

# 超臨界二酸化炭素に対する芳香族化合物異性体の溶解度の推算

住友化学工業(株) 生産技術センター  
森 康彦

## Prediction of Solubility of Aromatic Compound Isomers in Supercritical Carbon Dioxide

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Process & Production Technology Center  
Yasuhiko MORI

The Monte Carlo method with multi site model was proposed to calculate the solubility of aromatic compounds and their isomers in supercritical carbon dioxide. The calculated solubility is in good agreement with the experimental data by using common potential parameters without any binary interaction parameters. The solubility of isomers also can be distinguished by this model. It is shown that multi site model can be utilized as one of the group contribution method.

### はじめに

新しい分離技術として超臨界流体抽出法が注目されている。超臨界流体抽出は、溶媒の密度が液体状態に近い高圧下では、溶質の溶解度がその蒸気圧のみならず溶媒との分子間相互作用に支配される現象をうまく利用した技術である。そのため、僅かな温度および圧力操作により分子間力を調整するだけで溶解度を制御でき、目的物質のみを効率的に抽出することが可能となる。また減圧操作により分子間力を弱めるだけで溶質と溶媒との分離が可能のため多段で複雑な工程を必要としないのも特徴である。そこで、このような特徴を生かして超臨界流体抽出を従来分離が困難と考えられてきた系へ適用する試みが行われている。沸点差の近い芳香族化合物異性体の分離の試みもその一つである。分離の可否を判断するためには、それぞれの溶質の超臨界流体に対する溶解度を得る必要があり、信頼できる実測データの入手が最も重要であるが、対象となるのは高圧雰囲気のため測定は容易ではない。そこで、工学的に耐えうる溶解度推算法の確立が望まれてくる。本報では、超臨界流体に対する固体状態の芳香族化合物とその異性体の溶解度推算法について検討した結果について述べる。

### グループ寄与法を取り入れた分子シミュレーション

相平衡計算法の多くは実測値に基づく成分間のパラメータを必要とするが、我々が開発しようとしているのは、実験が困難な高圧系の相平衡関係を多少精度が悪くても推算できる手法である。相平衡の推算法として大きな成果をあげているものにASOGやUNIFACなどのグループ寄与法が挙げられる。グループ寄与法では分子をグループ(たとえば置換基)の集合体と考え、どのグループが何個あるか、という加算によって分子を識別する。計算には分子構造の情報のみを用いるため、実験データを必要としないのが利点であるが、この方法ではグループの位置(座標)に関する情報が考慮されないため、構造異性体の識別ができないという欠点がある。

一方、分子シミュレーションは、分子構造解析や分子軌道計算等に実用化されているが、多数の粒子を一度に扱う相平衡計算にはまだ一般的には普及していない。しかしながら、分子間のポテンシャルを仮定するだけでコンピュータ上の仮想空間の中に実在分子と同様の挙動を再現でき、またマクロな物性値を得ることができるため、コンピュータがますます高速化する今日、注目すべき手法といえる。

本研究では、分子シミュレーションの最重要部ともいえる分子間ポテンシャル決定の際にグループ寄与法概念を取り入れれば、実測値がなくても相平衡計算が可能になるだけでなく、位置(座標)の情報が考慮されるために異性体の識別に適用できると考えた。以下にその手法と結果について述べる。

## 分子シミュレーションによる溶解度計算方法

相平衡計算に用いる分子シミュレーションは、分子動力学法とモンテカルロ法とに大別される。分子動力学法は古典力学に従って分子を移動させるもので分子の運動学的性質が得られるのが特徴である。一方モンテカルロ法は乱数を用いた確率過程に従って分子配置を求めていくため時間に依存する物性は得られないが、比較的簡単なプログラムで平衡熱力学量が計算可能である。本研究ではモンテカルロ法を用いて超臨界流体中の固体溶質の溶解度計算を試みた。

### 1. モンテカルロ法

モンテカルロ法では乱数を用いてコンピュータ内の仮想空間に実在分子と同じように分子を配置していく。本研究では、分子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  一定の系 ( $NVT$  アンサンブル) を用い、Metropolis<sup>6)</sup> の方法で分子配置を得た。この方法は乱数により任意の分子を選び出し、 $NVT$  アンサンブルにおける系の出現確率にしたがって数十万～数百万回の分子移動を繰り返すことにより実在の系と同様な熱的平衡状態にしていく。平衡後さらに数百万回オーダーで分子移動を繰返しながら物性値を計算し、その平均値を計算値として採用する。

計算で扱う分子数は通常 100～1000 個と実在分子に比べて非常に少ないが、その影響が出ない工夫(周期境界条件)が設定されている。

### 2. 溶解度計算の基礎式

超臨界流体(1)に対する固体溶質(2)の溶解度が小さく、無限希釈状態と近似できる場合、ヘンリー定数  $H_2$  を用いて、溶解度  $y_2$  は次式で表される。

$$y_2 = \frac{p_2^{\text{sat}}}{H_2} \exp \left\{ v_2^{\text{S}} \left( \frac{p - p_2^{\text{sat}}}{RT} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 $p_2^{\text{sat}}$  および  $v_2^{\text{S}}$  はそれぞれ純固体の飽和蒸気圧およびモル体積であり、 $p$  は全圧、 $T$  は温度、 $R$  は気体定数である。

またヘンリー定数は、残余化学ポテンシャル  $\mu_2^{\text{r}}$  を用いて次のように表すことができる。

$$H_2 = \frac{1}{kT} \exp \left( \frac{\mu_2^{\text{r}}}{kT} \right) \quad (2)$$

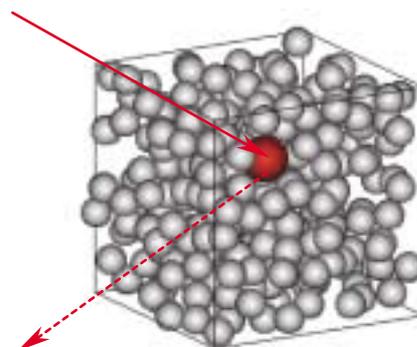
ここで  $T$  は絶対温度、 $k$  は Boltzmann 定数であり、 $\rho_1$  は超臨界流体の数密度である。したがってモンテカルロ法により残余化学ポテンシャル  $\mu_2^{\text{r}}$  を求めれば、溶解度  $y_2$  を計算することができる。

### 3. 残余化学ポテンシャル

成分 2 の残余化学ポテンシャル  $\mu_2^{\text{r}}$  を求める方法は幾つかあるが、本研究では比較的簡単に計算可能な Widom<sup>1)</sup> のテスト分子挿入法を用いた。この方法は、十分に平衡状態に達しめた溶媒分子の中に仮想的に任意の位置に溶質分子を挿入することにより、実在分子が存在するときの系のポテンシャルエネルギーと理想状態のそれとの差から、残余化学ポテンシャルを求めるものである。通常 Metropolis 法で数十万～数百万回系内の粒子を移動させて平衡状態にした後、テスト分子を数百万～数千万回挿入して平均値を採用することにより信頼性をあげていく。テスト分子挿入法概念を第 1 図に示す。Widom の方法は次式で表される。

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{r}} &= \mu_i - \mu_i^{\text{ideal gas}} \\ &= -kT \ln \left\langle \exp \left[ - \frac{U_i}{kT} \right] \right\rangle_{N,V,T} \end{aligned} \quad (3)$$

第 1 図 テスト分子挿入法概念



ここで、 $U_i$  は成分  $i$  の分子 1 個を  $N$  実在分子系に仮想的にランダムな位置に挿入したときの系のポテンシャルエネルギー変化、 $\mu_i^{\text{ideal gas}}$  は理想気体の化学ポテンシャル、 $\langle \rangle$  は平均値である。

### 4. 分子間ポテンシャル

系のポテンシャルエネルギーを計算するには、分子間ポテンシャル関数を定義する必要がある。系の熱力学的性質はポテンシャル関数のみにより決定されるため、その選定の良否が計算結果を大きく左右する。分子形状が球形あるいはそれに近いものを扱う場合には、次に示す Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルが適用できる。

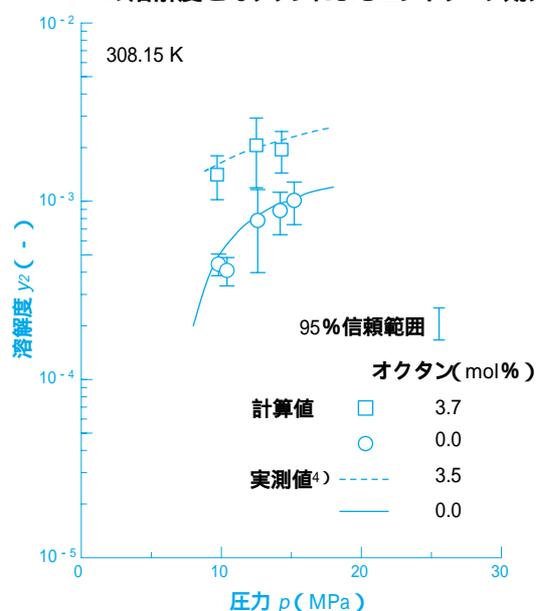
$$ij(r_{ij}) = 4 \left\{ \left( \frac{ij}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{ij}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (4)$$

ここで、 $ij$  および  $r_{ij}$  はそれぞれ分子  $i$  と  $j$  間のエネルギーパラメータおよびサイズパラメータであり、通常何らかの実験値によって決定される。 $r_{ij}$  は分子間距離である。このポテンシャル関数はパラメータ数が少なく物理的意味もわかりやすい反面、分子間相互作用が分子の中心間だけにはたらくと近似した簡単な関数(単サイトモデル)のために水のように極性が大きな物質には適用できない。しかしながら形状が複雑な分子でも極性が弱ければ十分実用に耐えることができる。

### 5. 単サイトモデルによる溶解度計算とその問題点

分子間ポテンシャル関数として式(4)を用いた計算結果の一例を第2図<sup>11)</sup>に示す。これは、超臨界二酸化炭素

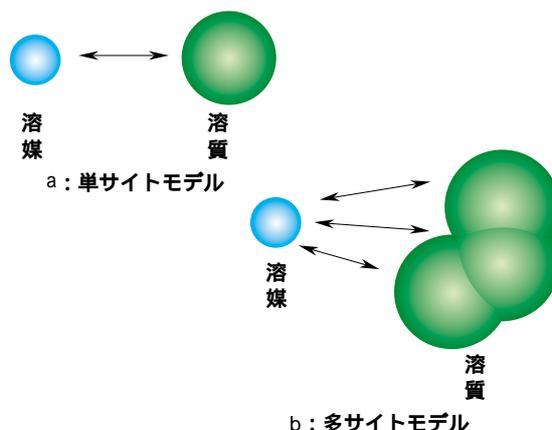
第2図 超臨界二酸化炭素に対するフェナントレンの溶解度とオクタンによるエンレーナ効果



化炭素および超臨界二酸化炭素 + オクタンに対するフェナントレンの溶解度の実測値とモンテカルロ法による計算結果を比較したものである。溶媒分子は108個とし、初期配置から200万回分子移動して平衡状態にした後にフェナントレンの挿入を開始し、1000万回のサンプリングを行った。式(4)は、第3図aのように溶媒および溶質ともに球状のサイトを仮定しているにも関わらず、フェナントレンのように3つのベンゼン環から構成される大きな分子の溶解度を良好に再現できた。また第3成分としてオクタンを添加したときの溶解度増加効果(エンレーナ効果)をも良好に再現できた。このように、溶解度計算には分子間ポテンシャルとして式(4)を使うのが有効であるこ

とが分かった。しかしながら、式(4)中のパラメータ  $ij$  および  $r_{ij}$  は、溶解度実測値と計算値が一致するように決める必要があるため汎用性に乏しいといえる。

第3図 サイトモデルの概念



### 多サイトモデルの提案

#### 1. 計算方法

単サイトモデルでは物質ごとにポテンシャルパラメータの決定が必要のためグループ寄与法を用いてその一般化を試みた。

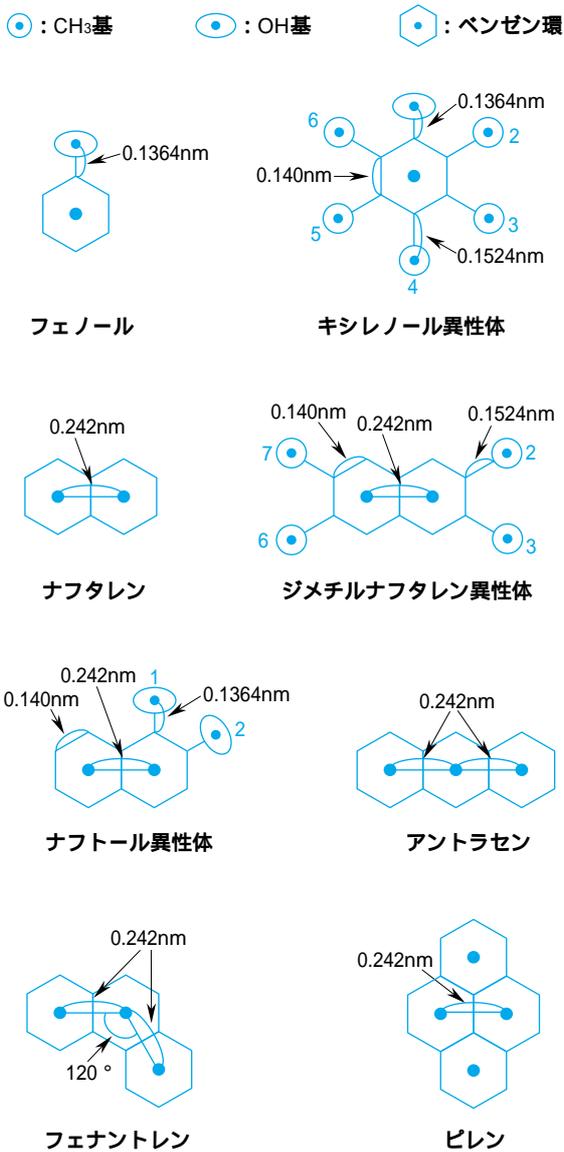
ここでは、二酸化炭素はこれまで通り単サイト分子として扱うが、溶質分子はいくつかのグループから構成される多サイト分子とし、二酸化炭素と溶質の各サイト間のポテンシャルパラメータを決めることにした<sup>13,14,15)</sup>。対象にした溶質は、ベンゼン環、CH<sub>3</sub>基、OH基から構成される芳香族化合物とその異性体である。二酸化炭素分子と各サイト間のポテンシャルは式(4)で計算し、それぞれの合計を分子間ポテンシャルとした。第3図bにフェナントレンを溶質とした場合の分子間ポテンシャルの計算概念を示す。多サイトモデルの分子間ポテンシャル関数は次式で表される。

$$ab = \sum_i^{n_a} \sum_j^{n_b} 4 \left\{ \left( \frac{ij}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{ij}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (5)$$

ここで  $n_a$  および  $n_b$  はそれぞれ分子  $a$ 、 $b$  のもつサイト数である。多サイトモデルを用いて、CO<sub>2</sub>-ベンゼン環、CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>基、CO<sub>2</sub>-OH基のポテンシャルパラメータを決定できれば、CH<sub>3</sub>基およびOH基を含むすべての芳香族化合物の溶解度を計算できることになる。また、溶質を構成するグループが全く同じ異性体の場合でも、それぞれのグループの座標が異なるため、異なったポテンシャルエネルギーを得ることができるので、異性体の溶解度識別が可能になると考えられる。多サイトモデルを適用した溶質分子の構造

および各サイトの座標を第4図に示す。また計算に使用した二酸化炭素-各サイト間のポテンシャルパラメータを第1表に示す。CO<sub>2</sub>-ベンゼン環のポテンシャルパラメータは、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンの溶解度を再現するように決定した。CO<sub>2</sub>-OH基に関してはフェノールの溶解度を、CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>基に関してはキシレノールの溶解度を再現するように決めた。他の計算手順は単サイトモデルと同様である。

第4図 芳香族化合物の構造とサイトの位置



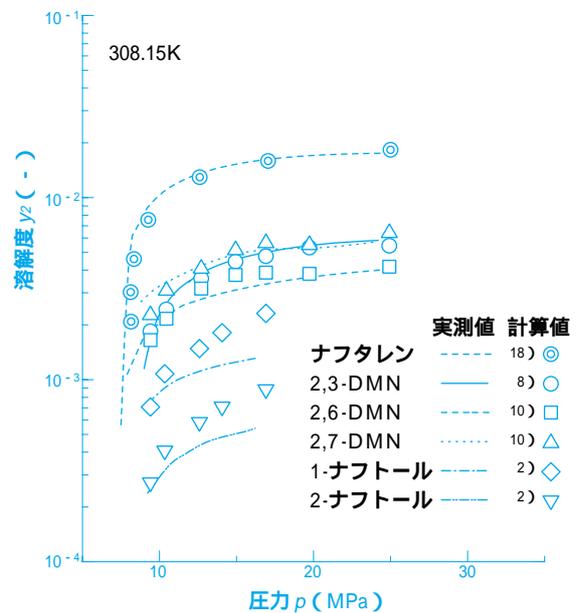
第1表 多サイトモデルのポテンシャルパラメータ

サイト(i)- サイト(j)	$ij/k$ (K)	$ij$ (nm)
CO <sub>2</sub> -ベンゼン環 <sup>17)</sup>	式(6)	0.4707
CO <sub>2</sub> -OH <sup>15,16)</sup>	263.8	0.3491
CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>15,16)</sup>	116.5	0.3843

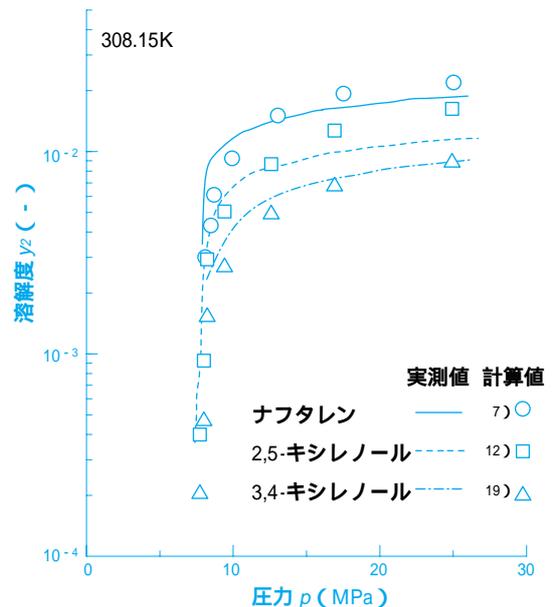
2. 溶解度計算結果

12種の溶質に関して溶解度計算を行った結果を第5図~第7図に示す。共通のポテンシャルパラメータを使用したにも関わらず、対象にした溶質すべてについて良好な結果を得た。特にジメチルナフタレン異性体に関しては、推算結果であるにもかかわらず溶解度の微妙な圧力依存性までも再現できたことが興味深い。これはシミュレーションが置換基の位置の違いによる溶媒分子との相互作用の差を良好に識別したためと考えられる。

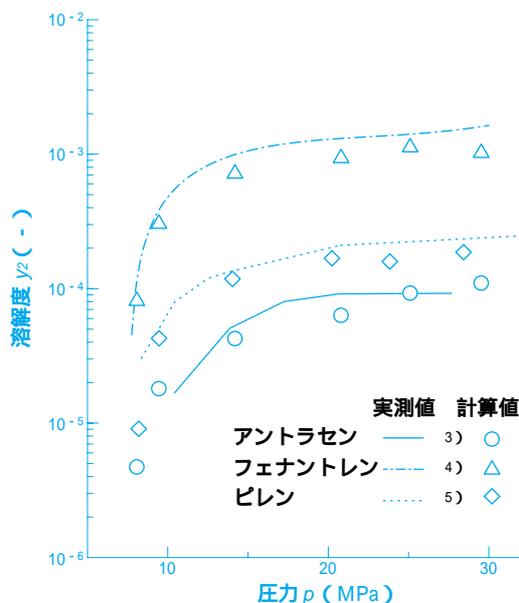
第5図 超臨界二酸化炭素に対するナフタレン、ジメチルナフタレン異性体、ナフトール異性体の溶解度



第6図 超臨界二酸化炭素に対するフェノール、キシレノール異性体の溶解度

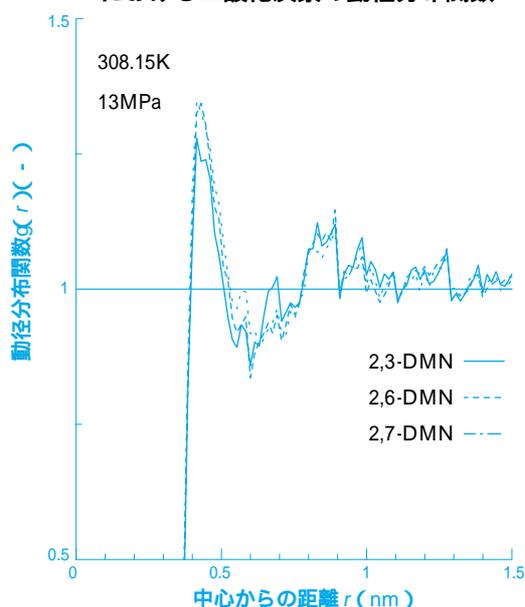


第7図 超臨界二酸化炭素に対するアントラン、フェナントレン、ピレンの溶解度



この効果を定量的に確かめるために、ジメチルナフタレン異性体のCH<sub>3</sub>基に対する二酸化炭素分子の動径分布関数を計算した。動径分布関数とは、ある点を中心とした距離  $r$  の球殻の中に存在する粒子数を表すものである。結果を第8図に示す。構造が比較的似通っている2,6-ジメチルナフタレンと2,7-ジメチルナフタレンの動径分布関数はほぼ同一のカーブを示すのに対して、2つのCH<sub>3</sub>基が隣り合わせに存在する2,3-ジメチルナフタレンのピークはやや小さい。このような差が分子間ポテンシャル計算結果および残余化学ポテンシャル計算結果に反映され、さらには溶解度計算結果を改善したと考えられる。

第8図 ジメチルナフタレン異性体のCH<sub>3</sub>基周囲における二酸化炭素の動径分布関数



### 3. ベンゼン環のポテンシャルパラメータ

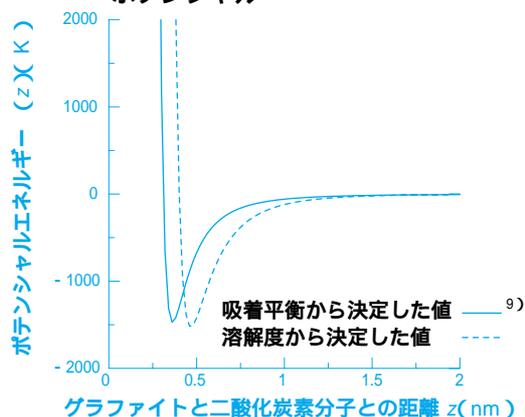
今回溶解度計算を試みた芳香族化合物は1~4個のベンゼン環を含む多環芳香族化合物である。このベンゼン環は他のベンゼン環によって縮合した炭素を含むため、サイズはベンゼン分子と同じでも、縮合炭素が多いベンゼン環ほど他分子との分子間相互作用力は小さくなると考えられる。そこで次式のような線形関数を用いて縮合炭素の数に応じてベンゼン環のエネルギーパラメータを調整することにした<sup>17)</sup>。

$$CO_2 - Benzene / k = 47.5 mc_1 + 21.8 mc_2 + 13.0 mc_3 \quad (6)$$

ここで、 $mc_1$  はベンゼン環中の水素原子を含む炭素数、 $mc_2$  は2個のベンゼン環で共有されている炭素数、 $mc_3$  は3個のベンゼン環で共有されている炭素数であり、 $mc_1$ 、 $mc_2$ 、 $mc_3$  の合計は6である。右辺の各係数は、二酸化炭素とベンゼンの高圧気液平衡に関するモンテカルロ計算<sup>9)</sup>、および本研究における多環芳香族化合物の溶解度計算結果から決定した。

式(6)の適用性を調べるため、1個の二酸化炭素分子と、無数のベンゼン環から構成されているグラファイトとのポテンシャル<sup>9)</sup>を計算し、吸着平衡データに基づいて決定されたポテンシャルと比較した。結果を第9図に示す。本研究が示したポテンシャルカーブは、簡便なLennard-Jones(12-6)式と、気液平衡データおよび溶解度データに基づいて求められたエネルギーパラメータ式(6)によるものであるが、吸着エネルギーに相当するポテンシャルカーブの極小値は吸着平衡に基づいて決められたものとほぼ一致している。この事実は、多サイトモデルがグループ寄与法として幅広く使えることを示している。

第9図 グラファイトと二酸化炭素分子間のポテンシャル



### 4. 従来のグループ寄与法による異性体識別

本研究で得られた成果を用いれば、通常異性体識別ができない一般的なグループ寄与法でも、計算精度が改善される<sup>14)</sup>。

ここではグループ寄与法であるUNIFACを状態方程

式の混合則に組み込んだPredictive-Soave-Redlich-Kwong (PSRK)式を用いて、超臨界二酸化炭素に対する芳香族異性体の溶解度を計算した結果を示す。先に、多サイトモデルのモンテカルロ法で求めた動径分布関数の一例を示した。同様の手法で着目グループ周辺に存在する二酸化炭素分子の動径分布関数を計算し、この動径分布関数を着目グループ中心から距離  $r$  で積分すると、二酸化炭素分子の配位数が得られる。前述したように異性体毎に動径分布関数の形は異なるので、得られる配位数にも若干の差異を生じる。対象物質と基準物質との配位数の差  $z$  を用いればUNIFACのグループ間相互作用パラメータの修正が可能となり異性体の溶解度を操作できる。計算結果を第2表に示す。いずれの系においても、配位数差  $z$  を用いてパラメータを修正した方が、オリジナルUNIFACよりも計算精度が向上した。

第2表 PSRK式による芳香族異性体の溶解度計算結果<sup>14)</sup>

溶質	着目グループ	$z$	計算誤差(%)	
			Original UNIFAC	Modified UNIFAC
3,4-キシレノール	-	-	11	-
2,5-キシレノール	OH	-0.498	44	28
2,6-DMN	-	-	8	-
2,3-DMN	CH <sub>3</sub>	-0.216	14	7
2,7-DMN	CH <sub>3</sub>	0	11	11
2-ナフトール	-	-	15	-
1-ナフトール	OH	-0.279	22	17
アントラセン	-	-	37	-
フェナントレン	ベンゼン環	-0.343	29	18

## おわりに

超臨界流体に対する芳香族化合物とその異性体の溶解度推算法として、多サイトモデルモンテカルロ法を提案しその効果を検討した。本法を用いれば、グループごとに決めた共通のパラメータを用いて溶解度を計算でき、さらに異性体の識別も容易に可能になることが示された。また2つ以上のベンゼン環で縮合した炭素を含むベンゼン環のエネルギーパラメータは、簡単な線形関数で表すことができ、これを用いてベンゼンからグラファイトまでのポテンシャルを幅広く表現できることが示された。さらに本モデルで計算される配位数を用いれば、一般的なグループ寄与法であるUNIFACでもグループ間相互作用パラメータの修正によって、異性体の溶解度計算結果が改善されることが示された。

本報で得られた結果は、分子シミュレーションが超臨界二酸化炭素を含む系の平衡状態を推算するための

有力な手段になるだけでなく超臨界状態のように測定が難しい系や安全面で問題ある系の模擬実験として利用できることを示唆するものである。今回得られた成果を今後の超臨界流体関係のテーマに役立てていきたい。

最後に本研究を遂行するにあたりご指導頂いた九州大学大学院の荒井康彦教授、岩井芳夫助教授に謝意を表す。

## 引用文献

- 1) B., J. Widom : *Chem. Phys.*, 39, 2808 (1963)
- 2) C. S. Tan J. Y. Weng : *Fluid Phase Equilib.*, 34, 37 (1987)
- 3) E. Kosal, G. D. Holder: *J. Chem. Eng. Data*, 32, 148 (1987)
- 4) J. M. Dobbs, J. M. Wong, K. P. Johnston : *J. Chem. Eng. Data*, 31, 303 (1986)
- 5) K. P. Johnston, D. H. Ziger, C. H. Eckert : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 191 (1982)
- 6) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E., J. Teller : *Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953)
- 7) R. A. Van Leer, M. E. Paulaitis : *J. Chem. Eng. Data*, 25, 257 (1980)
- 8) R. T. Kurnik, S. J. Holla, R. C. Reid : *J. Chem. Eng. Data*, 26, 47 (1981)
- 9) T. Nitta, J. Yoneya : *J. Chem. Eng. Jpn.*, 28, 31 (1995)
- 10) Y. Iwai, Y. Mori, N. Hosotani, H. Higashi, T. Furuya, Y. Arai K. Yamamoto, Y. Mito : *J. Chem. Eng. Data*, 38, 509 (1993)
- 11) Y. Iwai, Y. Mori, Y. Koga, Y. Arai, H. Eya : *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27, 334 (1994)
- 12) Y. Iwai, H. Yamamoto, Y. Tanaka, Y. Arai : *J. Chem. Eng. Data*, 35, 174 (1990)
- 13) Y. Iwai, H. Uchida, Y. Arai, Y. Mori : *Fluid Phase Equilib.*, 144, 233 (1998)
- 14) Y. Iwai, H. Uchida, Y. Arai, Y. Mori : *Fluid Phase Equilib.*, 158 - 160, 357 (1999)
- 15) Y. Iwai, H. Uchida, Y. Koga, Y. Arai, Y. Mori : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3787 (1996)
- 16) Y. Iwai, H. Uchida, Y. Koga, Y. Mori, Y. Arai : *Fluid Phase Equilib.*, 111, 1 (1995)
- 17) Y. Iwai, Y. Mori, Y. Arai : *Fluid Phase Equilib.*, 167, 33 (2000)
- 18) Y. L. Tsekhanskaya, M. B. Iomtev, E. V. Mushkina : *Russ. J. Phys. Chem.*, 38, 1173 (1964)
- 19) Y. Mori, T. Shimizu, Y. Iwai, Y. Arai : *J. Chem. Eng. Data*, 37, 317 (1992)

PROFILE



森 康彦

*Yasuhiko MORI*

住友化学工業株式会社  
生産技術センター  
主任研究員

