

液化プロパン + アルコール混合系の誘電物性に対する アルコールアルキル鎖の影響

日大生産工 (院) ○小柴 侑輔, 日大生産工 保科 貴亮,
マレーシア工科大 辻 智也, 日大生産工 日秋 俊彦

1. 緒言

揮発性を有する液化ガスと極性を有するアルコールの混合溶媒は、溶媒組成の変化に応じて、極性と揮発性を制御できる分離溶媒としての利用が期待できる。

これまで当研究室では、液化ガス + アルコール混合溶媒に、噴霧剤として用いられるジメチルエーテル (DME) とエタノールの混合系を提案しており、DME + エタノール混合系の誘電物性¹⁾や相平衡²⁾に関する研究が報告されている。本研究では、DME よりもさらに極性が低いプロパンを用いて、303.2 K、2 MPa における液化プロパン+アルコール混合系の複素誘電スペクトルを測定した。解析により得られた誘電物性と誘電物性に対する過剰量を求め、それらのプロパン組成依存性および混合系の誘電物性に対するアルコールアルキル鎖の効果について報告する。

2. 実験

本実験で用いた実験装置は既報³⁾の通りである。複素誘電スペクトルは周波数変化法を用いて測定し、周波数範囲を 0.5 ~ 18 GHz とした。温度は 303.2 (± 0.1) K、圧力は完全液相状態を保つため 2.0 (± 0.1) MPa とした。同軸プローブの校正には、誘電物性値(静誘電率 ϵ_0 、誘電緩和時間 τ_d) が既知である空気、メタノール (99.8 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製)、エタノール (99.5 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製)を用い、校正に用いた物性値を Table 1 に示した。周波数無限大における誘電率 ϵ_∞ は Eq. (1) に示す Lorentz-Lorenz 式によって推算した。

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3} \quad (1)$$

この式における M はモル質量 [kg mol⁻¹]、 ρ は密度 [kg m⁻³]、 N_A はアボガドロ数 [mol⁻¹]、 α は分極率体積 [m³] を表す。試料は容積 100 cm³ の全面可視型ガラスセルを用いて、重量法により調製した。プロパン (99.9 wt%, 高千穂化学工業株式会社製) は、ガラスセルを

Table 1 Dielectric properties for calibration at 303.2 K.

	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	31.8 ^{a)}	1.76	45.93 ^{b)}
Ethanol	23.8 ^{a)}	1.90	143 ^{b)}

a) Ref.4, b) Ref.5

液体窒素で冷却しながら充填した。配管内を脱気後高圧シリンジポンプ (ISCO 社製, 260D) にガラスセルを接続し、高圧容器内に試料を送液しながら測定圧力に調圧した。

高圧容器内の圧力はひずみゲージ (KYOWA 社製, PG-100KU) を用いて測定し、圧力および温度が安定してから 30 分以上放置したのち、ネットワークアナライザを用いて複素誘電スペクトルを 5 分間隔で 6 回測定した。

複素誘電スペクトル $\epsilon(\omega)$ [-] は Eq. (2) に示す単相 Debye 式に回帰し、静誘電率 ϵ_0 [-]、誘電緩和時間 τ_d [ps] をパラメータとして非線形最小二乗法により求めた。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_d} \quad (2)$$

この式における ω は角周波数 [rad s⁻¹]、 j ($=\sqrt{-1}$) は虚数である。

3. 結果および考察

303.2 K、2 MPa におけるプロパン + アルコール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d のプロパン組成依存性をそれぞれ Fig. 1 に示した。 ϵ_0 はいずれの混合系においてもプロパンの組成の増加に伴って単調に減少し、プロパン高組成側における ϵ_0 はアルコールの種類にほとんど依存しないことがわかった。一方、 τ_d はいずれの混合系においても極大をとり、アルコールアルキル鎖が短くなるほど、 τ_d が極大となる組成はプロパン高組成側にシフトした。

Effect of alcohol Alkyl chains on the Dielectric Properties
for Propane + Alcohol Liquid Mixtures
Yusuke KOSHIBA, Taka-aki HOSHINA,
Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

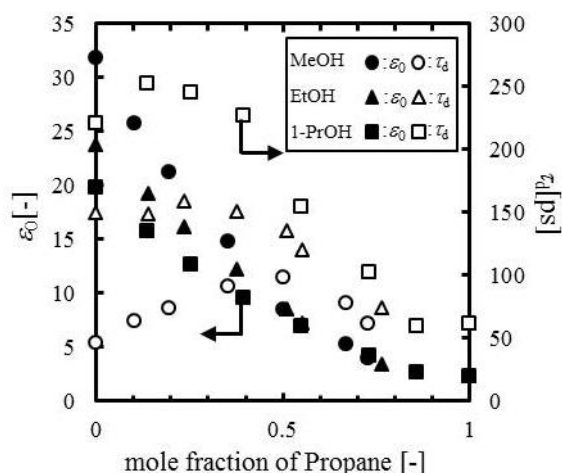


Fig. 1. Propane composition dependence of the static dielectric constants and dielectric relaxation times for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

一般に ϵ は溶液の双極子モーメントの配向性を、 $1/\tau_d$ は溶液中の双極子モーメントの運動性を表す。本研究によって得られた 303.2 K、2 MPa におけるプロパン + アルコール混合系の過剰誘電率 ϵ^E と誘電緩和時間の逆数に対する過剰量 $(1/\tau_d)^E$ を算出し、理想混合からの偏倚と双極子-双極子相互作用に基づく溶液構造について調べた。303.2 K、2 MPa におけるプロパン + アルコール混合系の ϵ^E と $(1/\tau_d)^E$ のプロパン組成依存性を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。 ϵ^E はいずれの混合系も全組成において負に偏倚したことから、溶液中の双極子モーメントの配向性は減少することが示唆された。 $(1/\tau_d)^E$ はプロパン + メタノールおよびプロパン + エタノール混合系では全組成において負に偏倚したが、プロパン + 1-プロパノール混合系で、プロパン高組成側で正に偏倚する傾向を示した。アルコール高組成側では、プロパンが混合することによって、アルコール分子間の水素結合性ネットワークの形成が阻害され、配向性が減少すると考えられる。また、アルコールのアルキル鎖周りにプロパンが配向することによって、アルコール分子がかさ高くなり、運動性が減少すると考えられる。プロパン高組成側では、アルコール分子同士の双極子-双極子相互作用が減少し、プロパンとアルコール分子間での斥力的な相互作用の寄与が増大するため、双極子モーメントの配向性は減少し、運動性が増加すると考えられる。アルコールアルキル鎖は、アルコールとプロパンの親和性に大きく影響しており、双極子モーメントの配向性の減少は、いずれの組成でもアルキル鎖が長いほど小さくなり、アルコール高組成側での運動性の減少は、エタノールと1-プロパノールに比べて、アルキル鎖が短く水素結合性が最も強いメタノールが大きくなることが示唆された。また、プロパン高組成側では、アルキル鎖が長いほど運動性は増加することが示唆された。

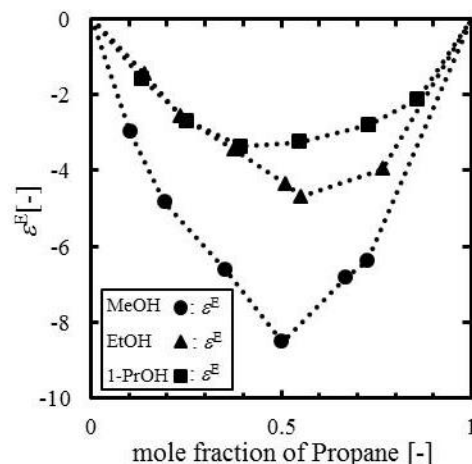


Fig. 2. Propane composition dependence of the excess dielectric constants for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

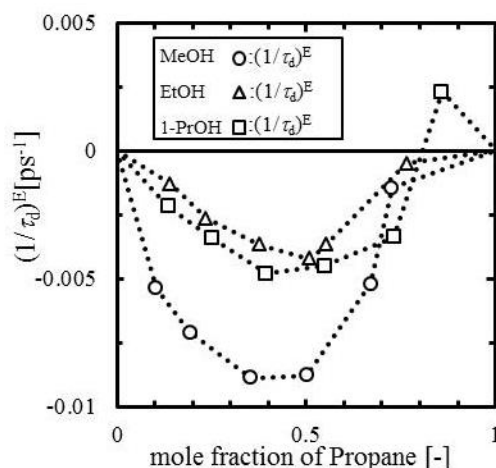


Fig. 3. Propane composition dependence of the excess inverse dielectric relaxation times for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

4. 結言

本研究では 303.2 K、2 MPa におけるプロパン + アルコール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d のプロパン組成依存性を調べた。誘電物性に対する過剰量より、混合系の溶液構造に寄与する双極子モーメントの配向性と運動性の変化は、アルキル鎖の長さによって異なることが示唆された。

参考文献

- 1) K. Sato. et al., 第 47 回学術講演会, P-60 (2014).
- 2) D.Yokoi et al., 分離技術年会 2015, S1-P3 (2015).
- 3) T. Hoshina et al., *Kagakuougakuronbunshu*, **39**, 267-271 (2013).
- 4) W. Dannhauser et al., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058-3066 (1964).
- 5) K. Claus et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **37**, 1294-1304 (2005).