

303.2 K における液化ジメチルエーテル + エタノール + 水混合系の誘電物性

日大生産工 (院) ○小泉 翔平, 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

当研究グループでは、これまで ジメチルエーテル(以後 DME と記す。)+ エタノール¹⁾、プロパン + エタノール²⁾ のように、液化ガス + 有機溶媒混合系を分離溶媒として提案してきた。これらの混合系は、一方を液化ガスとすることで揮発性の制御ができ、組成変化によって極性が制御できることが利点として挙げられる。本研究では、極性に着目し、制御範囲拡大を目指すために、アルコールよりも高極性である水を第三成分として用いて、303.2 K, 1 MPa における液化 DME + エタノール + 水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それに対する過剰量を求め、それらの DME 組成依存性について報告する。

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 1.0 (±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)、水 (ADVANTEC RFD240NA から精製) 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 は体積分極率 [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。DME (99.8 wt%, 小池化学株式会社製) は、ガラスセルを液体窒素で冷却し

ながら蒸留によって充填した。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 7 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。

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)}
Water	76.6 ^{c)}	1.76	7.11 ^{d)}

a) Ref. 4, b) Ref. 5, c) Ref. 6, d) Ref. 7.

3. 結果および考察

303.2 K、1 MPa における DME + エタノール + 水混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d の DME 組成依存性をそれぞれ Fig. 1 に示した。いずれの混合系においても ϵ_0 および τ_d は DME の組成の増加に伴って単調に減少した。一般に ϵ_0 は溶液中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指標となる。本研究によって得られた 303.2 K、1 MPa における DME + エタノール + 水混合系の静誘電率と誘電緩和時

Dielectric properties of dimethyl ether + ethanol + water
liquid mixtures at 303.2 K

Shohei KOIZUMI, Taka-aki HOSHINA,
Tomoya TSUJI, and Toshihiko HIAKI

間よりエタノール + 水混合系を擬一成分とみなし、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 Eq. (3), (4) より算出し、理想混合からの偏倚と溶液中の双極子-双極子相互作用について調べた。

$$\varepsilon^E = \Delta\varepsilon = \varepsilon_{0,m} - \sum x_i \varepsilon_i \quad (3)$$

$$(1/\tau_d)^E = \Delta(1/\tau_d) = (1/\tau_d)_m - \sum x_i (1/\tau_d)_i \quad (4)$$

この式における添え字 m は混合系、 i は各成分を示す。303.2 K、1 MPa における DME + エタノール + 水混合系の ε^E と $(1/\tau_d)^E$ の DME 組成依存性を Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ示した。 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し、水組成の増加に伴い、配向性はさらに減少することが示唆された。 $(1/\tau_d)^E$ は、DME + エタノール混合系では、全組成において負に偏倚する傾向を示した。一方、DME + エタノール + 水混合系では全組成において正に偏倚する傾向を示し、水の組成を変化させても偏倚量は大きく変化しなかったため、運動性は DME の組成に依存していることが示唆された。DME はエタノールに対して相溶性を示すのに対し水に対してはわずかにしか溶けない⁸⁾。エタノール水溶液中に DME を添加すると、DME-水間の斥力的な相互作用が大きくなり、エタノールエチル基周りの水和構造が形成されにくくなると考えられる。さらに DME は水分子の約 70 % の大きさの双極子モーメントを持つ⁹⁾ ため、双極子-双極子相互作用の寄与も考えられる。DME の添加により、構造形成を阻害された水分子やエタノール分子が DME と双極子を逆平行配向するように相互作用していると考えられるが、さらなる考察が必要である。

4. 結言

本研究では、303.2 K における DME + エタノール + 水混合系の静誘電率と誘電緩和時間に対する DME 組成依存性を調べた。誘電物性の過剰量から、溶液中の双極子モーメントの配向性と運動性は DME と水またはエタノールとの親和性と双極子-双極子相互作用が寄与していることが示唆された。

参考文献

- 1) K. Sato et al., *Proceedings of the 10th ICSSIT*, AP-16 (2014).
- 2) Y. Koshiba et al., *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, **44**, 223-228 (2018).
- 3) T. Hoshina et al., *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, **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).
- 6) F. Rived et al., *J. Chem. Eng.*, **40**, 1111-1114 (1995).
- 7) K. Okada et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 9302 (1997).
- 8) H. Holldorff et al., *Fluid Phase Equilib.*, **44**, 195-209 (1988).
- 9) W. M. Haynes et al., *CRC Handbook of Chemistry and physics* 92nd. Ed., CRC Press, U.S. (2011-2012).

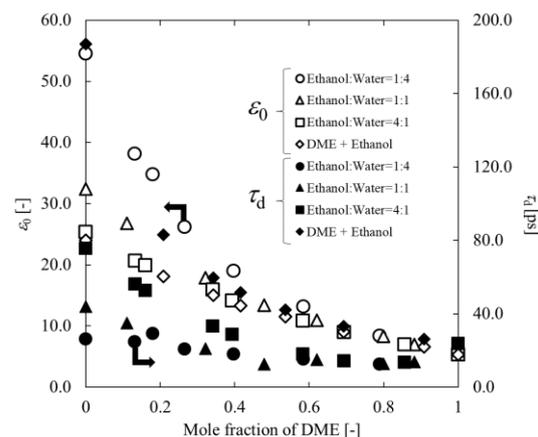


Fig. 1 DME composition dependence of the static dielectric constants and dielectric relaxation times for DME + ethanol + water mixtures at 303.2 K.

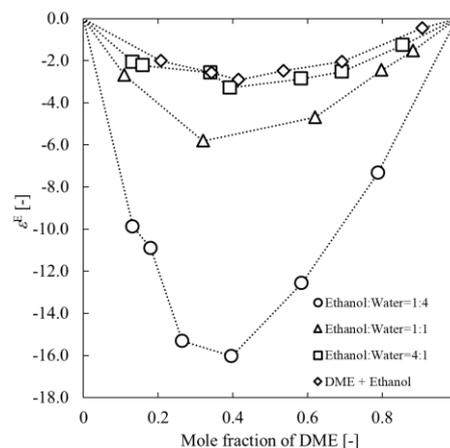


Fig. 2 DME composition dependence of the excess dielectric constants for DME + ethanol + water mixtures at 303.2 K.

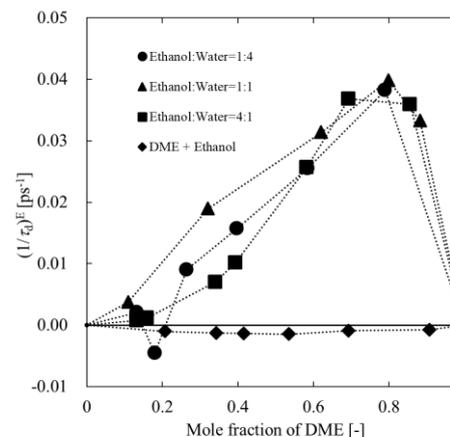


Fig. 3 DME composition dependence of the excess inverse dielectric relaxation times for DME + ethanol + water mixtures at 303.2 K.