

JAERI-M
4487

不飽和炭化水素-アンモニア混合系の放射線分解

1. エチレン-アンモニア混合系におけるアミンの生成

1971年6月

徳永興公, 浜ノ上 熊男, 岡本次郎
団野皓文, 佐藤章一, 森山 昇
池添康正, 小林敏明

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

不飽和炭化水素-アンモニア混合系の放射線分解

1. エチレン-アンモニア混合系におけるアミンの生成

日本原子力研究所高崎研究所研究部

徳永興公・浜の上熊男・岡本次郎

団野皓文・佐藤章一・森山 昇

池添康正・小林敏明

(1971年6月受理)

要旨 エチレン-アンモニア混合系の気相放射線分解によって生じる生成物は主として水素、エタン、*n*-ブタン、エチルアミンおよびアセチレンである。これらの生成物のうちエタン、*n*-ブタンおよびエチルアミンの収量はアンモニア濃度と共に増加しており、アンモニア98%におけるG-値はそれぞれ0.52, 2.12 および0.89である。また、ラジカル捕捉剤である酸素あるいは酸化窒素の添加により、エタン、*n*-ブタンおよびエチルアミンの生成は著しく抑制される。G(C₂H₆), G(*n*-C₄H₁₀) およびG(C₂H₅NH₂)より対応するG_{C₂H₅·}を計算し、この値をアンモニア濃度100%に外挿して得られる値はSmithies らによって報告されたアンモニアの放射線分解によって生じるサーマル水素ラジカル初期G-値(G_H = 7.0 ± 0.6)¹⁾ に一致する。したがってエチレン-アンモニア混合系で生成するサーマル水素ラジカルは、主としてエチレンと反応してエチルラジカルとなり、このエチルラジカルよりエタン、*n*-ブタンおよびエチルアミンが生成するものと思われる。

Radiolysis of the mixture of unsaturated hydrocarbon and ammonia

1. Formation of ethylamine from the mixture of ethylene and ammonia

O. Tokunaga, K. Hamanoue, J. Okamoto, A. Danno,
S. Sato, N. Moriyama, Y. Ikezoe and T. Kobayashi

Div. of Research, Takasaki, JAERI

(Received June 1971)

Abstract The γ -radiolysis of the gaseous mixture of ethylene and ammonia has been investigated, and the products of the decomposition were primarily hydrogen, ethane, n-butane, ethylamine and acetylene. It was observed that the yields of ethane, n-butane and ethylamine increased with the increasing concentration of ammonia, and that the G-values of these products at 98 mol % ammonia were 0.52, 2.12 and 0.89, respectively. Addition of oxygen or nitric oxide as radical scavengers tended to reduce the yields of these products remarkably. The G-value of ethyl radical was calculated from those of ethane, n-butane and ethylamine, and the limiting value of $G_{C_2H_5}$ determined by the extrapolation to 100 mol % ammonia. The value thus obtained agrees with the initial G-value of hydrogen radical, i.e., $G_H = 7.0 \pm 0.6$, which was obtained by Smithies et al. in the study of the γ -radiolysis of ammonia gas¹⁾. From these results, it was concluded that thermal hydrogen radicals produced by γ -radiolysis react quickly with ethylene, and resulting ethyl radicals lead to ethane, n-butane and ethylamine.

目 次 な し

1. 緒 言

オレフィンの放射線分解に関しては、既に多くの研究がなされており、特に水素生成の初期過程に関しては志田らにより詳細な報告がなされている。^{2)~7)} 即ち、オレフィンの場合生成水素の大部分は、Platzmanのいわゆる超励起状態からの分解に基づく non-scavengable な水素によって説明できる。^{8)~10)} また放射線分解によって生じるサーマル水素ラジカルは、一般の熱反応の場合と同様にオレフィンと非常に速く反応してアルキルラジカルを生成する。このことはオレフィンがサーマル水素ラジカルの捕捉剤であることに相当している。

一方、アンモニアの放射線分解によって生じる水素ラジカルは最終的には、水素分子あるいはアンモニア分子となる。Smithiesらは、アンモニアの放射線分解によって生成するサーマル水素ラジカルの初期G値として 7.0 ± 0.6 なる値を与えている。¹⁾

したがって、高い初期水素ラジカル収率を与えるアンモニアと水素ラジカルと速い反応を示すエチレンとの混合系での放射線分解反応によつては、エチルラジカル濃度が増大し、このラジカルを前駆体とする生成物の収率の増大が期待できる。

このような観点から、筆者らは、エチレン-アンモニア混合系での放射線分解反応を検討し、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 反応ガス：高千穂商事社製高純度エチレン（純度99.8%以上）を5回以上真空蒸留し、その中間留分を試料として使用した。このようにして得た精製エチレンのガスクロマトグラフィーによる分析結果では、不純物のピークは認められず、したがって純度は99.96%以上であるといえる。アンモニアは、Matheson社製高純度アンモニア（純度99.99%以上）であり、金属ナトリウムで脱水した後、エチレンの場合と同様、真空蒸留を行ない、中間留分のみを試料として使用した。ガスクロマトグラフィーによる分析結果より、この精製アンモニアの純度は、99.9%以上であることを確認した。酸素、酸化窒素は、高千穂商事社製（純度99.8%以上）のガスをそのまま使用した。

2.2 照射：内容積30mlのブレイカブルシール付パイレックスアンプル中に一定圧（2気圧、 2.4×10^{-3} mole）のエチレン-アンモニア混合ガスを封入し、Co-60γ線照射（線量率 1.9×10^5 R/hr）を室温で行なった。なお生成水素定量の場合は、内容積3.1mlのパイレックスアンプル中に4気圧（ 5.0×10^{-3} mole）の混合ガスを封入して実験した。

2.3 分析

2.3.1 アミンの分析 照射後の試料は、 -196°C で凝固させ、しかる後ベンゼン1mlを加えて溶解した。このようにして得たベンゼン溶液の0.1mlを水素炎型検出器をそなえたガスクロマトグラフ（Yanagimoto 3DH）により分析した。なお、カラムとしては、10% KOH および10% Tetraethylene pentamineで処理したPorapak Q（ $2\text{ m} \times 3\text{ mm } \phi$ ）と10% KOH および10% Lubrol MOで処理したPorapak Q（ $1\text{ m} \times 3\text{ mm } \phi$ ）とを直結して使用した。測定は 70°C で行ない、キャリアーガスとしては、窒素を使用した。アミンの同定は、試料のピークと標準試料のピークとの保持時間が一致すること、および硫酸によりこのピークが消失することより決定した。

2.3.2 炭化水素の分析 水素炎型検出器をそなえたガスクロマトグラフ（Yanagimoto G8）により行なった。なお使用したカラムは、シリカゲル（ $2\text{ m} \times 4\text{ mm } \phi$ ）であり、キャリアーガスとしては窒素を用いた。測定は $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行ない、昇温速度は $4^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

2.3.3 水素の分析 液体窒素により凝固できない生成物をテブラーポンプを用いて採取し、ガスクロマトグラム（Yanagimoto GC220）により分析した。なお使用したカラムは、モレキュラーシーブ5A（ $5\text{ m} \times 5\text{ mm } \phi$ ）であり、キャリアーガスとしては、アルゴンを使用した。検出器は、熱伝導度型を使用し、測定は室温で行なった。

2.3.4 ヒドラジンの分析 液体窒素で凝固させた試料を2mlの水に溶解し、Wattらの方法¹¹⁾によりヒドラジンの定量を行なった。

3. 結 果

アンモニアの放射線分解生成物は、水素、窒素およびヒドラジンであるが、これらのうち、水素およびヒドラジンを定量した。一方、エチレンの放射線分解生成物は、水素、メタン、エタン、アセチレン、プロパン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンその他炭素数の大きい炭化水素であるが、これらの生成物のうち、水素、メタン、エタン、アセチレンおよび*n*-ブタンの定量を行なった。アンモニア-エチレン混合系の場合は上述の生成物以外にエチルアミンの生成を確認した。

アンモニア単独の場合のヒドラジンの G -値($G(N_2H_4)$)は0.01であり、この値は非常に小さい。またアンモニア-エチレン混合系の場合 $G(N_2H_4)$ は0.01以下であった。

反応ガス組成と生成水素の G -値との関係を図1に示す。エチレン単独の場合、封入圧2 atmと4 atmでの $G(H_2)$ を測定した結果、いずれの場合も $G(H_2)$ として 1.26 ± 0.03 となり、この値は従来の報告と一致している。⁶⁾¹²⁾したがって筆者らの実験条件下では、圧効果はないと云える。

アンモニア濃度90 mole %におけるエチルアミン収量と吸収線量との関係を図2に示す。即ち、 2×10^7 rad附近までは、エチルアミン収量は、吸収線量に対して直線的に増加している。この直線の勾配より $G(C_2H_5NH_2)$ として0.73なる値を得た。

図3に反応ガス組成とエチルアミン収量との関係を示す。明らかにアンモニア濃度が大になるにつれ、エチルアミンの生成量は増加しており、アンモニア濃度98%のとき、最大収量 3.7×10^{-7} mole ($G(C_2H_5NH_2)=0.89$)を得た。アンモニア100%の場合にも、 0.25×10^{-7} moleのエチルアミンが検出されたが、これはガスクロマトグラフのカラム中に吸着していたエチルアミンが、アンモニアにより溶出したものと思われる。

酸素あるいは酸化窒素は一般にラジカル捕捉剤としてよく用いられている。表1にこれらの生成物を添加した場合のエチルアミンおよび*n*-ブタンの収量の変化を示す。0.15%の酸素添加で、両生成物ともほとんど消失し、酸化窒素添加の場合、0.6%以上の添加で消失している。この結果より、両生成物ともラジカル機構によってのみ生成していることがわかる。

アンモニア-エチレン混合系の放射線分解によって生じる炭化水素生成物のうちメタン、エタン、アセチレンおよび*n*-ブタンの収量と混合系組成の関係を図4に示す。*n*-ブタンとエタンの収量は、アンモニア濃度とともに増加しており、酸化窒素の添加により減少している。他方、主生成物の一つであるアセチレンの収量はアンモニア濃度に無関係であり、又、酸化窒素を添加しても変化しない。このことは、アセチレンがイオン機構あるいは励起エチレン分子よりの一分子的分解反応によって生じることを示唆する。

メタンの場合、その収量が検出限界に近いため、分析値は不正確であるが、定性的には、アセチレンの場合と同様アンモニアの添加効果は認められない。

4. 考 察

アンモニアの気相放射線分解については、すでに多くの研究がなされており、Willisらは電子線による実験の結果、1~2.25気圧下での生成水素のG-値には変化がなく、 $G(H_2)$ として 3.58 ± 0.08 なる値を報告している¹³⁾。一方、筆者らは、2~4気圧の範囲で $G(H_2)$ とし 3.14 ± 0.11 なる値を得た¹⁴⁾。図1から明らかごとく、少量のエチレン添加によって $G(H_2)$ は急激に減少し、しかる後エチレン濃度とともに増加している。一般にオレフィンは良好なサーマルラジカルの捕捉剤であり、また、オレフィン自身の放射線分解によって生じる水素は、non-scavengeableな水素である。従って、図1のAの直線部分のアンモニア100%への外挿値はアンモニアの場合のいわゆるnon-scavengeableあるいはhotな水素のG-値に対応し、 $G_{hot}(H_2)$ として0.68なる値を得た。この値は筆者らのプロピレンあるいはブタジエンを添加した場合あるいは、Smithiesらの値とよい一致を示している¹⁾。以上のことより、アンモニア単独の場合の水素のG-値即ち $G(H_2)$ と混合系の外挿値より得られる $G_{hot}(H_2)$ との差2.46は、サーマル水素ラジカルより生成した水素のG-値に対応することになる。

他方、サーマル水素ラジカルが関与して生成すると思われる化合物のG-値と反応系組成の関係を示すと、図1のようになる。即ち、図1の曲線Bをアンモニア濃度100%へ外挿した値は3.2となり、この値より対応する水素ラジカルのG-値は6.4となり、Smithiesら¹⁾あるいはJohnsonらのアンモニア単独の場合の初期G-値($G_H = 7.0 \pm 0.6 \sim 7.2 \pm 0.5$)とかなりよく一致している。

表1にみられるごとく、n-ブタン、エチルアミンの生成収率は、酸素あるいは、酸化窒素の添加により抑制されている。更に、図4に示したように、アセチレン以外の生成物の場合も酸化窒素添加によって収量は、抑制されている。

これらの実験事実より、n-ブタン、エタンおよびエチルアミンは、(1)~(4)式に示されるようなラジカル機構によって生成するものと思われる。

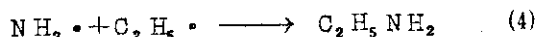
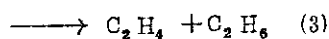
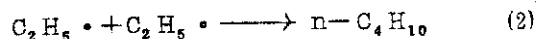
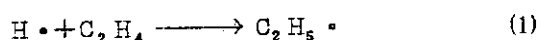
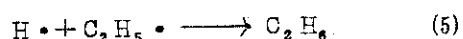
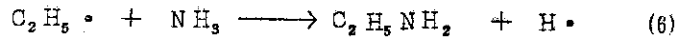


表2は、生成物であるエタンとn-ブタン生成量の比の反応系組成に対する関係を示したものであるが、明らかに組成に関係なく一定値(0.30 ± 0.06)を与える。すなわち、この値は、エチルラジカル同志の再結合反応速度定数に対する不均等化反応速度定数の比 0.14 の約2倍であり、このことは、エタンの生成には、(3)以外の機構がかなり関与していることを示唆する。Smith¹⁷⁾あるいはRabinovich¹⁸⁾は、(3)と同時に(5)の機構も関与していると報告している。

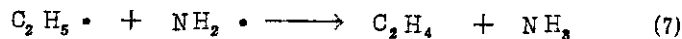


一方、エチルアミンの場合は、(4)の反応以外に(6)の可能性も考えられる。



しかしながら、アンモニアおよびエチルアミンの解離エネルギーよりこの反応の反応熱を計算すると 24 Kcal/mole の吸熱反応となり、(4)の方が妥当である。

Schurathらは、エチレン-アンモニア混合系での光化学反応の研究を報告しており¹⁹⁾、彼らによれば(4)の反応と平行して次式の反応も起っている。

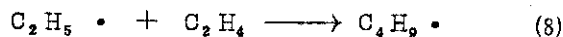


しかも、 $k_7/k_4 \approx 0.3$ であり、したがって筆者らの系でもこの反応の寄与を考慮する必要がある。

すでに述べたように、筆者らの実験系でのエチルラジカル生成量は、アンモニア濃度の高い組成でより多いことは明らかである。すなわち、エチレンに捕捉される水素ラジカルの量が、アンモニア濃度が高くなるにしたがって多くなる。一方、アミノラジカル生成量も当然アンモニア濃度が高い方が多い。したがって、図3にみられるごとく、エチルアミンの最大収量を示す位置が、極端にアンモニア濃度の高い方へかたよっていることになる。

表3に反応系のエチレン組成2%における生成物のG-値を示す。これらのG-値より(2)~(5)および(7)の各素過程において消費されるエチルラジカル量を計算することができ、これらの値も同時に表示した。したがって上述の過程で消費されるエチルラジカルのG-値即ち水素ラジカルのG-値は6.22になる。一方、すでに述べたようにアンモニア100%でのサーマル水素ラジカルのG-値は6.4~7.0程度である。又、アンモニア100%における $G(\text{H}_2) = 3.14$ と $G_{\text{hot}}(\text{H}_2) = 0.68$ の差は2.46であり、見かけ上のサーマル水素ラジカルのG-値として4.92なる値になる。したがって上述の値6.22は妥当な値であり $G_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot} \approx G_{\text{H}}$ とみなせる。

エチレンの放射線分解において生成するエチルラジカルは、反応(2)、(3)、(5)以外に反応(8)により消費される。



反応(8)によつては C_4 以上の炭化水素生成物を与えるであろう。他方、 k_2 、 k_3 および k_8 はそれぞれ 10^{11} (l/mole.sec)、 10^{11} (l/mole.sec)、 10^4 (l/mole.sec)のオーダーである。¹⁴⁾また表3に示したようにアンモニア濃度98%での反応(2)~(5)および(7)において消費される $G_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot}$ は6.22である。したがって、このG-値より次式を用いてエチルラジカルの定常濃度 $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]$ を計算することができ、 $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = 0.7 \times 10^{-9}$ mole/mlなる値を得た。

$$\frac{G_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot} \cdot I}{100} = (k_2 + k_3) [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]^2$$

ここでIは線量率 (eV/ml.sec)である。

これらの値より(2)、(3)および(8)の反応速度比は次式のようなになる；

$$\frac{v_2}{v_2 + v_3} = \frac{10^4 [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{10^{11} [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]^2} = 2.3 \times 10^{-4} \quad (9)$$

上式より $v_1 \ll (v_2 + v_3)$ となり、(8)式により消費されるエチルラジカルは無視できる。
以上の考察より、エチレン-アンモニア混合系で生成するサーマル水素ラジカル (Scaven-
geable 水素ラジカル) は、主としてエチレンと反応してエチルラジカルとなり、このエチルラ
ジカルよりエタン、n-ブタンおよびエチルアミンが生成すると結論してよいであろう。

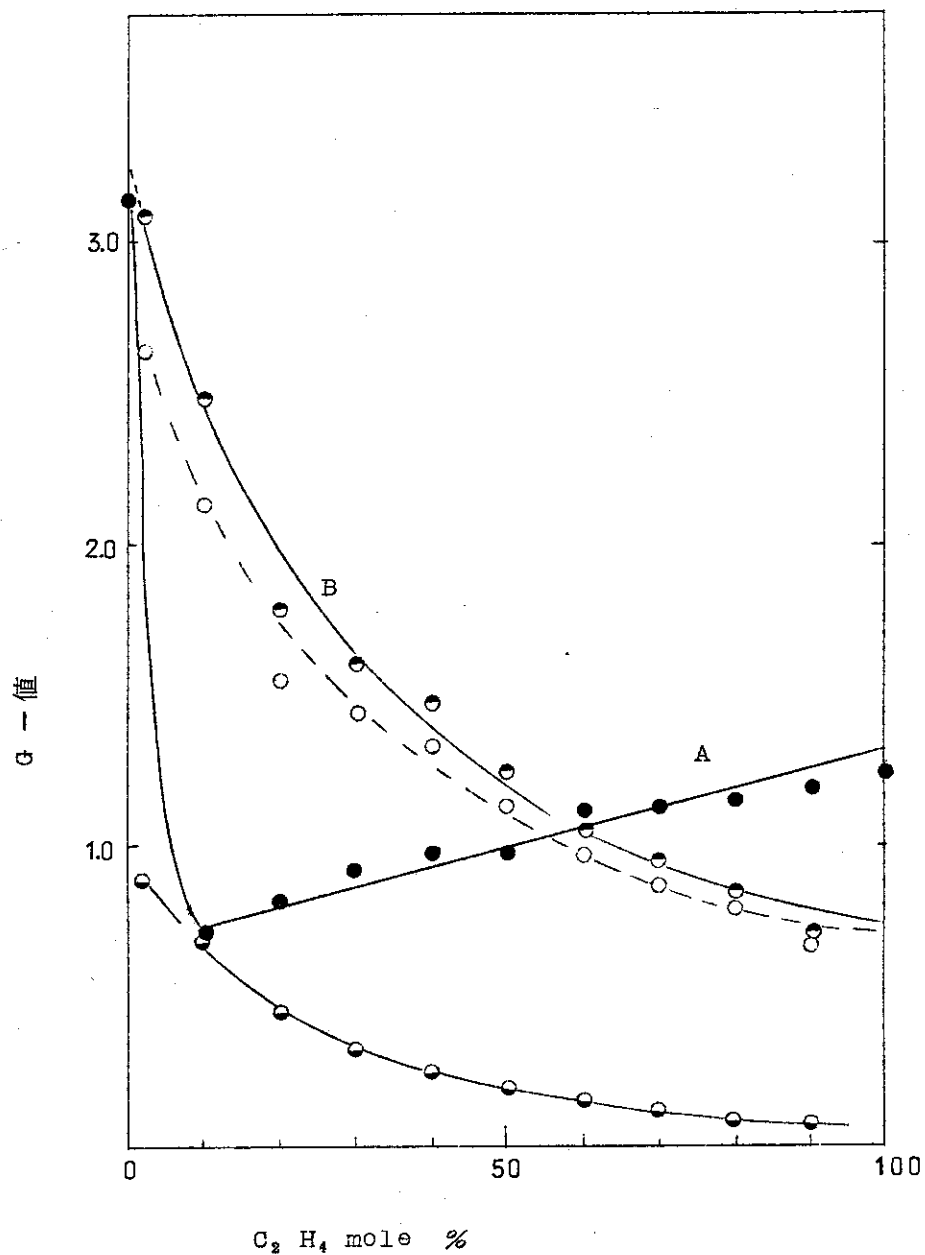


図 1. G - 値の反応系組成依存性

吸収線量 1×10^7 rad, $C_2H_4 + NH_3 = 2.4 \times 10^{-3}$ mole.

- (A) : $G(H_2)$
- : $G(C_2H_5NH_2)$
- : $G(C_2H_6) + G(n-C_4H_{10})$
- (B) : $G(C_2H_6) + G(n-C_4H_{10}) + \frac{1}{2}G(C_2H_5NH_2)$

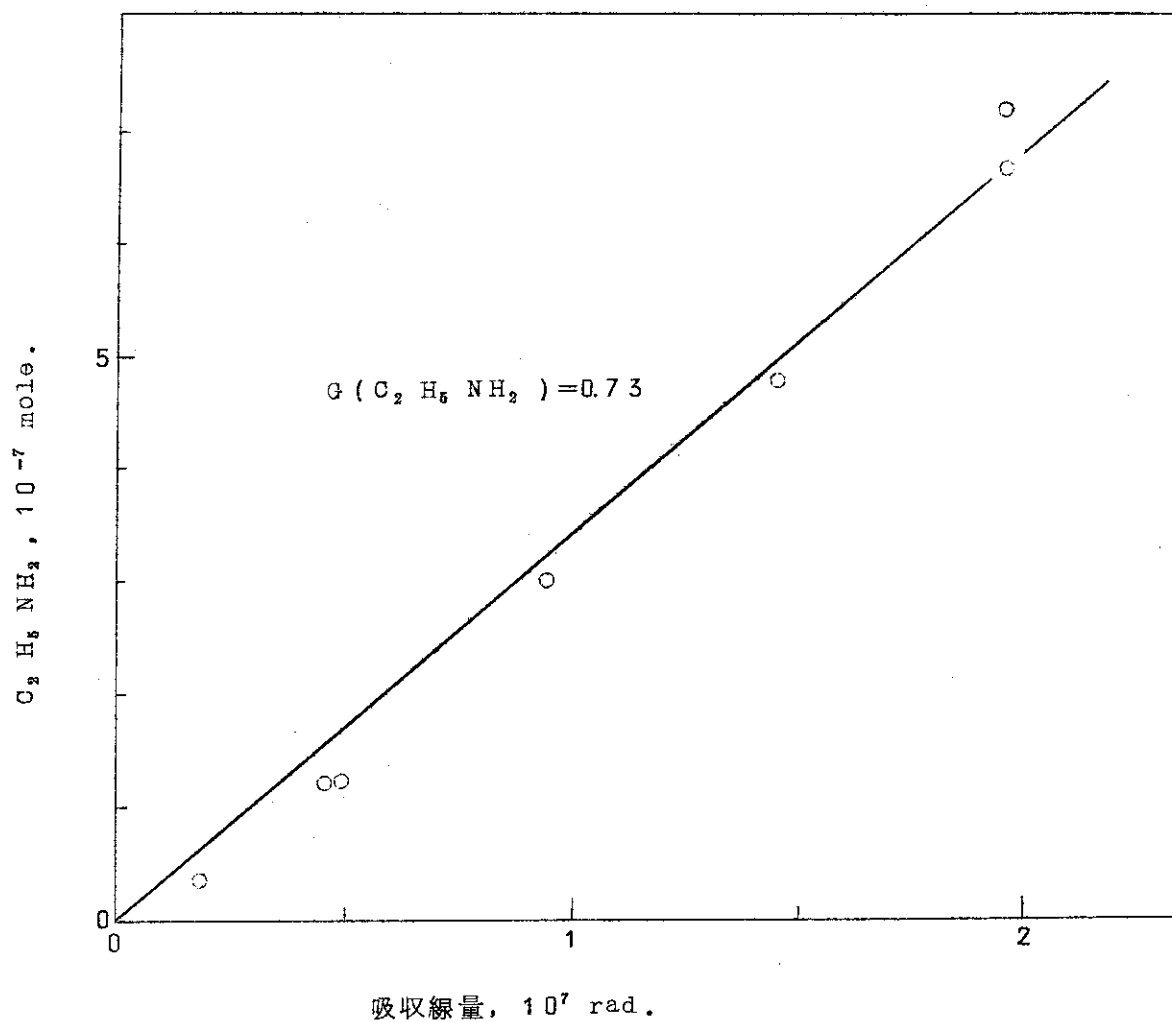


図 2 $C_2 H_5 NH_2$ 生成量 の 吸収線量 依存性

$C_2 H_4 + NH_3 = 2.4 \times 10^{-8} \text{ mole.}$ ($C_2 H_4 / NH_3 = 1 / 9$)

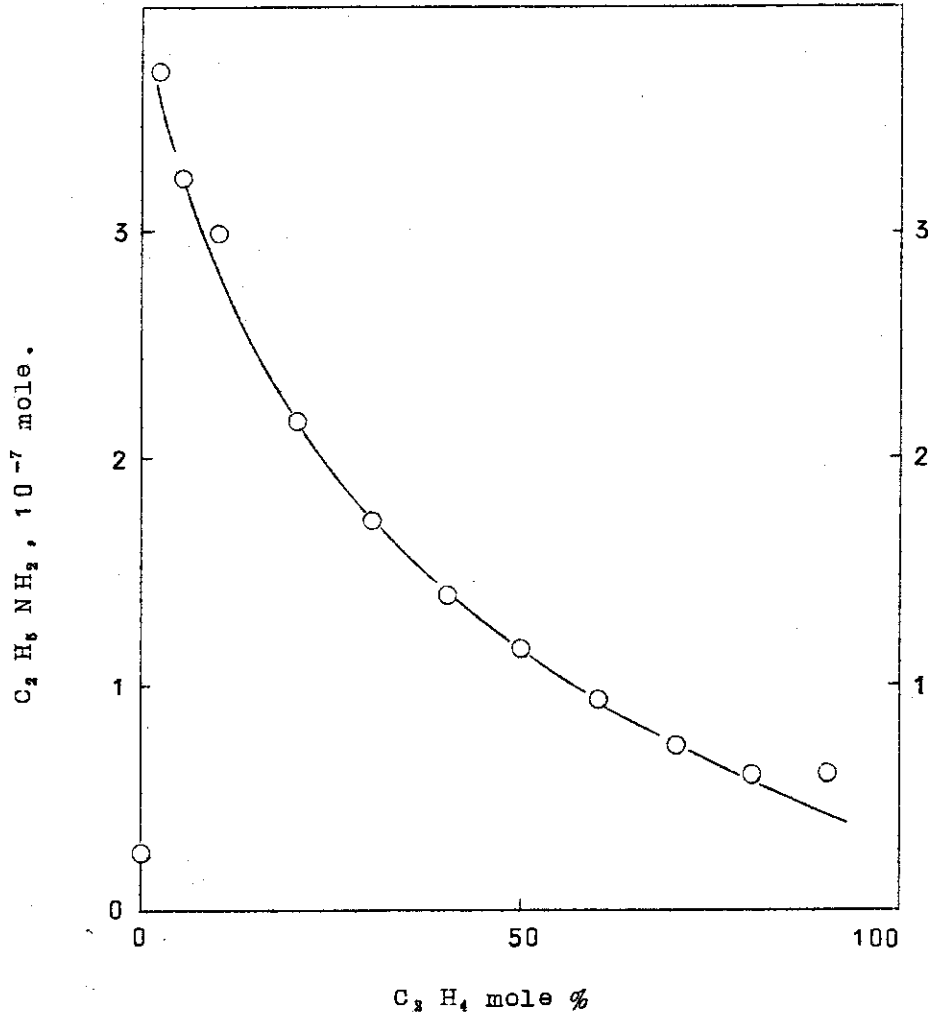


図3 $C_2H_5NH_2$ 生成量の反応系組成依存性

吸収線量 1×10^7 rad, $C_2H_4 + NH_3 = 2.4 \times 10^{-3}$ mole.

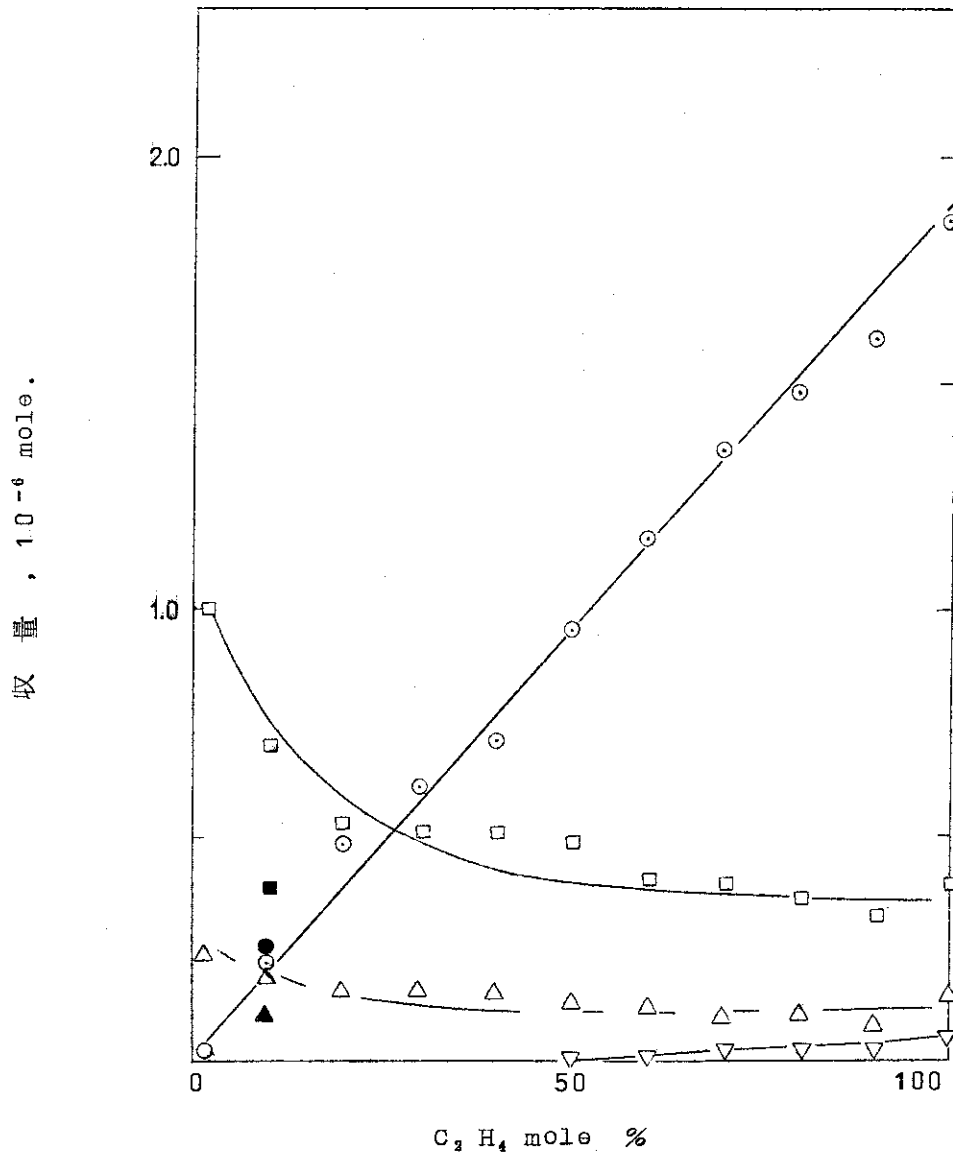


図 4 炭化水素生成物生成量と反応系組成との関係

吸収線量 1×10^7 rad, $C_2H_4 + NH_3 = 2.4 \times 10^{-3}$ mole.

- ; C₂H₂ : ●
 - ; n-C₄H₁₀ : ■
 - △— ; C₂H₆ : ▲
 - ▽— ; CH₄
- } 0.14% NO 添加

表1 NOおよびO₂の添加効果

O ₂ (%)	C ₂ H ₅ NH ₂ (10 ⁻⁷ mole)	n-C ₄ H ₁₀ (10 ⁻⁷ mole)	O ₂ (%)	C ₂ H ₅ NH ₂ (10 ⁻⁷ mole)	n-C ₄ H ₁₀ (10 ⁻⁷ mole)
0	3.0	7.0	0	3.0	7.0
0.15	1.5	2.5	0.15	0	0
0.3	0.9	1.5	0.6	0	0
0.56	0	0	1.0	0	0
1.0	0	0	1.6	0	0
1.5	0	0			

吸収線量 1×10^7 rad, C₂H₄ : NH₃ = 1 : 9

表2 反応系組成とC₂H₆/n-C₄H₁₀

C ₂ H ₄ , %	C ₂ H ₆
	n-C ₄ H ₁₀
2	0.24
10	0.27
20	0.29
30	0.31
40	0.31
50	0.30
60	0.34
70	0.25
80	0.31
90	0.30
100	0.35
平均	0.30 ± 0.06

表3 G (Product) および $G_{C_2H_6}$

Products.	G	$G_{C_2H_6}$ Consumed
CH_4	<0.01	
C_2H_6	0.52	{ (3)* 0.60 (5) 0.22
C_2H_2	1.73	
n-C ₄ H ₁₀	2.12	(2) 4.24
$C_2H_5NH_2$	0.89	(4) 0.89 (7) 0.27
		6.22

吸収線量 1×10^7 rad, 2 mole % C_2H_6

* ; () 内の数字は, 反応式の番号を表わす。

参 考 文 献

- 1) J. A. Eyre and D. Smithies, *Trans: Faraday. Soc.*, 66, 2199, (1970).
- 2) Y. Hatano, S. Shida and S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 5854, (1964).
- 3) Y. Hatano and S. Shida, *ibid.*, 39, 456, (1966).
- 4) Y. Hatano and S. Shida, *J. Chem. phys.*, 46, 4784, (1967).
- 5) Y. Hatano and S. Shida, *ibid.*, 48, 940, (1968).
- 6) Y. Hatano, S. Shida and S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1120, (1968).
- 7) Y. Hatano, *ibid.*, 41, 1126, (1968).
- 8) R. C. Platzman, *Rad. Res.* 17, 419, (1962).
- 9) R. C. Platzman and W. R. Jesse, *Nature*, 195, 790, (1962).
- 10) R. C. Platzman, *J. Chem. Phys.* 38, 2757, (1963).
- 11) G. W. Watt and J. D. Chrisp, *Anal. Chem.* 24, 2006, (1952).
- 12) F. W. Lampe, *Rad. Res.*, 10, 691, (1959).
- 13) C. Willis, A. W. Boyd and O. A. Miller, *Can. J. Chem.*, 47, 3007, (1969).
- 14) K. Hamanoue, J. Okamoto, O. Tokunaga and A. Danno, 24th. Annual Meeting of Chemical Society of Japan, vol.1, P52, (1971).
- 15) G. R. A. Johnson and M. Simic, "Radiation Chemistry Vol. 2", p. 197, Am. Chem. Soc., (Washington D. C.), (1968).
- 16) J. A. Kerr and A. F. Trotman-Dickenson, "Progress in Reaction Kinetics Vol. 1" p. 105, Pergamon Press, (Oxford), (1961).
- 17) M. H. Smith, P. M. Beatty, J. A. Pinder and D. J. Le Roy, *Can. J. Chem.*, 73, 821, (1955).
- 18) B. S. Ravinovich, D. H. Dills, W. H. McLain and J. H. Current, *J. Chem. phys.*, 32, 493, (1960).
- 19) U. Schurath, P. Tiedemann and R. N. Schindler, *J. phys. Chem.*, 73, 456, (1969).