

Equilibria-シミュレーションによる相図

ウィスコンシン大学の研究者達とBIOVIAは、複合炭化水素系の気-液および液-液相挙動を予測するためにEquilibriaを使用しました。観察された液相挙動は正確に再現されました。

オレフィン重合プロセスの動力学的理解を進めるためには、成長しているポリマーに吸収されるモノマーのレベルの知識を持つことが必要不可欠です。これらのレベルは、反応装置の条件および反応混合物の組成により影響を受けると考えられます。このプロセスの知識と制御によって、さらに高い品質の製品がもたらされるのです。重合反応装置の設計および副生成物の処分計画は、重合体系における溶質と混合物の溶解度のデータに強く依存します。多くの場合、そうしたデータは、経験的かつ半理論的な状態方程式により得ることができますが、それはかなり不正確である可能性があります。ポリオレフィン混合物の平衡状態図の予測は、その混合物が全く非対称である場合（たとえば、C40とC2の混合物）、特に正確さに欠けます。それとは対照的に、新規の分子モデリング経路は、広範に適用可能で、非常に正確で、かつ校正のための実験データを必要としないことが実証されています。

BIOVIAのShyamal Nath博士は、ギブズ集合モンテカルロ法[1]シミュレーションを採用したBIOVIAのEquilibriaを用いて、複合炭化水素系の気-液および液-液相挙動を予測してきました。ギブズ集合アルゴリズムの導入は、シミュレーションにおいて最近15年間で最も重要な発達の1つでした。同時に共存している液相を識別する能力は、化学エンジニアや化学者の双方に膨大な潜在的用途を与えています。ギブズ集合ソフトウェアの商業開発は、十分な精度で気体と液体の両方の密度を再現する力場が欠如していたために遅れていましたが、コンピュータの使用で安価になり、高価なシミュレーション手段（Widom挿入など）が、CPU時間が法外なものになることなく採用できるようになりました。

ウィスコンシン大学の研究者達は、この問題の解決のために努力してNERD力場を開発しました[2]。NERDは、精度を失わずに計算時間を大幅に低減するために融合原子ポテンシャルを使用しています。図1に示されているポテンシャルの項目は、実験の液相の性質を再現するために非常に注意深くパラメータ化されています。分岐炭化水素の詳細を明らかにすることができ[3]、またこの方法は、分子トポロジーの変化によりもたらされる相挙動のかすかな違いを再現するのに十分正確です。近年、アルファオレフィン類（末端炭素-炭素二重結合）を構成する能力が組み込まれています[4]。これらの系についての結果も量的に正確です。

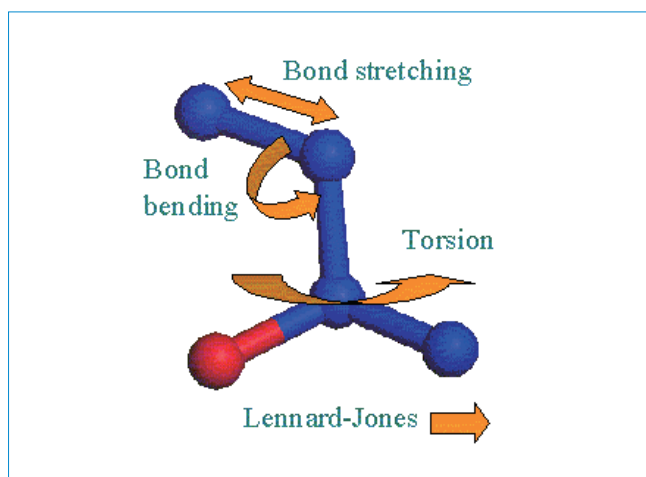


図1 NERDポテンシャルのさまざまな成分

Organization

University of Wisconsin BIOVIA

Products

BIOVIA Materials Studio Equilibria

ギブズ集合シミュレーションは2つのセルから成ります（1つのセルには共存する相の各相が含まれます）。熱力学的平衡は、3つのタイプのモンテカルロ手法、すなわち体積交換、分子移動およびハイブリッドMC手順により実現されます。これらの試験の方法は、圧力、化学ポテンシャルおよび温度をそれぞれ均一にしています。これらの性質が等しいことは、完全な熱力学的平衡に必要な条件です。分子移動法では、1つのセルから1個の分子全体を除去して別のセルに1個の同一分子を創り出すことが含まれています。このことは、大きくて柔軟な分子にとって重大な問題を提起します。こうした問題を克服するために、Equilibriaには近年進歩が目立つシミュレーションアルゴリズムが導入されました。立体配置偏向モンテカルロ[5]法は、密度の高い流体中に柔軟な分子を入れる場合にずっと効果的であり、非常に長い分子を創り出すのに有効な拡張集合法も含まれています。拡張集合法によって、その分子は部分的に両方のセルに存在することができ、また内部平衡法によってその分子の残りの部分が容易に包括されます。

結果

図2は、オクタンの3つの異性体についてのEquilibriaシミュレーションと実験で得られた気-液共存との比較を示したものです。図3では、3-メチルヘキサンおよび2-メチルヘキサンについての同様の結果が示されています。

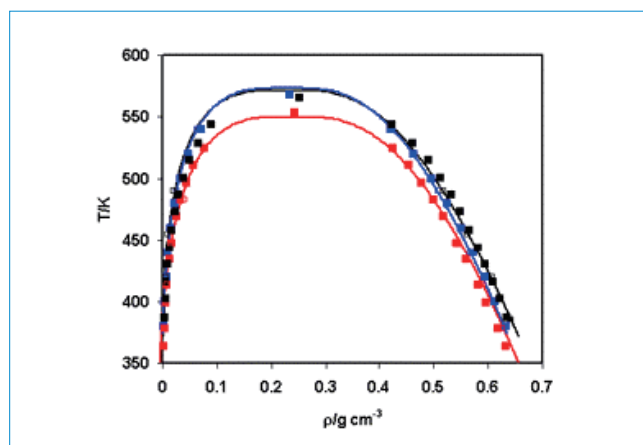


図2 実験（塗りつぶした四角）とシミュレーション（塗りつぶしていない四角）から得たオクタンの3つの異性体についての気液共存曲線、およびそれらの線は、シミュレーションで得たデータに対してIsingスケールリング・フィット性がある。赤色は、2,4-ジメチルヘキサン、青色はn-オクタン、および黒色は3-エチルヘキサンです。原子の相互結合性の変化により生じるわずかな密度の差が、このシミュレーションによってうまく捕らえられています。

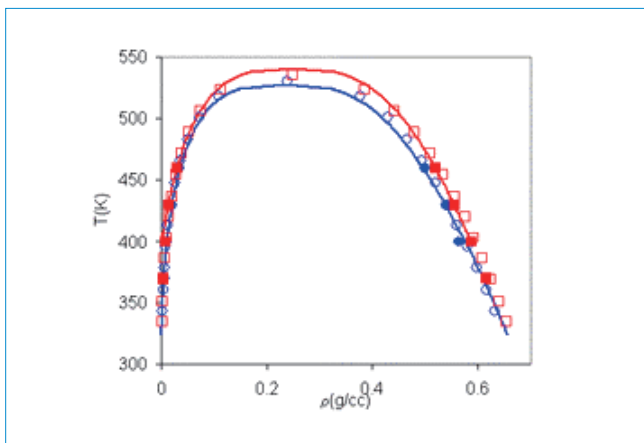


図3 3-メチルヘキサン(赤色)と2-メチルヘキサン(青色)についての気-液平衡図。このケースでは、実験結果は塗りつぶされていない四角で、シミュレーション結果は塗りつぶされた四角で表されており、それらの線は、シミュレーションで得たデータに対してIsingスケールリング・フィット性があります。

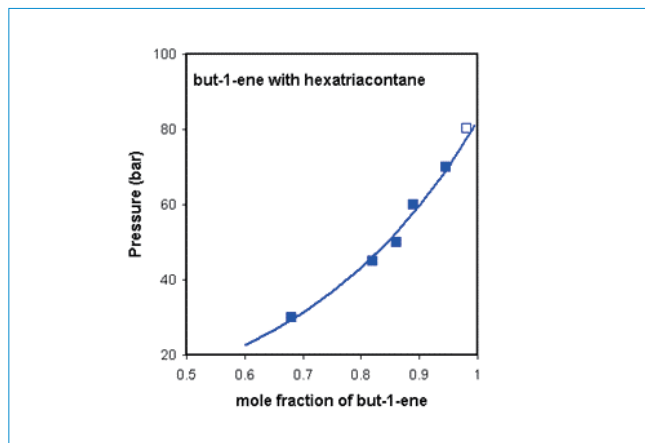


図6 ヘキサトリアコンタン中へのブト-1-エンの溶解度。塗りつぶされていない符号は入手できる実験データのみを表しています。塗りつぶされた点群は、EquilibriaにおけるNERD力場の予測を示します。その線は、シミュレーションのデータに合致している。その合致は見事です。

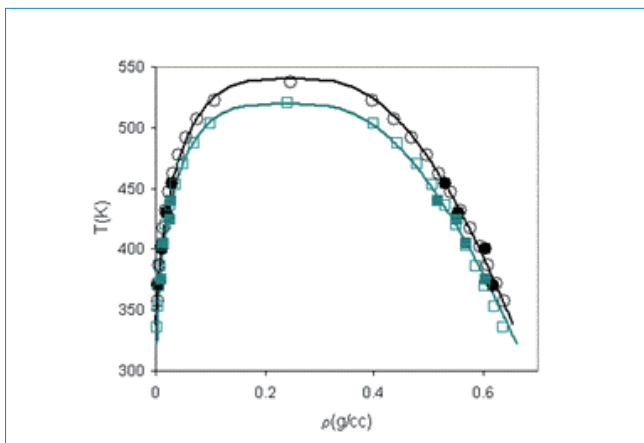


図4 2,3-ジメチルペンタン(黒色)および2,2-ジメチルペンタン(青色)についての気-液共存曲線。この場合も上記と同様に実験データは、塗りつぶされていない四角で、シミュレーションデータは塗りつぶされた四角で表されており、シミュレーションデータへのIsingフィット性は実線で表されています。

図4においては、ヘプタンの2つの別種の異性体に関して同じ曲線が描かれています。混合物については、1自由度が得られるので、圧力を固定して、2つのセルの体積を独立して変化させることができます。図5では、377.6Kでのメタンとペンタン異性体の2成分混合物についての液-液共存に関するデータが示されています。同様にその実験データはEquilibriaの結果によって非常に満足いく程度まで再現されています。

最後に、大きなオリゴマーのシミュレーションと反応装置のデザインに関する有益な情報について、ヘキサトリアコンタン(C36)と1-ブテンのシミュレーションを行いました。これは、状態方程式がなんとか対処できる種類の系で、それについての実験データは希少です。NERD力場の実際値は、そのような系に適用できます。図6は、一連の圧力に対するヘキサトリアコンタン中へのブテンの溶解度の予測を示しています。

シミュレーションにより得た点群と限定された実験データとの素晴らしい一致が見られます。シミュレーションによるデータは、実験結果の何分の一かのコストで得られます。

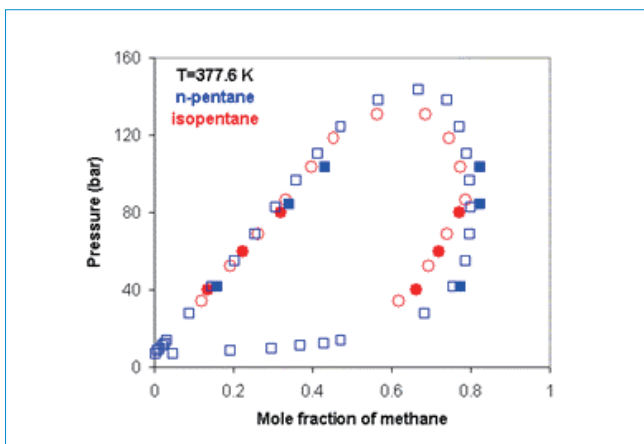


図5 n-ペンタン(赤色)あるいはイソペンタン(青色)とメタンの液-液共存ループ。塗りつぶされていない点群は実験データを、塗りつぶされた点群はシミュレーションデータを表しています。これらの計算は377.6Kで行われます。

最新の開発

ごく最近では、窒素ガス(N₂)についてNERD力場がパラメータ化されています[7,8]。これらのシミュレーションは、窒素とメタンの混合物からポリエチレン中への窒素の溶解度を求める際に非常に正確であることが実証されています。NERD力場へのヘテロ原子の包含は重要な一段階であり、進歩が続くと予想されます。

BIOVIAのEquilibriaソフトウェアは観察された液相挙動を再現することが実証されています。NERD力場の定量精度は、パラメータ化として実験データを必要とすることなく系の相の共存を予測することができます。入力ファイルの簡素化により、モジュールはユーザーにとって使い易いようになり、訓練の必要性がほぼゼロにまで低減されています。正確な液相共存データを予測する能力は、石油・ゴム産業にとって重要です。液体の最大溶解度に関する一般的なテーマは互いの物性物理学のほぼあらゆる面を補っています。

参考文献

1. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 61, 813 (1987).
2. S. K. Nath, F. A. Escobedo, and J. J. De Pablo, *J. Chem. Phys.*, 108, 9905 (1998).
3. S. K. Nath and J. J. dePablo, *Mol. Phys.*, 98, 231 (2000).
4. S. K. Nath, B. Banaszak, and J. J. dePablo, *J. Chem. Phys.*, 114, 3612 (2001).
5. M. Laso, J. J. De Pablo, and U. W. Suter, *J. Chem. Phys.*, 97, 2817 (1992).
6. S. K. Nath, F. A. Escobedo, J. J. dePablo, and I. Patramai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3195 (1998).
7. S. K. Nath, J. L. Rivera, J. A. Alejandre, and J. J. dePablo, *Mol. Phys.*, 98, 43 (2000).
8. S. K. Nath and J. J. dePablo, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3539 (1999).