

J A E R I - M

83-126

CO-H₂ 混合気体の電子線照射反応・第3報
—加圧下における循環気体の放射線化学反応—

1983年8月

杉本 俊一・西井 正信

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

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

CO-H₂混合気体の電子線照射反応・第3報
—加圧下における循環気体の放射線化学反応—

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

杉本俊一・西井正信

(1983年7月15日受理)

すでに報告したCO-H₂混合気体の放射線化学反応の研究結果は、電子線照射により多種類の有機化合物が生成すること、混合気体を加圧したり、あるいは循環しながら照射すると生成物収量が増加することを明らかにした。

この結果をもとにして、混合気体を加圧循環した場合の生成物収量の変化を検討した。このために、10,000 Torrまで昇圧した混合気体を循環しながら電子線照射ができる反応装置を試作して、生成物収量と気体圧力、照射時間、気体組成、照射温度および線量率との関係を検討した。

その結果、循環しながら混合気体を照射すると、ほとんどの生成物のG値は気体圧力の上昇と共に増加することが明らかとなった。

CO-H₂混合気体の照射で得られる生成物のうち、アセトアルデヒドはC₁化学における最も重要な中間体の1つと考えられる。アセトアルデヒド生成に有利な反応条件を詳細に検討した。現在迄に得られたアセトアルデヒド生成の最高G値は2.9(8,000 Torr, 55 CO mol %, 2×10^{19} eV·g⁻¹·sec⁻¹, 1.3×10^{20} eV·g⁻¹, 22°C)であった。また照射による全有機生成物中のアセトアルデヒドの選択率は57 mol % (conversion 0.8%) であった。

混合気体の照射によるアセトアルデヒド生成と消失の反応経路を検討するために、混合気体に微量のアセトアルデヒドを添加して照射し、生成物収量の変化をアセトアルデヒドを添加しない系と比較した。その結果照射で生成したアセトアルデヒドは、再照射により主にカルボン酸およびホルムアルデヒドに変化することが明らかになった。

Irradiation Effect on the Reaction of
Mixture of Carbon Monoxide and Hydrogen, Part III

-Radiation Chemical Reaction at Elevated Pressure under Gas Circulation-

Shun'ichi SUGIMOTO and Masanobu NISHII

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received July 15, 1983)

A series of our studies on radiation chemical reaction of CO and H₂ mixture indicated that several organic compounds were produced by electron beam irradiation and the amounts of the products increased with increasing pressure and also increased when the irradiation was carried out under circulation.

The present study was carried out in an attempt to investigate whether the amounts of the products increase when the mixture is irradiated under circulation at elevated pressure. For this purpose, a reaction apparatus, which can irradiate the mixture up to 10,000 Torr under circulation, was built and the experiments were carried out on the amounts of products as functions of pressure, irradiation time, gas composition, temperature and dose rate.

G values of most compounds were found to increase with increasing pressure under circulation.

Among the products, the reaction conditions giving high yield of acetaldehyde were studied in detail, since this compound is considered to be one of the most important intermediate compounds in C₁ chemistry. The maximum G value of acetaldehyde was 2.9 which was obtained at 8,000 Torr, 55 CO mol%, 2×10^{19} eV·g⁻¹·sec⁻¹, 1.3×10^{20} eV·g⁻¹ and 22 °C. The selectivity favored this compound in all organic compounds was 57 mol% at the conversion rate of 0.8 %.

In order to elucidate the reaction paths of formation and disappearance of acetaldehyde, the amounts of products were determined for the mixture with or without the presence of small amounts of acetadehyde.

The results indicate that acetaldehyde formed by irradiation from

CO-H₂ mixture turned mainly to carboxylic acids and formaldehyde when acetaldehyde was further irradiated in the mixture.

Keywords: Radiation Chemical Reaction, Electron Beam, Carbon Monoxide, Hydrogen, Gas Phase Reaction, G-value, Hydrocarbon, Oxygen Contained Compound, Methane, Formaldehyde, Acetaldehyde, Acetic Acid, Methanol, Gas Circulation, Elevated Pressure, Chemical Radiation Effects

目 次

I. 緒 言.....	1
II. 実 驗.....	3
1. 昇圧循環反応装置.....	3
1.1 反応装置部.....	3
1.2 測定制御部.....	5
1.3 安全装置.....	6
1.4 試 驗.....	6
1.5 装置の部分的改造.....	7
2. 実験方法および実験条件.....	7
III. 実験結果と考察.....	27
1. 圧力効果.....	27
2. 照射時間変化.....	41
3. 組成依存性.....	55
4. 温度依存性.....	62
5. 線量率依存性.....	79
6. CO-H ₂ 混合気体中へのアセトアルデヒドの添加効果	84
IV. ま と め.....	109

CONTENTS

I.	Introduction -----	1
II.	Experimental -----	3
1.	Reaction apparatus for forced gas circulation at elevated pressure -----	3
1.1.	Reaction vessel and gas flow system -----	3
1.2.	Measuring and control system -----	5
1.3.	Equipments for safty-----	6
1.4.	Functional tests of the apparatus -----	6
1.5.	Improvement of the apparatus -----	7
2.	Experimental procedure -----	7
III.	Results and discussion -----	27
1.	Effects of the pressure of the reactant gases on the product yields -----	27
2.	Relation between the products yields and irradiation time -----	41
3.	Effects of the compositions of the reactant gases-	55
4.	Effects of the irradiation temperature -----	62
5.	Dose rate dependence -----	79
6.	Effects of the addition of acetaldehyde -----	84
IV.	Summary -----	109

I. 緒 言

大阪研究所（現高崎研究所大阪支所）に新しく高線量率電子加速器が設置されることになり、これに伴なって研究小テーマの改変がおこなわれて、CO-H₂の反応に関する研究が始まったのは昭和49年であった。初年度の研究内容は、(a)均一気相系反応、(b)F.T.反応に対する照射効果を主要テーマとしていた。このテーマのうち(a)均一気相系の反応は、当初杉浦（現大阪府立大総合科学部）、杉本および西井の3人が主に担当して、容積7ℓのステンレス鋼製円筒型照射容器を試作、これを用いて15 CO mole %における常温、常圧付近の電子線照射反応から研究を開始した。

研究がようやく軌道に乗ってきた昭和51年10月には共同研究者のうち杉浦は本部安全管理室へ転勤したが、杉本および西井は、他のグループ員の協力を得て研究を継続した。その結果、昭和53年3月までの4年間に最初、常温常圧付近から開始された研究は、原料気体の温度、圧力、組成、照射時間などいろいろ反応条件を変えて研究が進められて基礎的なデータを蓄積することができた。

その結果、CO-H₂混合気体の電子線照射反応では、(1)炭化水素および含酸素化合物が両方とも生成するが、均一気相系の反応では含酸素化合物の生成量が多いこと、(2)生成物にはCO組成により選択的に生成し易い条件があり、HCHOなど多くの生成物はCO濃度の低い方が収量が多いこと、一方CH₃CHOやCO₂などはCO濃度が高い方が有利に生成すること、(3)一般に原料気体圧力が高い場合にSpace-time yieldが増加すること、(4)含酸素化合物は室温あるいは室温より少し高い温度領域で収量が多くなることなどを見出してきた。またこれまでのCO-H₂混合気体の放射線化学反応では報告されていなかったTrioxaneやTetraoxaneが低温照射により生成することも見出した。これらの研究成果は既に報告した。¹⁾

昭和52年度からは、それまでに明らかにして来た反応条件を総合した形として、Space-time yieldを有利にするため高圧で、照射生成物の再照射による変化を防ぐために、原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の一部を捕捉して電子線照射が行える昇圧循環方式の反応装置を試作、これを用いた研究を行うことにした。この報告書は、この昇圧循環方式の反応装置を用いて昭和52年12月から55年3月にかけて実施した研究により得られた成果の報告である。

この装置を用いた研究を行うに当って、これまでの研究結果をもとにして主な研究対象とする生成物として、エタノール、エチレン、酢酸など多くの工業上有用な誘導体が得られるアセトアルデヒドに重点を置き、原料気体圧力、組成、照射温度などの条件を変えて照射効果を検討することにした。その結果現在得られている最高G値は2.9(8,000 Torr, 55 CO mol %, 25sec 照射)である。

この研究の過程で、生成したアセトアルデヒドは照射条件下では不安定であり、容易に他の物質に変化することが明らかになった。このためCO-H₂原料気体中にあらかじめ少量のアセトアルデヒドを添加して、照射による変化を検討する実験を行った。この結果も本報告に含めた。

また、アセトアルデヒドの生成には、 CH_3CO 先駆体が関与していることが推察されたので、 $\text{CO}-\text{H}_2$ 原料気体中にメタンを添加して、アセトアルデヒド生成に及ぼす効果を検討する実験も行った。この結果は γ 線をもちいた実験とまとめて別に報告する予定である。

従って本報告に記した主な項目は、昇圧循環方式の反応装置を用いて行った(1)原料圧力、(2)組成、(3)照射温度、(4)時間、(5)線量率の関係および(6)アセトアルデヒド添加効果である。

もとより本研究は直接工業化につながる研究を目標としたものではなく、将来 $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体から工業原料を生産する必要が生じた場合に、放射線化学がどのような役割を果たすことが可能であるかについて、研究を実施した現時点における可能な限り詳細且つ正確なデータを提供することを目的としている。この報告が $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の放射線化学反応の研究に何等かの貢献ができるならば担当者として幸いである。

Reference

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI-M 7898 (1978);
S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899 (1978).

II. 実験

1. 昇圧循環反応装置

この装置は最高圧力 10.000 Torr (1.33×10^6 Pa, 絶対圧) までの CO-H₂ 混合気体を充填して循環ポンプにより混合気体を強制的に循環しながら加速器よりの電子線を照射し, CO-H₂ 混合気体の放射線化学反応を研究する目的で試作された。装置の試作に当っては、常圧付近での反応に使用してきた循環気相反応装置および加圧バッチ式反応装置²⁾ の使用経験を生かして取扱いや実験が能率よく行えるように考えた。¹⁾

これまでの反応装置と比較した場合の本装置の特徴は次の 2 点である。第 1 は、装置を「反応装置部」および「測定制御部」の 2 部分に分けたことである。「反応装置部」としては照射容器、循環ポンプ、生成物捕捉用蛇管、圧力計センサー、流量計センサーおよび分析用ガスクロマトグラフ本体など直接電子線照射室内に持込む装置をまとめて 1 台のキャスター付台車に組込み、一方照射容器などの温度制御部、気体圧力や流量の測定部および分析装置の時間制御部、分析用ガスクロマトグラフの TCD および FID 用增幅器など照射中も加速器制御室において監視したり制御したりする必要のある部分は別のキャスター付台車に組込み「測定制御部」とした。この 2 台の台車間はケーブルで接続して、照射中にも加速器制御室で実験条件の制御および測定記録が出来るようにした。第 2 は、照射窓(チタン)および循環ポンプのダイヤフラム(テフロン)を除き原料気体と接触する部分にはガラスなどは使用せず全てステンレス鋼(SUS-304)を使用したことである。

Fig. 1 に装置の模式図を示した。原料気体は循環ポンプにより図中矢印で示した方向へ循環する。Table 1 に装置各部品の諸元を記した。以下に簡単に各部分の解説を加える。

1.1 反応装置部

(a) 照射容器 照射容器の外観図を Fig. 2 に示した。照射容器の容積は 9.95 l である。上部は照射窓を設けたフランジで、照射窓には 100 μm 厚のチタン箔を厚さ 125 μm のポリイミドフィルム(Du Pont 社 Kapton, Type H) 2 枚をガスケットとして取付けた。右側面のコンフラットフランジは照射で生成し照射容器内に蓄積した生成物を取出したり、容器内部を洗滌したりするために隨時に開閉できるようにしてある。左側面のフランジは、図に見られるように中心に対して対称位置に 2 本の 12.5 mm φ のステンレス鋼製パイプを挿入した。

うち 1 本のパイプは先端が右側フランジの直近まで容器内を延びており、循環ポンプから送られてきた原料気体の導入口とし、もう 1 本はフランジに直付けして原料気体の流出口とした。左側面フランジの中心部から先端に熱電対を取り付けた長さ 250 mm の細いパイプを挿入して、容器内部の温度が測定できるようにした。

容器円筒部分の外壁には、外径 6 mm φ、長さ 7 m のステンレスパイプを溶接により張り付けこれに冷媒を流して容器を冷却できるようにした。照射容器の加熱用として冷却パイプに沿ってバ

イプヒーター 2組を取り付けた。ヒーターと組合せて測温用の熱電対を容器外壁に取り付けた。また電子線照射による照射窓用フランジ上部の加熱防止のために、フランジ下部に外径 6 mm ϕ , 長さ 3 m のステンレスパイプを取付けて照射中冷却水を流す構造とした。

(b) 循環ポンプ 循環ポンプは運転中ダイヤフラムが破損しても原料気体は外部にもれ出さない構造を採用した。

しかし安全のため二重ダイヤフラム方式を取り入れて、運転中に接ガス側ダイヤフラムに破損がおきても原料気体はもう 1 枚のダイヤフラムにより阻止されてポンプ油中に混入しないようにし、また破損を検出して直ちにポンプの運転を停止する安全装置も取り付けた。ポンプ運転中の過熱防止のためポンプヘッドは水冷とした。さらに安全性確保のため防爆型モーターを使用し、また高圧ガス保安協会の高圧ガス製造設備試験を受け成績証明書を得た。

(c) 生成物捕捉用ステンレス鋼製蛇管 温度調節用にパイプヒータ及び熱電対を組込んだ。最高加熱温度は 350°C である。冷却は寒剤を入れたガラス製デュワー瓶を用いて行った。

(d) 圧力計 静電容量変化検出形式の圧力計 2組（高圧圧力計および差圧圧力計）を取り付けた。いづれも焼出し用ヒーターおよび測温用熱電対を取り付けた。照射で生じた固体生成物が圧力計へ流入しないように原料気体流路と圧力計間 (Fig. 1, filter) に pore size 60 μm の焼結金属フィルターを挿入した。また測定制御部だけでなく照射装置部でも高圧圧力計の指示値が読み取れるようにした。

(e) 流量計 焼出し用ヒーターおよび熱電対を取り付けた。原料気体流量は循環ポンプのバイパスバルブ (Fig. 1, V₃₁) を手動により調節して行う。測定制御部と照射装置部が隔った状態でも流量の調節が出来るように照射装置部にも流量指示計を取り付けた。

Fig. 1 の流量計両端を閉じる V₂₉ および V₃₀ のバルブと流量計バイパスバルブ V₂₈ は照射装置製作当初は取り付けていなかったが、流量計が照射による固体生成物で汚染された時に容易に洗滌出来ない構造であることが判ったので改造して取付けた。照射実験の場合には固体生成物の付着を避けるために、流量調節後はバイパス回路を通して原料気体を循環させた。

(f) 連続分析装置 照射された原料気体が生成物捕捉用蛇管に入る前に一定量を採取する試料採取装置と、採取された試料を分析する分析装置の 2 部分より成る。試料採取装置の主要部分は耐圧型 6 方コック、分析装置の主要部はガスクロマトグラフ本体である。このガスクロマトグラフは照射装置部に組込まれていて、移動する時には一体となって移動できる。分析を行う場合は、循環ポンプの振動を避けるため照射装置部台車から離して使用する。

上に記した主要装置部品およびバルブ、配管類と後述する水素モニターセンサーは、Fig. 3 に示した長さ 1,300 mm, 巾 900 mm, 高さ 1050 mm のキャスター付台車に組込んで実験室と電子加速器照射室間を自由に移動出来るようにした。照射室と実験室間を繰り返し移動する必要上この照射装置部は可能な限り小型軽量にすることを望んだが、耐圧型循環ポンプに小型軽量のものが得られなかつたため大型となり総重量も 500 kg 近くになった。このため装置の移動は 1 人で手軽には行えず、かならず 2 人以上の協力が必要となつた。

この装置と排気装置又は試料採取装置との接続は、VCR ジョイントを付けたステンレスベローズ（長さ 1 m）により行った。

1.2 測定制御部

照射容器や試料捕捉用蛇管などの温度制御、原料気体の圧力や流量の表示と記録など照射装置を使用するに当って必要な機器はまとめて、Fig. 4 に示した 1 台の台車に組込んだ。

(a) 温度制御部　台車の最上段は照射容器、2 個の試料捕捉用蛇管、配管、高圧圧力計センサー、差圧圧力計センサーおよび流量計センサーの加熱温度の設定部である。

温度制御は 0 V セット方式を用いて信号回路などへの雑音を防いだ。各部分の温度表示は後述する温度表示部に示される。また出力端子 (5 V max) も備えてあり記録計上に各部分の温度を記録することも出来る。

(b) 圧力・流量表示部および循環ポンプ駆動スイッチ　台車の 2 段目には高圧圧力計、差圧圧力計および流量計の表示部を組み込んだ。高圧圧力計は最高測定圧力を 20,000 Torr (2.67×10^6 Pa, 絶対圧以下同じ), 10,000 Torr および 5,000 Torr の 3 段階に切り換えて使用できる。差圧圧力計は最高測定圧力 1,000 Torr (切換えなし) である。流量計は最高 750N l/min まで測定できる。

圧力計および流量計はともに上限および下限接点付指示計を使用して、実験中に指針が設定値の範囲外にずれた場合に警報などを発するようにした。また出力端子 (5 V max) も設けてあり、記録計上にその値を記録することが出来る。

また、循環ポンプ駆動用スイッチ、運転標示灯、後述する安全対策用異常標示灯および緊急時自動ガス放出弁空気駆動装置の手動操作スイッチも取付けた。

(c) 温度表示部および試料採取装置タイマー制御部　台車最上段で設定した各部分の温度が 2 個の温度計にスイッチを切換えて適宜表示される。

試料採取装置タイマー制御部は、ガスクロマトグラフ用検量管への試料気体の採取時間およびガスクロマトグラフの分析時間がそれぞれ 1 秒間隔で最高 100 分まで可変出来るデジタルタイマーにより設定できる。自動くり返し採取および手動採取も可能である。タイマーの経過時間および採取用 6 方コックの動作位置表示も出来る。

(d) 分析用ガスクロマトグラフ温度制御部　第 4 段目では分析用ガスクロマトグラフの試料気化室、TCD 恒温槽の温度、およびカラム恒温槽の温度や昇温速度などを設定する。

また後述する安全対策装置の 1 つである水素モニター表示部も組込んだ。

(e) TCD および FID 増巾器部　第 5 段目にはガスクロマトグラフ用 TCD および FID 増幅器を組み込んである。

(f) 記録部　第 6, 7, 8 段目には 3 台の 3 ペン式記録計 (Recorder I, II, III) を組込んである。通常 Recorder I はガスクロマトグラフのカラム恒温槽の温度と FID ガスクロマトグラムを、Recorder II は同じくカラム温度と TCD ガスクロマトグラムを、そして Recorder III には圧力、流量および照射容器側面又は照射容器内部の温度を記録させた。

照射装置部と測定制御部との間は、50芯のシールドケーブル 1 本 (温度、圧力、ガスクロマトグラフなどの制御用) および 20 芯のケーブル (循環ポンプ駆動、ヒータ加熱などの電力用) 1 本と FID 信号用コード 1 本の計 3 本のケーブルのみで接続されている。各ケーブルはそれぞれ電子加速器照射室と制御室間に埋め込んだ長さ 20m のケーブル 1 組と実験室用の 5 m のケーブル 1 組がある。

1.3 安全装置

計画した最高使用条件では、10,000 Torr に加圧された約 150 Nℓ の CO-H₂ 混合気体を主として照射容器内に充填して電子線を照射することになるので照射中に事故が起ると加速器にまで影響を与えることが懸念された。このため安全対策には充分配慮することにした。ここに述べる事項は本来、反応装置部あるいは測定制御部のいづれかに属することであるが特に別項を設けて記述することにした。

(a) 緊急時自動ガス放出装置 原料気体充填時の誤操作や照射実験中の異常反応などにより反応装置内部の気体圧力があらかじめ設定された圧力より上昇又は下降した場合には、高圧圧力計の指示計に取り付けた上限および下限の接点を利用してこれを検出させ、Fig. 1 V₂₄ のバルブを空気駆動により自動的に開いて装置内の気体を外部へ放出して圧力を低下させ、照射容器のチタン箔の破損を防ぐ安全装置である。この装置は同時に循環ポンプの緊急停止、電子加速器の照射窓用シャッターの閉操作および警報を発するなどの一連の操作も自動的に行う。また前述したように手動操作も可能である。

(b) ダイヤフラム破損検知装置 循環ポンプの項でも述べたようにダイヤフラムの破損を検知して循環ポンプの運転を停止し、警報および事故標示灯を点灯させる装置である。

(c) 水素モニター 原料気体の漏れは圧力計指示値の異常な変化から判る筈であるがより安全を計るため水素モニターを照射装置部に組込み、水素もれを検出し警報を発するようにした。

(d) 照射窓上に金網を取りつけてチタン膜破損時にも大きな破片が飛散しないようにした。

(e) 電動機、電磁スイッチ等は全て防爆および漏電防止型を使用した。

1.4 試験

この装置の組立てが終了した時点で次の試験を行って安全に使用できることを確認した。

(a) 照射窓の耐圧試験 この装置の試作に当って耐圧性能上一番の弱点として心配したのは照射容器の照射窓に張りつけた厚さ 100 μm のチタン箔の強度である。照射窓のチタン箔の耐圧性を確かめるために次の試験を行った。実験を予定している最高圧である 10,000 Torr の 1.5 倍 (15,000 Torr, 2 × 10⁶ Pa) に加圧した窒素ガスを照射容器内に充填し 12 時間以上放置してチタン箔の変形や気体もれを調べた。この結果照射窓用フランジとチタン箔との締付け部からの気体もれもなく、またチタン箔の変形（伸び）も少く安全に使用できることが判った。

(b) 動作試験 11,000 Torr で充填した窒素ガスを循環ポンプの最大流量で 5 時間以上装置内を循環して、異常振動、各部の異常加熱の有無、気体もれおよび連続分析用ガスサンプラーの動作状態などを試験して正常に使用できることを確認した。

(c) 真空度試験 装置の焼出しを行いながら排気して、10⁻⁴ Torr 以下に脱気可能のこと、排気を停止して 1 時間以上放置しても真空度が 10⁻³ Torr 以下を保つことを確かめた。

(d) 電気絶縁性試験 異常は認められなかった。

以上の試験を行って安全を確かめてからこの装置を照射実験に使用した。しかし、さらに安全を確保するために圧力効果実験中最高 9,500 Torr まで昇圧（1 回のみ）した場合以外は、法的な規制値以下となる 8,000 Torr (絶対値, 9.85 kg/cm²) またはそれ以下の圧力で使用した。

1.5 装置の部分的改造

温度依存性実験の項（III.4.2）でも述べるがFig.1の装置を用いて温度依存性の実験をすると照射温度が高い場合には照射容器を出た高温気体はほとんど冷却されることなく大流量で生成物捕捉用蛇管に流入する。生成物捕捉用蛇管は冷媒により冷却されているので原料気体は蛇管通過中にある程度冷却されるが、充分冷却しないため生成物はほとんど捕捉されないうちに蛇管を通過する。一方蛇管を通過して温度の低下した原料気体は、照射容器迄の短かい距離で高温に戻すことが必要であるため、蛇管から照射容器に至る配管および照射容器は目的とする実験温度より数十度高温に保つ必要があった。この結果生成物の高温による分解などのためか従来行った温度効果実験³⁾と傾向が合わない実験結果が得られることが、研究の後半で判明した。

このため大半の実験を行った後になってしまったが、蛇管部分を改造して新たに、Fig.5に示したように前段に予冷用蛇管および後段に予熱用蛇管各1組を付加した。予冷用および予熱用蛇管は、いづれも外径12.5mm ϕ 、長さ4mのステンレス鋼製パイプを径100mmの蛇管に巻き、トップバルブ及びバイパス用バルブを取り付けたものでパイプヒーターおよび測温用熱電対も組込んである。

予冷および予熱用蛇管組込み後に行った温度依存性実験結果はIII.4.3に記載した。

本昇圧循環反応装置の設計および製作は、日本クロマト工業株式会社に依頼して行った。

2. 実験方法および実験条件

(a) 実験操作　反応装置は真空度が 10^{-4} Torrに達する迄充分加熱排気した。照射実験を行う場合には、その直前に装置を空冷して室温に戻し、Fig.1、V₁およびV₂₂のバルブを閉じた後に、所定の組成比および全圧となるように圧力計により測定しながらCO、H₂などの原料気体をV₂₃バルブを通してそれぞれのポンベから圧入した。次にV₂₃バルブを閉じて装置を排気装置から切り離した。

照射に先立って、生成物捕捉用蛇管を冷却せず室温に保ったまま循環ポンプにより原料気体を循環させ、その一部を連続分析装置のガスクロマトグラフにより分析して組成比や不純物の混入の有無を調べた。

電子線の照射中は、トラップ効率を調べる実験や、アセトアルデヒドなど低温で凝縮しやすい試料を添加した実験などの特別な場合を除いて、2組の生成物捕捉用蛇管は粉末ドライアイス一エタノール混合液により-72°Cに冷却して生成物の一部を捕捉し再照射されることを防いだ。

照射温度は原料気体が生成物捕捉用蛇管を通過して冷却されるため、照射容器および配管部を加熱することにより調節した。照射温度を-50°Cとした場合は、照射容器を粉末ドライアイスで冷却した。原料気体の温度は、これを理想気体とみなして気体圧力の変化を測定して決定した。原料気体の流量は全実験を通じて照射容器内の気体が15秒間に1回交換する速度(40ℓ/min)にV₃₁バルブにより調節した。

照射終了後2組の生成物捕捉用蛇管のドライアイス一エタノールを除いてから反応装置全体を約40°Cに保って原料気体を循環させながら、照射前と同じ手順に従ってガスクロマトグラフによる生成物分析を行った。次いで反応装置を後述する生成物採取装置に接続して、ニードルバルブ(V₂₅)により原料気体の流出速度を調節しながら排気し、凝縮性生成物を採取装置トラップ中に

捕集して分析した。

(b) 原料 実験に使用した CO ガス (製鉄化学工業製 Grade Pure, 99.9% up), H₂ ガス (製鉄化学工業製 Grade Zero A, 99.99% up), D₂ ガス (高千穂化学工業製) およびアセトアルデヒド (マルク社製 99%) は精製せずに使用した。照射に先立って行われたガスクロマトグラフによる分析からは不純物は検出されなかった。照射線量を決定するために用いた N₂O ガス (昭和電工製) は、精製のために、一たん照射装置に N₂O を充填した後、生成物捕捉蛇管を液体窒素により冷却して N₂O を凝固させ、非凝固気体を排気した。この操作は 2 回行った。この操作終了後、照射に先立って N₂O の一部を質量分析計により分析したが不純物は検出されなかった。

(c) 照射 照射は電子加速器 (日新ハイボルテージ社製、変圧器整流型電子線加速器) により行った。電子線の照射条件は、加速電圧 0.8 又は 0.6 MeV、電流 1 ~ 6 mA、掃引幅 35 cm、照射時間 25 ~ 800 秒であった。

(d) 線量測定 原料気体の吸収線量は、N₂O の放射線分解による化学線量計を用い、照射により生成した N₂ 量を定量して決定した。N₂ 生成量は質量分析計により定量し、N₂ 生成 G 値⁴⁾ 10.0 を用いて N₂O の吸収線量を計算した。

照射装置に N₂O 550 Torr を充填して、循環しながら室温で 800 KeV 2 mA の電子線を 200 秒照射した場合、および 600 KeV 1 mA の電子線を 300 秒照射した場合に N₂O に吸収されたエネルギーはそれぞれ $3.94 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$ および $3.35 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$ であった。

(e) 原料気体の吸収線量の決定 文献値⁵⁾ より求めた 800 KeV および 600 KeV の電子線に対する N₂O および CO-H₂ 原料気体の阻止能はそれぞれ次の値であった。

(i) 800 KeV の場合

$$\begin{aligned}(dE/dx)_{H_2} &= 1.294 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\(dE/dx)_{CO} &= 7.842 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\(dE/dx)_{N_2O} &= 12.411 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1}\end{aligned}$$

(ii) 600 KeV の場合

$$\begin{aligned}(dE/dx)_{H_2} &= 1.347 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\(dE/dx)_{CO} &= 8.145 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\(dE/dx)_{N_2O} &= 12.806 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1}\end{aligned}$$

これらの値を用いて原料気体の吸収線量を計算するには次式を用いた。

$$E = \frac{E_{N_2O}}{(dE/dx)_{N_2O/CO-H_2}} \times I \times t \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{T} \times \frac{V}{22.4} \times 6.022 \times 10^{23}$$

ただし、E : CO-H₂ 原料気体の吸収エネルギー (eV)

E_{N₂O} : N₂O の吸収エネルギー

800 KeV の場合 $3.94 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$

600 KeV の場合 $3.35 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$

I : 照射電流 (mA)

t : 照射時間 (sec)

P : CO-H₂原料気体の全圧力 (Torr)

T : 圧力測定時の温度 (K)

V : 反応装置容積 (ℓ)

装置改造前 11.70

装置改造後 12.30

(dE/dx)_{N₂O/CO-H₂} : N₂O の阻止能と CO-H₂ 原料気体阻止能の比

$$(dE/dx)_{N_2O/CO-H_2} = \frac{(dE/dx)_{N_2O}}{(dE/dx)_{CO} \cdot f_{CO} + (dE/dx)_{H_2} \cdot f_{H_2}}$$

(dE/dx)_{H₂} : 実験を行った電圧における H₂ の阻止能

(dE/dx)_{CO} : 実験を行った電圧における CO の阻止能

(dE/dx)_{N₂O} : 実験を行った電圧における N₂O の阻止能

f_{CO} : 原料気体中の CO 分率

f_{H₂} : 原料気体中の H₂ 分率

(f) 電子線散逸係数 吸収線量の計算式で示したように吸収線量は原料気体圧力の一次に比例するとして計算した。電子線は飛程が短かいために原料気体中の CO 濃度が高くなると照射容器中の電子線エネルギー散逸は大きくなる。松田ら⁶⁾の研究を参考にして、後述する圧力効果実験(III.1.1)を行った原料気体組成 25 CO mol % の場合における電子線エネルギー散逸曲線を、原料気体圧力をパラメーターとして Fig. 6 に示した。横軸は電子線の透過距離である。この場合、電子加速管中で 800 KeV に加速された電子が加速管の 30 μm のチタン箔 (22.5 mg/cm²) を出て照射装置迄の 10cm の空気層 (12.9 mg/cm²) を通過し、照射容器の 100 μm のチタン箔 (45 mg/cm²) を通って入射した位置を原点にした。図に示したように照射容器の底は原点から約 20cm の位置にある。従って 25 CO mol % の原料気体を加速電圧 800 KeV の電子線で照射する場合は、吸収線量の計算に電子線の飛程を考慮する必要は実用上ないと言える。

Fig. 7 はこの装置の試作に当って作製したもので、全圧 8,000 Torr の原料気体の圧力を一定に保ちながら、0 から 100 CO mol % まで CO 組成を変化し、800 KeV の電子線を照射した場合のエネルギー散逸曲線である。横軸は Fig. 6 と同一にしてある。CO 濃度が高くなると照射容器内部でのエネルギー散逸量が増し、照射容器底部へ達するエネルギー量は減少する。しかし、60 CO mol % まではそれ程大きな変化はないため、CO 組成を変化する研究を行う場合にも線量決定の困難は避けられることになる。

しかし、実際に CO 組成変化実験を行なった時には、反応装置試作時に予期しなかった高電圧変圧器と加速管を結ぶケーブルのくり返し使用に伴う耐電圧特性劣化を防ぐために、やむを得ず加速電圧を 600 KeV までに制限して実験を行うことが必要となった。Fig. 8 に加速電圧 600 KeV、全圧 8,000 Torr において CO 組成を 0 から 100 mol % まで変化した場合のエネルギー散逸曲線を示した。この場合は CO 濃度が高くなると(III. 3.に述べる CO 組成変化実験は 75 CO mol % まで行った)、照射容器中のエネルギー散逸が増加し、照射容器底部に達する電子線エネルギーは低下する。従って、高い CO 濃度における吸収線量の計算を行う場合には補正を考慮する必要があ

るが、信頼出来る係数が得られなかつたので補正は行なわなかつた。

(g) 生成物採取装置および採取量 生成物採取装置は前報⁷⁾に記したものと同様に、ドライアイス—エタノールで冷却したトラップ1個、液体窒素で冷却したトラップ2個の計3個のパイレックスガラス製トラップを直列につないだ装置で、照射された気体はこの中を通過してゆっくりと排気され(2.3 m mol/min), 照射で生成した凝縮性生成物が採取された。

常圧バッチ式反応装置および昇圧バッチ式反応装置を用いた照射実験では、装置内に充填される原料気体量は0.5 mole程度でありその全量を処理して得られる凝縮性生成物質の量も少なく分析も比較的容易であった。しかしこの昇圧循環反応装置の場合には、原料気体を9.500 Torr充填すると5.1 molとなり今まで実験してきた装置の10倍の原料気体量となる。生成物採取装置により今迄と同じ方法でその全量を処理して凝縮性生成物を採取するには40時間が必要となる。また、採取された凝縮性生成物量も多くなり全量の分析には長時間が必要となる。このために、凝縮性生成物の採取方法を変更して原料気体圧力4.000 Torr以下は原料気体量の1/2~1/4量を、原料気体圧力4.000 Torr以上では原料気体量の1/8~1/16量を生成物採取装置により処理して凝縮性生成物を採取して分析し、その結果をもとにして全生成物量を決定した。この場合採取方法による全生成量決定の誤差を少くするために、照射された原料気体は循環ポンプにより充分攪拌して、まず希望採取量の1/2量を生成物採取装置で処理し、途中はそのまま放出して、最後にふたたび採取希望量の1/2量を処理して凝縮性生成物を得た。採取方法の違いによる生成物収量の違いは小さかった。

(h) 生成物の分析 連続分析装置による分析法は既に記した。検量管は0.5 mLを用いた。この分析では主として試料採取装置では採取出来ない非凝縮性生成物(主として低級炭化水素)収量の決定を行つた。

試料採取装置で採取した凝縮性生成物は、それぞれのトラップごとに一たん加熱して内容物を気化し、3.20 mLの容器に移して圧力を測定(MKS バラトロン type 90)した後に、質量分析計(日立製作所 RMU-6型)およびガスクロマトグラフ(日立製作所 163型)により分析した。この分析では主に含酸素化合物と凝縮性生成物として採集された高級炭化水素が測定された。

照射による生成物総量は連続分析の結果と凝縮性生成物分析の結果とを考え合わせて決定した。

連続分析装置用ガスクロマトグラフおよび凝縮性生成物分析用ガスクロマトグラフはともにPorapak Qを充填した3mガラスカラムを使用し、TCDおよびFID検出器は直結してある。連続分析装置用ガスクロマトグラフおよび凝縮性生成物分析用ガスクロマトグラフの感度表を

Table 2およびTable 3にそれぞれ示した。

質量分析計の感度は前報⁸⁾に記した。照射生成物の同定、定量に用いた基準物質のうち、CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, iso-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀はガスクロ工業㈱製Pッシュ缶タイプ標準ガスを、HCHO, CH₃CHO, C₂H₅CHO, C₃H₇CHO, HCOOH, CH₃COOH, C₂H₅-COOH, C₃H₇COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, (CHO)₂, (CH₃CO)₂, HCOOCH₃, HCOO-C₂H₅, CH₃COOCH₃, TrioxaneおよびTetraoxaneなどの含酸素化合物は半井化学薬品㈱製を、CO₂およびN₂は高千穂化学工業㈱製を使用した。

(i) 生成物捕捉用コールドトラップの効果 1.1.eに記したように、照射生成物の一部を捕捉して再照射を防ぐ目的で原料気体の循環経路の途中に生成物捕捉用蛇管2組が組み込んである。この蛇管の効果を調べる目的で原料気体を循環しながら同一条件で照射を行い、(1)蛇管を室温に

放置した場合、(2)蛇管 2 組をドライアイス—エタノールで -72°C に冷却した場合、(3) 2 組の蛇管のうち前段を -72°C に、後段を液体窒素により -196°C に冷却した場合のそれについて生成物収量を調べた。結果を Table 4 に比較してある。もとより蛇管中を高速で通過する原料気体中に含まれた微量の照射生成物のはほとんどが、このコールドトラップにより効率よく捕捉されるることは考えられないが、蛇管を室温に保った(1)の場合と比較して -72°C に冷却した(2)の場合の方が含酸素生成物の収量は増加した。一方メタンの収量は低下した。メタン収量の低下は生成メタンのなかには含酸素生成物の再照射による分解で生じるメタンも含まれるが、このメタンがコールドトラップによる含酸素生成物の捕捉のため生成しなかったためと考えられる。この結果は不完全なコールドトラップではあるが、かなり効果があることを示している。

さらに効果的な生成物の捕捉を望んで(3)の実験を行った。しかし、ホルムアルデヒド、Trioxane および Tetraoxane を除くほとんどの生成物は(2)の場合より収量が低下した。この結果は(3)のトラップの使用により、照射温度が約 -50°C に低下した効果が強く働いているためであり；照射温度が充分調節できれば(2)による場合より(3)による場合の方が生成物捕捉効率が高いため有用と考えている。本報告に記した研究では、多くの場合照射温度の調節が容易な(2)の方法を用いて実験を行った。

(j) 装置改造に伴うコールドトラップ効果の再検討 II.1.5 および III.4.2 で記したように、高温実験における生成物の熱分解の防止および生成物捕捉効率の向上を望んで生成物捕捉用蛇管を改造したが、増設した蛇管を使用せず生成物捕捉用蛇管 2 組のみ -72°C に冷却した場合、および予冷蛇管を粉末ドライアイス冷却、生成物捕捉用蛇管 2 組を -72°C 冷却、予熱蛇管を 30°C に保ってほぼ同一条件で照射した場合の生成物収量を Table 5 に比較して示した。後者の場合にメタン生成量が低下し、アセトアルデヒドや Trioxane などの生成量が増加しているのは予冷蛇管の効果によると考えられる。また予熱蛇管の使用により改造前の実験の場合よりも原料気体の照射中における温度変化の範囲を狭めることができた。

(k) 照射により生成する水および炭酸ガス CO—H₂ 混合気体を電子線照射すると炭化水素や含酸素化合物などの他に水と炭酸ガスが副生する。この研究全般を通じて水は(g)に記した生成物採取装置の -72°C に冷却したトラップ中に主に採取され、炭酸ガスは -196°C に冷却された 2 個のトラップのうち第一段目に主に採取された。その結果はそれぞれの実験結果の Table に記載した。しかし、トラップに採取された水や炭酸ガスには、照射に先立つ脱気過程、生成物採取過程又はその分析の過程で不明な理由により雰囲気より混入したものが含まれていることが判った。このため、水および炭酸ガスの量はそれぞれの Table に付記するにとどめて、その生成量まで含めた照射結果の検討は行わなかった。

しかし、III.6.4 に記した CO—D₂ 混合気体の場合には雰囲気中には重水は存在しないために、捕集された重水は照射生成物と考えてよい。Table 36 より重水 (D₂O) の全量と HDO の半量を照射により生成した水と仮定するとその量は $249.7 \mu\text{mol}/100 \ell \text{ reactant}$ ($G = 0.21$) となった。

照射によって生成する水および炭酸ガス量の決定は重要であるので、照射生成物採取過程および分析過程に検討を加え、出来るだけ雰囲気からの水の混入を防いだ実験を行った。この場合、照射時間は雰囲気からの混入量と比べて生成する水の量を相対的に多くするために 400 秒とした。結果を Table 6 に示した。生成水量は原料気体 100ℓ 当り $604.4 \mu\text{mol}$ ($G = 0.25$) となった。こ

の値は上に記した CO-D₂ 照射結果と比較的良く合っているので、恐らく照射による生成水量はこの程度の量であろう。

なお炭酸ガスの量は 286.7 μmol / 100 ℥ reactant (G=0.12) であった。

References

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI-M 7898 (1978);
S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899 (1978).
- 2) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 13 and 47 (1978).
- 3) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 17 (1978).
- 4) E.T. Jones and T.J. Sworski, J. Phys. Chem., 70, 1546 (1966).
- 5) M.J. Berger and S.M. Seltzer, "Tables of Energy Losses and Ranges of Electrons and Positrons", NASA SP-3012 (1964).
- 6) Annual Report of the Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute (No.9), JAERI-M 6702, 80 (1976).
- 7) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, ibid., 7898, 38 (1978).
- 8) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, ibid., 7898, 31 (1978).

Table 1 The part list of reaction apparatus for forced gas circulation at elevated pressure

Part	Number	Specification	Ref.
Irradiation vessel	1	<p>150φ × 500(l) × 4(d) mm made of SUS 304 stainless steel pipe. 203 mm flanges on both sides.</p> <p>Irradiation window 400(l) × 40(W) mm 100 μm titanium foil with Kapton H polyimide film. Capacity 9.950 l Annealing heater 100V 1.2kW Thermosensor CA thermo-couples</p>	Fig. 1
Thermal insulation cover	1	700(l) × 300(W) × 150(h) mm made of SUS 304 stainless steel	Fig. 3
Circulating pump	1	<p>SG-2A-135 type diaphragm gas compressor (Aoki Seisakusho Co.)</p> <p>Diaphragm Teflon</p> <p>Pump head SUS 304 stainless steel</p> <p>Inhalation pressure 10,300 Torr max.</p> <p>Outlet pressure Inhalation pressure +735 Torr max.</p> <p>Flow rate 33.3 l/min max.</p> <p>Cooling water 5 l/min</p> <p>Moter 200V-3φ 3.7 kWh 300 RPM</p>	Fig. 1
Spiral tube type trap for product collection	2	<p>12.5φ × 4,000(l) mm made of SUS 304 stainless steep pipe.</p> <p>1/2-Inch bellows type valves on both sides.</p> <p>Spiral coil diameter 100 mmφ</p> <p>Annealing heater 100 V 600 W</p> <p>Thermosensor CA thermo-couple</p>	Fig. 1
Dewar's vessel	2	Made of pyrex glass Capacity 5 l	

Part	Number	Specification	Ref.
High pressure meter	1	1151GP7E22B electrostatic capacitance type absolute pressure meter (Ohkura-Rosemount Co.) Range 0~15,000 Torr(2×10^6 Pa) Accuracy Span $\times \pm 0.25\%$ Sensor head made of SUS 304 stainless steel	Fig. 1 Indicator 2 spots
Low pressure meter	1	1151DP6E22LM electrostatic capacitance type differential pressure meter (Ohkura-Rosemount Co.) Range 0~1,000 Torr (1.3×10^5 Pa) Accuracy Span $\times \pm 0.25\%$ Sensor head made of SUS 304 stainless steel	Fig. 1
Flow meter	1	H-3M-AHL-25P mass flow meter (Teledyne Hastings-Raydist Co.) Range 0~400 Nl/min Accuracy Span $\times \pm 5\%$ Sensor head made of SUS 304 stainless steel	Fig. 1 Indicator 2 spots
Automatic gas sampler	1	GA-6 high pressure 6 way valve (Nihon Chromato Co.) Operating pressure 5 kg/cm ² on air Measuring pipe capacity 0.5 ml	Fig. 1
Gas sampling timer	1	Manufactured by Nihon Chromato Co. Sampling time 0~100 min.(arbitrary) Analysing time 0~100 min.(arbitrary) Automatic repeated sampling Manual sampling	
Gas chromatograph	1	KGC-5 gas chromatograph (Nihon chromato Co.) Column oven temperature Room temperature $\sim 400^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ Temperature program $0.5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min.}$ (7 ranges) Columns 3φ × 3,000 mm glass columns	

Part	Number	Specification	Ref.
		Ditector TCD-FID-series connection	
Air compressor	1	Super bebicon (F) 0.2 kW type (Hitachi Co.)	
H ₂ monitor	1	GD-A45-GP-131 A permeation type H ₂ gas monitor (Riken Keiki Co.) Range 0 ~ 100 %LEL Warning level 25 %LEL	
Recorder	3	D3R-2M 3-channels recorder (Ohkura Electric Co.) Range 1mV ~ 100V DC(16 ranges) Chart speed 0.5~300 mm/min. (9 ranges)	
Stop valve (I)	20	SS-8BW-TSW stainless steel bellows type stop valve (Nupro Co.) Pressure range 20,000 Torr	V ₁ , V ₂ , V ₆ , V ₇ , V ₈ , V ₉ , V ₁₀ , V ₁₁ , V ₁₂ , V ₁₃ , V ₁₇ , V ₂₈ , V ₂₉ , V ₃₀ , V ₃₁ , V ₃₂ , V ₃₃ , V ₃₄ , V ₃₅ , V ₃₆ in Fig.4
Stop valve (II)	9	SS-4BW-TSW stainless steel bellows type stop valve (Nupro Co.) Pressure range 20,000 Torr	V ₁₈ , V ₁₉ , V ₂₀ , V ₂₁ , V ₂₂ , V ₂₃ , V ₂₄ , V ₂₆ , V ₂₇ in Fig. 1
Needle valve	1	SS-22R-S4 stainless steel needle type valve (Whity Co.)	V ₂₅ in Fig.1
VCR joint		VCR vacuum coupling (Cajon Co.)	Fig. 1
Supplemented spiral tube	2	12.5φ × 4,000(l) mm made of SUS 304 stainless steel pipe with 1/2-inch bellows type valves on both sides. Spiral coil diameter 100 mmφ Annealing heater 100V 600W Thermosensor CA thermo-couple	Fig. 5
Stop valve (III)	5	SS-8BW-TSW stainless steel bellows type stop valve (Nupro Co.) Pressure range 20,000 Torr	V ₄ , V ₅ , V ₁₄ , V ₁₅ , V ₁₆ in Fig. 5

Table 2 Relative sensitivity of standard samples obtained from Nihon Chromato KGC-5 type gas chromatograph

Product	Relative sensitivity
CH ₄	1.24
C ₂ H ₄	2.51
C ₂ H ₆	2.53
C ₃ H ₆	3.33
C ₃ H ₈	3.73
iso-C ₄ H ₁₀	5.40
n-C ₄ H ₁₀	5.11
CH ₃ CHO	1.00
C ₂ H ₅ CHO	—
C ₃ H ₇ CHO	—
CH ₃ COOH	0.23
C ₂ H ₅ COOH	—
C ₃ H ₇ COOH	—
CH ₃ OH	0.51
C ₂ H ₅ OH	—
(CH ₃ CO) ₂	—
HCOOCH ₃	0.61
HCOOC ₂ H ₅	—
CH ₃ COOCH ₃	1.44
Trioxane	0.30
Tetraoxane	0.35

Measurement conditions; 3 mm×3m glass columns packed with 80/100 mesh Porapak Q; carrier gas, He 40 ml/min; detector, FID; column temperature, 70~230°C (4°C/min).

Table 3 Relative sensitivity of standard samples obtained from Hitachi 163 type gas chromatograph

Product	Relative sensitivity
CH ₄	1.00
C ₂ H ₄	1.91
C ₂ H ₆	1.81
C ₃ H ₆	2.86
C ₃ H ₈	2.68
iso-C ₄ H ₁₀	3.53
n-C ₄ H ₁₀	3.53
HCHO*	1.41
CH ₃ CHO	1.00
C ₂ H ₅ CHO	1.96
C ₃ H ₇ CHO	2.76
CH ₃ COOH	0.35
C ₂ H ₅ COOH	0.69
C ₃ H ₇ COOH	0.74
CH ₃ OH	0.51
C ₂ H ₅ OH	2.13
(CH ₃ CO) ₂	2.20
HCOOCH ₃	0.80
HCOOC ₂ H ₅	1.95
CH ₃ COOCH ₃	1.83
Trioxane	0.29
Tetraoxane	0.38

Measurement conditions; 3mmφ×3m glass columns packed with 80/100 mesh Porapak Q; carrier gas, He 40 ml/min; detector, FID; column temperature, 70~230°C (4°C/min).

* HCHO was measured by methanation column technique.

Table 4 Effect of cold traps in the circulating system on the amounts of products

Cold trap		no	-72°C × 2	-72°C+196°C
Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	8,030 1.07	8,050 1.07	8,090 1.08
Charge	(mol)	4.32	4.33	4.35
Concentration	CO (mol%)	54.91	55.09	55.12
Irradiation condition	Time (sec)	200	200	200
	Temperature(°C)	18.5	7.0	-48.7
Dose	10 ²⁰ eV/g	10.04	10.03	10.03
	Mrad	16.08	16.07	16.07
Product	(μmol/100ℓ reactant NTP)			
CH ₄		462.61	271.13	223.03
C ₂ H ₄		5.47	3.57	5.44
C ₂ H ₆		4.97	5.46	4.47
C ₃ H ₆			1.17	0.54
C ₃ H ₈				
iso-C ₄ H ₁₀		4.70	0.65	1.34
n-C ₃ H ₁₀				
HCHO		1,249.07	1,783.71	1,881.18
CH ₃ CHO		945.48	1,176.12	926.76
C ₂ H ₅ CHO		46.97	47.85	42.48
C ₃ H ₇ CHO		7.85	15.40	34.08
HCOOH		73.14	80.78	113.98
CH ₃ COOH		38.70	211.39	253.45
C ₂ H ₅ COOH				
C ₃ H ₇ COOH				
CH ₃ OH		146.56	228.13	258.40
C ₂ H ₅ OH				
(HCO) ₂		28.33	43.30	68.32
(CH ₃ CO) ₂		11.88	16.03	9.31
HCOOCH ₃		270.60	236.85	78.04
HCOOC ₂ H ₅		33.63	40.43	13.08
CH ₃ COOCH ₃		14.07	17.00	9.79
C ₃ O ₂		3.18	2.49	7.49
Trioxane		28.22	111.36	121.21
Tetraoxane		10.02	11.72	14.50
Total organic product		3,450	4,355	4,095
H ₂ O		97.09	89.52	143.88
CO ₂		496.56	412.19	491.24

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 450 Nl/min.

Table 5 Effect of improved cold traps in the system on the amounts of products

Supplement trap		no	Precooling × 1 + heating × 1
Total pressure	(Torr) (10^6 Pa)	4,005 5.34	4,080 5.44
Charge	(mol)	2.15	2.19
Concentration	CO (mol%)	54.80	54.16
Irradiation condition	Time (sec)	200	200
	Temperature (°C)	27.7	21.4
Dose	10^{20} eV/g Mrad	10.04 16.09	10.05 16.11
Product		(μmol/100 l reactant NTP)	
CH ₄		404.85	373.45
C ₂ H ₄		9.31	11.05
C ₂ H ₆		13.22	9.54
C ₃ H ₆			3.29
C ₃ H ₈		1.55	4.99
iso-C ₄ H ₁₀			
n-C ₄ H ₁₀		5.62	13.08
HCHO		1,593.79	979.80
CH ₃ CHO		1,061.90	1,218.49
C ₂ H ₅ CHO		88.72	155.22
C ₃ H ₇ CHO		23.88	16.44
HCOOH		79.14	47.69
CH ₃ COOH		153.49	41.84
C ₂ H ₅ COOH		42.00	26.42
C ₃ H ₇ COOH		7.22	10.67
CH ₃ OH		265.89	298.21
C ₂ H ₅ OH		12.74	49.31
(HCO) ₂		28.76	30.33
(CH ₃ CO) ₂		17.23	12.62
HCOOCH ₃		179.64	138.89
HCOOC ₂ H ₅		19.86	39.64
CH ₃ COOCH ₃			13.93
C ₃ O ₂		4.63	3.34
Trioxane		183.95	394.00
Tetraoxane		16.55	18.66
Total organic product	4,240	3,980	
H ₂ O		214.25	853.77
CO ₂		244.51	480.98

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min.

Table 6 Amounts and G values of the products from CO-H₂ mixture by electron irradiation

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,040 5.38	
Charge	(mol)	2.17	
Concentration	CO (mol%)	54.95	
Irradiation condition	Time (sec)	400	
	Temperature (°C)	14.9	
Dose	10 ²⁰ eV/g	20.08	
	Mrad	32.16	
Product	μmol/100l reactant	G value	
CH ₄	952.48	0.39	
C ₂ H ₄	10.63	0.00044	
C ₂ H ₆	29.65	0.012	
C ₃ H ₆			
C ₃ H ₈	2.88	0.0012	
iso-C ₄ H ₁₀			
n-C ₄ H ₁₀			
HCHO	1,005.49	0.41	
CH ₃ CHO	1,823.64	0.76	
C ₂ H ₅ CHO	82.56	0.034	
C ₃ H ₇ CHO	24.38	0.010	
HCOOH	74.70	0.031	
CH ₃ COOH	317.86	0.13	
C ₂ H ₅ COOH			
C ₃ H ₇ COOH			
CH ₃ OH	358.81	0.15	
C ₂ H ₅ OH			
(HCO) ₂	40.06	0.016	
(CH ₃ CO) ₂	28.24	0.011	
HCOOCH ₃	205.45	0.085	
HCOOC ₂ H ₅	63.54	0.026	
CH ₃ COOCH ₃	12.28	0.0050	
C ₃ O ₂	5.05	0.0021	
Trioxane	540.94	0.22	
Tetraoxane	35.67	0.014	
Total organic product	5,600	2.3	
H ₂ O	604.40	0.25	
CO ₂	286.76	0.12	

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min.

Two spiral tubes were cooled by dryice-ethanol mixtures.

This experiment was carried out for the purpose of measurement of water yield.

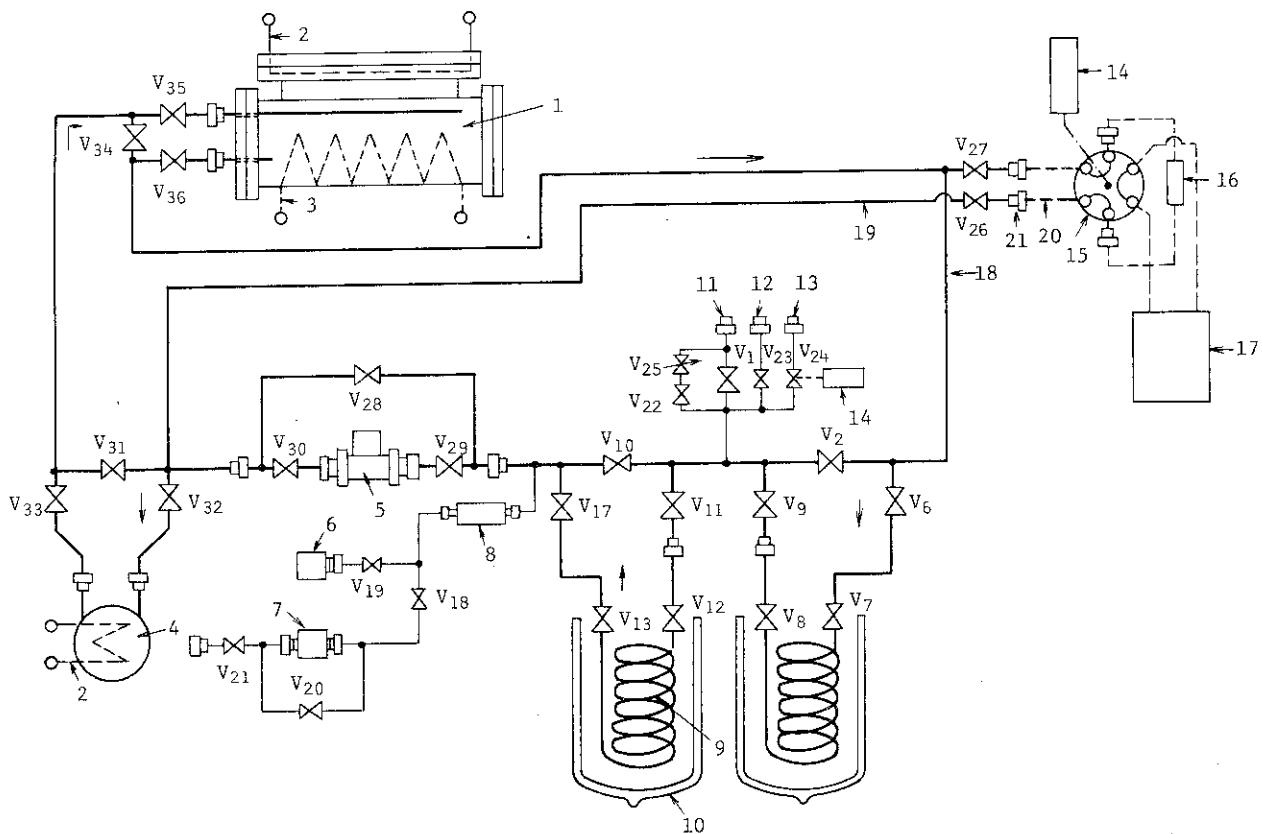


Fig. 1 Diagram of the reaction apparatus for forced gas circulation at elevated pressure; 1, Irradiation vessel; 2, Cooling pipe; 3, Refrigerant pipe; 4, Circulating pump; 5, Flow meter sensor; 6, High pressure meter sensor; 7, Differential pressure meter sensor; 8, Filter; 9, Spiral tube for condensation of the products; 10, Dewar's vessel; 11, Evacuation vent; 12, Reactant gas inlet; 13, Automatic gas releasing valve in the case of emergency; 14, Air actuator; 15, 6 way valve; 16, Sample gas measuring pipe; 17, Gas chromatograph; 18, 1/2-Inch stainless steel pipe; 19, 1/4-Inch stainless steel pipe; 20, 1/8-Inch stainless steel pipe; 21, VCR joint; V₁, V₂, V₆, V₇, V₈, V₉, V₁₀, V₁₁, V₁₂, V₁₃, V₁₇, V₂₈, V₂₉, V₃₀, V₃₁, V₃₂, V₃₃, V₃₄, V₃₅ and V₃₆, 1/2-Inch stainless steel bellows valves; V₁₈, V₁₉, V₂₀, V₂₁, V₂₂, V₂₃, V₂₄, V₂₆ and V₂₇, 1/4-Inch stainless steel bellows valves; V₂₅, 1/4-Inch stainless steel needle valve; Arrows in figure indicate the direction of reactant gas flow.

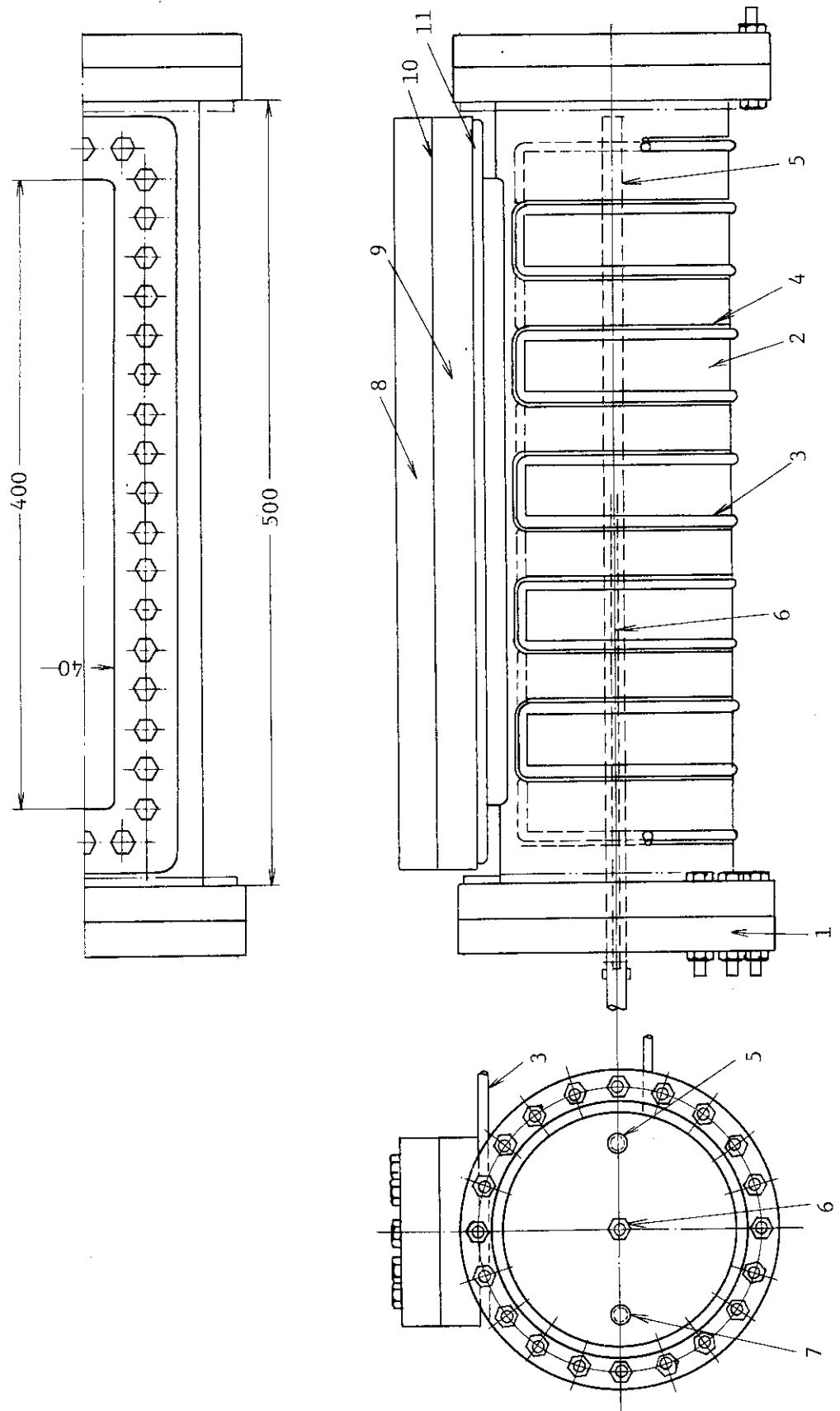


Fig. 2 Irradiation vessel; 1, ICF flange; 2, Stainless steel pipe (152φ×518×4tmm); 3, Refrigerant pipe; 4, Heating pipe; 5, Inlet tube for reactant gas; 6, Thermo sensor; 7, Outlet tube for reactant gas; 8, Upper flange holding irradiation window; 9, Lower flange holding irradiation window; 10, 100 μm Titanium foil; 11, Cooling pipe for window.

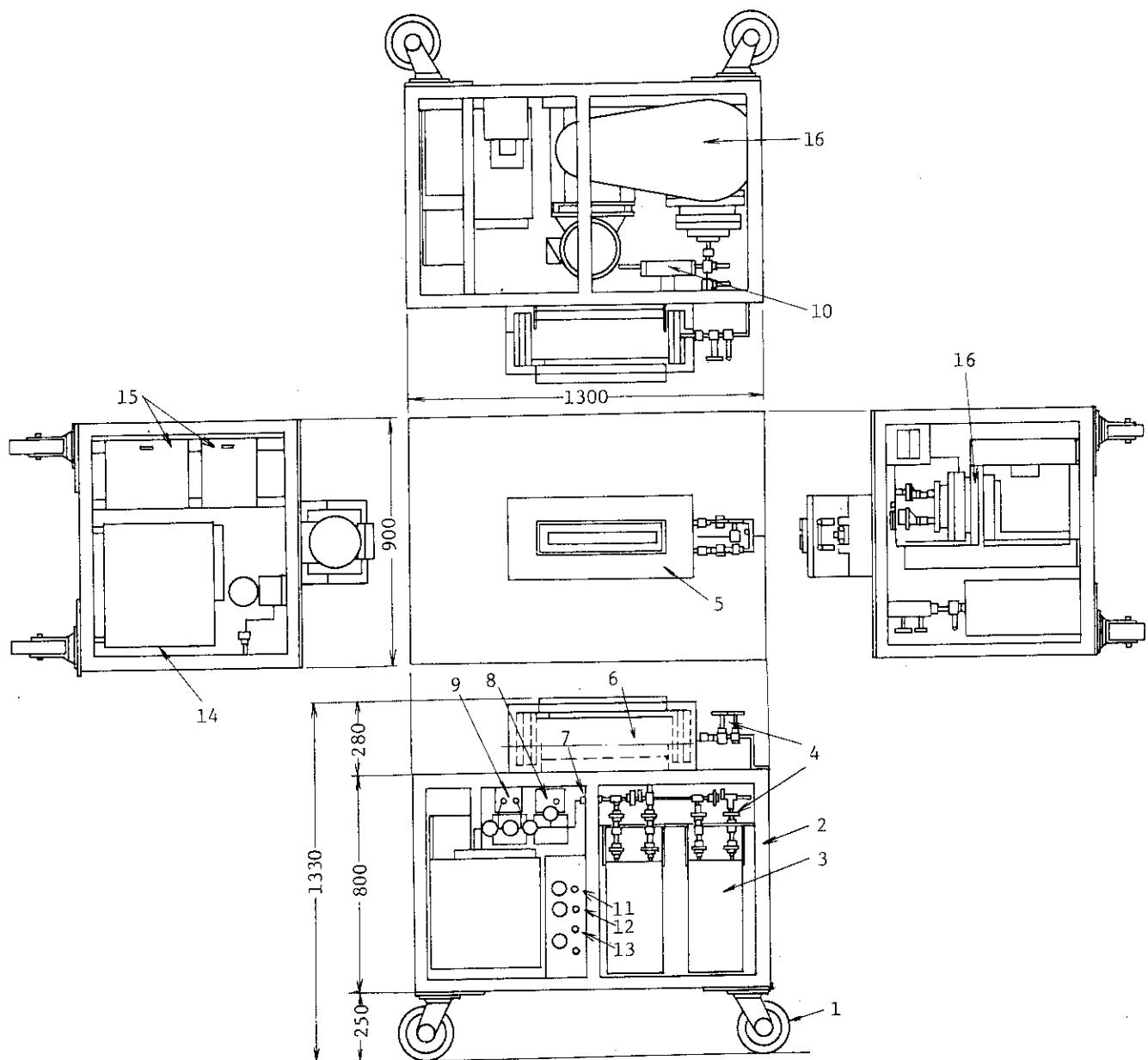


Fig. 3 Reaction apparatus; 1, Caster; 2, Truck frame; 3, Dewar's vessel; 4, 1/2-Inch stainless steel valve; 5, Thermal insulator; 6, Irradiation vessel; 7, Filter; 8, High pressure meter sensor; 9, Differential pressure meter sensor; 10, Flow meter sensor; 11, Evacuation vent; 12, Reactant gas inlet; 13, Gas releasing vent; 14, Gas chromatograph; 15, Power connection box; 16, Gas Circulation pump

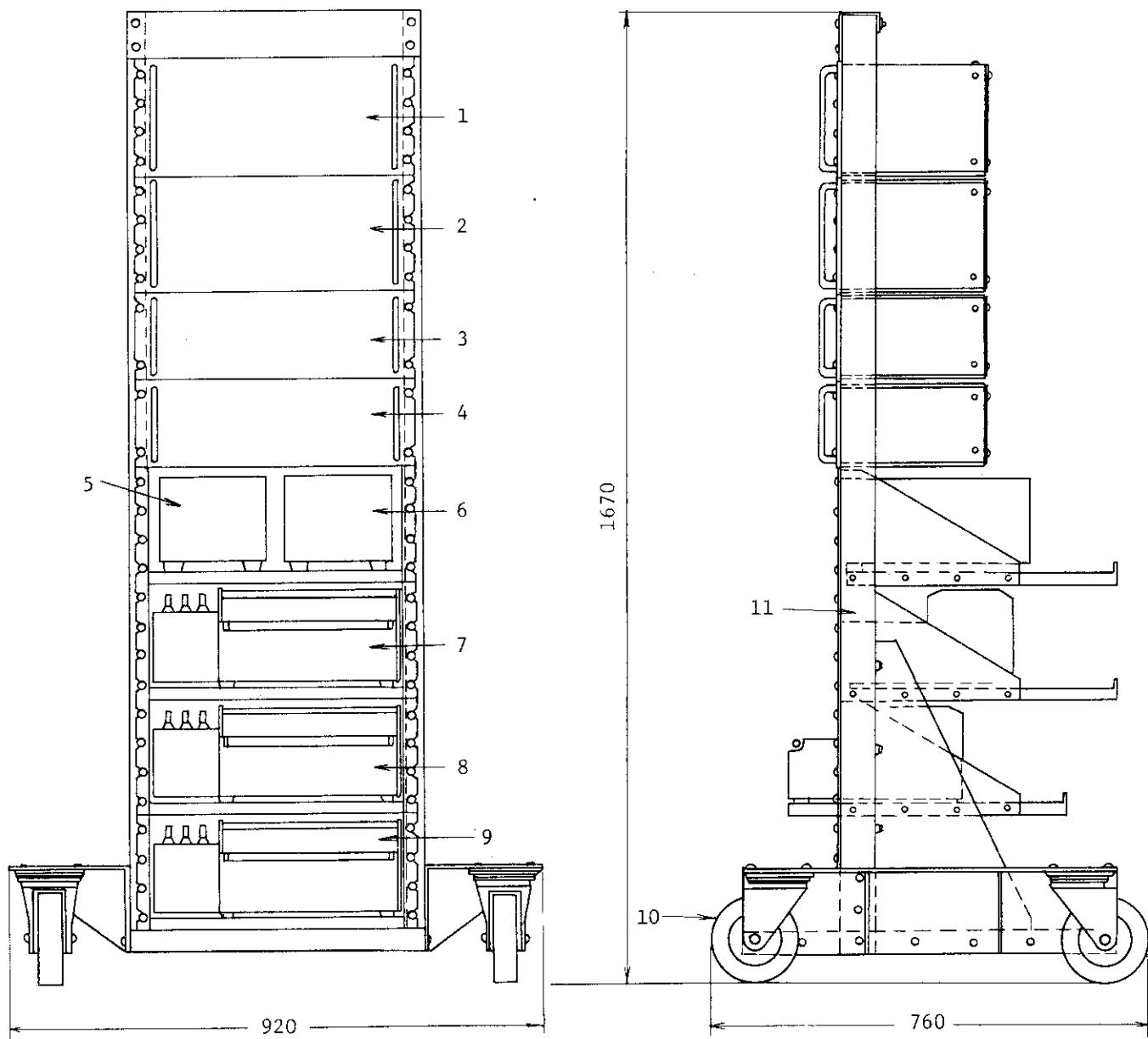


Fig. 4 Measuring and control apparatus; 1, Heater controllers; 2, Pressure meter indicators, flow meter indicator and circulating pump switch; 3, Gas sample timer and temperature indicator; 4, Gas chromatograph temperature controller; 5, TCD amplifier; 6, FID amplifier; 7, Recorder I; 8, Recorder II; 9, Recorder III; 10, Caster; 11, Truck frame.

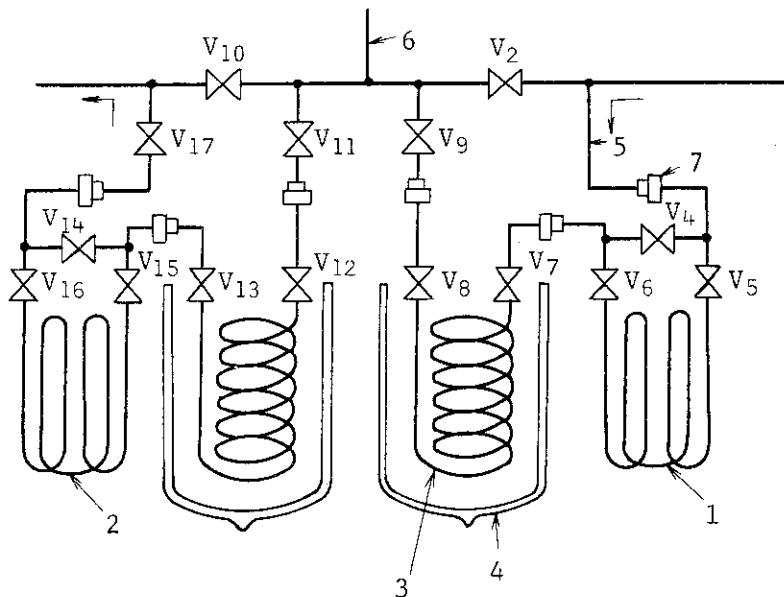


Fig. 5 Improved spiral tube for efficient product collection;
 1, Precooling spiral tube; 2, Preheating spiral tube; 3, Spiral
 tube for product collection; 4, Dewar's vessel; 5, 1/2-Inch
 stainless steel pipe; 6, Gas vent; 7, VCR joint; V₂, V₄, V₅,
 V₆, V₇, V₈, V₉, V₁₀, V₁₁, V₁₂, V₁₃, V₁₄, V₁₅, V₁₆ and V₁₇,
 1/2-Inch stainless steel bellows valves.

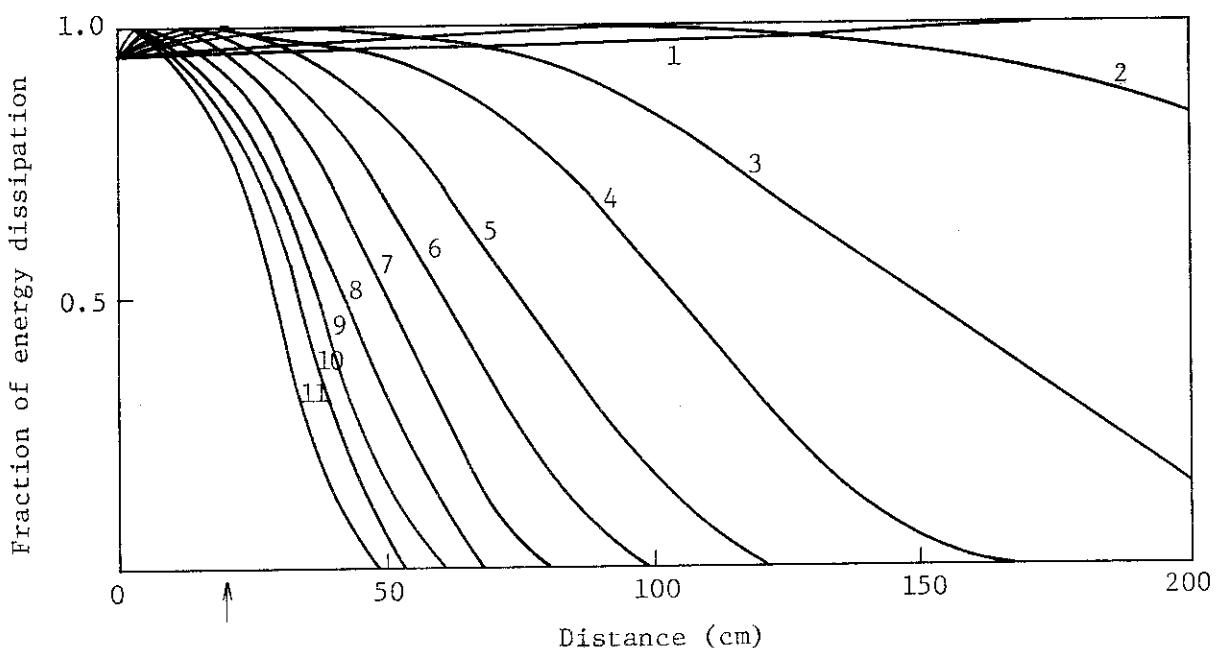


Fig. 6 The electron energy dissipation curves as a function of
 total pressure; 1, 500 Torr; 2, 1,000 Torr; 3, 2,000 Torr;
 4, 3,000 Torr; 5, 4,000 Torr; 6, 5,000 Torr; 7, 6,000 Torr;
 8, 7,000 Torr; 9, 8,000 Torr; 10, 9,000 Torr and 11, 10,000
 Torr. Electron energy, 800 keV; CO concentration, 25 mol%.
 The transverse axis was plotted as a function of pass length
 of electron beam in the vessel. The arrow in figure
 indicates the bottom of irradiation vessel.

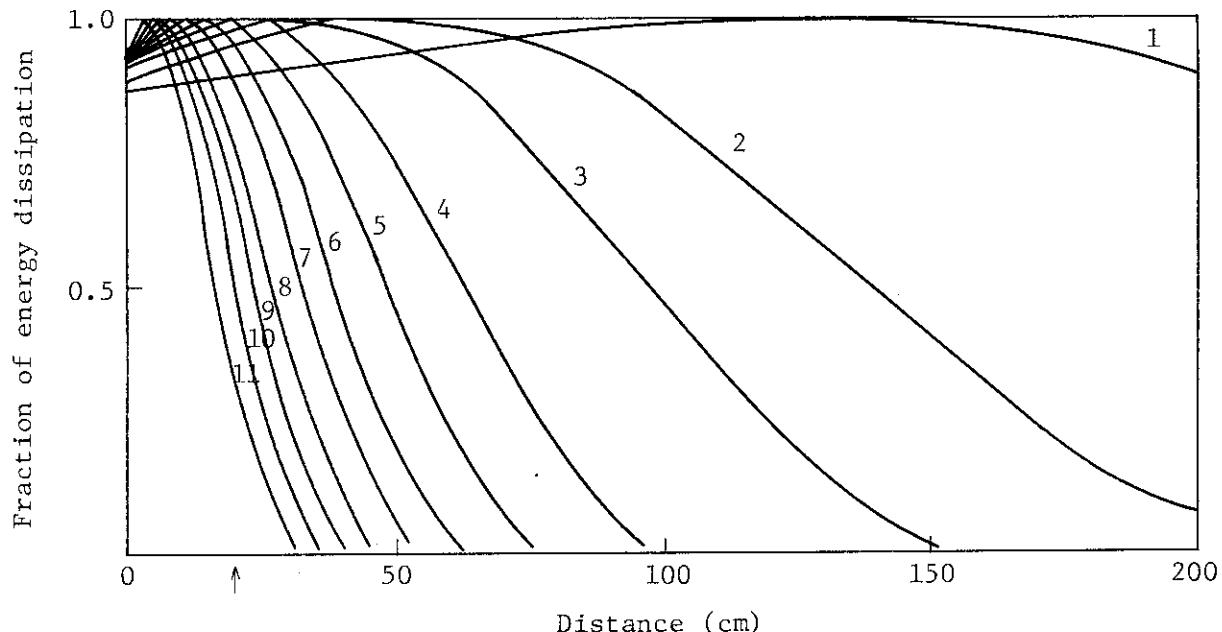


Fig. 7 The electron energy dissipation curves as a function of CO concentration; 1, 100 H₂ mol%; 2, 10 CO mol%; 3, 20 CO mol%; 4, 30 CO mol%; 5, 40 CO mol%; 6, 50 CO mol%; 7, 60 CO mol%; 8, 70 CO mol%; 9, 80 CO mol%; 10, 90 CO mol% and 11, 100 CO mol%. Electron energy, 800 keV; total pressure, 8,000 Torr. The transverse axis was plotted as a function of pass length of electron beam in the vessel. The arrow in figure indicates the bottom of irradiation vessel.

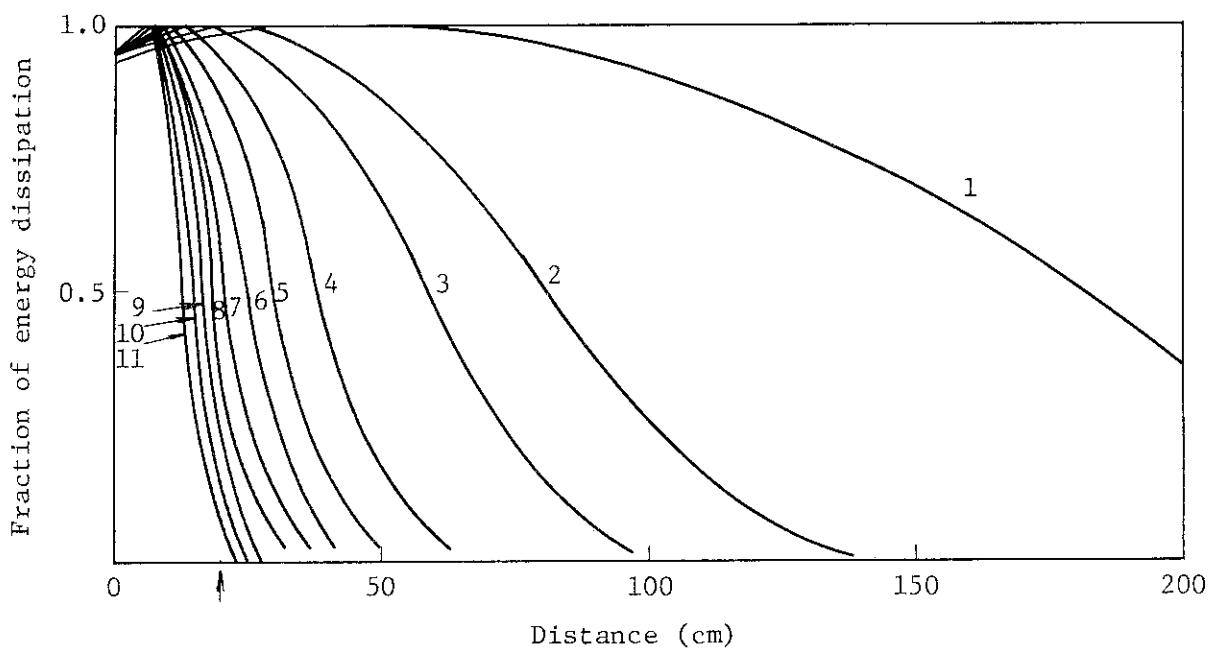


Fig. 8 The electron energy dissipation curves as a function of CO concentration; 1, 100 H₂ mol%; 2, 10 CO mol%; 3, 20 CO mol%; 4, 30 CO mol%; 5, 40 CO mol%; 6, 50 CO mol%; 7, 60 CO mol%; 8, 70 CO mol%; 9, 80 CO mol%; 10, 90 CO mol% and 11, 100 CO mol%. Electron energy, 600 keV; total pressure, 8,000 Torr. The transverse axis was plotted as a function of pass length of electron beam in the vessel. The arrow in figure indicates the bottom of irradiation vessel.

III. 実験結果と考察

1. 圧力効果

1.1 ガス組成 25 CO mol % の場合

1,000 Torr から 10,000 Torr の圧力範囲で CO 組成 25 mol % の CO-H₂ 混合気体の圧力と生成物収量の関係を調べた。25 CO mol % で実験を行ったのは、この組成で炭化水素および含酸素化合物の収量が大きいことが見出された¹⁾ ことによる。混合気体の圧力と主要生成物収量との関係を、Table 7 に batch 当りの収量 (μ mol/batch) で、また Table 8 に G 値で示した。

(a) 炭化水素

Fig. 9 に圧力と炭化水素生成 G 値との関係を示した。表および図から明らかなように主要な生成炭化水素はメタン (以下 CH₄ と略記) であり、その他に少量であるがエチレン (C₂H₄)、エタン (C₂H₆)、プロパン (C₃H₈) およびブタン (C₄H₁₀) などの生成も認められた。1,080 Torr における CH₄ 生成の G 値 [以下 G (CH₄) と略記] は 0.75 であり、この値は常圧循環方式の実験 (25 CO mol %, 1,000 Torr) で得た値 0.68²⁾ と比較的良く一致していた。圧力を 1,080 Torr から 9,470 Torr まで昇圧すると G (CH₄) は 0.75 から 0.68 まで減少した。これと同様な圧力効果が常圧循環方式の実験 (15 CO mol %) でも認められており 450 から 1,510 Torr の圧力変化により G 値は 0.75 から 0.50 へと減少した。

C₂H₆ 生成の G 値 [G (C₂H₆)] も 1,080 Torr から 9,480 Torr へ昇圧すると 0.043 から 0.015 へと、ほぼ 65 % 減少した。同様な効果は、常圧循環方式の実験 (15 CO mol %) でも認められており、450 から 1,510 Torr まで昇圧すると G (C₂H₆) は 0.10 から 0.036 まで約 61 % 減少した。

C₃ 以上の炭化水素の生成 G 値も圧力の増加とともに減少した。

圧力の増加とともに炭化水素の生成 G 値が減少するのは、炭化水素生成物の前駆体が圧力が高くなると炭化水素以外の生成物、例えば含酸素化合物の生成のために消費されるためであろう。

(b) 含酸素化合物

(1) アルデヒド類および関連化合物

Fig. 10 に圧力とアルデヒド類の生成 G 値との関係を、Fig. 11 にトリオキサン、テトラオキサン、グリオキザールおよびビアセチルの生成 G 値と圧力の関係を示した。

(1.a) ホルムアルデヒド (HCHO) 1,080 Torr から 9,470 Torr までの昇圧で G (HCHO) は 1.11 から 2.04 へと増加した。実験条件が異なるために細かい比較はできないが、このように圧力と共に G (HCHO) が増加する傾向は非循環バッチ式照射実験 (15 CO mol %, 1,000 Torr -23°C で 1.0, 5,000 Torr -30°C で 1.7)³⁾ および常圧循環式照射実験 (1,000 Torr で 1.8, 1,500 Torr で 2.6)⁴⁾ にも認められた。なお、1,080 Torr で得た G (HCHO) の 1.1 は、非循環バッチ式照射実験で 1,000 Torr で得た値 1.0 と良く一致している。

(1.b) アセトアルデヒド (CH₃CHO) 5,180 Torr まで G (CH₃CHO) は圧力と共に増加した。さらに昇圧すると 6,490 Torr で 1.01, 9,470 Torr で 0.38 と低下した。この G (CH₃-

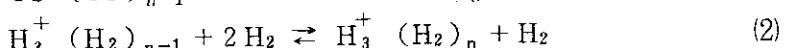
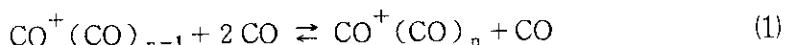
CHO) の低下原因の一部は 4.1 温度依存性の項に述べるように G (CH₃CHO) が正の温度依存性を示すこと、および 9,470 Torr の実験の反応温度が 1°C に低下していたことによると考えられる。従って昇圧による G (CH₃CHO) の低下は実際にはこれほど大きくないであろう。なお非循環バッチ式の実験結果も 6,260 Torr で G (CH₃CHO) が抑制されたが、この場合も同様な理由によるのである。1,080 Torr で得た G (CH₃CHO) の 0.58 は、常圧循環方式の照射実験で同じ組成を用いて得た 0.52 とほぼ等しく、25 CO mol % の場合にこの圧力での G (CH₃CHO) がこの程度の値であることは間違いないと思われる。

(1.c) プロピオンアルデヒド (C₂H₅CHO) およびブチルアルデヒド (C₃H₇CHO)
いづれも昇圧すると G (C₂H₅CHO) および G (C₃H₇CHO) は低下した。この傾向はすでに述べた C₂ 以上の炭化水素生成 G 値が昇圧と共に低下していく傾向と一致しており、CO-H₂ 混合気体の場合には高圧では、炭化水素鎖が延びる反応よりも CO との反応が優先して起ることを意味していると考えられる。

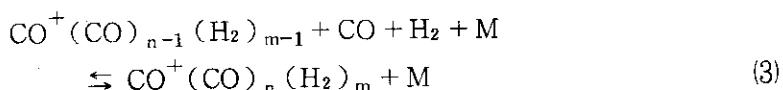
(1.d) トリオキサン HCHO の環状 3 量体の Trioxane は、1,080 Torr から 7,970 Torr への昇圧により、G (Trioxane) は 0.36 から 0.39 となった。9,470 Torr の G (Trioxane) は 0.56 と大きくなっているが、Trioxane および次に述べる Tetraoxane の生成反応は温度効果が著しく⁵⁾、低温で照射した場合の方が G 値が高くなること、9,470 Torr における反応が、1°C で進んだことも考慮すると、やはり昇圧による G 値の変化は小さいと考えて良い。この傾向は非循環バッチ式の実験結果と一致している。

(1.e) テトラオキサン HCHO の環状 4 量体である Tetraoxane の G 値は 1,080 Torr から 9,470 Torr への昇圧に伴って 0.02 から 0.26 へと増加した。昇圧と共に G (Tetraoxane) が高くなるのは、非循環バッチ式照射実験の結果 (632 Torr, 0.08 : 6,260 Torr, 0.56) とも一致している。非循環バッチ式の実験結果と比較してこの実験の場合の G 値が低いのは、照射温度が高いこと (非循環バッチ式実験 -25°C、本実験 29~1°C) と、Tetraoxane の蒸気圧が低いために、バッチ式照射実験に比べて循環経路が長い本実験の場合には TEOX は経路の途中に付着して、短時間では採取が困難なことによるものであろう。

Horton ら⁶⁾ は、式(1)に示したような CO のクラスターイオンについてイオン平衡の圧力依存性を調べ、CO⁺(CO)_n イオン (n = 0, 1, 2 および 3) の存在割合が CO の圧力により著しく変化することを示した。また Hiraoka ら⁷⁾ は、式(2)に示すようなクラスターイオンについて、イオン平衡定数を決定している。



CO-H₂ 混合気体中にも照射により CO のクラスターイオン CO⁺(CO)_n が生成し、これにいくつかの H₂ 分子が会合して CO⁺(CO)_n(H₂)_m と表わされるクラスターイオンが生成し、このクラスターイオンは混合気体中で短時間ではあるが式(3)のような平衡状態が成立すると考えている。(ここで M は 3 体反応における第 3 体を意味している) 混合気体の圧が高くなると式(3)の平衡によりクラスターイオンの大きさも増加し、クラスターイオンと中性分子の衝突あるいは中和に



より解離が起る場合にも Trioxane より Tetraoxane がより生成し易いと考えられる。この実験の結果も上に記した考察に矛盾しない。

(1. f) グリオキザール (HCO_2) 昇圧すると, $(\text{HCO})_2$ の G 値は低下した。非循環バッチ式照射の場合にも 996 Torr から 6,260 Torr への昇圧に伴い G (HCO_2) は 0.030 から 0.012 へと低下した。

(1. g) ビアセチル (CH_3CO)₂ ビアセチルの場合も, 昇圧により G 値は低下した。

(2) カルボン酸

Fig. 12 にギ酸などのカルボン酸とメタノールおよびギ酸エステルの生成 G 値と圧力の関係を示した。

(2. a) ギ酸 (HCOOH) 昇圧しても G (HCOOH) は, ほとんど変化しなかった。常圧循環方式および非循環バッチ方式の実験の場合も圧力変化による G (HCOOH) の大きな変化は認められなかった。

(2. b) 酢酸 (CH_3COOH) 1,080 Torr から 9,470 Torr への昇圧により, G (CH_3COOH) は 0.03 から 0.33 へと増加しており, 圧力による G 値の増加率は TEOX に次いで大きかった。

(3) アルコール

(3. a) メタノール (CH_3OH) 圧力による G 値のばらつきが大きいが, 昇圧による G (CH_3OH) の変化は小さかった。非循環バッチ式照射の場合も G (CH_3OH) の圧力依存性 (632 Torr で 0.23, 6,260 Torr で 0.22) は小さかった。常圧循環式照射実験の場合⁸⁾ G(CH_3OH) は圧と共に低下した。

(4) エステル類

(4. a) ギ酸メチル (HCOOCH_3) 実験誤差が大きいが, 昇圧すると G (HCOOCH_3) は僅かに低下した。常圧循環方式の実験の場合にも同様な傾向が認められた。

(4. b) ギ酸エチル (HCOOC_2H_5) および酢酸メチル ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) いづれも昇圧すると G (HCOOC_2H_5) および G ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) は低下した。

ここに記した結果から明らかのように, 1,080 Torr らら 9,470 Torr まで昇圧すると, C_2 以上の炭化水素や ($\text{HCO})_2$ のような例を除くと多くの生成物でその G 値は一定か或は増加している。従って圧力を高くすることにより Space-time yield を大きくすることが可能となる。

このために以後の実験は, 本装置を用いて安全に実施できる最高圧力である 8,000 Torr (絶対圧, 9.1 kg/cm²) で行うこととした。

1.2 ガス組成 55 CO mol % の場合

1. 1 で記したように 25 CO mol % の照射実験結果は, 圧力の高い方が Space-time yield を大きくすることができますを明らかにした。しかし CH_3CHO は, 8,000 Torr 以上に昇圧すると G (CH_3CHO) は 6,400 Torr で照射した場合よりも低下した。II. 1.5 で記したように装置の一部分を改造して温度効果実験の再検討を行った機会にこの点を再検討するためと, これまで検討していなかった 55 CO mol % の圧力効果を調べるためにこの実験を行った。

55 CO mol % の CO-H₂ 混合気体の圧力と主要生成物収量の関係を, Table 9 に batch 当りの収量 (μmol) で, また Table 10 に G 値で示した。

(a) 炭化水素

Fig. 13 に炭化水素生成のG値と圧力との関係を示した。25 mol %の場合と同様に、昇圧するとG (CH₄) は低下した。圧力を2,000 Torr から8,000 Torr まで変化した場合のG (CH₄) の低下は、25 CO mol %の場合8%であったのと比較すると、55 CO mol %の場合には21%となり、CO濃度の高い場合の方がG (CH₄) の低下が著しかった。

生成量は少ないが、C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ およびC₃H₈ のG値も圧力が高くなると25 CO mol %の場合よりも大きな割合で減少した。

これらの結果は、1.1で述べたように炭化水素生成の先駆体とCOとの反応はCO濃度が高い方が起り易いことを表している。

(b) 含酸素生成物

(1) アルデヒド類および関連化合物

Fig. 14 にアルデヒド類、Fig. 15 にTrioxane, Tetraoxane, (HCO)₂ および(CH₃CO)₂ の生成G値と圧力との関係をそれぞれ示した。

(1.a) HCHO 2,000 Torr から8,000 Torr まで昇圧すると、25 CO mol %の場合と同様にG (HCHO) は約20%増加した。

(1.b) CH₃CHO 6,000 Torr までは圧力と共にG (CH₃CHO) は増加した。さらに圧力を上げてもG (CH₃CHO) は一定値となり、25 CO mol %の場合に見られたようなG値の低下は認められなかった。

(1.c) C₂H₅CHO およびC₃H₇CHO 25 CO mol %の場合とは異なって昇圧に伴うG値の低下は認められず、G (CH₃CHO) に似た傾向となり、6,000 Torr まではG (C₂H₅CHO) およびG (C₃H₇CHO) は増加したが、それ以上の圧力では一定値となった。

(1.d) Trioxane 55 CO mol %の場合は、2,000 Torr から8,000 Torr までの昇圧でG (Trioxane) は1.5倍となった。

(1.e) Tetraoxane 2,000 Torr から8,000 Torr まで昇圧すると、25 CO mol %の場合にはG (Tetraoxane) は4倍以上増加したが、55 CO mol %の場合は1.5倍のみの増加となつた。従って Tetraoxane 生成に対する圧力効果は、原料気体組成により異なることが判った。

(1.f) (HCO)₂ 25 CO mol %の場合と同様に昇圧するとG (HCO)₂ は低下した。

(1.g) (CH₃CO)₂ 25 CO mol %の場合と異なり、昇圧するとG (CH₃CO)₂ は増加した。

(2) カルボン酸

Fig. 16 にカルボン酸の生成G値と圧力の関係を示した。ギ酸、酢酸、プロピオン酸(C₂H₅-COOH) および酪酸(C₃H₇COOH) のG値はいずれも4,000 Torr までは増加し、それ以上昇圧しても一定値となつた。

(3) アルコール類およびHCOOCH₃

Fig. 17 にアルコール類およびHCOOCH₃ の生成G値と圧力の関係を示した。

(3.a) CH₃OH およびエチルアルコール(C₂H₅OH) いづれも4,000 から6,000 Torr までのG値が高くなり、それよりも圧力が低い場合も、また高い場合もG値は低下した。

(3.b) HCOOCH₃ G (HCOOCH₃) は4,000 Torr まで増加し、それ以上圧力が高くな

ると一定値となった。

ここに示した実験結果は、25 CO mol %での圧力効果実験結果と全体の傾向はほぼ一致している。しかし有用な C₂ 化合物と考えている CH₃CHO の生成については、組成依存性の実験結果(III.3)によれば 55 CO mol %, 8,000 Torr における G(CH₃CHO) は約 2 であり、この実験で得られた G(CH₃CHO) の 0.7 とは異なっている。組成依存性の実験を行った 55 CO mol %, 8,000 Torr の実験結果で得られた生成物収量を今回の実験の結果と比較すると、HCHO, CH₃-CHO, CH₃OH, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂ などは今回の実験で生成量が少くなつたが、一方 CH₄, C₂H₅CHO および CH₃COOH などはむしろ今回の実験の方が生成量が多くなっている。このように同じ組成および圧力で行った実験結果にかなり不一致が見られるが、今回の実験結果は、CO-H₂ 混合気体に O₂ を添加した実験結果⁹⁾と合っている。このため今回の実験で G(CH₃CHO) が低下した原因の一つとしては、実験に使用した原料気体中の O₂ 含量が、従来使用してきた原料気体よりも多いことが考えられる。しかし原料気体中に微量に含まれている O₂ 量の定量は行っていないので確証は得ていない。

References

- 1) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M 7899, 53 (1978).
- 2) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 39 (1978).
- 3) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 8 (1978).
- 4) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 40 (1978).
- 5) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 18 (1978).
- 6) R.L. Horton, J.L. Franklin and E. Mazzeo, J. Chem. Phys., 62 1739 (1975).
- 7) K. Hiraoka and P. Kebarle, J. Chem. Phys., 63, 1688 (1975).
- 8) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M 7899, 56 (1978).
- 9) S. Sugimoto, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 34, 559 (1983).

Table 7 Effect of total pressure on the amounts of products from CO-H₂ mixture (25 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	1,080 0.14	2,190 0.29	3,540 0.47	5,180 0.69	6,490 0.85	9,970 1.06	9,470 1.26
Charge	(mol)	0.58	1.18	1.90	2.79	3.49	4.29	5.10
Concentration	(mol%)	24.07	25.11	24.85	25.86	25.57	25.84	25.55
Irradiation condition	Time (sec)	400.0	400.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
	Temperature (°C)	20.7	24.4	17.6	18.7	29.3	21.0	1.0
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	53.17	52.70	26.40	26.19	26.24	26.18	26.24
Dose	(Mrad)	85.18	84.43	42.30	41.96	42.03	41.97	42.04
Product		μmol/vessel in 200 sec irradiation						
CH ₄		159.11	282.51	518.64	784.76	917.65	1,098.64	1,305.11
C ₂ H ₄		0.55	0.98	4.05	4.78	4.56	9.28	4.90
C ₂ H ₆		9.11	12.79	19.74	23.07	36.61	22.06	28.83
C ₃ H ₆		1.08	1.44	2.39	1.38	0.96	3.62	4.57
C ₃ H ₈		1.08	1.44	2.39	1.38	0.96	3.62	4.57
iso-C ₄ H ₁₀		0.96	1.79	1.43	2.90	1.70	1.58	0.49
n-C ₄ H ₁₀		0.96	1.79	1.43	2.90	1.70	1.58	0.49
HCHO		236.50	694.30	1,242.82	2,097.42	2,643.24	2,231.63	3,921.89
CH ₃ CHO		123.75	357.05	656.45	1,174.63	1,335.78	880.32	726.19
C ₂ H ₅ CHO		23.53	31.74	27.60	75.12	42.73	23.54	19.32
C ₃ H ₇ CHO		9.53	14.76	15.53	25.68	39.35	12.92	29.04
HCOOH		14.88	84.35	60.61	96.97	146.67	123.21	196.67
CH ₃ COOH		6.44	29.63	108.22	36.32	219.80	336.47	636.44
C ₂ H ₅ COOH								
C ₃ H ₇ COOH								
CH ₃ OH		93.94	266.74	410.19	532.68	348.04	414.93	891.17
C ₂ H ₅ OH								
(HCO) ₂		7.93	28.35	24.27	47.89	65.02	36.83	62.67
(CH ₃ CO) ₂		4.23	5.57	9.90	18.78	10.19	7.43	45.87
HCOOCH ₃		25.90	159.81	63.68	339.56	113.13	203.94	154.36
HCOOC ₂ H ₅		5.41	22.29	12.28	27.75	17.31	17.38	12.93
CH ₃ COOCH ₃		2.93	21.28	10.65	28.62	30.77	19.76	13.65
C ₃ O ₂		5.06	31.99	23.26	65.53	194.50	8.42	15.35
Trioxane		76.67	167.16	231.29	380.75	568.60	631.09	1,071.46
Tetraoxane		4.24	27.03	23.16	78.45	127.53	237.24	501.19
Total organic product		811	4,444	3,470	5,856	6,890	6,362	9,643
H ₂ O		88.37	230.75	109.56	129.32	128.37	208.09	131.48
CO ₂		47.24	52.93	28.93	54.27	31.78	69.79	117.73

Conditions: accelerating voltage, 800 keV; beam current, 2 mA; flow rate, 60 Nl/min at 1,080 Torr ~ 490 Nl at 9,470 Torr.

Table 8 Effect of total pressure on the G values of products from H₂-CO mixture (25 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	1,080 0.14	2,190 0.29	3,540 0.47	5,180 0.67	6,490 0.85	7,970 1.06	9,470 1.26
Charge	(mol)	0.58	1.18	1.90	2.79	3.49	4.29	5.10
Concentration	CO (mol%)	24.07	25.11	24.85	25.86	25.57	25.84	25.55
Irradiation condition	Time (sec)	400.00	400.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00
	Temperature (°C)	20.70	24.40	17.60	18.70	29.30	21.00	1.00
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	53.17	52.70	26.40	26.19	26.24	26.18	26.24
Dose	(Mrad)	85.18	84.43	42.30	41.96	42.03	41.94	42.04
Product	G value							
CH ₄	0.75	0.64	0.73	0.74	0.70	0.67	0.68	
C ₂ H ₄	0.0026	0.0022	0.0057	0.0045	0.0034	0.0057	0.0025	
C ₂ H ₆	0.043	0.029	0.028	0.021	0.027	0.013	0.015	
C ₃ H ₆								
C ₃ H ₈	0.0051	0.0033	0.0033	0.0013	0.0007	0.0022	0.0024	
iso-C ₄ H ₁₀								
n-C ₄ H ₁₀	0.0045	0.0041	0.0020	0.0027	0.0013	0.0010	0.0003	
HCHO	1.11	1.58	1.75	1.98	2.00	1.37	2.04	
CH ₃ CHO	0.58	0.81	0.93	1.11	1.01	0.54	0.38	
C ₂ H ₅ CHO	0.11	0.072	0.039	0.071	0.032	0.014	0.010	
C ₃ H ₇ CHO	0.045	0.033	0.022	0.024	0.030	0.0079	0.015	
HCOOH	0.070	0.19	0.085	0.091	0.11	0.075	0.10	
CH ₃ COOH	0.030	0.067	0.15	0.034	0.16	0.20	0.33	
C ₂ H ₅ COOH								
C ₃ H ₇ COOH								
CH ₃ OH	0.44	0.63	0.58	0.50	0.26	0.25	0.46	
C ₂ H ₅ OH								
(HCO) ₂	0.037	0.064	0.034	0.045	0.049	0.022	0.032	
(CH ₃ CO) ₂	0.020	0.020	0.014	0.018	0.0077	0.0045	0.024	
HCOOCH ₃	0.12	0.36	0.090	0.32	0.086	0.12	0.080	
HCOOC ₂ H ₅	0.025	0.050	0.017	0.026	0.013	0.010	0.0067	
CH ₃ COOCH ₃	0.014	0.048	0.015	0.027	0.023	0.012	0.0071	
C ₃ O ₂	0.024	0.072	0.033	0.062	0.015	0.0052	0.0080	
Trioxane	0.36	0.38	0.32	0.36	0.43	0.39	0.56	
Tetraoxane	0.020	0.061	0.032	0.074	0.097	0.14	0.26	
Total organic product	3.8	5.0	4.9	5.5	5.2	3.9	5.0	
H ₂ O	0.41	0.52	0.15	0.12	0.094	0.13	0.068	
CO ₂	0.22	0.12	0.040	0.051	0.024	0.043	0.061	

Conditions: accelerating voltage, 800 keV; beam current, 2 mA; flow rate, 60 Nl/min at 1,080 Torr ~ 490 Nl/min at 9,470 Torr.

Table 9 Effect of total pressure on the amounts of products from H₂-CO mixture (55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	2,110 0.28	4,060 0.54	6,050 0.81	8,080 1.08
Charge	(mol)	1.13	2.18	3.26	4.35
Concentration	CO (mol%)	55.35	53.69	54.04	55.25
Irradiation condition	Time (sec)	100.00	100.00	100.00	100.00
	Temperature (°C)	16.70	12.10	16.80	15.60
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	5.01	5.03	5.03	5.01
	(Mrad)	8.03	8.07	8.06	8.03
Product		(μmol/vessel)			
CH ₄		59.92	118.05	127.37	179.50
C ₂ H ₄		2.18	3.55	3.54	5.53
C ₂ H ₆		2.34	3.15	2.57	2.46
C ₃ H ₆		0.31	0.79	0.75	0.42
C ₃ H ₈		0.24	2.57	2.48	3.17
iso-C ₄ H ₁₀		0.19	0.64	3.33	2.46
n-C ₄ H ₁₀					
HCHO		85.73	204.20	265.90	412.50
CH ₃ CHO		18.51	172.49	328.15	429.10
C ₂ H ₅ CHO		3.64	24.52	43.80	53.67
C ₃ H ₇ CHO		1.21	2.09	2.16	6.86
HCOOH		2.46	9.55	12.71	19.68
CH ₃ COOH		1.87	19.00	35.11	55.20
C ₂ H ₅ COOH		1.71	4.26	4.26	6.80
C ₃ H ₇ COOH		0.28	1.15	0.76	1.69
CH ₃ OH		15.22	51.44	78.38	64.71
C ₂ H ₅ OH		0.52	1.71	2.06	1.41
(HCO) ₂		2.59	7.52	9.63	10.37
(CH ₃ CO) ₂		1.13	4.22	6.64	11.40
HCOOCH ₃		1.32	25.53	33.06	55.96
HCOOC ₂ H ₅		0.26	6.04	5.57	7.83
CH ₃ COOCH ₃		0.12	1.70	2.10	2.67
C ₃ O ₂		0.18	0.70	1.07	0.25
Trioxane		16.01	65.00	55.01	88.86
Tetraoxane		0.68	3.63	3.02	3.91
Total organic product		230	743	1,043	1,440
H ₂ O		233.94	165.06	269.09	208.76
CO ₂		194.40	206.70	151.00	295.30

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 110 Nl/min at 2,110 Torr ~ 440 Nl/min at 8,080 Torr.

Table 10 Effect of total pressure on the G value of product from H₂-CO mixture (55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	2,110 0.28	4,060 0.54	6,050 0.81	8,080 1.08
Charge	(mol)	1.13	2.18	3.26	4.35
Concentration	CO (mol%)	55.35	53.69	54.04	55.25
Irradiation condition	Time (sec)	100.00	100.00	100.00	100.00
	Temperature (°C)	16.70	12.10	16.80	15.60
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	5.01	5.03	5.03	5.01
	(Mrad)	8.03	8.07	8.06	8.03
Product		G value			
CH ₄		0.38	0.40	0.29	0.30
C ₂ H ₄		0.014	0.012	0.0081	0.0093
C ₂ H ₆		0.015	0.010	0.0058	0.0025
C ₃ H ₆		0.0019	0.0027	0.0017	0.0007
C ₃ H ₈		0.0015	0.0080	0.0056	0.0053
iso-C ₄ H ₁₀		0.0012	0.0021	0.0076	0.0041
n-C ₄ H ₁₀					
HCHO		0.50	0.70	0.61	0.69
CH ₃ CHO		0.12	0.59	0.75	0.72
C ₂ H ₅ CHO		0.023	0.084	0.10	0.090
C ₃ H ₇ CHO		0.0078	0.0071	0.0049	0.011
HCOOH		0.015	0.033	0.029	0.033
CH ₃ COOH		0.012	0.065	0.080	0.057
C ₂ H ₅ COOH		0.011	0.015	0.0097	0.011
C ₃ H ₇ COOH		0.0018	0.0039	0.0017	0.0028
CH ₃ OH		0.098	0.18	0.18	0.11
C ₂ H ₅ OH		0.0033	0.0058	0.0047	0.0023
(HCO) ₂		0.017	0.026	0.022	0.017
(CH ₃ CO) ₂		0.0072	0.014	0.015	0.019
HCOOCH ₃		0.0085	0.087	0.075	0.094
HCOOC ₂ H ₅		0.0014	0.020	0.012	0.013
CH ₃ COOCH ₃		0.0007	0.0059	0.0048	0.0040
C ₃ O ₂		0.0012	0.0024	0.0024	0.0004
Trioxane		0.10	0.22	0.13	0.15
Tetraoxane		0.0043	0.012	0.0069	0.0066
Total organic product		1.49	2.54	2.38	2.42
H ₂ O		1.44	0.56	0.61	0.35
CO ₂		1.25	0.71	0.34	0.50

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 110 Nl/min at 2,110 Torr ~ 440 Nl/min at 8,080 Torr.

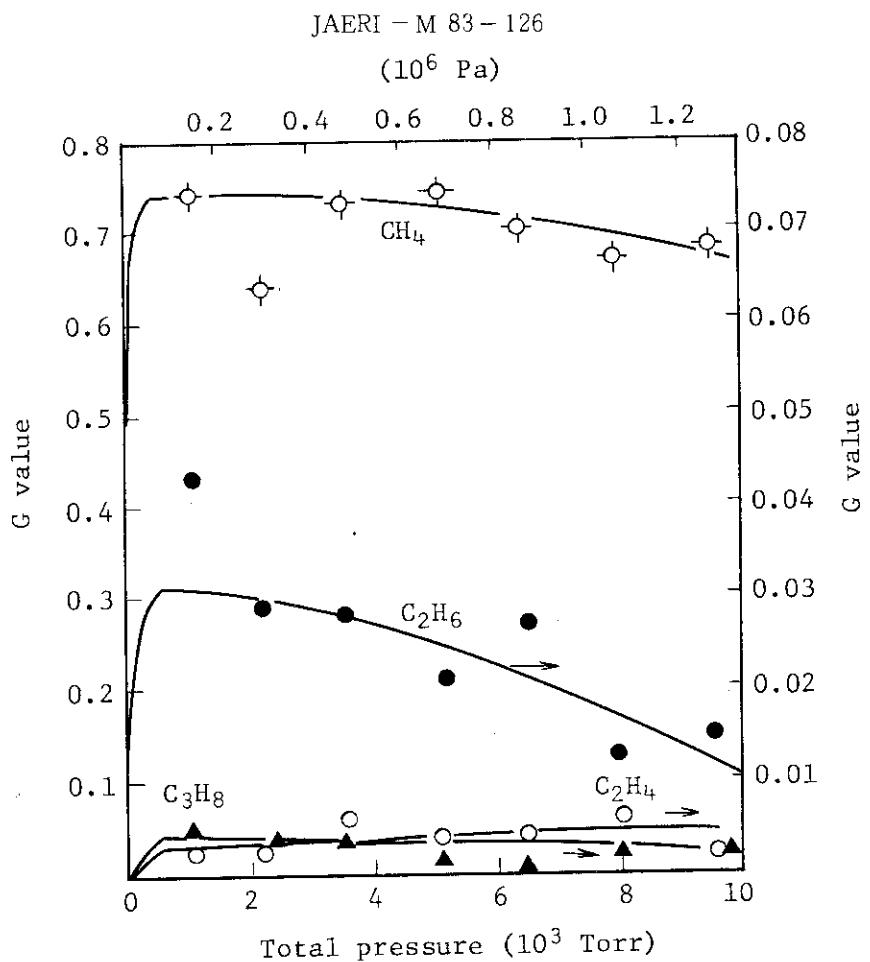


Fig. 9 G values of hydrocarbons as a function of total pressure; CO content, 25 mol%; accelerating voltage, 800 keV.

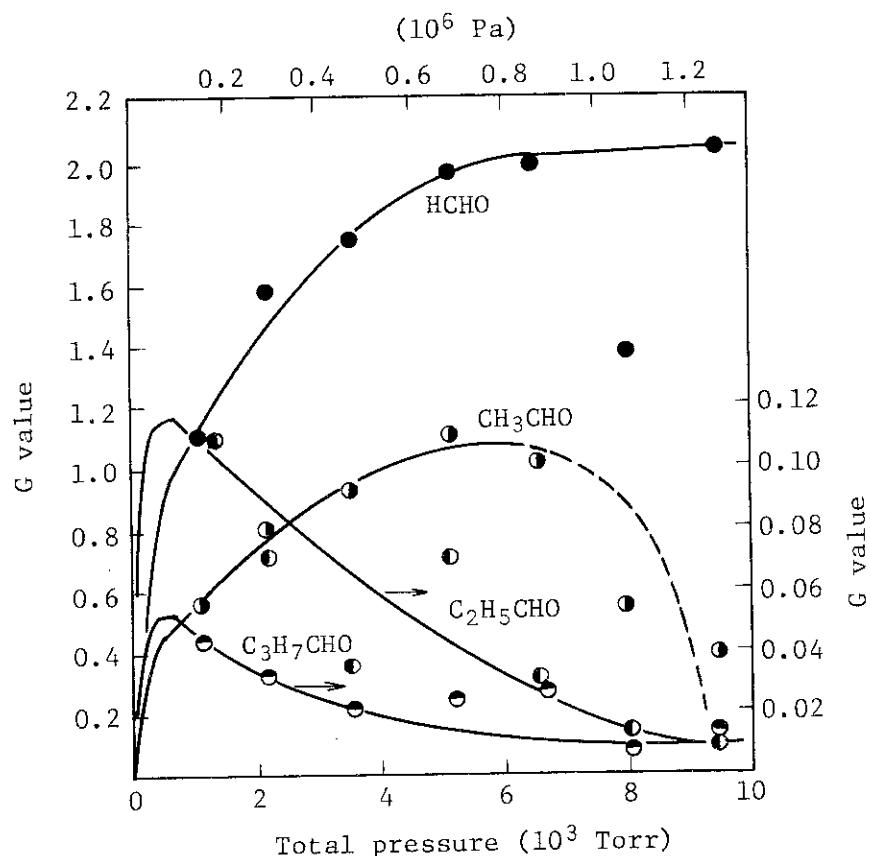


Fig. 10 G values of aldehydes as a function of total pressure; CO content, 25 mol%; accelerating voltage, 800 keV.

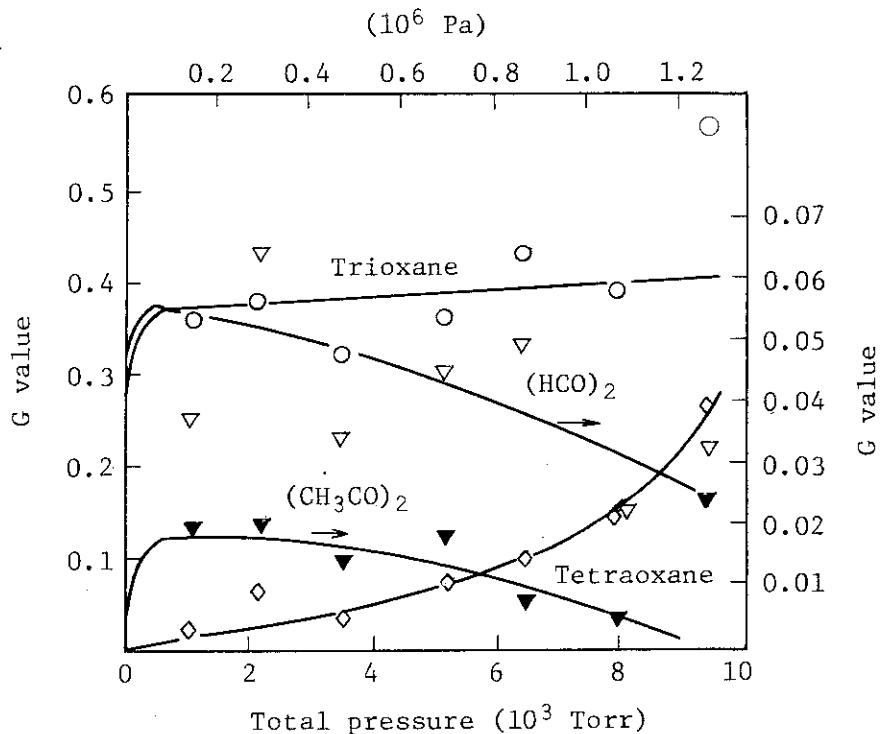


Fig. 11 G values of cyclic ethers, glyoxal and biacetyl as a function of total pressure; CO content, 25 mol%; accelerating voltage, 800 keV.

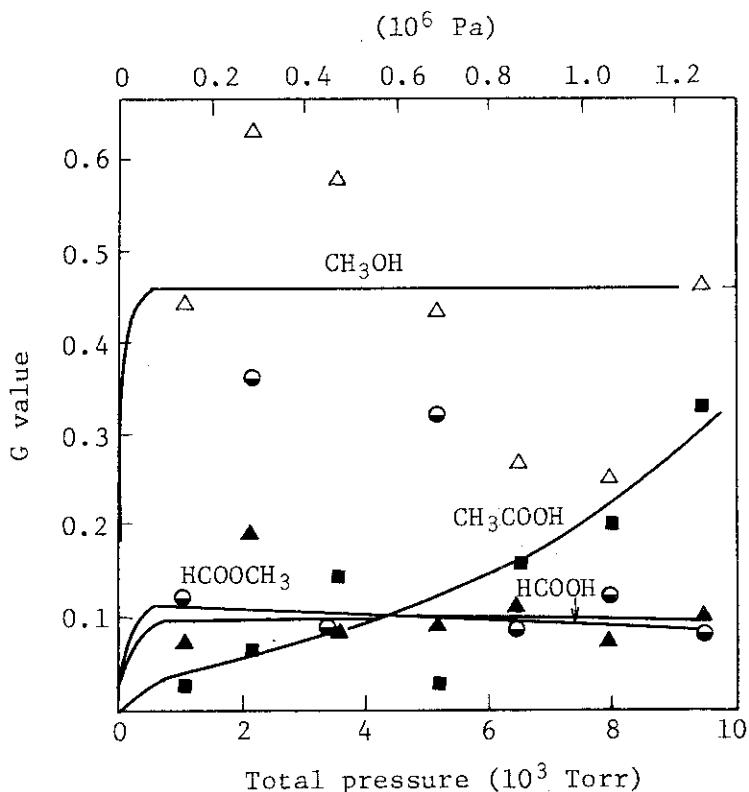


Fig. 12 G values of carboxylic acids, methanol and methyl formate as a function of total pressure; CO content, 25 mol%; accelerating voltage, 800 keV.

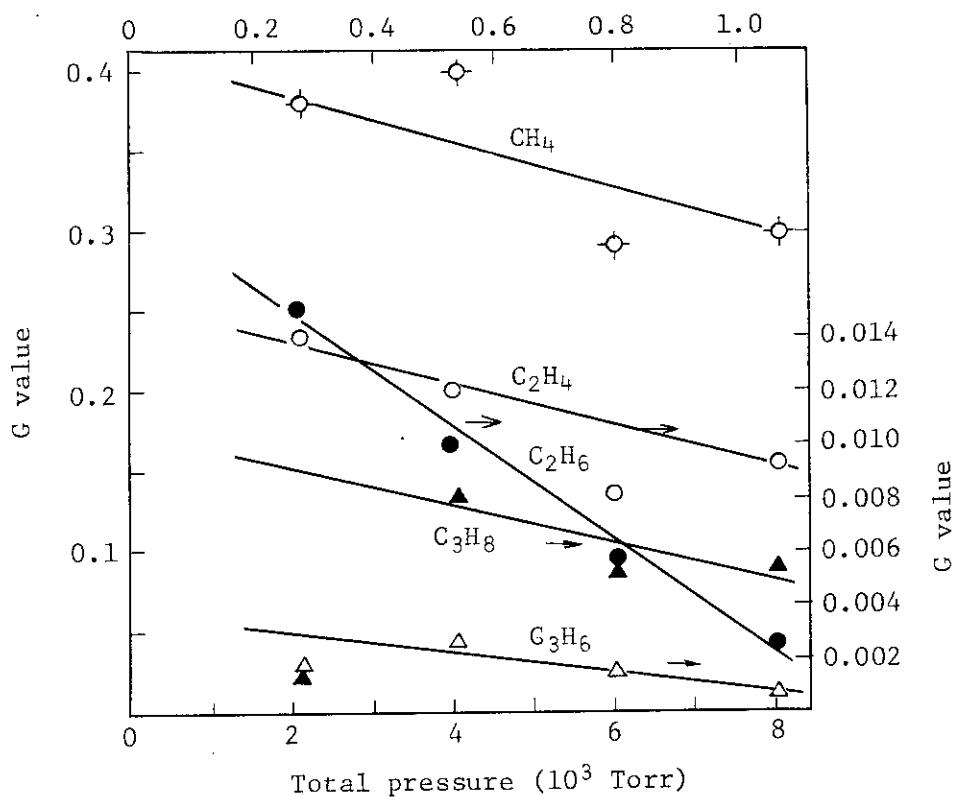
(10^6 Pa) 

Fig. 13 G values of hydrocarbons as a function of total pressure; CO content, 55 mol%; accelerating voltage, 600 keV.

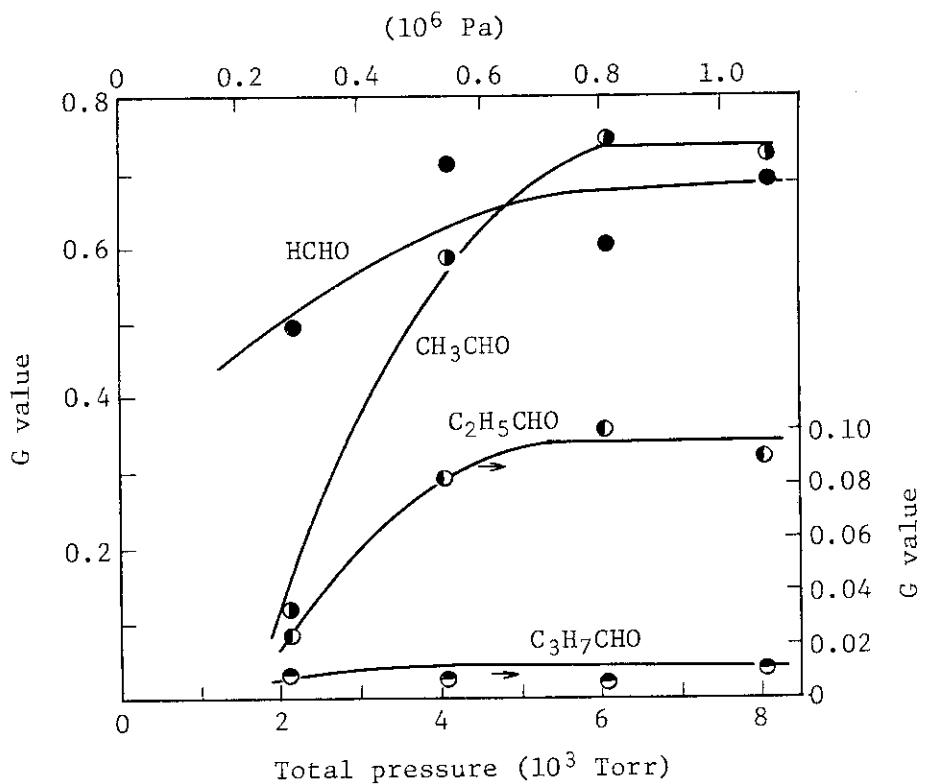


Fig. 14 G values of aldehydes as a function of total pressure; CO content, 55 mol%; accelerating voltage, 600 keV.

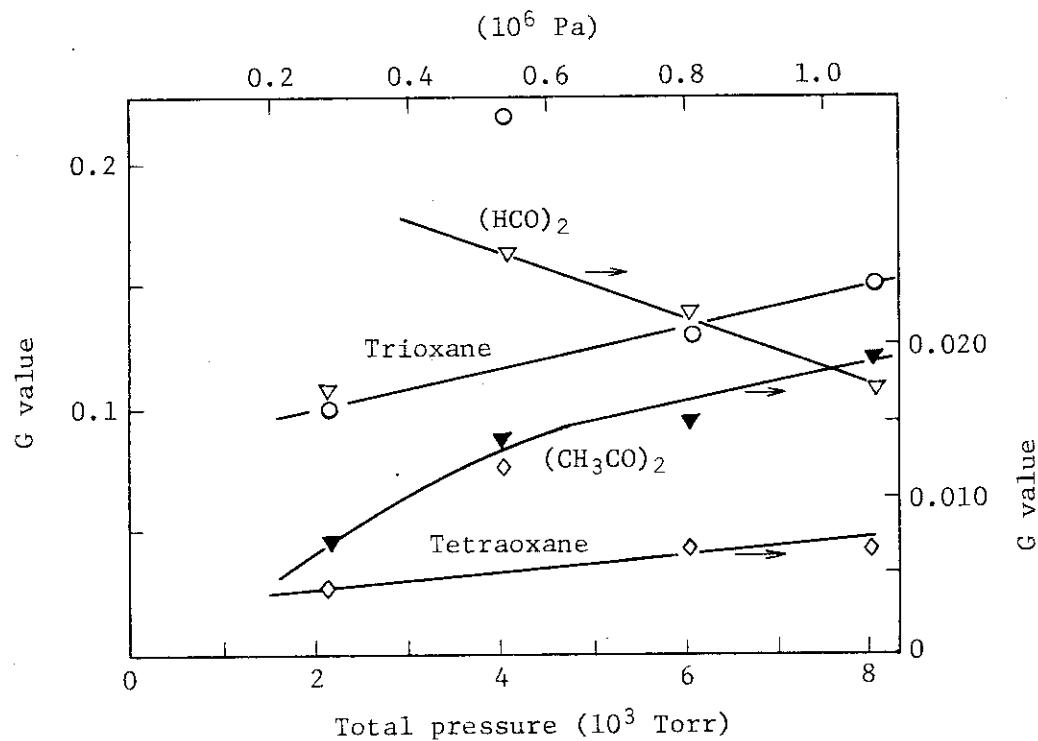


Fig. 15 G values of cyclic ethers, glyoxal and biacetyl as a function of total pressure; CO content, 55 mol%; accelerating voltage, 600 keV

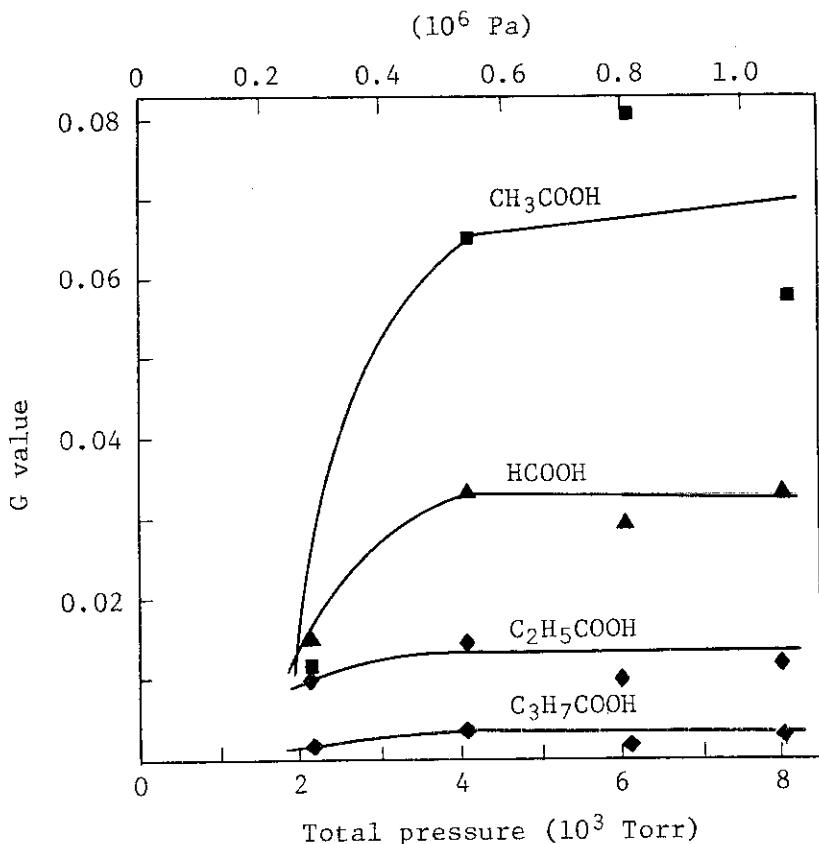


Fig. 16 The G values of carboxylic acids as a function of total pressure; CO content, 55 mol%; accelerating voltage, 600 keV.

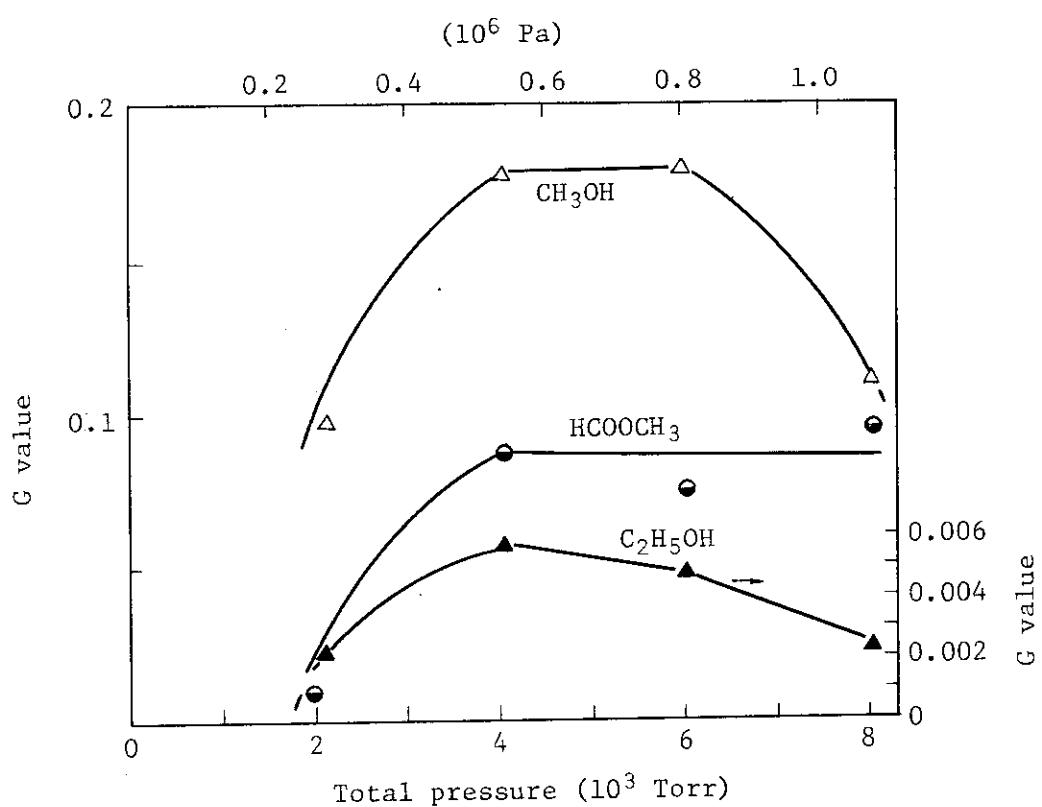


Fig. 17 The G values of alcohols and methyl formate as a function of total pressure; CO content, 55 mol%; accelerating voltage, 600 keV.

2. 照射時間変化

2.1 ガス組成 25 CO mol % の場合

25 CO mol % における原料気体圧力と生成物収量との関係を調べる実験は、加速電圧 800 KeV、電流 2 mA、照射時間 200～400 秒で行った。この実験において主要生成物の生成量が 200 秒程度の短時間に level-off していないかどうか、照射時間と生成物収量との間にどのような関係があるかを調べることを目的として本実験を行った。圧力は 8.000 Torr である。長時間照射による原料気体の温度上昇を防ぐために電流は 1 mA を用いた。

照射時間と原料気体 100 ℥ NTP 当りの生成物収量との関係を Table 11 (収量, μmol) および Table 12 (G value) に示した。

(a) 炭化水素

Fig. 18 に照射時間と炭化水素生成物収量との関係を示した。 CH_4 の収量は照射時間に関してほぼ直線的に増加した。 C_2H_4 , C_2H_6 および C_3H_8 の収量はいづれも照射時間の長い方が大きくなつた。これは照射容器内の CH_4 濃度が高い方が C_2 以上の炭化水素の生成に有利なためと考えられる。

(b) 含酸素生成物

Fig. 19 にアルデヒド類の収量と照射時間の関係を、Fig. 20 に Tri oxane, Tetraoxane, $(\text{HCO})_2$ および $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ の収量と照射時間の関係をそれぞれ示した。

HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ および $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ などのアルデヒド類、Tetraoxane, $(\text{HCO})_2$ および $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ は照射時間が長くなると生成量の増加率は低下した。照射によって得られた生成物が再照射され他の物質に変化したり分解したりするためであろう。一方 Tri oxane は 800 秒までの照射で、生成量は時間に関して直線的に増加した。

HCOOH , CH_3OH および HCOOCH_3 の生成量と照射時間の関係を Fig. 21 に示した。 HCOOH および HCOOCH_3 は照射時間の長い方が収量は増加した。 CH_3OH は照射時間に対して直線的に生成量が増加した。

2.2 ガス組成 55 CO mol % の場合

全圧 8.000 Torr, CO 組成 55 mol % における照射時間と生成物収量の関係を、照射時間を 25 秒から 800 秒まで変化して調べた。

照射時間と生成物収量との関係を Table 13 に原料気体 100 ℥ 当りの収量 (μmol) で、また Table 14 に G 値で示した。

(a) 炭化水素

照射時間と炭化水素収量との関係を Fig. 22 に示した。

図から明らかなように、 CH_4 の生成量は照射時間が 200 秒以上になると次第に level-off する傾向を示した。 C_2H_6 および C_3H_8 の生成量は、25 mol % における実験結果と同様に照射時間の長い方が大きくなつた。しかし、不飽和炭化水素である C_2H_4 の生成量はもっとも変化が著しく、照射時間 100 秒以上ではほぼ一定値となり生成量の増加はなかった。

(b) 含酸素化合物

Fig. 23 にアルデヒド類の生成量と照射時間の関係を示した。アルデヒド類の生成量はいづれも照射時間が長くなると level-off する傾向を示した。ただその割合はアルデヒドの種類により異なっていて、 HCHO は照射時間が増加しても生成量低下の割合は少なかった。一方、この研究における目的生成物の一つである CH₃CHO の生成量の低下の割合は時間と共に著しく大きくなり、 25 秒照射した場合の G (CH₃CHO) が 2.9 であるのに対して、 200 秒照射すると 1 以下となった。この結果は、 CH₃CHO は照射のごく初期に採取しなくてはいけないことを示している。

Fig. 24 に Trioxane, Tetraoxane, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の生成量と照射時間の関係を示した。25 CO mol % における実験結果と同様に Trioxane は照射時間に対して直線的に生成量が増加した。Tetraoxane, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の生成量は照射時間が長くなると level-off する傾向を示した。

カルボン酸、 CH₃OH および HCOOCH₃ の生成量と照射時間の関係を Fig. 25 に示した。 HCOOH は照射時間が長い方が生成量が多くなった。測定値のばらつきが大きいが CH₃COOH も HCOOH と同じ傾向を示した。CH₃OH は、ほぼ直線的に生成量が増加した。25 CO mol % の場合と異なり、 HCOOCH₃ の生成量は照射時間が長くなると level-off する傾向が現われた。

2.3 4,000 Torr, ガス組成 55 CO mol % の場合

2.1 および 2.2 に述べた照射時間変化の実験結果はいづれも全圧 8,000 Torr における結果である。圧力を変化した場合に照射時間と生成量の関係がどのように変化するかを調べるために全圧 4,000 Torr, CO 組成 55 mol % における生成量と照射時間の関係を検討した。

照射時間と生成物収量との関係を、 Table 15 に収量 ($\mu\text{mol} / 100 \ell \text{ reactant NTP}$) で、 Table 17 に G 値でそれぞれ示した。また Fig. 26 に炭化水素、 Fig. 27 にアルデヒド類、 Fig. 28 に Trioxane, Tetraoxane, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂, Fig. 29 にカルボン酸類のそれについて生成物収量と照射時間の関係を図示した。

表および図から明らかなように、 4,000 Torr の実験結果は、同じ組成を用いて 8,000 Torr で行った実験結果と全体的な傾向は一致している。

G (CH₄) は照射線量にかかわらず 8,000 Torr の場合よりも大きくなかった。これは圧力が低いために炭化水素生成反応の前駆体と CO との反応の頻度が低下し、 C₂ 以上の含酸素化合物にならなかつたためであろう。

G (HCHO) および G (Trioxane) は低線量でも 8,000 Torr の場合よりも低下した。HCHO および Trioxane はいづれも原料気体の圧力が高い方が G 値が増加する傾向を持つ生成物であるので、原料気体の圧力が低いことの影響があらわれているものと考えられる。

生成物収量と照射時間の関係を示す実験結果は、ほとんどの生成物の収量は照射開始後短時間で level-off することを示している。従って、生成物を効率良く収集するためには、出来るだけ照射の初期に生成物を照射系外に取出すことが必要であろう。

Table 11 Effect of irradiation time on the amounts of products from H₂-CO mixture (25 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,920 10.56	7,970 10.62	7,960 10.61
Charge	(mol)	4.26	4.29	4.29
Concentration	CO (mol%)	25.37	25.09	25.37
Irradiation condition	Time (sec)	203.00	400.00	800.00
	Temperature (°C)	12.90	14.70	14.40
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	13.33	26.34	52.56
	(Mrad)	21.36	42.20	84.20
Product		(μmol/100L reactant NTP)		
CH ₄		498.49	1,027.69	1,937.98
C ₂ H ₄		7.42	10.81	33.06
C ₂ H ₆		29.27	62.67	131.52
C ₃ H ₆				
C ₃ H ₈		3.78	12.66	29.70
iso-C ₄ H ₁₀				
n-C ₄ H ₁₀		0.40	5.25	4.31
HCHO		2,529.61	3,599.44	6,346.85
CH ₃ CHO		477.31	988.06	1,251.85
C ₂ H ₅ CHO		24.68	34.28	62.93
C ₃ H ₇ CHO		13.45	36.58	50.35
HCOOH		68.98	148.22	548.19
CH ₃ COOH				
C ₂ H ₅ COOH				
C ₃ H ₇ COOH				
CH ₃ OH		335.89	1,119.98	1,251.80
C ₂ H ₅ OH				
(HCO) ₂		37.87	96.54	103.95
(CH ₃ CO) ₂		7.84	17.54	21.03
HCOOCH ₃		99.47	223.85	548.87
HCOOC ₂ H ₅		9.67	26.06	61.78
CH ₃ COOCH ₃		14.72	15.37	28.90
C ₃ O ₂		4.87	12.74	26.61
Trioxane		546.71	1,057.59	2,212.46
Tetraoxane		90.31	228.46	315.27
Total organic product		5,070	9,120	15,640
H ₂ O		131.51	262.58	472.26
CO ₂		87.18	113.34	242.69

Conditions: accelerating voltage, 800 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 450 Nl/min.

Table 12 Effect of irradiation time on the G values of products from H₂-CO mixture (25 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,920 1.05	7,970 1.06	7,960 1.06
Charge	(mol)	4.26	4.29	4.29
Concentration	CO (mol%)	25.37	25.09	25.37
Irradiation condition	Time (sec)	203.00	400.00	800.00
	Temperature (°C)	12.90	14.70	14.40
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	13.33	26.34	52.56
	(Mrad)	21.36	42.20	84.20
Product	G value			
CH ₄	0.58	0.61	0.58	
C ₂ H ₄	0.0087	0.0065	0.0098	
C ₂ H ₆	0.034	0.037	0.039	
C ₃ H ₆	0.0044	0.0076	0.0088	
C ₃ H ₈	0.0005	0.0030	0.0012	
iso-C ₄ H ₁₀	2.97	2.16	1.89	
n-C ₄ H ₁₀	0.56	0.59	0.37	
HCHO	0.029	0.020	0.018	
CH ₃ CHO	0.015	0.022	0.015	
C ₂ H ₅ CHO	0.081	0.089	0.16	
C ₂ H ₅ COOH	0.39	0.67	0.37	
C ₃ H ₇ COOH	0.044	0.058	0.031	
CH ₃ COOH	0.0092	0.010	0.0062	
C ₂ H ₅ OH	0.11	0.13	0.16	
(HCO) ₂	0.011	0.015	0.018	
(CH ₃ CO) ₂	0.017	0.0092	0.0080	
HCOOCH ₃	0.0057	0.0076	0.0079	
HCOOC ₂ H ₅	0.70	0.63	0.66	
CH ₃ COOCH ₃	0.10	0.13	0.094	
Trioxane	5.9	5.5	4.7	
Tetraoxane	0.15	0.15	0.14	
Total organic product	0.10	0.068	0.072	
H ₂ O				
CO ₂				

Conditions: accelerating voltage, 800 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 450 Nl/min.

Table 13 Effect of irradiation time on the amounts of products from H₂-CO mixture (55 CO mol%)

Total pressure (Torr) (10 ⁶ Pa)	8,060	8,040	7,890	8,010	8,050	7,990
Charge (mol)	1.07	1.07	1.05	1.07	1.07	1.06
Concentration CO (mol%)	4.34	4.33	4.25	4.31	4.33	4.30
Irradiation condition	CO (mol%)	55.08	54.35	56.02	54.80	55.09
Time (sec)	25.00	50.00	100.00	100.00	200.00	800.00
Temperature(°C)	22.20	25.90	5.10	19.20	6.80	32.50
Dose (10 ²⁰ eV/g)	1.25	2.51	5.00	5.02	10.03	40.18
Dose (Mrad)	2.01	4.02	8.02	8.04	16.07	64.37
Product	(μmol/100% reactant NTP)					
CH ₄	24.32	47.69	157.72	135.27	271.13	829.04
C ₂ H ₄	1.01	1.92	0.77	4.40	3.57	4.92
C ₂ H ₆				3.79	5.46	26.80
C ₃ H ₆						
C ₃ H ₈						
iso-C ₄ H ₁₀						
n-C ₄ H ₁₀	1.15	0.68	0.71	1.61	0.65	1.96
HCHO	201.72	800.76	544.44	1,567.09	1,783.71	6,293.92
CH ₃ CHO	443.88	662.53	1,166.68	1,274.35	1,176.12	3,956.93
C ₂ H ₅ CHO	16.49	22.35	27.19	41.49	47.85	198.04
C ₃ H ₇ CHO	2.98	13.38	7.02	11.94	15.40	56.73
HCOOH	6.07	36.43	42.66	23.53	80.78	308.25
CH ₃ COOH	4.16	125.01	11.45	26.54	211.39	549.87
C ₂ H ₅ COOH						
C ₃ H ₇ COOH						
CH ₃ OH	26.81	100.75	84.73	141.45	228.13	1,136.52
C ₂ H ₅ OH						
(HCO) ₂	10.98	35.05	33.79	29.87	43.30	308.25
(CH ₃ CO) ₂	3.38	7.87	18.04	28.99	16.03	69.78
HCOOCH ₃	30.09	38.15	130.18	137.45	236.85	694.00
HCOOC ₂ H ₅	3.73	6.65	15.04	17.92	40.43	65.55
CH ₃ COOCH ₃	4.17	6.65	5.18	9.12	17.00	92.39
C ₃ O ₂	1.15	5.32	4.78	26.13	2.49	14.95
Trioxane	13.98	37.97	33.14	42.16	111.36	355.05
Tetraoxane	1.89	6.55	3.27	22.69	11.72	37.04
Total organic product	805	1,970	1,515	3,532	4,355	18,252
H ₂ O	46.56	72.69	194.04	60.31	89.52	299.00
CO ₂	57.10	237.72	170.86	363.95	412.19	2,227.78

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate: 450 Nl/min.

Table 14 Effect of irradiation time on the G values of products from H₂-CO mixture (55 CO mol%)

Total pressure (10 ⁶ Pa)	(Torr)	8,060	8,040	7,890	8,010	8,050	7,990
Charge (mol)		1.07	1.07	1.05	1.07	1.07	1.06
Concentration	CO (mol%)	55.08	54.35	56.02	4.31	4.33	4.30
Irradiation condition	Time (sec)	25.00	50.00	100.00	100.00	200.00	800.00
Dose	Temperature (°C)	22.20	25.90	5.10	19.20	6.80	32.50
	(10 ²⁰ eV/g)	1.25	2.51	5.00	5.02	10.03	40.18
	(Mrad)	2.01	4.02	8.02	8.04	16.07	64.37
Product	G value						
CH ₄		0.16	0.15	0.25	0.22	0.22	0.17
C ₂ H ₄		0.0067	0.0064	0.0072	0.0029	0.0010	
C ₂ H ₆		0.0025	0.0025	0.0062	0.0045	0.0055	
C ₃ H ₆					0.0009	0.0014	
C ₃ H ₈							
iso-C ₄ H ₁₀		0.0076	0.0022	0.0011	0.0026	0.0005	0.0004
n-C ₄ H ₁₀		1.33	2.66	0.88	2.59	1.47	1.30
HCHO		2.92	2.20	1.90	2.10	0.96	0.82
CH ₃ CHO		0.11	0.074	0.044	0.068	0.039	0.041
C ₂ H ₅ CHO		0.019	0.045	0.011	0.020	0.012	0.011
C ₃ H ₇ CHO							
HCOOH		0.040	0.12	0.069	0.038	0.066	0.064
CH ₃ COOH		0.027	0.41	0.018	0.043	0.17	0.11
C ₂ H ₅ COOH							
C ₃ H ₇ COOH							
CH ₃ OH		0.17	0.33	0.014	0.23	0.18	0.23
C ₂ H ₅ OH							
(RCO) ₂		0.072	0.11	0.055	0.049	0.035	0.030
(CH ₃ CO) ₂		0.022	0.026	0.029	0.047	0.013	0.014
HCOOCH ₃		0.20	0.12	0.21	0.22	0.19	0.14
HCOOC ₂ H ₅		0.025	0.022	0.024	0.029	0.033	0.013
CH ₃ COOCH ₃		0.027	0.022	0.0084	0.015	0.014	0.019
C ₃ O ₂		0.0076	0.017	0.0077	0.0043	0.0020	0.0031
Trioxane		0.092	0.12	0.054	0.070	0.093	0.073
Tetraoxane		0.012	0.021	0.0053	0.037	0.0096	0.0077
Total organic product		5.4	6.5	3.7	5.8	3.6	3.8
H ₂ O		0.30	0.24	0.31	0.10	0.074	0.062
CO ₂		0.37	0.79	0.28	0.60	0.34	0.46

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 450 Nl/min.

Table 15 Effect of irradiation time on the amounts of products from H₂-CO mixture at 4,000 Torr (55 CO mol%)

Total pressure		(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,080 5.44	4,060 5.41	4,040 5.38
Charge		(mol)	2.19	2.18	2.17
Concentration		CO (mol%)	54.16	54.43	54.95
Irradiation condition	Time (sec)	100.00	200.00	400.00	
	Temperature (°C)	21.50	12.60	14.90	
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	5.03	10.05	20.08	
	(Mrad)	8.05	16.10	32.16	
Product		(μmol/100ℓ reactant NTP)			
CH ₄		186.73	409.68	952.48	
C ₂ H ₄		5.53	9.10	10.63	
C ₂ H ₆		4.77	12.57	29.65	
C ₃ H ₆		1.65	1.75	1.78	
C ₃ H ₈		7.49	1.89	2.88	
iso-C ₄ H ₁₀				1.64	
n-C ₄ H ₁₀		6.54	6.20	3.94	
HCHO		489.90	808.50	1,005.49	
CH ₃ CHO		609.25	1,249.21	1,823.64	
C ₂ H ₅ CHO		77.61	238.12	135.28	
C ₃ H ₇ CHO		8.22	11.52	24.38	
HCOOH		23.85	137.00	74.70	
CH ₃ COOH		20.92	155.02	317.86	
C ₂ H ₅ COOH		13.21	21.53	25.75	
C ₃ H ₇ COOH		5.33	3.45	9.75	
CH ₃ OH		149.11	302.90	358.81	
C ₂ H ₅ OH		24.66	36.94	18.56	
(HCO) ₂		15.16	47.41	40.06	
(CH ₃ CO) ₂		6.31	5.27	28.24	
HCOOCH ₃		69.45	173.90	205.45	
HCOOC ₂ H ₅		19.82	34.47	63.54	
CH ₃ COOCH ₃		6.96	12.83	12.28	
C ₃ O ₂		1.67	4.44	5.05	
Trioxane		197.00	475.18	540.94	
Tetraoxane		9.33	27.08	35.67	
Total organic product		1,990	4,190	5,785	
H ₂ O		426.88	2,170.08	379.70	
CO ₂		240.49	410.68	286.76	

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min.

Table 16 Effect of irradiation time on the G values of products from H₂-CO mixture at 4,000 Torr (55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,080 5.44	4,060 5.41	4,040 5.38
Charge	(mol)	2.19	2.18	2.17
Concentration	CO (mol%)	54.16	54.43	54.95
Irradiation condition	Time (sec)	100.00	200.00	400.00
	Temperature (°C)	21.50	12.60	14.90
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	5.03	10.05	20.08
	(Mrad)	8.05	16.10	32.16
Product		G value		
CH ₄		0.31	0.34	0.39
C ₂ H ₄		0.0092	0.0075	0.0044
C ₂ H ₆		0.0079	0.010	0.012
C ₃ H ₆		0.0027	0.0014	0.0007
C ₃ H ₈		0.012	0.0026	0.0012
iso-C ₄ H ₁₀				0.0007
n-C ₄ H ₁₀		0.010	0.0051	0.0016
HCHO		0.81	0.67	0.41
CH ₃ CHO		1.01	1.03	0.76
C ₂ H ₅ CHO		0.13	0.19	0.056
C ₃ H ₇ CHO		0.014	0.0096	0.010
HCOOH		0.040	0.11	0.031
CH ₃ COOH		0.034	0.12	0.13
C ₂ H ₅ COOH		0.022	0.018	0.010
C ₃ H ₇ COOH		0.0089	0.0029	0.0040
CH ₃ OH		0.25	0.25	0.15
C ₂ H ₅ OH		0.041	0.030	0.0077
(HCO) ₂		0.025	0.039	0.016
(CH ₃ CO) ₂		0.010	0.0043	0.011
HCOOCH ₃		0.11	0.14	0.085
HCOOC ₂ H ₅		0.033	0.031	0.026
CH ₃ COOCH ₃		0.011	0.010	0.0050
C ₃ O ₂		0.0028	0.0037	0.0021
Trioxane		0.33	0.39	0.22
Tetraoxane		0.015	0.022	0.014
Total organic product		3.3	3.5	2.4
H ₂ O		0.71	1.80	0.15
CO ₂		0.40	0.34	0.12

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min.

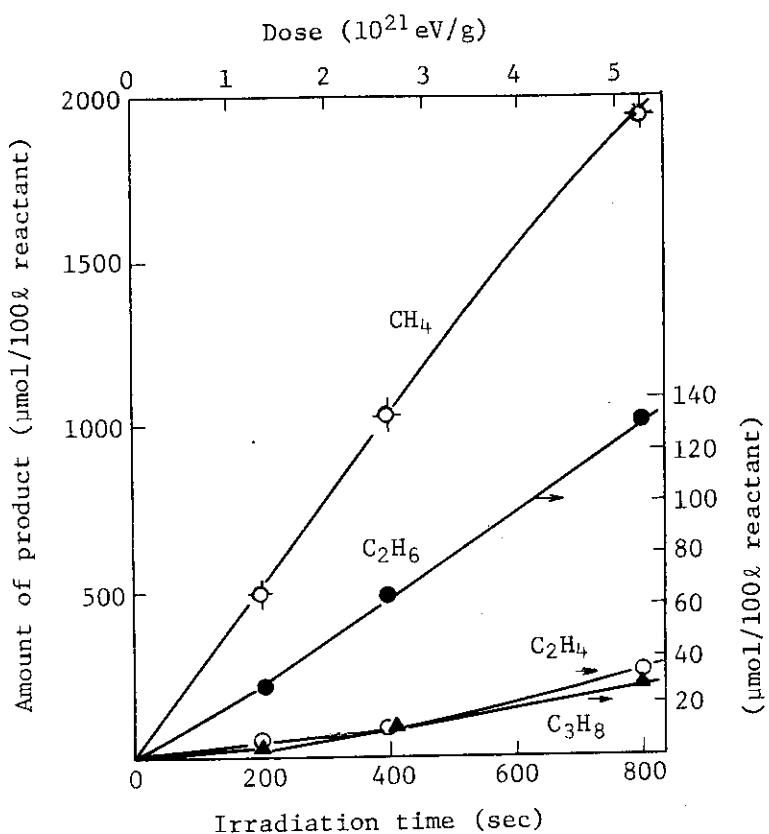


Fig. 18 Time-conversion curves of hydrocarbons; CO content, 25 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

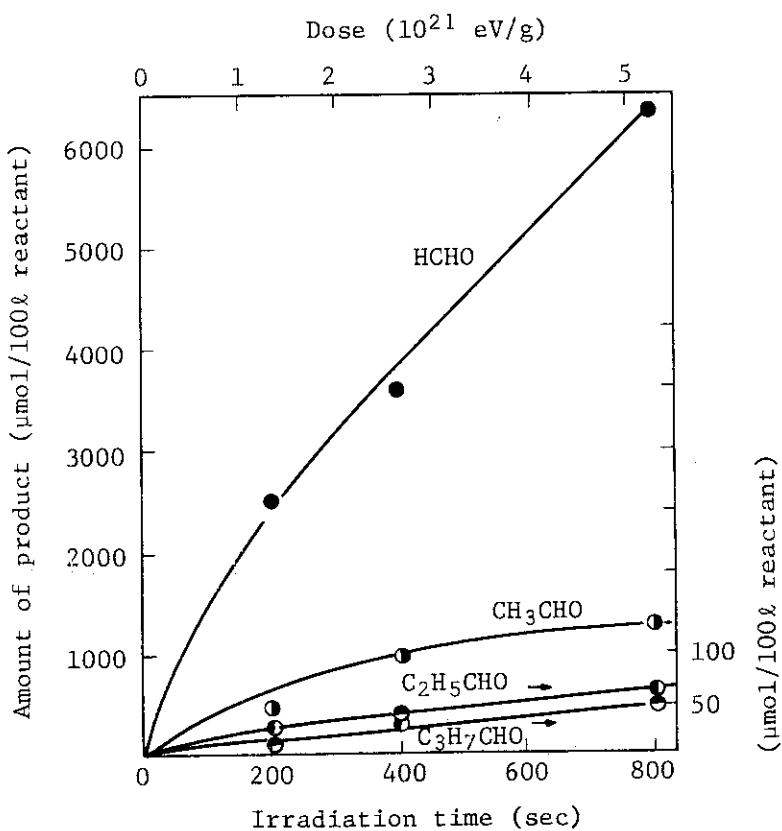


Fig. 19 Time-conversion curves of aldehydes; CO content, 25 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

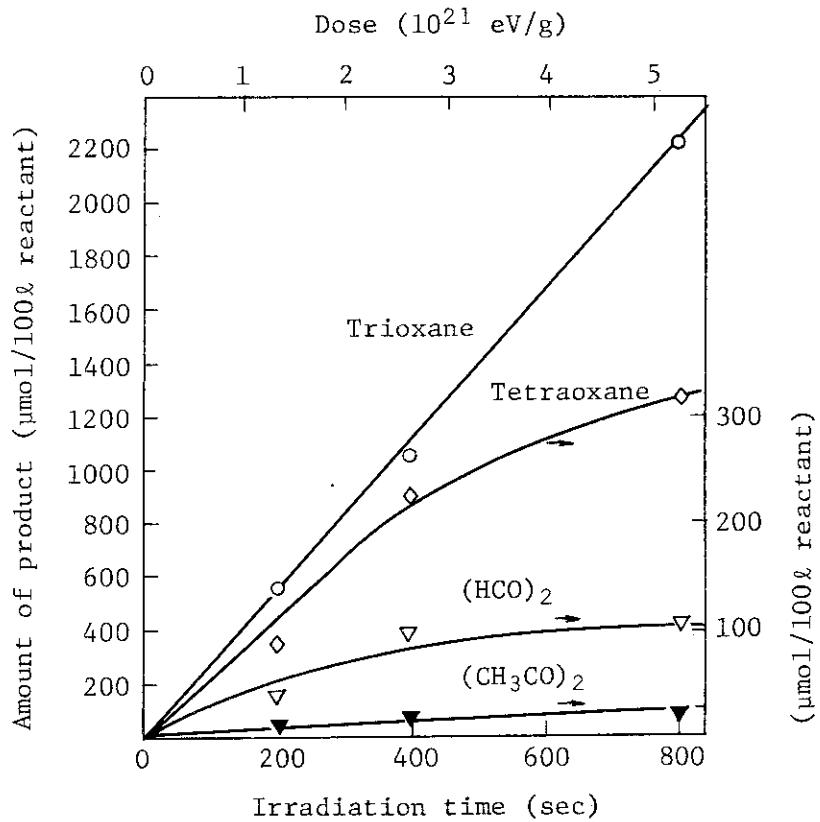


Fig. 20 Time-conversion curves of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl; CO content, 25 mol%; pressure, 8,000 Torr.

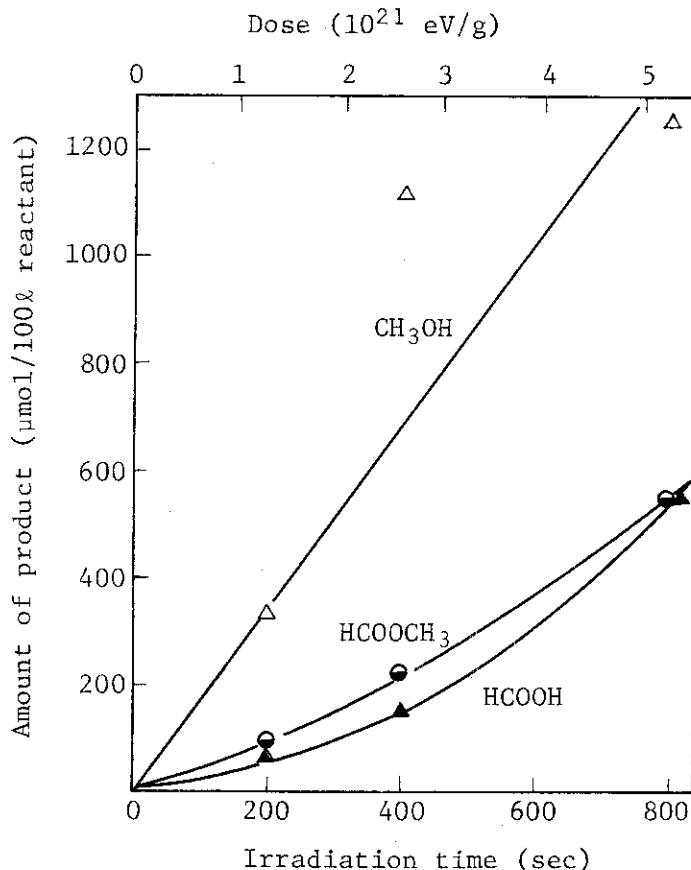


Fig. 21 Time-conversion curves of formic acid, methanol and methyl formate; CO content, 25 mol%; pressure, 8,000 Torr.

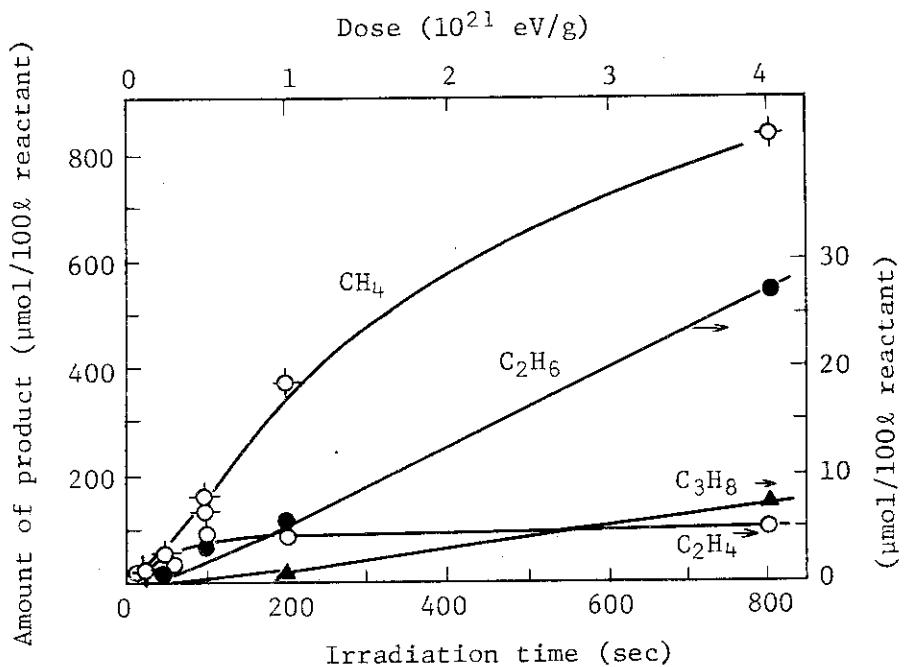


Fig. 22 Time-conversion curves of hydrocarbons; CO content, 55 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

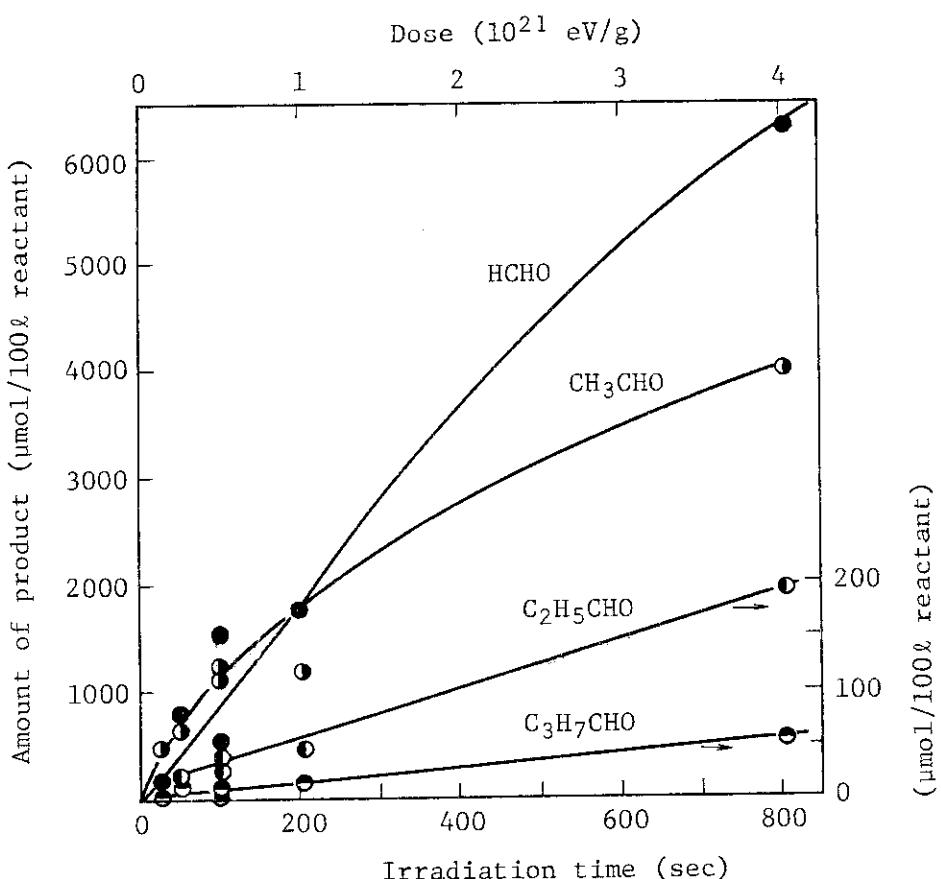


Fig. 23 Time-conversion curves of aldehydes; CO content, 55 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

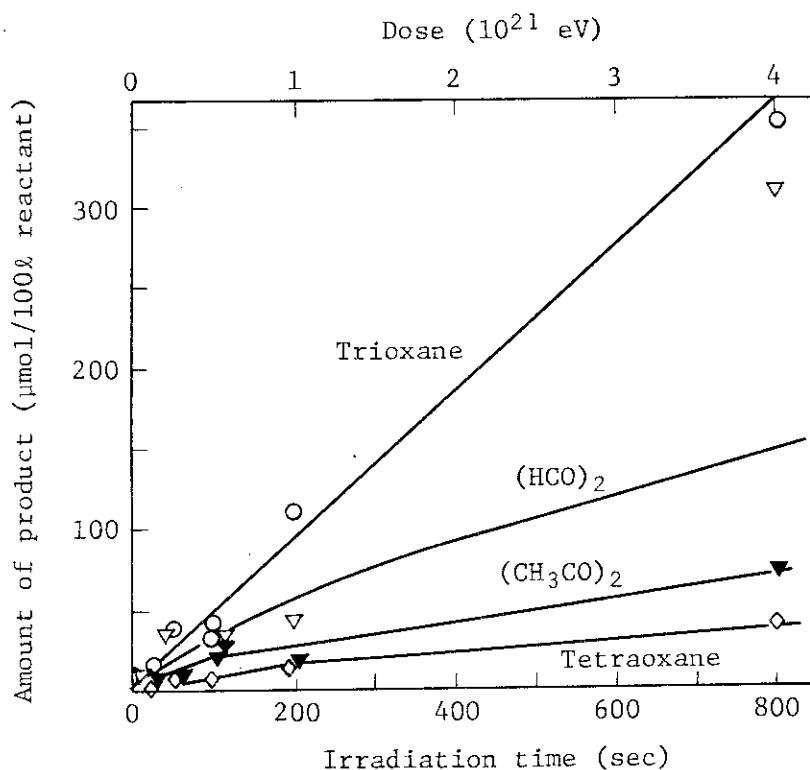


Fig. 24 Time-conversion curves of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl; CO content, 55 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

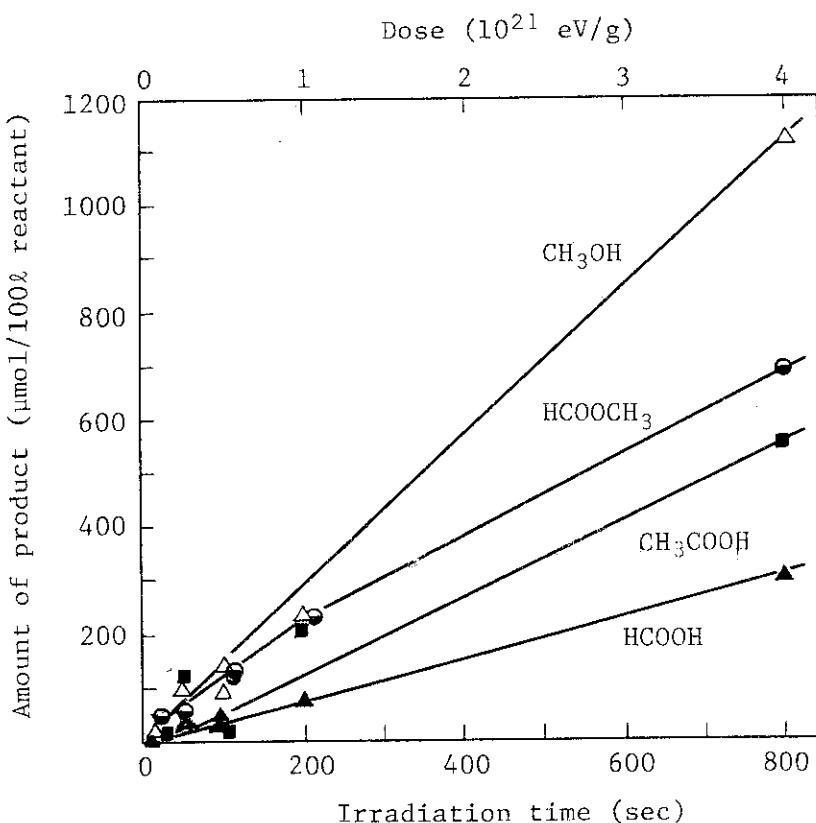


Fig. 25 Time-conversion curves of carboxylic acids, methanol and methyl formate; CO content, 55 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

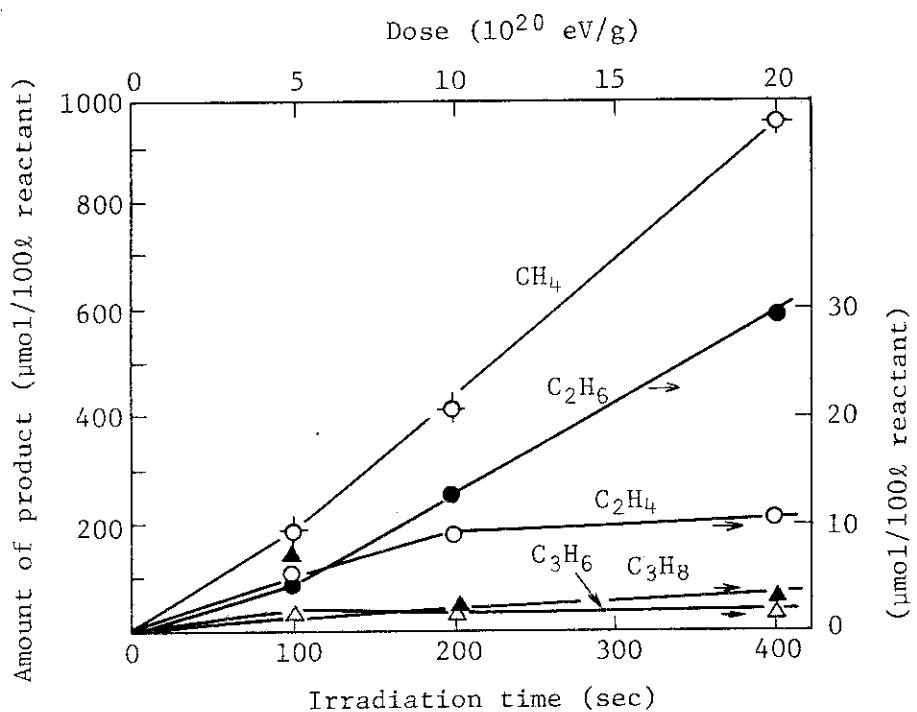


Fig. 26 Time-conversion curves of hydrocarbons; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

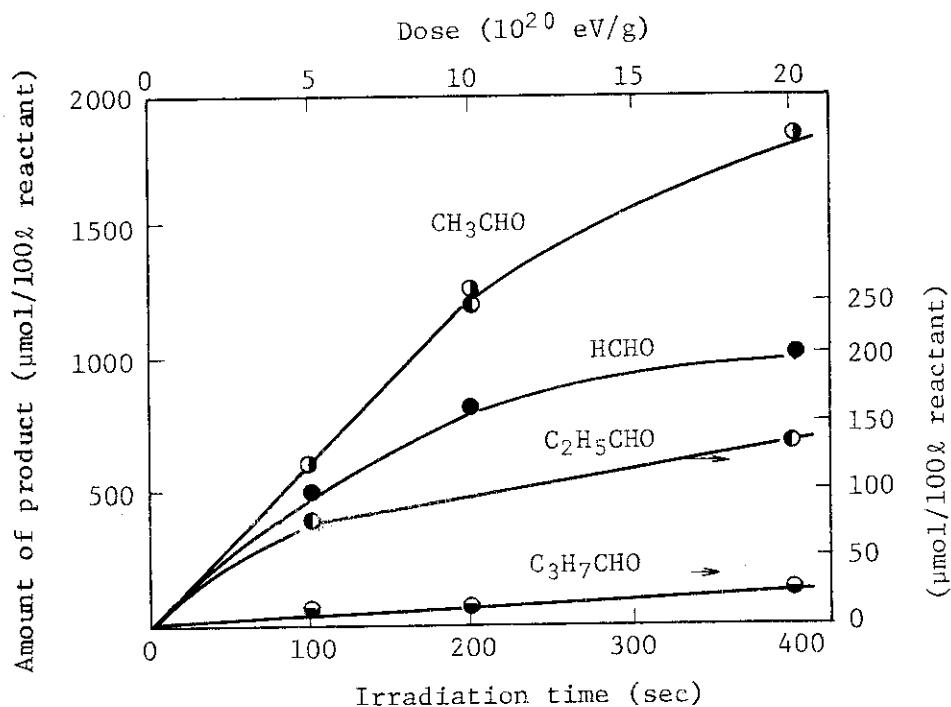


Fig. 27 Time-conversion curves of aldehydes; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

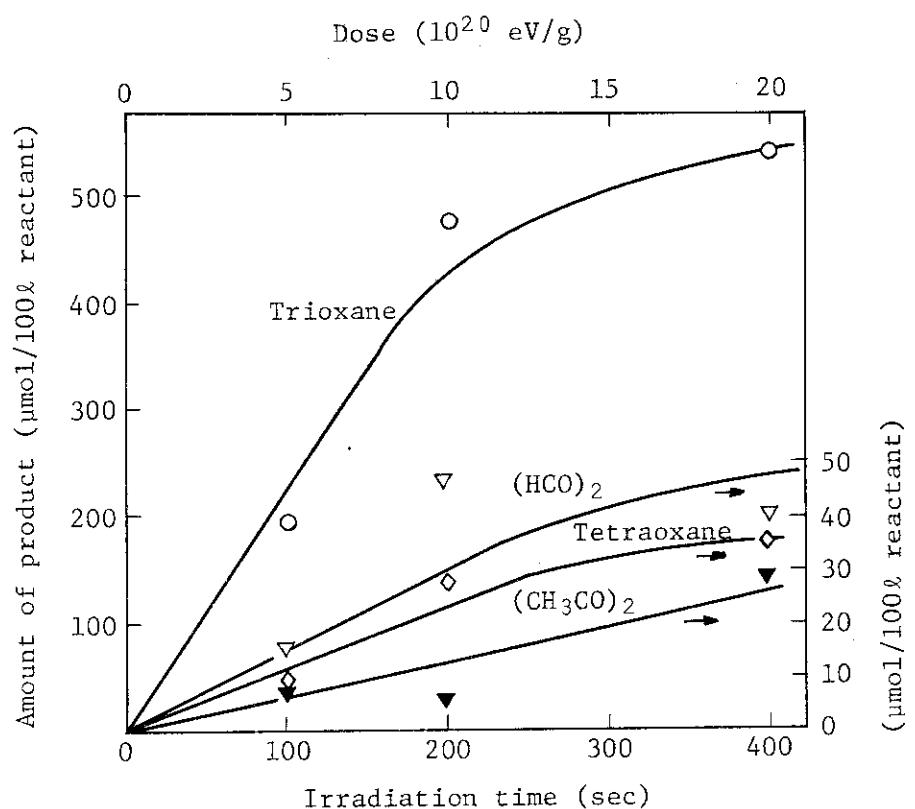


Fig. 28 Time-conversion curves of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

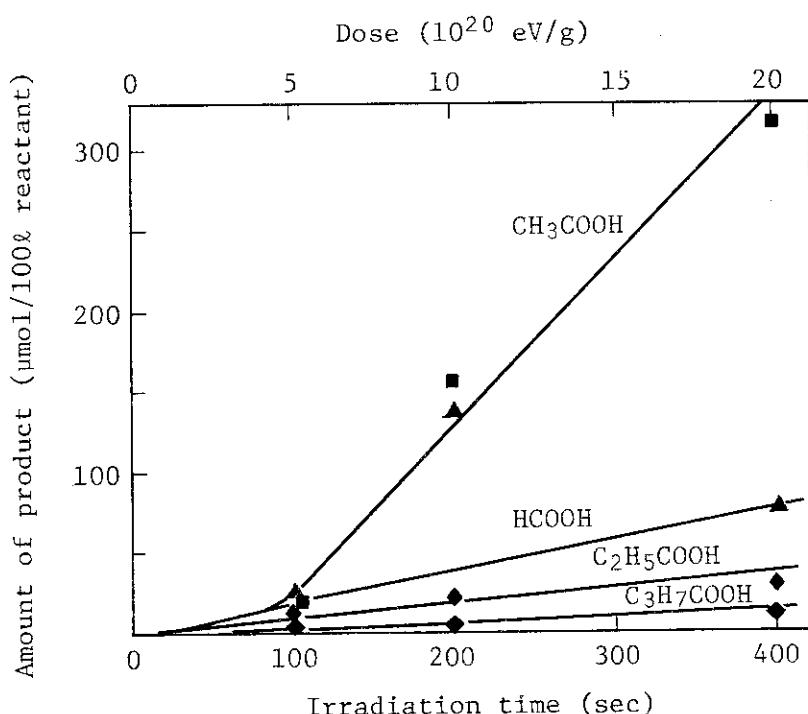


Fig. 29 Time-conversion curves of carboxylic acids; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

3. 組成依存性

全圧を 8,000 Torr と一定にして、CO 濃度を 5 mol % から 74 mol % まで変化させた場合の原料組成と生成物収量の関係を検討した。

Table 17 に CO 濃度と原料気体 100 ℓ 当りの生成物収量との関係を、また Table 18 に CO 濃度と G 値との関係を示した。

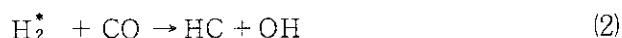
CO 組成を変化させた場合の生成物収量の変化は大別して 2 つの型となった。1 つは H₂ 濃度の高い場合に収量が増加する生成物であって、これには CH₃CHO など 2,3 のものを除いた HCHO, HCOOH など多くの含酸素化合物と炭化水素類が含まれる。もう一つは CO 濃度の高い場合に収量が増加するもので、CH₃CHO, C₂H₅CHO, CH₃COOH および (CH₃CO)₂ である。CH₃-CHO, CH₃COOH および (CH₃CO)₂ などの生成物の CO 組成に対する挙動が共通していることは、これらの生成物の先駆体が同一であり、CH₃CO⁺ イオンであることをうかがわせる。以下に主要生成物についての結果を示した。

(a) 炭化水素

Fig. 30 に炭化水素の生成 G 値と CO 濃度の関係を示した。

CH₄ は CO 濃度 15 ~ 35 mol %において G (CH₄) が最大となり、その組成より CO 濃度が高い場合も、低い場合も G (CH₄) は減少した。この傾向は、常圧循環方式の照射結果¹⁾にも認められた。

Beattie²⁾ は CO と ³H₂ 混合気体の照射反応を検討して、CH₄ は励起水素分子と CO の反応により次式のように生じると報告している。



従って、CO 濃度が低い場合には式(2)の反応が起りにくいために G (CH₄) が減少するのである。一方、高い CO 濃度の場合には、H₂ 濃度の減少のため式(1)の反応が起りにくくなり、また式(4)の反応よりも式(5)の反応が起り易いことによって G (CH₄) が低くなると考えられる。



G (C₂H₆) は G (CH₄) の 2 ~ 3 %程度であり、常圧循環方式の実験の場合に G (C₂H₆) が G (CH₄) の約 10% であったのと比較するとかなり小さな値となった。これは、1.1 壓力効果の項でも述べたように、昇圧すると式(5)の反応が優先的に起っていることをうかがわせる。

G (C₃H₈) も常圧循環方式の実験結果と比較するとかなり低かった。

G (C₂H₄) は CO 濃度 55 mol % まで増加した。

(b) 含酸素化合物

(1) アルデヒド類および関連化合物

Fig. 31 にアルデヒド類、Fig. 32 に Trioxane, Tetraoxane, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の G 値と CO 濃度との関係をそれぞれ示した。

(1.a) HCHO G (HCHO) は CO 濃度 5 ~ 25 mol % で高くなり、CO 濃度が 25 mol %

をこえると次第に低くなった。この傾向はすでに報告した常圧バッチ式照射実験結果³⁾、常圧循環式照射実験結果¹⁾ および昇圧バッチ式実験結果⁴⁾ のいづれの場合とも共通している。

(1. b) CH_3CHO $\text{G}(\text{CH}_3\text{CHO})$ は CO 濃度 55~75 mol % で高くなかった。同様な傾向は常圧バッチ式照射実験結果でも認められている。しかし、昇圧バッチ式照射実験の場合には、 $\text{G}(\text{CH}_3\text{CHO})$ が最大となるのは CO 濃度 25~35 mol % と低濃度側に移動していたが、照射温度が -30°C と低かったことによるものと思われる。 γ 線を用いて 36,750 Torr で行った $\text{CO}-\text{CH}_4$ 混合気体の照射実験の場合⁵⁾ には、 $\text{G}(\text{CH}_3\text{CHO})$ は CO 濃度 75 mol % まで増加した。

$\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体から照射により CH_3CHO が生成する反応機構は明らかではないが、先駆体として CH_3CO^+ イオンを経由していると推定するならば、まず CH_3CO^+ イオンが形成されることが重要となる。このイオンの形成は、 HCO^+ イオン生成の場合とは異なり CO 濃度が高い方が有利となるが、あまり CO 濃度が高すぎると、 CH_3CO^+ イオン形成の先駆体である CH_3^+ イオン濃度が低くなり、 CH_3CO^+ イオン生成は不利になってしまふ。CO 濃度 55~75 mol % 付近に $\text{G}(\text{CH}_3\text{CHO})$ の最大値があるのは上に述べた条件が満足されるからであろう。

(1. c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ すでに述べたように、圧力が高いと炭化水素鎖が延びにくいくことを反映して、 $\text{G}(\text{CH}_3\text{CHO})$ に比較して $\text{G}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$ はかなり低かった。 $\text{G}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$ の最大値を与える CO 濃度は 55~75 mol % であった。

(1. d) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ CH_3CHO および $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ とは異なり $\text{G}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO})$ は低 CO 濃度側に最大値があった。

(1. e) Trioxane および Tetraoxane $\text{G}(\text{Trioxane})$ および $\text{G}(\text{Tetraoxane})$ はいずれも H_2 濃度の高い場合に最大値を示した。この傾向は常圧バッチ式実験、常圧循環方式実験および昇圧バッチ式実験のいづれの実験結果とも一致している。

(1. f) $(\text{HCO})_2$ H_2 濃度が高い側に $\text{G}(\text{HCO})_2$ の最大値があった。

(1. g) $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ CO 濃度 55 mol % で $\text{G}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ は極大値となった。

(2) カルボン酸およびその他の生成物

カルボン酸と CH_3OH および HCOOCH_3 の G 値と CO 濃度との関係を Fig. 33 に示した。

(2. a) HCOOH HCOOH は、 H_2 濃度が高い場合に G 値が増加した。 HCHO , $(\text{HCO})_2$ および HCOOH の生成 G 値と CO 組成の関係がほぼ同じ傾向を示すのは、同じ活性種 HCO^+ イオンを先駆体としているためであろう。

(2. b) CH_3COOH G 値のばらつきが大きかったが、 $\text{G}(\text{CH}_3\text{COOH})$ は CO 濃度 45~75 mol % で高くなかった。

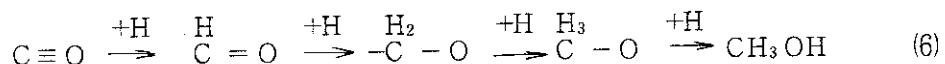
すでに述べたように、 CH_3CHO , $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ および CH_3COOH の G 値と CO 組成との関係は、ほぼ同一の傾向を示した。

(2. c) CH_3OH

CH_3OH は H_2 濃度が高いところに $\text{G}(\text{CH}_3\text{OH})$ の極大値があった。この傾向は常圧バッチ式照射実験、常圧循環式照射実験および昇圧バッチ式照射実験のいづれの実験結果でも共通して認められている。

Kellner ら⁶⁾ は $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体を用いた $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上で CH_3OH 合成反応を研究して、この反応は混合気体の組成に依存しており、7,600 Torr で H_2/CO の組成比を 1 から 3 まで

変化すると CH_3OH の生成速度が約 2.5 倍大きくなることを見出した。また、 $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体から CH_3OH が生成するのは、 $\text{C}\equiv\text{O}$ 結合が切断することなく、これに水素が付加する式(6)の反応によると考えている。



電子線照射による CH_3OH の生成反応も、 $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の反応に類似した機構により進行するために、よく似た H_2 濃度依存性を示すのかも知れない。 CH_3OH 生成反応の一部は、 HCHO の水素添加反応によっても進むことが考えられる。この反応も H_2 濃度の高い方が有利であろう。

(2. d) HCOOCH_3

$G(\text{HCOOCH}_3)$ は、 CO 濃度 55 mol %までは一定であり、さらに CO 濃度が高くなると次第に低下した。この傾向は常圧バッチ式、常圧循環式および昇圧バッチ式それぞれの実験結果とも一致している。

緒言にも述べたように、昇圧循環方式の照射実験を行うに当って研究目的の一つとして、化学工業上有用な誘導体を得やすい C_2 化合物である CH_3CHO の照射による生成に注目して研究するという方針でこれまでに述べた実験を進めてきたが、ここに示した組成依存性の実験結果から CO 濃度 55~75 mol %が CH_3CHO 生成に有利な濃度であることが判った。そこで以下に述べる温度依存性などの実験は、 CO 濃度 55 mol %で行うことが適切であると考えた。

References

- 1) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI-M 7899, 53 (1978).
- 2) W.H. Beattie, LA 4658 (1971).
- 3) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI-M 7898 42 (1978).
- 4) S. Sugimoto and M. Nishii, *ibid.*, 7899, 16 (1978).
- 5) S. Sugimoto and M. Hatada, unpublished data.
- 6) C.S. Kellner and A.T. Bell, J. Catal., 71, 288 (1981).

Table 17 Effect of the CO concentration on the amounts of products from H₂-CO mixture

Total pressure (Torr) (10 ⁶ Pa)	8,010 1.07	8,000 1.06	7,960 1.06	8,020 1.07	7,980 1.06	8,010 1.07	7,890 1.05	7,930 1.06	7,930 1.06
Charge (mol)	4.31	4.31	4.28	4.32	4.30	4.31	4.25	4.27	4.27
Concentration CO (mol%)	5.11	15.12	25.37	35.03	45.61	54.80	56.02	64.43	74.27
Irradiation Time (sec)	400.00	200.00	200.00	200.00	200.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Temperature (°C)	12.30	30.70	19.80	12.20	17.30	19.30	5.10	2.50	14.60
Dose (10 ²⁰ eV/g)	32.73	12.87	11.49	10.79	10.32	5.02	5.00	4.91	4.82
Dose (Mrad)	52.43	20.63	18.41	17.29	16.53	8.04	8.02	7.87	7.73
Product				(μmol/100% reactant NIP in 200 sec irradiation)					
CH ₄	150.79	290.68	356.31	452.39	368.18	270.54	315.43	274.61	201.75
C ₂ H ₄	0	1.41	1.72	2.74	3.64	8.79	3.57		
C ₂ H ₆	3.15	5.44	7.66	9.52	10.75	7.57	10.15		
C ₃ H ₆									
C ₃ H ₈	0.27	0.31	0.61	1.02	1.10				
n-C ₄ H ₁₀	0.05	0.05	0.26	0.48	1.17	3.21	1.42	1.02	0.29
iso-C ₄ H ₁₀									
HCHO	1,253.48	1,512.05	2,331.04	1,150.46	1,126.19	3,134.18	1,088.88	903.57	984.94
CH ₃ CHO	170.80	176.16	375.26	903.29	1,015.39	2,548.69	2,333.35	2,703.22	2,924.47
C ₂ H ₅ CHO	18.24	4.55	16.71	66.48	47.25	82.97	54.38	78.63	111.27
C ₃ H ₇ CHO	25.94	15.39	17.95	14.70	17.34	23.88	14.03	10.97	18.01
HCOOH	78.27	93.18	146.42	99.10	92.97	47.05	85.31	70.33	45.92
CH ₃ COOH	9.82	0.16	34.35	80.06	240.76	53.07	22.89	167.20	75.03
C ₂ H ₅ COOH									
C ₃ H ₇ COOH									
CH ₃ OH	461.51	365.02	501.85	543.50	388.42	282.90	169.46	207.73	150.92
C ₂ H ₅ OH									
(HCO) ₂	42.99	41.10	54.39	30.90	36.24	59.73	67.58	58.16	39.79
(CH ₃ CO) ₂	5.59	10.96	26.94	18.27	14.72	57.98	36.07	33.44	20.25
HCOOCH ₃	181.68	113.64	121.16	181.20	168.51	274.89	260.35	184.59	86.57
HC ₂ OOC ₂ H ₅	10.09	2.66	12.31	22.95	22.15	35.84	30.08	29.32	7.00
CH ₃ COOCH ₃	0.11	0.55	11.71	21.17	4.16	18.23	10.36	11.01	15.65
C ₃ O ₂	6.18	4.08	3.70	20.42	8.76	52.26	9.56	3.88	5.43
Trioxane	334.38	257.39	312.74	312.01	239.97	84.32	66.27	51.75	8.50
Tetraoxane	53.74	31.11	51.61	41.13	22.07	45.38	6.53	5.89	6.10
Total organic product	2,850	2,975	4,380	3,920	3,615	7,065	4,575	4,655	4,650
H ₂ O	155.23	153.14	139.00	177.19	235.23	120.62	388.07	311.05	284.67
CO ₂	372.62	1,047.19	677.77	323.71	727.89	341.71	470.51	623.44	

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 450 NL/min.

Table 18 Effect of the CO concentration on the G values of products from H₂-CO mixture

Total pressure (10 ⁶ Pa)	(Torr)	8,010	8,000	7,960	8,020	7,980	8,010	7,890	7,930	7,930
Charge (mol)	(mol)	4.31	1.07	1.06	1.07	1.06	1.07	1.07	1.05	1.06
Concentration CO (mol%)	CO (mol%)	5.11	15.12	25.37	35.03	45.61	54.80	56.02	64.43	74.27
Irradiation Time (sec)	Time (sec)	400.00	200.00	200.00	200.00	200.00	100.00	100.00	100.00	100.00
condition Temperature(°C)	Temperature(°C)	12.30	30.70	19.80	12.20	17.30	19.30	5.10	2.50	14.60
Dose (10 ²⁰ eV/g)	Dose (Mrad)	22.73	12.87	11.49	10.79	10.32	5.02	5.00	4.91	4.82
Product	G value									
CH ₄	0.37	0.49	0.49	0.51	0.35	0.22	0.25	0.20	0.20	0.13
C ₂ H ₄	0	0.0024	0.0024	0.0031	0.0034	0.0072				
C ₂ H ₆	0.0078	0.0093	0.010	0.011	0.010	0.0062				
C ₃ H ₆	0.0007	0.0005	0.0008	0.0011	0.0010					
C ₃ H ₈	0.0001	0.0001	0.0003	0.0005	0.0011	0.0026	0.0011	0.0008	0.0002	
iso-C ₄ H ₁₀										
n-C ₄ H ₁₀	0.0001	0.0001	0.0003	0.0005	0.0011	0.0026	0.0011	0.0008	0.0002	
HCHO	3.10	2.58	3.18	1.29	1.06	2.59	0.88	0.66	0.64	
CH ₃ CHO	0.42	0.30	0.51	1.01	0.96	2.10	1.90	1.98	1.92	
C ₂ H ₅ CHO	0.045	0.0077	0.022	0.075	0.044	0.068	0.044	0.057	0.073	
C ₃ H ₇ CHO	0.064	0.026	0.024	0.016	0.016	0.020	0.011	0.0080	0.011	
HCOOH	0.19	0.16	0.20	0.11	0.087	0.038	0.069	0.051	0.030	
CH ₃ COOH	0.024	0.0003	0.046	0.090	0.22	0.043	0.018	0.12	0.049	
C ₂ H ₅ COOH										
C ₃ H ₇ COOH										
CH ₃ OH	1.14	0.62	0.68	0.61	0.36	0.23	0.14	0.15	0.099	
C ₂ H ₅ OH										
(HCO) ²	0.10	0.070	0.074	0.034	0.049	0.055	0.042	0.0056		
(CH ₃ CO) ₂	0.014	0.019	0.037	0.020	0.014	0.047	0.029	0.024	0.013	
HCOOCH ₃	0.45	0.19	0.16	0.20	0.16	0.22	0.21	0.13	0.056	
HCOOC ₂ H ₅	0.025	0.0045	0.017	0.026	0.021	0.029	0.024	0.021	0.0046	
CH ₃ COOCH ₃	0.0003	0.0009	0.016	0.024	0.0039	0.015	0.0084	0.0080	0.010	
C ₃ O ₂	0.015	0.0069	0.011	0.023	0.0082	0.043	0.0077	0.0028	0.0040	
Trioxane	0.85	0.44	0.43	0.35	0.22	0.070	0.054	0.037	0.026	
Tetraoxane	0.13	0.053	0.070	0.046	0.021	0.037	0.0053	0.0043	0.0035	
Total organic product	3.5	5.1	6.0	4.4	3.4	5.8	3.7	3.5	3.0	
H ₂ O	0.38	0.26	0.19	0.20	0.22	0.10	0.31	0.22	0.18	
CO ₂	0.41	0.65	1.42	0.76	0.30	0.60	0.28	0.34	0.40	

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 450 Nl/min.

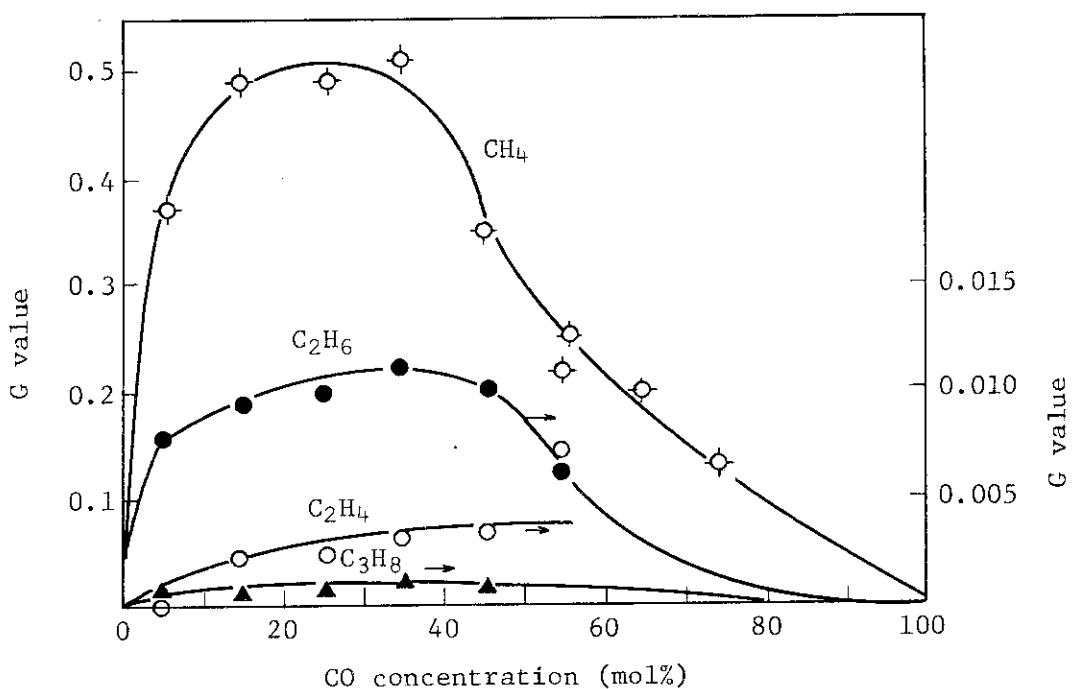


Fig. 30 G values of hydrocarbons as a function of CO concentration;
total pressure, 8,000 Torr.

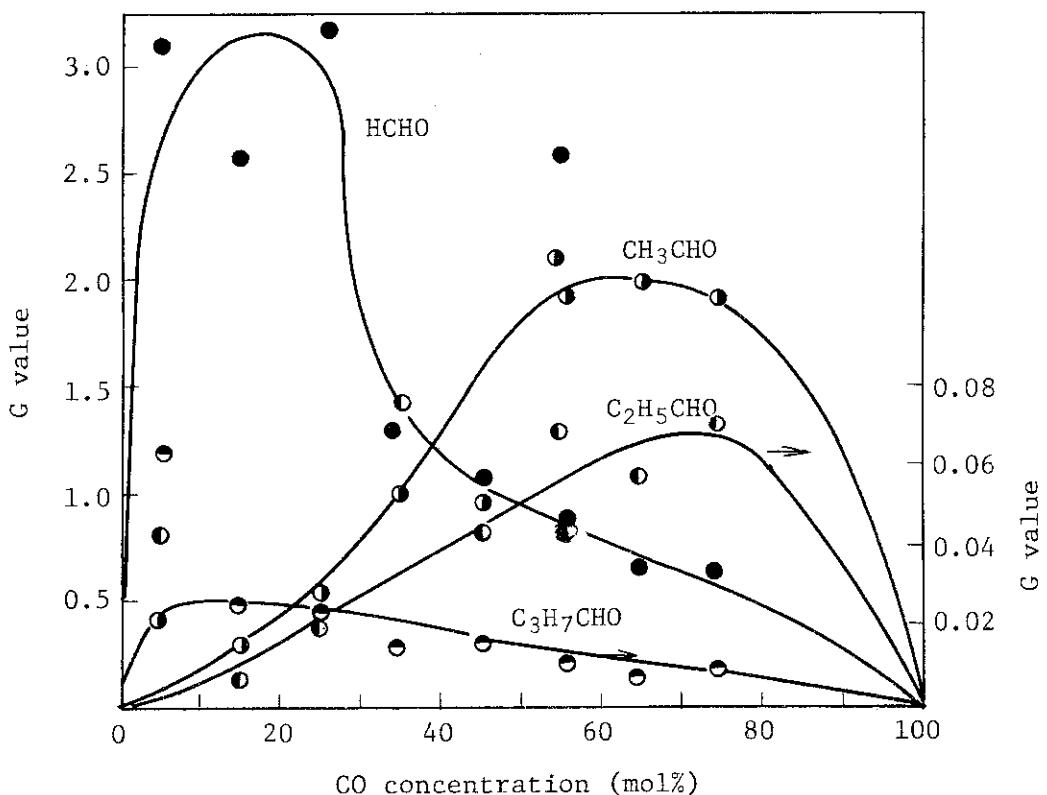


Fig. 31 G values of aldehydes as a function of CO concentration;
total pressure, 8,000 Torr.

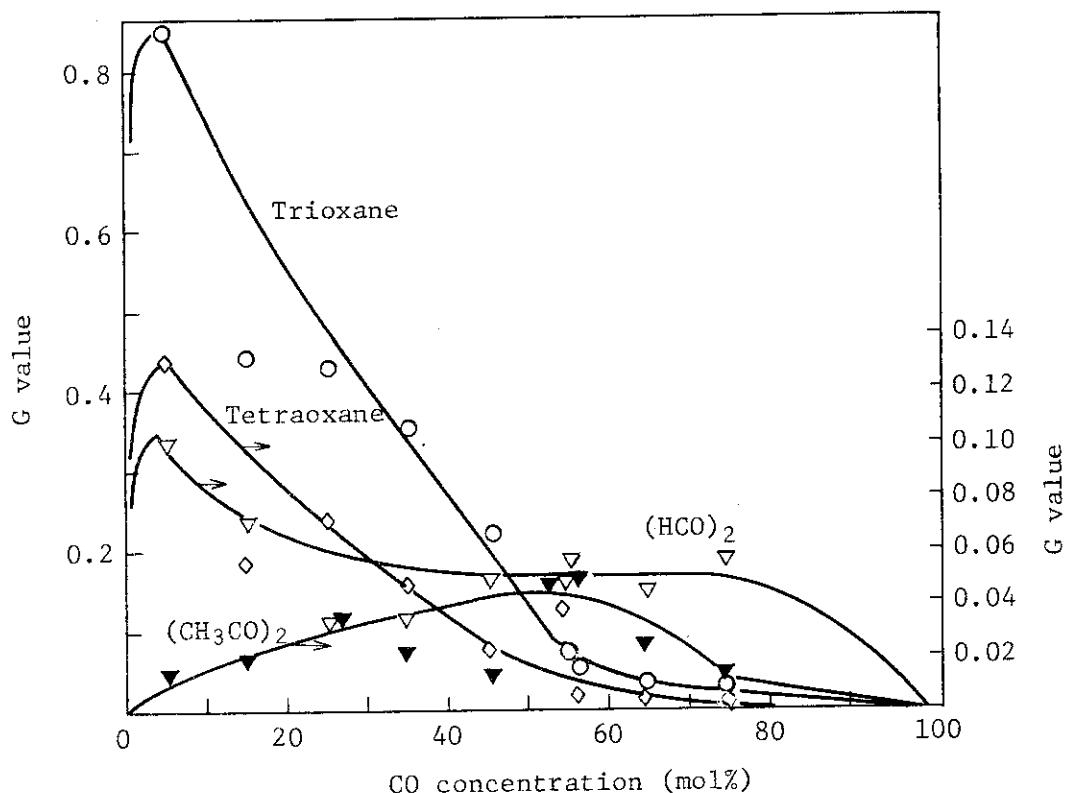


Fig. 32 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl as a function of CO concentration; total pressure, 8,000 Torr.

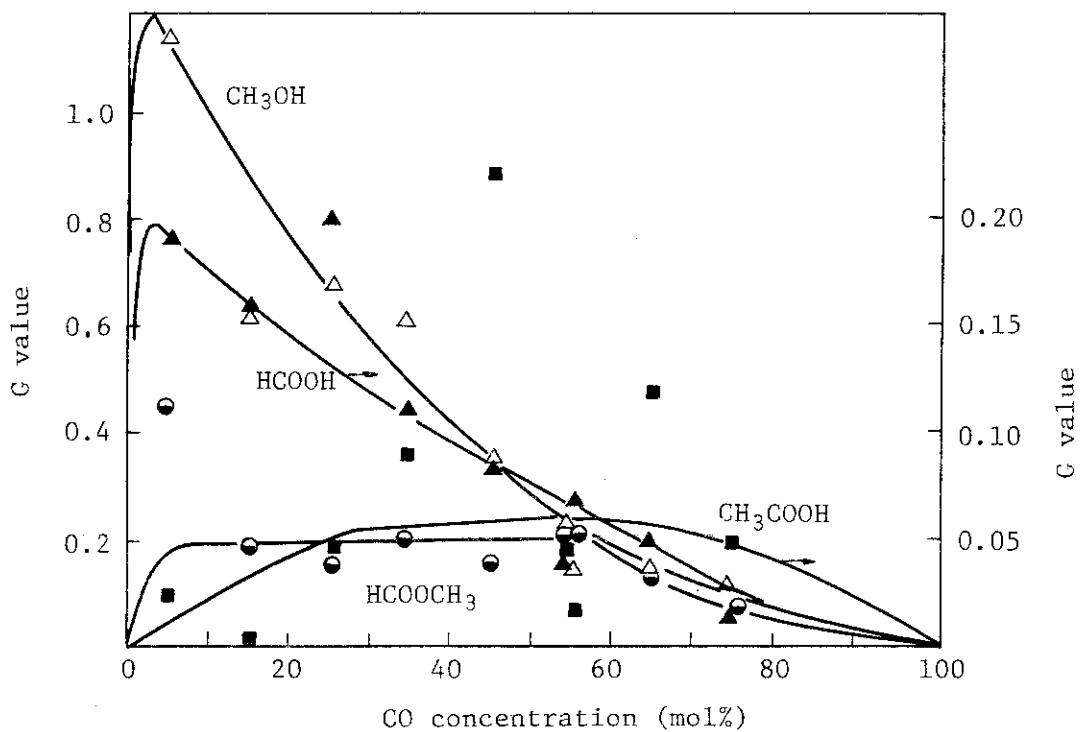


Fig. 33 G values of carboxylic acids, methanol and methyl formate as a function of CO concentration; total pressure, 8,000 Torr.

4. 温度依存性

4.1 55 CO mol % - 8,000 Torr

CO-H₂混合気体の電子線照射によって主としてアセトアルデヒドを得るのに最適な照射条件を明らかにするために、55 CO mol %, 8,000 Torrにおいて照射温度を-50°Cから84°Cまで変化して生成物収量の変化を検討した。II.2 実験方法にも述べたように、照射温度は温度変化に伴う混合気体の圧力変化より決定した。

照射温度と生成物収量との関係を、Table 19 (収量, $\mu\text{mol}/100\ell\text{reactant NTP}$) および Table 20 (G値) に示した。

(a) 炭化水素

炭化水素生成のG値と照射温度の関係をFig. 34に示した。

G (CH₄)は、-49°Cの照射でやや低いが、-6°C以上の照射では一定値となった。

G (C₂H₄)およびG (C₂H₆)は、いづれも20°C付近で最大となった。

(b) 含酸素生成物

(1) アルデヒド及び関連化合物

Fig. 35にアルデヒド類、Fig. 36にTrioxane, Tetraoxane, (HCO)₂および(CH₃CO)₂のG値と照射温度の関係を示した。

G (HCHO)は、-49°Cで最も大きく、照射温度が高くなるにつれてゆるやかに低下した。

G (CH₃CHO)は、20°C付近で最も大きく、この温度より照射温度が高い場合も低い場合も低下した。

G (C₂H₅CHO)は、45°C付近で最も高くなった。

G (C₃H₇CHO)は、84°Cまで照射温度が高くなるほど高い値となった。G (CH₃CHO)と比較してG (C₂H₅CHO)がより高温側で高く、G (C₃H₇CHO)がさらに高温まで増加するのは生成物の熱安定性が増したためであろう。

G (Trioxane)は、-49°Cで最も高く、高温になると急速にG値は低下した。

G (Tetraoxane)は、20°C~45°C付近で高かった。

(HCO)₂のG値は、-49°Cから84°Cまではほとんど変化しなかった。

(CH₃CO)₂のG値は、45°C付近で最大値となった。

(2) カルボン酸その他

Fig. 37にカルボン酸およびCH₃OH, HCOOCH₃のG値と照射温度の関係を示した。

G (HCOOH)は、-6°C以下では一定であったが、さらに昇温するとG (HCOOH)は次第に低下した。

G (CH₃COOH)は、照射温度が上昇するほど高くなった。高温になるとCH₃CO⁺イオンを先駆体とすると考えられる3種類の生成物のうちではCH₃COOHの生成の割合が次第に増加することが判った。

G (CH₃OH)は、45°C付近で最大となった。

G (HCOOCH₃)は、20°C付近で最大となった。

4.2 15 CO mol% - 8,000 Torr

CO 濃度によって照射生成物の温度依存性に変化があるかどうかを検討するために、同じ圧力(8,000 Torr)で 15 CO mol%における温度依存性を検討した。

照射温度と生成物収量との関係を Table 21(収量, $\mu\text{mol}/100\ell \text{reactant NTP}$)および Table 22(G 値)に示した。

(a) 炭化水素

炭化水素生成の G 値と温度の関係を Fig. 38 に示した。

55 mol% の実験結果と同様に G(CH_4) は -2°C 以上では一定値となった。測定点は少ないが G(C_2H_4) および G(C_2H_6) も 55 mol% の実験結果と同じ傾向となった。

(b) 含酸素化合物

(1) アルデヒド類および関連化合物

生成物の G 値と照射温度との関係を Fig. 39(アルデヒド類)および Fig. 40(Trioxane, Tetraoxane, グリオキザールおよびビアセチル)にそれぞれ示した。

G(HCHO) は、ばらつきが大きいが、 37°C 付近までは一定であり、さらに昇温すると低下した。

G(CH_3CHO) は、G(HCHO)と同じ傾向を示して、 37°C までは一定であったが、さらに昇温すると G 値は低下した。

G($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) および G($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$) の照射温度依存性の傾向は 55 CO mol% の実験結果と同じであった。

G(Trioxane) は、 36°C 付近で最大となり、さらに昇温すると急減した。

G(Tetraoxane) は、 -50°C で最大となり、照射温度が上昇すると次第に低下した。

$(\text{HCO})_2$ および $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ の G 値は、いずれも -2°C までは一定で、さらに昇温すると G 値は、次第に高くなかった。

(2) カルボン酸および CH_3OH , HCOOCH_3

Fig. 41 にカルボン酸および CH_3OH , HCOOCH_3 の G 値と照射温度の関係を示した。

G(HCOOH) は、 -2°C で最大値を示し、さらに昇温すると低下した。

G(CH_3COOH) は、照射温度が高くなるに従って低下した。

G(CH_3OH) は、55 mol% の実験結果と同じ傾向を示して、 37°C 付近で最大となった。

G(HCOOCH_3) は、 $-2^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ で高くなり、昇温すると低下した。

ここに記した 15 CO mol% の実験結果は、同じ組成で行った常圧バッチ式照射実験¹⁾ および昇压バッチ式実験結果²⁾ で見られた反応温度依存性の結果とかなり異っている。たとえば G(HCHO) は、昇压バッチ式実験の場合には 0°C から 80°C までほぼ一定であったのに対して、この実験結果では 66°C で照射すると G 値はかなり低くなる。同様に、 CH_3CHO は昇压バッチ式照射実験の場合には 80°C まで G(CH_3CHO) が増加するのに対して、この実験の場合は 66°C 照射ですでに G 値は低くなっている。全般的に見て、昇压バッチ式実験にくらべて、この実験の方が G 値が低下し始める温度が低温側へ移っている。

先に II.2 実験方法の項でも記したように、昇压循環方式の実験装置を用いて温度依存性の実験を行う場合には、原料気体は循環経路の途中にある生成物捕集用蛇管によって冷却されるので、

これを補って原料気体を所定の温度で照射するために、配管および照射容器の温度を原料気体の温度よりかなり高く保って実験を行っている。このため器壁付近では、原料気体は気体圧力から決定された平均温度よりもかなり高温になっている。一方、昇圧バッチ式照射実験の場合には、原料気体と照射容器とはほとんど温度差のない状態で実験が行われている。この違いが両装置を用いた実験における温度依存性の差異としてあらわれたのであろう。4.1項に述べた55CO mol% の実験結果でも同様なことが起っていると思われる。

4.3 4,000 Torr - 55 CO mol% (装置改造後)

8,000 Torr, 15CO mol% および 55CO mol% で行った反応温度依存性の実験は、すでに記した実験上の問題もあり正しい結果を与えていないことも懸念される。生成物収量におよぼす照射温度の影響は重要な問題であると考えたので、II.1.5項で記したように装置の改造を行い、予冷および予熱用蛇管を追加して再度実験を行った。なお、この実験で用いたCO組成は、CH₃CHO の生成に有利な 55 mol% とした。圧力は 8,000 Torr では生成物捕捉用コールドトラップを通過する単位時間当りの原料気体量が大き過ぎて冷却が困難であるため、4,000 Torr に下げて気体のトラップ通過量を低減することにした。

照射温度と生成物収量との関係を Table 23 (収量, $\mu\text{mol}/100\ell \text{ reactant NTP}$) および Table 24 (G 値) にそれぞれ示した。

(a) 炭化水素

Fig. 42 に炭化水素生成 G 値と照射温度の関係を示した。

G (CH₄) は、12°C から 63°C まで一定であった。

C₂ および C₃ 炭化水素の G 値は、C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ および C₃H₈ のいづれも高温になると低下した。

炭化水素の温度依存性は、装置改造前と同じ傾向を示した。

(b) 含酸素化合物

(1) アルデヒド類および関連化合物

Fig. 43 にアルデヒド類、Fig. 44 に関連化合物の G 値と照射温度との関係を示した。

G (HCHO) は、63°C までは高温ほど高くなり、昇圧バッチ式照射実験²⁾ の温度依存性の結果に近くなった。

G (CH₃CHO) は、42°C ~ 52°C で G 値が大きくなり、8,000 Torr の実験結果と比較すると G 値が大きくなる領域が高温側に移り、昇圧バッチ式照射の実験結果に近い温度依存性を示した。

G (C₂H₅CHO) および G (C₃H₇CHO) は、8,000 Torr の実験結果と同じ傾向の温度依存性となった。

G (Trioxane) および G (Tetraoxane) は、昇圧バッチ式照射実験の温度依存性と同じ傾向を示して、63°C までは照射温度が高温になる程低下した。

(HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の G 値は、いづれも 63°C までは照射温度が高温になるほど高くなかった。・

(2) カルボン酸

Fig. 45 にカルボン酸の G 値と照射温度の関係を示した。

HCOOH, CH₃COOH, C₂H₅COOH および C₃H₇COOH の G 値はいずれも 12°C から 40°C 付近までは温度とともに高くなり 40°C 以上では一定値となった。

(3) アルコールおよびエステル類

Fig. 46 にアルコールおよびエステル類の G 値と照射温度の関係を示した。

G (CH₃OH) および G (C₂H₅OH) は、20~30°C で高く、さらに高温で照射すると低下した。G (HCOOCH₃) および G (HCOOC₂H₅) の温度依存性はアルコールと同じ傾向を示した。ここに述べた G 値の反応温度依存性の結果は、昇圧バッチ式照射実験の温度依存性とほぼ同じ傾向を示している。特に、HCHO, CH₃CHO, Trioxane, Tetraoxane などの比較的熱的に不安定な生成物の温度依存性が昇圧バッチ式の結果と一致していることは、装置改造前に行った 8,000 Torr の実験における高温照射結果には高温に保たれた管壁の影響も含まれていることを示唆しているように思われる。

References

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI-M 7898, 58 (1978).
- 2) S. Sugimoto and M. Nishii, ibid., 7899, 17 (1978).

Table 19 Effect of temperature on the amounts of products from H₂-CO mixture (8,000 Torr - 55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	8,020	8,030	7,890	8,010	7,980	8,030	8,010
Charge (mol)	CO (mol%)	1.07	1.07	1.05	1.06	1.06	1.07	1.06
Concentration	CO (mol%)	54.73	55.41	56.02	54.80	54.63	54.79	53.55
Irradiation Time (sec)	Time (sec)	200.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
condition	Temperature (°C)	-48.70	-6.30	5.20	19.20	45.10	62.30	83.8
Dose (10 ²⁰ eV/g)	(Mrad)	10.04	5.01	5.01	5.02	5.02	5.02	5.03
Product		16.09	8.03	8.02	8.04	8.04	8.04	8.07
		(μmol/100ℓ reactant NTP in 100 sec irradiation)						
CH ₄		106.47	122.71	157.72	135.27	132.88	131.04	135.95
C ₂ H ₄		2.74	2.40	4.39	3.98	2.91	2.37	
C ₂ H ₆		2.10	2.55	3.78	1.25	2.94	1.99	
C ₃ H ₆								
C ₃ H ₈		0.27	0.38					
iso-C ₄ H ₁₀		1.48	0.36	0.71	1.61	0.21	1.13	1.30
n-C ₄ H ₁₀		761.07	613.99	544.44	648.40	2,315.49	554.40	509.23
HCHO		363.31	509.92	1,166.68	1,274.35	863.17	897.49	341.52
CH ₃ CHO		24.28	34.86	27.19	41.49	151.17	43.98	21.25
C ₂ H ₅ CHO		22.95	9.89	7.02	11.94	3.53	17.95	25.54
C ₃ H ₇ CHO		113.82	136.58	42.65	23.53	109.51	84.42	40.36
HCOOH		74.49	16.31	11.45	26.54	50.41	128.67	63.90
CH ₃ COOH								
C ₂ H ₅ COOH								
C ₃ H ₇ COOH								
CH ₃ O		112.96	133.88	84.73	141.45	541.68	213.95	101.40
C ₂ H ₅ OH								
(HCO) ₂		33.34	30.13	33.79	29.87	123.75	38.06	30.97
(CH ₃ CO) ₂		7.49	15.87	18.04	28.99	38.10	16.86	4.99
HCOOCH ₃		99.31	68.45	130.18	137.44	63.20	76.62	32.52
HCOOC ₂ H ₅		6.98	15.97	15.04	17.92	6.742	7.78	3.16
CH ₃ COOCH ₃		6.92	4.25	5.18	9.12	12.64	15.74	8.40
C ₃ O ₂		4.48	23.31	4.78	26.13	9.03	6.40	5.34
Trioxane		60.61	41.81	33.14	42.16	28.53	21.82	3.58
Tetraoxane		10.44	18.74	3.27	22.69	21.91	12.15	5.66
Total organic product		1,918	1,838	2,288	3,533	4,562	2,300	1,895
H ₂ O		31.46	168.13	194.04	60.31	719.51	108.94	139.57
CO ₂		497.85	1,091.16	170.86	363.95	424.00	280.50	678.03

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 450 NL/min.

Table 20 Effect of temperature on the G values of products from
H₂-CO mixture (8,000 Torr - 55 CO mol%)

Total pressure (10 ⁶ Pa)	(Torr) (10 ⁶ Pa)	8,020	8,030	7,890	8,010	7,980	8,030	8,010
Charge (mol)	(mol)	1.07	1.07	1.05	1.06	1.06	1.07	1.06
Concentration CO (mol%)	CO (mol%)	4.32	4.32	4.25	4.31	4.30	4.32	4.31
Irradiation Time (sec)	Time (sec)	54.73	55.41	56.02	54.80	54.63	54.79	53.55
condition	Temperature (°C)	200.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Dose (10 ²⁰ eV/g)	(10 ²⁰ eV/g)	-48.70	-6.30	5.20	19.20	45.10	62.30	83.80
Dose (Mrad)	(Mrad)	10.04	5.01	5.01	5.02	5.02	5.02	5.03
Product		G value						
CH ₄		0.17	0.21	0.25	0.22	0.22	0.21	0.22
C ₂ H ₄		0.0045	0.0039	0.0042	0.0072	0.0066	0.0048	0.0040
C ₂ H ₆		0.0035	0.0042	0.0062	0.0042	0.0042	0.0048	0.0033
C ₃ H ₆		0.0004	0.0006	0.0011	0.0026	0.0003	0.0018	0.0022
C ₃ H ₈		0.0004	0.0006	0.0011	0.0026	0.0003	0.0018	0.0022
iso-C ₄ H ₁₀		0.0024	0.0006	0.0011	0.0026	0.0003	0.0018	0.0022
n-C ₄ H ₁₀		1.26	1.01	0.88	1.07	3.83	0.91	0.85
HCHO		0.60	0.83	1.90	2.10	1.43	1.48	0.57
CH ₃ CHO		0.040	0.057	0.044	0.068	0.25	0.072	0.036
C ₂ H ₅ CHO		0.037	0.016	0.011	0.020	0.060	0.029	0.043
C ₃ H ₇ CHO		0.19	0.22	0.069	0.13	0.18	0.14	0.068
HCOOH		0.12	0.026	0.018	0.043	0.083	0.21	0.10
CH ₃ COOH								
C ₂ H ₅ COOH								
C ₃ H ₇ COOH								
CH ₃ OH		0.18	0.22	0.14	0.23	0.89	0.35	0.17
C ₂ H ₅ OH								
(HCO) ₂		0.055	0.057	0.055	0.049	0.20	0.063	0.052
(CH ₃ CO) ₂		0.012	0.026	0.029	0.047	0.062	0.028	0.0084
HC ₃ OCH ₃		0.098	0.11	0.21	0.22	0.10	0.12	0.054
HC ₃ OOC ₂ H ₅		0.011	0.026	0.024	0.029	0.11	0.012	0.0053
CH ₃ COOCH ₃		0.011	0.069	0.0084	0.015	0.021	0.026	0.014
C ₃ O ₂		0.0074	0.038	0.0077	0.043	0.015	0.010	0.0090
Trioxane		0.10	0.068	0.054	0.070	0.047	0.036	0.0060
Tetraoxane		0.017	0.030	0.0053	0.037	0.036	0.020	0.0095
Total organic product		3.2	3.0	3.7	5.8	7.5	3.8	3.2
H ₂ O		0.050	0.27	0.31	0.10	1.19	0.18	0.22
CO ₂		0.82	1.79	0.28	0.60	0.70	0.46	1.14

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 450 Nl/min.

Table 21 Effect of temperature on the amounts of products from H₂-CO mixture (8,000 Torr - 15 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,980 1.06	7,980 1.06	8,020 1.07	7,980 1.06	7,980 1.06
Charge	(mol)	4.30	4.30	4.32	4.30	4.30
Concentration	CO (mol%)	15.28	15.28	15.33	15.41	15.72
Irradiation condition	Time (sec)	200.00	200.00	201.00	200.00	200.00
	Temperature(°C)	-50.30	-2.10	21.50	36.70	65.50
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	12.84	12.84	12.90	12.82	12.76
	(Mrad)	20.58	20.58	20.66	20.54	20.44
Product		(μmol/100% reactant NTP)				
CH ₄		265.48	280.91	296.69	313.59	297.37
C ₂ H ₄			1.39	1.27	0.88	1.26
C ₂ H ₆				6.44	5.21	4.34
C ₃ H ₆						
C ₃ H ₈						
iso-C ₄ H ₁₀		0.35	0.54	0.83	2.57	0.10
n-C ₄ H ₁₀						
HCHO		1,677.46	1,515.87	2,575.10	1,795.97	1,474.61
CH ₃ CHO		1,112.91	440.32	703.30	753.22	424.01
C ₂ H ₅ CHO		54.72	18.16	47.17	60.02	36.07
C ₃ H ₇ CHO		21.15	14.77	14.03	55.79	58.46
HCOOH		38.61	117.71	19.04	93.72	86.16
CH ₃ COOH		99.01	9.46	85.52	81.82	38.77
C ₂ H ₅ COOH						
C ₃ H ₇ COOH						
CH ₃ OH		393.18	413.86	385.23	566.74	364.99
C ₂ H ₅ OH						
(HCO) ₂		44.72	36.39	29.33	53.73	73.23
(CH ₃ CO) ₂		4.52	3.90	12.71	11.57	17.51
HCOOCH ₃		73.69	104.26	84.19	112.99	55.81
HCOOC ₂ H ₅		7.33	7.32	8.54	9.74	10.89
CH ₃ COOCH ₃		1.51	7.01	3.16	10.53	4.48
C ₃ O ₂		10.49	16.98	6.34	11.75	6.86
Trioxane		195.03	237.13	251.32	328.80	34.72
Tetraoxane		85.86	32.80	57.36	52.60	15.71
Total organic product		4,120	3,270	4,615	4,350	2,980
H ₂ O		165.28	108.13	80.43	203.99	208.39
CO ₂		217.96	382.71	282.05	394.36	717.15

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 450 Nl/min.

Table 22 Effect of temperature on the G values of products from H₂-CO mixture (8,000 Torr - 15 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,980 1.06	7,980 1.06	8,020 1.07	7,980 1.06	7,980 1.06
Charge	(mol)	4.30	4.30	4.32	4.30	4.30
Concentration	CO (mol%)	15.28	15.28	15.33	15.41	15.72
Irradiation condition	Time (sec)	200.00	200.00	201.00	200.00	200.00
	Temperature (°C)	-50.30	-2.10	21.50	36.70	65.50
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	12.84	12.84	12.90	12.82	12.76
	(Mrad)	20.58	20.58	20.66	20.54	20.44
Product	G value					
CH ₄		0.46	0.49	0.51	0.55	0.51
C ₂ H ₄			0.0024	0.0022	0.0015	0.0022
C ₂ H ₆				0.011	0.0091	0.0075
C ₃ H ₆						
C ₃ H ₈						
iso-C ₄ H ₁₀						
n-C ₄ H ₁₀	0.0006	0.0010	0.0014	0.0045	0.0002	
HCHO		2.94	2.66	4.47	3.14	2.56
CH ₃ CHO		1.95	0.77	1.22	1.32	0.73
C ₂ H ₅ CHO		0.060	0.032	0.082	0.10	0.062
C ₃ H ₇ CHO		0.037	0.026	0.024	0.097	0.10
HCOOH		0.068	0.20	0.033	0.16	0.15
CH ₃ COOH		0.17	0.016	0.15	0.14	0.069
C ₂ H ₅ COOH						
C ₃ H ₇ COOH						
CH ₃ OH		0.69	0.72	0.67	0.99	0.63
C ₂ H ₅ OH						
(HCO) ₂		0.078	0.046	0.051	0.094	0.12
(CH ₃ CO) ₂		0.0079	0.0068	0.022	0.020	0.030
HCOOCH ₃		0.13	0.18	0.15	0.20	0.096
HCOOC ₂ H ₅		0.013	0.013	0.015	0.017	0.019
CH ₃ COOCH ₃		0.0026	0.012	0.005	0.018	0.0078
C ₃ O ₂		0.018	0.030	0.010	0.020	0.012
Trioxane		0.34	0.41	0.44	0.57	0.058
Tetraoxane		0.15	0.057	0.099	0.092	0.027
Total organic product	7.2	5.7	8.0	7.6	5.2	
H ₂ O		0.29	0.19	0.14	0.35	0.36
CO ₂		0.38	0.67	0.49	0.69	1.24

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 450 NL/min.

Table 23 Effect of temperature on the amounts of products from H₂-CO mixture (4,000 Torr - 55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,060	4,080	4,080	4,080	4,030	4,020	4,065
Charge (mol)	CO (mol%)	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.53	0.54
Concentration	CO (mol%)	2.18	2.19	2.19	2.19	2.17	2.16	2.19
Irradiation Time (sec)	Time (sec)	53.69	54.16	54.41	55.26	54.83	54.22	54.73
Temperature (°C)	Temperature (°C)	100.00	100.00	100.00	200.00	200.00	100.00	100.00
Dose (10 ²⁰ eV/g)	(Mrad)	12.10	21.50	36.10	39.20	42.40	52.4	63.20
Dose (Mrad)	(μmol/100% reactant NTP in 100 sec irradiation)	5.03	5.03	5.02	10.03	10.04	5.03	5.02
Product		8.07	8.06	8.05	16.07	16.08	8.05	8.04
CH ₄		240.95	186.73	233.22	182.92	169.84	173.86	185.57
C ₂ H ₄		7.25	5.53	5.49	4.20	3.65	4.82	3.58
C ₂ H ₆		6.43	4.77	5.26	4.95	4.99	3.50	3.95
C ₃ H ₆		1.61	1.65	1.50	0.78	0.52	0.80	1.14
C ₃ H ₈		5.24	7.49	10.13	2.93	0.82	5.38	7.84
iso-C ₄ H ₁₀		1.31	6.54	2.29	0.63	4.78	0.06	0.04
n-C ₄ H ₁₀		466.81	489.90	512.82	311.48	286.35	536.39	584.68
HCHO		352.08	609.25	608.35	675.88	611.61	681.57	638.58
CH ₃ CHO		50.05	77.61	66.13	99.09	134.93	89.71	89.42
C ₂ H ₅ CHO		4.28	8.22	7.27	27.85	48.29	10.09	10.91
C ₃ H ₇ CHO		19.50	23.84	21.59	56.10	52.79	26.07	31.76
HCOOH		38.78	20.92	65.42	60.09	48.20	62.29	62.75
CH ₃ COOH		8.70	13.21	9.84	21.93	14.12	14.29	12.53
C ₂ H ₅ COOH		2.35	5.33	3.07	3.05	2.91	3.09	3.29
C ₃ H ₇ COOH		104.99	149.10	110.04	119.22	129.03	97.92	85.07
CH ₃ OH		3.49	24.65	4.87	14.54	14.54	15.13	9.64
C ₂ H ₅ OH		15.35	15.16	14.14	22.97	23.88	30.79	17.84
(HCO) ₂		8.61	6.31	12.73	5.19	7.94	14.03	15.16
(CH ₃ CO) ₂		52.11	69.49	45.61	60.11	74.85	25.02	16.39
HCOOCH ₃		12.32	19.82	10.86	7.77	13.03	4.72	2.75
HCOOC ₂ H ₅		3.47	6.96	7.98	8.11	8.80	9.83	8.39
CH ₃ COOCH ₃		0.46	1.67	1.08	2.62	3.09	2.48	2.53
C ₃ O ₂		132.67	197.00	110.00	96.16	103.17	56.27	14.93
Trioxane		7.42	9.33	3.96	3.13	4.64	2.13	1.55
Tetraoxane		1,512	1,940	1,890	1,822	1,920	875	1,820
Total organic product		336.91	426.88	439.82	276.62	1,350.10	569.10	482.89
H ₂ O		421.90	240.49	244.14	149.90	119.16	21.66	286.83

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min.

Table 24 Effect of temperature on the G values of products from
H₂-CO mixture (4,000 Torr - 55.00 mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,060	4,080	4,080	4,080	4,030	4,020	4,065
Charge concentration	(mol/l)	2.18	2.19	2.19	2.19	2.17	2.16	2.19
Irradiation time (sec)	CO (mol%)	53.69	54.16	54.41	55.26	54.83	54.22	54.73
Temperature (°C)	Time (sec)	100.00	100.00	100.00	200.00	200.00	100.00	100.00
Dose condition	(10 ²⁰ eV/g)	12.10	21.50	36.10	39.20	42.40	52.40	63.20
Dose (Mrad)	(Mrad)	5.03	5.03	5.02	10.03	10.04	5.03	5.02
Product	G value							
CH ₄		0.40	0.31	0.38	0.30	0.28	0.31	0.30
C ₂ H ₄		0.012	0.0092	0.0091	0.0067	0.0060	0.0080	0.0059
C ₂ H ₆		0.010	0.0079	0.0087	0.0081	0.0083	0.0058	0.0065
C ₃ H ₆		0.0027	0.0027	0.0025	0.0012	0.0008	0.0013	0.0018
C ₃ H ₈		0.0088	0.012	0.016	0.0048	0.0013	0.0089	0.013
iso-C ₄ H ₁₀		0.0021	0.010	0.0038	0.0010	0.0079	0.0001	0.0001
n-C ₄ H ₁₀		0.70	0.81	0.85	0.51	0.47	0.89	0.97
HCHO		0.59	1.01	1.01	1.11	1.09	1.14	1.05
CH ₃ CHO		0.084	0.13	0.11	0.16	0.22	0.15	0.13
C ₂ H ₅ CHO		0.0071	0.014	0.012	0.046	0.080	0.017	0.081
C ₃ H ₇ CHO		0.033	0.040	0.036	0.092	0.087	0.043	0.052
HCOOH		0.065	0.034	0.10	0.098	0.079	0.10	0.10
CH ₃ COOH		0.015	0.022	0.016	0.036	0.023	0.024	0.021
C ₂ H ₅ COOH		0.0039	0.0089	0.0051	0.0050	0.0048	0.0051	0.0054
C ₃ H ₇ COOH		0.18	0.25	0.18	0.19	0.21	0.16	0.14
CH ₃ OH		0.0058	0.041	0.0081	0.024	0.17	0.025	0.016
C ₂ H ₅ OH		0.026	0.025	0.023	0.038	0.039	0.051	0.029
(HCO) ₂		0.014	0.010	0.021	0.0085	0.013	0.023	0.025
(CH ₃ CO) ₂		0.087	0.11	0.075	0.098	0.12	0.041	0.027
HCOOCH ₃		0.020	0.033	0.018	0.012	0.021	0.0078	0.0045
HC ₂ OOC ₂ H ₅		0.0059	0.011	0.013	0.013	0.014	0.016	0.015
CH ₃ COOCH ₃		0.0024	0.0028	0.0018	0.0043	0.0051	0.0041	0.0041
C ₃ O ₂		0.22	0.33	0.18	0.15	0.17	0.093	0.025
Trioxane		0.012	0.015	0.0065	0.0056	0.0076	0.0035	0.0026
Tetraoxane		2.54	3.32	3.14	2.99	3.17	3.12	3.01
Total organic product		0.56	0.71	0.73	0.45	1.83	0.95	0.79
H ₂ O		0.71	0.40	0.41	0.25	0.20	0.20	0.47
CO ₂		0.71						

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min.

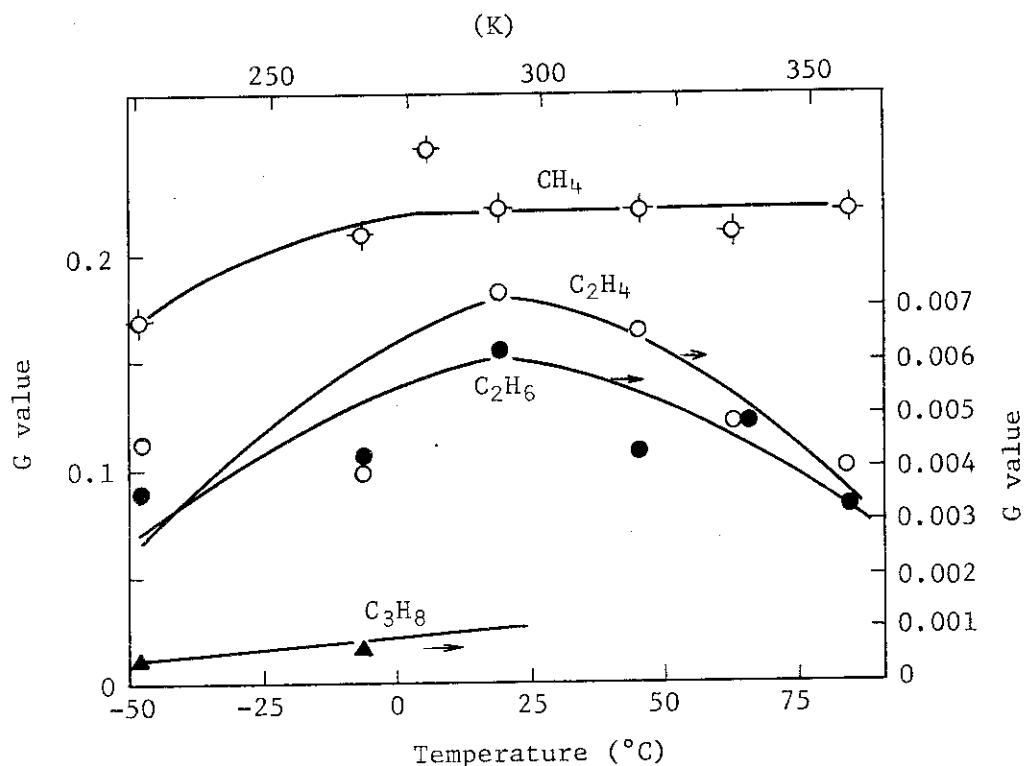


Fig. 34 G values of hydrocarbon as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 55 mol%.

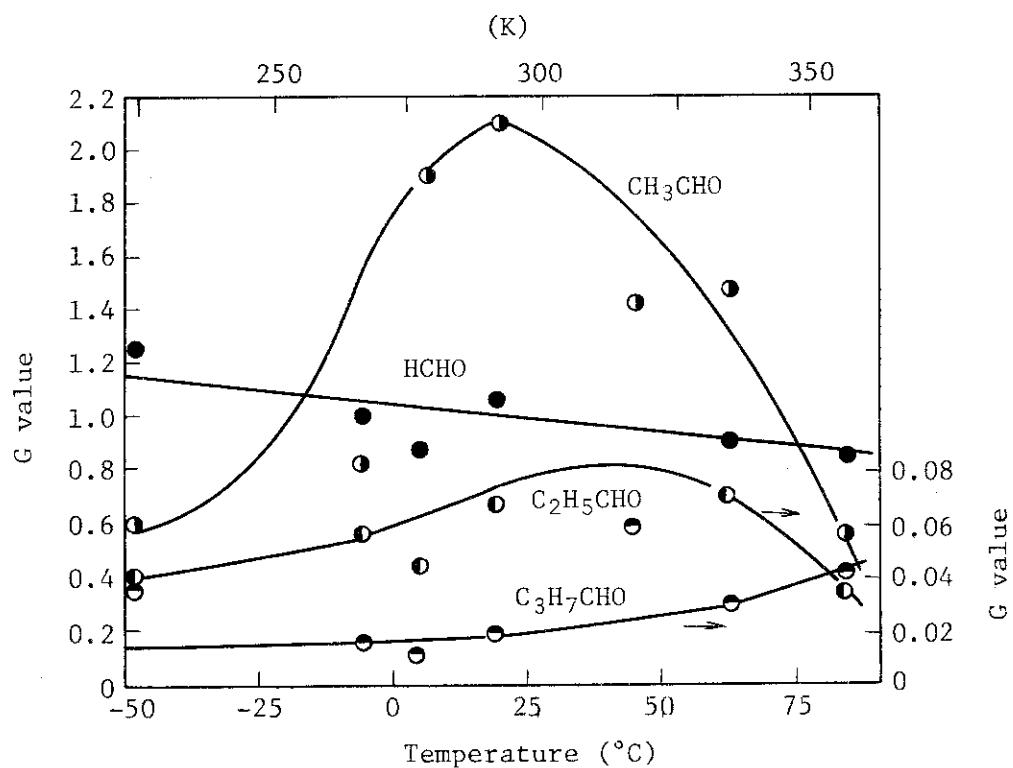


Fig. 35 G values of aldehydes as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 55 mol%.

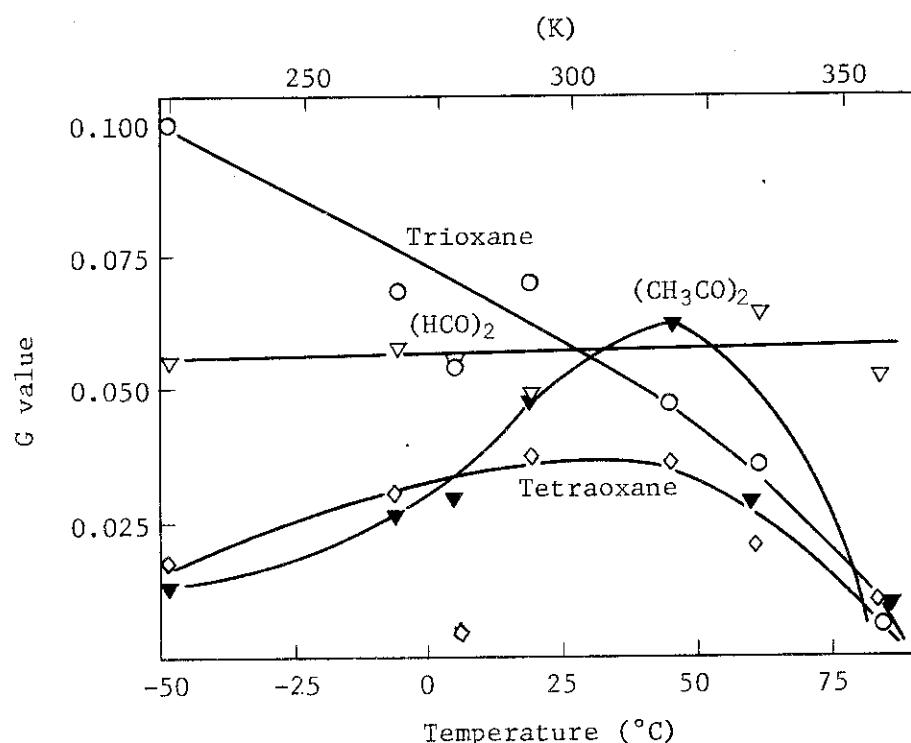


Fig. 36 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 55 mol%.

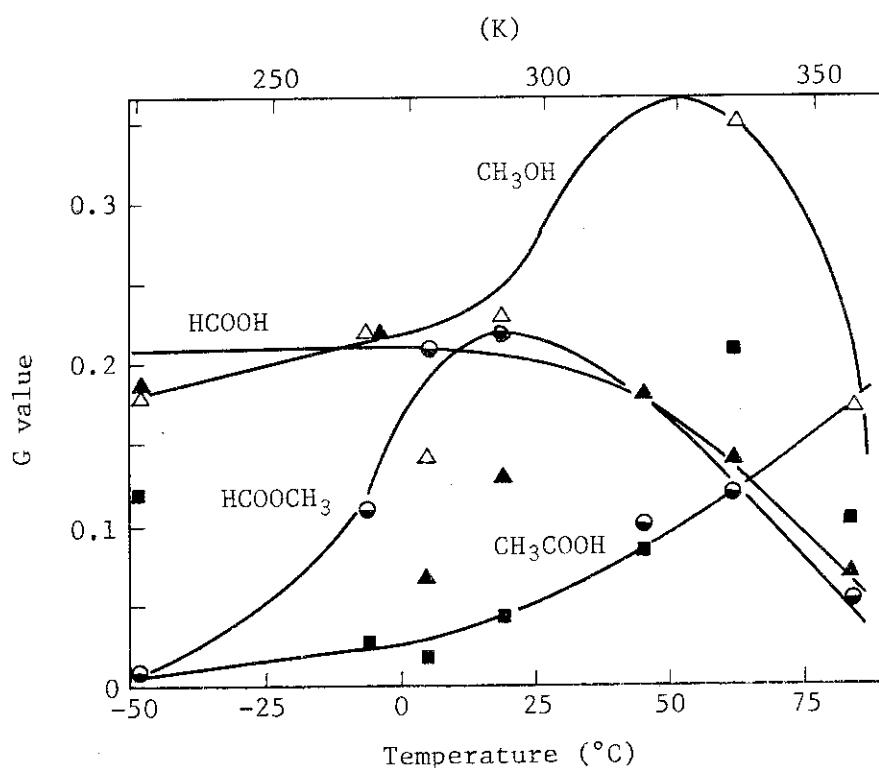


Fig. 37 G values of carboxylic acids, methanol and methyl formate; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 55 mol%.

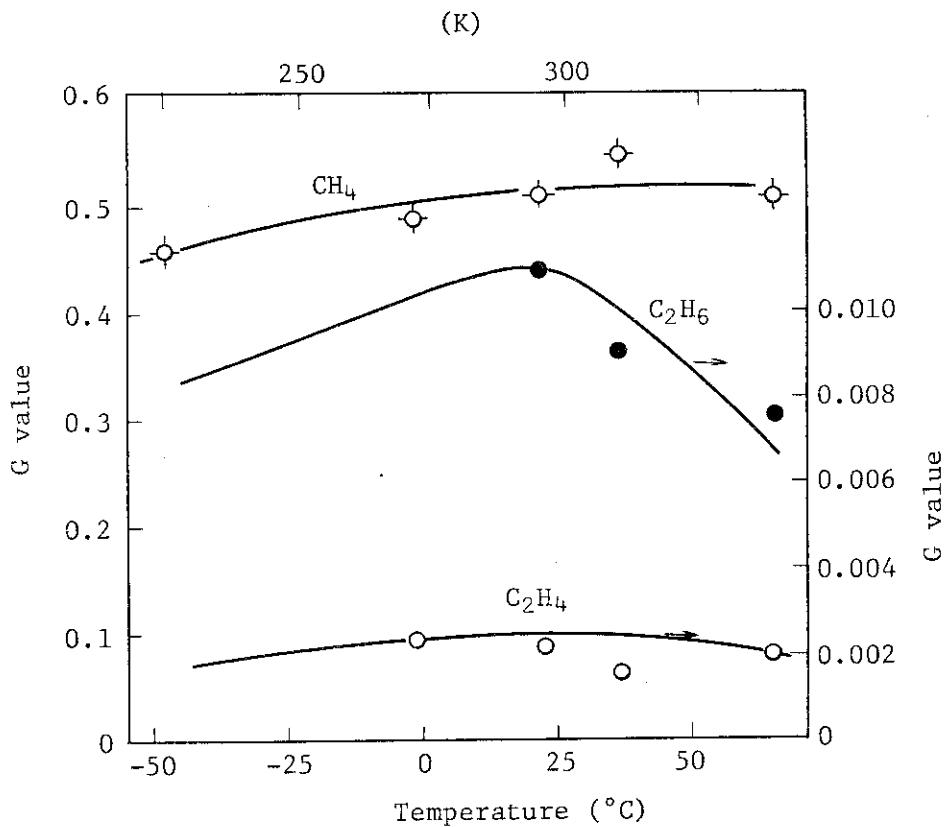


Fig. 38 G values of hydrocarbons as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 15 mol%.

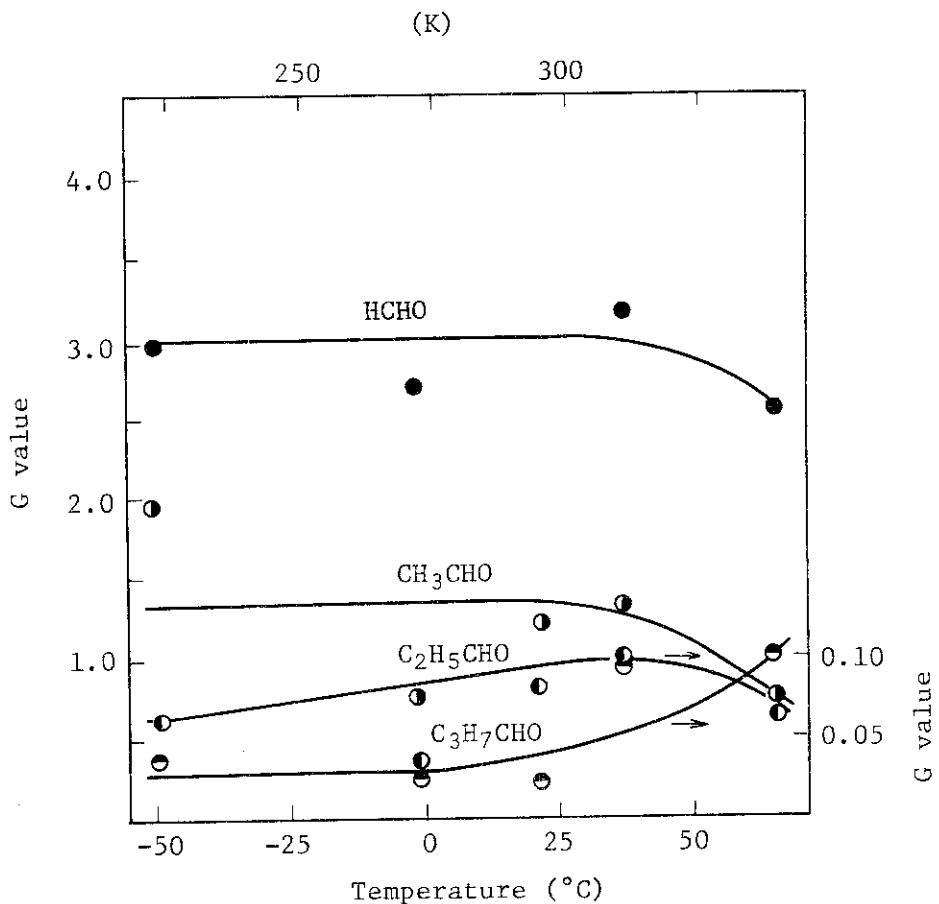


Fig. 39 G values of aldehydes as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 15 mol%.

(K)

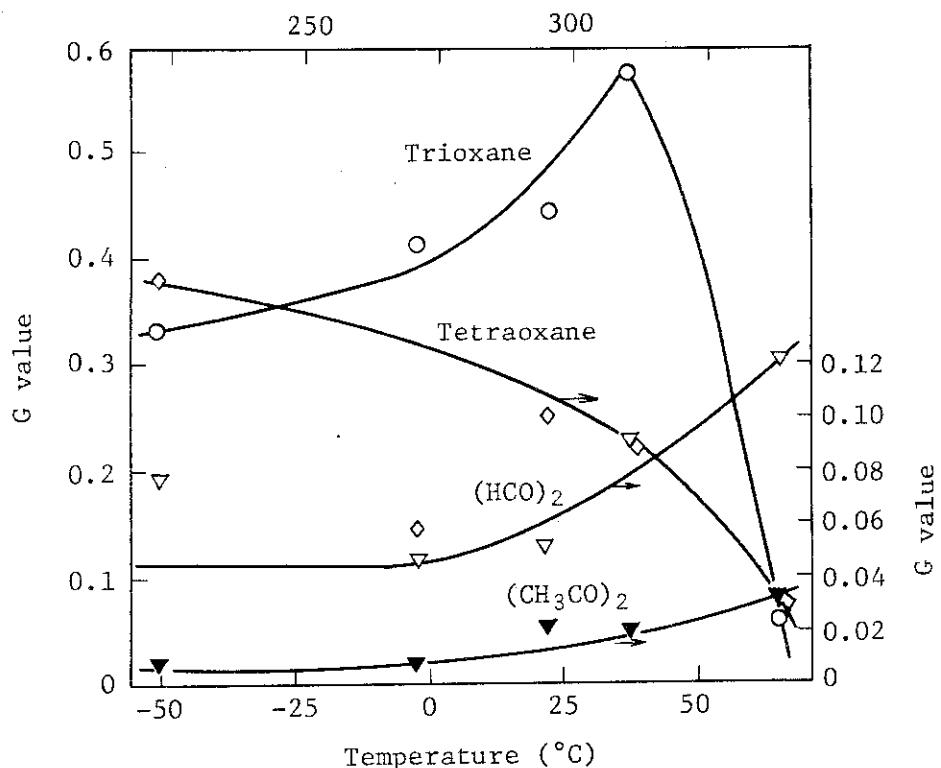


Fig. 40 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 15 mol%.

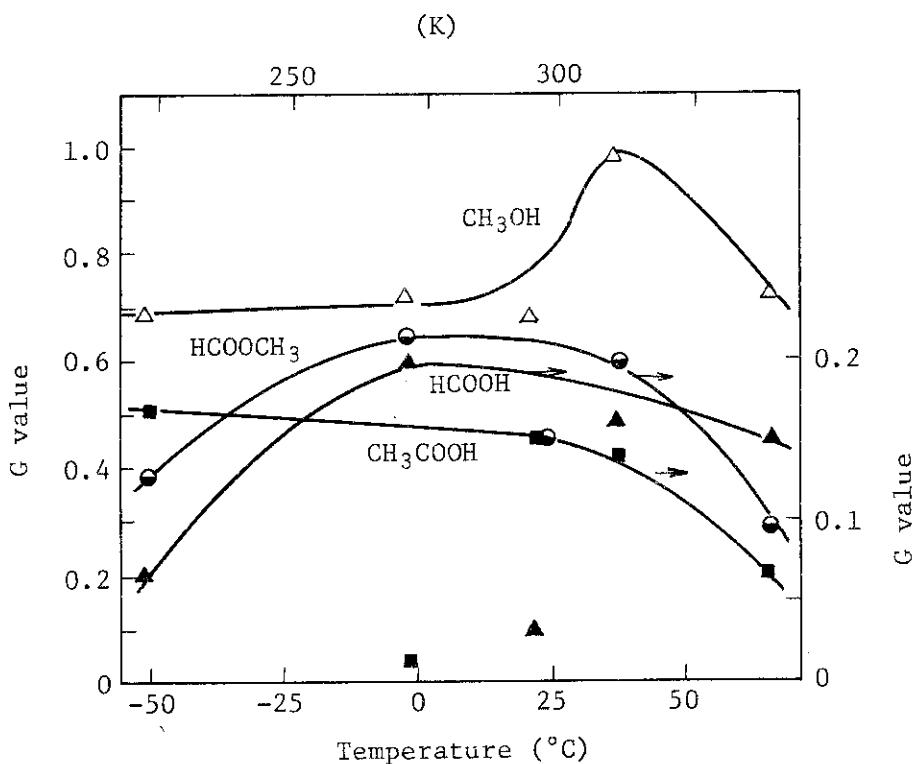


Fig. 41 G values of carboxylic acids, methanol and methyl formate as a function of temperature; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 15 mol%.

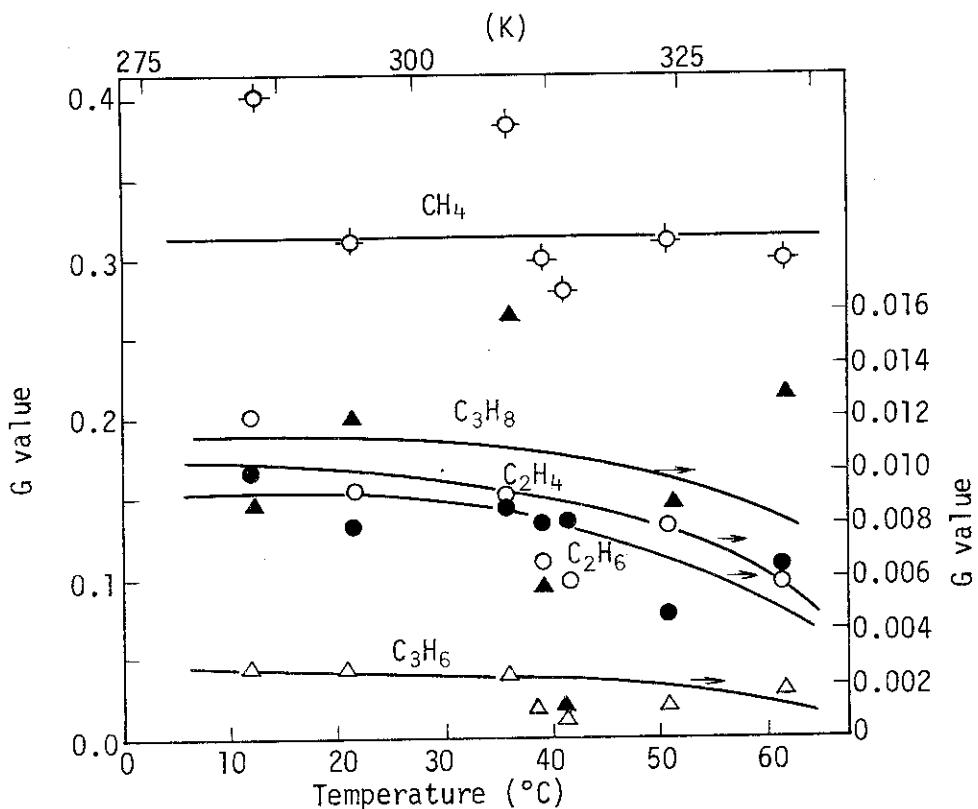


Fig. 42 G values of hydrocarbons as a function of temperature; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

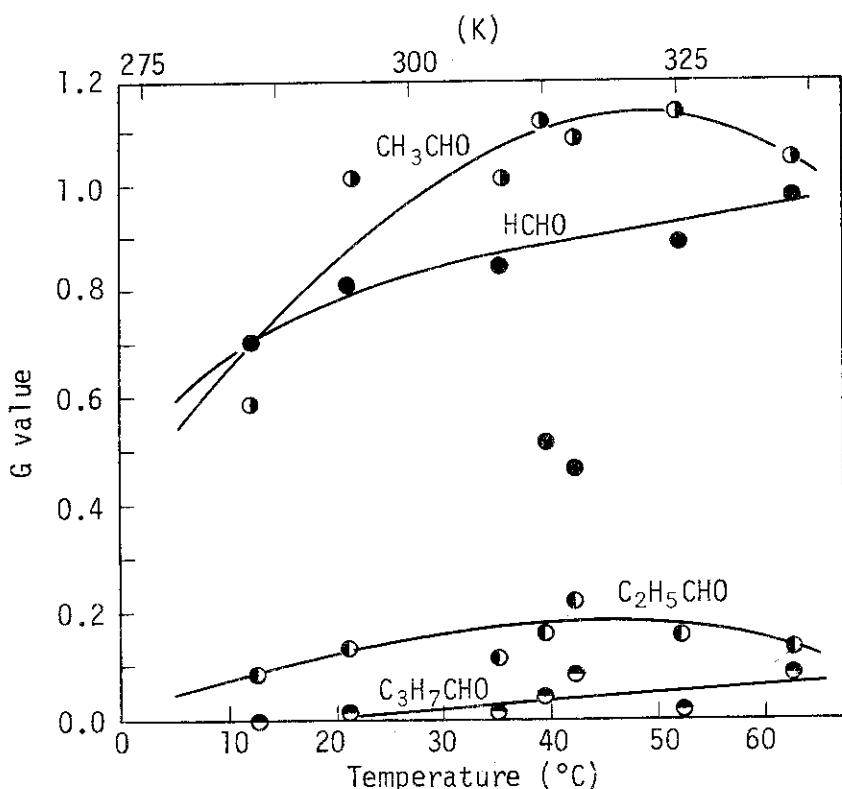


Fig. 43 G values of aldehydes as a function of temperature; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

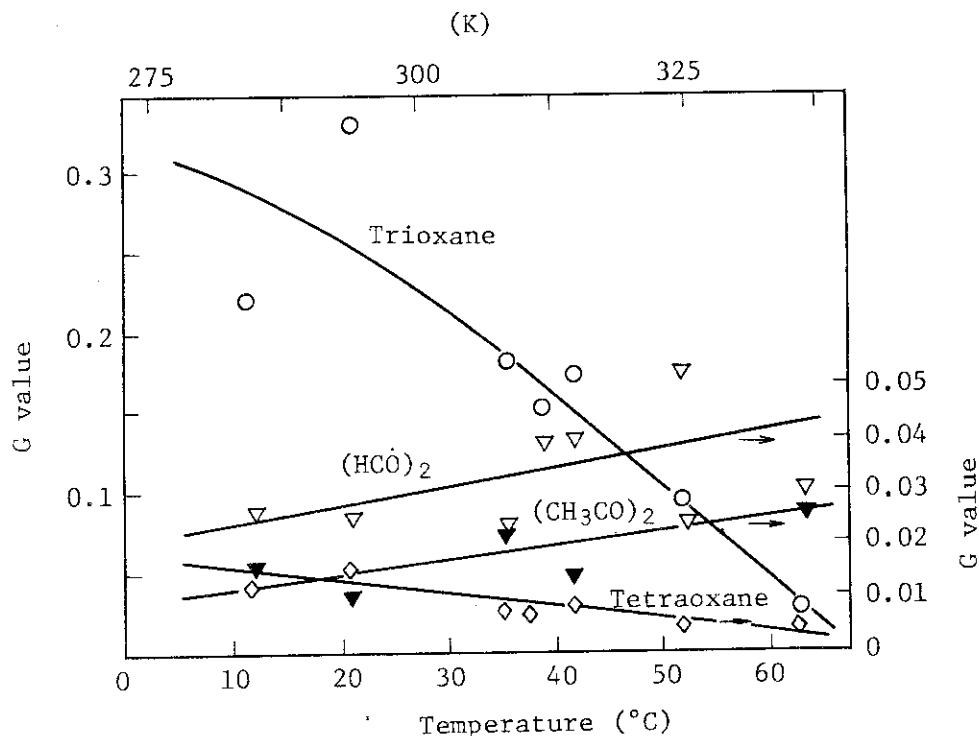


Fig. 44 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl as a function of temperature; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

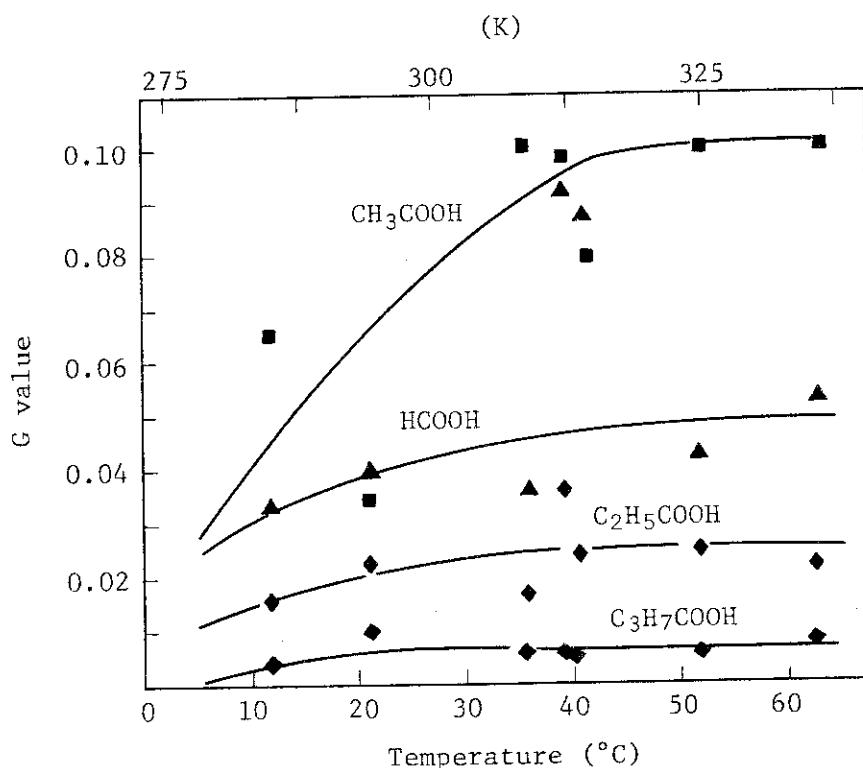


Fig. 45 G values of carboxylic acids as a function of temperature; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

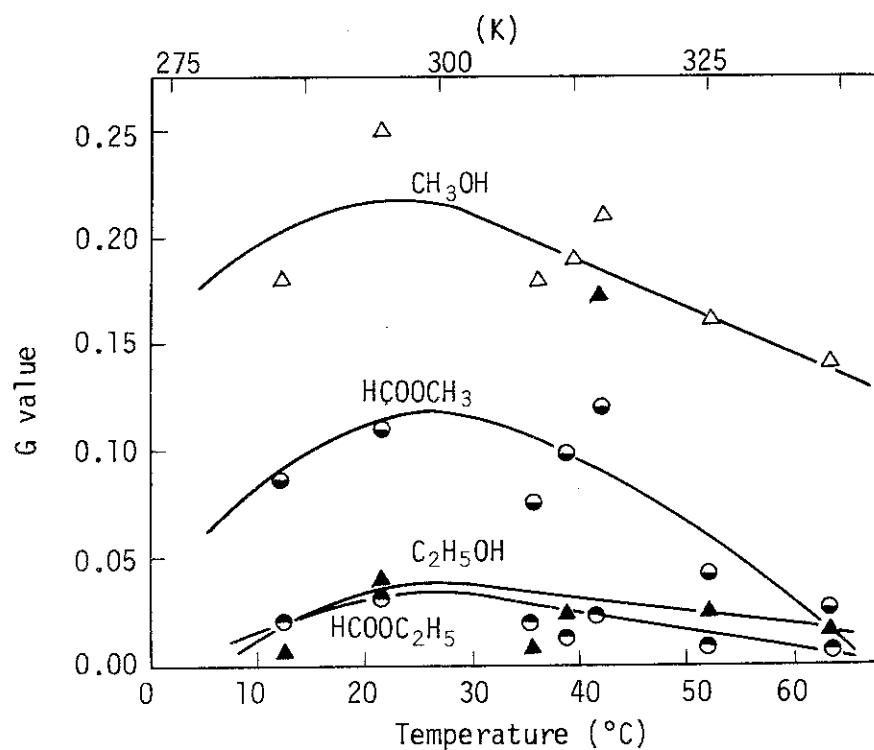


Fig. 46 G values of alcohols and esters as a function of temperature; total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%.

5. 線量率依存性

CO-H₂ 混合気体を電子線照射して反応を行わせる場合に、電流値を上げて単位線量当りの照射時間を短縮できれば経済的に有利である。これを検討するため、8,000 Torr, 55 CO mol% で照射線量率（加速器よりの電子電流値）を 1 mA から 6 mA まで変化して、生成物収量との関係を調べた。線量率を変えても照射線量を一定に保つために、照射時間は 1 mA - 100 秒から 6 mA - 16 秒まで電子電流値に応じて変化させた。

電子電流値と生成物収量との関係を Table 25 (収量, $\mu\text{mol}/100\ell \text{ reactant NTP}$) および Table 26 (G 値) に示した。

(a) 炭化水素

Fig. 47 に炭化水素の電子電流値と生成物収量の関係を示した。

炭化水素 (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ および C₃H₈) はいずれも電子電流値を増加させると G 値は高くなかった。

(b) 含酸素化合物

(1) アルデヒド類と関連化合物

Fig. 48 にアルデヒド類、Fig. 49 に関連化合物の生成 G 値と電子電流値の関係をそれぞれ示した。

G (HCHO) は、電子電流値が増すと高くなかった。

G (CH₃CHO) は、電子電流値を増加すると低下した。

G (C₂H₅CHO) および G (C₃H₇CHO) は、いずれも電子電流値が 2 mA までは増加したがさらに電流値を増すと低くなかった。

G (Trioxane) および G (Tetraoxane) は、電子電流値が増加すると低下した。主要生成物のうち Trioxane および Tetraoxane の G 値の低下率がもっとも高かった。

(HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の G 値は、いずれも電子電流値が増加すると低くなかった。

(2) カルボン酸、CH₃OH および HCOOCH₃

Fig. 50 にカルボン酸、CH₃OH および HCOOCH₃ の電子電流値と生成 G 値の関係をそれぞれ示した。

G (HCOOH) および G (CH₃COOH) は、電子電流値の高い方が高くなかった。

G (CH₃OH) および G (HCOOCH₃) は、いずれも電子電流値を増すと低下した。

ここに示した生成物の G 値と線量率の関係は、常圧バッチ式照射装置を用いて CO 濃度 15 mol% で行った実験結果¹⁾ とは異なっている。常圧バッチ式実験結果によれば、線量率を増した場合には Trioxane のみ G 値が低下し、HCHO や CH₃CHO など他の生成物の G 値はほぼ一定となつた。今回の実験結果と常圧バッチ式実験結果との差異は恐らく圧力 (8,000 Torr と 600 Torr) および CO 組成 (55 mol% と 15 mol%) の違いまたは反応が起っている領域の温度の違いなどによるのであろう。

Reference

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura; JAERI-M 7898, 57 (1978).

Table 25 Effects of dose rate on the amounts of products from H₂-CO mixture (8,000 Torr - 55 CO mol%)

Total pressure		(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,890 1.05	8,010 1.07	8,130 1.08	8,110 1.08	8,050 1.07
CO concentration (mol%)			56.02	54.80	55.22	55.85	54.90
Irradiation condition	Current (mA)		1.00	1.00	2.00	4.00	6.00
	Time (sec)		100.00	100.00	50.00	25.00	16.00
Dose	Temperature (°C)		5.10	19.30	10.80	15.70	18.50
	(10 ²⁰ eV/g)		5.00	5.02	5.01	5.01	4.82
Dose (Mrad)			8.02	8.04	8.03	8.02	7.72
Product		(μmol/100% reactant NTP in 100 sec irradiation)					
CH ₄			157.71	135.27	137.40	166.62	175.87
C ₂ H ₄				4.39	5.65	6.36	6.76
C ₂ H ₆				3.78	4.15	5.05	5.04
C ₃ H ₆					0.35	0.63	
C ₃ H ₈						0.27	0.41
iso-C ₄ H ₁₀							
n-C ₄ H ₁₀			0.71	1.60	0.10	0.75	0.78
HCHO			544.44	1,567.09	624.64	738.07	780.84
CH ₃ CHO			1,166.67	1,274.34	1,067.54	855.63	814.56
C ₂ H ₅ CHO			27.19	41.48	57.00	37.42	36.74
C ₃ H ₇ CHO			7.01	11.94	16.10	8.40	7.37
HCOOH			42.65	23.52	110.80	64.18	72.25
CH ₃ COOH			11.49	26.53	88.81	111.53	79.00
C ₂ H ₅ COOH							
C ₃ H ₇ COOH							
CH ₃ OH			84.73	141.45	137.71	115.40	81.78
C ₂ H ₅ OH							
(HCO) ₂			33.79	29.81	28.28	30.21	22.20
(CH ₃ CO) ₂			18.03	28.99	7.70	9.35	8.47
HCOOCH ₃			130.17	137.44	130.13	111.98	98.75
HCOOC ₂ H ₅			15.04	17.92	29.63	14.76	13.32
CH ₃ COOCH ₃			5.16	9.11	11.77	14.65	14.70
C ₃ O ₂			4.78	26.13	4.27	4.44	4.28
Trioxane			33.13	42.16	34.12	23.35	21.24
Tetraoxane			3.26	22.69	19.55	6.89	5.33
Total organic product			2,287	3,532	2,030	2,340	2,262
H ₂ O			194.03	60.31	148.92	109.55	108.91
CO ₂			170.85	363.94	501.71	217.49	284.48

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; flow rate, 450 Nl/min, charge of reactant, 4.33 mol.

Table 26 Effect of dose rate on the G value of products from H₂-CO mixture (8,000 Torr - 55 CO mol%)

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	7,890 1.05	8,010 1.07	8,130 1.08	8,110 1.08	8,050 1.07
CO concentration	(mol%)	56.02	54.80	55.22	55.85	54.90
Irradiation condition	Current (mA)	1.00	1.00	2.00	4.00	6.00
	Time (sec)	100.00	100.00	50.00	25.00	16.00
Dose	Temperature (°C)	5.10	19.30	10.80	15.70	18.50
	(10 ²⁰ eV/g)	5.00	5.02	5.01	5.01	4.82
Dose	(Mrad)	8.02	8.04	8.03	8.02	7.72
Product	G value					
CH ₄		0.25	0.22	0.23	0.27	0.29
C ₂ H ₄			0.0072	0.0092	0.010	0.011
C ₂ H ₆			0.0062	0.0068	0.0082	0.0083
C ₃ H ₆				0.0006	0.0010	
C ₃ H ₈					0.0004	0.0007
iso-C ₄ H ₁₀		0.0011	0.0026	0.0002	0.0012	0.0013
n-C ₄ H ₁₀						
HCHO		0.88	2.59	1.02	1.20	1.29
CH ₃ CHO		1.90	2.10	1.75	1.39	1.34
C ₂ H ₅ CHO		0.044	0.068	0.093	0.061	0.060
C ₃ H ₇ CHO		0.011	0.020	0.026	0.013	0.012
HCOOH		0.069	0.038	0.18	0.10	0.12
CH ₃ COOH		0.018	0.043	0.14	0.18	0.13
C ₂ H ₅ COOH						
C ₃ H ₇ COOH						
CH ₃ OH		0.14	0.23	0.22	0.19	0.13
C ₂ H ₅ OH						
(HCO) ₂		0.055	0.049	0.048	0.049	0.036
(CH ₃ CO) ₂		0.029	0.047	0.012	0.015	0.014
HCOOCH ₃		0.21	0.22	0.21	0.18	0.16
HCOOC ₂ H ₅		0.024	0.029	0.048	0.024	0.022
CH ₃ COOCH ₃		0.0084	0.015	0.019	0.024	0.024
C ₃ O ₂		0.0077	0.043	0.0070	0.0072	0.0071
Trioxane		0.054	0.070	0.056	0.038	0.035
Tetraoxane		0.0053	0.037	0.032	0.011	0.0088
Total organic product		3.72	5.84	4.16	3.81	3.73
H ₂ O		0.31	0.10	0.24	0.18	0.18
CO ₂		0.28	0.60	0.82	0.35	0.47

Conditions: accelerating voltage, 600 keV, flow rate, 450 NL/min,
charge of reactant, 4.33 mol.

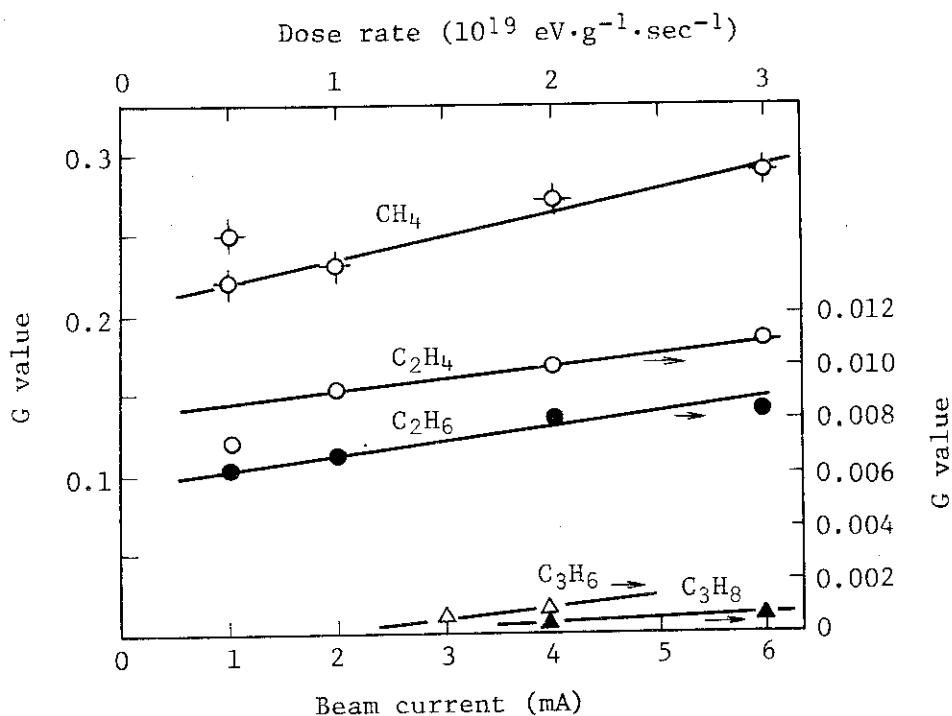


Fig. 47 G values of hydrocarbons as a function of dose rate; total pressure, 8,000 Torr, CO content, 55 mol%.

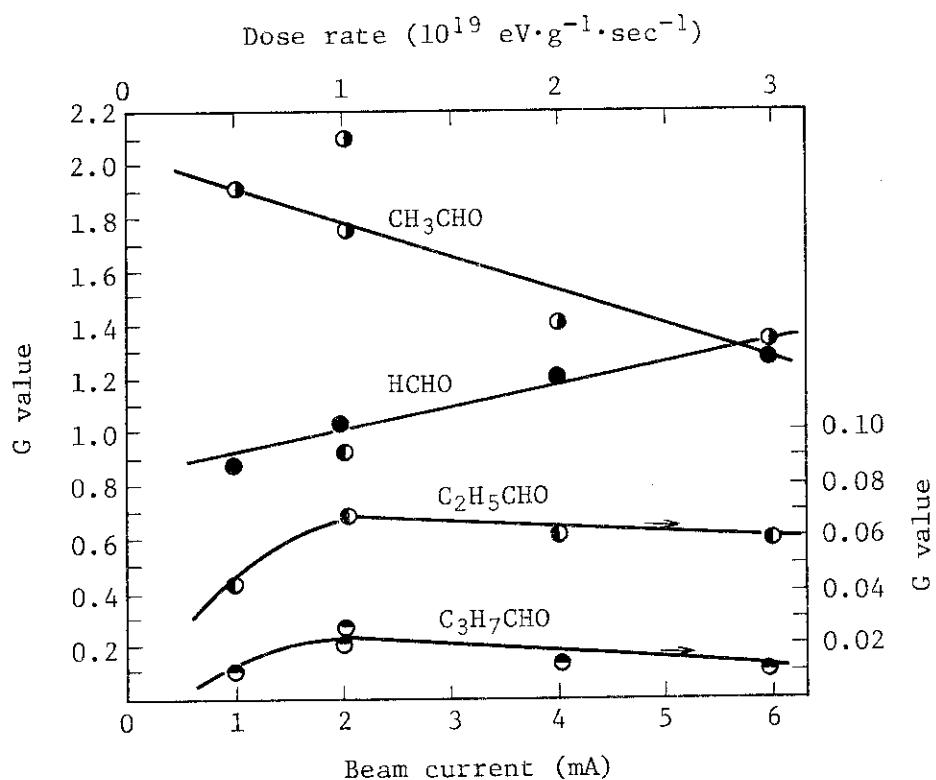


Fig. 48 G values of aldehydes as a function of dose rate; total pressure, 8,000 Torr, CO content, 55 mol%.

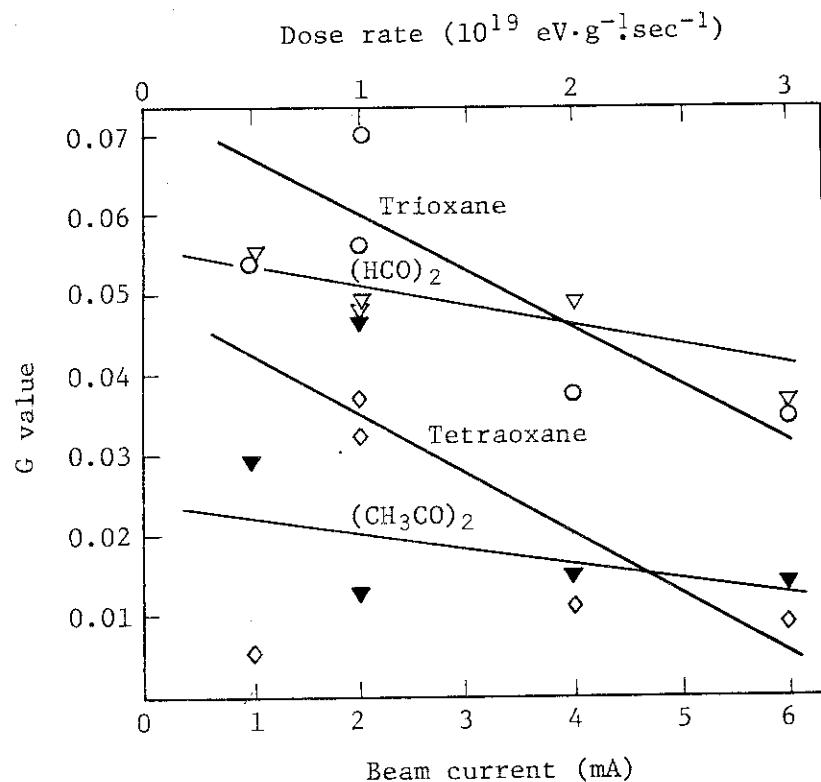


Fig. 49 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl as a function of dose rate; total pressure, 8,000 Torr, CO content, 55 mol%.

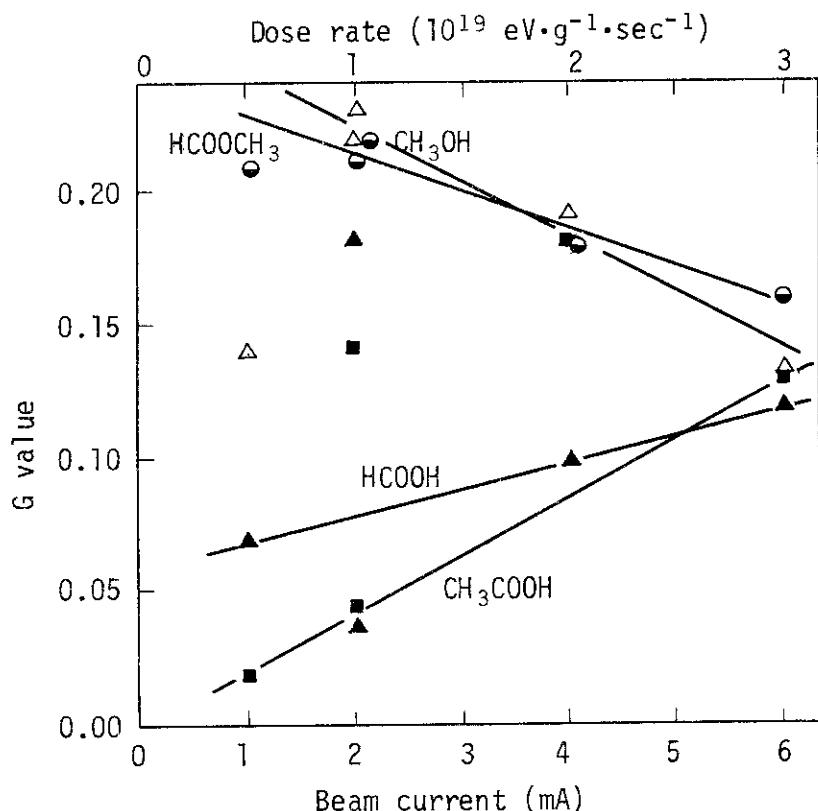


Fig. 50 G values of carboxylic acids, methanol and methyl formate; total pressure, 8,000 Torr; CO content, 55 mol%.

6. CO-H₂混合気体中のアセトアルデヒドの添加効果

6.1 アセトアルデヒド添加量の影響

6.1.1 CO濃度 55 mol%の場合

本報告に述べてきたCO-H₂混合気体の均一気相系照射実験では、照射で生じる多種類の生成物のうちで有用な多くの誘導体に転換が可能なC₂化合物であるCH₃CHOをこの研究における主な目的生成物として着目し、その生成条件を電子線照射時の原料気体圧力、気体組成、照射温度、線量率などの面から検討してきた。しかし、2.2照射時間変化の項でも述べたように、CO-H₂混合気体中に生成したCH₃CHOは不安定であり、照射時間が少し長くなると反応してしまい生成G値が低くなることが明らかになった。そこで、CO-H₂混合気体中に添加した微量のCH₃CHOの電子線照射による反応を明らかにすることは、CH₃CHOの有利な生成条件を知るために必要であると考えたのでこの実験を行った。

実験は全圧4.000 Torr、CO濃度55 mol%のCO-H₂混合気体に、CH₃CHOを0.04 mol%から0.14 mol%まで添加して照射し、CH₃CHO未添加の場合と比較して生成物収量の変化を調べた。

CH₃CHOの添加量と生成物収量との関係を、Table 27(収量、μmol/100ℓ reactant NTP)およびTable 28(G値)に示した。

(a) 炭化水素

CH₃CHO添加量と生成物G値との関係をFig. 51に示した。

G(CH₄)は、CH₃CHOの添加量が増すとわずかに増加した。

G(C₂H₄)は顕著に増加した。CH₃CHOを添加しない場合には、G(C₂H₄)は0.007であり、G(CH₄)の約2%であったが、CH₃CHOを0.14 mol%添加するとG(C₂H₄)は0.065となりG(CH₄)の約20%に達した。

G(C₂H₆)は、CH₃CHOを0.14 mol%添加した場合は、未添加の場合に比べて1.7倍になった。

G(C₃H₈)はCH₃CHOを添加してもほとんど変化しなかった。

(b) 含酸素化合物

Fig. 52(a)にCH₃CHOの添加量とG(CH₃CHO)の見かけの減少量との関係を、(b)にCH₃-CHOの添加量とHCHO、C₂H₅CHO、C₃H₇CHOおよびHCHOの三量体、四量体であるTrioxane、TetraoxaneのG値との関係を示した。またFig. 53にカルボン酸およびHCOO-CH₃、Fig. 54に(HCO)₂、(CH₃CO)₂およびアルコール類のG値とCH₃CHO添加量との関係をそれぞれ示した。

Fig. 52(a)に示したCH₃CHOの減少量は、添加したCH₃CHO量と照射後残っているCH₃-CHO量との差(みかけの減少量)であらわしている。実際には照射によってCO-H₂混合気体からCH₃CHOが生成してくるので、照射後残っているCH₃CHOの中には照射により生成した量も含まれていることになるが、照射による生成量の推定がむつかしいので見かけの減少量であらわした。従って、真のCH₃CHOの減少量はここに示された値よりも大きいことになる。

G(CH₃CHO)の見かけの減少量は、CH₃CHOの添加量が増えると高くなつた。

G (HCHO) は、CH₃CHO の添加量が増すと高くなり、CH₃CHO を 0.14 mol % 添加すると未添加の場合に比べて 1.8 倍となった。

G (C₂H₅CHO) は、CH₃CHO を 0.07 mol % 添加するまでは低くなつたが、添加量が 0.14 mol %になると、ふたたび高くなつた。

G (C₃H₇CHO) は、CH₃CHO の添加量を増すと高くなつた。

G (Tri oxane) および G (Tetraoxane) は、CH₃CHO の添加量が増えると低くなつた。

カルボン酸の G (HCOOH), G (CH₃COOH), G (C₂H₅COOH) および G (C₃H₇COOH) は、いづれも CH₃CHO の添加量を増すと高くなつた。

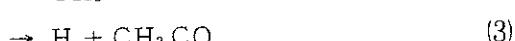
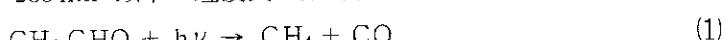
G (HCOOCH₃) は、CH₃CHO の添加により低下した。

(HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の G 値は、CH₃CHO の添加量を増すと高くなつた。

G (CH₃OH) は、CH₃CHO の添加量を増すと低くなつた。

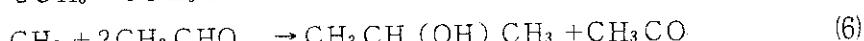
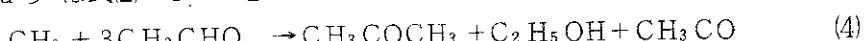
G (C₂H₅OH) は、CH₃CHO の添加量を増すと高くなつた。

Blacet ら¹⁾ は、CH₃CHO の光分解を研究して、式(1)～(3)に示す反応が起ることを報告した。ただし式(3)の反応は、253 nm 以下の短波長の紫外線を照射した場合にのみ起るとしている。



CH₃CHO を添加して照射した場合に起る HCHO, (HCO)₂ および (CH₃CO)₂ の G 値の増加、並びに Fig. 53 に示した HCOOH および CH₃COOH の增加はいづれも、式(2)および(3)と同様な反応が放射線照射の場合にも起り、その結果生じた活性種がもとになつた反応により生成 G 値が増加したものと考えられる。Morris³⁾ らは、CH₃CHO と OH ラジカルの反応において、CH₃COOH はその生成物の 1 つであることを報告している。

また、Su ら²⁾ は式(2)によって生成した CH₃ から、



式(4), (5) および(6)の反応によって CH₃COCH₃, C₂H₅OH および CH₃CH(OH)CH₃ が生成することを報告した。

我々の実験の場合には、生成物のガスクロマト分析において CH₃COCH₃ の retention time が C₂H₅CHO のそれと一致したため判別しにくかったが、C₂H₅CHO の G 値が CH₃CHO 添加量 0.07 mol % 付近までは低下し、CH₃CHO 添加量が 0.135 mol % になるとふたたび高くなるのは CH₃COCH₃ の生成をあらわしているのかも知れない。G (C₂H₅OH) が、CH₃CHO の添加とともに高くなるのは、式(4)および(5)と同様な反応により生じた C₂H₅OH が含まれているためかも知れない。

CH₃CHO を添加しても G (CH₃OH) がふえないのは、CH₃OH の生成には、CH₃CHO の分解で生ずる活性種は関与せず、3.組成依存性で述べたような反応によって起るためであろう。

Trioxane および Tetraoxane は、1.圧力効果の項で記したように、クラスターイオンより生成するが、CH₃CHO の添加は、このクラスターイオンの生成を妨げるために、生成量が低下し

たものと考えられる。

Fig. 51 に示したように、 CH_3CHO を添加しても $\text{G}(\text{CH}_4)$ はあまり変化しない。従って、放射線照射の場合には式(1)の反応はあまり起らないのかも知れない。

C_2H_4 生成量の増加は、式(2)と同様な反応によって生成した CH_3 ラジカルの一部が、 CH_3 ラジカル同志再結合して式(7)の反応により生成したものと思われる。



岡崎ら⁴⁾は、 CH_4 の照射による炭化水素の生成反応を研究して、 C_2H_4 の初期生成 G 値は、 H_2 発生の G 値に次いで高い値 ($\text{G} = 2.2$) となることを報告した。このようにして生成した C_2H_4 はさらに照射されて、 水素が添加する式(8), (9)の反応により C_2H_6 へと変化する。



従って、 CH_3CHO を添加した場合に見出された C_2H_4 の増加は、式(7)により生成した C_2H_4 が、 CH_3CHO の存在のため式(8)および(9)の反応が抑制されて変化せず、 C_2H_4 のままで存在したものと考えられる。

6.1.2 CO 濃度 15 mol % の場合

6.1.1 で記した 55 mol % の場合と比べて、 CH_4 , HCHO , Trioxane などが生成しやすい組成である 15 mol % の原料気体に CH_3CHO を添加して生成物収量の変化を調べた。

Table 29 に CH_3CHO 無添加の場合および 0.07 mol % の CH_3CHO を添加した場合の生成物収量を $\mu\text{mol}/100\ell$ reactant NTP 単位で、 Table 30 にその G 値を示した。

(a) 炭化水素

15 mol % の場合も、 CH_4 の G 値に CH_3CHO 添加の効果は見られなかった。 C_2H_4 および C_2H_6 は CH_3CHO の添加により G 値が増加した。原料気体中の H_2 濃度が、 55 mol % の場合に比べて高いため、 C_2H_4 と比較して C_2H_6 が多く生成した。

(b) 含酸素化合物

$\text{G}(\text{HCHO})$ は CH_3CHO を添加すると増加した。 55 mol % の場合と同様に、 $\text{G}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$ は CH_3CHO の添加により低くなった。

CH_3CHO を添加すると、 $\text{G}(\text{HCOOH})$ は高くなった。

$\text{G}(\text{CH}_3\text{COOH})$ は増加したが、 55 mol % の場合と比べると増加率はかなり低かった。 3.組成依存性の結果と考え合わせると、 H_2 濃度の高い場合には、 CH_3COOH は生成しにくいようと思われる。

$(\text{HCO})_2$ および $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ の G 値は、 CH_3CHO を添加すると高くなかった。

CH_3OH , HCOOCH_3 , HCOOC_2H_5 , Trioxane および Tetraoxane の G 値は、 55 mol % の場合と同様に、 CH_3CHO の添加により低くなかった。

CO 濃度 15 mol % の系に CH_3CHO を添加した結果は、 55 CO mol % の場合の結果と全体的な傾向は一致した。

6.2 原料気体組成とアセトアルデヒド添加効果

CH_3CHO の添加量を一定として、 CO-H₂ 混合気体の CO 濃度を 0 から 100 mol % まで変化

した場合の照射効果を検討した。照射容器内の CH_3CHO 添加量を一定に保ったので、原料気体中の CH_3CHO の mol 濃度は、CO 濃度 0 から 55 mol %までの場合（圧力 4,000 Torr）0.07%，CO 濃度 100 %の場合（圧力 2,000 Torr）0.13%となつた。

CH_3CHO を添加した CO-H₂ 混合気体の組成と、生成物収量との関係を Table 31（収量, $\mu\text{mol}/100\ell$ reactant NTP）および Table 32（G 値）にそれぞれ示した。

(a) 炭化水素

Fig. 55 に CO 濃度と炭化水素生成 G 値との関係を示した。

G (CH_4) は、H₂ 100 mol %の場合が最も高く、CO 100 mol %の場合に最も低くなり、CO-H₂ 混合気体の場合はその中間の値となつた。

G (C_2H_4) は、CO-H₂ 混合気体の CO 濃度が高くなると次第に高くなつて、CO 100 mol %の場合最高値となつた。

G (C_2H_6) は、G (CH_4) と同じ傾向を示して、H₂ 100 mol %で最も高く、CO 100 mol %で最も低くなつた。

(b) 含酸素化合物

Fig. 56 には、CO 濃度と添加した CH_3CHO 減少の見掛けの G 値との関係および CO 濃度とアルデヒド類および Trioxane の G 値との関係を、Fig. 57 には、カルボン酸の G 値と CO 濃度の関係を、Fig. 58 には (HCO)₂, (CH_3CO)₂ およびアルコール類の G 値と CO 濃度の関係をそれぞれ示した。

G (CH_3CHO) の見掛けの減少値は、H₂ 100 mol %で 4.89, CO 100 mol %で 3.61 となり、CO-H₂ 混合気体では 1.1 ~ 2.1 となつた。

G (HCHO) は、CO 濃度 16 mol %で最も高くなつた。H₂ 100 mol %および CO 100 mol %では HCHO はほとんど生成しなかつた。

G ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) および G ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$) は H₂ 濃度 100 mol %で最も高くなり、CO 濃度が増すと低下した。

G (HCOOH) は、16 CO mol %で最も高くなつた。

G (CH_3COOH) は、16 CO mol %で極小値、55 CO mol %で極大値となつた。しかし、H₂ 100 mol %、および CO 100 mol %の場合にもかなりの G 値（それぞれ 0.10 および 0.13）が認められた。

G ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) は、16 CO mol %で最も高くなり、CO 濃度が増すと次第に低くなつた。

G ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) は、H₂ 100 mol %および CO 100 mol %の場合に高く、CO-H₂ 混合気体の場合は低くなつた。

G (HCO)₂ は、H₂ 濃度 100 mol %の場合が最も高くなり、CO 濃度が増すと低くなつた。

G (CH_3CO)₂ は、H₂ 濃度 100 mol %で最も高くなり、CO 濃度が増すと低くなつたが、CO 濃度 100 mol %でふたたび高くなつた。

G (CH_3OH) は 16 CO mol %で最も高くなり、CO 濃度が高くなると低下した。

生成 G 値は低いが G ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) も同じ傾向を示した。

原料気体を H₂ 又は CO 100 mol %とした場合には、原料気体から CH_3CHO の生成は起らない。従つてこの場合には、照射による真の CH_3CHO 減少値が得られることになる。この値は H₂

濃度 100 mol % の場合 $G = -4.89$, CO 100 mol % の場合 -3.61 となる。照射時間や圧力などの照射条件が異なるために単純に比較は出来ないが、 H_2 100 mol % の場合に比べて CO 100 mol % の場合の G (CH_3CHO) の減少値が低いのは、 CH_3CHO の分解で生じた CH_3 基が再び CO と反応して CH_3CHO を再生出来易いためかも知れない。 G (CH_3CHO) の減少値は、他の生成物の G 値と比較すると大きな値といえる。

CO 100 mol % の場合の G (CH_4) は 0.054 と低かった。この結果は、すでに 6. 1. 1 でも述べたように、 CH_3CHO の光分解反応で示された 3 つの式のうち、式(1)の CH_3CO が CH_4 と CO に分解する反応は、放射線照射では起りにくいことをさらに支持する結果であると思われる。従って H_2 濃度 100 mol % の場合の CH_4 や C_2H_6 の生成は、光化学反応の場合の式(2)と同様な反応の式(10)又は式(3)と同様な反応の式(11)で生じたアセチル基の再分解（式12）で生成した CH_3 基が、水素と又は CH_3 基同志で反応したものであろう。

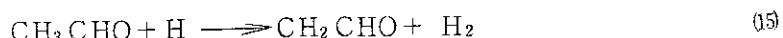


CO 濃度 100 mol % の場合に、 G (C_2H_4) が高くなるのは、式(7)で生成した C_2H_4 が、系にはほとんど水素が存在しないために C_2H_4 のまま存在しているためであろう。また H_2 濃度 100 mol % の場合には、式(7)の反応で生じた C_2H_4 は全て水素と反応するために、 C_2H_6 のみが認められたものと思われる。

H_2 濃度 100 mol % の場合に、 G ($HCHO$) が低いことは注目される。式(10)の反応が起っていることは、 CH_4 など炭化水素の生成や $(HCO)_2$ の生成から明らかであるが、この反応で生成した HCO 中間体は、系中に水素が豊富に存在するにもかかわらず $HCHO$ 生成へと進まないで主に HCO 同志で反応して $(HCO)_2$ へと変化しているようと思われる。また $HCOOH$ もあまり生成しなかった。しかし系に CO が存在すると、 G (HCO)₂ は大巾に減少して、 $HCHO$ 又は $HCOOH$ が生成してきた。

式(11)の反応から生じた CH_3CO は、その一部は式(12)へと進むが、残りは H_2 100 mol % の場合には、 HCO の場合と同様に CH_3CO 同志が反応して $(CH_3CO)_2$ 生成へと反応が進むようと思われる。しかし CH_3CO の場合は、その一部は CH_3COOH にも変化する。特に CO 100 mol % の場合には、 CH_3COOH は主要生成物である。 CH_3CO の場合も、系中に CO が存在すると $(CH_3CO)_2$ の生成は減少した。

H_2 濃度 100 mol % の場合に、 C_2H_5CHO および C_3H_7CHO が系中に CO が存在する場合に比べて高い G 値で生成したのは、添加 CH_3CHO が式(15)の反応により CH_2CHO 基となり、これに式(10)や(12)で生じた CH_3 基の一部が又は式(8)で生成した C_2H_5 基の一部が反応するためと思



われる。

H_2 濃度 100 mol % および CO 濃度 100 mol % の場合に CH_3OH および C_2H_5OH の G 値が低いのは、6.1.1 項でも述べたように、アルコール生成には、 CH_3CHO は関与していないためであろう。

添加した CH_3CHO の照射による減少量と、照射生成物の収量との物質収支を調べた。

H_2 濃度 100 mol % の場合は、添加した CH_3CHO 以外に炭素源はないことになり、有機物の生成は全て CH_3CHO に依存することになる。 CH_4 , C_2H_6 など炭化水素生成量を、 C_2H_5CHO , C_3H_7CHO および C_3H_7COOH などの生成に消費された CH_3 基および C_2H_5 基も含めて CH_3CHO 分子数の減少として計算すると、G 値に換算して -2.08 となった。含酸素生成物のうち $HCHO$ や $(HCO)_2$ などは式(10)の反応による炭化水素生成に伴う CH_3CHO 分子数の減少の中に含まれているのでこれを除き、主に式(10)による CH_3CO を反応の中間体とするものについて計算すると、 CH_3CHO 分子数の減少は G 値に換算して -1.25 となった。合計すると有機物生成量は、 CH_3CHO 分子数の減少の G 値に換算して -3.33 となり、実測された CH_3CHO 減少の G 値 -4.89 の 68 % となる。これは H_2 100 mol % の場合は、添加した CH_3CHO は照射によりかなり効率良く他の有機物へ転換したことを見ている。

CO 濃度 100 mol % の場合にも同様の計算を行うと、有機物生成量は、 CH_3CHO 分子数の減少の G 値に換算して -0.74 となり、実測された CH_3CHO 減少の G 値 -3.61 の 20 % であった。

H_2 濃度 100 mol % の場合も、CO 濃度 100 mol % の場合も、有機物生成に関与しなかった CH_3CHO の分子は CO と H_2 又は CO_2 と H_2O に分解されたのである。

6.3 照射時間の影響

CO-H₂ 混合気体に CH_3CHO を添加した照射実験は、主に加速電圧 0.6 MeV, 電流 1 mA, 200 秒照射で行ってきたが、照射時間の影響を、15 CO mol % の CO-H₂ 混合気体に、 CH_3CHO を 0.07 mol % 添加した場合について簡単に調べた。

照射時間を 200 秒と 400 秒に変化させた場合の主要生成物収量と照射時間との関係を Table 33 (収量, $\mu\text{mol}/100\ell \text{ reactant NTP}$) および Table 34 (G 値) にそれぞれ示した。

(a) 炭化水素

CH_4 の生成 G 値は照射時間が長い方が高くなった。同様に G (C_2H_6) も照射時間の長い方が高くなかった。G (C_2H_4) は一定値となった。

(b) 含酸素化合物

CH_3CHO が減少する見かけの G 値は、照射時間が短い方が高かった。また含酸素化合物は、G (CH_3COOH) は照射時間が長くなると高い値を示したが、それ以外は 200 秒照射の場合の G 値が 400 秒照射した場合より高い値となった。

CH_3CHO 減少の G 値が短時間照射の方が大きいことから、照射によって生成した CH_3CHO も、生成後短時間で変化するものと思われる。従って、この結果は、 CH_3CHO は生成後出来るだけ短時間に照射系外に取出して採取する必要のあることを示していると考えられる。

6.4 重水素置換法による照射生成物の分析

CO-H₂混合気体にCH₃CHOを添加して照射すると、CO-H₂混合気体のみを照射した場合と比較して主要生成物の種類は変わらないが、それぞれの生成量にはかなりの変化が見られた。このため添加したCH₃CHOの反応をさらに詳しく検討するためと、照射生成物の一部の反応中間体について知見を得る目的で、原料気体をCO-H₂に代えてCO-D₂として照射し、生成物の質量分析を行い、重水素化物の化学構造から反応経路を検討することを試みた。

55 CO mol% - 45 D₂ mol% の混合気体に CH₃CHO 0.077 mol% を添加した場合、およびこれと比較するために CH₃CHO を添加せず同じ組成の CO-D₂ 混合気体のみを照射した場合の生成物収量の関係を Table 35 (収量, μmol / 100 ℥ reactant NTP) および Table 36 (G 値) にそれぞれ示した。

CH₄などの炭化水素は、ガスクロマトグラフのみを用いて分析したため炭化水素中の重水素化物の割合は求められなかった。また含酸素化合物も、同じ M/e を与える複数の重水素化物が考えられる場合もあったが、さらに細かく生成物を分類することは行わなかった。

CO-D₂混合気体を用いることにより、CO-H₂混合気体の場合と比べて、ほとんどの生成物で収量の低下が認められた。その値は、たとえば CH₄ では H₂ を用いた場合に比較して D₂ を使用すると収量は 80% に、HCHO では 75% に低下した。

炭化水素の重水素化物の割合は求められていないので、含酸素化合物についての結果を述べる。

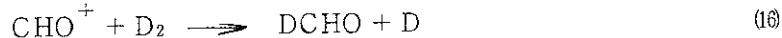
D₂-CO 混合気体および D₂-CO 混合気体に CH₃CHO を添加した場合のマススペクトルの一例を Fig. 59 に比較して示した。強度は M/e = 32 (DCDO)⁺ を基準 (100) とした相対強度である。図から明らかなように、CO-D₂ 混合気体のマススペクトルと、これに CH₃CHO を添加した試料のマススペクトルには差異が見られる。なお、M/e = 94 は、Trioxane の重水化物であり、CH₃CHO 添加試料にはほとんど存在しなかった。

Fig. 60 は、M/e = 45 から 65 までのマススペクトルの一例を CO-D₂ 混合気体およびこれに CH₃CHO を添加した場合のそれについて示した。強度は Fig. 59 と同じく M/e = 32 を基準にした相対強度である。この図の場合も、CO-D₂ 混合気体とこれに CH₃CHO を添加した場合とのマススペクトルは、それぞれのピークの相対強度比に違いがあることが認められる。

先に述べたように、M/e = 32 は DCDO⁺ である。CO-D₂ 混合気体を照射した場合には、CO-H₂ 混合気体の照射における HCHO 生成と同じ生成機構で DCDO が生じたものと考えられる。CO-D₂ 混合気体を照射した場合と比較すると、CH₃CHO を添加すると DCDO の生成 G 値が増加した。この増加分の多くは、式 10 の反応による CH₃CHO の分解から生じた CHO⁺ イオンを中間体としているものと考えられる。



この CHO⁺ イオンが、雰囲気中の D₂ と反応すると、式 10 により M/e = 31 のマススペクトル強度の増加が見られる筈である。しかし Fig. 59 からも僅かな増加しか認められなかった。これ



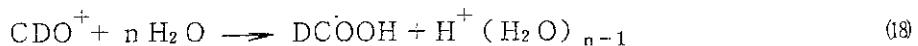
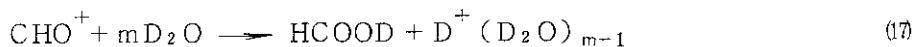
は CHO⁺ イオンの水素は交換反応が起きやすいために、雰囲気中の重水素と交換して DCDO (M/e = 32) と変化したためであろう。

ギ酸は重水素化数により、M/e = 46 (HCOOH⁺)、47 (HCOOD⁺ 又は DCOOH⁺) および

48 (DCOOD^+) のイオンが観測される筈である。

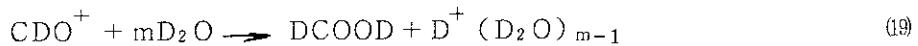
$M/e = 46$ には、 HCOOH^+ イオン以外にフラグメントイオンの DCOO^+ , COOD^+ および CD_3CO^+ イオンなども含まれることになるので判別は困難であるが、イオン衝撃電圧を変化した実験結果などから HCOOH はあまり生成しなかったと考えている。

ギ酸- d_1 は、Table 35 および 36 から CH_3CHO を添加した試料では添加しない試料に比べてかなり生成量が増加している。ギ酸- d_1 の生成には、次の式(17), (18)が考えられる。 CH_3CHO を添加した場合のホルムアルデヒド生成で示したように CHO^+ の水素は容易に重水素と交換して CDO^+ になると考えられるので式(17)の反応は重要ではないかも知れない。



原料気体が CO-D_2 であるため H_2O は生成せず照射装置中には存在しない筈であるが、実際には循環ポンプなど焼出して排気出来ない部分もあるために H_2O は装置内に存在している。このことは生成物を捕集して分析すると、存在する水の中では H_2O が最も多いことからも明らかである (Table 35)。従って式(18)の反応は起り易いと思われる。またギ酸- d_1 のうちには次に述べる式(19)により生成したギ酸- d_2 の水酸基の水素が水素と交換したものも含まれていることも考えられる。

ギ酸- d_2 は、式(19)の反応による生成が予想される。

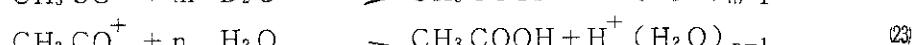
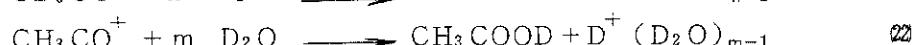
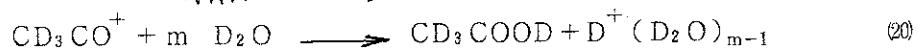
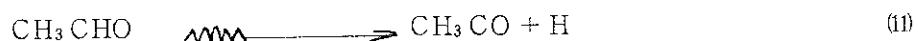


$M/e = 48$ には、 CO-D_2 混合気体の主要な照射生成物の 1 つであるアセトアルデヒド- d_4 イオンのスペクトルも重なるため DCOOD 単独の生成量を決めることが困難である。しかし、 CO-D_2 混合気体に生成してくるアセトアルデヒド- d_4 量が、0.077 mol% の僅かな CH_3CHO 添加によって変化しないと仮定するならば、 CH_3CHO 添加による $M/e = 48$ の収量の増加分の多くは DCOOD によると考えることが出来よう。

水素同位体の交換反応があるために、 CH_3CHO を添加した場合におけるギ酸生成量の増加に及ぼす、添加 CH_3CHO からの CHO^+ イオンの寄与した割合を正確に求めることは出来なかったが、ギ酸生成の増加量の多くは添加 CH_3CHO が関与していると考えてもよいであろう。

酢酸は重水素化数によって $M/e = 60$ (CH_3COOH^+), 61 ($\text{CH}_2\text{DCOOH}^+$ 又は CH_3COOD^+) 62 ($\text{CHD}_2\text{COOH}^+$ 又は $\text{CH}_2\text{DCOOD}^+$), 63 (CD_3COOH^+ 又は $\text{CHD}_2\text{COOD}^+$) および 64 (CD_3COOD^+) を与える。この研究の場合には、 $M/e = 62$ および 63 の生成物はあまり生成しないと思われる。

酢酸の生成反応には、 CO-D_2 混合気体の照射により生成した CD_3CO^+ イオンの関係した式(20)および(21)の反応と、添加 CH_3CHO の反応により式(11)で生成した CH_3CO^+ イオンの関係した式(22)および(23)の反応が予想される。



$M/e = 60$ には $(DCO)_2^+$ のピークも重なって観測される。6.1.1項で示した $CO-H_2-CH_3CHO$ 混合気体の実験結果によると $0.07\text{ mol}\%$ CH_3CHO を添加すると無添加の場合に比べて $(HCO)_2$ 量は約4倍になる。 $CO-D_2$ 混合気体の場合も、 $CO-H_2$ 混合気体の場合と $(DCO)_2$ 増加の割合に変化がないと仮定すると、 $CO-D_2-CH_3CHO$ 混合気体に見られる $M/e = 60$ の生成G値0.052のうち約0.02は、添加 CH_3CHO の反応から生じた CH_3CO^+ イオンから式22の反応で生じた CH_3COOH であると考えてもよいと思われる。

酢酸-d₁ ($M/e = 61$, CH_3COOD^+) は CH_3CHO を添加した試料にのみ生成した。これは CH_3CHO の反応で出来た CH_3CO^+ イオンから式22の反応により生成したものと考えられ、明らかに添加 CH_3CHO は酢酸生成に関与していることを示している。

酢酸-d₃ ($M/e = 63$, CD_3COOH^+) は、 CH_3CHO を添加しなかった試料 ($G = 0.043$) も添加した試料 ($G = 0.040$) もほぼ等しいG値で生成した。微量の CH_3CHO を添加しても、 $CO-D_2$ 混合気体から生じてくる CD_3CO^+ イオンの量にはほとんど影響を与えないためであろう。

酢酸-d₄ (CD_3COOD^+) は $M/e = 64$ となる。しかし $M/e = 64$ には、 $C_2D_5CDO^+$ および $DCOOCD_3^+$ イオンのピークも重なって観測される。6.1.1に述べた $CO-H_2$ 混合気体に CH_3CHO を添加した実験結果によれば、 C_2H_5CHO および $HCOOCH_3$ は添加しなかった場合に比べて CH_3CHO を添加すると生成量はかなり減少する。一方酢酸-d₃の実験結果は、 CD_3COOD の生成量に CH_3CHO 添加の効果の少ないと考えられることを示している。従って $M/e = 64$ が CH_3CHO 添加試料 ($G = 0.030$) の場合に、添加しなかった試料 ($G = 0.047$) のそれよりもかなり少ないので、 CD_3COOD の生成量が変化したのではなくてプロピオナルデヒドード₆ およびギ酸メチル-d₄ の生成量が減少したためと考えられる。

メタノールは、メタノール-d₃ ($M/e = 35$, CD_3OH^+) およびメタノール-d₄ ($M/e = 36$, CD_3OD^+) が生成した。6.1.1で述べたように、アルコール生成に CH_3CHO 添加効果のないことを反映して、メタノール-d₃ には CH_3CHO 添加の影響が認められなかった。しかしメタノール-d₄ は、 CH_3CHO 添加試料のG値 ($G = 0.018$) は、添加しなかった場合のそれ ($G = 0.040$) の半分以下になった。

エタノール-d₆ ($M/e = 52$, $C_2D_5OD^+$) には、 CH_3CHO 添加効果は認められなかった。ビアセチルは、重水素化数により $M/e = 86$ [$(CH_3CO)_2^+$], 89 ($CH_3CO-CD_3CO^+$) および 92 [$(CD_3CO)_2^+$] となる。酢酸の結果と同様に、添加 CH_3CHO より生成した CH_3CO^+ イオンが反応に関係したと考えられる ($CH_3CO)_2$ ($G = 0.0079$) および CH_3CO-CD_3CO ($G = 0.013$) はいづれも CH_3CHO を添加した試料にのみ生成した。 $(CH_3CO)_2$ に比べて CH_3CO-CD_3CO が多く生成するのは、照射雰囲気中に CD_3CO^+ イオンが多く存在することを示している。 $(CD_3CO)_2$ は CH_3CHO 添加および無添加どちらの試料にも生成した。

Trioxane および Tetraoxane は、 CH_3CHO 添加試料では、添加しない系に比べてG値が低下した。

ここに記した結果は、 $CO-D_2$ 混合気体に添加した CH_3CHO は照射により反応していろいろな生成物に変化したことを示している。同様な反応は、照射により $CO-H_2$ 混合気体中に生成した CH_3CHO についても当然起っていることが考えられるので、照射生成物として CH_3CHO を収集するためには、生成後出来るだけ早く照射圏外に取り出して再照射されないようにすること

が必要であろう。

水はすでにⅡ-2(k)項でも述べたように、照射によって生成する水以外に混入系路は不明であるが、採取過程で入ってくる水も多い。このため実験の項でも記したように詳しい考察は今迄行わなかった。しかし CO-D₂ および CO-D₂-CH₃CHO 混合気体の照射試料中に存在するD₂O ($M/e = 20$) は、大気中にはほとんど存在しないために雰囲気からの混入は無視でき、明らかに照射生成物と考えられる。D₂O は、CH₃CHO を添加した試料では、添加しなかった試料に比べて 2 倍以上の生成量となった。またその一部は、D₂O 中の重水素が水素と交換反応をしたために生成したと考えられる HDO の量も CH₃CHO 添加試料の方が添加しなかった試料に比べて 2 倍となった。このことは、CH₃CHO を添加した場合には、水を生成しやすい反応が起っているためと想像される。

References

- 1) F.E. Blacet and R.K. Brinton, J. Am. Chem. Soc., 72, 4715 (1950).
- 2) H.Y. Su and R.S. Becker, J. Phys. Chem., 83, 1929 (1979).
- 3) E.D. Morris Jr., D.H. Stedmann and H. Niki, J. Am. Chem. Soc., 93, 3570 (1971).
- 4) K. Okazaki, S. Sato and S. Ohno, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 174 (1976).

Table 27 Effect of addition of acetaldehyde on the amount of products from the 55 mol% CO-H₂ gas mixture

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,070 5.42	4,050 5.40	4,005 5.34	4,100 5.46	4,060 5.41	4,440 5.92
Concentration	CO (mol%)	54.79	54.81	53.93	54.63	55.17	55.85
	CH ₃ CHO (mol%)	0.00	0.042	0.070	0.073	0.078	0.135
Irradiation condition	Time (sec)	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00
	Temperature (°C)	31.70	30.00	31.50	12.30	32.30	25.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	10.09	10.03	10.05	10.03	10.01	9.98
	(Mrad)	16.17	16.07	16.09	16.07	16.04	15.99
Product		(μmol/100ℓ reactant NTP)					
CH ₄		368.44	374.34	373.98	344.33	391.41	393.02
C ₂ H ₄		9.10	27.42	29.71	26.88	40.72	80.31
C ₂ H ₆		9.53	18.97	13.90	13.26	15.08	17.76
C ₃ H ₆		0.24			0.40		0.30
C ₃ H ₈		1.95			0.40		0.15
iso-C ₄ H ₁₀							
n-C ₄ H ₁₀							
HCHO		923.19	1,121.17	1,513.13	1,510.93	1,066.81	1,684.07
CH ₃ CHO		744.64	-719.09	-1,319.72	-1,610.80	-1,351.10	-2,085.67
C ₂ H ₅ CHO		104.43	52.05	26.54	37.43	34.29	93.23
C ₃ H ₇ CHO		5.80	24.59	25.45	33.07	27.04	52.13
HCOOH		12.76	57.50	64.37	58.59	51.96	107.26
CH ₃ COOH		50.31	355.58	204.25	295.15	261.44	455.85
C ₂ H ₅ COOH		16.50	51.52	52.51	88.12	64.99	157.40
C ₃ H ₇ COOH		4.90	6.48	5.60	3.14	3.26	9.92
CH ₃ OH		241.28	226.35	158.64	245.53	309.56	144.47
C ₂ H ₅ OH		6.92	19.68	4.94	10.89	12.06	24.93
(HCO) ₂		23.59	88.52	91.33	96.57	84.66	142.90
(CH ₃ CO) ₂		2.44	10.92	3.47	8.69	7.00	18.23
HCOOCH ₃		87.35	15.38	7.51	5.41	4.81	7.72
HCOOC ₂ H ₅		7.43	3.03	2.09	1.03	1.57	8.15
CH ₃ COOCH ₃		28.54					
C ₃ O ₂		2.69	7.24	6.56	25.32	7.00	7.41
Trioxane		90.50	28.07	22.43	11.04	14.06	15.50
Tetraoxane		14.62	6.25	4.81	1.72	4.49	1.68
Total organic product		2,485	2,520	2,640	2,845	2,470	3,455
H ₂ O		535.12	696.35	857.32	440.92	613.32	636.90
CO ₂		764.77	854.53	1,158.56	450.10	570.52	553.90

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 28 Effect of addition of acetaldehyde on the G value of products from the 55 mol% CO-H₂ gas mixture

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,070 5.42	4,050 5.40	4,005 5.34	4,100 5.46	4,060 5.41	4,440 5.92
Concentration	CO (mol%)	54.79	54.81	53.93	54.63	55.17	55.85
	CH ₃ CHO(mol%)	0.00	0.042	0.070	0.073	0.078	0.135
Irradiation condition	Time (sec)	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00
	Temperature(°C)	31.70	30.00	31.50	12.30	32.30	25.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	10.09	10.03	10.05	10.03	10.01	9.98
	(Mrad)	16.17	16.07	16.09	16.07	16.04	15.99
Product	G value						
CH ₄		0.30	0.31	0.31	0.28	0.32	0.32
C ₂ H ₄		0.0074	0.022	0.024	0.022	0.033	0.065
C ₂ H ₆		0.0078	0.015	0.011	0.011	0.012	0.014
C ₃ H ₆		0.0002			0.0003		0.0002
C ₃ H ₈		0.0016			0.0003		0.0001
iso-C ₄ H ₁₀							
n-C ₄ H ₁₀							
HCHO		0.76	0.93	1.26	1.25	0.88	1.37
CH ₃ CHO		0.61	-0.59	-1.10	-1.35	-1.11	-1.70
C ₂ H ₅ CHO		0.085	0.043	0.022	0.031	0.027	0.075
C ₃ H ₇ CHO		0.0048	0.020	0.021	0.027	0.022	0.042
HCOOH		0.010	0.047	0.054	0.048	0.043	0.087
CH ₃ COOH		0.041	0.29	0.17	0.24	0.21	0.37
C ₂ H ₅ COOH		0.013	0.042	0.044	0.073	0.053	0.12
C ₃ H ₇ COOH		0.0012	0.0053	0.0046	0.0057	0.0027	0.0080
CH ₃ OH		0.20	0.19	0.13	0.20	0.25	0.12
C ₂ H ₅ OH		0.0056	0.016	0.0041	0.0090	0.0094	0.020
(HCO) ₂		0.019	0.073	0.076	0.080	0.070	0.12
(CH ₃ CO) ₂		0.0020	0.0090	0.0029	0.0072	0.0057	0.0013
HCOOCH ₃		0.071	0.012	0.0062	0.0044	0.0039	0.0063
HCOOC ₂ H ₅		0.0061	0.0025	0.0017	0.0008	0.0013	0.0066
CH ₃ COOCH ₃		0.023					
C ₃ O ₂		0.0022	0.0060	0.0055	0.021	0.0050	0.0060
Trioxane		0.074	0.023	0.019	0.0091	0.011	0.013
Tetraoxane		0.012	0.0052	0.0040	0.0014	0.0037	0.0014
Total organic product		2.3	2.1	2.2	2.3	2.0	2.8
H ₂ O		0.44	0.57	0.71	0.36	0.50	0.52
CO ₂		0.63	0.71	0.97	0.75	0.47	0.45

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 29 Effect of addition of acetaldehyde on
the amount of products from the 15 mol%
CO-H₂ gas mixture

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,020 5.36	4,055 5.40
Concentration	CO (mol%)	16.04	15.70
	CH ₃ CHO(mol%)	0.00	0.074
Irradiation condition	Time (sec)	401.00	400.00
	Temperature(°C)	33.60	26.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	25.48	25.61
	(Mrad)	40.81	41.02
Product		(μmol/100L reactant NTP)	
CH ₄		330.63	307.93
C ₂ H ₄		2.23	5.22
C ₂ H ₆		6.68	10.32
C ₃ H ₆		0.12	0.17
C ₃ H ₈		1.12	1.00
iso-C ₄ H ₁₀		0.73	0.10
n-C ₄ H ₁₀			
HCHO		716.16	829.54
CH ₃ CHO		234.38	-788.79
C ₂ H ₅ CHO		52.25	22.85
C ₃ H ₇ CHO		9.67	11.79
HCOOH		8.00	23.18
CH ₃ COOH		46.83	49.85
C ₂ H ₅ COOH		22.37	19.02
C ₃ H ₇ COOH		2.08	4.20
CH ₃ OH		150.55	109.62
C ₂ H ₅ OH		1.63	4.25
(HCO) ₂		20.65	29.82
(CH ₃ CO) ₂		2.74	10.61
HCOOCH ₃		45.60	1.91
HCOOC ₂ H ₅		0.96	0.54
CH ₃ COOCH ₃		9.63	6.70
C ₃ O ₂			
Trioxane		153.87	5.91
Tetraoxane		15.63	3.13
Total organic product		1,860	1,483
H ₂ O		283.14	423.01
CO ₂		66.40	62.23

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.17 mol.

Table 30 Effect of addition of acetaldehyde on
the G value of products from the 15 mol%
CO-H₂ mixture

Total pressure	(Torr) (10 ⁶ Pa)	4,020 5.36	4,055 5.40
Concentration	CO(mol%)	16.04	15.70
	CH ₃ CHO(mol%)	0.00	0.074
Irradiation condition	Time (sec)	401.00	400.00
	Temperature (°C)	33.60	26.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g)	25.48	25.61
	(Mrad)	40.81	41.02
Product		G value	
CH ₄		0.56	0.53
C ₂ H ₄		0.0038	0.0090
C ₂ H ₆		0.011	0.018
C ₃ H ₆		0.0003	0.0003
C ₃ H ₈		0.0019	0.0017
iso-C ₄ H ₁₀		0.0012	0.0001
n-C ₄ H ₁₀			
HCHO		1.23	1.44
CH ₃ CHO		0.40	-1.37
C ₂ H ₅ CHO		0.089	0.039
C ₃ H ₇ CHO		0.016	0.020
HCOOH		0.014	0.040
CH ₃ COOH		0.080	0.086
C ₂ H ₅ COOH		0.038	0.033
C ₃ H ₇ COOH		0.0036	0.0073
CH ₃ OH		0.26	0.19
C ₂ H ₅ OH		0.0028	0.0074
(HCO) ₂		0.035	0.052
(CH ₃ CO) ₂		0.0046	0.018
HCOOCH ₃		0.078	0.0033
HCOOC ₂ H ₅		0.0016	0.0009
CH ₃ COOCH ₃			
C ₃ O ₂		0.016	0.012
Trioxane		0.26	0.010
Tetraoxane		0.027	0.0054
Total organic product		3.2	2.6
H ₂ O		0.48	0.73
CO ₂		0.11	0.11

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.17 mol.

Table 31 Effect of acetaldehyde addition on the amounts of products as a function of CO concentration

Total pressure	(Torr) (10^6 Pa)	4,190 5.58	4,090 5.45	4,005 5.34	4,100 5.46	4,060 5.41	1,995 2.66
Concentration	CO(mol%)	0.00	15.57	53.93	54.63	55.17	99.875
	CH ₃ CHO(mol%)	0.069	0.073	0.070	0.073	0.078	0.125
Irradiation condition	Time (sec)	400.00	200.00	200.00	200.00	200.00	100.00
	Temperature(°C)	27.40	24.40	26.50	12.50	32.40	33.30
Dose	(10^{20} eV/g)	40.27	12.73	10.05	10.03	10.01	4.67
	(Mrad)	68.45	20.39	16.09	16.07	16.04	7.49
Product		(μmol/100% reactant NTP in 200 sec irradiation)					
CH ₄		320.86	239.80	373.98	344.33	391.41	105.42
C ₂ H ₄			5.18	29.71	26.88	40.72	118.30
C ₂ H ₆		38.10	5.79	13.90	13.26	15.08	14.45
C ₃ H ₆					0.40		3.98
C ₃ H ₈		4.09			0.40		
iso-C ₄ H ₁₀							
n-C ₄ H ₁₀		0.67	0.71				1.22
HCHO		13.53	1,020.42	1,513.13	1,510.93	1,066.81	123.20
CH ₃ CHO		-1,792.64	-1,187.00	-1,319.92	-1,610.80	-1,351.10	-7,014.85
C ₂ H ₅ CHO		97.15	57.89	26.54	37.43	34.29	82.24
C ₃ H ₇ CHO		87.22	23.01	25.45	33.07	27.04	50.94
HCOOH		14.05	48.56	64.37	58.59	51.96	81.45
CH ₃ COOH		39.10	9.58	204.25	295.15	261.44	251.90
C ₂ H ₅ COOH		3.70	60.82	52.51	88.12	64.99	24.52
C ₃ H ₇ COOH		40.08	8.89	5.60	3.14	3.26	69.59
CH ₃ OH		10.93	245.47	158.64	245.53	309.56	71.35
C ₂ H ₅ OH		3.08	11.26	4.49	10.89	12.06	2.22
(HCO) ₂		118.75	46.72	91.33	96.57	84.66	95.79
(CH ₃ CO) ₂		92.49	20.48	3.47	8.69	7.00	106.32
HCOOCH ₃		0.06	1.01	7.51	5.41	4.81	0.33
HCOOC ₂ H ₅				2.09	1.03	1.57	0.51
CH ₃ COOCH ₃		1.48	0.28				
C ₃ O ₂		0.82	7.30	6.56	1.65	6.10	101.02
Trioxane		5.24	2.72	22.43	11.04	14.06	4.78
Tetraoxane		2.90	4.20	4.81	1.72	4.49	2.06
Total organic product		925	1,845	2,640	2,845	2,470	1,275
H ₂ O		267.59	456.46	857.32	440.92	613.32	526.72
CO ₂		6.99	89.96	1,158.56	450.10	570.52	716.47

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 32 Effect of acetaldehyde addition on the G values of product as a function of CO concentration

Total pressure	(Torr) (10^6 Pa)	4,190 5.58	4,090 5.45	4,005 5.34	4,100 5.46	4,060 5.41	1,995 2.66
Concentration	CO(mol%)	0.00	15.57	53.93	54.63	55.17	99.875
	CH ₃ CHO(mol%)	0.069	0.073	0.070	0.073	0.078	0.125
Irradiation condition	Time (sec)	400.00	200.00	200.00	200.00	200.00	100.00
	Temperature (°C)	27.40	24.40	26.50	12.50	32.40	33.30
Dose	(10^{20} eV/g)	40.27	12.73	10.05	10.03	10.01	4.67
	(Mrad)	68.45	20.39	16.09	16.07	16.04	7.49
Product		G value					
CH ₄		0.87	0.41	0.31	0.28	0.32	0.054
C ₂ H ₄			0.0090	0.024	0.022	0.033	0.061
C ₂ H ₆		0.10	0.010	0.011	0.011	0.012	0.0074
C ₃ H ₆					0.0003		0.0020
C ₃ H ₈		0.011			0.0003		
iso-C ₄ H ₁₀							
n-C ₄ H ₁₀		0.0018	0.0012				0.0006
HCHO		0.037	1.78	1.26	1.25	0.88	0.063
CH ₃ CHO		-4.89	-2.07	-1.10	-1.35	-1.11	-3.61
C ₂ H ₅ CHO		0.26	0.10	0.022	0.031	0.027	0.043
C ₃ H ₇ CHO		0.24	0.040	0.021	0.027	0.022	0.026
HCOOH		0.038	0.085	0.054	0.048	0.043	0.042
CH ₃ COOH		0.10	0.016	0.17	0.24	0.21	0.13
C ₂ H ₅ COOH		0.010	0.10	0.044	0.073	0.053	0.012
C ₃ H ₇ COOH		0.11	0.015	0.0046	0.0057	0.0027	0.036
CH ₃ OH		0.030	0.43	0.13	0.20	0.25	0.037
C ₂ H ₅ OH		0.0084	0.019	0.0041	0.0090	0.0094	0.0011
(HCO) ₂		0.32	0.081	0.076	0.080	0.070	0.049
(CH ₃ CO) ₂		0.25	0.035	0.0029	0.0072	0.0057	0.055
HCOOCH ₃		0.0002	0.0017	0.0066	0.0044	0.0039	0.0002
HCOOC ₂ H ₅				0.0017	0.0008	0.0013	0.0003
CH ₃ COOCH ₃		0.0040	0.0005				
C ₃ O ₂		0.0022	0.013	0.0055	0.021	0.0050	0.052
Trioxane		0.014	0.0047	0.019	0.0044	0.011	0.0026
Tetraoxane		0.0080	0.0073	0.0040	0.0008	0.0037	0.0010
Total organic product		2.51	3.22	2.21	2.35	2.03	0.65
H ₂ O		0.73	0.79	0.71	0.36	0.50	0.27
CO ₂		0.019	0.16	0.97	0.75	0.47	0.37

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 33 Effect of irradiation time on the amount of products

Total pressure	(Torr) (10^6 Pa)	4,090 5.45	4,055 5.40
Concentration	CO(mol%)	15.57	15.70
	CH ₃ CHO(mol%)	0.073	0.074
Irradiation condition	Time(sec)	200.00	400.00
	Temperature(°C)	24.40	26.30
Dose	(10^{20} eV/g)	12.73	25.61
	(Mrad)	20.39	41.02
Product		(μmol/100% reactant NTP)	
CH ₄		239.80	615.86
C ₂ H ₄		5.18	10.44
C ₂ H ₆		5.79	20.64
C ₃ H ₆			
C ₃ H ₈			
iso-C ₄ H ₁₀			
n-C ₄ H ₁₀		0.71	0.20
HCHO		1,020.42	1,659.08
CH ₃ CHO		-1,187.00	-1,577.57
C ₂ H ₅ CHO		57.89	45.53
C ₃ H ₇ CHO		23.01	23.58
HCOOH		48.56	46.37
CH ₃ COOH		9.58	99.71
C ₂ H ₅ COOH		60.82	38.05
C ₃ H ₇ COOH		8.89	8.41
CH ₃ OH		245.47	219.24
C ₂ H ₅ OH		11.26	8.50
(HCO) ₂		46.72	59.65
(CH ₃ CO) ₂		20.48	21.23
HCOOCH ₃		1.01	3.82
HCOOC ₂ H ₅			1.08
CH ₃ COOCH ₃		0.28	
C ₃ O ₂		7.30	13.40
Trioxane		2.72	11.81
Tetraoxane		4.20	6.27
Total organic product		1,845	2,965
H ₂ O		456.46	846.02
CO ₂		89.96	124.46

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current; 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 34 Effect of irradiation time on the G value of products

Total pressure	(Torr) (10^6 Pa)	4,090 5.45	4,055 5.40
Concentration	CO(mol%)	15.57	15.70
	CH ₃ CHO(mol%)	0.073	0.074
Irradiation condition	Time(sec)	200.00	400.00
	Temperature(°C)	24.40	26.30
Dose	(10^{20} eV/g)	12.73	25.61
	(Mrad)	20.39	41.02
Product	G value		
CH ₄	0.41	0.53	
C ₂ H ₄	0.0090	0.0090	
C ₂ H ₆	0.010	0.018	
C ₃ H ₆		0.0003	
C ₃ H ₈		0.0017	
iso-C ₄ H ₁₀			
n-C ₄ H ₁₀	0.0012	0.0001	
HCHO	1.78	1.44	
CH ₃ CHO	-2.07	-1.37	
C ₂ H ₅ CHO	0.10	0.039	
C ₃ H ₇ CHO	0.040	0.020	
HCOOH	0.085	0.040	
CH ₃ COOH	0.016	0.086	
C ₂ H ₅ COOH	0.10	0.033	
C ₃ H ₇ COOH	0.015	0.0073	
CH ₃ OH	0.43	0.19	
C ₂ H ₅ OH	0.019	0.0074	
(HCO) ₂	0.081	0.052	
(CH ₃ CO) ₂	0.035	0.018	
HCOOCH ₃	0.0017	0.0033	
HCOOC ₂ H ₅		0.0009	
CH ₃ COOCH ₃	0.0005		
C ₃ O ₂	0.013	0.012	
Trioxane	0.0047	0.010	
Tetraoxane	0.0073	0.0054	
Total organic product	3.2	2.6	
H ₂ O	0.79	0.73	
CO ₂	0.16	0.11	

Conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA;
flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant, 2.19 mol.

Table 35 Comparison of product yields between CO-D₂ gas mixture and CO-D₂-CH₃CHO gas mixture

Total pressure	(Torr)	4,025	4,000
CO concentration	(mol%)	52.04	55.00
CH ₃ CHO concentration	(mol%)	0.00	0.077
Irradiation time	(sec)	200.00	200.00
Irradiation temperature	(°C)	24.50	29.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g) (Mrad)	9.53 15.26	9.52 15.25
M/e	Product	(μmol/100% reactant NTP)	
	CD ₄	271.88	346.03
	C ₂ D ₄	6.44	34.24
	C ₂ D ₆	5.60	13.65
	C ₃ D ₈	1.93	0.80
32	DCDO	313.90	1,081.05
44	CH ₃ CHO		-1,024.30
48	CD ₃ CDO+DCOOD	105.76	138.12
47	DCOOH+HCOOD	17.67	84.15
61	CH ₃ COOD	0.00	54.63
63	CD ₃ COOH	49.66	48.37
64	CD ₃ COOD+C ₂ D ₅ CDO+DCOOCD ₃	55.24	35.98
80	C ₂ D ₅ COOD+C ₃ D ₇ CDO+CD ₃ COOCD ₃	8.07	6.43
96	C ₃ D ₇ COOD	3.26	1.32
35	CD ₃ OH	37.90	41.62
36	CD ₃ OD	47.21	21.44
51	C ₂ D ₅ OH		
52	C ₂ D ₅ OD	1.68	1.43
60	(DCO) ₂ +CH ₃ COOH	8.77	63.58
86	(CH ₃ CO) ₂	0.00	9.64
89	CH ₃ CO-CD ₃ CO	0.00	15.62
92	(CD ₃ CO) ₂	1.77	6.21
68	C ₃ O ₂	1.98	1.30
(94)	Trioxane-d ₆	49.92	3.69
(98)	Tetraoxane-d ₈	9.32	6.53
	Total organic product	1,025	2,040
18	H ₂ O	317.21	544.60
19	HDO	352.27	707.07
20	D ₂ O	73.64	185.70
44	CO ₂	1,317.70	1,283.46

Irradiation conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 NL/min; charge of reactant, 2.16 mol; total pressure, 5.35×10⁵ Pa.

Table 36 Comparison of G values of products between
CO-D₂ gas mixture and CO-D₂-CH₃CHO gas mixture

Total pressure		(Torr)	4,025	4,000
CO concentration	(mol%)		52.04	55.00
CH ₃ CHO concentration	(mol%)		0.00	0.077
Irradiation time	(sec)		200.00	200.00
Irradiation temperature (°C)			24.50	29.30
Dose	(10 ²⁰ eV/g) (Mrad)		9.53 15.26	9.52 15.25
M/e	Product			
	CD ₄		0.23	0.28
	C ₂ D ₄		0.0055	0.028
	C ₂ D ₆		0.0048	0.011
	C ₃ D ₈		0.0016	0.0007
32	DCDO		0.56	0.89
44	CH ₃ CHO			-1.75
48	CD ₃ CDO+DCOOD		0.091	0.11
47	DCOOH+HCOOD		0.015	0.069
61	CH ₃ COOD		0.00	0.045
63	CD ₃ COOH		0.043	0.040
64	CD ₃ COOD+C ₂ D ₅ CDO+DCOOCD ₃		0.047	0.030
80	C ₂ D ₅ COOD+C ₃ D ₇ CDO+CD ₃ COOCD ₃		0.0069	0.0053
96	C ₃ D ₇ COOD		0.0028	0.0011
35	CD ₃ OH		0.032	0.034
36	CD ₃ OD		0.040	0.018
51	C ₂ D ₅ OH		0.00	0.00
52	C ₂ D ₅ OD		0.0014	0.0012
60	(DCO) ₂ +CH ₃ COOH		0.0075	0.052
86	(CH ₃ CO) ₂		0.00	0.0079
89	CH ₃ CO-CD ₃ CO		0.00	0.013
92	(CD ₃ CO) ₂		0.0015	0.0051
68	C ₃ O ₂		0.0017	0.0011
(94)	Trioxane-d ₆		0.043	0.0030
(98)	Tetraoxane-d ₈		0.0080	0.0054
	Total organic product		0.9	1.7
18	H ₂ O		0.27	0.45
19	HDO		0.30	0.58
20	D ₂ O		0.063	0.15
44	CO ₂		1.13	1.06

Irradiation conditions: accelerating voltage, 600 keV;
beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nl/min; charge of reactant,
2.16 mol; total pressure, 5.35×10⁵ Pa.

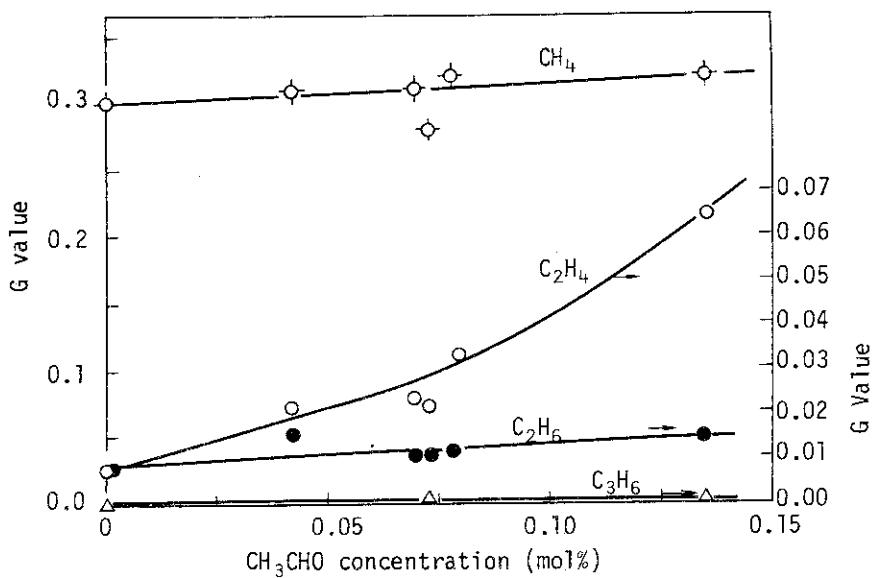


Fig. 51 G values of hydrocarbons as a function of acetaldehyde concentration; total pressure, 4,000 Torr; CO concentration, 55 mol%; dose, 1×10^{21} eV/g.

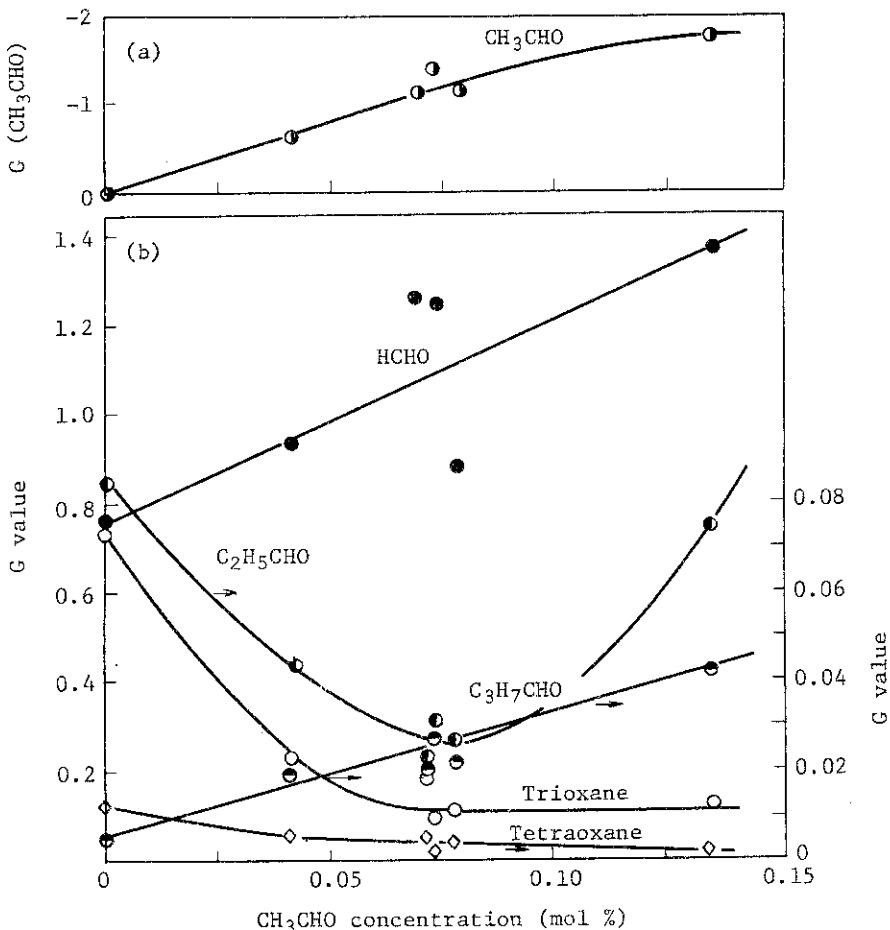


Fig. 52 G values of aldehydes as a function of acetaldehyde concentration; total pressure, 4,000 Torr; CO concentration, 55 mol%, dose 1×10^{21} eV/g.

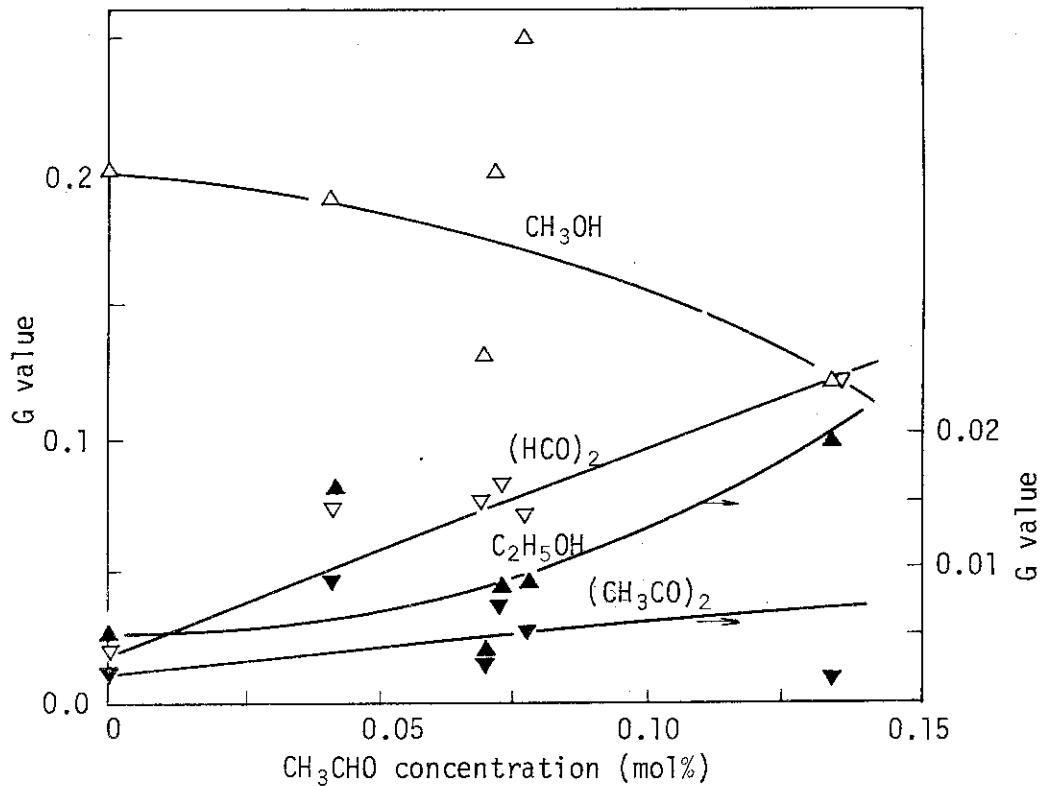


Fig. 53 G values of $(\text{HCO})_2$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ and alcohols as a function of acetaldehyde concentration; total pressure, 4,000 Torr; CO concentration, 55 mol%; dose, 1×10^{21} eV/g.

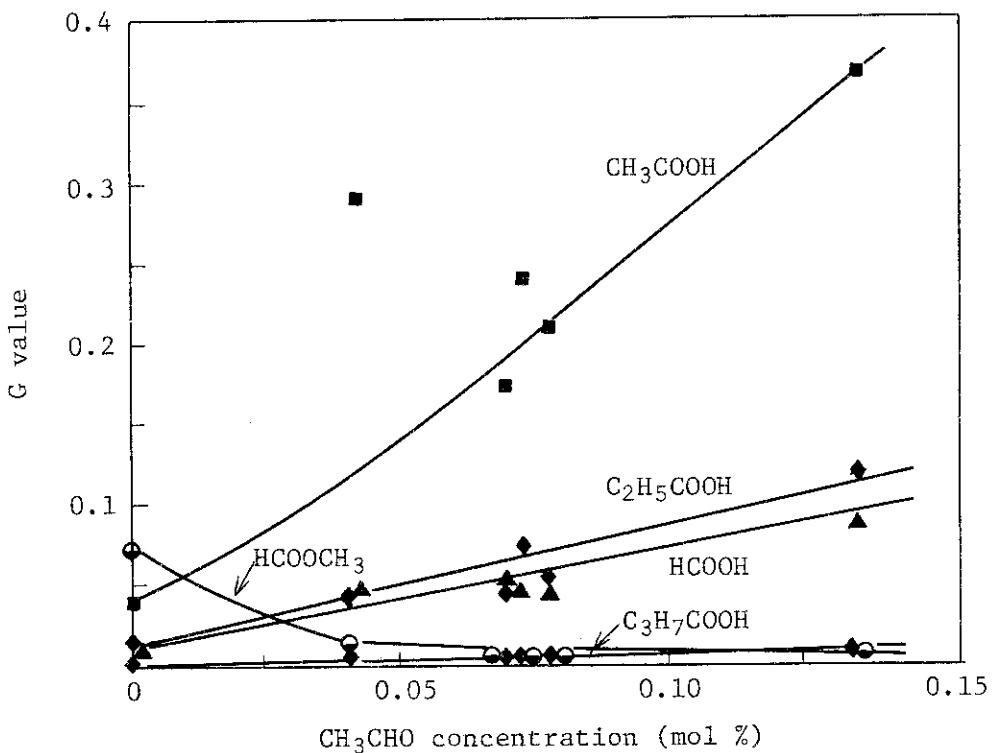


Fig. 54 G values of carboxylic acids and methyl formate as a function of acetaldehyde concentration; total pressure, 4,000 Torr; CO concentration, 55 mol%; dose, 1×10^{21} eV/g.

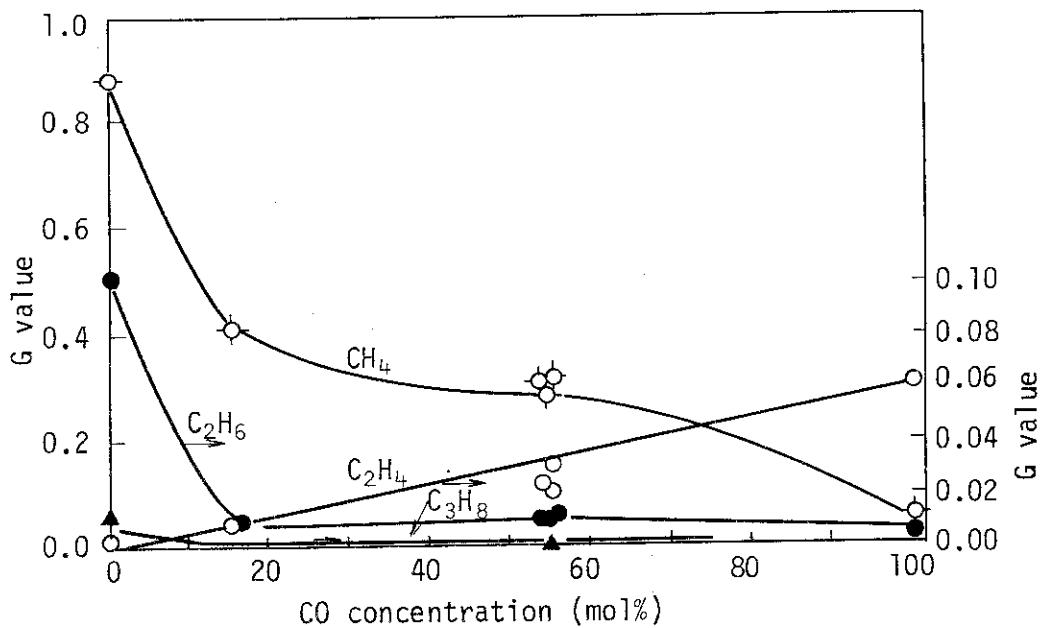


Fig. 55 G values of hydrocarbon products as a function of CO composition; acetaldehyde content, 0.07~0.13 mol%; total pressure, 2,000~4,000 Torr.

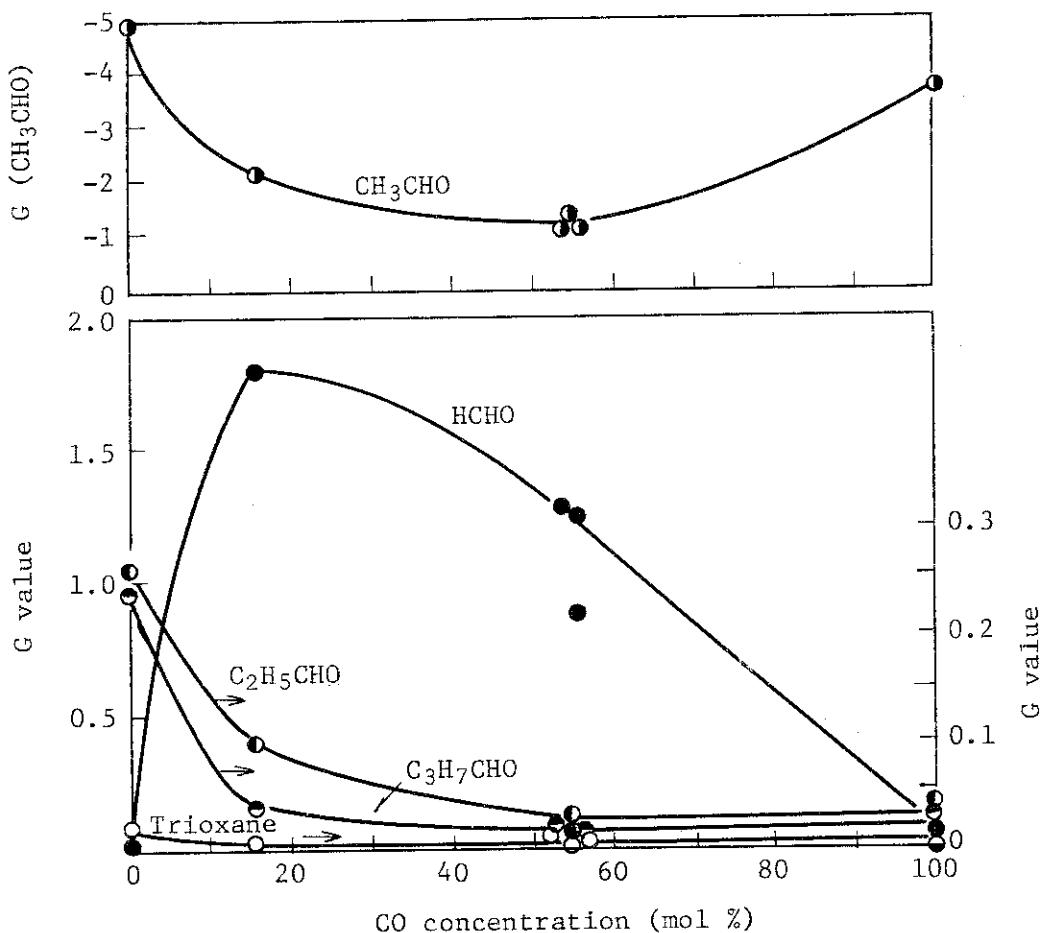


Fig. 56 G values of aldehydes and trioxane as a function of CO concentration; acetaldehyde content, 0.07~0.13 mol%; total pressure, 2,000~4,000 Torr.

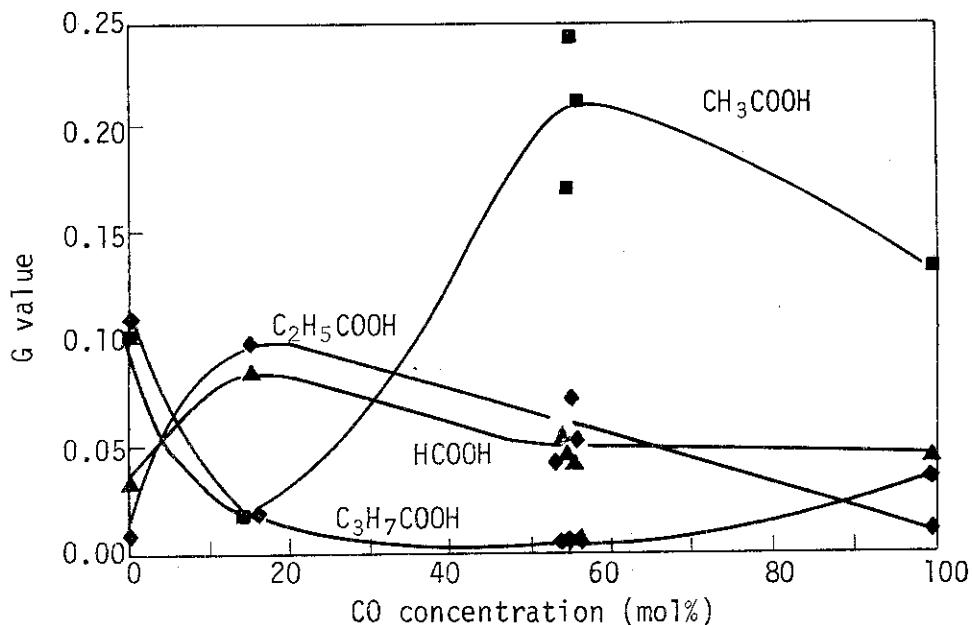


Fig. 57 G values of carboxylic acids as a function of CO concentration; acetaldehyde content, 0.07~0.13 mol%; total pressure, 2,000~4,000 Torr.

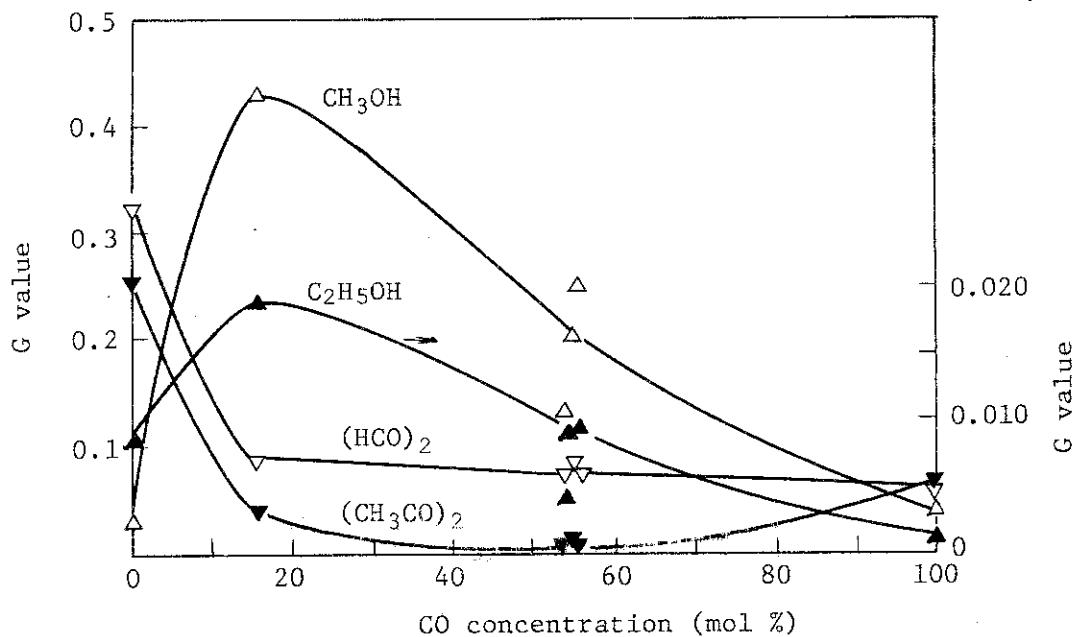


Fig. 58 The G values of glyoxal, biacetyl and alcohols as a function of CO concentration; acetaldehyde, 0.07~0.13 mol%; total pressure, 2,000~4,000 Torr.

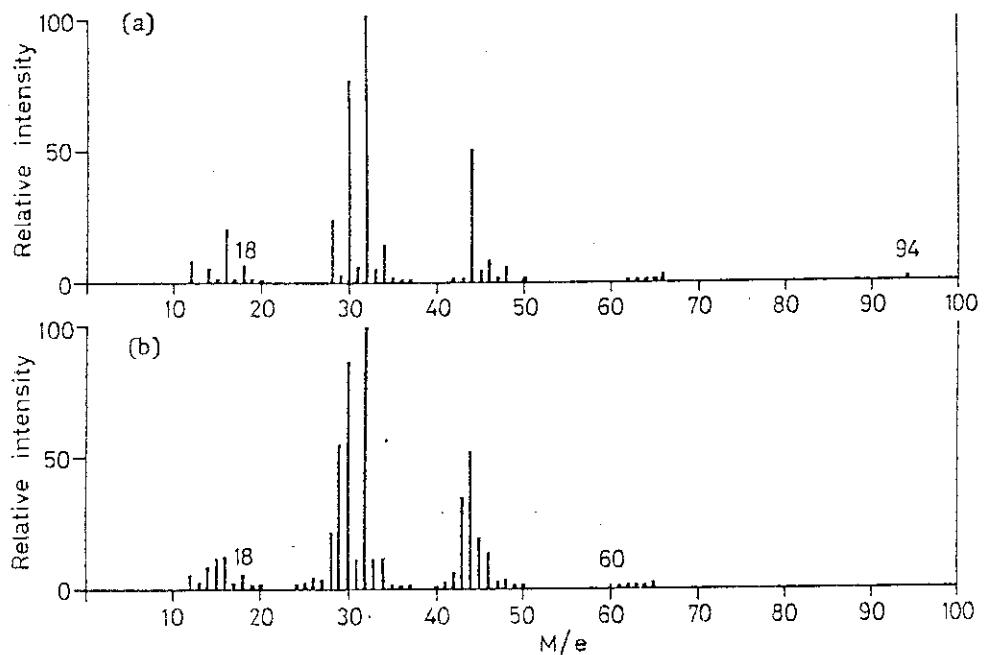


Fig. 59 Mass spectra of (a) products from CO-D₂ gas mixture and (b) products from CO-D₂-CH₃CHO gas mixture. The ion intensities are normalized to such a way that DCDO($M/e=32$)=100. Total pressure, 4,000 Torr; CO content, 55 mol%; CH₃CHO content, 0.077 mol%; charge of reactant, 2.16 mol; dose, 9.5×10^{20} eV.

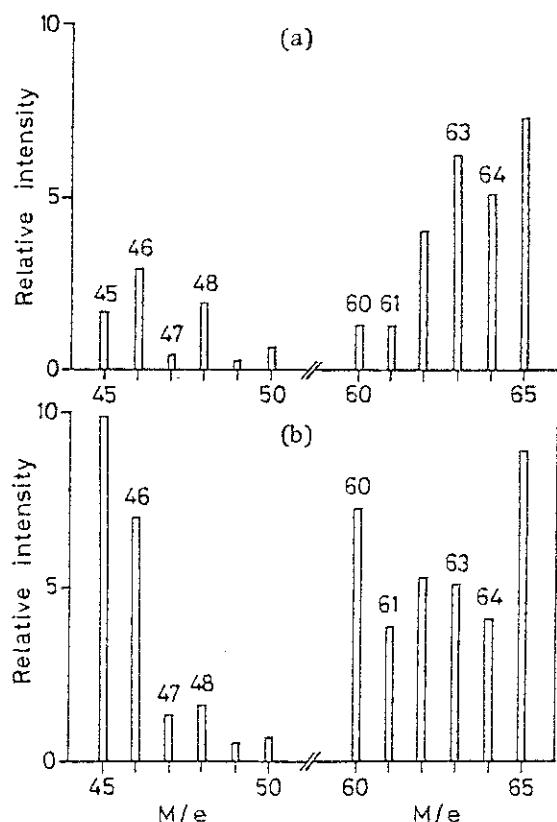


Fig. 60 Mass spectra of (a) products from CO-D₂ gas mixture and (b) CO-D₂-CH₃CHO gas mixture. The ion intensities are normalized to DCDO($M/e=32$)=100. Irradiation conditions are the same as those of Fig. 59.

IV. ま　と　め

最高 10,000 Torr まで昇圧できる昇圧循環方式の電子線反応装置を試作して、CO-H₂混合気体の電子線照射反応の研究を原料気体圧力、照射時間、気体組成、照射温度および線量率を変化して行った。また、生成した CH₃CHO の再照射による変化を調べるために、CO-H₂ 又は CO-D₂ 混合気体中に CH₃CHO を添加する実験も行った。

照射による生成物の多くは原料気体の圧力を高くすると生成 G 値が上昇するかあるいは一定となるので、昇圧することは有利であることが明らかになった。

生成物の G 値は、照射時間が長くなると低下した。従って、生成後出来るだけ短時間で照射系外に取出す必要がある。

放射線照射による反応は一般的に非選択性的な反応であるが、この CO-H₂ 混合気体の電子線照射反応の場合も、実験結果で示したように、炭化水素および含酸素化合物とともに多種類の生成物が得られた。しかし、照射条件（特に気体組成および温度）を適当に選ぶことによって、主要生成物の収量に一定程度の選択性を与えることが明らかになった。主要生成物について、本研究の結果から明らかになったそれぞれの生成に有利な CO 組成と照射温度の関係を Fig. 61 に示した。

この図で CH₃CHO の生成が有利になることが示されている CO 組成や温度に近い条件で行った実験における主要生成物の選択率を Table 37 に示した。照射による全有機生成物のうち CH₃CHO の選択率は 57 mol % となった。なお、照射時間が短かくなると CH₃CHO の G 値は高くなるが、他の生成物の G 値も高くなるため CH₃CHO の選択率はむしろ低下した。

CH₃CHO の場合と同様に、HCHO の生成に有利な条件で行った実験から得た主要生成物の選択率を Table 38 に示した。この場合は、HCHO の選択率は 53 mol % となり、さらに HCHO の三量体および四量体である Trioxane および Tetraoxane も HCHO の選択率中に含めると 61 mol % となった。

照射時間変化の研究結果から、照射時間が長くなると生成物の種類が増し、その G 値は低くなることが明らかになつたので、本研究では比較的低線量照射（低転換率）における照射効果の研究を行つた。このため原料気体の H₂ および CO の減少量を求めることが出来ず、物質収支についての知見は得られなかった。

この実験中の最高圧力である 9,470 Torr の実験結果を用いて求めた原料気体 1 m³ NTP 当りの主要生成物の収量(g)、炭化水素、含酸素化合物および副生物の生成比 (wt %) 並びに原料気体の生成物への転換率を Table 39 に示した。生成物中では含酸素化合物が最も多く 93.2 wt %、次いで炭化水素 5.1 wt %、副生物 1.7 wt % であった。また、原料気体の生成物への転換率は 100 Mrad (この実験に用いた条件で照射すると 480 秒を要する) 当りに換算すると 2.3 % となった。

この装置の使用に当つての最大の弱点は照射窓用チタン膜の耐圧性にあった。安全のために約 10 回照射実験を行うごとに Kapton のガスケットと共にチタン膜 (100 μm) を交換したが、実験中たえず緊張を強いられた。電子線照射に利用できる耐圧性窓材の開発が望まれる。

本研究は、（現）大阪支所 基礎過程グループ諸氏の多面的な協力および当時の大阪研究所所長および支所長の懇切な指導と助言を得ることにより遂行出来たものであることを記して謝意を表します。

外部発表

本研究に関連して行われた外部発表（口頭発表）は次の通りである。

1. CO と H₂ 気相混合系の電子線照射による反応(X) 昇圧気相循環方式による圧力および組成の効果
杉本俊一・西井正信
日本化学会第 41 春季年会 1980. 4 大阪
2. CO と H₂ 混合気体の電子線照射による簡単な有機化合物の合成
杉本俊一・西井正信
日本化学会第 42 秋季年会 1980. 9 仙台
3. CO と H₂ 気相混合系の電子線照射による反応 (XI) 昇圧気相循環方式による研究
西井正信・杉本俊一
第 23 回放射線化学討論会 1980. 10 京都

Table 37 Selectivities of products under the most favorable reaction condition for acetaldehyde formation

Product	G value	Selectivity (mol%)
CH ₄	0.20	5.7
HCHO	0.66	18.8
CH ₃ CHO	1.98	56.6
C ₂ H ₅ CHO	0.06	1.7
HCOOH	0.05	1.4
CH ₃ COOH	0.12	3.4
CH ₃ OH	0.15	4.3
HCOOCH ₃	0.13	3.7
Others	-	4.4
H ₂ O	0.22	
CO ₂	0.34	

Irradiation conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; dose, 4.9×10^{20} eV/g, CO concentration, 64.4 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

Table 38 Selectivities of products under the most favorable reaction condition for formaldehyde formation

Product	G value	Selectivity (mol%)
CH ₄	0.49	8.1
HCHO	3.18	53.0
CH ₃ CHO	0.51	8.5
HCOOH	0.20	3.3
CH ₃ OH	0.68	11.1
(HCO) ₂	0.07	1.2
HCOOCH ₃	0.16	2.7
Trioxane	0.43	7.2
Tetraoxane	0.07	1.2
Others		12.2
H ₂ O	0.19	
CO ₂	1.42	

Irradiation conditions: accelerating voltage, 600 keV; beam current, 1 mA; dose, 11.5×10^{20} eV/g; CO concentration, 25.4 mol%; total pressure, 8,000 Torr.

Table 39 Amounts of products (g/Nm^3) and conversion rate from $\text{H}_2\text{-CO}$ mixture

Hydrocarbon (5.1 wt%)		Oxygen containing compound (93.2 wt%)		By-product (1.7 wt%)	
Product	g/m^3 NTP	Product	g/m^3 NTP	Product	g/m^3 NTP
CH_4	0.182	HCHO	1.024	H_2O	0.020
C_2H_4	0.001	CH_3CHO	0.278	CO_2	0.045
C_2H_6	0.008	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	0.010	Total	0.065
C_3H_8	0.002	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	0.018		
Total	0.193	HCOOH	0.079		
		CH_3COOH	0.332		
		CH_3OH	0.248		
		$(\text{HCO})_2$	0.032		
		$(\text{CH}_3\text{CO})_2$	0.034		
		HCOOCH_3	0.080		
		HCOOC_2H_5	0.008		
		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0.009		
		Trioxane	0.839		
		Tetraoxane	0.523		
		Others	0.020		
		Total	3.534		

Conversion:

$$\frac{\text{Total product}(\text{g}/\text{m}^3)}{\text{Reactant}(\text{g}/\text{m}^3)} \times 100 \\ = \frac{3.79}{389.4} \times 100 \\ = 0.97 \%$$

Irradiation conditions: accelerating voltage, 800 keV; beam current, 2 mA; dose, 26×10^{20} eV/g total pressure, 9,470 Torr; CO concentration, 25.5 mol%.

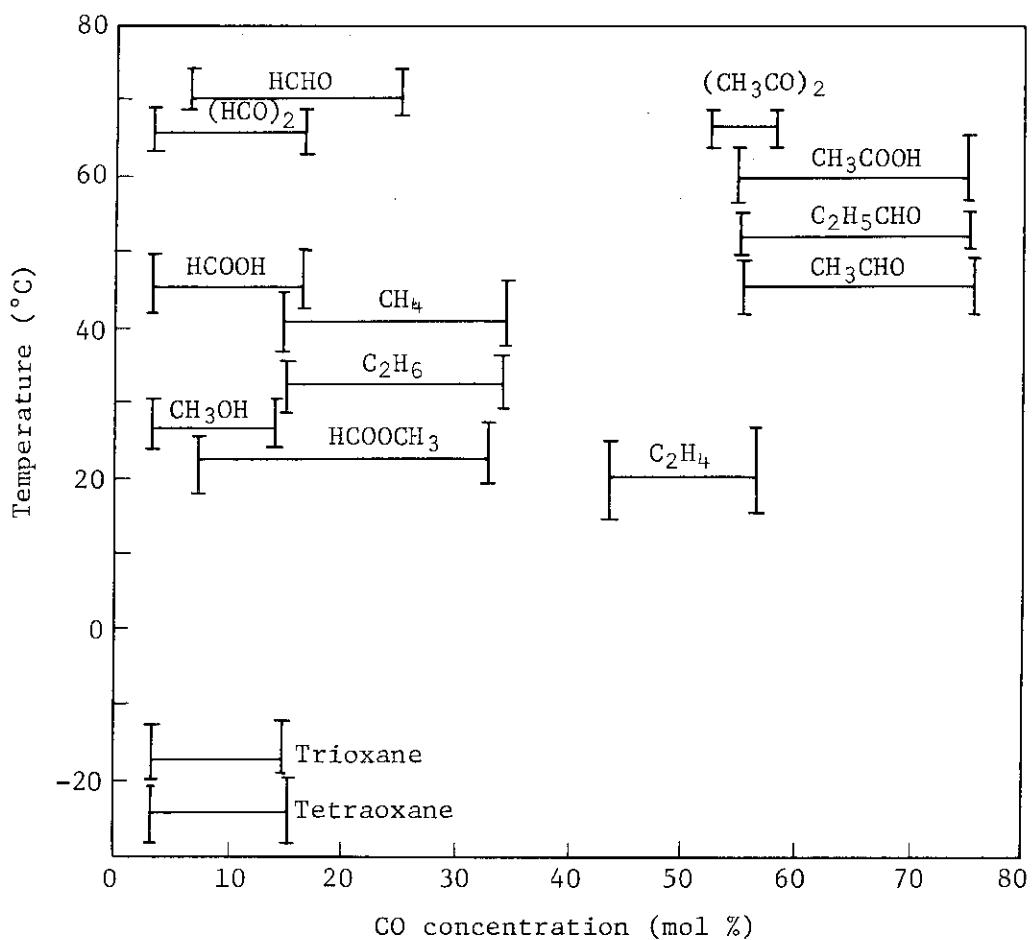


Fig. 61 Temperature - CO concentration ranges for favorable yields of product formation