# 解 説

# 化学工学における熱物性推算法の現状

大江 修造

東京理科大学 理学部 応用化学科

(受取日: 2015年6月15日, 受理日: 2015年7月3日)

# An Overview of Prediction Methods for Thermophysical Properties in Chemical Engineering

Shuzo Ohe

Faculty of Science, Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science

(Received June 15, 2015; Accepted July 3, 2015)

An overview of prediction methods for thermophysical properties in chemical engineering is presented. As thermophysical properties, molar enthalpy, enthalpy of vaporization, and thermal conductivity are selected. The author categorized the prediction methods into three categories shown as follows:

- I. Method based on principle of physical chemistry,
- II. Method based on group contribution of molecular structure,
- III. Method based on corresponding state principle.

Almost all the prediction methods are empirical modifications of the theory of physical chemistry. Empirical extension of theory can often lead to a method useful for prediction purposes. Prediction of enthalpy of vaporization from vapor pressure has been examined by using Antoine constants determined by the author for toluene with satisfactory results. Thermal conductivity of toluene is important, since toluene is standard substance for thermal conductivity observation. One of the latest group contribution method by Müller and Arlt (2014)<sup>20)</sup> is adopted for the prdiction of thermal conductivity of toluene. It is useful prediction method which can predict gas as well as liquid thermal conductivity. The result of prediction is satisfactory with error of -7.18%.

Keywords: prediction, thermo physical properties, group contribution method, corresponding state principle, molar enthalpy, enthalpy of vaporization.



大江 修造 Shuzo Ohe

E-mail: vleohe@rs.kagu.tus.ac.jp

# 1. はじめに

世界で初の本格的な物性推算法の専門書は、当時、東京工業大学におられた佐藤一雄先生が 1954 年に発行した成書であった。 $^{1)}$  4 年後の 1958 年に MIT の Reid と Sherwood 教授による専門書が発行されている。 $^{2)}$  推算の対象とした物性は両書とも殆ど同一であった。ただし、佐藤先生の書には気液平衡は含まれていない。Reid と Sherwood の書は、 $^{10}$  年ごとに改定が行われ、 $^{3-5)}$  現在出ているのは 2001 年発行の第 5 版である。 $^{5)}$  筆者は 1985 年に同様の書  $^{6}$  を出版したが、同書が絶版となったので、読者の要望もあって、復刻版を「物性推算法」 $^{7}$  として 2002 年に出版した。

熱物性に関しては、当時、神戸大学の蒔田薫先生が、粘度と熱伝導率についての同名の書<sup>8)</sup> を 1975 年に、出版された。蒸発潜熱について、プラハ工業大学の Pick 教授らに よる成書<sup>9)</sup> が 1989 年に出版されている。

基本的な物質の物性データについては便覧  $^{10,11}$  が,便利である。物性データ集としては,網羅的に実験式の形で掲載している Yaws のデータ集  $^{12}$  が使いやすい。画期的な推算式である Wilson 式のパラメータを掲載した気液平衡データ集  $^{13}$  を恩師の名を冠して,筆者は  $^{1975}$  年に出版した。 MIT の Read 教授が米国化学工学誌(AIChE  $^{14}$ )上に書評を掲載したこともあって,Reid と Sherwood の 3 版以降,同書に,蒸気圧データ集, $^{15}$  他の気液平衡データ集  $^{16-18}$  とともに引用されている。気液平衡データ集はドイツの DECHEMA(デヘマ) $^{19}$  も出版している。

物性データベースをコンピュータ上に構築する動きは, 1980年から開始した。同年, 当時の科学技術庁振興局内で 物性データ活動検討会が開催され、翌年、日本科学技術情 報センター(JICST)内に熱物性データベース委員会が設 置された。後に、同センターにおいて有料のファクトデー タベース:JOIS-Fとして運用されたが、現在はサービスを 終了している。筆者は両委員会に委員として参加した。デ ータベースの構築は化学工学会への委託事業として遂行さ れた。同様の動きは米国, 当時の西独にもあった。米国の 化学工学会 (AIChE) では DIPPR (Design Institute of Physical Properties) 委員会を 1977 年に立ち上げ、活動を開始して いる。形態としては産学連携のかたちでコンピュータ上に 物性データベース・推算システムを構築し、現在、インタ ーネット上で有料提供している。そのシステムはプロセス シミュレータ (Aspen, CHEMCAD, Pro II など) にも内蔵さ れている。

本稿では熱物性の推算法として熱容量, 蒸発潜熱, 熱 伝導率の推算法を解説する。

# 2. 物性推算の方法論

Table 1 はプロパノールの物性を分子量, 沸点データ, 分子構造のみから推算した結果である。推算の結果は工学的に満足できる範囲内にある。

Table 1 に示したように有機化合物の純物質の物性の推算は、現在の推算法で可能である。混合物の場合は気体の場合は可能であるが、液体の場合は、困難な場合が多い。

**Table 1** Results by Physical Properties Prediction.<sup>7)</sup>

	Propanol		
Physical properties	Predicted	Observed	
Critical temperature	537.6 K	(536.7K)	
Critical pressure	5.78 MPa	(5.17MPa)	
Liquid density at boiling point	738 kg m <sup>-3</sup>	(733 kg m <sup>-3</sup> )	
Gas specific heat capacity (673 K)	2.70 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(2.59 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
Liquid specific heat capacity (293 K)	2.34 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(2.32 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
Heat of vaporization (373 K)	660.1 kJ kg <sup>-1</sup>	(674.8 kJ kg <sup>-1</sup> )	
Vapor pressure (373 K)	112.4 kPa	(112.7 kPa)	
Gas viscosity (673) K	0.01712 mPa s	(0.01847 mPa s)	
Liquid viscosity (333K)	0.765 mPa s	(0.938 mPa s)	

物性値の推算法を便宜的に分類すれば、次の3つに分類できる。 $^{7}$ 

- 1. 物理化学の理論に立脚した推算法
- 2. 分子構造の加算性に立脚した推算法
- 3. 対応状態原理による推算法

1 の方法の中には純粋に理論式による方法は少なく,むしろ経験的な項を追加した半理論式が多い。2 の方法は近年,急速に普及してきた方法で,多くの物性値の実測値を基に,分子を構成するグループに配分し、その配分した値を,物性値未知の分子構造にしたがって加算する方法である。主に有機化合物に対して適用可能である。3 の方法は,物性値の推算法として最も普遍性が高く古くから研究が盛んである。2 の方法については熱容量の項で述べる。3 の対応状態原理について説明する。

 Table 2
 Categories of prediction methods for thermo-physical properties.

熱物性	理論式(経験式)		分子構造	対応状態原理
	気体	理想気体 分子運動論	Joback, Benson <sup>7)</sup> , Rihani-Doraiswamy <sup>7)</sup>	
熱容量		実在気体 状態方程式		Lee-Kesler 7)
	液体		Chueh-Swanson <sup>7)</sup> , Missenard <sup>7)</sup>	Rowlinson-Bondi 9)
蒸発潜熱	Clausius-Clapeyron, (Trouton)		Sannier <sup>9)</sup> , Ducros <sup>9)</sup>	Katinus-Danner 9)
熱伝導率	気体	単原子分子 分子運動論 次元解析	Roy-Thodos <sup>7)</sup> , Eucken <sup>5)</sup> Müller-Arlt <sup>20)</sup>	Stiel-Thodos <sup>7)</sup>
	液体	(佐藤 <sup>7)</sup> ), (Robinson-Kingrea <sup>7)</sup> )	Sastri <sup>3)</sup> , Latini <sup>5)</sup> Müller-Arlt <sup>20)</sup>	Lenoir <sup>7)</sup> Misenard <sup>5)</sup>

#### 2.1 対応状態原理

物性値は、一般に温度、圧力および組成(混合物の場合)の関数である。物性値の数値は物質により異なるが、温度、 圧力による変化には共通性が見られる。この共通性に関する原理を対応状態原理という。

実在気体の状態方程式により、この対応状態原理の成立 を確認する。最も古典的な実在気体の状態方程式である ファン・デル・ワールス式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT\tag{1}$$

において, 次式のようにおくと

$$P_{\rm r} = \frac{P}{P_{\rm c}}, \quad V_{\rm r} = \frac{V}{V_{\rm c}}, \quad T_{\rm r} = \frac{T}{T_{\rm c}}$$

ファン・デル・ワールス式は, 臨界条件を使って,

$$\left(P_{\rm r} + \frac{3}{V_{\rm r}^3}\right) \left(V_{\rm r} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_{\rm r} \tag{2}$$

と書き換えることができる。ここに、Pは圧力、Vはモル体積、Tは絶対温度、 $T_c$ は臨界温度、 $V_c$ は臨界容積、 $P_c$ は臨界圧力、A, B は物質固有の定数であり、 $P_r$ ,  $V_r$ ,  $V_r$ ,  $V_r$  をそれぞれ対臨界圧力、対臨界分子容、対臨界温度と呼ぶ。上式は、物質固有の定数、A, B を含んでいない。すなわち、物質に無関係な状態方程式となっている。同一の対臨界状態では、物質は異なっていても、同一の対臨界物性値となることを示している。これを対応状態原理  $^{7}$  という。

## 2.2 混合系の臨界定数

対応状態原理を混合物に適用する場合に、混合物の臨界 定数が必要になる。この場合、混合物の臨界定数として、 純成分の臨界定数を各成分のモル分率による平均値である

$$T_{\rm cm} = x_1 T_{\rm c1} + x_2 T_{\rm c2} + \dots = \sum_i x_i T_{\rm ci}$$
 (3)

$$P_{\rm cm} = x_1 P_{\rm c1} + x_2 P_{\rm c2} + \dots = \sum_i x_i P_{\rm ci}$$
 (4)

を使う。この混合物の臨界定数を擬臨界パラメータ (pseudo-critical parameters) と言う。純物質の臨界定数のかわりに擬臨界パラメータを用いて、対応状態原理を純物質の場合と同様に利用できる。 $^{8)}$ 

対応状態原理は、広く成立している。特に気体については、ほとんどの物性値について成立している。物質の臨界温度、臨界圧力および臨界物性値により、任意の温度、圧力における物性値を求めることができる。ただし、物性値によっては、例えば、高圧気体の粘度のように臨界点における粘度の得られない場合がある。その場合には、基準点として臨界点以外の点を採用するか、別の実測値を用いて、臨界点における粘度を式から消去する。

対応状態原理を物性値の推算に利用する際、分子の形状を考慮したパラメータとして、偏心因子を使い推算の精度を上げる。

# 2.3 分子の偏心因子

物性値は分子の形状に大きく影響を受ける。分子間には 分子間力が作用しているが、分子間力は分子の幾何学的中 心間で作用するとは限らず、複数の原子から成り立つ分子では、各原子の幾何学的中心間で作用すると考えられる (Fig. 1 参照),

この考え方は Pitzer (1955)によって提唱され,分子の形状係数として「偏心因子」(acentric factor) $\omega$  が, 球形分子では経験的に  $T=0.7T_{\rm c}$  のときに  $P/P_{\rm c}$  が 0.1 になることにより,次式で定義された。 $^{7)}$ 

$$\omega = -\log_{10} P_{\rm r} - 1.000 \tag{5}$$

上式において、 $P_{\rm r}$ は、対臨界温度  $T_{\rm r}$  (= $T/T_{\rm c}$ )=0.7 における 対臨界蒸気圧 (= $P/P_{\rm c}$ ) である。例えば、アルゴン、クリプトン、キセノンは大略 0 であり、メタンの偏心因子  $\omega$  は 0.008 であるが、プロパンは 0.152 である。 $^{7}$ 

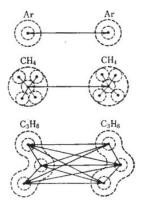


Fig.1 Concept of acentric factor.<sup>2)</sup>

偏心因子は当初、分子の形状を表現するパラメータとして定義されたが、極性も示しており、各種の物性値の推算法に広く用いられるようになった。 沸点, 臨界定数などとともに、物性推算法の成書には、多くの物質の偏心因子が記載されている。<sup>3-7)</sup>

## 3. 熱物性推算法

# 3.1 熱容量

熱容量の推算法を Table 2 中に示した。理論式,分子構造, 対応状態原理による方法で推薦できる方法を掲載した。

#### 3.1.1 理想気体の熱容量(比熱容量)

理想気体の熱容量(比熱容量)は、それ自体も必要であるが実在気体の熱容量(比熱容量)の計算にも必要である。 有機化合物に限定すれば、分子構造による加算性が成立することが経験的にわかっている。メタン、エチレンおよびエタンの構造と定圧比熱容量を以下に示す。

分子量が増大するにしたがって、定圧比熱容量も大きくなる。CやHの数の増加に対応して増加する定圧比熱容量の増加に規則性のあることが見出されている。Benson がこの規則性を整理して、298~Kの場合は、

C—H C—C 
$$>$$
C=C  $<$  7. 28 kJkg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 8. 29 kJkg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 10. 9 kJkg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

とした。エタンの定圧比熱容量は $(C-H)\times 6+(C-C)=7.28\times 6+8.29=51.97$  kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> と計算することができる。実測値は 52.95 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> で,良い一致である。<sup>7)</sup>

有機化合物の定圧熱容量(比熱容量)については、上に述べたように理想気体の場合は分子の構造に基づいた加算性が成り立つが、無機化合物については、このような規則性がみられないので推算することはできない。分子構造に基づいた有機化合物の代表的な推算法を以下に説明する。

理想気体の定圧熱容量を分子構造から推算する方法として、Benson (1968)  $^{7}$ および Rihani-Doraiswamy (1965)  $^{7}$ がある。前者は 298K における推算値であるが、後者は任意の温度における推算が可能である。

#### 3.1.2 実在気体の熱容量

実在気体の熱容量 $C_p$ と理想気体の熱容量 $C_p$ 0との間には

$$(C_p - C_p^0)_T = -T \int_0^P \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP$$
 (6)

なる関係がある。したがって、 $(C_p - C_p^0)_T$ を P-V-T 関係から求めることができる。P-V-T 関係とは実在気体の P (圧力) -V (容積) -T (温度) 間の関係のことであり、実在気体の状態方程式から計算できる。しかし、簡便法として、対応状態原理による Lee-Kesler の実在気体の一般化定圧熱容量表を使えば、表から偏心因子を併用して直接求めることができる。 $^7$ 

# 3.1.3 液体の熱容量

液体の場合も気体と同様にして、分子の構造に基づいた加算法と対応状態原理により推算することができる $^{70}$ 。

#### 3.2 蒸発潜熱

蒸発潜熱の推算法を Table 2 中に示した。理論式, 分子構造, 対応状態原理による方法で推薦できる方法を掲載した。

液体の蒸発潜熱  $\Delta_v H_B$  [kJ/mol]は標準沸点  $T_B$ [K]における Trouton の法則

$$\Delta_{\rm V} H_{\rm B} / T_{\rm B} \cong 21 \times 4.18605$$
 (7)

から概算できる。 Trouton の法則を無極性物質に改良した Kistiakowsky の式

$$\Delta_{\rm V} H_{\rm B} / T_{\rm B} = (8.75 + 4.571 \log T_{\rm B}) \times 4.18065$$
 (8)

がある。7)

蒸発潜熱  $\Delta_v H$  と蒸気圧 P との間には Clausius-Clapeylon 式の関係

$$d \ln P / dT = \Delta_{V} H / RT^{2}$$
(9)

から蒸気圧の値を用いて計算可能である。一般的に広く使われている Antoine 式

$$ln P = A - B/(T + C)$$
(10)

を、(9) 式に適用して得られる 
$$\Delta_{\rm V} H = \frac{RBT^2}{(T+C)^2} \tag{11}$$

により、任意の温度における蒸発潜熱 $\Delta_v H$  を計算することができる。 $^{9)}$  蒸気圧データ集に記載の Antoine 式定数  $^{15)}$ を用いて推算した toluene の結果を、Table 3 に示す。使用した Antoine 式定数は

$$\log_{10} P = A - B/(T + C) \tag{12}$$

の定数であるから、上記の計算に際し 2.303 を乗ずること が必要である。

**Table 3** Results predicted by Antoine parameters. <sup>15)</sup>

Enthalpy of va	aporization kJ/mo	l at 298.151	K
Antoine B	Antoine C	$\Delta_{\rm v} H$	Error(%)
1426.448	227.193	38.16	0.0
1377.578	222.643	38.21	0.1
1346.382	219.642	38.27	0.3
1351.272	220.191	38.24	0.2
Enthalpy of va	aporization kJ/mo	l at boiling p	oint 383.75K
Antoine B	Antoine C	$\Delta_{\rm v} H$	Error(%)
1426.448	227.193	35.23	1.7
1377.578	222.643	34.96	1.0
1346.382	219.642	34.79	0.5
1351.272	220.191	34.80	0.5

**Table 3** から分かるように、異なる実測値に対しても  $\Delta_v H$  の推算値は一致した結果となっている。 $\Delta_v H$  の 298.15K における実測値は 38.16 kJ  $\mathrm{mol}^{-1}$ , 沸点におけるそれは 34.63 kJ  $\mathrm{mol}^{-1}$  である。 $^{9)}$ 

液体の蒸発潜熱も熱容量の場合と同様にして、分子の構造に基づいた加算法と対応状態原理により推算することができる。 $^{7)}$  Ducros(1982)の分子構造による標準蒸発潜熱  $\Delta H_{\rm st}$ (298.15K)の推算法がある。 $^{9)}$  Table 4 は Ducros の提案した表の一部を示したものである。表には、この他に次の有機化合物の加算値が掲載されている。

Alkenes, Alkines, Aromatics, Glycols, Esters, Ketones, Aldehydes, Sulphides, Thiols, Amines, Bromoalkanes, Chloroalkanes, Nitriles

Ducros の推算法の例を以下に示す。

# 3.2.1 **推算例1** 2,3-dimethylhexane の蒸発潜熱2,3-dimethylhexane の分子構造式は

である。各原子団の数は C-(C)(H<sub>3</sub>) 4 個,C-(C)<sub>3</sub>(H) 2 個,C-(C)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub> 2 個となるから

$$\Delta_{V}H = 4[C-(C)(H_3)] + 2[C-(C)_3(H)] + 2[C-(C)_2(H)_2]$$
  
=  $4 \cdot 5.65 + 2 \cdot 3.01 + 2 \cdot 4.98 = 38.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

実測値は  $38.78 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるから、相対誤差は-0.5%となる。

#### 3.2.2 推算例2

2-propanol の蒸発潜熱 2-propanol の分子構造式は

である。各原子団の数は C-(C)(H<sub>3</sub>) 2 個, C-(C) $_2$ (O)(H) 1 個, O-(C)(H) 1 個となるから

$$\Delta_{\text{v}}H=2[\text{C-(C)}(\text{H}_3)]+1[\text{C-(C)}_2(\text{O})(\text{H})]+1[\text{O-(C)}(\text{H})]$$
  
=2·5.65 + 1·1.97 + 1·31.80=45.07 kJ mol<sup>-1</sup>

実測値は 45.48 kJ mol<sup>-1</sup> であるから,相対誤差は-0.9 %となる。

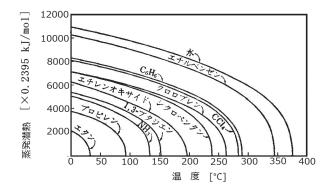
**Table 4** Group contributions for standard enthalpy of vaporization by Ducros *et al.* 9)

Contribution	$\Delta H_i$ (kJ/mol)		
Alkanes			
C(C)(H) <sub>3</sub>	5.65		
$C-(C)_2(H)_2$	4.98		
$C-(C)_3(H)$	3.01		
C—(C) <sub>4</sub>	0.00		
cyclopentane ring correction	2.76		
cyclohexane ring correction	1.88		
Ethers and alcohols			
C—(O)(H) <sub>3</sub>	5.65		
C—(C)(O)(H) <sub>2</sub>	4.60		
$C(C)_2(O)(H)$	1.97		
C-(C) <sub>3</sub> (O)	-1.80		
O-(C)(H)	31.80		
$O-(C)_2$	8.79		
correction for surroundings:			
$-1.09 \text{ NC}_{\alpha} - 0.71 \text{ NC}_{\beta} - 0.42 \text{ NC}_{\gamma}$			
correction for branching:			
$C_{\alpha}(3)$	0.84		
$C_{\alpha}(4)$	2.93		

蒸発潜熱の温度変化を Fig.2 に示す。蒸発潜熱と対臨界 温度との間に

$$L_2 = L_1 \{ (1 - T_{r1}) / (1 - T_{r2}) \}^n$$
 (13)

なる関係がある。蒸発潜熱 $L_1$ および $L_2$ は対臨界温度 $T_{r1}$ および $T_{r2}$ に対応するものである。nは一般に0.38であるから、一点のデータがあれば任意の温度における蒸発潜熱を知ることができる。 $^{7}$ 



**Fig.2** Enthalpy of vaporization.<sup>7)</sup>

#### 3.3 熱伝導率

気体の熱伝導率は気体分子運動論により説明できる。理想気体の熱伝導率は分子の衝突により交換される分子の熱エネルギを考えることにより得られる。

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c L C_{\nu} \tag{14}$$

 $\rho$ は気体の密度, c は分子の平均速度, L は分子の平均自由行路,  $C_V$ は定容熱容量,  $\lambda$ は気体の熱伝導率である。

単原子分子の気体については、回転や振動のエネルギを 考慮する必要がない。多原子分子気体の熱伝導率は,並進運 動、回転、振動および分子内の化学結合の回転のエネルギ の総和を考える。

液体の熱伝導の機構も、気体の熱伝導の場合と同様に、 分子の衝突による熱エネルギの伝達である。分子の集合状態は気体と液体とは異なるので、液体の熱伝導率の理論式 の誘導は、気体の場合とは異なる。

分子による熱エネルギの伝達速度は、分子の振動による が、それは音の速度によるという考え方から、熱伝導率λ は、

$$\lambda = \frac{3kU}{L^2} \tag{15}$$

となる。kはボルツマン定数,Uは音の速度であり,Lは分子間の平均距離である。この式は,液体の熱伝導率をよく表現するといわれるが,音速度が入っているので実用的ではない。液体の熱伝導率の理論式としては,このほかに自由体積理論や統計力学理論により導かれるものがある。 $^7$ 

#### 3.3.1 気体分子運動論による推算法

理想気体では分子間力を考慮に入れる必要はないが,実 在気体では,分子間力が存在する。分子間力を考慮に入れ た気体分子運動論では,次の仮定を行なう。

- ① 分子は稀薄で、2分子間の衝突のみが起こる。
- ② 分子の衝突は力学の法則に従う。
- ③ 弾性衝突である,
- ④ 分子間の力は分子の中心間で作用する。

この仮定が成立するのは、低圧、高温の場合で、単原子分子の気体に対してである。しかし、多原子分子の気体に対しても、この仮定が成立する場合が多い。上記の理論により、単原子気体の熱伝導率λは、

$$\lambda = \frac{25}{32} (\pi m kT)^{1/2} \frac{C_V / m}{\pi \sigma^2 \Omega_V} = 2.63 \times 10^{-23} \frac{(T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_V}$$
 (16)

となる。 $\lambda$ の単位は $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , m は分子の質量,M は分子量,T は絶対温度 [K],および $\sigma$ は剛体球分子としての直径 [Å] である。 $\Omega_V$ は「衝突積分」といわれ分子間ポテンシャルエネルギ(Lennard-Jones Potential Energy)から計算できる値である。分子間力の作用のない分子については, $\Omega_V$ =1となる。

 $\Omega_{\Gamma}$ は (17) および (18) 式により求まる。衝突積分 $\Omega_{\Gamma}$ は、極性のない気体については、

$$Q_V = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{e^{0.7732T^*}} + \frac{2.16178}{e^{2.43787T^*}}$$
(17)

により計算する,ここに,

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \tag{18}$$

であり、kはボルツマン定数であり、 $\varepsilon$ は分子の「特性エネルギ」といわれ、分子間のポテンシャルエネルギにより決定できる値である。 $T^*$ を規準化温度という。(18) 式から、

$$T^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)} \tag{19}$$

となるが、分母の $\varepsilon/k$ は、個々の値としてではなく、 $\varepsilon/k$ として1つの値として与えることが多い。

 $\sigma$ および(19)式の計算に必要なデータを代表的な気体について Table 5 に示した。 $C_V$ は定容熱容量である。

**Table 5** Lennard-Jones Potentials.<sup>7)</sup>

気	体	化学式	$\sigma[A]$	$\varepsilon/k[{ m K}]$
空	気	_	3.711	78.6
炭酸	ガス	CO <sub>2</sub>	3.941	195.2
水	素	$H_2$	2.827	59.7
酸	素	O <sub>2</sub>	3.467	106.7
エチ	レン	$C_2H_4$	4.163	224.7

**Table 5** において $\sigma$ および  $\epsilon$  k の値の見当たらない物質については次式により、これらの値を求める。

$$\sigma \left( \frac{0.101325 \times P_{\rm c}}{T_{\rm c}} \right)^{1/3} = 2.3551 - 0.087\omega \tag{20}$$

$$\frac{\varepsilon}{kT_c} = 0.7915 - 0.1693\omega \tag{21}$$

 $P_{\rm c}$ は臨界圧力 [MPa] および  $T_{\rm c}$ は臨界温度 [K] である。  $\omega$  は偏心因子で,成書のデータ編  $^{7}$ に各種の物質について示してある。

#### 3.3.2 熱伝導率の経験的な推算法

熱伝導率の推算法を Table 2 に示した。理論式, 分子構造, 対応状態原理による方法で推薦できる方法を掲載した。

有機化合物の気体および液体の熱伝導率を分子構造により推算する法が Müller と Arlt (2014) により提案された。 $^{20)}$  Table 6 は Müller - Arlt の提案した表の一部を示したものである。原報には、この他に次の原子団の加算値が掲載されている。 $^{20)}$ 

CH<sub>2</sub>, CH, C, 二重結合 C, 三重結合 C, 芳香族 C, O, カルボニル, カルボキシル, S, N, ハロゲン

**Table 6** 中の  $A_{\rm gas}$  は臨界温度  $T_{\rm c}$  における気体の熱伝導率の加算値  ${\bf W}\cdot {\bf m}^{-1}\cdot {\bf K}^{-1}$ であり,任意の温度 Tにおける値は(23)式により求める。 **Table 6** 中の  $A_{\rm liquid}$  は沸点  $T_{\rm B}$  における気体の熱伝導率の加算値  ${\bf W}\cdot {\bf m}^{-1}\cdot {\bf K}^{-1}$  であり,任意の温度 T に置ける値は **Table 6** 中の係数 B,C を用いて(24)式により求める。物質中の該当する原子団に対応する加算値  $A_{\rm i}$  と原子団の数  $v_{\rm i}$  とにより次式により加算値の合計値を求める。

$$P = \sum_{i} v_i A_i \tag{22}$$

ここにPは熱伝導率を求める変数であり、気体の熱伝導率は

$$\frac{\lambda_{\text{gas}}\left(\frac{T}{K}\right)}{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} = \frac{\lambda_{\text{gas}}\left(\frac{T_{\text{c}}}{K}\right)}{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} \cdot \left(\frac{T/K}{T_{\text{c}}/K}\right)^{1.788} \tag{23}$$

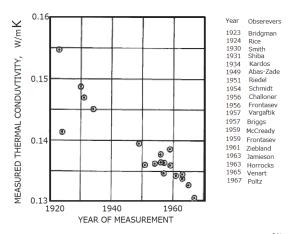
液体の熱伝導率は

$$\frac{\lambda_{\text{liq}}\left(\frac{T}{K}\right)}{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} = \frac{\lambda_{\text{liq}}\left(\frac{T_{\text{B}}}{K}\right)}{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} + B \cdot \left(1 - \frac{T/K}{T_{\text{B}}/K}\right) + C \cdot \left(1 - \frac{T/K}{T_{\text{B}}/K}\right) (24)$$

により求める温度における気体あるいは液体の熱伝導率を 計算する。

**Table 6** Thermal conductivity group contributions.<sup>20)</sup>

$10^{-4}$ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>						
	Gas phase	Liquid phase				
Group	$A_{ m gas}$	$A_{ m liquid}$	В	С		
CH <sub>3</sub> Groups						
CH <sub>3</sub> -(C)	174.14	672.95	464.29	30.53		
CH <sub>3</sub> -(C=)	172.31	677.34	399.07	139.84		
CH <sub>3</sub> -(C≡)	199.12	557.82	-514.52	-2999.38		
CH <sub>3</sub> -(aC)	167.45	576.69	303.48	973.68		
CH <sub>3</sub> -(O)	217.03	766.32	767.49	-224.29		
CH <sub>3</sub> -(CO)	186.76	842.91	781.63	1074.85		
CH <sub>3</sub> -(N)	118.95	977.54	652.11	357.14		
CH <sub>3</sub> -(S)	194.9	697.78	551.59	8.22		
Aromatic Carbon Atoms						
аСН	65.26	192.02	146.68	46.22		
aC-(C)	-84.84	-395.42	-207.81	-694.78		



**Fig.3** Thermal conductivity at 293K of liquid toluene.<sup>21)</sup>

熱伝導率の測定は困難であり、測定の時期により著しく異なる (Fig.3)。 Fig.3 から明らかなように、発表された年代により toluene の熱伝導率の測定値に大きな差が出ている。1940 年以前の測定値は年々低下している。1950 年以降の測定値は  $0.135~W~mK^{-1}$  を中心にしてバラツイている。よって、1940 年以前の熱伝導率の測定値は正確ではないと言える。

この toluene の液体の熱伝導率を Müller-Arlt の方法により推算する。

## 3.3.3 推算例 toluene の液体の熱伝導率

Toluene の沸点:  $T_B$ =383 K であり、 $^{7}$  求める温度: T=293 K であるから, $T/T_B$ =0.765,1- $T/T_B$ =0.235 となる。 toluene の分子構造から原子団とその数は, **Table 6** から

① aCH 5 ② aC-(C) 1 ③ CH3(aC) 1

となる。Table 6 から各原子団の加算値を求める。

- ① aCH:  $192.02 \times 5 + 146.68 \times 0.235 46.22 \times 0.235 = 983.6$
- ② aC-(C):  $-395.42 207.81 \times 0.235 694.78 \times 0.235 = -486.6$
- ③ CH<sub>3</sub>(aC):  $576.69 + 303.48 \times 0.235 + 973.68 \times 0.235 = 876.8$

以上の加算値から, toluene の 293K における熱伝導率として① +② +③ = 1253 [ $10^{-4}$  W  $m^{-1}$  K $^{-1}$ ] = 0.1253 [W  $m^{-1}$  K $^{-1}$ ] を得る。

実測値は Yaws のデータ集 <sup>12)</sup>から、 次式

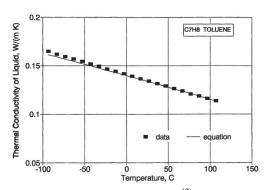
log<sub>10</sub>
$$\lambda_{liq} = A + B[1 - T/C]^{2/7}$$
 (25)  
 $A = -1.6735, B = 0.9773, C = 591.79$   
で与えられる。したがって

$$log_{10}\lambda_{liq} = -1.6735 + 0.9773 [1 - 293 / 591.79]^{2/7}$$
  
= -0.8696

となるので

$$\lambda_{\text{liq}} = 10^{-0.8696} = 0.1350 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

を得る。この実測値から推算値の 相対誤差=  $(0.1253-0.1350)/0.1350\times100 = -7.18\%$ となる。参考のために toluene の実測値を示す。



**Fig.4** Thermal conductivity of toluene. <sup>12)</sup>

#### 3.3.4 推算例 toluene の気体の熱伝導率

Toluene の臨界温度:  $T_c$  = 641 K であり,  $^{7}$  求める温度: T = 293 K であるから,  $T/T_c$  = 0.4571 となる. 前推算例と各原子団とその数は同じであるから, **Table 6** から気体としての各原子団の加算値を求める。

aCH: 65.26 × 5 = 326.3 aC-(C): -84.84 CH<sub>3</sub>(aC): 167.45

したがって、臨界温度における熱伝導率は ① +② +③ =  $408.9 [10^4 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}]$ となる。温度:T = 293 K における熱伝導率は、(23)式から

$$\frac{\lambda_{\text{gas}}\left(\frac{T}{K}\right)}{\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}} = \frac{\lambda_{\text{gas}}\left(\frac{T_{\text{crit}}}{K}\right)}{\mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{T/K}{T_{\text{crit}}/K}\right)^{1.788} = \left(408.9 \times 10^{-4} \left(\frac{293}{641}\right)^{1.788}\right)^{1.788}$$
$$= 0.0101 \, \mathbf{W} \cdot \mathbf{m}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1}$$

実測値は Yaws のデータ集 <sup>12)</sup>から, 次式

$$\lambda_{\text{gas}} = A + BT + CT^2$$
 (26)  
 $A = -0.0076, B = 4.4905 \text{E} - 05, C = 6.4514 \text{E} - 08$ 

で与えられる。したがって,気体の熱伝導率  $\lambda_{gas}$  は

$$\lambda_{gas} = -0.0076 + 4.4905 \times 10^{-5} \times 293 + 6.451410^{-8} \times 293^{2}$$
  
= 0.0111 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

よって、相対誤差 = (0.0101-0.0111)/0.0111×100 = -9.01% となる。

# 3.3.5 熱伝導率に対する温度の影響

気体の熱伝導率は温度の上昇により増加し、狭い温度範囲では、ほぼ直線的に変化する。液体の熱伝導率は温度の上昇に対して液体の熱伝導率は低下する。ただし、水、水溶液および複数の OH 基を有する分子は例外である。例えば、水の熱伝導率は 0~140°C の範囲では温度の上昇とともに上昇し、140°C~臨界温度の範囲では低下する。7)

#### 3.3.6 気体の熱伝導率に対する圧力の影響

純粋気体の熱伝導率は、圧力の範囲によりその影響の受け方が異なる。圧力の範囲を、次の3つに分ける必要がある。極低圧(100 Pa 未満)、低圧(100 Pa 以上1 MPa 未満)、高圧(1 MPa 以上)

極低圧の場合 (100 Pa 未満): この圧力の範囲では高真空下であるので、分子の平均自由行路は測定装置の寸法より大きくなる。このため熱伝導率は圧力の影響を大きく受ける。特に、圧力が 10 Pa 以下では、熱伝導率は圧力に比例して増加する。

低圧の場合(100 Pa 以上 1 MPa 未満): この圧力の範囲では、ほとんど熱伝導率は圧力によって変化しない。わずかに、100 kPa あたりで熱伝導率は約1%増加する。

高圧の場合(1 MPa 以上): 高圧になると熱伝導率は圧力の影響を受けやすくなる。しかも臨界点付近では圧力のみならず温度の影響も大きくなる。臨界点付近における炭酸ガスの熱伝導率に対する圧力の影響を  $\mathbf{Fig.5}$  に示した。  $^{7}$   $\mathbf{Fig.5}$  から明らかなように、熱伝導率が極値を示すことがわかる。

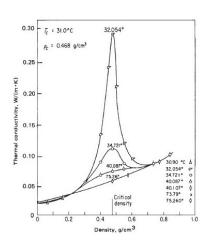


Fig.5 Thermal conductivity of CO<sub>2</sub> near at the critical point. <sup>5)</sup>

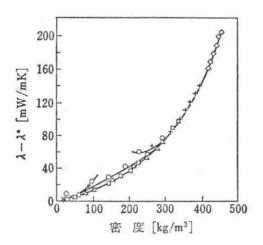
飽和蒸気圧下の液体の熱伝導率 $\lambda_{sat}$  と同じ温度における常圧下の熱伝導率 $\lambda_1$  の差が密度 $\rho$  との間に次式で示す簡単な関係のあることが経験的に見出された。 $^{8)}$ 

$$\lambda_{\text{sat}} - \lambda_1 = \alpha r^{\beta} \tag{27}$$

ここに $\alpha$ と $\beta$ は液体の種類による定数である。Vargaftik はこの関係を用いて、熱伝導率を密度により整理する方法を提案した。 $^{8)}$ 

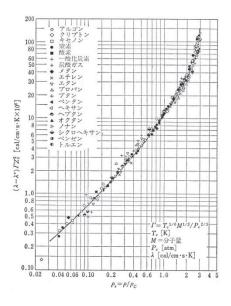
広い温度および圧力範囲のメタンの熱伝導率を Fig.6 に示す。 $^{7)}$  さらに、Fig.6 に示したデータを密度に対して、 $\lambda$ - $\lambda$ 0 の値をプロットしたのが Fig.7 である。 $^{7)}$   $\lambda$ 1 は高圧の熱伝導率であり、 $\lambda$ 0 は 1 bar における熱伝導率である。 $\lambda$ - $\lambda$ 0 を剰余熱伝導率(Excess thermal conductivity)という。

剰余熱伝導率は温度に無関係な密度 $\rho$ のみによる関数となる。メタンのような無極性気体の剰余熱伝導率は対密度の関係は、一般に Fig.6 に示す関係にある。多くの物質に対して臨界定数を用いて、剰余熱伝導率を対臨界密度に対してプロットすることにより対応状態原理の成立していることを確認できる。



**Fig.6** Excess thermal conductivity of methane.<sup>7)</sup>

20 種の気体についての相関の結果を Fig.7 に示す。7)



**Fig.7** Stiel-Thodos correlation for dense-gas thermal conductivities.<sup>7)</sup>

Fig.7 に示した相関関係の数式化したものを以下に示す。

$$(\lambda - \lambda^0)\Gamma z_c^5 = (14.0 \times 10^{-8})(e^{0.535\rho_r} - 1)$$
  $\rho_r < 0.5$  (28)

$$(\lambda - \lambda^0)\Gamma z_o^5 = (13.1 \times 10^{-8})(e^{0.67\rho_r} - 1)$$
  $0.5 \le \rho_r < 2.0$  (29)

$$(\lambda - \lambda^0)\Gamma z_c^5 = (2.976 \times 10^{-8})(e^{1.55\rho_r} + 2.016)$$
  $2.0 \le \rho_r < 2.8$  (30)

ここに、Γは

$$\Gamma = \frac{T_{\rm c}^{1/16} M^{1/2}}{P^{2/3}} \tag{31}$$

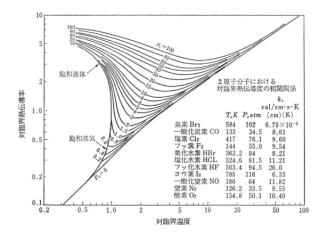
であり、 $\rho_r$  は対臨界密度  $(\rho/\rho_c)$  ,  $\rho$  は密度、 $\rho_c$  は臨界密度、M は分子量、 $z_c$  は臨界圧縮係数である。

気体の圧力はその密度に対応しているので、上記の相開 式により、高圧における気体の熱伝導率を求めることがで きる.

一般的な対応状態型の気体の熱伝導率を Fig.8 に示す。 $^{7}$  この図により,熱伝導率を求めるには,臨界点における熱 伝導率が必要である。

液体の熱伝導率は圧力により増加するが,50 ないし60 bar までは臨界点を以外では,その影響は無視してよい。これ以上の圧力では,その影響を無視できないのは,臨界点に近づくにつれて,液体は高圧の気体に似た挙動を示すからである。

液体の熱伝導率に対する圧力の影響は、実測値を基にして対臨界温度および対臨界圧力の相関関係として次式により計算する。



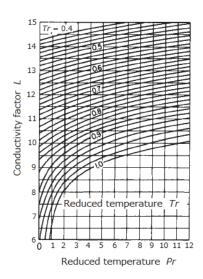
**Fig.8** Corresponding State Principle of Thermal Conductivity.<sup>7)</sup>

$$\lambda_{L2} / \lambda_{L1} = l_2 / l_1$$
 (32)

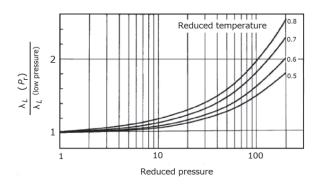
 $\lambda_{\rm L1}$  および $\lambda_{\rm L1}$  はある温度において,圧力  $P_1$  および  $P_2$  に対応する熱伝導率である。 $l_1$  および  $l_2$  は Lenoir(1957)の提案した **Fig.9** により求める。<sup>7)</sup>

Missenard (1970) は非常な高圧力の液体の熱伝導率  $\lambda_L$  に対する影響を次式の関係で示した。同一温度における定圧の熱伝導率 $\lambda_L$  (low pressure) があれば、次式あるいは  $\mathbf{Fig.10}$  より、高圧における熱伝導率 $\lambda_L$  を得ることができる。 $^{5}$ 

$$\frac{\lambda_{\rm L}}{\lambda_{\rm L}(\text{low pressure})} = 1 + Q P_{\rm r}^{0.7}$$
 (33)



**Fig.9** Effect of pressure on liquid thermal conductivities.<sup>7)</sup>



**Fig.10** Missenard(1970) correlation for liquid thermal conductivity at high pressures.<sup>5)</sup>

# 4. おわりに

化学工学において物性推算法の対象としている主な物性 は臨界定数,密度,相平衡(蒸気圧や気液平衡など),熱 容量,潜熱,粘度,熱伝導率,拡散係数および表面張力な どである。これらの物性の中から,熱容量,潜熱および熱 伝導率を熱物性として選んで解説した。筆者は物性推算法 を3種に大別できることを述べたが,熱物性の推算法も他 の物性の推算法と変わらない。

ほとんどの推算法は経験的な方法である。何れの物性の 推算法に使われているのが、分子構造による推算法と、対 応状態原理に基づく推算法である。本稿では分子構造によ る推算法を主に解説した。

推算法の基本は沸点や、標準状態における物性値を 先ず、I. 分子構造による方法などで物性値を得て

Ⅱ. その値から対応状態原理による方法で高圧領域などにおける物性値を得ることである。物性推算法は年々改良が加えられているので、10~20年で変わるものが多い。混合物の推算法については、紙面の制約もあり、解説できなかった。

コンピュータの高性能化に伴い、分子軌道法、分子動力学法、量子力学などによる推算法の研究も盛んである。これらの手法は、球形に近い分子(無極性)について良好な結果を得ている。しかし、極性物質や長大分子の物質などには実測値による修正が必要なことが多く、実用には到っていない。今後の発展に期待せざるを得ない。

## 文 献

- 1) 佐藤一雄,「物性定数推算法」, 丸善 (1954).
- Robert C. Reid and Thomas K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill (1958).
- Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Thomas K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", Third Edition, McGraw-Hill (1977).
- Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Bruce E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill (1988).
- Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O'Connell, "The Properties of Gases and Liquids", Fifth Edition, McGraw-Hill (2001).
- 6) 大江修造, 「設計者のための物性定数推算法」, 日刊 工業新聞社 (1985).
- 7) 大江修造,「物性推算法」,データブック出版社 (2002).
- 8) 蒔田薫, 「粘度と熱伝導率」, 培風館 (1975).
- 9) Vladimir Majer, and Vaclav Svoboda, Jiri Pick, "Heats of Vaporization of Fluids", Elsevier (1989).
- 10) 日本化学会編,「化学便覧 基礎編」改定 5 版, 丸善 (2004).
- 11) 化学工学会編、「化学工学便覧」改定 7 版, 丸善 (2011)
- 12) Carl Yaws, "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill (1998).
- 13) 平田光穂, 大江修造, 長浜邦雄, 「電子計算機による気液平衡データ」, 講談社 (1975).
- 14) Robert C. Reid, AIChE Journal 22, 957 (1976).
- 15) 大江修造,「電子計算機による蒸気圧データ」, データ ブック出版社 (1976).
- 16) 大江修造,「気液平衡データ集」, 講談社 (1988).
- 17) 大江修造,「高圧気液平衡データ集」, 講談社 (1989).
- 18) 大江修造,「気液平衡データ集―塩効果編―」, 講談社 (1991).
- 19) J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, and J. Rarey, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA (1977-).
- Karsten Müller and Wolfgang Arlt, J. Chem. Eng. Data 59, 946–95 (2014).
- 21) George M. Mallan, Marshall S. Michaellan, and Frank J. Lockhart, *J. Chem. Eng. Data* **17**, 412–415 (1972).