

# フロン-メタノール系気液平衡に及ぼす NaOH の影響

(法政大) (学)天野文貴、(正)西海英雄\*

nishi@k.hosei.ac.jp

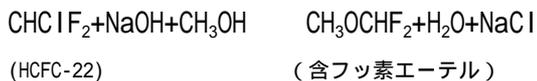
## 1. 緒言

HCFC-22 は主に冷媒として用いられている。しかしフロンは塩素原子を含んでいるため、オゾン層破壊の原因ともなっている。当研究室では、NaOH を含むメタノール溶液中に HCFC-22 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。また反応速度はフロンのメタノール溶液への溶解度の影響を強く受けることが明らかにされた。一方で、NaOH を含むメタノール溶液中でのフロンの液中濃度が下がることも確認された。本研究では HCFC-22 の飽和溶解度がアルカリ濃度の影響をどのように受けるか明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験

### 2.1. 反応系

本実験系は、次の反応化学量論式で表される。



HCFC-22 の脱塩素モル数と NaCl の生成モル数は同じなので、反応で生成する NaCl の生成速度を測定し、これを HCFC-22 の脱塩素反応速度とする。

### 2.2. 実験装置

本実験で用いた実験装置を図1に示す。

### 2.3. 実験方法

NaOH を飽和溶解させたメタノール溶液を反応容器に入れる。攪拌は攪拌器を用い、完全混合状態とした。反応容器は恒温槽で温度一定とした。(図2)そして、フロン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、フロンの生成物である NaCl を Mohr 法にて測定し、同時にメタノール

溶液に溶解するフロンの濃度をガスクロマトグラフィーによって計った。NaOH 濃度、分圧、温度をかえることにより測定を行った。

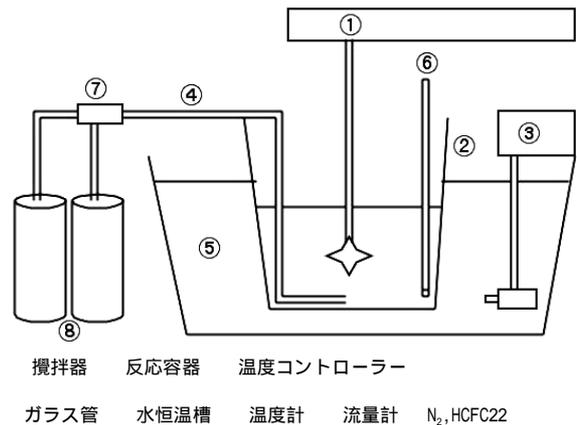


図1 実験装置

## 3. 実験結果

### 3.1. 流速の影響

メタノール溶液への NaOH 濃度を 2.5[mol/l] で一定にして、HCFC-22 の吹き込み流速を 4.5 ~ 6.0[l/min] で変化させて、その影響をみた(図2)。この図から、流速 5.0[l/min] 以上ではほとんど流速の影響がなく、反応律速であると考えた。以降の実験は反応律速下で行った。

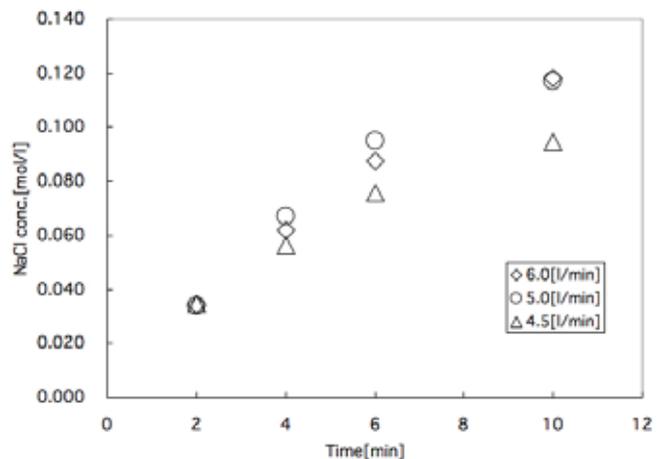


図2 流速影響の実験結果 (濃度 2.5[mol/l])

### 3.2. NaOH の影響

NaOH の初期濃度を 2.5mol/l に保ち 101.3kPa、50kPa、25kPa について、HCFC22 の NaOH-メタノール溶液への液中濃度を測定した。結果、図 3 のように液中濃度が下がっていることが確認できた。

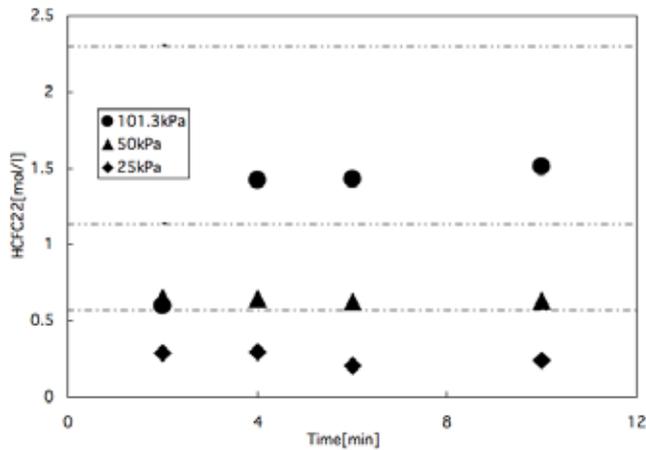


図3 HCFC-22 の液中濃度

次に分圧を 25kPa に保ち、NaOH の濃度を变化させて NaOH-メタノール溶液への HCFC-22 の溶解度を測定した。図 4 のように温度依存性がないことが確認できる。

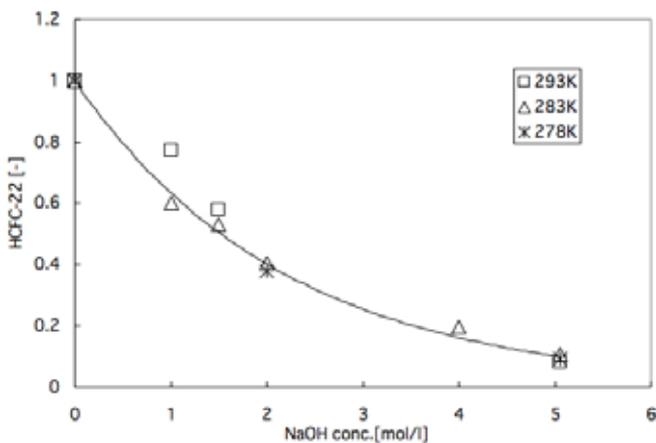


図4 HCFC22 飽和溶解

### 3.3. ヘンリー定数

従来のヘンリー定数は温度にのみ依存する値であり、次式の Valentiner 式で表される。

$$\ln H^0 = a + b/T + c \ln T$$

これに本実験の NaOH 濃度の影響を式に組み込む

と次式のように表せる。

$$\frac{H}{H^0} = \frac{P}{C/C^0}$$

$H$ :ヘンリー定数[MPa]  
 $P$ :フロン分圧[MPa]  
 $C$ :フロン濃度[mol/l]

ここで 273 K - 303 K において、CFC-12 及び HCFC-22 の溶解度は次のように求められた。但し、 $C_{22}$ :HCFC-22 の溶解度[mol/l]、 $C_{22}^0$ :HCFC-22 の飽和溶解度[mol/l]、 $[NaOH]$ :NaOH の初期濃度[mol/l]

$$C_{22} = C_{22}^0 e^{-0.455[NaOH]}$$

### 4. 結言

NaOH の存在によって HCFC-22 の溶解度が下がることが確認された。

本実験から得られたデータより、NaOH の影響を組み込んだヘンリー定数を求める式を提案し、ヘンリー定数は NaOH 濃度にも影響を受けることを示した。また、溶解度への分圧の影響は NaOH 濃度の増加と共に少なくなる。

### 参考文献

- [1] M. Takenouchi, R. Kato, H. Nishiumi, "Henry's law constant measurement of  $CCl_2F_2$ ,  $CHClF_2$ ,  $CH_2F_2$ ,  $C_2Cl_5$ ,  $C_2HF_5$ ,  $CH_2FCF_3$  and  $CH_3CGF_2$  in methanol, ethanol and 2-propanol", *J.Chem.Eng.Data*, **46**, 746 – 749 (2001)
- [2] R Kato, H Nishiumi, "Henry's Law Constant Measurements of  $CHClF_2$ ,  $CH_2F_2$ ,  $C_2HF_5$ ,  $CH_2FCF_3$  and  $CH_3CHF_2$  in Ethanol and Methanol with Headspace Gas Chromatography", *J.Chem.Eng.Data*, **47**, 1140 – 1144 (2002)
- [3] F. Amano, "Sodium hydroxide influence on vapor-liquid equilibrium of methanol-HCFC22", Bachelor thesis of Hosei University. (2002)
- [4] H.Nishiumi, R.Kato, "Effect of NaCl Precipitation on Vapour-Liquid Dechlorination of  $CHClF_2$ ", *J.Chem.Technol.Biotechnology*, **78**, 298 – 302 (2003)