

高温高压水-トルエン-塩化ナトリウム混合流体の赤外分光研究 (北大院理) 古高誠也・神裕介・○井川駿一

【序】水と炭化水素の相互溶解度は常温常圧下では非常に小さいが、加圧下温度上昇に従って顕著に増加する。更に、高温高压水-炭化水素混合流体に塩を加えた、高温高压水-炭化水素-塩混合流体は化学工学、地球科学などの分野で注目されている [1, 2]。しかし、分子レベルでの水の溶存状態の知見はほとんど得られていない。そこで、高温高压水-炭化水素混合流体における塩の添加効果を調べるために、温度 473 ~ 573 K、圧力 100 ~ 350 bar のトルエン相と水相が共存する領域において、水-トルエン-塩化ナトリウム混合流体の赤外スペクトルを測定した。

【実験】 H_2O と D_2O のモル比 1 : 20 の混合物に塩化ナトリウムを加えたものを試料水溶液とし、塩化ナトリウムの濃度 0 ~ 1 M、温度 473 ~ 573 K、圧力 100 ~ 350 bar の範囲でトルエンに溶解させて赤外スペクトルを測定した。Fig. 1 は水-トルエン混合系の相図である [3, 4]。実線は二相臨界曲線及び液液気-三相平衡曲線を示している。この相図から、測定範囲はトルエン相と水相が共存する二相領域に相当していることがわかる。また、上記の試料水中の H_2O 、 HDO 、 D_2O の存在比は 1 : 40 : 400 となる。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、圧力で測定したトルエン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。

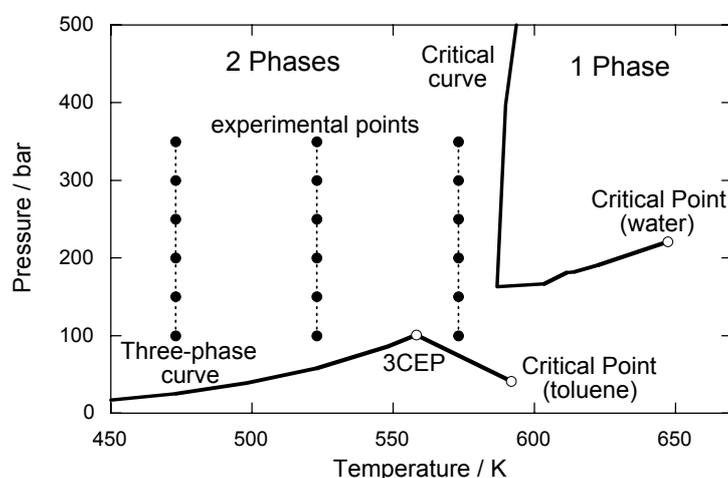


Fig. 1 Phase diagram of water-toluene mixtures.

【結果及び考察】 Fig. 2 は 200 bar でのトルエン中の HDO の赤外吸収スペクトルを示す。これを見ると、温度上昇に従って OH 伸縮領域の吸収強度が増加していることがわかる。これはトルエン相中の水の濃度が増加することを示している。また、水相に塩化ナトリウムを添加すると、吸収強度が減少することがわかる。3900 cm^{-1} 付近の D_2O の結合音の吸収バンドも同様の傾向を示す。また、473 K では 3640 cm^{-1} 及び 3580

cm⁻¹ 付近にそれぞれ単量体と水素結合会合体に帰属できるピークと肩が現れているが、温度上昇と共にそれらが融合していく様子がわかる。これは温度が上昇するにつれて水の回転運動エネルギーが大きくなり、水素結合の生成・解裂の周期が短くなるためだと考えられる [5]。Fig. 3は赤外 OH 伸縮バンドの積分強度を圧力に対してプロットしたものである。これを見ると、3CEP（三相臨界終点）よりも低温領域では、温度上昇と共に積分強度が増加するが、圧力依存性はわずかで、若干減少していることがわかる。一方、3CEP

よりも高温領域では温度依存性に加えて、三相平衡曲線の延長線上で顕著な圧力依存性が見られる。水相への塩化ナトリウムの添加によって、積分強度が最大約 60%に減少することが見いだされた。すなわち、水相に塩が存在することによって、トルエン中の水の溶解度が減少することを示している。これはイオン-水分子間の相互作用が水-水分子間の相互作用よりも強いので、水分子が水相からトルエン相に移動し難くなる（水相の化学ポテンシャルの減少）ためと考えられる。

【参考文献】

- [1] G.M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, (2002) 845.
- [2] Th. Michelberger and E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, (1990) 1134.
- [3] Z. Alwani and G.M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73** (1969) 294.
- [4] K. Chandler, B. Eason, C.L. Liotta and C.A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (1998) 3515.
- [5] S. Furutaka, H. Kondo and S. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, (2001) 1775.

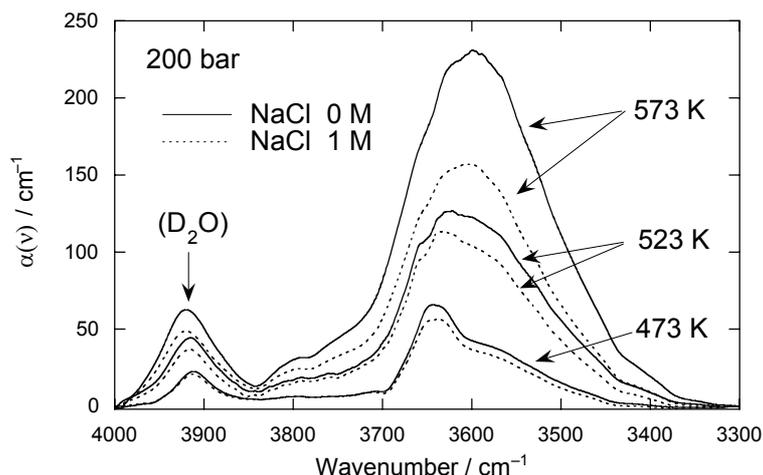


Fig. 2 Infrared OH stretching absorption of HDO in toluene.

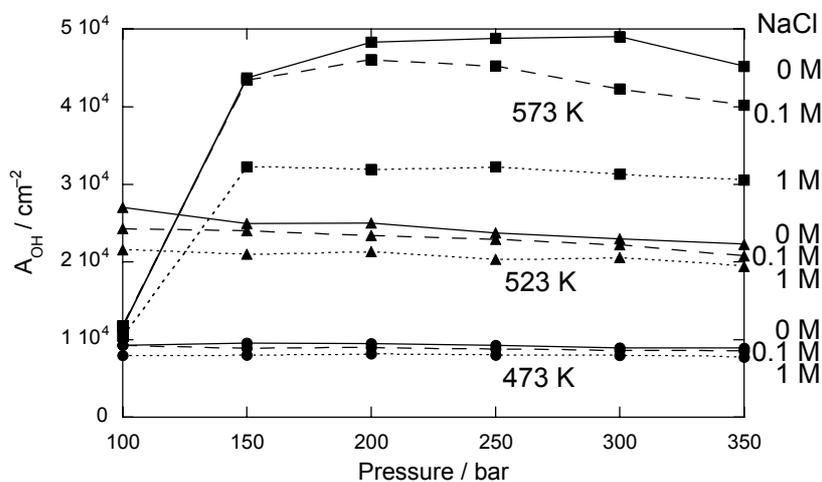


Fig. 3 Band intensities of water in toluene.