# 流通系によるプロパンの気相ニトロ化と放射線の効果

田村昌三\*·若林孟茂\*·吉田忠雄\*·阿部俊彦\*\*·難波桂芳\*

#### 1. 緒 言

流通系によるパラフィンの気相ニトロ化法は Hass らいによつて開発され、ニトロパラフィンは石油化学 製品の1つとしての特異の地歩を占めるに到り、燃料 関係や溶剤への用途の他、その高い反応性を利用した 中間原料としての 用途も 極めて多い<sup>2323</sup>。これらニトロパラフィンの重要性から、その収率を向上させるための研究も数多く行なわれ、これらは難波、吉田" および Albright"の総説に紹介されている。

パラフィンの気相ニトロ化の機構は主として 400℃ 前後の実用的反応条件下において検討が行なわれ、初 期反応は次のように示されている。

$HNO_2 \rightarrow HO \cdot + \cdot NO_2$	(1)

$$RH + \cdot OH \rightarrow R \cdot + H_2O \tag{2}$$

$$R \cdot + HNO_{1} \rightarrow RNO_{2} + \cdot OH$$
 (3)

$$R \cdot + HNO_{s} \rightarrow RO \cdot + \cdot NO + \cdot OH$$
 (4)

$$R \cdot + HNO_3 \rightarrow ROH + \cdot NO_2$$
 (5)

$$R \cdot + \cdot NO_2 \rightarrow RNO_2$$
 (6)

$$R \cdot + \cdot NO_2 \rightarrow RO \cdot + \cdot NO$$
 (7)

Bachman ら<sup>6</sup>)は反応 (1), (2), (6) および (7) による 非連鎖機構が 主要なものであるとした。また,Hass ら<sup>7</sup>, McCleary ら<sup>6</sup>) は連鎖機構を提案し, Ingold ら<sup>6</sup>) は Johnston ら<sup>10)-13</sup> の硝酸の分解の研究に続いて,メタン存在下での 硝酸の分解の 速度陰的研究から,反応 (1), (2), (3), (4) および (5) による連鎖脱を支持した。Albright も<sup>6</sup> ニトロ化の反応案件下においては,ニトロ化速度は硝酸の分解速度よりも大きいことから連鎖脱を支持している。Giber ら<sup>10)15)</sup> および Geiseler ら<sup>16)17)</sup> は連鎖および非連鎖の両方の機構が 関与することを示唆している。この他,Titovら<sup>16)</sup> および Frejacques<sup>10)20)</sup> によるパラフィンからの水案引抜き反応の攻撃ラジカルを・NO<sub>8</sub> とする説もある。

一方,脂肪族ニトロ化反応におよぼす放射線の効果 については n-ドデカンの・ $NO_2$  によるニトロ化 $^{21}$ , n-ヘキサンの  $N_2O_4$  によるニトロ化およびシクロヘ キサンの・NO: および硝酸によるニトロ化\*\*) の研究 が室退付近で行なわれているが, ニトロ化合物の G\* 値はそれほど高くない。

400°C 前後の工業的反応条件下でのパラフィンの気 相ニトロ化におよぼす放射線の効果については Bach・ man ら24 および Albright ら25 の研究がある。 Bachman ら\*\*) はオゾンを含む 酸素が ニトロパラフィンの 収率および転化率を向上させるのみならず最適温度を 下げること、また、酸紫のみを添加した場合に比較し てカルボニル化合物および低級ニトロパラフィンの割 合を少なくすることを見い出した。そこで、酸案存在 下で紫外線照射あるいは無声放電によりニトロ化反応 を行なうと、反応系にオゾンが生成することにより同 様な効果が期待できると考えた。しかし, 酸素がエネ ルギーを吸収する割合は少なく、紫外線照射の結果、 収率はわずかに向上したが、転化率は減少し、また、 低級ニトロパラフィンの割合が少なくなることが報告 されている。 Albright ら25) は酸染存在下で プロパン の気相ニトロを行ない、r 線の照射によりニトロパラ フィンへの転化率は380°Cでは,25.8%から45.7%に, 425℃ では36.3%から47.3% に増大し,これはアルキ ルラジカルの生成の増大および反応系におけるオゾン の生成に起因するとしている。

著者らは硝酸によるパラフィンの 気相ニトロ化を  $140 \sim 200^\circ$ C の比較的 低温の 領域で 速度論的に 検討し<sup>260</sup>,同一反応条件下での・ $NO_2$  によるニトロ化の結果<sup>277</sup>との比較検討から,パラフィンからの水案引抜き反応の 攻撃ラジカルを 硝酸 から自触的に 生成する  $NO_2$  であるとするニトロ化機槨を提案した<sup>260</sup>。また,これらの条件下において  $\tau$  線の照射効果について検討した結果<sup>250</sup>,  $\tau$  線の 照射は・ $NO_2$  が関与する 主反応にはほとんど影響をおよぼさず, 跨導期を延長させ,また,定常反応を持続させるため,反応後期におけるニトロパラフィンの 収率を 増功 させることが わかつた。しかし,パラフィンのニトロ化が,・ $NO_2$  機構で

昭和44年7月18日受理

<sup>•</sup> 東京大学工学部競科工学科 東京都料京区本郷7-3-1

<sup>\*\*</sup> 日本原子力研究所高崎研究所 群周県高崎市島貨町1233

<sup>\*</sup> 放射線化学においては生成物の収率を扱わす反応 系に吸収された放射線エネルギ100eV当りの生成分を 数で扱けす。 G 値大なれば収率大。

起る反応条件下においては放射線の効果はそれほど期待出来ないものと考えられる。

ここでは、400℃ 前後の実用的な反応条件下において、流通系によるプロバンの気相ニトロ化を行ない、 これらの反応におよぼす 放射線の 効果を 知ろうとした。

#### 2. 実験

#### 2.1 実験方法

プロパンの流通系気相ニトロ化装置は Fig. 1 に示した。 点線で 囲んだ部分が 照射室内に 入れた部分である。このニトロ化装置はプロパン系、硝酸系、反応系および反応生成物の回収系から成立つている。プロパ

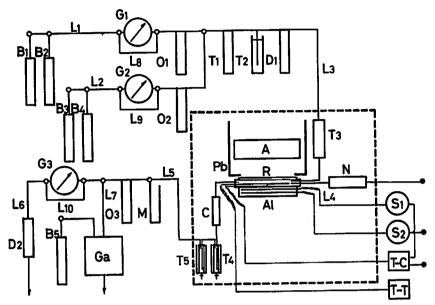
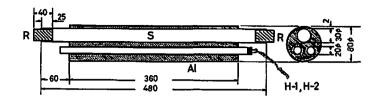


Fig. 1 Schematic Flow Diagram of Nitration apparatus: B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>; N<sub>2</sub> bomb, B<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bomb, B<sub>4</sub>; Additive bomb, B<sub>5</sub>; He bomb, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>; Wet Gasmeter, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>; Olyfice-Type Flowmeter, T<sub>1</sub>; Mixing Trap, T<sub>2</sub>; Pressure-Regulating Trap, T<sub>3</sub>; Trap for Regulating Confusion Flow, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>; Trap for Condensed Products, D<sub>1</sub>; CaCl<sub>2</sub> Cylinder, D<sub>2</sub>; Washing Trap, N; HNO<sub>3</sub> Pump, R; Reactor, Al; Heating Bath of Al Block, A; Electron Accelerator, Pb; Pb Shelter from Electron Beam, C; Condenser, M; Manometer Indicating Pressure in the Reaction System, Ga; Gas Chromatograph, S<sub>2</sub>; Slide Trans for Control Heater, S<sub>2</sub>; Slide Trans for Continuous Heater, T-C; Relay for Temperature Control, T-T; Temperature Indicator, L<sub>1</sub>; Flow System of C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, L<sub>2</sub>; Flow System of Additive Gas, L<sub>5</sub>; Llow System of Mixing Gas, L<sub>4</sub>; Flow System of HNO<sub>3</sub>, L<sub>5</sub>; Flow System of Off Gas, L<sub>6</sub>; Exhaust Gas, L<sub>7</sub>; Off Gas for Gas-Chromatographic Analysis, L<sub>5</sub>, L<sub>10</sub>; By-Path.

ンはプロパンボンベから混成ガスメーター、オリフィス流量計、混合トラップ、圧力調整トラップ、塩化カルシウム管および原流防止トラップを経て反応器に送られる。また、添加ガスを用いる場合には、添加ガスはボンベから混成ガスメーターおよびオリフィス流量計を経て混合トラップに送られる。プロパンとの混合ガスはプロパンの場合と同様に反応器に送られる。硝酸はマイクロフィーダーから一定速度で反応器に注入される。反応系は管型反応管および反応管の加熱および温度側御に用いたアルミプロック恒温槽から成立つており、それは Fig. 2 に示した。なお、反応管は厚さ2mm の透明な石英ガラス製で、直径 30mm、長さ

480mm のものである。この系に放射線を照射するわけであるが、線源としては高エネルギーの電子線を発生する日立製作所製 3 MeV コッククロフト型電子線加速器を用いた。電子線は透過力が弱いため、反応系に十分エネルギーを吸収させるためには照射方向に対するアルミの厚さを退度保持ができる範囲で薄くする必要がある。また、電子線の反応系以外への照射を極力さけるため、厚さ10mmの鉛板でしやへいした。反応管からの反応混合ガスはリービッヒ冷却管で水冷を切らでを高がある。以外に二つのトラップで冷却され、ニトロパラフィンなどの反応生成物はここで凝縮する。トラップされなかつたガスは系内圧力指示マ



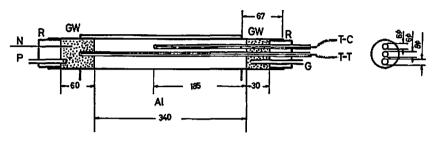


Fig. 2 Reactor and Heating Bath of Al Block: S; Reactor of Silica, R; Silicone Rubber, Al; Heating Bath of Al Block, H-1; Continuous Heater (1kW), H-2; Control Heater (500W), GW; Glass Woolof Silica, N; Feed System of HNO<sub>3</sub>, P; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> or Mixing Gas Feed System, G; Reaction Gas Exit System, T-C; Thermocouple for Relay, T-T; Thermocouple for Temperature Indicator.

ノメーターおよびオリフィス流量計を経て、一部はグスクロマトグラフにてその組成が分析され、残りのガスは湿式ガスメーター および アルカリ溶液を 通つた後、廃ガスとなる。なお、配管用パイプは柴田料学製ハリオガラスで、外径、8mm 厚さ 1mm のものを主として用い、一部には外径、10mm、厚さ 1mm のピニール管を用いた。

反応条件は次のようにして設定した。プロパンの流 量は反応開始時および終了時におけるプロパン用のガ スメーターの読みの差から求め、注入した硝酸および 水は、あらかじめ東電機製マイクロフィーダーのピス トンの移動距離と注入される硝酸および水との関係を 調べておき、反応時間でのピストンの移動距離から求 めた。照射条件は加速器の照射面から一定の距離に反 応器を位置させ、加速位圧を 2 MeV とし、電流を変 化させることにより線量率を変えた。線量測定は次の 方法によった。まず、反応装置のない装置で、ファラ デー・カップ によつて 反応器の位置での 電流を 測定 し、線量率を計算する。つぎに、これと同じ状態およ び実際反応装置を置いた状態とで反応器の位置でポリ エチレンテレフタレートフィルムを照射し、フィルム の着色の 比較から 実際の 反応器内の 線量率を計算す る\*\*)。加速電圧 2 MeV, 電流 1 mA で反応装置のな いときの空気に対する吸収線量率は 3.1×105 rad/sec で、実際の反応器の内部での線量率はこの値の0.32倍

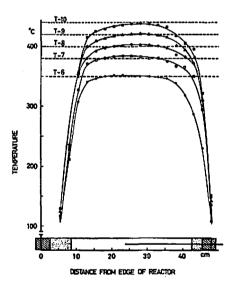


Fig. 3 Temperature distributions of reactor

●: T-6 □: T-7 ○: T-8

∆: T-9 ■: T-10

Run Number	Reaction Temperature (°C)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /HNO <sub>3</sub> (mole /mole)	Contact Time (sec)
T- 6	370	4. 3	4.0
T- 7	400	4. 3	3.8
T-8	420	4. 4	3.6
T- 9	440	4. 3	3.6
T-10	460	4. 2	3. 5

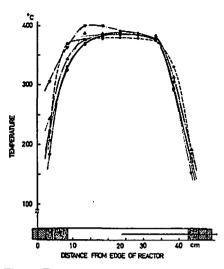


Fig. 4 Temperature distribution of reactor

O: R-60 ∇: R-49 •: R-51 ♦: R-47 Δ: R-48 ▲: R-50

Run Number	Reaction Temperature (°C)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /HNO <sub>3</sub> (mole /mole)	Contact Time (sec)	
R-60	400	5. 0	3.4	
R-49	400	5.0	10.3	
R-51	400	7. 1	5. 3	
R-47	400	7.2	5.3	
R-48	400	11.8	5.3	
R-50	400	16.8	5. 3	

である。ここでは、厳密な意味での線量率の直接規定が困難であるため、線量率は加速器の電流で表示した。線量率と電流とは直線関係にある。反応温度は温度制御用リレーの指示温度で示した。温度分布の測定は熱電温度計を用いて行なかつたが、アルミブロック恒温槽を用いると非常に良好な温度分布が得られた。反応条件下での温度分布は Fig. 3 および Fig. 4 に示した。接触時間は次式により求めた。

### 接触時間 (sec)

=<u>反応容額(cm³)</u> 全体のガス流速 (cm³/sec)×T(deg)/T₀(deg)

ここで,全体のガス流速は注入されたプロパン, 硝酸および水の室温での流速の和であり,Tは反 応系の温度,T。は室温を示す。

なお,用いたプロパンは鈴木商館供給の純度98%程度のもので、若干のメタン,エタンなどを含む。また,硝酸は和光化学の特級試薬で,d=1.42である。

# 2.2 分析方法

反応生成物の分析は主としてガスクロマトグラフィーによった。トラップに凝縮した液状生成物は油相部分と酸相部分との二相に分かれており、分液ロートを

Table 1 Conditions of Gas-chromatographic Analysis for Condensed Products

Apparatus: Hitachi-Perkin-Elmer F-6 Gas-Chromatograph

Column: 30%, Bis-2-Ethylhexyl-Sebacate on

Celite, 4m

Column Temperature: 85°C Carrier Gas: He, 2.0kg/cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub> Pressure: 0.6kg/cm<sup>2</sup> Air Pressure: 1.2kg/cm<sup>2</sup>

Product	Factor to Benzene (mole)		
Nitromethane	9. 4		
Nitroethane	3, 8		
2-Nitropropane	2, 2		
1-Nitropropane	2, 2		

Table 2 Conditions of Gas-chromatographic
Analysis for Off Gas

Apparatus: Shimazu Model GC-3AL Gas-Chromatograph

Column: Silicagel or Activated Alumina, 60-

80 mesh, 2 m

Column Temperature: 30°C Carrier Gas: He, 0.6kg/cm<sup>2</sup>

用いて油相部分を分離し、これに内部標準物質としてベンゼン(和光化学特級試薬)を一定量加え、ガスクロマトグラフにより分析した。ガスクロマトグラフ分析条件および主要反応生成物のベンゼンに対する補正係数は Table 1 に示した。 また、 廃ガスのガスクロマトグラフ 分析条件は Table 2 に示した。 ガス反応生成物はガスクロマトグラフに表われるピークの面積比をそのままモル比として計算した。

#### 3. 爽験結果

流通系におけるプロパンの気相ニトロ化反応について反応変数として線量率, 反応温度, プロパン/硝酸のモル比および接触時間を選んで検討した。

油状の反応生成物としてはニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパンおよび 2-ニトロプロパンが主要なものとして得られた。ケトン類およびアルエール類の生成も認められたが、その生成量は極めて少なく、用いた反応条件下においてはケトン類やアルコール類は生成されにくいか、または不安定で、二次的反応により他の生成物を与えると考えられる。また、ガス反応生成物としてはメタン、エタン、プロピレン、

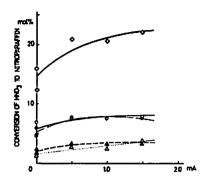


Fig. 5 Effect of dose rate on conversion of HNO<sub>3</sub> to nitroparaffins in vapor phase radiolytic nitration of propane at 400°C

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.3~8.4 (mole/mole)

contact time: 4.6~5.2sec E. B. (electron beam): 2MeV

♦: Total nitroparaffin △: CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

O: 1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

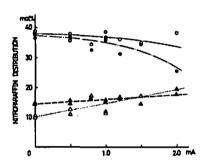


Fig. 6 Effect of dose rate on nitroparaffin distribution in vapor phase radiolytic nitration of propane at 400°C

C<sub>2</sub>H<sub>0</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.3~8.4 (mole/mole)

Contact time: 4.6~5.2sec

E.B.: 2MeV

 $\triangle$ : CH<sub>1</sub>NO<sub>2</sub>  $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>  $\bullet$ : 2-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

一酸化蜜菜,二酸化蜜菜および炭酸ガスなどが得られた。ここでは主としてニトロパラフィンの生成について検討した。

ニトロパラフィンの転化率および組成におよぼす線 量率の効果についてはそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に 示した。Fig. 5 より、各ニトロパラフィンは線量率を 増すと転化率はわずかに増大する。ニトロメタンの転 化率の増大が比較的顕著である。Fig. 6 より、線量率 を増すと、ニトロメタンおよびニトロエタンの選択率 は線量率に比例して増加し、1-ニトロプロパンおよび 2-ニトロプロパンの選択率はわずかに減少する。

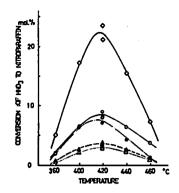


Fig. 7 Effect of temperature on convertion of HNO<sub>3</sub> to nitroparaffin in vapor phase nitration of propane

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>4</sub>: 7.2~9.2 (mole/mole)

Contact time: 4.0~5, 4sec

♦: Total nitroparassin \( \triangle : CH3NO2

 $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

O: 1-C2H7NO2

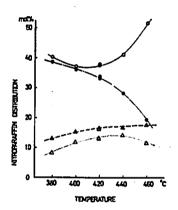


Fig. 8 Effect of temperature on nitroparaffin distribution in vapor phase nitration of propane

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.2~9.2 (mole/mole)

Contact time: 4.0~5.4sec

線量率の増大によるニトロメタンの選択率の増加および 2-ニトロプロパン の選択率の 減少がより顕著である。

次にニトロパラフィンの転化率および組成におよぼ す反応温度の効果をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示 した。Fig. 7 より、ニトロパラフィンの転化率におよ ぼす反応温度の効果は著しく大きく、420℃ で最大転 化率が得られる。Fig. 8 より、反応温度をあげると、 ニトロメタンおよびニトロエタンの選択率はわずかに 増加し、一方、1-ニトロプロパンおよび 2-ニトロプ

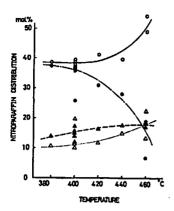


Fig. 9 Effect of temperature on nitroparaffin distribution in vapor phase radiolytic nitration of propane

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.2~8.3 (mole/mole) Contact time: 4.6~5,3sec

E. B. (electron beam): 2MeV, 1mA

 $\triangle$ : CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

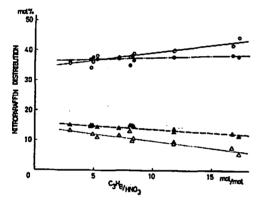


Fig. 10 Effect of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>3</sub> on nitroparaffin distribution in vapor phase nitration of propane at 400°C

Contact time: 4.6~5.4sec

 $\triangle$ : CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\blacktriangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\bullet$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

ロバンの選択率は 380~420°C の範囲ではともにわずかに減少するが、420~460°C では 2-ニトロプロバンの選択率は著しく減少するのに対して、1-ニトロプロバンの選択率は著しく増加する。また、放射線照射下におけるニトロパラフィンの組成におよぼす反応退度の効果をFig.9に示した。放射線の照射による特徴的な効果は見られない。ニトロパラフィンの転化率および組成におよぼす反応退度の効果は著しく大きいと宣える。

ニトロパラフィンの転化率および組成におよぼすプ

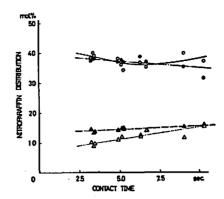


Fig. 11 Effect of contact time on nitroparaffin distribution in vapor phase nitration of propane at 400°C

C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>3</sub>: 4.9~5.3 (mole/mole)

 $\triangle$ : CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>  $\bullet$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

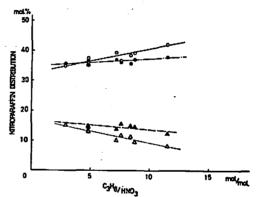


Fig. 12 Effect of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>3</sub> on nitroparaffin distribution in vapor phase radiolytic nitration of propane at 400°C

Contact time: 4,5~5,4sec

E. B.: 2MeV, 1mA

 $\triangle$ : CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

ロパン/硝酸のモル比 および 接触時間の効果についても検討したが、ニトロパラフィンの転化率はある程度までプロパン/硝酸のモル比 および 接触時間を増すと増大するが、やがて一定値に達する。ニトロパラフィンの組成については、プロパン/硝酸の モル比を増すと、1-ニトロプロパン および 2-ニトロプロパンの選択率は増加し、ニトロメタンおよびニトロエタンの選択率は減少する。プロパン/硝酸の モル比の 増加による 1-ニトロプロパンの 選択率の増加およびニトロメタンの選択率の減少がより顕著である。また、接触時間を増すと、ニトロメタンおよびニトロエタンの選択率が増加し、1-ニトロプロパン および 2-ニトロプロ

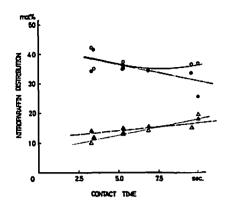


Fig. 13 Effect of contact time on nitroparaffin distribution in vapor phase radiolytic nitration of propane at 400°C

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>: 4.8~5.5 (mole/mole)

E. B.: 2MeV, 1mA

 $\triangle$ : CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  $\triangle$ : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>  $\bullet$ : 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>  $\bigcirc$ : 1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

パンの選択率は減少する。接触時間を増すことによるニトロメタンの選択率の増加が顕著である。ニトロパラフィンの組成におよぼす プロパン/硝酸のモル比および接触時間の効果については Fig. 10 および Fig. 11 に示した。また,放射線照射下におけるニトロパラフィンの組成におよぼす プロパン/硝酸の モル比および接触時間の効果についてはそれぞれ Fig. 12 および Fig. 13 に示した。

放射線による特徴的な効果は見られない。

## 4. 考 襞

ニトロパラフィンの転化率および組成におよぼす反 応変数の効果について述べたが、放射線の照射はニト ロパラフィンの転化率を増大させ、また、低級ニトロ パラフィン、特にニトロメタンの割合を増加させる が、その程度はそれほど大きくない。むしろ、他の反 応因子、特に反応沮度の効果が著しく大きいことがわ かつた。

これらの結果に対する考察を行なうため、まず、各ニトロパラフィンの生成比に対する反応温度および線 最率の効果を 検討した。 2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパン, ニトロエタン/2-ニトロ プロパン, ニトロプロパンおよびニトロメタン/ニトロエタン の生成比におよぼす反応退度および線量率の効果を Fig. 14 および Fig. 15 に示した。

Fig. 14 より, 2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパン の生成比は 380~400°C の沮度範囲ではほぼ一定で, その値は 1mole/mole に近いが, 反応沮度が高くなるとその値は小さくなり, 460°C では約 0.4mole/mole

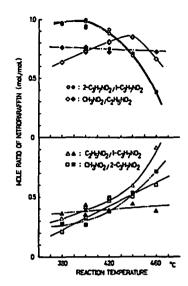


Fig. 14 Effect of reaction temperature on mole ratio of nitroparaffin in vapor phase radiolytic nitration of propane

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.2~9.2 (mole/mole)

Contact time: 4.0~5.4sec

----: none

---: E. B. 2MeV 1mA

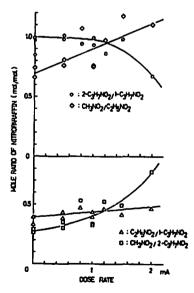


Fig. 15 Effect of dose rate on mole ratio of nitroparaffin in vapor phase radiolytic nitration of propane at 400°C

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>3</sub>: 7.3~8.4 (mole/mole)

Contact time: 4.6~5.2sec

E. B.: 2Mev

Table 3 Elementary Reactions in the Nitration of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
HNO₅→HO·+·NO₂	(1)
$C_3H_6+\cdot OH\rightarrow 2-C_3H_7\cdot +H_2O$	(8)
$\rightarrow$ 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·+H <sub>2</sub> O	(9)
$2-C_3H_7 \cdot + \cdot NO_2 \rightarrow 2-C_3H_7NO_2$	(10)
$\rightarrow 2-C_2H_1O\cdot + \cdot NO$	(11)
$2-C_3H_7 \cdot + HNO_3 \rightarrow 2-C_3H_7NO_2 + \cdot OH$	(12)
$\rightarrow 2-C_3H_7O \cdot + \cdot NO + \cdot OH$	(13)
$\rightarrow 2-C_3H_1OH+\cdot NO_2$	(14)
$1-C_3H_7\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow 1-C_2H_7NO_2$	(15)
$\rightarrow$ 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O·+·NO	(16)
$1-C_3H_7\cdot + HNO_5 \rightarrow 1-C_8H_7NO_8 + \cdot OH$	(17)
$\rightarrow 1-C_8H_7O \cdot + \cdot NO + \cdot OH$	(18)
$\rightarrow 1-C_2H_7OH+\cdot NO_2$	(19)
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O·→CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +H·	(20)
→CH <sub>3</sub> CHO+CH <sub>3</sub> •	(21)
$2-C_3H_7O \cdot +C_3H_8 \rightarrow 2-C_3H_7OH +2-C_3H_7 \cdot$	(22)
$\rightarrow$ 2-C <sub>3</sub> H <sub>1</sub> OH+1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·	(23)
$1-C_3H_7O \cdot \rightarrow C_2H_4CHO \cdot + H \cdot$	(24)
$\rightarrow$ HCHO+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	(25)
$1-C_3H_7O \cdot +C_3H_8 \rightarrow 1-C_3H_7OH +2-C_3H_7 \cdot$	(26)
$\rightarrow$ 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH+1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .	(27)
$C_2H_3 \cdot + \cdot NO_2 \rightarrow C_2H_3NO_2$	(28)
$\rightarrow C_2H_3O \cdot + \cdot NO$	(29)
$C_2H_5 \cdot + HNO_3 \rightarrow C_2H_5NO_2 + \cdot OH$	(30)
$\rightarrow C_2H_5O \cdot + \cdot NO + \cdot OH$	(31)
$\rightarrow C_2H_3OH + \cdot NO_2$	(32)
$C_2H_5O \cdot \rightarrow CH_3CHO + H \cdot$	(33)
→HCHO+·CH <sub>3</sub>	(34)
$C_2H_5O \cdot + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5OH + 2 - C_2H_7 \cdot$	(35)
$\rightarrow C_2H_5OH + 1-C_2H_7$	(36)
CH <sub>3</sub> ·+·NO <sub>2</sub> →CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	(37)
→CH <sub>2</sub> O·+·NO	(38)
$CH_3 + \cdot HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + \cdot OH$	(39)
$\rightarrow$ CH <sub>3</sub> O·+·NO+·OH	(40)
$\rightarrow$ CH <sub>2</sub> OH+·NO <sub>2</sub>	(41)
CH₃O·→HCHO+H·	(42)
$CH_3O \cdot + C_8H_6 \rightarrow CH_3OH + 2 - C_8H_7 \cdot$	(43)
$\rightarrow$ CH <sub>3</sub> OH+1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .	(44)
<del></del>	

となる。ニトロエタン/I-ニトロプロパン の生成比は 沮度を上げると若しく増大する。これにニトロメタン /2-ニトロプロパンの生成比も 沮度に比例して 増大す る。ニトロメタン/ニトロエタンの 生成比は 沮度を上 げると、380~440°Cの沮废範囲では沮废に比例して増 大するが,440~460°Cでは逆に減少する。

Fig. 15 より、2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパンの生成比は線量率を増すと減少し、線量率の高いところでの減少が顕著である。線量率を増すことにより、ニトロエタン/1-ニトロプロパンおよびニトロメタン/2-ニトロプロパンの生成比はともに増大するが、ニトロメタン/2-ニトロプロパスの生成比の増大が顕著である。ニトロメタン/ニトロエタンの生成比も線量率を増すと線量率に比例して増大する。

これらの結果を説明するために、プロパンの気相ニトロ化反応において従来認められてきた主な素反応を Table 3 に示した。

2-ニトロプロパンおよび 1-ニトロプロパンは・OH, CH $_8$ O・, C $_2$ H $_3$ O・, 2-C $_3$ H $_7$ O・および 1-C $_3$ H $_7$ O・によるプロパンからの水楽引抜き反応で生成した 2-C $_3$ H $_7$ ・および 1-C $_3$ H $_7$ ・が、・NO $_2$  および HNO $_3$  と反応することにより生成される。

ニトロエタンは  $1-C_3H_7O$ ・の分解 (25) で生じた  $C_2H_3$ ・と・ $NO_3$  または  $HNO_3$  との反応によって生成 される。この他、 $1-C_3H_7O$ ・の分解 (24) あるいは・NO および・ $NO_2$  との不均化反応

$$1-C_3H_7O \cdot + \cdot NO \rightarrow C_2H^3CHO + HNO$$
 (45)

1-C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>O·+·NO<sub>2</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO+HNO<sub>2</sub> (46) で生成した C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO からの C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>・の 寄与も 考え ちれる。

$$C_2H_3CHO + A \rightarrow C_2H_3CO + HA$$
 (47)  
 $C_3H_3CO \rightarrow C_2H_3 \cdot +CO$  (48)

ニトロメタンは 2-C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>O・および C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O・の分解 (21) および (34) で生じた CH<sub>3</sub>・の・NO<sub>2</sub> または HNO<sub>3</sub> との反応による。この他、反応 (21) による 2-C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>O・の分解、反応 (33) による C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O・の分解 および C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O・と・NO および・NO<sub>2</sub> との不均化 反応で生成した CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CHO が C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO の場合 と同様な反応で CH<sub>3</sub>・を生成し、これからのニトロメタンへの寄与も考えられる。さらに、アルコールの生成が多い場合には、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO および CH<sub>3</sub>CHO は 次の反応によつても生成される。

$$RCH_{2}OH + \cdot A \rightarrow RCHOH + HA$$
 (49)

次に、R・と・ $NO_2$  との反応では ニトロパラフィン または RO・と・NO とが生成するが、

$$R \cdot + \cdot NO_z \rightarrow RNO_z$$
 (6)

$$R \cdot + \cdot NO_z \rightarrow RO \cdot + \cdot NO$$
 (7)

Shaw<sup>33)</sup> によると、CH<sub>3</sub>・と・NO<sub>2</sub> との反応では反応(6) および(7) の活性化エネルギーはほぼぜろで、k<sub>7</sub>/k<sub>6</sub> は 1.9 となる。Topchiev<sup>31)</sup> は C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>・と

·NO』との反応で

$$\Sigma$$
 RNO<sub>2</sub>/ $\Sigma$  RO・= $f_6/f_7$ ・ $C^{AE/RT}$  (51)  
において、 $\Delta E$ =1 kcal/mole、 $f_6/f_7$ =0.6 を得ている。  
また、Ballod  $S^{22}$ , は  $k_7/k_6$  は温度によらず 2~3 であるとしている。

R・と HNO<sub>5</sub>の反応によるニトロパラフィンの生成 は Ingold ら<sup>50</sup> によつて認められているが、 茶反応に 関する情報は得られていない。

$$R \cdot + HNO_z \rightarrow RNO_z + \cdot OH$$
 (3)

$$R \cdot + HNO_{3} \rightarrow RO \cdot + \cdot NO + \cdot OH$$
 (4)

$$R \cdot + HNO_{\bullet} \rightarrow ROH + \cdot NO_{\bullet}$$
 (5)

$$RH + \cdot OH \rightarrow N \cdot + H_2O$$
 (2)

Ingold 5°は CH<sub>3</sub>・の場合, (k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>)/k<sub>3</sub>の 値は 0.8となることを示している。この場合, 反応 (2), (3) および (4) で連鎖反応となるが, 彼らは その連鎖長は短かいとしている。反応 (3), (4) および (5) の場合, R・の差異による 反応性の 違いも考えられるが, ここでは R・の生成過程が重要であると考え, R・の生成過程を比較することにより, ニトロパラフィンの生成比を臨論することにする。

次に、生成したニトロパラフィンの熱分解の可能性について検討しておく必要がある。ニトロパラフィンの熱分解については多くの研究が知られているが、ここでは 2-ニトロプロパン、1-ニトロプロパンおよびニトロエタンの分解速度定数について Benson ら<sup>333</sup>の位を用い、また、ニトロメタンの分解速度定数については Gruenwald ら<sup>343</sup> の値を用いた。

ニトロメタン:

$$k=5.4\times10^{18}\exp(-49,200/RT)\sec^{-1}(52)$$

ニトロエタン;

$$k=10^{11.75} \exp(-43,000/RT) \sec^{-1}$$
 (53)

トニトロプロパン;

$$k=10^{11.5} \exp(-42,000/\text{RT}) \sec^{-1}$$
 (54)

2-=ニトロプロパン;

$$k=10^{11-3} \exp(-40,000/RT) \sec^{-1}$$
 (55)

これらの分解速度定数からニトロパラフィンの相対 分解速度を各温度で求めると、Table 4 に示すように なる。一方、エタンの硝酸によるニトロ化速度は硝酸 適度に1次で、

k=4.49×10<sup>13</sup> exp(-47,500/RT) sec<sup>-1</sup> (56) が知られている<sup>33)</sup>。これらの結果からは 400℃ で硝酸 が96.4%反応したとき, 1.1~4.1%, 99.9%反応したとき, 2.1~8.1%の生成ニトロエタンが分解することになる。

以上から、ニトロパラフィンの熱分解は当反応条件 下においては、適当な接触時間が選ばれれば、ニトロ パラフィンの生成比にそれほど大きな影響をおよぼす

Table 4 Relative Thermal Decomposition Rate of Nitroparaffins

Reaction Temper-	Relative Thermal Decomposition Rate of Nitroparaffins			
ature (°C)	k <sub>2-N.P.</sub> /k <sub>1-N.P.</sub>	k <sub>N·E</sub> .   /k <sub>1-N·P</sub> .	k <sub>N.P.</sub> /k <sub>2-N.P</sub> .	N.M. /N.E.
380	2.9	0.82	0. 22	0.83
400	2.8	0.84	0. 27	0.93
420	2. 7	0.86	0.34	1.1
440	2.6	0.88	0. 42	1. 2
460	2. 5	0. 90	0.49	1.4

2-N. P.: 2-nitropropane, 1-N. P.: 1-nitropropane, N. E.: nitroethane, N. M.: nitromethane

とは考えられない。

ニトロパラフィンの生成比は、そのニトロパラフィンを与えるアルキルラジアルの生成比によって主として決められると考えるならば、各ニトロパラフィンの生成比は今まで述べてきたことから次の内容を持つ。

2-ニトロプロパン/ハニトロプロパンの生成比は •OH および RO・のプロパンからの 水業引抜き反応 の選択性を示す。 ニトロエタン/1-ニトロ プロパンの 生成比は 1-C,H,· が ·NO, または HNO, と反応す るときの I-C,H,O・と I-C,H,NO との割合および I-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O・の分解とプロパンからの水素引抜き反応と の割合に主として 依存する。 ニトロメタン/2-ニトロ プロパンの生成比は 2-C<sub>3</sub>H<sub>1</sub>· が・NO<sub>2</sub> または HNO<sub>3</sub> と反応するときの 2-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O・と 2-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> との割 合および 2-C.H.O. の分解とプロパンからの水楽引 抜き反応との 割合に 主として 依存する。 この他・1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O・および 1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH から C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO を経て 生成される C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・も ニトロエタン/1-ニトロプロパ ンの生成比に影響を与え、また、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·, 2-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O· および C.H.OH から CH,CHO を経て生成される CH3・もニトロメタン/2-ニトロ プロパン の生成比に 影響を与える。ニトロメタン/ニトロエタンの生成比 は (2-ニトロプロパン/l-ニトロプロパン) × (ニトロ メタン/2-ニトロプロパン)÷(ニトロエタン/1-ニトロ プロパン)として理解される。

以上から各ニトロパラフィンの生成比におよぼす反 **応**沮皮の効果について考察した。

2-ニトロプロパン/I-ニトロプロパンの 生成比が高 迅では小さくなり、 380~400°C では ほぼ 1 であつた が、460°C では約 0.4 となり、プロパンからの水深引 抜き反応の 選択性は 小さくなる。 このことは 温度を 上げることにより 主要な攻撃 ラジカルと 考えられる ・OH の水深引抜き反応の 選択性が小さくなることを 示している。また、RO・の分解も促進され、・OH に

比較して選択性の大きい RO・の水楽引抜き反応への 寄与が小さくなることもある程度考えられる。 ニトロ エタン/レニトロ プロパン および ニトロ メタン/2-ニ トロプロパンの生成比は温度を上げることにより著し く増大する。そこで、このことの意味をニトロエタン /1-ニトロプロパンの 生成比について 考えてみると, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>・は主として 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O・の分解によつて生成す るとし、1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>・と・NO<sub>2</sub> または HNO<sub>3</sub> との反応 で生成ある 1-C,H,O・と 1-C,H,NO, との割合およ び同様に C2H3・からの C2H3O・と C2H3NO2 との 割合は2:1で、1-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O・の分解と 水梁引抜き反応 との割合を x:1 とするならば、 ニトロエタン/1-ニト ロプロパンの 生成比は 2/3・(x/1+x) となる。但し、 計算を簡単にするため C.H.・と HNO. との反応は 省略した。これを考慮すると、ニトロエタン/1-ニト ロプロパンの生成比はさらに高くなる。各沮度での エ の依は Table 5 に示した。

Table 5 Relationship between Themal Decomposition and Hydrogen-Abstraction Reaction of 1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O

Reaction Temperature (°C)	380	400	420	440	460
Formation Ratio of N. E./1-N. P. (mole/mole) $k_{25}/(k_{26}+k_{27})$ $\cdot$ (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0. 32 0. 92	0. 41	0. 47 0. 49 2. 4 2. 8	0.59 7.7.	0,91

この結果から、1-C<sub>a</sub>H<sub>1</sub>O・の分解は、水索引抜き反応に比較して温度を上げることにより蓄しく増大することがわかる。また、実際にはエの値はさらに大きいと考えられるので、高温では 1-C<sub>a</sub>H<sub>1</sub>O・はほとんど分解するのであろう。ニトロメタン/2-ニトロプロパンの生成比も温度を上げることにより同様に増大するが、ニトロメタン/ニトロエタンの生成比が 380~440℃の温度領域で温度を上げることにより増大していることからも、ニトロメタンの生成に、2-C<sub>a</sub>H<sub>1</sub>O・および C<sub>a</sub>H<sub>a</sub>O・の分解が重要であることを示している。

次に、各ニトロパラフィンの生成比におよぼす線量 率の効果について考察した。

線量率を増すと、2-ニトロパラフィン/1-ニトロパラフィンの生成比は減少するが、1~2mA ではその減少の程度が顕著になる。このことは次のように考えることができる。プロパン-硝酸-水の系に放射線を照射した場合、G値としては ~10 程度であるが、各種のラジカルが生成することが知られている。

 $C_3H_6\rightarrow 2-C_3H_7\cdot, 1-C_3H_7\cdot, C_2H_3\cdot, CH_3$  (57)<sup>36)-38)</sup>  $HNO_5\rightarrow HO\cdot +\cdot NO_2$  (58)<sup>39)40)</sup>  $H_2O\rightarrow HO\cdot +\cdot H$  (59)<sup>41</sup>

硝酸および水の放射線分解により・OH の定常濃度が高まり、プロパンからの水索引抜き反応の選択性が小さくなることも考えられるが、プロパンの放射線分解による 2-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>・および 1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>・の生成がランダムであるため、より多くの炭深水深結合のある1の位置が分解する割合が増し、1-C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>・の生成が相対的に増大する。その結果、2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパンの生成比が小さくなるのであろう。

また、線量率を増すことによるニトロメタン-2-ニトロプロパン およびニトロエタン/1-ニトロプロパン の生成比の増加は、非照射の場合の温度効果で説明したように RO・なの分解に起因するのではなく、むしろ、プロパンの放射線分解により低級の R・が生成したためと考えられる。なぜなら、放射線のエネルギーは存在する物質の 適度に ほぼ比例して 吸収されるため、低適度のラジカルよりも、高適度で反応系に存在するプロパンまたは硝酸が主として放射線のエネルギーを吸収するためである。

以上のことから、放射線の照射はニトロパラフィンの収率を増加させ、2-ニトロプロパン/I-ニトロプロパンの生成切を減少させ、また、低級ニトロパラフィンの割合を増加させることがわかつた。しかしながら、放射線の照射下あるいは非照射下での反応温度、プロパン/硝酸のモル比および接解時間の効果に見られるように放射線の効果はそれほど大きくない。

Ingold らかおよび Albrightが が主張するように、パラフィンの気相ニトロ化が連鎖機構で進むならば、放射線の 照射は 初期ラジカルの 滚度を 均大させるため、放射線照射下でのニトロパラフィンの生成は均大するはずであるが、この程度の増加しか見られないのは、たとえ、パラフィンの気相ニトロ化が連鎖機構で起るとしても、その連鎖の鎖長が非常に小さいためなのであろう。

#### 5. 結 含

流通系におけるプロパンの気相ニトロ化反応について放射線の照射下および非照射下で検討した。

反応器としては石英ガラス製の管型反応管を用い、 その加熱および退度制御にアルミプロック恒退槽を用いた。アルミプロック恒退槽は反応管に良好な退度分布を与え、放射線の照射下での気相反応の研究のためには適当と考えられる。

プロパンの気相ニトロ化におよぼす反応退度および 線量率の効果について主として検討した結果,反応温 度の効果は著しく大きい。用いた反応条件下では,ニ トロパラフィンの転化率は 420°C で最大となる。反応 温度を上げると、 2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパ ンの生成比は著しく減少し、また、ニトロメタンおよ びニトロエタンの相対的な割合が増す。2-ニトロプロパン/1-ニトロプロパンの 生成比の減少は、 攻撃ラジ カルによるプロパンからの水案引抜き反応の選択性が カルによるプロパンからの水案引抜き反応の選択性が タンの相対的な割合の増加は、中間に生成する RO・ の分解が促進きれることによるためであろう。線量率 を増すと、ニトロパラフィンの転化率は増大するが、 その程度はそれほど大きくない。ニトロパラフィンの 組成については、2-ニトロパラフィンの減少とニトロ メタンの増加が特徴的である。

これらのことは放射線の照射はラジカル濃度を増大させるが、パラフィンの気相ニトロ化がたとえ連鎖機構で進行するとしても、連鎖の鎖長が小さい反応であるため、放射線の照射はそれほど有効なものとはならないことを示している。

#### Leteratures

- H. B. Hass, E. B. Hodge and B. H. Vanderbilt, Ind. Eng. Chem. 28, 339 (1936)
- 2) 浅原,木村,有合化,13,203 (1955)
- 3) 木村, 化学工業, 223 (1963)
- 4) 古川, 燧波, 工火協, 27, 139 (1966)
- 5) L. F. Albright, Chem. Eng. 1966, 149
- G. B. Bachman, L. M. Addison, J. V. Hewett,
   L. Kohn and A. Milikan, J. Org. Chem. 17,
   906 (1952)
- H. B. Hass and J. A. Patterson, Ind. Eng. Chem. 30, 67 (1938)
- R. F. McClearly and E. F. Degering, Ind. Eng. Chem. 30, 64 (1938)
- T. S. Godfrey, E. D. Hughes and C. Ingold,
   J. Chem. Soc. 1965, 1063
- H. S. Johnston, L. Foering, Y. Tao and G. H. Messerly, J. Am. Chem. Soc. 73, 2319 (1951)
- H. S. Johnston, L. Foering and R. J. Thompson,
   J. Phys. Chem. 57, 390 (1953)
- H. S. Jognston, L. Foering and J. R. White, J. Am. Chem. Soc. 77, 4208 (1955)
- H. Harrison, H. S. Johnston and E. R. Hardwick, J. Am. Chem. Soc. 84, 2478 (1962)
- 14) G. Schay and J. Giber, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 22, 409 (1960)
- G. Schay and J. Giber, Magyar Kan. Folyoirat
   311, 313, 347, 351 (1959); CA 54, 11661 (1960)

- G. Geisler and H. Reinhardy, Z. Elektrochemie
   296 (1957)
- G. Geisler and M. Ratzsch, Z. Phys. Chem. 26, 131 (1960)
- 18) A. I. Titov, Tetrahedron 19, 557 (1963)
- 19) C. Frejacques, Compt. Rend. 323, 2206 (1951)
- 20) C. Frejacques, Thesis, University of Paris (1953)
- 21) T. Rigg, Nature 189, 933 (1960)
- 22) J. Falecki, S. Minc and T. Urbanski, Tetrahedron, 20, Suppl. 1, 19 (1965)
- M. J. Oestman, E. J. Kahler, G. A. Lutz and J. L. Kircher, U. S. At. Energy Comm. BMI-1495, 10 pp. (1961)
- G. B. Bachman and N. W. Standish, J. Org. Chem. 26, 570 (1961)
- 25) L.F. Albright and R. Lee, U.S. 3, 120, 478 (1964)
- 26) 田村, 若林, 吉田, 阿部, 難波, 工化, 投稿中
- 27) 若林,田村,吉田,姓波,工化投稿中
- 28) 田村, 若林, 吉田, 阿部, 筵波, 工化, 投稿中
- 29) 大岛, 田中, 応用物理, 36, 515 (1967)
- L. Phillips and R. Shaw, 10th Symp. Comb. 453 (1965)
- 31) A. V. Topchiev, Record. Chem. Prog. 22, 231 (1961)
- A. P. Ballod, S. I. Malchanova and V. Ya. Shtern, Neftkhimiya 7, 115 (1967)
- 33) G. N. Spokes and S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 89, 6030 (1967)
- 34) A. Makovky and T.B. Gruenwaid, Trans. Faraday Soc. 55, 952 (1959)
- 35) G. Geiseler and H. Reinhardt, Z. Elektrochemie 61, 296 (1957)
- 36) K. Yang and P. J. Manno, J. Am. Chem. Soc. 81, 3517 (1959)
- L. H. Gevantman and R. R. William, J. Phys. Chem. 56, 569 (1952)
- 38) W. H. T. Davison, The Chemical Society, Spec. Publ. 9, London (1957)
- E. Hayon and E. Saito, J. Chem. Phys. 43, 4314 (11965)
- 40) H. A. Mahlman, J. Chem. Phys. 35, 936 (1961)
- 41) R. F. Firestone, J. Am. Chem. Soc. 79, 5593 (1957)

# Studies on Vapor-Phase Nitration of Paraffins IV. Vapor-Phase Nitration of Propane and Effects of Radiation on it in the Flow System

by M. Tamura, T. Wakabayashi, T. Yoshida,
A. Abe and K. Namba

The vapor-phase nitration of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> has been studied with HNO<sub>3</sub> in the ffow system under irradiation of electron beam or not.

The good temperature distribution of a reactor is gained by using the heating bath of Al block for controlling the temperature, which is thought to be fit for the study of the gas-phase reaction under radiation.

Studying effects of does rate, reaction temperature, mole ratio of C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>/HNO<sub>8</sub> and contact time on the nitration of C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> under radiation or not, irradiation of electron beam has an effect on the increase of the initial radical concentration, as the conversions of nitroparaffins, the formation ratio of 1-nitropropane/2-nitropropane and the distribution of lower nitroparaffins become higher with increasing dose rate. But its degree is not so much. Other factors, especially the reaction temperature, rather than dose affect the nitration of C<sub>2</sub>H<sub>8</sub> much more.

These results indicate that if the mechanism of the vapor-phase nitration of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> is a radical-chain one, its chain-length should be very short.

(University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan and Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Watanuki-cho, Takasaki-city, Gumma, Japon)