

1,4-dioxane 水溶液の諸物性値への水の液体構造の影響と推算法に関する研究

小 嶋 高 良

要 旨

100°C 以下の工場排熱など低品位熱エネルギーの回収・有効利用は、CO₂ 排出削減の観点からも緊急の研究課題である。その対応策の一つとして、大気圧 (101.325 kPa) 下で低い沸点を持つ熱媒体の開発が望まれている。

報告者らは水になじみやすく、幅広い混合モル分率 $X_c = 0.6 \sim 0.825$ (水: 第一成分) において共沸組成 $X_c = 0.625$ とほぼ同じ気液組成を持ち、かつ共沸点約 353 K とほぼ同じ沸点を持つ 1,4-dioxane 水溶液に着目し、低沸点熱作動媒体としての諸物性、熱ならびに運動量の諸特性について研究している。

1,4-dioxane 水溶液中の両成分の存在状態については、富永らはラマン分光分析法により、1,4-dioxane 水溶液中では単分子状態の 1,4-dioxane と水が水素結合することなく均一に混合していることを示した。

また、報告者らは ¹⁷O-NMR 化学シフト法により、1,4-dioxane が水の分子間に働く水素結合を切断し水の液体構造を変化させる、ならびに 1,4-dioxane 水溶液中では、モル分率により液体構造の異なる水と、単分子状態の 1,4-dioxane が結合することなく、互いに独立して均一に混合していることを示した。

その後、報告者らは 1,4-dioxane 水溶液中に生成する単分子状態の水が LiBr·2H₂O の水への溶解性を高める可能性があるとの考えで、その溶解度向上と機構について検討し、LiBr-1,4-dioxane 水溶液と 1,4-dioxane 水溶液をペアとした作動媒体が吸収式冷凍サイクルに高い適格性を持つことを示した。

本論文は、開発作動媒体ペアを用いる吸収式冷凍サイクルの計画設計に必要な 1,4-dioxane 水溶液の諸物性値の把握と 1,4-dioxane 水溶液中の両成分の存在状態に基づくその推算法の確立を目的とした。

推算法の確立においては、前記した 1,4-dioxane-H₂O 系混合液の示す「1,4-dioxane が水の分子間に働く水素結合を切断し水の液体構造を変化させる、ならびに 1,4-dioxane 水溶液中では、モル分率により液体構造の異なる水と、単分子状態の 1,4-dioxane が結合することなく、互いに独立して均一に混合している」の特性から、混合液の物性値は、単純混合モデルのそれぞれ単成分の物性値のモル分率の平均値として近似できるとの考えから、推算値と実測値との検証を踏まえながら、従来のような複雑な混合液の物性値の推算法の考えから脱却し、今までにない簡便で単純で妥当な誤差範囲内で十分現場で実用可能な推算法の考察・確立を遂行した。

学位記番号と学位: 第 18 号, 博士 (工学)

授与年月日 : 平成 16 年 3 月 20 日

授与時の所属 : 八戸工業大学機械情報技術学科・助教授

以下、本論文の各章の要旨を述べる。

第1章は、本研究の目的の一つである二成分の混合液体の諸物性値の推算法について調査報告した。

- 1) 主に、分子構造の強い影響を受ける粘度とその推算法を調査し、水溶液の粘度の複雑な濃度依存性は溶質濃度の変化にともなう水の液体構造の変化に起因していると考えられることを述べた。
- 2) また、「混合液粘度の理論」にしたがって混合液の粘度について解説し、主な各種推算式、特徴等を分類・整理した。
- 3) その他の代表的な物性値として、密度と表面張力に関しても、主な各種推算式、特徴等を分類・整理した。

第2章は、開発作動媒体ペア (LiBr-H₂O-1,4-dioxane 溶液, 1,4-dioxane 水溶液) の組成成分である水 (H₂O) と 1,4-dioxane (C₄H₈O₂) の純成分の諸物性値および特性・特質について検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 水は、正規液体ではなく遷移温度を有し、水素結合による液体構造を有することを示す。
- 2) 1,4-dioxane は、正規液体で温度依存性のない液体構造を持ち、水素結合による 1,4-dioxane の構造化はないと考えられる。

第3章は、大気圧下で、温度 293~343 K (10 K 毎) の 1,4-dioxane 水溶液の密度、動粘度、表面張力のモル分率依存性を測定し、水溶液の密度、動粘度、表面張力の実験式について検討し、以下の結論を得た。

- 1) 単純混合モデルによる水溶液を基準とする体積収縮率のモル分率依存性の平均値より、任意の温度、 X_c における水溶液の密度の実験式を得た。
- 2) 実験式(3')による密度の実測値に対する差異は、最大 0.113% (343 K, $X_c=0.8$)、平均 0.023% 以内である。
- 3) 水と 1,4-dioxane の実測動粘度を結ぶモル分率平均線と任意の動粘度との差を無次元化することにより、任意の温度、 X_c における水溶液の動粘度の実験式を得た。
- 4) 実験式 (10) による動粘度の実測値に対する差異は、最大 8.192% (293 K, $X_c=0.9$)、平均 1.795% 以内である。
- 5) 1,4-dioxane の実測表面張力を基準とし、水の実測表面張力に対する任意の実測表面張力を無次元化することにより、任意の温度、 X_c における水溶液の表面張力の実験式を得た。
- 6) 実験式 (13') による表面張力の実測値に対する差異は、最大 1.757% (293 K, $X_c=0.6$)、平均 0.645% 以内である。

第4章は、1,4-dioxane 水溶液の定圧蒸発熱とそのモル分率依存性を計算または測定し、それらの結果と既報の蒸発熱データを比較検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 気液平衡計算ソフトと気液平衡実験で計算・測定した気液平衡圧力、温度より算出した蒸発熱 ($L_{Ds}(X_c)$, $L_{Hm}(X_c)$) の平均差異は、2.07% である。
- 2) 気液平衡計算ソフトで算出した蒸発熱 $L_{Ds}(X_c)$ と示差走査熱量天秤 (TG-DSC) により測定した蒸発熱 $L_m(X_c)$ との平均差異は、5.88% である。
- 3) TG-DSC により全量蒸発から測定した蒸発熱 $L_m(X_c)$ と蒸発量 1 mg 毎の積算蒸発熱量と積算試料蒸発量との関係の近似式から算出した蒸発熱 $L_{mc}(X_c)$ との平均差異は、3.35% である。

- 4) 単純混合モデルの両成分のモル分率の平均値として算出した蒸発熱 $L_s(X_c)$ と $L_{Ds}(X_c)$, $L_m(X_c)$ との平均差異は, 2.55%, 3.41% である。
- 5) H_2O -1,4-dioxane 混合液の混合状態を実験結果・既報 3) 4) より, 正規液体の混合として取り扱いでき, 既報データと妥当な誤差範囲内で一致する単純混合モデルは, 蒸発熱を両単成分の蒸発熱のモル分率の平均値として簡便に推算できる。
- 6) H_2O -1,4-dioxane 混合液は, 液中で両組成成分は正規液体として混合していて, X_c によらず液組成とほぼ同じ組成を保って蒸発が行われ, 気相の組成ガスも完全ガスの混合と考えられる。

第 5 章は, 第 4 章の結果より, H_2O -1,4-dioxane 混合液の混合状態を, 二成分の正規液体の混合状態とする単純混合モデルとして取り扱うことにより, 密度, 粘度, 表面張力を両単成分の物性値のモル分率の平均値として簡便に推算できることから, 以下の結論を得た。

- 1) 単純混合モデルに基づき, 水溶液中の水の密度を計算できる。
- 2) 無次元化したモル分率依存性の平均値より, 任意のモル分率, 温度における水溶液中の水の密度を推算できる。
- 3) 次元解析を応用することにより得られた推算式により, 任意の X_c , 温度における, 水溶液中の水の粘度を推算できる。
- 4) 次元解析を応用することにより得られた推算式により, 任意の X_c , 温度における, 水溶液中の水の表面張力を推算できる。

第 6 章は, 第 3 章, 第 4 章, 第 5 章における水溶液中の水の液体構造についての考察を受けて, さらに水溶液中の水の液体構造について検討した結果, 以下の結論を得た。

- 1) 水溶液中の水は, $X_c=0.4$ において分子間距離が最小となる。
- 2) 1,4-dioxane の添加により水素結合が切断され, 水の液体構造の小型化が進み, それにともなって体積の縮小, 密度の変化が起こると考えられる。
- 3) 水溶液中の水分子間の相互作用力は, $X_c=0.4$ 付近を最大として凹の形をとる。
- 4) 1,4-dioxane により水素結合を切断された水分子が, 水分子で形成する水素結合ネットワークの空隙に入り込むためである。水の液体構造は, 分子間距離の減少により構造の再構成が行なわれていると考えられる。
- 5) 水の液体構造の遷移モル分率は $X_c=0.83, 0.6, 0.35, 0.2$ 付近と考えられる。
- 6) 1,4-dioxane 水溶液中で, 五員体構造が最も安定的に存在するためには, 五三配位体の構造モデルが考えられ, 1,4-dioxane 間に水素結合が無いことが報告されていることから, 五三配位体は正規液体と考えられる。
- 7) 量論的に $X_c=0.625$ で, 水溶液中の 1,4-dioxane と水はすべて五三配位体と考えられる。
- 8) 五三配位構造モデルによる水溶液中の水の密度 $\rho_w(X_{PTW}, T)$ のモル分率依存性は, 第 5 章で推算した水溶液中の水の密度 $\rho_w(X_c, T)$ のモル分率依存性の変化の傾向とほぼ同じで, 最大 1.443%, 平均 1.042% 以下と小さいことから, 水と 1,4-dioxane の間に水素結合はないと考えられる。
- 9) 1,4-dioxane 水溶液中の両成分の液体構造と存在状態は表 6-2 のように要約できる。

第 7 章は, 報告者らが開発した新吸収媒体を用いる吸収式冷凍サイクルの計画設計に必要な, $LiBr-H_2O$ -1,4-dioxane 系新吸収媒体の諸物性値を, 本論文の研究結果より推算し, 実測値との比較・検証を試みた結果, 以下の結論を得た。

- 1) 開発新吸収媒体の密度の推算値と従来吸収媒体の密度の文献値との差異は、最大 -2.47% 、最小 -2.21% 、平均 -2.34% である。
- 2) 開発新吸収媒体の密度の推算値と実測値との差異は、最大 10.50% 、最小 4.33% 、平均 7.33% である。
- 3) 開発新吸収媒体の定圧比熱の推算値と従来吸収媒体の定圧比熱の文献値との差異は、最大 -7.87% 、最小 -0.02% 、平均 -3.64% である。
- 4) 開発新吸収媒体の比エンタルピーの推算値と従来吸収媒体の比エンタルピーの文献値との差異は、最大 -4.99% 、最小 -4.97% 、平均 -4.98% である。
- 5) いずれの推算値も、従来吸収媒体より吸収剤としてより望ましい値を示し、実測値とも妥当な誤差範囲内で一致し、十分現場で実用に耐え得る簡便な推算法として検証できたと思われる。

第8章は、本論文の結論として、各章の総括をまとめた。

主指導教員 高橋燦吉

Study on the Effect of Liquid Structure of Water on the Physical Properties of 1,4-dioxane Aqueous Solution and its Estimation Method

Koryo KOJIMA

Abstract

The recovery and utilization of low-quality energy sources such as heat discharged from plants at 100°C or less is an urgent subject of research in light of reducing CO₂ emissions. Development of a thermal medium with a low boiling point under atmospheric pressure (101,325 kPa) is hoped-for as a measure for addressing this issue.

Focusing on 1,4-dioxane aqueous solution, which has high affinity with water and has a gas-liquid composition that is almost the same as the azeotropic composition of $X_c=0.625$ and a boiling point that is almost the same as the azeotropic point of about 353 K in a wide range of mixture mole fractions of $X_c=0.6-0.825$ (primary component: water), the authors have been studying its physical properties as a low-boiling-point thermal working medium as well as heat and momentum characteristics.

Regarding the state of both components of 1,4-dioxane aqueous solution, Tominaga et al. used Raman spectrometry to show that uniform mixing of single-molecule-state 1,4-dioxane and water in a solution occurs without any hydrogen bonds formed between them.

Using the ¹⁷O-NMR chemical shift method, the authors showed that 1,4-dioxane broke hydrogen bonds between water molecules to alter the liquid structure of water and that in 1,4-dioxane aqueous solution, water with a different liquid structure due to the mole fraction and 1,4-dioxane in single-molecule state were not coupled, but were independent of each other and uniformly mixed.

Later, on the assumption that single-molecule-state water generated in the 1,4-dioxane aqueous solution might increase the solubility of LiBr · 2H₂O in water, the authors examined the increase in solubility and involved mechanisms and found that LiBr-1,4-dioxane aqueous solution and 1,4-dioxane aqueous solution used in combination are suitable as a working medium for an absorption-type refrigeration cycle.

This paper is aimed at determining the various physical properties of 1,4-dioxane aqueous solution necessary for the design and planning of absorption-type refrigeration cycle using the newly developed pair of working media and establishing an estimation method for them based on the state of existence of both components of 1,4-dioxane aqueous solution.

From the aforementioned properties of 1,4-dioxane-H₂O mixture, that 1,4-dioxane breaks hydrogen bonds between water molecules to alter the liquid structure of water, and that in 1,4-

dioxane aqueous solution, water with a different liquid structure due to the mole fraction and 1,4-dioxane in single-molecule state are not coupled but are independent of each other and uniformly mixed, it was considered possible to approximate the physical properties of the mixture by averaging the physical property values for each component of the simple mixture model according to the mole fraction. Consequently, by getting out of conventional complex methods of estimating the physical properties of liquid mixtures and verifying the estimates and measured values, the authors devised and established a novel, simple estimation method that can be used in the field within reasonable error margins.

The following present the summary of each chapter of this paper.

Chapter 1 discusses a method of estimating the various physical properties of a two-component mixture solution, which is an objective of the present study.

1) Mainly viscosity, which is significantly affected by molecular structures, and a method of estimating it were studied, and results showed that the complex concentration-dependence of viscosity of an aqueous solution was considered due to the change in the liquid structure of water associated with the change in the solute concentration.

2) The viscosity of the mixture solution was discussed according to the "Theory of Mixture Solution Viscosity," and various major estimation formulae and their characteristics were classified.

3) Various major estimation formulae and their characteristics were also classified for other representative physical properties such as density and surface tension.

Chapter 2 discusses the various physical properties and characteristics of water (H_2O) and 1,4-dioxane ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), which are components of the newly developed pair of working media (LiBr- H_2O -1,4-dioxane solution and 1,4-dioxane aqueous solution). The following conclusions were obtained.

1) Water is not a normal liquid, but has a transition temperature, indicating that it has a liquid structure due to hydrogen bonds.

2) 1,4-dioxane is a normal liquid and has a liquid structure that is not temperature-dependent, and is considered to have no structuring due to hydrogen bonds.

Chapter 3 discusses the mole-fraction-dependence of density, kinematic viscosity and surface tension of 1,4-dioxane aqueous solution under atmospheric pressure at 293-343 K (at 10 K intervals), and their empirical formulae. The following conclusions were obtained.

1) An empirical formula for the density of the aqueous solution at an arbitrary temperature and X_c was obtained from the mole-fraction-dependent means of volumetric shrinkage rates based on the aqueous solution of a simple mixture model.

2) The difference between the density from empirical formula (3') and measured values was 0.113% (343 K, $X_c=0.8$) at the largest and 0.023% or less on average.

3) An empirical formula for the kinematic viscosity of the aqueous solution at an arbitrary temperature and X_c was obtained from the nondimensional values for the difference between the mean mole fraction line connecting measured water and 1,4-dioxane kinematic viscosity and arbitrary kinematic viscosity.

4) The difference between the kinematic viscosity from empirical formula (10) and measured values was 8.192% (293 K, $X_c=0.9$) at the largest and 1.795% or less on average.

5) An empirical formula for the surface tension of the aqueous solution at an arbitrary temperature and X_c was obtained from the nondimensional values for arbitrary measured surface tension against the measured surface tension of water based on the measured surface tension of 1,4-dioxane.

6) The difference between the surface tension from empirical formula (13') and measured values was 1.757% (293 K, $X_c=0.6$) at the largest and 0.645% or less on average.

Chapter 4 discusses the constant-pressure evaporation heat of 1,4-dioxane aqueous solution and its mole-fraction dependence. As a result of comparison of the results obtained and existing evaporation heat data, the following conclusions were obtained.

1) The mean difference of the evaporation heat [$L_{Ds}(X_c)$, $L_{Hm}(X_c)$] calculated from the gas-liquid equilibrium pressure and temperature calculated and measured using gas-liquid equilibrium software and a gas-liquid equilibrium experiment was 2.07%.

2) The mean difference between the evaporation heat $L_{Ds}(X_c)$ calculated using the gas-liquid equilibrium software and the evaporation heat $L_m(X_c)$ measured using a differential scanning calorimetric balance (TG-DSC) was 5.88%.

3) The mean difference between the evaporation heat $L_m(X_c)$ measured with a TG-DSC by total evaporation and the evaporation heat $L_{mc}(X_c)$ calculated from an approximation equation representing the relation between cumulative evaporation calories per mg of evaporation and sample cumulative evaporation was 3.35%.

4) The mean difference between the evaporation heat LS (X_c) calculated as the mole fraction mean for both components of the simple mixture model, and $L_{Ds}(X_c)$ and $L_m(X_c)$ is 2.55% and 3.41%, respectively.

5) The mixing state of H₂O-1,4-dioxane mixture solution can be handled as a mixture of normal liquids from the experiment results and previous reports^{3),4)}, and for a simple mixture model that is consistent with existing data within reasonable error margins, its evaporation heat can be simply estimated as the mole fraction mean for evaporation heat of both components.

6) Both components of H₂O-1,4-dioxane mixture solution are mixed in the solution in normal-liquid state and undergo evaporation while maintaining almost the same composition as the liquid composition regardless of X_c values, indicating that the gas phase is also a mixture of perfect gases.

From the results in Chapter 4, the density, viscosity and surface tension of H₂O-1,4-dioxane mixture solution can be simply estimated as the mole fraction means for the physical properties of both components by handling the solution as a simple mixture model in which the two components are mixed in normal-liquid state. The following conclusions are described in Chapter 5.

1) The density of water in the aqueous solution can be calculated based on a simple mixture model.

2) The density of water in the aqueous solution at arbitrary mole fraction values and temperatures can be estimated from the nondimensional mole-fraction-dependent mean.

3) The viscosity of water in the aqueous solution at arbitrary X_c values and temperatures can be estimated from the estimation equation obtained by applying dimensional analysis.

4) The surface tension of water in the aqueous solution at arbitrary X_c values and temperatures can be estimated from the estimation equation obtained by applying dimensional analysis.

Chapter 6 further discusses the liquid structure of water in aqueous solution based on the discussions in Chapters 3, 4 and 5. The following conclusions were obtained.

1) The intermolecular distance of water in aqueous solution is the smallest at $X_c=0.4$.

2) Addition of 1,4-dioxane may result in the breakage of hydrogen bonds and downsizing of the liquid structure of water, leading to associated volumetric reduction and density change.

3) The interaction between the molecules of water in the aqueous solution takes a concave form with the maximum at $X_c=0.4$.

4) This is because water molecules resulting from the breakage of hydrogen bonds due to 1,4-dioxane enter the gaps in the hydrogen bond network consisting of water molecules. The liquid structure of water seems to be restructured as a result of the reduction in intermolecular distance.

5) The transition mole fractions of the liquid structure of water seem to be about 0.83, 0.6, 0.35 and 0.2.

6) A 5 : 3 coordinated structure model was proposed as the most stable five-membered structure in 1,4-dioxane aqueous solution and reported to have no hydrogen bonds between 1,4-dioxane molecules, so the 5 : 3 coordinated structure seems to be a normal liquid.

7) Theoretically, all 1,4-dioxane and water in the mixture solution seem to be in 5 : 3 coordinated structure form at $X_c=0.625$.

8) Because the mole-fraction-dependence of the density of water, $\rho_w(X_{PTW}, T)$, in aqueous solution in accordance with the 5 : 3 coordinated structure model shows almost the same variation as that of the density of water, $\rho_w(X_c, T)$, in aqueous solution estimated in Chapter 5 with a maximum of 1.443% and a mean of 1.042% or less, there seems to be no hydrogen bonds between water and 1,4-dioxane.

9) The liquid structure and existence state of both components of 1,4-dioxane aqueous solution are summarized in Table 6-2.

The physical properties of a new LiBr-H₂O-1,4-dioxane absorption medium, which are necessary for the design and planning of an absorption-type refrigeration cycle using a new absorption medium developed by authors, were estimated from the study results described in this paper and the estimates were compared with measured values. Chapter 7 presents the following conclusions.

1) The difference between the estimated value for the density of the new absorption medium and the referenced density value for a conventional absorption medium was a maximum of -2.47%, a minimum of -2.21% and a mean of -2.34%.

2) The difference between the estimated value for the density of the new absorption medium and measured values was a maximum of 10.50%, a minimum of 4.33% and a mean of 7.33%.

3) The difference between the estimated value for the specific heat at constant pressure of the new absorption medium and the referenced value for specific heat at constant pressure of a conventional absorption medium was a maximum of -7.87% , a minimum of -0.02% and a mean of -3.64% .

4) The difference between the estimated value for the specific enthalpy of the new absorption medium and the referenced value for specific enthalpy of a conventional absorption medium was a maximum of -4.99% , a minimum of -4.97% and a mean of -4.98% .

5) All the estimated values for the newly developed absorption medium were preferable to the referenced values for a conventional absorption medium, and they were consistent with the measured values within reasonable error margins, indicating that the estimation method is a simple and sufficiently practicable method.

Chapter 8 summarizes these chapters as the conclusion of the paper.

Professor (Chairperson) Sankichi TAKAHASHI