

修士論文

2022 年度

# 分子動力学シミュレーションによる共沸現象の解析

内藤翔太

(学籍番号: 82112500)

指導教員 准教授 渡辺宙志

2023 年 3 月

慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻

# 論文要旨

水とエタノールの混合物から蒸留を繰り返し、エタノールを濃縮することでアルコール度数を上げることができるが、共沸という現象によってアルコール度数は 96 度までしか上げることが出来ず、それ以上エタノールを濃縮できないことが知られている。共沸とは液体混合物が沸騰する際に気相と液相の組成が等しくなる現象を指すが、混合物から共沸現象を起こす液体混合物の組成比（共沸組成）を予測することは工学応用上、非常に重要である。この共沸現象を共沸蒸留塔、抽出蒸留塔、反応蒸留塔といった実際に実験系で蒸留を行うことによって確認することは可能ではあるが、どんな物性がどのように共沸条件に効いてくるかをミクロに調べたいという背景から、共沸現象は数値計算で精力的に研究が行われてきた。

これまで共沸現象は、数値計算の分野においては、ギブスアンサンブル (Gibbs Ensemble, GE) 法や、ギブスデュエム積分 (Gibbs-Duhem Integration, GDI) 法といった、それぞれの単相を個別に計算し、理論を援用する手法を基に研究されてきた。しかし、GE 法はシミュレーションボックス間での粒子交換が必要なため計算が重い、臨界点近傍での気液の密度が近く気液の判別が困難なため計算が不安定といった問題点が、GDI 法は共沸現象を基準点からの積分により定義するため誤差が積算されていく、各共沸点が依存しているため並列計算に向いていないといった問題点が存在する。そこで、我々は分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法により、1 つのシミュレーションボックスで気液共存状態を実現することで、より安定で精度が高く、並列計算に向けた手法で共沸現象を実現し、共沸組成を導いた。

本研究では、まず、二成分 (以降では、二成分を A, B 粒子とする) の Lennard-Jones (LJ) 系において気液共存状態を MD 法により実現した。ここで、気液共存状態における A, B の気相密度を  $g_A, g_B$ 、液相密度を  $l_A, l_B$  とすると、共沸条件はそれぞれの成分において気相と液相の密度比が等しくなることであるから  $X = g_A l_B - l_A g_B$  と定義すると共沸点は  $X = 0$  で与えられる。相互作用が対称の場合は  $A : B = 1 : 1$  の場合に共沸が起こることが、非対称の場合は共沸が起こる組成が  $A : B = 1 : 1$  からずれることが観測された。また、二成分系に第三成分を添加させることによって、目的物質の最高濃度を上げること、特定段数で到達する目的物質の濃度を上げることに成功した。

# Thesis Abstract

## Analysis of Azeotropic Phenomena by Molecular Dynamics Simulation

The alcohol concentration can be increased by concentrating ethanol through repeated distillation from a mixture of water and ethanol, but the alcohol concentration cannot exceed a maximum of 96 degrees due to the azeotropic phenomenon. Azeotropy is a phenomenon in which the composition of the gas and liquid phases become equal when a liquid mixture boils, and it is very important in engineering applications to predict the composition ratio (azeotropic composition) of the liquid mixture that causes the azeotropic phenomenon from the mixture. Although it is possible to confirm this azeotropic phenomena by conducting actual distillation in experimental systems such as azeotropic distillation columns, extractive distillation columns, and reactive distillation columns, azeotropic phenomena have been intensively studied by numerical calculations because of the need to microscopically investigate how physical properties affect the azeotropic conditions.

Azeotropic phenomena have been studied in the field of numerical calculations based on methods such as the Gibbs Ensemble (GE) method and the Gibbs-Duhem Integration (GDI) method, in which each single phase is calculated separately with the theoretical helps. However, the GE method has problems such as heavy calculation due to the need of particle exchange between simulation boxes, unstable calculation due to the difficulty of discriminating gas and liquid due to the close density of gas and liquid near the critical point, and the GDI method defines azeotropic phenomena by integrating from a reference point, which leads to the accumulation of errors, and is not suitable for parallel calculations because each azeotropic point is dependent on the other. Therefore, we have used the Molecular Dynamics (MD) method to realize gas-liquid coexistence in a single simulation box, which is more stable, accurate, and suitable for parallel calculations, to realize azeotropic phenomena and to derive azeotropic composition.

In this study, the gas-liquid coexistent state was first realized in the two-component (hereafter, the two components are referred to as A and B particles) Lennard-Jones (LJ) system by the MD method. Here, the gas-phase densities of A and B in the gas-liquid coexistence state are  $g_A, g_B$  and the liquid-phase densities are  $l_A, l_B$ . The azeotrope condition is defined as  $X = g_A l_B - l_A g_B$ , where  $X = 0$  is the azeotrope point, since the density ratio of gas and liquid phase is equal for each component. It is observed that azeotropy occurs when  $A : B = 1 : 1$  for symmetric interaction, while the composition at which azeotropy occurs shifts from  $A : B = 1 : 1$  for asymmetric interaction. Also, by adding a third component to the two-component system, we succeeded in increasing the maximum concentration of the target substance and the concentration of the target substance reached at a specific number of steps.