

量子化学計算を利用した高圧気液平衡の推算*

本 城 政 稔**

三 島 健 司***

藤 原 道 弘**

Estimation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Using
Quantum Chemistry Calculation

Masatoshi HONJO**, Kenji MISHIMA*** and Michihiro FUJIWARA**

High pressure vapor-liquid equilibria for methanol + naphthalene and methanol + 1-naphthole systems were predicted by Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state with an excess Gibbs free energy (G^E) type mixing rule using information from the conductor-like screening model for real solvents (COSMO-RS) method. COSMO-RS method was used to calculate activity coefficients of the mixtures. NRTL equation was adopted as an activity coefficient model in G^E type mixing rule. The interaction parameters in NRTL equation were determined with the activity coefficients calculated by COSMO-RS method. The modified Huron-Vidal mixing rule (MHV1) and SRK equation of state were chosen as the G^E type mixing rule and the cubic equation of state, respectively. It was found that the prediction method proposed here can represent the phase behavior of the mixtures at high temperatures and pressures.

Key words : Quantum Mechanical Calculation, COSMO Theory, Vapor-Liquid Equilibrium, Equation of State

1. 緒言

近年、超臨界流体を用いた技術は、医薬品、食品、ファインケミカル材料の分野において、環境低負荷型の機能性材料の製造プロセスとして注目されている¹⁻⁵。超臨界流体を用いたプロセスを設計する場合、基礎的な知見として、高圧下における相平衡データは極めて重要である^{6, 7}。しかしながら、常圧系における相平衡データに比べ、高圧系の相平衡データは、その測定条件の過酷さから報告数は極めて少ない。常圧系における相平衡の推算方法には、グループ寄与法である ASOG や UNIFAC が提唱され、その工業的有用性も既に示されている⁸。また、高圧系の相平衡の推算方法として、過剰自由エネルギー

型の混合則を併用した状態方程式は、常圧下において決定した ASOG や UNIFAC などのグループパラメータを用いて高圧系の相平衡を予測する手法として極めて有効である⁹⁻¹¹。しかしながら、グループ寄与法を用いる手法では、グループパラメータの報告されていない系については、その適用は困難である。

近年、Klamt らは、量子化学計算で得られる分子の表面電荷情報と分子統計力学より溶液の化学ポテンシャルを算出し、種々の平衡物性値を決定する COSMO-RS 法 (Conductor-like Screening Model-Realistic Solvation) を提案した^{12, 13}。COSMO-RS 法は、ASOG や UNIFAC などのグループパラメータの決定されていない系に対しても適用可能であることから、新しい物性推算法として期待されている。しかしながら、直接的に COSMO-RS 法を用いて、流体の密度変化の大きな高圧系の相平衡を推算することは困難である。近年、これらの解決法として、COSMO-RS 法により溶液モデルの相

* 平成 21 年 5 月 31 日受付

** 薬学部薬学科

*** 化学システム工学科

相互作用パラメータを決定し、これらのパラメータを含む溶液モデルを導入した過剰自由エネルギー型混合則を利用した状態方程式による高圧系の気液平衡の推算法が注目されている¹⁴。

そこで本研究では、COSMO-RS法および過剰自由エネルギー型混合則を併用した三次元型状態方程式による高圧気液平衡の推算方法について検討した。

2. 計算方法

2.1 状態方程式

本研究では、高圧気液平衡の推算方法として、その有用性が示されているSRK(Soave-Redlich-Kwong)状態方程式を用いた¹⁵。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (1)$$

$$a = \frac{0.42724R^2T_c^2}{P_c} f(T) \quad (2)$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad (3)$$

$$c_1 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (4)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (5)$$

ただし、極性物質の蒸気圧を表現できるように $f(T)$ については、MathiasとCopemanによって提案された次式¹⁶を用いた。

$$f(T) = [1 + c_1(1 - (T/T_c)^{0.5}) + c_2(1 - (T/T_c)^{0.5})^2 + c_3(1 - (T/T_c)^{0.5})^3]^2 \quad T/T_c < 1 \quad (6)$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad T/T_c > 1 \quad (7)$$

2.2 過剰 Gibbs 自由エネルギー型混合則

状態方程式を混合物系に適用する場合、状態方程式中のパラメータを組成の関数として与える必要がある。そこで本研究では、その工業的有用性が示されているMHV1(Modified Huron-Vidal first order)混合則を用いた⁹⁻¹¹。

$$a = b \left(\frac{g_0^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b_i}{b} \right) \quad (8)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (9)$$

ただし、混合則中の定数 A_1 は、HolderbaumとGmehlingによって推奨されている $A_1 = -0.64663$ を使

用した⁹。なお、MHV1混合則を利用したSRK状態方程式により相平衡の計算に必要な成分 i のフガシティー係数 φ_i は次式で与えられる。

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \left(\frac{pv}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{p(v-b)}{RT} - \bar{\alpha}_i \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (10)$$

$$\bar{\alpha}_i = \left(\frac{\partial n_r \alpha}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \frac{1}{A_1} \left(\ln \gamma_{0,i} + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) + \alpha_i \quad (11)$$

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (12)$$

2.3 NRTL 式

本研究では、MHV1混合則に必要なとなる圧力を零に外挿した混合物の過剰自由エネルギー g_0^E および活量係数 $\gamma_{0,i}$ の計算には、次式で与えられるNRTL(Nonrandom two liquid)式¹⁷を用いた。

$$\frac{g_0^E}{RT} = - \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} \eta_{ji} x_j}{\sum_k \eta_{ki} x_k} \quad (13)$$

$$\gamma_{0,i} = \frac{\sum_j \tau_{ji} \eta_{ji} x_j}{\sum_k \eta_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j \eta_{ij}}{\sum_k \eta_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} \eta_{mj}}{\sum_k \eta_{kj} x_k} \right) \quad (14)$$

$$\tau_{ij} = \frac{(G_{ij} - G_{jj})}{RT} \quad (15)$$

$$\eta_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (16)$$

ただし、本研究では $\alpha_{ij} = 3.0$ とした。

2.4 COSMO-RS 法

COSMO-RS法^{12, 13}では、導電体中の分子モデルを用いて溶液中の分子状態を近似し(COSMO近似)、溶液内の分子の立体構造や表面電荷密度を分子軌道計算により決定する。得られた電荷密度を用いて、溶液中の分子間相互作用を計算する。相互作用エネルギー E_{int} は、電荷密度に基づく静電相互作用 E_{misfit} 、水素結合 E_{HB} 、van der Waals相互作用 E_{vdw} に基づき、次のように与えられる。

$$E_{int} = E_{misfit} + E_{HB} + E_{vdw} \quad (17)$$

E_{int} より、セグメント S のケミカルポテンシャル $\mu_s(\sigma)$ は、次式で求められる。

$$\exp\left(-\frac{\mu_s(\sigma)}{kT}\right) = \int P_s(\sigma') \exp\left\{-\frac{E_{int}(\sigma, \sigma') - \mu_s(\sigma')}{kT}\right\} d\sigma' \quad (18)$$

ここで、 $P_s(\sigma)$ はセグメントの σ プロファイル、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。混合物系の成分 i のケミカルポテンシャル μ_i は、 σ プロファイル $P_i(\sigma)$ および (18) 式で決定されるセグメントのケミカルポテンシャル $\mu_s(\sigma)$ より、次式で与えられる。

$$\mu_i = \mu_i^c + \int P_i(\sigma) \mu_s(\sigma) d\sigma \quad (19)$$

このとき、 μ_i^c は成分 i の分子サイズや形状の寄与に関する combinatorial 項に関するケミカルポテンシャルである。成分 i の活量係数 γ_i は、(19) 式を用いて計算されるケミカルポテンシャル μ_i より次式で与えられる。

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{kT}\right) \quad (20)$$

ここで μ_i^0 は、成分 i の純物質のケミカルポテンシャルである。

3. 計算結果

3.1 COSMO-RS 法による σ プロファイルの計算

本研究で対象とした各物質の COSMO 法による表面電荷密度の計算には、Parallel Quantum Solution 社製の量子化学計算ソフト PQS ab initio(Ver.3.3) を使用した。計算方法には Geometry Optimization DFT (BVP86)、波動関数には svp ahlrichs を用いた。本研究で計算対象としたメタノール、ナフタレンおよび 1-ナフトールのそれぞれの構造式、表面電荷密度を Fig.1 に示す。極性を有するメタノールが比較的な大きな電荷(赤色の部分)を有していることがわかる。

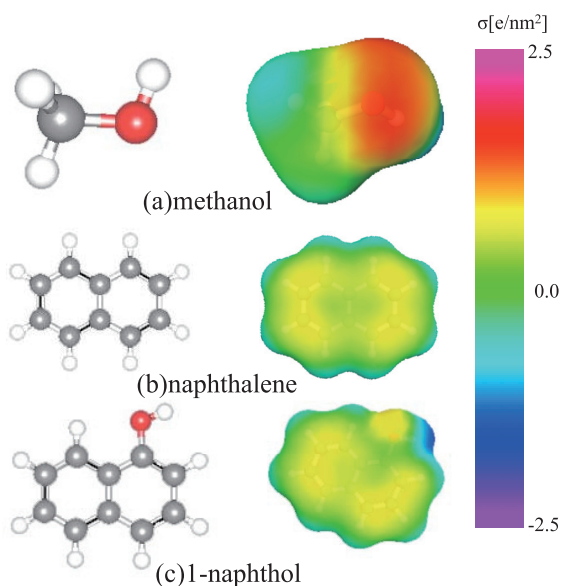


Fig. 1 Structures and COSMO surface polarities of (a) methanol, (b)naphthalene, (c)1-naphthol.

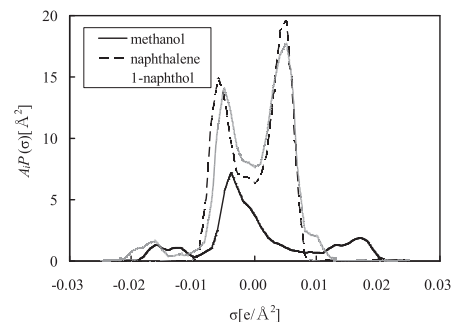


Fig. 2 σ -profiles for methanol, naphthalene, and 1-naphthol from COSMO calculation.

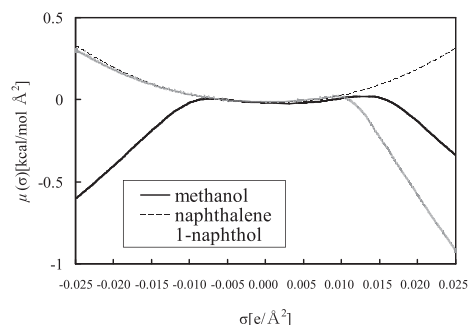
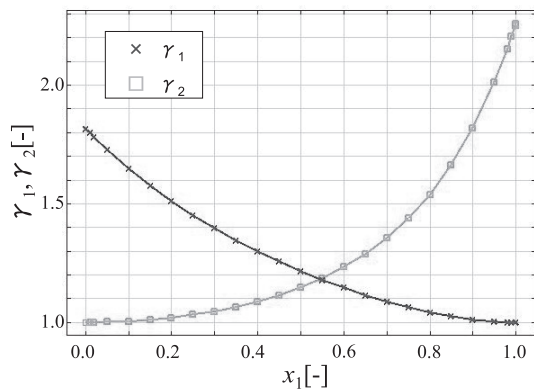


Fig. 3 σ -potentials for methanol, naphthalene, and 1-naphthol from COSMO calculation.

また、量子化学計算により得られた情報より、COSMO-RS 法を用いて各物質の σ プロファイルの計算を試みた。計算ソフトには、Cosmologic 社製の COSMOTHERMO(ver.C2.1) を使用した。各物質の σ -プロファイルの計算結果を Fig.2 に示す。極性を有する官能基を有するメタノールおよび 1-ナフトールは、ナフタレンに比べ正負の両方の電荷の大きな領域にセグメントを有することがわかる。また、各物質の σ -ポテンシャルの計算結果を示す。極性基である水酸基を有するメタノールおよび 1-ナフトールは、正負の両方の電荷の大きな領域において、小さな値を示すことがわかる。また、ナフタレンと 1-ナフトールを比較した場合、水酸基の存在により電荷の大きな領域において、1-ナフトールはナフタレンに比べ小さな値を示すことがわかる。

3.2 COSMO-RS 法および MHV1 混合則を併用した SRK 状態方程式による高圧気液平衡計算

COSMO-RS 法を用いて計算したメタノール (1)+ ナフタレン (2) 系、メタノール (1)+1-ナフトール (2) 系の活量係数 γ_i の計算結果を Figs.4,5 に示す。メタノール (1)+ ナフタレン (2) 系では、全組成領域において活量係数が 1 以上の値を示すのに比べ、メタノール (1)+1-ナフトール (2) 系では 1 以下の値を示していることがわかる。これらの結果は、メタノールと 1-ナフトールのそ

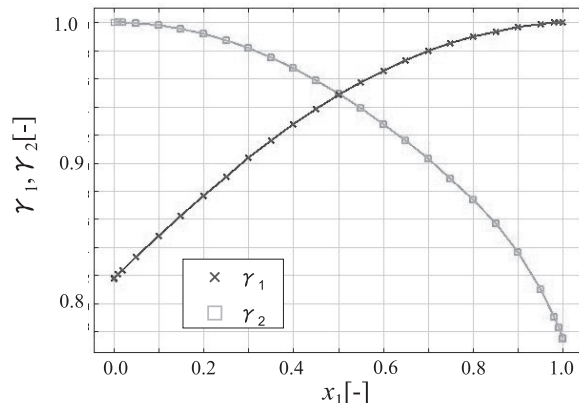


MeOH-naph

Fig. 4 Activity coefficients of methanol(1) + naphthalene(2) system from COSMO-RS calculation.

れぞれの水酸基の水素結合が大きく寄与しているためと考察される。以上の結果より、COSMO-RS法により得られる活量係数の計算結果は、COSMO法により得られる表面電荷の計算結果を反映していることがわかる。

さらにCOSMO-RS法により得られるNRTL式の相互作用パラメータを利用したMHV1混合則を併用したSRK状態方程式によるメタノール(1)+ナフタレン(2)系、メタノール(1)+1-ナフトール(2)系の高圧気液平衡の推算を試みた。計算に使用したメタノール、ナフタレン、1-ナフトールの純物質のパラメータをTable1に示す。各物質の臨界定数は、グループ寄与法であるJobackの方法¹⁸を用いて決定した。さらに、COSMOthermoにより得られたNRTL式のパラメータをTable2に示す。COSMO-RS法により得られたNRTL式のパラメータを用いたMHV1混合則を併用したSRK状態方程式によるメタノール(1)+ナフタレン(2)系、メタノール(1)+ナフトール(2)系の高圧気液平



MeOH-1naphOH

Fig. 5 Activity coefficients of methanol(1) + 1-naphthol(2) system (b) from COSMO-RS calculation.

衡の計算結果をFigs.6,7およびTable2に示す。COSMO-RS法により決定した活量係数を良好に表現するように最適化したNRTL式のパラメータを用いることで、良好にメタノール(1)+ナフタレン(2)系、メタノール(1)+ナフトール(2)系の高圧気液平衡を推算できることがわかった。

4. おわりに

量子化学計算より得られる分子の表面電荷情報よりCOSMO-RS法を用いて、状態方程式による高圧気液平衡計算に必要な分子間相互作用パラメータを決定した。COSMO-RS法により得られたパラメータは、メタノール(1)+ナフタレン(2)系、メタノール(1)+ナフトール(2)系の高圧気液平衡を良好に推算可能であることがわかった。

Table 1 Physical properties of methanol, naphthalen, 1-naphthol^{16, 18}

Substance	T_c [K]	p_c [MPa]	ω	c_1	c_2	c_3
methanol	512.6	8.10	-	1.4371	-0.7994	0.3278
naphthalene	748.4	4.05	-	0.9652	-0.3537	0.7823
1-naphthol	805.3	4.74	0.5817	-	-	-

Table 2 Interaction parameter of NRTL and calculated results.

system	$G_{12}-G_{22}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$G_{21}-G_{11}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Dev. x_1 [%]*	Dev. y_1 [%]*
methanol(1) + naphthalene(2)	4054	-558.7	4.9	1.2
methanol(1) + 1-naphthol(2)	1116	-1888	11	0.34

$$* \text{Dev.}x_1 = \frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{x_{1,i}^{\text{exp.}} - x_{1,i}^{\text{calc.}}}{x_{1,i}^{\text{exp.}}} \right|, \quad \text{Dev.}y_1 = \frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{y_{1,i}^{\text{exp.}} - y_{1,i}^{\text{calc.}}}{y_{1,i}^{\text{exp.}}} \right| \quad \text{where } n \text{ is number of data points.}$$

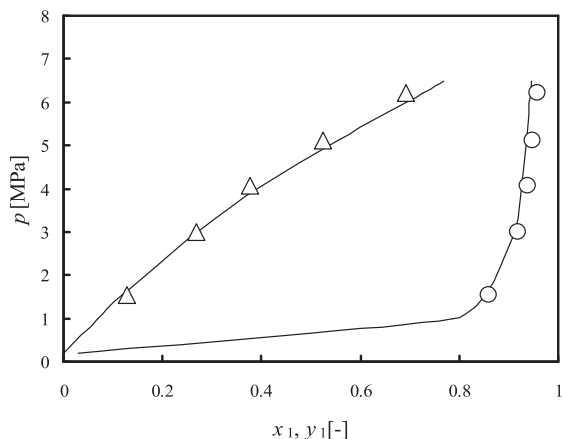


Fig. 6 Vapor-liquid equilibrium of methanol(1) + naphthalene(2) system at 520.95K. (Δ , \circ) literature data¹⁹, (-) calc.

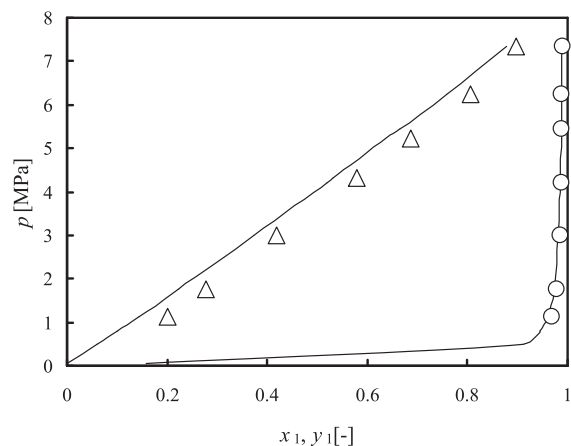


Fig. 7 Vapor-liquid equilibrium of methanol(1) + 1-naphthol(2) system at 520.95K. (Δ , \circ) literature data¹⁹, (-) calc.

参考文献

1. E. Weidner, *J. Supercritical Fluids* **47**, (3), 556-565 (2009).
2. E. Reverchon, R. Adami, S. Cardea, and G. D. Porta, *J. Supercritical Fluids* **47**, (3), 484-492 (2009).
3. E. Kiran, G. Brunner, and R. L. Smith Jr, *J. Supercritical Fluids* **47**, (3), 333-335 (2009).
4. E. Kiran, *J. Supercritical Fluids* **47**, (3), 466-483 (2009).
5. F. Cansell, and C. Aymonier, *J. Supercritical Fluids* **47**, (3), 508-516 (2009).
6. H. Higashi, Y. Iwai, and Y. Arai, *Chem. Eng. Sci.* **56**, (10), 3027-3044 (2001).
7. K. Arai, and T. Adschiri, *Fluid Phase Equilibria* **158-160**, 673-684 (1999).
8. I. Nagata, *Fluid Phase Equilibria* **41**, (3), 317-317 (1988).
9. T. Holderbaum, and J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **70**, (2-3), 251-265 (1991).
10. S. Dahl, A. Fredenslund, and P. Rasmussen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, (8), 1936-1945 (1991).
11. S. Dahl, and M. L. Michelsen, *AIChE J.* **36**, (12), 1829-1836 (1990).
12. A. Klamt, in COSMO-RS, Elsevier: Amsterdam, 2005; pp 127-136.
13. A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **99**, (7), 2224-2235 (1995).
14. Y. Shimoyama, Y. Iwai, S. Takada, Y. Arai, T. Tsuji, and T. Hiaki, *Fluid Phase Equilibria* **243**, (1-2), 183-192 (2006).
15. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, (6), 1197-1203 (1972).
16. P. M. Mathias, and T. W. Copeman, *Fluid Phase Equilibria* **13**, 91-108 (1983).
17. H. Renon, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **14**, (1), 135-144 (1968).
18. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill: Columbus, 2000.
19. M. C. Thies, and M. E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data* **31**, (1), 23-25 (1986).

使用記号

a	parameter of equation of state (EOS)
A_1	mixing rule constant (eq.8)
b	parameters of EOS
c	pure component temperature-dependence parameter (eqs.4,6,7)
E	interaction energy
f	parameter of EOS (eq.3)
g^E	excess Gibbs energy
G	interaction parameter
k	Boltzmann constant
p	pressure
P	sigma profile
R	gas constant
T	temperature
v	molar volume
x	mole fraction in liquid phase
y	mole fraction in gas phase
<i>Greeks</i>	
α	parameter of EOS (eq.12), NRTL non-randomness binary parameter (eq.16)
γ	activity coefficient
η	NRTL interaction parameter (eq.16)
μ	chemical potential
σ	surface charge density
τ	NRTL interaction parameter (eq.15)
φ	fugacity coefficient in gas phase
ω	acentric factor
<i>Subscripts</i>	
C	critical property
i, j, k, m	components i, j, k, m
HB	hydrogen bonding
misfit	electrostatic
S	segment
Vdw	van der Waals
<i>Superscripts</i>	
C	combinatorial term