

常温から 313.2 K の水への二酸化炭素溶解度測定と Henry 定数の決定

日大生産工(院) ○茂 真理奈, 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦
東北大・環境科 相田 卓

1 緒言

多糖類は酸触媒によりグリコシド結合の切断による低分子化が起こり, 条件によっては単糖類も分解する。近年の研究ではプロトン源として超臨界水や超臨界二酸化炭素を溶解させた水を利用し, 廃酸投棄を抑制した環境低負荷の多糖類の分解が検討されている。特に後者は温度, 圧力, 反応性も温和であり, 藻類の分解法としても期待されている¹⁾。本研究では超臨界二酸化炭素での圧力下で水中のプロトン濃度を制御することを目的とし, 常温～313.2 Kにおいて水への二酸化炭素溶解度を測定した。

2 実験

図 1 に装置の概略をしめした。装置は既報²⁾で報告したAKICO社製の循環型装置であり, セルは観察窓付きの SUS316 製, 内容積 500 cm³, 耐圧 20 MPa のものである。セルはシースヒータで加熱し, セル内の温度変動が最小限になるよう空気恒温槽内に格納されている。また, セルには攪拌翼の他, 液相と気相をそれぞれ個別に循環させるためのポンプが接続されている。なお, 液相の循環経路には, Anton Paar 512P 振動管密度計および取り外しが可能な内容積 40 cm³ の Swagelok 304L-HDF2-40 携帯ポンベが接続されている。温度測定には, 精度 ±0.1 K の白金抵抗温度計を使用している。

測定では, HPLCポンプを用い, 予め脱気したセルに液体試料を導入し, 必要圧力まで液化二酸化炭素を充填する。温度, 圧力が平衡に達したら, 携帯ポンベの2つのバルブを遮断して, 液相の一部を採取する。質量を 0.1 mg まで直指示天秤で秤量した後, ポンベを 30 L の Buffer タンクを介して Shinagawa W-NK-0.5A ガスマーターに接続し, 放散気体

体積を 1 cm³ まで測定し, 溶解度データを得た。

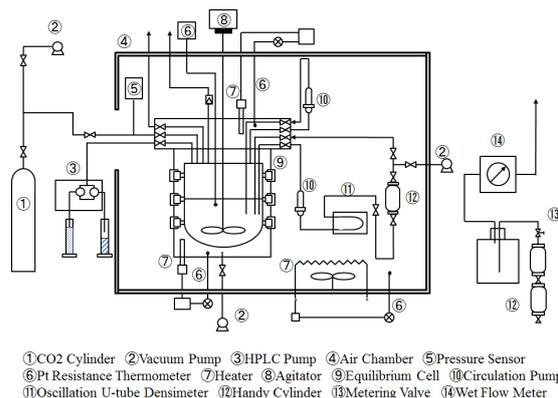


図1 高圧循環型溶解度測定装置

3 結果および考察

図 2 に実験結果の一例として 303.2 および 313.2 K における水への二酸化炭素溶解度をしめした。いずれの等温系も 4 MPa 程度までは圧力に対して液相中の二酸化炭素のモル分率が直線的に増大する傾向がみられる。さらに加圧を続けると圧力依存性が変化して屈曲点が現れるが, セル内の溶液の巨視的变化は認められなかった。なお, 本測定の低圧領域の圧力依存性から求められる Henry 定数は 303.2 および 313.2 K において, それぞれ 249.22 および 299.54 MPa である。

本研究では, さらに Henry 定数に合致するように状態方程式を最適化して, 高圧領域の相平衡推算を試みた。用いた状態方程式は次式にしめす Stryjek らの修正 Peng-Robinson (PR) 式³⁾である。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

Measurement of CO₂ Solubility in Water in the Temperature Range from the room to 313.2 K, and Determination of Henry Constant

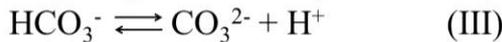
Marina SHIGERU, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI, and Taku Michael AIDA

また、混合則としては次式の van der Waals 1 流体モデルを用いた。

$$a = \sum_i \sum_j (1 - k_{ij}) x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} \quad (2)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

ここで、 k_{ij} は異種分子間相互パラメータであり、各等温系ごとに最適化した。図 2 に相関結果をしめした。いずれも低圧領域の Henry 定数に合致するように最適化した。高圧領域への拡張をしても、ほとんど精度が損なわれないことがわかる。なお、二酸化炭素の臨界点以下の 303.2 K では 7 MPa 付近に明確な気液平衡点が算出される一方で、313.2 K では連続的に気液平衡関係から液液平衡関係に移行する計算結果が得られた。本研究では状態方程式を用いて高圧二酸化炭素の溶解した水の水素イオン濃度を推算も試みた。水中では次の平衡反応を仮定する。



ここで、反応式(I)~(III)の平衡定数の温度依存性は次式で与えられる⁴⁾。

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = 10^{\left(\frac{36707}{T} - 62.008 - 9.7944 \ln T\right)} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{\left(\frac{1394.7}{T} + 4.777\right)} \quad (5)$$

$$K^*_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-3.8} \quad (6)$$

ここで、平衡定数は全て質量モル濃度基準である。一方、二酸化炭素の物質収支および電荷収支は次式で与えられる。

$$[\text{CO}_2]_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

二酸化炭素の全濃度は状態方程式から次式で算出する。

$$[\text{CO}_2]_T = \frac{x_1}{M_1 x_1 + M_2 x_2} \quad (7)$$

水のイオン積は次式を用いた。

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= \exp\left(148.9802 - \frac{13847.26}{T} - 236521 \ln T\right) \end{aligned} \quad (8)$$

すなわち、 $[\text{H}^+]$ を仮定し、 $[\text{HCO}_3^-]$ の自己無頓着な解として得られ、さらに平衡時の液相飽和モル体積 v^L 値からその際の pH を推算した。

図 3 に計算結果の一例として 313.2 K における水素イオン濃度の圧力依存性をしめした。図より、5 MPa 付近まで水素イオン濃度は急激に低下し、pH = 3 程度をしめすが、高圧領域ではほとんど一定となることがわかった。本法は一般的な Henry 定数の温度依存性がわかれば他の温度での計算が可能であり、工学的に有用な推算法であると考えられる。

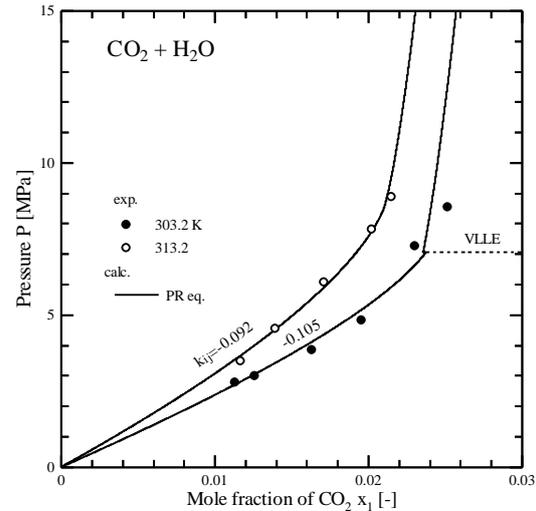


図2 313.2 Kにおける二酸化炭素+水系の相平衡

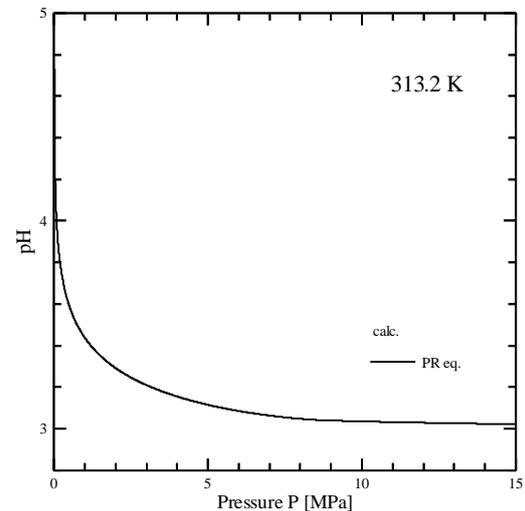


図3 二酸化炭素+水系における液相中のpH計算値

【参考文献】1)Aida et al., *Carbohydrate Polym.*, **80**, 296(2010). 2)Tsuji et al., *Fluid Phase Equilibria*, **219**, 87(2004). 3)Stryjek et al., *Can. J. Chem. Eng.* **64**, 323(1986). 4) Tokumura et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6339(2006).