



HIROSHIMA UNIVERSITY

2022年11月28日(月)
化学工学会 超臨界流体部会
2022年度基礎セミナー

超臨界CO₂系の相平衡の測定と計算技術 -計算技術-

広島大学 大学院先進理工系科学研究科

化学工学プログラム・助教

宇敷 育男

Corresponding author: iushiki@hiroshima-u.ac.jp



本日の内容

1. 相平衡計算 一般

- (i) 相平衡の条件
- (ii) 超臨界CO₂系に用いる状態式の例
 - 最近の状態式利用のトレンド
 - Peng-Robinson 式
 - PC-SAFT式

2. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：具体例

- (i) 超臨界CO₂を含む高圧気液平衡の計算例
- (ii) 超臨界CO₂に対する溶質溶解度(高圧固気平衡)の計算例
- (iii) 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例

3. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：まとめ

本日の内容

1. 相平衡計算 一般

- (i) 相平衡の条件
- (ii) 超臨界CO₂系に用いる状態式の例
 - 最近の状態式利用のトレンド
 - Peng-Robinson 式
 - PC-SAFT式

2. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：具体例

- (i) 超臨界CO₂を含む高压気液平衡の計算例
- (ii) 超臨界CO₂に対する溶質溶解度(高压固気平衡)の計算例
- (iii) 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例

3. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：まとめ

2.1.1 相平衡の基準: 気液平衡を例に

気液平衡: vapor - liquid equilibria

 c 成分系の気液平衡データ

(温度, 圧力, 両相の組成)

<p style="text-align: center;">気相</p> <p style="text-align: center;">$T, P, y_1, y_2, \dots, y_{c-1}$</p>
<p style="text-align: center;">液相</p> <p style="text-align: center;">$T, P, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$</p>

自由度 = c 

気液平衡の基準

★ 熱平衡 $T \leftarrow T^V = T^L$

★ 力学平衡 $P \leftarrow P^V = P^L$

★ 相平衡
(化学平衡,
拡散平衡)

$f_1^V = f_1^L$

$f_2^V = f_2^L$

\dots

$f_c^V = f_c^L$

各成分のフガシティー
が両相で等しい
(化学ポテンシャルで
もよい)

気液平衡計算とは、相平衡の基準を満たす
 T, P, x, y の組み合わせを探すこと

2.1.1 相平衡の基準: 高圧気液平衡の場合

高圧気液平衡

気相に状態式を使用する必要があるため、液相も状態式を用いるのが便利。

$$\varphi_i^V y_i P = \varphi_i^L x_i P$$

← Cubic型状態式(Peng-Robinson, SRK等)により
フガシティー係数 φ_i を求める場合

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

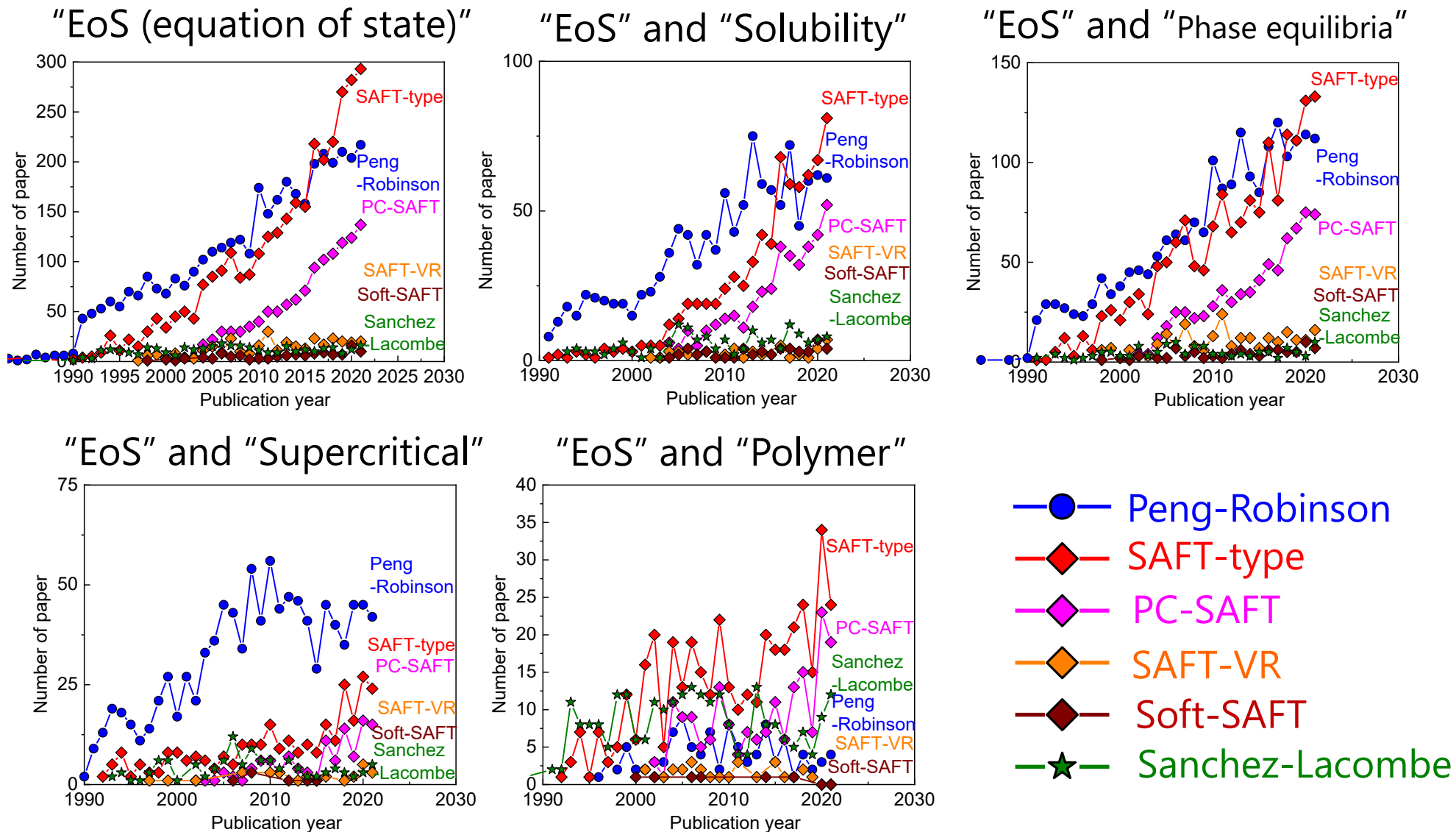
← 摂動論型状態式(PC-SAFT等), 格子流体理論(Sanchez-Lacombe等)等より化学ポテンシャル μ_i を直接求める場合



- ✓ 超臨界CO₂系(CO₂の臨界温度, 臨界圧力以上の温度圧力条件下)においては, 高圧気液平衡に基づく計算が基本
- ✓ その際に, 状態式を用いてフガシティー(係数)または化学ポテンシャルを求めるアプローチが原則

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: 最近のトレンド

各キーワードでヒットした出版論文数 (Web of Science)



2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: Peng-Robinson式①

Peng-Robinson式 [1]

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

[1] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64.

- ✓ 対応状態原理に基づくCubic型状態式 (van der Waals式の改良版)
- ✓ 簡便かつ比較的精度良く主に低分子系の高圧相平衡を表現可能

一般的に、以下の混合則(van der Waals1流体混合則)が用いられる。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

k_{ij} : 異種分子間相互作用パラメータ
(実験値を良好に表現するように調節される。状態式が異なると k_{ij} は異なる値となる。)

$$k_{ij} = k_{ji}, \quad k_{ii} = 0$$

例えば2成分系では・・・

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2} + x_2^2 a_2$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2$$

他にも様々な混合則が提案されている。

(状態式と同様に混合則は熱力学における近似モデルであり、正解はない。)

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: Peng-Robinson式②

Peng-Robinson式 [1]

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

[1] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64.

- ✓ 対応状態原理に基づくCubic型状態式 (van der Waals式の改良版)
- ✓ 簡便かつ比較的精度良く主に低分子系の高圧相平衡を表現可能

van der Waals1流体混合則

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad a_{ci} = \frac{0.45724 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_i = \left[1 + S_i (1 - (T / T_{ci})^{0.5}) \right]^2$$

$$S_i = 0.37464 + 1.5422 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

$$b_i = \frac{0.07780 R T_{ci}}{P_{ci}}$$

- 各成分の純成分パラメーター: 臨界定数 (T_{ci}, P_{ci}), 偏心因子 ω の情報が必要
- これらパラメーターが入手できない成分(薬剤など)については各種推算法が提案 (Marrero-Gani法, Ambrose-Walton法など)
※ただし推算値の妥当性については検証困難なケースが多い

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: Peng-Robinson式③

Peng-Robinson(PR)式におけるフガシティー係数

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V_m}{V_m - b} + \frac{b_i}{V_m - b} + \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left[2 \sum_j x_j a_{ij} - \frac{ab_i}{b} \right] \ln \frac{V_m + (1 - \sqrt{2})b}{V_m + (1 + \sqrt{2})b} + \frac{ab_i}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{1 - \sqrt{2}}{V_m + (1 - \sqrt{2})b} - \frac{1 + \sqrt{2}}{V_m + (1 + \sqrt{2})b} \right] - \ln Z$$

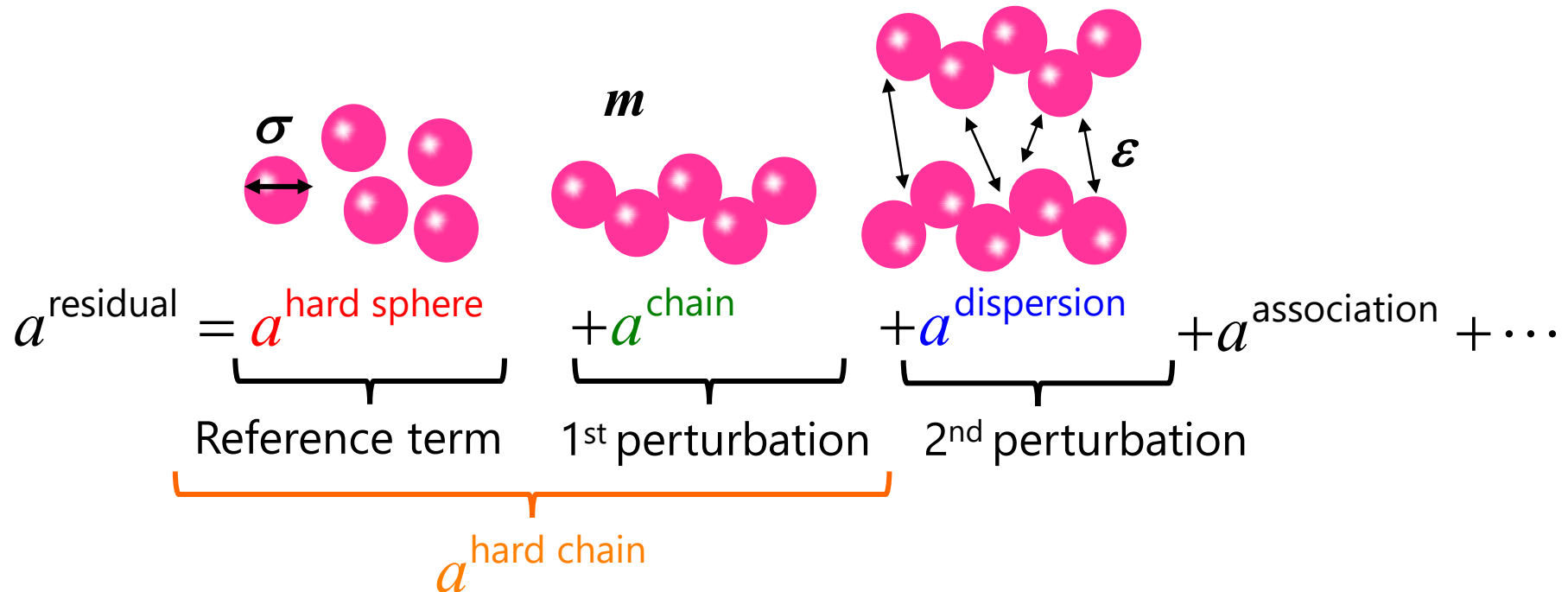
フガシティー係数 φ_i の計算方法の例

- (i) 臨界定数 (T_{ci}, P_{ci}), 偏心因子 ω_i を入力し各純成分 i の a_i, b_i を算出する
- (ii) 混合則により混合系の a, b を算出する
- (iii) PR式を解いて混合系のモル容積 V_m (または圧縮係数 Z) を求める
 ※ V_m についての3次式なので, 解は3つある(重解, 虚数解含む).
 気液平衡の計算では, 液相, 気相それぞれに適切な V_m の初期値を与え,
 Newton-Raphson法や挟み撃ち法を駆使して各相の V_m を求める
- (iv) 上記の式に求めた V_m などを代入して各成分, 各相のフガシティー係数を算出

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: PC-SAFT式①

PC-SAFT: Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory [1, 2]

- ✓ Gross and Sadowskiにより開発
- ✓ Perturbation of chain molecule (分子鎖: hard chainの摂動を表現)
- ✓ 非対称系(CO₂-ポリマーなど)を含む高圧相平衡の計算に適用可能

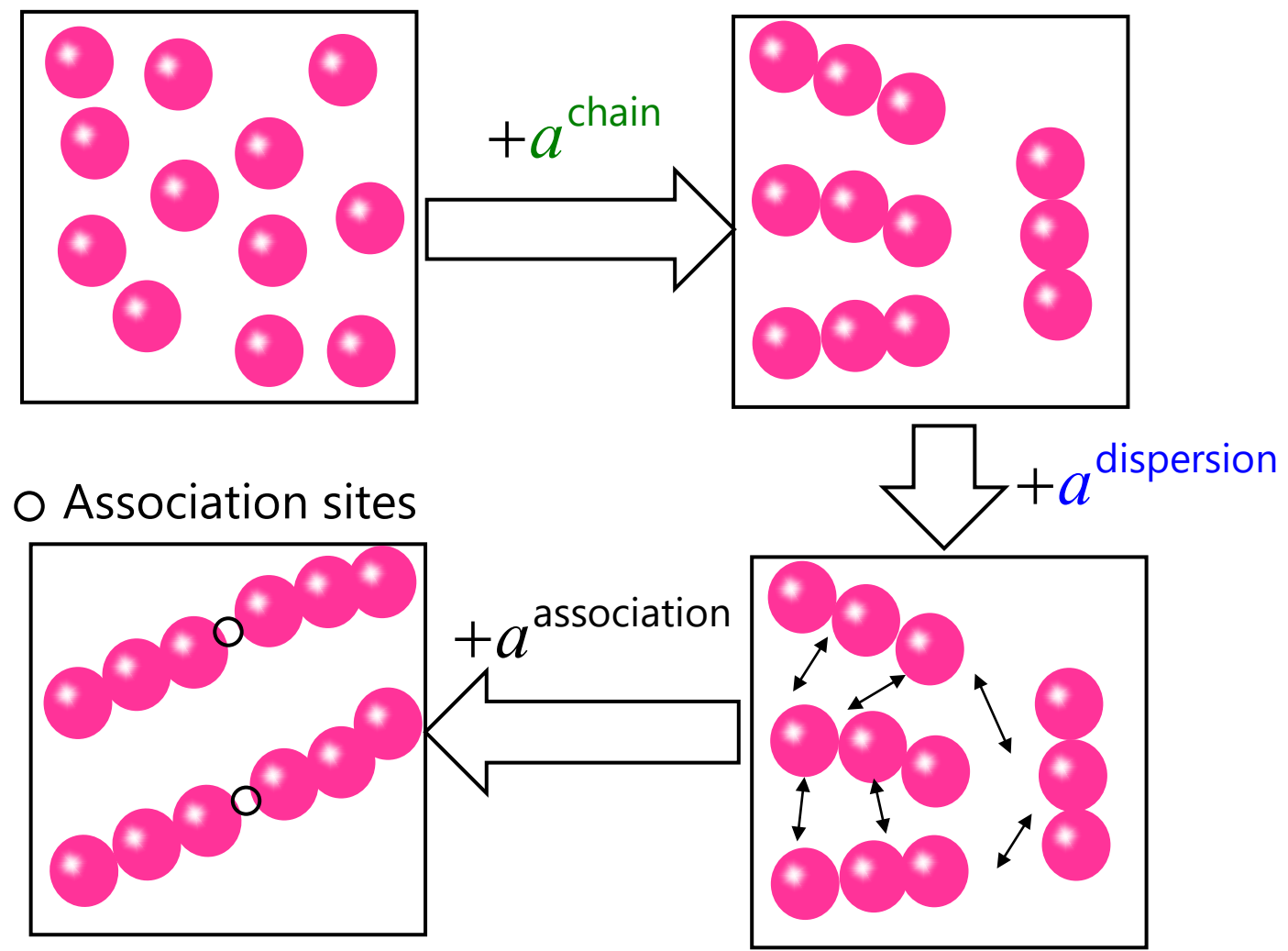


[1] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1244-1260.

[2] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 5510-5515.

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: PC-SAFT式②

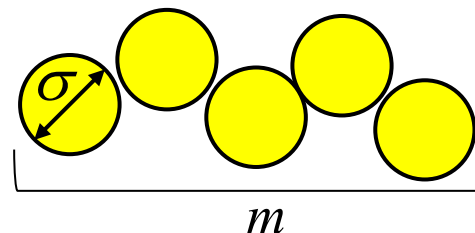
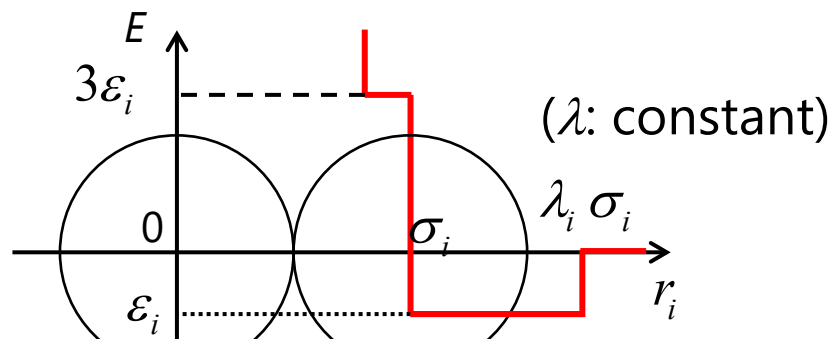
$$a^{\text{residual}} = a^{\text{hard sphere}}$$



2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: PC-SAFT式③

PC-SAFTにおける対ポテンシャル

➤ PC-SAFT: Modified Square-well potential [1]

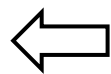


$m_i, \sigma_i \rightarrow$ depend on molecular structure

$\epsilon_i \rightarrow$ related to interaction between molecules

PC-SAFTの純成分パラメーター: 非会合系の場合

$m_i, \sigma_i, \epsilon_i$



飽和液密度及び飽和蒸気圧へのフィッティング
により決定

(これらの物性が獲得可能な場合に限る)

[1] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1244-1260.

2.1.2 超臨界CO₂系に用いる状態式: PC-SAFT式④

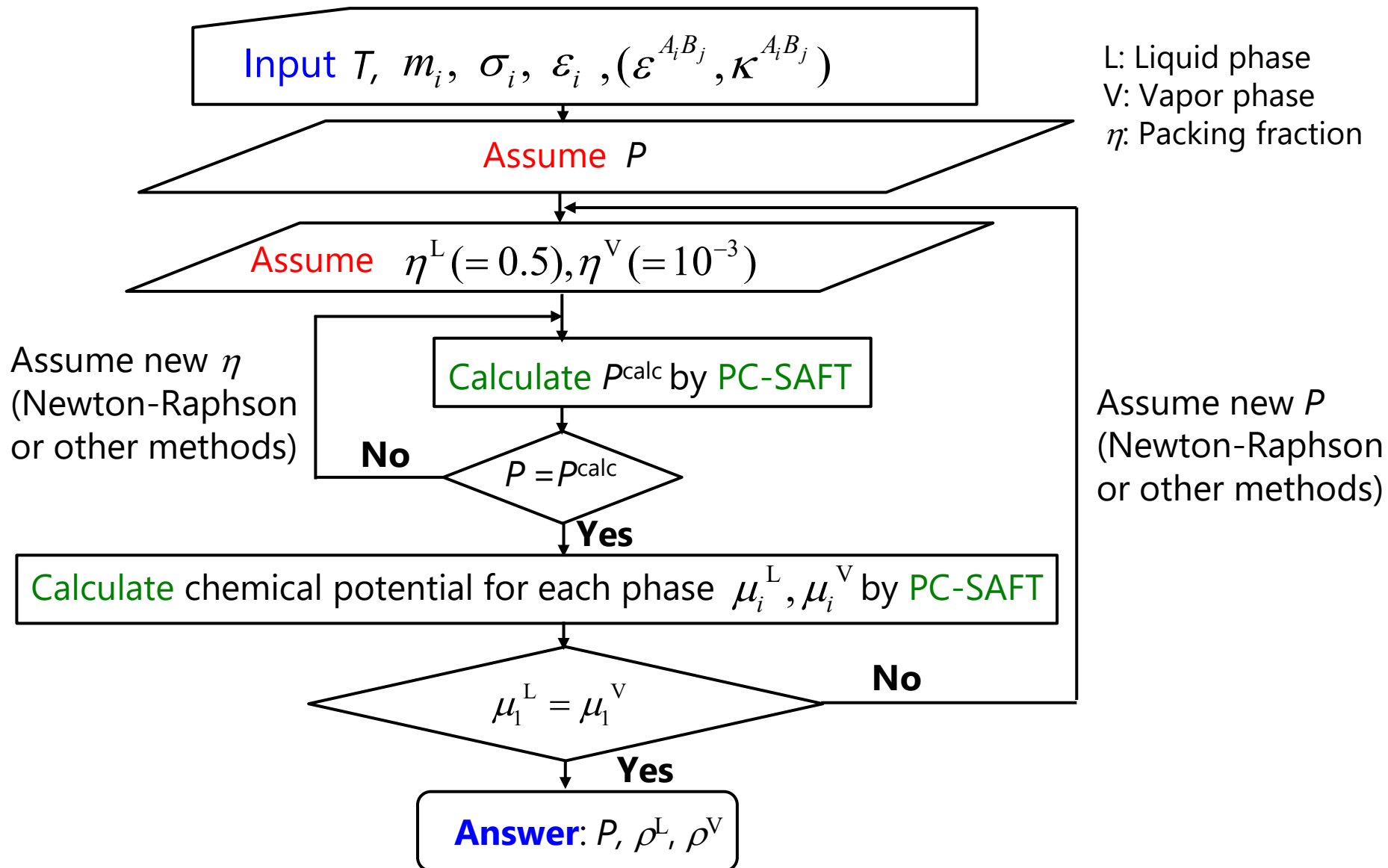
PC-SAFT: Helmholtz エネルギー A により記述

- ✓ Pressure p and compressibility factor Z
- ✓ Density ρ
- ✓ Chemical potential μ
- ✓ Fugacity coefficient ϕ
- ✓ Entropy S
- ✓ Internal energy U
- ✓ Enthalpy H
- ✓ Gibbs energy G

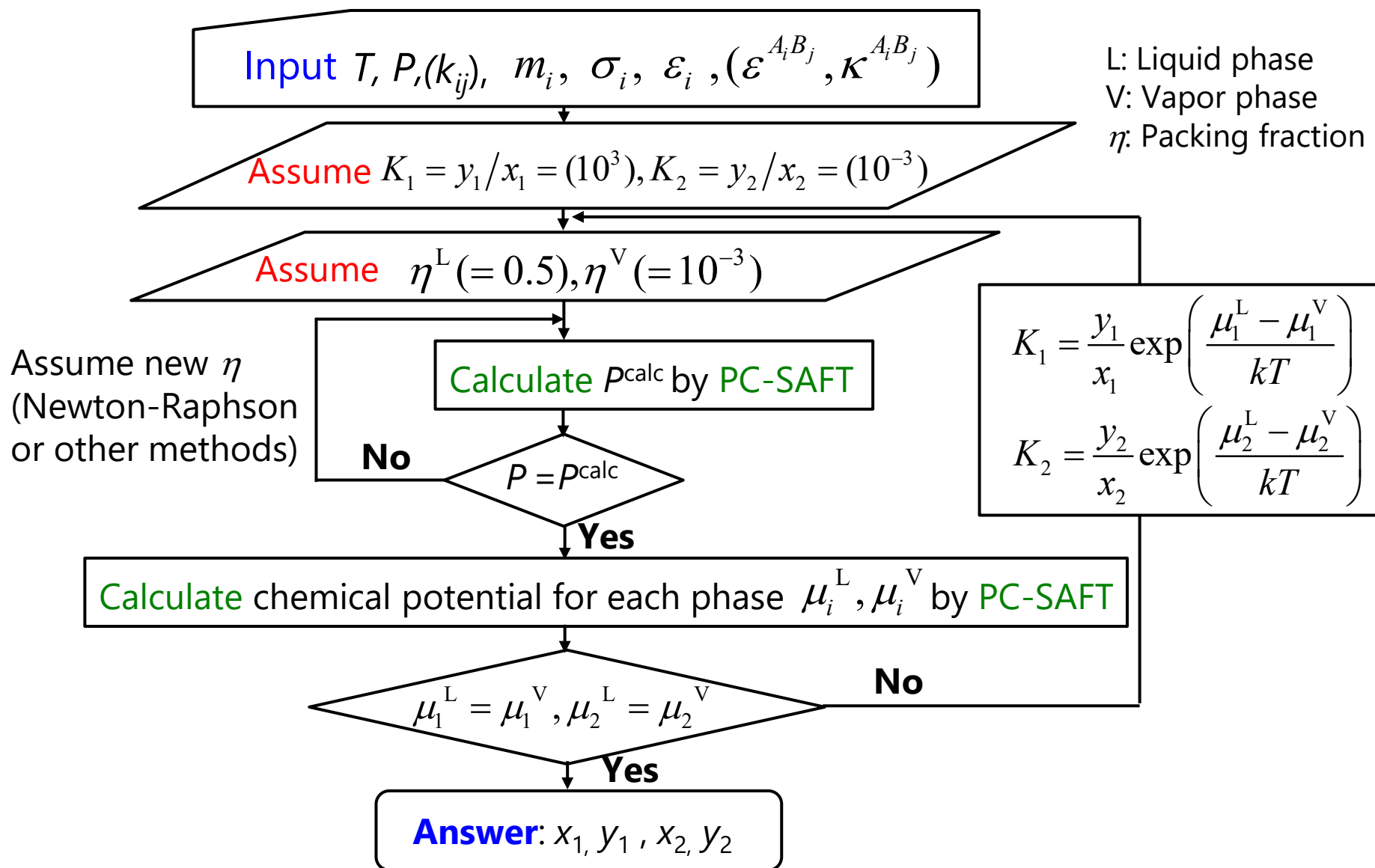
$$a = \frac{A}{NkT}$$
$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$
$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}}$$
$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$
$$U = A + TS$$
$$H = U + pV$$
$$G = H - TS$$

⇒ 偏微分によりあらゆる熱力学物性を算出可能

2.1.2 参考：PC-SAFT式による純物質の飽和液密度・蒸気圧計算



2.1.2 参考 : PC-SAFT式による2成分系高圧気液平衡の計算



本日の内容

1. 相平衡計算 一般

- (i) 相平衡の条件
- (ii) 超臨界CO₂系に用いる状態式の例
 - 最近の状態式利用のトレンド
 - Peng-Robinson 式
 - PC-SAFT式

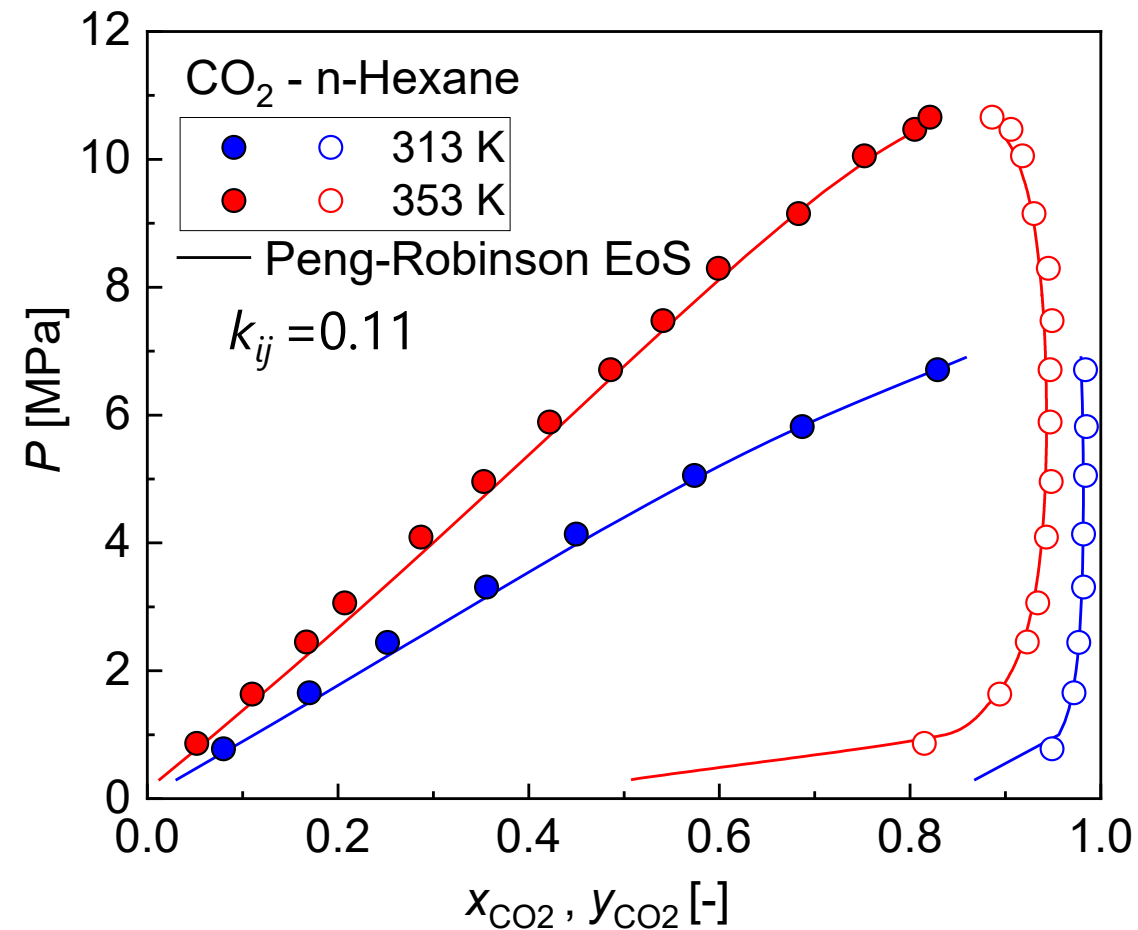
2. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：具体例

- (i) 超臨界CO₂を含む高圧気液平衡の計算例
- (ii) 超臨界CO₂に対する溶質溶解度(高圧固気平衡)の計算例
- (iii) 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例

3. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：まとめ

2.2.1 超臨界CO₂を含む高圧気液平衡の計算例①

CO₂ - ヘキサン系2成分系の高圧気液平衡[1]のPeng-Robinson (PR)式による計算



$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

van der Waals1流体混合則

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

[1] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 .degree.C, Journal of Chemical & Engineering Data, 26 (1981) 53-55.

2.2.1 超臨界CO₂を含む高压気液平衡の計算例②

Excel spreadsheet showing experimental and calculated data for CO₂-Hexane vapor-liquid equilibrium at 313.15 K and 353.15 K. The spreadsheet includes columns for temperature (T[K]), pressure (P[MPa]), and composition (x1, y1).

Reference: [1] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 degree.C, Journal of Chemical & Engineering Data, 26 (1981) 53-55.

Calculation formula: $=@PR_VLE_TP_kij_x1(\$J\$20,J23*10^6,\$B\$3)$

Property	CO2	Hexane	K	x1	P[MPa]	y1	P[MPa]	x1	P[MPa]	y1	P[MPa]
condition				Experiment				[1] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 degree.C, Journal of Chemical & Engineering Data, 26 (1981) 53-55.			
k12	0.11			313.15				353.15			
T				313.15 K				353.15 K			
property	CO2	Hexane	K	x1	P[MPa]	y1	P[MPa]	x1	P[MPa]	y1	P[MPa]
Pc	7.374	3.025	MPa	0.08	0.779135	0.949	0.779135	0.052	0.861875	0.815	0.861875
Tc	304.12	507.6	K	0.17	1.6548	0.972	1.6548	0.11	1.634115	0.894	1.634115
component	1	2		0.252	2.44083	0.977	2.44083	0.167	2.447725	0.923	2.447725
ω	0.225	0.300	-	0.356	3.3096	0.982	3.3096	0.207	3.06138	0.934	3.06138
				0.45	4.137	0.982	4.137	0.287	4.088735	0.943	4.088735
				0.574	5.054035	0.984	5.054035	0.353	4.957505	0.948	4.957505
				0.687	5.81938	0.985	5.81938	0.422	5.88833	0.947	5.88833
				0.829	6.708835	0.984	6.708835	0.486	6.708835	0.947	6.708835
								0.541	7.47418	0.948	7.47418
								0.599	8.294685	0.945	8.294685
								0.683	9.149665	0.93	9.149665
								0.752	10.05291	0.918	10.05291
								0.805	10.46661	0.906	10.46661
								0.821	10.65967	0.886	10.65967
				Peng-Robinson				T[K]			
				313.15				353.15			
				x1,calc 313.15 K				x1,calc 353.15 K			
				y1	P[MPa]	x1	P[MPa]	y1	P[MPa]	x1	P[MPa]
				0.868611657	0.3	0.030931978	0.3	0.508698289	0.3	0.030931978	0.3
				0.955928001	1	0.112169242	1	0.836971881	1	0.112169242	1
				0.962066194	1.2	0.135085182	1.2	0.883748953	1.5	0.109693819	1.5
				0.966406752	1.4	0.157916359	1.4	0.906701269	2	0.148812238	2
				0.969621273	1.6	0.180645809	1.6	0.920048837	2.5	0.187323251	2.5
				0.972082763	1.8	0.203297546	1.8	0.928538796	3	0.225279481	3
				0.97401488	2	0.225886567	2	0.934201339	3.5	0.262737057	3.5
				0.975559789	2.2	0.248429141	2.2	0.938043988	4	0.289756546	4
				0.976812089	2.4	0.270942883	2.4	0.94061692	4.5	0.336404407	4.5
				0.977837091	2.6	0.293447078	2.6	0.942238586	5	0.372754821	5
				0.978681247	2.8	0.315962975	2.8	0.943097259	5.5	0.408892227	5.5
				0.979378415	3	0.338513977	3	0.943300237	6	0.444914961	6
				0.979953769	3.2	0.361126181	3.2	0.942897916	6.5	0.480940306	6.5
				0.980426323	3.4	0.383828904	3.4	0.941893675	7	0.517112762	7
				0.980810612	3.6	0.406655126	3.6	0.940243222	7.5	0.553616459	7.5
				0.981117838	3.8	0.429642494	3.8	0.937842029	8	0.590696693	8
				0.981356663	4	0.452834002	4	0.934493049	8.5	0.628699936	8.5
				0.981533779	4.2	0.476279328	4.2	0.929827679	9	0.668156053	9
				0.981654309	4.4	0.500096232	4.4	0.92309321	9.5	0.709982729	9.5
				0.981722108	4.6	0.52417236	4.6	0.912379561	10	0.756157063	10
				0.981739979	4.8	0.548767413	4.8	0.90933517	10.1	0.766299524	10.1
				0.981709851	5	0.573915711	5	0.905768338	10.2	0.776923075	10.2
				0.981632927	5.2	0.599729005	5.2	0.901459577	10.3	0.788181022	10.3
				0.98150983	5.4	0.626338607	5.4	0.895982835	10.4	0.800325369	10.4
				0.981340799	5.6	0.653895754	5.6				
				0.98112598	5.8	0.682565289	5.8				
				0.980865932	6	0.712503066	6				
				0.980562482	6.2	0.743795504	6.2				
				0.980220096	6.4	0.776326929	6.4				
				0.980036841	6.5	0.792911274	6.5				
				0.979654127	6.7	0.826088201	6.7				
				0.979262741	6.9	0.858008722	6.9				

横(色)軸目盛線

2.2.1 超臨界CO₂を含む高压気液平衡の計算例③

計算プログラムの例 (エクセルVBA): 温度 T , 圧力 P を与えて気相組成 y_1 を算出

```
Function PR_VLE_TP_kij_y1(T, P, k12)
Dim z As Double, f As Double, df As Double
Dim a As Double, b As Double
Dim amix As Double, bmix As Double
Dim y1 As Double, y2 As Double, A1 As Double, aj As Double, aij As Double, B1 As Double, bj As Double, kij As Double
Dim R As Double
Dim Infugacity1 As Double, fugacity1 As Double
Dim Tc(2) As Double, Pc(2) As Double, alfa(2) As Double
Dim kappa(2) As Double, Tr(2) As Double, omega(2) As Double
Dim i As Integer, j As Integer

'入力-----
R = 8.314472 * (J/molK)
Tc(1) = Cells(8, 2).Value * [K]
Tc(2) = Cells(8, 3).Value * [K]
Pc(1) = Cells(7, 2).Value * 10 ^ 6 * [Pa]
Pc(2) = Cells(7, 3).Value * 10 ^ 6 * [Pa]
omega(1) = Cells(10, 2).Value
omega(2) = Cells(10, 3).Value

' Peng-Robinsonの臨界定数, 偏心因子の入力
'初期値の設定 (K 値)
k1s = 1000#
k2s = 0.001
x1s = (k2s - 1) / (k2s - k1s)
y1s = k1s * x1s
x2s = 1 - x1s
y2s = 1 - y1s
x1 = x1s
y1 = y1s

10:
y2 = 1 - y1
x2 = 1 - x1

'気相mixing rule-----
amix_G = y1 * a11 + y1 * a12 + y2 * a21 + y2 * a22
bmix_G = y1 * B1 + y2 * B2
a_G = amix_G * P / (R ^ 2) / (T ^ 2)
b_G = bmix_G * P / R / T

'液相mixing rule-----
amix_L = x1 * a11 + x1 * a12 + x2 * a21 + x2 * a22
bmix_L = x1 * B1 + x2 * B2
a_L = amix_L * P / (R ^ 2) / (T ^ 2)
b_L = bmix_L * P / R / T

'気相圧縮因子を求める-----newton法-----
z_G = 10
Do
    Call equation1(z_G, f, a_G, b_G)
    Call dequation1(z_G, df, a_G, b_G)
    z_G = z_G - f / df
Loop While Abs(-f / df) > 0.0000000001

'液相圧縮因子を求める-----newton法-----
z_L = 0.00001
Do
    Call equation1(z_L, f, a_L, b_L)
    Call dequation1(z_L, df, a_L, b_L)
    z_L = z_L - f / df
Loop While Abs(-f / df) > 0.0000000001
```

Peng-Robinsonの臨界定数, 偏心因子の入力

初期値の設定 (K 値)

混合則による Peng-Robinson 定数 a, b の算出

Newton法による気液圧縮係数の算出

```
'気相フガシティーを求める-----
Infug_coef1_G = B1 / bmix_G * (z_G - 1) - Log(z_G - b_G) - a_G / (2.82843 * b_G) -
    * (2 * (y1 * a11 + y2 * a21) / amix_G - B1 / bmix_G) -
    * Log((z_G + 2.414 * b_G) / (z_G - 0.414 * b_G)) ^ CO2

Infug_coef2_G = B2 / bmix_G * (z_G - 1) - Log(z_G - b_G) - a_G / (2.82843 * b_G) -
    * (2 * (y1 * a12 + y2 * a22) / amix_G - B2 / bmix_G) -
    * Log((z_G + 2.414 * b_G) / (z_G - 0.414 * b_G)) ^ VOCI

fugacity1_G = Exp(Infug_coef1_G) * y1 * P 'CO2のフガシティー [Pa]
fugacity2_G = Exp(Infug_coef2_G) * y2 * P 'VOCIのフガシティー [Pa]

'液相フガシティーを求める-----
Infug_coef1_L = B1 / bmix_L * (z_L - 1) - Log(z_L - b_L) - a_L / (2.82843 * b_L) -
    * (2 * (x1 * a11 + x2 * a21) / amix_L - B1 / bmix_L) -
    * Log((z_L + 2.414 * b_L) / (z_L - 0.414 * b_L)) ^ CO2

Infug_coef2_L = B2 / bmix_L * (z_L - 1) - Log(z_L - b_L) - a_L / (2.82843 * b_L) -
    * (2 * (x1 * a12 + x2 * a22) / amix_L - B2 / bmix_L) -
    * Log((z_L + 2.414 * b_L) / (z_L - 0.414 * b_L)) ^ VOCI

fugacity1_L = Exp(Infug_coef1_L) * x1 * P 'CO2の気相フガシティー [Pa]
fugacity2_L = Exp(Infug_coef2_L) * x2 * P 'VOCIの気相フガシティー [Pa]

'K value
k1 = (fugacity1_L / x1) / (fugacity1_G / y1)
k1s = y1 / x1
k2 = (fugacity2_L / x2) / (fugacity2_G / y2)

If Abs(k1 - k1s) / k1s < 10 ^ -6 Then
    GoTo 20
Else
    x1 = (k2 - 1) / (k2 - k1)
    y1 = k1 * x1

    GoTo 10
End If

20:
k1 = (fugacity1_L / x1) / (fugacity1_G / y1)
k2 = (fugacity2_L / x2) / (fugacity2_G / y2)
k2s = y2 / x2

If Abs(k2 - k2s) / k2s < 10 ^ -7 Then
    GoTo 30
Else
    x1 = (k2 - 1) / (k2 - k1)
    y1 = k1 * x1

    GoTo 10
End If

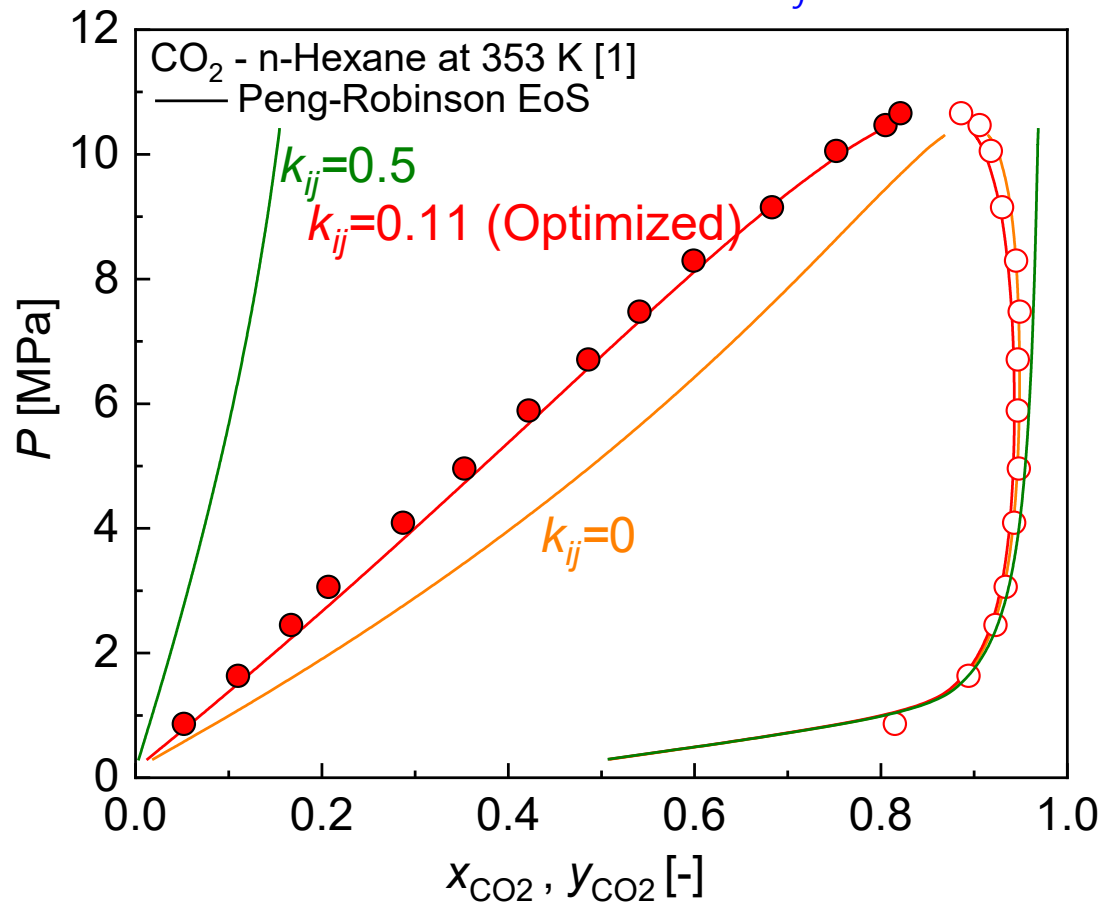
30:
y1_answer = y1
x1_answer = x1
y2_answer = y2
x2_answer = x2

PR_VLE_TP_kij_y1 = y1_answer

End Function
```

フガシティーとK値による平衡条件の判定

結果の出力

2.2.1 超臨界CO₂を含む高圧気液平衡の計算例④異種分子間相互作用パラメーター k_{ij} の感度

Peng-Robinson(PR)式

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

van der Waals1流体混合則

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

[1] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 .degree.C, Journal of Chemical & Engineering Data, 26 (1981) 53-55.

このように高圧気液平衡から決定した k_{ij} とPR式を用いて対象成分のフガシティーを算出し, 他の熱力学的モデルに組み込むなどのアプローチも可能 [2]

[2] I. Ushiki et al., *J. Supercrit. Fluid.*, 189 (2022) 105719.

本日の内容

1. 相平衡計算 一般

- (i) 相平衡の条件
- (ii) 超臨界CO₂系に用いる状態式の例
 - 最近の状態式利用のトレンド
 - Peng-Robinson 式
 - PC-SAFT式

2. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：具体例

- (i) 超臨界CO₂を含む高压気液平衡の計算例
- (ii) 超臨界CO₂に対する溶質溶解度(高压固気平衡)の計算例
- (iii) 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例

3. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：まとめ

2.2.2 超臨界CO₂に対する溶質溶解度の計算例①

超臨界CO₂中における溶質(金属前駆体)溶解度, y_{prec} の計算[1]

$$f_{\text{prec}}^{\text{solid}} = f_{\text{prec}}^{\text{scf}} \quad \Rightarrow \quad y_{\text{prec}} = \frac{P^{\text{sub}}}{P \phi_{\text{prec}}^{\text{scf}}(T, P, y_{\text{prec}}, m_{\text{prec}}, \sigma_{\text{prec}}, \varepsilon_{\text{prec}})} \exp\left[\frac{v^{\text{solid}}}{RT}(P - P^{\text{sub}})\right]$$

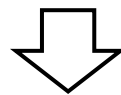
固相 超臨界相(気相)

※Prec: Metal precursor

PC-SAFTに算出する超臨界CO₂中における溶質のフガシティー

有機溶媒への溶解度データ[6]への相関より決定した溶質のPC-SAFT純成分パラメーター

- ✓ CO₂のPC-SAFT純成分パラメーター: 文献値より獲得 [2]
- ✓ 溶質の固体モル体積 v^{solid} , 昇華圧 P^{sub} : 文献値より獲得 [3, 4, 5]
- ✓ Lorentz-Berthelot結合則 $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$, $\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ ($k_{ij}=0$)



超臨界CO₂中の溶質(金属前駆体)溶解度, y_{prec} の推算

[1] J.M. Prausnitz et al., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Edition (1998).

[2] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, *Energy Fuels*, 25 (2011) 3334.

[3] P. P. Semyannikov et al., *Thermochimica Acta*, 432 (2005) 91. [4] V.G. Minkina, *Russ. Chem. Bull.*, 42 (1993) 1462.

[5] S. Poston, A. Reisman, *J. Electron. Mater.*, 18 (1989) 79. [6] I. Ushiki et al., *J. Supercrit. Fluid.*, 164 (2020) 104909.

P^{sub} : Sublimation pressure of metal precursor [3, 4] v^{solid} : solid molar volume of metal precursor [5]

2.2.2 超臨界CO₂に対する溶質溶解度の計算例②PC-SAFTによる超臨界CO₂中の溶質溶解度: 計算プログラムの一例 (MATLAB)

```

Validation_CO2-Decane_Gross_and_Sadowski_2001.m × fug_phi_z_PCSAFT_kij.v.m × PCSAFT_Cr_acac3
function [y2_calc, phi_2_calc, eta_calc]=PCSAFT_CO2_solubility_calc(T_calc, P_calc, kij)
%Global data
global k R m1 sigma1 ipsk1 m2 sigma2 ipsk2...
v2_solid dHsub Psubs Tsubs...

k = 1.38064852E-23; %J K^-1 ボルツマン定数
R = 8.31446262; %J/(mol K) '気体定数
%[1] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturba
%Ref.[1] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, Evaluation of Statistical Associating Fluid Th
m1 = 2.6037; %
sigma1 = 2.555; %
ipsk1 = 151.04; %

n_calc=numel(P_calc);
for i=1:n_calc
P=P_calc(i)*10^6; % MPa
T=T_calc; % K

%----- ↓Newton法によるx2_calc: 溶質溶解度の計算 ↓-----
ips=1E-10; %Newton法の数値微分の刻み
x2_s=1E-5; %x2_calcの初期値
F=10; %Newton法の目的関数の初期値
counter=0;
while abs(F)>1E-10

fprintf('Just finished iteration F #%d\n', counter);
counter = counter + 1;
if counter>100
break
end
end

```

```

%----- ↓初期値x2_sに対するフガシティー係数φiの計算 ↓-----
x1_s=1-x2_s;
x=[x1_s x2_s];
[fugacity, eta, phi, Z]=fug_phi_z_PCSAFT_kij(T,P,x,kij);
phi_2= phi(2);
%-----
p2=Psubs*exp(-(dHsub*10^3/R)*(1./T-1/Tsubs)); %Pa Clausius-Clapeyron equation

%----- ↓溶質溶解度: x_soluteのフガシティーモデル式による計算 ↓-----
x_solute=(p2)/(phi_2*P)*exp(v2_solid/(R*T)*(P-p2));
%-----
%----- ↓Newton法に使う微分値の計算 ↓-----
x2_s_ips=x2_s+ips;
x1_s_ips=1-x2_s_ips;
x_ips=[x1_s_ips x2_s_ips];
[fugacity_ips, eta_ips, phi_ips, Z_ips]=fug_phi_z_PCSAFT_kij(T,P,x_ips,kij);
x_solute_ips=(p2)/(phi_ips(2)*P)*exp(v2_solid/(R*T)*(P-p2));

dx_solute_dx2=(x_solute_ips-x_solute)/(x2_s_ips-x2_s);
%-----
%----- ↓Newtonによる計算 ↓-----
F=x_solute-x2_s; %Newton法の目的関数
dF_dx2=dx_solute_dx2-1; %x2_sによる微分値
x2_s=x2_s-F/dF_dx2; %Newton法の漸化式
%-----
end
x2_calc(i,1)=x2_s; %x2_calc: 溶質溶解度の出力
phi_2_calc(i,1)=phi_2;
eta_calc(i,1)=eta;
end
end

```

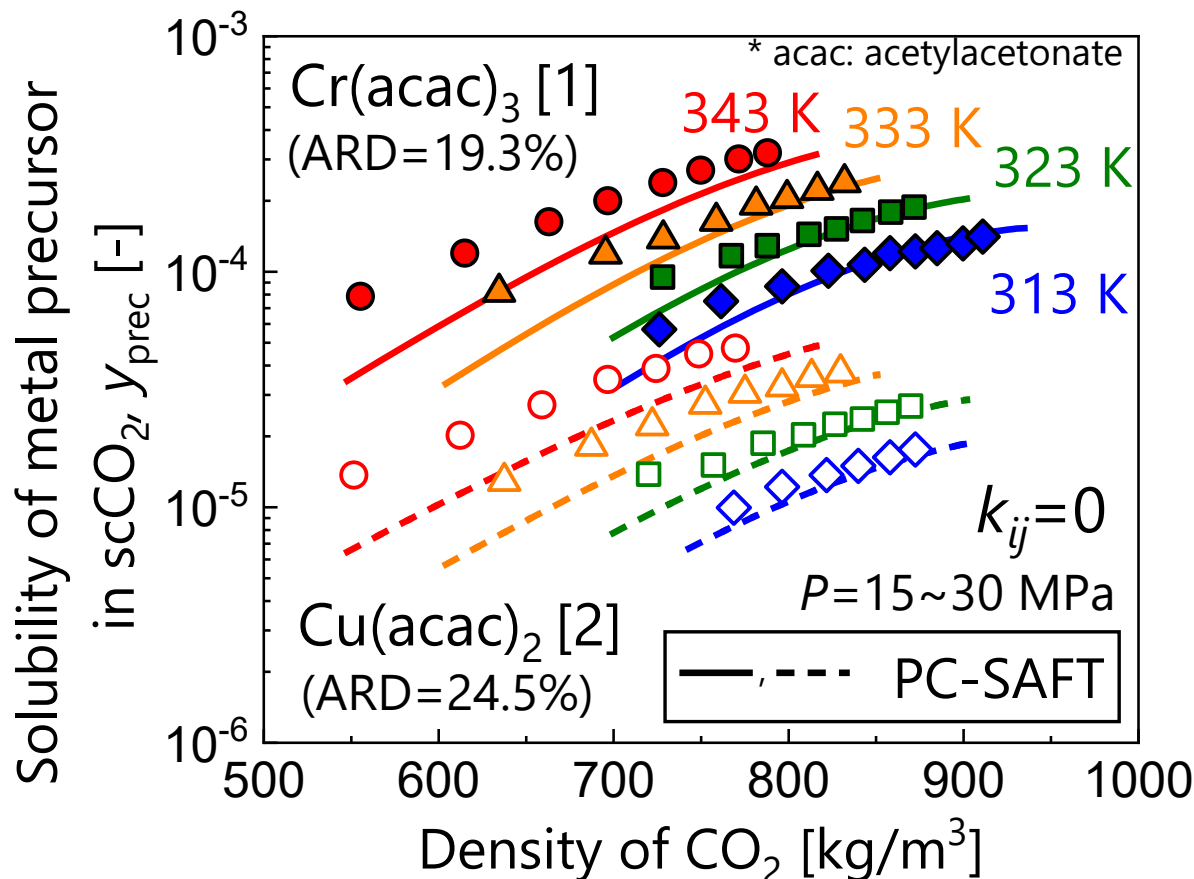
2.2.2 超臨界CO₂に対する溶質溶解度の計算例③

Table. Predicted deviation

T [K]	ARD[%]	
	Cr(acac) ₃	Cu(acac) ₂
313	9.6	11.1
323	9.8	13.7
333	19.5	27.7
343	38.3	45.6
Total	19.3	24.5

ARD[%] =

$$\frac{1}{N} \sum \frac{|y_{\text{prec,calc}} - y_{\text{prec,exp}}|}{y_{\text{prec,exp}}} \times 100$$

Fig. Prediction of solubility of metal precursors in scCO₂ [1,2] by PC-SAFT [3]

PC-SAFTによる推算モデル: 超臨界CO₂中における金属前駆体の溶解度の傾向を再現可能 ($k_{ij}=0$) [3]

[1] M. Haruki et al., *Fluid Phase Equilib.*, 280 (2009) 49. [2] M. Haruki et al., *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 2230.[3] I. Ushiki et al., *J. Supercrit. Fluid.*, 164 (2020) 104909.

本日の内容

1. 相平衡計算 一般

- (i) 相平衡の条件
- (ii) 超臨界CO₂系に用いる状態式の例
 - 最近の状態式利用のトレンド
 - Peng-Robinson 式
 - PC-SAFT式

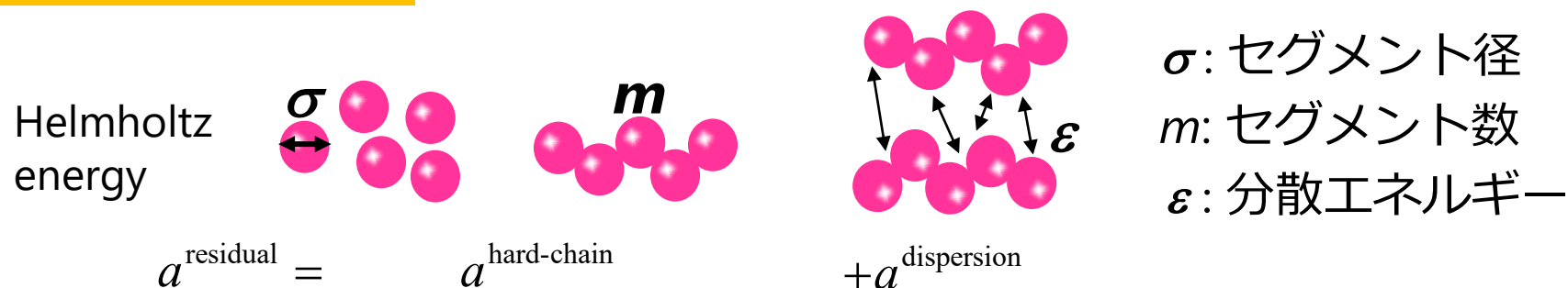
2. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：具体例

- (i) 超臨界CO₂を含む高压気液平衡の計算例
- (ii) 超臨界CO₂に対する溶質溶解度(高压固気平衡)の計算例
- (iii) 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例

3. 超臨界CO₂系の相平衡計算技術：まとめ

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例①

PC-SAFT 式 [1]



[1] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1244-1260.

➤ PC-SAFT: 各成分の純成分パラメーターが必要

✓ CO₂のPC-SAFT純成分パラメーター[2]

⇒ 飽和液密度及び飽和蒸気圧へのフィッティングより決定

[2] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, *Energy Fuels*, 25 (2011) 3334-3343.

Table. PC-SAFT parameters of CO₂ used in this study.

m_i [-]	σ_i [Å]	ε_i/k_B [K]	Reference
2.6037	2.555	151.04	[2]

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例②

✓ ポリマー (ポリカプロラクトン: PCL)のPC-SAFT純成分パラメーター [3]

⇒ 純ポリマーのPVTデータ [1]及び有機溶媒-ポリマー系の2成分高压液液平衡データへのフィッティングにより決定 [2]

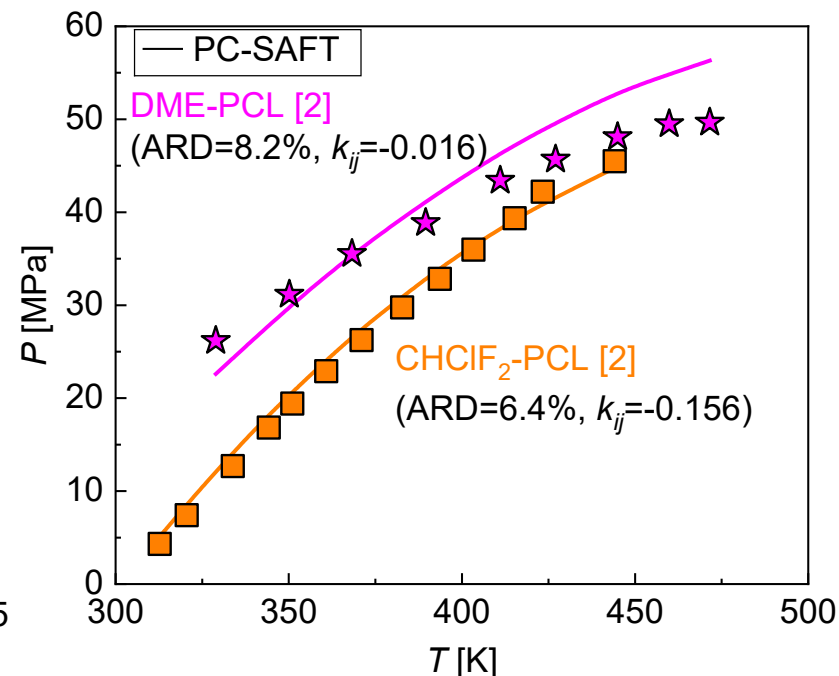
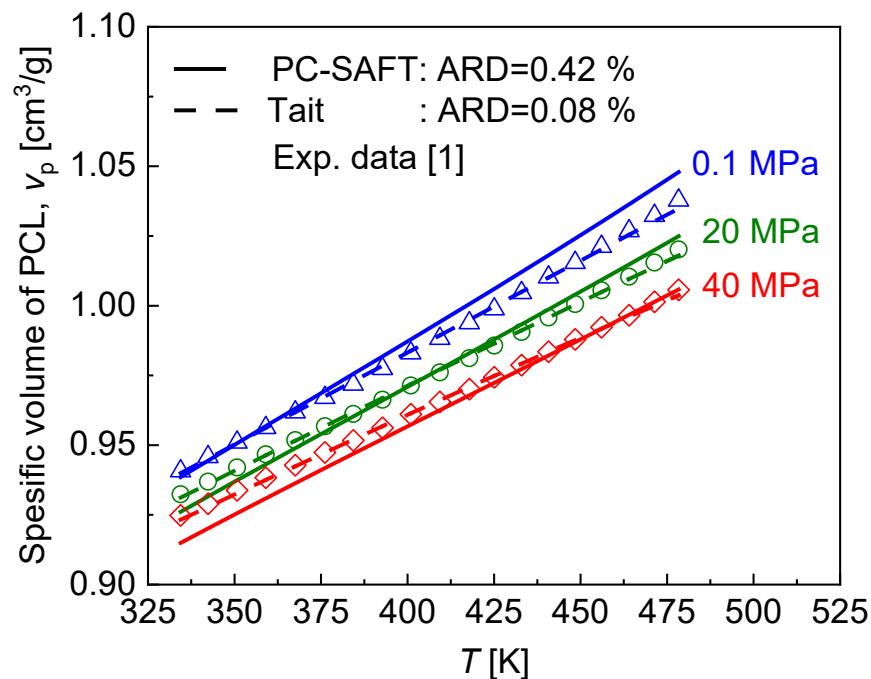


Table. PC-SAFT parameters of PCL determined in this study [3].

m_i/M_i [mol/g]	σ_i [Å]	ε_i/k_B [K]
0.037511	3.2746	240.46

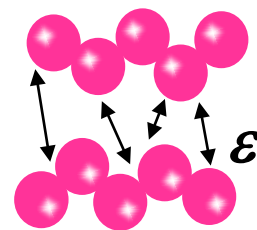
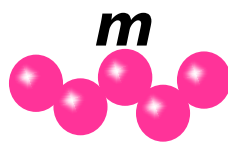
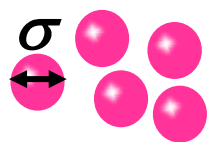
[1] P. Zoller, D.J. Walsh, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 12 (1996) 48-49.

[2] H.S. Byun *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 3366-3372.

[3] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, 181 (2022) 105499.

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例③

PC-SAFT 式[1]

Helmholtz
energy

σ: セグメント径

m: セグメント数

ε: 分散エネルギー

$$a^{\text{residual}} = a^{\text{hard-chain}} + a^{\text{dispersion}}$$

[1] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1244-1260.ポリマー中へのCO₂溶解度の計算, x_1

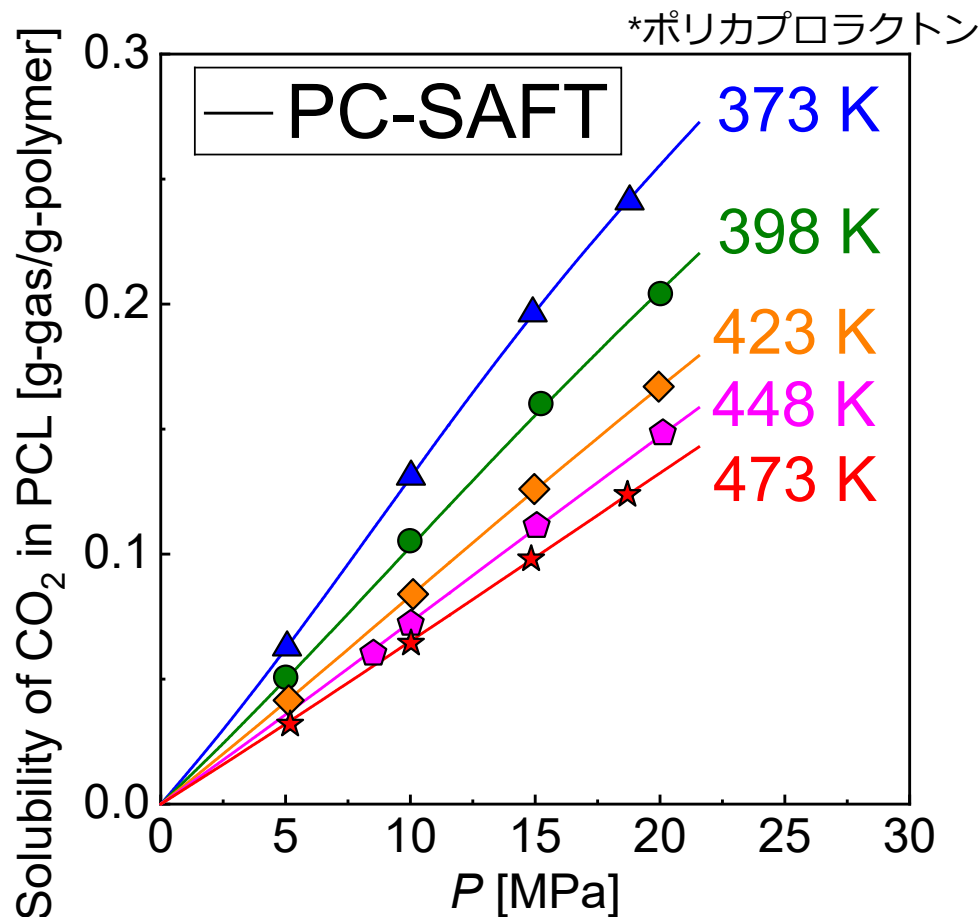
$$\frac{\mu_1^{\text{P}}(T, P, x_1)}{\text{ポリマー相}} = \frac{\mu_1^{\text{G}}(T, P)}{\text{気相}}$$

- ✓ CO₂の化学ポテンシャル (μ_1 : PC-SAFTにより算出)に関する平衡条件
- ✓ Lorentz-Berthelot 結合則: $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$, $\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$
- ✓ 異種分子間相互作用パラメーター k_{ij} をフィッティングパラメーターとしてCO₂溶解度を相関

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例④PC-SAFTによる超臨界CO₂のポリマーへの溶解度: 計算プログラムの一例 (MATLAB)

```
エディター - C:\Users\Ushiki\Dropbox (広島大学先進理工系科学研究科化学工学プロ)論文投稿\Accept済
+12 fug_phi_z_PCSAFT_kij.v.m PCSAFT_Cr_acac3_in_4organics_calc_kij0.m PCSAFT_
1 function [Solubility, w1, x1] =SAFT_solubility_CO2(n_polymer, T, P, kij)
2
3
4 %入力-----
5
6 P = P * 10 ^ 6; %[Pa]
7 T = T + 273.15; %[K]
8
9 % assume w2
10 [m2, sigma2, ipsk2, Mw]=SAFT_parameter_polymer(n_polymer);
11
12 M_w(1) = 44.0095; %CO2
13 M_w(2) = Mw; %polymer
14
15 w2 = 0.8;|
16 w1 = 1-w2;
17
18 x1=(w1/M_w(1))/(w1/M_w(1)+w2/M_w(2));
19 x2=(w2/M_w(2))/(w1/M_w(1)+w2/M_w(2));
20
21 x=[x1 x2];
22 ips_x1 = x1 * 0.0000001;
23
24 y=[1 0];
25 Count = 0;
26 Fmu=10;
27
28 while abs(Fmu)>1E-7
29     x1_ips = x1 + ips_x1;
30     x2_ips=1-x1_ips;
31     x_ips=[x1_ips x2_ips];
32
```

```
32
33 [fugacity_l, mu_l, eta_l, phi_l, Z_l]=fug_phi_z_PCSAFT_kij_l(T,P,x,kij);
34 [fugacity_v, mu_v, eta_v, phi_v, Z_v]=fug_phi_z_PCSAFT_kij_v(T,P,y,kij);
35
36 [fugacity_l_ips, mu_l_ips, eta_l_ips, phi_l_ips, Z_l_ips]=fug_phi_z_PCSAFT_kij_l(T,P,x_ips,kij);
37 fugacity_l_polymer=fugacity_l(1);
38 fugacity_l_gas=fugacity_v(1);
39 fugacity_l_polymer_ips=fugacity_l_ips(1);
40 fugacity_l_gas_ips=fugacity_v(1);
41
42 %----- ↓Newton法に使う微分値の計算↓-----
43 Fmu = fugacity_l_polymer - fugacity_l_gas;
44 Fmu_ips = fugacity_l_polymer_ips - fugacity_l_gas_ips;
45 dFmu = (Fmu_ips - Fmu) / ips_x1;
46 %-----
47 %----- ↓Newton法による計算↓-----
48 x1 = x1 - Fmu / dFmu;
49 x2=1-x1;
50 x=[x1 x2];
51 Count = Count + 1;
52 %-----
53
54 if Count>50
55     msgbox('PC-SAFT式による相平衡が解けません');
56     break
57 end
58
59 end
60 w2=x2*M_w(2)/(x1*M_w(1)+x2*M_w(2));
61 w1=1-w2;
62 Solubility = 1 / w2 - 1;
63
64 end
```

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例⑤PC-SAFTによるPCL*へのCO₂溶解度相関結果[1]

[1] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, 181 (2022) 105499.

✓ **ARD* 1.5%以内で
相関可能**

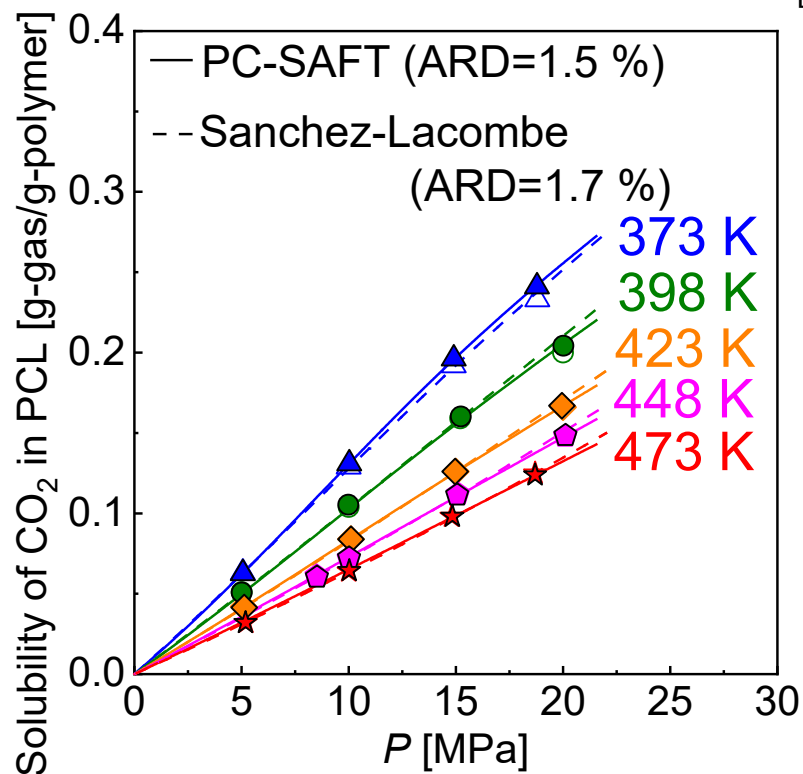
* Average relative deviation

$$\text{ARD}[\%] = \frac{1}{ND} \sum_{k=1}^{ND} \frac{|S_{\text{sat},k}^{\text{exp}} - S_{\text{sat},k}^{\text{calc}}|}{S_{\text{sat},k}^{\text{exp}}} \times 100$$

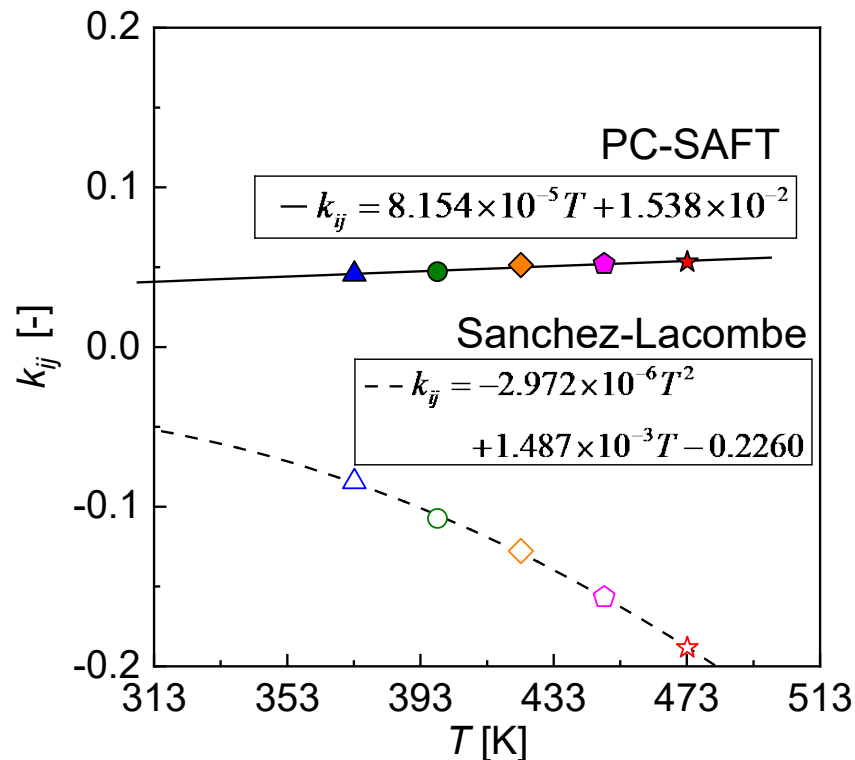
Fig. 1 Measurement and correlation results of CO₂ solubilities in PCL using PC-SAFT

2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例⑥

相関により決定した異種分子間相互作用パラメーター k_{ij} [1]



[1] I. Ushiki et al., *J. Supercrit. Fluid.*, 181 (2022) 105499.



✓ k_{ij} (PC-SAFT): k_{ij} (Sanchez-Lacombe Eq. [2]) よりも温度依存性が比較的小さい

[2] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 11 (1978) 1145-1156.

⇒ 他の温度領域への外挿性を検討

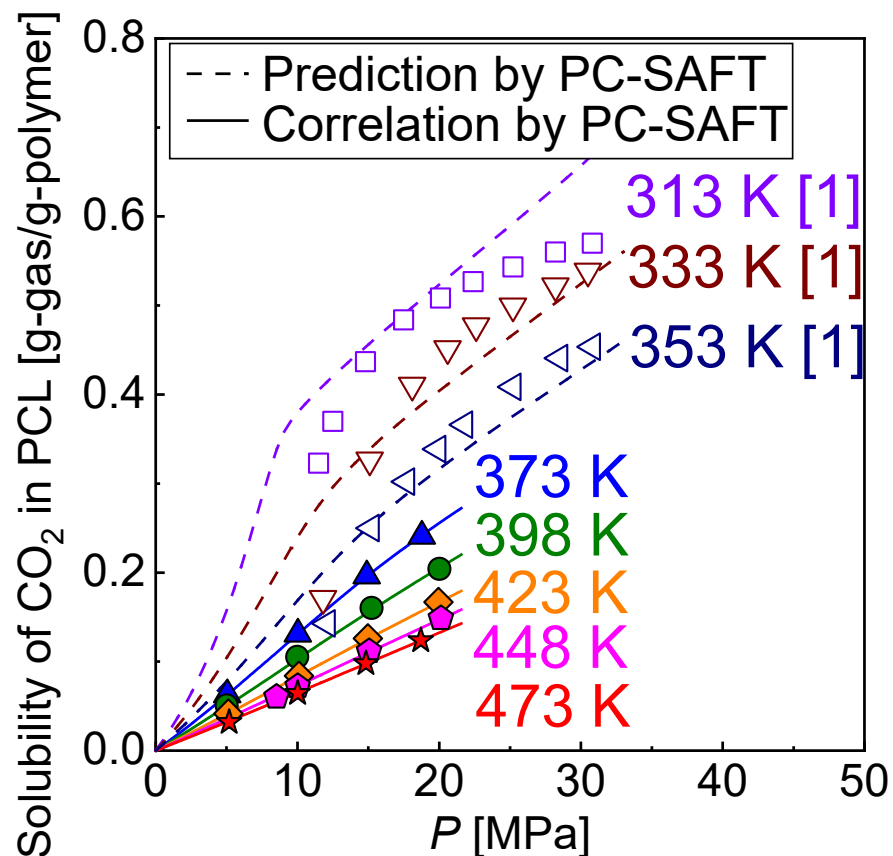
2.2.3 超臨界CO₂系-ポリマー系相平衡の計算例⑦

Fig. 1 Prediction results of CO₂ solubilities in PCL* [1] using PC-SAFT

一般化した k_{ij} : Eq. (1)
とPC-SAFTによる推算結果 [2]

$$k_{ij} = 8.154 \times 10^{-5} T + 1.538 \times 10^{-2} \quad (1)$$

← Determined by correlation to data at $T=(373 \text{ K to } 473 \text{ K})$



Table Predicted ARDs of CO₂ solubilities in PCL* [1] using PC-SAFT *ポリカプロラクトン

T [K]	ARD _{prediction} [%]
313	10.2
333	12.1
353	10.4

[1] E. Markocic *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 15594-15601.

✓ PC-SAFTによる推算モデル: 低温でのCO₂溶解度に外挿可能 [2]

[2] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, 181 (2022) 105499.

2.3 超臨界CO₂系の相平衡計算技術: まとめ

本セミナーのまとめ

- 主に状態式 (Peng-Robinson, PC-SAFT)を用いた超臨界CO₂系の相平衡計算方法・技術について, 実例を示しながら紹介 (近年では機械学習による手法も盛ん: 例えば[1, 2])
[1] T. Rezaei *et al.*, *Scientific Reports*, 12 (2022). [2] Y. Zhang, X. Xu, *Chemical Physics*, 550 (2021).
- 初心者が計算を実施したい場合は, 理論を理解した上で実際にやってみるのが近道 (大規模な計算で無ければエクセルの関数やソルバーのみでも可能: プログラミングはあくまで手段).
- 他者が作ったプログラムを利用する際にも, 自分で理論及び計算方法を理解・検証する必要あり (間違ったプログラムかもしれない)
- 超臨界CO₂関係の平衡物性計算について興味のある方は 宇敷*まで気軽にご相談ください.

* E-mail: iushiki@hiroshima-u.ac.jp