

# 微波频率下乙酸乙酯皂化反应等效介电系数的实验研究

黄卡玛, 凌小平, 杨晓庆, 赵 翔

(四川大学电子信息学院, 四川成都 610064)

**摘 要:** 微波化学研究中的关键问题之一是对化学反应过程中的介电系数进行跟踪和测量. 本文采用开槽同轴谐振探头首次测量了乙酸乙酯皂化反应对微波的反射系数, 并用遗传算法获得了微波频率下该反应的等效介电系数. 结果发现等效介电系数实部随温度的变化趋势符合 L Onsager 和 Debye 理论对极性混合溶液的描述; 等效介电系数虚部因极化损耗和欧姆损耗随温度变化而相应变化; 而等效介电系数实部随时间的变化与 L Onsager 极性混合溶液等效介电系数理论的描述相反.

**关键词:** 皂化反应; 等效介电系数; 开槽同轴线

**中图分类号:** O45 **文献标识码:** A **文章编号:** 037222112(2004)050833203

## Experimental Study on the Effective Permittivity of the $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ Saponification Reaction at Microwave Frequency

HUANG Ka2ma, LING Xiao2ping, YANG Xiao2qing, ZHAO Xiang

(School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)

**Abstract:** One of the most important studies in microwave chemistry is to obtain the effective permittivity of chemical reaction. In this paper, a new type of open-slotted coaxial line sensor was employed to measure the reflection coefficients of reaction system, and then the effective permittivity of reaction was calculated by using genetic algorithm (GA). The results show the changes of the real part of effective permittivity with time agree with L. Onsager's and Debye's theory. The relationship between the imaginary part of effective permittivity and temperature is very complicated because the polarization loss and Ohm's loss vary with temperature at the same time. The changes of the real part of effective permittivity with time are opposite to the results described by L. Onsager's theory.

**Key words:** saponification reaction; effective permittivity; open-slotted coaxial line

## 1 引言

众所周知,对于多数的化学反应提高温度可以显著提高反应速率. 由于微波对物质的高效加热特点,早在80年代初期就有化学家提出用微波加快化学反应的设想. 在随后的实验中,人们证实了这种设想. 有些化学反应在微波加热下其反应速率可以提高三个数量级,而其消耗的能量并不比传统加热方式多,因此微波在化学工业上显示了广阔的发展前景. 当前微波已被广泛应用于化学的各个领域<sup>[1]</sup>. 但是,当人们把在实验室取得的研究结果应用于大功率微波辐射下的工业生产线上时,人们遇到了预想不到的困难: (1) 由于化学反应是一个非平衡系统,其宏观等效意义下的介电系数随时间变化,在实际的大功率微波应用状态下,化学反应系统对微波的吸收和反射会出现强烈的非线性变化<sup>[2]</sup>. 有时系统对微波的吸收和反射的突然增加会烧毁反应物和毁坏大功率微波系统. (2) 在实际的工业应用中,很难获得均匀的微波加热. 上述问题的解决依赖于对微波和化学反应之间相互作用的深入研究,其

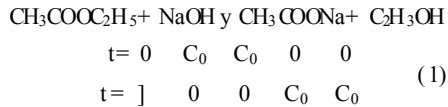
中化学反应等效介电系数的测定是一个关键问题.

人们对极性混合物等效介电系数的研究由来已久<sup>[3]</sup>,但化学反应是一个非平衡系统,到目前为止,尚没有有效的方法计算宏观等效意义下的化学反应等效介电系数. 在微波化学研究中,一些研究者简单地把化学反应系统的等效介电系数考虑成为随时间变化的混合物的等效介电系数. 本文采用典型的乙酸乙酯皂化反应来作为实验的对象,从实验上研究宏观等效意义下化学反应的等效介电系数与时间和温度的关系. 由于反应在以水为溶剂的稀溶液中进行,可以想像,其等效介电系数的实部随时间变化不明显. 为了精确测量这种随时间的弱变化,本文采用了特殊设计的开槽同轴谐振探头并首次测量了乙酸乙酯皂化反应对微波的反射系数,再用遗传算法获得了微波频率下该反应的等效介电系数. 结果发现等效介电系数实部随温度的变化趋势符合 L Onsager 和 Debye 理论对极性混合溶液的描述<sup>[4,5]</sup>; 等效介电系数虚部因极化损耗和欧姆损耗随温度变化而相应变化; 而等效介电系数实部随时间的变化与 L Onsager 极性混合溶液等效介电系数理论

论相反. 这些结果预示: 在微波化学研究中不能简单认为反应系统等效介电系数是一个随时间变化的混合物系统的等效介电系数.

## 2 反应与实验系统

实验中我们选择了典型的乙酸乙酯皂化反应来作为实验的对象. 如下是一种以水为溶剂的稀溶液中的皂化反应<sup>[6]</sup>:



上式中,  $C_0$  (mol/L) 为反应物的初始浓度. 该反应作为基础物理化学实验, 其反应机理比较清楚. 反应过程中参与导电的离子有  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  等.  $\text{Na}^+$  的浓度在反应前后没有变化, 而  $\text{OH}^-$  在不断的减少,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  在不断增加. 由于  $\text{OH}^-$  的迁移率比  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的迁移率大得多, 溶液电导率主要由  $\text{OH}^-$  的浓度确定, 因此反应的电导率随时间减小. 一般物理化学实验中正是根据这一特性来测定反应的速率. 在反应中的分子主要有  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 它们都是极性分子, 其偶极矩和光频下的折射率分别为:

$$L_{\text{H}_2\text{O}} = 61.23 @ 10^{-30} \text{ (C. m)}, \quad T_{\text{H}_2\text{O}} = 11.32$$

$$L_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 51.64 @ 10^{-30} \text{ (C. m)}, \quad T_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 11.362$$

$$L_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 61.03 @ 10^{-30} \text{ (C. m)}, \quad T_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 11.378$$

实验中的测量探头是特殊设计的. 该探头采用了开槽同轴谐振结构, 开槽的目的是将实验中由于电化学等原因产生的气泡排出探头外, 同时, 探头相对位置保持在溶液中心处, 保证测量精度. 谐振结构可以使反应系统介电系数的微弱变化在谐振频率附近被精确测量. 实验中采用了 Wiltron 37347A 微波矢量网络分析仪来测量化学反应系统的反射. 测试系统如图 1 所示.

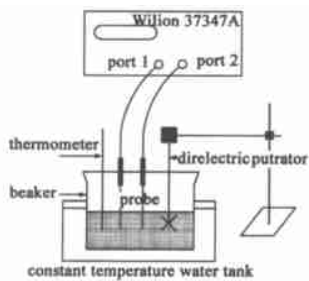


图 1 测量系统框图

实验中每 15 秒钟测量一次反射系数的幅度和相位, 测量得到的反射系数的幅度和相位再采用遗传算法进行反演, 就可以得到反应系统的等效介电系数. 对于去离子水, 测量的结果与由 Debye 方程计算的结果比较, 该测量系统对介电系数实部的精度可达 2.5%; 而对于介电系数的虚部, 精度则在 7% 左右<sup>[7]</sup>.

3 测量结果与讨论

实验中测量得到的反射系数幅度随时间变化的曲线如图 2 所示. 为了表示清楚, 图中

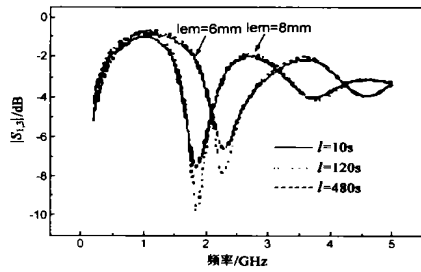


图 2 初始浓度  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ , 温度  $T = 40^\circ\text{C}$ , 反射系数的幅度随频率和时间变化曲线

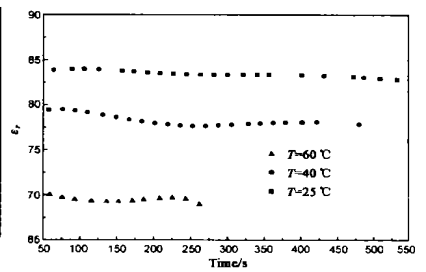


图 3  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $f = 11.82 \text{ GHz}$  时不同温度下反应系统等效介电系数实部随时间的变化

只显示了三个不同时刻的曲线. 图中  $L_{\text{en}}$  表示开槽同轴谐振结构的长度. 改变长度  $L_{\text{en}}$  可以改变探头的谐振频率. 由于不同温度下反应的时间不同, 因此总的测量时间也不同. 由测量的反射系数幅度和相位通过遗传算法反演得到的反应系统等效介电系数实部和虚部随时间变化的曲线如图 3 和图 4 所示. 而不同初始浓度下反应等效介电系数的实部和虚部随时间变化的曲线如图 5 和 6 所示.

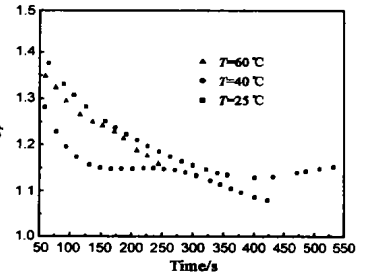


图 4  $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $f = 11.82 \text{ GHz}$  时不同温度下反应系统等效介电系数虚部随时间的变化

如果将反应系统考虑为随时间变化的极性混合溶液, 根据 Onsager 极性混合溶液介电理论<sup>[4]</sup>, 该混合物在低频下的等效介电系数满足以下公式:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_0 \sum_{i=1}^N \left( \frac{T_i^2}{T^2} + 2 \right) \frac{2P_i}{3} \frac{L_i^2}{3kT} n_i \quad (2)$$

式中  $T$  是绝对温度,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T_i$  是第  $i$  种物质在光频下的折射率,  $L_i$  是第  $i$  种物质的偶极矩,  $n_i$  是每  $\text{cm}^3$  混合物中含有的第  $i$  种物质的分子数. 而该混合物的等效介电系数与频率的关系则由 Debye 公式描述<sup>[5]</sup>.

从图 3 可以看出: 温度越高等效介电系数的实部越小, 这符合 Onsager 和 Debye 对极性混合溶液等效介电系数与温度的关系的描述. 随着时间推进, 由于反应中  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的浓度减小而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的浓度增加, 因此根据方程 (2), 反应等效

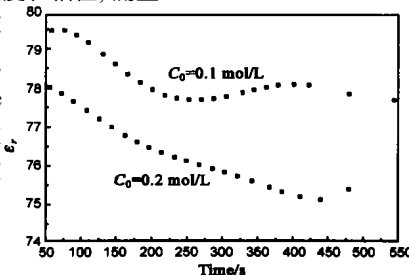


图 5 不同初始浓度下反应等效介电系数实部随时间变化的曲线

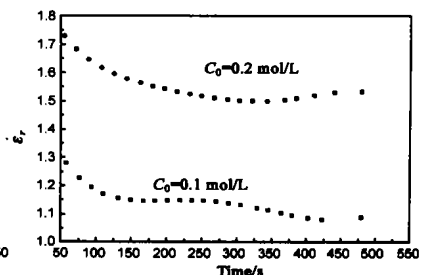


图 6 不同初始浓度下反应等效介电系数虚部随时间变化的曲线

介电系数的实部随时间应该增加,但奇怪的是测量数据则恰恰相反。此外,我们比较了相同频率下反应等效介电系数实部随时间变化的平均值与由 Debye 方程计算的去离子水等效介电系数实部<sup>[8]</sup>,结果见表 1。

表 1 反应等效介电系数实部平均值与去离子水的等效介电系数实部比较

等效介电系数实部	25e	40e	60e
	11781GHz	11820GHz	11964GHz
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	77.44	71.82	65.30
$\epsilon_{\text{reaction}}$	83.40	78.15	69.53

从表 1 可见:反应系统的等效介电系数的实部比相同频率和温度下的去离子水要高,这也不符合 L Onsager 对极性混合溶液等效介电系数的描述。

从图 4 中可以看到,等效介电系数的虚部随时间也是减小的。由于等效介电系数的虚部反映了溶液对微波的损耗,这里它主要包含两部分即极化损耗和欧姆损耗。由于反应溶液中的电导率随时间减小,溶液欧姆损耗减小,故而等效介电系数的虚部随时间也减小。然而介电系数的虚部与温度却呈复杂的关系,温度升高极化损耗会减小而欧姆损耗却变大,两种相互矛盾的变化决定了图 4 中等效介电系数的虚部与温度的变化关系。

从图 5 可以看出,浓度越高等效介电系数的实部会越小,这是由于反应系统中相对于水的低偶极矩分子增加的原因。同样,从图 6 中可以看出,浓度越高溶液电导率越高,因而等效介电系数的虚部越高。这都符合 L Onsager 对极性混合溶液等效介电系数的描述。

#### 4 结论

本文的实验结果发现稀溶液中乙酸乙酯皂化反应等效介电系数实部随温度的变化趋势符合 L Onsager 和 Debye 理论对极性混合溶液的描述;等效介电系数虚部与温度的关系比较复杂;而等效介电系数的实部随时间的变化与 L Onsager 极性混合溶液等效介电系数理论相反。

这表明:在微波化学研究中不能简单认为反应系统等效介电系数是一个随时间变化的混合物系统的等效介电系数,由 Maxwell 方程出发设计微波反应器的时候等效介电系数最好采用实际测量的数据。

#### 参考文献:

[1] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学[M].北京:科学出版社,1999.

- [2] M Chen, J W Hellgeth, E J Sicchi, T C Ward, J E Mcgrath. The microwave processability of semicrystalline polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 1993, 33(17):1122.
- [3] Sengwa R J, Abhiksha, More N M. Dielectric relaxation and molecular dynamics in poly (vinyl pyrrolidone)ethyl alcohol mixtures in pure liquid state and in nonpolar solvent[J]. Polymer. 2003, 44(8):2577-2583.
- [4] Ari Sihvola. Electromagnetic Mixing Formulas and Applications[M]. Padstow, UK: The Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [5] C J F Botcher, P Bordewijk. Theory of Electric Polarization[M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- [6] F Daniels, R A Alberty, J W Williams, C D Cornwell, P Bender, J E Harriman. Experimental Physical Chemistry [M]. 7th, edn. New York: McGraw-Hill, Inc, 1975.
- [7] Kama Huang, Xuejun Cao, Changjun Liu, Xiaobang Xu. Measurement/computation of effective permittivity of dilute solution in saponification reaction[J]. IEEE Trans. On Microwave Theory and Techniques, 2003, 51: 2106- 2111.
- [8] Francois Torres, Bernard Jecko. Complete FDID analysis of microwave heating processes in frequency-dependent and temperature-dependent media[J]. IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, 1997, 45: 108- 116.

#### 作者简介:



黄卡玛 男,1964年6月出生于重庆,教授、

博士生导师,1991年电子科技大学获得博士学位,2001年美国 Clemson 大学博士后,中国电子学会理事、会士,IEEE 高级会员,近年来主要从事电磁场仿真、微波生物医学工程和微波化学方面工作,主持 863、自然科学基金等国家项目多项,获得省部级奖励 4 项,出版专著一部,在国内外发表



凌小平 男,1977年2月出生于江西省新余市,四川大学电子信息学院 2000 级硕士研究生,研究兴趣有电磁场生物医学,微波化学等。