

化学製品の設計

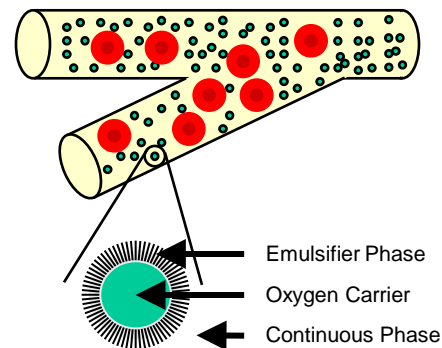
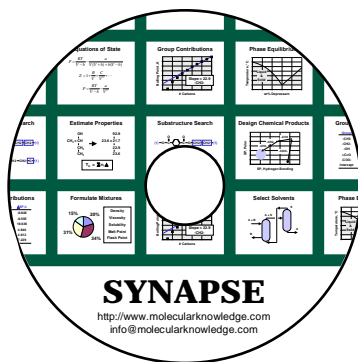
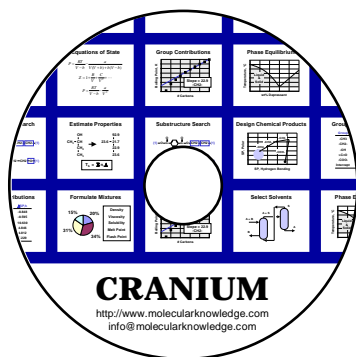
Dr. Kevin G. Joback

Molecular Knowledge Systems, Inc.

<http://www.molecularknowledge.com>

Molecular Knowledge Systems

- 米国ニューハンプシャー州に位置
- 1989年開業
- コンピュータソフトウェア
- コンサルティング

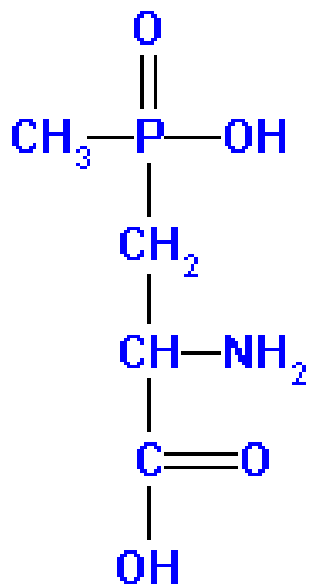


化学製品の設計

携わったプロジェクトの事例

- 人工血液
- 冷凍機油
- 脱脂溶剤
- 非MMHロケット燃料
- 航空機除氷液
- 土の圧密
- ソナー充填流体
- 相変化物質
- 二酸化炭素吸収剤
- 油圧エネルギー貯蔵
- フロントガラス洗浄液
- 流動点降

核となる知識



熱伝導率

液体粘度

表面張力

熱容量

蒸気圧

液体密度

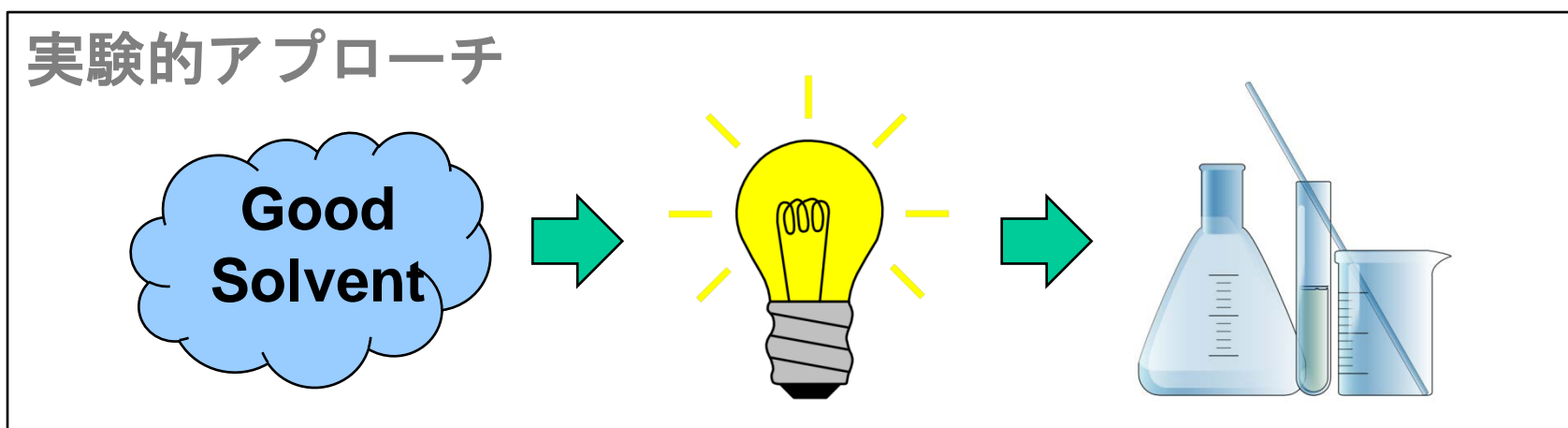
引火点

構造物性相関

化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかをテスト



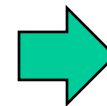
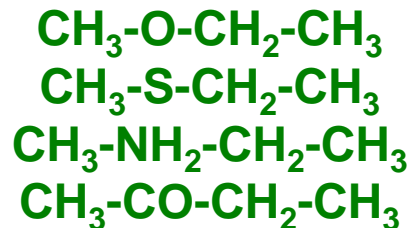
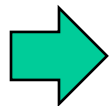
化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかをテスト

計算論的アプローチ

$$\begin{aligned} T_b &> 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_m &< -40 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho &> 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

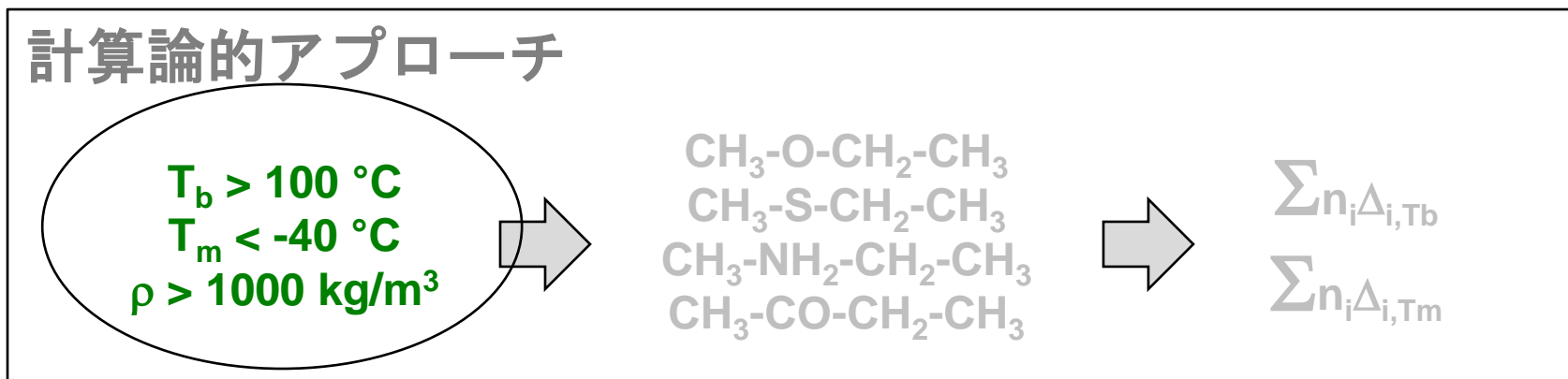


$$\begin{aligned} &\sum n_i \Delta_{i,T_b} \\ &\sum n_i \Delta_{i,T_m} \end{aligned}$$

化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかをテスト



Step 1: 制約条件の識別

化学物質や成分には焦点を当てない
物性に焦点を当てる

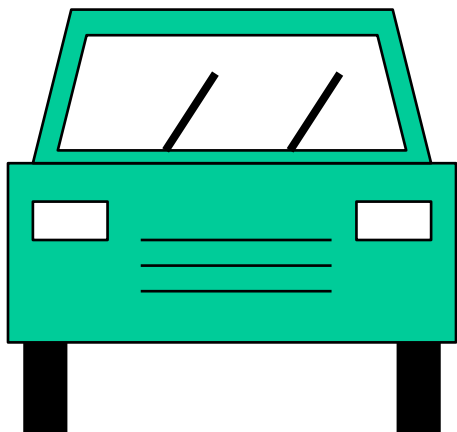
「人が欲しいのはドリルではなく、穴である」

- *Basic Marketing*

「人が欲しいのは化学物質ではなく、その物質が有する物性である」

- *Kevin G. Joback*

例：フロントガラス洗浄液



米国特許番号 07,585,828
配合例

なぜこれら成が
この製品に
含まれるのか？

| Ingredient | Weight % |
|-----------------------|----------|
| 1. Methanol (solvent) | 34.750 |
| 2. Chromatech Yellow | 0.005 |
| 3. XD-56 Antifoam | 0.020 |
| 4. Formasil 593 | 0.200 |
| 5. Water | 65.025 |

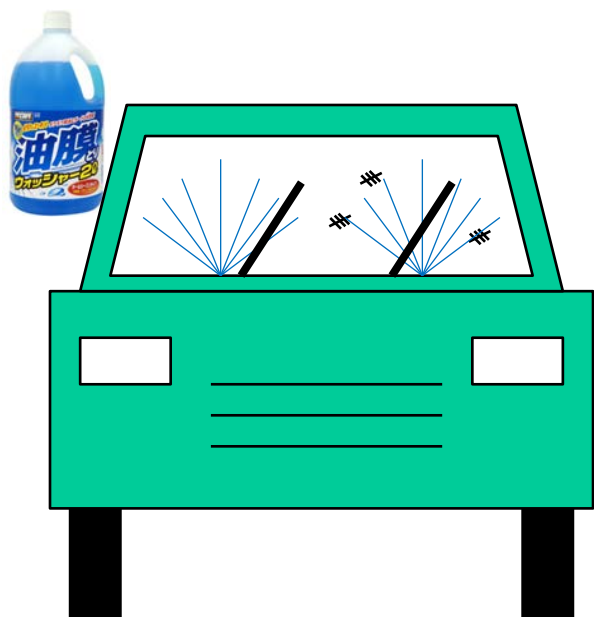
例：フロントガラス洗剤

物性に焦点を当てる



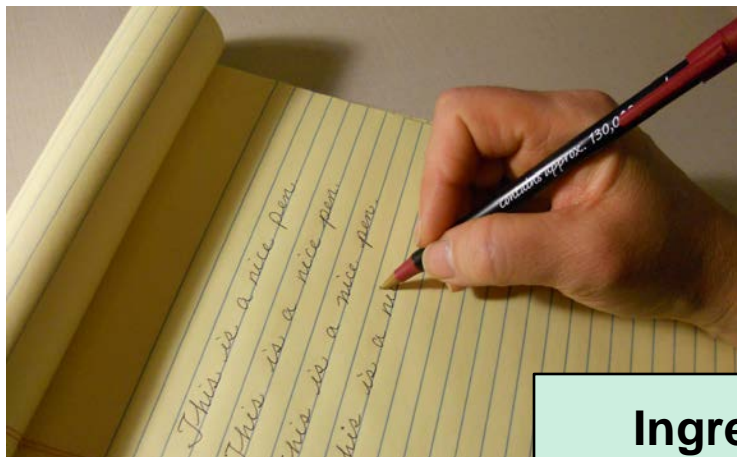
Step 1: 制約条件の識別

必要な物性が溶剤の分子構造に
制約条件を課す



1. Non-reactive with metal – no -COOH group
2. Environmentally friendly – no -Cl, -F, -Br
3. Must wet glass surface – hydrocarbon
4. Rapid evaporation rate – low Mw
5. Low freezing point – -OH group
6. Low flammability – -OH, -Cl, -F
7. Low toxicity – water soluble
8. Low viscosity – low Mw

例：ボールペンのインク



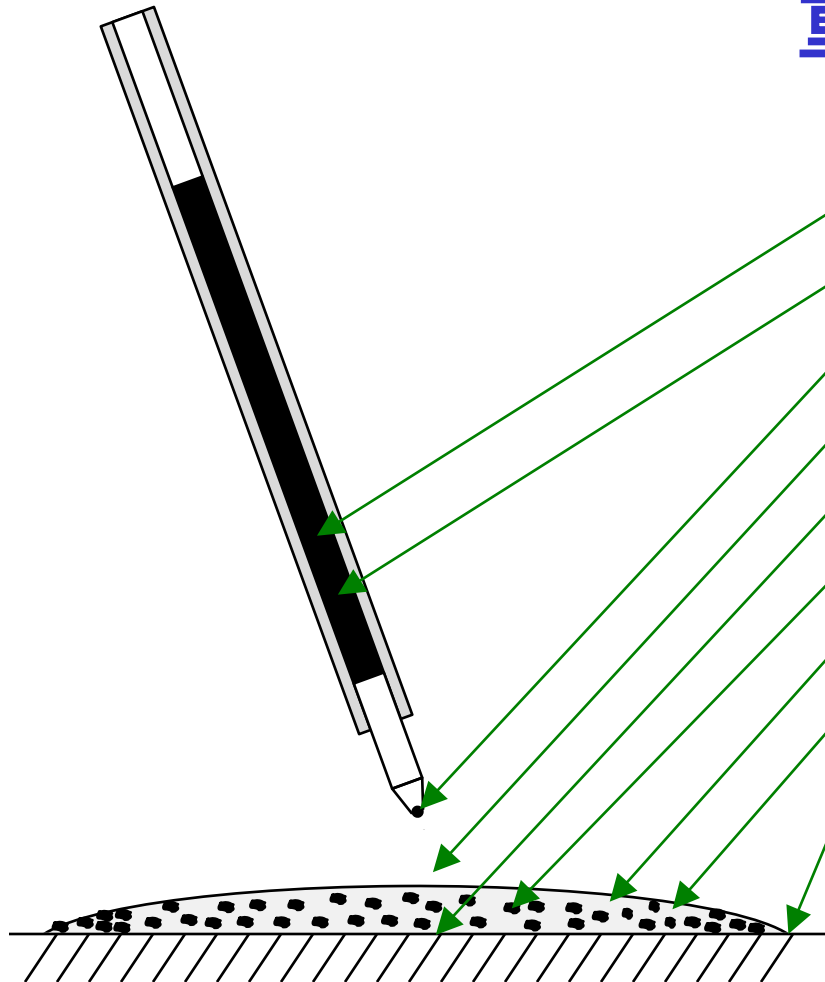
米国特許番号 05,466,281
配合例

なぜこれら成が
この製品に
含まれるのか？

| Ingredient | Weight % |
|-----------------------------------|----------|
| 1. Sunspense black LHD-9303 | 20.00 |
| 2. Ammonia as 20% NH ₃ | 0.10 |
| 3. Cobratec TT-25-EG | 0.25 |
| 4. Ethylene glycol | 74.12 |
| 5. Surfynol 104E | 0.18 |
| 6. Xanthan gum | 0.20 |
| 7. Proxel GXL | 0.15 |
| 8. Joncryl 58 | 5.00 |

例：ボールペンのインク

重要な物性



粘度 - 懸濁液

密度 - 流体の流れ

反応度 - 腐食

相平衡 - 乾燥

表面張力 - 粘着

光吸収 - 色

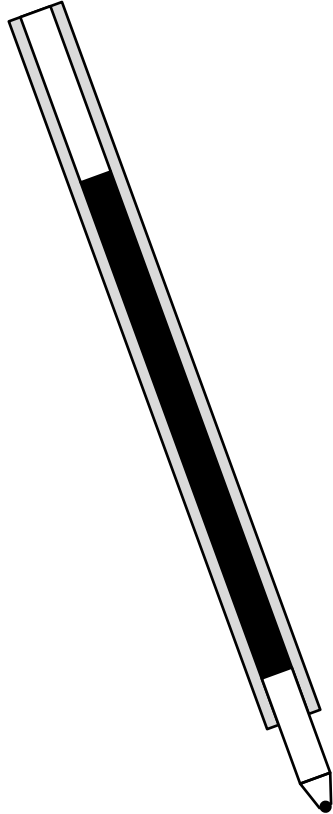
ガラス転移温度 - 皮膜形成

ヤング率-応力 - ひずみ

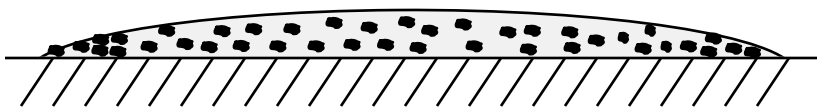
表面張力 - 濡れ性

Step 1: 制約条件の識別

必要な物性が混合物の成分に 制約条件を課す



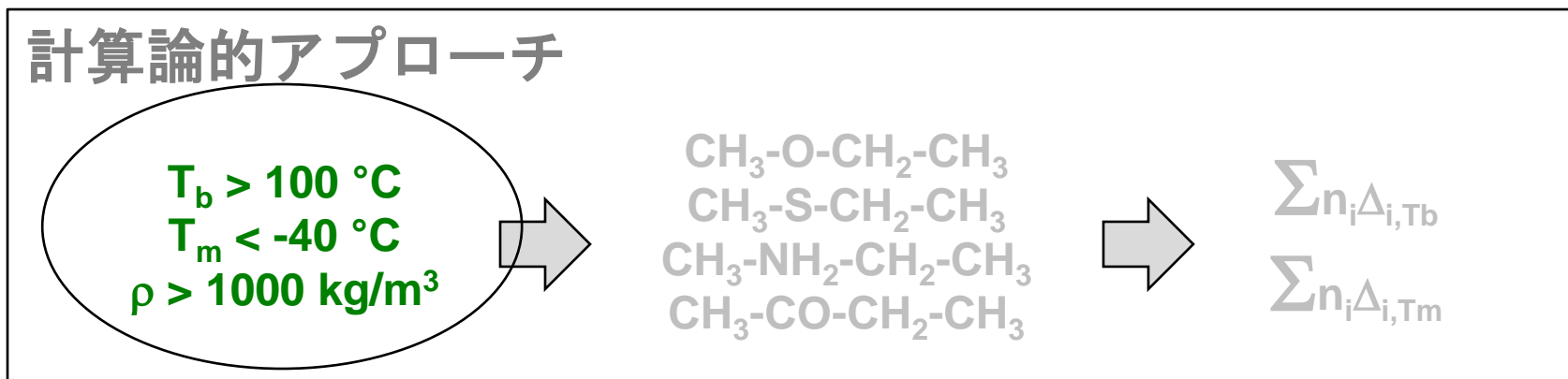
1. Non-reactive with metal – corrosion inhibitor
2. Must suspend pigment particles – thickener
3. Must not degrade for many years – biocide
4. Must adhere particles to paper – polymer
5. Rapid evaporation rate – low Mw solvent
6. Shear thinning viscosity – thickener
7. Must wet paper surface – surfactant
8. Must form a tough film – polymer



化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかテスト



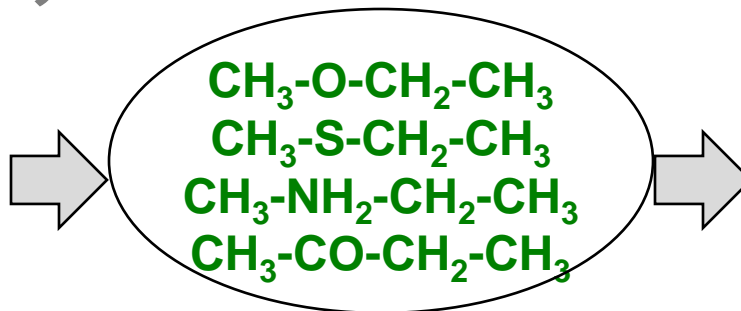
化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかテスト

計算論的アプローチ

$$\begin{aligned} T_b &> 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_m &< -40 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho &> 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \sum n_i \Delta_{i, T_b} \\ \sum n_i \Delta_{i, T_m} \end{aligned}$$

候補生成 純物質と混合物

- 1) 分子構造生成 : 純物質候補の分子構造
- 2) 混合物生成 : 混合物候補の成分と濃度

候補生成 純物質と混合物

- 1) 分子構造生成：純物質候補の分子構造
- 2) 混合物生成：混合物候補の成分と濃度

Step 2: 分子構造の生成

小片の分子構造のグループ グループの収集から開始



Step 2: 分子構造の生成

反応度、腐食性、臭気性、安全性を基に
グループを除去 . . .



Step 2: 分子構造の生成

全ての組合せを徹底的に生成
2つのグループ、3つのグループ・・・の組合せ

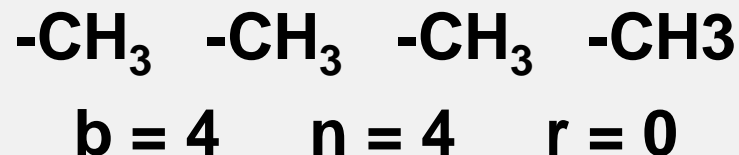
| 2 Groups | 3 Groups | 4 Groups |
|-------------------------------------|--|---|
| -CH ₃ -CH ₃ | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ |
| -CH ₃ -CH ₂ - | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₂ - | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ -CH ₂ - |
| -CH ₃ >CH- | -CH ₃ -CH ₃ >CH- | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ >CH- |
| -CH ₃ -OH | -CH ₃ -CH ₃ -OH | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ -OH |
| -CH ₃ -NH- | -CH ₃ -CH ₃ -NH- | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ -NH- |
| -CH ₃ >N- | -CH ₃ -CH ₃ >N- | -CH ₃ -CH ₃ -CH ₃ >N- |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ |

Step 2: 分子構造の生成

実現不可能な組合せの削除
実現可能な組合せは方程式を満たす：

$$\frac{b}{2} = n - 1 + r$$

b = number of bonds
n = number of groups
r = number of rings



$$\frac{4}{2} = 4 - 1 + 0$$

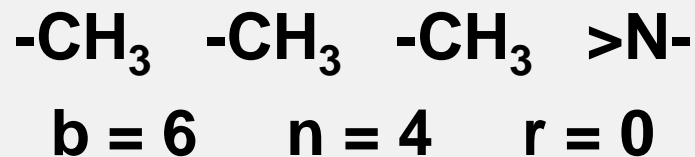


Step 2: 分子構造の生成

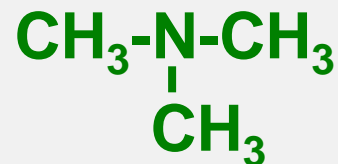
実現不可能な組合せの削除
実現可能な組合せは方程式を満たす：

$$\frac{b}{2} = n - 1 + r$$

b = number of bonds
n = number of groups
r = number of rings



$$\frac{6}{2} = 4 - 1 + 0 \quad \checkmark$$

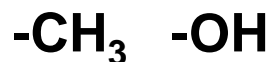
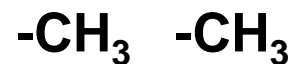


Step 2: 分子構造の生成

実現不可能な組合せの削除

$$b/2 \neq n - 1 + r$$

2 Groups



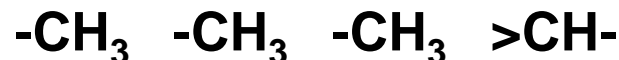
⋮

3 Groups



⋮

4 Groups

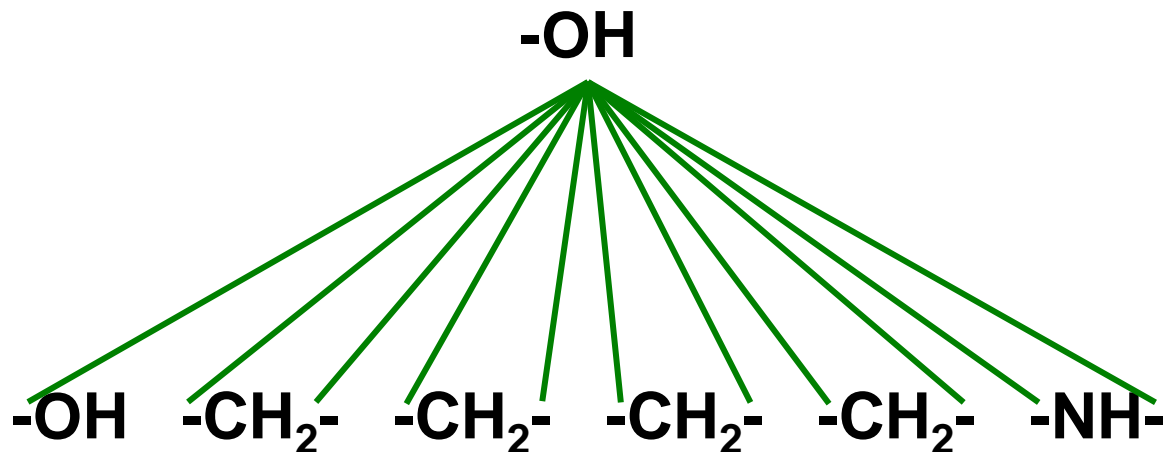


⋮

Step 2: Generating Structures

この時点でグループは結合しているに違いない
全ての結合手の列挙

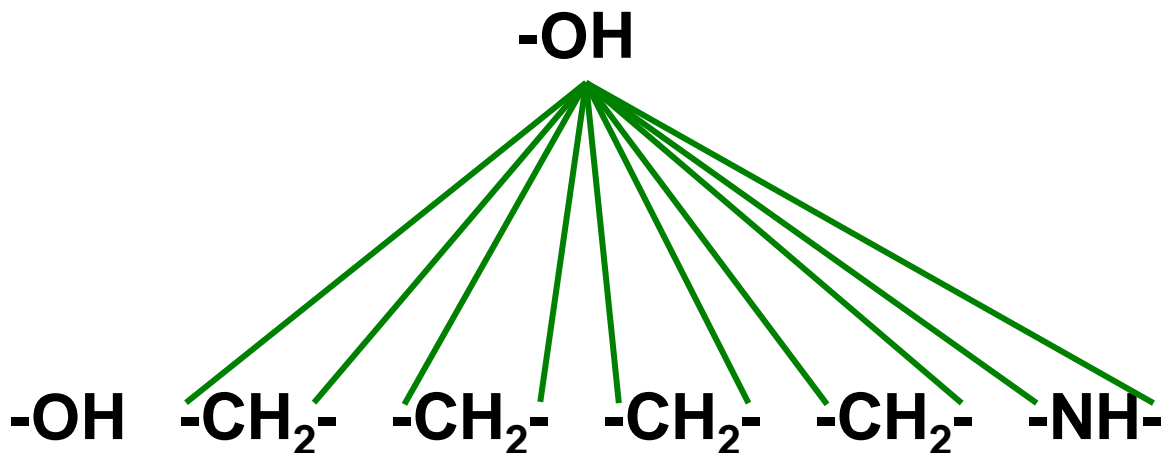
-OH -OH -CH₂- -CH₂- -CH₂- -CH₂- -NH-



Step 2: 分子構造の生成

実現不可能な結合手の除去
重複した分子構造の除去

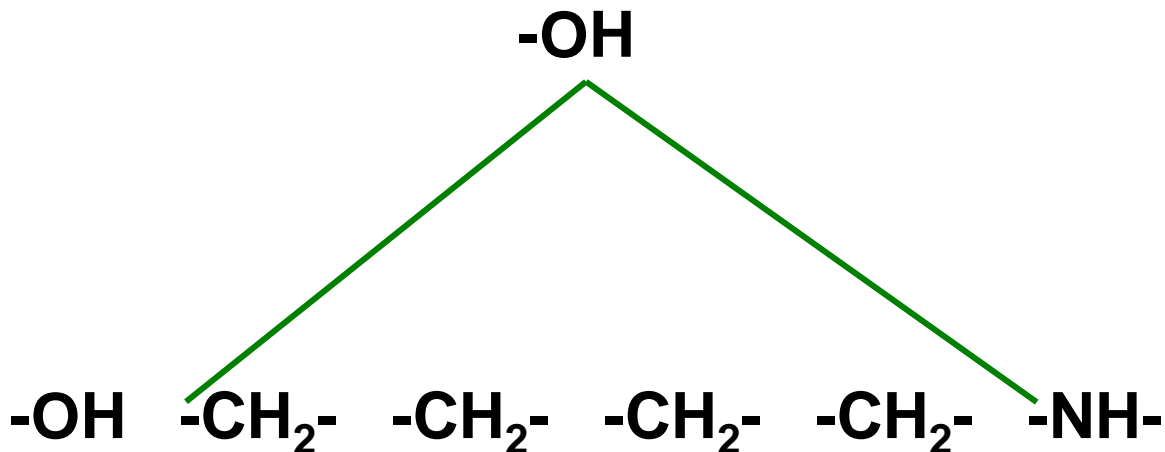
-OH -OH -CH₂- -CH₂- -CH₂- -CH₂- -NH-



Step 2: 分子構造の生成

実現不可能な結合手の除去
重複した分子構造の除去

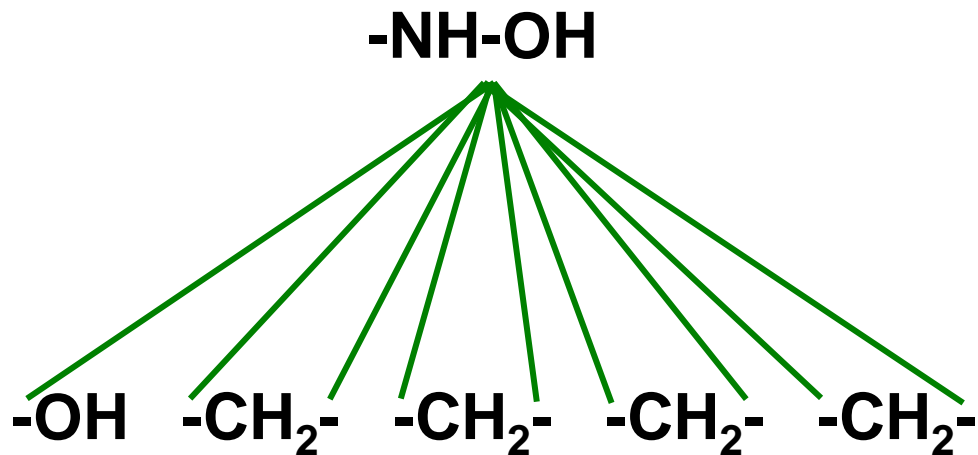
-OH -OH -CH₂- -CH₂- -CH₂- -CH₂- -NH-



Step 2: 分子構造の生成

結合した部分構造ごと
手順を繰り返す

-OH -OH -CH₂- -CH₂- -CH₂- -CH₂- -NH-



Step 2: 分子構造の生成

最後に分子構造候補全てを列挙

-OH -OH -CH₂- -CH₂- -CH₂- -CH₂- -NH-



候補の生成 純物質と混合物

- 1) 分子構造生成：純物質候補の分子構造
- 2) 混合物生成：混合物候補の成分と濃度

Step 2: 混合物生成

化学物質収集から始め 成分のカテゴリーに分類

Category: Solvent 1

Propylene glycol
Isopropanol
Methanol
Glycerol
Ethanol

Category: Solvent 2

Propylene glycol
Isopropanol
Methanol
Glycerol
Ethanol

Category: Water

Water

Step 2: 混合物生成

各カテゴリーの濃度を指定：
最低限、最大限、増加量

| Category | Min, wt% | Max, wt% | Increment |
|------------|----------|----------|-----------|
| Solvent 1 | 0 | 60 | 10 |
| Solvent 2 | 0 | 60 | 10 |
| Surfactant | 0.001 | 0.010 | 0.001 |
| Colorant | 0.05 | 0.10 | 0.05 |
| Water | 20 | 70 | q.s. |

q.s. = quantum sufficit (amount needed)

Step 2: 混合物生成

まず最初に、成分のカテゴリーにつき
全ての濃度が生成される

| Candidate 0001 | | Candidate 0002 | | | Candidate 0253 | |
|----------------|--------|----------------|--------|-----|----------------|--------|
| Solvent 1 | 30.000 | Solvent 1 | 40.000 | | Solvent 1 | 50.000 |
| Solvent 2 | 0.000 | Solvent 2 | 0.000 | | Solvent 2 | 30.000 |
| Surfactant | 0.001 | Surfactant | 0.001 | ••• | Surfactant | 0.004 |
| Colorant | 0.050 | Colorant | 0.050 | | Colorant | 0.100 |
| Water | 69.949 | Water | 59.949 | | Water | 19.899 |

制約条件：総濃度 100%

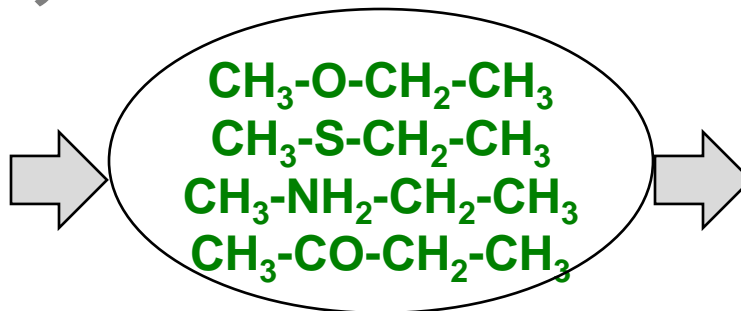
化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかテスト

計算論的アプローチ

$$\begin{aligned} T_b &> 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_m &< -40 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho &> 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$



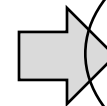
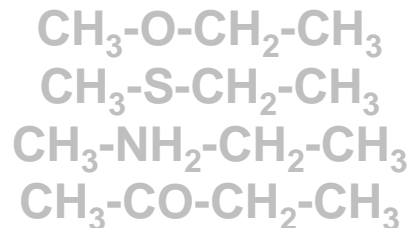
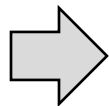
化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかテスト

計算論的アプローチ

$$\begin{aligned} T_b &> 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_m &< -40 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho &> 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &\sum n_i \Delta_{i,T_b} \\ &\sum n_i \Delta_{i,T_m} \end{aligned}$$

Step 3: 候補を評価

物性推算法の 3つの主なカテゴリー

- グループ寄与法
- 方程式指向法
- 混合物技法

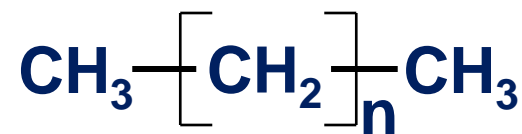
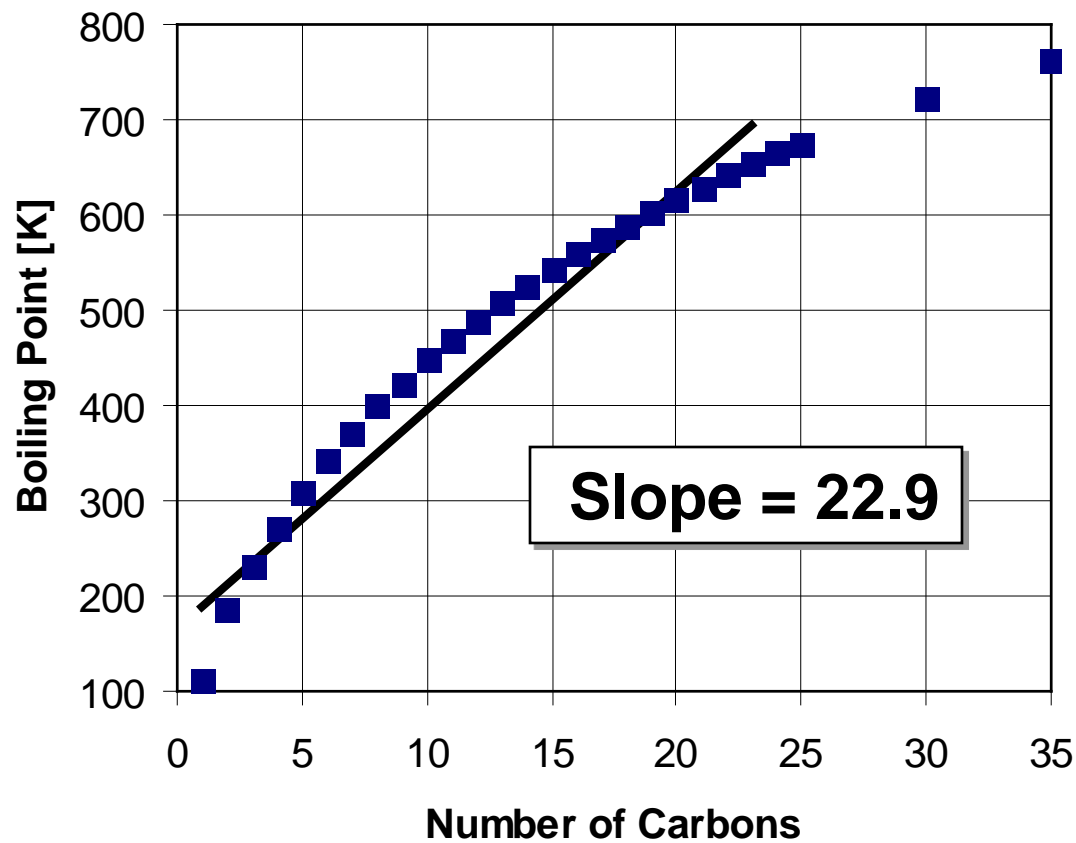
Step 3: 候補を評価

物性推算法の 3つの主なカテゴリー

- グループ寄与法
- 方程式指向法
- 混合物技法

グループ寄与法

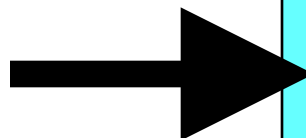
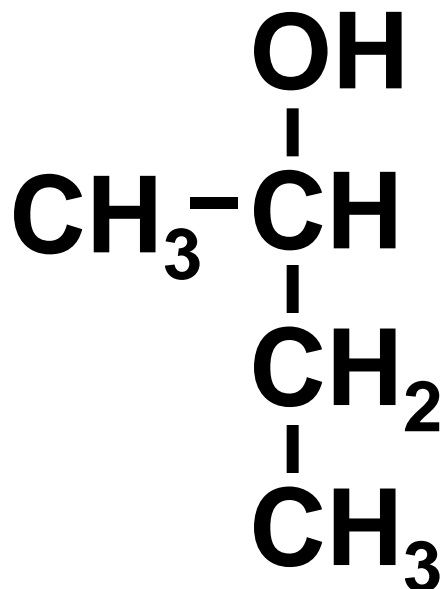
ノルマルパラフィン同族列



Contribution

-CH₂- = 22.9

グループ寄与法

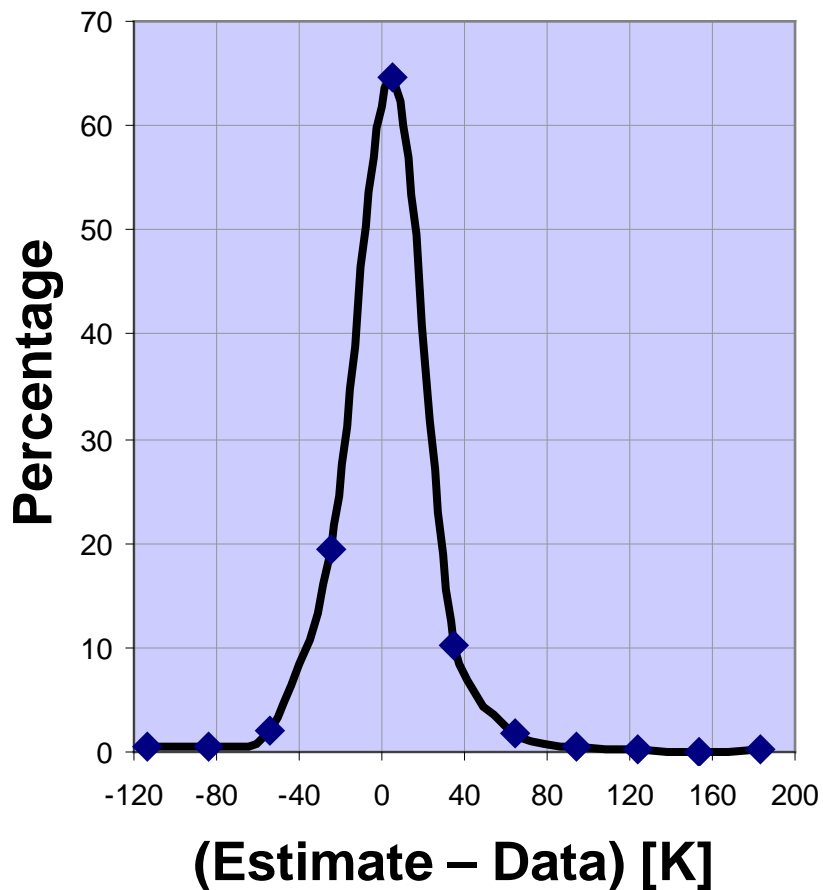


| Group | ΔT_b |
|--------------------|--------------|
| -CH ₃ | 23.6 |
| -CH ₃ | 23.6 |
| -CH ₂ - | 22.9 |
| >CH- | 21.7 |
| -OH | 92.9 |
| <hr/> | |
| Tb (est) | 382.8 K |
| Tb (lit) | 372.7 K |

- 1) 推算法の選択
- 2) 構造の解体
- 3) 寄与
- 4) モデルに挿入

$$T_b = 198.1 + \sum \Delta_i$$

沸点、推算エラー



Estimates generated using Joback's method

Statistics

| | |
|--------------|---------|
| Observations | 559 |
| Avg Error | 0.97 K |
| Avg Abs Err | 15.1 K |
| Avg % Error | 4.8 % |
| Max Error | 197.4 K |

Outliers, Errors

| | |
|-------------------|----------|
| N-Methylformamide | -128.5 K |
| Acetamide | -122.6 K |
| Fluorine | 113.1 K |
| Cyanogen | 197.4 K |

2000-11-15-01

Step 3: 候補を評価

物性推算法の 3つの主なカテゴリー

- グループ寄与法
- 方程式指向法
- 混合物技法

方程式指向法

$$\ln\left(\frac{P_{vp}}{P_c}\right) = T_{br} \frac{\ln(P_c)}{1 - T_{br}} \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)$$

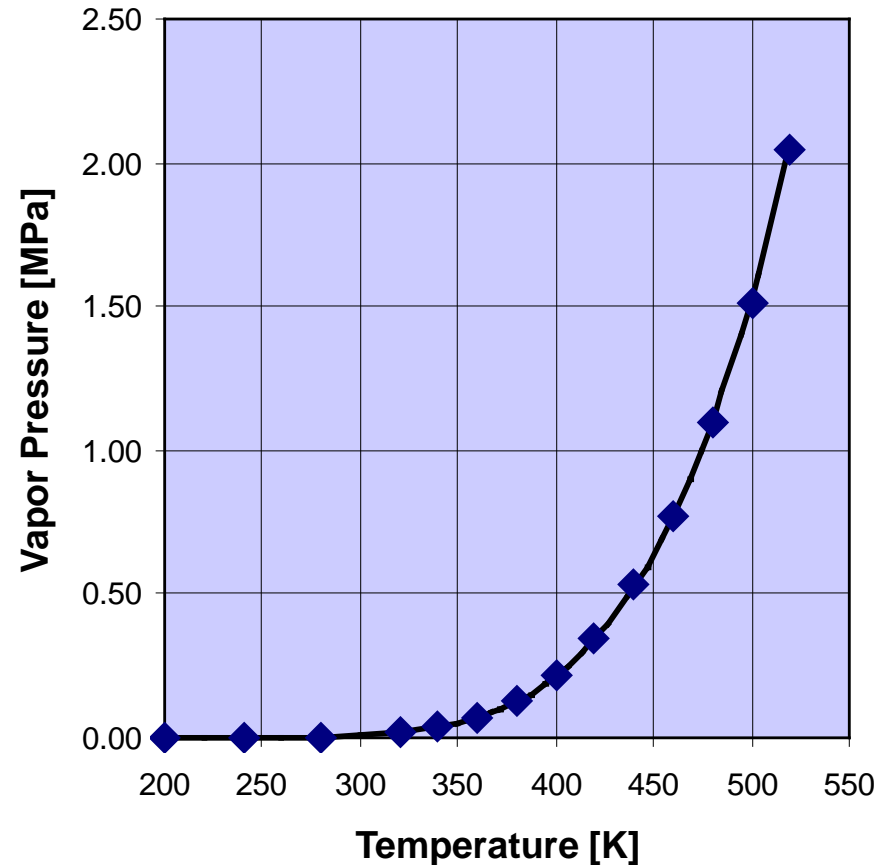
必要な物性

T_c - 臨界温度

P_c - 臨界圧力

T_b - 沸点

Vapor Pressure - Heptane



Step 3: 候補を評価

物性推算法の 3つの主なカテゴリー

- グループ寄与法
- 方程式指向法
- 混合物技法

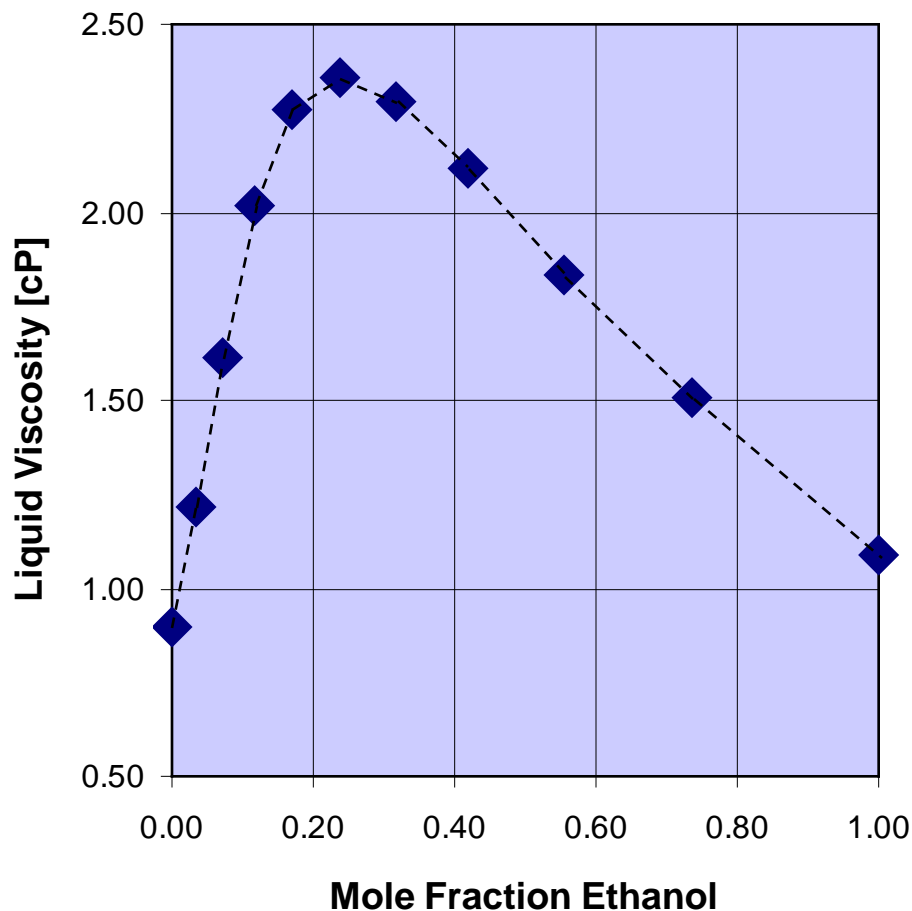
混合物技法

$$\ln(\eta_m) = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 G$$

混合物機能

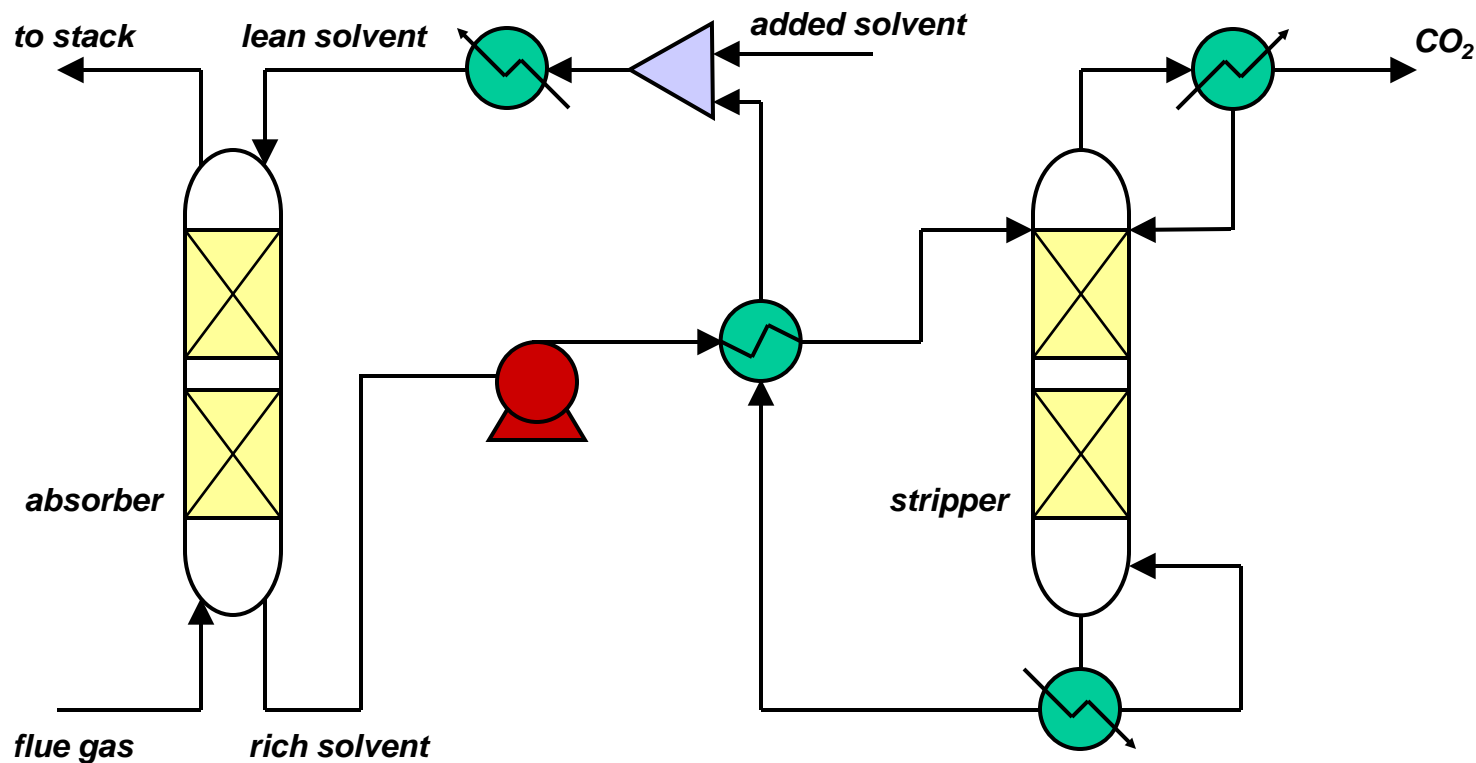
- 純物質データ入力
- 純粋成分値に還元
- 分子間力
- 特性

Ethanol - Water



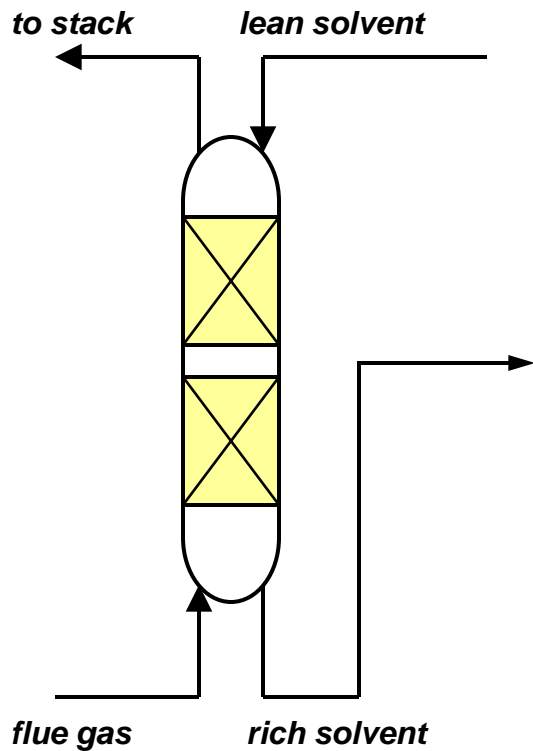
例：二酸化炭素吸収剤

吸収、熱交換、蒸留



例：二酸化炭素吸収剤

吸収装置



充填塔：溶剤による充填材の濡れ状態の割合が重要

Wilcox, Rochana, Kirchofer, Glatz and He. Energy and Environmental Science, volume 7, page 1769, 2014.

例：二酸化炭素吸収剤

溶剤による充填材の濡れ状態の割合

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left\{ -1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho L}{a_t \mu} \right)^{0.1} \left(\frac{L^2 a_t}{g} \right)^{-0.05} \left(\frac{\rho L^2}{\sigma a_t} \right)^{0.2} \right\}$$

a_t = 全面積

a_w = 濡れ面積

L = 流体速度

ρ = 溶剤密度

σ_c = 臨界表面張力

σ = 溶剤表面張力

g = 重力定数

μ = 溶剤粘度

例：二酸化炭素吸収剤

For 30 wt% Monoethanolamine (MEA) in Water

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left\{ -1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho L}{a_t \mu} \right)^{0.1} \left(\frac{L^2 a_t}{g} \right)^{-0.05} \left(\frac{\rho L^2}{\sigma a_t} \right)^{0.2} \right\}$$

Temp = 313.5 K

$\sigma_c = 0.061 \text{ N/m}$

$a_t = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$

$L = 0.006 \text{ m/s}$

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$

$\mu = 0.00091 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$\rho = 953.6 \text{ kg/m}^3$

$\sigma = 0.065 \text{ N/m}$

推算値

$$\frac{a_w}{a_t} = 0.462$$

Step1 : 制約条件の識別

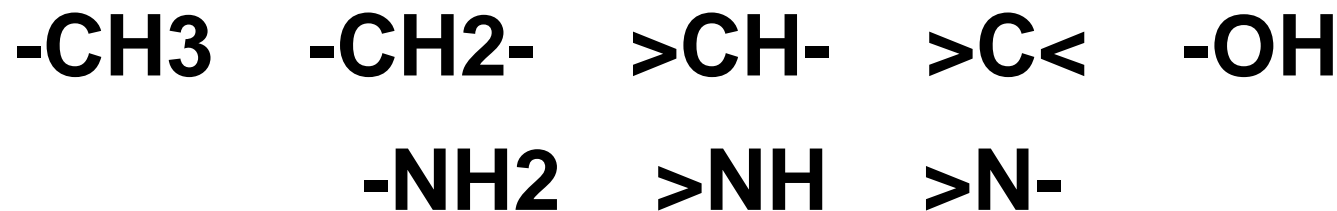
より広範な設計は、濡れ表面積の割合、フラッディングの可能性、エネルギー使用量、その他多くの制約条件がある。この例では、濡れ表面積の割合の制約条件を作成してみる。

$$\frac{a_w}{a_t} > 0.462$$

**Constraint:
Better than MEA**

Step 2 : 候補の生成

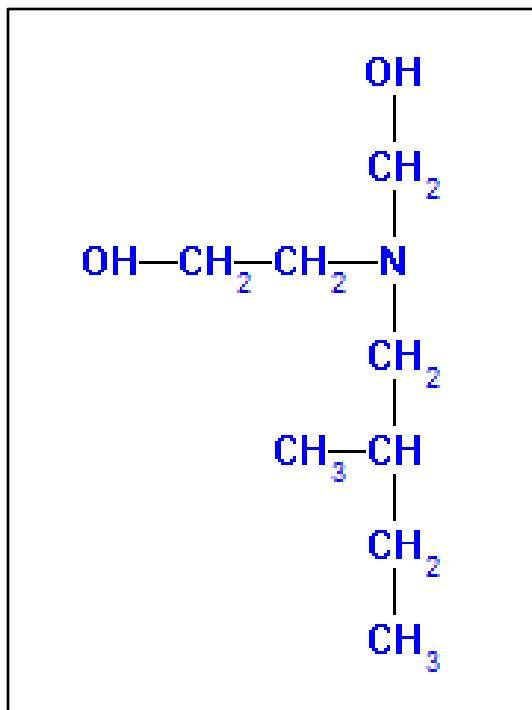
以下の設計グループを選択



水中の一定量の溶剤：
30% 水混合溶液

Step 3 : 候補の評価

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left\{ - 1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho L}{a_t \mu} \right)^{0.1} \left(\frac{L^2 a_t}{g} \right)^{-0.05} \left(\frac{\rho L^2}{\sigma a_t} \right)^{0.2} \right\}$$



T_b = Joback's Technique (GCT)

T_c = Joback's Technique (GCT)

P_c = Joback's Technique (GCT)

σ = Sastri + Rao Technique (EOT)

μ = Joback's Technique (GCT)

ρ = Rackett Equation (EOT)

先ず推算値が生成され、
次に推算値は方程式に挿入される。

Step 3 : 候補の評価

Mixtures: 30 wt% Candidate + 70 % Water

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp \left\{ -1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{\rho L}{a_t \mu} \right)^{0.1} \left(\frac{L^2 a_t}{g} \right)^{-0.05} \left(\frac{\rho L^2}{\sigma a_t} \right)^{0.2} \right\}$$

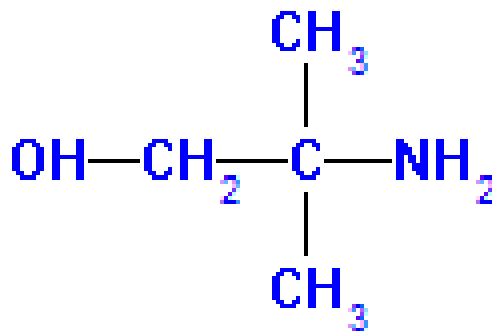
μ = Arrhenius Equation (Mix)

ρ = Weight Fraction Average (Mix)

σ = Weight Fraction Average (Mix)

Step 3 : 候補の評価

2-Amino-2-methylpropanol



Pure Component Ests

$$\mu = 0.04760 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\rho = 844.2 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma = 0.043 \text{ N/m}$$

Mixture Estimates

$$\mu = 0.00092 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

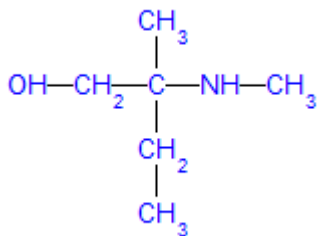
$$\rho = 947.5 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma = 0.062 \text{ N/m}$$

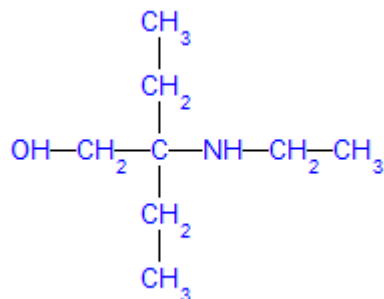
$$\frac{a_w}{a_t} = 0.476$$

興味ある候補

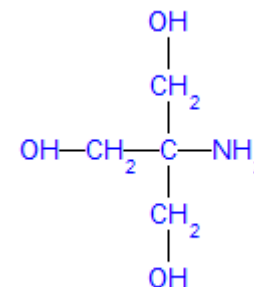
いくつかの設計された候補



0.490



0.492



0.399

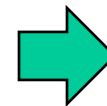
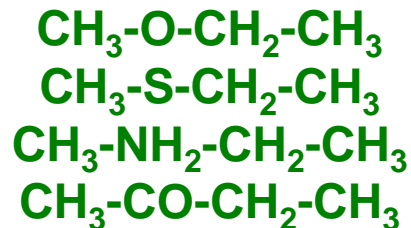
化学製品の設計

3つの主な手順

- 1) 物性の制約条件を識別
- 2) 分子構造と混合物の候補を生成
- 3) 候補が制約条件を満たしているかをテスト

Computational Approach

$$\begin{aligned} T_b &> 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_m &< -40 \text{ }^\circ\text{C} \\ \rho &> 1000 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &\sum n_i \Delta_{i,Tb} \\ &\sum n_i \Delta_{i,Tm} \end{aligned}$$

化学製品の設計

多くの種類の化学製品に適用

- 人工血液
- 冷凍機油
- 脱脂溶剤
- 非MMHロケット燃料
- 航空機除氷液
- 土の圧密
- ソナー充填流体
- 相変化物質
- 二酸化炭素吸収剤
- 油圧エネルギー貯蔵
- フロントガラス洗浄液
- 流動点降

Thank You

本日は皆様方にお話する機会を頂きましたこと
重ねて御礼申し上げます。

Questions ?