

NaOHを含むアルコール溶液へのフロン溶解度 における塩析効果

ARAI, Mai / 荒井, 茉衣

(発行年 / Year)

2013-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2013-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 2 4 年度 修士論文

NaOH を含むアルコール溶液への
フロン溶解度における塩析効果

SALTING EFFECT ON FLUOROCARBON SOLUBILITY WITH IN
ALCOHOLIC SOLUTION CONTAINING NAOH

法政大学工学研究科物質化学専攻

1 1 r 2 1 0 4

荒井 茉衣

要旨

当研究室では常温常圧でフロンを分解する方法を発見した。NaOH を溶かした低級のアルコールにフロンをバブリングし紫外線を当てることで脱塩素を可能にした。しかし NaOH がフロンの溶解度に影響を及ぼしており、塩析効果がみられた。塩析効果は Na^+ とアルコールの 2 種間で起こっている現象であると考えていたが塩析効果定数を決定する際に用いるグループ寄与法において、フロン分子の寄与分を用いていることから 3 種間で起こるものと考えた。この推測を検証するべく研究をおこなった。フロンの種類は HFC-134a、HFC-152a、を使用し、アルコールはメタノール、エタノールを用いて実験をおこなった。

Abstract

Solubility of fluorocarbons is affected by NaOH concentration. This phenomenon is salting effect. We think that Na^+ ion attract only alcohol molecular. But fluorocarbon molecular gravitate toward Na^+ ion too, because We need contribution of fluorocarbon. When we decide constant of salting effect by group contribution method. In summary, my opinion is salting effect occur among three component. And I study for prove the conjecture

Key Words :*Salting effect, solvation*

目次

Abstract

要旨

目次

第 1 章 緒言	1
----------	---

第2 章 序論

2.1 フロンとは？	2
------------	---

2.2 概知の研究範囲	16
-------------	----

第3 章 理論

3.1 Raoulの法則	23
--------------	----

3.2 Henryの法則	24
--------------	----

3.3 活量係数 γ の導入	25
-----------------------	----

3.4 イオンの水和と水和数 $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$	26
---	----

3.5 グループ寄与法	27
-------------	----

第4 章 実験

4.1 ガスクロマトグラフィーの使用	28
--------------------	----

4.2 予備実験	30
----------	----

4.3 実験と方法

4.3.1 実験装置	31
------------	----

4.3.2 実験方法	32
------------	----

4.3.2	実験方法.....	32
4.3.3	実験試料.....	32
4.3.4	実験パラメータ.....	32
4.4	実験結果.....	33
4.5	塩析効果定数と配位数の関係式.....	38
第5章 結果からの検討		
5.1	フロン濃度を考えた h' 式.....	39
5.2	実験結果からの配位数.....	45
第6章 結言.....		
		46

謝辞

引用文献

第 1 章 緒言

クロロフルオロカーボン (CFC) は冷蔵庫や冷房の冷媒としてアンモニアの代わりにゼネラルモーターズ(GM)とデュポン社の共同で作られた。化学的・物理的に安定性が高く扱いやすい為広く使われたが、オゾン層の破壊や温室効果を促進させる原因物質であることより使用が規制されている。先進国では 1995 年度末で生産が全廃、その後代替フロン(HCFC)も規制対象となり、順次削減目標が見直され、2030 年までの完全全廃が求められている。使用や生産が停止した後、既に使用されているフロンの回収、分解が最大の課題である。当研究室では常温常圧で紫外線照射することによりフロンを分解する方法でこの課題解決に向けて取り組んでいる。今後大量のフロンを分解する装置が必要であり、その為には分解過程で起こる塩効果、反応速度式、が必要となる。本研究ではフロンが塩効果に及ぼす影響を明らかにしている。

第2章 序論

2.1 フロンとは？

フロンとはメタン・エタンなどの炭化水素の水素の一部をフッ素で置換した化合物の総称であり、デュポン社がフレオン（Freon）という商品名で初めて製品化した。フロンという呼び方は、日本でつけられた俗称である。正式名称はフルオロカーボン（fluorocarbon）。フロンにはいくつかの種類があるが、一般にフロンとはクロロフルオロカーボン（CFC）のことをさす。CFCは塩素、フッ素、炭素からできた化合物である。他には臭素を含むハロン（HFC）、水素を含むハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）などがある。フロンは無色無臭・難燃性・さびさせないなど化学的に安定で、無毒である。さらに、液化しやすい、水に溶解しにくいなどの性質から冷蔵庫、冷房の冷媒、電子部品の洗浄剤、消火剤など広く使われてきた。

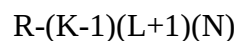
フロンの命名法

フロン (freon) とは、フッ素を含むハロゲン化炭化水素の日本における総称であり、JIS や高圧取締法にも採用されているが、国際的には通用しない和製語である。正式にはクロロフルオロカーボン (chlorofluorocarbon, CFC)、ヒドロクロロフルオロカーボン (hydrochlorofluorocarbon, HCFC)、ヒドロフルオカーボン (hydrofluorocarbon, HFC) などと呼ぶ。また、臭素とフッ素を含むハロゲン化炭素をハロン (halon) と総称する。ハロンは国際的な名称で日本でも消化剤として使用する場合はこの名称が用いられている。消防法及びその関連法規は、ハロンの名称を使用している。フロンはこの、CFC、HCFC、HFC、halon の全部を含んだ広い名称である。以下にフロンの番号のつけ方を示す。

C (炭素)、H (水素)、Cl (塩素)、F (フッ素) の結合数でつける。



という形が基本である。(ここで、 K, L, M, N はそれぞれの原子の数である) それを、以下のところにあてはめる。



環境への問題

- クロロフルオロカーボン(CFC)

化学的に非常に安定であるために自然界では分解されにくく地上で放出されると次第に拡散して成層圏に達する。成層圏にたまったフロンは紫外線により分解して塩素原子を放出する。塩素原子が次々とオゾン进行分解し破壊する。1 個の塩素原子は 10 万個のオゾン进行分解するといわれている。

- 代替フロン(HCFC,HFC)

CFC の代わりとしてオゾン層を破壊しにくい HCFC や HFC が代替フロンとして利用され始めたが代替フロンの HCFC や HFC も温室効果係数が約 10000 の温室効果ガスとして問題になり、地球温暖化を悪化させないよう、規制が行われている。

実験で用いたフロンの性質[1]

[HFC134a]

1.組成、成分

- ・化 学 名 1,1,1,2-テトラフルオロエタン
- ・分 子 量 102.03
- ・化 学 式 CH_2FCF_3

2.危険性、有害性

- ・化学物質等の分類 : 高圧ガス
- ・最も重要な危険有害性及び影響

危 険 性 : 非腐食性、非引火性の液化ガスである。液状で大気中に取り出した場合には、周囲から大きな蒸発潜熱を奪って気化するので直接皮膚に触れると凍傷になる恐れある。また気化すると容積が増すので密閉した室内で使用する場合は、酸素濃度の減少による窒息の恐れがあるので部屋の換気を充分に行う。

: HFC-134a は通常の条件下では不燃性であるが、高濃度の空気の混入下で高温、高圧にすると可燃性になることがある。燃焼性試験によれば、圧力約 5[kgf/cm²]以上、温度 170[°C]、8～12[Vol%]（残りは空気）で可燃性になる。したがって空気による加圧や空気混入下の加圧はしてはならない。

有 害 性 : 吸入毒性は極めて低く、通常の使用状態においては窒息、麻酔、肝臓障害などを起こすことはほとんどない。高濃度のガスを吸入すると全身麻酔に似た症状が現れる。被曝の程度がさらにすすむと、吐き気、頭痛のような不快感、陶酔感（思考力減退）、協調運動失調、意識喪失といった麻酔性の一時的な神経系の機能低下が生じるおそれがある。また心拍が不規則になったり、心臓が止まったりすることもある。

3.物理的及び化学的性質

- ・外 観 : 無色透明な液化ガス
- ・沸 点 : -26.18[°C]
- ・融 点 : -101[°C]
- ・引 火 点 : なし
- ・発 火 点 : データなし
- ・爆 発 限 界 : なし
- ・蒸 気 圧 : 0.666 [MPa] (6.79 kgf/cm² abs) (25 °C)
- ・蒸 気 密 度 比 : 3.52 （空気=1）

- ・飽和液密度：1.206[g/cm³] (25 °C)
- ・溶解度：水への溶解度 0.15g／100g H₂O (25 °C、1 気圧)

4 応急措置

- ・吸入した場合：高濃度ガスを吸い込んだ場合には、直ちに空気の清浄なところへ移し、体を毛布で覆い、保温して安静を保つ。直ちに医師の診断を受ける。呼吸が弱かったり、とまったりした場合には、衣類をゆるめ、人工呼吸を行う。場合によっては酸素吸入を行い、直ちに医師の手当てを受ける。
- ・皮膚に付着した場合：ガスの接触では、ほとんど障害を生じない。液に接触すると凍傷の恐れがあるので、汚染された衣服、靴等を速やかに脱ぎ捨てる。大量の水を使用して十分に洗い落とす。刺激が残る場合は、直ちに医師の診断を受ける。
- ・眼に入った場合：液体に接触した場合は、直ちに大量の清浄な流水で15分以上洗う。できるだけ速く医師の診断を受ける。
- ・飲み込んだ場合：常温、常圧ではガスなので通常の使用において飲み込むことは考えられない。

[HFC152a]

1.組成、成分

- ・化学名 1,1-ジフルオロエタン
- ・分子量 66.05
- ・化学式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$

2.危険性、有害性

- ・化学物質の分類：
- ・最も重要な危険有害性及び影響

危険性：非腐食性で可燃性の液化ガスである。液状で大気中に取り出した場合には周囲から大きな蒸発潜熱を奪って気化するので直接皮膚に接触すると凍傷になる恐れがある。気体を放出する際には、冷たい霧と爆発性混合気が生じ、混合気は周囲に広がる。この霧は空気よりも重く、地表にとどまる。

：火花または裸火により着火爆発する。混合気は地表に沿い、這うように動き、着火の際、遠距離をバックファイアーすることがある。また気化すると容積が増加するので、着火源が無い場所であっても、密閉した室内での放出がある場合には、酸素濃度の減少による窒息の恐れがあるので、防爆型の換気装置で換気を充分に行うこと。なお換気の際には、周囲に着火源の無いことを確認すること。

有害性：吸入毒性は極めて低く、通常の使用状態においては、窒息、麻酔、肝臓障害などを起こすことはほとんどない。高濃度のガスを吸入すると、全身麻酔に似た症状が現れる。被曝の程度がさらにすすむと、吐き気、頭痛の様な不快感、陶酔感（思考力減退）、協調運動失調、意識喪失といった麻酔性の一時的な神経系の機能低下を生じる恐れがある。また、心拍が不規則になったり、心臓が止まったりすることもある。

3.物理的及び化学低性質

- ・外観：無色透明な液化ガス
- ・沸点： $-24.95[^\circ\text{C}]$
- ・融点： $-117.0[^\circ\text{C}]$
- ・引火点： $-50[^\circ\text{C}]$ 以下
- ・発火点： $454[^\circ\text{C}]$
- ・爆発限界：下限 4.0 vol%、上限 19.6 vol%
- ・飽和液密度：0.8996 g/cm³ (25 $^\circ\text{C}$)
- ・蒸気密度比：2.28 (空気 = 1)
- ・蒸気圧：0.596 MPa (6.078 kgf/cm² abs) (25 $^\circ\text{C}$)
- ・溶解度：水への溶解度 0.28 g/100g H₂O (25 $^\circ\text{C}$ 、1 気圧)

- ・水の溶解度 0.17g H₂O／100g HFC-152a (25 °C)

4.応急措置

- ・眼に入った場合：液体に接触した場合は、直ちに清浄な流水で15分以上洗眼し、速やかに医師の手当を受ける。
- ・皮膚に付着した場合：ガスの接触では障害を生じない。液に接触すると凍傷になる恐れがあるので、濡れた衣服や靴および靴下を直ちに脱がせる。付着部を多量の水を用いて十分に洗浄し、刺激が残るときは直ちに医師の手当を受ける。
- ・吸入した場合：高濃度のガスを吸入した場合は、直ちに新鮮な空気のある場所に移し、毛布等で保温して安静にさせ、速やかに医師の手当を受ける。呼吸が止まっている場合、呼吸が弱い場合は、衣服を緩め気道を確保した上で、人工呼吸を場合によっては酸素吸入を行い、直ちに医師の手当を受ける。
- ・飲み込んだ場合：常温、常圧ではガスなので、通常の使用において飲み込むことは考えられない。

日本フルオロカーボン会より

フロン規制の流れ[2]

1974 年：フロンによるオゾン層破壊仮説の提案

1982 年：南極上空のオゾン量減少報告

1985 年：オゾンホールが観測される。

オゾン層保護に関するウィーン条約でオゾン層保護の枠組みを決めたが、原因物質の具体的な規制については取決めなし。

1987 年：モントリオール議定書で、オゾン層の破壊力の強い 5 種のフロン(特定フロン)と 3 種のハロン(特定ハロン)を規制物質と決め、1986 年を基準に 2000 年までにその生産量、消費量を半減すると取り決める。

1990 年：第 2 回モントリオール議定書締約国会議でモントリオール議定書の取決めを前倒しにして 2000 年までに特定フロンと特定ハロンの全廃と改正

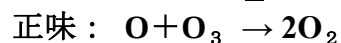
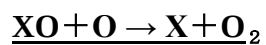
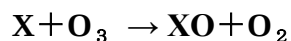
1992 年：第 4 回モントリオール議定書締約国会議で全フロン生産を 1995 年までに全廃、全ハロンを 1994 年までに全廃、ヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)の生産を 2029 年までに全廃と取り決める。

1993 年：ハロンの生産が全廃される。

1995 年：先進国における特定フロンの生産が全廃される（使用は自由）。途上国は規制 10 年に猶予。HCFC の生産は先進国では 2020 年、途上国では 2040 年までに全廃とすると取り決める。

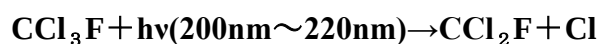
オゾン層破壊のメカニズム

大気中の微量成分は、次のような触媒反応サイクルによってオゾンを破壊する。



このサイクルでは、X は再生されるのでオゾンの破壊効率は極めて大きい。X として重要なものはH、OH、NO、Cl、Br であり、前二者によるものはHOx サイクル、以下NOx サイクル、ClOx サイクル、BrOx サイクルと呼ばれる。

X として重要なものは塩素原子Clで、これはこの数十年間の人間活動のために成層圏に到達したCFC等からもたらされる。CFCは主として200nm～220nm の太陽紫外光により分解して塩素原子を放出する。CFC-11 (CCl₃F) の場合



のように、初期過程では1個の塩素原子を放出するが、CCl₂F も最終的にはCl ないしCl₀ になってオゾンを破

地球温暖化[2]

地球の気候は太陽から入射する太陽エネルギーと地球から宇宙へ放出される赤外エネルギーとのバランスで決まっている。それは次式で表される。

$$S_0(1 - \rho_e)\pi r_e^2 = 4\pi r_e^2 \sigma T_e^4$$

ここで S_0 は太陽定数 (solar Constant)、 ρ_e は惑星地球のアルベド (albedo)、 r_e 、 T_e は地球の半径と表面温度 σ はステファン・ボルツマン定数。

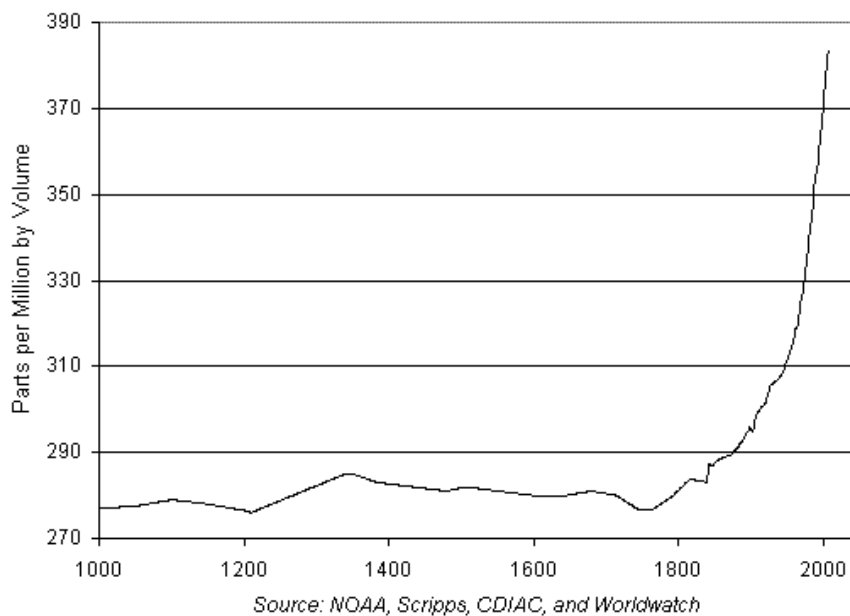
上式を T_e について解くと

$$T_e = 255K = -18^\circ\text{C}$$

大気が無い条件では -18°C の氷結の地球環境になり、生物の生存は不可能である。しかし、気象観測値から求まる地表近くの地球平均気温は 15.5°C で式からの予想値よりも 33°C も高い。これは地球が大気層に厚く囲まれているからである。全大気量は 5.2×10^{15} トンと膨大であるがその 99% は温室効果のない一定成分の窒素と酸素である。

地表や海面から放出される赤外線 (3~数十 μm) をよく吸収しその一部を地球表面に戻して温室効果をもたらすのはごくわずかな変動成分のなかの水蒸気、二酸化炭素、二酸化硫黄、メタン、オゾンである。これらは温室効果ガスと呼ばれ、地球気候の形成で大きな役割を果たしている。

Atmospheric Concentration of Carbon Dioxide, 1000-2007



水蒸気や二酸化炭素以外の温室効果ガスについてはその大気濃度はわずかであっても温室効果係数（温暖化係数）の高い気体の場合は注意を要する。ここで温室効果係数とは二酸化炭素 1 分子あたりの温室効果能力を 1 としたときの各気体の 1 分子あたりの温室効果能力のことである。おもな温室効果ガスの種類、温室効果係数、大気中の濃度を示す。

表 2, 1 温室効果ガスの種類

温室効果ガス	温室効果係数	大気中の濃度
二酸化炭素 CO ₂	1	370ppm
メタン CH ₄	21	1.7ppm
亜酸化窒素 N ₂ O	310	310ppb
ヒドロフルオロカーボン (HFC)	1300	
パーフルオロカーボン (PFC)	7000	~180ppt
六フッ化イオウ SF ₆	24000	

フロン分解技術

現在、冷蔵庫などにあるフロンはいずれ回収し分解処理する必要がある。しかし、フロンの化学的安定の為分解は容易ではない。フロン分解のためのおもな3つの手法を記す。

① プラズマを使用する方法

フロンと蒸気との低気圧混合気体を容器に導入したのち、グロー放電などでプラズマを発生させると容器内の気体は二酸化炭素、フッ素、塩化水素に変化する。

② 石灰石焼成時にフロンを混合する方法

石灰が焼成される温度（1000～1300℃）ではフロンは分解し塩素とフッ素を発生して生石灰に取り入れられる。

③ 超臨界水を利用する方法

フロンを混合した水を超臨界状態（臨界温度：374.1℃、臨界圧力：218気圧）にするとフロンは数分以内に完全に分解される。

これらの方法はいずれもコストがかさむがオゾン層破壊抑止の検討から採用の検討が待たれる。

最近ではオゾン層を破壊するフロンを分解する触媒で分解する技術を日立製作所が開発した。引用し以下に示す。（日立製作所）

当社は、電力事業関係で培ってきた触媒方式による排ガスの脱硫、脱硝技術を基に、平成5年に特定フロンを分解する触媒の開発に着手し、7年に金属酸化物触媒を開発しました。

この装置におけるフロン分解は、ボンベからガス状態で取り出したフロンを水、空気と共に約400℃に加熱した金属酸化物触媒に通し、触媒表面でフッ化水素と塩化水素に分解します。この後、消石灰を加えた水で分解したガスを中和し、無害なフッ化カルシウムと塩化カルシウムの固形物に変化させます。これらの固形物は脱水して排出し、水は再利用します。[2]

【フロン分解装置の特徴】

（１）装置、運転コストともに安価

- ・ 設備がシンプルで操作が簡単（自動運転）
- ・ 設備面積が小さく、簡単な作業で設置可能
- ・ 分解処理温度が約 400℃と低く、また 200V の電源で稼働するため処理費が安価

（２）低い温度で高い分解率

- ・ 触媒方式の採用により約 400℃で 99.99%以上の分解率を実現

（３）車載移動も可能

- ・ 設備がシンプルかつコンパクトなため、トラックによる移動も可能

（４）その他

- ・ フロン回収システムとの組み合わせにより一貫処理が可能

【設備仕様】

- ・ 処理能力 ： 1～10kg/h
- ・ フロン分解率 ： 99.99%以上
- ・ 運転 ： 自動運転
- ・ 寸法 ： 幅 1.6m×長さ 3m×高さ 2.2m（処理量 1kg/h の場合）
 ・・・2 トントラックで運搬可能
- ・ 二次排出物 ： フッ化カルシウム（蛍石）、塩化カルシウム（いずれも無害）

2.2 既知の研究範囲

当研究室ではフロン分解方法の1つとして低級アルコール（Methanol, Ethanol）に水酸化ナトリウムを溶解させ、フロンをバブリングし、紫外線を照射することで（HCFC22は紫外線照射なしで反応が進む）フロンを常温常圧で分解する方法を発見した。液の色が透明から白色に変化したのはフロンに含まれるClが塩となって沈殿しているからである。

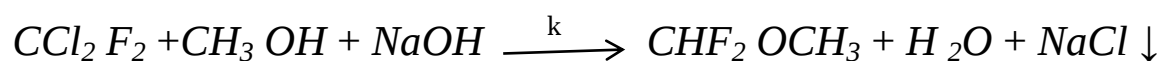


反応前



反応後

フロン CFC12 を使用した時の反応式を以下に示す。



ここで k は反応速度定数である。[2]

データから算出された溶解度式

アルコールに溶かす NaOH 濃度の増加に伴い液中のフロン溶解度が指数関数的に減少していることが分かっている。[3]

フロン：CFC12

NaOH 濃度：0,1,2,3,[mol/L]まで変化

温度：0,10,20,30,40[°C]

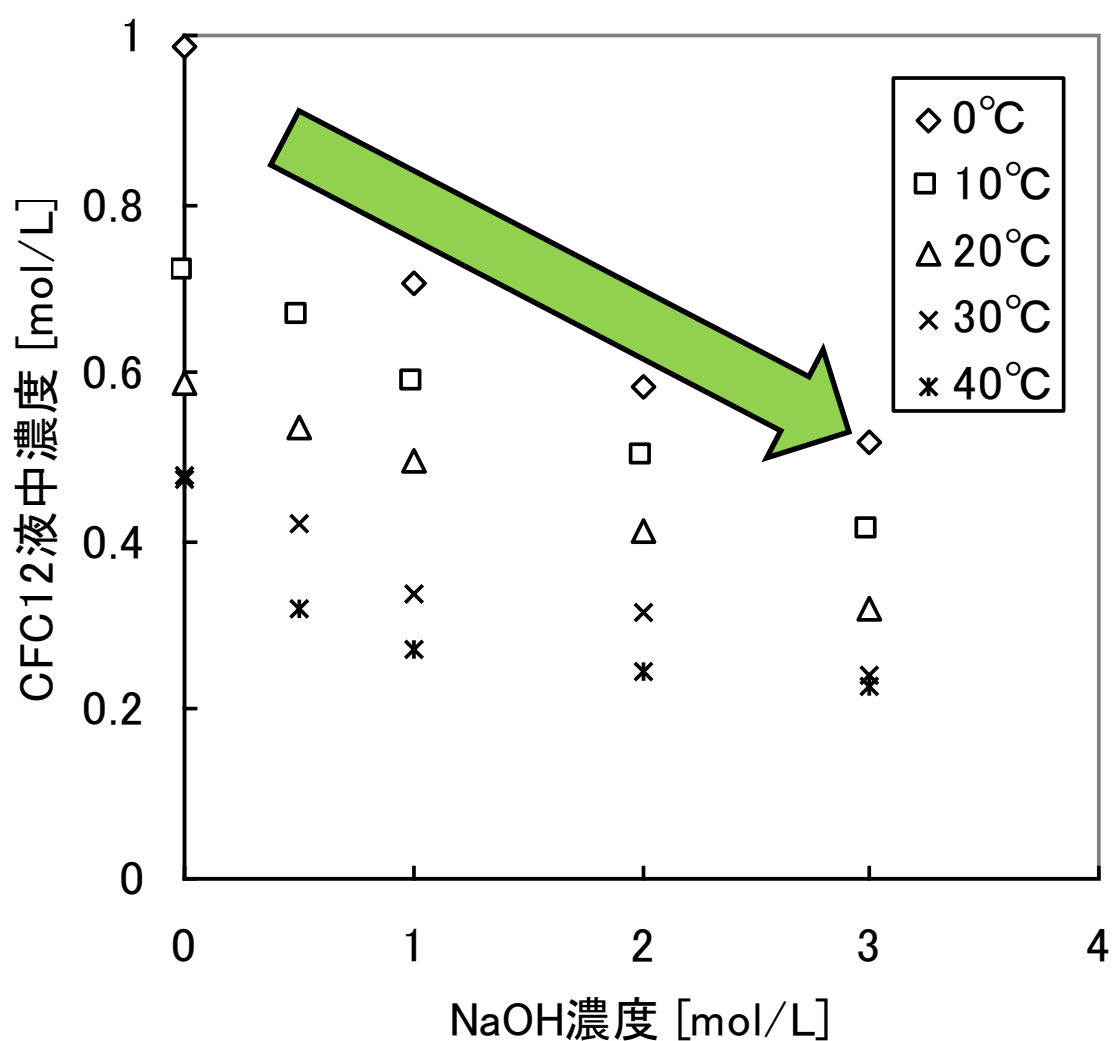


図.2.1 NaOH 濃度のフロン溶解度に及ぼす影響

このような傾向がフロンの種類に関係なく同じ現象が見られる。

又、フロン分圧によらず温度の依存があることが分かっている。[2]

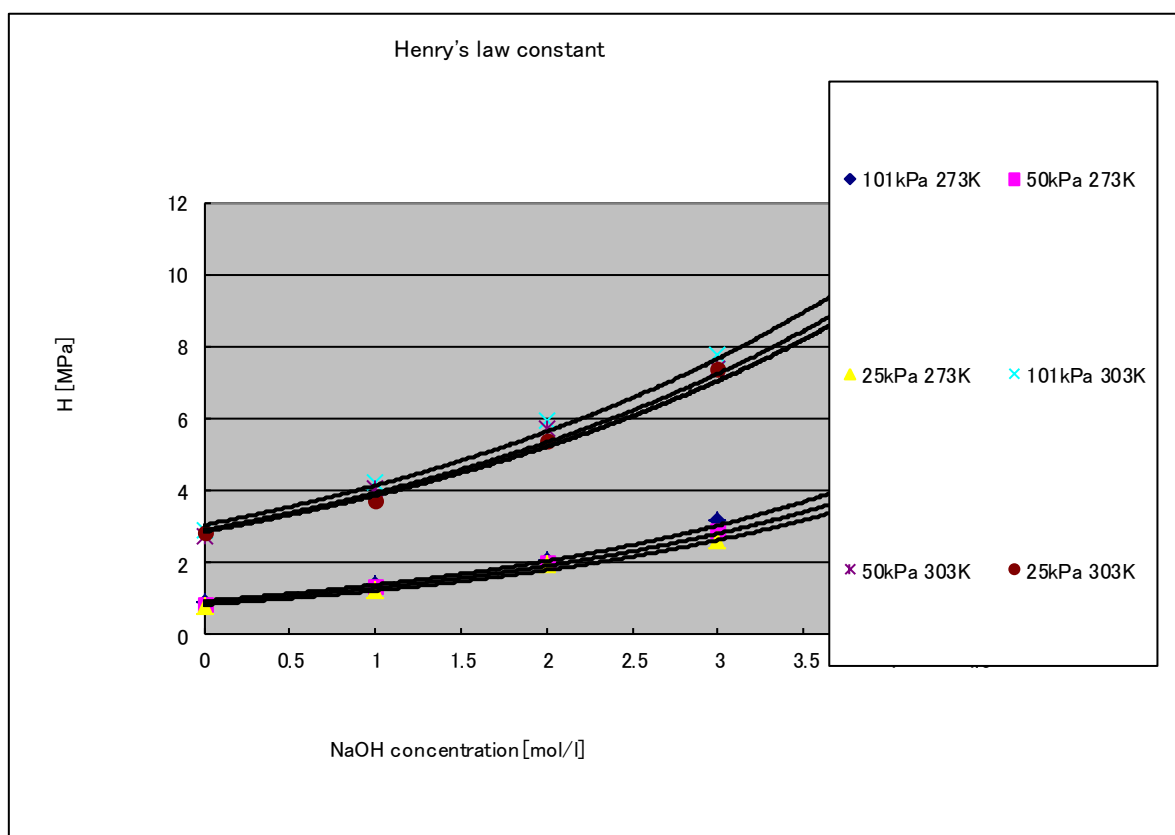


図.2.2 HFC134a の温度依存性

フロン溶解度式

NaOH 濃度、温度依存性を踏まえて各フロンの溶解度、Henry 定数、NaOH 濃度の関係は以下の式で表されることが分かっている。

$$\frac{C_i}{C_i^0} = e^{-h \cdot C_{NaOH}} \quad (2.1)$$

C_i : アルコール-NaOH 溶液中のフロン濃度 [mol/l]

C_i^0 : アルコール溶液中のフロン濃度 [mol/L]

h : 塩析効果定数 [-]

C_{NaOH} : NaOH 濃度 [mol/L]

NaOH によるフロン溶解度の減少する原因を塩析であると考え、その程度を表す指標として h を用いている。

温度が同じ場合は

$$H = H^0 (C_i / C_i^0) \quad (2.2)$$

H : アルコール-NaOH 溶液中でのフロンの Henry 定数 [MPa]

H^0 : 系と同じ温度でのフロン-アルコール系の Henry 定数 [MPa]

(2.2)式と(2.1)式を合わせると

$$\frac{H}{H^0} = e^{h \cdot C_{NaOH}} \quad (2.3)$$

一方Teja ら[4]は、塩析の影響を以下の式で表した。

$$\ln(H_{i,m}) = \ln P_j^{sat} + \frac{A_{i,j}}{T_r} + B_{i,j} \frac{(1-T_r)^{0.335}}{T_r} + C_{i,j} \frac{\exp(1-T_r)}{T_r^{0.41}} + D_{xk} + \frac{V_i^{-\infty}(P-P_{ref})}{RT} +$$

すなわち、 $\ln(H_{im})$ と xk （塩濃度）は直線関係にあると仮定している。

i:溶質、j:溶媒、k:塩、m:溶媒+塩であり、 D は塩析効果定数 h と対応している。二成分系の場合 D_{xk} 項は0 となり、これを上式から差し引くと(5.4)式が得られる。

$$\ln \left[\frac{H_{i,m}}{H_{i,j}} \right] = D_x^k \quad (2.4)$$

(2.4)式は(2.3)式と合致しているため、本仮定は妥当であると判断する。

グループ寄与法による塩析効果定数の決定。

塩析効果定数は2成分系（アルコールーフロン）と3成分系（アルコールーNaOHーフロン）でのフロン溶解度を実験にて測定すれば求められる。しかし、フロンの種類は多く、種類ごとに実験を行う必要がある。そこで最小二乗法を用いてグループ寄与法により塩析効果定数を求められるようになっている。以下の表のようにフロン、アルコールを基団で表し寄与分を決定し値を推算している。

表2.1 グループ寄与法による推算。

寄与分	0.053	0.072	0.075	-0.114		0.023	-0.084			
-結合- フロン	C-Cl	C-F	C-H	C-C	-結合- アルコール	H-C-H*	C-C*	h(実験値)	h(推算値)	偏奇(%)
CFC12	2	2	0	0	Methanol	1	0	0.267	0.275	3.18
HFC125	0	5	1	1	Methanol	1	0	0.356	0.345	2.92
HFC152a	0	2	4	1	Methanol	1	0	0.353	0.352	0.25
HFC32	0	2	2	0	Methanol	1	0	0.300	0.316	5.66
HFC134a	0	4	2	1	Methanol	1	0	0.362	0.347	3.93
CFC12	2	2	0	0	Ethanol	2	1	0.223	0.214	3.90
HFC125	0	5	1	1	Ethanol	2	1	0.276	0.284	3.10
HFC32	0	2	2	0	Ethanol	2	1	0.273	0.256	6.32
HFC134a	0	4	2	1	Ethanol	2	1	0.270	0.286	6.40
HFC152a	0	2	4	1	Ethanol	2	1		0.291	

表からも分かるように値を決めるにあたり、フロンの寄与分が必要になる。このことは、塩効果はNaOH とアルコール間で起こっている現象であるという従来の考えと矛盾する。そこで塩効果においてのフロンの挙動を考えるにあたり本研究が始まるにいたった。

溶媒として使用できるアルコール



図 2.2 プロパノールを溶媒として使用。

フロン分解を行う際にフロンを溶かす溶媒として低級アルコールとしている（要旨や研究概要に記）。低級アルコール（炭素数が5以下のアルコール）のうち、メタノール、エタノールまでは溶媒として使用できる。しかし、プロパノールは NaOH が溶解せず、粘性が高く、白色～橙色になり溶媒として不適切であると判断した。

このことより、プロパノールより、炭素数が多いアルコールは溶媒として使用できない。

第3章 理論

3.1 Raoul の法則

異種分子間の相互作用が無い液体の混合物を理想溶液 (ideal solution) と定義する。この理想溶液系においてある温度 T における成分 A の蒸気圧の気相における分圧を p_A 、溶液中の成分 A のモル分率 x_A 、気相中のモル分率 y_A 、温度 T における純成分 A の蒸気圧 P_A を用いると次式のよに表せる。

$$p_A = Py_A = P_A x_A \quad (3.1)$$

これを Raoul の法則という。

3.2 Henry の法則

難溶性のものでは Raoul の法則(3.1)には従わない。低濃度域においてはした下記の式を用いる。

$$y_A = m_H x_A \quad (3.2)$$

これを Henry の法則という。 m_A は Henry 定数とよばれ、Henry の法則が成り立つ溶液を理想希釈溶液という。気相側の濃度は分圧 p_A 、液中の濃度はモル濃度 C_A であらわされることも多い。この場合 Henry の法則(3.2)は次式となる。

$$p_A = m_H C_A \quad (3.3)$$

3.3 活量係数 γ の導入

Raoul の法則は非理想溶液の場合には適用できない。そこで活量係数の導入が必要となる。

溶媒や溶質の化学ポテンシャルは一般に

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(P_A/P_A^*) \quad (3.4)$$

の形に書ける P_A^* は純粋な A の蒸気圧、 P_A は混合物の蒸気圧である。理想溶液の場合には溶媒も溶質の Raoult の法則に従うので上式は

$$\mu_A(l) = RT \ln(x_A) \quad (3.5)$$

となる。標準状態は純液体でこれは $x_A=1$ に相当する。

溶液が Raoult の法則からずれているときもモル分率 x_A を活量 a_A で置き換えれば上式はそのままであり。

$$\mu_A(l) = RT \ln(a_A) \quad (3.6)$$

活量はこの式で定義するものである。しかしこの式を使えるようにするためには系の組成と関係づけなければならない。(3.4)式は常に成り立つから、(3.5)式と比較すると

$$a_A = P_A/P_A^* \quad (3.7)$$

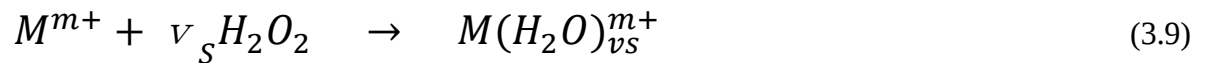
を得る。したがって溶液中のモル分率が x_A である成分の活量を決定する方法はその蒸気圧を測定することである。

過剰に存在する成分（溶媒）の場合には標準状態の定義がはっきりしている。溶媒は純粋になるにつれて Raoult の法則によりよく従うようになるから溶媒の活量 a_A は $x_A=1$ になるにつれてモル分率 x_A に等しくなっていく。このことを表す方法はすべての温度と圧力で次の式で与えられる活量係数 γ を導入する事である。[5]

$$a_A = \gamma_A x_A \quad (3.8)$$

3.4 イオンの水和と水和数

水溶液中で電離によって生じたイオンが安定に存在するのは、それが水和されているからである。水和とはイオンの存在によって起こる水の変化を全てであるが、普通にはイオン-双極子間力によってイオンに水が結合する現象のことである。



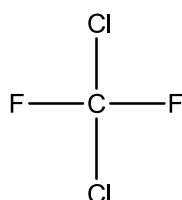
のように水和イオンを形成すると考え、 v_s のことを水和水 (Hydration number) という。イオンの水和が溶液の性質に及ぼす効果はいろいろあるが、實際上最も重要なものは電解質の塩析効果(salting-out effect)である。電解質を加えると非電解質の溶解度が減少する。これは水がイオンと強く結合するために溶質と溶液をつくりにくくなるためである。塩析効果は特に濃厚な電解質溶液について顕著であり、物質の精製、回収などに広く応用されている。[6]

3.5 グループ寄与法

一般には溶液は各種の成分から構成されると考えるのが普通の考え方であるが、グループ溶液モデルでは混合物を構成している成分の化学式に着目する。化学式に含まれる各種の化学基成分をさらに細かく考え、成分は各種の化学的基団（例えば、CH₂、OH、CO、COO...など）のグループとその数より、あらかじめそのグループに割り当てられた活量係数を用いて溶液中の成分の活量係数を求めようとする手法で、グループ寄与法は気液平衡の推算に広く用いられている。[6]

本実験ではフロンをC-C,C-H,C-F,C-Clの化学基団で表し、溶媒のアルコールをC-C,H-C-Hの基団で構成されているとしている。

例) CFC12



フロンCFC12の場合C-Clが2つ、C-Fが2つの基団からなるとする。

第4章 実験

4.1 ガスクロマトグラフィーの使用

操作と手順

操作

1. キャリヤガスの元栓を開ける
2. キャリヤガスボンベの2次元側ストップコックを開ける
3. CARRIE GAS 調節つまみを回してカラムにキャリアガスを供給する。(He 流用 40ml/min)
4. INJ/DET(試料気化室/検出室)、COL の温度を設定する。
5. POWER スイッチを ON にする。
6. 検出器に流す電流を CURRENT スイッチで設定する。
7. レコーダ、データ処理装置の電源スイッチを入れる。
8. INJ/DET の温度が設定温度に到達した後 COL の温度が上昇し始める。
9. INJ/DET の温度が安定した。
10. POL,ATTENUATION スイッチを設定。

表 4.1 GC の設定

INJ/DET(注入口と検出器の温度)	140°C
COLTEMP(カラムの温度)	140°C
CURRENT mA(検出希の電流)	120mA
ATTENUATION(出力の調整)	32
POL主力電圧の $\mp$ を変えるボタン)	押した状態
Heの流量	40ml/min

分析

1. マイクロシリンジで試料を所定量注入

停止

1. COL の設定温度を 20 度程度に下げ、カラムそう扉を開ける。
2. 検出器停止
レコーダーの POWER スイッチを OFF
CURRENT スイッチを OFF
3. INJ/DET の設定温度を 0 にする。
4. カラムそう温度が室温付近まで下がったら INJ/DET の DEMND ランプが消えることを確認
5. GC 本体のスイッチを OFF
6. キャリヤガスの元栓を閉める。

4.2 予備実験

実験を行う際、予備実験としてフロンと窒素の合計流量が 2L/min その他の条件は 4.2 の実験方法で記すものと同じようにし、実験を行った。その結果 h' の値には大きなばらつきがみられ、正確なデータは取れなかった。合計流量を 3L/min に増やすことより値のばらつきはおさまった。このことより、実験の合計流量は 3L/min とした。

以下にフロン HFC134a 溶媒としてエタノールを用いた時の合計流量 2L/min の実験データを示す。

表 4.2.1 HFC134a+EtOH

フロン	C_i/C_{i0}	$\text{Log } e(C_i/C_{i0})$	C_{NaOH}	h	分圧
2 L/min	0.91	-0.09	1	0.09	1
1.75L/min	1.02	0.02	1	0.02	0.875
1.5L/min	1.31	0.27	1	0.27	0.75
1.25L/min	1.13	0.12	1	0.12	0.625
1L/moin	0.96	-0.04	1	0.04	0.5

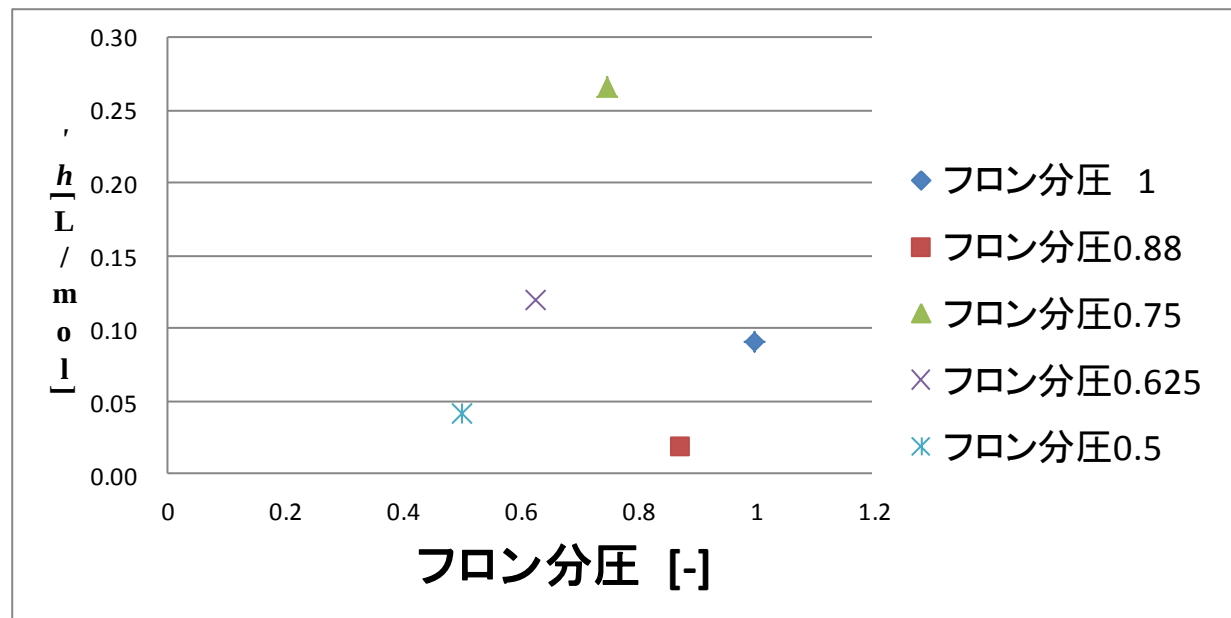


図 4.2.1 HFC134a+EtOH

4.3 実験と方法

4.3.1 実験装置

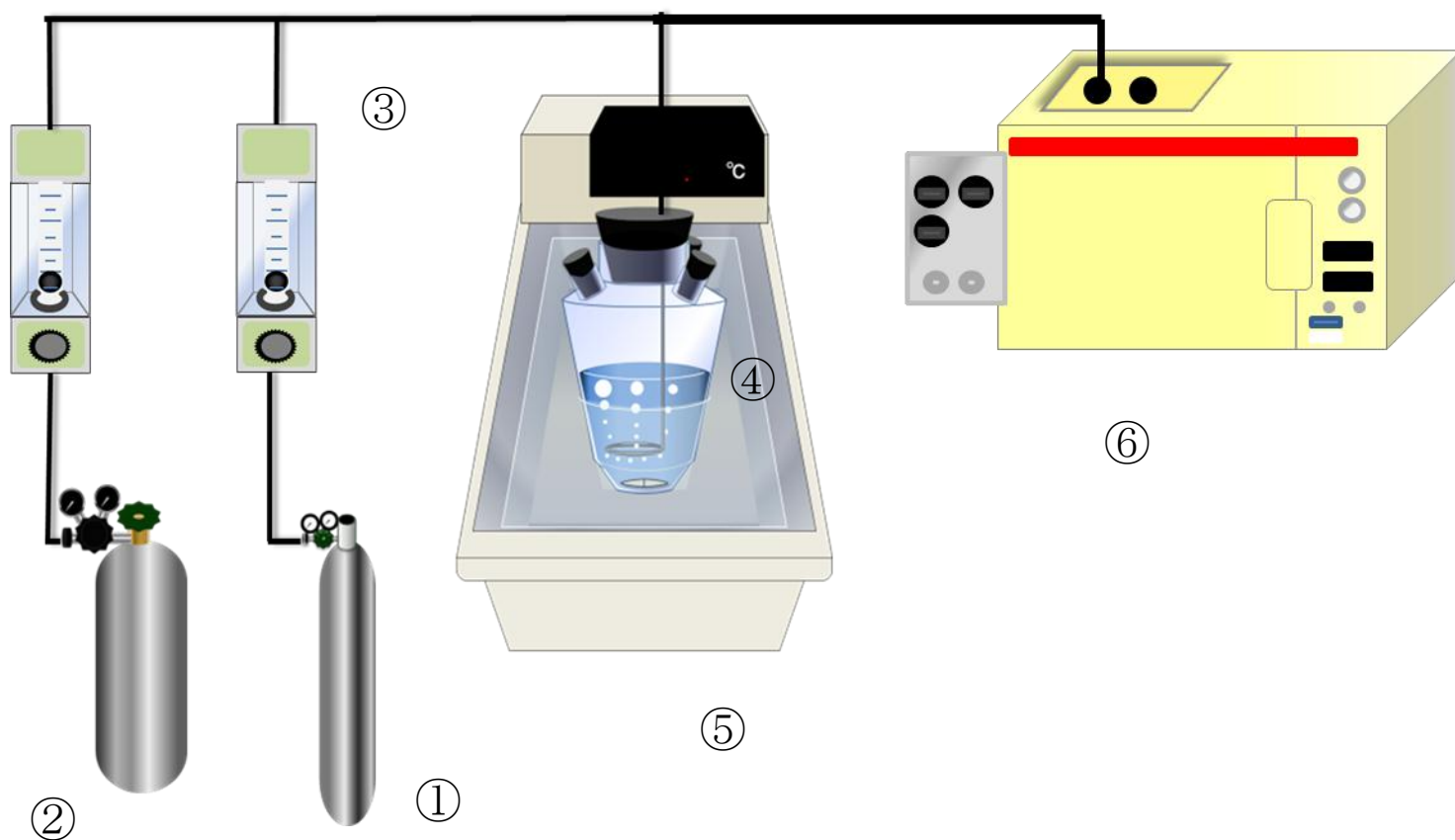


図 4.1 実験装置図

①フロン ②窒素 ③流量計 ④反応容器 ⑤恒温槽 ⑥ガスクロマトグラフィー

4.3.2 実験方法

モレキュラーシーブスを用いて脱水したアルコールにNaOH を溶解させ1[mol/L]のナトリウムメチラートを作成する。恒温槽を用いてこの溶液温度を30℃とする。温度が安定したところで、フロンをガラスボールフィルターに通して溶液にバブリングさせる。同時にマグネチックスターラーを用いて攪拌し、完全混合状態とする。フロンが飽和溶解に達したら、マイクロシリンジで毎回一定量をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーで溶液中のフロン濃度を分析する。（低温の溶液をサンプリングする際は、フロンの気化を防ぐため、マイクロシリンジも同じ温度かそれ以下に冷却しておくこと。）

溶液をアルコールのみに変え同じように測定し、2つの溶解度から h を求めます。又、フロンの分圧を 1[atm]から 0.8,0.6 と変化させて繰り返し同じように測定します。

4.3.3 実験試料

使用するフロン

HCFC134a

HCFC152a

溶媒として使用するアルコール

メタノール

エタノール

(プロパノール)

4.3.4 実験パラメータ

温度 30[℃]

NaOH 濃度 0,1 [mol/L]

圧力 全圧（大気圧）

NaOH は潮解性がある為、速やかに測定し、アルコールに溶かす。溶解に時間がかかる為その間にアルコールが蒸発して溶媒が減少しないように密閉する必要がある。

4.4 実験結果

HFC152a+MeOH

表 4.4.1 HFC152a+MeOH+NaOH

フロン分圧	C_i	C_{i0}	$\text{Loge}(C_i/C_{i0})$	h'
0.33	0.60	1.16	-0.66	0.66
0.50	0.83	1.44	-0.55	0.55
0.67	1.46	2.32	-0.46	0.46
0.83	2.21	3.29	-0.40	0.40
1.00	3.06	4.51	-0.39	0.39

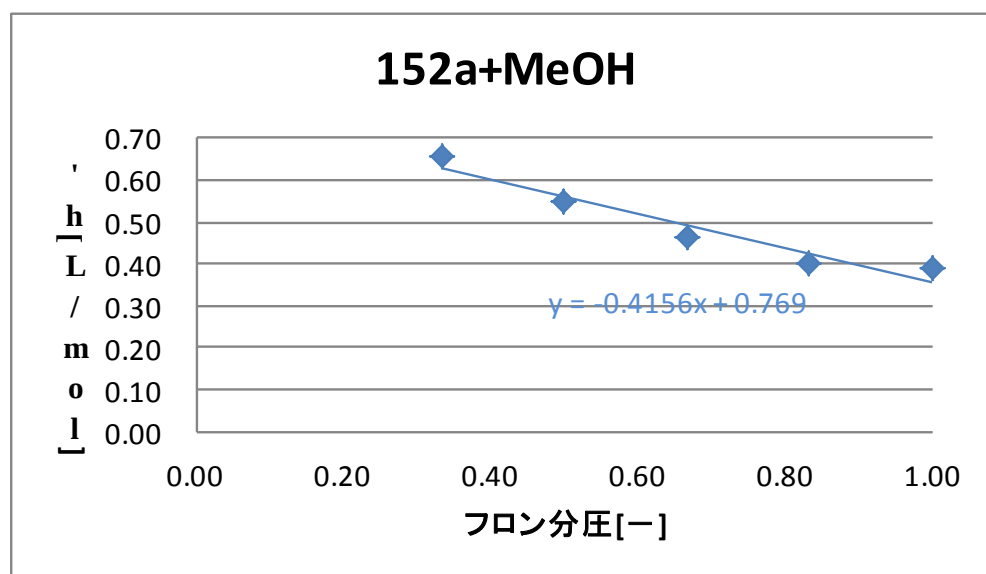


図 4.4.1 HFC152a+MeOH。フロン分圧と h の関係

HFC152a+EtOH

表 4.4.2 HFC152a+EtOH+NaOH

フロン分圧	C_i	C_{i0}	$\text{Loge}(C_i/C_{i0})$	h'
0.33	0.43	0.74	-0.54	0.54
0.50	0.71	1.15	-0.48	0.48
0.67	1.03	1.64	-0.46	0.46
0.83	1.60	2.29	-0.36	0.36
1.00	2.39	3.24	-0.30	0.30

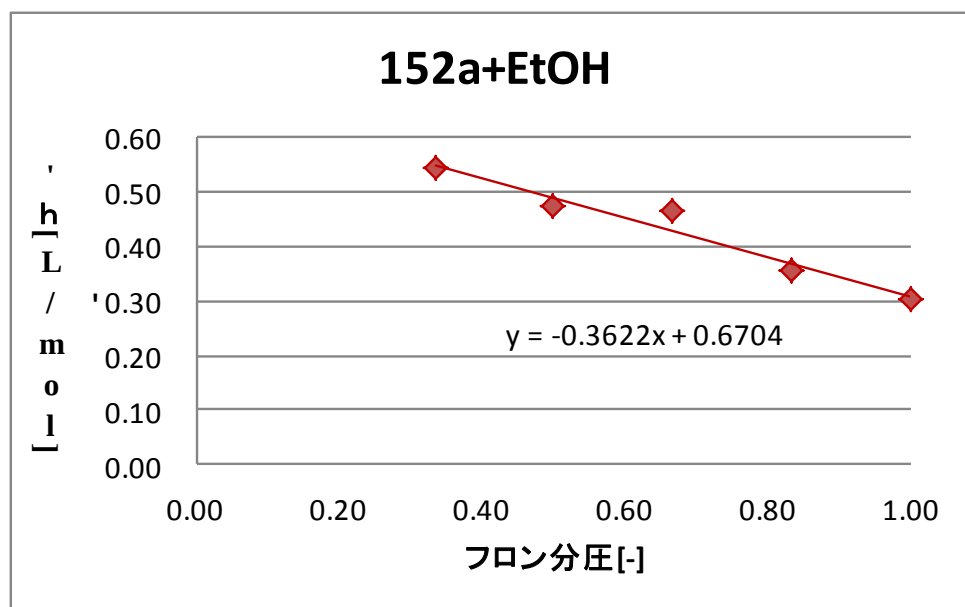


図 4.4.2 HFC152a+EtOH, フロン分圧と h' の関係

HFC134a+MeOH

表 4.4.3 HFC134a+MeOH+NaOH

フロン分圧	C_i	C_{i0}	$\text{Loge}(C_i/C_{i0})$	h'
0.33	0.50	0.90	-0.59	0.59
0.50	1.03	1.93	-0.63	0.63
0.67	1.23	2.85	-0.84	0.84
0.83	2.07	2.97	-0.36	0.36
1.00	3.11	4.99	-0.47	0.47

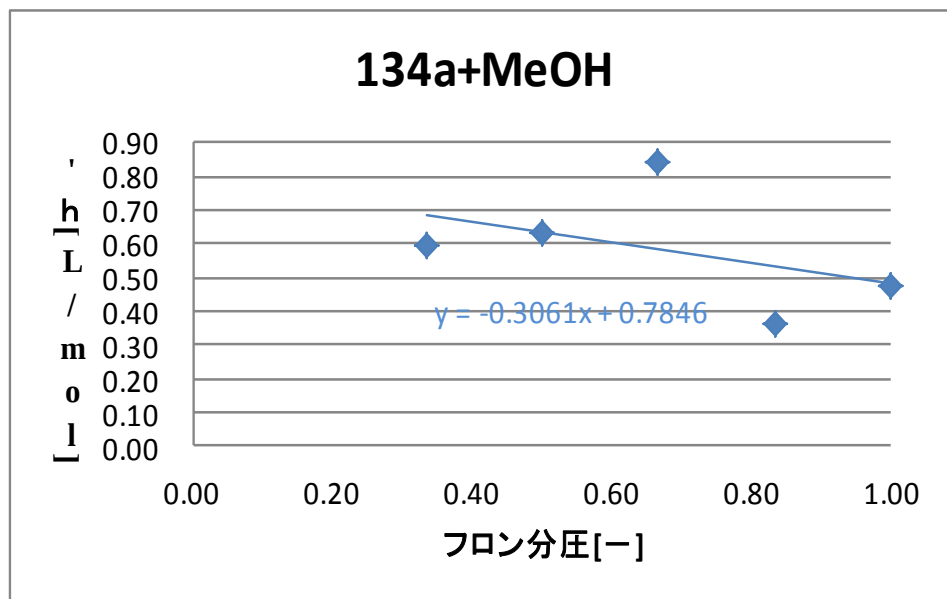


図 4.4.3 HFC134a+MeOH, フロン分圧と h' の関係

HFC134a+EtOH

表 4.4.4 HFC134a+EtOH+NaOH

フロン分圧	Ci	Ci0	Loge(Ci/Ci0)	h'
0.33	0.39	0.74	-0.64	0.64
0.50	0.75	0.98	-0.27	0.27
0.67	0.92	1.71	-0.62	0.62
0.83	1.65	2.54	-0.43	0.43
1.00	2.56	4.15	-0.48	0.48

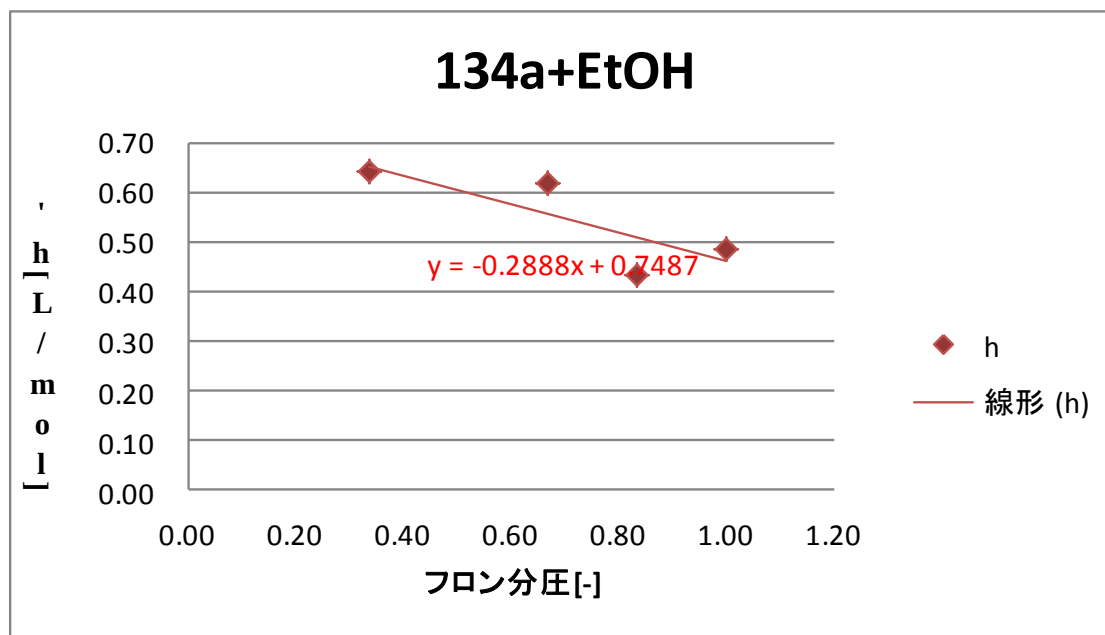


図 4.4.4 HFC134a+EtOH, フロン分圧と h' の関係

データのまとめ

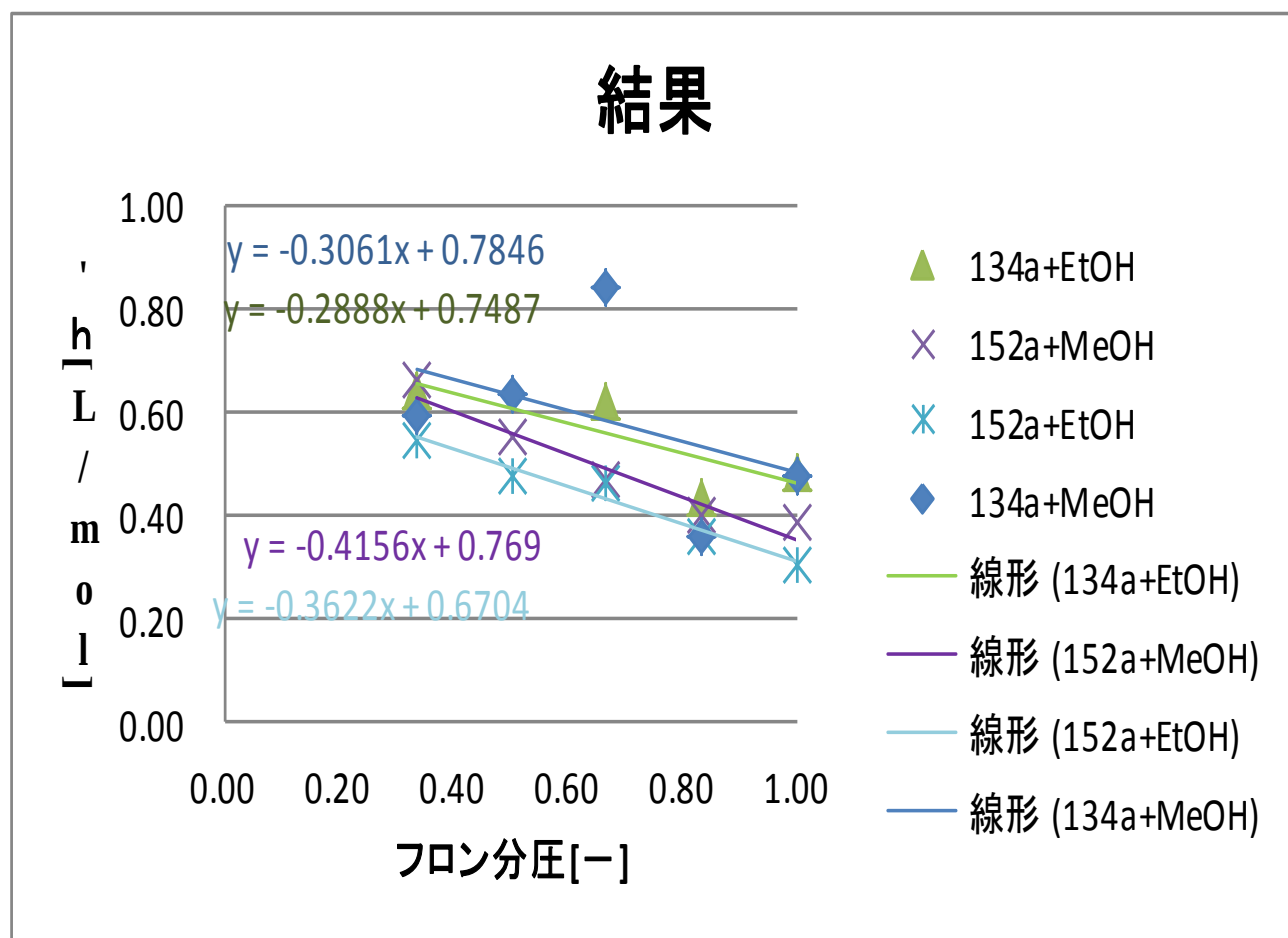


図 4.4.5 データのまとめ

どちらのフロンでも溶媒にメタノールを用いた時の方が塩析効果定数の値は大きくなった。塩析効果定数 h' と配位数は比例関係にあるので値が大きくなるほど配位数が多くなる。つまりメタノール溶媒を用いた方が配位数は多いことになる。これはメタノールの方がエタノール分子よりも小さく Na^+ に多く配位する為であると考ええる。

又、フロン分圧により h' の値は変化し、溶液中にフロン存在しないときのほうが値は大きくなり、アルコールの配位数は大きくなった。このことから塩析効果において Na^+OH^- のまわりにアルコールもフロンも配位し、フロンはアルコールを阻害しているという考えが証明された。

4.5 塩析効果定数と配位数の関係式

実際は NaOH 増加と共に溶媒和数が減少する。これは溶質間距離が小さくなり、NaOH 同士の斥力により配位数が減少するためである。本実験では NaOH1[mol/L]までの希薄溶液での塩析効果定数と配位数の関係について考える。

2 成分系（アルコール、フロン）において溶媒に用いたアルコール 1mol あたりのフロン溶解度を S とすると式のように表される。

2 成分系（アルコール、フロン）

$$\frac{C_i^0}{C_{alcohol}} = S$$

3 成分系（アルコール、フロン、NaOH）では、塩効果を考えると Na^+ に配位した分だけ溶媒としてのアルコールは減少している。この為、アルコールから NaOH 濃度と配位数の積を引いて考える。その式が下式となる。

3 成分（アルコール、フロン、NaOH）

$$\frac{C_i}{C_{alcohol} - C_{NaOH} \times N_S} = S$$

2 成分系の式と 3 成分系の式を等号でつなぎ(4.5.1)式となる。

$$C_i = C_i^0 \left(1 - \frac{N_S}{C_{alcohol}} C_{NaOH} \right) \quad (4.5.1)$$

一方、フロン溶解度の式を Talyor 展開した式は(4.5.2)式となる。

$$C_i = C_i^0 (1 - h C_{NaOH} + \dots) \quad (4.5.2)$$

(4.5.1)式と(4.5.2)式の括弧の中を比較する。

塩析効果定数と配位数の関係式は下式となる。[6]

$$N_S = h' \times C_{alcohol} \quad (4.5.3)$$

第 5 章 結果からの検討

5.1 フロン濃度を考えた h' 式

実験結果からフロン分圧が高くなるにつれて塩析効果定数の値が減少することが分かった。このことからフロン分圧に比例して塩析効果定数 h' は(5.1)式のように表せる。

$$h' = K \times P_{\text{Freon}} + h_0 \quad (5.1)$$

ここで K はフロン分圧にたいして h の値をとったときの傾き。

P_{Freon} はフロン分圧。

h_0 はフロン分圧が 0 のときの塩析効果定数の値。

(5.1)式と実験値を用いて h を推算した。

その結果を図 5.1 から 5.4 に示した。152a は推算値と実験値はほぼ一致した。134a は一部、実験値とのずれが大きくなったところもあるが実験誤差の範囲内であると考ええる。

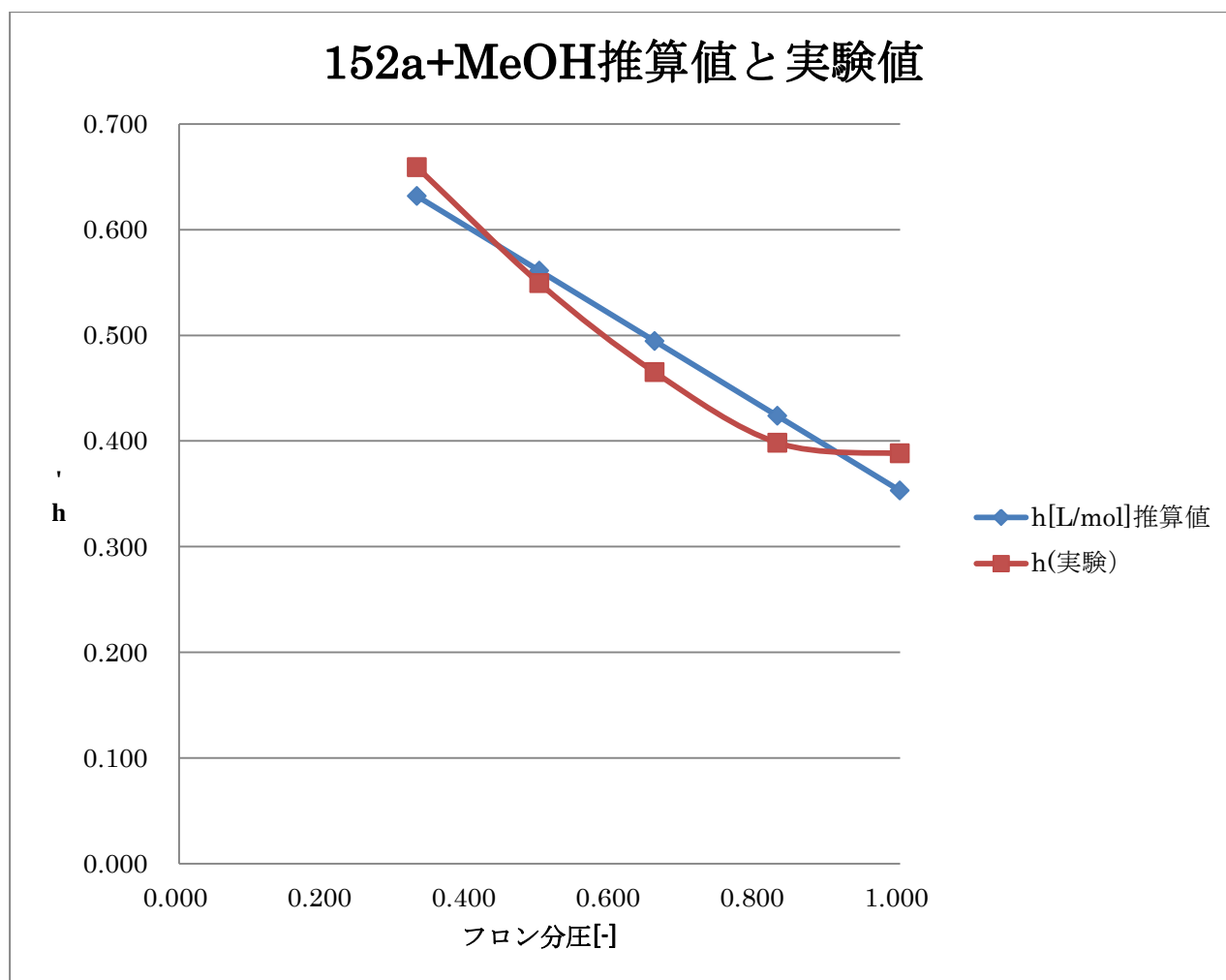


図 5.1 152a+MeOH 推算値と実験値

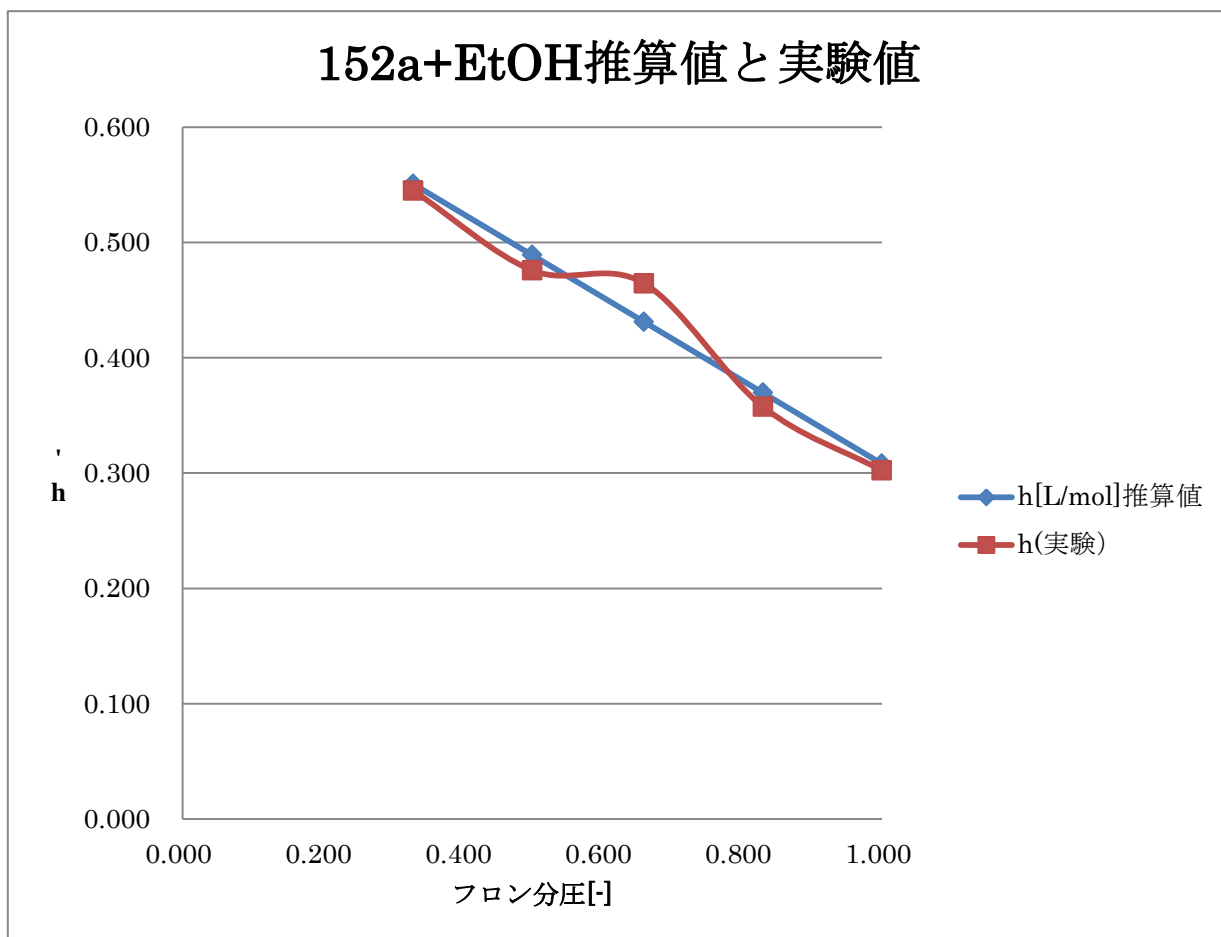


図 5.2 152a+EtOH 推算値と実験値

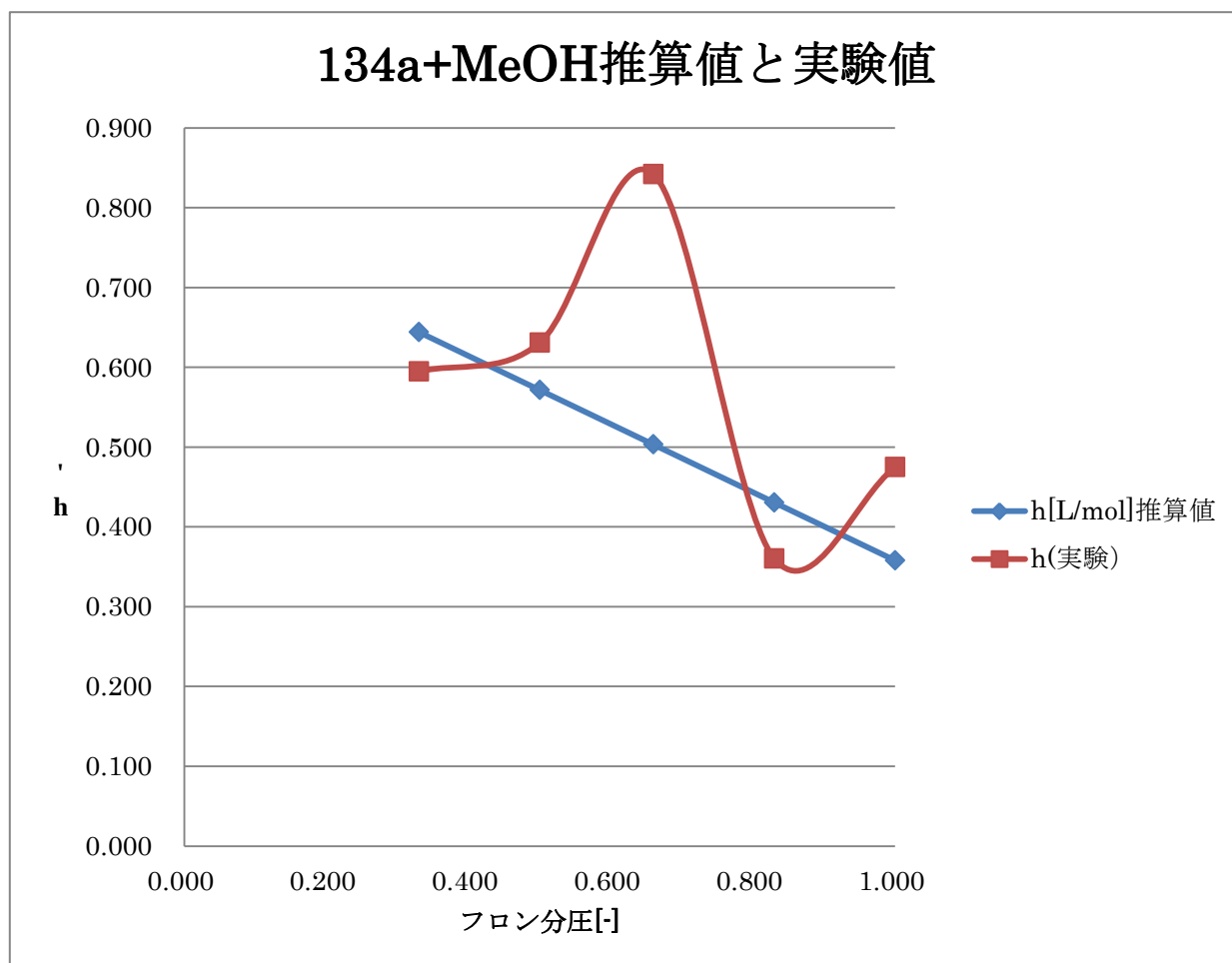


図 5.3 134a+MeOH 推算値と実験値

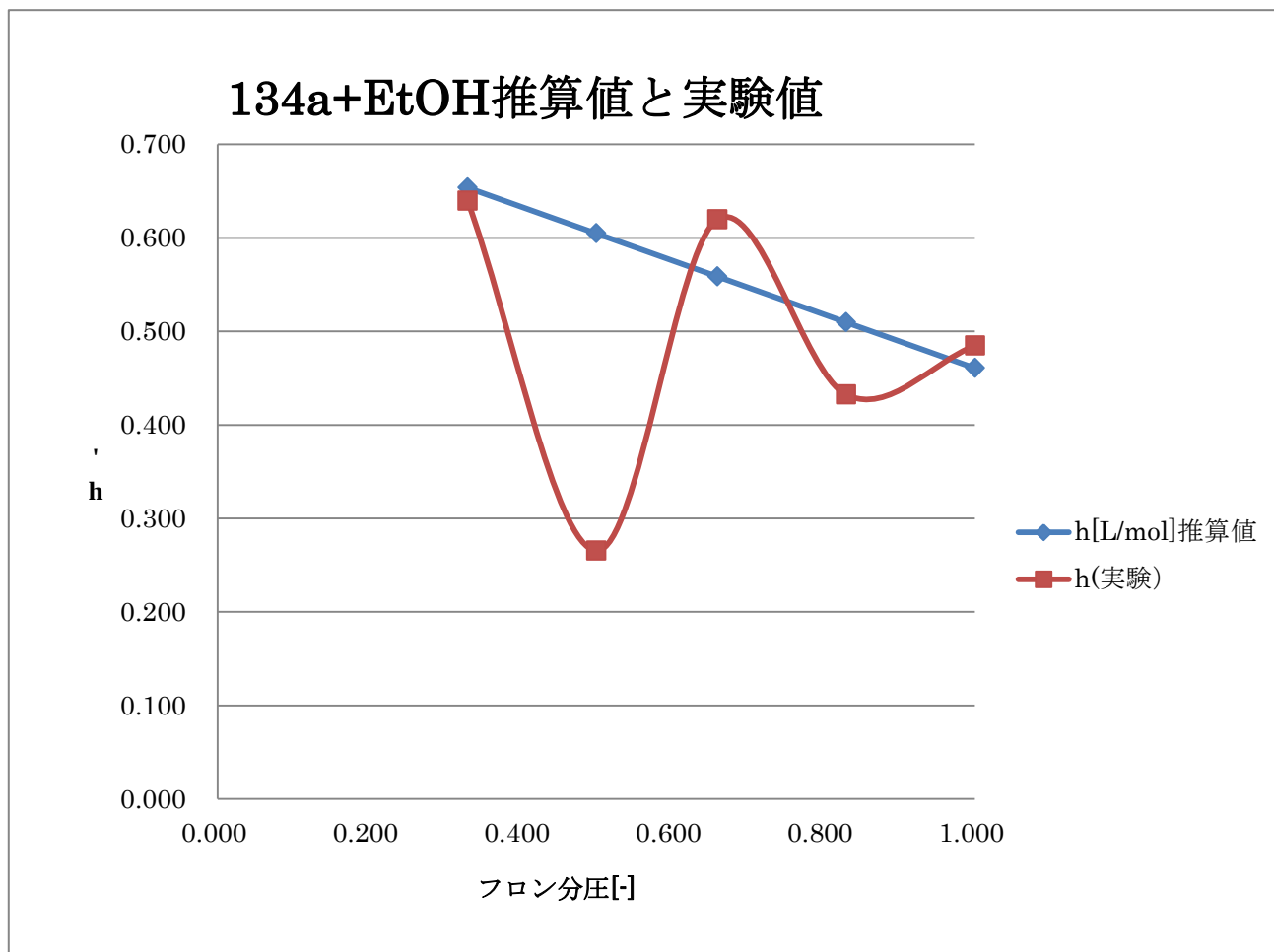


図 5.4 134a+EtOH 推算値と実験値

(5.1)式が妥当であると判断し、使用する。 h_0 はフロン濃度が0の時の塩析効果定数であるのでフロンの種類には関係なく、アルコールの種類で決まる。この為、メタノールを用いた場合、エタノールを用いた場合で値は異なり、 h_0 は定数となる。又、フロン分圧1のときの h の値は2.2の章で述べた通りグループ寄与法で値を求める事が出来る。 h と h_0 の値から傾き k が求められる。これにより分解するのフロン種類と溶媒として使うアルコールを決めれば実験を行うことなく4.4の実験結果の用にグラフを書くことが出来る。

本実験の結果より、メタノール、エタノールの h_0 の値を決定した。

表 5.1 実験結果からの定数値。

	メタノール	エタノール
h_0	0.77	0.71

メタノール使用 → 0.77
 エタノール使用 → 0.77

$$h' = h_0 + kP_{Freon}$$

h と h_0 の 2 点 が 分 か れ ば 傾 き が 求 ま る

5.2 実験結果からの配位数

4.4 の塩析効果定数と配位数の関係で示した式を用いてフロン分圧 1 のときと 0 のときの配位数の数を計算した。

使用したメタノール:99.5 mol% = 24.65mol/L

エタノール : 99.5 mol% = 17.1mol/L

表 5.2 配位数

	134a+MeOH	134a+EtOH	152a+MeOH	152a+EtOH
h フロン分圧1	11.70	8.29	9.57	5.17
h ₀ フロン分圧0	19.34	12.79	18.96	11.46
h ₀ -hの配位数	7.64	4.50	9.39	6.29

以上のようにフロン分圧 1 のときと 0 のときとでは配位数が 2 倍近く違い、同じフロンを分解する場合、メタノールとエタノールではメタノールの方が約 3 分子分多いことが分かった。メタノールの方がエタノールよりも小さい為、配位数が多いと考える。

第6章 結言

本研究ではメタノール、エタノールに NaOH を溶解させた溶液にフロンの分圧を変化させてフロン溶解度を測定し、塩析効果定数を求め、塩析効果におけるフロンの挙動を検討した。得られた結果を以下に述べる。

- ① グループ寄与法を用いて塩析効果定数を求める際、フロン分子の寄与分を必要とすることから塩析効果においてアルコールだけでなくフロンも Na^+ に配位していると推測した。これを実験により証明した。メタノールを溶媒としフロン分圧 1 の配位数は HFC134a で約 12、HFC152a では約 8、フロン分圧 0 で溶液中にフロンが存在しない場合には配位数は HFC134a で約 19、HFC152a では約 13、で約 2 倍となった。
- ② フロン分圧に対する塩析効果定数式 $[h' = k \times P_{\text{Freon}} + h_0]$ を算出し、値を推算し実験値と比較した、誤差は許容範囲内である。又、 h_0 はアルコール固有の定数 k は h と h_0 から求められるが h はグループ寄与により求めらる為、全ての項は実験を行わなくともフロン分圧に対する h' を求めることが出来るようになった。

謝辞

本修士論文は、筆者が法政大学大学院、工学研究科物質化学専攻修士課程在学中に行った研究をまとめたものです。本研究に関して終始ご指導ご鞭撻を頂きました本学 西海秀雄教授に心より感謝致します。また、本研究において多くのアドバイスを頂いた本研究室サステイナビリティ研究教育機構の吾郷健一氏、実験装置製作に力を貸して頂いた本研究室の皆様心から謝意を表します。最後に長い間私の学生生活を支えて頂いた両親に感謝いたします。

引用文献

- [1] 日本フルオロカーボン会
- [2] 大気圏の環境 有田正光 編著
- [3] 小笠原寛樹 **NaOH** のフロン溶解度に及ぼす塩析効果 平成 19 年度 修士論文
- [4] James B. Falabella and Aryn S Teja, “Air-water partitioning of greenhouse gases and volatile organic compounds”, *Fluid Phase Equilibria* 261 390-395 (2007)
- [5] アトキンス物理化学（上）第 6 版
- [6] 現代無機化学講座⑦溶液の化学
- [7] 状態方程式を中心とした計算熱力学 西海英雄 吾郷健一 共著

END