

学 位 論 文 題 名

Infrared Spectroscopic Study of Water-Hydrocarbon Mixtures at High Temperatures and Pressures

(高温高压水-炭化水素混合流体の赤外分光研究)

学位論文内容の要旨

一般に、水と炭化水素の相互溶解度は常温常圧では非常に小さいが、高温高压になるに従って著しく増大し、水の臨界点 (647 K, 22.1 MPa) に近づくと任意の割合で溶け合って均一な相を形成する。このような水-炭化水素混合系に関しては、応用例として、新しい反応媒体としての研究や超臨界水による有機廃棄物の分解などの研究が行われている。また、水-炭化水素の相平衡及び相互溶解度の正確な値は石油化学プラントの精製処理装置の設計と運用に重要であるため、相図の作成や誘電率の測定なども行われている。このような熱物性測定は行われているが、分子レベルでの混合状態の研究は、疎水性の有機化合物や高分子化合物に溶け込んだ水分子の集合状態を知るのに重要であるにもかかわらず、ほとんど行われていない。

本研究では高温高压下での芳香族炭化水素及び飽和炭化水素中の水の溶存状態を赤外分光法によって調べた。赤外分光法を用いる利点は、高温高压状態での *in situ* で非破壊的な測定ができることである。得られたスペクトルから、水と炭化水素の濃度を決定し、更に、分子の運動と分子間相互作用について論じた。

本論文は7章で構成される。

第1章は序論として、常温常圧及び高温高压状態での水-炭化水素混合溶液の研究の現状、そして、本論文の目的とその構成について述べた。

第2章では実験方法とスペクトルデータから水の濃度を計算する方法について述べた。実験の概要は次の通りである。試料セルは耐腐食性の Nimonic alloy 80A を材料として依頼製作し、窓材にはサファイアを用いた。試料光路長は 1 mm とした。炭化水素中の水の吸収スペクトルを決定するために、炭化水素-水の界面が光軸より少し下になるように調節した。測定には Bomem DA3 FTIR 分光器を使用した。H₂O と D₂O のモル比 1 : 20 ~ 1 : 30 の混合物を試料水として用いた。この試料水中の H₂O、HDO、D₂O の存在比は 1 : 40 : 400 ~ 1 : 60 : 900 に近似される。これによって OH 伸縮領域の吸収が近似的に HDO のものとみなすことができる。実験で得られたスペクトルから同じ温度、圧力で測定した炭化水素のみのスペクトルをリファレンスとして HDO の吸光度を算出した。また、OH 伸縮領域にはベンゼンの結合音による吸収も存在するので、水-ベンゼン混合流体のリファレンスには D₂O のベンゼン溶液を用いた。

炭化水素相中の水と均一相中の水の絶対濃度は、バンドの吸収強度から内部電場効果及び水素結合の効果を取り入れた経験式を用いることによって見積もった。

第3章では水-ベンゼン混合流体について述べた。

結果はまず、液液気-三相臨界終点より低温域と高温域の2つに大別した。臨界終

点より低温域では、温度上昇と共に、水の赤外吸収が増大した。これはベンゼン相中の水の濃度が温度上昇と共に増加することを示している。また、吸収バンドの帰属から、水分子の単量体と二量体が観測されたが、温度上昇によって単量体が増加するエントロピー効果よりも、水素結合会合体の割合が増加する濃度上昇の効果の方が大きいことがわかった。これらの顕著な温度効果に比べると、圧力効果は非常に小さいことがわかった。

一方、臨界終点よりも高温域では、水の濃度の温度依存性ととも、顕著な圧力依存性が観測された。この温度・圧力依存性を水-ベンゼン混合流体の相図に基づいて考えると、三相平衡曲線の延長線を挟んで水の濃度が急激に変化することがわかった。延長線よりも高温低圧領域では水の濃度が小さいのでベンゼン相が気体類似状態であると考えられる。また、水素結合と水素結合をしていない OH 伸縮振動バンドの融合がより高温領域で観測された。高温状態では分子の熱運動エネルギーと文献の理論計算結果から見積った水素結合クラスター中での分子の回転エネルギー障壁が同程度であることから、水素結合クラスター中でも水分子が自由に回転していると考えられる。

次に、ベンゼンの近赤外領域の吸収から、水-ベンゼン混合流体のベンゼンの濃度を見積った。ベンゼンの濃度と先に求めた水の濃度から、ベンゼン相と均一相におけるベンゼンと水のモル分率を算出した。水のモル分率の圧力依存性は、水の濃度に比べてはるかに緩やかである。従って、延長線付近での水の濃度の顕著な圧力依存性は、ベンゼン相の密度変化によるものだと考えられる。

ベンゼン相中の水の溶解度の温度・圧力効果について、溶媒和エネルギーと空孔形成エネルギーの観点から考察した。温度増加による水の濃度増加は主として、ベンゼン相と水相との間の空孔形成エネルギー差の減少によるものであり、圧力増加による濃度増加は、溶質-溶媒相互作用エネルギーが空孔形成エネルギーを上回ることによるものだと考えられる。

純ベンゼン及びベンゼンの D_2O 飽和溶液におけるベンゼンの結合音バンドについて、バンド形状の温度・圧力変化を解析した。ベンゼンの D_2O 飽和溶液中のベンゼン分子の再配向緩和は純ベンゼン中よりも速いことが示された。これは、両者の密度の違いによるものだと考えられる。また、純ベンゼンの再配向緩和時間の温度依存性が、液体状態と超臨界状態とで異なることが見いだされた。

圧力増倍装置を付属したセルを用いて、473 K, 200~1200 bar の範囲で測定を行った。100~350 bar での測定と同様に、圧力依存性は小さいことがわかった。

第4章では水-アルキルベンゼン（トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、メシチレン）混合流体について述べた。アルキルベンゼン中の水の濃度の温度・圧力依存性は、水-ベンゼン混合流体の結果と同様の傾向を示した。

第5章では、水分子と芳香族炭化水素との間の相互作用について述べた。芳香族炭化水素中の HDO の吸収のシフトと芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャルとの間に直線関係が認められた。芳香環をドナーとする分子間相互作用において、ドナーのイオン化ポテンシャルとアクセプター分子の赤外吸収シフトとの間に直線関係があるというモデルが提出されているが、上記の結果はこれによって説明できる。従って、気相や常温常圧で確認されている水分子と芳香環との間の π -水素結合が高温高圧状態でも存在することが示唆される。

第6章では水-飽和炭化水素（*n*-ヘキサン、シクロヘキサン）混合流体について述べた。芳香族炭化水素中に比べ、水素結合していない OH 基の振動回転遷移による赤外吸収バンドが大きいことがわかった。これは、芳香族炭化水素中に比べ、水分子がより自由に回転していることを示している。

第7章では本論文のまとめを述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 井 川 駿 一

副 査 教 授 小 中 重 弘

副 査 教 授 武 田 定

副 査 教 授 荒 井 正 彦 (大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Infrared Spectroscopic Study of Water-Hydrocarbon Mixtures at High Temperatures and Pressures

(高温高压水－炭化水素混合流体の赤外分光研究)

本論文は、高温高压力下における水とベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素との混合流体について赤外吸収測定を行い、2液相共存領域から1相均一領域にわたる温度圧力範囲において炭化水素中の水の溶存状態を解明したものである。水と炭化水素の相互溶解度は室温では非常に小さいが、加圧下温度上昇に伴って著しく増加し、例えば水とベンゼンは570 K, 20 MPa以上の温度と圧力で任意の割合で混じりあって均一な相を形成する。このような系は溶解過程あるいは疎水性相互作用の機構を分子レベルで解明する上で興味深い。また、石油精製プラントの設計・管理、石炭液化技術、更には超臨界水を用いた環境汚染物質の分解処理技術などの応用面にも関連して、高温高压混合流体の相図などの研究が国内外で活発に進められている。しかし、水と炭化水素の分子レベルでの混合状態についてはほとんど不明のままである。混合系の基本的な性質である相互溶解度についても気液液3相共存曲線上では幾つかの報告例があるが、2相領域での測定は殆ど報告されていない。これは、2相平衡系の一方の相からの少量抽出・成分分析という従来の方法が高温高压では困難なためである。本論文の著者は、このような状況を踏まえて in situ 測定が比較的容易な分光測定に注目し、特に水分子の状態に敏感な赤外分光法を用いて水－炭化水素高温高压混合流体の濃度、密度、分子間相互作用と分子運動に関する研究を行った。

本論文は7章から構成されている。第1章では、本研究の背景として室温および高温高压における水－炭化水素混合系に関するこれまでの研究を概説し、高温高压混合流体の分光研究の意義と本研究の目的について述べている。

第2章では実験方法とスペクトルデータの処理法について述べている。分光実験に用い

た2種類の特注製作の高温高压セル(最高動作温度/圧力:673 K/100 MPa および 773 K/200 MPa)を中心とする実験装置と試料について述べ、ついで水の赤外吸収強度から水の濃度を見積るための内部電場の効果と分子吸収強度に対する水素結合効果を考慮にいった経験式を提出している。

第3章では、水とベンゼンの混合流体について述べている。473–648 K, 10–35 MPa の範囲でスペクトル強度の温度・圧力依存性を解析し、ベンゼン相中の水の飽和濃度の温度・圧力マップを作成した。これを既報の相図と比較して、(a)1相臨界曲線の前後で濃度が最大となること、および、(b)3相共存曲線の延長線近傍での僅かな温度・圧力変化で濃度が急激に変化することを明らかにした。更に、ベンゼン相全体の密度をスペクトルから見積り、上記(b)によく一致する挙動を見出した。これらは、臨界曲線付近における混合流体の極めて興味深い性質である。他に、ベンゼン相中での水分子の会合平衡、水およびベンゼン分子の回転運動についても興味深い結果を得ている。以上はいずれも赤外 *in situ* 測定によって初めて得られた重要な成果である。

第4章では、水とアルキルベンゼン(トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、メシチレン)の混合流体について述べている。水–ベンゼン系と同様の赤外測定により、アルキルベンゼン相中の水の濃度を温度・圧力の関数として得た。これにより第3章で水–ベンゼン系に対して見出された濃度と密度の温度・圧力挙動が、水–芳香族炭化水素系に共通する性質であることを明らかにした。

第5章では、水と芳香族炭化水素との間の相互作用について論じている。炭化水素相中の水の OH 伸縮振動数と炭化水素のイオン化ポテンシャルとの関係を電荷移動モデルに基づく経験式によって解析した。その結果、水と芳香族炭化水素との間にジェット冷却分光法などで検出されている π -水素結合が、高温高压混合流体中でも存在することを指摘した。

第6章では、水と飽和炭化水素(*n*-ヘキサン、シクロヘキサン)の混合流体について述べている。飽和炭化水素への水の溶解度は、芳香族炭化水素に比べて小さいが、やはり加圧下温度上昇に伴って著しく増加し、水–芳香族炭化水素系と類似の水濃度の温度・圧力挙動を見出している。また、水の吸収バンドの形状から、飽和炭化水素中の水分子は、芳香族炭化水素中に比べてより自由な回転運動を行っている結論した。

第7章では、本論文の成果をまとめている。

以上の研究成果は、水と炭化水素の高温高压混合流体の分子レベルでの構造と運動を初めて解明したものであり、基礎から応用にいたる広範囲の研究分野の今後の発展に大いに寄与するものである。また本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が北海道大学博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。