液化ジメチルエーテル+クロロホルム+エタノール混合系の

誘電率に対する相関および推算手法の検討

日大生産工(院) 〇佐藤 和範, 日大生産工 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦

1 緒言

液化ジメチルエーテル(以後、液化 DME と 記す。)に有機溶媒を混合することで、混合溶媒 の組成に応じて揮発性や極性を高度に制御した 分離溶媒として利用することが期待できる。こ れまで当研究室では 液化 DME + 有機溶媒混 合系の誘電物性^{1), 2), 3)}、修正 CNIBS / R-K (the combined nearly ideal binary solvent/Redlich-Kister equation)モデル4)による静誘電率の相関および 気液平衡データを用いた局所組成モデル⁵⁾ に よる静誘電率の推算について報告した。本発表 では, 既報の液化 DME + 有機溶媒混合系の誘 電物性^{2),3)}と併せて、303.2 K,1 MPa下におけ る DME + クロロホルム+ エタノール混合系 (クロロホルムとエタノールのモル比を 1:1 に固定)の誘電物性に対する組成依存性ついて 報告する。さらに、局所組成モデルによる混合 系の静誘電率の相関および推算について検討し たので報告する。

2 実験

本実験で用いた実験装置および実験手法の詳細は既報^{1). 2)}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、 $0.5 \sim 20 \text{ GHz}$ の範囲で測定した。測定温度は、 $303.2 \pm 0.1 \text{ K}$, 圧力は $1.0 \pm 0.1 \text{ MPa}$ とした。得られた複素誘電スペクトルは、単相 Debye 式に回帰し、静誘電率 abと誘電緩和時間 taをフィッティングパラメータとし非線形最小二乗法により求めた。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\omega} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\omega}}{1 + j\omega\tau_d} \tag{1}$$

3 結果および考察

303.2 K, 1 MPa下における DME + クロロホ ルム³⁾、DME + エタノール²⁾、DME + クロロ ホルム + エタノール (クロロホルム:エタノ ール=1:2³⁾および クロロホルム:エタノー ル=1:1)混合系の静誘電率の組成依存性を Fig. 1 に示した。DME + エタノール混合系の静誘 電率は DME 組成の増加に伴って減少したが、 DME + クロロホルム混合系の DME 組成依存性



Fig. 1. DME composition dependence of the static dielectric constants ε_0 for DME + chloroform, DME + ethanol and DME + chloroform + ethanol mixtures at 303.2 K and 1 MPa.



Fig. 2. DME composition dependence of effective g-factor g^{eff} for DME + chloroform, DME + ethanol and DME + chloroform + ethanol mixtures at 303.2 K and 1 MPa.

Correlation and prediction of the dielectric constants for liquefied dimethyl ether + chloroform + ethanol mixtures

Kazunori SATO, Taka-aki Hoshina, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

は小さいことが分かった。また、DME + クロ ロホルム + エタノール混合系の静誘電率の DME 組成依存性は、エタノールに対してクロロ ホルムの比率が大きい混合系ほど小さいことが 分かった。

隣接する分子間の双極子モーメントの配向を 調べるため、Kumbarkhane らのモデル[®] を用い て、混合系の有効 g-factor g^{eff} を Eq. (2) より求 めた。

$$g^{\text{eff}} = \frac{9k_{\text{B}}T}{4\pi N_{\text{A}}} \left[\sum_{i=1}^{3} \frac{\mu_i^2 \rho_i}{M_i} \phi_i \right]^{-1} \times \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$
(2)

ここで $k_{\rm B}$ [J K⁻¹] はボルツマン定数、T[K] は 測定温度、 $N_{\rm A}$ [mol⁻¹] はアボガドロ数、 μ [C m] は双極子モーメント、 ϕ [-] は体積分率、M[kg mol⁻¹] はモル質量である。添え字の *i* は各 成分を表す。各混合系の $g^{\rm eff}$ の DME 組成依存 性を Fig. 2 に示した。いずれの混合系も全組成 領域において $g^{\rm eff} > 1$ となった。また、静誘電 率の組成依存性と同様に、エタノールに対して クロロホルムの比率が大きい混合系ほど、 $g^{\rm eff}$ の DME 組成依存性が小さくなり、双極子の配 向性が静誘電率の挙動に寄与することが分かっ た。次節では双極子の配置を考慮した局所組成 モデルによる静誘電率の相関および推算につい て紹介する。

4 局所組成モデルによる相関および推算

静誘電率の DME 組成依存性に対して (3) 式 および (4) 式に示す Liu5 らの局所組成モデ ルを用いて相関した。(3) 式 は, NRTL (Non RandomTwo-Liquid) 式のアナロジーにより混合 系の双極子の分極 p を表した式である。まず、 クロロホルム + エタノール混合系に対する静 誘電率の組成依存性を (3) 式に回帰し、Giiをフ イッティングパラメータとして非線形最小二乗 法で相関した。次に、三成分混合系の静誘電率 の再現性を向上させるため、DME + クロロホ ルム+ エタノール混合系 (クロロホルム:エタ ノール=1:1)の静誘電率の組成依存性を (3) 式に回帰し、DME + エタノールおよび DME + クロロホルム混合系に対する Gii をフィッティ ングパラメータとして非線形最小二乗法で相関 した。各混合系に対する局所組成モデルによる 相関結果は Fig.1 に併記した。いずれの混合系 においても平均絶対偏差 5.6 % で静誘電率を 相関することができた。

また、極性を高度に制御するという観点から、 上記と同様の局所組成モデルを用いて、三成分 系の全組成領域において静誘電率が等しくなる 組成を結んだ線(等誘電率線)を計算し、Fig. 3 に示した。Fig. 3 より、DME 組成が少ないほ ど局所組成モデルの再現性が良好になることが 分かった。さらに、液化 DME + クロロホルム + エタノール混合系の極性は、全組成領域でエタ ノールの組成に依存していることが示唆された。



Fig. 3. Iso-permittivity line from eq. (3) for DME + chloroform + ethanol mixture at 303.2 K, 1 MPa compared to experimental data (\Box : $\varepsilon_0 = 14.5$, \bigcirc : $\varepsilon_0 = 11.1$, \blacksquare : $\varepsilon_0 = 10.5$, \bigoplus : $\varepsilon_0 = 9.4$, \triangle : $\varepsilon_0 = 7.3$, \blacktriangle : $\varepsilon_0 = 6.3$). Solid and broken lines indicate the iso-permittivity lines at 0.5 intervals.

$$p = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} \phi_i p_i + \sum_{i=1}^{n} \phi_i \left[\sum_{j=1}^{n} \frac{\phi_j G_{ji} (p_{ji} - p_j)}{\sum_{k=1}^{n} \phi_k G_{kj}} \right]$$

$$G_{ji} = \exp\left[-\alpha_{ij} \frac{\left(g_{ji} - g_{ii}\right)}{RT} \right]$$
(3)

5 結言

本研究では、DME を含む混合系の静誘電率と 有効 g-factor g^{eff} から、双極子の配向性が静誘電 率の挙動に寄与することが分かった。そのため、 各混合系の静誘電率の組成依存性に対する相関 モデルに局所組成モデルを選択し、いずれの混合 系においても平均絶対偏差 5.6 % で相関できた。 また、同様の局所組成モデルを用いて等誘電率線 を計算し、全組成領域において液化DME + クロ ロホルム + エタノール混合系の極性を把握する ことができた。

参考文献

1) T. Hoshina *et al.*, *KagakukougakuRonbunsyu*, **39**, 267-271 (2013).

2) K. Sato et al., ICSST 14, AP-16 (2014).

3) K. Sato et al., The Society of Chemical Engineers, Japan.47th Autumn meeting, H302 (2015).

4) A. Jouyban et al., Int. J. Pharmacetics., 264, 353-360 (2004).

5) Liu, J. *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **56**, 2430-2437 (2011).

6) Kumbharkhane, A. C et al. J. Solution. Chem., 22, 219 (1993).