熱力学物性推算ソフトウェア　BIOVIA COSMOtherm

電解液に対応した COSMO-RS-ES 法

熱力学物性推算ソフトウェア BIOVIA COSMOtherm の最新バージョン 2021 に搭載された COSMO-RS-ES（ES：Electrolyte System）法を紹介します。COSMO-RS-ES 法は、COSMO-RS 法と Pizter–Debye–Hückel モデルを組み合わせた方法で、COSMO-RS 法では考慮が難しい電解液などのイオンを含む系に対応することが可能になります。

COSMO-RS-ES 法

COSMO-RS 法では、溶液中の分子間相互作用を接する分子の表面電荷を用いて評価します。この方法では注目する溶質分子と直接相互作用する第 1 溶媒和圏の分子のみを考慮し、接しない第 2 溶媒和圏の分子を考慮していません（図 1 参照）。中性化合物で構成される溶液の場合は、通常、第 2 溶媒和圏の効果を無視できますが、電解液のように溶液中に大きな（あるいは局在化した）電荷をもつイオン種などが存在する場合、COSMO-RS 法の予測精度が低下します。この問題を解決するために、COSMO-RS-ES（ES：Electrolyte System）法が、Gerlach らによって提案されました[1]。この方法では溶液中の近接分子間相互作用を COSMO-RS 法によって評価し、長距離のイオンとの相互作用を Pitzer–Debye–Hückel（PDH）モデルを用いて評価します。COSMO-RS-ES 法で得られる活量係数（γ_i）と COSMO-RS 法および PDH 法で評価される活量係数（それぞれ、$\gamma_i^{\mathrm{COSMO\text{-}RS}}$、$\gamma_i^{\mathrm{PDH}}$）は次の 2 式のように表されます。

$$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\gamma_i^{\mathrm{COSMO-RS}}\right) + \ln\left(\gamma_i^{\mathrm{PDH}}\right)$$

$$\ln\left(\gamma_i^{\mathrm{PDH}}\right) = -\sqrt{\frac{1}{M_S}} A_\varphi \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \ln\left(1+\rho\sqrt{I_x}\right) + \frac{z_i^2\sqrt{I_x} - 2I_x^{3/2}}{1+\rho\sqrt{I_x}} \right)$$

ここで、M_S は溶媒の分子量、A_φ は Debye–Hückel パラメーター、z_i はイオン価数、ρ は closest approach パラメーター、I_x はイオン強度です。COSMO-RS-ES 法は、任意のイオン濃度に対応し、イオンフリーの溶液から電解液まで計算することが可能です。また、COSMO-RS-ES 法のイオンフリー溶液の結果は、従来の COSMO-RS 法の予測値と一致します。

BIOIVA COSMOtherm には Gerlach らが作成したパラメーターセット BP_TZVP_COSMO-RS-ES とダッソー・システムズ社で作成したパラメーターセット BP_TZVP_ELYTE の 2 種類が搭載されています。

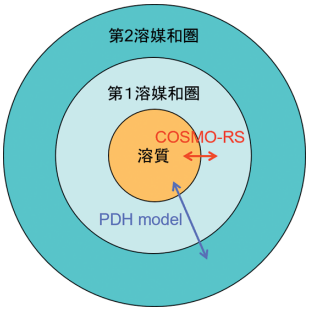

図 1. COSMO-RS 法と PDH モデルにより考慮する分子間相互作用のイメージ

COSMO-RS-ES 法の推算事例：酢酸カリウムを添加した酢酸メチル―メタノールの定圧気液平衡

COSMO-RS 法、および COSMO-RS-ES 法を用いた酢酸カリウムを含む酢酸メチル – メタノールの定圧気液平衡（1 気圧）の推算事例を紹介します。酢酸メチル – メタノール系の気液平衡は共沸点をもち、塩の添加により共沸点の消失が期待されます。塩を含まない系の共沸点は、図 2 のように従来の COSMO-RS 法を用いて比較的精度よく予測できます。塩を含む場合（11wt%）、酢酸メチルの比率が少ない（メタノールが多い）領域では実測値[2]と一致しますが、酢酸メチルの増加に伴い、推算値と実測値の乖離が見られます。一方、COSMO-RS-ES 法の推算値は酢酸メチルの増加に伴い、実測値と良い一致が見らえます（図 2）。これは極性の小さい酢酸メチルが増加するに従い、第 2 溶媒和圏の電荷の影響が大きくなり、PDH 法による補正が必要になることを示していると考えられます。

COSMO-RS-ES 法の推算結果から酢酸カリウムの添加による共沸点の消失が予測されます。実際には、酢酸メチルの比率が高い溶液への酢酸カリウムの溶解性が低く、共沸点の消失には至りませんが、本例のような推算により有望な塩の探索が可能になりました。COSMO-RS-ES 法は任意の物性推算に適用でき、気液平衡以外の溶解度や液液平衡の推算などが行えます。

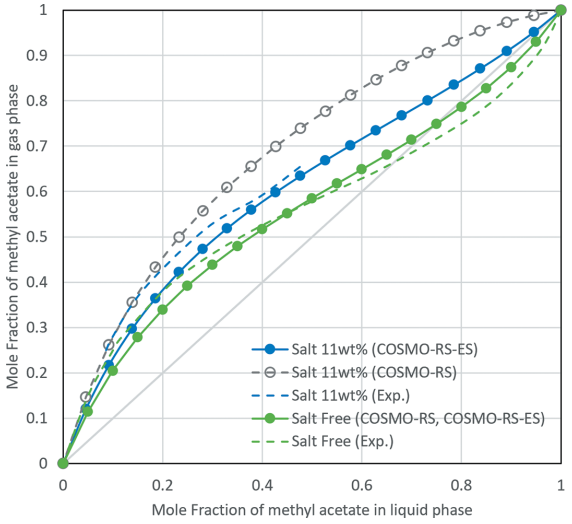

図 2. 酢酸カリウムを含む酢酸メチル – メタノールの気液平衡。モル分率は塩を除いて算出。

1）Gerlach, T., Müller, S., Smirnova, I., *AIChE J.,* **2018**, *64,* 272–285.
2）Hashitani, M., Hirata, M., *J. Chem. Eng. Japan,* **1969**, *2,* 149–153.