反応原料気体の触媒反応、等種々の反応が起ると予想される。したがって、触媒存在下における照射効果を明かにするためには、これら予想される種々の反応をできるだけ分離して検討することが必要である。あらかじめ照射したCOとH₂混合ガスをFischer-Tropsch触媒と接触させる、いわゆる気体前照射の実験では、メタノールおよびエタノールの収量が触媒と接触させない場合に比べて著しく増大することが見出され、この反応を定量的に検討することにより、照射によって生成するホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドがFischer-Tropsch触媒によりそれぞれメタノール、エタノールに水素化されるためであることが明かになった。この気体前照射による実験ではさらに、気相で生成する不安定活性種の触媒上での反応を見出すことを期待して、照射された気体をできるだけ速く触媒に到達させる実験も試みたが、期待した反応を見出すには至らなかった。このような実験を成功させるためには、被照射気体の触媒到達時間をさらに短くすることも必要であろうと考えられるが、現在のところ、COとH₂混合ガスから生成する活性種の寿命については何ら知見が得られていない。後の実験では明かにされたように、Fischer-Tropsch触媒存在下の反応は、活性種の触媒上での反応を考えずに説明できる。したがって、我々の用いたFischer-Tropsch触媒は、活性種の触媒上の反応を見出す目的には適切ではなかったといえよう。

Fischer-Tropsch触媒存在下における照射の結果は、前述した均一気相系のデータ、気体前照射の実験による知見、さらに、触媒によるCOとH₂混合ガスの熱反応のデータと比較して検討した。この結果から、Fischer-Tropsch触媒存在下における照射により、プロダクト収量の同じ触媒による熱反応に対する増加はほとんどないこと、気相部分の照射によって生成するアルデヒド類の水素化が起ること、および熱反応によって生成するオレフィンの水素化が起ることが明らかになった。

これらH. D. R. A.を用いた実験で見出されたFischer-Tropsch触媒の効果のうち、CO-H₂の反応によるプロダクト収量に著しい影響を与えないことは、前に見出したV. d. G. 加速器による実験結果と矛盾している。後者の実験では、用いた触媒量が多いためにその洗浄が困難で、触媒に残存した反応生成物が照射により脱着してそれらが観測されるプロダクト収量に寄与したことが考えられる。

シリカゲルは、アルミナと共に触媒の担持に最も多く用いられる固体の一つであり、その存在下におけるCOとH₂混合ガスの照射効果を検討することは、今後の研究に用いる触媒を選択する上で重要である。シリカゲル上ではCOとH₂混合ガスの熱反応はほとんど起らないが、電子線照

射により CO の uptake が大きく、CO₂の生成が著しくなることが見出された。また、飽和炭化水素を主成分とする炭化水素の収量は、均一気相系のデータに比較して大きく、シリカゲルが電子線照射下で炭化水素合成に対する顕著な触媒作用をもつことを示している。一方、シリカゲル存在下では、含酸素化合物は検出されず、それらはシリカゲルへの吸着さらにそこでの分解等によるものと考えられる。この実験で見出された、シリカゲルが電子線照射により触媒作用を示す事実は重要な知見であり、今後さらに詳しく検討する必要があると思われる。また、アルミナ存在下における研究も価値があると考えられる。

Fischer-Tropsch 触媒その他を用いて行った実験では、いずれの場合にも、照射によってパラフィン類の収量がオレフィンのそれに対して増加することが見出され、照射下で生成オレフィンの水素化が起ることを意味している。オレフィン類は化学工業原料としてより重要であり、その収量増大をはかる試みとして CO と H₂混合ガスに N₂O を添加して MgO 存在下における照射効果を検討した。この実験から、オレフィンの収量が均一気相の場合に比べて増加することが観測されたが、その増加量はわずかであり、有望な方法とはなり得なかった。

CO と H₂混合ガスの放射線反応に対して、ほとんどその存在の効果を示さない固体も見出された。グラファイトおよび銀がその例である。

我々の研究の目的は、CO と H₂混合ガスの放射線反応に対する触媒存在の効果を見出すことであり、この点では、これまでに行った実験の結果はほど満足すべきであろうと考えられる。しかしながら、我々の研究を将来の資源問題に役立たせようとするとき、我々の研究は未だその緒についたばかりであろう。今後さらに、タイプの異なる触媒を用いる研究を行って、放射線により CO と H₂からより価値のある化学工業原料を合成することが可能であるかどうかを明かにする必要がある。我々のこれまでの研究では、価値の高いオレフィンは照射によりパラフィンに変化してしまうことが見出されたが、この反応は、いったん生成したオレフィンの触媒表面における 2 次的な水素化であると考えられる。したがって、我々の目標をたとえばオレフィンの合成におくとすれば、放射線の効果がオレフィンを含む炭化水素の合成のみに働き、生成した炭化水素が水素化されずに脱着するような触媒を用いることにより問題は解決できると推量できる。このような触媒は、シリカゲルのように照射下において高い炭化水素合成活性をもつことがまず必要であり、オレフィンよりパラフィンを強く吸着する性質を有するものであろう。

我々の研究では、炭化水素のほかに含酸素化合物の生成も観測されたが、これら含酸素化合物の生成は主として気相部分の照射によるものであり、観測された触媒存在の効果は 2 次的なものである。含酸素化合物に比べて炭化水素は化学工業原料としての価値が高く、また、他の方法で合成することが難しい。したがって我々の今後の研究も炭化水素の合成を重点に進めることが妥当と考えられる。CO と H₂混合ガスから生成する炭化水素のうち、主に生成するのはメタンであり、その反応は CO と H₂混合ガスの放射線反応にも寄与しているにちがいない。したがって、今後の我々の研究は CO と H₂の反応に関する研究と共にメタンの反応も並行して調べることが重要であろう。

謝 辞

本研究の進行にあたって、客員研究员桜田一郎、仁田勇、大西俊一の先生方から常に適切な指導と助言を頂いた。理事望月勉、前大阪研究所長後藤田正夫、現大阪研究所長重松友道の諸氏には、本研究に対する暖かい御理解と少からぬ御助力を頂いた。また、COとH₂の均一気相反応の研究を担当しているグループ員には、実験上の多くの協力を頂いた。これら諸先生、諸氏に謝意を表するとともに、さらに研究発展のためにより一層の助言、助力を頂くようお願い申し上げる。