

313.2 K における水または糖水溶液への CO₂ 溶解度測定と 状態方程式を用いた pH の推算法

日大生産工(院) ○茂 真理奈, 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦

1 緒言

演者らは、これまで二酸化炭素の圧力により水溶液の水素イオン濃度を制御し、糖類の可溶化や分解反応を行うプロセスを検討してきた¹⁾。本研究では、引続き水および D(+)-ガラクトロン酸 (GalH) または D(+)-ガラクトロン酸ナトリウム (GalNa) 水溶液に二酸化炭素を加圧した際の溶解度を測定した。また、状態方程式から水素イオン濃度 (pH) の推算する手法を提案し、指示薬の呈色実験結果と比較した。

2 実験

0.6 wt% の GalH および GalNa 水溶液に対して、循環型装置による二酸化炭素溶解度測定および静置型装置によるメチルオレンジ呈色実験を行った。

図 1 に循環型装置の概略を示した。セルは耐圧 20 MPa、内容積 500 cm³ の SUS316 製のものである。なお、液相の循環経路には内容積 40 cm³ の小型ポンプが備付けられており、採取した液相を大気開放して放散気体体積をガスメータで測定することにより溶解度を決定する。

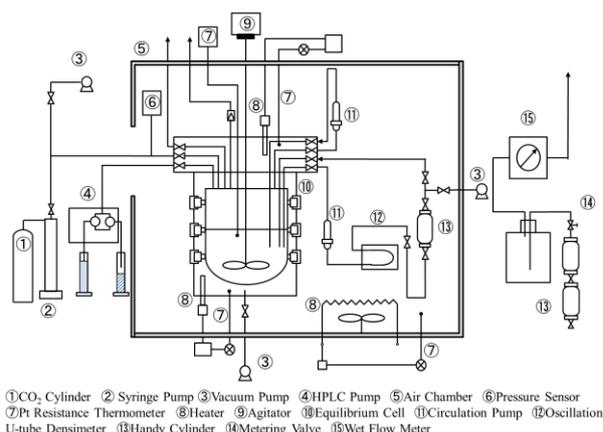


図1 循環型溶解度測定装置

図 2 に静置型装置の概略を示した。セルは耐圧 7.5 MPa、内容積 37 cm³ の Pylex[®] ガラス製のものである。セルには二酸化炭素ボンベが直接接続され、加圧および減圧時における pH 指示薬の色の変化を *in situ* 観察できる。なお、測定はすべて 313.2 K で行い、比較のため純水に対する同一条件の実験も行った。また、呈色実験では指示薬となるメチルオレンジの濃度は 0.4 wt% とした。

3 結果および考察

図 3 に 313.2 K における水、GalH 水溶液および GalNa 水溶液への二酸化炭素溶解度を示した。図より、横軸を GalH または GalNa フリーの二酸化炭素モル分率に対して全圧をプロットすると、水のみでの二酸化炭素溶解度と完全に一致する。すなわち、GalH や GalNa を添加しても溶解度に影響がないことがわかった。そこで、液相中の二酸化炭素は水のみ溶解していると仮定し、次式の修正 Peng-Robinson (PRSV) 式を用いて相関を行った。

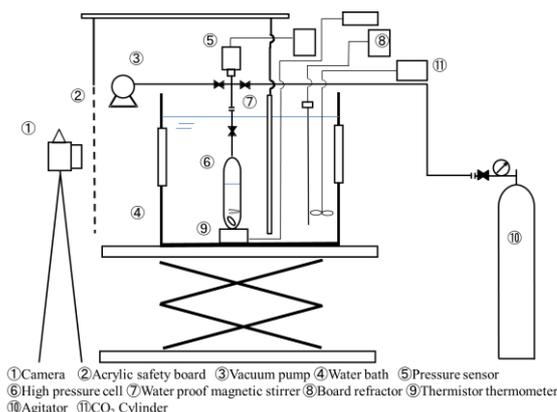


図2 静置型指示薬呈色実験装置

Measurements of CO₂ Solubility in Water with/without Saccharide, and pH Prediction by use of Equation of State at 313.2 K.

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

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

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

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

ここで、異種分子間相互作用パラメータ k_{ij} は実測値から決定した。図 3 に計算結果を併記した。相関結果は良好である。本研究では、状態方程式から得られる二酸化炭素加圧時の液相組成 x_1 と平均分子量 M_w ($=M_1x_1+M_2x_2$) を用いて、全二酸化炭素の質量モル濃度が x_1/M_w となることに着目し、物質収支および電荷収支と連立して pH の推算を試みた。なお、測定を行った 3 系に対しては包括的に次式が成立する。

$$[\text{CO}_2]_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4)$$

$$[\text{GalNa}]_T = [\text{Na}^+] \quad (5)$$

$$[\text{GalH}]_T + [\text{GalNa}]_T = [\text{Gal}^-] + [\text{GalH}] \quad (6)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Gal}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

ここで水のイオン積、二酸化炭素解離定数は Tokumura ら²⁾、GalH 解離定数は Narkhede ら³⁾の報告する温度依存性を条件に応じて変換した次式から算出した。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{\left(\frac{36707}{T} - 62.008 + 9.7944 \ln T\right)} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{\left(\frac{13947}{T} + 4.777\right)} \quad (9)$$

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{\left(64.7013 - \frac{601379}{T} - 10.2720 \ln T\right)} \quad (11)$$

$$K_H = \frac{[\text{H}^+][\text{Gal}^-]}{[\text{GalH}]} = 10^{\left(-547.63 + \frac{30988}{T} - 0.08905 \ln T + 85.846 \ln T - \frac{1.98731 \ln^2 T}{T^2}\right)} \quad (12)$$

図 4 は水、GalH、GalNa 水溶液に対する二酸化炭素加圧時の pH の圧力依存性の計算結果を示した。なお、同一圧力領域の呈色実験を水、GalH、GalNa 水溶液に対しても行った。二酸化炭素加圧により、水に対しては黄色～赤色の変化が観測された一方、GalH および GalNa 水溶液ではそれぞれ赤色および黄色の呈色状態が維持された。メチルオレンジの呈色領域は pH 4.4～3.1 に対して黄色～赤色で

あることを考慮すると、実験結果と計算値は一致してことがわかる。以上の結果より、本モデルは単糖のみならず、他の多糖や電解質を含む系にも適用可能な高汎用性を有する計算手法といえる。

参考文献

- 1) 茂ら, 分離技術年会 2015 S1-P5.
- 2) M. Tokumura et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6339(2006).
- 3) M. Narkhede et al., *J. Soln. Chem.*, **23**, 877(1994).

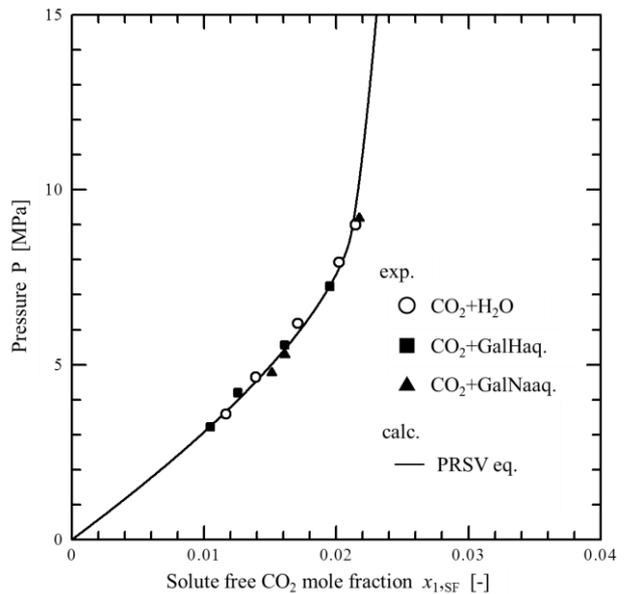


図 3 水、GalH、GalNa 水溶液への二酸化炭素溶解度 (313.2 K)

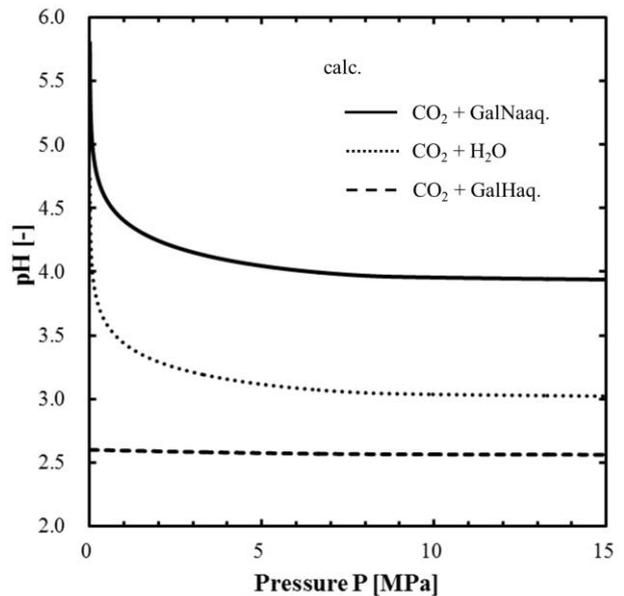


図 4 二酸化炭素加圧下における水、GalH、GalNa 水溶液の pH の圧力依存性(313.2 K)