

熱力学物性推算ソフトウェア

COSMOtherm 新バージョンリリース

本年1月に熱力学物性推算ソフトウェアCOSMOthermの新バージョンVer. C30 Release 17.01がリリースされました。本稿では、新バージョンに搭載された新機能や改善された機能について紹介します。

■バージョンアップのトピックス

今回のバージョンアップのトピックスは次のとおりです。

- ・純物質および混合物の引火点予測
- ・臨界定数予測、ならびに状態方程式との連携機能
- ・2成分、3成分、多成分の液液平衡予測における熱的ゆらぎに対する理論的補正

このほかにも、既存機能の改善や改良が図られ、推算精度と計算速度が向上しています。以降では、上述の3つのトピックスについて紹介します。

■純物質および混合物の引火点予測

液体の引火点は、その液体の蒸気が点火によって完全燃焼する温度です。引火点は、化合物の安全性を評価する上で重要な物性で、消防法における危険物の分類にも用いられています。

引火点の測定方法は大きく2つの方法に分類され、密閉法と開放法があります。文字通り、密閉、あるいは開放容器を測定に使用することに対応し、測定方法によって引火点にも違いが生じます。COSMOthermの引火点予測機能は、密閉法で得られる引火点を再現するように考案されています。

これまで引火点予測には、蒸発熱、燃焼熱、蒸気圧などの物性値との相関性に基づいた予測モデルや分子記述子を用いた構造物性相関モデルが考案されてきました。これらの方法を用いた場合、特定の化合物群に対応した予測モデルは構築できますが、幅広い化合物への対応や混合物の予測には適用できませんでした。

そこで、COSMOlogic社では、任意の化合物に対応した引火点予測モデルの構築と混合物への対応を検討しました。¹⁾

まず、純物質の引火点の予測モデルを構築するにあたっては、分子サイズに基づき引火点を予測するモデルを検討しました。この理由は、燃焼熱や燃焼生成物の数が基本的に分子サイズに比例するためです。次に、分子サイズと引火点を結びつけるために蒸気圧と温度の相互変換を用いました。具体的には、以下の二段階の手順で予測モデルを構築しました。

- (1) 化合物ごとに特定の飽和蒸気圧で引火が起こり、その時の温度が引火点であると仮定し、実測の引火点情報を飽和蒸気圧に変換
- (2) 分子サイズ(分子の溶媒接触表面積を利用)を記述子として、各化合物の飽和蒸気圧との相関性を確認し、予測するモデルを構築

そして、(2)の相関性は約1,000化合物の引火点の実験データを用いて検討し、図1のように飽和蒸気圧と溶媒接触表面積の間に高い相関性があることが確認されました。

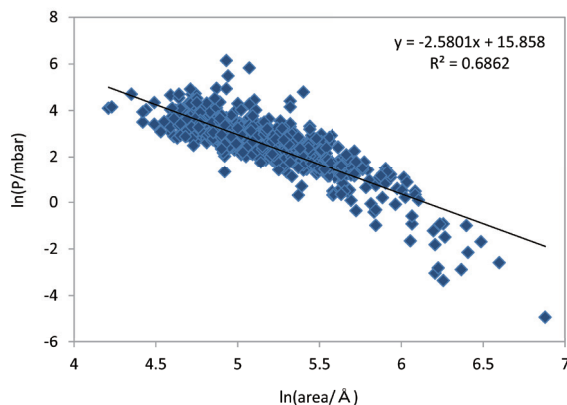


図1. 引火点の飽和蒸気圧と分子の溶媒接触表面積の相関性

この相関式に基づき、任意の化合物の引火点における飽和蒸気圧を求め、それを与える温度を推算し、引火点を予測します。(2)で使用したトレーニングセットに対する予測値と実測値の比較を図2に示します。約10Kの誤差で実測値を再現できることが確認されました。

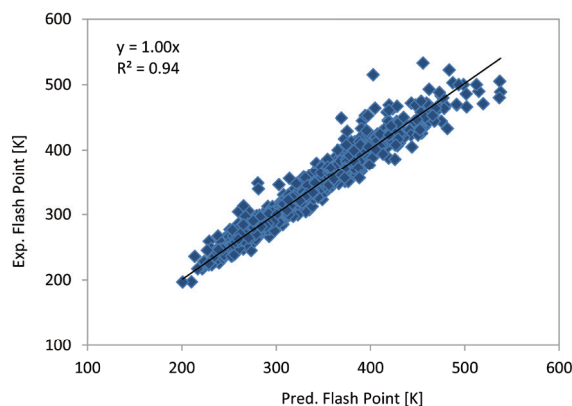


図2. 引火点の実測値と予測値の比較

混合物の引火点予測については、近年、Liawらによって次式が提案されました。²⁾

$$\sum_i \frac{x_i \gamma_i P_{i,fp}^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = 1$$

ここで、 $P_{i,fp}^{sat}$ 、および $P_{i,fp}^{sat}$ は、成分*i*の純物質、および混合物の引火点における飽和蒸気圧を、 x_i 、 γ_i は成分*i*の混合物のモル分率、および活量係数を指します。この式を満たす混合物の温度が引火点になります。この式を用いたメタノールとアクリル酸メチルの混合物の引火点の予測例を図3に示します。組成変化に伴う特徴的な引火点の変化を精度良く予測できることが確認できます。

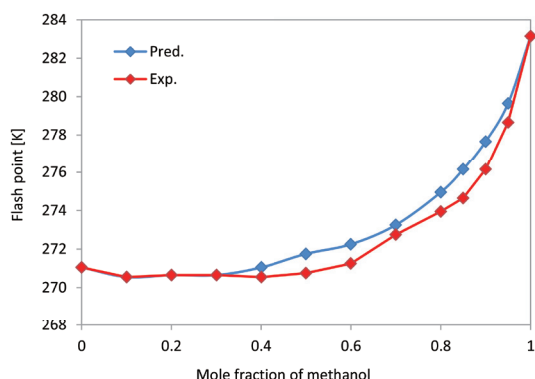


図3. メタノール – アクリル酸メチルの混合比による引火点の変化

■臨界定数予測、ならびに状態方程式 (EOS) との連携機能

COSMO-RS法は、液相を非圧縮液体、気相を理想系と仮定した理論であり、圧力変化に伴う液相の密度変化や気相の非理想性を考慮することができません。これらの影響は高圧下以外では無視できますが、臨界点近傍において顕著になり、そのため、COSMO-RS法による臨界点近傍の気液・液液平衡予測において誤差が大きくなることが知られています。また、臨界点や臨界定数を予測することもできません。

一方、Soave-Redlich-Kwong (SRK)、および Peng-Robinson (PR) などの3次EOSは、気相や液相の圧力効果を考慮することが可能です。しかしながら、臨界定数や経験的パラメーターが必要で汎用性に欠ける問題がありました。

両者の問題を解決し、臨界点近傍の物性推算を可能にする方法として、COSMOthermに臨界定数の予測機能、ならびにEOSとの連携機能が追加されました。

$$T_c = c_0 + c_1 T_{BP} + c_2 T_{BP}^2$$

$$V_c = c_0 + c_1 V_{COSMO} + c_2 V_{COSMO}^2$$

$$P_c = 10^{c_0 + c_1 \log_{10}(RT_c/V_c)}$$

純物質の臨界定数予測機能では、上の3つの式を用いて、臨界温度 (T_c)、臨界体積 (V_c)、および臨界圧 (P_c) を予測します。各物性は、沸点 (T_{BP}) やCOSMO法計算のCavity体積 (V_{COSMO}) に基づき予測します。各式の c_0 、 c_1 、および c_2 は実測値を再現するように決定されています。また、COSMOthermでは、 T_c 、 V_c 、および P_c から臨界圧縮係数や偏心係数を予測する機能も用意されています。

次に、COSMO-RS法とEOSの連携機能では、EOSに必要な経験的パラメーターを前述の臨界定数予測機能やCOSMO-RS法で算出される過剰混合ギブス自由エ

ネルギーから自動的に算出する機能が搭載されました。本機能を用いることで、実験データを用意することなく、EOSを用いた気液・液液平衡予測が行えます。計算例として、2-プロパノール-水の臨界点近傍の気液平衡の推算結果を図4に示します。図4より、本機能を用いることで、臨界点近傍の気液平衡を精度良く予測できることが確認できます。

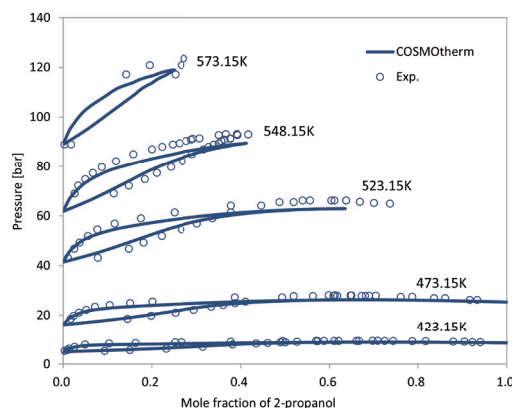


図4. 2-プロパノール – 水の臨界点近傍の気液平衡

■液液平衡 (LLE) 予測における熱的ゆらぎに対する理論的補正

前回のバージョンアップにおいて、熱的ゆらぎに起因した上部および下部臨界溶液温度付近のLLE組成の誤差を経験的に補正する機能が搭載されました。しかし、経験的な補正であるため、その物理的根拠が曖昧と言わざるを得ませんでした。

今回のバージョンアップでは経験的補正に代わって、Isingモデル³⁾を用いた理論的な補正機能が搭載されました。新しい補正方法の詳細については、今後発表される論文⁴⁾にてご確認ください。新しい補正機能により、計算対象の系に関わらず物理的に正しいとされる補正が行えます。

- 1) J. Reinisch, A. Klamt *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, *54*, 12974.
- 2) H.-J. Liaw, Y.-H. Lee, C.-L. Tang, H.-H. Hsu, J.-H. Liu, *J. Loss Prevent. Proc.*, **2002**, *15*, 429.
- 3) E. Z. Ising, *Phys.* **1925**, *31*, 253; R. E. Goldstein, J. S. Walker, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1492.
- 4) A. Klamt, F. Eckert, F. Kaven, *in preparation*