

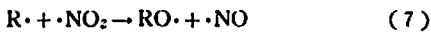
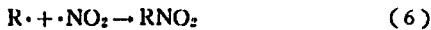
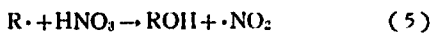
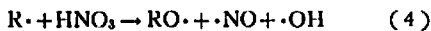
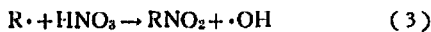
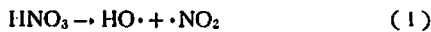
## パラフィンの気相ニトロ化に関する研究 (第2報) プロパンおよびエタンの気相ニトロ化

田村昌三\*・若林孟茂\*・吉田忠雄\*・  
阿部俊彦\*\*・難波桂芳\*

### 1. 緒 言

Hass らによる低級パラフィンの気相ニトロ化法の開発<sup>1)</sup>により、ニトロパラフィン<sup>2)</sup>は石油化学製品の一つとして特異の地歩を占めるに到り、燃料関係や溶剤への直接的な用途の他、その高い反応性を利用しての中間原料としての用途も極めて多い<sup>3)</sup>。したがって、これらニトロパラフィンの重要料から、その収率を向上させるための実用的な研究も数多く行なわれてきた<sup>4)</sup>。

一方、パラフィンの気相ニトロ化の機構については400°C前後の実用的な反応条件下において主として検討が行なわれており、初期反応は次のように示されている。



Bachman らは反応(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ている<sup>5)</sup>。また、連鎖機構についてはHass ら<sup>1)</sup>、McCleary ら<sup>6)</sup>が提案し、Ingold ら<sup>7)</sup>はJohnston らの硝酸の分解の研究<sup>10)-13)</sup>に引続き、メタンの存在下での硝酸の分解の速度論的研究から次の結果を得た。メタンとの反応による硝酸の減少速度は硝酸について1次であり、その速度定数はメタンの初濃度を増すことによりゆるやかに増大する。メタン濃度をゼロに外そうとしたときの1次速度定数の値は0.035 sec<sup>-1</sup>となり、硝酸単独の分解の初期速度0.025 sec<sup>-1</sup>より大きい。また、1次速度定数は反応生成物により抑制されない。以上の

結果を説明するために、各種の機構について検討した結果、反応(1)、(2)、(3)、(4)および(5)による連鎖説を支持した。これによると、メタンの存在下での硝酸の分解速度は次のように示される。

$$-d[\text{HNO}_3]/dt = k_1[\text{HNO}_3] [2 + (k_2 + k_4)/k_3] \quad (8)$$

Giber ら<sup>14)15)</sup>およびGeiseler ら<sup>16)17)</sup>はパラフィンのニトロ化では連鎖機構および非連鎖機構の両方の機構が関与していることを示唆した。Albright も<sup>18)</sup>気相ニトロ化の条件下においては、ニトロ化速度は硝酸の分解速度よりも大きいことから、連鎖説を支持している。

しかしながら、以上述べた連鎖機構においても、連鎖の長さはそれほど大きくないものと思われる。

この他、Titov ら<sup>19)</sup>およびFrejaques<sup>10)20)</sup>によるパラフィンからの水素引抜き反応の攻撃ラジカルを三酸化窒素ラジカルとする説もある。

ここでは、パラフィンとしてプロパンおよびエタンを選び、硝酸との反応を速度論的に検討し易い140~200°Cという比較的低温の領域において、主として反応生成物の変化を追跡することを検討し、さらにこれらの反応におよぼす硝酸濃度、パラフィン濃度、反応温度および添加物の効果を調べた。また、前報<sup>21)</sup>に報告した著者らによる同一反応条件下における二酸化窒素によるプロパンおよびエタンのニトロ化の結果との比較検討を行なった。

以上の結果および最近データの集積が著るしい関連素反応速度<sup>22)</sup>を参照して、比較的低温の領域でのパラフィンの気相ニトロ化の機構について知見を得るのが本研究の目的である。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 料

実験は所定量の98%硝酸を10μlのマイクロシリンジを用いて硬質ガラス製50ml(太い円筒部分:20mmφ×20cm)のアンブルに入れ、シリコンゴムで密

昭和45年6月24日受理

\* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷 7-3-1

\*\* 日本原子力研究所高純研究所群馬県高崎市長町 1233

栓し、メタノールドライアイス冷媒に浸して冷却した。硝酸を十分凝固させた後、シリコンゴムの栓をはずして真空ラインに連結し、メタノールドライアイス冷媒に浸したまま、マンメーターの読みがゼロになるまで十分な脱気を行なった。次に、あらかじめ数回の真空低温蒸留により精製して入れておいたプロパンまたはエタンのガス留めから、所定量のプロパンまたはエタンをマンメーターの読みで測定し、液体窒素で冷却したアンプル中に入れ、窒封して反応用試料とした。

添加物を用いる実験では、一酸化窒素はあらかじめ数回の低温減圧蒸留により精製してからガス留めに入れておき、前記のようにプロパンをアンプルに入れた後、所定量をマンメーターで測定してアンプル中に入れて溶封した。二酸化窒素および水は、硝酸をアンプルに入れてから、マイクロシリンジを用いて一定量をアンプル中に加え、その後上記の方法でプロパンまたはエタンを加えて溶封した。二酸化窒素はメタノールドライアイス冷媒で冷却してからマイクロシリンジで採取した。

## 2.2 実験方法

反応用試料は一定温度に調節した恒温槽に浸して反応させた。一定時間反応させた後、恒温槽よりアンプルを採り出し、液体窒素に浸して反応の進行を停止させた。次に、アンプルを割り、溶媒のクロロホルムを1ml加えてアンプルをよく洗浄し、クロロホルム溶液は分析試料用の秤量ビンに入れた。この操作を二度繰り返すことにより、クロロホルム中に反応生成物が十分溶解するようになった。約2mlのクロロホルム溶液にガスクロマトグラフィーの内部標準物質としてトルエンまたは2-ニトロプロパンをマイクロシリンジで一定量加え、ガスクロマトグラフ用分析試料とした。なお、溶媒として用いたクロロホルムは市販の特級試薬を活性アルミナのラムクロマトにより精製して用い、また、内部標準物質として用いたトルエンは特級試薬を、また、2-ニトロプロパンは工業用のものをそれぞれ数回蒸留して用いた。クロロホルム、トルエンおよび2-ニトロプロパンはガスクロマトグラフ分析条件下においてほとんど他のピークが見られないことを確めた。

## 2.3 分析方法

分析は主としてガスクロマトグラフを用いて行なった。ガスクロマトグラフ分析条件は表1に、また、各反応生成物の標準物質に対する補正係数はプロパンのニトロ化およびエタンのニトロ化について、それぞれ表2および表3に示した。

Table 1 Conditions of Gas-chromatographic Analysis

Apparatus	Hitachi-Perkin-Elmer F-6 Gas-Chromatograph
Column	30% Bis-2-Ethylhexyl-Sebacate on Celite, 4 m
Column Temperature	85°C
Carrier Gas	He, 2.0 kg/cm <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> Pressure	0.6 kg/cm <sup>2</sup>
Air Pressure	1.2 kg/cm <sup>2</sup>

Table 2 Factor of Each Reaction Product to Toluene in The Nitration of Propane

Reaction Product	Factor to Toluene (mole/mole)
Acetone	3.2
2-Propylalcohol	3.1
Nitromethane	7.2
Unidentified-1***	4.7
Nitroethane	3.6
2-Nitropropane	2.5
1-Nitropropane	2.5

Table 3 Factor of Each Reaction Product to 2-Nitropropane in The Nitration of Ethane

Reaction Product	Factor to 2-Nitropropane (mole/mole)
Ethylalcohol	2.7
Unidentified-2***	3.0
Nitromethane	2.9
Nitroethane	1.4

## 3. 実験結果

### 3.1 反応生成物

プロパンと硝酸との反応について159°Cで検討した。常温で液状の反応生成物としては、1- および 2-ニトロプロパン、アセトンおよび未同定物質-1 が主要なものとして得られ、この他若干の 2-プロピルアルコール、プロピオンアルデヒド、ニトロメタンおよびニトロエタンが検出された。また、エタンと硝酸

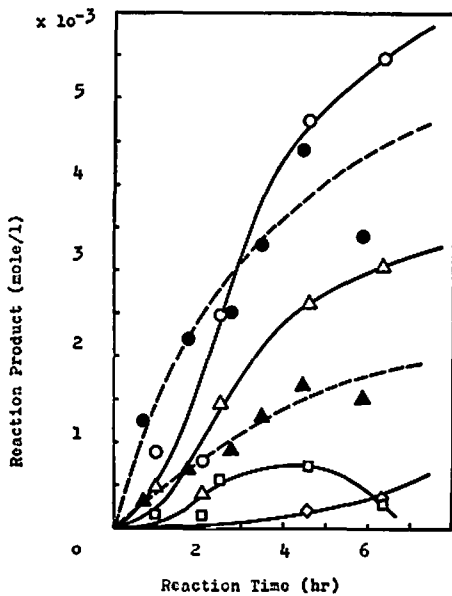
\*\*\* 未同定物質-1 および -2 は便宜上上記のように補正係数を定めた。合成化合物のガスクロピークとの比較から未同定物質-1 は硝酸イソプロピル、未同定物質は硝酸エチルと推定される。しかし、これらの化合物は当条件下ではガスクロ中で部分的と分解していると思われるので正確な補正係数は求め得なかつた。

との反応については 185°C で調べた。その結果、ニトロエタン、ニトロメタン、エチルアルコールおよび未同定物質-2 が主要反応生成物として得られた。これらの反応生成物は前報<sup>2)</sup>で報告したプロパンおよびエタンと二酸化窒素との反応の場合と同一の生成物である。

各反応生成物のうち、主要なものについての生成率曲線は、プロパンの場合およびエタンの場合、それぞれ図 1 および図 2 に示すようになる。また、主要反応生成物の組成の関係はプロパンおよびエタンについて、それぞれ図 3 および図 4 のようになる。

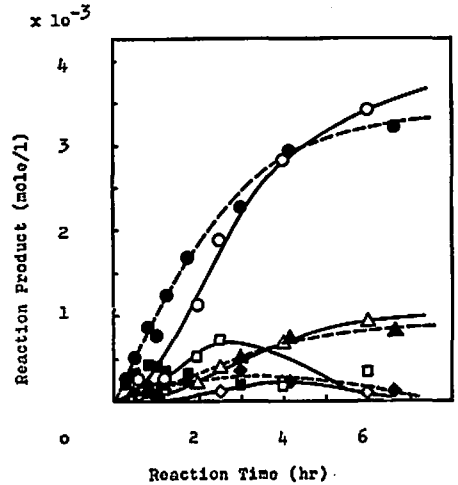
図 1 および図 2 においてプロパンおよびエタンと硝酸との反応の主要な生成物である 2-ニトロプロパンおよびニトロエタンの生成には誘導期がみられる。これは二酸化窒素によるニトロ化とは異なつた現象である。

一方主要な反応生成物の組成についてみると、プロパンのニトロ化の場合には図 3 より、1-ニトロプロパンと 2-ニトロプロパンとの間およびアセトンと 2-ニトロプロパンの間には、硝酸あるいは二酸化窒素のいずれをニトロ化剤に用いた場合でも直線関係が成立つことがわかる。1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパ



$C_3H_8$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l,  
 $HNO_3$  or  $NO_2$ :  $2.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ○●:  $2-C_3H_7NO_2$ , △▲:  $CH_3COCH_3$   
 ◇:  $2-C_3H_7OH$ , □: unidentified-1  
 ○△◇□:  $HNO_3$ , ●▲:  $NO_2$

Fig. 1 Effect of nitrating agent on nitration of propane at 159°C



$C_2H_6$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l,  
 $HNO_3$  or  $NO_2$ :  $2.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ○●:  $C_2H_5NO_2$ , △▲:  $CH_3NO_2$   
 ◇◆:  $C_2H_5OH$ , □■: unidentified-2  
 ○△◇□:  $HNO_3$ , ●▲◆■:  $NO_2$

Fig. 2 Effect of nitrating agent on nitration of ethane at 185°C

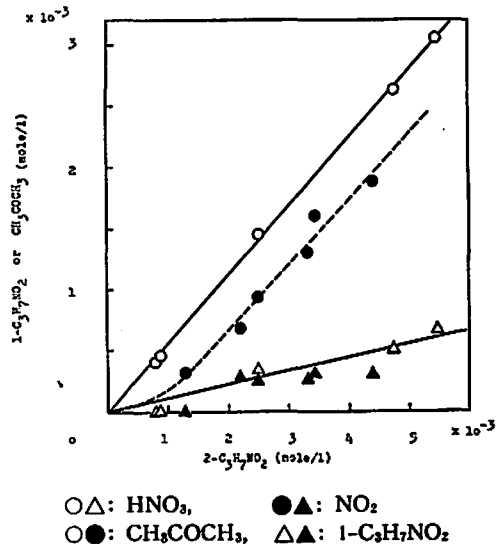


Fig. 3 Effect of nitrating agent on nitration of propane at 159°C

ンの生成比はニトロ化剤の種類によらずほぼ一定値 0.11mole/mole を与え、また、アセトン/2-ニトロプロパンの生成比は硝酸の場合 0.56mole/mole、二酸化窒素の場合 0.49mole/mole と類似の値を示す。しかし、二酸化窒素によるニトロ化の場合、アセトンは 2-ニトロプロパンの生成に較べてやや遅れて生成してくる現象が見られる。

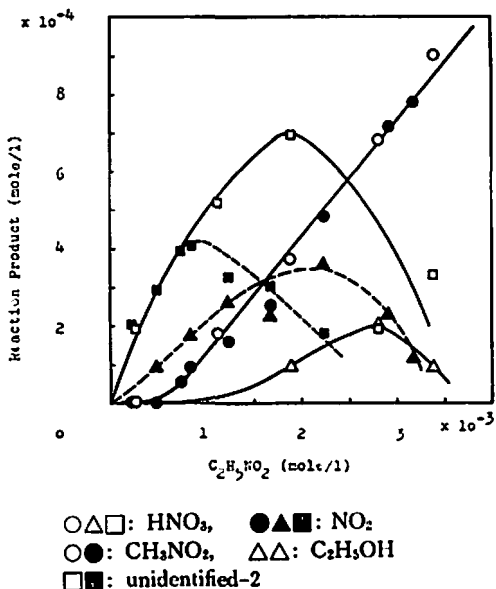


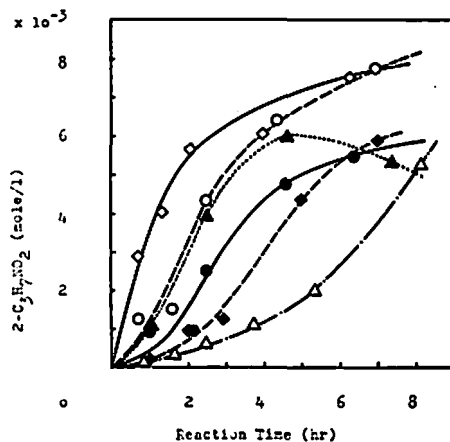
Fig. 4 Effect of nitrating agent on nitration of ethane at 185°C

エタンのニトロ化の場合には、図4に見られるように、ニトロエタンの生成量と他の生成物の生成量との間には1-ニトロプロパンと2-ニトロプロパンの間に見られたようなはつきりした直線関係は見られない。しかし、二種のニトロ化剤を用いた場合に、ニトロメタンとニトロエタンの生成量の関係はニトロ化剤の種類によらず同じ傾向を示す。未同定物質-2は反応初期にはニトロエタンの生成にほぼ比例して生成するが、反応の進行とともに極大点を通って生成量は減少する。この減少の開始は二酸化窒素によるニトロ化の場合の方がはやい。エチルアルコールの生成はニトロ化剤の種類の影響を強く受け、硝酸をニトロ化剤

として使った場合の方が分析されるエチルアルコール量は少ない。

### 3.2 添加物の影響

硝酸によるプロパンのニトロ化反応に対する添加物の影響を調べた。添加物としては一酸化窒素、二酸化窒素、酸素、水および水と二酸化窒素とを共存させたものを選んだ。主要反応生成物である2-ニトロプロパンの生成率曲線を図5に、2-ニトロプロパン生成の誘導期および2-ニトロプロパン、アセトンおよび未同定物質-1の生成速度の極大値を表4に示した。主



$C_3H_8$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l,  
 $HNO_3$ :  $2.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ●: none, ◇: NO,  $5.4 \times 10^{-3}$  mole/l  
 ○:  $NO_2$ ,  $4.4 \times 10^{-3}$  mole/l  
 ◆:  $H_2O$ ,  $4.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ▲:  $H_2O$ ,  $4.0 \times 10^{-2}$  mole/l +  $NO_2$ ,  
 $4.4 \times 10^{-3}$  mole/l  
 △:  $O_2$ ,  $5.4 \times 10^{-3}$  mole/l

Fig. 5 Effect of additives on nitration of propane with nitric acid at 159°C

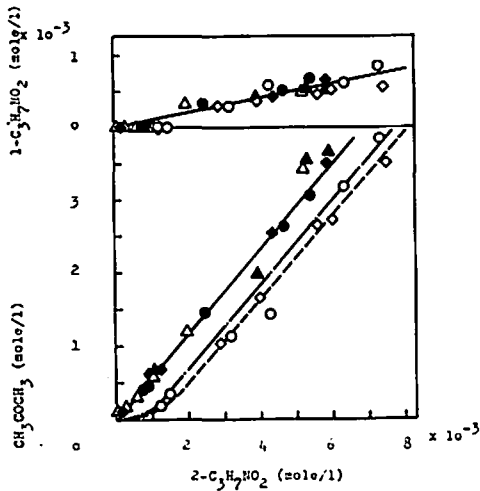
Table 4 Effect of Additives on Nitration of Propane at 159°C

$(C_3H_8)_{t=0}$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l

$(HNO_3)_{t=0}$ :  $2.0 \times 10^{-2}$  mole/l

Additives (mole/l)	Induction Period of 2-Nitropropane (mins.)	Formation Rate of Each Reaction Product		
		2-Nitropropane (mole/l·sec)	Acetone (mole/l·sec)	Unidentified-1 (mole/l·sec)
none	43	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-4}$
NO $5.4 \times 10^{-3}$	0	3.3	1.3	2.8
$NO_2$ $4.4 \times 10^{-3}$	38	2.2	1.0	2.5
$NO_2$ $4.4 \times 10^{-3}$				
$H_2O$ $4.0 \times 10^{-2}$	39	2.1	0.86	2.5
$H_2O$ $4.0 \times 10^{-2}$	105	1.3	0.72	0.94
$O_2$ $0.4 \times 10^{-3}$	245	1.3	0.88	6.6

Formation Rate:  $d(\text{Reaction Product})/dt_{max}$



$C_3H_8$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l,  
 $HNO_3$ :  $2.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ●: none, ◇:  $NO$ ,  $5.4 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ○:  $NO_2$ ,  $4.4 \times 10^{-3}$  mole/l  
 ◆:  $H_2O$ ,  $4.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ▲:  $H_2O$ ,  $4.0 \times 10^{-2}$  mole/l +  $NO_2$ ,  
 $4.4 \times 10^{-3}$  mole/l  
 △:  $O_2$ ,  $5.4 \times 10^{-3}$  mole/l

Fig. 6 Effect of additives on nitration of propane with nitric acid at 159°C

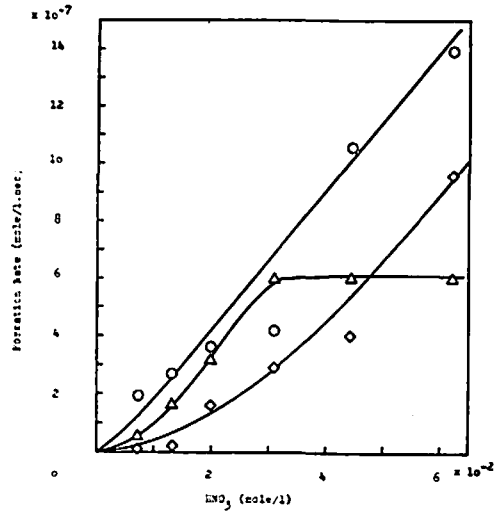
要反応生成物の組成の関係は図6に示した。

これらの結果からつぎの見知が得られる。すなわち、一酸化窒素または二酸化窒素の添加は2-ニトロプロパンの生成に対する誘導期を短縮し、水または酸素の添加は誘導期を延ばす。また、一酸化窒素または二酸化窒素の添加は2-ニトロプロパンの生成速度の極大値を増大させるが、水または酸素の添加は2-ニトロプロパンの生成速度の極大値にそれほど大きな影響を与えない。しかし、図6と見られるように、これらの添加物は1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンおよびアセトン/2-ニトロプロパンの生成比にはほとんど影響を与えない。ただ、一酸化窒素または二酸化窒素の添加は反応初期において2-ニトロプロパンの生成に対してアセトンの生成を抑制する現象が見られる。

### 3.3 硝酸濃度の効果

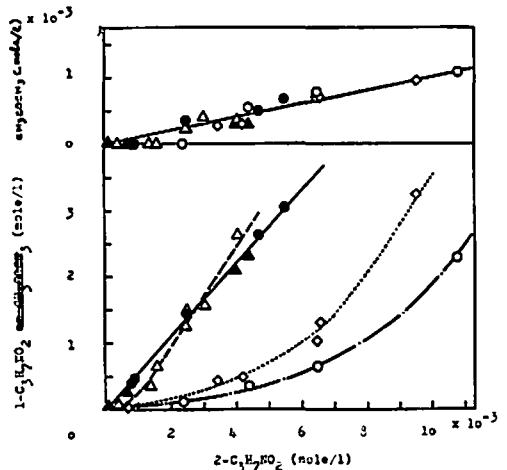
硝酸によるプロパンのニトロ化におよぼす硝酸濃度の効果を検討した。定常期における2-ニトロプロパン、アセトンおよび未同定物質-1の生成速度の極大値と硝酸の初濃度との関係は図7に、また、1-ニトロプロパンおよびアセトンと2-ニトロプロパンとの生成の関係は図8に示した。

硝酸の初濃度を増すと、各主要反応生成物の誘導期



$C_3H_8$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 ○:  $2-C_3H_7NO_2$   
 △:  $CH_3COCH_3$   
 ◇: unidentified-1

Fig. 7 Effect of nitric acid concentration on nitration of propane at 159°C



$C_3H_8$ :  $5.0 \times 10^{-2}$  mole/l  
 $HNO_3$ :  
 ▲: 1.33  
 ●: 2.00  
 △: 3.11  
 ◇: 4.45  
 ○: 6.22

Fig. 8 Effect of nitric acid concentration on nitration of propane at 159°C

は短縮し、誘導期以後の生成速度は増大する。アセトンの生成速度は硝酸の初濃度を増すと増大するが、一定以上の初濃度になると、初濃度の影響を受けなくな

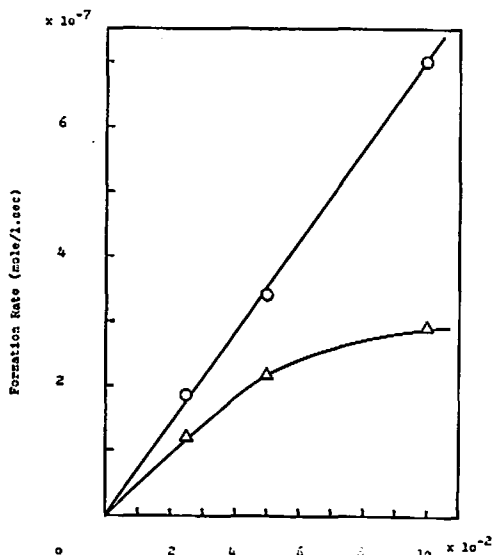
る。

図8より、1-ニトロプロパンと2-ニトロプロパンの間には直線関係が成立し、1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比は硝酸濃度によらず一定値を示す。アセトンとニトロプロパンとの生成の関係については、ある程度以上の硝酸濃度においては、硝酸濃度を増すと、反応初期では2-ニトロプロパンの生成に対してアセトンの生成が抑制される傾向が一層顕著になり、反応が進行するとアセトン/2-ニトロプロパンの生成比は硝酸の初濃度によらず一定値に近づく。

### 3.4 プロパン濃度の効果

硝酸によるプロパンのニトロ化におよぼすプロパンの初濃度の効果を検討した。誘導期以後における2-ニトロプロパンおよびアセトンの生成速度の極大値とプロパンの初濃度との関係は図9に、また、主要生成物の組成の関係は図10に示した。

プロパンの初濃度を増すと、2-ニトロプロパンの生成速度の極大値は直線的に増大し、アセトンの生成速度の極大値も増大するが、その程度はいく分ゆるやかである。1-ニトロプロパンと2-ニトロプロパンとの生成量の間には直線関係の成立が見られるが、プロパン初濃度の見かけの影響は一定の傾向を示さず、ばらついている。比較的少量成分である1-ニトロプロパンの分析精度と他の因子の影響が問題として残つてい

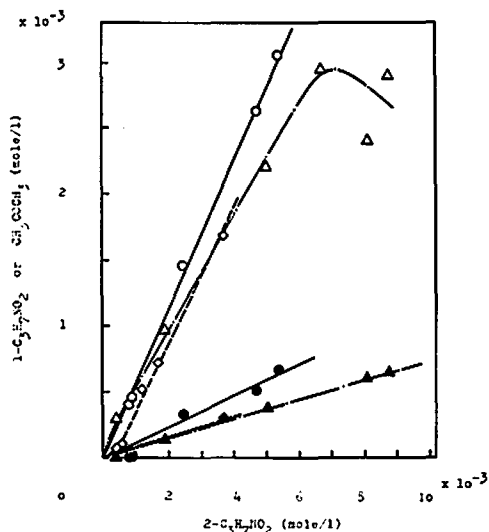


$\text{HNO}_3$ :  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

○:  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

△:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

Fig. 9 Effect of propane concentration on nitration of propane with nitric acid at 159°C



$\text{HNO}_3$ :  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

$\text{C}_3\text{H}_8$ :

◇◆:  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

○●:  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

△▲:  $10.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

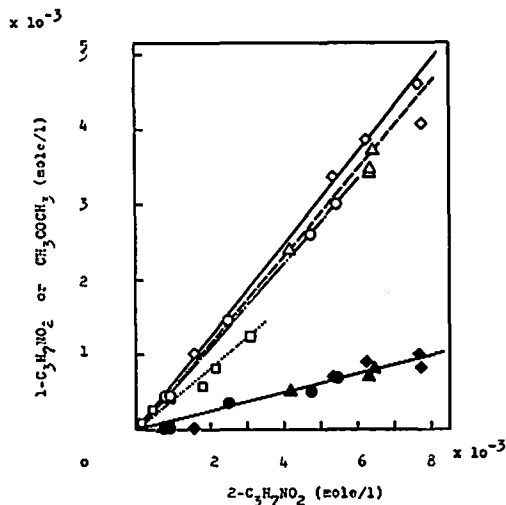
◇○:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ◆●▲:  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

Fig. 10 Effect of propane concentration on nitration of propane with nitric acid at 159°C

る。アセトンと2-ニトロプロパンの生成比に対するプロパン濃度の影響も単純な傾向は示さない。

### 3.5 反応温度の効果

反応温度を高くすると、2-ニトロプロパンおよびア



$\text{C}_3\text{H}_8$ :  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ ,  $\text{HNO}_3$ :  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$

◇◆: 200°C, △▲: 185°C, ○●: 159°C,

□■: 140°C

◇△○□:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ◆▲●■:  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

Fig. 11 Effect of temperature on nitration of propane with nitric acid

セトンの生成の課導期は短くなり、課導期以後の生成速度も増大する。未同定物質-1の生成速度は温度を上げると増大するが、分解による減少も促進されるため、200°Cでは未同定物質-1はほとんど検出されなくなる。主要生成物の組成の関係は図11に示した。

図11で、1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比は温度によらずほぼ一定値を示しているが、アセトン/2-ニトロプロパンの生成比は温度の上昇と共に増している。

#### 4. 考 察

##### 4.1 ニトロ化の活性種

140~200°Cの硝酸によるパラフィン炭化水素の気相ニトロ化では2-ニトロプロパン、ニトロエタンなどの主生成物に誘導期が見られることから、硝酸がそのままパラフィンと反応するとは考えられない。

実験中アンプル内には二酸化窒素と思われる褐色の気体の発生が認められ、反応の進行と共に濃くなっていく。さらに、反応が終りに近づくと褐色気体濃度は薄くなっていく。また、硝酸および二酸化窒素とプロパンとの反応で生成する1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比が等しいことなどから、この条件下での硝酸によるプロパンのニトロ化の活性種は二酸化窒素である可能性が大きい。

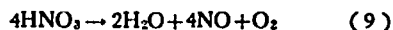
400°C付近でのプロパンの硝酸による気相ニトロ化では、1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比は約1.0と実測されている<sup>23,24</sup>。一方、メタンからのヒドロキシルラジカルによる水素引抜き反応の活性化エネルギーは5kcal/mole<sup>25</sup>あるいは6.5kcal/mole<sup>26</sup>が知られている。種々のラジカルによる水素引抜き反応の反応熱と活性化エネルギーとの間のKnoxら<sup>27</sup>の関係図から類推すると、ヒドロキシルラジカルによるパラフィン炭化水素からの水素引抜き反応のEvans-Polanyi式<sup>28</sup>の係数はほぼ0.25程度と考えることが出来る。この $\alpha$ の値を用いると、プロパンの第1級水素と第2級水素とのヒドロキシルラジカルによる水素引抜き反応の活性化エネルギーの差は $(98-94.5) \times 0.25 = 0.9$ kcal/moleと推定される。これらの値を用いると、180°Cでの1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比は0.72と計算される。この生成比はIngold機構にしたがう場合の推定値と旨えよう。Bachman機構にしたがう場合には、1-プロピルラジカルおよび2-プロピルラジカルについて反応(6)、(7)の割合が等しく、温度依存性がないと仮定すれば、約300°Kにおけるエタンおよびプロパンからのヒドロキシルラジカルによる水素引抜き反応の速度の比0.21<sup>29</sup>を用いて、180°Cにおける1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比は0.45と推定される。いずれも実測

値0.11より大きく、ヒドロキシルラジカルによる水素引抜き反応が主要な役割を果たしていないであろうことを予想させる。

また、一酸化窒素や二酸化窒素の添加の効果からもヒドロキシルラジカルが主要な働きをしているとは考えにくい。すなわち、それらの添加物はヒドロキシルラジカルの濃度を低下させるために、反応の速さを減少させると思われるが、実際にはその逆である。

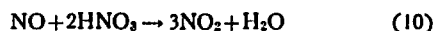
以上の考察から、当実験条件下でニトロ化合物を与える活性種は二酸化窒素で、その生成は以下のように説明し得ると考えた。

誘導期中に起つている反応については憶測の範囲を出ないが、硝酸の接触分解<sup>30</sup>が主要なものと考えられる。



生成した二酸化窒素は炭化水素から水素を引抜き、アルキルラジカルを生成させる。このアルキルラジカルは二酸化窒素および酸素と反応して、さらに逐次的な反応を続け、二酸化窒素を一酸化窒素に還元していくものと思われる。

Smith<sup>31</sup>は一酸化窒素と硝酸との反応(10)で二酸化窒素の生成速度は(11)のように表わせるとしている。

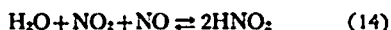
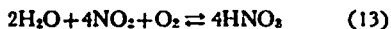


$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}][\text{HNO}_3][\text{NO}_2] \quad (11)$$

したがって、当実験における誘導期に二酸化窒素および一酸化窒素がある程度まで蓄積される期間とみることが出来る。一酸化窒素の添加によつて誘導期がなくなるのは、その添加によつて硝酸を速かに活性攻撃種である二酸化窒素に転化させるためと考えられる。この場合には、反応(9)で生成する二酸化窒素はそのままの形で、酸素は一酸化窒素を直ちに二酸化窒素と酸化して、自触媒反応(10)のサイクルを速かに開始させるものと思われる。二酸化窒素の添加が一酸化窒素の添加程有効でないのは、あらかじめ一酸化窒素が存在しないために、二酸化窒素が炭化水素と反応して一酸化窒素に還元され、ある程度の一酸化窒素が蓄積するまでは誘導期となるためと思われる。一酸化窒素と二酸化窒素の添加効果の差異についてはつぎのようにも考えられる。どちらの添加物を加えたときも反応(10)はすでに平衡に達している場合である。同量の一酸化窒素および二酸化窒素を添加した場合には、次に示す(12)式にしたがつて約3倍の二酸化窒素を与えて、初期反応速度を約3倍に上げることがあり得る。



(12) 式の平衡は 140~200°C ではほとんど右側に偏つていて考えられる<sup>30)</sup>。酸素の添加で反応が抑制されるのは、酸素が一酸化窒素の生成を抑え、また、生成した一酸化窒素を直ちに二酸化窒素に酸化する働きによるものであろう。水の添加効果に対しては、[NO] や [NO<sub>2</sub>] が小さい時には平衡反応 (13) および (14) 式によつて [NO] や [NO<sub>2</sub>] を下げることが一つの理由として考えられる。



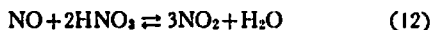
しかし、140~200°C の温度では平衡 (13) は硝酸側に偏つてることが知られており<sup>30)</sup>、あまり問題にはならないと思われる。

水と二酸化窒素が同時にかなりの濃度で存在し、しかも多量の硝酸が共存する場合には、Ashmore ら<sup>32)</sup>、Chambers ら<sup>33)</sup>の比較的低温での研究から (12) 式の平衡が支配的となり、[NO<sub>2</sub>] は加えた二酸化窒素濃度に較べてそれ程小さくならず、二酸化窒素のみを加えた場合と類似の効果を示すものと思われる。

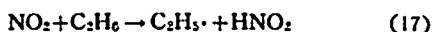
#### 4.2 ニトロ化合物の生成反応

140~200°C の硝酸によるプロパンおよびエタンの気相ニトロ化反応で、ニトロ化合物を与える反応経路は以上の考察からつぎのように考えられる。

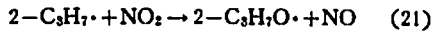
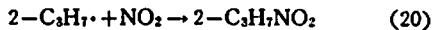
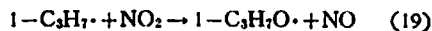
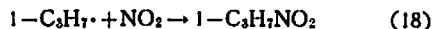
##### a) 二酸化窒素の生成反応



##### b) 二酸化窒素による水素引抜き反応<sup>31)</sup>



##### c) 生成アルキルラジカルの反応

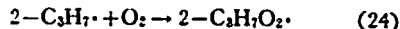


ラジカル再結合反応 (18), (20), (22) およびラジカル不均化反応 (19), (21), (23) についてそれら自身のデータはないが<sup>\*\*\*\*</sup>、メチルラジカルと二酸化窒素との二分子反応の速度は Phillips ら<sup>34)</sup>によつて測定されている。再結合反応に対しては  $1.7 \times 10^{12} \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、不均化反応に対しては  $3.3 \times 10^{12} \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$

\*\*\*\* Gray ら<sup>35)</sup>は Wilde<sup>35)</sup>の実験から、反応(22), (23)の速度定数の和を  $4 \times 10^{12} \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$  と推定している。

$\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$  の 2 次速度定数が与えられ、活性化エネルギーは 0 とされている。(18)~(23) の反応の速度もメチルラジカルの反応の速度に近い値をもつものと予想され、二酸化窒素濃度がある程度以上あれば、プロピルラジカルの異性化、アルキルラジカルによる水素引抜きがかなりの程度起るとは考えられない。アルキルラジカルと硝酸との不均化反応 (3), (4) (5) もある程度の活性化エネルギーを持つことが予想され、温度が比較的低温、二酸化窒素濃度もかなり高い当実験条件下では、おそらく主要なものとはなり得ないであろう。

しかし、酸素を加えた実験では未同定物質-1 の生成はニトロプロパンの生成に較べて誘導期が短くなり、また、その生成量も著しく大きい。未同定物質-1 は脚註\*\*\*で述べたように硝酸イソプロピルと想像される物質であり、酸素を添加したことによる生成の増分は下の反応<sup>36)</sup>を経て生成したものと思われる。



また、硝酸が消費し尽される反応の後半では、一酸化窒素濃度がかかり高くなり、反応 (25)<sup>37)</sup>がかかり寄与するようになるら。



1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比が添加物の影響を受けないことは (15), (16), (18)~(21) の反応経路で説明し得るが、温度による依存性がないことは説明し得ない。二酸化窒素によるパラフィン炭化水素からの水素引抜き反応についての Evans-Polanyi 式の係数  $\alpha$  はほぼ 1.0 とみられる<sup>31)</sup>。したがつて、第 1 級水素および第 2 級水素の二酸化窒素による引抜き反応の活性化エネルギー差は約 3.5kcal/mole である。180°C の 1-ニトロプロパン/2-ニトロプロパンの生成比を 0.11 とした場合の 159°C および 200°C における値はそれぞれ 0.09 および 0.13 と計算される。これらの傾向が検出できなかったのは主としてガスクロマトグラフィーによる 1-ニトロプロパンの分析精度が不十分であつたためと考えられる。

アルコキシラジカルからの生成物と考えられるアセトン、未同定物質-1 および、-2、アルコール類、ニトロメタン等の生成および消失の挙動についてはさらにデータを得て別報で述べる。

#### Literatures

- 1) H.B. Hass, E.B. Hodge, B.M. Vanderbilt, Ind. Eng. Chem., 28, 339 (1936)
- 2) 浅原, 木村, 有合成, 13, 203 (1955)
- 3) 木村, 化学工業, 223 (1963)
- 4) 吉田, 隆波, 工火協, 27, 139 (1966)



- 5) L.F. Albright, *Chem. Eng.*, 1955, 149
- 6) G.B. Bachman, L.M. Addison, J.V. Hewett, L.Kohn, A.Milikan, *J. Org. Chem.*, 17, 90, (1952)
- 7) H.B. Hass, J.A. Patterson, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 67 (1938)
- 8) R.F. McClearly, E.F. Degering, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 64 (1938)
- 9) T.S. Godfrey, E.D. Hughes, C. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1063
- 10) H.S. Johnston, L. Foering, Y. Tao, G.H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2319 (1951)
- 11) H.S. Johnston, L. Foering, R.J. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 57, 390 (1953)
- 12) H.S. Johnston, L. Foering, J.R. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4208 (1955)
- 13) H. Harrison, H.S. Johnston, E.R. Hardwick, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2478 (1962)
- 14) G. Schay, J. Giber, *Magyar Kan. Folyoirat.*, 65, 311, 313, 347, 351 (1959); *CA* 54, 11661 (1960); G. Schay, J. Giber, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 22, 409 (1960)
- 15) G. Schay, J. Giber, *Magyar Kan. Folyoirat.*, 65, 311, 313, 347, 351 (1959); *CA* 54, 11661 (1960)
- 16) G. Geiseler, H. Reinhardt, *Z. Electrochemie*, 61, 296 (1957)
- 17) G. Geiseler, M. Ratzsch, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 26, 131 (1960)
- 18) A.I. Titov, *Tetrahedron*, 19, 557 (1963)
- 19) C. Frejacques, *Compt. Rend.*, 232, 2206 (1951)
- 20) C. Frejacques, Thesis, University of Paris (1953)
- 21) 若林, 田村, 吉田, 巖波, *工火協*, 投稿中 (第1報)
- 22) P. Gray, R. Shaw, J.C.J. Thynne, *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 4, C. Portor, Ed., Pergamon Press, London (1967), p. 63
- 23) G. B. Bachman, N. W. Standish, *J. Org. Chem.*, 26, 570 (1961)
- 24) 田村, 若林, 吉田, 阿部, 巖波, *工火協*, 30, 292 (1969)
- 25) W.E. Wilson, A.A. Westenberg, 11th Symp. Comb., 1143 (1966)
- 26) R.M. Fristrom, 9th Symp. Comb., 560 (1963)
- 27) S.H. Knox, 'Oxidation of Organic Compounds II', *Advances in Chemical Series*, 76, ACS, Washington (1968), p. 16
- 28) M.M. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 11 (1938)
- 29) N.R. Greiner, *J. Chem. Phys.*, 46, 3389 (1967)
- 30) W.R. Elliot, R.C. Murray, *J. Appl. Chem.*, 3, 318 (1953)
- 31) J.H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1741 (1947)
- 32) P.G. Ashmore, B.J. Tyler, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1017
- 33) F.S. Chamber, T.K. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 316 (1937)
- 34) L. Phillips, R. Shaw, 10th Symp. Comb., 453 (1965)
- 35) K.A. Wilde, *J. Phys. Chem.*, 61, 385 (1957)
- 36) P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers, J. Olbregts, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1933 (1965)
- 37) E.L. Metcalfe, A.F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4620

---

## Studies on Vapor-Phase Nitration of Paraffins

### II. Vapor-Phase Nitration of Propane and Ethane

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

The vapor-phase nitrations of  $C_3H_8$  and  $C_2H_6$  with  $HNO_3$  have been carried out at relatively low temperature, 120–200°C. The propagation of the reaction was followed

by the concentration of reaction products. The effects of the reaction time, the additives, the reactant concentrations and the reaction temperature on the formation of the products have been studied.

The nitrations with HNO<sub>3</sub> or NO<sub>2</sub> under the same conditions gave the same kinds of products and the same 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> to 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> ratios. In the nitration experiments with HNO<sub>3</sub>, the induction periods were observed and the S-shaped conversion curves were obtained. After the induction periods a brown color indicating the evolution of NO<sub>2</sub> was observed. In the nitration experiments with NO<sub>2</sub>, the reaction proceeds smoothly without the induction periods.

From these results, the mechanism of the vapor-phase nitration of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Paraffins with HNO<sub>3</sub> at 140-200°C may be proposed as follows, the rate determining steps are the decomposition of HNO<sub>3</sub> during the induction period and the hydrogen-abstractions from paraffins by NO<sub>2</sub> formed from HNO<sub>3</sub> after the induction period. The effects of the reaction variables on the appearance of some products can be explained by the proposed scheme.

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

## ニュース



わが国の化学品の輸出 (1969年)				わが国の化学品の輸入			
商 品 別	金 額 (千ドル)	対前年 比 %		商 品 別	金 額 (千ドル)	対前年 比 %	
総 計	1,015,926	126.2		総 計	782,558	113.4	
(商 品 別)				(商 品 別)			
有 機 化 合 物	243,332	141.5		有 機 化 合 物	177,214	104.2	
無 機 化 合 物	100,137	123.9		無 機 化 合 物	86,884	140.6	
鉱物性タールおよびこれら の粗製品	1,691	153.9		鉱物性タールなど	1,206	32.7	
染料なめし剤など	47,337	125.9		染 料	28,772	105.9	
塗 料 類	15,300	119.0		植物性タンニンエキス	3,533	115.3	
医 薬 品	50,635	126.2		塗 料 類	16,499	114.4	
精油, 香料, 化粧品類	27,876	116.8		医 薬 品	157,838	123.5	
化 学 肥 料	152,462	83.2		精油 および 香料	31,747	113.9	
火 薬 類	6,420	124.3		化 粧 品	16,515	88.2	
(ダイナマイト)	1,839	127.9		化 学 肥 料	50,421	102.0	
(花 火)	3,123	122.2		火 薬 類	1,350	193.4	
人造プラスチック	328,298	151.7		人 造 プ ラ ス チ ッ ク	57,970	112.1	
その他の化学品	57,291	179.2		そ の 他	148,787	111.5	

(化学工業日報 45. 6. 29) 伊藤 功一