

# 分子構造と標準沸点の関係

米澤節子 (九州大学大学院工学研究院化学工学部門)

小淵茂寿 (理工学研究科環境共生系専攻)

福地賢治 (宇部高専物質工学科)

荒井康彦 (九州大学名誉教授)

## Relationship between Molecular Structures and Normal Boiling Points

Setsuko YONEZAWA (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)

Shigetoshi KOBUCHI

(Department of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

Kenji FUKUCHI (Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology)

Yasuhiko ARAI (Professor Emeritus of Kyushu University)

An effective parameter, which can represent molecular structures, is desired to distinguish isomers. In a series of our studies, the normal boiling points are found to be useful to distinguish isomers. In this study, a branching ratio is introduced to represent molecular structures and the relationship between the branching ratios and the normal boiling points for hydrocarbons and alcohols is discussed. It is noted that the experimental normal boiling points seem to be more successful to represent the molecular structure differences and therefore to distinguish isomers.

**Key Words:** *molecular structure, isomer, normal boiling point, branching ratio, binary interaction parameter, Wilson parameter, vapor-liquid equilibrium*

### 1. はじめに

化学工業においては、原料や製品の分離・精製のため、蒸留塔が広く用いられている。その蒸留プロセスの設計では、対象となる混合物の気液平衡 (Vapor-Liquid Equilibria; VLE) が基礎的知見として不可欠である。一般に VLE を表現するため、活量係数式が用いられているが、種々の活量係数式のなかでも Wilson 式が最良であることが知られている<sup>1)</sup>。通常、必要とされる Wilson パラメータは VLE データよりフィッティングで決定され、そのパラメータ値を用いて設計に必要な VLE を計算 (相関; correlation) している。しかしながら、対象とする混合物の VLE データが常に入手できるとは限らず (測定されていない場合もめずらしくない)、Wilson パラメータを混合

物を構成する各成分の純物質物性値や分子構造の知見のみから予測し、VLE を計算のみで求める (推算; prediction) ことが強く望まれている。そこで、著者らは溶解度パラメータとモル体積を用いて、簡単に Wilson パラメータを予測する手法を報告した<sup>2-9)</sup>。その際、溶解度パラメータと標準沸点を用いた異種分子間相互作用パラメータの予測式を提案したが、異性体を含む系についても適用可能であり、種々の混合系の VLE 推算の可能性が示された。溶解度パラメータは各成分の極性の強さを表現し、標準沸点は異性体 (分子構造の差異) の識別に有用と考えられている。ここでは、標準沸点 (実測値) が分子構造の差異を表し、異性体識別に効果的であることについて考察する。

## 2. Wilson 式

圧力が十分低く、気相が理想気体で近似できる場合 VLE ( $x$ - $y$ - $p$ - $t$ ) は、次式で計算できる。

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^\circ(t) \quad (1)$$

ここで、 $x$  と  $y$  は気液両相のモル分率であり、 $p$  は全圧、 $p^\circ(t)$  は温度  $t$  (平衡温度) における純物質の蒸気圧である。したがって、液相の活量係数  $\gamma$  が与えられると、VLE が求められる。

良好な結果を与える活量係数式として広く知られた Wilson 式<sup>10)</sup>は、次式で与えられる。

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(A_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (3)$$

ここで、 $A_{12}$  および  $A_{21}$  が Wilson パラメータであるが、分子対エネルギー  $\lambda$  とモル体積  $v$  を用いて、次式で定義される。

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (4)$$

## 3. Wilson パラメータの予測

著者ら<sup>2-9)</sup>は、式(4)の分子対エネルギー  $\lambda$  を次式で予測することを提案した。

$$\lambda_{ij} = -(1 - \varepsilon_{ij})(v_i v_j)^{0.5} \delta_i \delta_j \quad (5)$$

ここで、任意の温度  $t$  [°C] におけるモル体積  $v$  および溶解度パラメータ  $\delta$  は、それぞれ次式で求められる。

$$v_t = v_{25} + \beta(t - 25), \quad \beta = (v_b - v_{25}) / (t_b - 25) \quad (6)$$

$$\delta_t = (v_{25} / v_t) \delta_{25} \quad (7)$$

上式における 25°C のモル体積  $v_{25}$  および溶解度パラメータ  $\delta_{25}$  は Fedors<sup>11)</sup> のグループ寄与法により、標準沸点  $t_b$  におけるモル体積  $v_b$  は Le Bas<sup>12)</sup> の加算法より容易に算出できる。すなわち、各成分の分子構造の知見から求めることができる。

一方、異種分子間相互作用パラメータ  $\varepsilon_{ij}$  ( $\neq \varepsilon_{ji}$ ) を理論的に求めることは困難であり、VLE データのフィッティングにより決定する。得られた結果について種々検討し、溶解度パラメータと標準沸点を用い、次式で整理できることを見出した<sup>3-5)</sup>。

$$\varepsilon_{12} = a_{12} + b_{12} t_{b,1} + c_{12} t_{b,2} + d_{12} \delta_{25,1}^2 + e_{12} \delta_{25,2}^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{21} = a_{21} + b_{21} t_{b,1} + c_{21} t_{b,2} + d_{21} \delta_{25,1}^2 + e_{21} \delta_{25,2}^2 \quad (9)$$

上式の係数 ( $a \sim e$ ) について、無極性分子である炭化水素混合物から極性の強い水を含む系まで、種々の混合系について報告されている<sup>2-9)</sup>。式(8)および式(9)の適合性の一例を Fig. 1 に示す。また、この予測式を用いて Wilson パラメータを求め、VLE を推算した結果の一例を Fig. 2 に図示する<sup>9)</sup>。これより、式(8)および式(9)が  $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{21}$  の予測式として有用であり、 $t$ -ブタノールなどの異性体を含む 2 成分系へも適用できることが示される。この異性体にも適用可能な点が、広く用いられている UNIFAC や ASOG (グループ溶液モデル)<sup>13)</sup> に比べて大きな利点となっている。ASOG を異性体へ応用するため、接触確率を導入した試み<sup>14)</sup>もあるが、枝分れ鎖の多い分子への適用は困難である。式(8)および式(9)において、溶解度パラメータより得られる  $\delta_{25}^2$  (凝集エネルギー密度) は両成分の極性の違いを表し、標準沸点  $t_b$  が分子構造の差異を、それぞれ効果的に反映していると考えられている。そこで、標準沸点と分子構造の関係について、以下に考察する。

## 4. 分子構造と標準沸点の関係

上述した著者らの提案する Wilson パラメータ予測法で必要とされる物性値<sup>7,15)</sup>を、いくつかの炭化水素とアルコールについて Table 1 に示す。これより、無極性の炭化水素と極性物質のアルコールでは、溶解度パラメータ値が大きく異なることがわかる。異性体アルコールについては、 $v_{25}$ ,  $v_b$  および  $\delta_{25}$  いずれも大きな違いは見られず、これらの物性値は異性体の構造を反映していないことを示している。一方、標準沸点は異性体で大きく異なっている。このことは、標準沸点は分子構造を

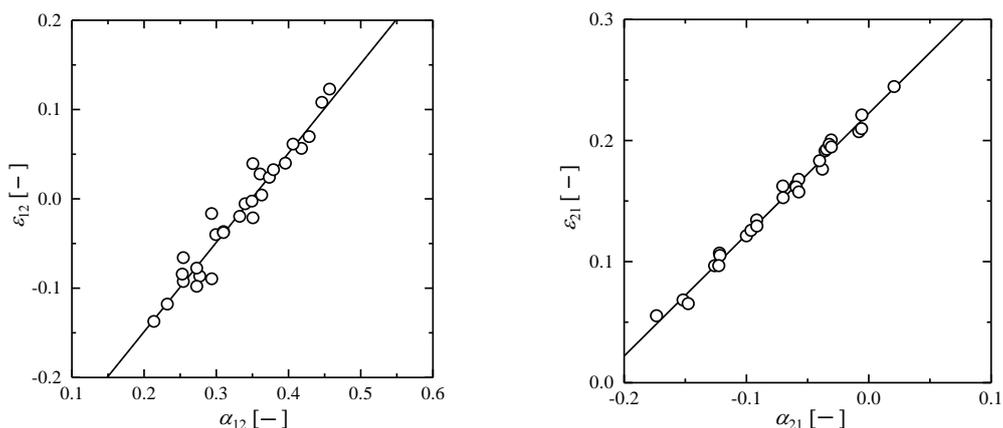


Fig. 1 Relationships between  $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{21}$  and  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$  for  $C_3$  or  $C_4$  alcohol (1) + hydrocarbon (2) systems;  $\alpha_{12} = -2.13 \times 10^{-3} t_{b,1} + 2.02 \times 10^{-3} t_{b,2} + 8.82 \times 10^{-4} \delta_{25,1}^2 - 4.85 \times 10^{-4} \delta_{25,2}^2$  and  $\alpha_{21} = 1.45 \times 10^{-3} t_{b,1} - 2.04 \times 10^{-3} t_{b,2} + 4.42 \times 10^{-7} \delta_{25,1}^2 - 4.31 \times 10^{-5} \delta_{25,2}^2$  ( $a_{12} = -0.3488$  and  $a_{21} = 0.2225$ )<sup>9)</sup>

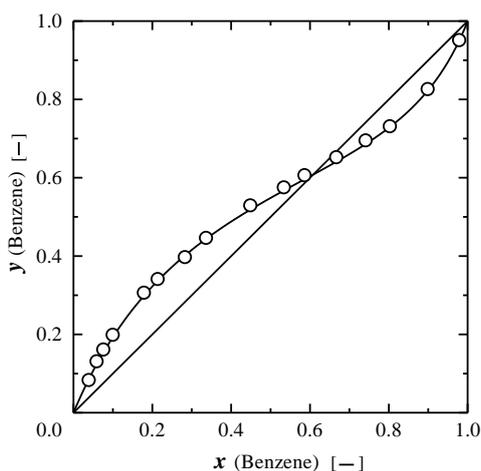


Fig. 2 Prediction of VLE for *t*-butanol (1) + benzene (2) at 101.3kPa<sup>9)</sup>. Experimental : (○); Prediction (—) with parameters by Eqs. (8) and (9) using the coefficients shown in Fig. 1

Table 1 Physical properties of several hydrocarbons and alcohols<sup>7, 15)</sup>

Substance	$v_{25}$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$v_b$ [cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$\delta_{25}$ [(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]	$t_b$ [°C]
Hexane	131.4	140.6	14.9	68.740
Cyclohexane	112.6	118.2	16.5	80.731
Benzene	90.4	96.0	18.8	80.090
1-Butanol	91.8	103.6	23.2	117.731
2-Butanol	92.1	103.6	22.7	99.515
<i>t</i> -Butanol	91.3	103.6	22.3	82.350

反映した物性値の一つと考えられる。

そこで、このことを定量的に表現するため branching ratio の考え<sup>16)</sup>を参考にして、次のパラメータ  $r$  を導入する。

$$r = \frac{\text{枝分れ鎖に含まれるH以外の全原子数}}{\text{主鎖に含まれるH以外の全原子数}} \quad (10)$$

ただし、アルコールの場合、OH は主鎖に含める。たとえば、*t*-ブタノールについては、主鎖は CH<sub>3</sub>、C、OH となり H 以外の原子数は 3 となり、枝分れ鎖は CH<sub>3</sub> が 2 個となるので H 以外の原子数は 2 である。したがって、*t*-ブタノールでは  $r=2/3$  となる。さらに、標準沸点に及ぼす異性体効果（分子構造の差異）を表すため、次式を定義する。

$$\Delta t_b = t_b(\text{直鎖状}) - t_b(\text{異性体}) \quad (11)$$

標準沸点のデータ<sup>17)</sup>を用い、種々の炭化水素（パラフィン系）とアルコールについて、式(10)と式(11)の関係を調べると Table 2 のようになる。さらに、 $\Delta t_b$  と  $r$  の関係を図示すると、Fig. 3 となる。これより、 $r$  値が大きくなるにつれ、 $\Delta t_b$  が大きくなる傾向が示される。大略的な傾向は、図中の実線（炭化水素）と破線（アルコール）のように 2 群となる。Fig. 3 のようにおおよその傾向（ $r$  が大きくなると  $\Delta t_b$  が増大する）は見られるが、細部については式(10)で定義される  $r$  では不十分である。たとえば、2,2-ジメチルヘキサン（ $\Delta t_b=18.8$ ）と 3,4-ジメチルヘキサン（ $\Delta t_b=7.9$ ）のように、枝分れ鎖 CH<sub>3</sub> の結合位置の違いを表現することができない。たとえば、式(10)の分母=分子内の H 原子以外の全原子数とする考え<sup>18)</sup>もあるが、 $r$  値が異なるだけで Fig. 3 の傾向は同じである。このように、branching ratio で枝分れ鎖の結合位置の差異を表すことは、現在のところかなり困難である。一方、 $\Delta t_b$  は枝分れ鎖の結合位置も反映している。

上述の“branching ratio  $r$ ”は、分子構造を反映させるパラメータとしてある程度有用であるが、細部（枝分れ鎖の結合位置など）まで表現するには無理がある。そのため現状では、実測の標準沸点  $t_b$  [°C]を用い、分子構造の違い（異性体など）を評価するのが合理的と考えられる。

## 5. おわりに

化学工業で対象とされる物質には、多くの異性体が含まれ、それらの物性値を予測する

際には、分子構造の違いを反映させたパラメータが必要となる。一つの考えとして branching ratio があるが、枝分れ鎖の結合位置などの識別までには至っていない。現状では、実測の標準沸点  $t_b$  [°C]を用いることが有用である。ここでは、Wilson パラメータの異種分子間相互作用パラメータの予測に  $t_b$  が効果的であることを示したが、吸着平衡の推算式のモデルパラメータの予測にも  $t_b$  は有用であった<sup>19, 20)</sup>。標準沸点は純物質の基本物性のひとつであり、多くの物質について正確な値が求められているので、使用には便利と考えられる。一方、branching ratio に枝分れ鎖の結合位置を識別する因子を導入して、分子構造の知見からの予測を可能にする新しいパラメータの考案も重要である。

## 使用記号

$p$	= total pressure	[Pa]
$p^\circ$	= vapor pressure of pure component	[Pa]
$R$	= gas constant	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$T$	= absolute temperature	[K]
$t$	= temperature	[°C]
$v$	= liquid molar volume	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$x$	= mole fraction of liquid phase	[-]
$y$	= mole fraction of vapor phase	[-]
$\gamma$	= liquid phase activity coefficient	[-]
$A$	= Wilson parameter	[-]
$\delta$	= solubility parameter	[(J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\varepsilon$	= interaction parameter between unlike molecules	[-]
$\lambda$	= interaction energy due to attractive force	[J·mol <sup>-1</sup> ]

## Subscript

$b$	= normal boiling point
1	= component 1
2	= component 2
25	= standard temperature (25°C)

## 参考文献

- 1) 化学工学会編，化学工学便覧（改訂六版），p. 68，丸善，東京，1999
- 2) 小淵茂寿，石毛健二，米澤節子，福地賢治，荒井康彦，“溶解度パラメータとモル体積による Wilson パラメータの予測，” 化学工学論文集，Vol. 37，pp. 1-3，2011
- 3) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Polar Mixtures Using Wilson Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 44, pp. 449-454, 2011
- 4) S. Kobuchi, K. Ishige, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria Using Wilson

Table 2 Normal boiling points and branching ratios of various hydrocarbons and alcohols<sup>17)</sup>

Substance	$t_b$ [°C]	$\Delta t_b$ [°C]	$r$ [-]	Substance	$t_b$ [°C]	$\Delta t_b$ [°C]	$r$ [-]
Hydrocarbon				Octane	125.6	0	0
Pentane	36.1	0	0	3-Methylheptane	118.9	6.7	1/7
2-Methylbutane	27.9	8.2	1/4	2,2-Dimethylhexane	106.8	18.8	2/6
<i>i</i> -Pentane	27.8	8.3	1/4	2,5-Dimethylhexane	109.1	16.5	2/6
Neopentane	9.5	26.6	2/3	3,4-Dimethylhexane	117.7	7.9	2/6
Hexane	68.7	0	0	2,2,4-Trimethylpentane	99.2	26.4	3/5
2-Methylpentane	60.3	8.4	1/5	2,3,4-Trimethylpentane	113.5	12.1	3/5
3-Methylpentane	63.3	5.4	1/5	2,2,3,3-Tetramethylbutane	106.3	19.3	4/4
2,2-Dimethylbutane	49.7	19.0	2/4	Alcohol			
2,3-Dimethylbutane	58.0	10.7	2/4	1-Propanol	97.2	0	0
Heptane	98.4	0	0	2-Propanol	82.0	15.2	1/3
2-Methylhexane	90.0	8.4	1/6	1-Butanol	117.0	0	0
3-Methylhexane	91.9	6.5	1/6	2-Butanol	99.5	17.5	1/4
3-Ethylpentane	93.5	4.9	2/5	<i>i</i> -Butanol	107.9	9.1	1/4
2,2-Dimethylpentane	79.2	19.2	2/5	<i>t</i> -Butanol	82.6	34.4	2/3
2,3-Dimethylpentane	89.8	8.6	2/5	1-Octanol	194.5	0	0
2,4-Dimethylpentane	80.5	17.9	2/5	2-Octanol	179.0	15.5	1/8
3,3-Dimethylpentane	86.1	12.3	2/5				
2,3,3-Trimethylbutane	80.9	17.5	3/4				

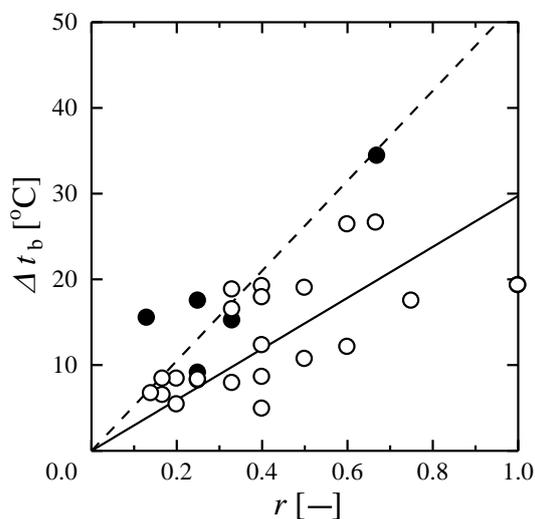


Fig. 3 Relationship between  $\Delta t_b$  and  $r$  for various hydrocarbons and alcohols. (○): (—) hydrocarbon; (●): (-----) alcohol

Equation with Parameters Estimated from Solubility Parameters and Molar Volumes,” Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., Vol.62, pp. 1-11, 2011

- 5) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “拡張正則溶液モデルとWilson式による気液平衡の相関,” 山口大学工学部研究報告, Vol. 62, pp. 13-25, 2011
- 6) 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “純物質の物性値によるWilsonパラメータの予測,” 分離技術, Vol. 42, pp. 235-241, 2012
- 7) S. Kobuchi, K. Ishige, K. Takakura, S. Yonezawa, K. Fukuchi and Y. Arai, “Correlation of Vapor-Liquid Equilibria of Alcohol + Aliphatic Chloride Binary Systems by Using Wilson Equation with Parameters Estimated Solubility Parameters and Molar Volumes,” J. Chem. Eng. Japan, Vol. 45, pp. 311-314, 2012
- 8) 小淵茂寿, 石毛健二, 高倉啓, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “Wilson式によるETBE+エタノール, ETBE+オクタン, エタノール+オクタンおよびETBE+エタノール+オクタン系の気液平衡の推算,” 化学工学論文集, Vol. 38, pp.76-79, 2012

- 9) 高倉啓, 石毛健二, 小淵茂寿, 米澤節子, 福地賢治, “分子構造と純物質の物性値による Wilson パラメータの予測,” 化学工学会第 77 年会(東京), O-220, 2012
- 10) G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing,” *J. Am. Chem. Soc.*, 86, pp. 127-130, 1964
- 11) R. F. Fedors, “A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids,” *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 14, pp. 147-154, 472, 1974
- 12) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., p. 4.33, McGraw-Hill, New York, U. S. A., 2001
- 13) 小島和夫, 栃木勝己, ASOG および UNIFAC (BASIC による化学工学物性の推算), 化学工業社, 東京, 1986
- 14) K. Fukuchi, T. Watanabe, S. Yonezawa and Y. Arai, “Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of 1- and 2-Alkanols in Tetradecane and Hexadecane Using Modified ASOG,” *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 31, pp. 667-669, 1998
- 15) 小淵茂寿, 本田克美, 渡辺徹, 米澤節子, 福地賢治, 荒井康彦, “正則溶液モデルによる極性物質を含む 2 成分系気液平衡の相関,” *分離技術*, Vol. 40, pp. 250-259, 2010
- 16) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, p.101, Van Nostrand Reinhold Co., New York, U. S. A., 1970
- 17) 佐藤一雄, 物性定数推算法(第 5 版), p. 342, 丸善, 東京, 1965
- 18) 米澤節子, 小淵茂寿, 福地賢治, 荒井康彦, “正則溶液モデルによる無限希釈活量係数の相関,” *九州大学工学集報*, Vol. 75, pp.85-91, 2002
- 19) 小淵茂寿, 福地賢治, 荒井康彦, “Radke-Prausnitz 式による活性炭+単一溶質水溶液系の吸着平衡の推算,” *水処理技術*, Vol. 42, pp.3-6, 2001
- 20) K. Fukuchi and Y. Arai, “Measurement and Prediction of Adsorption Equilibria of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon,” *Colloids and Surfaces*, Vol. 37, pp. 387-394, 1989

## 付 記

著者らが提案する GC-W(Group-Contribution method based Wilson equation)<sup>2-9)</sup>では、分子対エネルギーを式(5)で予測する。この式(5)の  $\varepsilon_{12}$  と  $\varepsilon_{21}$  は、異種分子間分子対エネルギーを幾何平均則より求めた場合の補正係数である。幾何平均則は、分子間力が分散力支配で分子サイズとイオン化ポテンシャルがほぼ等しい異種分子間に近似的に成立する。したがって、複雑な混合系では  $\varepsilon_{12}$ ,  $\varepsilon_{21} \neq 0$  となるのが一般的である(なお、同種分子間では  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22} = 0$ )。式(4)で Wilson パラメータを予測するには、 $\varepsilon_{12}$  および  $\varepsilon_{21}$  をいかに与えるかが問題となり、経験的に式(8)および式(9)で整理した。この予測式に必要な係数値 ( $a_{ij} \sim e_{ij}$ ) は全系すべてに共通な値とはならず、いくつかの混合系群毎に求めなければならない。これに対して、 $\varepsilon_{12}$  および  $\varepsilon_{21}$  を量子化学計算で直接算出することができれば、きわめて有力な VLE 推算法を構築することができる。たとえば、Haruki らは、COSMO-RS 法で異種分子間相互作用定数を求めることができることを明らかにしている(*J. Chem. Eng. Japan*, 42, 309-318, 2009)。

ここで問題となるのが  $\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{21}$  の条件であり、この条件下でそれらの値を量子計算で直接求めるのは、現段階では困難と考えられる。通常は 1→2 および 2→1 で求めた異種分子対エネルギーは等しい ( $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ ) と考えられるので、 $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$  となるからである。Wilson 式では、2 個のパラメータ  $A_{12}$  および  $A_{21}$  を独立なパラメータとしてデータ・フィッティングして、良好な結果を得ている。そのため、必然的に (Wilson 式と同等の相関結果を与えるため)  $\varepsilon_{12}$  と  $\varepsilon_{21}$  は 2 個の独立したパラメータ ( $\varepsilon_{12} \neq \varepsilon_{21}$ ) として機能しているものと考えられる。したがって、 $\varepsilon_{12}$  と  $\varepsilon_{21}$  は幾何平均則の補正係数としての物理的意味を有するが、Wilson パラメータ予測のためのモデル・パラメータと考えるのが合理的である。

(平成24年 7月26日受理)