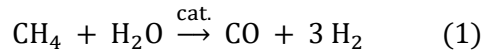


問題 6 天然ガスの脱酸と脱硫

水素ガスの 95%は天然ガスの水蒸気改質で製造されている。この反応はメタンとの反応(反応(1))に類似した反応であり、触媒存在下約 900 °C で進行する。



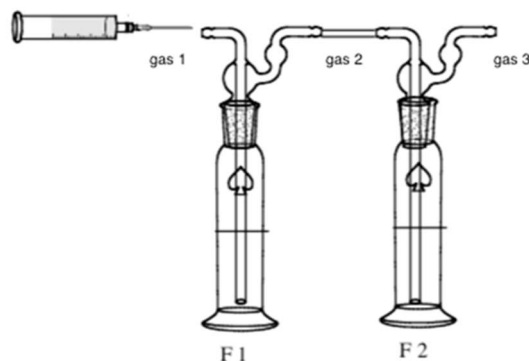
こうして得られた水素ガスの 35%から 40%はアンモニア合成に用いられている。しかし、1000 個のニッケル原子につき 1 個の硫黄原子が存在するだけでも触媒は機能不全に陥ってしまう(訳注: 反応(1)にはニッケル触媒が用いられるが、天然ガスに含まれる硫黄化合物がその触媒毒となる)。また、天然ガスに含まれる酸性のガス(H_2S と CO_2)は配管を傷めてしまう。そのため、天然ガスには脱酸と脱硫が必要である。

天然ガスの水蒸気改質

1. アルカン $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ の水蒸気改質の化学反応式を答えよ。
2. 反応(1)の 900 °C における平衡定数 K° を計算せよ。

酸性ガスの除去

天然ガスから酸性ガスを除去するのに、アミン溶液がよく用いられる。全ての酸性ガスを溶解するアミン溶液もあるが、速度論的な理由で H_2S と CO_2 のどちらかに選択的なものも存在する。このプロセスをモデル化した実験系として、以下のようなものを考える(ただし、この系では炭化水素を N_2 で置き換えている)。以下の実験では、下図の装置を用いて、異なる 2 種類のアミン(モノエタノールアミン(MEA)およびメチルジエタノールアミン(MDEA))による脱酸について調べる。



あらかじめ、フラスコ F1 には 100 mL の 0.5 mol L^{-1} アミン溶液 ($n_0 = 50 \text{ mmol}$) が、フラスコ F2 には 100 mL の 0.5 mol L^{-1} NaOH 溶液がそれぞれ入っている。アミン、NaOH 共に大過剰である。

手順 1: あるガスサンプル(ガス 1)を N_2 で希釈したものを全量、アミン溶液の入ったフラスコに導入する。フラスコから出てきたガス(ガス 2)を 2 番目のフラスコの NaOH 溶液にバブリングする。最終的に 2 番目のフラスコから出てきたガス(ガス 3)には酸性ガスは含まれない。

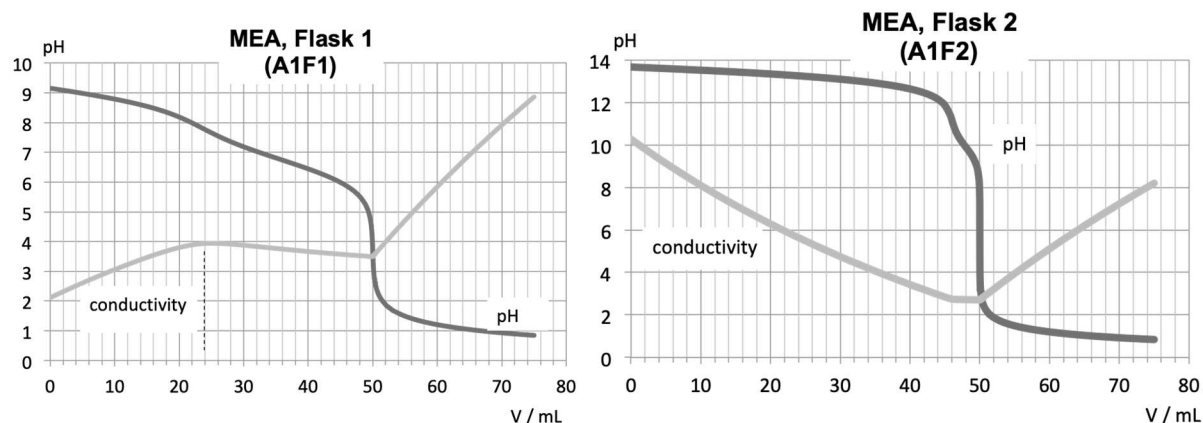
手順 2: それぞれのフラスコに入っている液体を HCl 溶液 ($c_{\text{HCl}} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$) で滴定する。滴定の間、pHと電気伝導度の両方をオンタイムで測定したものを記録することにより、2つの曲線(下図参照)を得る。

ガス 1 のサンプルは $n_1 \text{ mmol}$ の CO_2 、 $n_2 \text{ mmol}$ の H_2S 、 $n_3 \text{ mmol}$ の CH_3SH を含む。最初に 1 級アミンである MEA で実験を行い、次に 3 級アミンである MDEA で行う。

- 含まれるガスのそれぞれについて、(i)アミン溶液との熱力学的定量反応の反応式 ($K^\circ \gg 1$ と仮定した反応式)、(ii)NaOH 溶液との熱力学的定量反応の反応式を書け。

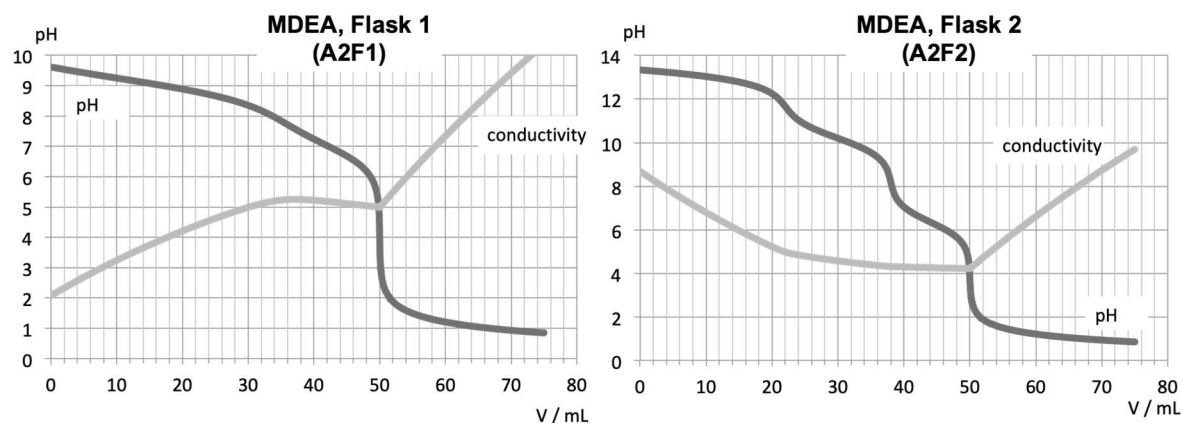
はじめに、MEA での実験について考える。このアミンでは、速度論的に反応が阻害されることはない。

- 滴定の前にフラスコ F1 に存在するそれぞれの化学種の量を (n_1 、 n_2 および n_3 の関数として) 決定せよ。
- ガス 2 にはどの化学種が存在するか。1 種類かもしれないし、複数かもしれない。
- 曲線 A1F1 および A1F2 を用いて、(i) n_3 、および、(ii) n_1 と n_2 の関係を決定せよ。



MDEA は酸化学種のうち 1 種類とのみ反応し、他の反応は速度論的に進行しない。

- 曲線 A2F1 を用いて、反応する化学種の量を決定せよ。
- 曲線 A2F2 を用いて、MDEA が CO_2 と H_2S のどちらと選択的に反応するのか決定せよ。また、残りの 2 個の変数 (n_1 と n_2) を計算せよ。



298 K におけるデータ:

	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	CH ₄ (g)	C ₅ H ₁₂ (l)	CO(g)	CH ₃ CH ₃ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-393.5	-241.8	-74.6	-178.4	-110.5	-84.0	0.0
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	213.8	188.8	186.3	260.4	197.7	229.2	130.7

pK_a

アミン: MEAH⁺/MEA; MDEAH⁺/MDEA

pK_a = 9.5

CO₂(aq)

pK_{a1} = 6.4; pK_{a2} = 10.3

H₂S

pK_{a1} = 7.0; pK_{a2} = 13.0

CH₃SH

pK_a = 10.3