

JAERI-M

7993

γ 線による水素と二酸化炭素の反応の
温度依存性

1978年12月

三井 光・清水雄一

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.

γ線による水素と二酸化炭素の反応の温度依存性

日本原子力研究所高崎研究所研究部

三井 光・清水 雄一

(1978年11月8日受理)

温度30℃におけるゲージ圧9.0 kg/cm²のモル比4:1の水素と二酸化炭素の混合気体に、50～450℃の温度範囲において、線量率 8.34×10^5 rad/hrのコバルト-60からのγ線を20 Mrad照射した。観測された主な生成物は、一酸化炭素、メタン、およびエタンである。熱化学反応による生成量を補正した一酸化炭素、メタン、およびエタンの100℃における生成のG値は、それぞれ0.24, 0.25, および0.03であるが、450℃では、それぞれ27.7, 2.1, および1.9に増加する。200℃以下の温度におけるこれらのG値の活性化エネルギーは、それぞれ4.8, 0.0, および0.0 kcal/molであるが、250℃以上では、それぞれ113, 6.7, および15.7 kcal/molの活性化エネルギーを与える。一酸化炭素、メタン、およびエタンの生成のG値の活性化エネルギーが変化する境界温度は、それぞれ240, 221, および239℃と推定された。以上の結果に基づいて、水素と二酸化炭素の反応に及ぼす放射線の照射効果の温度依存性について考察した。

Temperature Dependence of the Reaction of Hydrogen
with Carbon Dioxide Induced by γ -Rays

Hiroshi MITSUI and Yuichi SHIMIZU

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received November 8, 1978)

A mixture of hydrogen (H_2) and carbon dioxide (CO_2) was irradiated with γ -rays from a cobalt-60 source. The molar ratio of H_2 to CO_2 was 4.0, the pressure of the mixture 9.0 kg/cm² gauge at 30°C, the temperature 50° - 450°C, the dose rate 8.34×10^5 rad/hr, and the total dose 20 Mrad. Carbon monoxide (CO), methane (CH_4), and ethane (C_2H_6) were observable as the main products. The G-values for formations of CO, CH_4 , and C_2H_6 were 0.24, 0.25, and 0.03 at 100°C, and increased to 27.7, 2.1, and 1.9 at 450°C, respectively. The G-values were calculated from the yields after subtracting the yields due to the pure thermal reactions from the ones of the reactions under γ -irradiation. The activation energies of the G-values were 4.8, 0.0, and 0.0 kcal/mol below 200°C, and 11.3, 6.7, and 15.7 kcal/mol above 250°C for formations of CO, CH_4 , and C_2H_6 , respectively. The boundary temperatures at which the activation energies changed were estimated to be 240, 221, and 239°C for the respective products. On the basis of these results, the temperature dependence of the radiation effect in the reaction of H_2 with CO_2 is discussed.

Keywords: Hydrogen-Carbon Dioxide Reaction, Carbon Monoxide, Methane, Ethane, Gamma Rays, G-Value, Activation Energy, Boundary Temperature, Temperature Dependence, Radiation Effect.

目 次

1. 序論	1
2. 実験	2
2.1 原料	2
2.2 照射	2
2.3 線量率	3
2.4 分析	4
3. 結果と考察	4
3.1 生成物の収率	4
3.2 水の収率	7
3.3 水素および二酸化炭素の転化率	9
3.4 生成物の組成分布	9
3.5 G値	11
3.5.1 反応体のG値	11
3.5.2 生成物のG値	11
3.6 アレニウスプロット	13
3.6.1 転化率および収率のアレニウスプロット	13
3.6.2 G値のアレニウスプロット	18
3.7 下限温度	22
3.8 上限温度	22
3.8.1 消失反応の上限温度	23
3.8.2 生成反応の上限温度	23
3.9 G値の温度依存性	25
3.10 第一の温度領域における反応	26
3.11 第二の温度領域における反応	27
4. 結論	28
引用文献	29
付録. 炭化水素の放射線・熱分解反応の上限温度と線量率の関係	33

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Raw Materials	2
2.2 Irradiation	2
2.3 Dose Rate	3
2.4 Analysis	4
3. Results and Discussion	4
3.1 Yields of Products	4
3.2 Yields of Water	7
3.3 Conversions of Hydrogen and Carbon Dioxide	9
3.4 Product Distribution	9
3.5 G-Values	11
3.5.1 G-Values for Reactants	11
3.5.2 G-Values for Products	11
3.6 Arrhenius Plots	13
3.6.1 Arrhenius Plots of Conversions and Yields	13
3.6.2 Arrhenius Plots of G-Values	18
3.7 Lowest Critical Temperatures	22
3.8 Highest Critical Temperatures	22
3.8.1 Highest Critical Temperatures for Disappearance	23
3.8.2 Highest Critical Temperatures for Formation	23
3.9 Temperature Dependence of G-Values	25
3.10 Reactions in the First Temperature Region	26
3.11 Reactions in the Second Temperature Region	27
4. Conclusion	28
References	29
Appendix: Relation between Highest Critical Temperature and Dose Rate in the Radiation-Thermal Cracking of Hydrocarbons	33

1. 序 論

最近、二酸化炭素を原料とする化学反応の研究が活発に行なわれている。¹⁾²⁾これは、1973年の石油危機以後のことであり、それまで見捨てられていた二酸化炭素が炭素資源として見直されたためと思われる。また、二酸化炭素を循環媒体とする閉サイクル水素製造法の研究も行なわれている。³⁾

二酸化炭素の放射線化学反応の最初の研究は、1908年にCameronとRamsay⁴⁾によって報告された。その後、学術的および工学的な興味から数多くの研究が行なわれており、幾つかのすぐれた総説⁵⁾⁻⁹⁾が発表されている。

従来の二酸化炭素の放射線化学反応の研究は、そのほとんどが一酸化炭素の生成のG値に着目して行なわれている。したがって、一酸化炭素の生成のG値の向上を目的として、二酸化炭素に少量の二酸化窒素¹⁰⁾⁻¹⁶⁾、二酸化硫黄¹³⁾、六フッ化硫黄¹⁷⁾⁻²⁰⁾、メタン¹⁵⁾²¹⁾⁻²³⁾、エチレン²³⁾、およびプロパン²⁴⁾⁻²⁶⁾を添加した場合の放射線化学反応について、多くの研究が報告されている。

水素と二酸化炭素の放射線化学反応は、主として二酸化炭素の水素化反応の観点から研究されており、Lindら⁵⁾²⁷⁾、Mikhailovら²⁸⁾、Carmichaelら²³⁾、およびTingey⁶⁾の研究が報告されている。

LindとBardwell⁵⁾²⁷⁾は、初圧656.6mmHgの水素と二酸化炭素の等モル混合気体に、0.1008Ciのラドンからの α 線を室温で照射し、全圧ならびに水素、二酸化炭素、および一酸化炭素の分圧の時間的变化について報告している。しかしながら、その結果の十分な解析は行なわれていない。LindとBardwellが報告した二酸化炭素に対する水素のモル比が0.5、1.0、2.0、および4.0のときのイオン対収率(M/N)から、原料混合気体の消失のG値として、それぞれ5.0、4.7、4.65および4.6が与えられる。彼らは、水素と二酸化炭素の放射線化学反応によって、一酸化炭素とともに水が生成し、さらに一般式 $(H_2CO)_x$ で表わされる水素と一酸化炭素の付加化合物が生成すると推定している。

Mikhailovら²⁸⁾は、絶対圧力5気圧の水素と二酸化炭素の混合気体に115keVの加速電子線を室温で照射すると、一酸化炭素、有機酸類、およびグリオキサル(OHC-CHO)が生成するが、ホルムアルデヒドの生成は認められなかったと報告している。彼らの研究によれば、原料混合気体中の二酸化炭素の濃度を増加すると、水素および二酸化炭素の消失のG値、ならびに有機酸類およびグリオキサールの生成のG値は増加する。これらのG値は、原料混合気体中の二酸化炭素の濃度が25~75モル%の範囲において、それぞれ最高値に達し、その後低下する。水素および二酸化炭素の消失のG値の最高値は、それぞれ二酸化炭素の濃度が25および75モル%における3.2および1.9である。また、有機酸類およびグリオキサルは、それぞれ二酸化炭素の濃度が25および50モル%において、0.3および0.47の最高のG値を与える。一方、一酸化炭素の生成のG値は、原料混合気体中の二酸化炭素の濃度の増加とともにほぼ直線的に増加し、二酸化炭素の濃度が10および90モル%のときのG値はそれぞれ

0.1 および 0.3 である。さらに、Mikhailov らは、 -80°C における水素と二酸化炭素の放射線化学反応においても、室温の場合とほぼ同じ結果が得られたと報告している。

Carmichael と Riley の報告²³⁾によれば、純二酸化炭素に γ 線を照射したときの一酸化炭素の生成の G 値は 0.0016 あるいはそれ以下であるが、 $10^3 \sim 26 \times 10^3$ ppm の水素を含有する二酸化炭素では、一酸化炭素の生成の G 値が 4 になる。この G 値は線量率によって変化しないが、0.32 Mrad 以上の線量の照射によって低下する。

Tingey⁶⁾ は、 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における γ 線による水素と二酸化炭素の放射線化学反応について研究し、 100 および 400°C における一酸化炭素の生成の G 値はそれぞれ 1.7 および 4.0 であり、その活性化エネルギーは 1.7 kcal/mol であると報告している。

Lind⁵⁾²⁷⁾ および Mikhailov²⁸⁾ は、水素と二酸化炭素の放射線化学反応において、水素および二酸化炭素に吸収された放射線のエネルギーがいずれもこの反応に寄与すると考えている。一方、Tingey⁶⁾ は、二酸化炭素に吸収された放射線のエネルギーのみによってこの反応が進行すると推定している。

以上述べたように、室温以上の温度における水素と二酸化炭素の放射線化学反応の温度依存性は Tingey⁶⁾ によって研究されているが、この研究の詳細な報告は行なわれていない。

著者らは、現在、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレン-2, 6-ナフタレート⁶⁾の加熱下 ($50 \sim 220^{\circ}\text{C}$) における γ 線分解反応の研究を行なっている。この研究において単なる熱分解反応では、水素と二酸化炭素のみが生成する (モル比およそ 4 : 1) が、 γ 線を照射すると、これらに加えて一酸化炭素およびメタンが生成することを見いだしている。

この結果から、 γ 線の照射下においては、水素と二酸化炭素の反応によって、一酸化炭素およびメタンが生成すると考え、モル比 4 : 1 の水素と二酸化炭素の混合気体を用いて、 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における γ 線による水素と二酸化炭素の放射線化学反応の温度依存性について検討し、上述した Tingey の研究⁶⁾ と異なる結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 原料

二酸化炭素は、純度 99.9 モル% 以上の上毛天然ガス株式会社製の市販品を用いた。水素は、日本酸素株式会社製の不純物として 0.05 ppm 以下の酸素を含有する純度 99.99999 モル% 以上の純ガスを使用した。

2.2 照射

内容積およそ 100 ml のステンレス (SUS-27) 製のオートクレーブを、温度 $30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に保ち、ゲージ圧およそ 1 kg/cm^2 の二酸化炭素で 5 回以上真空置換したのち、ゲージ圧 1.0

0.1 および 0.3 である。さらに、Mikhailov らは、 -80°C における水素と二酸化炭素の放射線化学反応においても、室温の場合とほぼ同じ結果が得られたと報告している。

Carmichael と Riley の報告²³⁾によれば、純二酸化炭素に γ 線を照射したときの一酸化炭素の生成の G 値は 0.0016 あるいはそれ以下であるが、 $10^3 \sim 26 \times 10^3$ ppm の水素を含有する二酸化炭素では、一酸化炭素の生成の G 値が 4 になる。この G 値は線量率によって変化しないが、0.32 Mrad 以上の線量の照射によって低下する。

Tingey⁶⁾ は、 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における γ 線による水素と二酸化炭素の放射線化学反応について研究し、 100 および 400°C における一酸化炭素の生成の G 値はそれぞれ 1.7 および 4.0 であり、その活性化エネルギーは 1.7 kcal/mol であると報告している。

Lind⁵⁾²⁷⁾ および Mikhailov²⁸⁾ は、水素と二酸化炭素の放射線化学反応において、水素および二酸化炭素に吸収された放射線のエネルギーがいずれもこの反応に寄与すると考えている。一方、Tingey⁶⁾ は、二酸化炭素に吸収された放射線のエネルギーのみによってこの反応が進行すると推定している。

以上述べたように、室温以上の温度における水素と二酸化炭素の放射線化学反応の温度依存性は Tingey⁶⁾ によって研究されているが、この研究の詳細な報告は行なわれていない。

著者らは、現在、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレン-2,6-ナフタレート⁶⁾の加熱下 ($50 \sim 220^{\circ}\text{C}$) における γ 線分解反応の研究を行なっている。この研究において単なる熱分解反応では、水素と二酸化炭素のみが生成する (モル比およそ 4 : 1) が、 γ 線を照射すると、これらに加えて一酸化炭素およびメタンが生成することを見いだしている。

この結果から、 γ 線の照射下においては、水素と二酸化炭素の反応によって、一酸化炭素およびメタンが生成すると考え、モル比 4 : 1 の水素と二酸化炭素の混合気体を用いて、 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における γ 線による水素と二酸化炭素の放射線化学反応の温度依存性について検討し、上述した Tingey の研究⁶⁾ と異なる結果を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 原料

二酸化炭素は、純度 99.9 モル% 以上の上毛天然ガス株式会社製の市販品を用いた。水素は、日本酸素株式会社製の不純物として 0.05 ppm 以下の酸素を含有する純度 99.999999 モル% 以上の純ガスを使用した。

2.2 照射

内容積およそ 100 ml のステンレス (SUS-27) 製のオートクレーブを、温度 $30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に保ち、ゲージ圧およそ 1 kg/cm^2 の二酸化炭素で 5 回以上真空置換したのち、ゲージ圧 1.0

kg/cm²まで二酸化炭素を充填した。その後、同じ温度で、ゲージ圧9.0 kg/cm²まで水素を充填し、室温において一夜放置した。

この方法で調整した混合気体は、ガスクロマトグラフを用いて分析した結果、不純物として、酸素、窒素、メタン、およびエタンをそれぞれ14, 157, 59, および21 ppm含有するが、二酸化炭素に対する水素のモル比は4.0であり、室温において一夜放置することによって、ほぼ完全に混合することを確認した。

混合気体を充填したオートクレーブを、100V, 1.5kWの電気炉にそう入し、所定の温度に加熱したのち、幅1800mm, 高さ300mmの板状に組み込んだおよそ146kCiのコバルト-60からのγ線を24時間照射した。オートクレーブの昇温速度はおよそ10℃/minであった。

照射中のオートクレーブの温度は、サイリスタレギュレータを備えた千野製作所製の電子式自動温度記録調節計を用いて調節した。調節精度は、50℃における±1℃から、450℃における±3℃まで変化した。

照射終了後、大量の水にオートクレーブを浸漬し、室温まで急冷した。冷却速度は100℃/min以上であった。

オートクレーブが所定の温度に達したのち急冷を開始するまでの時間(加熱時間)は、2.45±0.4時間の範囲内であり、その誤差は±2%以下であった。したがって、加熱時間の相違による実験結果の補正は行なわなかった。

すべての照射実験、すなわち放射線・熱化学反応(RTR: Radiation-Thermal Reaction)に対して、同じ時間加熱のみを行なう比較実験、すなわち熱化学反応(TR: Thermal Reaction)を行なった。

2.3 線量率

オートクレーブ内部の平均線量率は、エチレン線量計を用いて測定した。

エチレンは、不純物として、それぞれ0.01モル%以下の空気およびメタンを含有し、さらにごく微量のエタンおよびプロパンを含有する高千穂化学工業株式会社製の純度99.9モル%以上の市販品をそのまま使用した。

ゲージ圧およそ2kg/cm²のエチレンでオートクレーブを5回以上真空置換したのち、温度30±0.5℃において、ゲージ圧4.0kg/cm²までエチレンを充填した。このオートクレーブを前項(2.2)に記載した電気炉にそう入し、所定の位置において、6および24時間γ線を照射した。照射中、オートクレーブは、50±1℃に保たれた。

水素の生成量はガスクロマトグラフを用いて測定した。標準試料として、高千穂化学工業株式会社製の水素(窒素中の濃度931ppm)を使用した。水素の生成量は照射時間に正確に比例して増加した。

エチレンからの水素の生成のG値として、Meisels²⁹⁾が報告した1.31を用いて算出したオートクレーブ内部の平均線量率は 8.34×10^5 rad/hrであった。したがって、本研究のすべての放射線・熱化学反応における全線量は20.0 Mradである。

2.4 分析

原料および生成物は、すべて日立製作所製の熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて分析した。分析条件を表1に示した。カラムは、いずれも内径3mmのステンレス製であった。

標準試料として、東京芝浦電気株式会社製の酸素（窒素中の濃度0.466モル%）および窒素（酸素中の濃度0.516モル%）、ならびに高千穂化学工業株式会社製の一酸化炭素（窒素中の濃度508ppm）、メタン（窒素中の濃度951ppm）、エタン（ヘリウム中の濃度961ppm）、およびプロパン（窒素中の濃度203モル%）を使用した。

3. 結果と考察

3.1 生成物の収率

実験的に観測された生成物の収率を表2に示した。この表および本報告における収率および転化率の単位（モル%）は、特に記載のない限り、すべて原料混合気体100モルに対する生成物および消費された反応体のモル数を表わす。

表1に示したガスクロマトグラフの条件によって、エチレンおよびアセチレン（カラムⅢ）ならびにプロピレンおよび C_4 以上の脂肪族炭化水素（カラムⅣ）の分析が可能である。しかしながら、本研究では、表2に示したメタン、エタン、およびプロパン以外の脂肪族炭化水素生成物は観測されなかった。また、反応の前後における酸素および窒素の量的変化、ならびに反応後のオートクレーブ中に析出した炭素は認められなかった。

表2に示したように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応では、研究した全温度において、一酸化炭素、メタン、およびエタンが生成する。一酸化炭素の収率は温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になる。メタンおよびエタンの収率は、50～200℃の温度範囲においてほとんど変化しないが、250℃以上の温度では温度の上昇とともに増加する。

一方、熱化学反応の場合には、200℃においてごく微量の一酸化炭素が生成し、250℃においてはじめてメタンおよびエタンが生成する。これらの生成物の収率は、いずれも温度の上昇とともに増加する。

放射線・熱化学反応の場合には200～350℃の温度範囲において、また熱化学反応では400および450℃において微量のプロパンが生成する（表2）。水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および熱化学反応におけるプロパンの生成は、これらの反応の機構を考察する上で非常に重要と思われる。しかしながら、表2の結果から、それぞれの反応におけるプロパンの収率の定量的な温度依存性を求めることは困難である。したがって、プロパンの生成に関する考察は今後の研究において行なうこととする。

2.4 分析

原料および生成物は、すべて日立製作所製の熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて分析した。分析条件を表1に示した。カラムは、いずれも内径3mmのステンレス製であった。

標準試料として、東京芝浦電気株式会社製の酸素（窒素中の濃度0.466モル%）および窒素（酸素中の濃度0.516モル%）；ならびに高千穂化学工業株式会社製の一酸化炭素（窒素中の濃度508ppm）、メタン（窒素中の濃度951ppm）、エタン（ヘリウム中の濃度961ppm）、およびプロパン（窒素中の濃度2.03モル%）を使用した。

3. 結果と考察

3.1 生成物の収率

実験的に観測された生成物の収率を表2に示した。この表および本報告における収率および転化率の単位（モル%）は、特に記載のない限り、すべて原料混合気体100モルに対する生成物および消費された反応体のモル数を表わす。

表1に示したガスクロマトグラフの条件によって、エチレンおよびアセチレン（カラムⅢ）ならびにプロピレンおよびC₄以上の脂肪族炭化水素（カラムⅣ）の分析が可能である。しかしながら、本研究では、表2に示したメタン、エタン、およびプロパン以外の脂肪族炭化水素生成物は観測されなかった。また、反応の前後における酸素および窒素の量的変化、ならびに反応後のオートクレーブ中に析出した炭素は認められなかった。

表2に示したように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応では、研究した全温度において、一酸化炭素、メタン、およびエタンが生成する。一酸化炭素の収率は温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になる。メタンおよびエタンの収率は、50～200℃の温度範囲においてほとんど変化しないが、250℃以上の温度では温度の上昇とともに増加する。

一方、熱化学反応の場合には、200℃においてごく微量の一酸化炭素が生成し、250℃においてはじめてメタンおよびエタンが生成する。これらの生成物の収率は、いずれも温度の上昇とともに増加する。

放射線・熱化学反応の場合には200～350℃の温度範囲において、また熱化学反応では400および450℃において微量のプロパンが生成する（表2）。水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および熱化学反応におけるプロパンの生成は、これらの反応の機構を考察する上で非常に重要と思われる。しかしながら、表2の結果から、それぞれの反応におけるプロパンの収率の定量的な温度依存性を求めることは困難である。したがって、プロパンの生成に関する考察は今後の研究において行なうこととする。

Table 1 Conditions of gas chromatographic analyses

Model of GC ^a	Packing (Code of column)	Size mesh	Length m	Temp. °C	Carrier gas	Separated compound
063	Activated alumina (Column I)	30 - 60	3	50	N ₂	H ₂ , C ₂ H ₆
163	Molecular sieves 5A (Column II)	30 - 40	2	50	He	O ₂ , N ₂ , CO
163	Activated charcoal (Column III)	30 - 60	2	150	He	CH ₄ , CO ₂
164	Activated alumina ^b (Column IV)	60 - 80	4	50	He	C ₃ H ₈

^a Hitachi Gas Chromatograph.

^b Treated with 2 % squalane.

Table 2 Yields of products from the radiation-thermal and thermal reactions (RTR and TR) of hydrogen with carbon dioxide^a

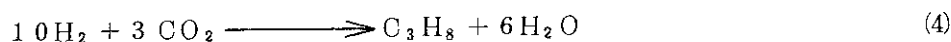
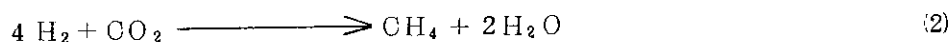
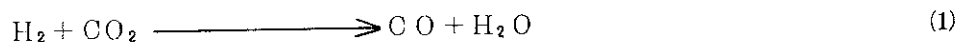
Temp. °C	Product yield x 10 ² mol%							
	CO		CH ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	
	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR
50	trace	0.00	0.52	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
100	0.53	0.00	0.53	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
150	1.09	0.00	0.51	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
200	2.11	trace	0.52	0.00	0.07	0.00	trace	0.00
250	4.62	1.22	0.88	0.10	0.08	0.01	0.15	0.00
300	14.3	5.07	1.68	0.38	0.34	0.04	0.19	0.00
350	53.6	22.7	3.02	0.88	1.26	0.07	0.12	0.00
400	80.4	34.6	8.14	4.99	2.77	0.27	0.00	0.21
450	116	56.7	11.3	6.72	4.94	0.76	0.00	0.34

^a Reaction conditions: molar ratio of hydrogen to carbon dioxide, 4.0; initial pressure, 9.0 kg/cm² gauge at 30°C; heating time, 24.5 ± 0.4 hr; irradiation time in RTR, 24.0 hr; dose rate, 8.34 x 10⁵ rad/hr; total dose, 20.0 Mrad; reactor volume, 100 ml.

3.2 水の収率

序論に記載したように、Lind と Bardwell⁵⁾²⁷⁾ は、水素と二酸化炭素の放射線化学反応によって水が生成すると報告している。

水素と二酸化炭素から一酸化炭素、メタン、エタン、およびプロパンが生成する反応は、量論的に次のように表わすことができる。



すなわち、水素と二酸化炭素の反応によって、一酸化炭素、メタン、エタン、およびプロパンがそれぞれ1モル生成すると、これに伴ってそれぞれ1、2、4、および6モルの水が生成する。したがって、表2の結果から水の収率を推定することができる。推定した水の収率および反応生成物の全収率を表3に示した。

表3から、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における水の収率は温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になることがわかる。熱化学反応の場合には、200℃においてごく微量の一酸化炭素が生成し(表2)、これに伴ってごく微量の水が生成すると推定される。熱化学反応における水の収率は、200℃以上の温度において、温度の上昇とともに増加する(表3)。

すなわち、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および熱化学反応における水の収率の温度依存性は、前項(3.1)で述べた一酸化炭素の収率の温度依存性と類似しており、同様の温度依存性が、反応生成物の全収率においても認められる(表3)。

表2および3から、研究した温度範囲(50~450℃)の各温度における放射線・熱化学反応のそれぞれの生成物の収率および全収率は、いずれも熱化学反応のそれより大きいことがわかる。したがって、少なくともこの温度範囲においては、水素と二酸化炭素の反応がγ線によって促進されると結論できる。

また、上述したように、熱化学反応においてはじめて生成物が観測される200℃における一酸化炭素および水の生成量はごく微量である。したがって、200℃以下の温度における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応では、熱化学反応の影響をほとんど考慮する必要がない。このことは、200℃以下の温度では、水素と二酸化炭素の放射線化学反応のみによって反応が進行すると考えて差支えないことを意味している。

本研究では、含酸素有機化合物の分析を行なわなかった。しかしながら、序論に記載したように、Lind と Bardwell⁵⁾²⁷⁾ および Mikhailovら²⁸⁾ は、水素と二酸化炭素の放射線化学反応によって、含酸素有機化合物が生成すると報告している。含酸素有機化合物の収率は、上記の水の場合のように、表2の結果から推定することができない。したがって、含酸素有機化合物については今後の研究において検討する。

Table 3 Estimated yields of water and total product from the radiation-thermal and thermal reactions (RTR and TR) of hydrogen with carbon dioxide^a

Temp.	Product yield $\times 10^2$ mol%			
	H ₂ O		Total	
	RTR	TR	RTR	TR
°C				
50	1.28	0.00	1.86	0.00
100	1.83	0.00	2.95	0.00
150	2.31	0.00	3.96	0.00
200	3.43	trace	5.13	trace
250	7.60	1.46	13.3	2.79
300	20.2	5.99	36.7	11.5
350	65.4	24.7	123	48.4
400	108	46.9	199	87.0
450	158	75.2	290	140

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

Table 4 Estimated conversion in the radiation-thermal and thermal reactions (RTR and TR) of hydrogen with carbon dioxide^a

Temp.	Conversion mol%					
	H ₂		CO ₂		Total	
	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR
°C						
50	0.025	0.000	0.006	0.000	0.031	0.000
100	0.030	0.000	0.012	0.000	0.042	0.000
150	0.035	0.000	0.017	0.000	0.052	0.000
200	0.047	trace	0.028	trace	0.075	trace
250	0.102	0.017	0.061	0.013	0.163	0.030
300	0.253	0.069	0.172	0.055	0.425	0.124
350	0.757	0.267	0.595	0.237	1.352	0.504
400	1.324	0.586	0.941	0.408	2.265	0.994
450	1.958	0.923	1.372	0.660	3.330	1.583

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

3.3 水素および二酸化炭素の転化率

前項(3.2)に記載したように、水素と二酸化炭素から一酸化炭素、メタン、エタン、およびプロパンが生成する反応は、量論的にそれぞれ反応(1)~(4)で表わされる。したがって、1モルの一酸化炭素、メタン、エタン、およびプロパンが生成するためには、それぞれ1, 4, 7, および10モルの水素、ならびに1, 1, 2, および3モルの二酸化炭素が消費されることが考えられることができる。この仮定に基づいて、表2の結果から推定した原料混合気体に対する水素および二酸化炭素の転化率、ならびにこれらの転化率の和で与えられる原料混合気体の転化率(全転化率)を表4に示した。

表4から、放射線・熱化学反応における水素および二酸化炭素の転化率ならびに全転化率は、いずれも温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になることがわかる。熱化学反応の場合には、200℃においてはじめて水素および二酸化炭素の消費が認められ、その後温度の上昇とともにこれらの消費量が増加する。しかしながら、450℃においても、熱化学反応の水素および二酸化炭素の転化率ならびに全転化率は、いずれも放射線・熱化学反応のそれぞれの転化率に達しない(表4)。

以上の結果から、少なくとも50~450℃の温度範囲における水素と二酸化炭素の反応は、 γ 線によって促進されると結論できる。また、表4に示したように、200℃の熱化学反応における水素および二酸化炭素の消費量はごく微量であるので、200℃以下の温度では、水素と二酸化炭素の放射線化学反応のみによって反応が進行すると考えて差支えない。これらの結論は前項(3.2)の結論と一致する。

3.4 生成物の組成分布

表2および3の結果から得られる各温度における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および熱化学反応の生成物の組成分布を表5に示した。この表の組成の単位(モル%)は、全生成物100モルに対するそれぞれの生成物のモル数を表わす。

表5から明らかなように、150℃以上の温度における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および250℃以上の温度における熱化学反応の生成物中の含量は、水、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパンの順に低下する。水の含量は、50および100℃における放射線・熱化学反応の生成物においても最も大きい。しかしながら、50℃の放射線・熱化学反応では、水に次いでメタンの含量が大きく、一酸化炭素の含量はエタンより少ない。また、100℃では、一酸化炭素とメタンの含量がほぼ等しい。

放射線・熱化学反応および250℃以上の温度における熱化学反応の生成物中の一酸化炭素の含量は、いずれも温度の上昇とともに増加し、350℃付近において最高値に達したのち幾らか低下する(表5)。一方、それぞれの反応の生成物中のメタン、エタン、および水の含量は、いずれも温度の上昇とともに低下し、それぞれ最低値に達したのち幾らか増加する。放射線・熱化学反応および熱化学反応におけるメタンおよび水の含量、ならびに熱化学反応におけるエタンの含量が最低になる温度は、いずれも一酸化炭素の含量が最高値に達する350℃付

Table 5 Composition of products from the radiation-thermal and thermal reactions (RTR and TR) of hydrogen with carbon dioxide^a

Temp.	Composition mol%											
	CO		CH ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈		H ₂ O			
°C	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR	RTR	TR
50	0.0	—	27.9	—	3.3	—	0.0	—	68.8	—	—	—
100	18.1	—	18.1	—	1.9	—	0.0	—	61.9	—	—	—
150	27.5	—	12.9	—	1.3	—	0.0	—	58.3	—	—	—
200	34.4	—	8.5	—	1.1	—	0.0	—	55.9	—	—	—
250	34.7	43.4	6.6	3.6	0.6	0.4	1.1	0.0	57.0	52.5	—	—
300	39.0	44.2	4.6	3.3	0.9	0.3	0.5	0.0	55.0	52.2	—	—
350	43.4	46.9	2.4	1.8	1.0	0.1	0.1	0.0	53.0	51.1	—	—
400	40.4	39.8	4.1	5.7	1.4	0.3	0.0	0.2	54.1	53.9	—	—
450	40.0	40.6	3.9	4.8	1.7	0.5	0.0	0.2	54.5	53.8	—	—

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

近である。しかしながら、放射線・熱化学反応の生成物中のエタンの含量は、250℃付近において最低値を示す。

表5に示した250℃以上の各温度における放射線・熱化学反応と熱化学反応の生成物中の一酸化炭素、メタン、および水の含量は、必ずしも一致していないが比較的類似しており、また、上述したように、その温度依存性はほぼ一致している。さらに、250℃以上の温度におけるそれぞれの反応の生成物中のこれらの含量の合計は、いずれも98モル%以上である。したがって、250℃以上の温度、すなわち水素と二酸化炭素の熱化学反応が明らかに観測される温度領域における放射線・熱化学反応と熱化学反応の生成物の組成分布には、本質的な差はないと考えることができる。

3.5 G値

3.5.1 反応体のG値

表4において、各温度における放射線・熱化学反応と熱化学反応のそれぞれの転化率の差は、放射線化学反応に起因すると考えられる。したがって、この転化率の差から各温度における水素、二酸化炭素、および原料混合気体の消失のG値を算出することができる。得られた結果を表6に示した。

表6から、水素、二酸化炭素、および原料混合気体の消失のG値は、いずれも温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になることがわかる。したがって、少なくとも50～450℃の温度範囲においては、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における放射線化学反応の寄与は温度の上昇とともに増大し、その増加は250℃以上の温度において顕著になると結論できる。

3.5.2 生成物のG値

前項(3.5.1)と同様に、表3および4に示したそれぞれの生成物の収率および全収率の各温度における放射線・熱化学反応と熱化学反応の差から算出した一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、および水の生成のG値、ならびに全生成物のG値を表7に示した。この表において、400および450℃におけるプロパンの負のG値は、水素と二酸化炭素の熱化学反応によって生成したプロパン(表2)が、 γ 線によって消失したと考えて算出したG値である。

表7から、150℃以上の温度では、水、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパンの順にその生成のG値が低下することがわかる。水の生成のG値は、50および100℃においても最も大きく、50℃では水に次いでメタンの生成のG値が大きい。一酸化炭素の50℃における生成のG値はエタンの生成のG値より小さいが、100℃ではエタンの生成のG値より大きく、メタンとはほぼ同じ生成のG値を与える。

一酸化炭素および水の生成のG値ならびに全生成物のG値は、いずれも温度の上昇とともに増加し、その増加は250℃以上の温度において顕著になる(表7)。一方、メタンおよびエタンの生成のG値は、50～200℃の温度範囲においてほとんど変化しないが、250℃以上の温度では温度の上昇とともに増加する。

Table 6 G-values for the disappearance of hydrogen and carbon dioxide in the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide^a

Temp. °C	G-value		
	H ₂	CO ₂	Total
50	1.16	0.30	1.46
100	1.41	0.54	1.95
150	1.61	0.79	2.40
200	2.16	1.28	3.44
250	3.91	2.20	6.11
300	8.51	5.41	13.92
350	22.7	16.6	39.3
400	34.1	24.7	58.8
450	48.1	33.2	81.3

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

Table 7 G-values for the formation of various products from the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide^a

Temp. °C	G-value					
	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	Total
50	0.00	0.24	0.03	0.00	0.60	0.87
100	0.24	0.25	0.03	0.00	0.86	1.38
150	0.51	0.24	0.02	0.00	1.07	1.84
200	0.98	0.24	0.03	0.00	1.58	2.83
250	1.57	0.36	0.03	0.07	2.83	4.86
300	4.27	0.60	0.14	0.09	6.57	11.7
350	14.3	0.99	0.55	0.06	18.8	34.7
400	21.2	1.46	1.15	-0.10	28.1	51.8
450	27.7	2.11	1.94	-0.16	38.7	70.3

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

以上の結果から、少なくとも50～450℃の温度範囲においては、温度の上昇によって水素と二酸化炭素の放射線化学反応が促進され、その促進効果は250℃以上の温度において著しく増大すると結論できる。この結論は、前項(3.5.1)の結論と一致する。

3.6 アレニウスプロット

3.6.1 転化率および収率のアレニウスプロット

表4に示した水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および熱化学反応における水素および二酸化炭素の転化率ならびに全転化率のアレニウスプロットを、それぞれ図1～3に示した。また、図4～8は、それぞれ表2および3の一酸化炭素、メタン、エタン、水、および全生成物の収率のアレニウスプロットである。

図1～8から明らかのように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応の転化率および収率のアレニウスプロットの近似直線には、いずれも220℃付近($1/T=2.0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ 付近)に一つの屈折点が存在する。また、放射線・熱化学反応の転化率および収率のアレニウスプロットの近似直線を高温側に外そうとすると、図6のエタンの収率の場合を除いて、いずれも熱化学反応の転化率および収率のアレニウスプロットの近似直線を高温側に外そうとした直線と交わる。

本報告では、放射線・熱化学反応の転化率および収率のアレニウスプロットの近似直線の220℃付近の屈折点に相当する温度を下限温度(LCT:Lowest Critical Temperature)と呼び、高温における放射線・熱化学反応と熱化学反応の転化率および収率のアレニウスプロットの近似直線の交点に相当する温度を上限温度(HCT:Highest Critical Temperature)と呼ぶことにする。また、下限温度以下、下限温度から上限温度まで、および上限温度以上のそれぞれの温度領域を、それぞれ第一の温度領域、第二の温度領域、および第三の温度領域と呼ぶ。

Brodskiiら³⁰⁾は、炭化水素の放射線・熱分解反応の転化率および収率について、図1～5ならびに図7および8と同様の温度依存性が存在すると予測している。彼らによれば、炭化水素の放射線・熱分解反応における第一の温度領域では、放射線による炭化水素の分解反応が非連鎖的な反応機構によって進行し、その活性化エネルギーは4kcal/mol以下である。第二の温度領域では、主として放射線による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応によって炭化水素が分解し、およそ20kcal/molの活性化エネルギーを与える。この活性化エネルギーは、熱的なラジカル連鎖生長反応の活性化エネルギーに相当する。また、第三の温度領域では、熱による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応による炭化水素の分解反応が支配的になり、放射線の効果がほとんど認められなくなる。したがって、第三の温度領域における炭化水素の放射線・熱分解反応の活性化エネルギー(E_T)は、熱分解反応の活性化エネルギーと等しく、次式からおよそ60kcal/molと与えられる。

$$E_T = \frac{1}{2} E_{iT} + E_{pT} \quad (5)$$

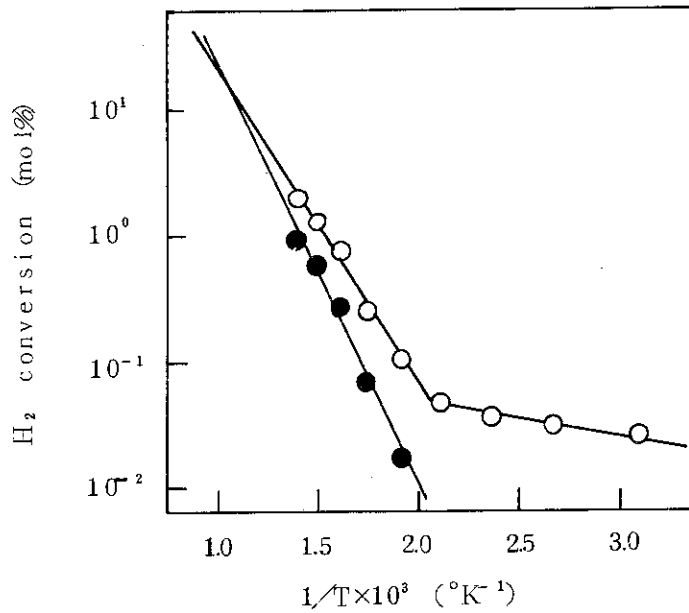


Fig. 1 Arrhenius plots of the conversions of hydrogen in the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

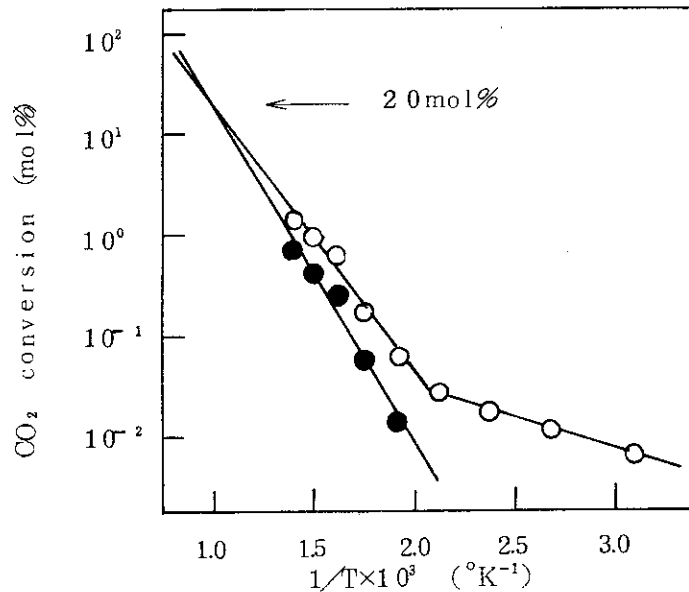


Fig. 2 Arrhenius plots of the conversions of carbon dioxide in the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

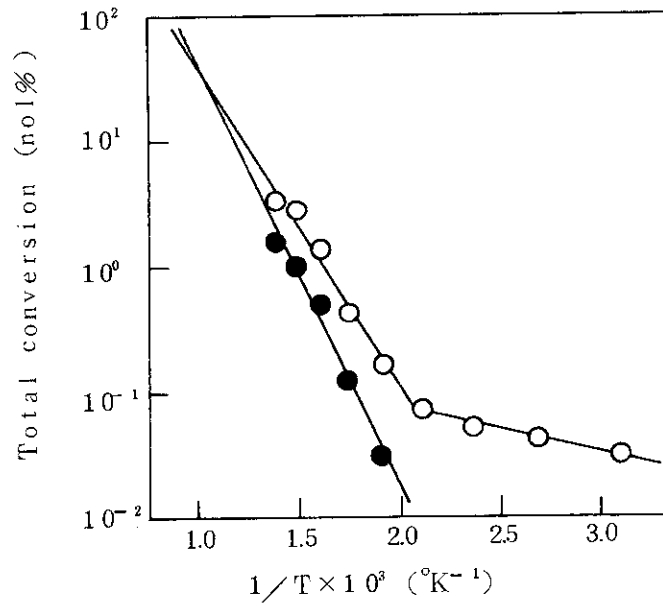


Fig. 3 Arrhenius plots of the total conversions of raw gas mixture in the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

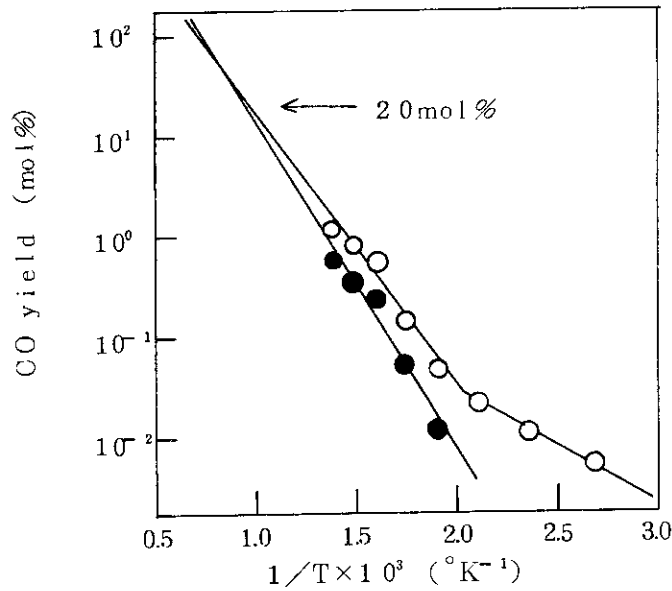


Fig. 4 Arrhenius plots of the yields of carbon monoxide from the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

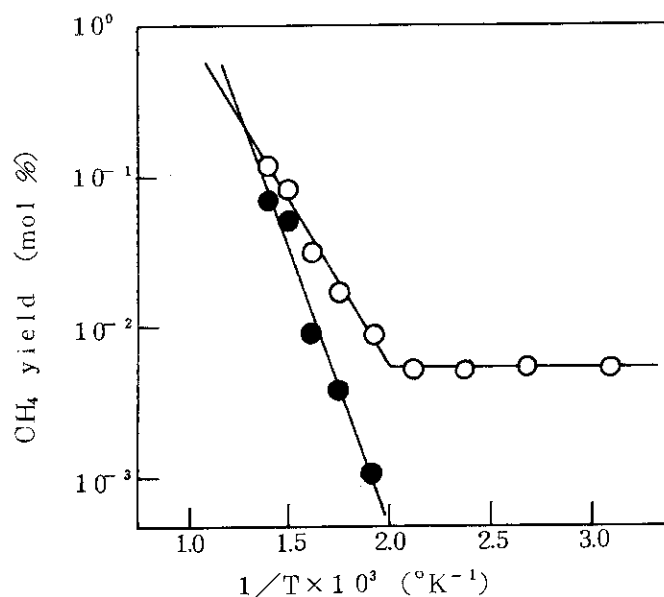


Fig. 5 Arrhenius plots of the yields of methane from the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

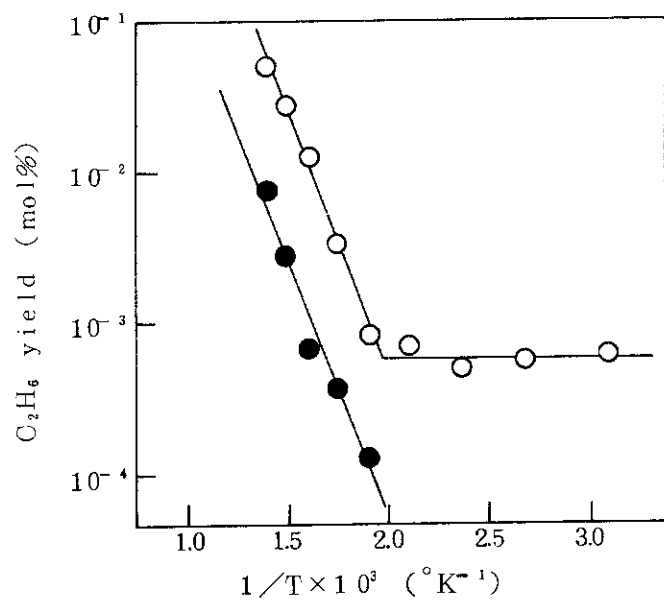


Fig. 6 Arrhenius plots of the yields of ethane from the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

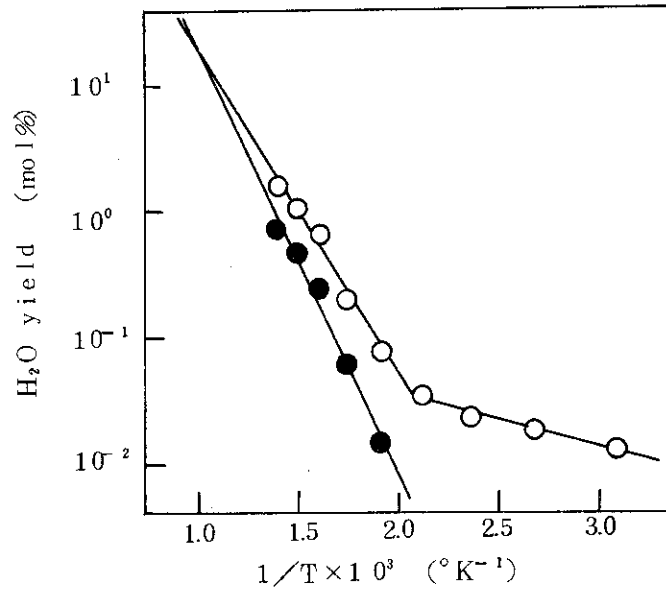


Fig. 7 Arrhenius plots of the yields of water from the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

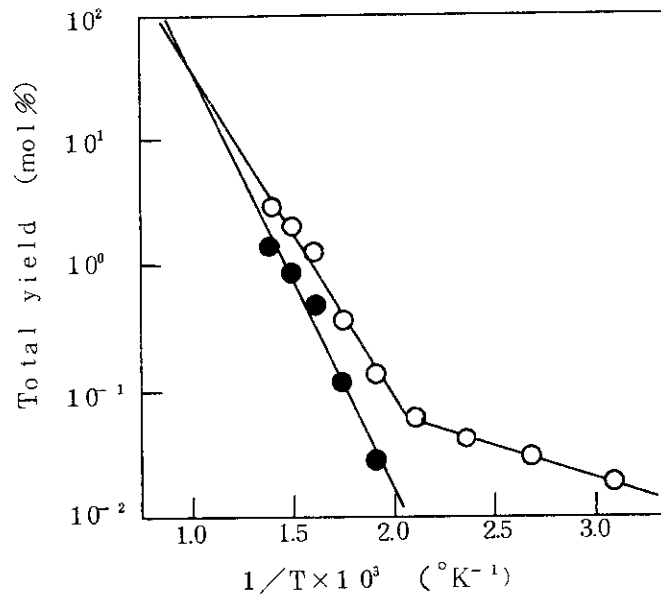


Fig. 8 Arrhenius plots of the total yields of products from the radiation-thermal (○) and thermal (●) reactions of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

ここに、 E_{iT} は炭化水素の熱分解反応の開始反応の活性化エネルギーであり、炭化水素のC-C結合の結合解離エネルギーと等しく、およそ80 kcal/molである。また、 E_{pT} は連鎖生長反応の活性化エネルギーであり、上述したように、ラジカル反応の場合およそ20 kcal/molである。

図1～8から得られるそれぞれの反応の下限温度(LCT)、上限温度(HCT)、および活性化エネルギー(E_a)を表8に示した。この表において、放射線・熱化学反応(RTR)の50℃～LCTおよびLCT～450℃の温度範囲の活性化エネルギーは、それぞれ第一の温度領域および第二の温度領域の活性化エネルギーであり、熱化学反応(TR)の活性化エネルギーは第三の温度領域の活性化エネルギーに相当する。

3.6.2 G値のアレニウスプロット

表6に示した水素、二酸化炭素、および原料混合気体の消失のG値のアレニウスプロットを図9に、また表7の一酸化炭素、メタン、エタン、および水の生成のG値ならびに全生成物のG値のアレニウスプロットを図10にそれぞれ示した。

図9および10から明らかなように、いずれのG値のアレニウスプロットの近似直線においても、220℃付近($1/T = 2.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 付近)に一つの屈折点が認められる。この屈折点に相当する温度がそれぞれのG値の下限温度である。

前述(3.5)したように、本研究のG値は、各温度のそれぞれの転化率および収率における放射線・熱化学反応と熱化学反応の差から算出したので、図9および10のG値のアレニウスプロットから上限温度を推定することはできない。

図9および10から得られるそれぞれのG値の下限温度(LCT)、ならびに第一の温度領域(50℃～LCT)および第二の温度領域(LCT～450℃)の活性化エネルギー(E_a)を表9に示した。上記のG値の定義から、表9の下限温度および活性化エネルギーは、純粋な放射線が関与する反応、すなわち放射線化学反応の下限温度および活性化エネルギーと考えて差支えない。

Table 8 Lowest critical temperatures (LCT), highest critical temperatures (HCT), and activation energies (E_a) in the radiation-thermal and thermal reactions (RTR and TR) of hydrogen with carbon dioxide^a

Product ^b	LCT	HCT	E_a kcal/mol		TR
			50°C — LCT	LCT — 450°C	
- H ₂	213	684	1.19	11.5	15.4
- CO ₂	215	825	2.88	12.1	15.0
Total conversion	213	726	1.67	11.8	15.2
CO	221	1047	4.83	12.5	14.7
CH ₄	228	517	0.00	10.0	16.5
C ₂ H ₆	235	∞	0.00	15.7	15.2
H ₂ O	213	746	1.91	11.8	15.2
Total yield	214	787	2.33	12.0	15.1

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

^b Negative signs represent the disappearance of the component.

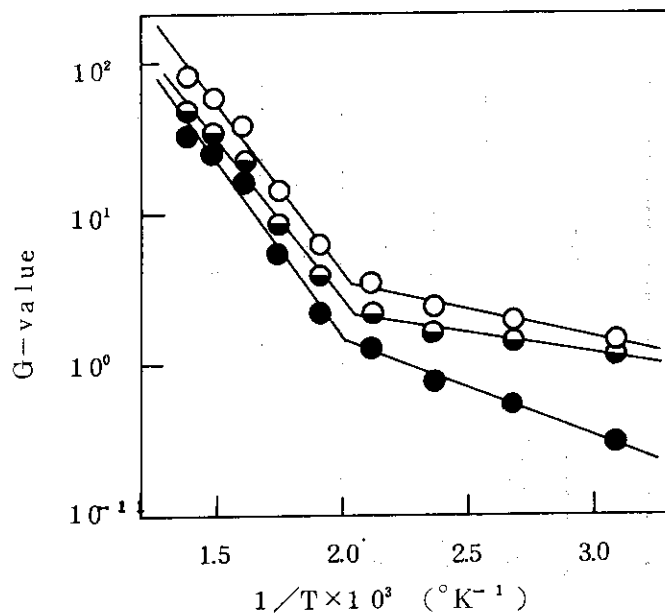


Fig. 9 Arrhenius plots of the G-values for the disappearance of raw gas mixture (○), hydrogen (◐), and carbon dioxide (●) in the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

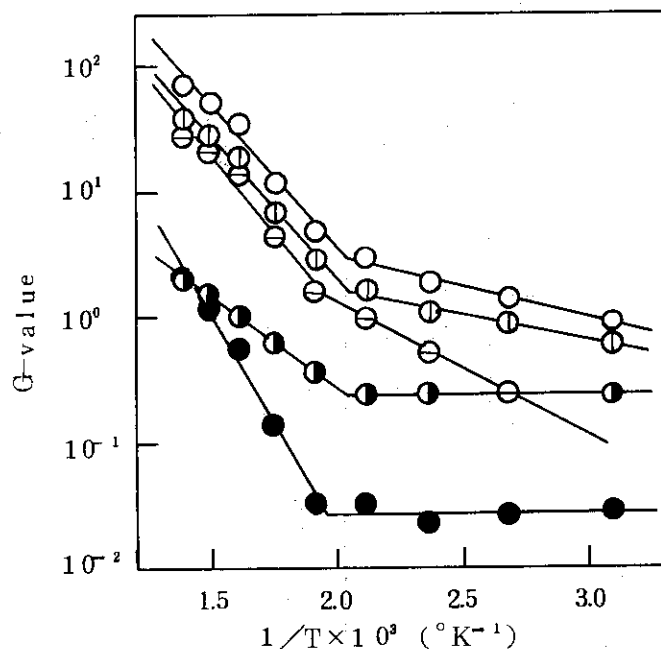


Fig. 10 Arrhenius plots of the G-values for the formation of total product (○), carbon monoxide (◐), methane (◑), ethane (●), and water (◒) in the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

Table 9 Lowest critical temperatures (LCT) and activation energies (E_a) for G-values in the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide^a

G-value ^b	LCT °C	E_a kcal/mol	
		50°C — LCT	LCT — 450°C
- H ₂	216	1.19	9.77
- CO ₂	225	2.88	10.6
- Raw gas mixture	218	1.67	10.1
CO	240	4.83	11.3
CH ₄	221	0.00	6.67
C ₂ H ₆	239	0.00	15.7
H ₂ O	218	1.91	10.2
Total product	222	2.33	10.4

^a Reaction conditions are the same as in Table 2.

^b Negative signs represent the disappearance of the component.

3.7 下限温度

表8および9に示したように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応において、いずれも一致した下限温度は得られていない。また、表8に示した放射線・熱化学反応のそれぞれの転化率および収率のアレニウスプロット(図1~8)から得られる下限温度と、表9に示したこれらに対応するそれぞれのG値のアレニウスプロット(図9および10)から得られる下限温度も一致しない。しかしながら、いずれの下限温度も210~240℃の間にある。したがって、この温度付近において、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応の機構が変化すると考えられる。

炭化水素の放射線・熱分解反応における下限温度は、最初Turner³¹⁾によって提唱された。彼は、n-ブタンの放射線・熱分解反応の下限温度が250~300℃の間に存在すると報告している。その後、多くの研究者³⁰⁾³²⁾⁻³⁸⁾によって下限温度の存在が認められており、電子線による炭化水素の放射線・熱分解反応では、220~250℃のほぼ一致した下限温度が報告³⁵⁾⁻³⁸⁾されている。この下限温度は、上記の水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応の下限温度210~240℃とほぼ一致する。

前述(3.6.1)したように、炭化水素の放射線・熱分解反応における下限温度は、放射線による非連鎖的な反応のみによって炭化水素が分解する第一の温度領域と、主として放射線による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応によって分解反応が進行する第二の温度領域の境界温度と考えられている。

上述したように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応の下限温度は、炭化水素の放射線・熱分解反応の下限温度とほぼ一致する。したがって、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応は、いずれも、下限温度付近において、非連鎖的な反応機構から連鎖的な反応機構に移行すると考えることができる。

3.8 上限温度

前述(3.6.1)したように、上限温度以上の温度、すなわち第三の温度領域では、熱化学反応が優勢になり、放射線・熱化学反応における放射線の効果がほとんど認められなくなる。したがって、熱と放射線をエネルギー源とする化学反応プロセス、すなわち放射線・熱化学反応プロセスを確立するためには、この上限温度を確認しておくことが非常に重要である。

Topchievら³⁸⁾は、速度論的な観点から、炭化水素の放射線・熱分解反応の上限温度について理論的な考察を行なっている(付録参照)。彼らの考察によれば、上限温度は線量率が高い程高温側に移行する。このことは、線量率が高い程、低い温度で同じ転化率および収率が得られることを意味している。しかしながら、放射線・熱分解反応の上限温度を実験的に得るためには、放射線・熱分解反応および熱分解反応をかなりの高温まで並行して行なわなければならないので、従来の炭化水素の放射線・熱分解反応の研究においては、実験的に得られた上限温度についてほとんど報告されていない。

本研究の水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応について表8に示した上限温度は、450

てまでの実験結果に基づいて推定した温度であり(3.6.1), 必ずしも正確とはいえない。しかしながら, 上述したように, 上限温度は放射線・熱化学反応プロセスを確立するために非常に重要であるので, 本項では, 表8の結果に基づいて, 水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応の上限温度について若干の考察を行なう。

3.8.1 消失反応の上限温度

表8に示したように, 水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における水素, 二酸化炭素, および原料混合気体の消失反応の上限温度は, それぞれ684, 827, および726℃と推定されており, 一致した上限温度が得られていない。

水素の消失反応の上限温度684℃における水素の転化率は, 図1の放射線・熱化学反応および熱化学反応における水素の転化率のアレニウスプロットの近似直線の交点から16.0モル%と推定される。この転化率は, 本研究の原料混合気体中の水素の含量が80.0モル%(2.1)であるので, 原料水素の20.0モル%が反応したことを意味する。したがって, 水素の消失反応の上限温度における水素の転化率は物質収支的に問題はない。

一方, 二酸化炭素の消失反応の上限温度827℃における二酸化炭素の転化率は, 水素の場合と同様に図2から30.1モル%と推定される。この転化率は, 本研究の原料混合気体中の二酸化炭素の含量が20.0モル%(2.1)であるので, 原料二酸化炭素のおよそ150モル%が反応したことになり, 物質収支が成立しない。二酸化炭素の転化率は, 物質収支から20.0モル%が最高であり, この転化率に達する水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応の温度は, 図2から750℃と推定される。

原料混合気体の消失反応の上限温度726℃における原料混合気体の転化率は, 図3から38.0モル%と推定される。この上限温度は, 水素の消失反応の上限温度684℃より高い。したがって, 原料混合気体の消失反応の上限温度における水素の転化率は, 放射線・熱化学反応よりも熱化学反応の方が大きく, 水素の消失反応に対する放射線の効果はほとんど認められないと考えられる。熱化学反応の726℃における水素の転化率は, 図1から22.7モル%と推定され, 原料水素の28.4モル%が反応したことになる。一方, 726℃では, 二酸化炭素の消失反応に放射線の寄与が認められる。この温度における放射線・熱化学反応の二酸化炭素の転化率は, 図2から17.4モル%と推定され, この転化率は原料二酸化炭素の87.0モル%に相当する。すなわち, 原料混合気体の消失反応の上限温度726℃は, 原料混合気体, 水素, および二酸化炭素のいずれの転化率においても物質収支的に矛盾がない。

以上の結果から, 水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における水素および二酸化炭素の消失反応の上限温度は, 原料混合気体の消失反応の上限温度726℃付近と考えるのが妥当と思われる。

3.8.2 生成反応の上限温度

水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における一酸化炭素, メタン, および水の生成反応, ならびに全生成反応の上限温度は, それぞれ1047, 517, および746℃, ならびに787℃と推定される(表8)。エタンの生成反応は, 第二の温度領域における放射線・熱化

学反応と熱化学反応の活性化エネルギーがほぼ等しい(表8)ので上限温度が得られない。

一酸化炭素の生成反応の上限温度1047℃は、他の消失反応および生成反応の上限温度と比較して著しく高い。図4から推定される1047℃における一酸化炭素の収率は76.8モル%である。したがって、前項(3.8.1)で述べた二酸化炭素の消失反応の上限温度の場合と同様に、一酸化炭素の生成反応の上限温度には物質収支上の矛盾がある。すなわち、すでに前項(3.8.1)にも記載したように、本研究の原料混合気体中の二酸化炭素の含量は20.0モル%であり、炭素収支を考慮すると、一酸化炭素の収率は原料混合気体に対して20.0モル%を超えることはない。図4から、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応において、一酸化炭素の収率が20.0モル%に達する温度は757℃と推定される。

一方、メタンの生成反応の上限温度517℃は、他の消失反応および生成反応の上限温度と比較して非常に低い。この上限温度におけるメタンの収率は、図5から0.2モル%と推定されるので、物質収支上の問題はない。しかしながら、この上限温度は、他の生成物と比較して非常に低い温度から、メタンの生成反応に放射線がほとんど寄与しなくなることを意味しており、本研究において、この上限温度について妥当な説明を行なうことは困難である。

上述したように、エタンの場合には上限温度が得られない。また、図6は、相当な高温領域においても、相互に無関係な放射線化学反応と熱化学反応によってエタンが生成することを示している。上記のように、本研究の原料混合気体中の二酸化炭素の含量は20.0モル%であるので、炭素収支から、エタンの最高収率は10.0モル%になる。図6の放射線・熱化学反応のエタンの収率のアレニウスプロットの近似直線を高温側に外そうすると、1094℃においてエタンの収率が10.0モル%に達する。少なくとも本研究においては、上記のメタンの場合と対照的に、このような高温までエタンの生成反応に放射線の効果が認められるとは考えられない。

水の生成反応の上限温度746℃は、前項(3.8.1)で述べた二酸化炭素の消失反応および上述の一酸化炭素の生成反応における物質収支的に可能な最高温度、それぞれ750および757℃より幾らか低い、非常に近い温度である。また、この上限温度における水の収率は、図7から20.6モル%と推定されるので、水素および酸素収支上の矛盾はない。

全生成反応の上限温度787℃における全収率は、図7から50.3モル%と推定される。しかしながら、この上限温度は、上記の二酸化炭素および一酸化炭素に対する物質収支的に可能な最高温度より幾らか高いので、この上限温度における全収率においても、物質収支上の矛盾が存在すると考えられる。事実、この上限温度における放射線・熱化学反応の一酸化炭素の収率は、図4から23.7モル%と推定され、前記の一酸化炭素の上限温度における推定収率の場合と同様に炭素収支が成立しない。したがって、全生成反応の上限温度は、一酸化炭素に対する物質収支的に可能な最高温度757℃付近あるいはそれ以下と考えるのが妥当と思われる。

前項(3.8.1)および本項の考察に基づいて、本研究の反応条件における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応において、放射線の効果が認められる最高温度、すなわち上限温度は720~760℃と推定される。

なお、前項および本項では、物質収支の観点からのみ上限温度の考察を行なったが、本研究のような反応系では、高温における化学平衡の観点からの考察が今後必要であろう。

3.9 G 値の温度依存性

図9および10によれば、水素、二酸化炭素、および原料混合気体の消失のG値、ならびに各生成物の生成のG値は、いずれも、250～450℃の温度範囲において、温度の上昇とともに増加する。しかしながら、すでに3.5に記載したように、本報告のG値は各温度のそれぞれの転化率および収率における放射線・熱化学反応と熱化学反応の差から算出したので、3.6.1で定義した上限温度ではG値がゼロにならなければならない。

本研究の水素と二酸化炭素の放射線化学反応、すなわち放射線に起因する反応の高温におけるG値は、図1～8に示したアレニウスプロットの近似直線から得られる各温度の転化率および収率における放射線・熱化学反応と熱化学反応の差から推算することができる。しかしながら、500℃以上の温度では、このようにして推算した水素および二酸化炭素の消失のG値と原料混合気体の消失のG値、ならびに各生成物の生成のG値と全生成物のG値との間に加成性が成立しない。そこで、本項では、原料混合気体の消失のG値および全生成物のG値の温度依存性についてのみ簡単な考察を行ない、個々のG値の温度依存性に関する詳細な検討は今後の研究に待つこととする。

上記の方法によって、図3および8から推算した原料混合気体の消失のG値および全生成物のG値と照射温度の関係を図11に示した。前項(3.8.2)に記載したように、全生成反応の

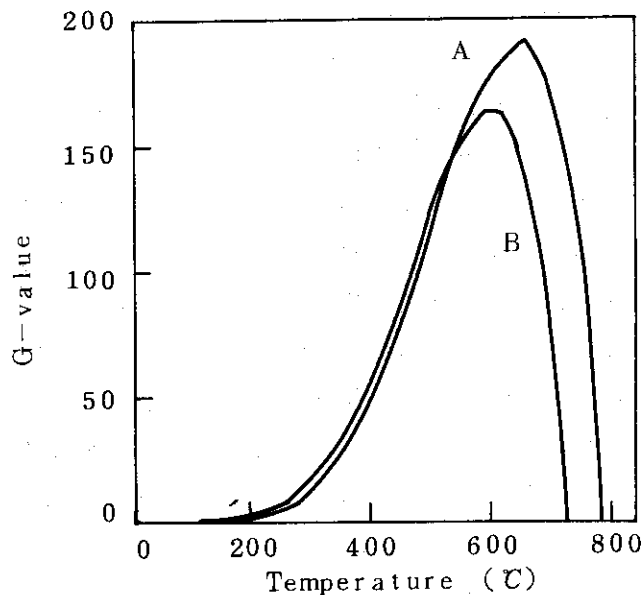


Fig. 11 Temperature dependence of the estimated G-values for the disappearance of raw gas mixture (A) and the formation of total product (B) in the radiation-induced reaction of hydrogen with carbon dioxide. Reaction conditions are the same as in Table 2.

上限温度787℃は、本研究の水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応における二酸化炭素の消失反応および一酸化炭素の生成反応に対する物質収支的に可能な最高温度、それぞれ750および757℃より高い。したがって、図11の750℃付近以上の温度における全生成物のG値は仮空のG値を表わす。

図11から明らかなように、原料混合気体の消失のG値および全生成物のG値は、いずれも温度の上昇とともに増加し、その増加の割合は250℃付近以上の温度において著しく増加する。これらのG値は、それぞれ600および650℃付近において最高値（それぞれの推定G値、166および192）に達したのち急激に低下し、それぞれの上限温度726および787℃において、いずれもゼロになる。

したがって、本研究の反応条件における水素と二酸化炭素の放射線化学反応の最適温度は600～650℃であり、この温度付近において、原料混合気体の消失のG値および全生成物のG値は150～200に達すると推定される。

3.10 第一の温度領域における反応

すでに3.2および3.3において結論したように、200℃以下の温度における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応では、熱化学反応の影響を考慮する必要がない。したがって、表8に示した第一の温度領域におけるそれぞれの反応の活性化エネルギーは、いずれも表9のこの温度領域におけるそれぞれ対応するG値の活性化エネルギーに等しい。前述(3.5)したように、本研究のG値の活性化エネルギーは、純粋な放射線化学反応の活性化エネルギーを与える。また、表8および9に示した第一の温度領域の活性化エネルギーは、いずれも0～5kcal/molの範囲にあり、3.6.1で述べた炭化水素の放射線・熱分解反応の第一の温度領域における活性化エネルギー（4kcal/mol以下）とほぼ等しい。さらに、前述(3.7)したように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応は、いずれも、下限温度付近において、非連鎖的な反応機構から連鎖的な反応機構に移行すると考えることができる。

したがって、第一の温度領域における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応の生成物は、いずれも非連鎖的な放射線化学反応によって生成すると結論できる。

本研究では、第一の温度領域における水素と二酸化炭素の放射線化学反応の機構を考察するに十分な結果が得られていない。しかしながら、二酸化炭素の放射線分解反応、



が基本反応であり、この反応で生成した酸素原子は、



によって消失すると考えられる。

反応(6)の二酸化炭素の放射線分解反応には多くの素反応が提出されている。⁵⁾⁻⁹⁾ また、反応(7)は、本研究の反応の前後において酸素の量的変化が認められなかったという3.1に記載した実験結果と矛盾しない。

Matsudaら³⁹⁾ および畑田⁴⁰⁾は、水素と一酸化炭素の混合気体に電子線を照射すると、メタンなどの炭化水素およびホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メタノールなどの含酸素有機化合物が室温あるいはそれ以下の温度で生成すると報告している。したがって、一般的には、第一の温度領域における水素と二酸化炭素の放射線化学反応のメタンおよびエタンは、反応(6)によって生成した一酸化炭素が水素と反応して生成すると考えるのが妥当である。

一方、表2に示したように、50℃における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応ではごく微量の一酸化炭素しか生成しないにもかかわらず、観測し得る量のメタンおよびエタンが生成する。また、100℃では、一酸化炭素とメタンの収率がほぼ等しい。さらに、第一の温度領域における一酸化炭素の生成反応の活性化エネルギーは4.83 kcal/molであるが、メタンおよびエタンの生成反応の活性化エネルギーはいずれも0.0 kcal/molである(表8および9)。

これらの結果は、反応(6)の二酸化炭素の放射線分解反応の素反応の生成物(中間体)と水素の反応によって、水素と二酸化炭素から直接メタンおよびエタンが生成する可能性も無視できないことを示すものと思われる。

3.1.1 第二の温度領域における反応

表9に示したように、第二の温度領域におけるG値の活性化エネルギー、すなわちこの温度領域の純粋な放射線化学反応の活性化エネルギーは、いずれも対応する第一の温度領域のそれより相当高い。このことは、第二の温度領域における水素と二酸化炭素の放射線化学反応には、熱的な反応が相当寄与していることを示すものと考えられる。また、3.7で述べたように、水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応および放射線化学反応の下限温度は、非連鎖的な反応機構が連鎖的な反応機構に移行する温度と考えられる。さらに、第二の温度領域では、水素と二酸化炭素の熱化学反応を無視することができない(図1~8)。

したがって、第二の温度領域における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応は、3.6.1に記載した炭化水素の放射線・熱分解反応の場合と異なり、放射線および熱による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応によって、反応が進行すると考えることができる。

前述(3.6.1)したように、第二の温度領域における炭化水素の放射線・熱分解反応の活性化エネルギーは、炭化水素の熱分解反応におけるラジカル連鎖生長反応の活性化エネルギー(およそ20 kcal/mol)に相当する。このことは、第二の温度領域における炭化水素の放射線・熱分解反応では、放射線による開始反応と比較して、熱的な開始反応が著しく小さいことを意味している。

一方、上記したように、本研究の水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応では、第二の温度領域において、熱化学反応を無視することができない。この場合には、熱的な連鎖生長反応の活性化エネルギーは、表9に示した第二の温度領域と第一の温度領域のG値の活性化エネルギーの差によって与えられる。したがって、表9から、水素と二酸化炭素の熱化学反応の連鎖生長反応の活性化エネルギーは、上記の炭化水素の熱分解反応におけるラジカル連鎖生長反応と比較して相当低いことがわかる。

また、表8に示したように、水素と二酸化炭素の熱化学反応の活性化エネルギーは、いずれも15 kcal/mol前後である。この活性化エネルギーは、前述(3.6.1)した炭化水素の熱分解反応の活性化エネルギー(およそ60 kcal/mol)と比較して著しく低い。

さらに、水素と二酸化炭素の熱化学反応において、式(5)が成立すると仮定し、連鎖生長反応の活性化エネルギー(E_{pT})として、上記の表9から得られる活性化エネルギーを用い、表8の熱化学反応の活性化エネルギー(E_T)から、それぞれの開始反応の活性化エネルギー(E_{iT})を算出すると、いずれも20 kcal/mol以下となる。この活性化エネルギーは、水素と二酸化炭素の熱化学反応に関与する各種の分子、すなわち水素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、および水が熱的に分解して開始ラジカルが生成すると仮定したときの活性化エネルギー(およそ80 kcal/molあるいはそれ以上)と比較して著しく低い。

以上述べたように、水素と二酸化炭素の熱化学反応の活性化エネルギーは、それぞれの素過程の活性化エネルギーも含めて、いずれも炭化水素の熱分解反応の活性化エネルギーより低い。また、反応(6)の二酸化炭素の放射線分解反応の素反応は、主としてイオン反応機構によって説明されている。⁵⁾⁻⁹⁾

したがって、水素と二酸化炭素の熱化学反応および第二の温度領域における放射線・熱化学反応は、炭化水素の場合と異なり、単純なラジカル連鎖反応機構によって説明することはできない。また、上述の結果から、これらの反応においては、単にラジカル連鎖反応のみでなく、連鎖的なイオン反応および反応器壁などによる接触反応も考慮する必要があると考えられる。

4. 結 論

温度30℃におけるゲージ圧9.0 kg/cm²のモル比4:1の水素と二酸化炭素の混合気体に、50~450℃の温度範囲において、線量率 8.34×10^5 rad/hrのコバルト-60からの γ 線を20 Mrad照射した。

観測された主な生成物は、一酸化炭素、メタン、およびエタンであり、反応条件によっては微量のプロパンの生成が認められた。これらの生成物の収率から、水の収率ならびに水素および二酸化炭素の転化率を推定した。

以上の収率および転化率の温度依存性について検討した結果、次のことを明らかにし、さらに反応論の観点から若干の考察を行なった。

(1) 水素と二酸化炭素の200℃以下の温度における放射線・熱化学反応では、熱化学反応の影響をほとんど考慮する必要がない。すなわち、200℃以下の温度では、水素と二酸化炭素の非連鎖的な放射線化学反応のみによって反応が進行すると考えて差支えない。

(2) 水素と二酸化炭素の非連鎖的な放射線化学反応は、210~240℃付近において連鎖的な反応機構に移行する。すなわち、この温度以上の温度では、放射線による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応によって放射線化学反応が進行すると考えられる。

(3) 本研究の反応条件における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応において、放射線の

また、表8に示したように、水素と二酸化炭素の熱化学反応の活性化エネルギーは、いずれも15 kcal/mol前後である。この活性化エネルギーは、前述(3.6.1)した炭化水素の熱分解反応の活性化エネルギー(およそ60 kcal/mol)と比較して著しく低い。

さらに、水素と二酸化炭素の熱化学反応において、式(5)が成立すると仮定し、連鎖生長反応の活性化エネルギー(E_{pT})として、上記の表9から得られる活性化エネルギーを用い、表8の熱化学反応の活性化エネルギー(E_T)から、それぞれの開始反応の活性化エネルギー(E_{iT})を算出すると、いずれも20 kcal/mol以下となる。この活性化エネルギーは、水素と二酸化炭素の熱化学反応に関与する各種の分子、すなわち水素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、および水が熱的に分解して開始ラジカルが生成すると仮定したときの活性化エネルギー(およそ80 kcal/molあるいはそれ以上)と比較して著しく低い。

以上述べたように、水素と二酸化炭素の熱化学反応の活性化エネルギーは、それぞれの素過程の活性化エネルギーも含めて、いずれも炭化水素の熱分解反応の活性化エネルギーより低い。また、反応(6)の二酸化炭素の放射線分解反応の素反応は、主としてイオン反応機構によって説明されている。⁵⁾⁻⁹⁾

したがって、水素と二酸化炭素の熱化学反応および第二の温度領域における放射線・熱化学反応は、炭化水素の場合と異なり、単純なラジカル連鎖反応機構によって説明することはできない。また、上述の結果から、これらの反応においては、単にラジカル連鎖反応のみでなく、連鎖的なイオン反応および反応器壁などによる接触反応も考慮する必要があると考えられる。

4. 結 論

温度30℃におけるゲージ圧9.0 kg/cm²のモル比4:1の水素と二酸化炭素の混合気体に、50~450℃の温度範囲において、線量率 8.34×10^5 rad/hrのコバルト-60からのγ線を20 Mrad照射した。

観測された主な生成物は、一酸化炭素、メタン、およびエタンであり、反応条件によっては微量のプロパンの生成が認められた。これらの生成物の収率から、水の収率ならびに水素および二酸化炭素の転化率を推定した。

以上の収率および転化率の温度依存性について検討した結果、次のことを明らかにし、さらに反応論の観点から若干の考察を行なった。

(1) 水素と二酸化炭素の200℃以下の温度における放射線・熱化学反応では、熱化学反応の影響をほとんど考慮する必要がない。すなわち、200℃以下の温度では、水素と二酸化炭素の非連鎖的な放射線化学反応のみによって反応が進行すると考えて差支えない。

(2) 水素と二酸化炭素の非連鎖的な放射線化学反応は、210~240℃付近において連鎖的な反応機構に移行する。すなわち、この温度以上の温度では、放射線による開始反応と、これに続く熱的な連鎖生長反応によって放射線化学反応が進行すると考えられる。

(3) 本研究の反応条件における水素と二酸化炭素の放射線・熱化学反応において、放射線の

寄与がほとんど認められなくなる推定温度は720~760℃であり、また熱化学反応の寄与を補正した全生成物のG値は、650℃付近において、200に近い最高値を示すと推定される。

(4) 水素と二酸化炭素の熱化学反応が明らかに観測される250℃以上の温度における放射線・熱化学反応と熱化学反応の生成物の組成分布には、本質的な差はないと考えることができる。このことは、上記(2)のこの温度領域における反応機構と矛盾しない。

なお、上記(3)については今後実験的な確認が必要であり、また、本研究では、物質収支の観点から考察を行なったが、今後は高温における化学平衡の観点からの考察が必要と思われる。

引用文献

- 1) 功力泰碩, 石油誌, 18, 929 (1975)
- 2) 長 哲郎, 石油誌, 18, 962 (1975)
- 3) 佐藤章一, 清水三郎, 中島隼人, 池添康正, 小林敏明,
"日本化学会第37春季年会講演予稿集-I", 62 (1978)
- 4) Cameron R. and Ramsay J., J. Chem. Soc., 93, 966
(1908)
- 5) Lind S. C., "Radiation Chemistry of Gases", Reinhold
Publishing Corp., New York, 83, 151 (1961)
- 6) Anderson A. R. and Dominey D. A., Radiat. Res. Rev.,
1, 269 (1968)
- 7) Willis C. and Boyd A. W., Int. J. Radiat. Phys. Chem.,
8, 71 (1976)
- 8) Wickham A. J., Best J. V., and Wood C. J., Radiat.
Phys. Chem., 10, 107 (1977)
- 9) Kummler R., Leffert G., Im K., Piccirelli R., Kevan L.,
and Willis C., J. Phys. Chem., 81, 2451 (1977)
- 10) Harteck P. and Dondes S., J. Chem. Phys., 23, 902
(1955)
- 11) Harteck P. and Dondes S., J. Chem. Phys., 26, 1727
(1957)

寄与がほとんど認められなくなる推定温度は720~760℃であり、また熱化学反応の寄与を補正した全生成物のG値は、650℃付近において、200に近い最高値を示すと推定される。

(4) 水素と二酸化炭素の熱化学反応が明らかに観測される250℃以上の温度における放射線・熱化学反応と熱化学反応の生成物の組成分布には、本質的な差はないと考えることができる。このことは、上記(2)のこの温度領域における反応機構と矛盾しない。

なお、上記(3)については今後実験的な確認が必要であり、また、本研究では、物質収支の観点から考察を行なったが、今後は高温における化学平衡の観点からの考察が必要と思われる。

引用文献

- 1) 功力泰積, 石油誌, 18, 929 (1975)
- 2) 長 哲郎, 石油誌, 18, 962 (1975)
- 3) 佐藤章一, 清水三郎, 中島隼人, 池添康正, 小林敏明,
"日本化学会第37春季年会講演予稿集 I", 62 (1978)
- 4) Cameron R. and Ramsay J., J. Chem. Soc., 93, 966
(1908)
- 5) Lind S. C., "Radiation Chemistry of Gases", Reinhold
Publishing Corp., New York, 83, 151 (1961)
- 6) Anderson A. R. and Dominey D. A., Radiat. Res. Rev.,
1, 269 (1968)
- 7) Willis C. and Boyd A. W., Int. J. Radiat. Phys. Chem.,
8, 71 (1976)
- 8) Wickham A. J., Best J. V., and Wood C. J., Radiat.
Phys. Chem., 10, 107 (1977)
- 9) Kummler R., Leffert G., Im K., Piccirelli R., Kevan L.,
and Willis C., J. Phys. Chem., 81, 2451 (1977)
- 10) Harteck P. and Dondes S., J. Chem. Phys., 23, 902
(1955)
- 11) Harteck P. and Dondes S., J. Chem. Phys., 26, 1727
(1957)

- 12) Steinberg M., Brookhaven National Lab. Report B.N.L. 665 (1961)
- 13) Anderson A. R., Best J. V., and Dominey D. A., J. Chem. Soc., 3498 (1962)
- 14) Dominey D. A. and Palmer T. F., Discuss. Faraday Soc., 36, 35 (1963)
- 15) Cusack J. H. and King P. A., U. S. At. Energy Comm. Report AGN 8196 (1966)
- 16) Willis C., Boyd A. W., and Miller O. A., Radiat. Res., 46, 428 (1971)
- 17) Meaburn G. M., Perner D., LeCalvé J., and Bourène M., J. Phys. Chem., 72, 3920 (1968)
- 18) Willis C., Boyd A. W., and Bindner P. E., Can. J. Chem., 48, 1951 (1970)
- 19) Willis C. and Bindner P. E., Can. J. Chem., 48, 3463 (1970)
- 20) Yoshimura M., Chosa M., Soma Y., and Nishikawa M., J. Chem. Phys., 57, 1626 (1972)
- 21) Dominey D. A., U. K. At. Energy Authority Report AERE-M 1663 (1965)
- 22) Hummel R. W., U. K. At. Energy Authority Report AERE-R 4838 (1966)
- 23) Carmichael H. H. and Reley J. F., Oak Ridge National Lab. Report O.R.N.L. 3994, 48 (1966)
- 24) Ikezoe Y. and Sato S., J. Nucl. Sci. Technol., 13, 503 (1976)
- 25) Ikezoe Y. and Sato S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 33 (1978)

- 26) Ikezoe Y. and Sato S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1016 (1978)
- 27) Lind S. C. and Bardwell D. C., J. Am. Chem. Soc., 47, 2692 (1925)
- 28) Mikhailov B. M., Bogdanov V. S., and Kiselev V. G., Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci., 7, 1236 (1965)
- 29) Meisels G. G., J. Chem. Phys., 41, 51 (1964)
- 30) Brodskii A. M., Lavrovskii K. P., and Titov V. B., Kinetics and Catalysis, 4, 291 (1963)
- 31) Turner R., "Large Radiation Sources in Ind., Proc. Conf., Warsaw, 1959", 2, 137 (1959)
- 32) Miley G. H. and Martin J. J., AIChE J., 7, 593 (1961)
- 33) Brodskii A. M., Lavrovskii K. P., and Titov V. B., "Tr. 2-go Vtorogo Vses. Soveshch. po Radiats. Khim., Akad. Nauk SSSR (Proceedings of the 2nd All-Union Conference on Radiation Chemistry, Acad. Sci. of USSR), Otd. Khim. Nauk., Moscow, 1960", 295 (Pub. 1962): AEC Tr. 6228, 312
- 34) Brodskii A. M., Lavrovskii K. P., and Titov V. B., Doklady Akad. Nauk SSSR, 138, 1143 (1961): Chem. Abstr., 56, 1187i (1962)
- 35) Foldiak G., Magy. Tud. Akad. Kem. Tud. Oszt. Kozlomeny., 18, 433 (1962): Chem. Abstr., 58, 4071d (1963)
- 36) Schenck G. O., Foldiak G., and Meder W., Naturwissenschaften, 48, 571 (1961): Chem. Abstr., 57, 8802a (1962)
- 37) Topchiev A. V., Polak L. S., Chernyak H. Ya., Glushnev V. E., Vereshchinskii I. V., and Glazunov P. Ya., Doklady Akad. Nauk SSSR., 130, 789 (1960):

- Chem. Abstr., 54, 10469h (1960)
- 38) Topchiev A. V. (Editor), "Radiolysis of Hydrocarbons",
Elsevier Pub. Co., London, 203 (1964)
- 39) Matsuda K., Nagai S., Arai H., and Hatada M., JAERI-M
7355, 11 (1977)
- 40) 畑田元義, 原子力工業, 24(4), 24 (1978)

付録. 炭化水素の放射線・熱分解反応の上限温度と線量率の関係

Topchievら³⁸⁾は、n-ヘプタンをモデルとして、高温における炭化水素の放射線・熱分解反応および熱分解反応の速度について一つの試算を行なっている。ここでは、その方法を紹介し、さらにこの方法によって温度および線量率をパラメーターとして放射線・熱分解反応および熱分解反応の速度を試算した結果について述べる。

炭化水素の放射線・熱分解反応における放射線および熱による開始反応の速度 (R_{iR} および R_{iT}) は、それぞれ次式で与えられる。

$$R_{iR} = G(R\cdot) I \quad (1)$$

$$R_{iT} = A \exp\left(\frac{-E_{iT}}{RT}\right) [RH] \quad (2)$$

ここに、 $G(R\cdot)$ は放射線によるラジカルの生成のG値、 I は放射線の線量率、 A は前指数因子、 E_{iT} は熱による開始反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $[RH]$ は炭化水素の濃度を表わす。

一方、炭化水素の放射線・熱分解反応および熱分解反応の速度 (R_{RT} および R_T) は、それぞれ次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} R_{RT} &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (R_{iT} + R_{iR})^{1/2} \\ &= \frac{k_p}{k_t^{1/2}} R_{iT}^{1/2} \left(1 + \frac{R_{iR}}{R_{iT}}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$R_T = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} R_{iT}^{1/2} \quad (4)$$

ここに、 k_p は熱的な連鎖生長反応の速度定数を表わし、 k_t は連鎖停止反応の速度定数を表わす。

式(3)および(4)から、炭化水素の放射線・熱分解反応と熱分解反応の速度の比 (R_{RT}/R_T) は、

$$\frac{R_{RT}}{R_T} = \left(1 + \frac{R_{iR}}{R_{iT}}\right)^{1/2} \quad (5)$$

で与えられる。

式(1)において、 $G(R\cdot)$ の活性化エネルギーは非常に小さい。したがって、 R_{iR} は、線量率にのみ依存し、照射温度に無関係に一定であると考えることができる。

Topchievら³⁸⁾は、*n*-ヘプタンについて、 $G(R\cdot)=7$ 、 $A=10^{13}$ ml/mol、および $E_{iT}=80$ kcal/mol と仮定している。この仮定を用いて、式(1)および(2)から、それぞれ各温度および線量率における R_{iR} および R_{iT} を算出し、さらに式(5)に代入して得られた R_{RT}/R_T を表A.1に示した。この表において、線量率 10^2 rad/sec は γ 線を用いるオートクレーブ実験などの線量率に相当し、 10^7 rad/sec は高崎研究所の2号加速器から得られるほぼ最高の線量率である。また、この表の計算では、高温における *n*-ヘプタン蒸気を理想気体と仮定した。

表.1から、*n*-ヘプタンの放射線・熱分解反応の上限温度は線量率の増加とともに上昇し、高線量率の電子線を用いることによって、 1100°C 付近まで放射線の効果が認められることがわかる。

Table A.1 Dose rate dependence of the ratio of total rates of the radiation-thermal cracking (R_{RT}) and thermal cracking (R_T) of n-heptane at various temperatures

Temp. °C	R_{RT}/R_T						
	10^2 rad/sec	10^3 rad/sec	10^4 rad/sec	10^5 rad/sec	10^6 rad/sec	10^7 rad/sec	10^8 rad/sec
400	827	2610	8270	2.61×10^4	8.27×10^4	2.61×10^5	2.61×10^5
450	105	331	1050	3310	1.05×10^4	3.31×10^4	3.31×10^4
500	17.3	54.7	173	546	1730	5460	5460
550	3.69	11.3	35.6	112	355	1120	1120
600	1.33	2.95	8.82	27.7	87.6	277	277
650	1.03	1.28	2.71	8.01	25.2	79.5	79.5
700	1.00	1.03	1.29	2.78	8.26	26.0	26.0
750		1.00	1.04	1.37	3.15	9.49	9.49
800			1.01	1.07	1.56	3.90	3.90
850			1.00	1.01	1.13	1.92	1.92
900				1.00	1.03	1.26	1.26
950					1.01	1.07	1.07
1000					1.00	1.02	1.02
1050						1.01	1.01
1100						1.00	1.00