

HCFC-22加水分解反応のOH-濃度依存性

青木, 秀太 / AOKI, Shuta

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010429>

HCFC-22 加水分解反応の OH⁻濃度依存性

HYDROXIDE ION CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE HYDROLYSIS REACTION OF HCFC-22

青木秀太

Shuta AOKI

指導教員 村野健太郎

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

HCFC-22 has been found to react with OH⁻ more readily than expected before. Dependence of the hydrolysis rate of HCFC-22 on aqueous OH⁻ concentration was examined by use of a closed-circulation reactor. A reaction gas mixture containing HCFC-22 was exposed to aqueous NaOH solutions typically at 353 K and change in gaseous HCFC-22 concentration was monitored. Gaseous HCFC-22 decreased according to the first order kinetics (rate constant, k_1). The reaction products were F⁻, Cl⁻, HCOO⁻ and (COO⁻)₂. The k_1 values were not proportional to aqueous OH⁻ concentration because the reactions were mass-transfer limited under the experimental conditions. The two film model was used to deduce the rate constant for aqueous reactions of HCFC-22 with OH⁻ from the dependence of k_1 on aqueous OH⁻ concentrations.

Key Words : Hydrochlorofluorocarbon, Ozone Depletion Substances, Hydrolysis, Mass Transfer

1. 緒言

HCFC-22 (CHClF₂) は、冷媒として広く使用されてきたが、成層圏オゾン層破壊への影響のため、国際的な規制により先進国では 2020 年、その他の国では 2030 年までに放出量の全廃が決められている。最近、CHClF₂ の 80℃における加水分解反応速度定数が文献値より一桁大きいことが報告された^[1]。そこで本研究では CHClF₂ の加水分解反応による処理法の開発に必要な反応速度と分解生成物の OH⁻濃度依存性を調べた。またデータの解析に必要な気液分配係数（ヘンリー定数）を決定した。

2. 実験方法

(1) 気液分配係数の決定

PRV-HS (phase-ratio variation headspace) 法を用いて、ヘンリー定数を決定した。PRV-HS 法では、バイアル（体積 V ）に異なる体積 V_i の水を秤取し、所定量の CHClF₂ を添加する。このとき、水を V_i 含む試料のヘッドスペース信号強度を S_i とすると、(1) 式が成立する。

$$\frac{1}{S_i} = \frac{1}{S} + \frac{RT K_H(T) - 1}{S} \left(\frac{V_i}{V} \right) \quad (1)$$

ここで K_H 、 R 、 T はヘンリー定数、気体定数、絶対温度であり、 S は水がない場合の信号強度に相当する。異なる V_i の測定結果を S_i^{-1} vs. V_i/V プロットにより整理して、直線近似した直線の切片と傾きから K_H を決定した。

(2) 加水分解反応

加水分解反応の観察には閉鎖循環式反応装置を用いた。本装置は、ガラス製磁気駆動循環ポンプと多重反射セル等からなる閉鎖循環・検出部と試料溶液セル、アリン式冷却管等からなる試料溶液部から構成される。両部を接続した際の反応装置の内容積は 0.94 dm³ である。

CHClF₂ 試料ガス (110 ppmv、合成 air 希釈) を水 (Milli-Q 水) または NaOH 水溶液 100 mL に 353 K で接触させて、試料ガス成分濃度変化を多重反射セルと FTIR により約 7 時間観察した。また、反応終了後の試料溶液中に生成した陰イオンをイオンクロマトグラフィーにより定量した。さらに、OH⁻濃度、水溶液量、反応温度または溶液攪拌速度を変えて同様の実験を行い、これらの反応条件依存性を調べた。また、活性炭 AC の添加効果を調べた。

3. 実験結果および考察

水、0.035M NaOH 水溶液に接触させた場合の CHClF₂ 気相濃度の時間変化を図 1 に示す。縦軸は流路切換前の 6 回の CHClF₂ 分圧測定値の平均値 (P_0) で測定値 P_t を規格化した値を常用対数目盛で示している。時間 60 分において P_t/P_0 は 0.25 減少するが、これは流路切換により反応系の容積が増加するためである。水と接触後の CHClF₂ 気相濃度はほぼ一定であるのに対し、NaOH 水溶液と接触した場合 CHClF₂ 気相濃度は明白に減少した。さらに図のように、濃度は時間に対し指数関数的に減少し、気相濃度の 1 次の減少速度定数 k_1 (10⁻⁵ s⁻¹) を 0.06

± 0.01 (水)、 3.19 ± 0.68 (0.035M NaOH 水溶液) と決定した。

NaOH 水溶液の濃度を変えて同様の実験を行ったところ、いずれの場合も気相濃度は時間に対し指数関数的に減少した。図2に求めた k_1 を示す。 k_1 は OH⁻ 濃度 0.035M までは OH⁻ 濃度の増加に伴い増加したが、0.035M より OH⁻ 濃度が高くなると OH⁻ 濃度の増加に伴い減少した。

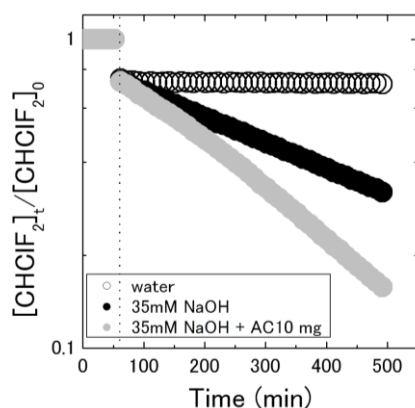


図1 CHClF₂ 気相濃度の時間変化. 60 分で水あるいは NaOH 水溶液と接触開始.

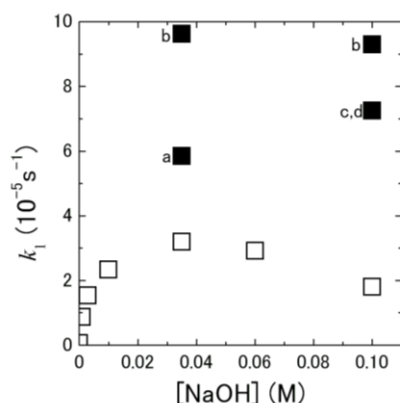


図2 k_1 の OH⁻ 濃度依存性 (活性炭添加量 (g) : a, 0.01; b, 0.1; c, 0.3; d, 1.0、反応温度 353 K) .

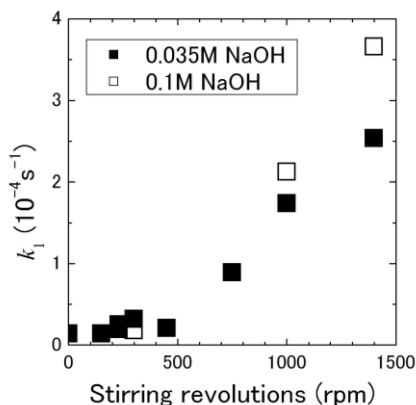


図3 k_1 の回転数依存性 (反応温度 353 K) .

攪拌数を増加させると k_1 は急激に増加した (図3)。

また、NaOH 水溶液量を変更し同様の実験を行った場合、 k_1 は水溶液量依存性を示さなかった。これらの結果から、0.035M 以上の OH⁻ 濃度範囲では気液界面での物質移動が律速になると推定された。二重境膜モデルで k_1^{-1} と $[\text{OH}^-]^{-1}$ の関係を解析し、加水分解反応速度定数 $k_{\text{OH}^-} = 0.3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。この値は、文献値^[1] とほぼ一致した。この解析では、PRV-HS 法で決定した $K_{\text{H}} = 0.0095 \text{ M atm}^{-1}$ を用いた。

反応終了後の溶液中の陰イオンについて、F⁻、Cl⁻、HCOO⁻ の生成を確認した。図4にこれら陰イオン生成量を CHClF₂ 気相濃度減少量に対してプロットした。NaOH 水溶液濃度が 0.01M 以下では CHClF₂ からの変換率は F⁻ 1.73 (slope1)、HCOO⁻ 0.83 (slope2) でほぼ定量的である。しかし、NaOH 水溶液を 0.035M 以上にするると変換率が低下した。また、OH⁻ 濃度が高いいくつかの実験では、(COO⁻)₂ が検出された。

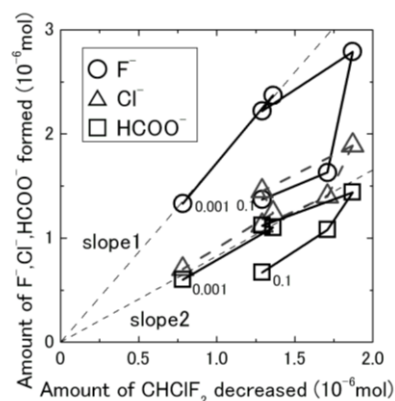


図4 CHClF₂ 気相濃度減少量 vs. F⁻、Cl⁻、HCOO⁻ 生成量. 数字は NaOH 濃度 (M) .

活性炭を添加した場合、図2のように k_1 が大きくなった。図1のように流路切り換え直後の CHClF₂ 濃度が活性炭添加により変化しないことから、 k_1 が大きくなる原因が CHClF₂ の活性炭への吸着でないことを確認した。活性炭の添加量 0.1 g までは k_1 は増加したが、それ以上に添加量を増やしても k_1 は増加しなかった。また本反応条件下で活性炭の変質により CO が発生することがわかった。

4. 結言

HCFC-22 のみかけの加水分解反応速度の OH⁻ 濃度依存性は、気液界面での物質移動律速を考慮すれば溶液中の反応速度が OH⁻ 濃度に比例することと矛盾なく説明できた。一方、OH⁻ 濃度増加による生成物の収率の減少や活性炭添加による k_1 の増加から、加水分解生成物により物質移動が妨害されることも示唆された。

参考文献

- 1) S.Kutsuna et al., *Int. J. Chem. Kinet.*, **2011**, *43*, 639-647.