

# 高温高压水の物性に関する研究

## 高温高压水中での炭素酸の解離定数の測定と解析

日 秋 俊 彦 (応用分子化学科)

### 1. 緒言

高温高压水は常温常圧水と異なる物理化学的性質を有し、その性質を温度圧力操作により大幅に変化させることが可能である。そのため、環境調和型の反応場として注目を集めており、有機合成や機能性ナノ粒子合成、廃棄バイオマスの有用化合物への変換などの研究が進められている。一方で、水溶液中の反応の理解には酸塩基平衡の把握が不可欠であるが、高温高压条件下における解離定数の文献値は少ない。特に、有機酸についての高温高压条件下における解離定数の報告例は僅少である。

本研究では、有機酸として代表的な炭素酸(RCOOH)に着目し、炭素数の異なる直鎖の炭素酸として炭素数 2 の酢酸、炭素数 6 のカプロン酸、炭素数 7 のエナンチオン酸を、さらに、構造の異なる環状の炭素数 7 の炭素酸として安息香酸を対象とし、流通式電位差測定装置<sup>1)</sup>により高温高压条件下における水溶液の pH 測定を行い、酸解離定数を算出し、炭素酸の構造の差異が温度圧力依存性に及ぼす影響を検討することを目的として研究を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 電位差測定

実験には、流通式電位差測定装置を用いた。Fig. 1 に装置の概略図を示す。参照電極、指示電極には Pt 電極を用いた。参照液には  $10^{-3}$  mol/kg HCl +  $10^{-1}$  mol/kg NaCl 水溶液を、被検液には  $10^{-2}$  mol/kg RCOOH +  $10^{-1}$  mol/kg NaCl 水溶液を用いた。あらかじめ  $H_2$  で飽和した溶液を HPLC ポンプにより流量  $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$  で送液した。それぞれ

の溶液は電気炉で所定温度まで加熱し、電極周囲を通過後、接触しセル外へと排出した。この間の参照液と被検液間の電位差を測定した。温度は 323 - 673 K, 圧力は 23 - 32 MPa とした。測定時の安定性は温度 $\pm 0.1$  K, 圧力 $\pm 0.1$  MPa, 電位差 $\pm 0.5$  mV であった。また、測定後の溶液中の全有機炭素量(TOC)を測定し、炭素酸の分解率を算出した。

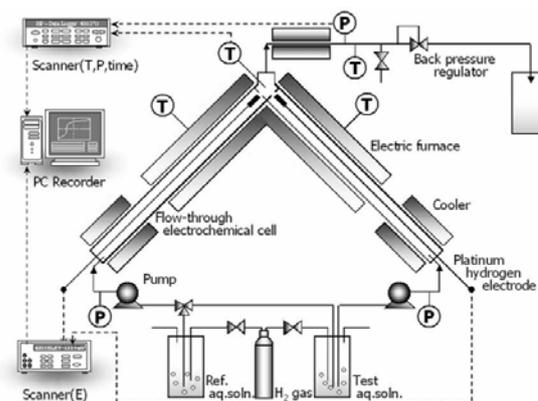


Fig. 1 Schematic diagram of the flow-through apparatus for potentiometric pH measurements

#### 2.2 pH の算出原理

本研究では、両溶液への高濃度の NaCl 添加により、液間電位は無視できる値に低下し、また、両溶液中の  $H_2$  活量およびイオンの活量係数は等しいものとして解析を行った。したがって、ネルンストの式に基づいた(1)式より、測定電位差  $\Delta E$  および既知である参照液の水素イオン活量  $a_{\text{Ref}}$  より、未知である被検液中の水素イオン活量  $a_{\text{Test}}$  を算出することができる。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{Test}}}{a_{\text{Ref}}} \right) \quad (1)$$

### 3. 結果

#### 3.1 測定試料の安定性

測定試料の安定性について確認するため、各測定条件において測定後の溶液を回収し、TOC の測定を行い、カルボン酸の分解率を次の(2)式より求めた。

$$\text{分解率 [\%]} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $C_0$  は測定前のカルボン酸濃度[mg/l]を表し、 $C$  は測定後のカルボン酸濃度[mg/l]を表す。Fig. 2 に分解率の温度依存性を示す。Fig. 2 より、いずれの系においても分解率は最大でも 4 %程度であり、測定中の試料は安定に存在していることを確認した。

#### 3.2 解離定数の決定

参照液中の水素イオン活量の文献値<sup>1)</sup>および測定電位差を用いて、(1)式に基づき、被検液中の水素イオン活量を算出した。次に、被検液中の水素イオン活量、各温度、圧力条件における HCl, NaCl, NaOH, H<sub>2</sub>O の解離定数、活量係数式、電荷収支式および物質収支式を用いて各条件におけるカルボン酸の解離定数  $K_a$  を算出した。Fig. 3 に 23 MPa において算出した  $K_a$  の温度依存性を示す。Fig. 3 より、いずれの系においても高温ほど誘電率の低下に起因して解離定数が減少している。構造に着目すると、直鎖のカルボン酸についてはその値にほとんど差がみられないが、ベンゼン環を有する安息香酸については差がみられた。これは、ベンゼン環の  $\pi$  電子が環全体に非局在化することにより安定化することに起因する。なお、この  $K_a$  の差について、常温と高温で顕著な違いはみられなかった。

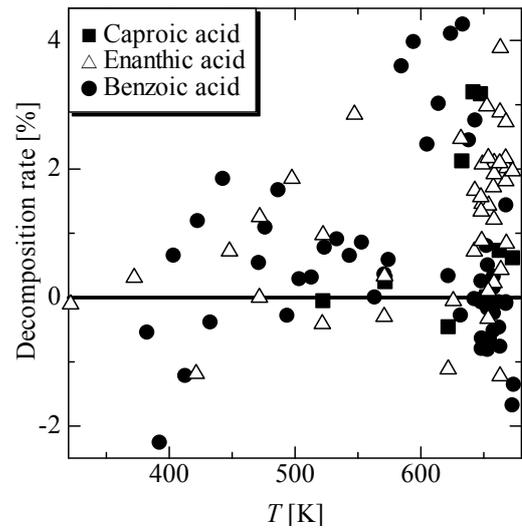


Fig. 2 Temperature dependence of decomposition rate

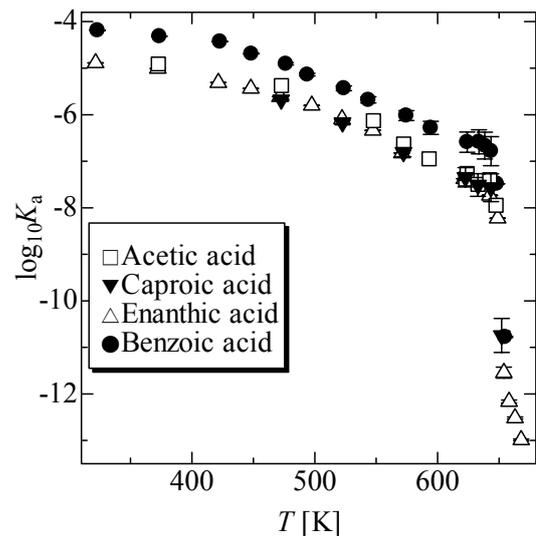


Fig. 3 Temperature dependence of  $\log K_a$  at 23 MPa

### 4. 考察

解離定数の温度圧力依存性を解析するにあたり、 $K_a$  を水の自己解離定数  $K_w$  で除すことにより、電荷の生成や消失のない反応 ( $\text{RCOOH}^0 + \text{OH}^- = \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) の平衡定数  $K_{\text{ICR}}$  に変換した。Xiang と Johnston によれば、密度  $\rho_0 = 1.0 \text{ g/cm}^3$  の条件では、広範な温度条件において  $\log_{10} K_{\text{ICR}}$  は温度の逆数  $1/T$  に対しほぼ直線関係を示す<sup>2)</sup>。また、高温域の各

温度における密度  $\rho < 1.0 \text{ g/cm}^3$  の条件での直線からの偏倚は、主に密度変化にともなう OH<sup>-</sup>および RCOO<sup>-</sup>イオンの溶媒和自由エネルギー変化の差に起因すると解釈され、球体近似可能なイオンについては通常、(3)式に示す、Born 式により記述したモデルにより評価される<sup>2)</sup>。

$$\begin{aligned} \log_{10} K_{ICR} = & \log_{10} K_{ICR(T_0, \rho_0)} \\ & + \left( \frac{\partial \log_{10} K_{ICR}}{\partial (1/T)} \right)_{\rho_0} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \\ & + \frac{36278}{T} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r_{OH^-}} - \frac{1}{r_A} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $T_0$  は 298.15 K、 $\rho_0$  は密度 1.0 g/cm<sup>3</sup>、 $r$  はイオン半径 [Å]、 $\varepsilon_0$  は  $T$ 、 $\rho_0$  における比誘電率、 $\varepsilon$  は  $T$ 、 $\rho$  における比誘電率を表す。また、(3)式中の右辺第一項は温度  $T_0$ 、密度  $\rho_0$  における平衡定数を表す。第二項は密度  $\rho_0$  のときの温度変化の寄与を表し、その係数は低温域での密度  $\rho \doteq 1.0 \text{ g/cm}^3$  における  $K_{ICR}$  の実測データより算出できる。第三項は温度  $T$  における密度変化の寄与を表し、Born 式により記述される。

Fig. 4 に、本研究において 23 MPa および 30 MPa で決定した  $\log_{10} K_{ICR}$  と  $1/T$  の関係を示す。図中の破線はそれぞれ低温域での密度  $\rho \doteq 1.0 \text{ g/cm}^3$  における  $K_{ICR}$  のデータを直線近似し、高温域まで外挿したものである。Fig. 4 から明らかのように、安息香酸およびエナント酸ともに高温域において破線からの偏倚が生じている。この偏倚は、既述したように、イオンの溶媒和自由エネルギーの変化に起因すると考えられることができる。

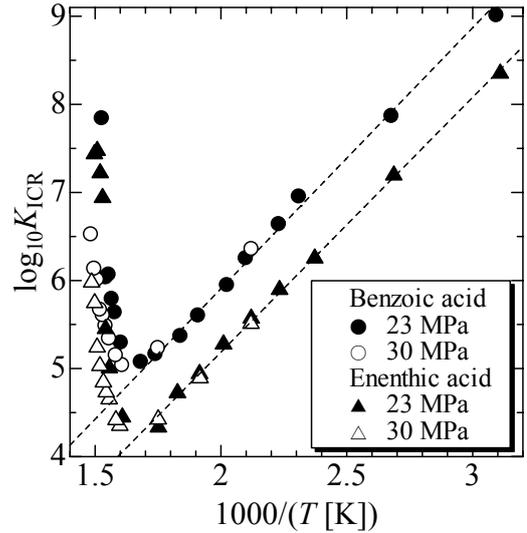


Fig. 4 Temperature and pressure dependence of  $\log_{10} K_{ICR}$

直線からの偏倚 ( $\Delta \log_{10} K_{ICR}$ ) の温度圧力依存性を解析するにあたり、次の(4)式の関係により、実験データから  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  を算出した。この  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  は、(3)式中の第三項に相当する。

$$\begin{aligned} \Delta \log_{10} K_{ICR} = & \log_{10} K_{ICR \exp(T, \rho)} \\ & - \log_{10} K_{ICR(T_0, \rho_0)} \\ & - \left( \frac{\partial \log_{10} K_{ICR}}{\partial (1/T)} \right)_{\rho_0} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Fig. 5 に、23 MPa および 30 MPa での各種カルボン酸の  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  と温度の関係を示す。Fig. 5 より、いずれの系においても、各圧力における  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  の温度依存性は非常によく似た挙動を示すことがわかる。これはカルボン酸の種類によらず、温度圧力効果による溶媒和自由エネルギーの変化量が同程度であることを示している。

Fig. 6 に  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  と  $36278(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_0)/T$  の関係を示す。図の横軸は、(3)式の第三項における温度と誘電率により表される変数であり、接線の傾きが  $1/r_{OH^-} - 1/r_A$  を表す。 $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  の値が曲線的に変化するという事は、温度圧

力変化にともない水和イオン半径が変化することを意味する。ここで、 $r_{OH^-}$ については、いずれのカルボン酸の解離反応においても等しいが、 $r_A$ はカルボン酸の種類に依存する。したがって、カルボン酸の種類が異なればそのイオン半径も異なるため、 $r_A$ に差が生じるはずである。しかし、Fig.6 からはその差が確認できない。これは、溶媒和自由エネルギーの変化に寄与するイオン半径がカルボン酸種に依存しないことを示している。

## 5. 結言

流通式電位差測定装置により、各種有機酸の pH 測定を行い、酢酸、カプロン酸、エナント酸、安息香酸について解離定数を決定した。決定した解離定数の温度圧力依存性について、Born 式を用いて解析を行なった結果、構造が大きく異なるカルボン酸であっても、解離により生じるアニオン種の溶媒和自由エネルギーの変化量が同程度であることがわかった。これらの知見は、Born 式を用いた高温高压条件下での解離定数の推算法の開発につながる重要な知見と考えている。

## 6. 参考文献

- 1) K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, 28, 287(2004).
- 2) T. Xiang, K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 98, 7915(1994).

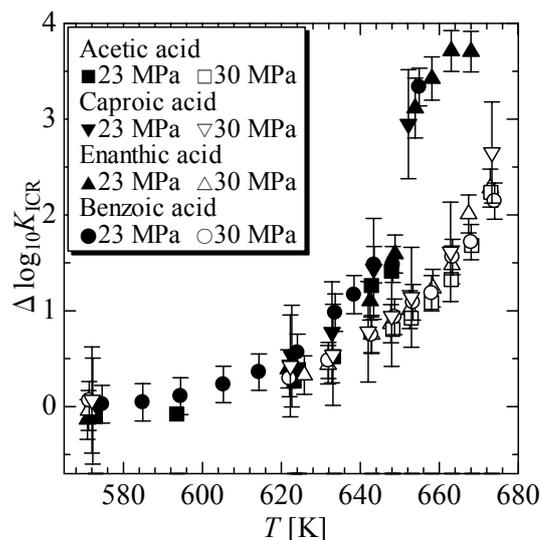


Fig. 5 Relationship between  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  and temperature at 23 and 30 MPa

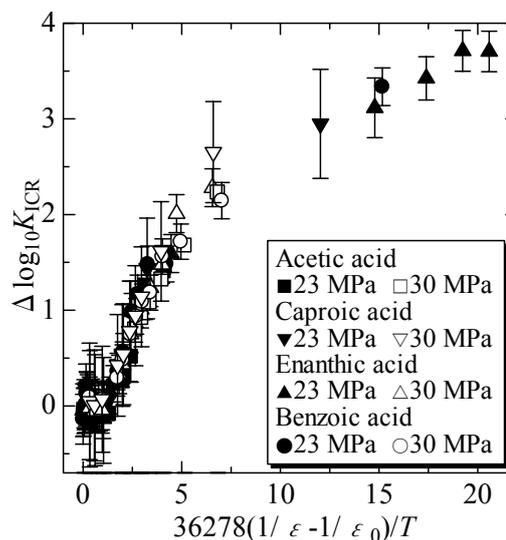


Fig. 6 Relationship between  $\Delta \log_{10} K_{ICR}$  and  $36278(1/\epsilon - 1/\epsilon_0)/T$