

酸水素混合系に対する古典的混合則の第一原理的検証

An *Ab-initio* Validation of the Classical Mixing Rule for Hydrogen-Oxygen Mixture System

○小林 優己(信州大・学), 鎌倉 克訓(信州大・院), 津田 伸一(信州大), 越 光男(東大)
Yuki Kobayashi, Katsunori Kamakura, Shinichi Tsuda, Mitsuo Koshi

Key Words : Thermophysical Property, Molecular Simulation, Oxygen, Hydrogen

Abstract

In this study, we have estimated Pressure-Volume-Temperature (*P-V-T*) relationship and specific heat at constant pressure of hydrogen-oxygen mixture system using Monte Carlo method employing an *ab-initio* intermolecular potential function and validated a classical mixing rule for the mixture gas. As a result, the classical mixing rule showed a good agreement with our calculation result for Pressure-Volume-Temperature (*P-V-T*) relationship and specific heat.

1. 緒言

酸水素を推進剤として使用する液体ロケットエンジンの設計開発では、幅広い温度-圧力領域をカバーする熱輸送物性データが必要不可欠である。特に燃焼室内部流れの解析においては、酸水素系を想定した van der Waals 型の状態方程式(EOS)の Soave-Redlich-Kwong(SRK)-EOS^[1]とそれを多成分系に適用させるための混合則の精度検証が重要となっている。しかし、遷臨界/超臨界状態での多成分系の熱輸送物性値については実験値が皆無であり、信頼性の高いデータが未だ整備されていないため、その精度検証が進んでいないのが現状である。そこで本研究では、一つの代替的手段として、第一原理的に構築された分子間相互作用モデルにより酸水素混合系を再現し、モンテカルロ法による熱物性推算を通して、代表的な混合則の1つである古典的混合則^[2]の精度検証を行った。

2. 検証方法

2.1 モンテカルロ法

本研究での熱物性推算では、代表的な方法の1つであるモンテカルロ法(Monte Carlo method, 略して MC 法)を適用した。MC 法はプログラムが簡易であり、スピン系や量子力学系への適用も容易であるという特徴がある。本研究では分子数 N , 圧力 P , 温度 T が一定の NPT アンサンブル(等温等圧アンサンブル)を発生させ、熱物性推算を行った。

2.2 分子間ポテンシャル関数

物性推算で最も重要となるのは、分子間の相互作用をポテンシャル関数として可能な限り正確に反映することである。そこで本研究では、水素-水素、水素-酸素分子間に対しては5通りの分子配向に対して分子軌道計算を行い、その結果を最もよく再現できるように、次の式(1)の (l_a, l_b, l) の組み合わせを5通り考えた展開式^[3]を用いた。

$$\psi(R, \theta_a, \theta_b, \phi) = (4\pi)^2 \sum_{l_a, l_b, l} V^{l_a, l_b, l}(R) A_{l_a, l_b, l}(\theta_a, \theta_b, \phi) \quad (1)$$

ここで、 V は分子間の重心間距離 R の関数、 A は球面調和関数を使用した分子配向 θ_a, θ_b, ϕ の関数、 l_a, l_b, l はポテンシャルエネルギーのモードを表している。一方、酸素-酸素分子間に対しては65通りの分子配向に対して同様の計算を行い、式(1)の (l_a, l_b, l) の組み合わせを29通り考えた Bartolomei らによる展開式^[4]を用いた。

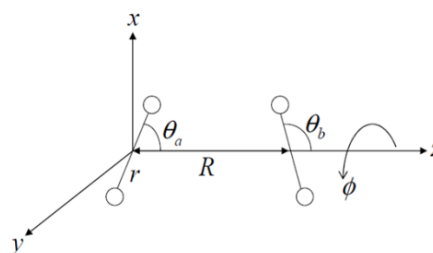


図1 分子間ポテンシャル関数の座標系

2.3 Yang らによる状態方程式^[5]

本研究では実験値の代替値として、酸水素混合系の固気共存線の実験データを参照し、状態方程式を構築した Yang らによる結果^[5]との比較も行った。この状態方程式は SRK-EOS がベースとなっている。まず、SRK-EOS は以下の式(2)のように表される。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2)$$

ここで、 P は圧力、 V は体積、 R は気体定数、 T は温度である。また、 $a(T)$ 、 b は以下の式(3)、(4)のように表される。

$$a(T) = a_0 \{1 + f(\omega)(1 - T_r^{0.5})\}^2, \quad (3)$$

$$a_0 = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

$a(T)$ は分子の球形からの偏倚を表す偏心因子 ω と臨界点の値で無次元化した温度 T_r の関数で、 a_0 と b は臨界点で決まる定数である。

また、SRK-EOS は単成分系の EOS であるため、多成分系に対して適用する場合には混合則を用いる必要がある。本研究ではロケットエンジンの内部流れの解析に最もよく使用されている古典的混合則を用いており、以下の式(5)、(6)のように表される。

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - \beta_{ij}) \quad (6)$$

式(5)、(6)の a 、 b はそれぞれ式(3)、(4)の a 、 b に対応しており、 x_i 、 x_j は混合物質を構成しているそれぞれの成分のモル分率である。また、 k_{ij} 、 β_{ij} は異種分子間相互作用パラメータと呼ばれるフィッティングパラメータである。

Yang らは水素特有の量子効果を考慮するため、水素に対する $a(T)$ を以下の式(7)のように表した。

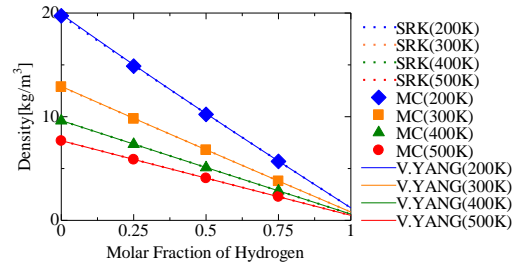
$$a(T)_{H_2} = 1.562 a_0 \exp(-0.30228 T_r) \quad (7)$$

また、式(6)も以下の式(8)のように変更している。

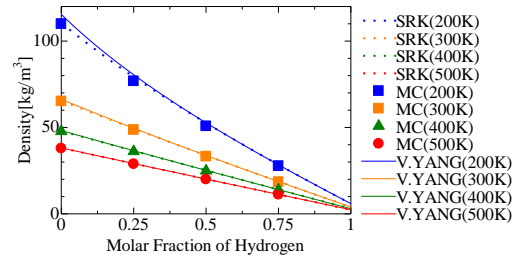
$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

3. 検証結果

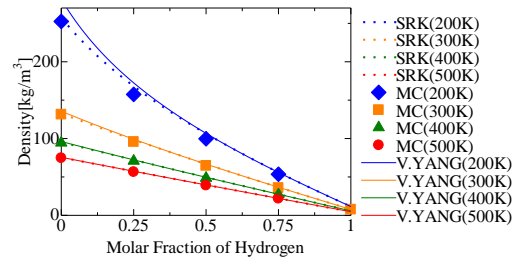
本研究の MC 計算では、分子数を 2048 個、計算ステップを 100,000MC ステップとし、50,000MC ステップ以降をサンプリング区間とした。圧力を 1~10MPa として、各温度のもとで水素のモル分率を変化させた際の PVT (圧力-体積-温度)関係、及び定圧比熱の計算結果を以下の図 2~4 に示す。



(a) 1MPa



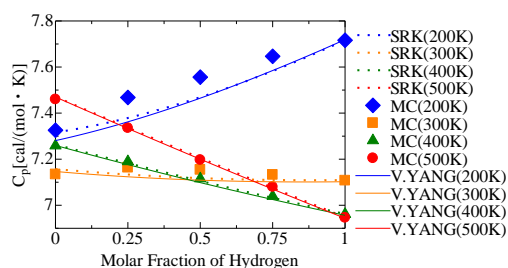
(b) 5MPa



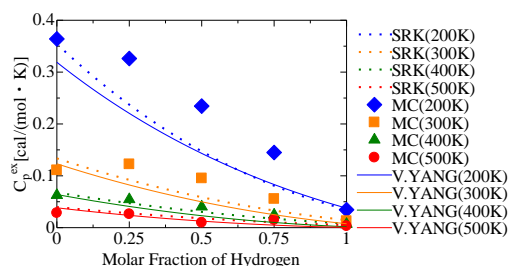
(c) 10MPa

図 2 PVT 関係

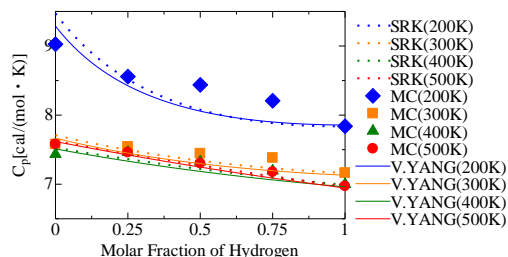
PVT 関係は、どの条件でも古典的混合則を適用した SRK-EOS と MC 法の計算結果がよい一致を示していることがわかる。Yang らによる EOS との比較では、10MPa、200K の酸素濃度が高い領域では 5% 程度の相対誤差はあるが、全体的にはよい一致を示している。そのため、酸素水素混合系において、古典的混合則の *PVT* 関係に対する予測精度は高いと考えられる。



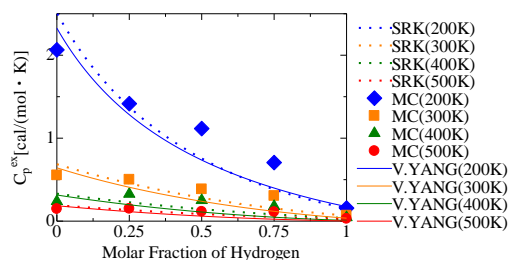
(a) 1MPa



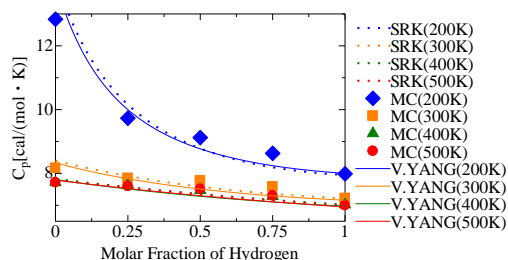
(a) 1MPa



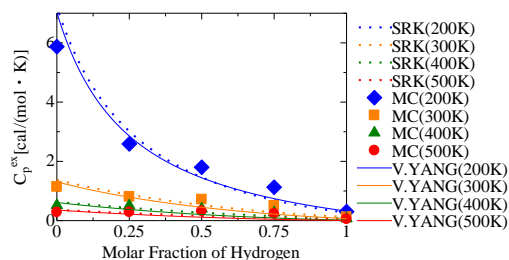
(b) 5MPa



(b) 5MPa



(c) 10MPa



(c) 10MPa

図 4 定圧比熱

図 4 は、理想気体分まで考慮した定圧比熱の検証結果となっており、図 3 と同様、200K において、それぞれの圧力下で MC 計算と古典的混合則を適用した SRK-EOS に差が生じている。しかし、数値そのものが大きいので、相対誤差は最大でも 5% 以内におさまっていることから定量的に差異は小さいと考えられる。なお、1MPa において 200、300K が他の結果と違い、水素濃度が高くなるにつれ定圧比熱が上昇しているのは、水素分子の回転運動に対する量子効果の顕在化が原因である。

図 3 定圧比熱の非理想気体項

図 3 は、定圧比熱の非理想気体項の検証結果を示しているが、*PVT* 関係の結果に比べてよい一致がみられない。特に、200K では最大で 50% の差異が生じている。

4. 結言

本研究では、非経験的ポテンシャルモデルを用いた熱物性推算により古典的混合則の精度検証を行った。

その結果、本推算手法と古典的混合則を適用した SRK-EOS は、超臨界領域の *PVT* 関係及び定圧比熱において、5%以内の差で一致した。したがって、古典的混合則を適用した SRK-EOS は一定の予測精度を有していると考えられる。

ただし、本研究で用いた分子間ポテンシャル関数は異種分子間相互作用や酸素の分子間相互作用を完全には考慮できていない^[6]。また、Vigor Yang らによる状態方程式も三重点より低い温度の実験値(固気共存線)をよく再現するが、本研究で検証を行った超臨界領域への適用妥当性については疑問が残る。以上のことから、より正確な結論を導くためには熱物性値測定実験の実施も視野に入れた、さらなる検証が必要である。

参考文献

- [1] G. Soave., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197, (1972).
- [2] J. V. Sengers *et al.*, “Equations of state for fluids and fluids mixtures (Experimental thermodynamics)”, Elsevier Science, (2000).
- [3] M. Koshi *et al.*, “An evaluation of thermal properties of H₂ and O₂ on the basis of ab initio calculations for their intermolecular interactions”, *Molecular Simulation.*, 38, 356, (2012).
- [4] M. Bartolomei *et al.*, “Accurate *ab initio* intermolecular potential energy surface for the quintet state of the $O_2(^3\Sigma_g^-)-O_2(^3\Sigma_g^-)$ dimer”, *J.Chem.Phys.*, 128, 214304, (2008).
- [5] V. Yang *et al.*, “Vaporization of Liquid Oxygen (LOX) Droplets in Supercritical Hydrogen Environments”, *Combust. Sci. and Tech.*, 97, 247, (1994).
- [6] 小林 優己, 酸水素混合系に対する第一原理的熱物性推算, 信州大学卒業論文, (2013).