

流通式電位差法による高温高压有機酸水溶液の pH 測定および評価

日大生産工(院) ○森田 晃章, 戸塚 久美子

日大生産工 陶 究, 日秋 俊彦

日大総研大学院(院) 佐藤 敏幸, 日大総研大学院 中村 暁子

【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示すため、新たな環境調和型の反応場として注目を集めている。特に、バイオマスを高温高压水で処理すると、糖類だけでなく、医薬品中間体やポリマー原料といった有用化学原料が多く生成する¹⁾。今後、実用化に向け、これら生成物の収率や選択率の向上を図るには、温度や圧力効果の明確化に加え、中間体や副生成物となる有機酸の解離挙動の把握も不可欠となる。

本研究では、流通式電位差測定装置²⁾を用いて高温高压安息香酸(C_6H_5COOH)水溶液の pH 測定を行い、広範な温度圧力条件での解離定数データの蓄積を行うとともに、熱力学モデルを用いて解離定数の温度・圧力依存性を解析することを目的としている。

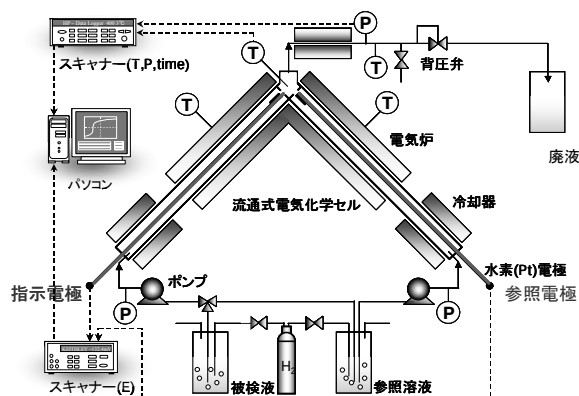


図1 流通式電位差測定装置の概略図

【実験】

実験には流通式電位差測定装置を用いた。図1に装置の概略図を示す。電極として参照電極、

指示電極ともにPt-H₂電極を用いた。また、参照液には $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (または $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) HCl + $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl水溶液を、被検液には $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ C₆H₅COOH + $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl水溶液を用いた。なお、NaClは両溶液のイオン強度およびH₂活量を等しくする目的で用いた。溶液には予めH₂ガスを飽和溶解させ、HPLCポンプにより流量 $1.0 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 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、各電極と接触後、両溶液を混合し、セル外へと排出した。この間の参照溶液と被検液間の電位差 ΔE を測定した。測定は温度323~663 K、圧力23~30 MPa の条件で行った。測定セル内の圧力は背圧弁により制御した。測定時の変動は最大で温度 $\pm 0.1 \text{ K}$ 、圧力 $\pm 0.1 \text{ MPa}$ 、電位差 $\pm 1.0 \text{ mV}$ であった。また、回収液中の全有機炭素量を測定し、室温の実験における測定値と比較して、濃度変動が4 %以内のデータのみ評価に用いた。

測定した参照溶液と被検液間の電位差 ΔE は次式で表される。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{test}}^{H^+} [H^+]_{\text{test}}}{\gamma_{\text{ref}}^{H^+} [H^+]_{\text{ref}}} \right) + \Delta \phi_D \quad (1)$$

ここで γ 、 $[H^+]$ はそれぞれ活量係数、水素イオン濃度(mol/kg)、添え字 *ref*, *test* はそれぞれ参照溶液、被検液を表す。 $\Delta \phi_D$ は両極間のイオン濃度差に起因する拡散電位である。一般的に Henderson 式で算出できるが、本実験では両溶液に高濃度の NaCl を添加することにより拡散電位を無視できると考えた。

Potentiometric pH Measurements of High-Temperature and High-Pressure

Organic Acid Aqueous Solutions up to 663 K and 30 MPa

Teruaki MORITA, Kumiko TOTSUKA, Kiwamu SUE,

Toshihiko HIAKI, Toshiyuki SATO, Akiko KAWAI-NAKAMURA

【解離定数の決定】

各温度・圧力におけるHCl, NaCl, NaOH, H₂Oの解離定数データ²⁾, 活量係数式, 電荷収支式, 物質収支式から求めた参照溶液中のH⁺濃度と測定電位差ΔEを(1)式に代入して被検液中のH⁺濃度を算出した。算出したH⁺濃度に基づき, 各条件での安息香酸の解離定数を決定した。

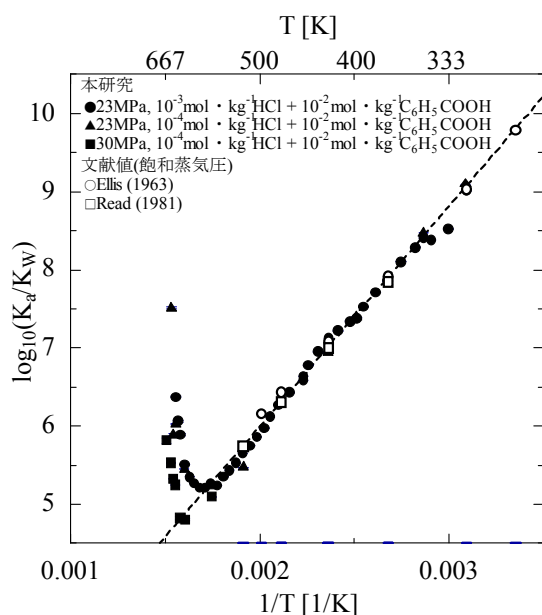


図2 安息香酸の解離定数の温度圧力依存性

【結果と考察】

解離定数の文献値との比較, 温度圧力依存性の解析をするにあたり, 決定した式(2)の反応の解離定数を, 式(3)の水の自己解離定数を用いて, 式(4)で表される等電荷反応の平衡定数(K_a/K_w)に変換した。



この処理により平衡定数の温度圧力依存性に及ぼす溶媒の誘電率などの影響を最小限とすることができ, 573 K 程度までの条件では $\log_{10}(K_a/K_w)$ が温度 $T[\text{K}]$ の逆数に対して線形関係を示すことが知られている³⁾。

図2に安息香酸の解離定数の実験値を文献値

^{4,5)}とともに示す。室温から 573 K まで報告されている文献値は実験値といずれの系でも良好に一致した。また, 室温から 573 K 程度までの範囲では $\log_{10}(K_a/K_w)$ と $1/T$ の間に直線関係(図中破線)が成立することを確認した。

一方で, 高温域では直線関係からの偏倚が増大し, その傾向は低圧条件ほど顕著となった。この傾向は, 反応(4)に関して, 臨界点近傍および超臨界領域の温度一定下での圧力低下, つまり誘電率や密度減少にともない, OH⁻と RCOO⁻の溶媒和自由エネルギーの差異が顕著になったことに起因すると考えている。発表では解離定数の温度圧力依存性について, 静電理論に基づくBorn式を用いた解析結果も報告する。

【謝辞】本研究は, 日本学術振興会 科学研究費補助金および文部科学省学術フロンティア推進事業の支援により, また, 本学の会田桂子氏の協力のもと遂行できましたことをここに感謝いたします。

【参考文献】

- 1) T. M. Aida, K. Tajima, M. Watanabe, Y. Saito, K. Kuroda, T. Nonaka, H. Hattori, R. L. Smith Jr., K. Arai, Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa, *J. Supercrit. Fluids*, 4(1), 110(2007).
- 2) K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai, Apparatus for direct pH measurement of supercritical aqueous solutions, *J. Supercrit. Fluids*, 28, 287(2004).
- 3) W. T. Lindsay, Jr. In: M. Pichal, O. Sifner (Eds.) *Properties of Water and Steam, Hemisphere*, NY, 29(1989).
- 4) A. J. Ellis, The ionization of acetic, propionic, n-butyric, and benzoic acid in water, from conductance measurements up to 225 °, *J. Chem. Soc.*, 2299 (1963).
- 5) A. J. Read, Ionization constants of benzoic acid from 25 to 250 °C and to 2000 Bar, *J. Solm. Chem.*, 10(7), 437-450(1981).