

E213

無熱系における活量係数の Monte Carlo シミュレーションを用いた検討

(九大院工)○(学)今村勇介、(正)岩井芳夫*

研究背景

分離操作等において相平衡の知見は重要であり、相平衡の推算・相関には活量係数式が用いられることも多い。活量係数式は無熱項と相互作用項から構成されるものがあり、高分子・溶媒系のような系では無熱項の寄与が非常に大きく、正確な無熱項の予測が求められる。

本研究では、無熱系における活量係数を Monte Carlo シミュレーションによって計算し、Flory-Huggins¹⁾、Staverman-Guggenheim²⁾、Elbro-FV³⁾等の活量係数式の無熱項と比較した。

活量係数式

Flory-Huggins¹⁾式は次式で表される。

$$\ln \gamma_1^{\text{F-H}} = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} \quad (1)$$

ここで、 γ は活量係数、 ϕ は体積分率、 x はモル分率、添字の 1 は溶質を示す。

Staverman-Guggenheim²⁾式は次式で与えられる。

$$\ln \gamma_i^{\text{SG}} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2)$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4)$$

$$r_i = V_i^* / 15.17, \quad q_i = A_i^* / (2.5 \times 10^9) \quad (5)$$

z は配位数(=10)、 V^* は hard-core 体積[cm³/mol]、 A^* は hard-core 表面積[cm²/mol]である。

Elbro-FV³⁾式は次の通りである。

$$\ln \gamma_1^{\text{Elbro-FV}} = \ln \frac{\phi_1^{\text{fv}}}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1^{\text{fv}}}{x_1} \quad (6)$$

ϕ^{fv} は自由体積分率を表し、自由体積は次式である。

$$V^{\text{fv}} = V - V^* \quad (7)$$

V はモル体積である。

MC シミュレーション

圧力と温度の比 95 kPa/K から求められる圧縮因子を用い、NVT アンサンブルにより 500 個の溶媒分子の中に 1 個の溶質分子を挿入する無限希釈系において計算を行った。ポテンシャルモデルは剛体モデルを用いた。剛体モデルでは、分子同士が重なっている場合は相互作用エネルギーは無限大であり、離れている場合は相互作用エネルギーは 0 である。分子の形状は

spherocylinder 型を用いた。Hard-core 体積とセルの体積は、Few と Rigby⁴⁾ が求めた PVT データから求めた。Hard-core 体積が 0.1139 nm³ の分子を溶質に選び、Widom⁵⁾の分子挿入法により溶質分子の残余ケミカルポテンシャル μ_1^{r} を求め、次式より無限希釈活量係数 γ_1^∞ を求めた。

$$\gamma_1^\infty = \rho_2 \exp \left(\frac{\mu_1^{\text{r},\infty}}{kT} \right) / \rho_1 \exp \left(\frac{\mu_1^{\text{r},0}}{kT} \right) \quad (8)$$

ここで、 ρ は数密度、 k はボルツマン定数、 T は温度、下添字の 1 は溶質、2 は溶媒、上添字は無限希釈、0 は基準系を示し、基準系は溶質分子のみから構成される。

結果

Monte Carlo シミュレーション及び活量係数式による計算結果を Fig. 1 に示す。Staverman-Guggenheim 式の活量係数は Monte Carlo シミュレーションで求めた活量係数よりも大きかった。Flory-Huggins 式と Elbro-FV 式は MC の結果と良く一致していることが分かった。

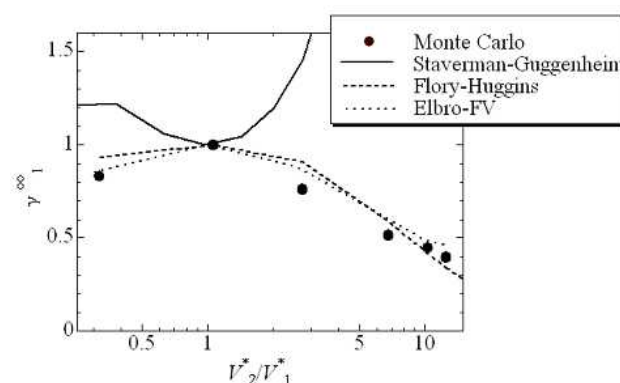


Fig. 1 Infinite dilution activity coefficients of hard spherocylinder fluids.

引用文献

- 1) Flory, P.J., J.Chem.Phys., 10, 51 (1942)
- 2) Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M., AIChE J., 21, 11 (1975)
- 3) Elbro, H.S., Fredenslund, A., and Rasmussen, P., Macromolecules, 23, 4707 (1990)
- 4) Few, G.A. and Rigby, M., Chemical Physics Letters, 20, 433 (1973)
- 5) Widom, B., J.Chem.Phys., 39, 2808 (1963)

*〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地
E-mail : iwai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp
TEL : 092-802-2751