

高温高压水中における安息香酸およびエナント酸の解離定数に及ぼす温度圧力効果

日大生産工(院) ○森田 晃章, 産総研 陶 究, 佐藤 敏幸
日大総研大学院 中村 暁子, 日大生産工 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【はじめに】

高温高压水は常温常温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, 高温高压条件における解離定数の文献値は僅少である。本研究では, 構造の異なる炭素数7のカルボン酸として安息香酸およびエナント酸を対象として, 我々の開発した流通式電位差測定装置¹⁾により高温高压条件における水溶液の pH 測定を行い, 酸解離定数を算出し, そ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ので結果を報告する。

【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。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 $323 - 673 \text{ K}$, 圧力は $23 - 32 \text{ MPa}$ とした。測定時の安定性は温度 $\pm 0.1 \text{ K}$, 圧力 $\pm 0.1 \text{ MPa}$, 電位差 $\pm 0.5 \text{ mV}$ であった。また, 測定後の溶液中の全有機炭素量を測定し, カルボン酸の分解率を算出した。なお, 分解率は最大で 4% 程度であった。

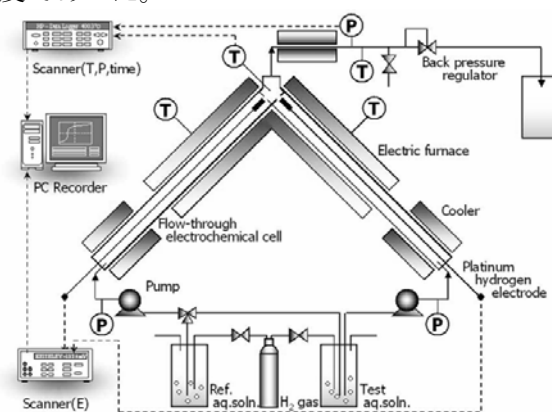


図1 流通式電位差測定装置の概略図

【解離定数の算出】

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。測定電位差および各温度, 圧力条件におけるHCl, NaCl, NaOH, H_2O の解離定数¹⁾から求めた参照液中の水素イオン活量に基づき被検液中の水素イオン活量を算出した。被検液中の水素イオン活量, 電荷収支式および物質収支式を用いて各条件における安息香酸およびエナント酸の解離定数 K_a を算出した。

Effect of Temperature and Pressure on The Ionization Constants of Benzoic Acid and Heptanoic Acid
at High-Temperature and High-Pressure Water Condition

Teruaki MORITA, Kiwamu SUE, Toshiyuki SATO, Akiko KAWAI-NAKAMURA,
Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】

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 で除することにより、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_{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 $1/T$ に対してほぼ直線関係を示す²⁾。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 および RCOO^- 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、Born 式により評価される²⁾。

図 2 に、本研究において 23 MPa および 30 MPa で決定した $\log_{10}K_{\text{ICR}}$ 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 $\rho \approx 1.0 \text{ g/cm}^3$ 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。図 2 から明らかなように、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ることができる。また、図 3 には、安息香酸とエナント酸の高温域における平衡定数の破線からの偏倚を $\Delta\log_{10}K_{\text{ICR}}$ とし比較した結果を示す。図 3 より、安息香酸およびエナント酸ともに直線からの偏倚は似た挙動を示すことがわかる。そこで、等温下での密度変化にともなう $\log_{10}K_{\text{ICR}}$ の変化量から、安息香酸イオンとエナント酸イオンの溶媒和自由エネルギー変化を算出した。なお、水酸化物イオンの溶媒和自由エネルギー変化はイオン半径 $2.58 \text{ \AA}$ ³⁾を用いて Born 式により算出した。一例として、654 K で密度 0.2 g/cm^3 (23 MPa) から 1.0 g/cm^3 への変化にともなう溶媒和自由エネルギー変化は、安息香

酸イオンでは $-31.9 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$ 、エナント酸では $-32.8 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$ となり、他の条件も含めて有意な差異は確認できなかった。現在、この解釈について検討を進めている。

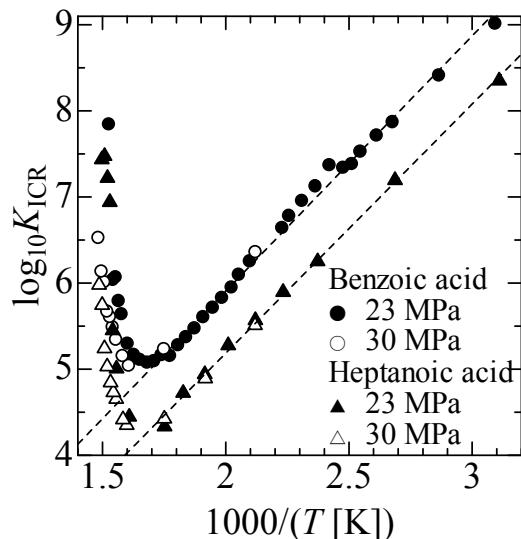


図 2 $\log_{10}K_{\text{ICR}}$ の温度圧力依存性

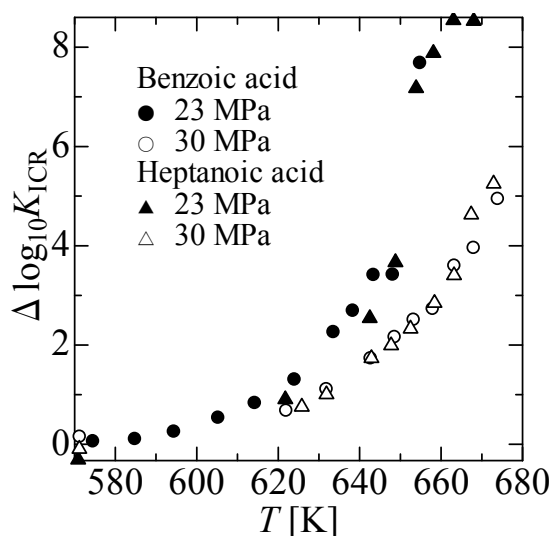


図 3 $\Delta\log_{10}K_{\text{ICR}}$ の比較

【謝辞】

本研究は、文部科学省 科学研究費補助金および学術フロンティア推進事業の支援により遂行した。ここに謝意を表す。

【引用文献】

- 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)., 3) J. C. Tanger, K. S. Pitzer, J. Phys. Chem., 93, 4941(1989).