

超臨界 CO₂-CH₃OH 混合系の不均一構造に関する研究

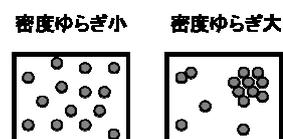
○加瀬駿介、田中良忠、西川恵子(千葉大院融合)

[緒言]

超臨界状態は高拡散性・低粘度・不均一な分子分布といった特徴を持ち、多様な応用が期待できる溶媒として注目されている。超臨界流体に第二の溶媒を加えると特定の溶質に対する溶解度が大きく変化する事が報告[1]されており、この変化はエンレーナー効果と呼ばれているが、その原理については不明な点が多い。原理解明によってさらなる効率化が期待される。

[実験]

対象は超臨界 CO₂ に、エンレーナーとして CH₃OH を 5 wt% 添加した混合系とし、温度は換算温度 $T_r = 1.04$ とした。これらの条件において、各成分の密度ゆらぎの観点から分子分布と混合状態の評価を行った。ここで、密度ゆらぎは分子分布の不均一さを反映した物理量で、分子が均一に分散していると小さな値を示す(右図)。これまでの研究で neat な超臨界流体では、密度ゆらぎが極大をとると多くの物性もまた特異点をとることが見出されている[2]。混合系においても、各成分の密度ゆらぎと物性の密接な関連性が推測される。密度ゆらぎは等温圧縮率、部分モル体積、小角 X 線散乱強度によって求めることができる。



[結果と考察]

得られた各成分の密度ゆらぎの密度依存性を図 1 に示す。比較のため、同じ換算温度にある neat な CO₂ の密度ゆらぎも示した。

CH₃OH 成分の密度ゆらぎが非常に大きいことがみてとれる。当該混合系において、CH₃OH 分子同士が水素結合することによって分子分布が不均一になり、密度ゆらぎが増加したと考えられる。

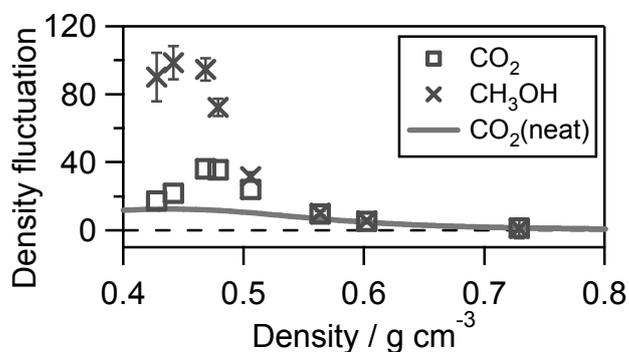


図1 成分のゆらぎの密度依存性

CO₂ 成分の密度ゆらぎが neat な CO₂ のそれよりも増加していることが示されている。これは CH₃OH と CO₂ の間に相互作用が働いていることを意味しており、当該混合系で CH₃OH の部分モル体積が負になったこととも合致する。

[展望]

分光学的手法を用いて、現時点で曖昧な相互作用に関する知見や考察を深める。また、非極性または非プロトン性のエンレーナーについても同様に考察を行い、比較をすることでより効果的に働くエンレーナー条件を探す。

[参考文献]

- [1] M. Johansen and G. Brunner, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 431 (1995)
- [2] K. Nishikawa and T. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 238 (2000)