

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20686053

研究課題名（和文） マイクロチャネルを用いた高温高圧水溶液の全自動pH測定システムの開発

研究課題名（英文） Development of an automated system for pH measurements of high-temperature and high-pressure aqueous solution using a microchannel

研究代表者

陶 究 (SUE KIWAMU)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：60333845

研究成果の概要（和文）：

本研究は、マイクロチャネルを用いた高温高圧水溶液の全自動 pH 測定システムの開発を目的とした。まず、温度を厳密に制御でき、極めて短い滞在時間 (<10 s) での測定を可能とするマイクロチャネルを有する高温高圧対応型 pH 測定用電気化学マイクロセルを開発した。次に、溶質種、溶質濃度、温度、圧力、流量を連続的に変えて測定を実施するための全自動システムを開発した。さらに、pH 測定を行い、高温下で報告例のないカルボン酸（酢酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、安息香酸）の解離定数を報告するとともに、解離定数の推算法についても提案した。

研究成果の概要（英文）：

The goal of this research is to develop an automated system for pH measurements of high-temperature and high-pressure aqueous solution using a microchannel. An electrochemical microcell for potentiometric pH measurements at high-temperature and high-pressure condition was developed. The microcell was equipped with a microchannel for exact control of temperature and residence time. Then, an automated measurement system was developed for continuous measurements at different temperature, pressure, flow rate, concentration, and solute conditions. Further, new dissociation constant data of carboxylic acids were reported. On the basis of the data, a simple prediction method for dissociation constant of carboxylic acids was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2009年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：pH測定、全自動システム、マイクロチャネル、高温高圧水溶液

## 1. 研究開始当初の背景

高温高圧水は、温度圧力操作による溶媒物性および関連する反応速度や平衡の高制御性を有する環境調和型の反応場として注目を集めている。しかし、水溶液系の反応の重要な支配因子である pH の測定法が確立していないため、各種反応の定量的理解や予測の点で課題を残している。現在、高温高圧水の

利用分野は多様化の一途を辿っている。高温高圧水利用技術の実用化には、pH 測定法の確立に加えて、溶質種、溶質濃度、温度、圧力、流量を連続的に変化させて pH 測定を行うためのシステム開発、さらには、測定した pH から算出される解離定数データの蓄積とその推算法の確立が不可欠と考えられる。

現状として、pH 測定法については 673 K まで

での測定装置は提案されているものの、測定セルに耐食性および絶縁性材料として耐塩基性の弱いアルミナを用いているため測定条件が酸環境に制限されている。また、電極やセルへの溶液供給配管の接続および圧力シールが難しく、最高使用圧力が 30 MPa 程度に制限されている。全自動化の測定システムについては開発に至っていない。高温高压水中での解離定数については、塩酸や硫酸などの無機酸や塩基では電気伝導度法などにより実測値が報告され、有効な推算法も提案されている。一方で、カルボン酸に代表される有機酸では文献値が僅少なため推算法の提案に至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的を以下に示す。

(1) 酸塩基両環境で使用可能で、温度を厳密に制御でき、極めて短い滞在時間 (<10 s) での測定を可能とするマイクロチャンネルを流路に用いた高温高压水溶液の pH 測定用電気化学マイクロセルの開発。

(2) 溶質種、溶質濃度、温度、圧力、流量を変化させて pH 測定を連続的に行うための全自動 pH 測定システムの開発。

(3) 文献値の僅少な有機酸 (カルボン酸) 水溶液の pH 測定に基づく解離定数データの蓄積、解離定数の推算法の提案。

## 3. 研究の方法

### (1) pH 測定用電気化学マイクロセルの開発

耐食性および絶縁性を兼ね備えた多孔アルミナ管を基本構造とした電気化学マイクロセルを作製した。アルミナ管 (2.9 mm OD) には参照電極および指示電極である白金線 (0.6 mm OD) を配置させる部分と、参照溶液および被検液を流通させる流路が設けられている。また、溶液導入用の PEEK 管 (0.80 mm OD) を挿入・接続するためのポート (0.9 mm ID) も微細加工により作製した。このアルミナ管を高耐食性の Hasteloy 製の管 (6.35 mm OD) や継手で構成される耐圧セル内に挿入することで電気化学マイクロセルを作製した。なお、アルミナ管と PEEK 管接続部のシール性を維持するため、PEEK 内に流通させる前記両溶液に加えて、接続部周囲に外部流体として純水を流通させ、接続部内外の圧力バランスを取る構造とした。セルの加熱は Hasteloy 管に外接させたシーズヒータにより行う構造とした。また、アルミナ管の溶液出口側に配置された白金線先端部を白金黒処理し、電位差の測定部を作製した。温度測定は、アルミナ管出口に Ti 被覆した白金測温抵抗体を近接させて行う構造とした。作製した電気化学マイクロセルの評価のため、実際に HCl 水溶液を用いて 673 K、45 MPa の条件で電位差測定を行った。

また、塩基性環境での測定のため、耐塩基性の高いチタニアを耐食性および絶縁性材料として用いた電気化学マイクロセルの作製についても検討した。特に、高温での接液部を全てチタンまたはチタニアとすることで、流路径を 0.5 mm 程度とすることで温度を厳密に制御でき、極めて短い滞在時間での測定が可能な構造とすることで、673 K、50 MPa での使用を可能とすることについて留意した。

### (2) 全自動測定制御システムの開発

全自動測定制御システム開発のために、高压ポンプ、圧力制御器、温度制御器、水素供給バルブの制御と、温度センサ、圧力センサ、エレクトロメータ、電子天秤からの情報を表示、保存、さらには統計処理 (安定判断) するため、LabVIEW により制御プログラムを含む一連のシステムの開発を行った。

### (3) 解離定数データの蓄積と推算法の提案

カルボン酸 (RCOOH) として、酢酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、安息香酸の水溶液の pH 測定を行った。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。なお、NaCl は両溶液のイオン強度および  $H_2$  活量を等しくする目的で用いた。溶液には予め  $H_2$  ガスを飽和溶解させ、高压ポンプにより流量 1.0 cm<sup>3</sup>/min で送液した。それぞれの溶液は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。この間の参照液と被検液間の電位差を測定した。測定は温度 323~673 K、圧力 23~32 MPa の条件で行った。測定セル内の圧力は圧力制御器により制御した。測定時の変動は最大で温度  $\pm 0.1$  K、圧力  $\pm 0.1$  MPa、電位差  $\pm 1.0$  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。測定した電位差に基づき、被検液の pH さらには解離定数を決定した。

## 4. 研究成果

### (1) pH 測定用電気化学マイクロセルの開発

アルミナ管を基本構造としたセルを用いた HCl 水溶液の測定の結果、測定した電位差は 134 mV であり、HCl の解離定数の文献値に基づき算出した値 (133 mV) と良好に一致した。また、長時間の測定においても温度、圧力、電位の変動の増加は生じなかった。さらに、50 MPa まで加圧したものの、セルに損壊はなく安定した測定ができた。これにより従来よりも高压条件で安定した測定が可能なセルを開発できたことを確認した。

また、塩基性環境での測定のため、接液部をチタンまたはチタニアとする構造のセルの開発について鋭意検討を行った。その結果、上記仕様を満たす新たな構造のセルの開発に成功した (特許出願準備中)。

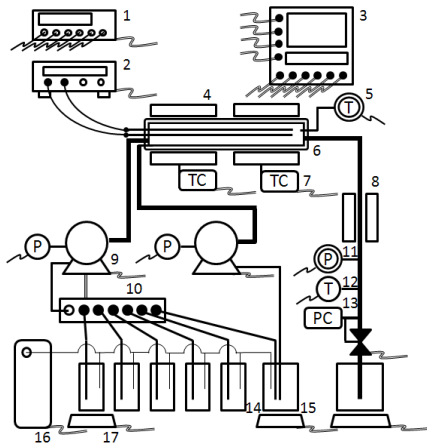


図1 全自動 pH 測定システムの概略図 (1:データロガ, 2:エレクトロメータ, 3:全自動測定システム制御器, 4:シーズヒータ, 5:白金測温抵抗体, 6:電気化学マイクロセル, 7:温度制御器, 8:水冷式クーラ, 9:高圧ポンプ, 10:溶液切替バルブ, 11:水晶振動式圧力計, 12:熱電対, 13:圧力制御器, 14:被検液, 15:参照液, 16:水素発生器, 17:電子天秤)

(2) 全自動 pH 測定システムの開発

図1に開発した全自動 pH 測定システムの概略図を、図2に外観を示す。測定では、まず、水素飽和した参照液および被検液をそれぞれ高圧ポンプで送液し、電気化学マイクロセルに導入した。両溶液をセル内で所定温度まで加熱した後、電極部を通過させた。両溶液を混合後にセル外へ排出し、冷却および減圧後に回収した。装置内の接液部には高耐食性のチタン、アルミナ、PEEK、テフロンを用いた。電位差、セル内の温度、装置内の圧力、流量を、エレクトロメータ(Keithley社製, 6514型)、温度センサ(白金測温抵抗体, チノー社製, Pt100, Class A, 4 wire)、圧力センサ(水晶振動式圧力計, Paroscientific社製, 745型)、電子天秤を用いて測定した。なお、被検液の pH は電位差、温度、文献値から計算した参照液の pH から Nernst 式に基づき算出した。本システムでは、設定値として、温度、圧力、流量、供給被検液種に加えて、測定される温度、圧力、流量、電位差の安定判断に必要な標準偏差およびサンプリング時間などを入力する。これらの設定画面を図3(a)および(b)に示す。設定値の入力後、測定が実行される。まず、水素発生器からの水素供給が開始され、次に、初期設定値にしたがって所定の溶液の供給、加圧、加熱が開始され、個々の安定条件を満たした後に、次の条件に変更されて測定が継続される。測定中は図3(c)に示した測定画面が表示され、電位差、温度、圧力、溶液流量とその標準偏差、測定条件が表示され、随時更新される。全測定が終了後、冷却、減圧、溶液および水素の

供給停止が実行される。全データはシステム制御器内のコンピュータに保存される。

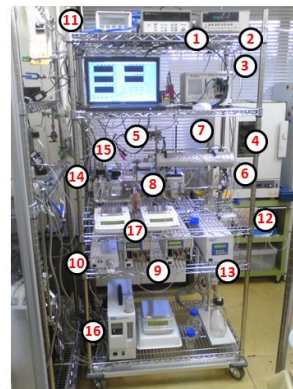


図2 全自動 pH 測定システムの外観 (番号の説明は図1を参照)



(a) 初期設定用画面



(b) 条件設定画面



(c) 測定画面

図3 全自動測定システムの画面

図4に、開発したシステムにより濃度の異なる HCl 水溶液を用いて、292~675 K、30 および 49 MPa の条件で行った測定の結果を示す。本システムにより、温度、圧力などを制御しつつ、温度、圧力、電位差の安定判断を

し、連続的に pH 測定が可能であることがわかる。なお、本測定では流量を 1.0 cm<sup>3</sup>/min に固定した。実際は、流量の制御や、最大 6 種類の溶液を順次切り替えた測定も可能である。本システムは、電位差の信号入力部を、他の測定器に接続することで、流通系の様々な測定の全自動制御に流用できる。今後、本システムを用いて pH 測定を継続するとともに、電気伝導度や相平衡の測定などに利用することで、高効率なデータ蓄積に基づく高温高圧水の溶液化学の体系化が期待できる。

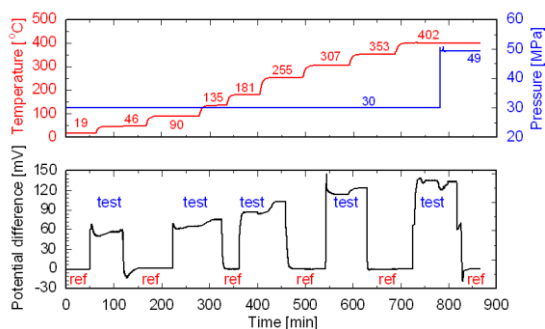


図 4 電位差測定結果の一例

(3) 解離定数データの蓄積と推算法の提案  
決定したカルボン酸の解離定数について、573 K 以下では解離定数が温度上昇とともに徐々に減少し、その傾向は文献値と良好に一致した。一方で、573 K 以上では、温度上昇にともなう密度の急激な低下に起因して解離定数が急激に減少した。また、温度一定下では圧力低下にともなう密度低下に起因して解離定数が減少した。  
密度低下にともなう解離定数の減少の挙動の主な原因が、解離反応に関与するイオン種の溶媒和自由エネルギーの変化にあるものと考え、Born 式に基づくモデル(Xiang and Johnston, J. Phys. Chem., 98, 7915(1994))を用いて、カルボキシラートアニオン(RCOO<sup>-</sup>)の水和半径をパラメータとして解析を行い、解離定数データとのフィッティングにより水和半径を決定した。決定した水和半径を用いた相関により、解離定数の温度、圧力依存性を良好に記述できた。一方で、決定した水和半径は、酢酸から安息香酸まで分子半径が大きく異なるにもかかわらず大差がなく、また、酢酸のカルボキシル基周囲の局所的な水和半径と同程度であることが分かった。これは、溶媒和自由エネルギーの変化にカルボン酸のカルボキシル基周囲の局所的な水和構造が寄与していることを示唆しており、カルボン酸の解離定数の推算において貴重な知見が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Determination of Dissociation Constants of Hexanoic, Heptanoic, and Benzoic Acids to 673 K and 30 MPa by Potentiometric pH Measurements, K. Sue, T. Morita, K. Totsuka, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, T. Hiaki, Journal of Chemical and Engineering Data, Volume 55, Issue 11, 2010, 4823-4826, 査読有。
- ② Potentiometric pH Measurements in Aqueous Solutions of Carboxylic Acids Under High-Temperature and High-Pressure Conditions, K. Sue, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, T. Hiaki, Proceedings of 2009 AIChE Annual Meeting, 2009, 386c, 査読無。

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① マイクロチャンネルを用いた高温高圧水溶液の全自動 pH 測定システムの開発(2), 陶究, 竹林良浩, 依田智, 伯田幸也, 古屋武, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 14 日, 名古屋。
- ② マイクロチャンネルを用いた高温高圧水溶液の全自動 pH 測定システムの開発(1), 陶究, 竹林良浩, 依田智, 伯田幸也, 古屋武, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京。
- ③ 高温高圧水溶液環境での物性測定の現状(招待講演), 陶究, 第 168 回腐食防食シンポジウム, 2009 年 12 月 17 日, 東京。
- ④ Potentiometric pH Measurements in Aqueous Solutions of Carboxylic Acids Under High-Temperature and High-Pressure Conditions, K. Sue, Y. Takebayashi, S. Yoda, T. Furuya, T. Hiaki, 2009 AIChE Annual Meeting, 2009 年 11 月 11 日, 米国テネシー州。
- ⑤ 高温高圧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, 森田晃章, 陶究, 佐藤敏幸, 中村暁子, 岡田昌樹, 日秋俊彦, 第 31 回溶液化学シンポジウム, 2008 年 11 月 12 日, 大阪。
- ⑥ 電気化学マイクロセルを用いた高温高圧酢酸水溶液の pH 測定, 陶究, 日秋俊彦, 新井邦夫, 竹林良浩, 依田智, 古屋武, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 仙台。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

陶 究 (SUE KIWAMU)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：60333845