

JAERI-M  
7899

COとH<sub>2</sub> 混合気体の電子線照射反応・第2報  
(昇圧効果および気体循環効果)

1978年10月

杉本 俊一・西井 正信

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、お申しこしてください。

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.

COとH<sub>2</sub>混合気体の電子線照射反応・第2報  
(昇圧効果および気体循環効果)

日本原子力研究所 大阪研究所  
杉本 俊一・西井 正信

(1978年9月7日受理)

第1報に引きつづいて1976年11月から1978年3月にかけて行われたCO-H<sub>2</sub>均一気相混合系の電子線照射反応の研究結果を報告する。

これまでに得られた結果に基づき、Space Time Yieldを上げて反応の効率を向上させる目的で、照射窓に50 $\mu$ mのチタン箔を張った容積2.7 $\ell$ 、耐圧10,000Torrのステンレス鋼製バッチ式照射容器を試作して6,300 Torrまでの加圧照射実験を行い、原料気体の圧力、組成および照射温度と生成物収量との関係を検討した。

また、照射による生成物の再照射を防ぐために、原料気体を循環しながら照射し、循環経路の途中に設けたコールドトラップに生成物を捕捉して原料気体と非凝縮性の生成物のみを再循環する循環気相反応装置を製作して、原料気体の1,500 Torrまでの圧力効果、組成依存性およびコールドトラップの捕捉効果などを研究した。この装置の製作により、これまで分析が困難であった原料気体の組成およびメタン、エタンなどの非凝縮性生成物についても分析が可能となり、物質収支などの検討も行った。

Irradiation Effects on the Reaction of Mixture of  
Carbon Monoxide and Hydrogen, Part II.

(Effects of Pressure Elevation and Gas Circulation)

Shun'ichi SUGIMOTO and Masanobu NISHII

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received September 7, 1978)

Following the previous report (JAERI-M 7898), the experimental results from Nov. 1976 to Mar. 1977 are described.

Based on the previous results, an irradiation vessel of batch type was made to improve space time yield of the radiation chemical reaction of gas mixture of carbon monoxide and hydrogen. The stainless-steel vessel equipped with a titanium irradiation window 50  $\mu\text{m}$  thick can contain 2.7 liters of the mixture up to 10,000 Torr.

Yields and G values of the products were determined under different reaction conditions such as pressures up to 6,300 Torr, composition from 8 to 50 mole % CO, and temperature of the gas mixture.

The stainless-steel irradiation apparatus with circulating gas mixture is capable of determining yields of the products, with condensable products separated from the circulating gas mixture with cold traps to prevent their repeated irradiation.

Variety of reaction conditions were examined, such as pressure up to 1,500 Torr, mixture composition and the presence or absence of cold traps. Informations were also obtained on changes of the reactant composition and build-up of non-condensable products such as methane.

Keywords : Electron beam Irradiation, Radiation-Induced  
Reaction, Radiation Chemistry, Carbon Monoxide  
- Hydrogen Reaction, Formaldehyde, Trioxane,  
Tetraoxane, Acetaldehyde, Methane, Ethane,  
Gas Phase Reaction, G Value

## 目 次

はじめに .....	1
1. 加圧状態における電子線照射反応 .....	2
1.1. はじめに .....	2
1.2. 加圧照射容器 .....	2
1.3. 実験操作 .....	3
1.4. 昇圧効果 .....	4
1.5. 組成依存性 .....	5
1.6. 温度依存性 .....	5
1.7. 添加物効果 .....	6
2. 気体循環方式による電子線照射反応 .....	19
2.1. はじめに .....	19
2.2. 循環気相反応装置 .....	19
2.3. 実験操作および条件 .....	23
2.4. 気体循環方式の効果 .....	25
2.5. 組成依存性 .....	27
2.6. 圧力依存性 .....	28
2.7. 固体生成物 .....	31
2.8. アンモニア添加効果 .....	33
外部発表および特許 .....	59

## CONTENTS

Preface .....	1
Results of the studies	
1. The studies on the radiation effects under elevated reactant pressure .....	1
1.1 Introduction .....	2
1.2 Reaction vessel for the irradiation under elevated pressure .....	2
1.3 Experimental procedure .....	3
1.4 Effects of elevation of the reactant gases .....	4
1.5 Effects of the compositions of the reactant gases .....	5
1.6 Temperature dependence .....	5
1.7 Effects of gaseous additives .....	6
2. The studies on the radiation effects by forced gas circulation system .....	19
2.1 Introduction .....	19
2.2 Irradiation apparatus for circulated gas .....	19
2.3 Experimental procedure and experimental conditions .....	23
2.4 Effects of reactant gas circulation .....	25
2.5 Effects of the compositions of the reactant gases .....	27
2.6 Pressure dependence .....	28
2.7 Non-volatile solid products .....	31
2.8 Effects of addition of ammonia .....	33
List of publications and patent application .....	59

## は じ め に

本報には、COとH<sub>2</sub>混合気体の均一気相系における電子線照射反応に関する研究のうち、昭和51年11月から昭和53年3月にかけて実施した、加圧状態における研究および気体循環方式による研究の成果を収録した。なお、第1報の研究経過のところでも触れたように、この研究は当初3人のメンバーで開始したが、昭和51年10月1日付をもってこのうちの杉浦俊男主任研究員が本部安全管理室へ転勤したため、本報に収録した研究の計画段階以降の実際の研究は、杉本および西井の二人が主として担当して他のグループ員の協力のもとに実施した。

本報に収録した研究を遂行するにあたっては、現安全管理室 杉浦俊男氏から終始懇切なる御指導と御助言をいただいた。ここに記して謝意を表わします。

## 1. 加圧状態における電子線照射反応

### 1.1 はじめに

一酸化炭素(CO)と水素(H<sub>2</sub>)との反応により種々の有機化合物が得られることは古くから知られているが、放射線化学反応によってどのような化合物が得られるかを知ることを研究目標として、われわれはこれまで、大気圧付近の反応ガス圧において、反応ガス組成、電子線照射温度、線量率および添加物の効果について研究して来た。そして、主たる生成物であるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トリオキサン、メタノール、ギ酸メチルなどが有利に得られる反応条件を明らかにし、これまでに得られた知見は第1報(JAERI-M 7898)に記した。

このCOとH<sub>2</sub>との混合ガスの反応によって上記のような有機化合物を多量に合成しようとするとき、反応ガス組成や照射温度などの条件を選ぶと同時に、より大量の反応ガスを照射することが必要となる。そのためには、反応装置を大型化することなく、反応ガス圧を高くして電子線照射を行えば、同程度の規模の反応装置によって照射時間あたりの収量(space time yield)を増大させることが出来る。また、反応ガス圧の上昇により生成G値の増大する反応が見出されることも期待される。そこで、われわれは、数気圧の圧力に反応ガスを加圧充填して電子線照射を行うことが出来る反応装置を試作し、加圧状態におけるCOとH<sub>2</sub>の混合気体の電子線照射反応を行い、昇圧効果および反応ガス組成や温度の影響を調べた。

### 1.2 加圧照射容器

これまで大気圧付近の反応ガス圧で行う実験に用いていた照射容器は、チタン膜を張った電子線照射窓が大きい(235×86mm)ために耐圧性に乏しいものであり、付帯した反応ガス導入経路や圧力計との接続部などの配管も、バイレックスガラス管を用いて製作されていた。そこで、この実験を行うために全金属製の装置を試作した。

照射容器は、Fig. 1に示したように底部を丸くした短い円筒形でステンレス鋼製である。上部は直径200mmのコンフラットフランジとして内部の点検や洗浄を容易に行えるようにした。このフランジの中央に直径50mmの電子線照射用の窓を設けた。この照射窓には、ポリイミドフィルム(厚さ125μm, Du Pont製Kapton 500H)をガスカートとして厚さ50μmのチタン膜を、直径115mmのフランジを用いて張った。容器の内径は140mm、深さは200mmで、容積は2.66ℓである。また、反応ガスを冷却あるいは加熱して照射することが可能なように、照射容器は上部のフランジ部で支持し、円筒部には寒剤を入れた金属デュワーびんまたはマントルヒーターを容易に装着出来るようにした。

照射容器は、ステンレス管(1/4インチ径、一部3/8インチ径)およびステンレスベローズ型バルブ(Nupro 6BG, 4BGおよびWhitey SS-22RS4)を用いてFig. 1のように排気装置、反応ガス導入部および圧力計(MKS Baratron 315BH-10,000)に接続した。ま



た、照射容器は、反応ガスを充填して実験を行う時以外は、排気装置に接続し、常時マントルヒーターおよびリボンヒーターによって加熱し、真空に保っておくようにした。

### 1.3 実験操作

照射容器を真空度が  $10^{-5}$  Torr に達するまで加熱排気したのちこれを空冷し、室温で、所定の混合比および全圧となるように CO (製鉄化学工業製 Pure Grade 99.9% 以上) および  $H_2$  (製鉄化学工業製 ZERO-A 99.99% 以上) をそれぞれのポンベからバルブ  $V_3$  および  $V_1$  (Fig. 1) を通して照射容器に圧入した。高温あるいは低温で照射する場合には、反応ガスが入った照射容器を加熱または冷却して所定のガス温度として電子線照射を行った。反応ガス温度は、これを理想気体とみなして、加熱または冷却による圧力変化より決定した。

電子線照射は、大阪研究所 2 号加速器 (日新ハイボルテージ社製、変圧器整流型電子線加速器) によって行った。電子線の照射条件は、加速電圧 0.4 MeV, 電子電流 0.1 mA (スポットビーム), 照射時間 1,000 秒とした。加速電圧は、前報に記した加速電圧依存性の実験結果にもとづき、反応ガスによる電子線エネルギーの吸収効率が有利になるように低くした。また、電子電流および照射時間は、出来るだけ反応の初期で生成物が再照射されることが少ない条件であって、分析が精度よく行える量の生成物を得られる線量となるように選定した。

反応ガスの吸収線量は、 $N_2O$  の放射線分解反応によって生成する  $N_2$  を定量する化学線量測定により決定した。室温で 580 Torr の  $N_2O$  を照射容器に充填し、上記の照射条件で室温において電子線照射を行い、 $N_2$  生成量を質量分析計によって定量し、F. T. Jones および T. J. Sworski<sup>1)</sup> によって求められている  $N_2$  生成の G 値 10.0 を用いて、 $N_2O$  の吸収エネルギー  $7.50 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  を得た。そして、M. J. Berger および S. M. Seltzer<sup>2)</sup> によって求められている阻止能から反応ガスと  $N_2O$  の阻止能の比を算出し、反応ガスの吸収エネルギーを求めた。CO 含有量 15% の反応ガスの場合、 $N_2O$  の阻止能に対する反応ガスの阻止能の比は 0.185 であり、吸収線量率は、 $1.39 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  であった。したがって、全圧 5000 torr の場合には、全吸収エネルギーは  $6.02 \times 10^{21} \text{ eV} (2.27 \times 10^7 \text{ rad})$  となる。

反応ガスを電子線照射した後、照射容器を生成物捕集装置に接続し、反応ガスを Fig. 1 に示したニードルバルブ  $V_N$  および  $V_2$  を経て徐々に放出し、ドライアイス-エタノールおよび液体窒素で冷却したトラップに生成物を捕集した。この時、高沸点の生成物をも捕集するため、照射容器を約 120°C まで徐々に加熱した。生成物捕集装置および操作の詳細は第 1 報 (JAERI-M 7898) に記した。

生成物の分析は、上記のトラップに捕集された生成物について、質量分析計 (日立 RMU-6A 型) およびガスクロマトグラフ (日立 163 型) を併用して行った。

トラップに捕集された生成物を質量分析計に付属した容積 3.20 l のリザーバー中に気化させ、MKS バラトロン圧力計 (Type 90) により圧力を測定して生成物の全量を決定した。質量分析は、 $M/e = 12$  から 200 までについて行った。

質量分析を行った後、リザーバー中に存在する生成物を回収してガスクロマトグラフによる

分析を行った。生成物の回収は、マイクロシリンジでサンプリング出来るように上部をゴム栓（シーラムキャップ）としたガラスコック付きのガラス容器（容量2.5 ml）を真空に排気してリザーバーにつなぎ、ガラス容器の底部を液体窒素で冷却して生成物を凝縮させる方法で行った。

ガスクロマトグラフは、ポラパックQを充填した2 m ガラスカラムを用いて、TCDおよびFIDを直列にして、昇温速度4℃/minで70℃から220℃まで昇温して測定した。

#### 1.4 昇圧効果

まず最初に、反応ガスの全圧を上昇させて電子線照射を行った時に、種々の生成物の生成量およびG値がどのような圧力依存性を示すかを調べた。Table 1に反応ガス組成をCO含有量15%、照射温度を約-28℃として、反応ガスの全圧を630から6,300 torrまで変えて照射した時に得られた種々の生成物の収量を示す。これらの反応ガス組成および照射温度は、前報に記した1気圧付近での実験において得られている知見をもとにして、ホルムアルデヒド（HCHO）、トリオキサン（TOX）、テトラオキサン（TEOX）、メタノール（CH<sub>3</sub>OH）など多種の生成物が比較的有利に得られると考えられる条件として選んだ。

Fig. 2およびFig. 3に主な生成物の生成量の反応ガス圧による変化を示した。HCHO, TOX, アセトアルデヒド（CH<sub>3</sub>CHO）、CH<sub>3</sub>OH、ギ酸（HCOOH）、ギ酸メチル（HCOOCH<sub>3</sub>）と酢酸（CH<sub>3</sub>COOH）の混合物などほとんどの生成物の生成量は、反応ガスの全圧の上昇とともに直線的に増大した。生成物のうちTEOXのみは、全圧の上昇とともにいくぶん加速的に生成量が増大した。HCHOが最も収量の多い生成物であり、CH<sub>3</sub>CHO, TOX, TEOX, およびCH<sub>3</sub>OHは、それぞれHCHOの約50%, 30%, 30%, および15%の割合で生成した。HCOOCH<sub>3</sub>とCH<sub>3</sub>COOHは、混合物として図示したが、それはこれら生成物の親イオンの質量数が同一で分離が出来ず、ガスクロマトグラフによっても、これらの生成の確認は出来たが、生成量が少なくて、再現性良く定量が出来なかったためである。しかし、ガスクロマトグラフからHCOOH<sub>3</sub>の方がかなり多いことは確かである。

本報では、生成物のうちコールドトラップで捕集可能なもののみについて議論しているが、上記のような含酸素化合物以外に、メタンやエタンなどの炭化水素も生成することは、ガスクロマトグラフから定性的ではあるが明らかであった。これら炭化水素と含酸素化合物との生成量の比較については、後記の循環気相反応装置による研究の項で述べる。

種々の生成物について算出した生成のG値と反応ガス圧の関係をFig. 4およびFig. 5に示す。これらの図から、反応ガス圧が上昇しても、いずれの生成物のG値もほとんど変化しないことがわかる。HCHOの数値はかなりバラついているが、圧力上昇に伴い一定の変化は見られない。また、CH<sub>3</sub>CHOおよびCH<sub>3</sub>OHのG値は、圧力上昇とともにいくらか低下する傾向を示しているが、その低下率は大きくない。しかし、TEOXのG値のみは、圧力上昇とともに増大し、TEOXの生成反応が反応ガス圧を上げるほど有利なることを示している。また、生成量が少く図示しなかった生成物にはグリオキザール〔(CHO)<sub>2</sub>〕および亜酸化炭素（C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>）があるが、これらのG値にも圧力による変化は見られなかった。さらに、副生物と考えられる二酸化

炭素 ( $\text{CO}_2$ ) および水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) のG値にも一定の傾向をもった圧力依存性は見出されなかった。

実験を行った圧力範囲でのG値の平均値を Table 2 に示す。TEOXのG値のみは最大値を採った。HCHOなどの主たる生成物のG値との比較から、 $\text{CO}_2$  を副生する反応はこの反応条件では重要ではないと考えられる。また、 $\text{H}_2\text{O}$  のG値は比較的大きい値であるが、測定値は反応装置内部や原料ガス中の水分を含んだもので、実際の生成量を示す値よりも過大な数値となっていると考えられる。

以上に示した実験結果から、反応ガス圧を高くすることより、space time yieldを増大させることは容易であり、多くの生成物を効率よく得ることが可能となり、さらに、TEOXの生成のように昇圧により有利になる反応があることが明らかとなった。

Table 2 には、参考のために、生成物の収量を反応ガス  $1\text{Nm}^3$  を  $10^8$  rad 照射した時の生成量(重量)で表わした値を併記した。

### 1.5 組成依存性

反応ガスの組成が $\text{H}_2$ に富むか $\text{CO}$ に富むかによって、HCHO,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  など個々の生成物の収量あるいはG値が変化することは当然のこととして予測される。前報において報告した常圧付近(600 torr)での実験結果でも、ほとんどの生成物のG値が、反応ガス組成によって顕著に変化することが見出されている。本報では、反応ガスの全圧を約5,000 torrで一定として、組成を $\text{CO}$ 含有量で8%から51%まで変えて実験を行い、種々の生成物の生成量およびG値の組成依存性を調べた。電子線の照射条件は、組成によらず一定とした。このため試料ガスの全吸収エネルギーは、 $\text{CO}$ 含有量によって変化している。種々の反応ガス組成における生成物の収量を Table 3 に示す。

主たる生成物のG値と反応ガス中の $\text{CO}$ 含有量との関係を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。HCHO,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , TOX, TEOX, および $\text{CH}_3\text{OH}$ はG値の変化が顕著であり、それぞれ $\text{CO}$ 含有量20%, 30%, 8%, 8%, および10%付近の反応ガス組成でG値が最大になっていることが見出される。しかし、 $\text{HCOOCH}_3$ と $\text{CH}_3\text{COOH}$ 混合物、 $(\text{CHO})_2$ , および生成量が少ないため図示しなかった $\text{HCOOH}$ と $\text{C}_3\text{O}_2$ のG値は組成依存性が小さかった。そして $\text{CO}_2$ および $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のG値は、反応ガス中の $\text{CO}$ 含有量の増加とともに増大した。このような生成物のG値の組成依存性の傾向は、前報に記した600 torrにおいて見出されている傾向と近似しているが、組成によるG値の変化率は5,000 torrにおける方がすこし大きくなっている。

この実験結果から反応ガス組成の調節を行うことによって、目的とする物質を効率よく得るように反応を進めることが出来ることがわかった。

### 1.6 温度依存性

反応ガスの照射温度を変えることにより、種々の生成物の生成量あるいはG値がどのように変化するかを調べた。前報で報告した反応ガス圧600 torrでの温度依存性の実験結果では、

HCHO生成のG値は温度が高いと大きく、TOXおよびTEOX生成のG値は温度が低い方が大きいという傾向が見出されている。ここでは、反応ガス圧を約5,000 torrとして温度依存性を調べた。反応ガスの組成は前項の組成依存性の実験結果を参考にして、多くの生成物のG値が最大に近くになるようにCO含有量約15%で一定とした。照射温度は、照射容器をドライアイスまたは氷を寒剤として冷却するかあるいはマントルヒーターで加熱して、 $-63.5^{\circ}\text{C}$ から $77.1^{\circ}\text{C}$ まで変えて実験を行った。

主たる生成物の生成量をまとめてTable 4に示す。このうち主な生成物の生成量およびG値と照射温度との関係をFig. 8およびFig. 9に示した。これらの図から、HCHO,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  および $\text{CH}_3\text{OH}$ のG値は、高温で大きくなり、TOXおよびTEOXのG値は $-40^{\circ}\text{C}$ 付近に極大を持つことが見出される。G値は大きくないが、 $(\text{CHO})_2$ も高温でG値が増大している。 $\text{HCOOCH}_3$ と $\text{CH}_3\text{COOH}$ の混合物や図示しなかった $\text{HCOOH}$ のG値は温度によりほとんど変化しなかった。この他、未同定の生成物で質量数(M/e)117にピークを与える生成物の低温における生成量の増大が著しかった。また、副生物と考えられる $\text{H}_2\text{O}$ の生成も高温で顕著に増大したが、COの生成については一定の傾向がつかめなかった。

以上に示した実験から、照射温度の選択によって、主生成物であるHCHO,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , TOXおよびTEOXは約2倍あるいはそれ以上の収率の増大を計り得ることが明らかである。したがって、照射温度を選択すると同時に、前記の反応ガス組成をも適当に選択することによって、特定の生成物の生成比をかなり大きくすることが出来ると考えられる。

## 1.7 添加物効果

前報に記したように、常圧付近の反応ガス圧において、少量のメタン(0.7mole%)や二酸化炭素(0.8mole%)を反応ガスに添加して照射すると、TOXやTEOXの収量が、それぞれ32~37%および11~22%増加することが見出されている。そこで、本報でも加圧状態においてはどのような添加物効果があるかを調べるために、メタンを添加した実験を行った。

反応ガス組成をCO含有量約15mole%, 反応ガスの全圧を約5,000 torrとして、メタンを1.05あるいは3.05mole%添加した。このメタンを添加した試料ガスの電子線照射は、Van de Graaff電子線加速器からの加速電圧0.8 MeV, 電子電流0.05mA(スポットビーム)の電子線により行った。照射時間は2,000秒, 照射温度は $-30^{\circ}\text{C}$ であった。

メタンを添加した系の照射により得られた主な生成物の収量をTable 5に示す。比較のために、照射条件が少し異なるが、メタンを添加しなかった系の収量を並記した。Table 5から、全ての生成物の収量がメタンの添加によって著しく増加していることが判る。吸収エネルギーがメタンを添加した系では、メタン無添加の系よりも58%多いが、いずれの生成物の場合もメタン添加による収量の増加率はそれ以上に大きく、HCHO,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $(\text{CHO})_2$ など多くの生成物の収量は、メタン添加量が増すとさらに増加している。副生物と考えられる $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ の収量も同様の傾向を示している。しかし、TOXおよびTEOXの収量は、メタン添加によって増大するが、メタン添加量を増すと再び減少している。Fig. 10にメタン

添加によるG値の変化を示した。

上記のようにメタンの添加は、加圧状態の照射においても、多くの化合物が生成する反応を加速し、収量の増大をもたらすことは明らかである。しかし、まだ実験例も少なく、メタン添加量をさらに増せばより以上に収量が增大するかどうかもわからない。詳しいことは今後の実験で明らかにしてゆかなければならないが、適当な物質の添加により、昇圧効果を加えてさらに space time yield の増大を計ることが可能であると考えられる。

#### 文 献

- 1) F. T. Jones and T. J. Sworski, *J. Phys. Chem.*, 70, 1546 (1966)
- 2) M. J. Berger and S. M. Seltzer, "Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons," NASA SP-3012 (1964)

Table 1 Quantities of the volatile products obtained from CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures irradiated under various total pressures

Total pressure(torr)	632	996	1810	2480	3180	3920	4520	5000	5580	6260
CO content(mole %)	14.5	15.3	13.7	14.1	14.1	14.1	14.6	14.5	14.4	14.3
Temperature(°C)	-27	-30	-30	-31	-34	-27	-23	-30	-23	-27
Absorbed energy(10 <sup>21</sup> eV)	0.750	1.18	2.15	2.94	3.77	4.65	5.36	5.93	6.62	7.43
Products(μmole)										
HCHO	14.8	19.6	37.1	38.6	76.5	89.2	158	162	119	102
CH <sub>3</sub> OH	2.93	7.20	8.22	7.18	16.1	15.6	16.7	17.8	19.4	27.3
CH <sub>3</sub> CHO	7.75	20.6	19.0	27.6	29.9	38.9	56.6	55.1	55.9	28.5
HCOOH	0.19	0.65	0.60	0.69	1.53	2.24	1.63	1.99	2.53	3.08
(CHO) <sub>2</sub>	0.28	0.58	0.71	0.66	1.17	2.37	2.57	2.00	1.39	1.53
HCOOCH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	0.62	1.77	2.21	2.45	3.72	5.07	3.93	3.88	5.47	7.45
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.067	0.22	0.23	0.36	0.49	0.80	0.77	0.52	0.69	0.84
Trioxane	4.11	5.34	10.3	2.89	1.69	3.08	3.46	3.22	2.53	5.96
Tetraoxane	1.03	1.54	8.12	1.12	1.75	3.02	3.49	3.56	3.57	6.91
H <sub>2</sub> O	6.75	8.89	9.45	4.82	1.85	2.02	1.61	2.02	5.93	9.24
CO <sub>2</sub>	0.89	4.95	3.11	1.92	4.31	5.56	5.44	4.21	10.5	37.2
Total amount	39.9	73.8	101	100	190	246	334	339	340	433

Charged reactants, 91mmole at 632 torr and 902mmole at 6260 torr; accelerating voltage, 0.4MeV; beam current, 0.1mA; dose rate,  $1.39 \times 10^5$  eV·molecule<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup> for 15 CO mole%; irradiation time, 1000 sec.

Table 2 Averaged G values of the main products obtained by the irradiation under total pressure range from 600 to 6300 torr

Product	Averaged G(product)	Product yields (g/Nm <sup>3</sup> reactant · 10 <sup>8</sup> rad)
HCHO	1.2	0.88
Trioxane	0.33	0.73
Tetraoxane	0.56 *	1.6 *
CH <sub>3</sub> CHO	0.55	0.59
CH <sub>3</sub> OH	0.21	0.16
HCOOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	0.055	0.081
HCOOH	0.022	0.025
(CHO) <sub>2</sub>	0.022	0.031
CO <sub>2</sub>	0.067	0.072
H <sub>2</sub> O	0.39	0.17

\* maximum value.

Table 3 Quantities of the volatile products obtained from CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures of various CO contents

CO content(mole %)	7.98	14.5	20.0	25.5	32.2	36.7	51.2
Total pressure(torr)	5010	5000	5000	4890	4900	4960	4900
Temperature(°C)	-26	-30	-34	-26	-32	-29	-38
Absorbed energy(10 <sup>21</sup> eV)	4.84	5.95	6.90	7.68	8.82	9.70	12.0
Products (μmole)							
HCHO	86.5	162	212	213	196	154	180
CH <sub>3</sub> OH	14.3	17.8	12.2	18.4	12.0	20.1	10.3
CH <sub>3</sub> CHO	31.4	55.1	44.7	107	45.9	127	97.8
HCOOH	1.79	1.99	1.72	3.16	2.03	4.17	3.83
(CHO) <sub>2</sub>	1.40	2.00	1.08	1.90	0.75	2.10	1.34
HCOOCH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	3.68	3.88	2.94	5.96	2.97	7.11	5.35
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.57	0.52	0.47	0.62	0.37	1.10	1.02
Trioxane	56.5	32.2	15.8	32.5	8.30	40.0	4.20
Tetraoxane	49.5	35.6	19.4	44.6	14.2	39.2	11.7
H <sub>2</sub> O	64.3	20.2	34.3	66.5	45.3	57.0	54.7
CO <sub>2</sub>	11.2	4.21	21.0	20.8	40.9	17.4	77.0
Total amount	324	339	368	520	371	479	453

Charged reactants, ca. 710 m mole ; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.1 mA; dose rate,  $1.11 \times 10^{-5}$  and  $2.83 \times 10^{-5}$  eV·molecule<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup> for 7.98 and 51.2 CO mole %, respectively; irradiation time, 1000 sec.



Table 4 Quantities of the volatile products obtained by the irradiation of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures at various temperatures

Temperature(°C)	-63	-34	3.3	39	77
CO content(mole%)	15.1	15.0	15.1	15.2	15.3
Total pressure(torr)	4970	4990	4960	4920	4940
Absorbed energy(10 <sup>21</sup> eV)	6.01	6.03	6.01	5.97	6.01
Products (μmole)					
HCHO	115	93.9	175	174	182
CH <sub>3</sub> OH	16.5	25.6	30.3	27.3	31.7
CH <sub>3</sub> CHO	35.0	36.1	42.6	56.2	68.2
HCOOH	27.0	20.0	20.3	27.8	24.8
(CHO) <sub>2</sub>	20.6	15.6	26.3	32.9	55.5
HCOOCH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	84.1	62.8	73.9	65.9	77.9
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.80	0.78	20.3	17.5	26.3
Trioxane	19.9	21.7	16.8	38.7	0.00
Tetraoxane	9.92	20.5	5.26	0.627	0.00
H <sub>2</sub> O	39.7	68.4	58.3	97.8	116
CO <sub>2</sub>	14.0	14.6	22.2	33.9	45.8
Total amount	279	299	370	383	432

Charged reactants, ca. 710 m mole; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.1 mA; dose rate,  $1.39 \times 10^{-5}$  eV·molecule<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup> for 15 CO mole %; irradiation time, 1000 sec.

Table 5 Quantities of the volatile products obtained from CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures containing gaseous methane as an additive

Content of methane(mole %)	0	1.05	3.05
Accelerating voltage(MeV)	0.4	0.8	0.8
Beam current(mA)	0.10	0.05	0.05
Irradiation time(sec)	1000	2000	2000
Absorbed energy( $10^{21}$ eV)	5.94	9.37	9.37
Products( $\mu$ mole)			
HCHO	162	374	455
CH <sub>3</sub> OH	17.8	68.7	85.8
CH <sub>3</sub> CHO	55.1	117	171
HCOOH	1.99	16.8	18.7
(CHO) <sub>2</sub>	2.00	6.57	14.5
HCOOCH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> COOH	3.88	25.3	43.0
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.5	1.4	3.1
Trioxane	32.2	115	70.7
Tetraoxane	35.6	235	102
H <sub>2</sub> O	20.2	86.4	132
CO <sub>2</sub>	4.21	29.6	38.1
Total amount	339	1106	1182

Total pressure of the reactants, 5000 torr; charged reactants 720 mmole;  
 CO content, 14.5 mole%; dose rate,  $1.37 \times 10^{-5}$  and  $1.08 \times 10^{-5}$  eV·molecule<sup>-1</sup>·  
 sec<sup>-1</sup> for electron beams of 0.4 and 0.8 MeV, respectively; temperature, -30°C.

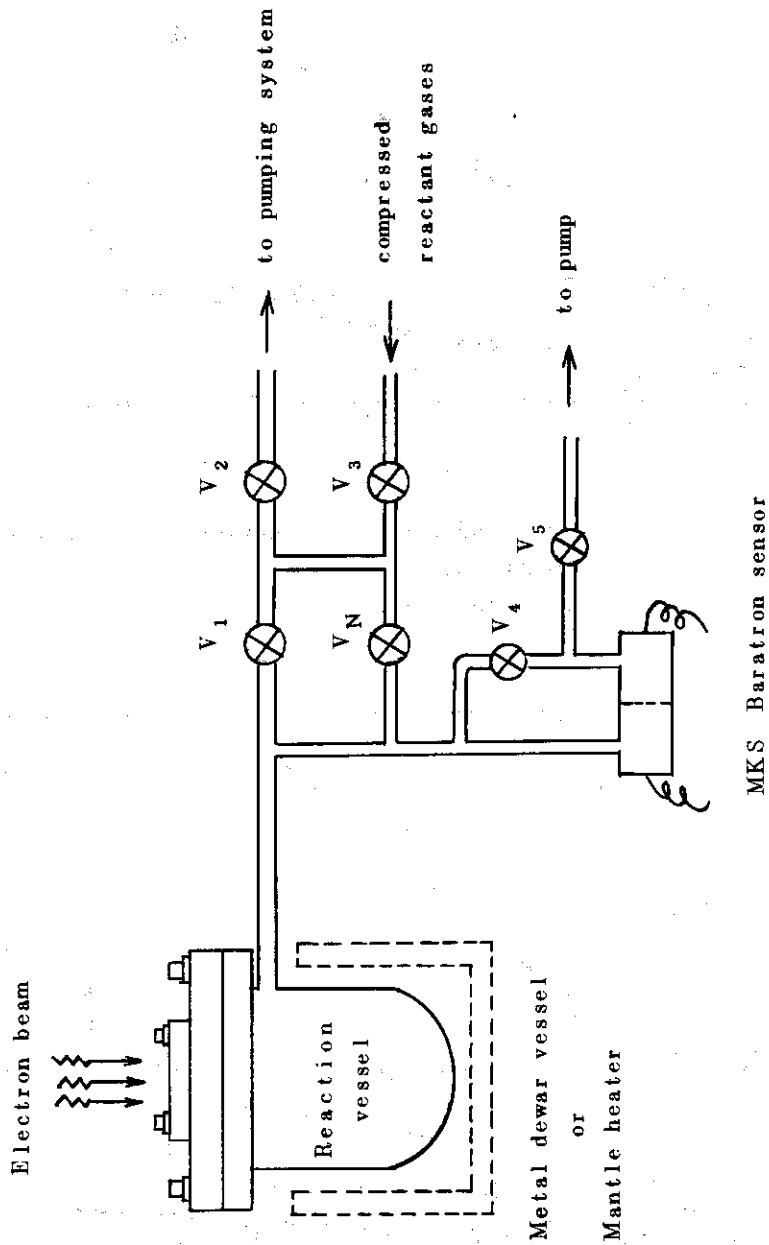


Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus for the irradiations under the elevated pressures.  $V_1 \sim V_5$  are stainless steel bellows valves (Nupro 4BG and 6BG) and  $V_N$  is a needle valve (Whitey SS-22RS4).

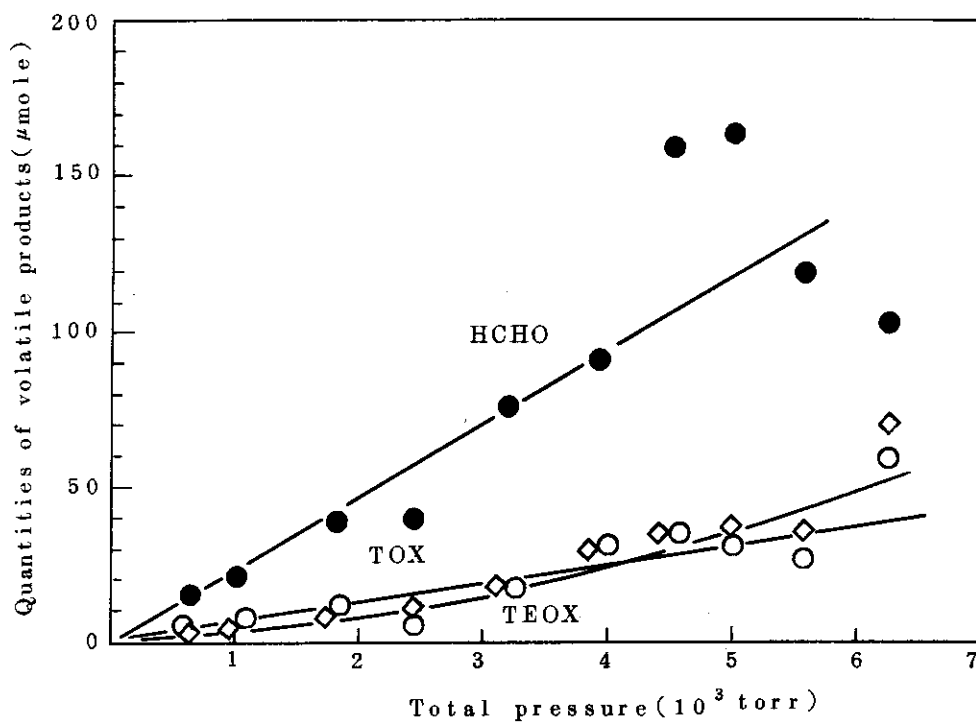


Fig. 2 Quantities of the main products as a function of total pressure of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (I).  
CO content in the reactants, 14 mole%.

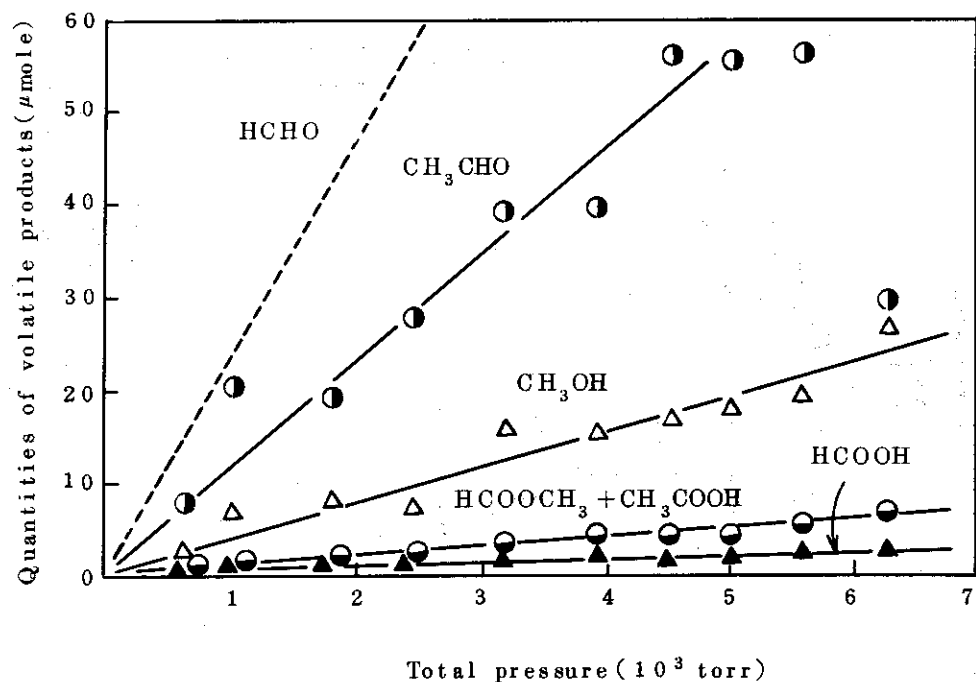


Fig. 3 Quantities of the main products as a function of total pressure of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (II).  
CO content in the reactants, 14 mole%.

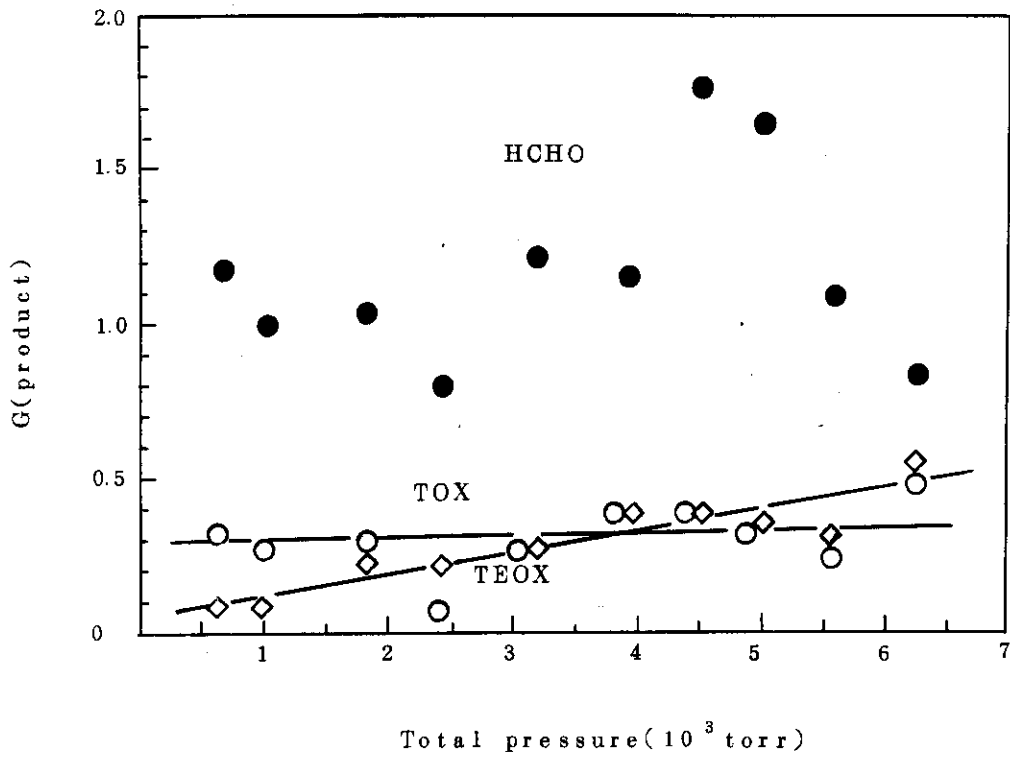


Fig. 4 G values of the main products vs. total pressure of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures containing 14 mole% CO, (I).

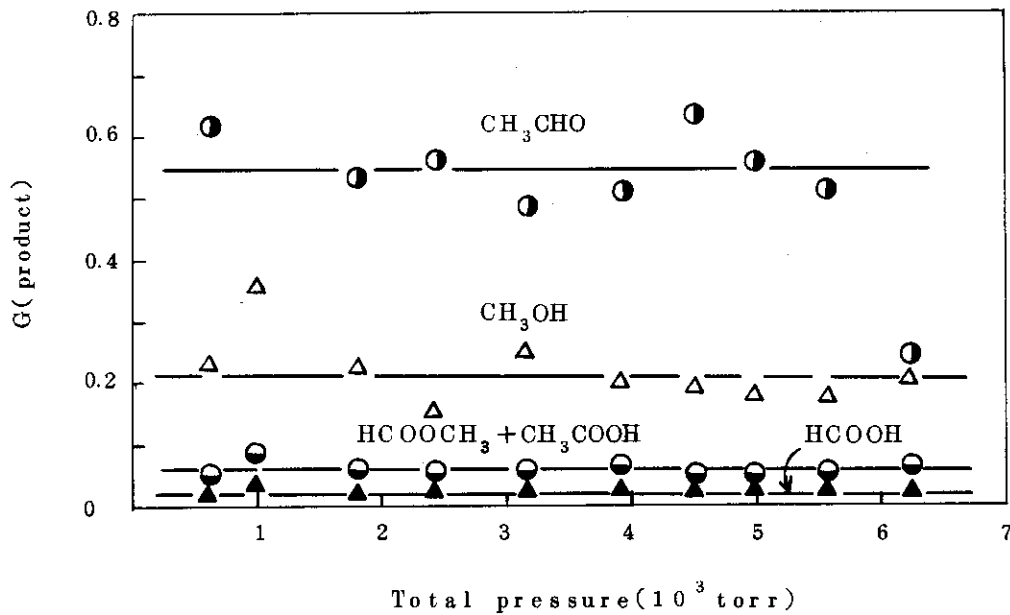


Fig. 5 G values of the main products vs. total pressure of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures containing 14 mole% CO, (II).

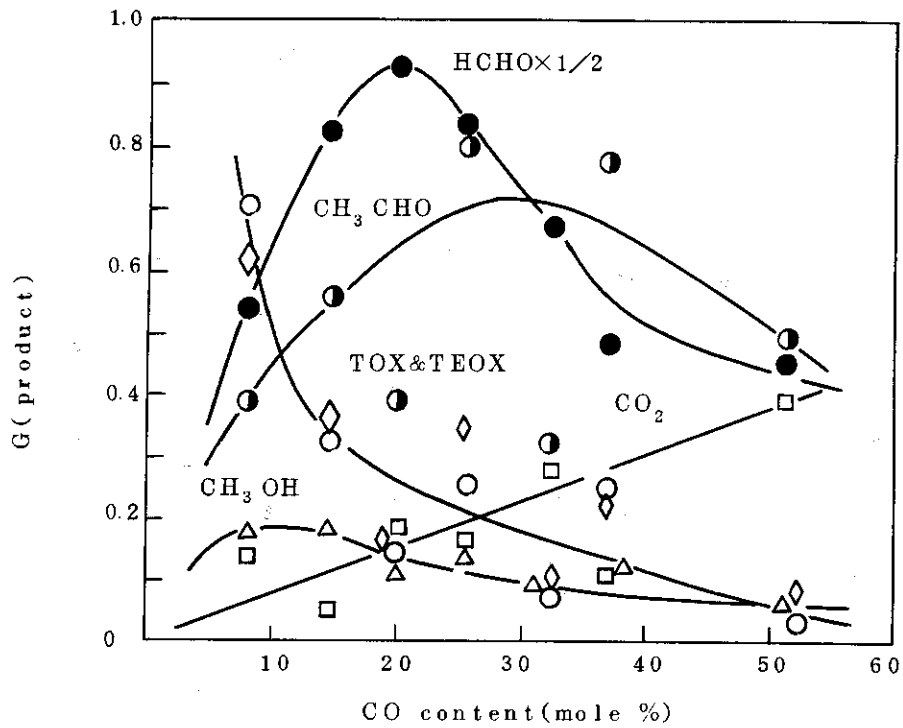


Fig. 6 G values of the main products as a function of CO content in CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (I).  
Total pressure of the reactants, 5000 torr.

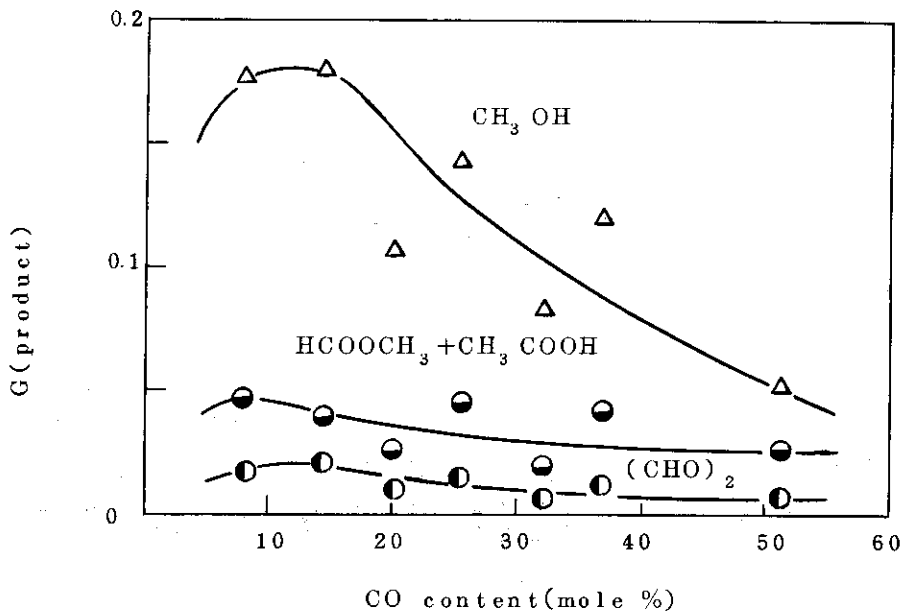


Fig. 7 G values of the main products as a function of CO content in CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (II).  
Total pressure of the reactants, 5000 torr

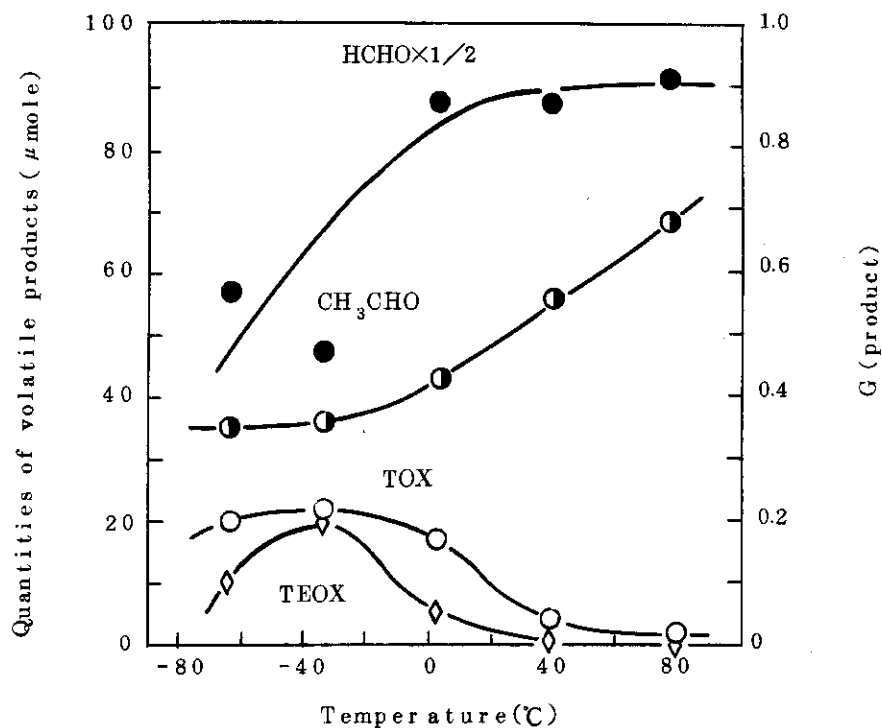


Fig. 8 Temperature dependence of quantities and G values of the main products obtained by the irradiation of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (I). Total pressure of the reactants, 5000 torr; CO content, 15 mole %.

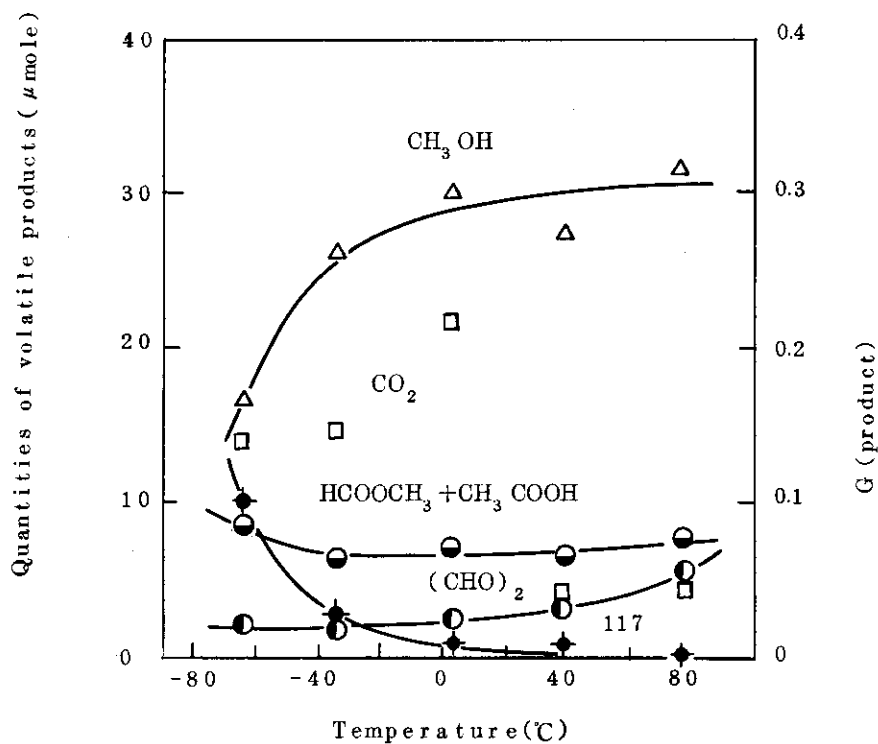


Fig. 9 Temperature dependence of quantities and G values of the main products obtained by the irradiation of CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures, (II). Total pressure of the reactants, 5000 torr; CO content, 15 mole %.

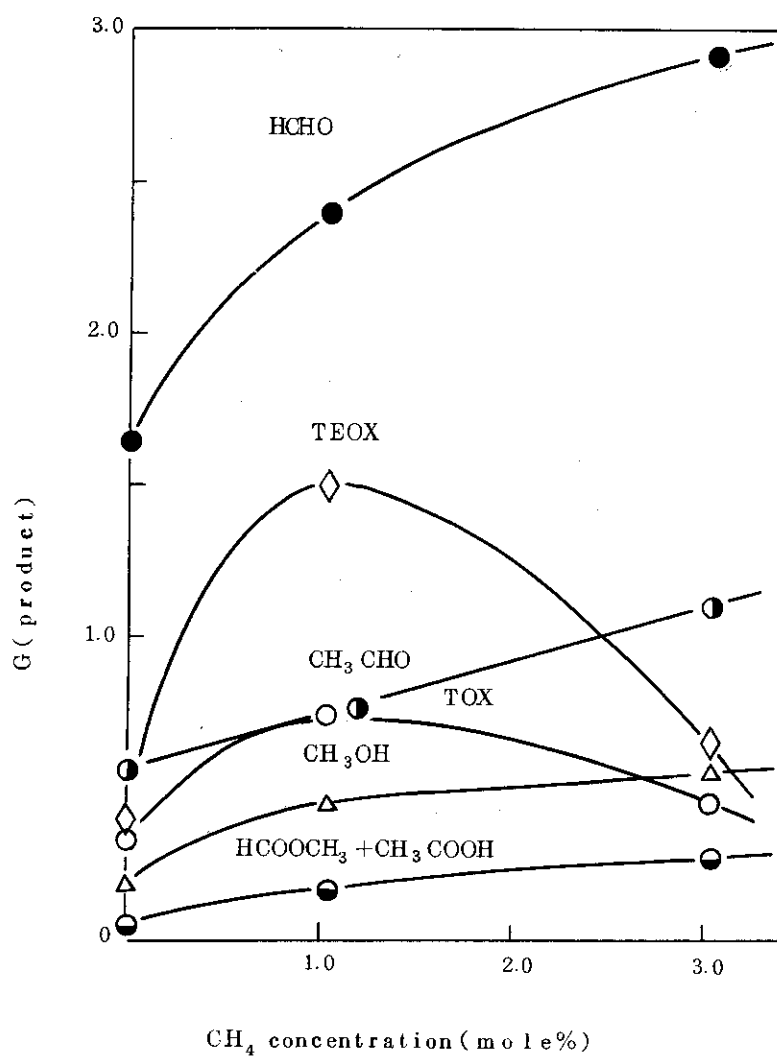


Fig. 10 Variation of G values of the main products obtained from CO-H<sub>2</sub> gaseous mixtures by the addition of gaseous methane. Irradiation condition is noted on Table 5.



## 2. 気体循環方式による電子線照射反応

### 2.1 はじめに

CO-H<sub>2</sub> 混合気体の照射効果の研究を行う場合、収率を上げる目的で長時間照射を行うと、HCHO のような重合しやすい生成物は折角照射で作られても引きつづく照射の間に再照射を受け複雑な構造の重合体に変化してしまふ。これを防ぐためには、試料気体を循環しながら照射を行って途中にもうけたコールドトラップに照射生成物を捕捉して再照射を防ぎ、原料気体とコールドトラップで捕捉されない非凝縮性生成物のみをくり返し循環して照射を行う気体循環方式の照射装置（これを循環気相反応装置と称している）を試作して実験することを計画した。

この装置には照射された試料気体の一部をコールドトラップに入る前に分けて、その内容を分析する連続分析装置も取り付けられた。この装置の使用により、従来の研究方式では、生成物捕集用のトラップに捕集されないため詳しい研究が行われていなかった非凝縮性生成物および原料気体についても測定が可能となり照射に伴う物質収支に関して、一応の計算が可能になった。この装置は昭和50年度予算によって試作されたものであるが、連続分析装置に試料ガスを一定量ずつ分取するコック回路が不調で気体もれや動作不安定を起しがちであった。このため気体循環方式の照射装置としては同年度より実験に使用していたが、生成物の分析は従来の方法を用いていた。この間に装置の改造を行って51年下期から本格的に実験を開始した。

この装置を用いて現在迄に行った主な実験は装置の効果を検討したトラップ効果に関する研究、圧力依存性の研究、組成依存性および添加物（アンモニア）効果に関する研究、照射によって生じた固体生成物に関する研究などである。

### 2.2 循環気相反応装置

照射容器や試料気体の循環経路などの基本的な構造は同じであるが、異なる原理の循環ポンプを組込んだ2組の循環気相反応装置が製作された。1組は油回転ロータリーポンプ式循環ポンプが組込まれており、もう1組にはメタルベローズ式循環ポンプが組込まれている。前者は流量が大きくとれる反面、試料気体がどうしてもポンプ油に接触するため生成物の一部がポンプ油中に溶解して取り出せなくなる欠点がある。また長時間運転を続けるとポンプの温度が上昇してポンプ油の流動性が増し、気体循環用の配管中へ流れ出してくるなどの問題も起きた。一方後者は、流量はそれ程大きくはないが試料気体は金属のベローズ中のみを流れるため汚染などの問題は起らない。このため循環照射装置を用いたほとんどの研究はベローズポンプ式循環ポンプ付照射装置で行われた。従ってこの方式の装置について詳しく述べ油回転ロータリーポンプ方式の装置については簡単に記述することにする。

### 2.2.1 メタルベローズ循環ポンプ式循環気相反応装置

循環気相反応装置の模式図をFig. 11に示した。主要構成部品は循環ポンプ、照射容器、トラップ、流量計、圧力計およびストップコックである。

a) 循環ポンプ 循環ポンプはメタルベローズポンプMB301XP(Metal Bellows Co. 米国)を使用した。最大吐出量は $81\text{ l/min}$ (空気)、最大使用圧力は $2.7\text{ kg/cm}^2$ である。標準型のバルブシールにはテフロンが使用されているが、耐放射線性を考慮してバイトンに変更し、モーターも防爆型に取り替えた。総重量は $14\text{ kg}$ である。ポンプ部は2台が1対となっていて、それぞれのポンプの気体流出入口として $1/4$ インチNPTジョイントがSUS304ステンレス製ポンプヘッダーに取り付けられている。このため2台のポンプの気体流入口同志および流出口同志をそれぞれ $3/8$ インチのステンレスパイプでつなぎ、これにポンプの振動が直接試料気体を循環するガラス管に伝わり破損するのを防ぐための長さ $70\text{ mm}$ 直径 $15\text{ mm}$ のステンレスベローズを接続しさらに $15\text{ mm}$ のコーバルガラスジョイントを付けてガラス管とつないだ。コーバルガラスジョイントは照射装置用台車に固定した。循環ポンプの照射装置用台車への固定には、厚さ $7\text{ mm}$ 程度のゴム板を防震用にポンプと固定金具との間に挟んで、ポンプの振動ができるだけ照射用台車に伝わらないように配慮した。

b) 照射容器 照射容器はバッチ式照射に用いた容積 $7\text{ l}$ のステンレス製容器を用いたがただICFコンフラットフランジに設けてあった排気および試料気体充填用の $20\text{ mm}$ の穴および圧力測定用の $8\text{ mm}$ の穴は閉じて、別にフランジの中心から $50\text{ mm}$ 離れた左右対称の位置に $15\text{ mm}$ の穴をあけ、これに $15\text{ mm}$ のコーバルガラスジョイントを熔接した。このうち一方の管には照射容器の内側にFig.11に図示したような外径 $15\text{ mm}$ のステンレス管を接続してその端が反対側フランジから $30\text{ mm}$ の位置にくるまで延長して、ポンプを出た循環気体の照射容器への流入口として用い、他の1つは流出口とした。

c) トラップ トラップは長さ $260\text{ mm}$ 、外径 $30\text{ mm}$ 、のバイレックスガラス製で上部にオリフィス径 $10\text{ mm}$ のテフロン製活栓付高真空ストップコック3個をFig. 11の図のように取り付けた。容積は $150\text{ ml}$ である。これは5組製作してうち4組は生成物捕捉用として用い、残りの1組は循環ポンプを出た試料気体の冷却用とした。

d) 流量計 流量計はテーバー管式ローターフローメーター(大阪フローメーター工業)を用いた。測定可能流量は最大 $50\text{ l/min}$ (空気)であった。

e) 圧力計 圧力計はMKSバトロン170M-315BH-10,000を使用した。最大測定圧力は $10^4\text{ Torr}$ である。圧力計を照射装置と接続する部分には $\$10/30$ ガラスジョイントを用いて容易に取外しできるようにして、バッチ式照射用に使用していた350AH-1,000バトロンセンサー(最大測定圧 $1,000\text{ Torr}$ )とも必要に応じて交換して利用できるようにした。

f) ストップコック・配管 ストップコックは循環気体の流量に応じてオリフィス径 $10\text{ mm}$ 、 $5\text{ mm}$ 、 $3\text{ mm}$ のテフロン活栓付バイレックスガラス製高真空ストップコック(Ace Glass incorporated, 米国)を使用した。このストップコックは最大耐圧 $13\text{ kg/cm}^2$ もあるため、バッチ式照射装置に用いたガラス製コックの場合よりも高い圧力の実験が安心して行えた。またグリースを使用しないため照射生成物がグリース中に溶解してストップコ

ックを動かなくすることもなく安心して使用できた。

この装置は2号加速器専用としたため、上に述べた部品を760(L)×510(W)×830(H) mmのキャスター付台車に組み込んだ。この場合容器のみを台車の上部に取り付け、他は全て台車内に組み込むように配置して、台車の上面には2 mm厚のアルミ板を張り、散乱電子線等を防ぐようにした。

Fig. 11に太い管として書かれている試料気体の主要な循環経路には外径15mmφのバイレックスガラス管を使用した。トラップに取り付けたストップコックも含めて、この経路中のストップコックはオリフィス径10mmのストップコックを使用した。試料気体を照射容器に通さないためのバイパスコックMB、およびT3、T4トラップを通さずに試料気体を流量計に直接に送るB4バイパスコックにはオリフィス径5mmのストップコックを使用し、その間を10mmφのガラス管で接続した。

試料気体の圧力測定は、B3コックを開けた場合には、照射容器内の圧力が、またB2コックによりトラップの圧力が、さらにS3コックによりガスサンプラー内の圧力がそれぞれ個別に測定されるように製作した。これらのコックとB1、BB、BRなどの圧力計本体のコックは全てオリフィス径3mmのストップコックを用いて外径8mmφのバイレックスガラス管により配管した。

S<sub>1</sub>およびS<sub>2</sub>はオリフィス径3mmのストップコック2個を連ねて中間の容積を6mlとしたガスビベットであって、これにつづいて外径15mmφのガラス管に $\text{S}10/30$ のガラスジョイント5個を取り付けて質量分析計用ガスサンプリング系とし、容積50mlの質量分析計用ガスサンプラーが容易に着脱できる構造とした。S4コックはガスサンプリング系のみを真空中に排気するときのためのオリフィス径5mmのストップコックである。Jは $\text{S}29/32$ のガラスジョイントであって、バッチ式照射装置の場合と同様に床上435mmに水平に取り付けてあり、これを利用して照射装置内の排気や試料気体の充填などを行うことができる。

この装置の特徴である連続分析装置への試料の導入はG1およびG0コックを通して行われる。いずれもオリフィス径3mmのストップコックにつづいてコパールガラスジョイント、外径1/4インチ長さ1300mmのフレキシブルメタル管(Cajon Co. 米国)が取り付けられてあり、後に述べる計量管付気体採取装置に接続できるようにしてある。照射された試料気体の一部は、G1コックを通して気体採取装置へ入り、中間にトラップがあることにより生じた圧力差のためにG0コックを通して流量計の直前でふたたび循環気体中に加わることができる。G2は連続分析装置を接続した場合に、その経路を真空排気するためのオリフィス径3mmのストップコックである。この連続分析装置用の配管も全て外径8mmφのガラス管を使用してある。

なお試料気体の循環経路は図の中に矢印で示したように、一部分が連続分析装置へ流入する以外は、全て照射容器—トラップ—流量計—循環ポンプを經由して再度照射容器に戻る経路をとる。

照射容器のやき出し、および加熱照射のためには最高450℃まで加熱ができ、照射窓を除く容器全体を覆うマントルヒーター(大科電気(株))を使用した。また循環ポンプの制御はリレー回路を用いて加速器の操作室より行えるようにした。

### 2.2.2 油回転循環ポンプ式循環気相反応装置

装置の基本構造は Fig.11 に示したメタルベローズ式循環ポンプ付装置と同一である。一番大きな相異は循環ポンプとして、完全密封型直結式ロータリーポンプ ZT2012H (C. I. T. Alcatel 社フランス) を用いたことである。循環ポンプとして使用した場合の最大流量は  $250 \text{ l/min}$  である。このポンプはロータリーポンプの一種であるため循環する試料気体の吐出圧が大気圧以上の場合は運転できない。このために、耐圧を考慮する必要がなく、使用したストップコックは全てパッチ式照射装置と同じく、底の球部を排気して活栓を吸いつける型のガラス製真空コックとした。またトラップも摺り合せジョイント付ガラス製を用いた。この装置は Van de Graaff 加速器による照射実験にも使用できるように、照射装置の高さを  $928 \text{ mm}$  に制限して製作してある。

### 2.2.3 連続分析装置

照射中の試料気体を一定時間ごとに採取分析する連続分析装置としては、当初赤外吸収分光装置、四重極マスフィルターなども含めて検討したが、操作も容易であり、保守も比較的容易に行えて、生成物に関する情報も多く得られるガスクロマトグラフを採用することにした。連続分析装置は試料の一定量を一定時間ごとに分析部に自動的に供給するための気体採取装置、これを制御するタイマー装置および遠隔操作可能なガスクロマトグラフより成りたっている。気体採取装置は、すでに述べたようにガスクロマトグラフと合せて最初製作したものに使用上の難点が多かったので、日本クロマト工業製 6 方自動切換えコック GA606 を採用して、確実に使用できるように改造した。この自動 6 方コックには、試料気体採取時間および分析時間がいずれも 30 分まで連続的に変化ができ、また手動操作も可能なタイマー装置を組合せて加速器の操作室から自由に制御できるようにした。

照射実験中に、気体採取装置の  $0.5 \sim 1 \text{ ml}$  の計量管に採取された試料気体は一定時間ごとにガスクロマトグラフに送られる。このガスクロマトグラフは日立 163 型ガスクロマトグラフの一部を改造して、TCD および FID 検出器を直結型にして、ガラスカラム専用機としてある。さらに TCD および FID 用エレクトロメーター部分は本体から取外して加速器操作室で制御できるようにしてあるので、照射中も試料気体の変化を観測しながら実験を進めることができる。気体採取装置を含むガスクロマトグラフ本体とタイマー装置、エレクトロメーター・記録計部分はそれぞれ  $900 (\text{L}) \times 600 (\text{W}) \times 760 (\text{H}) \text{ mm}$  のキャスター付台車の上に積み込まれていて、循環気相反応装置を用いて実験する場合には、それぞれ加速器室およびその操作室に移動して使用される。照射以外の時間は研究室においてトラップに捕集した生成物の分析などの通常の研究にも利用できるよう設計してある。

### 2.2.4 排気および試料気体導入装置

循環気相反応装置をより効率よく稼働させるために排気および試料気体導入装置も新たに製作した。その模式図を Fig. 12 を図示した。油回転真空ポンプには RP-360BG (徳田製作所)、油拡散ポンプには ESV-250M (徳田製作所) を使用してパッチ式照射装置の排気装置に比較して能力が増強され、2 台の循環気相反応装置が同時に排気できるように作られてい

る。また照射装置に大気圧以上の高圧の試料気体を導入する場合のために、高圧気体を通る経路の全てのストップコックは、メタルベローズ式循環気相反応装置に用いたのと同じテフロン活栓付高真空ストップコックを使用した。

### 2.2.5 性能試験

メタルベローズポンプ式循環気相反応装置にCO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合試料を充填して性能試験を行った。結果をFig. 13に示した。CO 128.4 Torr, H<sub>2</sub> 78.4 Torr, CH<sub>4</sub> 7.6 Torr 全圧 92.0 Torr (14 CO mole %) を充填して流速45ℓ/minで循環させながら連続分析を行った。連続分析装置はPorapak Q50/80メッシュを2mガラスカラムに充填し、Carrier gas(He)の流速は40ml/minとした。カラム温度70℃の等温で使用した。5分間隔で分析を行いながら循環ポンプの運転、停止をくり返して測定した。結果は、図に示したように、TCD検出器を用いて測定したH<sub>2</sub>およびCO、FID検出器により測定したCH<sub>4</sub>ともポンプ運転15分後にはピークの高さは一定に達し運転を停止した場合もただちに応答して再現性もきわめて良いことが明らかになった。同時に容器内の圧力測定も行ったが、気体の漏れなどの異常変化も起らないことが確かめられた。この結果は、本装置が実験に充分使用できることを示している。最後にこの装置の全容積および主要部分の容積をTable 6に示した。

## 2.3 実験操作および条件

循環気相反応装置を用いて実験を行う場合の操作方法および、それぞれの実験により多少の相違があるが一般的な実験条件を示した。

### 2.3.1 実験操作

照射実験を行わない時には、循環気相反応装置は、常時排気装置と接続して、直接大気と接触しているG0, G1, BRおよびS4(2.2循環気相反応装置 Fig. 11参照)を除く全ストップコックを開放にして装置内を10<sup>-5</sup> Torr以下の高真空に排気してある。排気の際には、照射容器とバラトロン圧力計は常に、トラップは必要に応じて、150℃に加熱、焼出しを行った。

実験を行う場合は、まず照射容器等の焼出しを停止して、排気を続け装置全体の温度を室温と平衡にする。次に照射容器のバイパスコックMB, トラップのバイパスコックB4, 圧力計のバイパスコックBBおよびガスサンプル系のピペットコックS1, S2を閉じる。つづいて導入試料気体の圧力を測定するためB3コックのみを開放してB2, S3コックを閉じる。トラップは通常は2個(普通はT2, T3)使用するのので、使用しないトラップのストップコックは閉じてバイパスコックを開いておく。使用するトラップのバイパスコックは閉じて、試料気体がトラップ中を通過するようにする。T5トラップは通常の照射には使用しない。つづいて排気を停止して試料気体導入系より所要のCOおよびH<sub>2</sub>ガスを照射装置内に導入してM1コックを閉じ、装置を排気装置から切りはなして加速器照射室に移動させる。

照射室に移動した循環気相反応装置はG0, G1コックに接続してあるメタルフレキシブル

ホースを連続分析装置の気体採取装置と接続して、G2コックを開けてメタルホースおよび計量管内の排気を行う。排気後G2コックを閉じ、G0、G1コックをあけて試料気体を連続分析装置へ導入させる。またあらかじめ加速器照射室と操作室の間に設置してある信号用回路のコネクターをそれぞれ圧力計、循環ポンプ操作部、および連続分析装置と接続してこれらの操作が照射中操作室で行えるようにする。照射に先だって試料気体の流量を調節する。流量調節はFig.11の流量計を見ながら、流量計のFコックおよび循環ポンプのバイパスコックPBを適当に調節する。なおこの流量調節は加速器の操作室からの遠隔操作では行えない。

照射に先だって、循環ポンプおよび連続分析装置はあらかじめ30分以上運転を行ってガスクロマトグラフを測定し、正常に装置が動作し、また試料気体などに異常のないことを確認したりえて照射実験を開始する。また照射終了後も30分以上運転をつづけて同様にスペクトルの再現性を確認した。なおトラップ効果、圧力依存性、および組成依存性の実験を400秒照射で行った場合は、連続分析装置を照射室へ持込むことはせずに、循環気相反応装置により照射のみを行ってから装置を研究室に戻して、連続分析装置に接続し、照射中分析の場合と同じ手順により分析した。

照射および連続分析終了後、試料気体はバッチ式照射実験の場合とまったく同様な方法で揮発性生成物の捕集を行い質量分析計およびガスクロマトグラフを用いて分析して、生成物の確認を行った。

### 2.3.2 実験条件

照射は日新ハイボルテージ社製変圧器整流型電子線照射装置(大阪研2号加速器)よりの0.4 MeV, 0.5 mAの電子線を用いた。試料気体の循環速度(流速)は45 l/minであった。使用したH<sub>2</sub>およびCOは第1報と同じである。特に記載のない限り、照射容器はブリキ製の簡単なジャケットで囲って、照射容器との間に粉碎したドライアイスをつめて冷却した。試料気体圧の変化より測定された照射温度は、照射直前で-27℃位、400秒照射すると約6℃の温度上昇があった。実験操作で説明したように一般には循環系のトラップは2個(Fig. 11, T2, T3)をドライアイス-エタノール冷却して生成物を捕捉した。

照射中あるいは400秒照射の場合の照射後の連続分析はPorapak Q 50/80メッシュの2mガラスカラムを用いて、カラム恒温槽温度150℃で行った。照射後の分析は、循環気相反応装置の照射容器を室温にもどしてから、トラップは冷却したままの場合と、トラップも室温にもどした場合の両者について70℃から220℃までの昇温分析(昇温速度4℃/min)も行ってより詳細に検討した。150℃定温分析は7.5分間隔でくり返した。

揮発性生成物の分析のうち質量分析計を用いた分析方法はすでに記した(第1報2.3 生成物の同定と定量 参照)。ガスクロマトグラフによる分析は、一たん質量分析計のガスサンプラーに広げて圧力および質量スペクトルを測定した揮発性生成物をガスクロマトグラフ測定用に製作した内容積2.5 mlのサンプラー(一端にガスタイトシリンジが挿入できるように、シーラムキャップを取りつけてある)に液体窒素で冷却凝縮させて集め、このサンプラーを室温にもどして内部の気体又は液体を大気圧平衡の条件下でシリンジに採取、ガスクロマトグラフに注入して分析した。生成物のうち、HCHO, Trioxane (TOX), および

Tetraoxane (TEOX) はサンプラーの器壁に凝固して気体としては、ほとんど分析できないため気体又は液体の分析を終ったサンプラーにエタノール 0.2 ml をシリンジで加えて溶解させて分析した。試料が液体およびエタノール溶液の場合、その総量に対するシリンジ採取量の比から生成量を決定したが、気体の場合は質量分析計の圧力測定より得られた生成量を基準にして、ガスクロマトグラフより得た組成比を割りふって生成量を求めた。Table 7 にガスクロマトグラフによる定量の基準に用いたメタノールを 1 とした場合の生成物の相対感度表を示した。

## 2.4 気体循環方式の効果

循環気相反応装置を製作して研究を行った主な目的は照射生成物をトラップ中に捕捉して再照射を防ぐことにある。このため研究を開始するにあたって生成物をトラップによって捕捉した場合の効果について研究した。

### 2.4.1 気体循環効果

試料気体を同一条件で充填して、気体を循環しない、いわゆるバッチ式で照射を行った場合、気体は循環するが、トラップは冷却しないで照射した場合、およびトラップをドライアイス-エタノールで冷却して生成物を捕捉しながら循環照射した場合の三方式について生成物収量を比較して検討した。

#### a. 実験条件

25 CO mole % の CO-H<sub>2</sub> 混合気体を全圧 10<sup>3</sup> Torr 充填して 400 秒照射した。照射線量は 1.15 × 10<sup>21</sup> eV であった。照射温度や照射装置の容積などの実験条件は三方式の実験とも同一にしてある。生成量は炭化水素については主として連続分析結果から含酸素化合物については主として揮発性生成物として捕集し分析した結果から求めた。

#### b. 結果と考察

(1) 非循環いわゆるバッチ式照射の場合、(2) トラップは冷却せず生成物の捕捉を行わない循環照射、および(3) ドライアイス-エタノール冷却トラップ 2 個を用いて生成物を捕捉しながら循環照射した場合の主要生成物生成量を Table 8 に示した。

試料気体を循環しながら照射した場合、メタン (CH<sub>4</sub>)、エタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、プロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、HCHO、CH<sub>3</sub>CHO、および HCOOCH<sub>3</sub> はコールドトラップが存在すると収量が増加するが、エチレン+アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、プロピレン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、CH<sub>3</sub>OH、HCOOH、(CHO)<sub>2</sub>、TOX、TEOX、H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> の収量は低下の傾向にある。非循環とコールドトラップを使用しない循環照射による生成量の差は、2つの方式の循環照射における差よりも一般的には小さいと言える。一方非循環照射と2つの方式の循環照射を比較した場合、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は例外として CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> および C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の生成量は非循環照射の場合が最も少なく、CH<sub>3</sub>OH、HCOOH、(CHO)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> の生成量は非循環照射が一番多くなっている。CH<sub>3</sub>OH の生成量がコールドトラップを用いた循環照射、コールドトラップを用いない循環照射、非循環照射の順に増加するのは恐らく照射中に起る HCHO への水素添加がこの順に起り易いためであろう。HCHO の生成量は非循環照射と

比較してコールドトラップを使用して循環照射するとほぼ倍増する。非循環照射の場合には、生成したHCHOのかかなりの部分が再照射を受けて非揮発性固体生成物に変化しているためと考えられる。生成量としては僅かであるため表には載せてないが、揮発性生成物の分析結果は、コールドトラップを使用した循環照射、トラップを使用しない循環照射、非循環照射の順により高分子量の物質が多く生成してきていることを示している。

まだ実験例が多くないため断定はできないが、これまで述べてきた結果はいづれもコールドトラップを使用した循環照射が生成物の再照射を防ぎ初期生成物の収量を増加するのに有効であることを示している。今後実験例を増してトラップ効果を確認すると共に、生成物を有効に捕捉するための温度やトラップの構造についても検討を行う。

なおTOXやTEOXは、その蒸気圧が低く容易に固体となって管壁に付着するので、循環気相反応装置による実験の場合は途中の経路に付着する量も多くなり生成物の全量が回収しにくく正確な生成量の決定が困難である。現在製作中の昇圧循環照射装置では経路全体の加熱ができるので、より回収率を上げることが期待できるためこの装置の完成を待って再度検討を行いたい。

#### 2.4.2 トラップ効果

長時間照射におけるコールドトラップ使用の効果を検討するために、 $10^4$ 秒照射した場合の結果を原料気体の変化も含めて検討した。

##### a. 実験条件

1.45 COmole %のCO-H<sub>2</sub>混合気体を全圧 $10^3$  Torr充填して流速45 l/minで循環しながら $10^4$ 秒照射した。線量率は $2.18 \times 10^{19}$  eV/secであった。生成物を捕捉するためにもうけたドライアイス-エタノールトラップ2個を使用するか否かの点を除いて、他の照射条件は全て同一にしてある。長時間照射のため照射容器およびコールドトラップを冷却しているドライアイスは、 $3.3 \times 10^3$ 秒ごとに照射を中断して補充した。また生成物の分析にガスクロマトグラフのみを使用した。

##### b. 結果と考察

ドライアイス-エタノールトラップを使用せずに照射した試料気体の連続分析ガスクロマトグラム(FID検出器使用)をFig. 14に図示した。未照射のスペクトルには原料気体のH<sub>2</sub>およびCOと原料中の不純物による僅かなピークのみが検出されている。335秒照射後には、多くの生成物のピークが観測され、照射時間を増すとそれぞれのピークの高さが高くなっていく。

コールドトラップを使用せずに循環照射した場合(これをC-9と称する)、とコールドトラップ2個を用いて循環照射した場合(C-10と称する)のCO-H<sub>2</sub>原料気体量の変化をFig. 15に示した。H<sub>2</sub>, COとも照射時間に比例してほぼ直線的に消費されること、コールドトラップを用いたC-10の減少量がC-9の場合よりも大きいことが読み取れる。同じ図の中に照射容器内の気体圧力から求めたガス温度の変化をC-10の場合につき図示した。試料気体は、照射時間に比例して温度が上昇して、3300秒照射を続けると22℃の上昇となる。ここで照射を中断して、照射容器の周辺にドライアイスを補給すると、ほぼ照射開始前の温度に戻った。C-9の温度変化も同じ傾向を示した。



$\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  の Time-conversion curves を Fig 16 に図示した。 $\text{C}_2\text{H}_6$  は、照射時間  $10^4$  秒まで、生成量は直線的に増加しておりまたコールドトラップの使用による生成量の差はほとんど認められない。 $\text{CH}_4$  は  $5 \times 10^3$  秒以上照射すると生成曲線に、頭打ちの傾向が現れ始める。また照射時間が長くなるにつれてコールドトラップ使用による生成量の差も目立ち始める。 $10^4$  秒も照射すると C-10 に比較して C-9 の場合が 1.3 倍も多く  $\text{CH}_4$  を生じる。恐らく照射生成物がコールドトラップに捕捉されることなく再照射されるために生成物の分解により生じた  $\text{CH}_4$  が加わるためであろう。なお、短時間照射の場合にはいずれの照射でも生成量の差は僅かである。

C-9 および C-10 の照射結果から 200 秒照射した場合に得られる主要生成物の生成量と G 値を求めて、これを非循環バッチ式照射でまた再照射の効果の目立たない 200 秒照射した結果 (B-25) と比較して Table 9 に示した。C-9 および C-10 の原料気体消費量および炭化水素の生成量は 200 秒照射前後の連続分析結果より内挿して求め、含酸素化合物は照射後の揮発性生成物の分析結果から生成量が照射時間と直線関係にあるとして計算により求めた。原料気体、特に  $\text{H}_2$  はコールドトラップを使用して照射した C-10 の場合、C-9 に比較して消費量が多い。 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  や  $\text{HCOOCH}_3$  など先に記した気体循環効果の結果とやや矛盾する結果となっている生成物もあるが、長時間照射した場合には重合して不揮発性固体生成物となりやすい  $\text{HCHO}$  や  $\text{TOX}$  などが C-9 と比較して C-10 の場合には、 $\text{HCHO}$  で 1.5 倍、 $\text{TOX}$  で 3.6 倍多く生成し、特に、 $\text{TOX}$  の場合 B-25 とほぼ等量が生成していることはコールドトラップ使用の効果を明らかに示していると言える。

C-10 の結果から  $10^4$  秒照射後の  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  の消費量はそれぞれ 44.9 mmole および 21.5 mmole であった。これは 200 秒照射当り 13.8 mg の原料消費量に相当する。一方 B-25 の場合、200 秒の照射当り 10 mg の生成物を得ているので消費された原料気体のうち 72% が生成物として回収されたことになる。

#### 2.4.3 トラップ効率

2 個のドライアイス-エタノールトラップを使用して照射した場合に、生成物がトラップにどのような割合で捕捉され照射容器中の試料気体中にはどれ位の割合で残っているかを示したのが Table 10 である。

2 個のコールドトラップに  $\text{HCHO}$  は 91.3%、 $\text{TOX}$  は 93.2% が捕捉されており照射容器中にはほとんど残らず再照射はほぼ完全に防がれている。 $\text{TEOX}$  は生成物全量が捕捉されていないためトラップ捕捉率が見かけ上低く出ている。 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  もコールドトラップに効率よく捕捉される。一方  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2$  および  $\text{CH}_3\text{COOH}$  はコールドトラップに捕捉されにくい。

#### 2.5 組成依存性

循環気相反応装置を用いて試料気体の  $\text{CO}$  濃度を变化させた場合の炭化水素を含む生成物の組成依存性を調べた。

### 2.5.1 実験条件

CO濃度を8.2mole%から75.2mole%の範囲で変化させて全圧1,000Torrを充填し、流速45ℓ/minで循環しながら0.4MeV, 0.5mAの電子線を400秒照射した。

### 2.5.2 結果と考察

CO濃度を変化させた場合の吸収線量および主要生成物の収量をTable 11に示した。なお75.2COmole%の場合は炭化水素のみを分析して含酸素化合物の測定は行わなかった。表から炭化水素のうちCH<sub>4</sub>は25COmole%にC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などは43COmole%付近に最大生成量があることが判る。一方含酸素化合物はCH<sub>3</sub>OH, HCHO, HCOOCH<sub>3</sub>およびTOXなど15COmole%付近に生成量の最大値がある。HCOOH, (CHO)<sub>2</sub>などはこの濃度範囲で生成量に大きな変化を示さない。

表から主要生成物のG値を求めて炭化水素, アルデヒド類, およびその他の含酸素化合物に分けてそれぞれFig. 17, Fig. 18, およびFig. 19に図示した。

Fig. 17からCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などの飽和炭化水素は25COmole%に最大G値があり, この濃度を中心に比較的ゆるやかにG値が変化していることが判る。CH<sub>4</sub>と比較すると, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のG値は10%程度, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>はC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の15%のG値となっている。不飽和結合を持つC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などは飽和炭化水素と比較するとより高いCO濃度に最大G値がある。H<sub>2</sub>濃度が低いと二重結合に対する水素の付加が起りにくいためである。

HCHO, TOX(Fig. 18)は15COmole%に最大G値があり, これより高CO濃度では炭化水素にくらべてG値が急激に低下している。TEOXもほぼ似た傾向を持っている。CH<sub>3</sub>CHOは非循環パッチ式の照射の場合と異なってこの濃度範囲ではG値は一定となるが, その理由は明らかでない。

Fig. 19より, CO<sub>2</sub>はCO濃度の増加につれてG値が増加し, CH<sub>3</sub>OHは低CO濃度でG値が大きくなる。CH<sub>3</sub>CHOを除く他の含酸素化合物のG値は, 循環照射の場合も, 非循環パッチ式照射の場合もほぼ同様な組成依存性を示しているといえる。

## 2.6 圧力依存性

循環気相反応装置を用いて原料気体, 炭化水素生成物および含酸素生成物の圧力依存性を研究した。

### 2.6.1 実験条件

全圧454~1,510Torr, 14.5COmole%のCO-H<sub>2</sub>混合気体を循環気相反応装置に充填して, 流速45ℓ/minで循環させながら0.4MeV, 0.5mAの電子線を照射した。コールドトラップを使用した循環照射の場合, 照射時間は400秒とした。コールドトラップを使用しない照射の場合は5.5×10<sup>3</sup>秒照射して, 照射中の連続分析も同時に行った。線量率は2.19×10<sup>16</sup>eV·Torr<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>(14.5COmole%)であった。

## 2.6.2 結果と考察

## 1) Time conversion curves

全圧を変えて、コールドトラップを使用しないで循環照射・連続分析を行って原料気体および照射生成物についてのTime conversion curvesを測定した。Fig. 20はCO-H<sub>2</sub>原料体の照射による減少の時間変化である。この測定時間の範囲内でCOおよびH<sub>2</sub>はともに照射時間に比例して直線的に減少している。また全圧が低くなると減少量の時間変化率も少さくなっていることが判る。炭化水素の一例としてCH<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の生成曲線をFig. 21に示した。CH<sub>4</sub>の生成は照射時間が増加するにつれてやや加速される傾向にある。一方C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>は照射時間に比例して生成しており、全圧による生成量の差も少ない。Fig. 22に含酸素化合物の生成曲線の例としてCH<sub>3</sub>CHOおよびHCOOCH<sub>3</sub>の結果を示した。3 × 10<sup>3</sup>秒も照射するとCH<sub>3</sub>CHOの生成量は頭打ちの傾向を示し始める。一方HCOOCH<sub>3</sub>は、照射の初期の生成量は低い照射時間を増すにつれて、照射時間に比例して生成量が増加する。

## 2) 圧力依存性

全圧を変化させてコールドトラップを使用しながら循環照射を400秒行った場合の原料気体の消費量および主要生成物の量をTable 12に示した。表から原料気体の消費量および大部分の生成物の量は、原料気体の全圧が増加するにつれて増加していることが判る。その一例としてアルデヒド類の生成量と全圧の関係をTable 12より比較するとCH<sub>3</sub>CHO, TOX, TEOXなどの生成量は全圧と直線関係にあるが、HCHOは圧が高い方が生成量の増加が著しいことが判る。

照射に伴うCO-H<sub>2</sub>原料気体の消費について検討すると、原料気体消費量は全圧と共に増加している。コールドトラップを使用した場合に比較して使用しない場合の原料消費量が少ないのは生成物の分解に伴って生じたCOとH<sub>2</sub>が加わるためと思われる。G(H<sub>2</sub>)/G(CO)はほとんどの試料で約2.5である。この結果は、生成物中のCOとH<sub>2</sub>の構成比から考えてややH<sub>2</sub>消費量が多すぎるように思えるが原因は良く判っていない。

Fig. 23に炭化水素類の生成G値と全圧の関係を示した。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>のG値は全圧に関係なくほぼ一定値となっている。一方CH<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>は低圧ほどG値が高くなる。特にC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はその傾向が著しくなっている。

アルデヒド類のG値と全圧の関係をFig. 24に図示した。CH<sub>3</sub>CHOのG値は高圧側で僅かに低下の傾向にある。CH<sub>3</sub>CHO生成のG値は、非循環バッチ式照射の場合も全圧の高い程低下する傾向にあり、ここに述べる結果と傾向は一致している。循環照射のG値は約1であり非循環バッチ式のG値に比較してかなり高い値となった。TOXのG値は0.5でこの圧力範囲でほぼ一定、またTEOXのそれは全圧と共に僅かに増加して1,500 Torrの場合0.05であった。しかし両生成物とも循環照射装置のガス循環経路の管壁に付着することも多く回収が充分行えないため正確な値は示していないと思われ昇圧循環照射装置による研究が期待される。HCHOは全圧1,000 Torr付近に最低G値があり、この圧の前後でG値が高くなる。非循環バッチ式照射の場合、1,000 Torr付近のHCHOのG値は測定点によるばらつきはあるが全圧と共に多少上昇する傾向がある。ここに述べた実験の場合も454 Torrの測定点を除くとG値の原料気体の全圧と共にやや上昇傾向にあると言える。全圧454 Torrの場合の値を除くとHCHO生成のG値は、全圧706 Torrで2.7、全

圧 1,510 Torr で 3.4 となり、この値は非循環バッチ式照射の場合に得られた G 値の 2 倍以上となっている。トラップを使用した循環照射がこのような重合性生成物を多く得るためには有効な手段であるといえる。

その他の主要含酸素化合物の生成 G 値の圧力依存性を Fig. 25 に示した。CH<sub>3</sub>OH, HCOOCH<sub>3</sub> および HCOOH の G 値はいずれも全圧が増加すると多少低下している。得られた G 値は非循環バッチ式照射で得られた値よりも大きい。CO<sub>2</sub> の G 値は全圧が増加すると増大してくる。

この実験に用いた循環気相反応装置はテフロン活栓付ストップコックを使用して加圧照射ができるようにしてあるが、照射容器の照射窓も大きく、装置の主要部分がガラス製であるため 1,500 Torr 以上の高圧における実験は行えなかった。今後昇圧循環気相反応装置の完成をまって圧力範囲を広げてくわしい研究を行うことにより原料気体および生成物に対する昇圧循環照射効果が明らかになると思われる。

### 2.6.3 物質収支

循環気相反応装置・連続分析装置を用いて実験を行うことにより、従来測定が困難であった CO-H<sub>2</sub> 原料気体の消費量と炭化水素など生成物採取用トラップに捕集できなかった非凝縮性生成物の生成量が測定可能となってきた。この結果に揮発性生成物の測定結果を加えると物質収支について一応の計算が可能になった。

コールドトラップを使用して全圧 706 Torr で循環照射した場合の物質収支の計算例を Table 13 に示してある。400 秒照射により CO および H<sub>2</sub> 原料気体は総量 3.45 mg が消費された。生成物には従来から主要生成物として示してきた物質以外に、量的には少ないが多種類の生成物の存在していることが昇温ガスクロマトグラフの結果などから確認されている。従って物質収支を計算するためにはこれらの物質も無視せずに計算を行う必要がある。Table 12 の表中の生成物のうち記号 X で示したのはこのような未同定生成物を示している。右下に付記した 125 などの数字は、ポラバック Q 2 m カラムを用いたガスクロマトグラフにより 70℃ から 220℃ までの昇温分析を行った場合にそのピークが得られた温度をあらわしている。これらのピークは同定できていないため正確な分子量は求まっていないが、ピークの出現する温度の前後に同定のできたピークが求められているのでこれを基準として推定した分子量を用いた。また感度も推定値を用いた。表中に Others と記してあるのは、このようにして計算した生成量が 0.01 mg 以下である生成物の総量を示したものである。このように計算された生成物の総量は 2.897 mg となった。したがって原料気体消費量に対する採取された生成物の総量の割合（物質収支）は 84% と求められた。

同様な方法を用いて計算した全圧 454 Torr および 998 Torr の物質収支の結果を、全圧 706 Torr の結果とまとめて Table 14 に記した。原料気体の全圧が高くなるにつれて採取される生成物の量は次第に低下していく傾向にある。その主な原因は生成物同志の再結合の機会が増して不揮発性固体生成物となり採取されなくなるためと想像される。

### 2.6.4 まとめ

圧力依存性についての実験のまとめとして、1.45 CO mole % , 全圧 998 Torr の CO-H<sub>2</sub>

混合気体をコールドトラップを使用して循環照射した場合に得られた生成物の量とG値を Table 15 にまとめた。触媒存在下における照射実験との比較の便宜も考えて生成量は標準状態における 1.45 COmole % の CO-H<sub>2</sub> 混合気体 1 Nm<sup>3</sup> (256.7 gr) が、10<sup>8</sup> rad (13.6×10<sup>21</sup> eV) 照射された場合に換算して示してある。10<sup>8</sup> rad 照射するためには現在行っている 0.4 MeV, 0.5 mA の照射条件では 626 秒の照射が必要である。全生成物のうち炭化水素は 1.1 mole %, 含酸素化合物は 8.9 mole % の割合で生成する。炭化水素のうち生成量で最も多いのは CH<sub>4</sub> であって次いで C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> がその約 10 % の G 値で生成した。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> などの不飽和炭化水素の生成 G 値は低い。一方含酸素化合物では HCHO が最も多量に生成しており、これと TOX および TEOX を加えたいわゆるホルムアルデヒド類の総生成量は全含酸素化合物生成量の 4.4 % に達した。次いで CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>OH, HCOOCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> などが G 値の大きい生成物である。しかし生成物総量中の 2.4 % の物質は同定されていないので、そのうちの主要なものについての同定実験を急ぎたい。

原料気体 1 Nm<sup>3</sup> を 10<sup>8</sup> rad 照射した場合の生成物への転換率は 2.6 % になると計算された。

## 2.7 固体生成物

既に述べてきたように気相循環方式の照射実験を行ってきた目的は、照射中試料気体を循環して途中に設けたコールドトラップに生成物を捕捉し再照射を防いで重合などの変化を防ぐことにあった。しかしトラップの構造や捕捉する温度も完全ではないために現在使用している循環照射装置では生成物の一部はトラップに捕捉されず (2.4.3 トラップ効率参照) に通過して、再照射されるのを防ぎきれない。また試料気体中のように生成物濃度の稀薄な場合には気体として存在していても、トラップに捕捉されて濃度が増加すると変化 (重合) して固体となる場合もある。この場合触媒となり得る酸などが存在するため変化が促進されることになる。このため循環気相反応装置を用いて長時間照射実験を行うと、かなりの量の固体生成物がトラップとトラップ周辺の真空コックなどに付着する。これらの固体生成物を主として赤外分光法により調べた結果を報告する。

### 2.7.1 実験条件

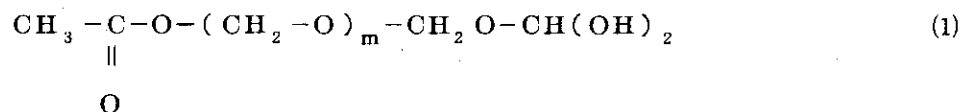
この研究に用いた固体生成物を得た試料気体の組成は全て 1.45 COmole % であった。照射は 0.4 MeV の電子線を用いて、電流は 0.5 mA ~ 7 mA, 照射時間は 2×10<sup>3</sup> 秒 ~ 1×10<sup>4</sup> 秒の範囲でいろいろと変化している。また用いられた循環気相反応装置もロータリーポンプ式循環ポンプ付装置およびメタルベローズ循環ポンプ付装置の両方が使用されている。このように照射条件は複雑であるが、どのような照射条件を用いても、得られる主要固体生成物は、(1) コールドトラップの真空コック付近に主に付着して採取される黄褐色粘重な不揮発性固体生成物、(2) コールドトラップ——特にコールドトラップを液体窒素冷却した場合にいちじるしい——の中管などに付着している白色固体生成物の 2 種類に大別される。赤外吸収スペクトルの測定は (1) の試料については、そのエタノール溶液を NaCl 板上に塗布後溶媒を乾燥させて作ったフィルム状試料、(2) は粉末を KBr と混ぜて錠剤成形したものをを用いた。測定は日立 215

型赤外分光光度計を用いた。ガスクロマトグラフの測定は、連続分析装置に使用している日立 163型ガスクロマトグラフを用いた、充填剤、カラム温度などは連続分析に使用している場合と同様である。

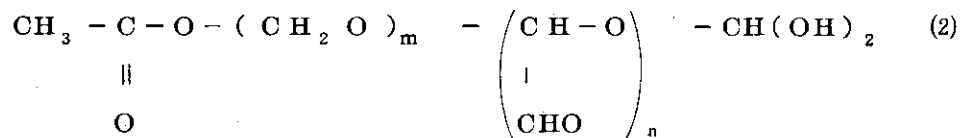
## 2.7.2 結果と考察

気相循環方式の照射を行った場合は、いずれの照射条件を用いても固体生成物は照射容器内部にはほとんど付着せず、トラップおよび真空コック部分に主として存在した。また装置の形状が複雑なため採集される固体試料は生成物のごく一部に限定され、総量を採取することはできなかった。

(1) 粘重な不揮発性固体生成物 循環する試料気体が通過するトラップの真空コック付近に多く付着して採取される固体生成物であり、エタノールに容易に溶解する。照射電流が大きい場合に多量に得られる。照射による温度上昇と関係があるのかもしれない。その赤外吸収スペクトルを Fig. 26 に、同定結果を Table 16 に示した。このスペクトルの全体の性状は、CO濃度の低い試料気体を非循環バッチ式で長時間照射した場合に照射容器内で採取された固体生成物(第1報2.7 固体生成物参照)にほぼ一致している。ただ  $1,240\text{ cm}^{-1}$  の吸収があり、 $1,180\text{ cm}^{-1}$  の吸収が見あたらないため、考えられる構造としては、



が適当であろう。しかし一部分は



ただし  $m > n$

が含まれている可能性がある。この固体生成物のエタノール溶液の昇温ガスクロマトグラフは  $70^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  の温度範囲に顕著なピークが存在しなかった。しかしある場合には TOX のピークが大きく観測された試料もあり、照射条件などによりこの固体生成物の組成はいろいろと変化していることがわかった。

### (2) 白色固体生成物

適当な溶剤は見つかっていない。その赤外スペクトルを Fig. 27 に、スペクトルの同定結果を Table 17 に示した。このスペクトルはポリホルムアルデヒドおよびポリオキシメチレンのそれと比較的良好に一致するが、関係のないピークもいくつか存在している。しかし、 $1,125\text{ cm}^{-1}$  および  $985\text{ cm}^{-1}$  のピークは低分子量ポリオキシメチレンの特徴を示しており<sup>1)</sup> この固体生成物の主成分は、分子量が市販品のそれよりもかなり低いポリホルムアルデヒドであることを示唆している。したがってこの白色固体生成物は、照射で生成した HCHO がコールドトラップに捕捉されて高濃度になりこれに同じく捕捉されている酸などの効果も加わって低分子量ではあるが重合物に変化したものが主成分をなしているといえる。

## 文 献

- 1) 北沢ら, 高分子化学, 19, 148 (1962)

## 2.8 アンモニア添加効果

照射生成物の先駆体を研究する目的で, 非循環バッチ式照射により行ったCO-H<sub>2</sub>混合気体に対するアンモニア添加実験(第1報3.6 アンモニアによる反応中間体の研究参照)は, 0.1 mole %以上のアンモニアの添加は含酸素化合物の生成をほとんど停止して, H<sub>2</sub>Oのみが多量に生成することを見出した。アンモニアの添加が炭化水素生成物に及ぼす影響を検討するために循環気相反応装置を用いて研究を行った。

## 2.8.1 実験条件

アンモニア(NH<sub>3</sub>)を添加した非循環バッチ式の実験結果によれば, TOXなどの環状含酸素化合物の生成が完全に停止され, 他の含酸素化合物も, ほとんど生成しなくなるためには0.15 mole %以上のNH<sub>3</sub>が必要であった。これに合わせて, まずガラスアンプル入りNH<sub>3</sub>(高千穂化学工業製)1.48 Torrを照射容器に入れ, つづいてCO147.5 Torr, 最後に845 TorrのH<sub>2</sub>を充填して全圧を994 Torr(0.15NH<sub>3</sub> mole %)とした。照射は0.4 MeV, 0.5 mAの電子線を最大5,230秒照射した。吸収線量率は $2.17 \times 10^{19}$  eV/secである。添加したNH<sub>3</sub>が循環系のトラップに捕捉されては困るので生成物捕捉用コールドトラップは使用できなかった。このためCH<sub>3</sub>OHやCH<sub>3</sub>CHOがコールドトラップに捕捉されずに照射装置中を循環したために, 照射中に生成量の測定ができる利点もあった。生成物の定量は炭化水素は連続分析より直接に, CH<sub>3</sub>OHやCH<sub>3</sub>CHOなどは連続分析結果および照射後の揮発性生成物の分析結果とを対比させて検討し, HCHOやTOXなど連続分析では測定できない生成物は揮発性生成物の分析のみから求めた。

## 2.8.2 結果と考察

原料気体は, 照射時間に比例して直線的に減少し,  $5 \times 10^3$ 秒照射による消費量はCO127 mmole, H<sub>2</sub>23 mmoleであった。CH<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の照射時間と生成量の関係をFig. 28に示した。NH<sub>3</sub>の添加に関係なく, 生成量は照射時間に比例して直線的に増加しており $5 \times 10^3$ 秒照射後の生成量はCH<sub>4</sub>1,050 μmole, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>86 μmoleとなった。この値は, NH<sub>3</sub>を加えずに同じ条件で $5 \times 10^3$ 秒照射した(2.4.3 トラップ効果参照)場合に求められたCH<sub>4</sub>1,040 μmole, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>82 μmoleとほぼ等しい。添加したNH<sub>3</sub>がほぼ消費される照射時間 $2 \times 10^3$ 秒までのCH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHOおよびHCOOCH<sub>3</sub>の生成曲線を, NH<sub>3</sub>を添加しないで同一条件で照射した場合に得られた生成曲線と対比してFig. 29に示した。同じ図に, 添加したNH<sub>3</sub>の減衰も示した。図から明らかなように, これらの生成物は, NH<sub>3</sub>を加えない場合と比較すると生成がかなり抑制されていることが判る。この抑制効果はNH<sub>3</sub>濃度が高い照射の初期ほど著しく626秒照射の場合, NH<sub>3</sub>を添加した場合の生成量は, 加えない場

合と比較してそれぞれ $\text{CH}_3\text{OH}$  13%,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  22%および $\text{HCOOCH}_3$  5%の生成量しか得られないが、2.038秒照射後は $\text{CH}_3\text{OH}$  25%,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  55%および $\text{HCOOCH}_3$  は21%と生成率が増加する。これ以上照射を続けると抑制効果はほとんど消失してしまふ。また生成物の種類による抑制効果の差も明らかに存在していて、Fig. 31に図示した生成物中では $\text{HCOOCH}_3$ が $\text{NH}_3$ 添加の影響を一番強く受けるようである。このほか $\text{HCHO}$ ,  $\text{TOX}$  および $\text{TEOX}$ も $\text{NH}_3$ 添加による生成量の抑制が著しい。この結果は第1報3.6  $\text{NH}_3$ 添加による反応中間体の研究で考察した結果と一致している。

連続分析結果および照射後の揮発性生成物の分析結果をもとにして、200秒照射後の原料気体、 $\text{NH}_3$ および主要生成物のG値を求めて、 $\text{NH}_3$ を加えないで同一条件で循環照射した場合、非循環バッチ式でほぼ同量の $\text{NH}_3$ を添加した場合および $\text{NH}_3$ を添加しない場合のそれぞれの200秒照射による生成物のG値と比較してTable 18に示した。 $\text{NH}_3$ を加えないで循環した場合と比較して原料気体中の $\text{CO}$ の減衰がかなり大きい、どのような生成物を与えているのかは判っていない。 $\text{NH}_3$ 消費のG値は3.9であった。 $\text{CH}_4$ や $\text{C}_2\text{H}_6$ などの炭化水素の生成が $\text{NH}_3$ 添加によって大きな影響を受けていないことは明らかであり、これらの生成反応は $\text{NH}_3$ により停止されない先駆体たとえばラジカルなどが関係しているといえる。 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ および $\text{HCOOCH}_3$ などは、非循環バッチ式で $\text{NH}_3$ を添加した場合のG値とほぼ一致した結果となる。 $\text{HCHO}$ ,  $\text{TOX}$ および $\text{TEOX}$ は照射後揮発性生成物を分析した結果から200秒照射当りの生成G値を求めたものである。長時間照射により再照射されて重合が起ることを考慮しても、なおG値は $\text{NH}_3$ を加えない照射の場合よりかなり低い値となっている。照射により $\text{NH}_3$ が消失するまでの間、これらの生成が抑制されていたためである。



Table 6 Volumes of gas circulating apparatus equipped with a metal bellows pump.

	Volume (ml)
Total	9,127
Irradiation vessel	7,050
Trap (av)	153×5
Pump system	622
Sampling system	200
Pressure measurement system	208
others	282

Table 7 Relative sensitivity of products determined by gaschromatography.

Product	Retention time (min)	Relative sensitivity
CH <sub>4</sub>	0.5	1.77
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3	3.19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2	3.19
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6.8	4.57
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7	4.57
HCHO	7.5	0.01
CH <sub>3</sub> OH	8	1.00
CH <sub>3</sub> CHO	10	1.32
HCOOCH <sub>3</sub>	12.8	1.62
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14.3	7.34
CH <sub>3</sub> COOH	23.3	0.69
Trioxane	30.5	0.44
Tetraoxane	44.5	0.58
other products		6.86

Measurement conditions; 2 m×3 mm $\phi$  glass column packed with 50/80 mesh Porapak Q; column temperature, 70~220°C (4°C/min); carrier gas, He at 40ml/min; detector, FID.

Table 8 Comparison of quantities of main products under different gas circulation conditions

Gas circulation (Flow rate)	no	yes (45ℓ/min)	yes (45ℓ/min)
Cold trap	no	no	yes Dryice-ethanol × 2
	( $\mu\text{mole}$ )	( $\mu\text{mole}$ )	( $\mu\text{mole}$ )
CH <sub>4</sub>	108.5	111.6	129.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.49	1.47	1.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10.13	11.32	11.94
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.03	0.58	0.38
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.15	1.24	1.52
HCHO	183.2	137.3	353.1
CH <sub>3</sub> OH	46.7	34.4	23.0
CH <sub>3</sub> CHO	85.5	64.3	100.8
HCOOH	12.88	7.23	4.60
(CHO) <sub>2</sub>	4.51	3.11	1.75
HCOOCH <sub>3</sub> (+CH <sub>3</sub> COOH)	19.29	8.93	3.25
Trioxane	24.52	27.72	17.75
Tetraoxane	7.40	7.42	4.93
H <sub>2</sub> O	154.4	100.4	80.9
CO <sub>2</sub>	57.5	51.5	48.3
Total-(H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> )	53.1	42.7	69.6

Total pressure of reactants,  $10^3$  Torr; charged reactants, 382 m mole;  
 CO content of reactants, 25 CO mole %; accelerating voltage, 0.4 MeV;  
 beam current, 0.5 mA; dose rate,  $1.28 \times 10^{-5}$  eV·molecule<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>; irradiation  
 time, 400 sec; temperature, -26°C.

Table 9 Quantities and G values (in parentheses) of main products with (C-10) or without (C-9) use of dryice-ethanol cold traps. Results of batch system irradiation (B-25) were indicated for comparison

Sample No	C - 9	C - 1 0	B - 2 5
Irradiation condition	no Cold trap	Cold trap $\times$ 2	Batch system
	$\mu$ mole (G value)	$\mu$ mole (G value)	$\mu$ mole (G value)
-H <sub>2</sub>	864 (11.9)	1,267 (17.5)	
-CO	421 ( 5.8)	464 (6.4)	
CH <sub>4</sub>	33.5 (0.46)	35.3 (0.48)	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.4 (0.033)	2.3 (0.032)	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.6 (0.008)		
HCHO	21.1 (0.29)	32.5 (0.45)	73.6 (1.00)
CH <sub>3</sub> OH	4.2 (0.06)	4.4 (0.06)	37.4 (0.51)
CH <sub>3</sub> CHO	4.9 (0.07)	3.1 (0.04)	32.9 (0.45)
HCOOCH <sub>3</sub>	7.8 (0.11)	2.2 (0.03)	} 10.2 (0.13)
CH <sub>3</sub> COOH	8.3 (0.11)	3.0 (0.04)	
Trioxane	6.8 (0.09)	24.7 (0.34)	25.7 (0.35)
Tetraoxane	0.6 (0.008)	2.8 (0.04)	7.48 (0.10)
H <sub>2</sub> O	35.4 (0.48)	35.2 (0.48)	25.6 (0.35)
CO <sub>2</sub>	13.3 (0.18)	18.0 (0.25)	26.4 (0.36)

Total pressure of reactants,  $10^3$  Torr; charged reactants, 382 mmole; CO content of reactants, 14.5 CO mole %; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; dose rate,  $9.5 \times 10^{-5}$  eV  $\cdot$  molecule<sup>-1</sup>  $\cdot$  sec<sup>-1</sup>; irradiation time, 200 sec; temperature, -18°C.

Table 10 Trap efficiency of forced gas circulation system

Products	Quantities ( $\mu$ mole)	Trap efficiency (%)			
		in Gas	in Cold Trap		
			T-1 Trap	T-2 Trap	Trap total
HCHO	1,630.4	8.7	62.5	28.8	91.3
CH <sub>3</sub> OH	220.4	17.3	71.4	11.3	82.7
CH <sub>3</sub> CHO	114.2	38.3	25.1	36.6	61.7
HCOOCH <sub>3</sub>	110.1	13.6	34.8	51.5	86.4
CH <sub>3</sub> COOH	149.8	45.8	50.8	3.4	54.2
Trioxane	1,238.0	6.8	80.7	12.5	93.2
Tetraoxane	142.9	30.9	64.8	4.3	69.1
H <sub>2</sub> O	1,766.8	12.7	72.2	15.1	87.3
CO <sub>2</sub>	902.8	39.9	25.9	34.2	60.1

Total pressure of reactants,  $10^3$  torr; charged reactants, 382  $\mu$ mole; CO content of reactants, 1.45 CO mole%; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; dose rate,  $9.5 \times 10^{-5}$  eV  $\cdot$  molecule<sup>-1</sup>  $\cdot$  sec<sup>-1</sup>; irradiation time,  $10^4$  sec; flow rate, 45 l/min; temperature, -34°C. Two traps were cooled by dry ice-ethanol mixtures.

Table 11. Quantities of main products as a function of CO content

CO mole %	8.2	14.4	25.2	35.5	43.6	58.3	75.2
Absorbed energy ( $\times 10^{21}$ eV)	7.18	8.74	11.52	14.13	16.19	19.89	24.20
CH <sub>4</sub> ( $\mu$ mole)	56.1	86.9	129.8	117.9	117.2	104.9	67.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.33	0.81	1.25	1.97	2.61	1.63	0.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.09	8.09	11.94	13.13	13.19	6.97	0.50
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.15	1.72	0.38	0.13	0.28	1.23	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.16	1.71	1.52	1.63	1.76	0.40	
HCHO	303.0	392.1	353.1	342.6	344.2	275.7	
CH <sub>3</sub> OH	2.20	2.69	2.30	1.51	1.69	1.59	
CH <sub>3</sub> CHO	6.78	8.02	10.08	12.89	15.40	25.40	
HCOOH	3.52	4.18	4.06	4.22	3.63	5.74	
(CHO) <sub>2</sub>	1.85	2.24	1.75	1.98	1.76	2.13	
HCOOCH <sub>3</sub>	6.38	8.24	7.18	7.94	6.66	7.67	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.46	0.52	0.25	0.20	0.45	0.61	
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.45	4.68	2.50	5.41	5.43	7.95	
Trioxane	10.42	19.80	17.75	11.00	8.27	1.43	
Tetraoxane	1.56	2.77	4.93	3.62	2.66	0.95	
H <sub>2</sub> O	185.0	208.2	80.9	65.9	41.3	85.3	
CO <sub>2</sub>	23.1	25.7	48.3	52.9	80.7	145.7	

Total pressure of reactants,  $10^3$  Torr; charged reactants, 382m mole;  
 accelerating voltage, 0.4MeV; beam current, 0.5mA; irradiation time, 400 sec;  
 flow rate, 45 l/min. Two traps were cooled by dryice-ethanol mixtures.

Table 12 Quantities of reactants consumed and main products collected as a function of total pressure

Total pressure (Torr) Reactants and products	4 5 4	7 0 6	9 9 8	1, 5 1 0
-H <sub>2</sub>	2.13 (mmole)	2.62 (mmole)	5.56 (mmole)	
-CO	0.85	1.05	2.22	
CH <sub>4</sub>	51.8 (μmole)	72.8 (μmole)	86.9 (μmole)	109.7 (μmole)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.17	0.35	0.41	0.56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.62	7.71	8.09	7.82
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.50	0.82	1.91	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.21	16.34	6.60	
HCHO	335.0	303.9	392.1	744.8
CH <sub>3</sub> OH	42.14	63.25	269.09	955.35
CH <sub>3</sub> CHO	73.48	97.86	80.17	163.8
HCOOH	11.10	8.10	4.18	18.83
(CHO) <sub>2</sub>	4.09	4.27	2.24	5.41
HCOOCH <sub>3</sub>	14.36	14.89	18.57	28.31
CH <sub>3</sub> COOH	3.47	6.94	0.38	3.64
Trioxane	34.37	43.60	49.4	64.02
Tetraoxane	1.17	2.54	5.60	10.80
H <sub>2</sub> O	2772	1919	208.2	455.7
CO <sub>2</sub>	24.88	14.95	25.70	5.11

CO content, 14.5 CO mole%; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; irradiation time, 400 sec; flow rate, 45 l/min; temperature, -25°C. Two traps were cooled by dry ice-ethanol mixtures.

Table 13 Quantities products and material balance

## Reactants consumed

materials	quantities(mg)
CO	29.3
H	5.2
total	34.5

## Products collected

materials	quantities(mg)	materials	quantities(mg)
CH <sub>4</sub>	1.17	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0.18
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.01	X <sub>154</sub>	0.09
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.23	X <sub>158</sub>	0.02
H <sub>2</sub> O	3.51	CH <sub>3</sub> COOH	0.42
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.03	X <sub>165</sub>	0.11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.72	X <sub>172</sub>	0.10
HCHO	9.12	X <sub>180</sub>	0.02
CH <sub>3</sub> OH	2.02	Trioxane	3.93
CH <sub>3</sub> CHO	4.31	X <sub>203</sub>	0.03
HCOOCH <sub>3</sub>	0.89	(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	0.31
X <sub>125</sub>	0.29	Tetraoxane	0.31
X <sub>136</sub>	0.07	CO <sub>2</sub>	0.66
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.31	X <sub>213</sub>	.....
X <sub>148</sub>	0.01	others	0.10
		total	28.97

X denotes unidentified product and subscript indicates elution temperature.

## Material balance

$$\frac{\text{Products collected}}{\text{Reactants consumed}} \times 100 = 84\%$$

Total pressure of reactants, 706 Torr; charged reactants, 272 mmole; CO content of reactants, 14.2 CO mole%; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; irradiation time, 400 sec; flow rate 45 ℓ/min. Two traps were cooled by dryice-ethanol mixtures.

Table 14 Material balances as a function of total pressure

Total pressure (torr)		454	706	998
Absorbed energy ( $\times 10^{21}$ eV)		3.98	6.16	8.73
Reactant consumed (mg)	H <sub>2</sub>	4.3	5.2	5.9
	CO	23.8	29.3	33.3
	Total	28.1	34.5	39.2
Products collected (mg)		27.62	28.97	28.02
Material balance				
$\frac{\text{Products collected}}{\text{Reactants consumed}} \times 100$		98 %	84 %	71 %

CO content of reactants, 1.45 CO mole %, accelerating voltage, 0.5 MeV; irradiation time, 400 sec; flow rate, 45 L/min; temperature, -27°C. Two traps were cooled by dryice - ethanol mixtures.



Table 15 G values and yields of main products

Hydrocarbon (11 mole%)			Oxygen-containing compound (89 mole %)		
	G(P)	Yields*		G(P)	Yields*
CH <sub>4</sub>	0.60	0.24	HCHO	2.71	1.99
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.003	0.002	Trioxane	0.34	0.75
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.054	0.04	Tetraoxane	0.04	0.11
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.005	0.004	CH <sub>3</sub> CHO	0.55	0.60
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.012	0.010	(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>3</sub>	0.002	0.007
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.007	0.010	CH <sub>3</sub> OH	0.18	0.14
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.003	0.004
			HCOOH	0.028	0.03
			HCOOCH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COOH)	0.13	0.19
			C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.032	0.05
			CO <sub>2</sub>	0.17	0.19
			H <sub>2</sub> O	1.43	0.69
			others		1.67

\* Yield (g/Nm<sup>3</sup> reactant · 10<sup>8</sup> rad)

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Product/Nm}^3}{\text{Reactant/Nm}^3} = \frac{6.7 \text{ g}}{256.7 \text{ g}} \times 100 = 2.6\% / 10^8 \text{ rad}$$

Total pressure of reactants, 998 Torr; CO content of reactants, 1.45 CO mole %; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; irradiation time, 626 sec; flow rate 45 l/min. Two traps were cooled by dryice-ethanol mixtures.

Table 16 Identification of IR spectra of sticky nonvolatile product

Wave number	Intensity	Assignment	Remarks
3,400 $\text{cm}^{-1}$	vvs	$\nu$ O-H polymeric	
2,990	s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	} Polyoxymethylene
2,940	s	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	
2,960	s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}$ in $\text{CH}_3$	} Ethanol
2,900	s	$\nu_{\text{s}} \text{CH}$ in $\text{CH}_3$	
1,725	vs	$\nu$ C=O	aldehyde and/or ester
1,635	m	$\delta$ H-O-H	Adsorbed water
1,460	m	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ or $\delta \text{CH}_2$	
1,380	s	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ or $\delta \text{C-O-H}$	
1,240	s	$\nu$ C-O	in $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OR}$
1,090	vvs	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$	
1,050	vvs	$\nu$ C-OH	
985	vs	$\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$	

Total pressure of reactants, 600 Torr; CO content of reactants, 1.45 CO mole%; accelerating voltage 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA, irradiation time,  $10^4$  sec.

Table 17. Identification of IR spectra of white solid product

Wave number	Intensity	Assignment	Remarks
3400 $\text{cm}^{-1}$	vs	$\nu$ O-H polymeric	CH <sub>3</sub> OH
3350	vs	$\nu$ O-H polymeric	
3200	s	?	
2990	vs	$\nu_{\text{as}}$ CH <sub>2</sub>	} Polyoxymethylene
2940	vvs	$\nu_{\text{s}}$ CH <sub>2</sub>	
2870	m	?	
1725	m	$\nu$ C=O	} Polyoxymethylene
1635	w	$\delta$ H-O-H	
1471	m	$\delta$ CH <sub>2</sub>	
1434	w	w CH <sub>2</sub>	
1381	m	w CH <sub>2</sub>	
1285	s	?	Polyoxymethylene
1240	vs	$\delta$ C-O-C + $\gamma$ CH <sub>2</sub>	
1125	vvs	$\nu_{\text{as}}$ C-O-C	Paraformaldehyde
1040	m	$\nu$ C-OH	alcohol
985	vvs	$\nu_{\text{s}}$ C-O-C	Paraformaldehyde

Total pressure of reactants, 600 Torr; CO content of reactants, 1.45 CO mole%; accelerating voltage 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; irradiation time,  $10^4$  sec.

Table 18 Effects of ammonia on G values of products

Additive (mole %)	NH <sub>3</sub>	no	NH <sub>3</sub>	no
	( 0.15 )	( 0 )	( 0.14 )	( 0 )
Irradiation system	Circulation (no trap)		Batch	
- H <sub>2</sub>	12.7	11.9		
- CO	7.0	5.8		
- NH <sub>3</sub>	3.9			
CH <sub>4</sub>	0.46	0.46		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.04	0.033		
CH <sub>3</sub> OH	0.3	0.06	0.04	0.51
CH <sub>3</sub> CHO	0.05	0.07	0.06	0.45
HCOOCH <sub>3</sub>	0.005	0.11	} 0.007	0.13
CH <sub>3</sub> COOH	0.01	0.11		
HCHO	( 0.14 )	( 0.29 )	0.006	1.00
Trioxane	( 0.05 )	( 0.09 )	0.00	0.35
Tetraoxane	( 0.00 )	( 0.008 )	0.00	0.10

Total pressure of reactants,  $10^3$  Torr; charged reactants, 3.82 m mole; CO contents, 1.45 CO mole %, accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; dose rate,  $9.5 \times 10^{-5}$  eV · molecule<sup>-1</sup> · sec<sup>-1</sup>; irradiation time, 200 sec; temperature, -13°C; flow rate, 45 l/min.

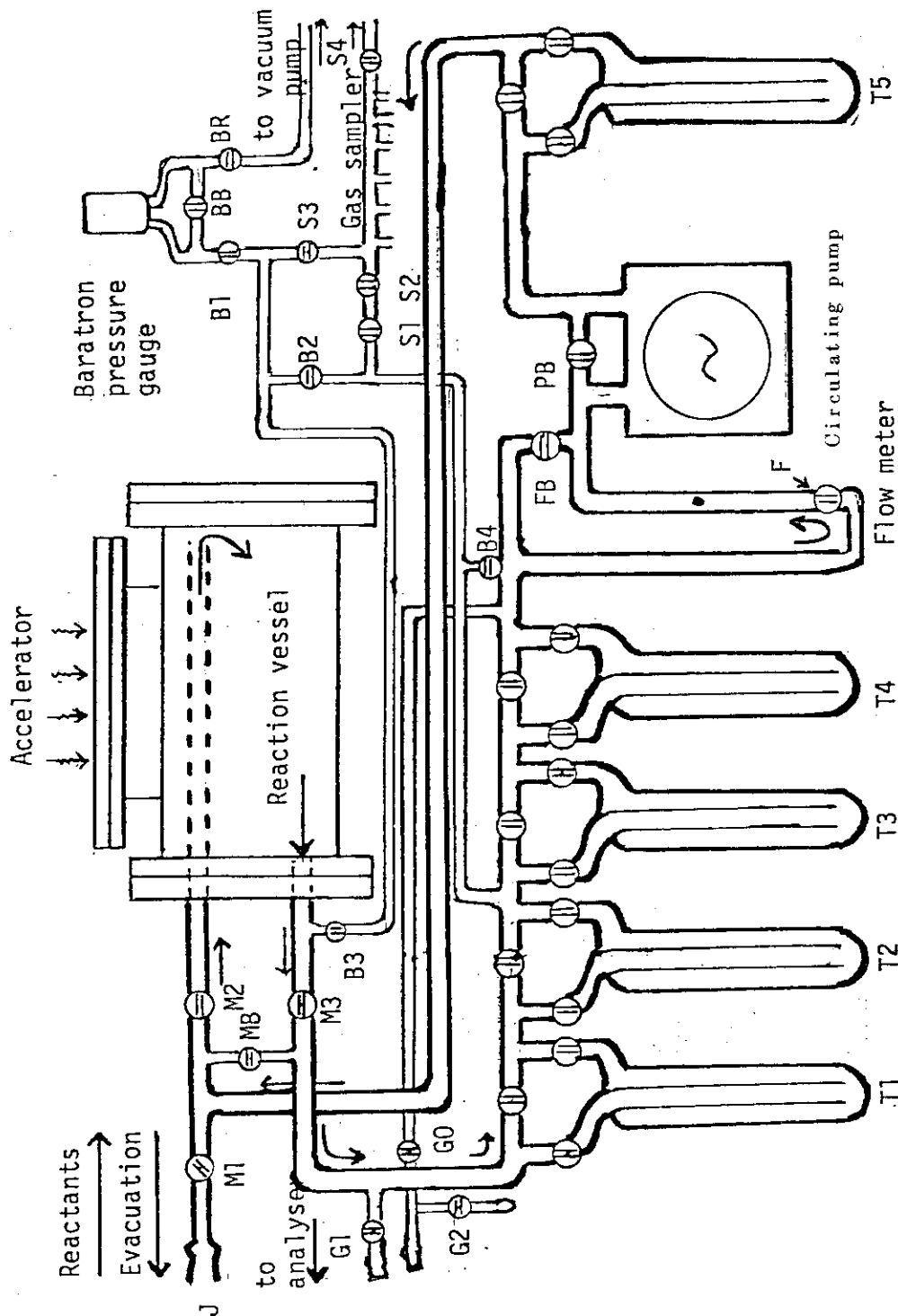


Fig. 11 Outline of forced gas circulation apparatus.  
 T1~T5, cold trap (260×30mmφ, 150mℓ); M1, M2, M3, 10mmφ orifice teflon stopcock; MB, 5mmφ orifice teflon stopcock; B1, B2, B3, 3mmφ orifice teflon stopcock; B4, trap bypass stopcock (5mmφ orifice teflon stopcock); F, gas flow adjust stopcock (10mmφ orifice teflon cock); FB, flow meter bypass stopcock (5mmφ orifice teflon stopcock); PB, circulating pump bypass stopcock (10mmφ orifice teflon stopcock); S1, S2, gas pipette (3mmφ orifice teflon stopcock); S3, BR, BB, 3mmφ orifice teflon stopcock; G0, G1, G2, 3mmφ orifice teflon stopcock; J, 29/32 glass joint.

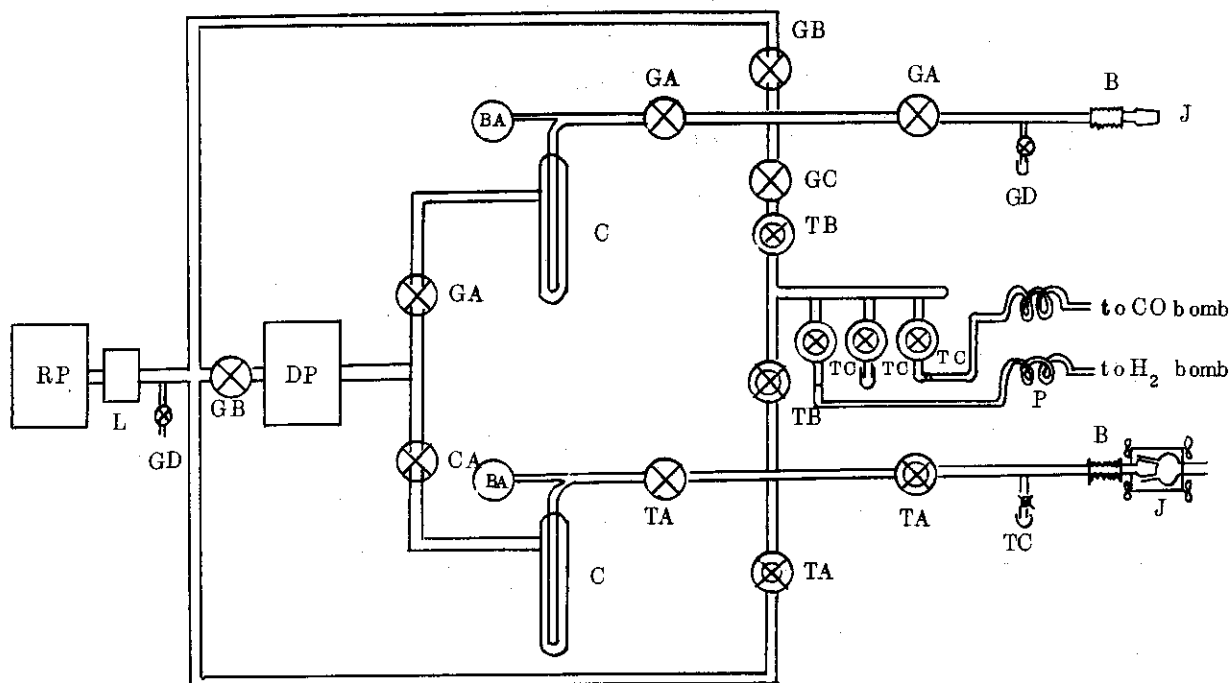


Fig. 12. Vacuum and reactant gas inlet system.

BR, rotary pump; DP, oil diffusion pump; L, leakcock ;  
 BA, BA vacuum gauge; B, 15mm $\phi$  stainless steel  
 flexible tubing, J;  $\text{J}29/32$  glass joint; P, 4mm $\phi$   
 stainless steel pipe; C, cold trap; GA, 20mm $\phi$  glass  
 stopcock; GB, 15mm $\phi$  glass stopcock; GC, 10mm $\phi$  glass  
 stopcock; TA, 10mm $\phi$  orifice teflon stopcock; TB, 5mm $\phi$   
 orifice teflon stopcock; TC, 3mm $\phi$  orifice teflon  
 stopcock; GD, 8mm $\phi$  glass stopcock.

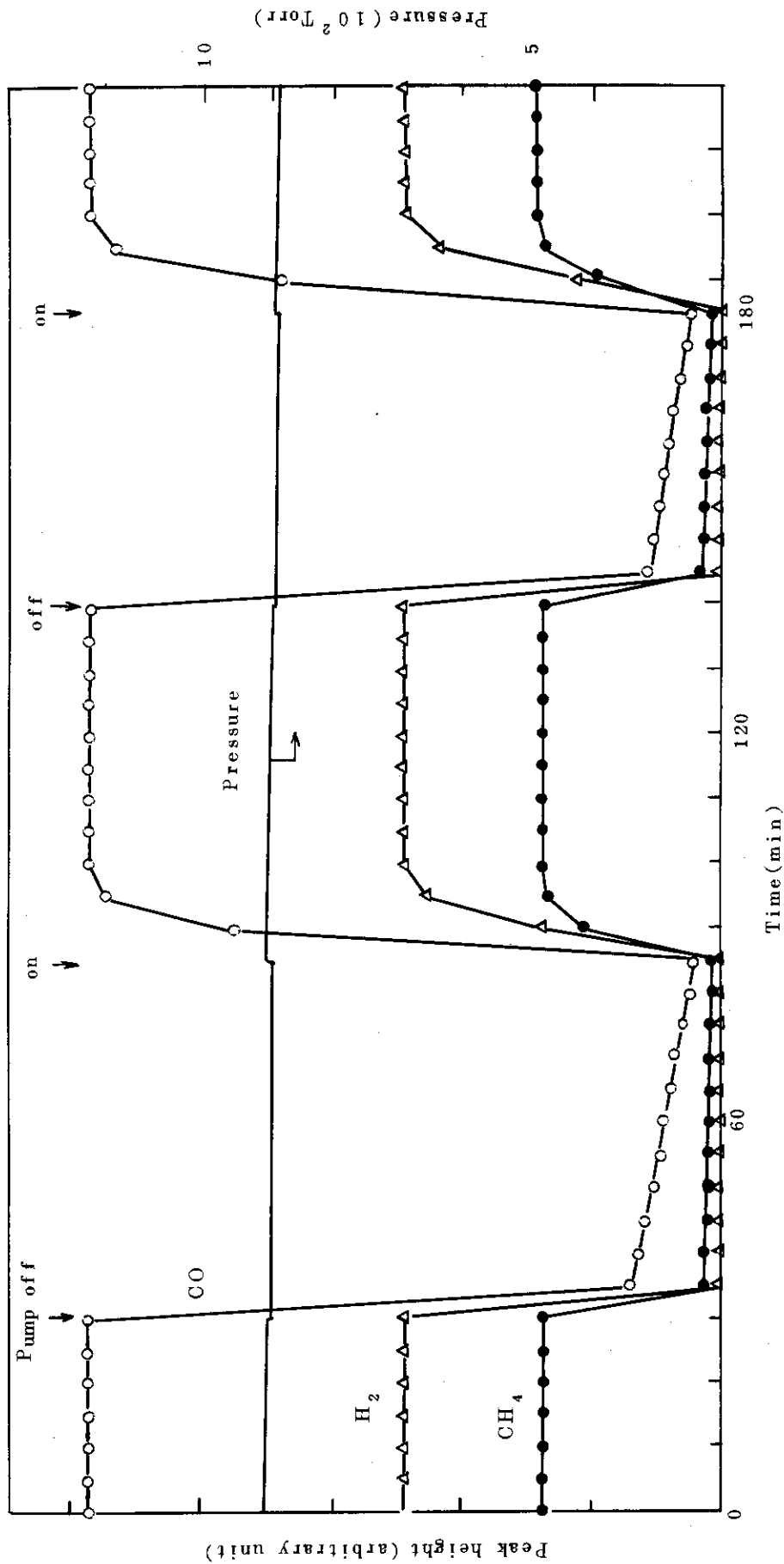


Fig. 1.3 Results of gas circulating test of CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gaseous mixtures. Circulating conditions: CH<sub>4</sub> 7.6Torr; CO 128.4Torr; H<sub>2</sub> 78.4Torr; Flow rate, 45ℓ/min; analyzed with gas chromatograph Porapak Q 2m glass column was used.

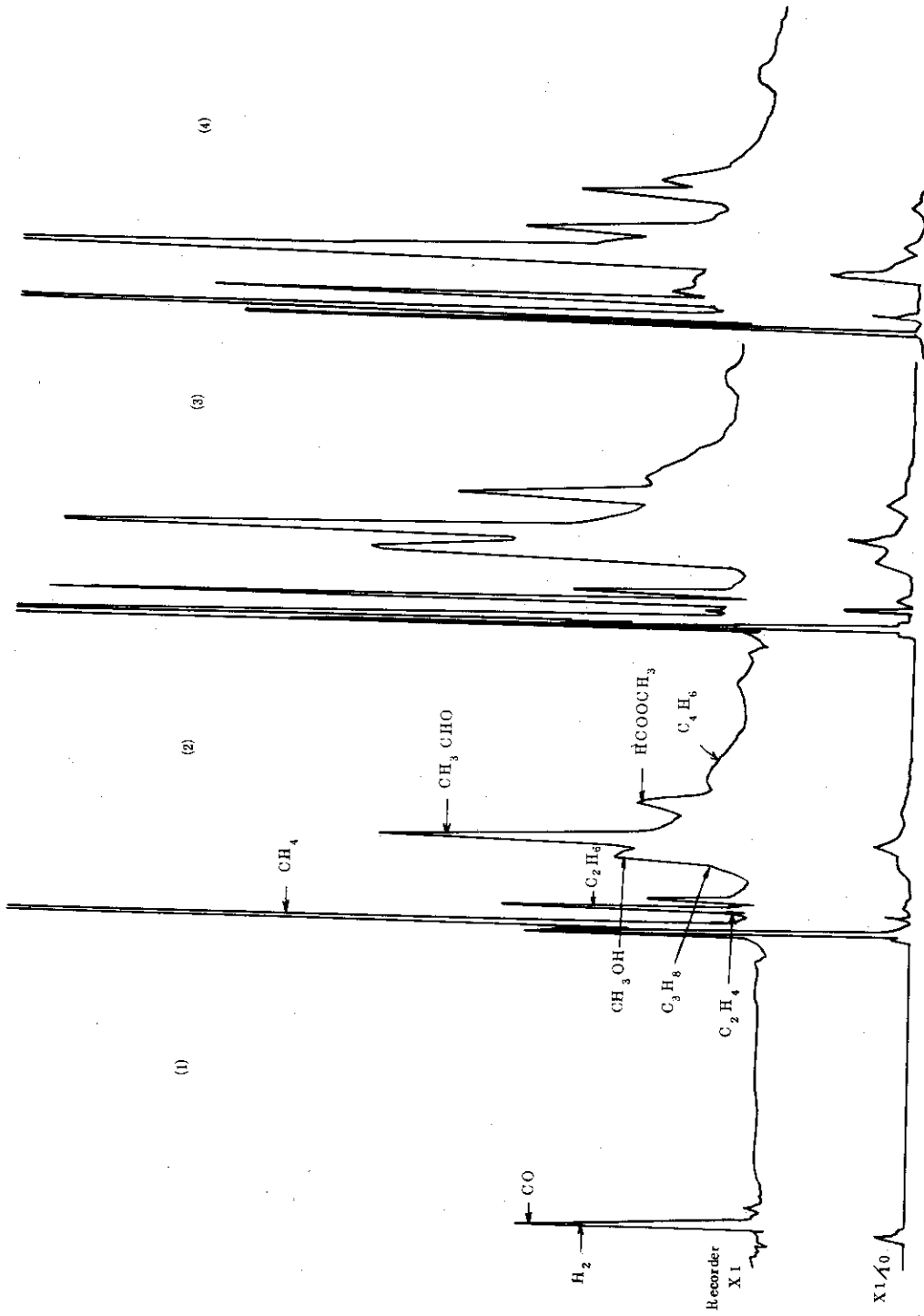


Fig. 14 Gas chromatogram of  $CO-H_2$  gaseous mixtures. (1) Before irradiation (Gain  $4 \times 10$ ), (2) 325 sec irradiation (Gain  $4 \times 10$ ), (3) 704 sec irradiation (Gain  $4 \times 10$ ), (4) 3234 sec irradiation (Gain  $32 \times 10$ ). Irradiation conditions: total pressure of reactants,  $10^3$  Torr;  $CO$  content, 14.5  $CO$  mole%; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; flow rate, 45  $\ell$ /min; 50/80 mesh Porapak Q column; carrier gas, He 40 ml/min; detector, FID.



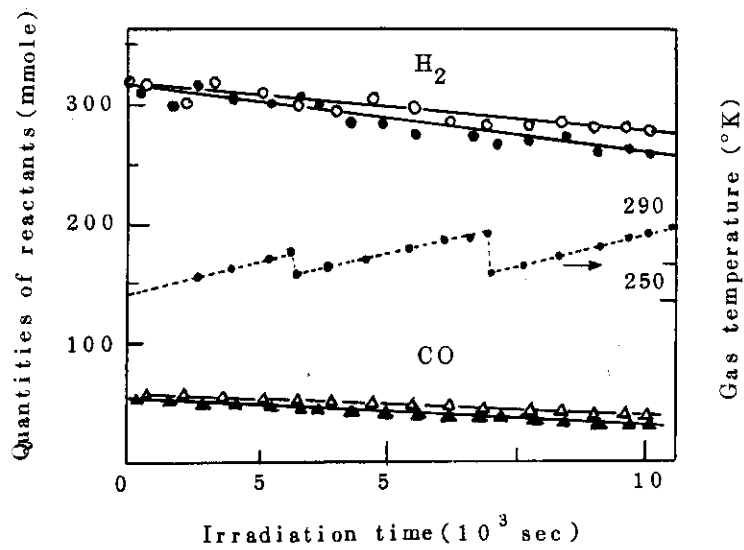


Fig.15 Changes in quantities and temperature of reactants as a function of irradiation time.

Irradiation conditions: total pressure,  $10^3$  Torr; CO content, 14.5 CO mole%; accelerating voltage, 0.4 MeV; beam current, 0.5 mA; flow rate 45 l/min. ○, △, without cold trap; ●, ▲, with two dryice-ethanol cold trap, -•-, reactants temperature when cold traps were used.

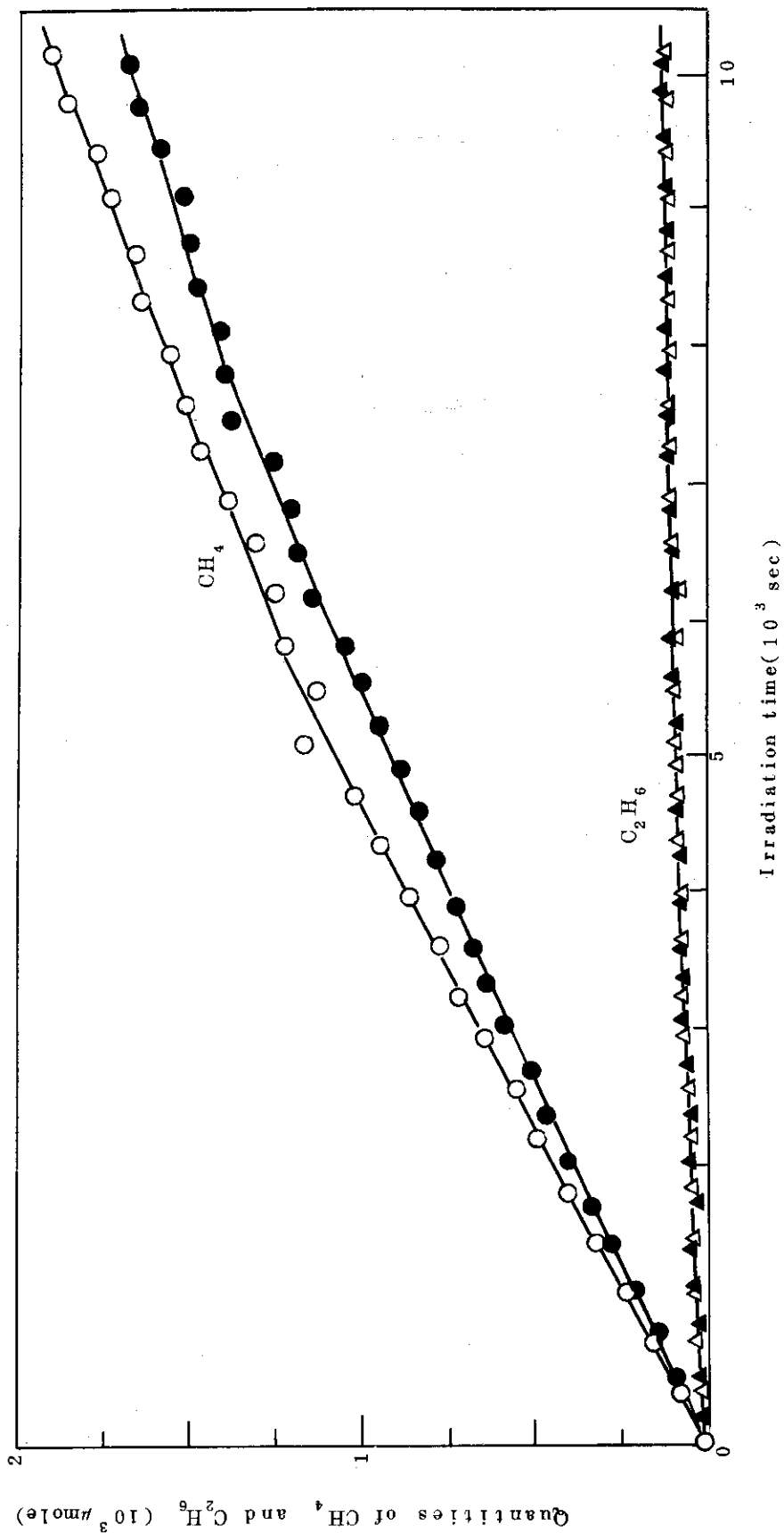


Fig. 1.6 Changes in quantities of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  as a function of irradiation time. ○, △, without cold trap; ●, ▲, with two dryice - ethanol cold traps.  
Irradiation conditions were the same as those of Fig. 15.

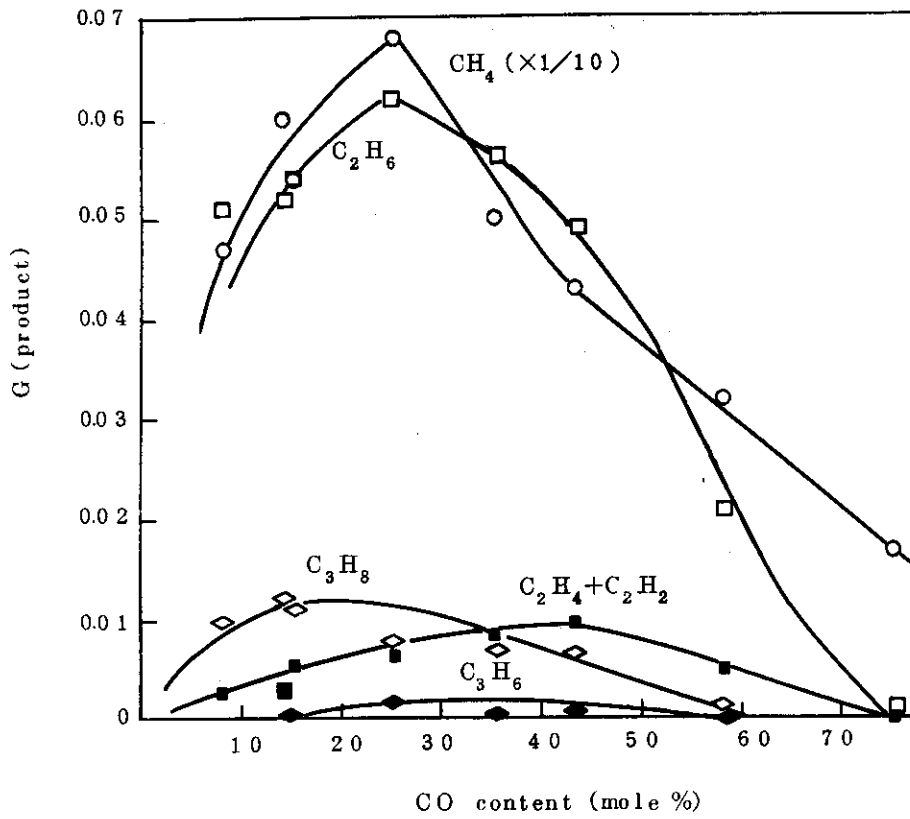


Fig. 17 G values of hydrocarbons as a function of CO content.

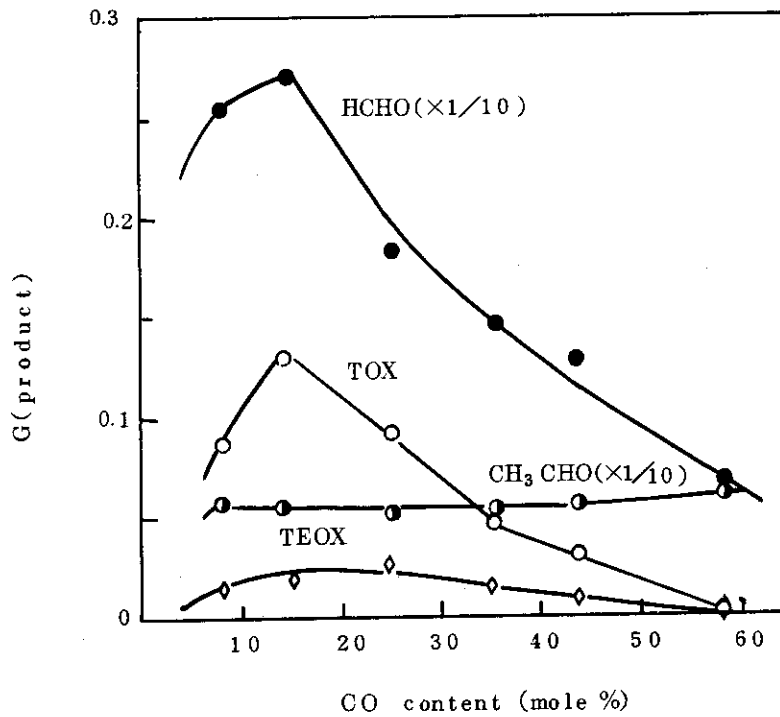


Fig. 18 G values of aldehydes as a function of CO content.

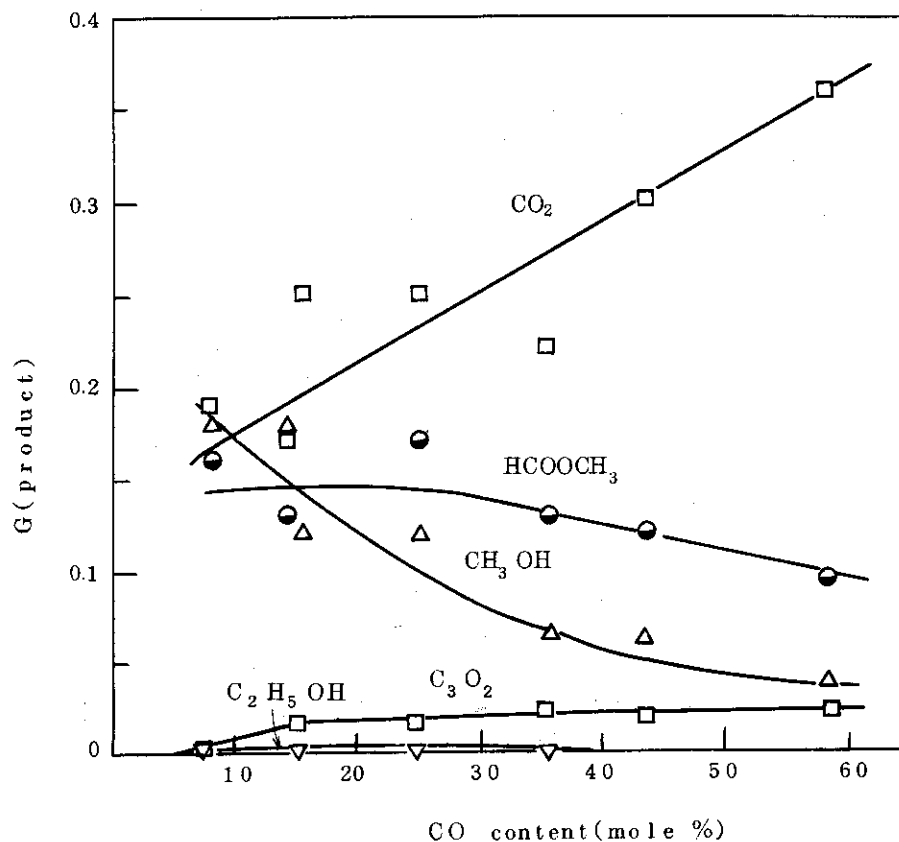


Fig. 19 G values of oxygen-containing compounds as a function of CO content.

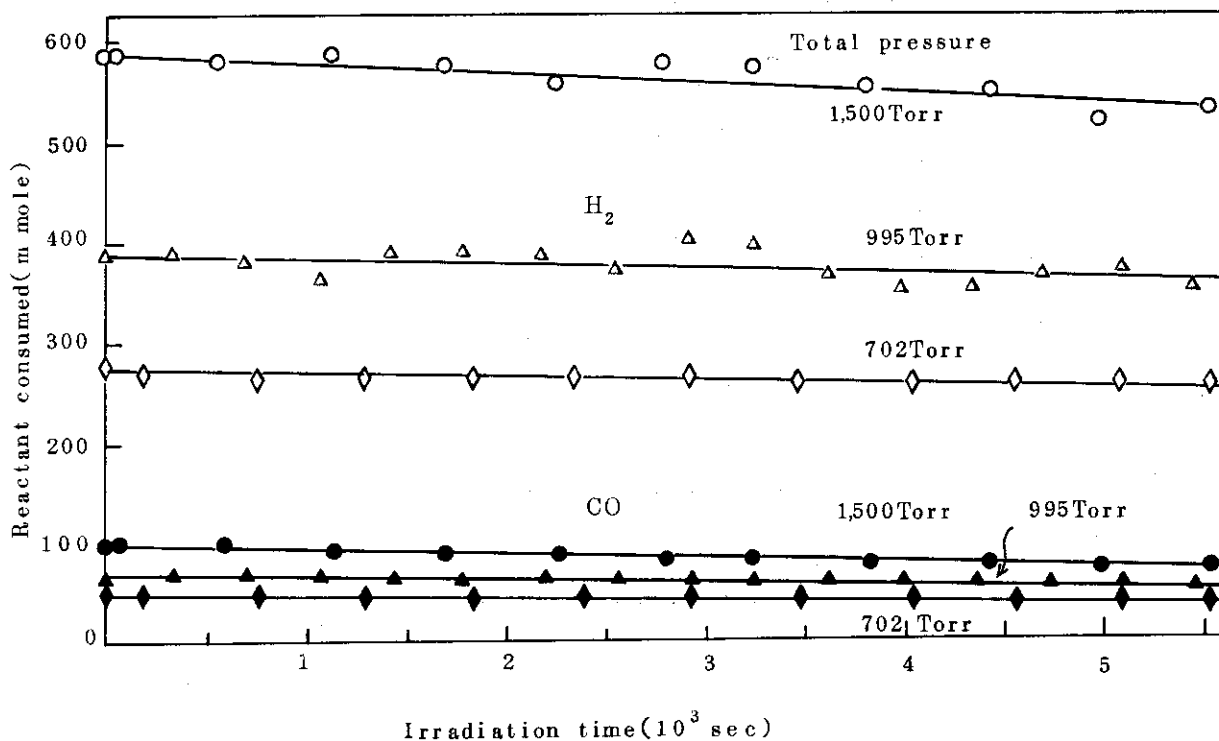


Fig. 20 Decrease in quantities of reactants as a function of total pressure.

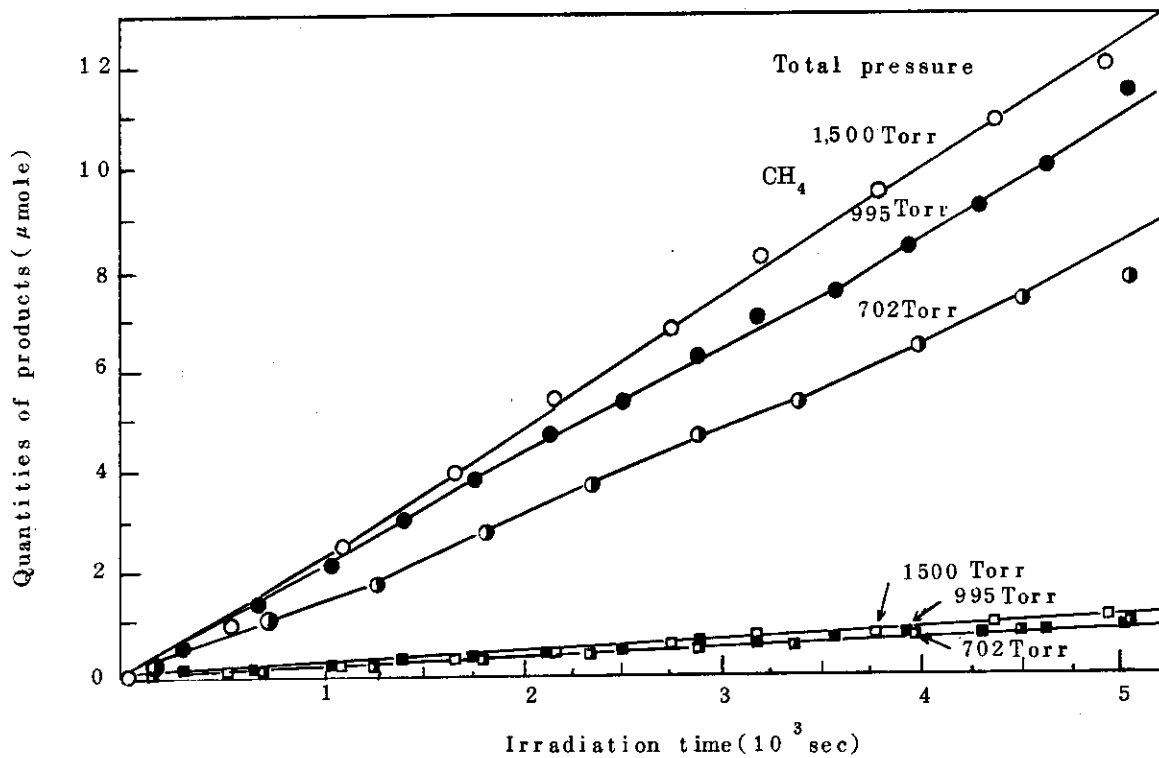


Fig. 21 Time-conversion curves of methane and ethane as a function of total pressure

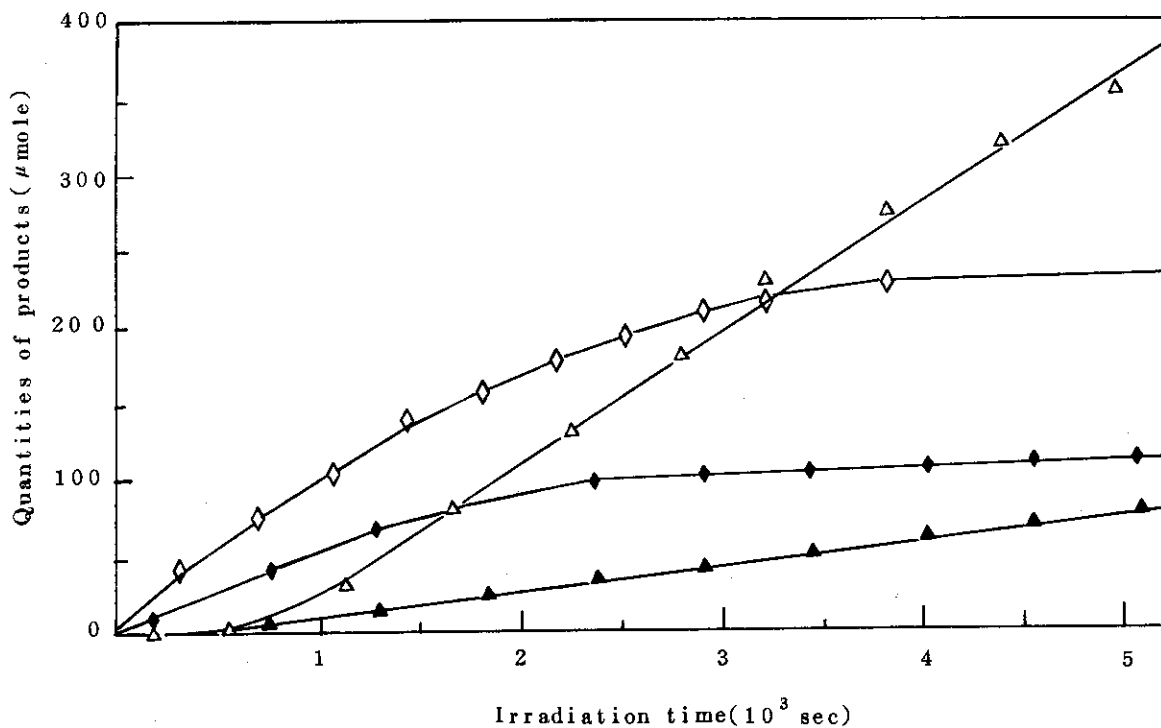


Fig. 22 Time-conversion curves of acetaldehyde and methyl formate as a function of total pressure, acetaldehyde (◇) and methyl formate (△) at 995 Torr: filled symbols indicate data obtained at 702 Torr.

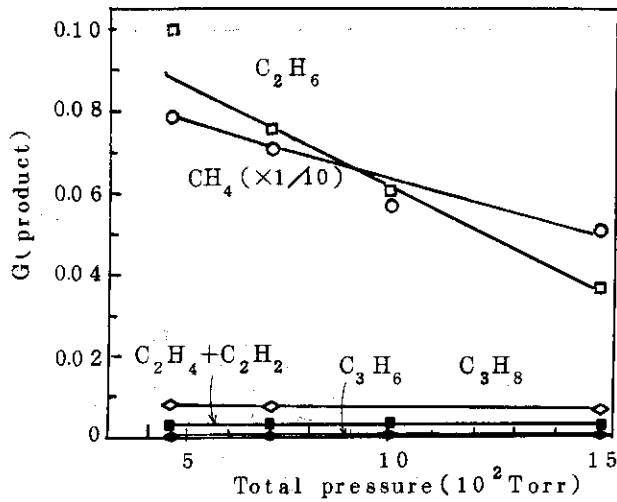


Fig. 23 G values of hydrocarbons as a function of total pressure.

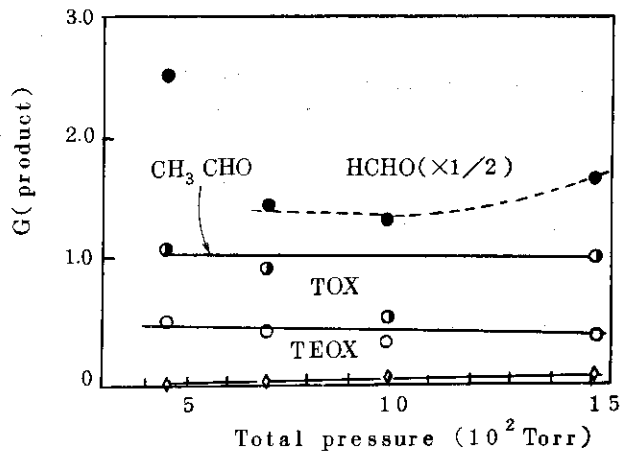


Fig. 24 G values of aldehydes as a function of total pressure.

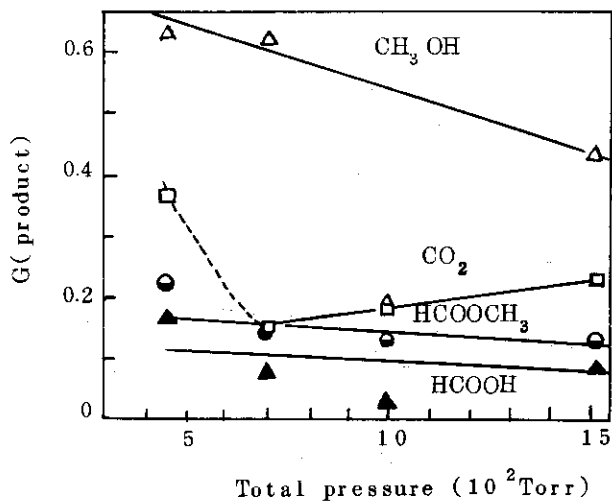


Fig. 25 G values of oxygen-containing products as a function of total pressure.

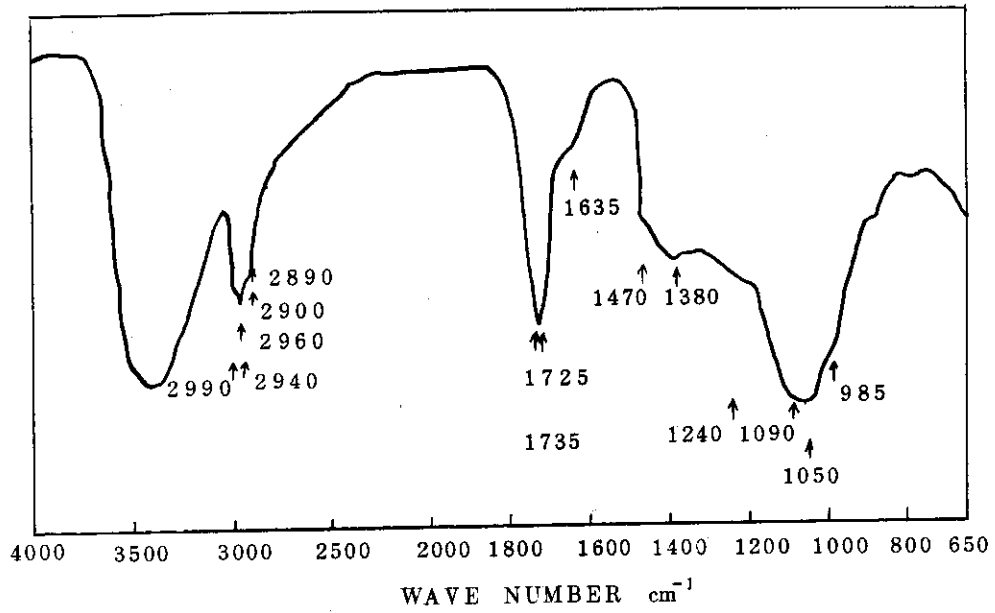


Fig. 26 IR spectrum of sticky nonvolatile products.

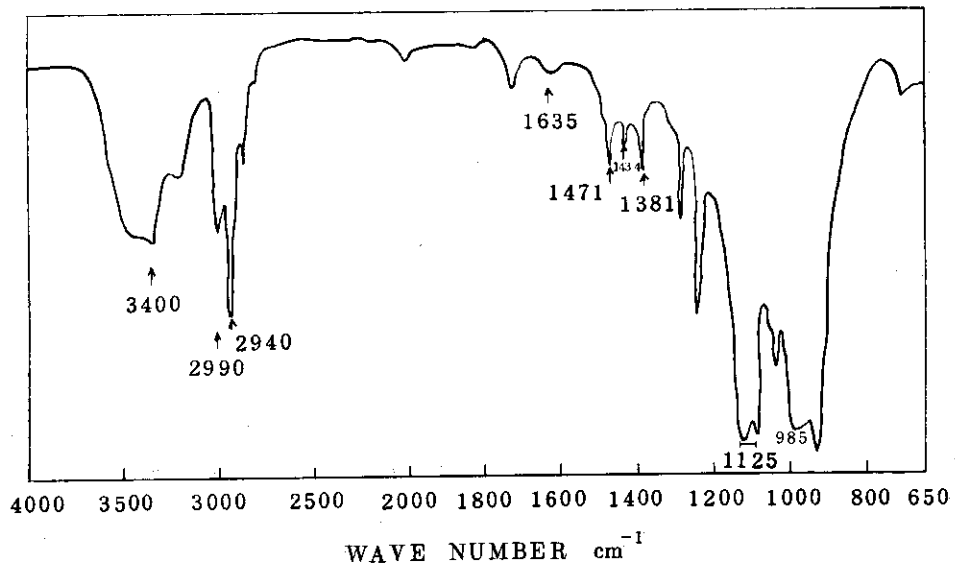


Fig. 27 IR spectrum of white solid products.

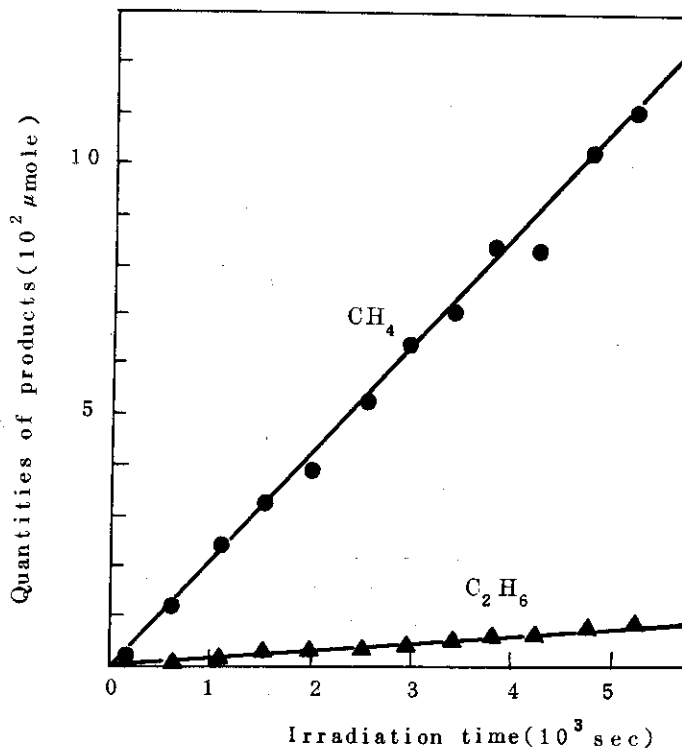


Fig. 28 Time-conversion curves of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  of  $\text{CO-H}_2$  gaseous mixtures. 0.15mole% ammonia are added in the reactant gas.

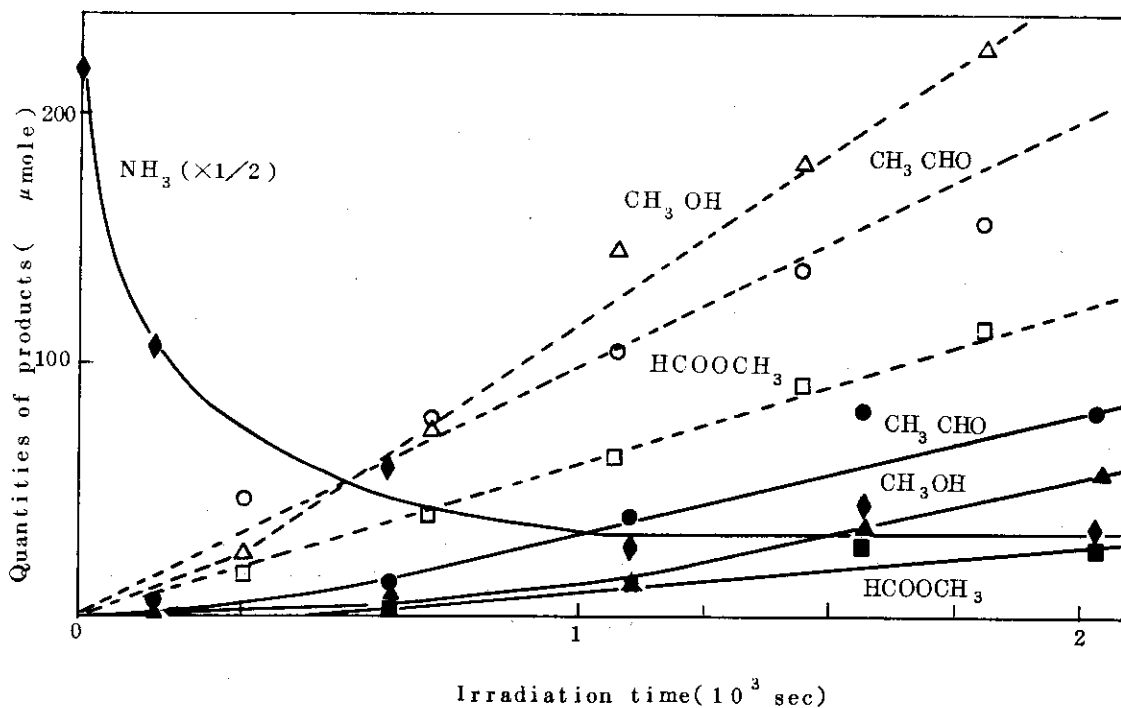


Fig. 29 Time-conversion curves of products and ammonia consumed of  $\text{CO-H}_2$  gaseous mixtures. 0.15mole% ammonia are added in the reactant gas. The dotted curves represent the data obtained no ammonia addition.



## 外部発表および特許

本研究に関連して行われた外部発表などは次の通りである。

## 1. 口頭発表

- 1) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (I) 低いconversionにおける生成物  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 日本化学会第32春季年会 1975. 4. 東京
- 2) COとH<sub>2</sub>の放射線化学反応  
 杉浦俊男  
 日本原子力学会 放射線ダイナミクス研究専門委員会 1975. 9. 大阪
- 3) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (II) 組成および圧力依存性  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 第18回放射線化学討論会 1975. 10. 東京
- 4) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (III) 線量率および温度依存性  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 日本化学会第34春季年会 1976. 4. 平塚
- 5) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (IV) アンモニア添加効果および反応機構  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 第19回放射線化学討論会 1976. 10. 京都
- 6) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (V) 気相循環方式による照射  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 第20回放射線化学討論会 1977. 10. 札幌
- 7) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (VI) 昇圧効果  
 杉本俊一, 西井正信, 杉浦俊男  
 日本化学会第36春季年会 1978. 4. 横浜
- 8) COとH<sub>2</sub>気相混合系の電子線照射による反応  
 (VII) 加圧状態における組成および温度の効果  
 杉本俊一, 西井正信

第21回放射線化学討論会 1978. 9. 東京

2. 本報告にのべた成果は、次の大阪研究所年報に予報として掲載されている。

- 1) Effect of Radiation on the Reaction of Carbon Monoxide with Hydrogen  
T. Sugiura, S. Sugimoto, and M. Nishii  
JAERI-M, 6260, 4(1975)
- 2) Radiation Effects on the Reaction of Mixtures of Carbon Monoxide and Hydrogen
  1. Studies on the Reaction of Gaseous Mixtures  
T. Sugiura, S. Sugimoto and M. Nishii  
JAERI-M, 6702, 4(1976)
- 3) Radiation Effects on the Reaction of Mixtures of Carbon Monoxide and Hydrogen
  1. Irradiation of Gaseous Mixtures under Forced Circulation  
S. Sugimoto M. Nishii and T. Sugiura  
JAERI-M, 7355, 4(1977)
  2. Effects of Additives  
S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura  
JAERI-M, 7355, 8(1977)
- 4) Radiation Effects on the Reaction of Mixtures of Carbon Monoxide and Hydrogen
  1. Irradiation of Gaseous Mixtures under Forced Circulation  
(continued)  
S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura  
JAERI-M. 7949, 6(1978)
  2. Irradiation at Elevated Pressures at Static Condition  
S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura  
JAERI-M. 7949, 11(1978)

### 3. 特許出願

- 1) トリオキサンおよびテトラオキサンの製造法  
出願者 杉浦俊男, 杉本俊一, 西井正信  
出願番号 願昭52-16280