

ゆらぎからみた超臨界 CO₂-CH₃OH 混合系の構造

(千葉大学大学院融合科学研究科) ○加瀬駿介、田中良忠、西川恵子

【緒言】

単成分系における気液共存線には、高温高压側に終点があり、この終点を臨界点と呼ぶ。臨界点よりも高温高压側にある状態を超臨界状態と呼び、様々な特徴的物性を示すことから、基礎研究はもとより多様な応用がなされている。

我々の研究室では、超臨界流体を特徴付けるパラメーターとして“ゆらぎ”を採用し、単成分系については、ゆらぎと物性との関係を明らかにしてきた¹⁾。今回は、超臨界流体に少量の添加物を加えると特定の物質に対する溶解度が変化するエントレーナー効果²⁾に着目し、ゆらぎの観点から調べてみることにした。

ここでの“ゆらぎ”とは、密度ゆらぎ S_{NN} と濃度ゆらぎ S_{CC} を指す。密度ゆらぎは、分子分布の不均一さを反映した物理量であり、分子が均一に分散していれば小さな値を、分子集合体の形成などによって分子分布に不均一が生じると大きな値をとる。一方、濃度ゆらぎは、二成分系で定義され、混合状態の不均一さを指し示す物理量である。二種の分子が互いに入り混じっていれば濃度ゆらぎは小さくなり、逆に、同一分子だけで集まるような混合状態をとる場合は濃度ゆらぎが大きくなる。また、二成分系におけるこれらゆらぎは等温圧縮率、部分モル体積 v および小角 X 線散乱強度から求めることができる。

さらに、混合系の密度ゆらぎ・濃度ゆらぎから Kirkwood-Buff のパラメーター³⁾を求めることで、混合系における成分の密度ゆらぎ⁴⁾を分離することができる。先述した混合系の密度ゆらぎは、二成分系における両成分の分子分布を反映しているため、成分の挙動を知ることはできないが、こうして成分へと分離することで、混合系における各成分の分子分布を評価することができる。

【実験】

対象とするサンプルは、工業的な応用がなされている超臨界 CO₂ をベースとし、これに対して CH₃OH を 5% (w/w) 程度加えた混合系を選んだ。この混合系はクロマトグラフィーや、抽出の分野で実際に利用されている。実験条件としては、CH₃OH 5% に当たるモル分率 $x_{CO_2} = 0.93$ 、温度は臨界温度より 4% 高い 321.8 K、圧力範囲は 9 - 15MPa とした。

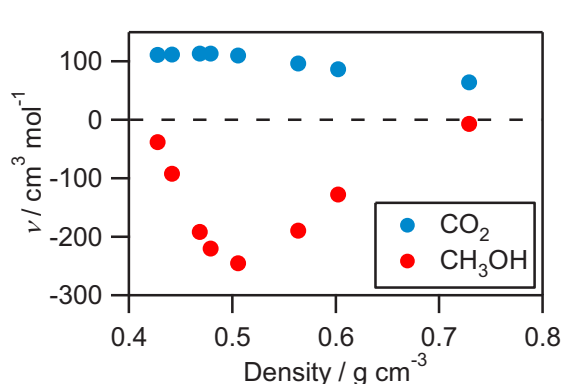


Fig. 1 Partial molar volume vs. density

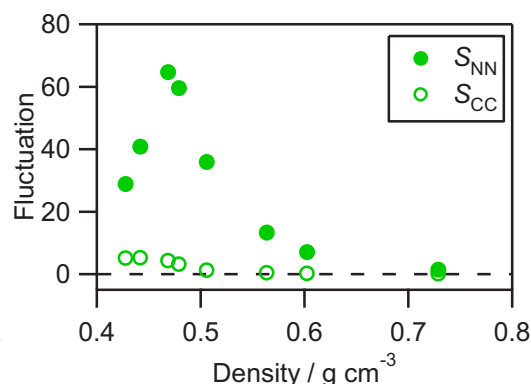


Fig. 2 Fluctuations of mixture vs. density

以上の系に対して小角 X 線散乱測定および密度測定を行った。X 線散乱測定は、放射光共同利用施設 Photon Factory 内の BL-15A にて行い、波長は $\lambda = 0.150$ nm、測定した角度範囲は散乱パラメーター $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$ で $0.2 - 2$ nm⁻¹ である。密度測定は我々の研究室にて振動管式密

度計を用いて行った。密度の圧力微分より等温圧縮率を求めた。並行して、同じ温度、圧力範囲において $x_{\text{CO}_2} = 0.90, 0.95$ についても密度測定を行い、密度の濃度微分より CO_2 と CH_3OH の部分モル体積 v をそれぞれ求めた。以上の結果から混合系の密度ゆらぎ・濃度ゆらぎを求めた。次いで、Kirkwood-Buff のパラメーターを算出し、成分の密度ゆらぎを分離した。

【結果と考察】

密度測定より求めた部分モル体積 v を Fig. 1 に示す。測定した範囲内で CH_3OH の部分モル体積が負の値を示した。これはこの範囲内では、超臨界 CO_2 - CH_3OH 混合系に CH_3OH を加えると系の体積が減少することを表し、 CH_3OH の凝集が引き起こされていることを意味する。

次に、得られた等温圧縮率と部分モル体積および X 線散乱強度から混合系の密度ゆらぎ・濃度ゆらぎを求めた。その結果を Fig. 2 に示す。また、比較のため、当研究室によって得られた同じ換算温度 $T_r = 1.04$ における他の超臨界系の密度ゆらぎ・濃度ゆらぎの極大値を Tab. 1 に示す。超臨界 CO_2 - CH_3OH 混合系が大きな密度ゆらぎ、濃度ゆらぎを持つことがわかる。また、部分モル体積の極値を与える密度近辺で密度ゆらぎが極値をとっていることから、凝集によって分子分布に不均一が生じ、密度ゆらぎが増加したと考えることができる。

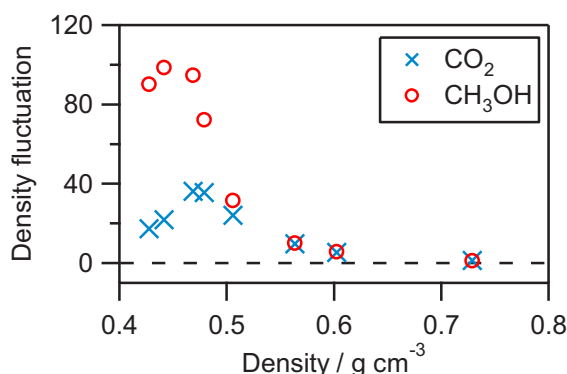


Fig. 3 Fluctuations of components vs. density

Tab. 1 (Mole ratio in the brackets)

Maximum at $T_r = 1.04$	S_{NN}	S_{CC}
CO_2	12	-
Xe-Kr mixture (0.50:0.50)	17	0.3
CO_2 - CHF_3 mixture (0.75:0.25)	12	1.5
CO_2-CH_3OH mixture (0.93:0.07)	64	5.2

さらに、以上で得られた混合系の密度ゆらぎ・濃度ゆらぎを用いて Kirkwood-Buff のパラメーターを計算し、混合系における各成分の密度ゆらぎを分離した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 および Fig. 3 より、 CO_2 の密度ゆらぎが極大値を取る辺りで混合系の密度ゆらぎも極大値をとっていることがわかる。これは、成分比から明らかなように、数の上で圧倒的な CO_2 の分子分布の変化が混合系全体へほとんど支配的な影響を与えていると考えることができる。一方 CH_3OH は非常に大きな密度ゆらぎを持ち、 CH_3OH の密度ゆらぎの極大値の位置は混合系における濃度ゆらぎの極大値の位置と大体一致する。大きな密度ゆらぎをもつことは分子分布の疎密が大であることを示すので、 CH_3OH が局所的に集合することによって系全体の CH_3OH と CO_2 の混ざり具合に不均一が生じ、濃度ゆらぎの増加をもたらしたと考えることができる。また、超臨界 CO_2 - CH_3OH 混合系において CH_3OH 分子間に水素結合が形成されている⁵⁾ことがわかっており、他の系に比べて混合系の密度ゆらぎ、濃度ゆらぎおよび CH_3OH 成分の密度ゆらぎが大きな値を示すのは、水素結合による影響が大きいと考えられる。

【参考文献】

- 1) K. Nishikawa *et al*, *Chem. Phys. Lett*, **316**, 238 (2000)
T. Morita *et al*, *J. Chem. Phys*, **124**, 124519 (2006) など
- 2) E. Ruckenstein and I. Shulgin, *Fluid Phase Equilib*, **180**, 345 (2001)
- 3) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys*, **19**, 774 (1951)
- 4) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett*, **132**, 50 (1986)
- 5) J. L. Fulton, G. G. Yee, and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8327 (1991)