オルソ・パラ水素

—その濃度比測定とオルソ水素濃縮について—

永野 弘*・石井寿一**

*東京大学物性研究所 東京都港区六本木7-22-1

**日本酸素(株)技術研究所 神奈川県川崎市塚越4-320

(1969年5月15日 受理)

Ortho Para Hydrogen

—The Measurement of Ortho Hydrogen Concentration, Ortho-Para Conversion and the Enrichment of Ortho Hydrogen—

Hiroshi NAGANO* and Juichi ISHII**

*The Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo

**Research and Engineering Depart., Japan Oxygen Co., Ltd., 4-320 Tsukakoshi, Kawasaki-shi, Japan

(Received May 15, 1969)

Two thermal conductivity methods, a batch method and a continuous flow method have been developed for the measurement of ortho (para) hydrogen concentration. Experimental studies of ortho-para conversion and ortho hydrogen enrichment by selective adsorption and desorption method are discussed.

1. はじめに

水素分子は、その原子核のスピンのそれぞれ $1/2$ なので、分子の全スピン S は 0 、すなわち逆平行スピンか、あるいは 1 、すなわち平行スピンのどちらかである。スピン S を持った状態の重み g_s は $2S+1$ であるから $S=0$ の状態はパラ状態と呼ばれているが、 $g_s=1$ であり、 $S=1$ の状態であるオルソ状態では $g_s=3$ である。

水素分子では構成原子が同等なために、波動関数 ψ は二つの原子に対して逆対称でなければならない。さて波動関数の振動部分 ψ_{vib} および電子部分 ψ_{el} は、基底状態では対称であるが、スピン関数 ψ_s はパラ状態に対応する ψ_s は逆対称であるが、オルソ状態に対応する ψ_s は対称である。回転波動関数 ψ_{rot} は回転量子数 J が偶数か奇数であるかに従って、それぞれ対称であるか、逆対称である。

すでに述べたように、全体の波動関数は逆対称でなければならないことから、

$$\text{パラ水素} \quad S=0 \quad j=0, 2, 4, \dots \quad g_s=1$$

オルソ水素 $S=1 \quad j=1, 3, 5, \dots \quad g_s=3$
と与えられる。

両者の水素ガス中の存在比 r は、次のように与えられる。

$$r = \frac{N_o}{N_p} = \frac{\sum_{j=\text{奇}} 3(2j+1)e^{-\theta/T \cdot j(j+1)}}{\sum_{j=\text{偶}} (2j+1)e^{-\theta/T \cdot j(j+1)}}$$

ここに θ は分子の慣性能率から得られる回転の特性温度である。式から $T \rightarrow 0$ の時 $r \rightarrow 0$ 、 $T \gg 0$ の時 $r \rightarrow 3$ と与えられる。図1はこの存在比と温度との関係を示したもので、常温で75%がオルソ水素であるが、水素の沸点 20.4°K では平衡状態では0.21%オルソ水素、99.7%パラ水素となっている。

しかし、通常、触媒を使わないと平衡濃度比にオルソ・パラ転換する時間が非常に長くなるために、時間のある程度限ったあいには、転換は行なわれ難いと言え、別々の2種のガスの混合として取り扱うことができる。

オルソ水素、パラ水素に関しての相違、たとえば蒸気圧と温度との関係はその濃度によって違うが、大

Fig. 1 Equilibrium concentration of para Hydrogen.

Fig. 2 Rotational specific heat of Hydrogen molecule.

な相違として、次のものを挙げることができる。すなわち図2のごとく回転に伴う比熱の温度変化、および充分低温になった時にパラ水素は $j=0$ であるのに、オルソ水素は $j=1$ に相当する回転エネルギーを持っていることである。このことは、パラ水素だけの液体水素の方が、Normal 水素 (ortho 3: para 1) の液体水素よりも遥かに冷却能力が大きいことを示している。

2. オルソ・パラ含有率の測定方法

水素の $o\text{-H}_2$ $p\text{-H}_2$ の含有割合の測定法としては、 $o\text{-H}_2$ と $p\text{-H}_2$ の比熱の相違が、直接熱伝導度の相違となっているので研究の初期より熱伝導度の違いを利用する方法が用いられてきている。しかも液体窒素温度付近で測定する。その理由は第3図に示すように、ほぼ 100°K において o - と p - の熱伝導度の差が最も大きいからである。しかし、常温で連続的に測定する方法もある。筆者は liq. N_2 中に浸したピラニー管を用いた batch 式測定装置¹⁾と、連続測定装置²⁾を自製し、 o - p - 含有率を測定した。

2.1 ピラニー管を用いた測定装置 (写真1)

真空計用に用いるピラニー管2本を liq. N_2 に浸す。ピラニー管のフィラメントはタングステン線で、

Fig. 3 Heat-conductivity ratio of para Hydrogen to normal Hydrogen.

Photo. 1 Apparatus for measurement of $o\text{-H}_2$ concentration.

常温の抵抗値は約25Ωである。真空ポンプにて両管球中の空気を排気した後冷却し、両方にボンベよりの標準ガス (後に詳述) を入れ 40 mm Hg ab の圧力にして、電気回路 (第4図) のブリッジ電流を流し、図中の 1 Ω の可変抵抗を回して galvanometer に電流が流れないようにバランスさせた後、片方の管中を o -, p - 未知の H_2 ガスで置換すると、 $p\text{-H}_2$ の含有率に応じてガルヴァが振れる。 $p\text{-H}_2$ 含有率とガルヴァの振れの関係は第5図に示す。使用したガルヴァの電流感度は $5 \times 10^{-7} \text{ A}$ で、臨界制動抵抗は 800 Ω であるが、3 kΩ に落して使っている。 $p\text{-H}_2$ についての電圧感度を計算するとブリッジ電流 $I=360 \text{ mA}$ で 0.31 mV/% $p\text{-H}_2$ で、アメリカの報文¹⁾の電圧感度 (0.045 mV/% $p\text{-H}_2$) より1桁良かった。

Fig. 4 Electronic circuit for $p\text{-H}_2$ measurement.

Fig. 5 Curve for Galvanometer scale and $p\text{-H}_2$ concentration.

なお、測定時の圧力 40 mm Hg は、ピラニゲージの特性上、圧力計としての測定範囲外であり、圧力の影響はほとんどない。

2.2 連続測定装置 (写真 2, 3)

少量のガスを流しながら、室温付近の温度で連続的に測定する方法である。ガスのフロー・シートを第 6 図に、電気回路を第 7 図に示す。恒温槽 e のヒーターおよび cell f の入った恒温室 (air bath) の controller により、所定の温度に保っておく。初め、 c のコックを閉じ、 a 、 b を開き両流路にポンプよりの標準ガスを流し、電気回路をバランスさせる。その後、コック b を閉じ、 c を開いて、 c 未知のガスを導入し、ポテンシオメ

Photo. 2 Apparatus for continuous flow method.

Photo. 3 Measuring cell in air bath.

ーターの起電力より $p\text{-H}_2$ の含有率を測定する。起電力と $p\text{-H}_2$ 含有率の関係を第 9 図に示す。

cell の構造は 55 mm 角の真鍮ブロックに二つのガス流路を穿ち、各流路に第 8 図のように 2 個の洞を設けて上方からタングステン線条を張ったフィラメント

Fig. 6 Diagram of continuous flow method.

Fig. 7 Electronic circuit for continuous flow method.

Fig. 8 Measuring cell

をネジ込んである。このような構造にすると主流の流速の影響は少なく、しかも常にガスは置換されるのでレスポンスも比較的早い。フィラメントは30W電球より取り出したもので約 $28\ \Omega$ の抵抗を有する。 $-3\sim+10\text{ mV}$ のポテンシオメーターを使用し、ブリッジ電流 140 mA の場合の電圧感度は $0.033\text{ mV}/\%$ $p\text{-H}_2$ と計算される。

なお測定時の諸条件は、ガス流量 55 cc/min 、恒温槽の温度は $30\sim31^\circ\text{C}$ 、cell の温度は 32°C 静圧は水柱 12 cm 、両流路の温度差は 0.4°C 以内である。

2.3 補 正

当初、電解水素ポンペを $n\text{-H}_2$ として、また活性炭などの触媒により、 liq. N_2 および liq. H_2 温度で転移させたガスを、それぞれ各温度における平衡値、すなわち、 77°K では 50% 、 20°K では 99.7% として、補正カーブを作成した。この場合、電解水素中の微量不純物としての O_2 や水分が、 H_2 と熱伝導度が常温で 1 桁

Fig. 9 Curve for electric voltage to $p\text{-H}_2$ concentration of continuous flow method.

近く違うためかなり影響を与えることは注意を要する。もっともよい方法は一旦液化して精製した水素を再びボンベへ充填し、数カ月以上長期間放置し、完全に $n\text{-H}_2$ に戻したものを標準ガスとするとよい。

3. オルソー→パラ転移

3.1 液貯蔵時の転移

通常の方法で水素を液化し、容器に貯蔵しておくとき、液状で $o\rightarrow p$ 転移を起こす。これについては古くから種々報告されていて、最近でも報告が多い³⁾⁴⁾⁵⁾。転移の際は転移熱を発生し、その熱量は同じ 1 mol 当りの蒸発潜熱の約 1.5 倍である。なお、各温度における転移熱の変化を第10図に示す。

Fig. 10 Heat of $o\text{-H}_2\rightarrow p\text{-H}_2$ conversion.

このため、液貯蔵時に転移が起きると、転移熱による蒸発量だけ損失が増えるので、初めから $p\text{-H}_2$ に転移したものを貯えることが長期の貯蔵や宇宙ロケット搭載などの場合に有利である。

筆者が液体水素を金属二重魔法瓶に貯え、蒸発ガスを測定して $o\rightarrow p$ 転移の様子を測定した結果を第11

Fig. 11 Change of concentration of $o\text{-H}_2$ ($p\text{-H}_2$ increase) of liquid Hydrogen in storage Dewar vessel.

図に示す。液化器には liq. N_2 温度付近に活性炭等の精製器が入っていることが多いが、その場合はその温度における平衡値50%に近い組成で液化される。

液状での転移速度は初め速く、徐々に遅くなる。この理由は $o \rightarrow p$ 転移は paramagnetic (常磁性の) 物質の介在により起こるが、液体水素中では $o\text{-H}_2$ 自身が常磁性であるため触媒となり、他の $o\text{-H}_2$ 分子を転移させる。このため転移が進むと $o\text{-H}_2$ が減ってくるので転移は遅くなる。

転移の速度式は

$$-\frac{dx}{dt} = kx^2 \quad \begin{array}{l} x \cdots \cdots o\text{-H}_2 \text{ の濃度,} \\ k \cdots \cdots \text{Const.} \end{array}$$

で表わされるので、これより

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt \quad \begin{array}{l} x \cdots \cdots \text{時刻 } t \text{ での } o\text{-H}_2 \text{ 濃度} \\ x_0 \cdots \cdots \text{初濃度} \end{array}$$

となる。この式に従って、第11図の結果を第12図に整理した。直線の勾配より k を求めると、75% $p\text{-H}_2$ 辺までは $k = 13 \times 10^{-5}$ となり、それ以上高濃度のところでは 10×10^{-5} となっている。

この理由は、直接液の濃度を測らずに蒸発ガスを測

Fig. 12 Relation between $1/o$ and time.

定したので、ガスの混合によるものと思われる。なお、Farkas⁶⁾ によると $k = 11 \sim 13 \times 10^{-5}$ となっている。

3.2 触媒による転移 (写真4)

(1) 活性炭

活性炭が触媒作用をするのは活性表面の不飽和の電子価によるので、常温で (O_2 以外の) ガスを吸着させることは触媒能力を低下させる。

筆者が行なった活性炭の転移能力の測定例を第13図および第14図に示す。liq. N_2 , liq. H_2 で冷却した活性炭容器に H_2 ガスを流して転移させ、ガス量を増して触媒層のガス速度を増しつつ

$p\text{-H}_2\%$ が低下するまで測定した。なお、第13図では、事前の再生操作後に常温で O_2 ガスを吸着させたが、

Photo. 4 Cryostat for $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$ conversion.

Fig. 13 $o\text{-H}_2$ - $p\text{-H}_2$ conversion at liq. N_2 temperature with charcoal.

Fig. 14 $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$ conversion at liquid Hydrogen temperature with charcoal.

その圧力を、100, 50, 0 mm/Hg と変えて O_2 (常磁性) の影響をみた。

両図とも限界流量と見られるところで、実際の触媒層に滞留する時間を計算した。

(2) 酸化鉄 (水酸化鉄ゲル)

活性炭以外の優れた触媒として、 Fe_2O_3 触媒が知られている^{7,8)}。筆者も同触媒を調整して転移測定を行なった。この鉄触媒は作り方の適否により能力が著しく異なる。塩化第二鉄と苛性ソーダより調整するが、調整後塩素イオンを完全に洗い流すこと、およびゲルの加熱焼成の操作に注意が必要である。

Fe_2O_3 触媒を用いて liq. N_2 , liq. H_2 温度での転移を行なった結果を第15図、第16図に示す。両図ともに活性炭の場合と同様、限界流量より計算される

Fig. 15 $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$ conversion at liquid N_2 temperature with Fe_2O_3 .

Fig. 16 $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$ conversion at liquid Hydrogen temperature with Fe_2O_3 .

滞留時間を記した。それぞれ活性炭の場合の約 $1/10$ である。すなわち Fe_2O_3 触媒*は活性炭の10倍の転移能力がある。

なお、最近更に強力な転移触媒が開発されたとの報告がある^{9,11)}。

4. オルソ水素の濃縮

すでに最初に記したように (第1図参照) いかに高温の下でも75%より $o\text{-H}_2$ の多い平衡値は存在しない。これを濃縮する可能性は二、三あるがまず精留による分離は比揮発度が極めて小さいため、常圧で理論段にして100段以上を必要とし不可能である。熱拡散による方法は可能性はあるが liq. N_2 温度に冷してもかなりの長さの拡散管を必要とする。選択吸着による法では、liq. H_2 温度で吸着剤を用いて選択的に $o\text{-H}_2$ のみ吸着させ、それを脱着してかなりの高濃度まで濃縮可能であると報告されている⁹⁾。

筆者も選択吸着による $o\text{-H}_2$ の濃縮を試みた。使用する吸着剤についてはアルミナゲルがもっとも選択吸着能力がある¹⁰⁾ので、アルミナゲルを用いた。鉄分の少ないものが望ましい。米国 Hershaw Chemical 社のアルミナゲルで、 Al_2O_3 99% 以上、 Fe_2O_3 0.008% のものを使用した。ガスの流路図を第17図に示す (写真5)

150°C にて一昼夜再生したゲル約 40 gr を内筒に入れ半田付けした後、第17図のごとく接続して排気し、更にヒーターを入れて 20~35 watt にて加熱し、1 mm/Hg 以下に減圧し、3~4時間にわたり再生。冷却後、上方のコック a, b を閉め、liq. N_2 で予冷後排

* 触媒の製法については田村正平氏の方法による

Fig. 17 Apparatus for o -H₂ concentration.

気系より外し liq. H₂ を汲み出し、再接続排気後空気の漏れ込みのなかったことを確認して、H₂ ガスを三方コック c より導入し、Cryostat 上方の微調ガラスコック a を開いて吸着させ、コック f は閉じ b を開けトラップ右方の微調コック g と a とで所定の圧力に保ちつつ、H₂ ガスを流す。分析コック h とピラニーを用いた o - p -測定装置とを真空ゴム管で接続、一定時間ごとにピラニー側へ吸い出して分析、被吸着後のガスの o - p 含有率を測定(第1表)し、この値が

Table 1 Condition of p -H₂ adsorbed on bed

吸着開始後	被吸着後の o - p - 圧力 (mm Hg ab)	
3 min	54% p -H ₂	>100~70
8	26	> 70~55
15	25.5	> 50
21	25	50

一定に近づいたところで flow を止め、直ちに1分間排気後ヒーターを入れる。Cryostat のコック b は閉め、コック a を全開、マンメーターにて圧力をみながら予め真空にしていたガス採取瓶に採る。三方コック d を閉じ、新しい瓶に接ぎ換えた後、コック c を開

Photo. 5 Apparatus for o -H₂ concentration.

け排気1分間隔で脱着ガスを採取した。

75%以上の o -H₂ の補正は liq. N₂ 温度の平衡値と n -H₂ 点とを結ぶ線を延長した。

この補正カーブを用いて結果を整理すると第2表のごとくなる。

Table 2 Results of desorption

採取時 (加熱開始後)	ヒーター電流 (watt)	o -H ₂ 濃度	Vol (cc (N.T.P))
1分	0.5 A (25W)	86.5%	105
2	" (")	90.5	185
3	" (")	92.0	180
4	" (")	91.5	110
5	" (")	92.5	90
6	" (")	92.3	75

これをグラフにプロットしたのが第18図である。これらより筆者らが得た o -H₂ rich ガスの組成は最高92% o -H₂ である。なお、前記米国の報文では加熱後3~4分で95% o -H₂ を得ているがその後は純度が落ちるという結果が出ている。筆者らの場合、Cryostat の dead volume が多すぎたこと、ヒーターが強すぎたなどのために、ピークが、前後のガスと混合して出

Fig. 18 $o\text{-H}_2$ desorption and its concentration change with time.

なかったことが考えられる。

なお上記報文では、この脱着ガスをもう一つのゲルに吸着させ、更にもう一段脱着吸着をし、計3段の濃縮により最高99%の $o\text{-H}_2$ を得ている。

吸着時の圧力に関しては、選択吸着は単分子吸着層において行なわれ、それ以上の吸着ガスはピークの現われるまでの時間を増すのみであるとの理由で50 mm Hg が良いとされている。筆者も 100, 65, 50 mmHg の各圧力で試みた。

詳細は省略するが、65, 50 mmHg の場合はほとんど変わりなし、100 mmHg の場合の最高濃度は 89 %

Table 3. Change rate of $o\text{-H}_2$ concentration with time

測定時	(Start) 採取直後 (第2表)	after 3 days	after 6 days
サンプル No. 1	86.5% $o\text{-H}_2$	86.5	86.5
2	90.5	89.5	88.5
3	92.0	90.5	90.0
4	91.5	91.5	90.0
5	92.5	91.0	91.0
6	92.3	91.5	91.0

$o\text{-H}_2$ であった。

上記により、濃縮した水素はガラスの補集瓶に実際は約 300~500 mmHg ab の減圧下で得たもので、常温に保存して置けば空気の漏れ込みのない限り、 $o \rightarrow p$ 転移はほとんど起こらないはずであるが、実際には多少転移する。この経日変化の測定結果を第3表に示す。

6日間放置した後、最大2%転移している。これは補集瓶の接ぎ換えの時、三方コックとの間の空気を完全に排気し切れず、極くわずかに残留したためではないかと思う。

5. おわりに

液体水素の取扱いに関連して、水素のオルソパラ転換オルソ水素濃縮等を行なった。これらの研究に際し、東大工学部大島恵一先生、東大物性研究所田村正平氏他の諸兄に色々ご助力いただいたことを感謝する。

参考文献

- 1) E.R. Grilly: R.S.I., **24** (1953) 72
- 2) D.H. Weitzel and L.E. White: R.S.I., **26** (1955) 290
- 3) A.H. Larsen, F.E. Simon and C.A. Swenson: R.S.I., **19** (1948) 266
- 4) E.R. Grilly: R.S.I., **24** (1953) 1
- 5) C.L. Newton: Cryo. Engr. News, Sep. 24 (1967)
- 6) A. Farkas: *Ortho-hydrogen, para-hydrogen and heavy-hydrogen*, Cambridge University Press, 1935
- 7) D.H. Weitzel, J.W. Draper, W.V. Loebeinstein, and D.E. Park: N.B.S. Report 5046
- 8) D.H. Weitzel and D.E. Park: R.S.I., **27** (1956) 57
- 9) C.M. Cunningham, D.S. Chapin and H.L. Johnston: J.A.C.S., **80** (1958) 2382
- 10) C.M. Cunningham and H.L. Johnston: J.A.C.S., **80** (1958) 2377
- 11) G.E. Schmauch and A.H. Singleton: I.E.C., **56** (1964) 20