電子ビーム照射による CO_2 ガス反応の研究[†]

伊 藤 義 康* 石 渡 裕** 田 村 雅 貴**

Study of Gas Reaction by Electron Beam Irradiation

by

Yoshiyasu ITOH*, Yutaka ISHIWATA** and Masataka TAMURA**

In a batch system with an electron beam irradiation, experiments have been carried out for accelerating chemical gas reactions. Carbon dioxide (CO_2) is a low free energy compound, and either a high energy input of electron beams or a use of other high free energy reactants is needed for radiation chemical reactions. In this paper, the effects of content of added gas elements and an exposure dose of the electron beam irradiation on the CO_2 gas reactions were investigated by monitoring the variations of gas temperature and gas pressure. As a result, there was a tendency that the CO_2 gas reactions with an added acetylene gas (C_2H_2) increased with increasing the content of C_2H_2 , the exposure does of electron beams and the gas temperature. Also, in this experiment, it was confirmed that carbon monoxide, methanol and some solid polymer could be produced under the condition of room temperature and atmospheric pressure.

Key words: Electron beam irradiation, Gas reaction, Carbon dioxide, Carbon monoxide, Methanol, Polymer

1 緒 言

電子線照射の工業分野への適用は、溶接、切断、表面硬化熱処理を始めとする加工熱源としての利用が、現状では最も広く進められている。これは電子線が磁場によって制御可能であり、高密度の熱源を得ることが容易である特徴を生かしたものである。一方、電子線照射を利用した新しい試みとして高分子材料の架橋、医薬品や食品の殺菌、バイオマス分野への適用などが検討され、この方面でも既にいくつかの分野においては実用化が進められている¹⁾。また、最近では地球規模での環境問題が問題視される中で、排ガス、排水、汚泥などを対象とした電子線照射による処理が新技術として注目を浴びつつある²⁾。このような電子線照射により化学反応を促進させる方法は、従来の化学反応のほとんどが高温、高压下で化学反応を促進させるのと比べてクリーンであり、設備、コストなどの面でも多くの利点を有すると考えられる。すなわち、電子線照射により化学反応を促進させるという方法は興味深く、将来発展する可能性を有すると思われるが、必ずしも十分な検討が加えられているとはいえないのが現状である。

一方、地球温暖化に関して火力発電プラントから排出される CO_2 に関して分離・固定化の研究開発が始められている^{3), 4)}。この CO_2 は地球上に豊富に存在することから、電子線照射により有益な物質に化学変換できれば非常に有効である。

以上より本研究では化学的に安定な CO_2 ガスに注目し、電子線照射による化学反応について基礎的検討を加えることを目的とする。すなわち、 CO_2 ガス単体、あるいは水素供給源ガスを添加混合し、電子線照射を行う

実験を実施し、ガス反応による生成物の確認と、生成量に及ぼす電子線照射線量など諸因子の影響について検討を加えた。

2 実 験

2・1 実験方法

電子線照射試験は Fig. 1 に示すように、静電加速方式の電子線発生装置（日新電機製 EPS-750）下部に、 CO_2 と水素供給源ガスとの混合ガスを閉じ込めた反応容器（長さ：450 mm、幅：180 mm、高さ：150 mm、容量：11 ℓ ）を設置して実施した。大気中に引き出された電子線（加速電圧：750 kV、ビーム電流：9.5 mA、スキャニングビーム照射領域：20×1190 mm）は、厚さ 40 μm のチタン箔からなる電子透過窓（長さ：400 mm、幅：50 mm）を通して反応容器内の常圧常圧の CO_2 混合ガ

Fig. 1. Experimental apparatus of electron beam irradiation in reaction chamber.

[†] 原稿受理 平成 6 年 2 月 8 日 Received Feb. 8, 1994

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab., Toshiba Corp., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

** (株)東芝重電技術研究所 〒230 横浜市鶴見区末広町, Heavy Apparatus Eng. Lab., Toshiba Corp., Tsurumi-ku, Yokohama, 230

Fig. 2. Absorbed dose distribution in gas reaction chamber (Z: chamber depth distance, X: chamber width distance).

スに照射される。照射試験はバッチ処理とし、一回あたりの照射線量が 0.1 MGy の電子線を繰返し照射することにより実験を行い、電子線の照射線量がガス反応に及ぼす影響を明らかにした。

実験に使用した反応容器内の電子透過線量の分布特性を明らかにするため、CTA フィルム線量計により測定した結果を Fig. 2 に示す。電子透過窓の裏面 ($Z=0$ mm)、透過窓から $Z=100$ mm の位置、反応容器の底面 ($Z=150$ mm) に CTA フィルムを取付けて、80 kGy の照射線量を与えた時の電子透過線量分布を測定した。ただし、線量分布の測定試験において反応容器内は大気充てんとした。図から明らかなように、電子透過線量は反応

容器の中央部、すなわち電子透過窓の中央部 ($X=0$) で最大となる分布を示す傾向が認められる。しかし、反応容器の底面に到達する段階においては、ほぼ電子透過線量分布は一様となっている。平均電子透過線量は透過窓通過により 82% に低下し 65.8 MGy となる。さらに、反応容器内の大気には 67% の電子線が吸収され、容器底面では 12.6 MGy となることが分かる。すなわち、図中の実線は高分子シールド材を用いて反応容器壁からの後方散乱の影響を除いた測定結果である。反応容器の底面では 37% の後方散乱が認められるが、透過窓から $Z=100$ mm の位置では 10% 程度まで影響が低下する傾向が認められる。

2・2 水素供給源ガスの選択

電子線照射による化学反応について反応の可能性に関して検討を加えるために、 CO_2 単体への電子線照射と共に、 CO_2 との反応に適したガスを添加混合する方法について検討を加えた。ここでは電子線照射により原子状水素が生成しやすいと考えられる標準生成自由エンタルピーの高い 5 種類のガスについて試験を実施した。すなわち、アセチレン (C_2H_2)、エチレン (C_2H_4)、メタン (CH_4)、水素 (H_2) を CO_2 ガス中に体積比で 1:1 となるように添加して実験に供した。また、水 (H_2O) については CO_2 ガスを反応容器に導く途中で、蒸留水中をバブリングすることにより約 1 vol% 添加混合し電子線照射試験に供した。

Table I には 1 MGy の電子線照射を行った後に、混合ガスの温度が 323K 以下になるのを待って真空捕集ビンで回収し、ガスクロマトグラフィー (島津製作所製、GC-7A, 8A, 14A) で分析した結果を示す。また、真空捕集ビンでの回収後に反応容器を開放し、容器に残留している反応生成物の回収を行った。Table から明らかなように、% オーダーで検出されたガス成分は CO と H_2 である。後述するが、 CO_2 単体ガスに電子線照射を行った場合、反応生成物がほとんど確認されなかったことから、 CO は水素供給源ガスによる CO_2 の還元により生成されたと考えられる。一方、 H_2 は水素供給源ガス自体が、電子線照射により解離したものと考えられ、直接 CO_2 の反応に関係する量ではない。また、ppm オーダーで検出された炭化水素についても、必ずしも CO_2 の反応によるものとは限らず、水素供給源ガス自体の分解、再反応による生成の可能性が考えられる。しかし、メタノール (CH_3OH) の生成には O 原子を必要とすることから、 CO_2 の反応の結果と考えられる。

Table I. Results of preliminary experiments.

Compositions	vol %				ppm						Organic polymer
	CO_2	H-source	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	n- C_4H_{10}	CH_3OH	
Mixed gases											
50% C_2H_2 -50% CO_2	49.8	C_2H_2 49.9	0.13	0.026	230	<10	220	<10	110	1600	0.1 g/l
50% C_2H_4 -50% CO_2	52.0	C_2H_4 47.4	0.16	0.22	170	670	—	480	780	300	—
50% CH_4 -50% CO_2	49.7	CH_4 48.1	0.19	2.0	—	580	<10	110	12	<10	—
1% H_2O -99% CO_2	98.6	H_2O 1.0	0.26	0.09	210	65	<10	<10	<10	<10	—
50% H_2 -50% CO_2	49.9	H_2 49.8	0.12	—	<10	<10	<10	<10	<10	<10	—

Table II. Compositions of mixed gases used for experiments.

Compositions Gases	vol %						ppm			
	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	N ₂	C ₂ H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
100% CO ₂	100	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	—	<10	<10	<10	<10
90% CO ₂ +10% C ₂ H ₂	89	<0.01	0.006	<0.01	0.018	Bal.	36	250	<10	<10
75% CO ₂ +25% C ₂ H ₂	75	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	Bal.	69	—	<10	<10
60% CO ₂ +40% C ₂ H ₂	60	<0.01	0.020	<0.01	0.044	Bal.	120	25	<10	<10
50% CO ₂ +50% C ₂ H ₂	46	<0.01	0.037	0.76	2.9	Bal.	85	31	<10	<10
40% CO ₂ +60% C ₂ H ₂	38	<0.01	0.030	0.16	0.64	Bal.	220	120	<10	<10

以上の実験結果から、C₂H₂ 添加混合ガスが比較的 CO₂ の反応が生じやすいことが明らかである。さらに、C₂H₂ 添加混合ガスの場合には、O 原子を有する黄色の高分子固体粉末が生成された。したがって、次章以降では CO₂ と C₂H₂ の混合ガスに注目して電子線照射によるガス反応の基本特性、すなわち反応生成物量に及ぼす照射線量、C₂H₂ 添加量など諸因子の影響について実験的検討を加える。

3 実験結果および考察

3・1 アセチレン混合比の影響

電子線照射試験に使用した CO₂ と C₂H₂ 混合ガスの組

Fig. 3. Change of mixed gas pressure in reaction chamber during electron beam irradiation.

Fig. 4. Temperature increment of mixed gas in reaction chamber during electron beam irradiation.

成を Table II にまとめて示す。すなわち、CO₂ 100 vol % の場合と、CO₂ ガス中に C₂H₂ を 10, 25, 40, 50, 60 vol % の割合で添加混合したガス (101 kPa) に電子線照射を行い、C₂H₂ 混合比の影響を明らかにした。

Fig. 3 には電子線照射試験中の混合ガス圧力の変化を圧力ゲージを用いて、Fig. 4 には混合ガス温度の変化について熱電対によりモニタリングした結果を示す。電子線の吸収により反応容器中の混合ガス温度は、照射線量が増すと共に上昇する傾向にあることが分かる。しかし、混合ガス圧力は図から明らかなように必ずしも一定の傾向を示さない。すなわち、電子線照射により反応を生じ

ない CO₂ 単体ガスの場合には、照射線量が増すと共に混合ガス温度の上昇が生じ、ボイル・シャルルの法則に従って混合ガス圧力も上昇する傾向を示す。しかし、電子線照射により反応を生じる CO₂ と C₂H₂ の混合ガスの場合には、混合ガス温度は上昇するにも拘らず混合ガス圧力は逆に低下する傾向を示す。特に、反応の顕著であった CO₂-25% C₂H₂ 混合ガスの場合には、ガス圧力の低下が顕著であることが分かる。電子線照射試験においては、このようにガス圧力を計測することにより、容器内で生じる反応のモニタリングが可能であることが分かる。また、反応を生じない CO₂ 単体ガスの場合と比べて、反応を生じる CO₂ と C₂H₂ の混合ガスの場合には、混合ガス温度が電子線照射によって低下することから、反応容器中では吸熱反応が生じていると推定される。

電子線照射試験後に捕集したガス試料について、ガスクロマトグラフィーによる定量分析を行った結果、CO₂-C₂H₂ 混合ガスの場合には CO, H₂, CH₃OH, CH₄, C₂H₄, ブタン (C₄H₁₀) などが検出されることは、Table I に示した通りである。また、反応容器の底面と側面には黄色の高分子固体粉末が確認された。特に、反応生成量から注目される CO, CH₃OH, 固体生成物について、アセチレン添加量の影響をまとめた結果が Fig. 5 (a)~(c) である。いずれも、照射線量が 1 MGy の場合の実験結果である。図から明らかなように、CO₂ 単体ガスの電子線照射試験では新たな反応生成物は確認できないことから、CO₂ 単体では電子線照射により解離反応を起こさせることが困難であると考えられる。すなわち、化学的に安定な CO₂ を電子線照射により反

Fig. 5. Effect of volume content of acetylene gas (C_2H_2) on reaction products.

応させるためには、何らかの形で CO_2 と容易に反応する物質を供給する必要がある。

CO の生成に関しては、Fig. 5 (a) から明らかなように C_2H_2 が 20 vol% の時に、その生成量が最大となる傾向を示す。この CO 生成に関しては、標準生成エンタル

ピーの高い C_2H_2 が電子線照射により解離し、生じた H が次式のように CO_2 を還元して CO を生成するメカニズムが考えられる。

また、生成された H_2O は電子線照射により容易に解離、活性化し、 CH_3OH や固体生成物などの C-H-O 化合物の生成に寄与している可能性が考えられる。^{5)~9)}

CH_3OH の生成に関しては、Fig. 4 (b) から明らかなように C_2H_2 比率の増大と共に、その生成量も単調増加する傾向にある。すなわち、 CH_3OH の生成は、次式で示すような C_2H_2 の燃焼反応により行われている可能性が考えられる。

固体生成物の生成に関しては、Fig. 4 (c) から明らかなように C_2H_2 比率の増大と共に、その生成量は増大するが、 C_2H_2 が 20 vol% 以上では生成量がほぼ一定となる傾向を示す。固体生成物の同定については後述する。

3・2 電子線照射線量の影響

Fig. 6 には反応生成物である CO, CH_3OH , CH_4 , C_2H_4 , 固体生成物について、電子線照射線量がそれらの生成量に及ぼす影響をまとめて示す。ただし、 CO_2 -50 vol% C_2H_2 混合ガスの場合の実験結果である。図から明らかなように、CO, 固体生成物については、反応生成量は電子線照射線量と良い比例関係にあることが分かる。また、 H_2 , CH_4 , C_2H_4 についても、電子線照射線量が増すと共に反応生成量は増加する傾向にある。しかしながら、 CH_3OH については逆に電子線照射線量が増すと、反応生成量は減少する傾向を示した。これについては、反応ガス中の O 元素が増加することにより、次式で示すような CH_3OH の一部の燃焼が生じたものと考えられる。

3・3 固体生成物の生成

電子線照射により生成された固体生成物の外観を SEM 観察した結果を Fig. 7 に示す。図から明らかなように、固体生成物の個々の粒は比較的均一な球状を示しており、粒径は 200~300 nm 程度の微粉であることが分かる。燃焼法により固体生成物の C, H, N, O 元素の定量分析を行った結果、それぞれの重量比は 66.6, 5.8, 0.1, 27.5 wt% であった。O 元素が含まれているこ

Fig. 6. Effect of exposure dose on reaction products.

Fig. 7. Scanning electron micrograph of polymers produced by electron beam irradiation.

Fig. 8. Infrared absorption spectra of polymers produced by electron beam irradiation.

とから、明らかにこの固体生成物の生成には CO_2 中の O が関与していることが分かる。原子数を考慮した固体生成物の構成元素比は、およそ $\text{C}:\text{H}:\text{O}=10:10:3$ である。さらに、固体生成物の構造を推定するために、Fig. 8 で示すように赤外線分光分析 (FTIR) を実施した。その結果、吸収スペクトルのピークから、固体生成物はポリアセチレン、ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどがランダムに結合したエステル共重合体であると推定された。

最後に電子線照射による CO_2 の分解効率について簡単な考察を加える。電子線照射法の研究方向、ならびに実用化レベルを明確にするためには現状の反応効率のレベルを知ることが必要である。しかしながら、この反応効率の実用化レベルについては反応生成物の付加価値、電子線照射法特有の利点（乾式反応処理、装置のコンパクト化）と、世の中の環境問題に対する認識などが複雑に絡み一概に決めることは困難である。ここでは火力発電所から放出される単位電気エネルギー当たりの CO_2 量 ($1.58 \times 10^{-4} \text{ g/J}$)^{1,8)} を目安と考える。本研究で用いた電子線照射量 1 MGy は加速電圧: 750 kV, ビーム電流: 9.5 mA, スキャンニング時間: 25 sec, ビーム変換効率: 0.9 から電気エネルギー $1.98 \times 10^5 \text{ J}$ に相当する¹⁾。したがって、1 MGy で 31.3g 以上の CO_2 量を分解することが一つの目安と考えられる。固体生成物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$) 生成のために ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$) 反応の O が使われたと仮定すると、1 MGy で固体生成物 0.033 kg/mm^3 を生成するために 0.29 g の CO_2 が分解されたと考えられる。以上のような簡単な概算より現状の反応効率は低く、今後 100 倍以上の反応効率向上が実用化のためには必要であることが分る。

4 結 論

化学的に安定な CO_2 ガスに注目し、電子線照射による常温常圧下でのガス反応の有無について基礎的検討を加えた結果、次のような結果が得られた。

(1) 常温常圧下における電子線照射では、 CO_2 単体ガスの場合に解離などの化学反応は生じない。

(2) アセチレン (C_2H_2), エチレン (C_2H_4), メタン (CH_4), 水素 (H_2), 水 (H_2O) の中から、電子線照射により CO_2 と反応し易い水素供給源ガスとしての C_2H_2 を選択した。

(3) CO_2 と C_2H_2 からなる混合ガスに、常温常圧下で電子線照射を行うことによりメタノール (CH_3OH), 一酸化炭素 (CO), 水素 (H_2), 100 ppm オーダーのメタン (CH_4), エチレン (C_2H_4), ブタン (C_4H_{10}) と、ポリアセチレン、ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどがランダムに結合した固体粉末状のエステル共重合体が生成される。

(4) C_2H_2 の混合比は、 CO 生成に関して最適混合比が認められたが、 CH_3OH やエステル共重合体に関しては混合比が高いほど生成量も増える傾向を示した。ただし、エステル共重合体は C_2H_2 混合比がある一定値以上では生成量が飽和する傾向を示した。

(5) 電子線照射線量が増すほど、一般に混合ガスの反応生成物量は増える傾向を示した。ただし、 CH_3OH の生成量のみが、照射線量が増すほど低減する傾向を示した。

参 考 文 献

- 1) 坂本良憲, “電子線加工”, 2 (1989) 高分子刊行会
- 2) 前沢彦彦, エネルギー・資源, **9-8**, 75 (1988).
- 3) 伊藤義康, 機械の研究, **44-9**, 913 (1992).
- 4) 公害資源研究所地球環境特別研究室, “地球温暖化の対策技術”, 199 (1990) オーム社
- 5) K. Kawamura, A. Hirasawa, S. Aoki, H. Kimura, T. Fujii, S. Mizutani, T. Higo, R. Ishikawa and K. Adachi, Radiat. Phys. Chem. **13**, 5 (1979).
- 6) H. Arai, S. Nagai and M. Hatada, Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. **131**, (1982) 47
- 7) 小川禎一郎, 学術月報, **38-1**, 32 (1990).
- 8) 河邑啓太, 日本アイソトープ・放射線総合会議報文集, **18**, 632 (1988).
- 9) H. Mohan and P. N. Moorthy, J. Radional Nucl. Chem. **141-2**, 327 (1990).