

液化プロパン+エタノール混合系の誘電物性に対する温度効果

日大生産工 (学部) ○小柴 侑輔, 日大生産工(院) 佐藤 和範
日大生産工 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦

1 緒言

プロパンは常温で、蒸気圧が 0.97 MPa¹⁾ と揮発性を有するが、加圧により容易に液化することができる。液化したプロパンの静誘電率は常温で 1.48²⁾ と小さく低極性である。一方、エタノールはプロパンよりも極性が大きく、静誘電率は 24.3³⁾ であり、両親媒性を有することからアルカロイドなどの薬理活性物質の分離精製溶媒として用いられている。極性と両親媒性を有するエタノールと、低極性であり、高揮発性のプロパンを混合することによって、溶媒の極性と揮発性を高度に制御した分離精製溶媒としての利用が期待できる。本研究では 303.2 K および 313.2 K, 2 MPa における液化プロパン+エタノール混合系の複素誘電スペクトルを測定し、解析により得られた静誘電率および誘電緩和時間の温度依存性及びプロパンの組成依存性を調べた。

2 実験

本実験で用いた実験装置は既報⁴⁾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 ~ 2.0 GHz とした。温度は 303.2, 313.2 (± 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 [kg mol⁻¹] はモル質量、 ρ [kg m⁻³] は密度、 N_A はアボガドロ数、 α [m³] は分極率体積を表す。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。

Table 1 Dielectric properties for calibration at 303.2 and 313.2 K.

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)}
313.2 K			
	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	30.0 ^{a)}	1.75	34.4 ^{b)}
Ethanol	22.4 ^{a)}	1.92	105 ^{b)}

a) Ref.5, b) Ref.6

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 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 [rad s⁻¹] は角周波数、 j [-] は虚数である。

3 結果および考察

303.2 および 313.2 K におけるプロパン + エタノ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と温度依存性をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示した。いずれの温度でも全組成において、プロパンの組成の増加に伴って ϵ_0 は単調に減少した。また、 ϵ_0 は温度の増加に伴って減少し、プロパンの組成が高いほど温度依存性は小さくなった。一方、 τ_d はいずれの組成でも温度の増加に伴い減少し、プロパン組成 20 ~ 30 mol % において極大を示す傾向が見られた。

303.2 K におけるプロパン + エタノール混合系の静誘電率を相関するために修正 CNIBS/R-K モデル⁷⁾ Eq. (3) 式を用いた。

Temperature effect on the dielectric properties
for propane + ethanol liquid mixtures
Yusuke KOSHIBA, Kazunori SATO, Taka-aki HOSHINA,
Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

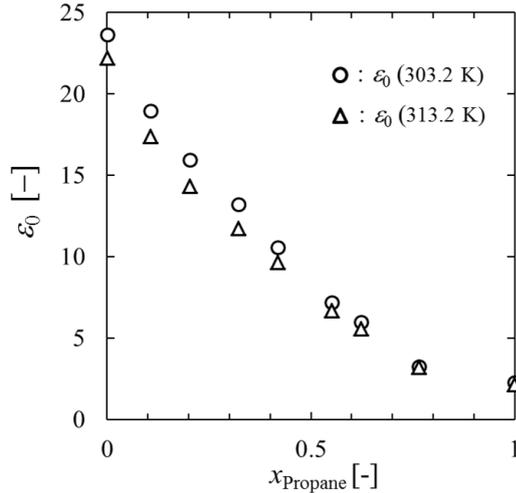


Fig. 1. Propane composition dependence of static dielectric constants ϵ_0 for propane + EtOH liquid mixtures at 303.2 and 313.2 K.

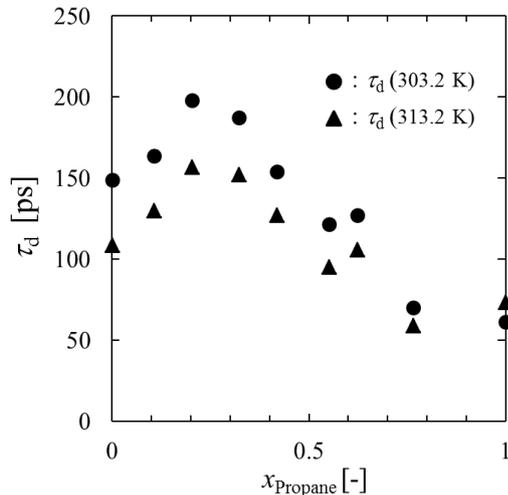


Fig. 2. Propane composition dependence of the dielectric relaxation times τ_d for propane + EtOH liquid mixtures at 303.2 and 313.2 K.

$$\ln \epsilon_{\text{mix},T} = \phi_{\text{propane}} \ln \epsilon_{\text{EtOH},T} + \phi_{\text{EtOH}} \ln \epsilon_{\text{propane},T} + \phi_{\text{propane}} \phi_{\text{EtOH}} \sum_{j=0}^2 \left[\frac{A_j (\phi_{\text{propane}} - \phi_{\text{EtOH}})^j}{T} \right] \quad (3)$$

ここで $\epsilon_{\text{mix},T}$, $\epsilon_{\text{propane},T}$, $\epsilon_{\text{EtOH},T}$ [-] は、プロパン+エタノール混合系、プロパン、エタノールの静誘電率、 ϕ_{propane} , ϕ_{EtOH} [-] はプロパン、エタノールの体積分率、 T [K] は測定温度、 A_j [K] はモデル定数である。特に A_j は Eq. (3) においてパラメータとし、非線形の最小二乗法により決定した。関連した結果と 303.2 K, 1 MPa における ジメチルエーテル (DME) + エタノール混合系の静誘電率を Fig. 3 に示し比較を行った。本研究で得られたパラメータ A_j を Table 2 に示した。比較を行った結果、プロパン + エタノール混合系の ϵ_0 が小さな値をとった。また、プロパン+エタノール混合系に対する ϵ_0 の組成依存性の相関による AAD は 3.47 % となり、DME + エタノール混合系よりも大きな値となった。

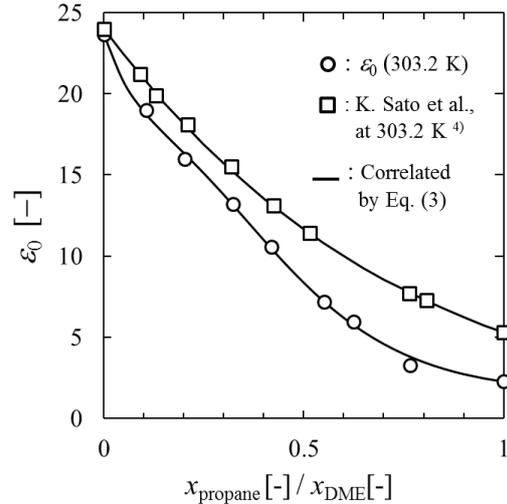


Fig. 3. Correlation of composition dependence of static dielectric constants ϵ_0 for propane + EtOH liquid mixture and for DME + EtOH liquid mixture at 303.2 K.

Table 2 Correlation Coefficient A_j and AAD for propane + EtOH at 303.2 K, 313.2 K, 2MPa.

T [K]	303.2 K			AAD[%]
	A_0 [K]	A_1 [K]	A_2 [K]	
303.2	-509.0	-25.7	-479.2	3.47

4 結言

本研究では、303.2 および 313.2 K におけるプロパン + エタノール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d に対するプロパン組成依存性および温度依存性を調べた。いずれの温度においても ϵ_0 はプロパンの組成の増加に伴い減少し、また、全組成において温度の増加に伴い減少した。 τ_d は温度の増加に伴い減少し、プロパン組成 20 ~ 30 mol % において極大を示す傾向が見られた。303.2 K におけるプロパン+エタノール混合系の ϵ_0 と DME + エタノール混合系の先行の研究と比較したところ、いずれの組成でもプロパン+エタノール混合系の ϵ_0 が小さな値をとった。修正 CNIBS/R-K モデルでプロパン + エタノール混合系の ϵ_0 の組成依存性を相関した結果、AAD は 3.47 % となり、DME + エタノール混合系よりも大きな値となった。

参考文献

- 1) Bruce.E.Poling et al., "THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS" FIFTH EDITION, 7.5. 2) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Ed.; edited by W.M.Haynes (CRC Press, Boca Raton, 2011).
- 3) K. R. Srinivasan et al., *J. Chem.* **4**, 7 (1975).
- 4) K. Sato et al., ICSST 14, AP-16 (2014).
- 5) Dannhauser, W. and J. W. Bahe, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058-3066 (1964).
- 6) K. Claus et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **37**, 1294-1304 (2005).
- 7) A. Jouyban et al., *Int. J. Pharmaceutics.*, **264**, 353-360 (2004).
- 8) Vargaftik, N. B., "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases: Pure substances and Mixtures" 2nd Ed. Hemisphere Publishing Corp., U. S. 412 (1983).
- 9) P. Petong et al., *J. Phys. Chem.* **103**, 6114-6121, (1999).