

## [Regular Paper]

## New Low Vapor Pressure Estimation Method for Polar Compounds

Hiroshi YAMAMOTO<sup>†1)\*</sup> and Katsumi TOCHIGI<sup>†2)</sup><sup>†1)</sup> Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8755, JAPAN<sup>†2)</sup> Dept. of Materials and Applied Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8 Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, JAPAN

(Received June 23, 2006)

Vapor pressure estimation for polar compounds is very important in environmental chemistry. Most vapor pressure estimation equations are based on the Clausius-Clapeyron equation. Such equations are extremely accurate above the boiling point, but cannot be used for polar compounds around 1 Pa-100 Pa. A new polynomial expansion type of vapor pressure was developed. Such a non-linear expression has many solutions and the global minimal answer is difficult to obtain. The Genetic Algorithm (GA) was applied to determine the coefficients of the polynomial expansion equation. The accuracy of this polynomial expansion equation for vapor pressure is much better than the Riedel equation under the boiling point for polar compounds. This method was also applied for acentric factor estimation and an estimation equation with better accuracy than the Edmister equation is proposed.

**Keywords**

Vapor pressure estimation, Polynomial equation, Genetic algorithm, Acentric factor, Riedel equation

**1. 緒 言**

内分泌攪乱化学物質などの化合物が様々な状況でどのような蒸気圧を持つかを知ることは環境化学的にますます重要になってきている。ところが、こうした物質は水酸基などの官能基を持つため室温付近での蒸気圧は非常に小さく、この領域で蒸気圧を正しく推算できる式は知られていない。物質の蒸気圧( $P_{vp}$ )と温度( $T$ )の関係を熱力学的に導出したのが、Eq.(1)に示す Clausius-Clapeyron 式<sup>1)</sup>である。

$$\ln P_{vp} = A - B/T \quad (1)$$

$$B = \Delta H_v / R \Delta Z_v \quad (1a)$$

ここで、 $A$ 、 $B$ は Clausius-Clapeyron 式中の定数、 $\Delta H_v$ は蒸発潜熱、 $R$ は気体定数、 $\Delta Z_v$ は気相と液相の圧縮係数の差である。狭い温度範囲では  $\Delta H_v / R \Delta Z_v$  が温度によらず一定であるという仮定のもとで、この曲線が沸点と臨界点を通るとすると変数  $A$ 、 $B$  が求まる。この式はアルコールなどの会合性の化合物には適用できないことが知られている<sup>1)</sup>。

蒸気圧式に Eq.(1) を用いた場合、この式に臨界温度 ( $T_c$ )、臨界圧力 ( $P_c$ )、正常沸点 ( $T_b$ ) を用いた ( $T_c$ 、 $P_c$ )、( $T_b$ 、1) を入れ整理すると、偏心因子 ( $\omega$ ) はその定義から Eq.(2) のようになる。

$$\omega = (3/7) \left\{ (T_b/T_c) / (1 - T_b/T_c) \right\} \log(P_c) - 1 \quad (2)$$

この関係は Edmister によって最初に提案され、こうした偏

心因子の考え方を Clausius-Clapeyron 式に導入した Lee-Kesler 式、Riedel 式、Frost-Kalkwarf-Thodos 式、Riedel-Plank-Miller 式などの改良式が提案されている。Riedel 式<sup>2)</sup>は化合物の沸点、臨界温度、臨界圧力のデータのみから蒸気圧を推算する簡便な式である。これは Eq.(1) で  $\Delta Z_v$  を定数とおき、 $\Delta H_v = a + bT$  として Eq.(1) を積分すると、対臨界圧力 ( $P_{vpr}$ ) と対臨界温度 ( $T_r$ ) の関係式である Eq.(3) が得られる。

$$\ln P_{vpr} = A - B/T_r + C \ln T_r \quad (3)$$

Eq.(3) は Rankine または Kirchhoff の蒸気圧式と呼ばれる。Riedel はこの式に  $T_r^6$  の補正項をつけた Eqs.(4) ~ (4b) を提案した。

$$\ln P_{vpr} = A - B/T_r + C \ln T_r + DT_r^6 \quad (4)$$

$$A = -35Q, B = -36Q, C = 42Q + \alpha_c, D = -Q \quad (4a)$$

$$Q = 0.0838(3.758 - \alpha_c) \quad (4b)$$

この Eq.(4) が  $T_b$  の時、1 atm を通ることから  $\alpha_c$  は Eqs.(4c) ~ (4d) で求まる。

$$\alpha_c = (0.315\psi_b + \ln P_c) / (0.0838\psi_b - \ln(T_b/T_c)) \quad (4c)$$

$$\psi_b = -35 + 36/(T_b/T_c) + 42 \ln(T_b/T_c) - (T_b/T_c)^6 \quad (4d)$$

著者らはこれまでに Riedel 式を用いて簡便に蒸気圧を推算する方法を提案してきた<sup>3)</sup>。

本研究では、Riedel 式では正しい蒸気圧が得られにくい蒸気圧が非常に小さな領域でかつ会合性の化合物に対して特に有効な蒸気圧式を多項式展開法によって構築したので報告する。

**2. データ収集**

臨界温度、臨界圧力、偏心因子などのデータを "The Properties of GASES & LIQUIDS"<sup>1)</sup> の第3版~第5版、"CRC Handbook of

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: yamahiro@ba2.so-net.ne.jp

CHEMISTRY and PHYSICS<sup>4)</sup>, “DIPPER801 データベース” から収集した。また、蒸気圧のデータは “CRC Handbook of CHEMISTRY and PHYSICS”, Boublik らのデータ集<sup>5)</sup> から収集した。本研究で用いた化合物とその物性を Table A-1 に示す。

### 3. 多項式展開型推算式の解法

本研究で用いた物性  $P$  の推算式は Eq. (5) のように

$$P = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i X_1^{\alpha_i} X_2^{\beta_i} \cdots X_n^{\phi_i} \quad (5)$$

指数関数 (Power 関数) の乗算が数個足し合わさった形で表せると仮定した多項式展開型の計算式<sup>6),7)</sup> であり、定数と  $\alpha_i \sim \phi_i$  の変数を誤差が一番小さくなるように係数を求めるプログラムを作成した。このような非線形な方程式は解が多数存在し、グローバルミニマムの解を探索するのは非常に困難である。こうした多項式展開型の推算式の構築に関しては、中野らはニューラルネットワークを用いた方法を提案している<sup>8),9)</sup>。しかし、化学の領域では西川の著書<sup>10)</sup> にも記載されているように、解を求めるのに微分係数を用いない遺伝的アルゴリズム (GA: Genetic Algorithm) を用いた方が都合の良い場合も多い。この GA とは、西川<sup>10)</sup>、伊庭<sup>11)</sup>、安居院と長尾<sup>12)</sup> の著書にも記載されているように、生物の進化の過程から着想された確率論的な最適探索方法であり、従来の微分係数を用いる最急下降法等と比較していくつかの利点を有する方法である。最初に問題空間における各変数を GA 空間に離散的にコーディングする。すなわち、初期個体集団を用意し、各個体の変数を染色体に遺伝子型としてコーディングする。このとき遺伝子は 0, 1 の 2進表現を採用する場合が多いが、問題によっては整数値、実数値をとる場合もある。ここでは実数型のコーディングを行った。この初期の個体群に対し選択、交叉 (こうさ)、突然変異という三つの遺伝的操作を繰り返しながら世代交代を行い、与えられた問題に最適な個体を作り出そうとするアルゴリズムである。

本研究では、先にイオン液体の融点、粘度<sup>6)</sup> や熱伝導度<sup>7)</sup> の推算に適用した研究結果に基づいて、選択にはエリート保存でランキング選択を採用し、交叉では多項式の足し算の部分のみで行うことにし、突然変異は変数の数に対して平均的にどれか一つが突然変異するように確率を調整する方法を用いた。また、計算に必要な GA パラメーターである突然変異確率、交叉確率、遺伝子数 100,000 は、先にイオン液体の融点、粘度および熱伝導度の評価で行った結果を参考にして用いた。

## 4. 結果と考察

### 4.1. Riedel 式の評価

Eq. (4) の中には明示的には偏心因子の項はない。しかし、Riedel 式の  $\alpha_c$  を文献値の偏心因子  $\omega$  に対してプロットしてみると、Fig. 1 に示すようにほとんど完全な直線関係にあることがわかる。このように Riedel 式は偏心因子と同義なファクター  $\alpha_c$  を用いて蒸気圧式の補正を行っていることがわかる。

2-Methyl-1-propanol を例に実験値、Clausius-Clapeyron 式、Riedel 式を対比してみると Fig. 2 に示すようになる。Clausius-Clapeyron 式では分子が水素結合することによる会合の効果を打ち込めず実験値よりも大きく蒸気圧を推算してしまうことがわかる。その差は特に低温域で顕著である。Riedel 式

は偏心因子に相当する  $\alpha_c$  を用いた補正があり、より実験値に近い蒸気圧を推算する。しかし、その補正は完全ではなく、やはり低温で大きな誤差を持つことがわかる。それに対して会合性でない Bromo-chloro-difluoromethane を同様にプロットすると、Fig. 3 に示すように実験値と Riedel 式はほとんど完全に一致する。沸点近傍では Clausius-Clapeyron 式も含め実験値とよく一致する。Riedel の蒸気圧式は沸点と臨界点を通る。この曲線が  $T_r = 0.7$  を通る点から偏心因子  $\omega$  が定義される。2-Methyl-1-propanol では 0.592 と大きな値となる。一般的に極性化合物ではこの値は大きな値となる。それに対し、Bromo-chloro-difluoromethane は 0.182 と小さな値となる。ほとんどの場合、 $T_r = 0.7$  は  $T_b/T_c$  よりも大きい。そこで沸点と臨界点の 2 点が固定されて、 $\omega$  が大きな時には Fig. 4 中の実線で示すように  $T_r$  が小さな領域では蒸気圧を高く計算する。それに対し  $\omega$  が小さい場合には、点線で示すように  $T_r$  が小さな領域では蒸気圧を低く計算する。既に Fig. 2 で示したように、会合性の化合物で  $T_r$  が小さな領域で Riedel 式が大きな方へずれるのはこのことに由来する。この Riedel 式は沸点と臨界点と  $\omega$  の定義点 3 点を正しく再現できるように調整された、高  $T_r$  用の蒸気圧式であると言える。

### 4.2. 偏心因子推算式の構築

収集したデータを見ると偏心因子の実測値は非常にあやふやな状況になっている。すなわち Eq. (6) の定義式から明らかのように、

$$\omega = -\log(P_{vp, T_r=0.7}/P_c) - 1.0 \quad (6)$$

臨界温度、臨界圧力が求まっていない化合物は偏心因子が定義されていないはずである。ところがデータ集を見ると、 $T_c$  や  $P_c$  が実測されていない化合物であっても偏心因子の値が記載されている場合がある。おそらく推算値の  $T_c$ 、 $P_c$  を用いて蒸気圧の実測値から求めたか、Eq. (2) の Edmister の  $\omega$  か Eq. (7) の Lee-Kesler<sup>13)</sup> の  $\omega$  が計算値として用いられているのではないかと考えられる。

$$\omega = \left\{ -\ln P_c - 5.92714 + 6.09648(T_b/T_c)^{-1} + 1.288621 \ln(T_b/T_c) - 0.169347(T_b/T_c)^6 \right\} / \left\{ 15.2518 - 15.6875(T_b/T_c)^{-1} - 13.4721 \ln(T_b/T_c) + 0.43577(T_b/T_c)^6 \right\} \quad (7)$$

データ集ではこの区別が一切つかず、混乱した状況になっている。このような問題はありますが、偏心因子の多項式展開式を構築した。

$$\omega = C_1 S_c^{\alpha_1} (\log P_c)^{\beta_1} + C_2 S_c^{\alpha_2} (\log P_c)^{\beta_2} \quad (8)$$

$$S_c = (T_b/T_c)(1 - T_b/T_c) \quad (8a)$$

偏心因子が Eq. (8) で書けると仮定して、実験値の  $\omega$  と計算値の  $\omega$  の差の絶対値の総和が一番小さくなる定数  $C_1$ 、 $C_2$ 、指数係数  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  そして  $\beta_1$ 、 $\beta_2$  の 6 変数を遺伝的アルゴリズムを用いて定めた。GA のパラメーターとしては、突然変異確率 0.7、交叉確率 0.2、ランキング選択、エリート保存で遺伝子数 2000、世代数 100,000 で計算を行った。

$$\omega = 0.452 S_c^{1.035} (\log P_c)^{0.943} - 1.025 S_c^{0.082} (\log P_c)^{-0.0073} \quad (9)$$

GA の探し出した誤差が一番小さくなる  $\omega$  は Eq. (9) であった。2 項目の  $S_c^{0.082} (\log P_c)^{-0.0073}$  はほぼ 1.0 になる。

すなわち、Eq. (9) は Edmister の Eq. (2) を変形した Eq. (10)

Table A-1 Vapor Pressure and Thermochemical Data

Name	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa	$T_b$ [K]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$
Acetic acid	230.35	246.45	265.15	287.35	329.05	390.65	592.7	57.86	0.443
Propionic acid			273.15	308.25	353.05	413.95	612	53.99	0.537
<i>n</i> -Butylic acid			286.05	325.35	374.55	436.45	628	52.69	0.671
Isobutylic acid	243.05	264.95	291.25	323.65	366.05	427.15	609.1	40.53	0.609
1-Hexanal	217.15	236.15	260.15	292.15	335.75	400.95	591	34.6	0.378
Metyl hydrazine			242.15	268.45	306.05	364.15	567	82.39	0.454
Dipropylamine		225.15	248.15	279.15	320.65	381.95	555.8	29.9	0.377
Dibutylamine	236.15	257.15	283.15	317.15	363.95	432.25	607.5	26.39	0.495
Diisobutylamine	216.15	237.15	264.15	298.65	345.35	412.15	584.2	26.35	0.450
Methyl phenyl amine	257.15	279.15	307.15	343.45	394.25	468.95	701	51.98	0.470
<i>o</i> -Toluidine	274.15	291.95	315.75	349.25	398.75	473.05	694	37.49	0.431
<i>m</i> -Toluidine	276.95	295.15	319.35	353.25	401.95	476.05	709	41.54	0.403
<i>p</i> -Toluidine				350.25	399.35	473.05	685.5	35.15	0.464
<i>N,N</i> -Dimethylaniline			301.15	339.15	391.25	466.75	687	36.27	0.403
Dibenzopyrrole					527.85	627.15	901.8	31.3	0.453
1-Naphthylamine		335.15	372.15	420.05	483.85	573.25	850	50	0.493
2-Naphthylamine	309.45	339.05	376.15	424.05	488.25	578.65	850	49	0.531
Ethyl acetate	190.15	207.15	228.15	255.15	293.55	349.95	523.2	38.3	0.355
Isobutyl formate	204.15	220.15	242.15	270.15	310.55	370.75	554	38.81	0.363
<i>n</i> -Propyl acetate	204.15	222.15	244.15	273.15	314.05	374.35	549.4	33.33	0.382
Ethyl propionate	204.15	221.15	243.15	272.15	312.05	371.85	546	33.64	0.384
Methyl butyrate	205.15	223.15	245.15	274.05	314.85	375.45	554.5	34.75	0.371
Ethyl butyrate	224.15	239.15	259.15	287.45	328.35	394.25	569	29.6	0.411
Pentyl acetate	215.15	234.15	259.15	293.15	343.25	422.15	600	26.8	0.444
Pentanoic acid, methyl ester				292.35	336.85	400.55	567	31.9	0.543
Propylether	193.15	210.15	232.15	261.15	301.95	362.85	530.6	30.3	0.360
Phenetole		264.15	290.15	324.15	372.15	442.45	647	34.25	0.410
Methyl isobutyl ketone	212.15	230.15	252.15	282.15	324.65	389.25	571	32.73	0.377
2-Hexanone	230.15	252.15	277.35	307.65	335.05	400.35	587	33.21	0.385
3-Hexanone		233.15	257.15	288.15	331.65	396.25	582.8	33.2	0.371
2-Heptanone		251.15	276.15	309.15	355.35	423.75	611.5	34.39	0.475
Methyl phenyl ketone			309.15	346.15	398.45	474.65	714	40.6	0.351
Furfural	247.15	265.15	289.15	320.15	365.55	434.55	670	58.9	0.382
2-Ethoxyethyl acetate	248.15	265.15	287.15	317.75	361.15	428.75	607.3	31.66	0.536
2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacetate	257.15	283.75	317.05	359.35	414.45	489.75	663	27.3	0.743
2-Methoxyethanol	216.15	236.15	261.15	294.15	336.95	397.45	597.6	52.85	0.450
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol		285.15	313.15	349.15	397.35	466.85	672	36.7	0.515
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol			313.15	353.45	405.55	474.55	670	31.67	0.554
Methanol	186.15	204.15	225.65	252.75	288.35	337.35	512.6	80.89	0.555
Ethanol	200.15	217.15	239.15	266.15	302.35	351.15	513.9	61.4	0.640
1-Propanol	219.15	235.15	257.15	283.15	320.15	370.05	536.7	51.67	0.618
Isopropyl alcohol	208.15	224.15	245.15	271.85	306.75	355.15	508.3	47.62	0.658
<i>n</i> -Butanol	236.15	253.15	273.15	301.15	337.15	390.55	562.9	44.18	0.587
2-Butanol	223.15	239.15	259.15	285.75	321.35	372.35	536	41.94	0.572
2-Methyl-1-propanol	234.15	249.15	268.15	294.05	329.15	380.75	547.7	42.96	0.586
<i>t</i> -Butanol					307.55	355.25	506.2	39.72	0.604
1-Pentanol	246.15	263.15	285.15	314.15	352.95	410.55	588.2	39.1	0.567
2-Methyl-1-butanol	246.15	262.15	282.15	309.35	346.55	401.45	571	33.39	0.537
3-Methyl-1-butanol	251.15	266.15	286.15	312.25	348.85	403.25	579.5	39.3	0.553
2-Methyl-2-butanol			268.15	290.85	323.75	374.85	545	39.51	0.496
Cyclohexanol			307.15	334.15	372.35	433.85	625.1	37.49	0.519
1-Hexanol		278.15	301.15	329.95	370.45	430.25	610	40.53	0.642
1-Heptanol		290.15	313.15	343.25	385.65	449.15	633	30.4	0.545
1-Octanol	285.15	303.15	326.15	357.15	401.35	467.95	652.5	28.6	0.578
2-Ethylhexanol			318.15	348.15	391.45	457.35	640.2	27.56	0.538

(continued on next page)

(continued from previous page)

Name	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa	$T_b$ [K]	$T_c$ [K]	$P_c$ [bar]	$\omega$
1,4-Butanediol		318.15	350.15	389.15	437.85	500.75	727	62.2	0.689
1-Nonanol		313.15	337.15	370.05	414.15	486.15	671	26.25	0.597
1-Undecanol	325.35	353.15	355.15	391.15	440.75	517.25	703.6	21.47	0.584
1-Tridecanol	344.75	374.15	376.15	413.15	465.45	546.25	734	19.35	0.607
1-Tetradecanol	353.15	383.65	422.75	425.15	478.45	559.85	747	18.1	0.616
1-Hexadecanol	372.65	403.75	445.05	448.15	502.15	584.85	770	16.1	0.641
Cyclopentanol		260.15	284.65	315.35	355.65	413.15	619.5	49	0.435
2-Methyl-3-pentanol				302.95	341.95	399.15	576	34.6	0.478
Phenol	263.45	282.75	307.25	342.05	386.85	454.55	694.2	61.3	0.435
Benzyl alcohol	281.15	301.15	327.15	361.15	407.85	478.05	720.2	43.99	0.374
<i>o</i> -Cresol	266.75	285.95	313.35	345.45	393.45	463.65	697.6	50.05	0.427
<i>m</i> -Cresol	293.95	306.75	325.55	355.75	403.75	474.95	705.8	45.59	0.448
<i>p</i> -Cresol	272.95	293.85	325.85	356.25	403.85	474.65	704.6	51.47	0.499
Acridine			397.55	449.35	519.15	618.55	891.1	32.1	0.454

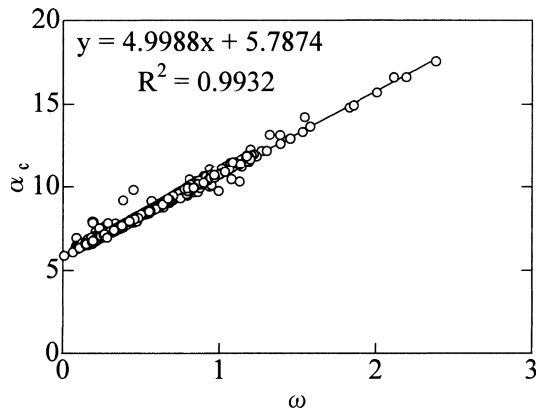


Fig. 1 Relationship between Acentric Factor ( $\omega$ ) and Riedel's  $\alpha_c$

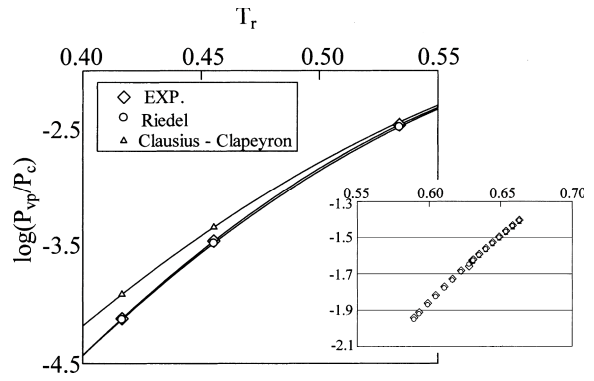


Fig. 3 Corresponding State Expression of Bromo-chloro-difluoromethane

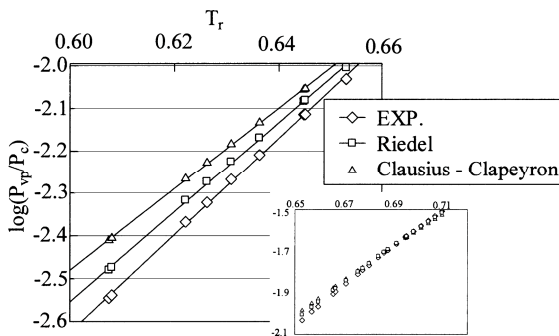


Fig. 2 Corresponding State Expression of 2-Methyl-1-propanol

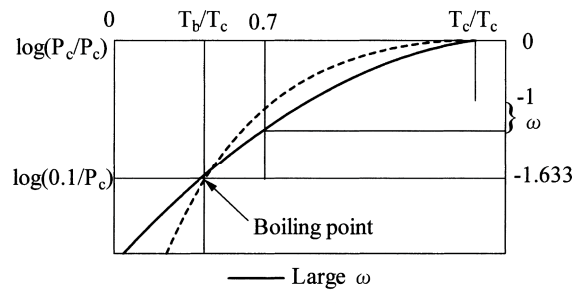


Fig. 4 Acentric Factor Definition Chart

に非常に近い式となる。

$$\omega = 0.429S_c^{1.0}(\log P_c)^{1.0} - 1.0$$

この結果を Lee-Kesler の  $\omega$  も含め Fig. 5 に示す。決定係数  $R^2$  的にはどの方法もほぼ同じ精度を持つことがわかる。しかし、傾きが1に一番近く、切片が0に近いことから GA が見出した Eq. (9) が一番優れていると言える。また、式の形としても非常に単純で Lee-Kesler 法ほど複雑でない。以上に示したように GA を用いた多項式展開法は非常に有効に推算式を構築で

きる事が明らかとなった。

### 4.3. 多項式展開法による蒸気圧推算式の構築

次に、この多項式展開法を使って蒸気圧の推算式を構築した。先に示したように Riedel 式は単純な炭化水素系など会合のない系では  $T_r$  が高い所から低い所まで非常によく実験値を再現する。そこで本研究では、Riedel 式で精度のでないヘテロ原子、特に酸素を含む低圧 (10 kPa 以下) 領域の蒸気圧を再現する蒸気圧式の構築を目指し、Eq. (11) で表せると仮定して誤差が最小になるように変数を決定した。

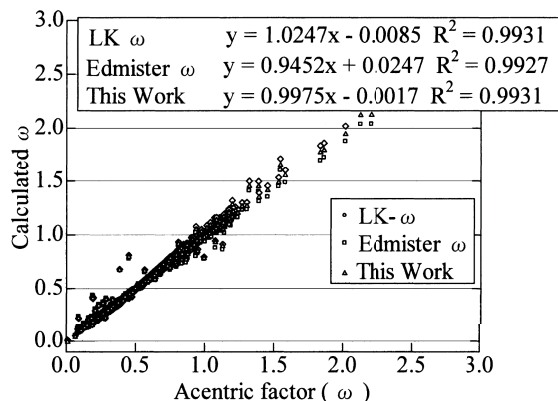


Fig. 5 Acentric Factor Estimation

Table 1 Coefficients for Eq. (11) Determined by GA

$C_0 = -21.023426$						
	$C_i$	$\alpha_i$	$\beta_i$	$\gamma_i$	$\delta_i$	$\epsilon_i$
$i=1$	3.811	-0.515	-0.029	-0.091	-0.502	-0.894
$i=2$	-1.190	-1.376	0.235	-0.036	-0.039	0.064
$i=3$	20.383	0.096	0.016	0.035	0.024	0.055

$$\log P_{vp} = C_0 + \sum_{i=1}^n C_i \left( \frac{T}{T_b} \right)^{\alpha_i} T_b^{\beta_i} T_c^{\gamma_i} T_c^{\delta_i} \omega^{\epsilon_i} \quad (11)$$

通常の蒸気圧式では  $T_r (=T/T_c)$  を使うことが多いが、ここでは  $T/T_b$  を用いた。これは今後の拡張を考えた場合、臨界温度の実験値は非常に入手しにくいこと、また今回求める蒸気圧が 10 kPa 以下の低圧であることから  $T/T_b$  を用いた。また、ここでの  $\omega$  は Eq. (9) で計算した偏心因子を用いた。 $i$  の値を 2~4 まで検討したところ、 $i=2$  では十分な精度が得られなかった。また、 $i=4$  では収束が非常に遅く精度もでなかった。そこで、 $i=3$  として GA によって誤差が最小となる 19 変数を求めた。GA のパラメーターとしては突然変異確率 0.7, 交叉確率 0.2, ランキング選択, エリート保存で遺伝子数 2000, 世代数 300,000 で計算を行った。

GA の結果、求めた Eq. (11) の係数を Table 1 にまとめる。

#### 4.4. 多項式展開型蒸気圧式の相関結果

式の構築に使った蒸気圧データは“CRC Handbook”に蒸気圧データが記載されていて、かつ臨界温度、臨界圧力とも実験値があり、Eq. (9) で計算される偏心因子が 0.36 以上（極性）の 69 化合物の蒸気圧データである。その内訳を Table 2 に示す。このような化合物としてはアルコール化合物が約半数を占めることがわかる。得られた係数を使って推算式を構築した化合物の蒸気圧の相関を検討した。Table 3 に示すようにアルデヒド類、エステル類、アルコール類で多項式展開型蒸気圧式が Riedel 式より精度が高かった。特に、アルコール化合物では 132 データポイントのうち 117 データポイントで多項式展開型蒸気圧式の精度が Riedel 式を上まっていた。

さらに、予測する蒸気圧の大きさに対する依存性を検討した。Table 4 に示すように、非常に低圧な 1 Pa を推算する場合には 79% という高率で多項式展開型蒸気圧式の方が Riedel 式より優れていた。10 Pa でも同様である。圧力が高くなる 1 kPa ~

Table 2 Types of Compounds Used for Building of Eq. (11)

Type	$n$
Acid	4
Aldehyde	1
Amine	13
Ether	2
Ketone	5
Alcohol	30
Ester	8
Complex	6
Total	69

Table 3 Categorical Average Errors of Vapor Pressures Using Eq. (11) and Riedel Equation

	$n$	Eq. (11)	Riedel
Alcohol	132	0.246	0.400
Acid	16	0.197	0.159
Aldehyde	5	0.068	0.076
Amine	50	0.307	0.204
Ester	37	0.173	0.180
Ether	9	0.066	0.059
Ketone	21	0.199	0.183
Complex	27	0.291	0.220

$$\sum |\log(P_{vp,exp.}) - \log(P_{vp,calc.})| / n$$

Table 4 Dependency of Pressure Range to Average Deviations Using Eq. (11) and Riedel Equation

Pressure	1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 kPa	10 kPa
$n$	43	54	64	67	69
Ratio [%]	79.1	75.9	59.4	46.3	44.9

$$\text{Ratio: } |\log(\text{Eq. (11)}) - \log(P_{vp,exp.})| < |\log(\text{Riedel}) - \log(P_{vp,exp.})|$$

10 kPa の領域では Riedel 式の方が優れていた。しかし、この領域であってもアルコール化合物に関しては多項式展開型蒸気圧式の方が優れていた。

#### 4.5. 予測性能

多項式展開型 Eq. (11) の係数決定に使わなかった化合物の蒸気圧データを Boublik らのデータから収集した。また、それらの化合物の沸点、臨界温度、臨界圧力を“CRC Handbook”と“DIPPER801 データベース”から収集した。偏心因子は Eq. (9) で計算した値を用いた。Boublik らのデータで偏心因子が 0.36 以上で蒸気圧が 5 kPa 以下、実験値の臨界温度と臨界圧力のデータがあるものは 349 データポイントあった。多項式展開型蒸気圧式の予測結果を Fig. 6 に、Riedel 式の予測結果を Fig. 7 に示す。決定係数  $R^2$ , 最大誤差の大きさ、平均誤差どれから見ても Riedel 式の方が精度が高い。しかし、全体のまとまりは多項式展開型蒸気圧式の方が Riedel 式よりも高いと言える。Riedel 式の Fig. 7 は直線を中心に平均的に誤差が広がる。それに対して多項式展開型蒸気圧式は大きくずれる場合はあるが全体的にはよくまとまっている。アルコール化合物の蒸気圧は 96 データポイントあったが、そのうち 70 データポイントでは多項式展開型蒸気圧式の方が Riedel 式よりも誤差が小さかった。

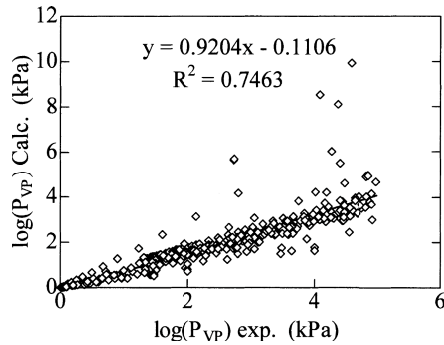


Fig. 6 Vapor Pressure Estimation by Eq. (11)

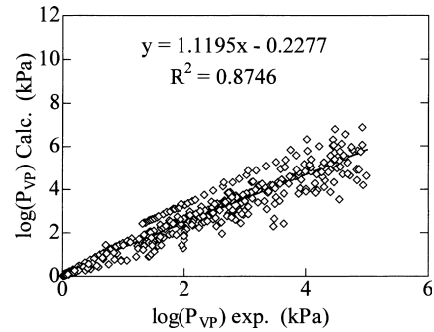


Fig. 7 Vapor Pressure Estimation by Riedel Equation

## 5. 結 論

アルコール化合物など会合性化合物の低圧での蒸気圧推算値の精度が低いのは沸点、臨界点、偏心因子の定義点と  $T_r$  が高いところで最適化されたパラメーターを用いていることが原因であることを明らかにした。また、多項式展開型蒸気圧式の係数を遺伝的アルゴリズムを用い、決定するプログラムを作成した。このプログラムを偏心因子、蒸気圧式に適用し従来の推算式の弱点を補完する新たな推算式を構築した。

## References

- 1) Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., "The Properties of GASES & LIQUIDS international edition," McGraw-Hill, New York (1987).
- 2) Riedel, L., *Chem. Eng. Tech.*, **26**, 83 (1954).
- 3) Yamamoto, H., Murata, A., Tochigi, K., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 89 (2005).
- 4) Lide, D. R., "CRC Handbook of CHEMISTRY and PHYSICS 79th," CRC Press, Florida (1998).
- 5) Boublik, T., Fried, V., Hala, E., "The Vapor Pressure of pure substances," Elsevier, Amsterdam (1984).
- 6) Yamamoto, H., *J. Comput. Aided Chem.*, **7**, 18 (2006).
- 7) Yamamoto, H., Tochigi, K., *J. Comput. Aided Chem.*, **7**, 168 (2006).
- 8) Saito, K., Nakano, R., *NTT Gijutsu Journal*, **9**, 104 (1997).
- 9) Saito, K., Nakano, R., *NTT R&D*, **46**, 547 (1997).
- 10) Cartwright, H. M. (translated by Nishikawa, T.), "Applications of Artificial Intelligence in Chemistry," Maruzen, Tokyo (1995).
- 11) Iba, H., "Genetic Algorithm Using Excel," Ohmsha, Tokyo (2005).
- 12) Agui, T., Nagao, T., "Genetic Algorithm," Shoukoudo, Tokyo (1993).
- 13) Lee, B. I., Kesler, M. G., *AIChE J.*, **21**, 510 (1975).

## 要 旨

### 極性物質の低圧領域での蒸気圧推算式の構築

山本 博志<sup>†1)</sup>, 栃木 勝己<sup>†2)</sup>

<sup>†1)</sup> 旭硝子(株)中央研究所, 221-8755 横浜市神奈川区羽沢町1150番地

<sup>†2)</sup> 日本大学理工学部物質応用化学科, 101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8

環境化学的な観点から環境ホルモン等の極性化合物の室温付近での蒸気圧の推算は非常に重要である。蒸気圧の推算には Clausius-Clapeyron 式を改良した様々な蒸気圧式が知られている。これらの式は沸点以上では非常に精度が高いが、1 Pa ~ 100 Pa 付近の低圧で極性物質の蒸気圧を精度よく推算できる蒸気圧式は知られていない。そこで蒸気圧が沸点や臨界定数の多項式で表せると仮定して、その係数を算出するプログラムを作成した。そのような非線形方程式の係数の組合せは多数存在し

グローバルミニマムの解を見出すのは難しい。我々はこの係数を算出するのに遺伝的アルゴリズムを用いた。多項式展開型の蒸気圧式の係数をこのプログラムを用いて決定し、極性化合物の低圧領域に適用したところ、Riedelの蒸気圧式よりも低圧領域で優れた推算式が構築できた。また、蒸気圧の補正係数として重要な偏心因子を、Edmisterの偏心因子より精度が高く推算する式を構築した。