

JAERI-M  
84-224

CO-H<sub>2</sub>混合気体の放射線化学反応  
—メタン添加による含酸素生成物収量の増加—

1985年1月

杉本 俊一・西井 正信

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。  
入手の間合わせは、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、お申しこしてください。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 Division, Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1985

---

編集兼発行	日本原子力研究所
印刷	日立高速印刷株式会社

CO-H<sub>2</sub> 混合気体の放射線化学反応  
—メタン添加による含酸素生成物収量の増加—

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

(1984年11月19日受理)

CO-H<sub>2</sub> 混合気体の均一気相反応においては、炭化水素生成物の収量に比べて含酸素生成物の収量が多いことをこれまでの研究で明らかにしてきた。この研究では含酸素生成物の収量をさらに増加させることを目的として混合気体に CH<sub>4</sub> を添加した系の放射線化学反応を研究した。CO-H<sub>2</sub> 混合気体に少量の CH<sub>4</sub> を添加すると、HCHO など 2, 3 の含酸素生成物を除いて、ほとんどの照射生成物の収量が増加した。特に、1 mol % の CH<sub>4</sub> を添加した場合には Trioxane と Tetraoxane の収量は最大になった。さらに、多量の CH<sub>4</sub> を添加すると、C<sub>2</sub> 以上のアルデヒドやカルボン酸の収量が増加した。照射温度を 200 K から 473 K まで変化させた実験から、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体の照射反応における主要生成物であるアルデヒドやカルボン酸は、反応温度 323 K 付近に収量の極大値があることが判った。

混合気体に CH<sub>4</sub> を添加した場合に収量が増加する生成物の先駆体を調べる目的で、混合気体にカチオンスクヤベンジャー (NH<sub>3</sub>) 又はラジカルスクヤベンジャー (O<sub>2</sub>) を添加する実験も行った。

Radiation Induced Chemical Reaction of  
Carbon Monoxide and Hydrogen Mixture

- The increase in the yields of oxygen containing products  
by the addition of methane -

Shun'ichi SUGIMOTO and Masanobu NISHII

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

( Received November 19, 1984 )

Previous studies of radiation induced chemical reactions of CO-H<sub>2</sub> mixture have revealed that the yields of oxygen containing products were larger than those of hydrocarbons. In the present study, methane was added to CO-H<sub>2</sub> mixture in order to increase further the yields of the oxygen containing products. The yields of most products except a few products such as formaldehyde increased with the addition of small amount of methane. Especially, the yields of trioxane and tetraoxane gave the maximum values when CO-H<sub>2</sub> mixture containing 1 mol% methane was irradiated. When large amounts of methane were added to the mixture, the yields of aldehydes and carboxylic acids having more than two carbon atoms increased, whereas those of trioxane and tetraoxane decreased. From the study at reaction temperature over the range of 200 to 473 K, it was found that the yields of aldehydes and carboxylic acids showed maxima at 323 K. The studies on the effects of addition of cationic scavenger ( NH<sub>3</sub> ) and radical scavenger ( O<sub>2</sub> ) on the products yields were also carried out on the CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture.

Keywords: Radiation Chemical Reaction, Chemical Radiation Effect, Electron Beam, Carbon Monoxide, Hydrogen, Methane, Hydrocarbon, Oxygen Containing Compound, Acetaldehyde, Trioxane, Tetraoxane, Carboxylic Acid, G-value,  $\gamma$ -irradiation

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	3
2.1 反応装置 .....	3
2.2 実験方法および実験条件 .....	5
3. 実験結果と考察 .....	18
3.1 CO-H <sub>2</sub> 混合気体への少量のメタンの添加 .....	18
3.2 CO-H <sub>2</sub> 混合気体への多量のメタンの添加 .....	30
3.3 $\gamma$ 線照射による反応 .....	45
4. ま と め .....	69

## CONTENTS

1. Introduction -----	1
2. Experimental -----	3
2.1 Reaction apparatus -----	3
2.2 Experimental procedure -----	5
3. Results and discussion -----	18
3.1 Addition of small amounts of methane -----	18
3.2 Addition of large amounts of methane -----	30
3.3 $\gamma$ -ray induced reaction -----	45
4. Summary -----	69

## 1. 緒 言

CO-H<sub>2</sub> 混合気体に電子線やγ線を照射すると、炭化水素、アルデヒド、カルボン酸、アルコールなどの含酸素化合物および水、炭酸ガスなどが生成する。これら生成物の収量と照射条件（照射時間、線量率、混合気体組成、圧力、および反応温度）との関係については詳細に報告した<sup>1~3)</sup>。

われわれは、CO-H<sub>2</sub> 混合気体に他の気体を少量添加して照射すると、無添加の場合と比較して、生成物の種類や量が異なることを見出している。たとえば、CO 15 mol %, 1.3 × 10<sup>5</sup> Pa (10<sup>3</sup> Torr) の混合気体に 1 mol % の CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> または NH<sub>3</sub> を添加した場合のそれぞれを 247 K で電子線を照射すると、HCHO, CH<sub>3</sub>OH および HCOOCH<sub>3</sub> の生成 G 値が添加しない場合に比べて減少すること、CO<sub>2</sub> または CH<sub>4</sub> を添加した場合には Trioxane および Tetraoxane の G 値が増加することを報告した<sup>1)</sup>。また、混合気体に CH<sub>3</sub>CHO を添加して照射すると CH<sub>3</sub>CHO の分解により生成する活性種と混合気体とが反応して CH<sub>3</sub>CHO を除く他のアルデヒドやカルボン酸などの収量が増加すること、アルコール、エステルおよび Trioxane, Tetraoxane などの収量は減少することも報告した<sup>3)</sup>。

このような結果は、CO-H<sub>2</sub> 混合気体に適当な気体添加物を加えると、照射反応にある程度の選択性を与え得る可能性を示している。また、添加物を加えて照射した場合の生成物の種類や収量を検討することから、混合気体の照射反応における生成物の先駆体や反応機構についての知見が得られることも期待できる。

この報告では、CO-H<sub>2</sub> 混合気体に CH<sub>4</sub> を添加して、照射条件 (CH<sub>4</sub> 濃度、混合気体組成、圧力、反応温度および照射時間) を変えて生成物の種類や収量の変化を比較し、生成物の収率に有利な条件を検討した結果を報告する。添加物として CH<sub>4</sub> を選んだのは、(1) 先に記したように少量の CH<sub>4</sub> を添加すると Trioxane や Tetraoxane の収量が増加したこと、(2) CO-H<sub>2</sub> 混合気体の均一気相系放射線化学反応における主要生成物は含酸素化合物であり、その中でも CH<sub>3</sub>CHO は化学工業に有用な生成物である。この CH<sub>3</sub>CHO は、昇圧循環反応装置を用いた実験結果<sup>3)</sup> から、その先駆体の一部が CH<sub>3</sub>CO 基であると推定された。このため、混合気体に CH<sub>4</sub> を添加して照射することにより CH<sub>3</sub>CO 基の生成量の増加が期待できること、(3) CH<sub>4</sub> は混合気体の照射から生成する炭化水素の主成分である。混合気体の圧力を変化した実験結果から、照射により生成した CH<sub>4</sub> またはその先駆体は CO と容易に反応することが明らかになった。従って添加した CH<sub>4</sub> についても同様な反応が期待できることなどの理由による。

この報告の前半は、混合気体に少量 (3% 以下) の CH<sub>4</sub> を添加した場合の添加物濃度と生成物収量との関係を記した。Trioxane および Tetraoxane の収量がそれぞれ添加しない場合の 2.3 倍および 4.3 倍に増加した。後半は、比較的多量の CH<sub>4</sub> を添加した場合の結果である。CH<sub>3</sub>CHO およびその関連生成物の収量が増加した。前半の報告および後半の報告のうち、CH<sub>4</sub> 添加量を変化した実験および CH<sub>4</sub> 添加量を一定として混合気体の組成を変化した実験には電子線を用いた。一方、CH<sub>4</sub> 添加時の反応温度と照射時間の影響を調べる実験および NH<sub>3</sub> または

O<sub>2</sub> 添加効果を調べる実験は<sup>60</sup>Coのγ線を用いて行った。これらの実験も電子線照射を用いて行った方が実験結果を比較するためには都合が良かったが、γ線を用いたのは昇圧循環反応装置のマシントイムがなかったためである。γ線照射の場合は電子線の場合に比べて線量率が低いので、長時間の照射が必要となる。このためCH<sub>3</sub>CHOやTrioxaneのように照射中に変化し易い生成物の収量は電子線照射に比較して低い値となる傾向を示した。しかし、多くの照射生成物におよぼす電子線照射とγ線照射効果は、ほぼ同一の傾向を示した<sup>4)</sup>ので、γ線照射によってもCH<sub>4</sub>添加効果の傾向は知ることが出来ると考えている。なお、γ線を用いたために、反応温度と生成物収量との関係を調べる実験は、電子線を用いた場合よりも広い温度範囲(200～473 K)を、温度を正確に制御して行うことができた。

#### References

- (1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M, 7898 (1978).
- (2) S. Sugimoto and M. Nishii, *ibid.*, 7899 (1978).
- (3) S. Sugimoto and M. Nishii, *ibid.*, 83 - 126 (1983).
- (4) S. Sugimoto, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 34, 559 (1983).

## 2. 実 験

### 2.1 反応装置

緒言にも記したように、本報告はCO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応研究の進展に伴ってその研究に関連して実施して来たCH<sub>4</sub>添加効果の研究を一つの報告としてまとめたものである。このため、研究に使用した反応装置には、CO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応研究のそれぞれの過程において使用した4種類の反応装置の全てが用いられている。γ線照射反応に用いた容器を除き、電子線用反応装置については既に詳細を報告したので、こゝではそれぞれの反応装置についての概要とその装置を用いて行った実験内容について記する。

#### (a) 循環気相反応装置

最高 $2 \times 10^5$  Pa ( $1.5 \times 10^3$  Torr)までの混合気体を循環しながら電子線照射し、循環経路の途中に設けたコールドトラップで照射生成物の一部を捕捉し再照射を防ぐと共に、照射中に循環気体の一部を遠隔操作により採取して分析することを目的とした反応装置である。Fig.1にこの装置の模式図を、Fig.2に照射容器の概略図を示した。

照射容器に充填された混合気体は、循環ポンプにより、寒剤で冷却されたT1からT5までの試料捕捉用コールドトラップを経由して、反応装置内を循環する。気体の一部は、Fig.1の左端に示されたコックG1により取り出されて、6方コック、検量管を経て分析用ガスクロマトグラフへと送られる。ガスクロマトグラフ(日立163型)へ流されなかった気体はふたたびG0コックにより反応装置にもどされ、照射容器に送られて装置内を循環する。

照射容器(Fig.2)は、容積7.05ℓ、厚さ3mmのステンレス鋼製円筒型容器で上部に厚さ30μmのチタン箔をカプトンガスカートと共に張った電子線入射用の窓が設けてある。図中の左側のフランジには、15mmφのコパル-ガラスジョイントが2本接続されている。このうちの一本には、照射容器の右端近く迄達する長さ340mmのステンレス管(15mmφ)を接続し、循環気体の流入口として、もう1本は気体の流出口として使用した。

循環ポンプは、ステンレスベローズ型ポンプMB301XP(Metal Bellows Co.)を使用した。最大吐出量81ℓ/min(空気)、最大吐出圧力 $2.6 \times 10^5$  Pa (2.7 kg/cm<sup>2</sup>)である。

圧力計は、Baratron 350 AH-1000(MKS Instruments Co.)を用いた。

流量計は、最大流量50ℓ/minのテーパ管式ローターフローメーター(大阪フローメーター工業)を使用した。

コック、配管およびトラップなどは、パイレックスガラスを使用した。

この反応装置は760(L)×510(W)×830(H)mmのキャスター付スチールフレームに組込んであり、照射室まで自由に移動することが出来る。

排気、混合気体の導入および照射生成物の採取は、Fig.1左上に図示したガラスジョイント(φ29/32)により行った。なお、この装置の詳細は前報<sup>1)</sup>を参照されたい。

この循環気相反応装置は、 $1.3 \times 10^5$  Pa (1,000 Torr)におけるCO-H<sub>2</sub>混合気体への少量の



CH<sub>4</sub>添加実験に使用した。

(b) 加圧反応装置

上記の循環気相反応装置は、照射容器の電子線入射窓が230×80 mmと大きいこと、コックや配管などにパイレックスガラスを使用しているなど耐圧性に欠けている。そこで、CO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応の圧力依存性を調べるために、 $1.0 \times 10^5$  Pa ( $7.5 \times 10^3$  Torr)まで加圧が可能なバッチ式の反応装置を試作した。Fig. 3にこの装置の模式図を、Fig. 4に照射容器の概略図を図示した。照射容器は、直径152 mm、厚さ4 mmのSUS 304ステンレス鋼製円筒を用いて、下端を封じ、上端に直径200 mm、厚さ30 mmのコンフラットフランジを取付けたもので、フランジの中心部に直径50 mmφの電子線入射窓が設けてある。照射窓には50 μm厚のチタン箔をカプトンフィルムに狭んで取り付けてある。容積は、2.66 ℓである。ストップバルブおよび配管類にはステンレス鋼製品を用いて耐圧性を向上させた。室温以上で反応を行わせる時には、照射容器の周りをマントルヒーターで加熱することにより、低温で実験する場合には、照射容器を寒剤を入れたデュワーびんに浸すことによって行った。

圧力計は、Baratron 315 BH-10000 (MKS Instrument Co.)を用いた。

この装置は、660 (L) × 520 (W) × 800 (H) mmのキャスター付スチールフレームに組み込んだ。

この装置の詳細については、前報<sup>2)</sup>を参照されたい。

なおこの装置は、 $6.6 \times 10^5$  Pa (5,000 Torr)における少量のCH<sub>4</sub>添加実験に使用した。

(c) 昇圧循環反応装置

$1.3 \times 10^5$  Pa ( $1.0 \times 10^4$  Torr)までの加圧した混合気体を循環しながら電子線照射し、生成物の一部をコールドトラップに捕捉して再照射を防ぐと共に、循環している混合気体の一部を採取してガスクロマトグラフにより分析できる装置である。この装置の模式図をFig. 5に、照射容器の概略図をFig. 6に図示した。

この装置の基本構成は、(a)で示した循環気相反応装置と同じであるが、耐圧性を持たせるために全部品をステンレス鋼製とした。

照射容器は、厚さ4 mmのSUS-304ステンレス鋼製150 φ × 500 mmの円筒型容器で、上側面に400 × 40 mmの電子線入射用窓が設けてある。入射窓には、100 μm厚のチタン箔を取り付けた。容積は、9.95 ℓである。

循環ポンプはダイアフラムガス圧縮器SG-2A-135 (青木製作所)を用いた。最大流量33 ℓ/min、最高吐出圧力 $1.5 \times 10^6$  Pa ( $1.1 \times 10^4$  Torr)である。

圧力計は、静電容量型絶対圧力計1151 GP 7 E 22 Bおよび静電容量型差圧計1151 DP 6 E 22 LM (いずれも大倉・ローズマウント社)を使用した。

流量計は、質量流量計H-3 M-AHL-25 P (Teledyne-Hasting-Raydist Co.)を使用した。

混合気体の分析は、KGC-5型ガスクロマトグラフ (日本クロマト工業)を使用した。循環中の混合気体から試料気体を採取するためには、耐圧自動6方コックGA-6 (日本クロマト工業)を用いた。

この反応装置は、1,300 (L) × 900 (W) × 1,050 (H) mmのキャスター付スチールフレー

ムに組み込まれている。

この反応装置の詳細は、前報<sup>3)</sup>を参照されたい。

昇圧循環反応装置を用いて、3.3項に述べる  $5.3 \times 10^5$  Pa (4,000 Torr) における 20 mol% 以上の  $\text{CH}_4$  を添加した実験、および  $\text{CH}_4$  添加量を一定にして  $\text{CO}$  濃度を変化した実験を行った。

#### (d) $\gamma$ 線照射用容器

上記三つの反応装置はいずれも電子線照射実験に使用するために試作した装置であるが、この容器は、 $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$ 線照射用に試作した耐圧照射容器である。  $9.8 \times 10^6$  Pa ( $7.4 \times 10^4$  Torr,  $100 \text{ kg/cm}^2$ ) までの圧力で使用可能な SUS 304 ステンレス鋼製  $35 \phi \times 90 \text{ min}$  の円筒型容器である。Whitey 社製 304 HDF 4-150 Sample Cylinder を真中から半分は切断し、これに Cajon 社製 2.75 Vacuum Flange Assembly を取り付けて作った。容積は 78 ml である。

この容器の概略図を Fig. 7 に図示した。

圧力計は、0.5級のブルドン管型圧力計（長野計器製作所）を使用した。

照射容器には、パイプヒーターおよび thermo sensor が組み込まれていて、自動温度調節器（日本クロマト工業、KG-30型）と接続して、反応温度を室温から 773 K まで調節することが可能である。また低温における照射は、寒剤を入れたデュワーびん中に照射容器を浸すことにより行うことが出来る。

## 2.2 実験方法および実験条件

### 1) 原料気体及び標準試薬

$\text{CO}$  ガス（製鉄化学工業製、Pure grade、純度 99.9% 以上）、 $\text{H}_2$  ガス（製鉄化学工業製、Zero A grade、純度 99.99% 以上）、 $\text{CH}_4$  ガス（高千穂化学工業製、Research grade）、 $\text{O}_2$  ガス（製鉄化学工業製、Zero A grade、純度 99.8% 以上）および  $\text{NH}_3$  ガス（高千穂化学工業製、Research grade）は精製せずそのまま使用した。照射実験に先立って行ったガスクロマトグラフによる分析では、不純物はほとんど検出されなかった。照射線量の決定のために使用した  $\text{N}_2\text{O}$ （昭和電工製）は、精製のために照射容器に充填後、液体窒素で冷却して  $\text{N}_2\text{O}$  を凝固させ、不純物の非凝固性気体（主として  $\text{N}_2$  ガス）を排気した。この操作を 2 回繰り返して精製した。照射に先立って行った質量分析計による分析では不純物は検出されなかった。

同定および定量の基準として使用した試薬のうち、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、*iso*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  および *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、*iso*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  および *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  はプッシュ缶タイプ標準ガス（ガスクロ工業）を用いた。また、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ 、*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ 、*n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ 、*iso*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ 、*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 、*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ 、*n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $(\text{HCO})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ 、 $\text{HCOOCH}_3$ 、 $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、Trioxane および Tetraoxane は半井化学薬品から購入した。 $\text{CO}_2$  および  $\text{N}_2$  ガスは、ガラス容器入り試料（高千穂化学工業）を用いた。これらの試薬類は精製せずそのまま使用した。

### 2) 実験操作

照射に先立って、電子線照射に用いた照射容器は 373 K 以上に、 $\gamma$ 線照射用容器の場合は 623 K 以上に加熱して充分排気（真空度  $1.5 \times 10^{-2}$  Pa 以下）した。照射実験を行う場合には、

その直前に容器を空冷して室温に戻し、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原料気体を反応装置に充填した。

原料の充填が終ると、循環気相反応装置および昇圧循環反応装置の場合は、室温で原料気体を循環させながらその一部分をガスクロマトグラフにより分析して組成比および不純物混入の有無を調べた。加圧反応装置および $\gamma$ 線用照射容器の場合には、照射に先立つ原料気体の分析は行わなかった。

照射を行う場合には、循環気相反応装置の生成物捕捉用ガラストラップおよび昇圧循環反応装置の生成物捕捉用蛇管は、粉末ドライアイス-エタノール混合液により200 Kに冷却し、生成物の一部を捕捉して再照射されることを防いだ。

反応温度の調節は次の方法を用いた。Trioxane および Tetraoxane の生成量の変化に注目した循環気相反応装置を用いた研究の場合は、照射容器の周囲を粉末ドライアイスを入れたジャケットで囲んで反応温度を255 K付近に保った。同様に、Trioxane および Tetraoxane 生成量に特に注目した加圧反応装置を用いた研究の場合にも、照射容器を粉末ドライアイスを入れた金属製デューワーびん中に保持して250 K付近に保った。

CH<sub>3</sub>CHO およびその関連化合物の生成量の変化に注目して実験を行った昇圧循環反応装置を使用した研究の場合は、生成物捕捉用蛇管を通過した原料気体が低温になって循環してくるので、途中の配管および照射容器を加熱して反応温度を室温付近に保った。同様に、CH<sub>3</sub>CHO に注目して研究を進めた $\gamma$ 線用照射容器を用いた実験の場合には、反応温度変化実験を除き、パイプヒーターを加熱して323 Kに保った。反応温度を変化した実験では、200 Kの照射は照射容器をドライアイス-エタノールを入れたデューワー瓶中に浸して、273 Kの照射は氷水中に容器を浸して、室温以上の照射はパイプヒーターを加熱することにより行った。

反応温度は、原料気体の圧力変化より求めた。

### 3) 照 射

循環気相反応装置および昇圧循環反応装置による照射は、変圧器整流型電子加速器（日新ハイボルテージ社）を用いた。電子線の照射条件は以下の通りである。

循環気相反応装置の場合は、加速電圧0.4 MV、電子電流0.5 mA、電子線掃引巾13 cm、照射時間400 sec、原料気体の流量45 Nℓ/minであった。

昇圧循環反応装置の場合は、加速電圧0.6 MV、電子電流1 mA、電子線掃引巾35 cm、照射時間100~200 sec、流速220 Nℓ/minであった。

加圧反応装置の場合は、Van de Graaff 電子加速器（High Voltage Corp.）を使用した。照射条件は、加速電圧0.8 MV、電子電流0.1 mA、スポット（10 mm $\phi$ ）状電子線、照射時間1,000~2,000 secであった。

$\gamma$ 線用照射容器の場合は、 $7.4 \times 10^{13}$  Bq（ $2 \times 10^3$  Ci）のコバルト-60線源よりの $\gamma$ 線を利用した。

### 4) 吸収エネルギーの決定

電子線の線量測定は、N<sub>2</sub>Oの放射線分解で生成するN<sub>2</sub>量を定量する化学線量計法により行った。生成するN<sub>2</sub>量は、質量分析計を用いて定量して、N<sub>2</sub>Oの吸収線量を求めた。N<sub>2</sub>生成G値は10.0<sup>4)</sup>を用いた。

循環気相反応装置に、 $8 \times 10^4$  Pa (600 Torr) の  $N_2O$  を充填して 0.4 MeV, 0.5 mA, 掃引巾 13 cm の電子線を 200 秒照射した場合、昇圧循環反応装置に  $7.3 \times 10^4$  Pa (550 Torr) の  $N_2O$  を充填して、0.6 MeV, 1 mA, 掃引巾 35 cm の電子線を 300 秒照射した場合、および加圧反応装置に  $7.2 \times 10^4$  Pa (540 Torr) の  $N_2O$  を充填して、0.8 MeV, 0.1 mA のスポット状電子線を 1,000 秒照射した場合に  $N_2O$  に吸収されたエネルギーは、それぞれ  $5.22 \times 10^{-4}$ ,  $3.35 \times 10^{-4}$ , および  $1.85 \times 10^{-3}$  eV  $\cdot N_2O$  molecule $^{-1} \cdot mA^{-1} \cdot sec^{-1}$  であった。

この値に基づいて、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体の吸収線量を決定するには次の計算式を用いた。

$$E = \frac{E_{N_2O}}{\left(\frac{dE}{dX}\right)_{N_2O/CO-H_2-CH_4}} \times I \times t \times \frac{P}{1.013 \times 10^5} \times \frac{273}{T} \times \frac{V}{22.4} \times 6.02 \times 10^{23}$$

ただし、E : CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体の吸収エネルギー (eV)

$E_{N_2O}$  :  $N_2O$  の吸収エネルギー

循環気相反応装置 :  $5.22 \times 10^{-4}$  eV  $\cdot$  molecule $^{-1} \cdot$  mA $^{-1} \cdot$  sec $^{-1}$

昇圧循環反応装置 :  $3.35 \times 10^{-4}$  eV  $\cdot$  molecule $^{-1} \cdot$  mA $^{-1} \cdot$  sec $^{-1}$

加圧循環反応装置 :  $1.85 \times 10^{-3}$  eV  $\cdot$  molecule $^{-1} \cdot$  mA $^{-1} \cdot$  sec $^{-1}$

I : 電子電流 (mA)

t : 照射時間 (sec)

P : CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体の全圧 (Pa)

T : 圧力測定時の混合気体の温度 (K)

V : 反応装置の容積

循環気相反応装置 9.12 ℓ

昇圧循環反応装置 12.30 ℓ

加圧循環反応装置 2.70 ℓ

$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{N_2O/CO-H_2-CH_4}$  :  $N_2O$  の阻止能と CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体の阻止能の比

$$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{N_2O/CO-H_2-CH_4} = \frac{\left(\frac{dE}{dX}\right)_{N_2O}}{\left(\frac{dE}{dX}\right)_{CO} \cdot f_{CO} + \left(\frac{dE}{dX}\right)_{H_2} \cdot f_{H_2} + \left(\frac{dE}{dX}\right)_{CH_4} \cdot f_{CH_4}}$$

$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{CO}$  : 照射を行った電子電圧における CO の阻止能

$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{H_2}$  : 照射を行った電子電圧における H<sub>2</sub> の阻止能

$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{CH_4}$  : 照射を行った電子電圧における CH<sub>4</sub> の阻止能

$\left(\frac{dE}{dX}\right)_{N_2O}$  : 照射を行った電子電圧における  $N_2O$  の阻止能

$f_{CO}$  : 混合気体中の CO 分率

$f_{H_2}$  : 混合気体中の H<sub>2</sub> 分率

$f_{CH_4}$  : 混合気体中の CH<sub>4</sub> 分率

CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および  $N_2O$  の阻止能には文献値<sup>5)</sup> 参考にして以下の値を用いた。

0.4 MeV (循環気相反応装置) の場合

$$\begin{aligned} (dE/dX)_{CO} &= 8.879 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{H_2} &= 1.481 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{CH_4} &= 6.777 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{N_2O} &= 13.968 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \end{aligned}$$

0.6 MeV (昇圧循環反応装置) の場合

$$\begin{aligned} (dE/dX)_{CO} &= 8.145 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{H_2} &= 1.347 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{CH_4} &= 6.172 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{N_2O} &= 12.806 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \end{aligned}$$

0.8 MeV (加圧反応装置) の場合

$$\begin{aligned} (dE/dX)_{CO} &= 7.842 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{H_2} &= 1.294 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{CH_4} &= 5.950 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ (dE/dX)_{N_2O} &= 12.411 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1} \end{aligned}$$

$^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線照射における吸収線量の決定は、AE-116D Gamma Dose Rate Meter (応用技研(株)) を使用して、線量計の Sensor 部分を  $\gamma$  線用照射容器の内部に直接挿入して空気中の線量率を測定した。求められた線量率は室温以上における照射の場合  $9.0 \times 10^4 \text{ R/hr}$ 、室温以下における照射の場合  $5.7 \times 10^4 \text{ R/hr}$  であった。

この線量率に基づいて  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{CH}_4$  混合気体の吸収線量を求めるには、文献<sup>6)</sup> を参照して次式を用いた。

$$E = DR \times t \times 5.46 \times 10^{13} \times \frac{14f_{CO} + 2f_{H_2} + 10f_{CH_4}}{28f_{CO} + 2f_{H_2} + 16f_{CH_4}} \times \frac{6 \times 10^{23}}{3 \times 10^{23}} \times W$$

ただし  $E$  :  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{CH}_4$  混合気体の吸収エネルギー (eV)

DR :  $\gamma$  線の線量率

室温以上における照射  $9.0 \times 10^4 \text{ R/hr}$

室温以下における照射  $5.7 \times 10^4 \text{ R/hr}$

t : 照射時間 (hr)

$f_{CO}$  : 混合気体中の  $\text{CO}$  の重量分率

$f_{H_2}$  : 混合気体中の  $\text{H}_2$  の重量分率

$f_{CH_4}$  : 混合気体中の  $\text{CH}_4$  の重量分率

W :  $\gamma$  線照射用容器中の混合気体の重量 (g)

##### 5) 照射生成物の同定および定量

照射が終了すると、循環気相反応装置および昇圧循環反応装置の場合は、生成物捕捉用コールドトラップのドライアイス-エタノールを除き、反応装置を約 310 K に保ちながら原料気体を循環して照射前の分析と同じ手順により照射生成物のガスクロマトグラフによる分析を行った。 $\gamma$  線照射用容器の場合は、これを昇圧循環反応装置に接続して反応装置の照射容器を除く配管

部分に $\gamma$ 線照射用容器内の混合気体を移してこれを循環し、照射生成物を分析した。加圧反応装置の場合にはこの分析は行わなかった。

この分析では、照射により生成したC<sub>6</sub>以下の低級炭化水素が主に分析された。含酸素生成物について得られた結果は次に述べる採取後の分析結果の参考値として用いた。

次に、それぞれの反応装置を、ドライアイス-アルコ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個を直列に接続した生成物採取装置に接続し、反応装置内の原料気体をゆっくり排気して低温凝縮性生成物をコールドトラップに採取した。

コールドトラップに捕集された低温凝縮性生成物は、トラップを加熱して内容物を気化させ容積3.20ℓの容器に移しかえて圧力を測定(Baratron 90 type, MKS Instrument Co.)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)を用いて分析した。

質量分析計による生成物の同定および定量には、ほとんどの生成物で親イオンのピークを基準としたが、CO<sub>2</sub>、Trioxane および Tetraoxane ではそれぞれM/e = 22, 89および91を基準ピークとして用いた。質量分析計の感度比は前報<sup>7)</sup>に記した。

この研究に用いたガスクロマトグラフには、いずれも80/100メッシュのPorapak Qを充填したガラスカラム(3m)が取付けてあり、また、TCDおよびFID検出器は直列接続してある。ガスクロマトグラフによる分析では、生成物のRetention time およびピーク強度を標準物質のそれと比較することにより行った。分析に用いたガスクロマトグラフの感度表をTable 1(日本クロマト工業KGC-5型)およびTable 2(日立製作所163型)にそれぞれ示した。低温凝縮性物質の分析では主に含酸素生成物が分析されたが、一部の凝縮性の炭化水素も分析された。

照射で得られた生成物の全量は、照射直後の分析で得られたC<sub>6</sub>以下の低温炭化水素の結果と、低温凝縮性物質の分析より求めた含酸素生成物および凝縮性炭化水素生成物の結果とを合わせて決定した。

#### References

- 1) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI - M 7899, 20 (1978).
- 2) S. Sugimoto and M. Nishii, *ibid.*, 7899, 2 (1978).
- 3) S. Sugimoto and M. Nishii, *ibid.*, 83-126, 3 (1983).
- 4) E. T. Jones and T. J. Sworski, J. Phys. Chem., 70, 1546 (1966).
- 5) M. J. Derger and S. M. Seltzer, "Table of Energy Losses and Ranges of Electrons and Protons", NASA SP-3012 (1964).
- 6) 日本化学会編, 化学便覧・基礎編Ⅱ, 8.6.2章 P 949 (1966).
- 7) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M 7898, 31 (1978).

Table 1 Relative sensitivity of standard substances obtained from Nihon Chromato KGC-5 type gas chromatograph.

Substance	Relative sensitivity
CH <sub>4</sub>	1.24
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.51
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.53
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.33
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.73
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.40
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.11
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6.19
CH <sub>3</sub> CHO	1.00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	—
CH <sub>3</sub> COOH	0.23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	—
CH <sub>3</sub> OH	0.51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>	—
HCOOCH <sub>3</sub>	0.61
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	1.44
trioxane	0.30
tetraoxane	0.35

Measurement conditions: 3mm $\phi$   $\times$  3m glass columns packed with 80/100 mesh Porapak Q; carrier gas, He 40 ml/min; column temperature, 70  $\sim$  230 $^{\circ}$ C (4 $^{\circ}$ C/min); detector, FID.

Table 2 Relative sensitivity of standard substances  
obtained from Hitachi 163 type gas chromatograph.

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

Measurement conditions: 3mm $\phi$   $\times$  3m glass columns packed with 80/100 mesh Porapak Q; carrier gas, He 40 ml/min; column temperature, 70 ~ 230°C (4°C/min); detector, FID.  
\* HCHO was measured by methanation column technique.



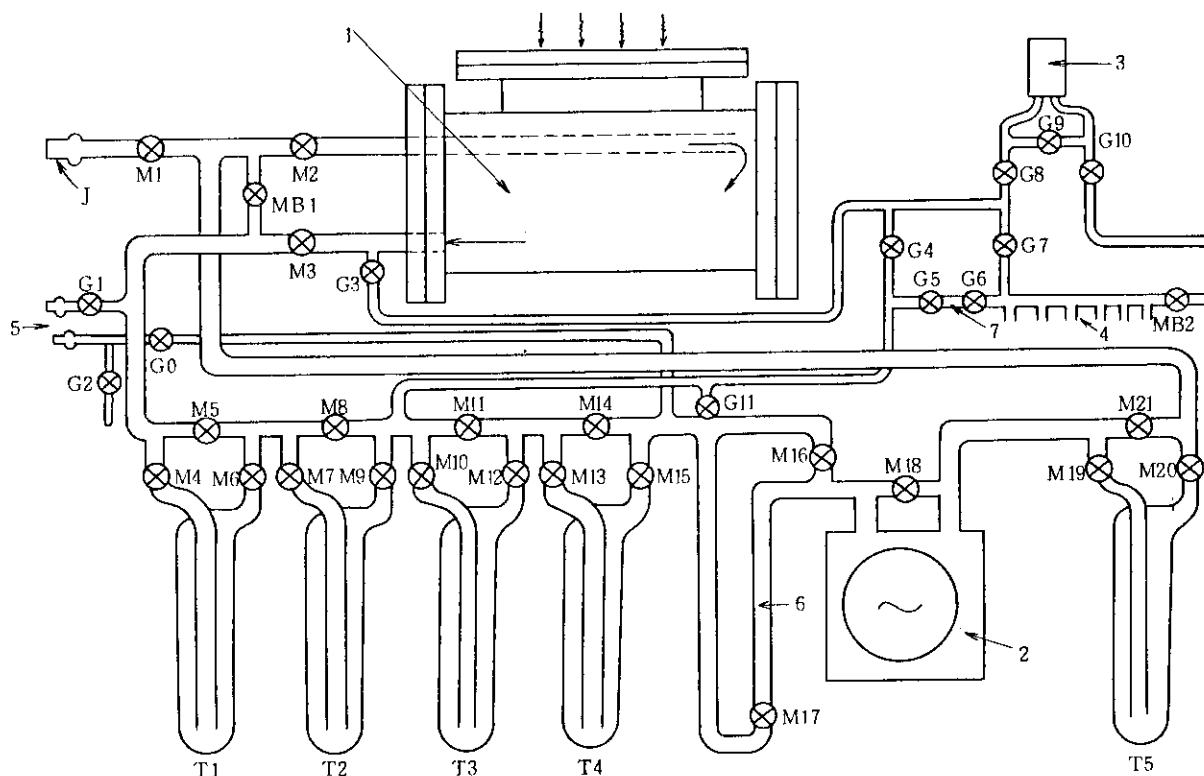


Fig. 1 Diagram of the reaction apparatus for forced gas circulation; 1, Irradiation vessel; 2, Circulating pump; 3, Pressure sensor; 4, Gas sampler; 5, to Gas chromatograph; 6, Flow meter; 7, Gas pipet; M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M11, M12, M13, M14, M15, M16, M17, M18, M19, M20 and M21, Teflon stopcocks (10 mm $\phi$  orifice); MB1 and MB2, Teflon stopcocks (5 mm $\phi$  orifice); G0, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8, G9, G10 and G11, Teflon stopcocks (3 mm $\phi$  orifice); T1, T2, T3, T4 and T5, Cold traps; J,  $\text{F } 29/32$  Glass Joint; Arrows in figure indicate the direction of reactant gas flow.

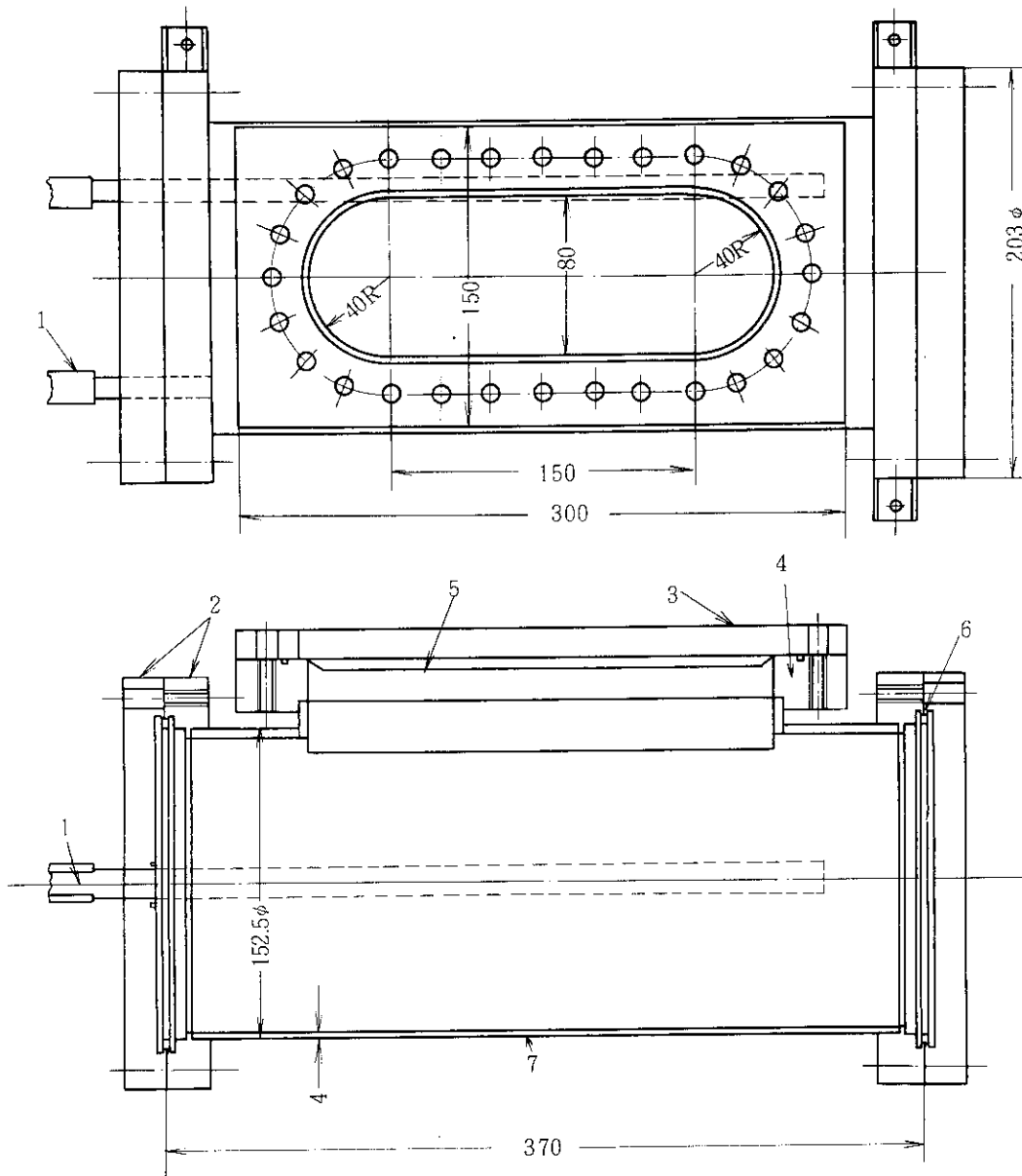


Fig. 2 Irradiation vessel for forced gas circulation;  
 1, 15 mm $\phi$  pyrex glass tube-koval glass joint;  
 2, 203  $\phi$  ICF frange; 3, Upper flange holding  
 irradiation window; 4, Lower flange holding  
 irradiation window; 5, 30  $\mu$ m Titanium foil;  
 6, Cu gasket; 7, 152 mm $\phi$  stainless tube.

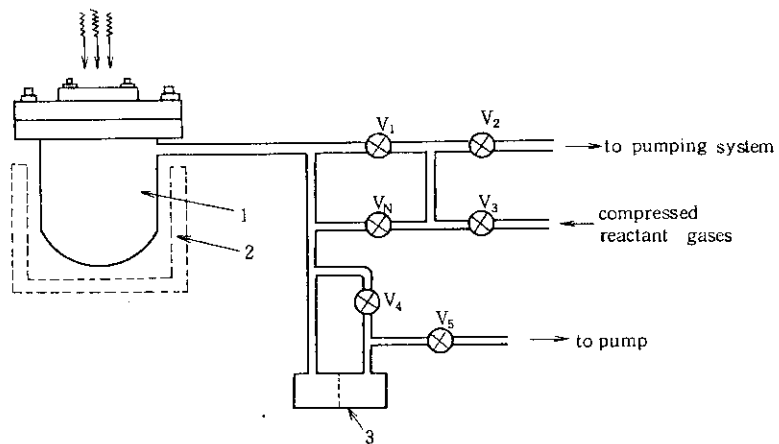


Fig. 3 Schematic diagram of the reaction apparatus for elevated pressure; 1, Irradiation vessel; 2, Metal dewar's vessel or mantle heater; 3, Pressure sensor;  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  and  $V_5$ , Stainless steel bellows valves (Nupro 4BG and 6BG);  $V_N$ , stainless steel needle valve.

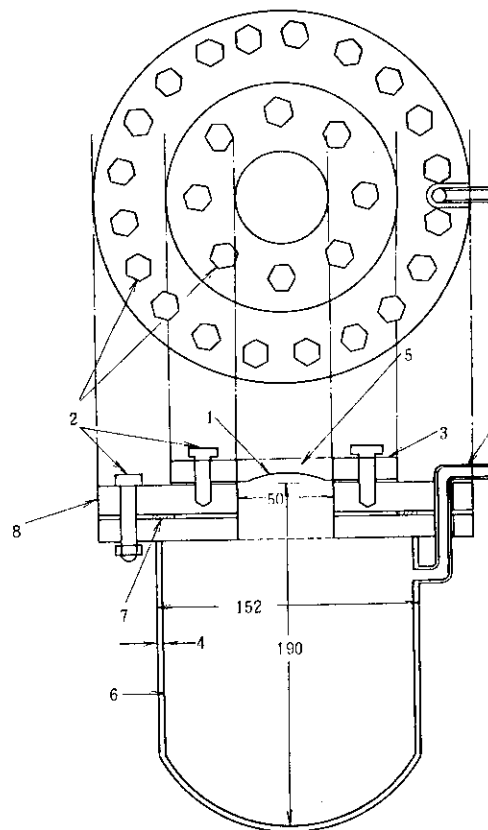


Fig. 4 Irradiation vessel for elevated pressure; 1, 50  $\mu\text{m}$  Titanium foil; 2, M-8 stainless steel bolt; 3, Upper flange holding irradiation window; 4, Reactant gas inlet; 5, Irradiation window; 6, 152 mm $\phi$  stainless steel tube; 7, Cu gasket; 8, Lower flange holding irradiation window.

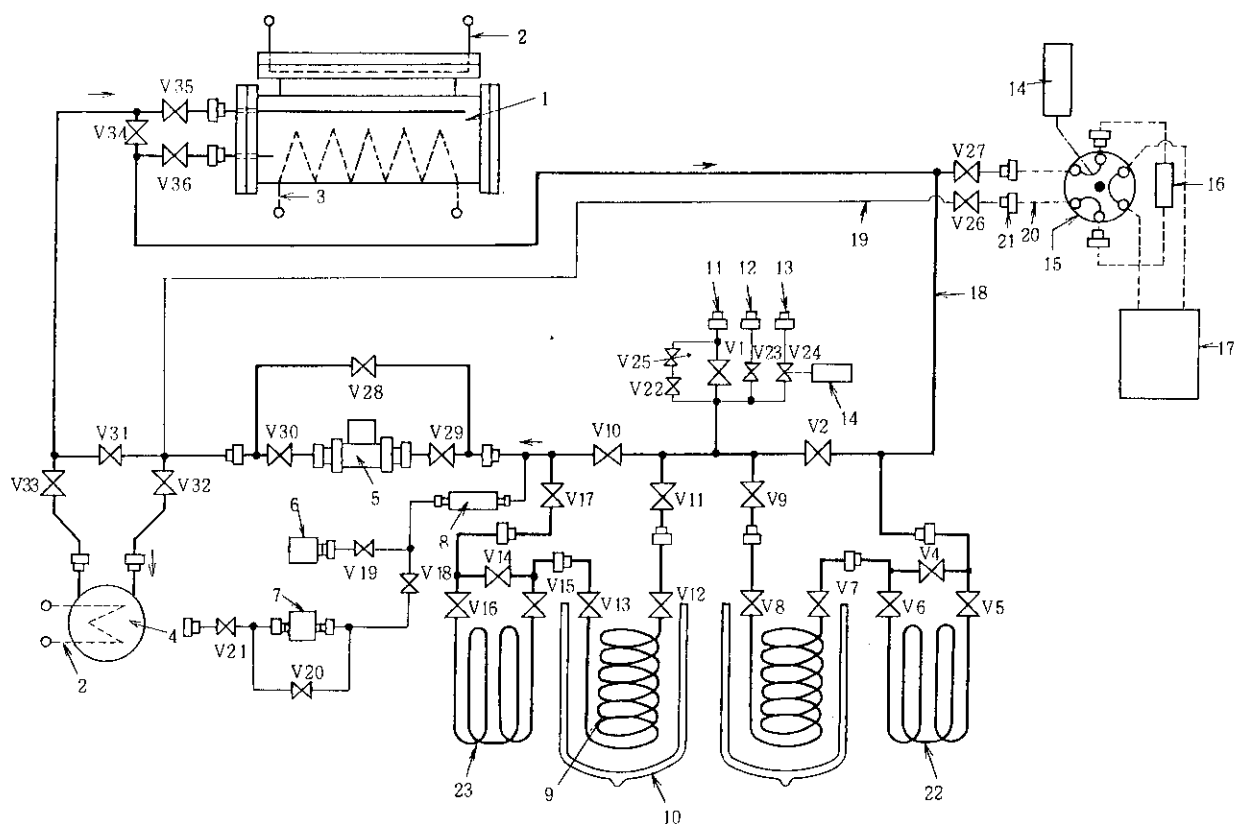


Fig. 5 Diagram of the reaction apparatus for forced gas circulation at elevated pressure; 1, Irradiation vessel; 2, Cooling pipe; 3, Refrigerant pipe; 4, Circulating pipe; 5, Flow meter sensor; 6, High pressure meter sensor; 7, Differential pressure meter sensor; 8, Filter; 9, Spiral tube for condensation 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 ways valve for gas sampling; 16, Sample gas pipet; 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; 22, Precooling spiral tube; 22, Preheating spiral tube; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>, V<sub>7</sub>, V<sub>8</sub>, V<sub>9</sub>, V<sub>10</sub>, V<sub>11</sub>, V<sub>12</sub>, V<sub>13</sub>, V<sub>14</sub>, V<sub>15</sub>, V<sub>16</sub>, V<sub>17</sub>, V<sub>28</sub>, V<sub>29</sub>, V<sub>30</sub>, V<sub>31</sub>, V<sub>32</sub>, V<sub>33</sub>, V<sub>34</sub>, V<sub>35</sub> and V<sub>36</sub>, 1/2-Inch stainless steel bellows valves; V<sub>18</sub>, V<sub>19</sub>, V<sub>20</sub>, V<sub>21</sub>, V<sub>22</sub>, V<sub>23</sub>, V<sub>24</sub>, V<sub>26</sub> and V<sub>27</sub>, 1/4-Inch Stainless steel bellows valves; V<sub>25</sub>, 1/4 Inch stainless steel needle valve; Arrows in figure indicate the direction of reactant gas flow.

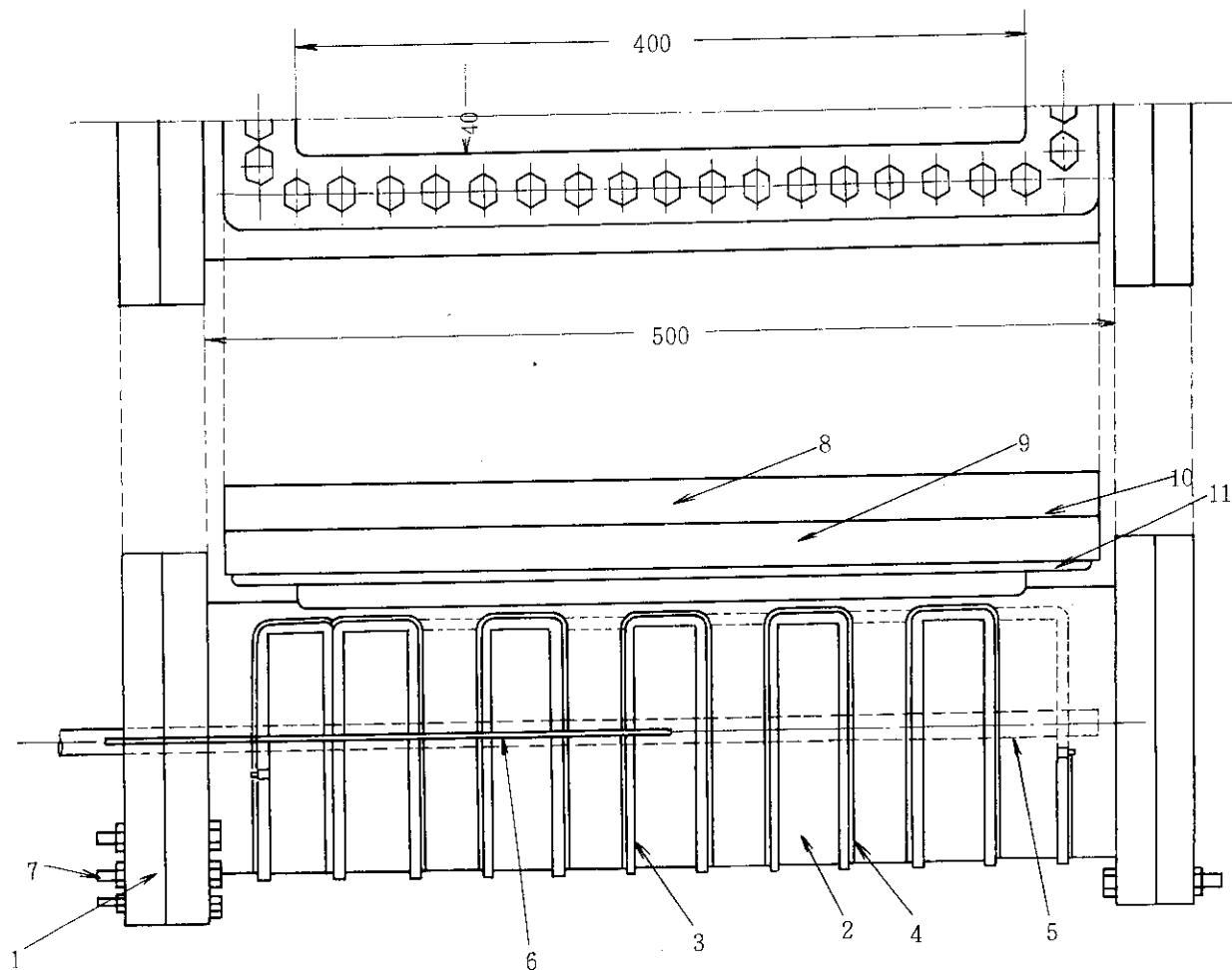


Fig. 6 Irradiation vessel for forced gas circulation at elevated pressure; 1, 203  $\phi$  ICF frange; 2, 152 mm $\phi$  stainless steel tube (4 mm $\phi$ ); 3, Refrigerant pipe; 4, Heater; 5, Inlet pipe for reactant gas; 6, Thermo sensor; 7, M-8 stainless steel bolt; 8, Upper flange holding irradiation window; 9, Lower flange holding irradiation window; 10, 100  $\mu$ m titanium foil; 11, Window cooling pipe.

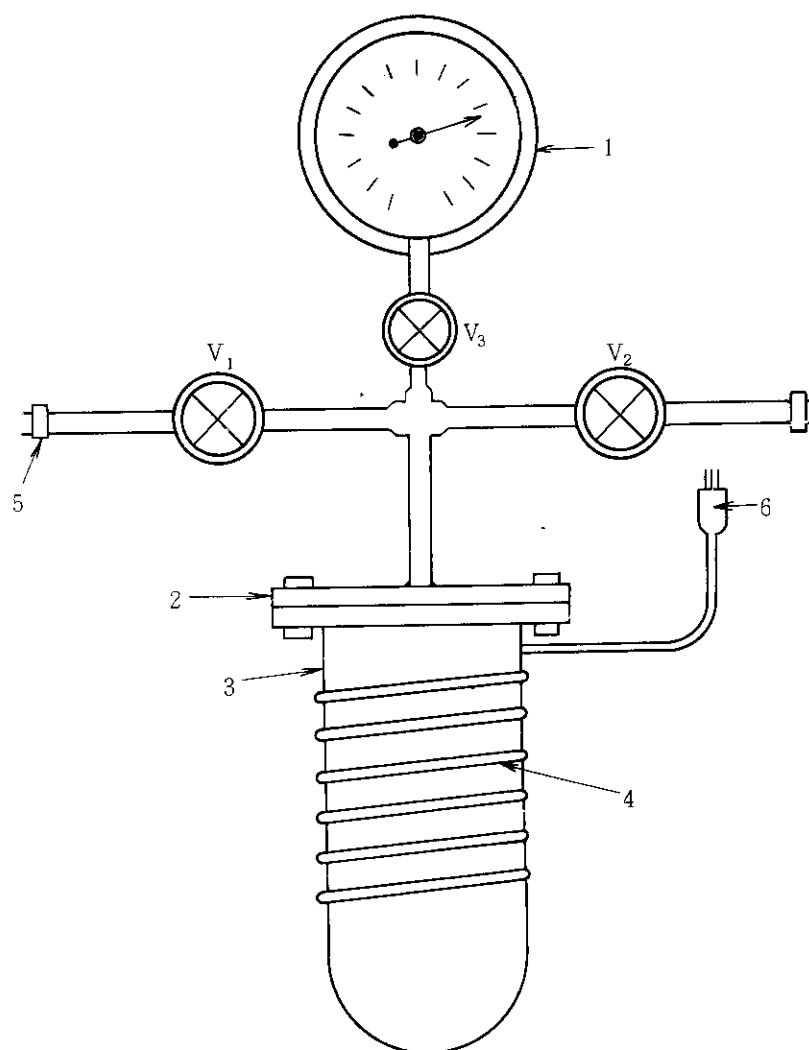


Fig. 7 Reaction vessel for  $\gamma$ -irradiation at high pressure; 1, Bourdon type pressure gauge (class, 0.5); 2, ICF flange (Cajon, 2.75 flange assembly); 3, Reaction vessel (Whitey, 304HDF4-150 sample cylinder); 4, Pipe heater; 5, VCR joint; 6, to Automatic temperature controller; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> and V<sub>3</sub>, Stainless steel valve (Whitey, 3NBSW4T)

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 CO-H<sub>2</sub> 混合気体への少量のメタンの添加効果

##### 3.1.1 1.3 × 10<sup>5</sup> Paにおけるメタン添加実験

前報<sup>1)</sup>にも記したように、CO-H<sub>2</sub> 混合気体に少量のCH<sub>4</sub>を加えて照射すると、HCHOなどの含酸素生成物の生成G値は減少したが、TrioxaneおよびTetraoxaneのG値は増加することが明らかとなった。この点をさらに検討するために、Trioxaneなどの生成に有利な組成である25 CO mol%、1.3 × 10<sup>5</sup> Pa (1,000 Torr)のCO-H<sub>2</sub> 混合気体に2 mol%までのCH<sub>4</sub>を添加して照射した場合の生成物収量の変化を調べた。

TrioxaneおよびTetraoxaneは室温で照射するよりも低温(220~270 K)で照射した場合に生成しやすいことはすでに報告した<sup>2)</sup>。そこで、Trioxaneなどの生成に対するCH<sub>4</sub>添加の効果が見られるように256 Kで、循環気相反応装置を用いて照射実験を行った。

CH<sub>4</sub>添加量と主要生成物収量(単位 μmol/10ℓ reactant NTP)との関係、CH<sub>4</sub>添加量とG値との関係をそれぞれTable 3および4に示した。

添加CH<sub>4</sub>量と炭化水素生成G値との関係をFig. 8に示した。CH<sub>4</sub>を添加すると、CO-H<sub>2</sub> 混合気体から生成するCH<sub>4</sub>のG値は増加した。2.15 mol%のCH<sub>4</sub>を添加した場合は、添加したCH<sub>4</sub>の量が多いために定量が出来ず、生成したCH<sub>4</sub>量をCH<sub>4</sub>増加分として求められなかった。飽和炭化水素であるエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)およびプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)は、CH<sub>4</sub>添加量にほぼ比例して生成G値が増加した。2.15 mol%添加するとG値は添加しない場合の約2倍になった。エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)のG値は、CH<sub>4</sub>添加量0.5 mol%までは増加したが、それ以上CH<sub>4</sub>添加量をふやしても一定であった。

Fig. 9にアルデヒド、Fig. 10に関連化合物であるTrioxane、Tetraoxane、グリオキザール(HCO)<sub>2</sub>およびピアセチル(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>のG値とCH<sub>4</sub>添加量との関係を図示した。ホルムアルデヒド(HCHO)は、CO-H<sub>2</sub> 混合気体に0.1 mol%のCH<sub>4</sub>を添加すると、そのG値は添加しない場合の64%に減少した。CH<sub>4</sub>添加量がさらに増加してもG値はほとんど変化しなかった。アセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)のG値は、CH<sub>4</sub>の添加量と直線関係を保って増加した。

2.15 mol% CH<sub>4</sub>を添加すると、G値は添加しない場合より15%増加した。CH<sub>3</sub>CHOに比べるとG値は小さいが、プロピオンアルデヒド(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO)およびブチルアルデヒド(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO)のG値もCH<sub>4</sub>を添加すると増加した。これら2種類のアルデヒドのG値の増加は、少量(0.22 mol%)のCH<sub>4</sub>を添加した場合に大きく、CH<sub>4</sub>添加量がさらに増加してもあまり大きく増加しなかった。TrioxaneのG値は、0.22 mol%のCH<sub>4</sub>の添加で1.7倍に増加した。さらに、CH<sub>4</sub>の添加量を増していくと、1 mol%まではG値は増加したが、それ以上添加量がふえるとG値は減少を始めた。2.15 mol% CH<sub>4</sub>を添加すると、添加しない場合に近いG値迄減少した。

TetraoxaneのG値は、Trioxaneの場合に似た傾向を示したが、G値の増加率はさらに大きく、0.22 mol%のCH<sub>4</sub>の添加により無添加の場合の4.3倍になった。さらにCH<sub>4</sub>添加量がふえると、G

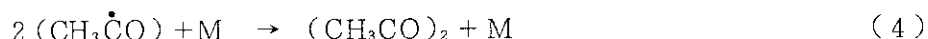
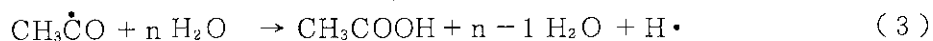
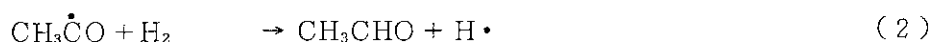
値は Trioxane の場合と同様に低下した。(HCO)<sub>2</sub> の G 値は, CH<sub>4</sub> 添加量が 0.22 mol% までは急激に増加したが, それ以上添加量がふえてもほぼ一定であった。(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> の G 値は, CH<sub>3</sub>CHO のそれと似た傾向を示して, CH<sub>4</sub> 添加量の増加と共に増加した。

Fig. 11 に, カルボン酸, メタノール (CH<sub>3</sub>OH), ギ酸メチル (HCOOCH<sub>3</sub>) および亜酸化炭素 (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) の G 値と CH<sub>4</sub> 添加量との関係を図示した。ギ酸 (HCOOH) の G 値には, CH<sub>4</sub> 添加の効果はほとんど認められなかった。酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) の G 値は, CH<sub>4</sub> を添加すると増加した。CH<sub>3</sub>OH の G 値は, 0.22 mol% の CH<sub>4</sub> 添加で添加しなかった場合の 1.5 倍に増加した。HCOOCH<sub>3</sub> の G 値も, CH<sub>3</sub>OH のそれと同じ傾向を示した。C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> の G 値には, CH<sub>4</sub> 添加の効果はほとんど認められなかった。

CO-H<sub>2</sub> 混合気体に CH<sub>4</sub> を添加した場合に低級炭化水素生成 G 値が増加するのは, 照射された CO-H<sub>2</sub> 混合気体から生成する炭化水素に, 添加した CH<sub>4</sub> から生成する炭化水素が加わるためである。Table 4 によれば, 2.15 mol% の CH<sub>4</sub> を添加した場合, G (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) の増加分は 0.036 である。これは 3.1 章に述べる CH<sub>4</sub> 100% の場合の G (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) の値 2.15 の 2% (0.040) に近い値であり, この研究において得られた G (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) は, 添加した CH<sub>4</sub> の反応によるものが加算された値であることが判る。同様に C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の値も, 添加した CH<sub>4</sub> の量に対応して直線的に増加した。

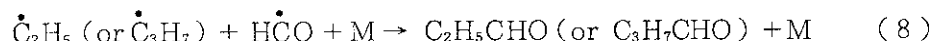
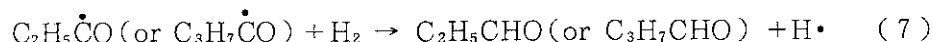
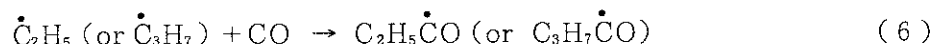
HCHO は少量の CH<sub>4</sub> の添加により生成 G 値が著しく減少した。HCHO に比べて生成量は僅かであるが, 生成反応に HCHO の場合と同じ活性種 HCO が関与していると考えられる HCOOH と (HCO)<sub>2</sub> のうち HCOOH は, CH<sub>4</sub> を添加しても G 値はほぼ一定であった。一方, (HCO)<sub>2</sub> の G 値は CH<sub>4</sub> が添加されると増加した。従って, これらの生成物の収量に与える CH<sub>4</sub> 添加の効果は簡単に解釈できない。

同じ活性種  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  が生成反応に関係していると考えられる CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>COOH および (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> は CH<sub>4</sub> を添加するといずれも G 値が増加した。添加した CH<sub>4</sub> が次の反応に寄与するためと考えられる。



こゝで M は第三体である。

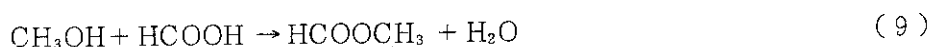
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO および C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO も CH<sub>4</sub> を添加した系では G 値が増加した。新井らも報告しているように<sup>7)</sup>, 添加 CH<sub>4</sub> の照射反応から生成した C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> および C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ラジカルと CO または HCO との反応によるものであろう。反応は式(6)(7)および(8)のように考えられる。





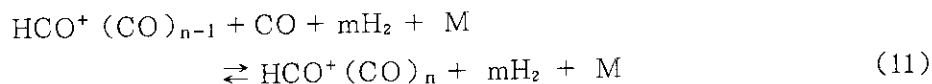
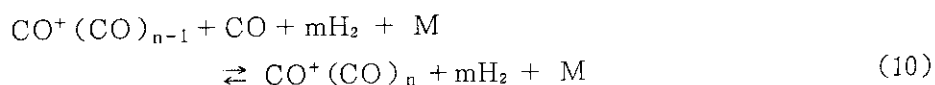
CH<sub>4</sub> を添加すると CH<sub>3</sub>OH の生成 G 値も増加した。3, 3.4 項にも記すように、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 混合気体に微量の O<sub>2</sub> を添加して照射した場合および CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 系を照射した場合<sup>3)</sup>にも、G (CH<sub>3</sub>OH) は顕著に増加した。従って、この研究における CH<sub>3</sub>OH 生成 G 値の増加は、原料気体中に不純物としてこん跡程度存在する O<sub>2</sub> および照射で生成した O<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の反応によるものと考えられる。この実験の場合 O<sub>2</sub> 量が少ないために、CH<sub>3</sub>OH 生成 G 値は低い値で一定値となるものと思われる。

HCOOCH<sub>3</sub> も CH<sub>4</sub> 添加に伴って G 値が増加した。しかし、HCOOCH<sub>3</sub> は CH<sub>3</sub>OH と HCOOH から式(9)によって照射反応とは無関係に生成することが出来る。従って、この実験において検



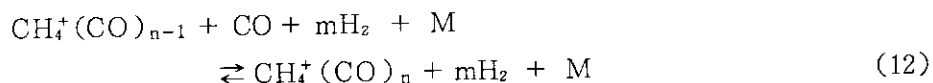
出された HCOOCH<sub>3</sub> には CH<sub>3</sub>OH 生成量の増加に伴い、放射線照射とは無関係に二次的に生成した分も含まれているのかも知れない。

Trioxane および Tetraoxane は CH<sub>4</sub> 添加量 1 mol % で生成 G 値が極大となった。3, 1.2 項に述べる  $6.6 \times 10^5$  Pa (5,000 Torr) の結果も同様に 1 mol % の CH<sub>4</sub> を添加した場合に G 値の極大が存在した。前報<sup>4)</sup>にも記したように、CO-H<sub>2</sub> 混合気体を放射線照射すると、CO<sup>+</sup> 又は HCO<sup>+</sup> イオンが核となって CO<sup>+</sup>(CO)<sub>n</sub> 又は HCO<sup>+</sup>(CO)<sub>n</sub> クラスタ-イオンが形成される。反応系には多量の H<sub>2</sub> が存在しているため、このクラスタ-イオンの周囲は H<sub>2</sub> 分子でとり囲まれている。



このクラスタ-イオンと中性分子との衝突あるいは中和による解離が起る時に、Trioxane や Tetraoxane が生成すると考えられる。

1 mol % 程度の CH<sub>4</sub> を添加した場合に、なぜ Trioxane および Tetraoxane の生成 G 値が著しく増加するのか、その理由は判っていない。たとえば、式(12)のように、添加した CH<sub>4</sub> を核としたクラスタ-イオンが形成されやすくなるのか、あるいは、



CH<sub>4</sub> がクラスタ-の中和反応に関与する中性分子として働くことが考えられる。CH<sub>4</sub> 添加量が増加するとクラスタ-イオンの形成が次第に阻害されるためか、Trioxane および Tetraoxane の生成 G 値は減少した。後述する 20 mol % 以上の CH<sub>4</sub> を添加した実験の場合には、Trioxane および Tetraoxane はほとんど生成しなかった。

### 3.1.2 $6.6 \times 10^5$ Paにおけるメタン添加実験

$1.3 \times 10^5$  PaのCO-H<sub>2</sub>混合気体に少量のCH<sub>4</sub>を添加すると、多くの含酸素化合物、特にTrioxaneおよびTetraoxaneの生成G値が増加した。TrioxaneおよびTetraoxaneは混合気体の全圧が高い方が生成に有利であることは既に報告<sup>5)</sup>した。こゝでは、TrioxaneおよびTetraoxaneなど多くの含酸素化合物の生成に、より有利な反応条件となる加圧状態 ( $6.6 \times 10^5$  Pa, 5,000 Torr)における少量のCH<sub>4</sub>添加効果について報告する。実験には、昇圧バッチ式照射装置を用いた。なお、この実験では、CH<sub>4</sub>などの炭化水素については検討しなかった。

14.5 CO mol %,  $6.6 \times 10^5$  PaのCO-H<sub>2</sub>混合気体に3.1 mol %までのCH<sub>4</sub>を添加した場合の主要含酸素生成物の収量とCH<sub>4</sub>添加量の関係をTable 5 (単位,  $\mu\text{mol}/10\ell$  reactant NTP)に、G値との関係をTable 6に示した。また、CH<sub>4</sub>添加量と含酸素生成物G値との関係をFig. 12 (HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO, Trioxane, Tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub>および(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>)およびFig. 13 (CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>およびC<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)に図示した。

アルデヒド (HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO) およびその関連化合物である (HCO)<sub>2</sub> と (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> のG値は混合気体にCH<sub>4</sub>を添加すると増加した。

1 mol %のCH<sub>4</sub>を添加した混合気体のTrioxaneおよびTetraoxaneのG値は、添加しない場合に比べて、Trioxaneで2.3倍、Tetraoxaneでは4.2倍に増加した。さらに、CH<sub>4</sub>の添加量を増して3 mol %とすると、TrioxaneおよびTetraoxaneのG値はかえって低下して、CH<sub>4</sub>を添加しない場合に近いG値にまで減少した。

CH<sub>3</sub>OHは、1 mol %のCH<sub>4</sub>を添加するとG値は大巾に増加した。しかし、さらに3 mol %までCH<sub>4</sub>添加量を増してもG値の増加率は小さかった。

HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>およびC<sub>3</sub>O<sub>2</sub>もCH<sub>4</sub>を添加するとG値が増加した。

$1.3 \times 10^5$  Paにおける実験結果と異なり、本実験の場合は、CH<sub>4</sub>添加によって、全ての主要含酸素生成物のG値が増加した。しかし、後述する20 mol %以上のCH<sub>4</sub>を添加した実験を含めても、CH<sub>4</sub>添加によってHCHO生成G値が増加したのはこの実験のみであるので、現段階ではこの実験におけるHCHOの結果は重視しない方が妥当と思われる。

HCHOと同じ活性種HCOから生成すると考えられる(HCO)<sub>2</sub>およびHCOOHは、 $1.3 \times 10^5$  Paの場合に似た傾向を示した。 $1.3 \times 10^5$  PaにおけるCH<sub>4</sub>の添加ではほとんどG値に変化のなかったHCOOHも、 $6.6 \times 10^5$  Paの実験では僅かながらG値が増加した。

CH<sub>3</sub>COラジカルが生成に関与していると考えられるCH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>COOHおよび(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>は、 $1.3 \times 10^5$  Paの場合と同様にG値が増加した。 $1.3 \times 10^5$  Paにおいて2 mol %のCH<sub>4</sub>を添加すると、CH<sub>3</sub>CHOのG値は添加しない場合の約1.2倍となったが、 $6.6 \times 10^5$  Paで行った今回の実験では、同じCH<sub>4</sub>の添加量でCH<sub>3</sub>CHOのG値は1.6倍まで増加し、混合気体の全圧が高い方がCH<sub>3</sub>CHO生成G値の増加率は大きくなった。しかし、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO生成G値は、 $1.3 \times 10^5$  Paの方が増加率が高かった。また、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOの生成は、 $1.3 \times 10^5$  Paでは観測されたが、今回の実験では認められなかった。このことは、照射したCH<sub>4</sub>から生じたラジカルは、混合気体の圧力が高いと、互に、結合して分子量の大きな炭化水素となるよりもCOと反応しやすいためと

考えられ、前報<sup>6)</sup>の結果とも一致する。

$1.3 \times 10^5$  Paの実験と同様に、この実験の場合にも、G(Trioxane)およびG(Tetraoxane)は1 mol %  $\text{CH}_4$ を添加した場合に極大となり、それぞれ0.74および1.51となった。これらの値は $1.3 \times 10^5$  Paにおいて1 mol %  $\text{CH}_4$ を添加した場合のG値0.12および0.041と比べると、G(Trioxane)が5倍、G(Tetraoxane)が39倍となり、見掛け上Tetraoxaneが大巾に増加しているように見える。この結果には圧力効果による増分も含まれており、それぞれの圧力において、 $\text{CH}_4$ を添加しない場合と1 mol %の $\text{CH}_4$ を添加した場合とを比較すると、TrioxaneのG値は $1.3 \times 10^5$  Paで1.7倍、 $6.6 \times 10^5$  Paでは2.3倍の増加であり、Tetraoxaneではそれぞれ4.3倍および4.2倍の増加であった。従って、TrioxaneおよびTetraoxaneの生成に関するクラスターイオンの形成は、 $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の全圧および温度に主に依存し、少量の $\text{CH}_4$ の添加は、いずれの圧力においても、クラスターイオンを同じ割合で増加させていると言えよう。

$\text{CH}_4$ 添加による他の生成物( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$ および $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ )のG値の増加は、いずれも3, 1.1項に記した反応が起ったためであろう。

$\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体に1 mol %の $\text{CH}_4$ を添加した時のTrioxaneおよびTetraoxaneの生成G値の増加は、興味のある実験結果である。しかし現在その理由については判っていない。

#### References

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M 7898, 61 (1978).
- 2) S. Sugimoto, and M. Nishii, *ibid.* 7899, 5 (1978).
- 3) S. Sugimoto, and M. Nishii, unpublished data.
- 4) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M 7898, 50 (1978).
- 5) S. Sugimoto, and M. Nishii, *ibid.* 7899, 4 (1978).
- 6) S. Sugimoto, and M. Nishii, *ibid.* 83-126, 27 (1983).
- 7) H. Arai, S. Nagai, K. Matsuda and M. Hatada, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 151 (1981).

Table 3 Effect of methane addition on the amounts of products as a function of methane concentration at  $1.3 \times 10^5$  Pa.

Total pressure (Torr)		1000	999	997	993	993	997	995
Concentrations	H <sub>2</sub> (mol%)	74.70	74.88	74.32	74.73	74.62	79.78	72.57
	CO (mol%)	25.30	25.06	25.58	25.05	24.88	19.28	25.28
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	0.06	0.10	0.22	0.50	1.04	2.15
Irradiation condition	Time (sec)	400	400	400	400	400	400	400
	Temperature (°C)	-15.0	-15.9	-11.2	-21.7	-17.3	-15.1	-19.1
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	37.84	36.25	35.04	35.26	35.07	37.47	35.49
	(Mrad)	56.40	58.07	56.13	56.50	56.19	60.03	56.85
Product		(μ mol/10 <sup>2</sup> reactant NTP)						
CH <sub>4</sub>		135.50	134.40	141.70	173.08	214.80	211.12	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.69	1.00	1.24	1.35	2.02	1.22	1.76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		7.27	8.67	8.51	8.15	9.03	10.42	15.89
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.65	0.76	0.83	0.82	0.66	0.77	1.34
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—	—	—	—	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.09	0.09	0.57	0.59	0.19	0.50	0.44
HCHO		317.29	170.01	205.85	197.53	175.35	163.04	188.58
CH <sub>3</sub> CHO		147.83	142.80	153.25	193.46	148.48	141.82	176.83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		2.81	4.96	2.78	6.14	3.30	4.76	4.45
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		1.25	2.15	2.40	3.08	2.05	2.28	2.22
HCOOH		6.71	5.88	8.51	16.66	5.69	7.50	4.70
CH <sub>3</sub> COOH		0.45	2.56	6.83	2.45	3.19	2.45	3.18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> OH		45.35	61.92	67.34	70.14	47.78	61.92	54.97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	—	—	—	—	—	—
(HCO) <sub>2</sub>		4.11	5.57	6.45	7.13	4.86	5.89	7.11
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		1.72	1.75	2.40	2.18	1.50	2.54	2.34
HCOOCH <sub>3</sub>		19.79	42.53	48.41	54.57	46.18	41.34	47.14
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		4.21	3.62	5.43	4.99	3.21	1.79	5.35
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.30	2.56	7.43	2.39	1.76	2.91	4.90
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		2.86	4.49	3.62	6.83	3.54	4.05	4.00
trioxane		18.94	36.28	28.76	31.07	23.26	31.77	21.98
tetraoxane		2.40	9.48	9.27	10.44	7.46	7.68	4.69
Total Organic Product		735	655	725	810	720	720	565
H <sub>2</sub> O		167.82	182.36	140.65	143.18	106.44	146.71	112.46
CO <sub>2</sub>		26.29	33.92	39.95	31.51	29.63	11.21	17.00

Irradiation conditions:  
 Accelerating voltage, 400 kV; beam current, 0.5 mA; flow rate, 45 N<sub>2</sub>/min;  
 charge of reactant, 0.38 mol; total pressure  $1.3 \times 10^5$  Pa.

Table 4 Effect of methane addition on the G values of products as a function of methane concentration at  $1.3 \times 10^5$  Pa.

Total pressure (Torr)		1000	999	997	993	993	997	995
Concentrations	H <sub>2</sub> (mol%)	74.70	74.88	74.32	74.73	74.62	79.78	72.57
	CO (mol%)	25.30	25.06	25.58	25.05	24.88	19.28	25.28
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	0.06	0.10	0.22	0.50	1.04	2.15
Irradiation condition	Time (sec)	400	400	400	400	400	400	400
	Temperature (°C)	-15.0	-15.9	-11.2	-21.7	-17.3	-15.1	-19.1
Dose	( $10^{20}$ eV/g)	37.84	36.25	35.04	35.26	35.07	37.47	35.49
	(Mrad)	56.40	58.07	56.13	56.50	56.19	60.03	56.85
Product		G value						
CH <sub>4</sub>		0.60	0.58	0.62	0.77	0.96	1.06	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0030	0.0044	0.0050	0.0060	0.0091	0.0061	0.0075
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.032	0.037	0.037	0.036	0.040	0.052	0.068
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.0029	0.0033	0.0036	0.0036	0.0029	0.0039	0.0057
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—	—	—	—	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.00041	0.00038	0.0025	0.0026	0.00085	0.00079	0.00085
HCHO		1.42	0.74	0.91	0.88	0.79	0.82	0.81
CH <sub>3</sub> CHO		0.66	0.62	0.68	0.86	0.67	0.71	0.76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.012	0.021	0.012	0.027	0.014	0.047	0.019
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.0056	0.0094	0.011	0.014	0.0092	0.011	0.0095
HCOOH		0.030	0.026	0.038	0.074	0.026	0.038	0.020
CH <sub>3</sub> COOH		0.0017	0.011	0.030	0.010	0.014	0.024	0.013
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> OH		0.20	0.27	0.30	0.31	0.21	0.31	0.23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	—	—	—	—	—	—
(HCO) <sub>2</sub>		0.018	0.025	0.028	0.032	0.022	0.030	0.030
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.0077	0.0076	0.010	0.0083	0.0067	0.025	0.010
HCOOCH <sub>3</sub>		0.088	0.18	0.21	0.24	0.20	0.20	0.20
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.018	0.015	0.024	0.022	0.014	0.018	0.023
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.0013	0.011	0.033	0.010	0.0079	0.027	0.021
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.013	0.019	0.016	0.030	0.016	0.020	0.017
trioxane		0.084	0.16	0.12	0.14	0.10	0.15	0.094
tetraoxane		0.011	0.041	0.041	0.047	0.034	0.039	0.020
Total Organic Product		3.8	3.3	3.8	4.2	3.8	4.2	3.4
H <sub>2</sub> O		0.75	0.79	0.62	0.64	0.48	0.74	0.48
CO <sub>2</sub>		0.12	0.15	0.17	0.14	0.093	0.056	0.073

Irradiation conditions:  
 Accelerating voltage, 400 kV; beam current, 0.5 mA; flow rate, 45 Nl/min;  
 charge of reactant, 0.38 mol; total pressure  $1.3 \times 10^5$  Pa.

Table 5 Effect of methane addition on the amounts of products as a function of methane concentration at  $6.6 \times 10^5$  Pa.

Total pressure (Torr)		5000	4850	4910		
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	85.5	85.2	82.0		
	CO (mol%)	14.5	13.7	14.9		
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	1.1	3.1		
Irradiation condition	Time (sec)	1000	2000	2000		
	Temperature (°C)	-30.3	-22.0	-22.0		
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	14.2	23.6	21.3		
	(Mrad)	22.8	37.5	34.1		
Product		( $\mu\text{mol}/10^2$ reactant NTP )				
HCHO		100.75	231.70	282.30		
CH <sub>3</sub> CHO		34.16	72.42	105.84		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		4.81	7.67	14.79		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		—	—	—		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		—	—	—		
HCOOH		0.55	10.45	11.53		
CH <sub>3</sub> COOH		0.99	1.53	4.88		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	—	—		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—		
CH <sub>3</sub> OH		10.97	53.19	42.59		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	1.56	2.33		
(HCO) <sub>2</sub>		1.24	10.45	8.99		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		—	1.63	3.42		
HCOOCH <sub>3</sub>		2.35	15.71	26.59		
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1.21	1.37	12.15		
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		—	—	—		
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.31	0.89	1.92		
trioxane		4.52	42.79	26.90		
tetraoxane		1.79	12.51	9.54		
Total organic product		—	—	—		
H <sub>2</sub> O		12.46	53.55	81.84		
CO <sub>2</sub>		2.60	18.37	23.62		

Irradiation conditions; total pressure,  $6.6 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 0.72 mol; accelerating voltage, 800 kV; beam current, 0.1 mA.

Table 6 Effect of methane addition on the G values as a function of methane concentration at  $6.6 \times 10^5$  Pa

Total pressure (Torr)		5000	4850	4910		
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	85.5	85.2	82.0		
	CO (mol%)	14.5	13.7	14.9		
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	1.1	3.1		
Irradiation condition	Time (sec)	1000	2000	2000		
	Temperature (°C)	-30.3	-22.0	-22.0		
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	14.2	23.6	21.3		
	(Mrad)	22.8	37.5	34.1		
Product		G value				
HCHO		1.64	2.40	2.88		
CH <sub>3</sub> CHO		0.56	0.75	1.08		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.078	0.079	0.15		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		—	—	—		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		—	—	—		
HCOOH		0.020	0.10	0.11		
CH <sub>3</sub> COOH		0.016	0.015	0.050		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	—	—		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—		
CH <sub>3</sub> OH		0.18	0.44	0.54		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	0.016	0.023		
(HCO) <sub>2</sub>		0.020	0.042	0.092		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		—	0.016	0.035		
HCOOCH <sub>3</sub>		0.039	0.16	0.27		
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.020	0.014	0.12		
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		—	—	—		
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.0051	0.0090	0.019		
trioxane		0.32	0.74	0.44		
tetraoxane		0.36	1.51	0.64		
Total organic product		—	—	—		
H <sub>2</sub> O		0.20	0.55	0.83		
CO <sub>2</sub>		0.043	0.19	0.24		

Irradiation conditions; total pressure,  $6.6 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 0.72 mol; accelerating voltage, 800 kV, beam current, 0.1 mA.

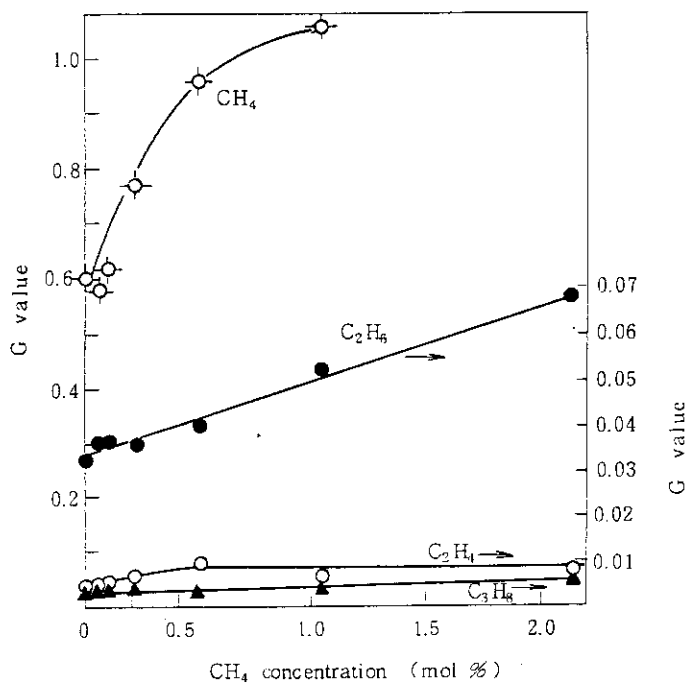


Fig. 8 G values of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $1.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 25 mol%.

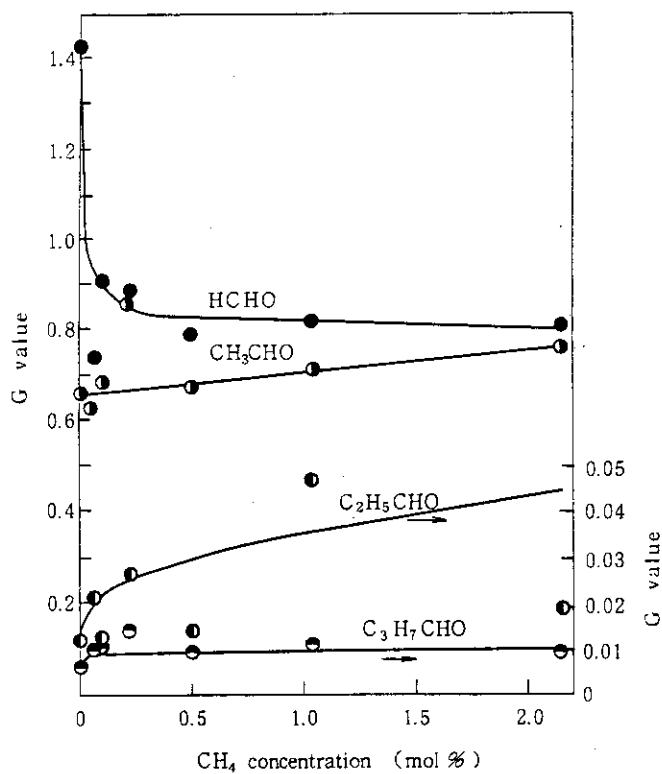


Fig. 9 G values of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $1.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 25 mol%.



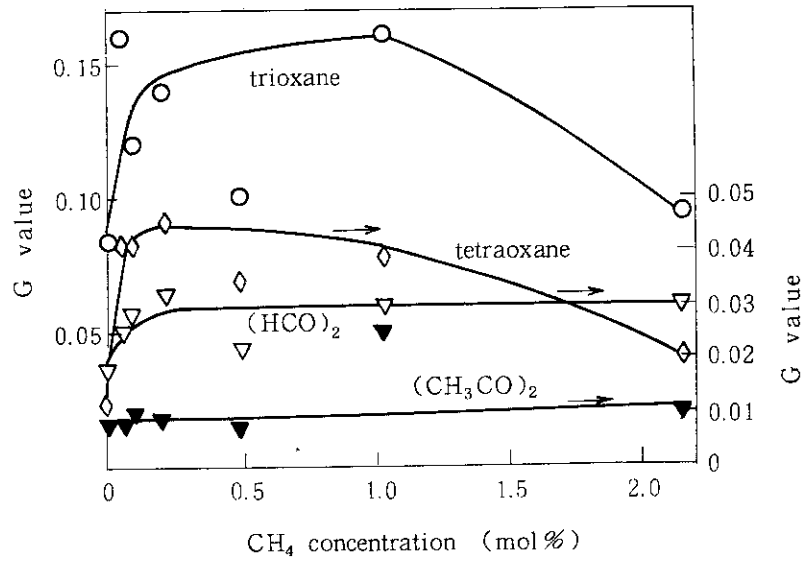


Fig. 10 G values of trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $1.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 25 mol%.

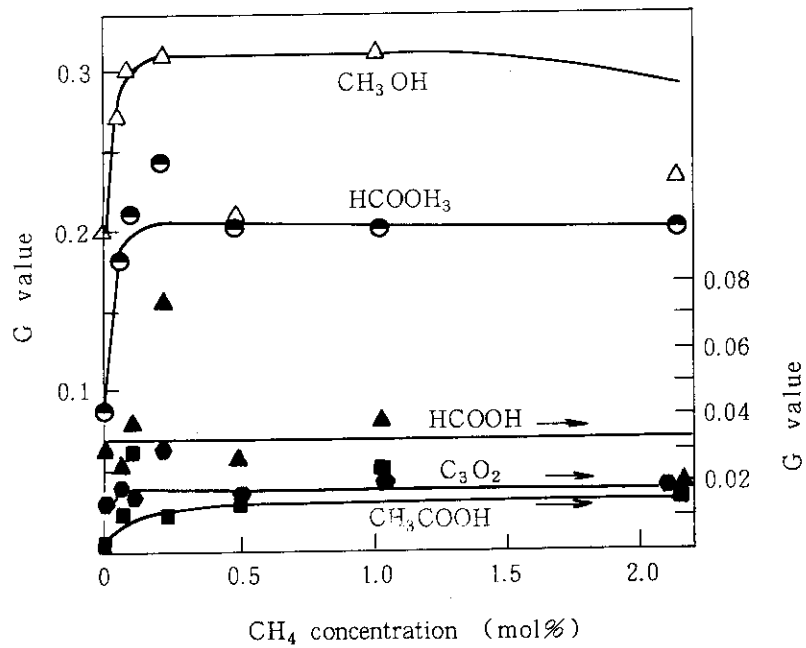


Fig. 11 G values of carboxylic acids, methanol, methyl formate and carbon suboxide from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $1.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 25 mol%.

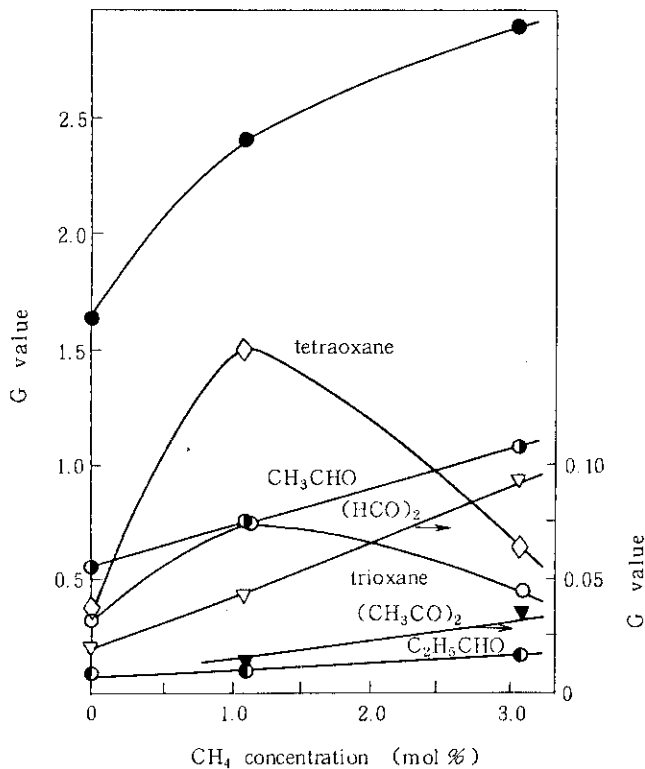


Fig. 12 G values of aldehydes, trioxane, tetraoxane, glyoxal and biacetyl from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $6.6 \times 10^5$  Pa; CO content, 15 mol%.

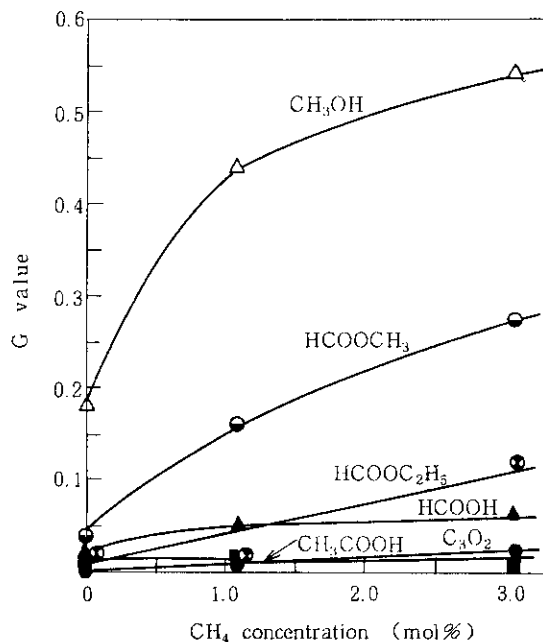


Fig. 13 G values of carboxylic acids, esters, methanol and carbon suboxide from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $6.6 \times 10^5$  Pa; CO content, 15 mol%.

### 3.2 CO-H<sub>2</sub> 混合気体への多量のメタンの添加

CO-H<sub>2</sub> 混合気体に、少量のCH<sub>4</sub>を添加して電子線照射すると、炭化水素およびほとんどの含酸素生成物の収量が、CH<sub>4</sub>を添加しない場合に比べて増加することは前節に記した。しかし生成物収量におよぼすCH<sub>4</sub>添加量の効果はそれぞれの生成物で異なり、たとえばC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>などの飽和炭化水素やCH<sub>3</sub>CHOなどは添加したCH<sub>4</sub>量にほぼ比例して収量が増加したが、TrioxaneやTetraoxaneは、CH<sub>4</sub>添加量1 mol%に収量の極大値があり、添加するCH<sub>4</sub>の量を2~3%まで増加すると、かえって収量は低下した。従って、少量のCH<sub>4</sub>の添加で収量の増加した生成物が、添加するCH<sub>4</sub>の量をさらに増加させた場合にどのような収量の変化を示すかを検討する必要がある。

前報<sup>1)</sup>に記したように、CO-H<sub>2</sub>混合気体の放射線照射によって得られる生成物のうち、CH<sub>3</sub>CHOは工業原料として有用な生成物の一つと考えられる。そして、このCH<sub>3</sub>CHOの生成に関与する活性種は、CH<sub>3</sub>COイオン又はラジカルであることが反応系へのCH<sub>3</sub>CHO添加実験から推察された。このCH<sub>3</sub>COは、CH<sub>4</sub>とCOとの照射反応によっても生成し得ると考えられる。前節に述べたCO-H<sub>2</sub>混合気体に少量のCH<sub>4</sub>を添加した実験においても、CH<sub>3</sub>CHOの収量は、CH<sub>4</sub>添加量に比例して僅かではあるが増加した。CH<sub>3</sub>CHOを収率良く得る条件を見出すためには、混合気体中のCH<sub>4</sub>添加量をさらに増加した場合の照射効果を検討することが必要であると考えられる。

また、活性種CH<sub>3</sub>COの生成反応には、添加したCH<sub>4</sub>濃度と共に混合気体のCOおよびH<sub>2</sub>の濃度が当然関係すると推察される。このため、CH<sub>3</sub>CHOの収量が極大値を示した20 mol%のCH<sub>4</sub>を添加した混合気体について照射生成物のCO濃度依存性の研究も行った。

CO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応により生成するCH<sub>3</sub>CHOの収量に圧力依存性があることは前報に報告した<sup>1)</sup>。CH<sub>4</sub>を添加した場合にも、1.2項で記したように、圧力が高い方がCH<sub>3</sub>CHOの収量は増加した。このため、加圧循環方式の照射装置を試作した機会に、加圧状態においてこの実験を行った。しかし、電子線加速器の性能から加速電圧は600 KVに制限されたので、混合気体中での電子線の飛程も考慮して、原料気体の全圧を、 $5.3 \times 10^5$  Pa (4,000 Torr)以上に加圧することは出来なかった。

#### 3.2.1 CH<sub>4</sub>濃度の効果

全圧 $5.33 \times 10^5$  Pa (4,000 Torr)、約15 mol%のCO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>4</sub>を20, 40 mol%添加した場合の照射生成物収量をCH<sub>4</sub>のみを照射した結果と比較してTable 7に示した。生成物収量の単位は、 $\mu\text{mol} / 10 \ell$  reactant NTPである。またTable 8には添加CH<sub>4</sub>濃度とG値の関係を示した。Table 8の結果を生成物の種類別にFig. 14 (炭化水素)、Fig. 15 (アルデヒド)、Fig. 16 (Trioxane, Tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub> および (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>)、Fig. 17 (カルボン酸) および Fig. 18 (アルコール、ギ酸メチルおよび亜酸化炭素) に示した。

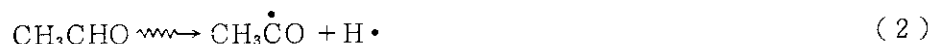
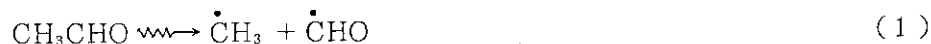
Fig. 14に示した様にG(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)は添加CH<sub>4</sub>濃度に比例してほぼ直線的に増加した。CH<sub>4</sub>のみを照射した場合のG(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)は2.15であり、この値は、新井ら<sup>2)</sup>による非循環流通式反応装置を用いた常圧照射で得られたC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のG値2.25(342 K)に近い。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>およびiso-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>のG値は、いずれも添加CH<sub>4</sub>濃度が増すと増加した。一方C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のG値は、CH<sub>4</sub>100%

の場合の値は低く、混合気体中に添加するCH<sub>4</sub>の濃度が増すと次第に増加した。

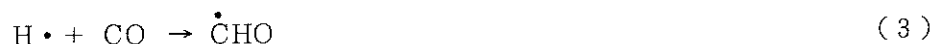
3.1.1項にも記したように、CO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>4</sub>を添加した場合に炭化水素生成物の収量が増加するのは、混合気体から生成する炭化水素にCH<sub>4</sub>から生成した炭化水素が加わるためである。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のG値は、CH<sub>4</sub>のみを照射した場合と比べて、混合気体にCH<sub>4</sub>を添加した場合の方が高い値を示した。CH<sub>4</sub>にCOを添加すると、不飽和炭化水素の生成量は増加する<sup>3)</sup>。CH<sub>4</sub>から生成する水素原子がCOと反応して消費されるために不飽和結合への付加反応が抑制されるためである。CH<sub>4</sub>を添加したCO-H<sub>2</sub>混合気体の場合にも、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のG値がCH<sub>4</sub>100%を照射した場合に比べて大きくなるのも同様の理由によるものであろう。

HCHOのG値はCH<sub>4</sub>添加量と共に減少した。(Fig. 15) HCHOの生成に関与するのは、CO-H<sub>2</sub>混合気体のみであると仮定してHCHOのG値を計算すると、CH<sub>4</sub>添加量20%の場合は、1.14、40mol%の場合は、0.90と求められ、実測値(それぞれ1.25および1.04)の方が大きい値を示した。実測値が高くなるのは、次の理由によるものと思われる。前述したようにCH<sub>4</sub>を添加した混合気体ではCH<sub>3</sub>CHOの生成量が増大する。また、CO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>3</sub>CHOを添加して照射した結果<sup>4)</sup>は、CH<sub>3</sub>CHOは放射線により容易に式(1)および(2)のように分解し、式(1)により生成した活性種CHOはさらに反応して、HCHO、HCOOHおよび(HCO)<sub>2</sub>を生成すると考えられた。

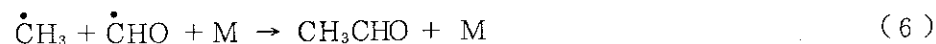


したがって、CH<sub>4</sub>の添加によって生成量が増加したCH<sub>3</sub>CHOの一部が引きつづく照射によって二次的に分解して上記(1)式の反応をへてHCHOの生成に寄与することは充分考えられる。また照射されたCH<sub>4</sub>から生成したH原子と混合気体のCOとが反応して式(3)により、CHOを生成し、これが反応してHCHOとなることも考えられる。



CH<sub>3</sub>CHOのG値は、20mol%のCH<sub>4</sub>を添加した場合に極大値1.27となり、CH<sub>4</sub>を添加しない場合(0.59)の2.2倍に増大したが、CH<sub>4</sub>添加量40mol%では0.78に減少した。

CH<sub>4</sub>添加によりCH<sub>3</sub>CHOのG値が増加するのは、イオン種による反応に加えて、添加したCH<sub>4</sub>から生成したCH<sub>3</sub>ラジカルが式(4)、(5)および(6)の反応によりCH<sub>3</sub>CHOを生成するためである。



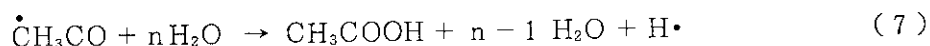
式(4)の反応が起ることは、後述するように同じ活性種 $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$ から生成すると考えられるCH<sub>3</sub>COOHおよび(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>のG値もCH<sub>4</sub>の添加により増加することからも裏付けられる。

G(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO), G(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO)およびG(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CHO)は、いずれもG(CH<sub>3</sub>CHO)と同様に

CH<sub>4</sub>添加量 20 mol %付近で極大値になった。これらの生成物は、添加CH<sub>4</sub>の照射反応から生成したC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>・およびC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>・ラジカルとCO又はCHOとの反応によるものであろう。これらC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>・およびC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>・ラジカルはいずれも、混合気体のCH<sub>4</sub>濃度が高い場合の方が生成しやすいと思われる。

カルボン酸のうちHCOOHのG値はCH<sub>4</sub>を添加してもほとんど増加しなかった (Fig. 17)。HCOOH生成の先駆体と考えられるHCOは主にCOとH<sub>2</sub>との照射反応によるためであろう。

CH<sub>3</sub>COOHはCH<sub>4</sub>を添加しない混合気体の照射ではほとんど生成しなかったが、20 mol % CH<sub>4</sub>を添加すると著しく増加してG(CH<sub>3</sub>COOH)は0.48となった。しかし40 mol % CH<sub>4</sub>を添加すると0.29に減少した。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHもCH<sub>3</sub>COOHと同様に、CO-H<sub>2</sub>混合気体からはほとんど生成しなかったが、混合気体にCH<sub>4</sub>が添加されるとカルボン酸のうちで最多の生成物となり、20 mol %のCH<sub>4</sub>の添加でG値は0.54を示した。CH<sub>4</sub>添加量を40 mol %とすると、CH<sub>3</sub>COOHの場合とは異なってG値は0.59に増加し、CH<sub>4</sub>を添加しない場合の450倍になった。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHと比較するとG値の増加率は小さいが、G(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)およびG(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH)も同様な傾向を示した。HCOOHを除くこれらのカルボン酸のG値が、CH<sub>4</sub>を添加した場合に増加するのは、相当するアルデヒドの増加と同様に、CH<sub>4</sub>添加によって増加したCH<sub>3</sub>CO・, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO・, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO・およびC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO・ラジカルと水との反応によるものであろう。この反応はCH<sub>3</sub>COOHを例にとれば式(7)のように示される。



新井らは、非循環流通式照射装置を用いてCH<sub>4</sub>-CO混合気体を電子線照射し、カルボン酸が高いG値で生成することを報告<sup>3)</sup>しているが、CO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>4</sub>を添加した我々の実験の場合には、20 mol %のCH<sub>4</sub>の添加の場合にG(CH<sub>3</sub>CHO)がG(CH<sub>3</sub>COOH)に比較して2.6倍大きな値を示した。これは、われわれの実験条件では原料気体中のH<sub>2</sub>濃度が高いため還元反応が起るためかも知れない。CH<sub>3</sub>COOHおよびCH<sub>3</sub>CHOの生成G値は、いずれもCH<sub>4</sub>添加量20 mol %で極大となり、40 mol %のCH<sub>4</sub>を添加すると低下した。この理由は明らかでないが、恐らく活性種CH<sub>3</sub>CO又は引きつづく酸又はアルデヒドの生成が20 mol %のCH<sub>4</sub>添加で最も有利な反応条件となるためと考えられる。

20 mol %のCH<sub>4</sub>を添加したCO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応により生成するアルデヒドと対応するカルボン酸のG値を比較すると、CH<sub>3</sub>CHOとCH<sub>3</sub>COOHの場合は前述したようにCH<sub>3</sub>CHOがCH<sub>3</sub>COOHの2.6倍生成した。しかし、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOとC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHの場合にはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHがC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOの約2倍生成した。そして、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHOとC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOHの場合には僅かではあるがアルデヒドのG値が酸のG値よりも大きくなった。生成物の炭素数により、なぜアルデヒドと酸の生成比が異なるのか、特にC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHがC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOに比べて2倍も生成し、酸のうちで最も大きな生成G値を示す理由は興味があるが、その理由は明らかでない。

活性種CHOおよびCH<sub>3</sub>COから生成する(CHO)<sub>2</sub>および(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>はいずれも、CH<sub>4</sub>添加量40 mol %でG値が極大値を示した (Fig. 16)。(CHO)<sub>2</sub>および(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>が生成することから、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO)<sub>2</sub>および(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CHO)<sub>2</sub>なども生成していると類推され、照射生成物のガスクロマトグラムの未同定ピークのいずれかが対応するものと考えられるが同

定はできなかった。

すでに 3.1.1 および 2 項に記したように Trioxane および Tetraoxane の G 値は、 $\text{CH}_4$  添加量 1 mol % において極大となり、 $\text{CH}_4$  添加量がさらに増加すると G 値は減少した。20 mol % 以上の  $\text{CH}_4$  を添加した場合もこの傾向は変わらず添加量が増すにつれて Trioxane および Tetraoxane の G 値は低下した。

$\text{CH}_3\text{OH}$  の G 値は、少量の  $\text{CH}_4$  を添加した場合には増加したが、20 mol % 以上の  $\text{CH}_4$  を添加したこの実験の場合には、 $\text{CH}_4$  を添加しない場合に比べてかなり低下した (Fig. 18)。同様に  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  および  $\text{HCOOCH}_3$  の G 値も低下した。 $\text{C}_3\text{O}_2$  の G 値は、 $\text{CH}_4$  を添加してもほとんど変化しなかった。

### 3.2.2 CO 濃度の効果

2.1 節では、CO 濃度を 14 mol % 付近で一定に保って  $\text{CH}_4$  添加量を変化させた場合の結果を記したが、こゝでは、 $\text{CH}_4$  濃度を一定にて CO 濃度を変化させた場合の生成物収量と CO 濃度との関係を検討した結果を述べる。添加した  $\text{CH}_4$  量は、 $\text{CH}_3\text{CHO}$  および  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の収量が極大となった 20 mol % を用いた。

混合気体の全圧を  $5.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $\text{CH}_4$  濃度を 20 mol % と一定にして、CO 濃度を 0 から 80 mol % ( $\text{H}_2$  濃度 80 ~ 0 mol %) まで変化させて、電子線照射した場合の主要生成物収量と CO 濃度との関係を Table 9 [単位:  $\mu\text{mol} / (10 \ell \text{ reactant NTP}, 200 \text{ sec irradiation})$ ] に、生成物の G 値と CO 濃度との関係を Table 10 に示した。また Table 10 の結果から、炭化水素生成 G 値と CO 濃度との関係を Fig. 19 に、含酸素化合物の G 値と CO 濃度との関係をアルデヒド (Fig. 20)、アルデヒド関連化合物である Trioxane, Tetraoxane,  $(\text{CHO})_2$  および  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$  (Fig. 21)、カルボン酸 (Fig. 22)、およびアルコール、ギ酸メチルおよび亜酸化炭素 (Fig. 23) にそれぞれ分けて図示した。

Fig. 20 および Fig. 23 に破線で記してあるのは、 $\text{CH}_4$  を含まない混合気体の照射で生成した  $\text{HCHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  および  $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の G 値と CO 濃度の関係を参考のため書き加えたものである。

G ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) は CO 濃度 0 の場合に最も大きくなり、CO 濃度の増加と共にすみやかに減少し、CO 濃度 45 mol % 以上ではほぼ一定値となった (Fig. 19)。 $\text{C}_3$  以上の飽和炭化水素  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $n - \text{C}_4\text{H}_{10}$  および  $\text{iso} - \text{C}_5\text{H}_{12}$  の G 値は、 $\text{C}_2\text{H}_6$  に似た傾向を示して、混合気体の CO 濃度が増すと次第に減少した。しかし、 $\text{C}_2\text{H}_6$  とは異なり、これらの G 値は CO 濃度が 80 mol % になると著しく低下した。不飽和炭化水素 ( $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) の G 値は CO 濃度 45 ~ 75 mol % 付近で高くなった。3.2.1 項にも記したように、CO- $\text{H}_2$  混合気体の電子線照射による  $\text{C}_2$  以上の炭化水素の生成量はほとんど無視出来るほど少ないので、この実験において生成した炭化水素は添加した  $\text{CH}_4$  の照射反応によるものと考えて良い。CO 濃度が増すと、飽和炭化水素の生成 G 値が低下するのは、 $\text{CH}_3$  や  $\text{C}_2\text{H}_5$  等の炭化水素ラジカルと CO との反応が増し、炭化水素の生成が抑えられるためであろう。不飽和炭化水素の G 値が CO 濃度 40 mol % 付近で高くなるのは、生成した H 原子が CO との反応により消費されて、不飽和結合に付加出来なくなるためと考えられる。

G ( $\text{HCHO}$ ) の CO 濃度依存性は、Fig. 20 に示したように、 $\text{CH}_4$  を含まない CO- $\text{H}_2$  混合気

体から得られたG値の傾向とほぼ同じであり、2つの反応系におけるHCHOのG値の差は、系に含まれるCO-H<sub>2</sub>の量から予想される値より僅かに大きい程度である。従って、CH<sub>4</sub>を添加したCO-H<sub>2</sub>混合気体から生成するHCHOの大部分は添加したCH<sub>4</sub>に無関係な反応によって生成したと考えられる。反応系にH<sub>2</sub>を含まない20mol%CH<sub>4</sub>-80mol%COの混合気体の場合には、HCHOはCH<sub>4</sub>の放射線分解で生成したH原子とCOとの式(3)の反応、あるいは生成したCH<sub>3</sub>CHOの放射線分解に伴う式(1)の反応によって得られたCHO活性種から生成したと考えられる。

G(CH<sub>3</sub>CHO)は、CO-H<sub>2</sub>混合気体を照射した場合に比べて20mol%のCH<sub>4</sub>を添加すると大巾に増加した(Fig.20)。CO-H<sub>2</sub>混合気体では、G(CH<sub>3</sub>CHO)はCO濃度50mol%付近まではCO濃度にはほぼ比例して増加するが、CH<sub>4</sub>を添加すると低いCO濃度でCH<sub>3</sub>CHOの生成G値が急増し、CO濃度70mol%まではG値にあまり変化は見られない。この理由は明らかでないが添加したCH<sub>4</sub>から照射により生成したCH<sub>3</sub>ラジカルが(4)、(5)または(6)式の反応を経てCH<sub>3</sub>CHOが生成すると考えると、添加したCH<sub>4</sub>からCH<sub>3</sub>ラジカルが生成する反応がCH<sub>3</sub>CHOの生成量を決定することになるが、この実験ではCH<sub>4</sub>添加量が20mol%と一定であったために、G(CH<sub>3</sub>CHO)があまり変化しなかったのであろう。CO濃度80mol%の場合に、G(CH<sub>3</sub>CHO)が低下するのは、CH<sub>4</sub>の放射線反応により生成する以外には水素が存在せず、系全体として水素が不足するため、(5)式に示したCH<sub>3</sub>COラジカルへの水素の付加反応が起りにくいためか、あるいは、(3)式の反応によるCHOラジカルの生成量が減少して、(6)式に示した反応が起りにくくなるためであろう。

G(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO)、G(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO)およびG(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CHO)もG(CH<sub>3</sub>CHO)と似た傾向を示した。

HCHOの生成と同じ活性種CHOがその生成に関与していると思われる(CHO)<sub>2</sub>のG値は、HCHOのそれと同様にCO濃度が小さい場合に大きく、CO濃度の増加と共に減少した(Fig.21)。CO濃度13mol%におけるそのG値0.25は、CH<sub>4</sub>を含まないCO-H<sub>2</sub>混合気体より得られた(CHO)<sub>2</sub>のG値0.05と比べてかなり大きい。G(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>は、CO濃度の増加と共に増大した。

HCOOHのG値のCO組成依存性(Fig.22)は、CO-H<sub>2</sub>混合気体の場合も、CH<sub>4</sub>が20mol%添加されている場合も同じ傾向となり、その値もほぼ等しかった。

G(CH<sub>3</sub>COOH)は、Fig.22に見られるようにCO-H<sub>2</sub>混合気体を照射した場合に比べて、CH<sub>4</sub>を添加すると大巾に増加し、その生成にCH<sub>4</sub>添加により増加した活性種CH<sub>3</sub>COが関与していることを示唆している。またそのG値は、G(CH<sub>3</sub>CHO)とは異なって、CO濃度の増加と共に次第に減少した。CH<sub>3</sub>COOHの生成反応は、(7)式に示したように、活性種CH<sub>3</sub>COと水との反応によるものと考えられる。混合気体の照射後に定量される水には、照射によって生成した水以外に照射装置内に吸着されていた水が含まれている。このため正確な水の生成G値は求めにくい、Table 10に見られるように見掛けの生成G値はCO濃度が高くなると共に減少した。特にCO濃度80mol%の場合のG値の減少は著しかった。したがって、G(CH<sub>3</sub>COOH)のCO濃度依存性は、反応系中に存在する水と関係があるのかも知れない。

G(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)およびG(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)はいずれもCO濃度と共に減少した。特に、G(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)は、CO濃度が13mol%から68mol%へと増加すると、大巾に減少した。し

かし、 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$ はこの濃度範囲でほとんど変化が認められなかった。同じ活性種  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}$  が生成に関与していると考えられる  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  と  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  の生成量の  $\text{CO}$  濃度依存性に著しい違いがあることは興味深い、理由は明らかでない。

$G(\text{Trioxane})$  および  $G(\text{Tetraoxane})$  は  $\text{CO}$  濃度の増加と共に低下した (Fig. 21)。 $\text{CH}_4$  の添加量が多い場合には、Trioxane および Tetraoxane の生成には  $\text{CH}_4$  の寄与は少く、これらの生成物は  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  から生成するものと考えられる。

$\text{CH}_3\text{OH}$  の生成  $G$  値は  $\text{CO}$  濃度が高くなると共に減少した (Fig. 23)。この傾向は  $\text{CH}_4$  を含まない  $\text{CO}-\text{H}_2$  混合気体の照射の場合と同様である。

#### References

- 1) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI - M 83-126, 1 (1983)
- 2) H. Arai, S. Nagai, K. Matsuda and M. Hatada, Radiat. Phys. Chem., 17, 151 (1981).
- 3) H. Arai, S. Nagai and M. Hatada, Zeit. Phys. Chem., 131, 47 (1982),  
S. Sugimoto and M. Hatada, unpublished data.
- 4) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI - M, 83-126, 84 (1983).



Table 7 Effects of methane addition on the amounts of products

Total pressure (Torr)		4130	4055	4040	4050	
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	84.31	66.47	50.26	0	
	CO (mol%)	15.69	13.39	11.06	0	
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	20.14	38.68	100.0	
Irradiation condition	Time (sec)	200	200	200	200	
	Temperature (°C)	26.8	30.6	19.6	34.0	
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	12.77	12.51	12.45	12.41	
	(Mrad)	20.46	20.00	19.94	19.88	
Product		(μmol/10% reactant NTP)				
	CH <sub>4</sub>	30.75	—	—	—	
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.17	3.45	7.32	3.82	
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.58	29.00	92.62	316.36	
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.09	0.12	—	0.50	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.10	1.55	4.41	37.47	
	iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	0.11	—	3.30	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.10	0.47	0.41	10.98	
	iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	0.04	0.21	3.20	
	HCHO	82.19	96.05	98.07	0	
	CH <sub>3</sub> CHO	34.27	98.19	73.93	0	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	8.16	22.88	25.22	0	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	5.22	7.80	9.21	0	
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	0.02	1.22	1.42	0	
	HCOOH	6.56	10.79	9.44	0	
	CH <sub>3</sub> COOH	1.00	37.50	28.18	0	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.01	41.96	55.97	0	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0.03	6.31	8.66	0	
	CH <sub>3</sub> OH	31.26	18.58	13.09	0	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4.38	2.67	2.40	0	
	(HCO) <sub>2</sub>	2.54	19.68	31.42	0	
	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>	0.39	1.71	3.57	0	
	HCOOCH <sub>3</sub>	1.79	0.67	0.33	0	
	HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.17	0.22	0.65	0	
	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0.04	0.61	0.19	0	
	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.39	0.62	0.83	0	
	trioxane	28.71	6.34	3.65	0	
	tetraoxane	4.04	0.85	0.74	0	
Total organic product		280	410	475	385	
	H <sub>2</sub> O	162.75	89.40	88.45	66.70	
	CO <sub>2</sub>	22.23	4.09	3.55	0	

Irradiation conditions; total pressure,  $5.40 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 2.2 mol; accelerating voltage, 600 kV; beam current, 1 mA; flow rate, 220Nℓ/min.

Table 8 Effects of methane addition on the G values of products

Total pressure (Torr)		4130	4055	4040	4050
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	84.31	66.47	50.26	0
	CO (mol%)	15.69	13.39	11.06	0
	CH <sub>4</sub> (mol%)	0	20.14	38.68	100.0
Irradiation condition	Time (sec)	200	200	200	200
	Temperature (°C)	26.8	30.6	19.6	34.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	12.77	12.51	12.45	12.41
	(Mrad)	20.46	20.00	19.94	19.88
Product		G value			
CH <sub>4</sub>		0.53	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0030	0.044	0.077	0.026
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.0090	0.37	0.98	2.15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.0015	0.0016	0.0015	0.0034
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.0017	0.0020	0.046	0.25
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	0.014	—	0.022
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.0017	0.0061	0.0043	0.074
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		—	0.00047	0.0020	0.021
HCHO		1.43	1.25	1.04	0
CH <sub>3</sub> CHO		0.59	1.27	0.78	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.14	0.29	0.26	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.092	0.10	0.097	0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0.00034	0.015	0.015	0
HCOOH		0.11	0.14	0.10	0
CH <sub>3</sub> COOH		0.017	0.48	0.29	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0.00013	0.54	0.59	0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		0.00052	0.082	0.090	0
CH <sub>3</sub> OH		0.54	0.24	0.14	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.076	0.035	0.025	0
(HCO) <sub>2</sub>		0.044	0.25	0.33	0
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.0067	0.022	0.037	0
HCOOCH <sub>3</sub>		0.031	0.0087	0.0035	0
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.0030	0.0029	0.0068	0
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.00073	0.0079	0.0020	0
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.0067	0.0080	0.0088	0
trioxane		0.49	0.082	0.039	0
tetraoxane		0.070	0.011	0.0084	0
Total organic product		4.8	5.4	5.0	2.6
H <sub>2</sub> O		2.83	1.16	0.93	0.45
CO <sub>2</sub>		0.39	0.053	0.037	0

Irradiation conditions; total pressure,  $5.45 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 2.2 mol; accelerating voltage, 600 kV; beam current, 1 mA; flow rate, 220 Nℓ/min.

Table 9 Effects of methane addition on the amounts of products as a function of CO concentration

Total pressure(Torr)		4040	4055	4000	4030	4055
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	79.58	66.47	34.88	10.43	0
	CO(mol%)	0	13.39	44.82	67.81	79.14
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.42	20.14	20.30	21.76	20.86
Irradiation condition	Time(sec)	200	200	200	100	150
	Temperature(°C)	30.2	30.6	25.0	28.1	22.5
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	15.44	12.51	10.48	4.97	7.32
	(Mrad)	24.74	20.00	16.79	7.96	11.72
Product		(μmol/10 <sup>20</sup> reactant NTP / 200 sec irradiation)				
CH <sub>4</sub>		—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.02	3.45	15.81	14.32	9.55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		36.83	29.00	23.16	30.06	38.47
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.02	0.12	0.20	0.50	0.06
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		1.38	1.55	1.64	1.68	0.71
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.03	0.11	0.07	0.15	0.23
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		1.26	0.47	0.90	0.99	0.01
iso-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		0.08	0.03	0.03	—	—
HCHO		0	96.05	69.65	59.88	22.28
CH <sub>3</sub> CHO		0	98.19	153.02	254.35	198.40
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0	22.88	28.82	54.49	53.31
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0	7.80	8.49	11.66	5.51
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0	1.22	1.29	1.06	1.00
HCOOH		0	10.79	14.65	11.46	5.51
CH <sub>3</sub> COOH		0	37.50	59.30	56.64	52.92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0	41.96	32.71	21.72	22.95
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		0	6.31	9.35	3.28	5.37
CH <sub>3</sub> OH		0	18.58	17.28	7.25	3.68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0	2.69	3.34	4.71	—
(HCO) <sub>2</sub>		0	19.68	23.35	34.92	26.71
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0	1.71	2.97	6.66	8.15
HCOOCH <sub>3</sub>		0	0.67	0.86	0.58	—
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0	0.22	0.30	0.36	—
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0	0.61	0.68	0.68	—
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0	0.62	0.56	0.92	0.80
trioxane		0	6.33	5.85	5.15	0.89
tetraoxane		0	0.85	1.09	1.15	0.12
Total organic product		45	410	490	600	460
H <sub>2</sub> O		13.73	89.40	78.57	151.00	15.90
CO <sub>2</sub>		0	4.09	23.84	38.03	17.87

Irradiation conditions; total pressure  $5.38 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 2.1 mol; accelerating voltage, 600 kV; beam current, 1 mA; flow rate, 220N<sub>2</sub>/min.

Table 10 Effects of methane addition on the G values of products as a function of CO concentration

Total pressure (Torr)		4040	4055	4000	4030	4055
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	79.58	66.47	34.88	10.43	0
	CO (mol%)	0	13.39	44.82	67.81	79.14
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.42	20.14	20.30	21.76	20.86
Irradiation condition	Time (sec)	200	200	200	100	150
	Temperature (°C)	30.2	39.6	25.0	28.1	22.5
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	15.44	12.51	10.48	4.97	7.32
	(Mrad)	24.74	20.00	16.79	7.96	11.72
Product		G value				
CH <sub>4</sub>		—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.00044	0.044	0.12	0.085	0.046
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.66	0.37	0.18	0.18	0.18
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.00044	0.0016	0.0015	0.0029	0.000031
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.024	0.020	0.012	0.010	0.0034
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.00058	0.0014	0.00056	0.00091	0.0011
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.022	0.0061	0.0070	0.0061	0.000044
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.0015	0.00047	0.00022	—	—
HCHO		0	1.25	0.54	0.36	0.10
CH <sub>3</sub> CHO		0	1.27	1.19	1.52	0.95
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0	0.29	0.22	0.32	0.25
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0	0.10	0.066	0.070	0.026
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0	0.015	0.010	0.0063	0.0048
HCOOH		0	0.14	0.11	0.069	0.026
CH <sub>3</sub> COOH		0	0.48	0.46	0.33	0.25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0	0.54	0.25	0.13	0.11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		0	0.082	0.073	0.010	0.051
CH <sub>3</sub> OH		0	0.24	0.13	0.043	0.017
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0	0.035	0.026	0.028	—
(HCO) <sub>2</sub>		0	0.25	0.18	0.21	0.13
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0	0.022	0.023	0.040	0.039
HCOOCH <sub>3</sub>		0	0.0087	0.0067	0.0035	—
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0	0.0029	0.0023	0.0021	—
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0	0.0079	0.0050	0.0040	—
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0	0.0080	0.0044	0.0055	0.0038
trioxane		0	0.082	0.046	0.031	0.0085
tetraoxane		0	0.011	0.0074	0.0069	0.00075
Total organic product		0.72	5.35	3.80	3.57	2.21
H <sub>2</sub> O		0.24	1.16	0.61	0.92	0.079
CO <sub>2</sub>		0	0.053	0.19	0.22	0.086

Irradiation conditions; total pressure,  $5.38 \times 10^5$  Pa; charge of reactant, 2.1 mol; accelerating voltage, 600 kV; beam current, 1 mA; flow rate, 45 Nl/min.

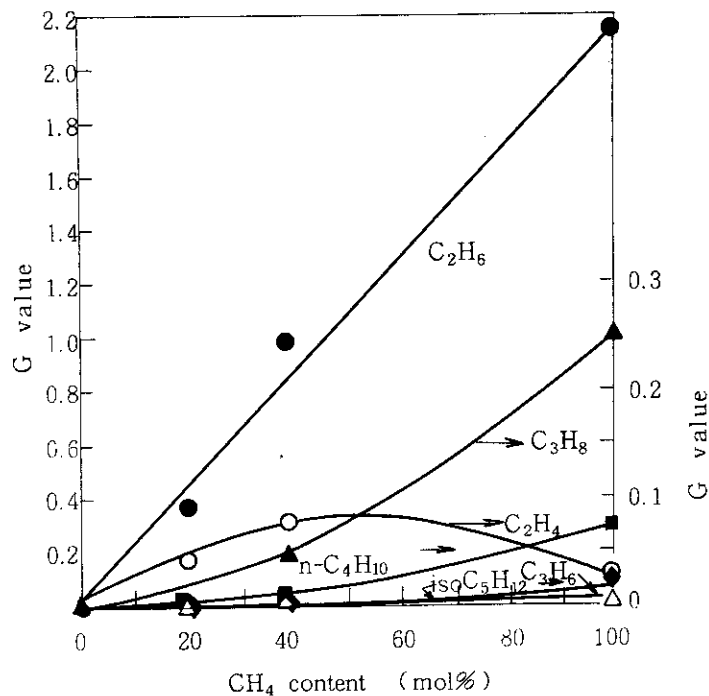


Fig. 14 G values of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 14 mol%.

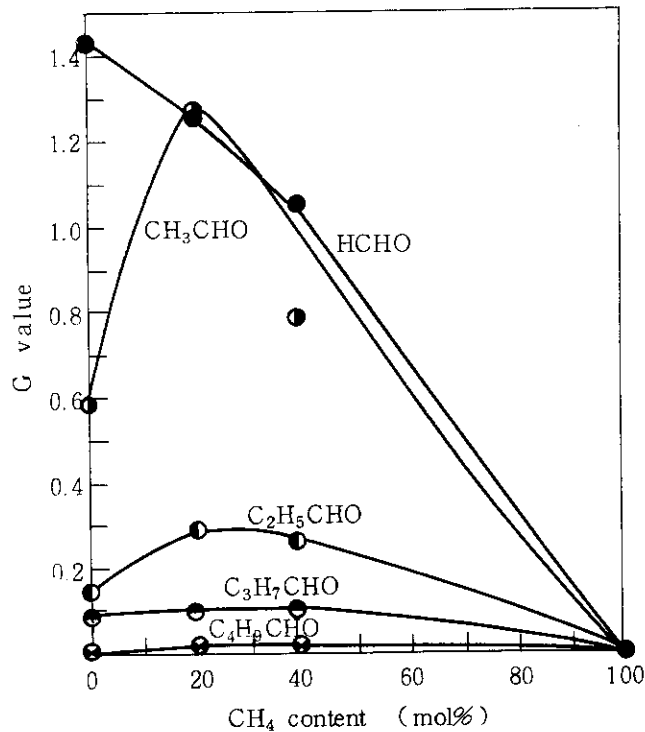


Fig. 15 G values of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 14 mol%.

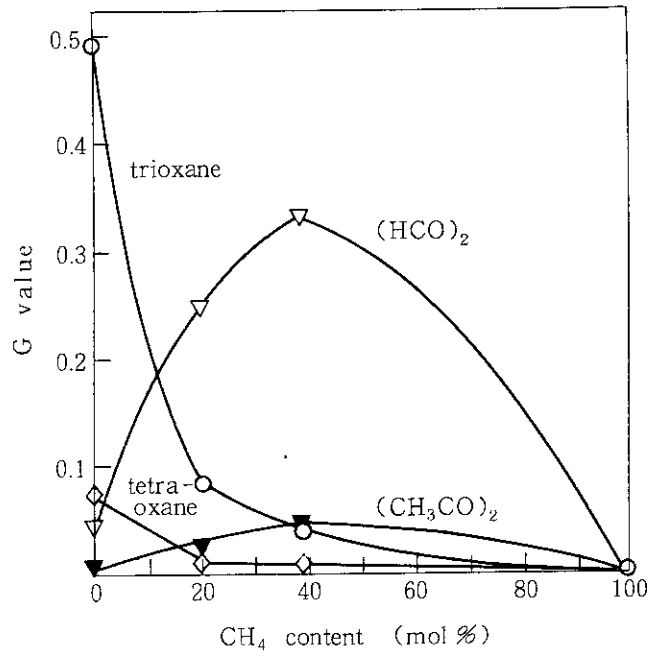


Fig. 16 G values of trioxane, tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 14 mol%.

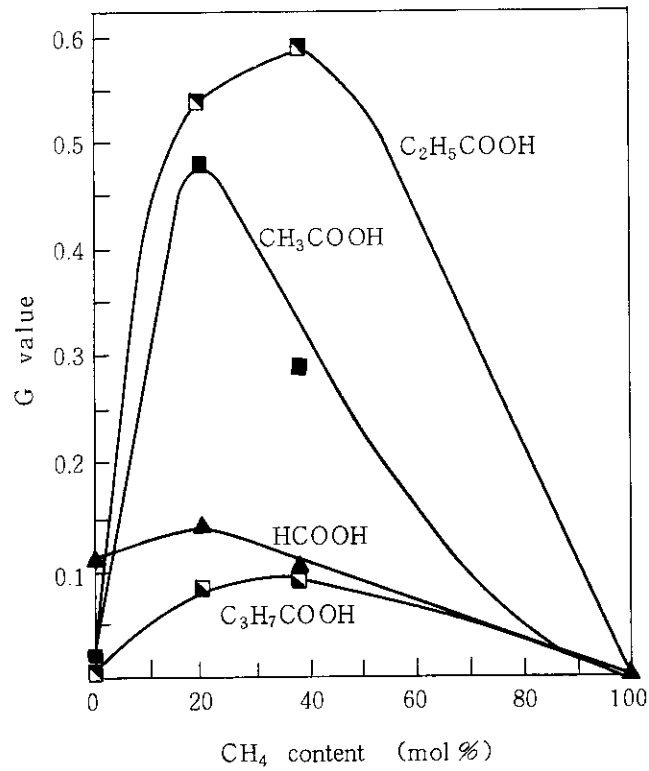


Fig. 17 G values of carboxylic acids from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 14 mol%.

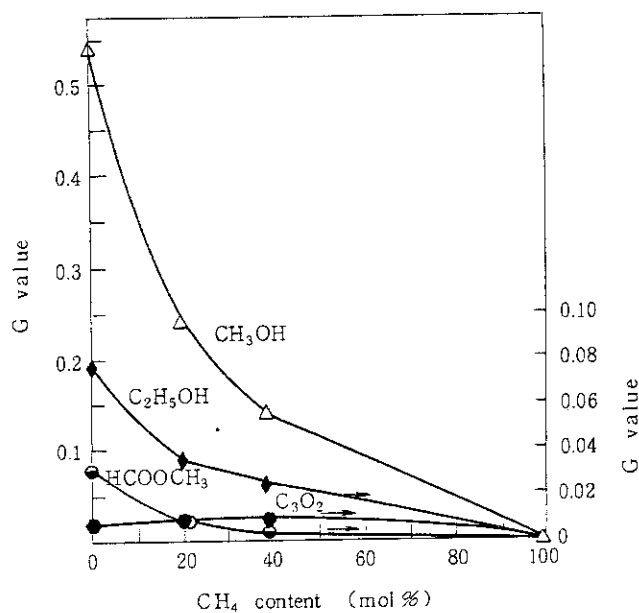


Fig. 18 G values of alcohols, HCOOCH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CH<sub>4</sub> content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CO content, 14 mol%.

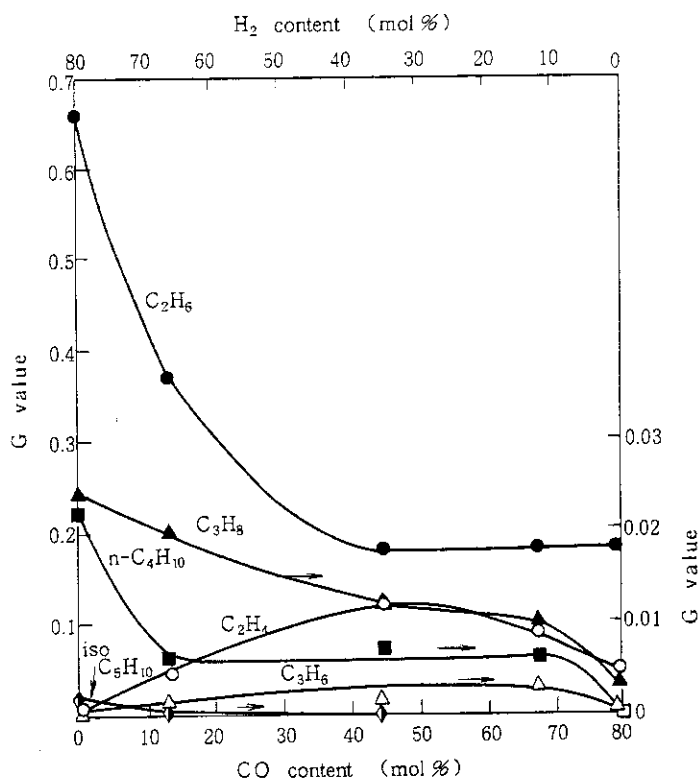


Fig. 19 G values of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CO content; total pressure  $5.3 \times 10^5$  Pa; CH<sub>4</sub> content, 20 mol%.

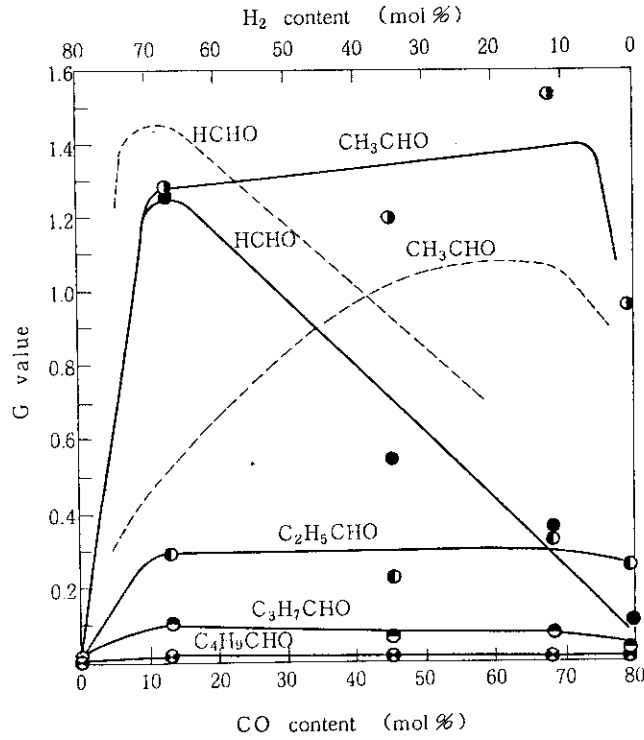


Fig. 20 G values of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CO content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa, CH<sub>4</sub> content, 20 mol%. The broken lines indicate the G values obtained from irradiated CO-H<sub>2</sub> mixture.

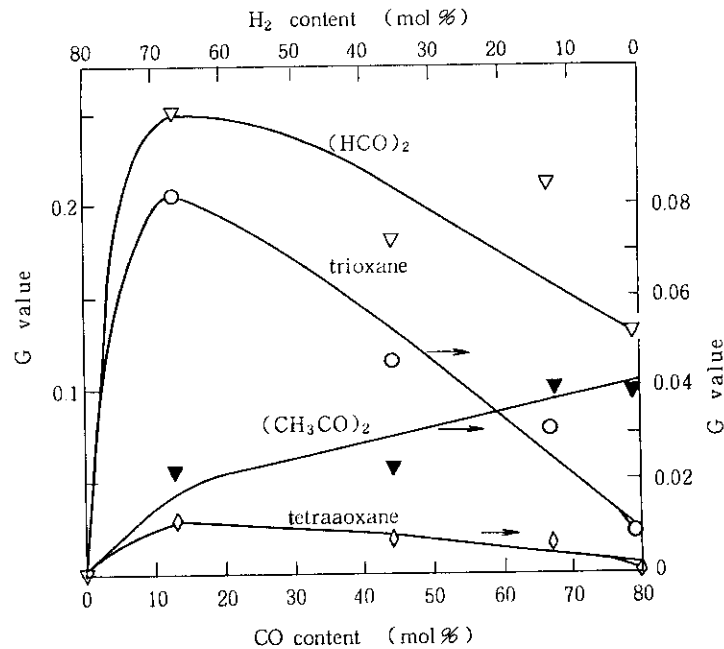


Fig. 21 G values of trioxane, tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CO content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CH<sub>4</sub> content, 20 mol%.



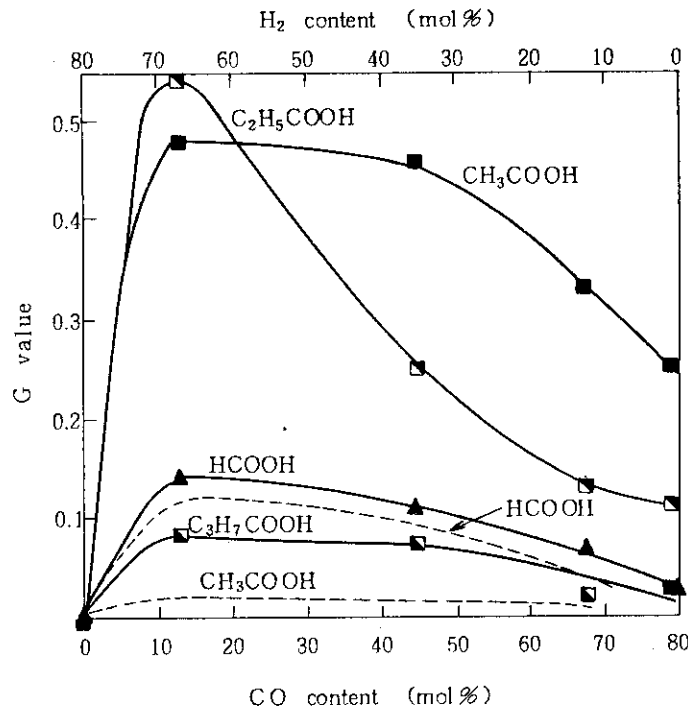


Fig. 22 G values of carboxylic acids from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of CO content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CH<sub>4</sub> content, 20 mol%; The broken lines indicate the G values obtained from irradiated CO-H<sub>2</sub> mixture.

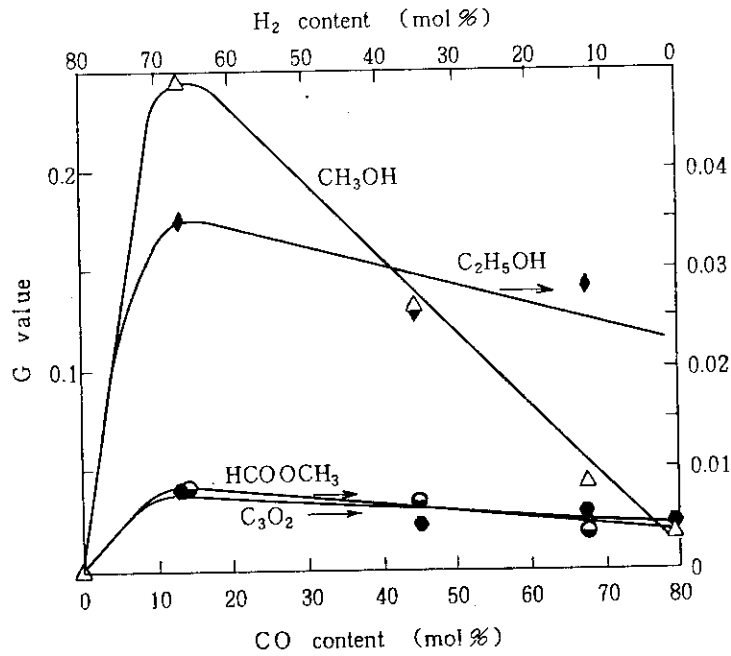


Fig. 23 G values of alcohols, HCOOCH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function CO content; total pressure,  $5.3 \times 10^5$  Pa; CH<sub>4</sub> content, 20 mol%.

### 3.3 $\gamma$ 線照射による反応

この項に記した実験結果は、いずれも  $4.9 \times 10^5$  Pa ( $50 \text{ kg/cm}^2$ ), 20 mol % の  $\text{CH}_4$  を含む  $\text{CO}-\text{H}_2$  混合気体における  $\gamma$  線照射反応の実験から得られたものである。この実験も 1 および 2 項の実験との整合性を保つためには、電子線を用いて行うべきであったが、緒言にも記したように、昇圧循環方式の反応装置および電子線加速器のマシントイムに制約があり、電子線を用いた実験が行えなかった。また、その間に研究計画の変更もあって研究人員が減少したため、やむを得ず  $\gamma$  線照射に変更してこの実験を行った。実験には、容積  $78 \text{ ml}$  の小型耐圧反応容器を試作して用いた。 $\gamma$  線は電子線に比べて物質中の透過係数の大きいこと、反応容器が小型であるため生成物の収量が減少して測定の精度が低下するのでこれを補う必要があることなどの理由のために、容器への充填圧は、電子線照射反応より 1 ケタ高い  $4.9 \times 10^5$  Pa を用いた。将来、この種の反応が何等かの形で実用化された場合には、Space-time - yield を向上させるために、高圧で反応が行われると考えられるので、そのためにも加圧状態における研究は必要であると考えられる。

反応に  $\gamma$  線を用いると、電子線照射の場合に問題となった反応容器内部での線量率分布の不均一性がなくなること、また、混合気体の反応温度を均一に且つ広い範囲に涉って精度よく制御して実験を行うことができるなどの利点があった。電子線照射と比較した場合の大きな違いは線量率であり、電子線の線量率 ( $3.14 \times 10^{20} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) に比べて、この実験に用いた  $\gamma$  線の線量率 ( $6.35 \times 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) は約 5000 分の 1 であった。このために、電子線照射の場合に秒単位で行えた実験が  $\gamma$  線では 100 時間を必要とし、不安定な生成物については電子線照射と  $\gamma$  線照射の反応を比較する上での困難があった。

#### 3.3.1 時間-収率曲線

$\text{CH}_4$  20 mol %,  $\text{CO}$  40 mol % を含む  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{CH}_4$  混合気体 (全圧  $5 \times 10^6$  Pa) を  $323 \text{ K}$  で照射時間を変えて  $\gamma$  線照射し、照射時間と生成物収量との関係を検討した。

照射時間と主要生成物収量との関係を、Table 11 に収量 ( $\mu\text{mol}/10 \text{ l reactant NTP}$ ) で、また Table 12 に G 値に換算して示した。また、主要生成物の Time-conversion curve を Fig. 24 (炭化水素)、Fig. 25 (アルデヒド)、Fig. 26 (Trioxane, Tetraoxane,  $(\text{HCO})_2$  および  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ )、Fig. 27 (カルボン酸) および Fig. 28 (アルコール,  $\text{HCOOCH}_3$  および  $\text{C}_3\text{O}_2$ ) に示した。

Fig. 24 に示した炭化水素のうち  $\text{C}_2\text{H}_6$  および  $\text{C}_3\text{H}_8$  は照射時間と共に収量がほぼ直線的に増加した。一方、 $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3\text{H}_6$  などの不飽和炭化水素や、分子量の大きい  $n-\text{C}_4\text{H}_{10}$  および  $\text{iso}-\text{C}_5\text{H}_{12}$  などの飽和炭化水素は照射時間が 100 時間を越えると生成速度が頭うちとなる傾向が見られた。この結果は、生成物を集めるには、短時間照射の方が有利であることを示している。

アルデヒドはいずれも照射時間が長くなると収量は増加するが (Fig. 25)、G 値は照射時間と共に低下した。アルデヒド関連化合物である Tetraoxane,  $(\text{HCO})_2$  および  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$  はいずれも照射時間と共に収量が増加した。Trioxane は約 70 時間までは照射時間と共に収量が増加したが、この時間を越えて照射を続けると収量が低くなった。同様な傾向は照射時間が秒単

位の短い電子線照射の場合にも認められており<sup>1)</sup>、重合などの反応が起っているためであろう。

カルボン酸 (Fig. 27) の場合は、照射の初期から生成量が直線的に増加している HCOOH を除くと、いずれの酸も照射の初期にはほとんど生成せず、ある程度の照射線量に達してから生成してくる傾向が認められた。この結果は、 $\gamma$ 線照射による酢酸などの生成は、一たん対応するアルデヒドが生成し、引きつづいてこれが酸化されて酸に変化することを示唆するのも知れない。

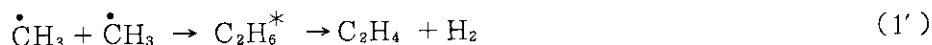
カルボン酸を除く主要生成物の G 値は、照射の初期に高くなり、照射時間が長くなると低下する傾向を示しており、照射生成物は引きつづく照射で何等かの反応を起すことが明らかとなった。従って、以下に記した反応温度変化などの実験の照射時間は、Time conversion curves の初期直線部分からあまり外れず、且つ収量が比較的多く得られる 100 時間までの照射で行った。100 時間の照射による混合気体の吸収線量は  $3.6 \times 10^{20} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ ) である。この値は、ほぼ同じ組成を持つ  $5.4 \times 10^5 \text{ Pa}$  の混合気体に 600 KeV の電子線を 200 秒照射した場合の吸収線量  $10.5 \times 10^{20} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$  のほぼ 3 分の 1 であった。

### 3.3.2 反応温度との関係

20 mol % の  $\text{CH}_4$  を含む  $\text{CO}-\text{H}_2$  混合気体 ( $\text{CO}$  40 mol %,  $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ ) の  $\gamma$  線照射反応における反応温度の影響を 200 K から 473 K の温度範囲で検討した。

主要生成物の収量と反応温度の関係を Table 13 (収量,  $\mu\text{mol} / 10 \ell \text{ reactant NTP}$ ) および Table 14 (G 値) に示した。また、反応温度と G 値との関係を、Fig. 29 (炭化水素), Fig. 30 (アルデヒド), Fig. 31 (Trioxane, Tetraoxane,  $(\text{HCO})_2$  および  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ ), Fig. 32 (カルボン酸) および Fig. 33 (アルコール,  $\text{HCOOCH}_3$  および  $\text{C}_3\text{O}_2$ ) に示した。比較のために、 $\text{CH}_4$  を含まない  $\text{CO}-\text{H}_2$  混合気体 ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ) を同じ条件で照射した場合の結果を図中に破線で示してある。

炭化水素は、Table 13 に示したように、200 K で照射すると  $\text{C}_2\text{H}_6$  のみが生成して、 $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3$  以上の炭化水素の生成は見られなかった。反応温度を 274 K にすると、200 K で照射した場合よりも  $\text{C}_2\text{H}_6$  の G 値は低下したが、 $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3$  以上の炭化水素の生成も見られた。さらに反応温度が高くなると、不飽和炭化水素の  $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3\text{H}_6$  の G 値は 323 K で極大値を示した後、高温側では低下した。一方、飽和炭化水素の G 値は 423 K 以上で大巾に増加した。反応温度 200 K における照射による炭化水素生成物は  $\text{C}_2\text{H}_6$  のみであり、 $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{C}_3$  以上の炭化水素が生成しないことは、加圧した  $\text{CH}_4$  を 200 K で照射した場合にも観測されている<sup>2)</sup>。 $\text{CH}_4$  を 4 K で  $\gamma$  線照射すると  $\text{CH}_3$  ラジカルが生成し、20 K 以上に昇温すると  $\text{CH}_3$  ラジカルの一部分が消失する<sup>3)</sup> ことから、このような低温でも  $\text{CH}_3$  ラジカルの反応が起っていることが判る。 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{CH}_4$  混合気体の照射で生成した  $\text{CH}_3$  ラジカルの一部は次の反応により、 $\text{C}_2\text{H}_6$  および  $\text{C}_2\text{H}_4$  を生成する。



こゝでMは第3体である。

しかし  $4.9 \times 10^6$  Pa, 200 Kで照射した場合には,  $C_2H_6$ の生成のみで反応は停止してしまい, 常温付近における照射のように  $C_2H_4$ や  $C_3$ 以上の炭化水素の生成反応は進行しないように見える。

323 Kの照射では,  $G(C_2H_4)$ は $G(C_2H_6)$ とほぼ等しくなった。 $C_2H_4$ のG値が増加したのは, 混合気体中のCO濃度が多いために生成水素原子はCOとの反応に消費されて,  $C_2H_4$ から $C_2H_6$ への2次的な反応が抑制されるためであろう。 $G(C_3H_6)$ も $G(C_2H_4)$ に似た挙動を示した。

423 K以上では飽和炭化水素の生成量は増加した。 $CH_4$ からは,  $5 \times 10^5$  Pa以上に加圧した場合でも573 Kまでの温度では, 熱反応による炭化水素が生成することはないが, 同じ圧力に加圧したCO- $H_2$ 混合気体からは473 K以上の温度で熱反応による炭化水素の生成が認められる<sup>4)</sup>。そこでTable 13, 14およびFig. 29に示した473 Kの実験結果は, この温度において照射した場合における収量から, 同じ条件の混合気体の熱反応による収量を差し引いて求めたものである。

含酸素化合物は, 炭化水素とは異なって $CH_3OH$ を除くと, 473 K以下では熱反応による生成は認められなかった<sup>4)</sup>。

HCHOのG値は, 274 Kで極大値を示し, 423 Kでほとんど0となった。Fig. 30に破線で示した $CH_4$ を含まない混合気体の照射結果も同じような反応温度依存性を示しており, HCHOの生成反応には,  $CH_4$ の効果が認められなかった。電子線照射( $5.3 \times 10^5$  Pa)の場合は,  $G(HCHO)$ は336 Kまでは反応温度と共に増加した<sup>5)</sup>。 $\gamma$ 線照射の場合にG値の極大になる温度が異なるのは, 電子線照射(100 sec)と比べると,  $\gamma$ 線では95時間の照射を行ったために, 二次的な反応の効果が加わるためであろう。同じ活性種HCOが関与していると考えられるHCOOHと $(HCO)_2$ のうち, HCOOHの生成には反応温度依存性はほとんど認められなかった(Fig. 32)。 $(HCO)_2$ は323 KでG値が最小となり, 反応温度が高くなると増加した(Fig. 31)。 $CH_4$ を含まない混合気体の照射の場合にも, HCOOHおよび $(HCO)_2$ の反応温度依存性は, この実験の場合と同じ傾向を示した。HCHOよりもこれら生成物の熱安定性が高いためであろう。

$CH_3CHO$ は, 323 KでG値が極大値を示し, 反応温度が473 KになるとG値はほとんど0となった(Fig. 30)。一方,  $CH_4$ を含まない混合気体の $\gamma$ 線照射では, Fig. 30に破線で示したように274 KにG値の極大があり, 473 Kにおける照射ではG値は0.5となった。後に3, 3項および3, 4項に示す $O_2$ および $NH_3$ 添加実験結果からは,  $CH_4$ を添加した場合と添加しない場合とでは,  $CH_3CHO$ の生成に関与する活性種の一部が異なっているように思われる。この違いが $CH_3CHO$ 生成の反応温度依存性の差異として現われたものである。

$C_2H_5CHO$ ,  $C_3H_7CHO$ および $C_4H_9CHO$ のG値の温度依存性も $CH_3CHO$ の場合に似た挙動を示した。

$CH_3CHO$ の生成反応の場合と同じ活性種が生成に関与している $(CH_3CO)_2$ および $CH_3COOH$ のうち $(CH_3CO)_2$ は, 高温側でG値が増加し,  $(HCO)_2$ と似た反応温度依存性を示した(Fig. 31)。 $CH_3COOH$ は, 323 K以上で顕著にG値が増加した(Fig. 32)。高温においては,  $CH_3CHO$ は酸化反応により $CH_3COOH$ に変化しているように思われる。 $C_2H_5COOH$ および $C_3H_7COOH$ のG値にも同様な傾向が認められており, 高温照射ではアルデヒドよりも酸が生成しやすいことを示している。また,  $CH_3COOH$ ,  $C_2H_5COOH$ および $C_3H_7COOH$ は, HCOOHとは異

なり、 $\text{CH}_4$ 添加によってG値が大巾に増加しており、明らかにその生成反応に $\text{CH}_4$ の寄与が認められる。

Trioxane および Tetraoxane のG値 (Fig. 31) は、低温で高い値となり、423 Kでは0となった。Trioxane および Tetraoxane のG値の温度依存性は、 $\text{CH}_4$ を含まない混合気体の場合と同様な傾向を示しており、添加した $\text{CH}_4$ の濃度が高い場合には、これらの生成反応には $\text{CH}_4$ 添加の効果は認められなかった。

$\text{CH}_3\text{OH}$ は反応温度が高くなるとG値が増加した (Fig. 33)。 $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の熱反応の場合にも同様な傾向が認められている<sup>4)</sup>ことから、熱化学反応による生成も一部含まれているのかも知れない。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ のG値は低温で増加した。

$\text{HCOOCH}_3$ のG値は、反応温度が高い方が増加した。

### 3.3.3 $\text{NH}_3$ 添加の効果

全圧  $4.9 \times 10^6$  Pa (50 kg/cm<sup>2</sup>),  $\text{CH}_4$  20 mol %,  $\text{CO}$  40 mol %を含む $\text{CO}-\text{H}_2-\text{CH}_4$ 混合気体に、少量の $\text{NH}_3$ を添加して照射実験を行ない、生成物収量を $\text{NH}_3$ を添加しない場合の結果と比較した。 $\text{NH}_3$ 添加量は、 $\text{CH}_4$ を含まない $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の照射実験においてほとんどの含酸素生成物収量が抑制された添加量<sup>4)</sup> 0.01 mol %とした。

$\text{NH}_3$ を添加した場合と添加しない場合の生成物収量を比較して Table 15 (単位:  $\mu\text{mol}/10$  l reactant NTP) に、そのG値との関係を Table 16 に示した。

$\text{C}_2$ 以上の炭化水素の生成量は、 $\text{NH}_3$ を添加すると減少した。すでに記したように、 $\text{CH}_4$ を含まない $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の照射反応から生成する $\text{C}_2$ 以上の炭化水素量は僅かなので、 $\text{CH}_4$ を含む混合気体から生成した $\text{C}_2$ 以上の炭化水素は添加された $\text{CH}_4$ の反応によると考えて良い。照射された $\text{CH}_4$ は、まずイオン化し、引き続く反応によりラジカルを生成して、ラジカルの反応により $\text{C}_2$ 以上の炭化水素が生成すると報告されている<sup>6)</sup>。 $\text{NH}_3$ が存在すると、 $\text{CH}_4$ イオンは中和されて反応が進まなくなるために、 $\text{C}_2$ 以上の炭化水素生成量は減少する。しかし、なおかなりの割合で $\text{C}_2$ 以上の炭化水素が生成するのは $\text{CH}_4$ の放射線化学反応には、励起分子などの反応による炭化水素生成も含まれ<sup>6)</sup>、これらの反応は $\text{NH}_3$ 添加によって禁止されないためであろう。

$\text{NH}_3$ を添加すると、ほとんどの主要含酸素生成物のG値も減少した。

$G(\text{CH}_3\text{CHO})$ は、 $\text{NH}_3$ の添加により1/14に減少した。しかし、 $\text{CH}_4$ を含まない混合気体に0.01 mol %の $\text{NH}_3$ を添加した場合にはG値がほとんど0となること<sup>4)</sup>と比較すると、G値の減少割合は小さい。イオンの関与しない式(2)の反応から生成した $\text{CH}_3$ ラジカルと $\text{CO}$ との反応による $\text{CH}_3\text{CO}$ 活性種の反応が進行するためかも知れない。



$G(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$  および  $G(\text{C}_2\text{H}_7\text{CHO})$  が、 $\text{NH}_3$ 添加により大巾に減少しないのも、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ の場合と同じようにラジカル反応による寄与を多く含むためであろう。

アルデヒドと異なり、 $\text{HCOOH}$ を除く $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  および  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ などの酸は

NH<sub>3</sub>添加によってG値は大きく減少した。

(HCO)<sub>2</sub>はNH<sub>3</sub>を添加すると検出できなかった。CH<sub>4</sub>を含まない混合気体の場合も、NH<sub>3</sub>を添加すると(HCO)<sub>2</sub>の生成は認められなかった<sup>4)</sup>。G(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>はNH<sub>3</sub>添加によって増加した。CH<sub>4</sub>を含まない混合気体にNH<sub>3</sub>を添加した場合にも、G(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>の減少は少なかった。

(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>の生成には、主にラジカル(CH<sub>3</sub>CO<sup>•</sup>)が関与しているのかも知れない。G(CH<sub>3</sub>-OH)はNH<sub>3</sub>を添加してもほとんど減少しなかった。CH<sub>4</sub>を含む混合気体では、CH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との反応によるCH<sub>3</sub>OHの生成がおこるためであろう。また、NH<sub>3</sub>を添加するとG(H<sub>2</sub>O)が増加した。これは、CO-H<sub>2</sub>混合気体へのNH<sub>3</sub>の添加によるH<sub>2</sub>OのG値の増加<sup>7)</sup>と同じ反応機構によるものであろう。

### 3.3.4 O<sub>2</sub>添加の効果

CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体の照射反応には添加されたCH<sub>4</sub>から生成したメチルラジカルの反応が含まれてくることが予想される。これを検討する目的で混合気体に、ラジカル反応の禁止剤であるO<sub>2</sub>を少量添加して、照射効果をO<sub>2</sub>を添加しない場合と比較した。

全圧 $4.9 \times 10^5$  Pa, CH<sub>4</sub> 20 mol %, CO 40 mol %を含むCO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体に0.01~0.53 mol %のO<sub>2</sub>を添加して照射した場合の主要生成物収量とO<sub>2</sub>添加量との関係をTable 17 (単位:  $\mu\text{mol} / 10 \ell \text{ reactant NTP}$ ), G値との関係をTable 18に示した。比較のために実験を行ったCH<sub>4</sub>を含まない混合気体にO<sub>2</sub>を添加した場合の主要生成物G値とO<sub>2</sub>添加量の関係をTable 19に示した。また、O<sub>2</sub>添加量と炭化水素生成G値との関係をFig. 34に、アルデヒドの生成G値との関係をFig. 35に、(HCO)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>, TrioxaneおよびTetraoxaneのG値との関係をFig. 36に、カルボン酸のG値との関係をFig. 37に、HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>のG値との関係をFig. 38に示した。

炭化水素は、0.01 mol %のO<sub>2</sub>添加によりG値が大巾に減少した。しかし、さらにO<sub>2</sub>添加量を増加させても、それ以上のG値の減少はみられなかった。すでに記したように、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体の照射によるC<sub>2</sub>以上の炭化水素の生成は主として添加したCH<sub>4</sub>の反応による。O<sub>2</sub>はラジカル反応の禁止剤と考えられているので、Fig. 34の結果は、添加したCH<sub>4</sub>の照射反応によるC<sub>2</sub>以上の炭化水素の生成が主にラジカルの関与した反応であることを示している。

0.01 mol %のO<sub>2</sub>を添加した場合のG値の低下率から計算すると、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>生成におけるラジカル反応の比率は約60%となる。3.3項に示した0.01 mol %のNH<sub>3</sub>添加によるC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>生成反応の減少率も約60%となって両者はほぼ一致した。残りの40%のC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>生成は、O<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>の添加によって影響を受けない励起分子の反応を経由しているものであろう。同様な計算をC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>に対しても行くと、ラジカル反応は80%を越える比率となった。しかし、この値はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との反応によりC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が減少した分も含まれているために、見掛け上高率となったものであろう。

0.01 mol %のO<sub>2</sub>を添加したCO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体のG(HCHO)は、O<sub>2</sub>を添加しない場合の0.65から0.31へと減少した(Table 18)。CH<sub>4</sub>を含まない混合気体の場合にも、Table 19に見られるようにO<sub>2</sub>を添加しない場合のG値0.65は、0.01 mol %のO<sub>2</sub>添加により0.39へと減少した。いま、HCHOの生成にはCO-H<sub>2</sub>混合気体のみが関与し、添加したCH<sub>4</sub>は反応に関係がないと仮定すると、0.01 mol % O<sub>2</sub>を添加したCO-H<sub>2</sub>混合気体で得られたHCHO生成G値

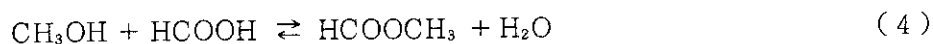
0.39はCO-H<sub>2</sub>-20mol%CH<sub>4</sub>混合気体の場合には0.31に相当し、この値は、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>三成分混合気体において求められたHCHO生成G値と等しい。このことは、O<sub>2</sub>添加時のHCHOの生成反応には、CH<sub>4</sub>はほとんど関係していないことを意味する。O<sub>2</sub>を添加しない場合にCO-H<sub>2</sub>混合気体とCO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体ではHCHO生成G値が等しかった。2.1項でも述べたように、一たん生成したCH<sub>3</sub>CHOは引きつづく照射で $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ と $\dot{\text{H}}\text{C}\text{O}$ に分解し、後者からHCHOが生成する。 $\gamma$ 線照射の場合にはCH<sub>3</sub>CHOの生成量はCO-H<sub>2</sub>混合気体に比べてCO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体の場合には2.1倍多かった。このため、CH<sub>3</sub>CHOの分解生成物から出来るHCHOの量もふえて、見掛け上同じHCHO生成G値を与えたものであろう。2.1項に記した電子線照射の場合には、照射時間が短かく、二次反応が起りにくいので、 $\gamma$ 線照射の場合ほどG(HCHO)の増加は認められないのであろう。HCHOと同じ活性種から生成すると考えられるHCOOHおよび(HCO)<sub>2</sub>もO<sub>2</sub>を添加するとG値が減少した。

CH<sub>3</sub>CHOはCH<sub>4</sub>を含まないCO-H<sub>2</sub>混合気体の場合は、0.01mol%のNH<sub>3</sub>の添加により、G値がほぼ0となった<sup>5)</sup>。一方、0.01mol%のO<sub>2</sub>を添加した場合は、Table 19に見られるようにほとんどG値の変化がなかった。従って、CO-H<sub>2</sub>混合気体の照射反応の場合には、CH<sub>3</sub>CHOの生成に関与する活性種の主なものはカチオン(多分CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>)であろうと考えられる。CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体の場合には、0.01mol%のO<sub>2</sub>の添加によってG(CH<sub>3</sub>CHO)は未添加の場合の1/5となり、CH<sub>4</sub>を含まないCO-H<sub>2</sub>混合気体にO<sub>2</sub>を添加した場合に比べると大巾に減少した。一方、NH<sub>3</sub>を添加した場合には、3.3項に記したように、CH<sub>3</sub>CHOの生成は完全に禁止されなかった。これらの結果は、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体の場合には、CH<sub>3</sub>CHOの生成に関与する活性種にはラジカル(多分 $\dot{\text{C}}\text{H}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ )による部分が含まれていることを示唆している。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOのG値は、混合気体にO<sub>2</sub>を添加すると増加した。しかしこの増加分のうちには、CH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との反応によるCH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>が含まれている可能性がある。我々の使用したガスクロマトグラフおよびマススペクトロメーターによる分析では、同時に生成する多種類の生成物中からC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOおよびCH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(いずれも分子量58)を分離して測定することは出来なかった。従ってTable 17, 18およびFig. 35ではC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOとして記載したが、CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>又は未固定の生成物が含まれている可能性もある。

G(CH<sub>3</sub>OH)は0.06mol%のO<sub>2</sub>を添加すると添加しない場合の6.4倍に増加した。CO-H<sub>2</sub>混合気体にO<sub>2</sub>を添加した場合には、G(CH<sub>3</sub>OH)は減少した。CH<sub>4</sub>に少量のO<sub>2</sub>を添加して照射した場合にもG(CH<sub>3</sub>OH)は増加する<sup>8)</sup>ので、CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体にO<sub>2</sub>を添加した場合にCH<sub>3</sub>OHが増加するのは、添加したO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>との反応と考えられる。

G(HCOOCH<sub>3</sub>)は、0.01mol%のO<sub>2</sub>を添加すると、未添加の場合の300倍に増加した。しかし、CO-H<sub>2</sub>混合気体の場合には、0.065mol%のO<sub>2</sub>を添加した時でも未添加の場合の1.8倍の増加にすぎなかったので、CH<sub>4</sub>と添加したO<sub>2</sub>との反応が関係していると考えられる。HCOOCH<sub>3</sub>は、照射とは関係なく室温でCH<sub>3</sub>OHとHCOOHを混合しても(4)式により生成する。



この研究の場合にも、O<sub>2</sub>を添加するとCH<sub>3</sub>OHの生成量が増加しているので、このCH<sub>3</sub>OHと照射で生成したHCOOHとの反応によって生成したHCOOCH<sub>3</sub>も含まれているのかも知れない。

G (HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) も HCOOCH<sub>3</sub> と同じ傾向を示して, 0.01 mol % の O<sub>2</sub> を添加すると未添加の場合の 25 倍に増加した。

G (H<sub>2</sub>O) および G (CO<sub>2</sub>) も O<sub>2</sub> の添加によって増加した。

#### References

- 1) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M, 7898, 21 (1978).
- 2) 杉本, 畑田, 日本化学会第 47 春季年会, 京都 (1983).
- 3) D. Bhattachaya, H. Y. Wang and J. E. Willard, J. Phys. Chem., 85, 1310 (1981).
- 4) S. Sugimoto, Int. J. Radiat. Isot., 34, 559 (1983).
- 5) S. Sugimoto and M. Nishii, JAERI - M, 83-126, 62 (1983).
- 6) スピックス・ウッツ共著, 阿部ら訳 放射線化学入門, 産業図書, (1967), P.182.
- 7) S. Sugimoto, M. Nishii and T. Sugiura, JAERI - M, 7898, 52 (1978).
- 8) S. Sugimoto and H. Hatada, unpublished data.



Table 11 Effects of irradiation time on the amounts of products from H<sub>2</sub>-CO-CH<sub>4</sub> mixture by  $\gamma$ -irradiation

Total pressure (Kg/cm <sup>2</sup> )		51.0	51.0	50.0	51.5	50.0	52.0	51.0
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.2
	CO (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.2
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	19.6
Irradiation condition	Time (hr)	12.27	24.78	51.68	71.50	95.00	235.68	686.73
	Temperature (°C)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	0.47	0.94	1.97	2.73	3.62	8.99	26.20
	(Mrad)	0.75	1.51	3.16	4.37	5.81	14.40	41.97
Product		(μmol/10% reactant NTP)						
CH <sub>4</sub>		—	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.35	0.96	1.82	2.48	5.69	4.65	9.67
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.88	1.42	2.58	2.70	5.93	7.06	23.24
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.13	0.27	0.20	0.44	0.51	0.93	0.95
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.12	0.22	0.18	0.30	0.41	0.70	2.11
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—	—	—	—	0.02
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.02	0.02	—	0.12	0.10	0.15	0.17
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		—	—	—	0.01	0.01	0.06	0.07
HCHO		8.35	10.55	15.57	13.48	26.71	37.72	109.33
CH <sub>3</sub> CHO		13.65	34.59	33.44	109.18	91.43	176.71	278.58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		1.67	5.28	6.37	13.57	10.53	11.13	36.79
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.59	1.04	0.90	2.97	2.67	4.47	12.64
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0.02	0.08	0.36	0.72	2.49	3.10	14.39
HCOOH		0.37	0.66	1.31	1.82	3.46	4.40	19.36
CH <sub>3</sub> COOH		—	0.23	0.51	3.50	13.19	17.73	46.85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	0.03	3.25	6.32	5.27	8.69	18.33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—	—	1.97	4.51	15.05
CH <sub>3</sub> OH		2.27	2.02	4.70	7.22	8.48	11.90	44.77
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.97	1.83	2.39	0.48	2.06	3.62	4.84
(HCO) <sub>2</sub>		1.39	2.04	3.22	6.95	6.83	14.54	33.32
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.90	1.67	1.85	6.24	3.37	7.38	16.58
HCOOCH <sub>3</sub>		0.23	0.42	0.32	2.11	0.35	0.48	3.59
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.03	0.05	0.03	0.25	0.13	0.39	1.16
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.08	0.15	0.08	0.59	0.21	0.20	0.89
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.04	0.15	0.17	0.37	0.41	1.11	1.05
trioxane		1.94	5.24	2.83	8.93	5.19	6.46	6.32
tetraoxane		0.31	0.55	0.41	1.28	0.68	2.09	4.57
Total organic product		36	72	86	201	207	340	714
H <sub>2</sub> O		67.93	62.06	50.04	347.72	46.30	93.40	417.52
CO <sub>2</sub>		4.57	4.89	10.24	36.39	20.15	24.72	22.19

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate, 0.09 Mrad·h<sup>-1</sup>.

Table 12 Effects of irradiation time on the G values of products from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture by  $\gamma$ -irradiation

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		51.0	51.0	50.0	51.5	50.0	52.0	51.0
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.2
	CO (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.2
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	19.6
Irradiation condition	Time (hr)	12.27	24.78	51.68	71.50	95.00	235.68	686.73
	Temperature (°C)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	0.47	0.94	1.97	2.73	3.62	8.99	26.20
	(Mrad)	0.75	1.51	3.16	4.37	5.81	14.40	41.97
Product	G value							
CH <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.066	0.090	0.082	0.080	0.14	0.045	0.032	0.032
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.16	0.13	0.11	0.087	0.15	0.069	0.078	0.078
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.025	0.025	0.0091	0.040	0.012	0.0093	0.0033	0.0033
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.023	0.020	0.0082	0.027	0.010	0.0069	0.0071	0.0071
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.0000066
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0037	0.0026	—	0.011	0.0026	0.0015	0.0058	0.0058
iso-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	0.00090	0.00022	0.00060	0.00023	0.00023
HCHO	1.58	0.99	0.70	0.43	0.65	0.37	0.37	0.37
CH <sub>3</sub> CHO	2.58	3.24	1.50	3.55	2.23	1.74	0.94	0.94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	0.31	0.49	0.28	0.44	0.25	0.11	0.12	0.12
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	0.11	0.097	0.040	0.092	0.065	0.044	0.042	0.042
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	0.0047	0.0074	0.016	0.023	0.070	0.030	0.045	0.045
HCOOH	0.070	0.062	0.059	0.059	0.084	0.043	0.067	0.067
CH <sub>3</sub> COOH	—	0.021	0.023	0.11	0.32	0.17	0.15	0.15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	—	0.0026	0.14	0.20	0.13	0.085	0.062	0.062
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	—	—	—	—	0.048	0.044	0.051	0.051
CH <sub>3</sub> OH	0.43	0.19	0.21	0.23	0.20	0.11	0.15	0.15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.18	0.17	0.10	0.015	0.050	0.035	0.016	0.016
(HCO) <sub>2</sub>	0.26	0.19	0.14	0.22	0.16	0.14	0.11	0.11
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>	0.17	0.15	0.083	0.20	0.082	0.072	0.056	0.056
HCOOCH <sub>3</sub>	0.043	0.039	0.014	0.068	0.0086	0.0047	0.012	0.012
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.0053	0.0047	0.0014	0.0083	0.0033	0.0038	0.0039	0.0039
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0.014	0.014	0.0038	0.019	0.0052	0.0019	0.0030	0.0030
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.0080	0.014	0.0078	0.012	0.010	0.011	0.0035	0.0035
trioxane	0.36	0.49	0.12	0.29	0.12	0.063	0.021	0.021
tetraoxane	0.058	0.052	0.018	0.041	0.016	0.020	0.015	0.015
Total organic product	6.9	6.8	3.9	6.5	4.8	3.3	2.42	2.42
H <sub>2</sub> O	12.87	5.82	2.25	1.62	1.13	0.92	1.41	1.41
CO <sub>2</sub>	0.86	0.46	0.46	1.18	0.46	0.24	0.075	0.075

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate, 0.09 Mrad·h<sup>-1</sup>.

Table 13 Effects of temperature on the amounts of products from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		51.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	CO (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Irradiation condition	Time (hr)	91.57	97.35	95.00	95.30	82.89	70.97
	Temperature (°C)	-72.0	1.0	50.0	100.0	150.0	200.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	2.27	2.42	3.62	3.63	3.16	2.71
	(Mrad)	3.64	3.87	5.81	5.82	5.06	4.34
Product		(μmol/10% reactant NTP/100 hr. irradiation)					
CH <sub>4</sub>		—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0	2.20	5.99	3.28	0.75	0.88
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		5.00	4.51	6.25	4.58	9.56	37.15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0	0.28	0.53	0.15	0.08	0.09
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0	0.08	0.43	0.27	1.17	17.33
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0	—	0.11	—	0.13	1.33
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0	0.04	0.11	—	0.75	6.30
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		—	—	0.01	—	0.46	2.07
HCHO		26.96	36.19	28.11	25.99	25.01	4.03
CH <sub>3</sub> CHO		41.88	56.58	96.24	61.07	26.62	5.24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		1.27	8.99	11.08	10.16	7.48	4.27
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0	2.93	2.81	4.63	2.14	0.92
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0	1.99	3.62	1.58	2.28	0
HCOOH		1.91	2.93	3.64	5.31	2.52	6.67
CH <sub>3</sub> COOH		5.36	4.81	13.88	41.83	22.74	25.46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0.01	0.71	5.55	10.32	10.30	17.19
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	0.08	2.07	4.81	5.97	6.70
CH <sub>3</sub> OH		8.34	8.47	8.93	34.20	17.76	114.55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		3.77	4.42	2.17	1.99	2.04	1.30
(HCO) <sub>2</sub>		6.86	5.24	7.19	12.31	15.04	18.22
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		4.96	3.60	3.55	3.39	6.19	5.04
HCOOCH <sub>3</sub>		0.39	0.77	0.37	0.10	5.52	5.52
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.09	0.08	0.14	0.02	0.17	0.08
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.04	0.01	0.02	0.09	7.20	2.89
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.30	0.30	0.43	0.67	0.33	0.32
trioxane		6.04	4.49	7.57	2.90	0	0
tetraoxane		1.04	0.69	0.72	1.32	0	0
Total organic product		120	157	221	240	182	290
H <sub>2</sub> O		20.94	2.39	48.73	49.86	84.35	349.18
CO <sub>2</sub>		4.46	20.45	20.15	75.36	14.00	6.10

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate,  $0.09 \text{ Mrad} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Table 14 Effects of temperature on the G values of products from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		51.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	40.0	50.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	CO (mol%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Irradiation condition	Time (hr)	91.57	97.35	95.00	95.30	82.89	70.97
	Temperature (°C)	-72.0	1.0	50.0	100.0	150.0	200.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	2.27	2.42	3.62	3.63	3.16	2.71
	(Mrad)	3.64	3.87	5.81	5.82	5.06	4.34
Product		(G value)					
CH <sub>4</sub>		—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0	0.078	0.14	0.076	0.017	0.020
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.18	0.12	0.15	0.10	0.22	0.86
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0	0.0095	0.012	0.0036	0.0019	0.0020
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0	0.0028	0.010	0.0063	0.027	0.40
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0	0.0			0.0029	0.031
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0	0.0014	0.0026		0.017	0.12
iso-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>				0.00022		0.010	0.048
HCHO		0.96	1.29	0.65	0.60	0.57	0.098
CH <sub>3</sub> CHO		1.49	2.02	2.32	1.42	0.60	0.12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.040	0.32	0.25	0.23	0.17	0.099
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0	0.10	0.065	0.10	0.049	0.021
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		0	0.025	0.060	0.036	0.062	0.0019
HCOOH		0.068	0.10	0.084	0.12	0.057	0.15
CH <sub>3</sub> COOH		0.19	0.17	0.32	0.97	0.51	1.01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0.00066	0.025	0.13	0.24	0.23	0.40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH			0.0031	0.048	0.11	0.13	0.15
CH <sub>3</sub> OH		0.29	0.30	0.20	0.79	0.40	2.66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.13	0.15	0.050	0.046	0.046	0.030
(HCO) <sub>2</sub>		0.24	0.18	0.16	0.28	0.34	0.42
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.17	0.13	0.082	0.079	0.14	0.11
HCOOCH <sub>3</sub>		0.014	0.027	0.0086	0.0023	0.12	0.12
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.0033	0.0029	0.0033	0.00056	0.0038	0.0019
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.0019	0.00052	0.00053	0.0021	0.16	0.067
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.010	0.011	0.010	0.015	0.0075	0.0074
trioxane		0.21	0.16	0.17	0.067	0	0
tetraoxane		0.037	0.024	0.016	0.030	0	0
Total organic product		4.6	5.6	5.2	6.5	4.9	9.5
H <sub>2</sub> O		0.74	0.085	1.13	1.16	1.96	8.12
CO <sub>2</sub>		0.16	0.73	0.46	1.75	0.32	0.14

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate,  $0.09 \text{ Mrad} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Table 15 Effects of ammonia addition on the amounts of products

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		50.0	42.0			
Concentration	CO (mol%)	40.0	40.5			
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	19.1			
	NH <sub>3</sub> (mol%)	0	0.010			
Irradiation condition	Time (hr)	95.0	91.07			
	Temperature (°C)	50.0	50.0			
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	3.62	3.47			
	(Mrad)	5.81	5.56			
Product		(μmol/10% reactant NTP/100 hr irradiation)				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		5.99	2.38			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		6.25	2.53			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.53	—			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.43	0.13			
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—			
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.11	—			
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.01	—			
HCHO		28.11	3.43			
CH <sub>3</sub> CHO		96.24	7.31			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		11.08	5.11			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		2.81	1.78			
HCOOH		3.64	1.61			
CH <sub>3</sub> COOH		13.88	—			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		5.55	0.25			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		2.07	0.34			
CH <sub>3</sub> OH		8.93	7.48			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	—			
(HCO) <sub>2</sub>		7.19	—			
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		3.55	4.38			
HCOOCH <sub>3</sub>		0.37	0.36			
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.14	—			
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.02	—			
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0.43	3.97			
trioxane		7.57	1.09			
tetraoxane		0.72	0.10			
Total organic product		221	45			
H <sub>2</sub> O		48.73	185.96			
CO <sub>2</sub>		20.15	18.88			

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa.; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate,  $0.09 \text{ Mrad} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Table 16 Effects of ammonia addition on the G values of products

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		50.0	42.0			
Concentration	CO (mol%)	40.0	40.5			
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	19.1			
	NH <sub>3</sub> (mol%)	0	0.010			
Irradiation condition	Time (hr)	95.0	91.07			
	Temperature (°C)	50.0	50.0			
Dose	(1020 eV/g)	3.62	3.47			
	(Mrad)	5.81	5.56			
Product		(G value)				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.14	0.076			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.15	0.059			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.012	—			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.010	0.0031			
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—			
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.0026	—			
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.00022	—			
HCHO		0.65	0.080			
CH <sub>3</sub> CHO		2.32	0.17			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.25	0.12			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.065	0.041			
HCOOH		0.084	0.037			
CH <sub>3</sub> COOH		0.32	—			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0.13	0.0059			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		0.048	0.0079			
CH <sub>3</sub> OH		0.20	0.17			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		—	—			
(HCO) <sub>2</sub>		0.16	0			
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.082	0.10			
HCOOCH <sub>3</sub>		0.0086	0.0084			
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.0033	—			
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.00053	—			
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.010	0.092			
trioxane		0.17	0.025			
tetraoxane		0.016	0.0024			
Total organic product		5.2	1.0			
H <sub>2</sub> O		1.13	4.33			
CO <sub>2</sub>		0.46	0.44			

Irradiation conditions; total pressure,  $4.9 \times 10^6$  Pa.; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate, 0.09 Mrad·h<sup>-1</sup>.

Table 17 Effect of oxygen addition on the amounts of products from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		50.0	51.5	48.5	50.5	48.5
Concentration	CO(mol%)	40.0	39.8	40.0	40.6	40.2
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	19.4	20.0	19.8	20.6
	O <sub>2</sub> (mol%)	0	0.010	0.057	0.16	0.53
Irradiation condition	Time (hr)	95.0	95.75	96.26	97.87	96.67
	Temperature(°C)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	3.62	3.65	3.67	3.73	3.68
	(Mrad)	5.81	5.85	5.88	5.97	5.91
Product		(μmol/10% reactant NTP/100hr. irradiation)				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		5.99	1.03	1.03	0.75	0.93
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		6.25	2.57	3.40	2.37	2.02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.53	0.13	0.13	0.12	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.43	0.10	0.10	0.12	0.03
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—	—	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.11	0.09	0.11	0.05	0.05
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.01	—	—	—	—
HCHO		28.11	13.26	8.93	4.31	7.12
CH <sub>3</sub> CHO		96.24	19.64	10.18	7.68	9.30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		11.08	22.90	14.22	7.90	10.33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		2.81	0.24	0.99	0.46	0.98
HCOOH		3.64	2.44	2.48	1.59	2.21
CH <sub>3</sub> COOH		13.88	9.74	5.71	3.12	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		5.55	3.73	4.51	1.92	3.81
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		2.07	0.51	0.94	0.83	3.05
CH <sub>3</sub> OH		8.93	32.14	55.26	30.00	25.35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		2.17	1.45	2.70	4.97	2.14
(HCO) <sub>2</sub>		7.19	4.35	3.46	1.27	3.22
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		3.55	4.13	2.64	3.11	3.06
HCOOCH <sub>3</sub>		0.37	110.83	97.99	44.35	93.99
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.14	9.02	10.57	5.06	6.20
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.02	—	0.50	0.03	0.56
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.43	0.04	0.17	0.01	0.13
trioxane		7.57	2.14	1.78	1.16	1.10
tetraoxane		0.72	0.37	0.20	0.46	0.30
Total organic product		221	248	234	126	183
H <sub>2</sub> O		48.73	43.05	66.07	109.18	96.47
CO <sub>2</sub>		20.15	26.85	29.12	58.45	78.17

Irradiation conditions; total pressure,  $4.95 \times 10^6$  Pa.; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate,  $0.09 \text{ Mrad} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Table 18 Effects of oxygen addition on the G values of products from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		50.0	51.5	48.5	50.5	48.5
Concentration	CO (mol%)	40.0	39.8	40.0	40.6	40.2
	CH <sub>4</sub> (mol%)	20.0	19.4	20.0	19.8	20.6
	O <sub>2</sub> (mol%)	0	0.010	0.057	0.16	0.53
Irradiation condition	Time (hr)	95.00	95.75	96.26	97.87	96.67
	Temperature (°C)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	3.62	3.65	3.67	3.73	3.68
	(Mrad)	5.81	5.85	5.88	5.97	5.91
Product		(G value)				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.14	0.024	0.024	0.017	0.021
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.15	0.064	0.079	0.054	0.046
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.012	0.0031	0.0031	0.0028	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.010	0.0024	0.0024	0.0029	0.00064
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—	—	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.0026	0.0022	0.0025	0.0012	0.0012
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.00022	—	—	—	—
HCHO		0.65	0.31	0.20	0.10	0.16
CH <sub>3</sub> CHO		2.32	0.46	0.23	0.17	0.21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.25	0.53	0.33	0.18	0.23
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.065	0.0056	0.028	0.010	0.023
HCOOH		0.084	0.057	0.057	0.036	0.051
CH <sub>3</sub> COOH		0.32	0.22	0.13	0.07	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		0.13	0.087	0.10	0.044	0.088
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		0.048	0.012	0.021	0.019	0.070
CH <sub>3</sub> OH		0.20	0.75	1.28	0.69	0.58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.050	0.034	0.062	0.11	0.049
(HCO) <sub>2</sub>		0.16	0.10	0.080	0.029	0.074
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.082	0.097	0.061	0.072	0.070
HCOOCH <sub>3</sub>		0.0086	2.60	2.27	1.02	2.16
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.0033	0.21	0.24	0.11	0.14
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.00053	—	0.011	0.00060	0.013
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.010	0.0095	0.040	0.00020	0.0033
trioxane		0.17	0.050	0.041	0.026	0.025
tetraoxane		0.016	0.0088	0.0046	0.010	0.0069
Total organic product		5.2	5.8	5.4	2.9	4.2
H <sub>2</sub> O		1.13	1.01	1.53	2.52	2.22
CO <sub>2</sub>		0.46	0.63	0.67	1.35	1.80

Irradiation conditions; total pressure,  $4.95 \times 10^6$  Pa.; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate, 0.09 Mrad·h<sup>-1</sup>.



Table 19 Effect of oxygen addition on the G value of products from CO-H<sub>2</sub> mixture

Total pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		51.5	51.0	50.0		
Concentration	H <sub>2</sub> (mol%)	50.5	50.0	49.9		
	CO (mol%)	49.5	50.0	50.1		
	O <sub>2</sub> (mol%)	0	0.010	0.065		
Irradiation condition	Time (hr)	99.01	96.42	96.86		
	Temperature (°C)	50.0	50.0	50.0		
Dose	(10 <sup>20</sup> eV/g)	3.65	3.55	3.56		
	(Mrad)	5.85	5.69	5.71		
Product		(G value)				
CH <sub>4</sub>		0.12	0.16	0.24		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.0006	—	—		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.0003	—	—		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		—	—	—		
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—		
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		—	—	—		
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		—	—	—		
HCHO		0.65	0.39	0.068		
CH <sub>3</sub> CHO		1.09	0.99	0.56		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		0.23	0.62	1.07		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		0.015	0.0046	0.0067		
HCOOH		0.016	0.032	0.037		
CH <sub>3</sub> COOH		—	—	—		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH		—	—	—		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		—	—	—		
CH <sub>3</sub> OH		0.20	0.12	0.15		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		0.016	0.095	0.057		
(HCO) <sub>2</sub>		0.084	0.044	0.046		
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub>		0.040	0.073	0.14		
HCOOCH <sub>3</sub>		0.26	0.24	0.46		
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		0.0047	0.0051	0.0064		
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>		0.026	0.040	0.11		
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		0.010	0.0040	0.0040		
trioxane		0.11	0.080	0.025		
tetraoxane		0.037	0.016	0.026		
Total organic product		3.1	3.1	3.17		
H <sub>2</sub> O		12.68	11.51	11.29		
CO <sub>2</sub>		0.29	1.20	1.35		

Irradiation conditions; total pressure,  $4.95 \times 10^6$  Pa.; charge of reactant, 0.15 mol; dose rate,  $0.09 \text{ Mrad} \cdot \text{h}^{-1}$ .

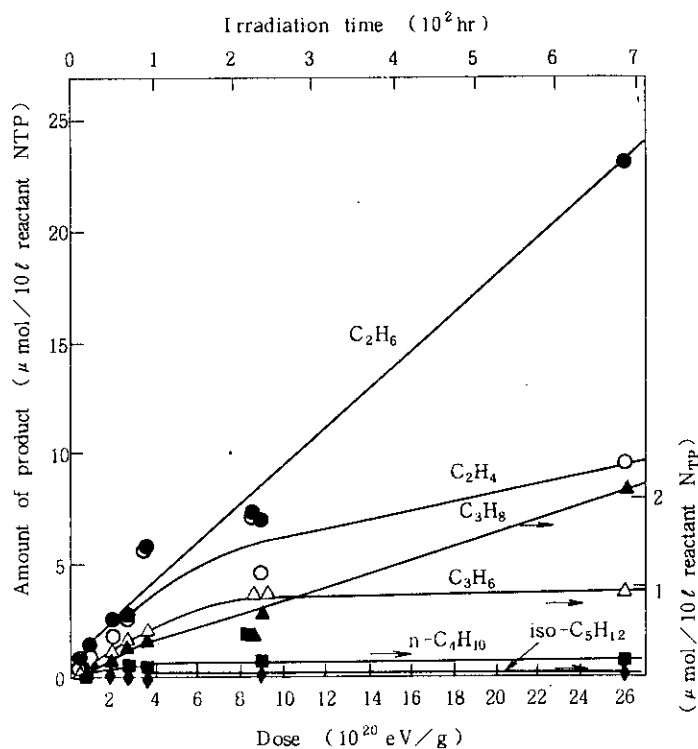


Fig. 24 Time-conversion curves of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture; total pressure of reactant, 4.0×10<sup>6</sup> Pa; CO content, 40 mol%; CH<sub>4</sub> content 20 mol%; radiation source, <sup>60</sup>Co; dose rate 0.09 Mrad·h<sup>-1</sup>.

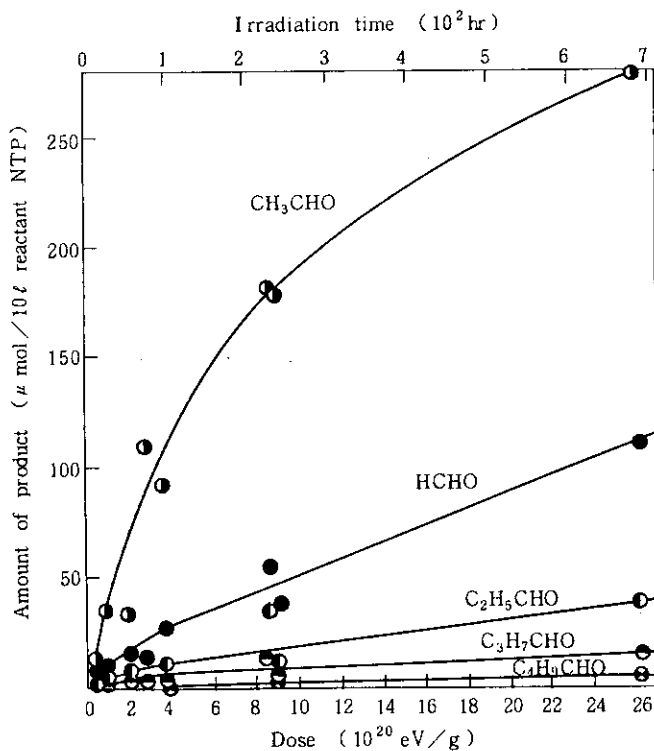


Fig. 25 Time-conversion curves of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture; irradiation conditions are the same as those of Fig. 24.

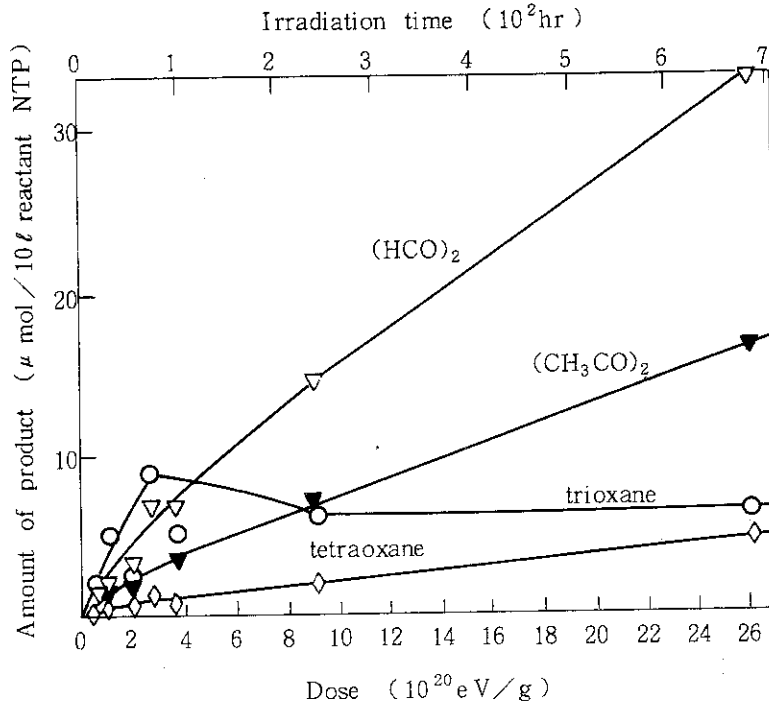


Fig. 26 Time-conversion curves of trioxane, tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture; irradiation conditions as the same as those of Fig. 24.

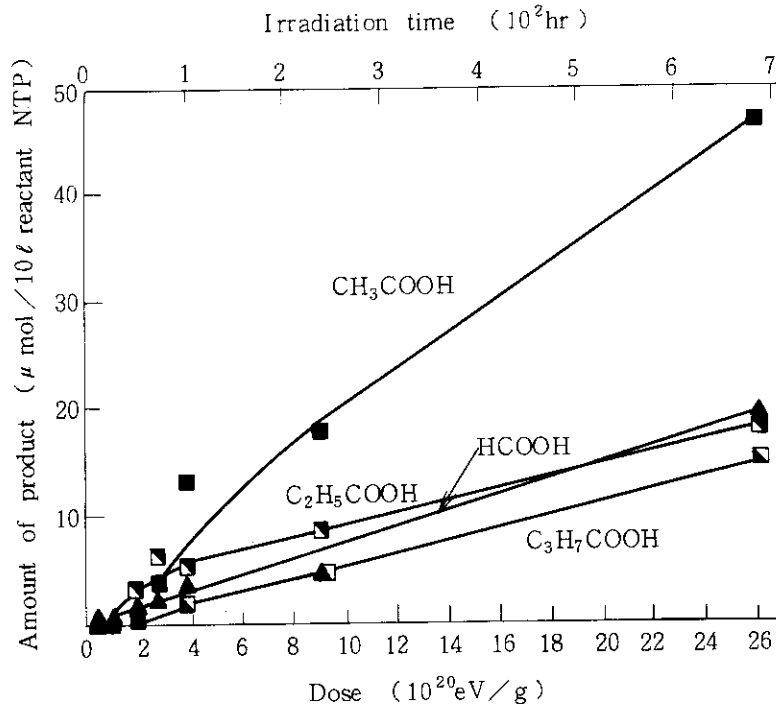


Fig. 27 Time conversion curves of carboxylic acids from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture; irradiation conditions are the same as those of Fig. 24.

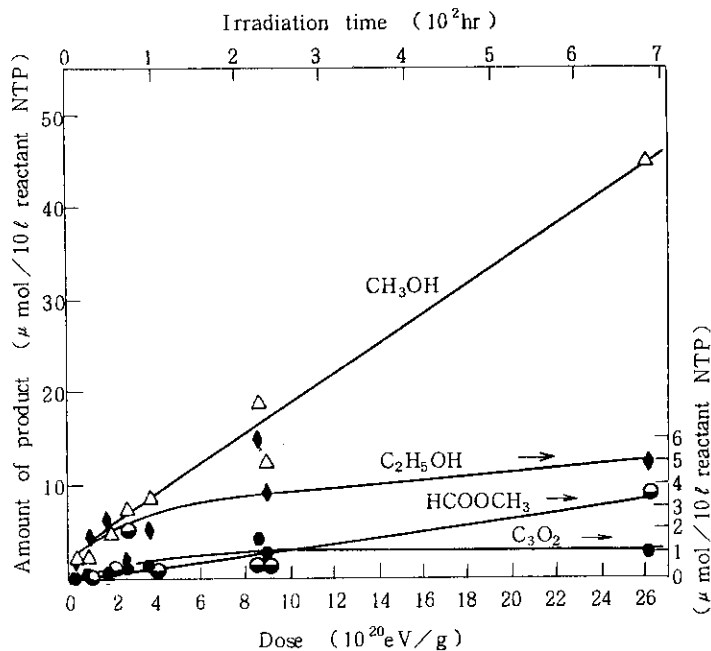


Fig. 28 Time-conversion curves of alcohols, HCOOCH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture; irradiation conditions are the same as those of Fig. 24.

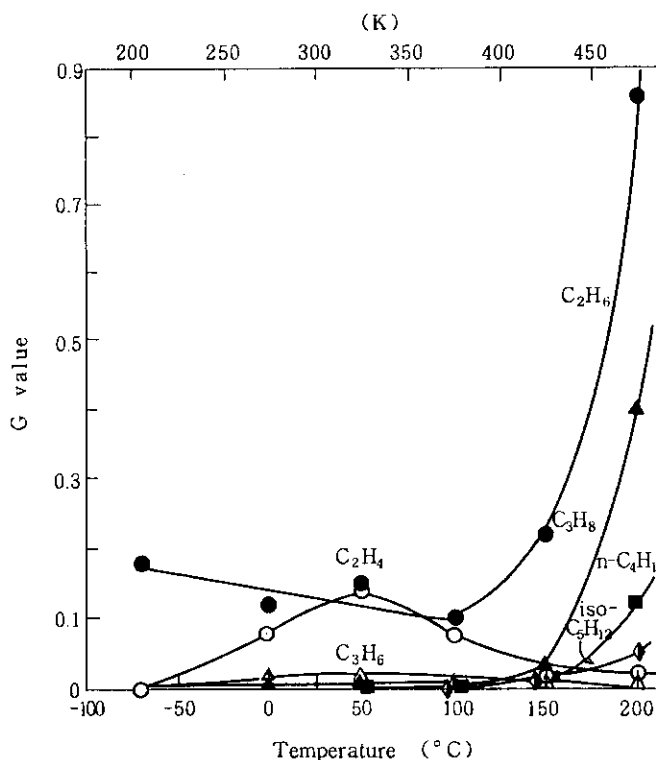


Fig. 29 G values of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of reaction temperature; irradiation conditions, total pressure of reactant,  $4.9 \times 10^6$  Pa; CH<sub>4</sub> content, 20 mol%, CO content, 40 mol%; dose,  $2.3 - 3.6 \times 10^{20}$  eV.g<sup>-1</sup>.

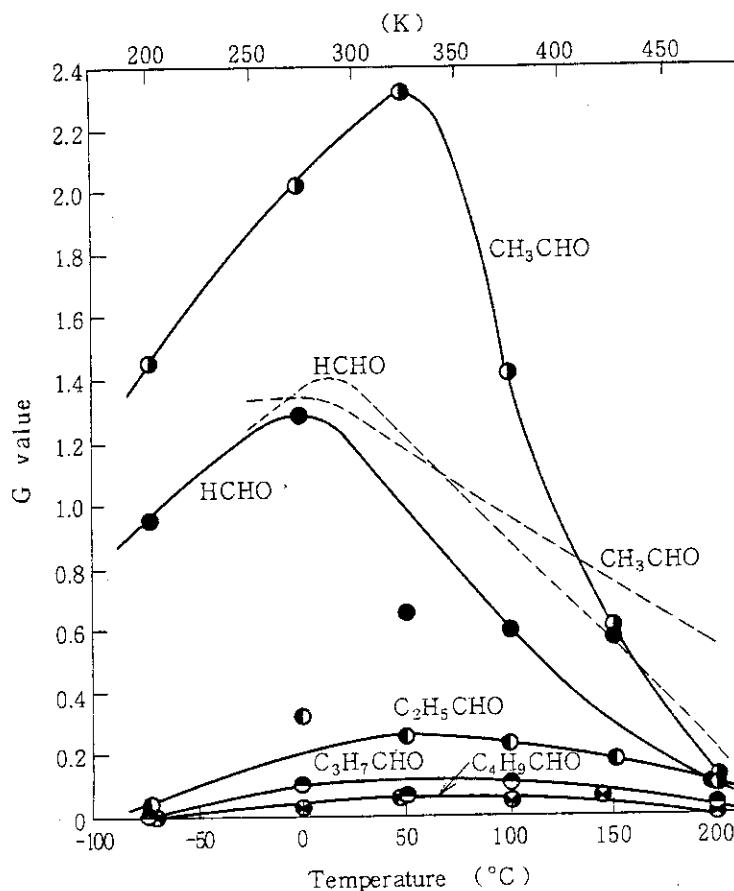


Fig. 30 G values of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of reaction temperature; irradiation conditions are the same as those of Fig. 29

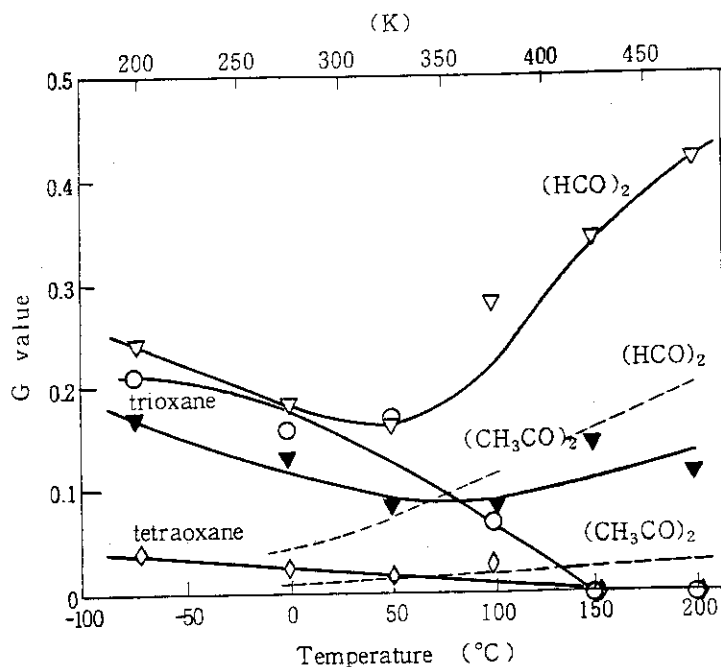


Fig. 31 G values of (HCO)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>, trioxane and tetraoxane from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of reaction temperature; irradiation conditions are the same as those of Fig. 29.

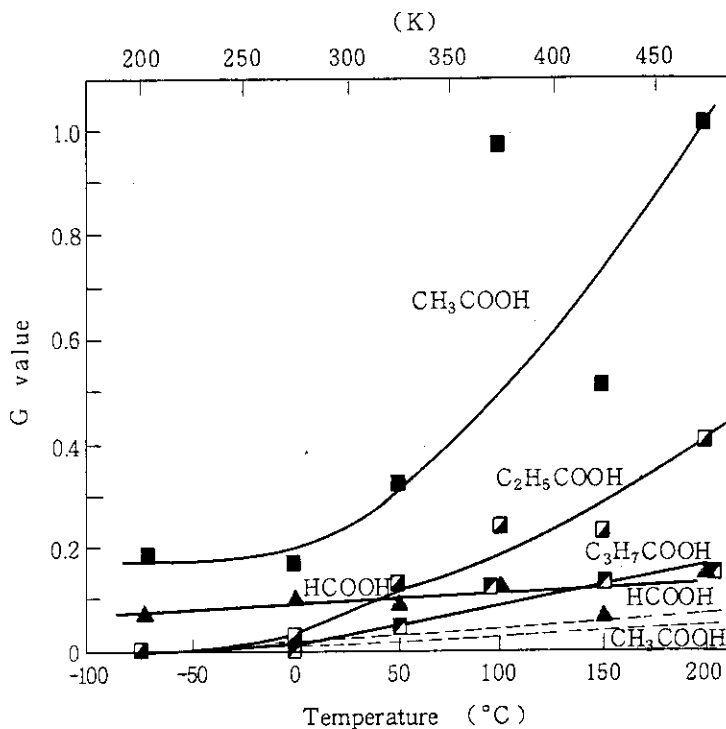


Fig. 32 G values of carboxylic acids from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of reaction temperature; irradiation conditions are the same as those of Fig. 29.

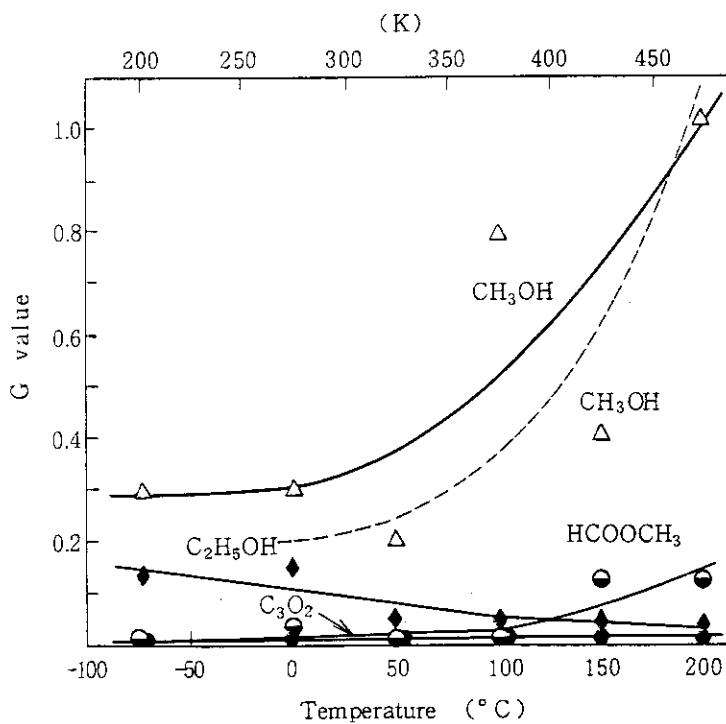


Fig. 33 G values of alcohols, HCOOCH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of reaction temperature; irradiation conditions are the same as those of Fig. 29.

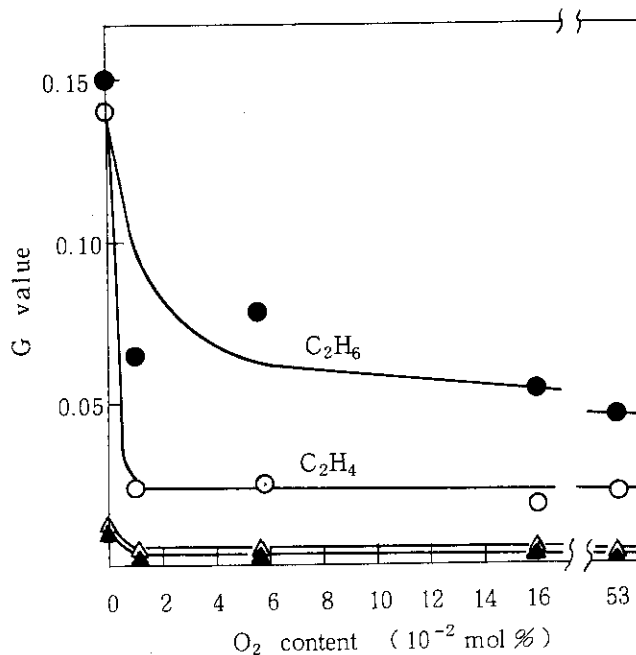


Fig. 34 G values of hydrocarbons from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of O<sub>2</sub> content; irradiation conditions; total pressure of reactant, 4.9×10<sup>6</sup> Pa, CH<sub>4</sub> content 20 mol%; CO content, 40 mol%; γ irradiation dose, 3.6×10<sup>20</sup> eV·g<sup>-1</sup>.

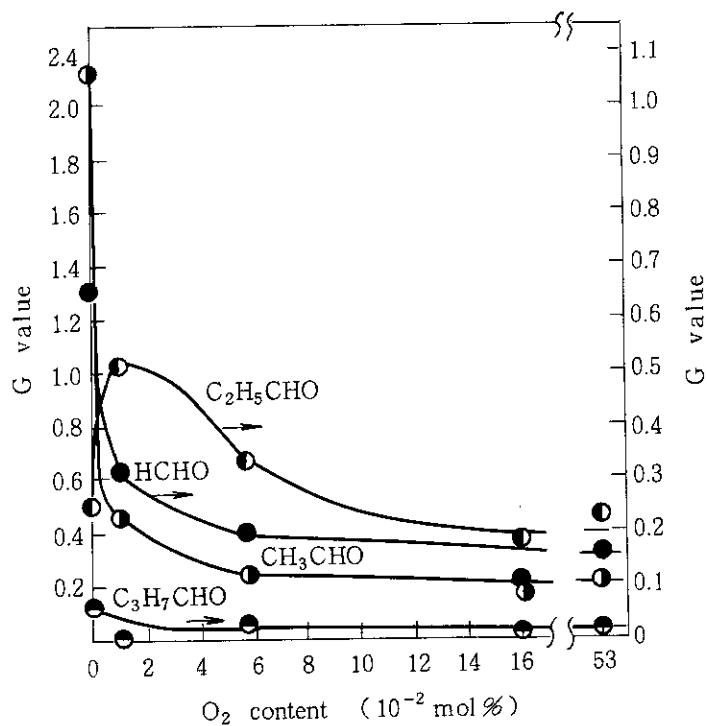


Fig. 35 G values of aldehydes from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of O<sub>2</sub> content; irradiation conditions are the same as those of Fig.34.

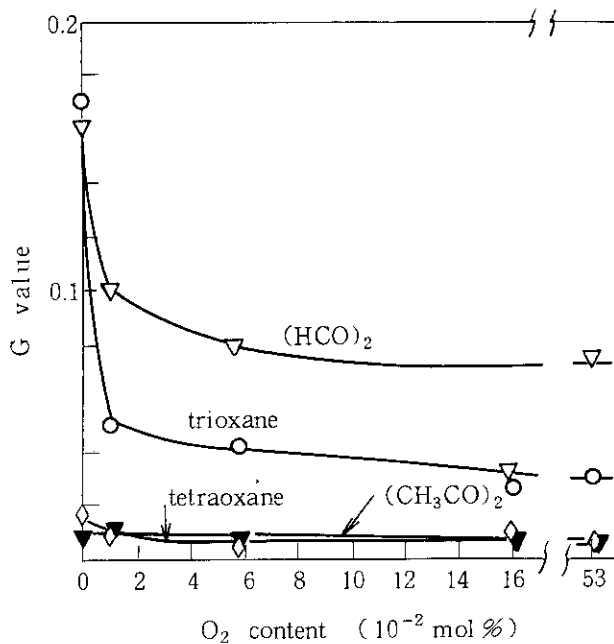


Fig. 36 G values of trioxane, tetraoxane, (HCO)<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of O<sub>2</sub> content; irradiation conditions are the same as those of Fig. 34.

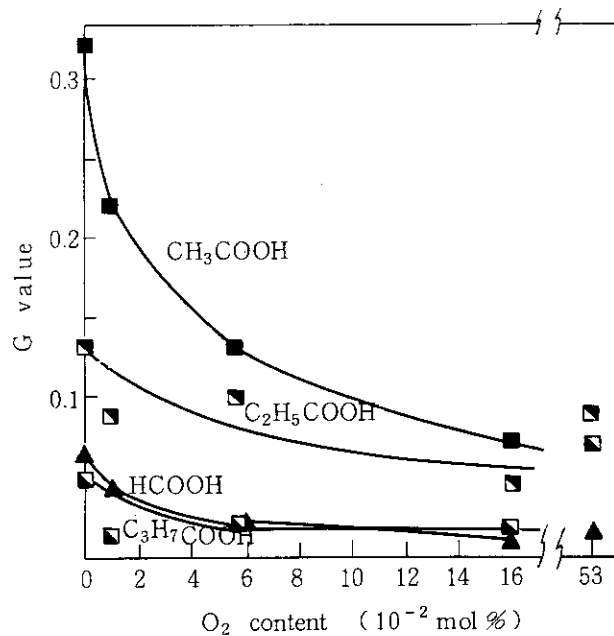


Fig. 37 G values of carboxylic acids from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of O<sub>2</sub> content; irradiation conditions are the same as those of Fig. 34.



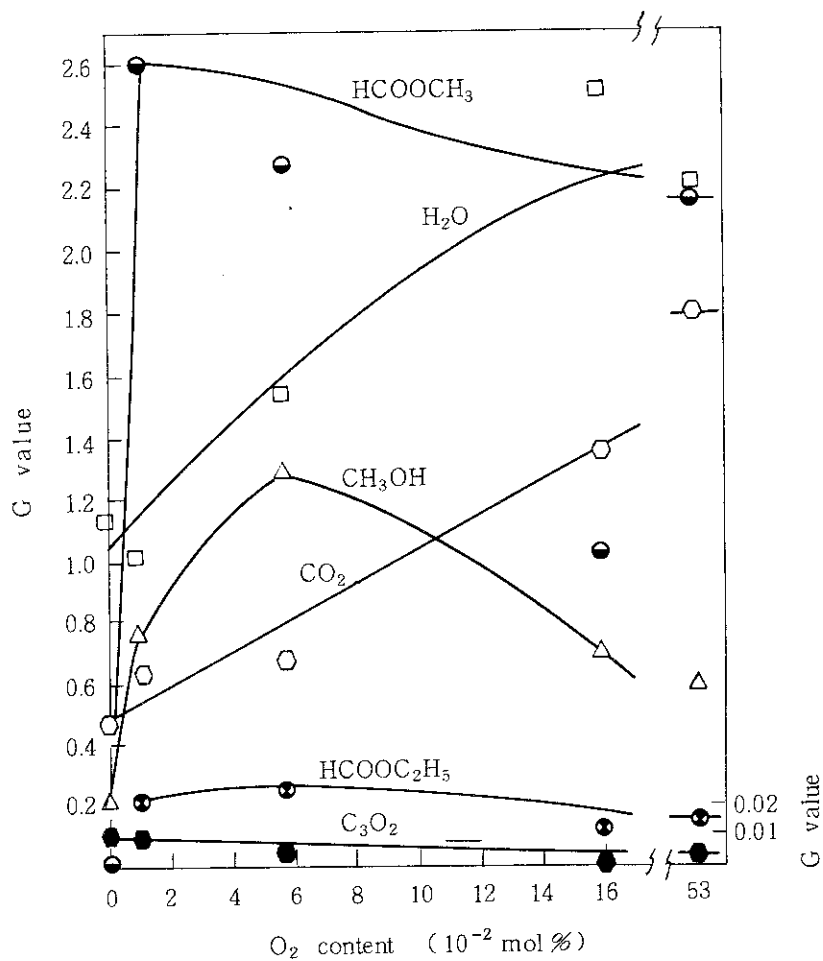


Fig. 38 G values of CH<sub>3</sub>OH, HCOOCH<sub>3</sub>, HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> from CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture as a function of O<sub>2</sub> content; irradiation conditions are the same as those of Fig. 34.

## 4. ま と め

CO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>4</sub>を添加して電子線またはγ線を照射し、生成物とそのG値をCH<sub>4</sub>を添加しないCO-H<sub>2</sub>混合気体の場合と比較した。

CO-H<sub>2</sub>混合気体にCH<sub>4</sub>を添加した場合に得られる生成物の種類は、CH<sub>4</sub>を添加しなかった場合と差異はなかったが、生成G値は、CH<sub>4</sub>添加により顕著に変化した。

混合気体に少量のCH<sub>4</sub>を添加すると、HCHOやHCOOHなど特定の生成物を除くほとんどの生成物のG値は増加した。特に著しかったのは、TrioxaneおよびTetraoxaneのG値であり、1 mol %のCH<sub>4</sub>の添加により添加しない場合の2.3倍および4.2倍に増加した。CH<sub>4</sub>添加量をさらに増加すると、CH<sub>4</sub>とCOとの反応によるものと考えられるCH<sub>3</sub>CHOおよびC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOなどのアルデヒド、およびCH<sub>3</sub>COOH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOHなどのカルボン酸の生成G値が顕著に増加した。CH<sub>4</sub>添加量を20 mol %とした場合には、これらアルデヒドおよびカルボン酸は、CO濃度15 mol %付近でG値が極大となった。

CO-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合気体に少量のNH<sub>3</sub>またはO<sub>2</sub>を添加して照射した実験から、CO-H<sub>2</sub>混合気体の照射により生成するCH<sub>3</sub>CHOとCH<sub>4</sub>添加による増加部分として生成したCH<sub>3</sub>CHOとは、異なる活性種が関与した反応によって生成したと考えられる結果が得られた。

本研究の遂行に当って、(現)大阪支所基礎過程グループ諸氏の多方面に渉る協力、および歴代の大阪研究所長および支所長の懇切な指導と助言を得ることが出来た。こゝに記して謝意を表します。