

学 位 論 文 題 名

Spectroscopic Study of Water and Water-Benzene Mixtures
at High Temperatures and Pressures

(高温高圧における水および水-ベンゼン混合物の分光研究)

学位論文内容の要旨

水は、臨界点 (647 K, 220 bar) を超えると、気体と液体の特徴を合わせ持つ超臨界水と呼ばれる状態となる。近年、基礎研究から工業的応用までの多方面で亜臨界水・超臨界水が注目されている。しかし、亜臨界水・超臨界水の物性と分子レベルでの構造との相関については未知の点が多く残されている。また、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、亜臨界から超臨界状態に至る高温高圧下では相互溶解度が著しく増加し、ついには水と炭化水素が任意の割合で混ざり合い均一な相を形成する。このような水-炭化水素混合物に関しては、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応用研究が行われている。また、石油精製および石油化学プラントの設計と運用に重要である混合系の相平衡などの熱物性研究は広く行われている。一方、分子レベルでの基礎研究はこれまでほとんど報告されていなかったが、最近の研究から、水-炭化水素系の相互溶解度、および混合状態の分子レベルでの研究には赤外分光による *in situ* 測定が有効であることが分かってきた。しかし通常の高圧セルの光路長では水の吸収が強すぎるため水相の測定は困難であり、これまでの研究では炭化水素相の測定に限られていた。

そこで本研究では近赤外分光法に着目し、水、および水-ベンゼン混合物の水相とベンゼン相の両相の高温高圧 *in situ* 測定を行った。近赤外分光法を用いる利点は、水の赤外 OH 伸縮基音遷移に比べて、OH 伸縮倍音遷移の吸収強度が約 2 桁小さいため、通常のセルの光路長でも測定が容易であるということと、水の水素結合状態の変化によるモル吸収強度の変化が小さいため、広い温度・圧力範囲で定量的測定ができることである。

得られたスペクトルから、高温高圧水の水素結合状態について論じた。ついで、水-ベンゼン混合物中の水とベンゼンの濃度を決定し、水-ベンゼン系の相互溶解度、更に、臨界域近傍における異常な体積挙動について論じた。

本論文は 8 章で構成される。

第 1 章は序論として、超臨界水を含む高温高圧水及び高温高圧下での水-炭化水素混合流体の研究の現状、そして、本論文の目的と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の処理方法、さらにモル吸収強度とバンドの 1 次モーメントの求め方について述べた。実験の概要は次の通りである。セルは耐圧耐腐食性の

Hastelloy C276 を材料として依頼製作し、窓材には無色サファイアを用いて、0.30 mm と 1.46 mm の光路長のものを用いた。分光器には光源と検知器を近赤外用に変えた Perkin Elmer system 2000 FTIR 分光器を用いて、温度範囲 373-673 K、圧力範囲 10-400 bar で水及び水-ベンゼン混合流体の近赤外スペクトルを測定した。実験で得られた透過スペクトルから、空のセルをリファレンスとして吸光度を求めた。近赤外領域では、水の OH 伸縮倍音遷移とベンゼンの CH 伸縮倍音遷移が観測される。また、水-ベンゼン混合流体の水相の低温域については、JASCO V-550 紫外分光器を用いて、ベンゼンの $\pi - \pi^*$ 遷移を測定した。

第3章では水の近赤外スペクトルについて述べた。

観測された水の OH 伸縮倍音吸収スペクトル形状の温度・圧力変化を調べたところ、超臨界状態でも水分子が比較的自由に回転していることが分かった。このように、形状に回転構造を残しているスペクトルに対しては、水素結合情報を得るための通常のバンド分解法は有効ではない。そこで本研究では、水素結合状態によって水の OH 伸縮倍音遷移のモル吸収強度が変化することに着目し、バンド全体の積分強度からモル吸収強度を求めた。その結果、高温の低密度気体状態では、モル吸収強度が圧力上昇と共に直線的に減少することが分かった。この勾配から水の 2 量体形成のエンタルピーを 15 ± 3 kJ/mol と見積った。また、種々の温度・圧力のモル吸収強度を密度に対してプロットすると、良い近似で一本の線に乗ることが分かった。これは、水素結合状態が密度だけで決まり、温度にはほとんど依存しないことを示している。次に、水素結合状態のもう一つの尺度と成り得る吸収バンドの 1 次モーメント（バンドの重心）を求め、モル吸収強度との間に良い相関があることを見出した。これにより、混合物中の水の積分強度から水の濃度を求めることができる。

第4章では水-ベンゼン混合系の水相の近赤外測定について述べた。水とベンゼンの吸収帯の積分強度から水相中の水とベンゼンの濃度を求めた。水の濃度は第3章で求めた相関関係から、またベンゼンの濃度は同じ温度圧力の純ベンゼンの吸収バンドとの積分強度比から見積り、水相、及び高温における均一相中のベンゼンのモル分率を求めた。ベンゼンのモル分率は、548 K 以下では圧力依存性はほとんど見られなかった。一方、高温域では圧力の減少とともにベンゼンのモル分率が顕著に増加した。

得られた濃度から水相の体積挙動を調べたところ、水-炭化水素混合系の炭化水素相の *in situ* 赤外分光で報告されていると同様の、混合による異常体積膨張が水相中でも確認できた。更に、この体積膨張は水の気液平衡曲線近傍で特に大きくなることを明らかにした。

第5章では水相の紫外測定について述べた。498 K 以下の低温では、水相へのベンゼンの溶解度が小さく、ベンゼンの近赤外バンドの定量測定が困難であった。そのため、水相中のベンゼンの紫外吸収バンドを測定し、常温常圧時の吸収バンドとの積分強度比からベンゼンの濃度を求めた。ベンゼン濃度は、温度上昇と共に顕著に増加し、圧力増加と共に緩やかに増加した。

第6章ではベンゼン相の近赤外測定について述べた。ベンゼン相中の水のモル分率は温度上昇とともに顕著に増加し、圧力増加によって緩やかに増加した。ベンゼン相の体積挙動は、水相の結果と同様の傾向を示した。これらの結果は、既報の *in situ* 赤外分光測定の結果と概略一致した。

第7章では水-ベンゼン混合流体の相互溶解度と混合による異常体積膨張について論じた。

2相領域では、ベンゼン相への水の溶解度が、水相へのベンゼンの溶解度に比べて1桁以上大きいことが分かった。その相互溶解度の非対称性を溶媒和モデルによって考察したところ、溶媒相に溶質が入るための空孔形成エネルギーの差(分子の大きさの違い)によるものであると考えられる。次に、混合による体積変化とベンゼンのモル分率との関係を調べたところ、同じ温度圧力ではベンゼンのモル分率が小さいほど体積膨張の割合が大きいことが分かった。例えば、573°、100 bar、ベンゼンのモル分率0.18においては、混合に伴う体積の膨張率は700%にもなる。これは、水相に少量の超臨界ベンゼンが溶解することによって、水相の状態が液体様から気体様になるためと考えられる。

第8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 田 中 皓

副 査 教 授 武 田 定

副 査 教 授 中 原 純一郎

学 位 論 文 題 名

Spectroscopic Study of Water and Water-Benzene Mixtures at High Temperatures and Pressures

(高温高压における水および水-ベンゼン混合物の分光研究)

高温高压状態の水は室温の水とは大きく異なった性質を示し、通常疎水性物質とされている炭化水素の良溶媒となり、他方、電解質を溶解する能力は低下する。例えば、水とベンゼン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、570 K、200 bar 以上の温度と圧力では任意の割合で混じりあって均一相を形成する。このような混合系は基礎化学の立場から興味深いばかりでなく、石油精製プラントの設計・管理、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でも重要で、相図などの熱力学的研究が国内外で活発に進められている。一方、分子レベルでの基礎研究はこれまで殆ど報告されていなかったが、最近、赤外 *in situ* 分光により分子レベルでの混合状態に関する興味深い知見が得られ始めている。しかし、赤外領域では水の吸収が強すぎるため水リッチ相（以下水相と記す）の測定は困難で、これまでは炭化水素リッチ相（炭化水素相）の測定に限られていた。そこで本研究では近赤外分光法に着目し、水、および水-ベンゼン混合物の水相とベンゼン相の両相について高温高压 *in situ* 測定を行い、水素結合状態、相互溶解度、および臨界域近傍での混合による異常体積挙動について論じた。

本論文は 8 章から構成されている。第 1 章では、序論として高温高压状態の水および水-炭化水素混合系に関するこれまでの研究を概説し、*in situ* 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。分光実験に用いた特注製作の高温高压セルを中心とする実験装置および実験手順について説明し、次いで水とベンゼンのそれぞれの近赤外吸収帯のモル吸収強度の求め方について述べている。

第 3 章では、水の近赤外スペクトル測定について述べている。スペクトル形状の温度・

圧力依存性を調べ、673 K, 400 bar の超臨界状態でも、かなりの割合の水分子が自由に回転していることを見いだした。さらに、高温低密度の気体状態でのモル吸収強度が圧力上昇とともに直線的に減少することを明らかにし、その勾配から水の2量体形成のエンタルピーとして 15 ± 3 kJ/mol を得た。また、モル吸収強度の密度依存性から、水の水素結合状態が近似的に密度だけで決まり、温度には殆ど依存しないと結論した。さらに、近赤外吸収バンドの一次モーメントがモル吸収強度と良い相関を示すことを見だし、これを用いて混合物中の水の濃度を求める方法を提案した。

第4章では水-ベンゼン混合系の水相の近赤外測定について述べている。水とベンゼンのそれぞれの近赤外吸収帯の積分強度から、水とベンゼンの濃度を求め、種々の温度圧力における混合物中のベンゼンのモル分率を見積った。548 K 以下の温度では、ベンゼンのモル分率は圧力に殆ど依存しないが、高温域では圧力の減少とともに顕著に増加することを明らかにした。また水とベンゼンの濃度から水相の密度を見積もり、臨界域近傍で混合による異常体積膨脹が生じていることを見いだした。

第5章では、水相の紫外測定について述べている。498 K 以下の低温では、ベンゼンの近赤外バンド強度の定量測定が困難であった。そのため、ベンゼンの π - π^* 遷移による紫外吸収帯を測定し、水相中のベンゼンの濃度を見積もった。

第6章ではベンゼン相の近赤外測定について述べている。ベンゼン相中の水のモル分率は温度上昇とともに顕著に増加し、圧力上昇によって緩やかに増加した。また、ベンゼン相の体積挙動は水相と同様の傾向を示した。これらの結果は、既報の赤外基本振動領域の測定による結果と概略一致するものである。

第7章では、水とベンゼンの相互溶解度、および混合による異常体積膨脹について論じている。2相領域では、ベンゼン相への水の溶解度が、水相へのベンゼンの溶解度に比べて1桁以上大きいことが分かった。この溶解度の非対称性を溶媒和モデルによって考察し、空孔形成エネルギーの違いによるものであると結論した。混合による体積変化は、一定温度・圧力ではベンゼンのモル分率が小さいほど体積膨脹の割合が大きいことを明らかにした。例えば、573 K, 100 bar, ベンゼンのモル分率 0.18 においては、混合による体積膨脹率は 700% にもなる。これは、水相に少量の超臨界ベンゼンが溶解することで、水相の状態が液体類似から気体類似に変化するためと結論した。

第8章では本論文の研究成果をまとめている。

以上の研究成果は、亜臨界・超臨界状態における水の分子レベルでの構造と運動、および水-ベンゼン混合物の相互溶解度と体積挙動を近赤外 *in situ* 測定によって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。