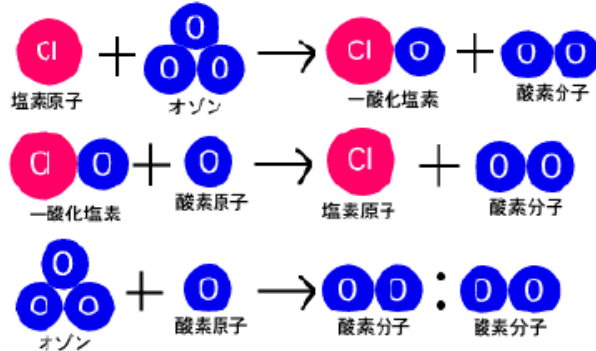


1. フロン分解からのエーテル合成

フロンガス

フロンは 1930 年にアメリカで生まれ不燃性の安全なガスであるという性質が最良の冷媒として不動の地位をしめになった。

しかし、これらのフロンは、オゾン層破き起こす化合物としてわかっている。(右
それゆえ、含塩素フロン CFC は、その
1995 年に禁止された。



た。無害、
ら、フロ
るよう

壊を引
図)
製造が

また、現在、広く使われている代替フロンは塩素を含んでいないことからオゾン層の破壊には寄与しないが、地球温暖化の原因になっている。そのため、環境に優しい新しい冷媒の開発が急がれている。

エーテル

現在、使用禁止になっている CFC12 を NaOH-Methanol 溶液中で紫外線を照射することにより HCFC22 に転換し、さらにフロロエーテル CH_3OCHF_2 に転換されることが報告されている(下式)。



フロロ
エーテル
は、現在使
われてい

る含塩素フロンの特性に似ていることから代替物質として期待されている。この物質は分子中に塩素原子を含んでいないためオゾン層破壊を引き起こさないという特徴をもっている。また、現在広く使われている代替フロンよりも地球温暖化指数が小さい。

実験

本研究室では、フロンをただ分解するだけでなく、新しい冷媒をつくるという、リサイクルを目的とした CFC12 連続分解装置の設計のためのプロセスを開発している。そこで、豊富な条件や実験データが必要となっている。

HCHF-22 の常温常圧分解反応速度

(法政大工)(正)西海英雄* (学)成田素子

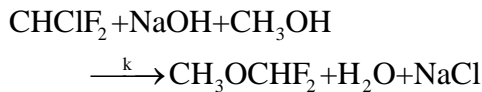
1. 緒言

現在、主に冷媒として用いられている HCFC-22 は、分子中に塩素原子を含んでいるためにオゾン層破壊の一因となっている。

常温常圧下において、NaOH を含むメタノール溶液中に HCFC22 をバブリングさせ、第3世代の冷媒として期待されるフルオロエーテルを得た。そこで、HCFC22 の脱塩素反応実験を行い、HCFC22 の流量と分圧、NaOH の初濃度の変化が反応速度に与える影響について調べ、反応速度式の提案し、吸収塔で連続的に効率よく、また高純度で合成するための基礎知識を得ることを目的とする。

2. 反応系

本実験系は、以下の反応化学量論式で表される。



ただし、 k は反応速度定数である。

3. 実験

NaOH を飽和溶解させた CH_3OH を回分式の反応容器に入れ、窒素ガスの流通により脱酸素を行う。ここに反応律速 $1.0[\text{mol/l}]$ で、HCFC-22 をバブリングしながら、一定時間ごとに反応溶液を採取し、Mohr 法を用いての NaCl 濃度変化、分圧変化の測定より反応速度式を求める実験を行った。

4. 反応速度式

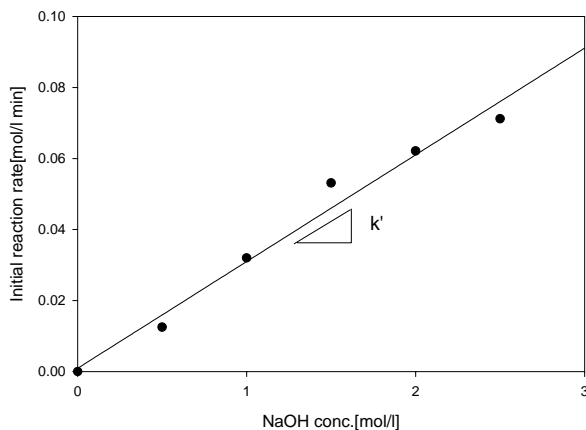


Fig.1 Relationship between NaOH concentration and initial reaction rate at flow rate $1.0[\text{l/min}]$, partial pressure $101.3[\text{kPa}]$ and $282.15[\text{K}]$

HCFC22 の分圧が一定のとき、Fig.1 からわかるように NaOH の初濃度は初期反応速度に比例する。同様に NaOH 濃度を一定にしたとき初期反応速度は HCFC22 の分圧に比例することがわかった。したがって、液中における HCFC22 の分解反応速度式として式、反応速度定数 $k = 0.00897[\text{min}^{-1}]$ 得た。

$$=kC_{\text{HCFC22}}C_{\text{NaCl}}$$

よって反応律速下では次式が成り立つ。

$$\frac{dC_{\text{NaCl}}}{dt} = k \left(\frac{p_{\text{HCFC22}}}{H} \right) (C_{\text{NaOH}}^0 - C_{\text{NaCl}})$$

$$\frac{C_{\text{NaCl}}}{C_{\text{NaOH}}^0} = 1 - e^{-k \left(\frac{p_{\text{HCFC22}}}{H} \right) t}$$

p_{HCFC22} : HCFC22 の分圧 H :亨利定数 C_{NaOH}^0 : NaOH 初濃度

k の値を上式に代入して比較し Fig.2 に示す。

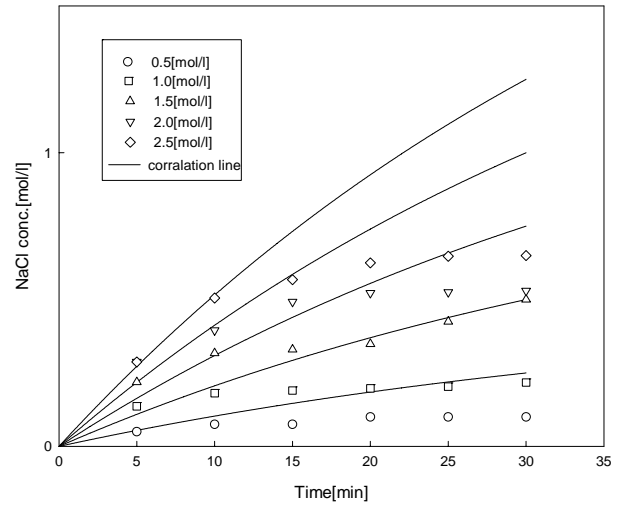


Fig.2 Effect of NaOH concentration on production at partial pressure $101.3[\text{kPa}]$ and $282.15[\text{K}]$

5. 結言

CHClF_2 から CH_3OCHF_2 への分解反応速度式は、

$$=0.00897C_{\text{HCFC22}}C_{\text{NaCl}}$$

で表すことができた。Fig.2 より分解反応速度式は、初期段階においては実験データとほぼ相関できるが、時間が経つにつれてずれが生じるため、その阻害要因の特定を今後の課題とする。

光脱塩素反応による CFC12 からフロロエーテル合成プロセス

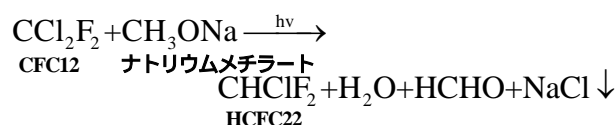
法政大(工) (学) 松山暁之 松井良祐 (正) 西海英雄*

緒言

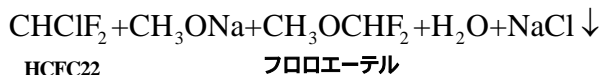
筆者らは広く使われているフロンの一つである CFC12 (CHClF₂) をアルカリ性アルコール溶液中で光脱塩素分解反応させ、ジフルオロメチルエーテル CH₃OCHF₂ を得る反応を提案している¹⁾。本研究では CFC12 から HCFC22、ジフルオロメチルエーテルと反応する、後半の HCFC22 からジフルオロメチルエーテルを合成する循環型ベンチスケール装置についての結果を報告する。

反応

CH₃ONa 溶液に CFC12 を溶解させ、紫外線を照射することにより脱塩素反応させる



さらに、反応が進んで Williamson エーテル合成法により残りの一つが脱塩素し、フロロエーテルとなる。



実験

実験には Figure.1 のような実験装置を用いた。気泡塔本体は塩化ビニル製円筒(D=0.04m)で、スパージャーは反応によって生成する NaCl により詰まるため、下向きにした。接触面積を増やすため、円筒内に網(網目 1mm)を張った。バッファー内には HCFC22 以外に、分圧を調節するために窒素も混ぜた。

- ガス流量が 0.8[l/min] 以上で反応律速になることがわかった。
- Mohr 法を用いて NaCl の濃度を測ることでナトリウムメチラートの分解量を求めた。

反応速度

液中における非循環型(1パス)の実験より、HCFC22 の分解反応速度式を得ている。

$$\Omega = k C_{\text{HCFC22}} C_{\text{NaCl}}$$

HCFC22 の分圧は一定で、H はヘンリー定数³⁾

$$\frac{dC_{\text{NaCl}}}{dt} = k \left(\frac{p_{\text{HCFC22}}}{H} \right) (C_0 - C_{\text{NaCl}})$$

当実験室での非循環型(1パス)の装置による実験データから反応速度定数 $k = 0.23$ を得た²⁾。

その k から求めた相関線を Figure.2 に示す。

考察

Figure.2 から分かりように、非循環型の反応器での反応より、今回の吸収塔のような循環型のベンチスケール装置

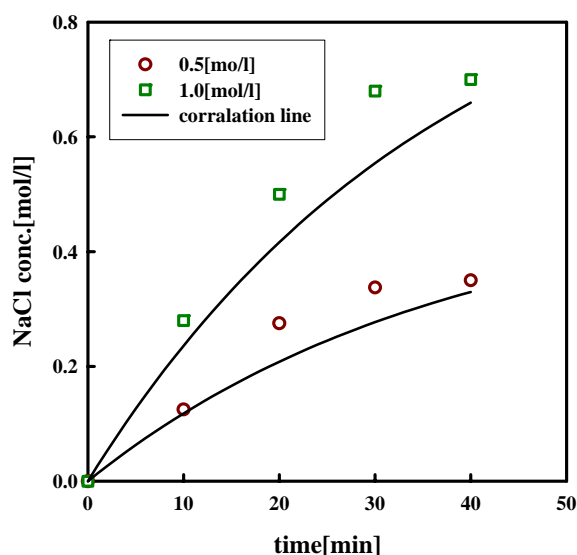
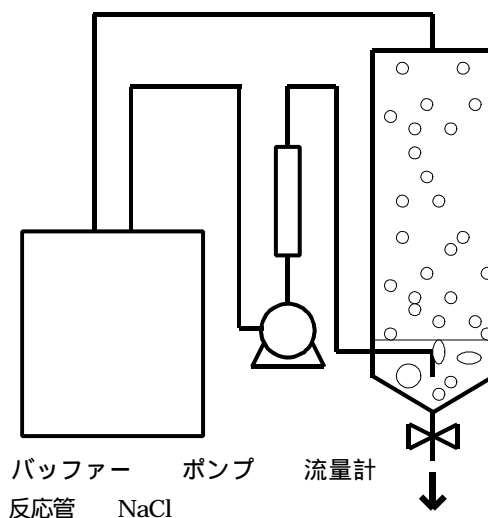


Figure.2 Effect of [CH₃ONa] on NaCl production at partial pressure=101kPa

のほうが反応率が多少高いことがわかった。

循環型のほうが反応率が高く、リサイクルを目的とした装置設計において、今後、循環型反応装置について考えていく必要がある。

参考文献

- 1) 西海、佐藤、化学工学会第 56 年会(1992)
- 2) 西海ら、化学工学会第 60 年会(2001)
- 3) 竹之内、法政大学修士論文(1995)

* Tel: 042-387-6142 Fax: 同左

E-mail: nishi@k.hosei.ac.jp

緒言

Chlorofluorocarbon (CFC 類)はオゾン層破壊を引き起こすため特定フロンとしてその使用が禁止されている。しかしながら CFC 類に変わる代替冷媒の開発と残存フロンの処理は大きな問題となっている。当研究室では dichlorodifluoromethane (CFC12) をアルカリ性アルコール溶液中で常温常圧下において光脱塩素し chlorodifluoromethane (HCFC22) を生成しさらに difluoromethylether(CH₃OCHF₂)を合成できることを発見し研究を進めている。本研究では CFC12 から HCFC22 への反応速度に対する光強度の影響を調べた。

実験装置

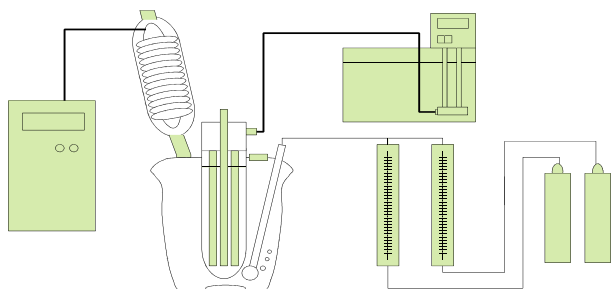


Figure1 Experimental Apparatus

Chiller Cooling Pipe Reactor UV Lamp
Flow Meter Bomb Filter Solution(CuSO₄ aq.)

実験結果

Figures 2- 4 から CFC12 -> HCFC22 の反応速度が光強度の 1/2 乗に比例し CFC12 の分圧に対しては増加し CH₃ONa の濃度には影響しないという結果が得られた。

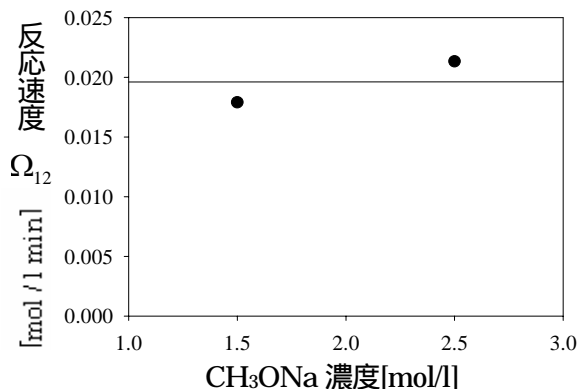
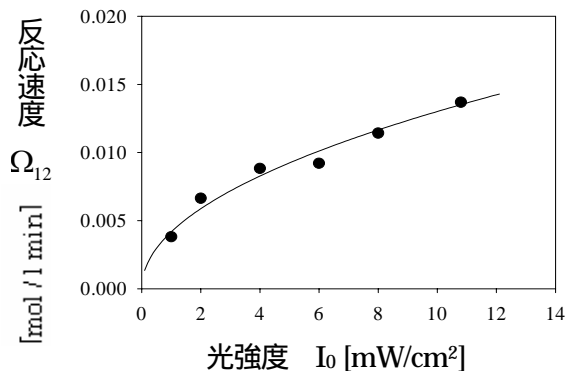


Figure 3 CH₃ONa 濃度の影響

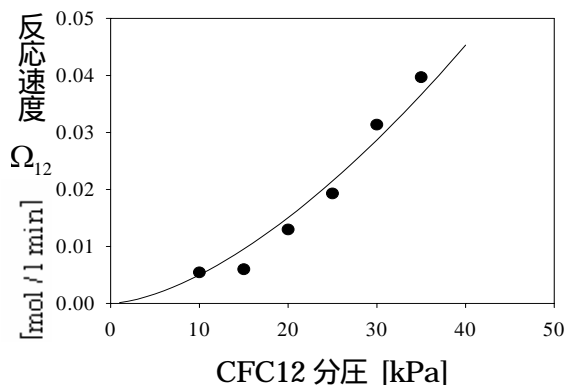


Figure 4 CFC12 分圧の影響

CFC12 から HCFC22 への反応は塩素ラジカルによる連鎖反応であり 2 次的に生成した ·CH₂OH 同士による停止反応を仮定し CFC12 の分解速度を導いたところ実験結果をほぼ説明できた。

$$\frac{dC_{CFC12}}{dt} = k_2 \left(\frac{4\pi R_1 L \varepsilon \phi (R_2 - R_1)}{k_4 V} \right)^{1/2} I_0^{1/2} C_{CFC12}^{3/2}$$

結言

CFC12 から HCFC22 への光脱塩素化反応における光強度、CFC12 分圧及びナトリウムメチラート濃度の影響を調べた。塩素ラジカルによる連鎖反応と ·CH₂OH 同士の停止反応という機構から得た CFC12 の反応速度式は実験結果をほぼ説明できた。

* Tel & Fax: 0423-87-6161
* e-mail: nishi@k.hosei.ac.jp