

JAERI-M

5562

Co-60 γ 線照射によるエタン-アンモニア
混合系の反応

1974年2月

清水 三郎・池添 康正・佐藤 章一

森山 昇・小林 敏明

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

Co-60 γ 線照射によるエタン-アンモニア混合系の反応

日本原子力研究所高崎研究所研究部

清水 三郎・池添 康正・佐藤 章一

森山 昇*・小林 敏明

(1974年1月22日受理)

エタン-アンモニア混合ガス系の放射線分解についての研究を行なった。含窒素化合物としてエチルアミンとメチルアミンが得られ、生成の最大G値はそれぞれ0.5と0.1であった。その他、メタン、プロパンおよびn-ブタンが炭化水素生成物として検出された。遊離基捕捉剤として酸素を用い、エチルアミンの生成機構はイオン過程とラジカル過程とからなることが明らかとなった。添加物無しの場合にエチルアミンの最大G値を与える $C_2H_6/NH_3=9/1$ 組成の混合ガスに酸化窒素を添加することによりエチルアミンの収量は増加し、無添加時の2.4倍となった。又、実験条件下でエチルアミンの分解反応も無視し得ないことが明らかとなった。

* 東海研究所保健物理安全管理部

JAERI-M 5562

Radiation-induced Reactions in $C_2H_6-NH_3$ Mixture
with ^{60}Co γ -rays

Saburo SHIMIZU, Yasumasa IKEZOE, Shoichi SATO,
Noboru MORIYAMA* and Toshiaki KOBAYASHI

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI
(Received January 22, 1974)

γ -radiolysis of the gaseous mixture of ethane and ammonia has been studied. Ethylamine and methylamine are obtained as the nitrogen containing products, with the maximum G values 0.5 and 0.1, respectively. The hydrocarbon products detected are methane, propane, and n-butane. In the experiment using oxygen as the radical scavenger, it was found that the formation of ethylamine consists of ionic and radical processes. Addition of nitric oxide increases the yield of ethylamine 2.4 times in the 10% NH_3 -90% C_2H_6 mixture where the maximum ethylamine yield is obtained without additives. Decomposition reaction of the ethylamine is not negligible under the experimental conditions used.

*Division of Health Physics and Safety,
Tokai Research Establishment, JAERI

目次なし

1 序 論

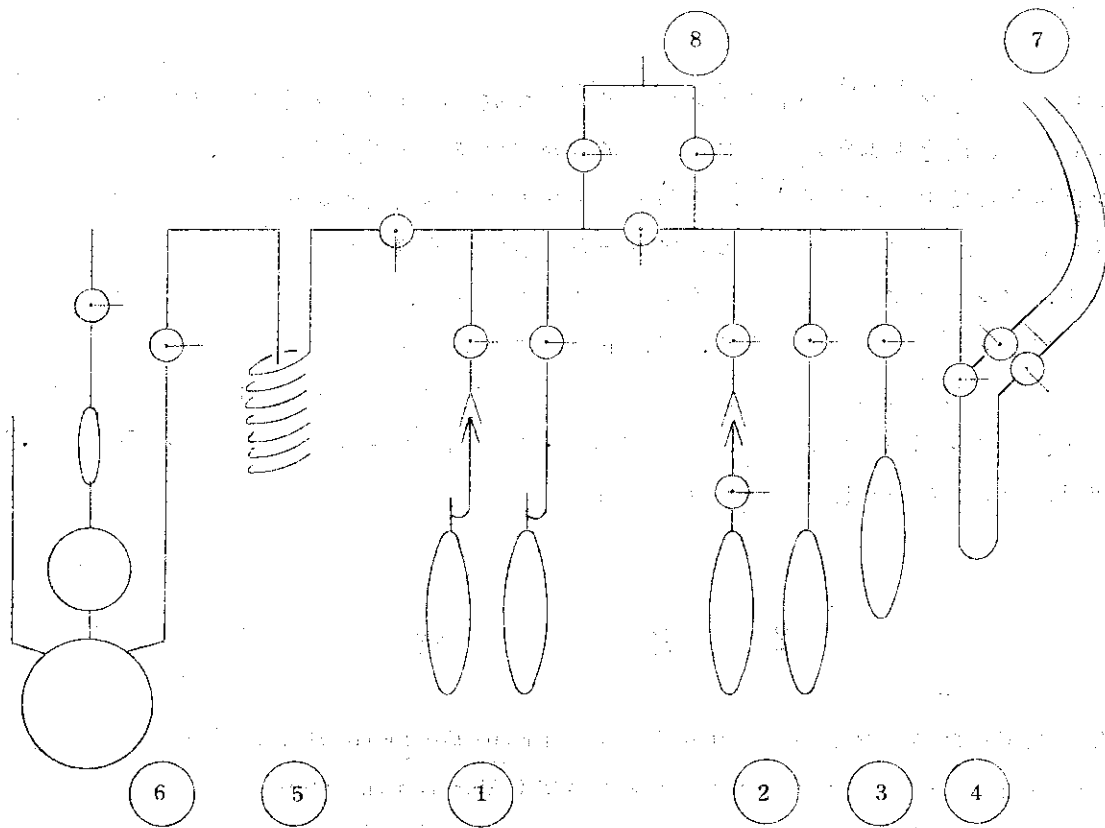
気相におけるエタン^{1~4)} およびアンモニア^{5~8)}の放射線分解は多くの研究者により詳細に研究されている。炭化水素あるいはアンモニアの分解機構の解明を目的とし、アンモニアをプロトン受容体として用いた研究^{9,10)}、あるいはアンモニアへ炭化水素を添加しての放射線分解も報告されている。炭化水素-アンモニア混合系の放射線分解では含窒素化合物の生成が期待でき、事実、アンモニア-エチレン系からのエチルアミン¹¹⁾、アンモニア-プロピレン系からのプロピルアミン⁸⁾の生成が報告され、又、n-ブタン-アンモニア系でプロピルアミンの生成が示唆されている。⁹⁾ここではエタン-アンモニア混合ガス系からCo-60 γ 線照射により生成するエチルアミンに主眼を置いて、組成依存性・線量依存性・線量率依存性・温度効果・ラジカル捕捉剤の効果を検討した結果を報告する。

2 実 験

本研究で使用したエタン(高千穂99.7%)はtrap-to-trap法で3回以上くり返し蒸留精製し、その最後の中間留分を用いた。アンモニア(Matheson 99.99%)は活性炭による脱油、水酸化カリウムによる脱水の後金属ナトリウム細片で更に脱水し、これをtrap-to-trap法で2回以上くり返し蒸留精製し、その最後の中間留分を用いた。精製エタンおよびアンモニアのガスクロマトグラフィーによる分析結果から、これらの純度はいずれも99.9%以上である。酸化窒素(高千穂99.8%)は液体窒素温度での非凝縮性ガスを除去して用いた。酸素(99.7%)は市販のボンベ入りガスをそのまま用いた。

照射用アンブルは内容積約40mlのプレーカブルシール付きバイレックスガラス製であり、水洗後充分に減圧乾燥し、所定量の試料ガスを封入(2気圧)して照射した。照射には45KCiのCo-60 γ 線源を利用した。線量率はFricke線量計で測定されたものである。¹²⁾質量吸収係数が系に含まれる電子数に比例すると仮定して全系に吸収されたエネルギーを求め、この吸収エネルギーをもととし、G値を算出した。

アミン類の定量分析はガスクロマトグラフィーで行なった。普通、この方法では、アミンのカラムへの吸着などのため再現性の良い結果を得がたい。そのため、流路の構成にグリース、ネオブレンゴム、金属の使用を出来る限り避けると共に、キャリアーガスとして10%アンモニアを混合した窒素ガスを用いた。カラムには、水酸化カリウム10%をコーティングしたポラパックQ(80~120メッシュ)にテトラエチレンペンタミンまたはクオドロールを更にそれぞれ10%コーティングしたカラム各2mと1mを直列に連結して用いた。分析温度は70°C、検出はFIDである。炭化水素も同じカラムで分析した。液体窒素温度でトラップされないメタン、水素、および窒素はテプラーポンプで捕集した後、日立RMS-4質量分析計を用いてその組成比を分析した。分析用真空ラインを図1に示す。



- 1 } アンプル接続試料回収
- 2 }
- 3 G. C. サンプラー
- 4 G. C. サンプラー
- 5 液体窒素トラップ
- 6 テブラーポンプ
- 7 ガスクロマトグラフィ
- 8 真空ポンプ

図 1 分析用真空ライン

3 結 果

エタン-アンモニア混合ガスに $Co-60$ γ 線を照射して生成する成分のうち、同定定量されたものは水素、メタン、プロパン、 n -ブタン、メチルアミン、およびエチルアミンである。図2にエタン-アンモニアの混合組成を変化させた場合の各生成物の収量を示す。メタンとプロパンの収量はエタン混合比の低下に比例して減少する。一方 n -ブタンの収量はアンモニアの添加で急激に増加してアンモニア10%組成で最大値を示し、以後アンモニア組成が増すと共に減少する。純エタン中でのこれら炭化水素の生成 G 値は $G(CH_4) = 0.5$, $G(C_3H_8) = 0.5$, および $G(n-C_4H_{10}) = 1.0$ であり、文献値とほぼ一致している¹⁾。エチルアミン収量の試料混合組成依存性は n -ブタンのそれに類似しており、アンモニア10%混合で最大となる ($G(C_2H_5NH_2) = 0.5$)。メチルアミンもほぼ同様の傾向を示す ($G(CH_3NH_2) = 0.1$)。

n -ブタンおよびエチルアミンの最大収量が得られたアンモニア10%での、各生成物収量の線量依存性を図3に示す。メタン、プロパンおよび n -ブタンの収量は線量に比例して増加している。一方、エチルアミン収量は線量に比例せず、高線量領域では飽和する傾向にある。図3には、同組成の試料ガスにあらかじめ多量のエチルアミン (23.9×10^{-7} mole) を混合して照射した場合の、放射線分解後の残量もプロットした。これからエチルアミンが放射線照射により分解することは明らかである。エチルアミンの分解曲線と生成曲線とは、実験した高線量領域で一致する傾向を示している。

図4にアンモニア10%での吸収線量10 Mradにおける各生成物収量の線量率依存性を示した。この線量率範囲ではメタン、プロパン、および n -ブタンの収量には変化は認められないが、エチルアミン収量は高線量率領域でわずかに増加している。図3の場合と同様な方法でエチルアミンの放射線分解の線量率効果を調べた結果もプロットしたが、それによればエチルアミンの分解量は低線量率領域でやや多い。従って、エチルアミンの真の(分解がないとした時の)生成収量には線量率依存性はかなり少ないであろうと考えられる。

放射線照射時の温度がエチルアミン収量に及ぼす効果を図5に示す。試料が固相となっている液体窒素温度ではエチルアミン収量は少ないが、液相ないし気相である $-78^\circ C$ から $100^\circ C$ の範囲では温度の上昇に伴いやや増加しており、気液相の変化に伴う収量の変化は小さい。 $200^\circ C$ 以上の温度では収量は著しく減少している。ここでも、あらかじめエチルアミンを加えた試料の $200^\circ C$ における放射線分解を調べた。エチルアミンの熱のみによる分解量は微量であるが、高温での放射線分解は効果的に起きていることが明らかである。

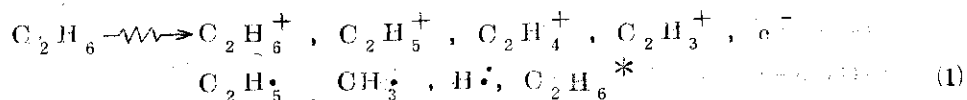
遊離基捕捉剤である酸素が水素、プロパン、 n -ブタン、およびエチルアミンの収量に及ぼす影響を図6に示す。酸素添加率1~2%以上で水素、プロパン、およびエチルアミンの収量は無添加時のそれぞれ4.5%, 20%, および65%に減少し、又、 n -ブタン収量は0.5%添加でほぼ零となっている。

酸化窒素を遊離基捕捉剤に用いた系で、エチルアミン収量が極大を示す現象が見出された。この結果を図7に示す。

4 考 察

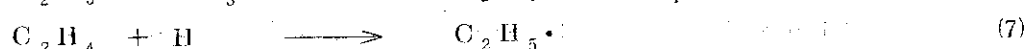
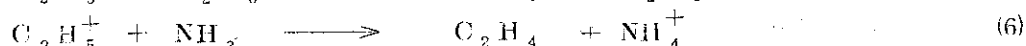
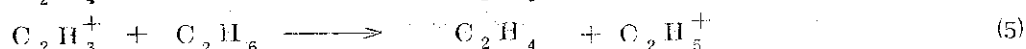
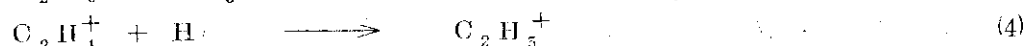
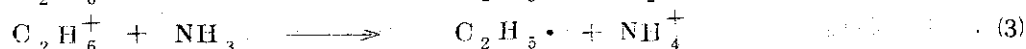
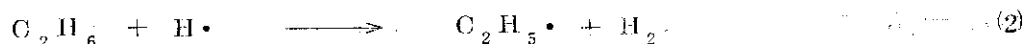
4.1 生成機構

エタンおよびアンモニアの放射線分解はすでに多くの研究者により詳細に報告されている。炭化水素-アンモニア混合系についても、アンモニアをプロトン受容体として用い炭化水素の分解機構を検討するという観点で多くの報告がある。これらの報告によれば気相エタンの放射線分解では次のようなイオン、ラジカルなどが重要な役割を果たしている。



そしてこれらの活性種の反応で水素、メタン、エチレン、*n*-ブタン、*n*-ヘプタンなどが生成する。

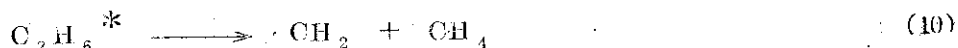
エタン-アンモニア混合系の放射線分解の結果、*n*-ブタン収量が著しく増加している。これは(2)~(7)で示す過程で



多量に生ずるエチルラジカルの再結合で*n*-ブタンが生成すると考えれば良い。



反応(8)と同時に不均化反応(9)も起っているだろう。エチルラジカルについては反応(3)のみによって生成するとすると、簡単な計算により $G(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) = 0.4$ であり、* (3)以外の反応の寄与が大きいと思われる。この系の*n*-ブタンは図6に明らかなように、微量の酸素添加で収量が殆んど零となることから、ラジカル過程で生成すると考えて良い。メタンとプロパンの収量は試料中のエタン組成の低下に比例して減少しており、アンモニア添加の影響が認められないので、これらの生成にはイオン過程の寄与は少ないと見て良い。また酸素添加でプロパン収量は約80%減少している。以上のことからメタンとプロパンの生成には、P. Ausloosらが報告¹⁴⁾しているように反応(10)、(11)の寄与が大きいと考えられる。



* エタンのイオン化のW値として $W_e = 24.5$ をとるとイオン生成のG値として

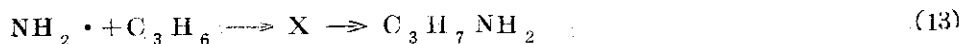
$$G = 100/W = 4.08$$

を得る。エタンの質量分析によれば全イオン中 C_2H_6^+ の占める割合は11.7%と報告されている。この割合が⁶⁰Co γ 線照射の場合にも変わらないと考えれば、エチルラジカル生成のG値として(ただしエタン90%)

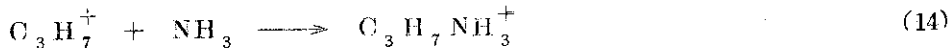
$$G(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) = 4.08 \times (11.7/100) \times (90/100) = 0.43$$



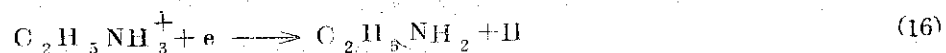
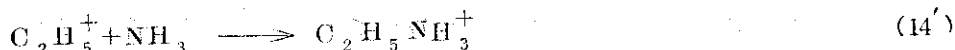
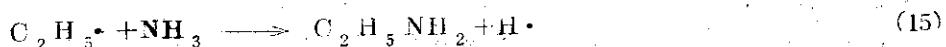
エタン-アンモニア混合系の放射線分解により、含窒素化合物としてエチルアミンおよびメチルアミンを得た。炭化水素-アンモニア混合系の光分解^{15~17)}、放射線分解^{8, 11)}によればこれらの系からのアルキルアミンの生成機構は反応(12)のように表わされる。なお、文献⁸⁾では反応(12)の他に反応(13)による生成もあるとされている。



一方、志田らはアンモニアを添加してn-ブタンの放射線分解を検討し、反応(14)で表わされるイオン分子反応によるアルキルアミンの生成を示唆した。⁹⁾



エタン-アンモニア混合系からのエチルアミン生成に対する遊離基捕捉剤の効果は図6に示されている。これによれば、エチルアミンは単一の過程で生成するのではなく、ラジカルを含む機構とイオンを含む機構の双方から生成するといえる。それぞれの寄与は前者が30~40%、後者が60~70%であろう。ラジカルを含む機構としては反応(12')が妥当であり、反応(15)は24 kcal/moleの吸熱反応なのでこの寄与は少ないであろう。イオンを含む機構は



反応(14')、(16)の如きものであろう。本系のエチルアミン収量の組成依存性を示す図2によれば、最大収量はアンモニア10%で得られる。反応(14')においては、 C_2H_5^+ はエタン高濃度で多量に生成し、又、 NH_3 は大過剰に存在しているので、当然、エチルアミンはエタン高濃度で最大収量が得られる。反応(12')においても、 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ はエタン高濃度で生成し、一方 $\text{NH}_2 \cdot$ が反応(17)だけでなく反応(18)などアンモニウムイオンからも生成し得ると考えれば、



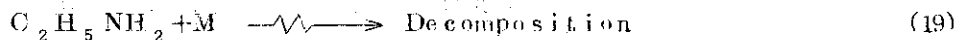
エチルアミン最大収量の得られる組成はエタン高濃度側でよい。

これら2つの機構によるエチルアミン生成と線量率依存性、温度依存性の結果とは矛盾していない。なお、メチルアミンについては、収量がわずかなので、その生成機構は明らかに出来ない。¹⁹⁾

4.2 分解機構

分解機構に関連して、アンモニア中でのメチルアミンの放射線分解¹⁸⁾、エチルアミンの放射線分解¹⁹⁾が報告されており、前者ではメチルアミン濃度 2×10^{-3} mole%で $\text{G}(\text{CH}_4)$

≈ 3.0 , 後者では $G(H_2) = 5.5$ である。エタン-アンモニア混合系においてもエチルアミンの放射線分解を無視出来ないことを図3, 図4, および図5に示した。反応(19)の内容は明らか

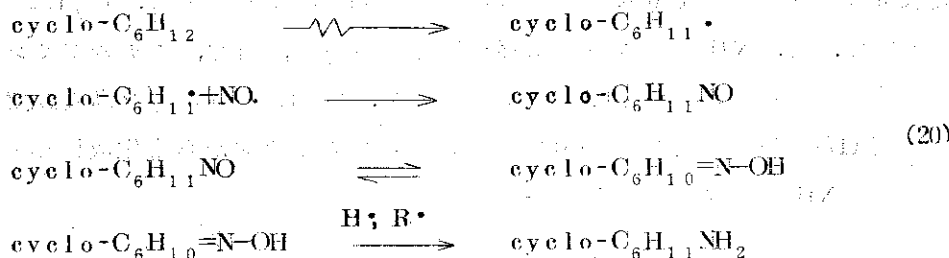


ではないが, エタンおよびアンモニアの活性種により, 最終的にはO-N結合の切断を含む分解反応が起きていると思われる。ラジカル過程で生成するエチレン-アンモニア系からのエチルアミンの生成量は $0.2 \sim 2.0$ Mrad の範囲で線量に比例すると報告されている。¹¹⁾ エタン-アンモニア系で認められたエチルアミン分解反応との相違は興味深い, どのような理由に基づくものかは明らかではない。

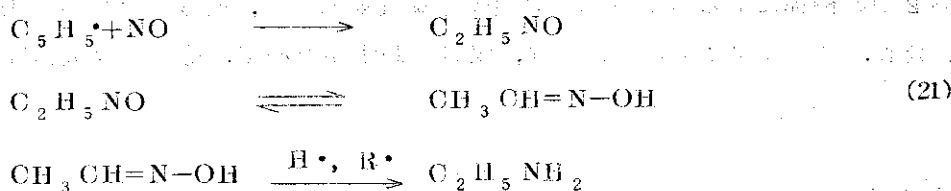
4.3 酸化窒素添加効果

エチルアミンの生成機構を検討するために遊離基捕捉剤として酸素と酸化窒素を用い, その内酸素の効果は図6に示した。一方酸化窒素を用いた場合には, エチルアミン収量が増加するという現象が認められた。エタン-アンモニア混合系への添加酸化窒素量に対するエチルアミン, n-ブタン, 水素, および窒素の収量を図7に示す。 $G = 0.5$ であったエチルアミン収量は酸化窒素の添加で著しく増加し, 0.2% 添加で $G = 1.2$ に達し, 更に添加することにより減少する。n-ブタンと水素の収量は添加率0.3%まで急激に減少し, その後一定値を保つ。又, 酸化窒素の添加量に比例して, その35%に相当する窒素が生成している。

A. Henglein はシクロヘキサン-酸化窒素系の電子線照射でシクロヘキシルアミンが生成することを認め, その反応機構を次のように報告している。²⁰⁾ すなわち, 電子線照射により生じたシクロヘキシルラジカルが酸化窒素に捕捉されてニトロシクロヘキサノンとなり, 続いてシクロヘキサノンオキシムに変化したものが水素ラジカルあるいは有機ラジカルにより還元されてシクロヘキシルアミンへと転化する。



酸化窒素を添加したエタン-アンモニア混合系でも同様な過程でのエチルアミン生成の可能性が考えられるが, 現時点では, その詳細は明らかでない。

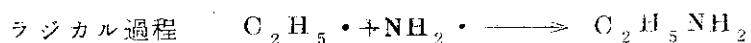
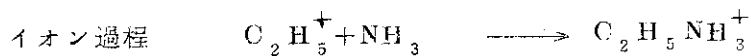


5 結 論

Co-60 γ 線照射によりエタン-アンモニア混合系から生成する含窒化合物に注目して実験を行なった結果、次のことが明らかとなった。

1) 含窒素化合物としてエチルアミンとメチルアミンを得た。吸収線量10Mradにおけるそれぞれの最大収率は $G(C_2H_5NH_2)=0.5$ (アンモニア10%)、 $G(CH_3NH_2)=0.1$ (アンモニア20%)である。

2) エチルアミン生成にはイオン過程およびラジカル過程が関与しており、それぞれの寄与は60~70%および30~40%である。



3) 酸化窒素の添加によりエチルアミン収量は著しく増加し、添加率0.2%におけるG値は1.2である。

4) 本系で生成したエチルアミンについては、放射線による分解反応を無視出来ない。

5) 本系で生成する炭化水素のうち、メタンとプロパンにはアンモニア添加の影響が認められない。一方n-ブタンについては、アンモニアへのプロトン移行の効果が顕著である。

今後に残された課題は、エチルアミンの分解機構の検討、酸化窒素添加系でのエチルアミン収量の著しい増加現象の解明などである。

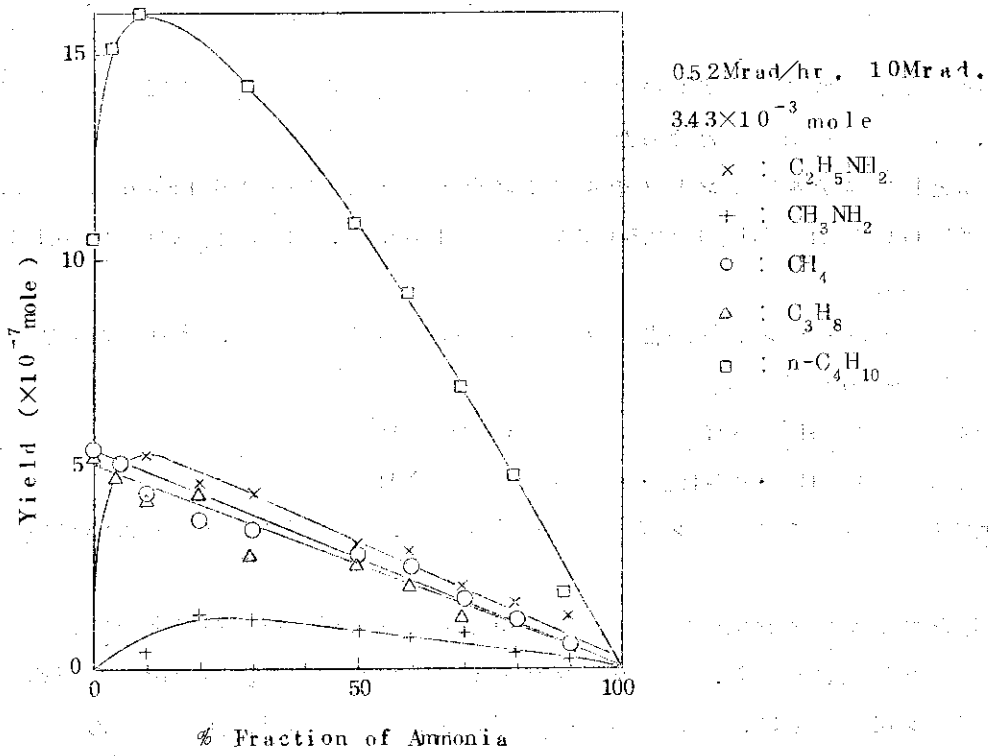


図 2 各生成物収量の組成依存性

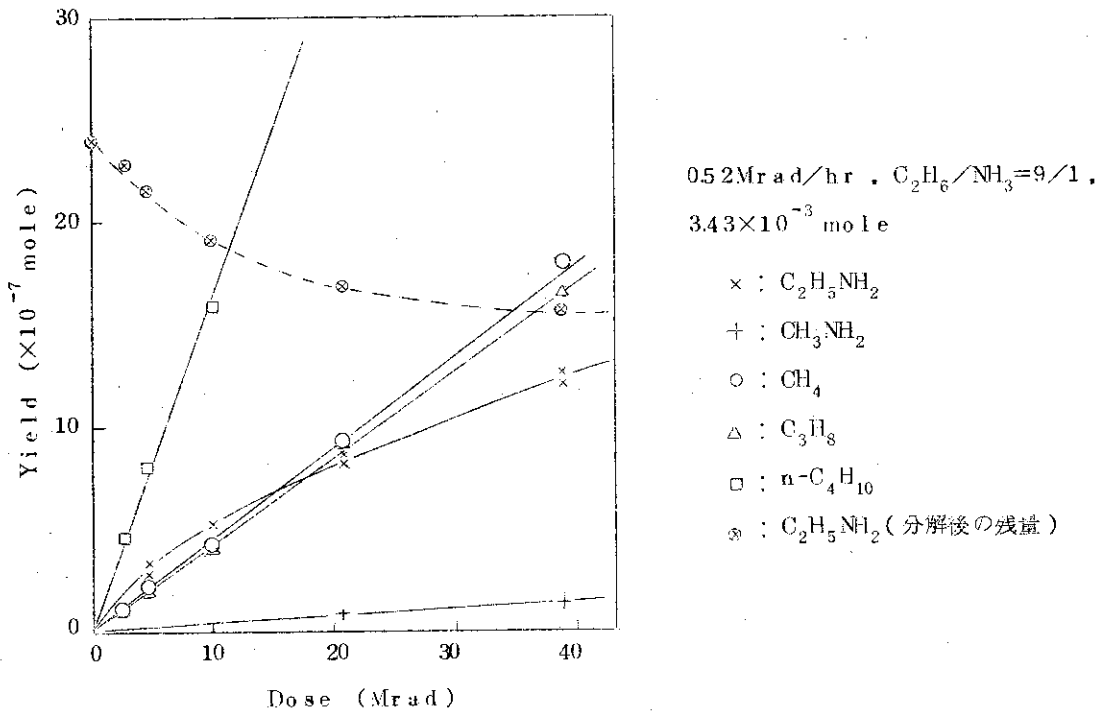


図 3 各生成物収量の線量依存性

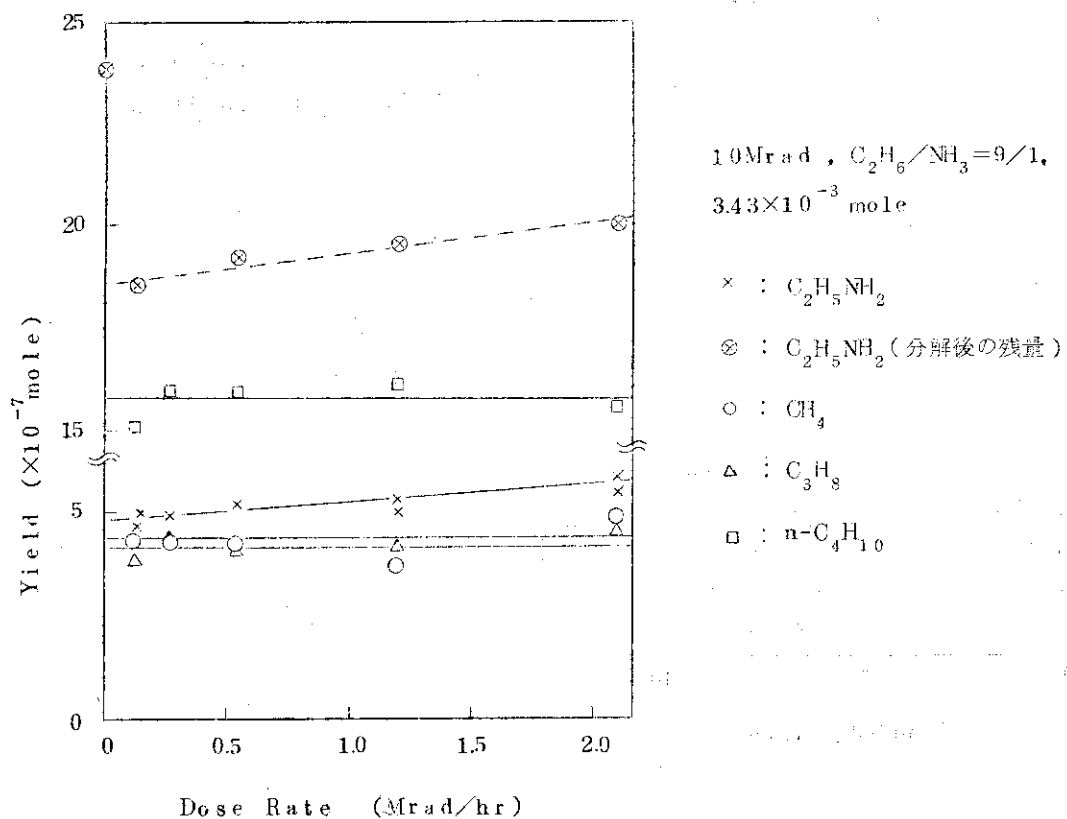


図4 各生成物収量の線量率依存性

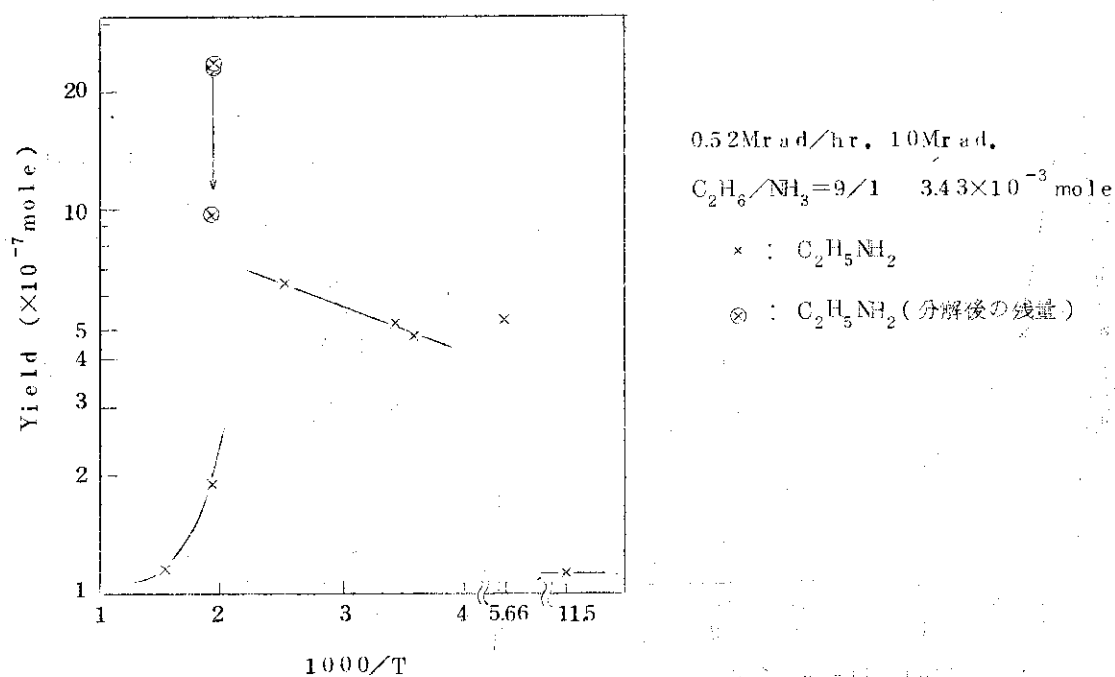


図5 エチルアミン収量の温度依存性

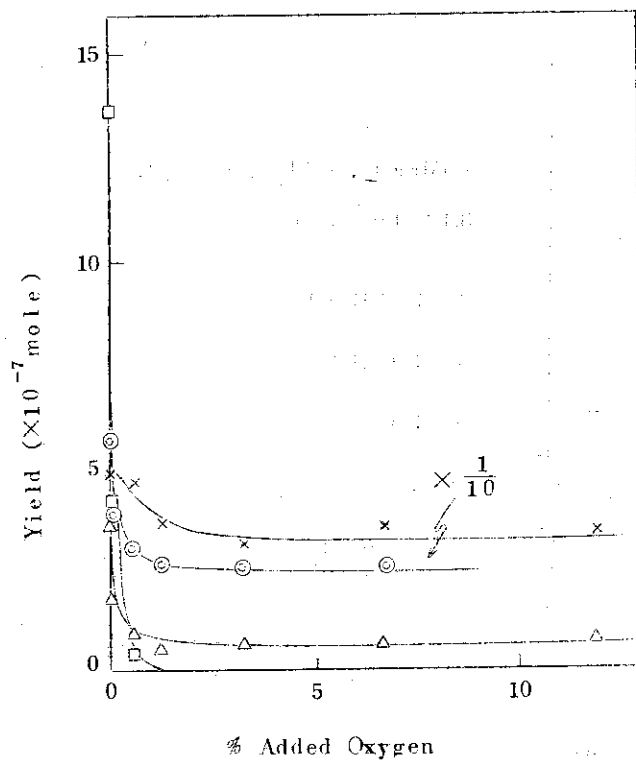


図6 エタン-アンモニア混合系への酸素添加効果

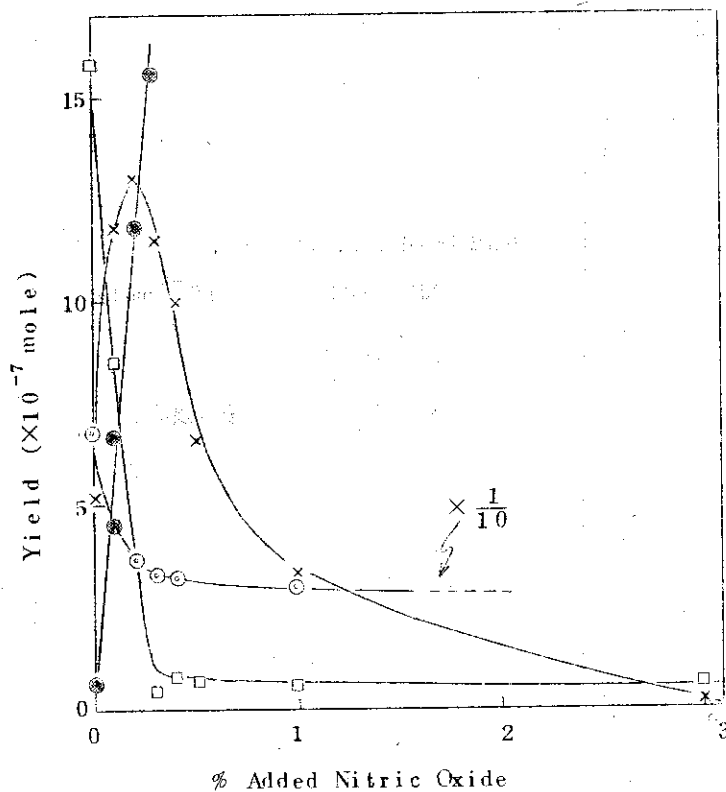


図7 エタン-アンモニア混合系への酸化窒素添加効果

References

1. K. Yang and Peter J. Manno, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3507 (1959).
2. K. Yong and P. L. Gant, *J. Phys. Chem.*, 65, 1861 (1961).
3. C. M. Wodetzki, P. A. McCusker and D. B. Peterson, *J. Phys. Chem.*, 69, 1045 (1965).
4. C. M. Wodetzki, P. A. McCusker and D. B. Peterson, *J. Phys. Chem.*, 69, 1056 (1965).
5. J. A. Eyre and D. Smithies, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2199 (1970).
6. M. Nishikawa, K. Kuroda and N. Matsuura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 42, 1783 (1969).
7. M. Nishikawa, K. Kuroda and N. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1276 (1968).
8. A. W. Boyd, C. Willis, and O. A. Miller, *Can. J. Chem.*, 49, 2283 (1971).
9. T. Miyazaki and S. Shida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 2114 (1965).
10. T. Miyazaki and S. Shida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2344 (1966).
11. O. Tokunaga, K. Hamanoue, J. Okamoto and A. Danno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1050 (1972).
12. H. Hotta, A. Terakawa and S. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 442 (1960).
13. P. Ausloos, Interscience Publishers, New York (1968), p.374 "Fundamental Processes in Radiation Chemistry".
14. H. H. Carmichael, R. Gorden, Jr. and P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 42, 343 (1965).

15. W. E. Groth, U. Schurath, and R. N. Schindler, *J. Phys. Chem.*, 72, 3914 (1968).
16. H. Gesser, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2626 (1955).
17. U. Schurath, P. Tiedeman, and R. N. Schindkr, *J. Phys. Chem.*, 73, 456 (1969).
18. F. Cacace and G. DiMarco, *Radiochimica Acta*, 6, (4) 187 (1966).
19. A. Harbersbergerora, I. Janovsky and J. Teply, *Chemical Communications*, 1678 (1970).
20. A. Henglein, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 8, 149 (1960).