混合流体の輸送性質

——粘性率と熱伝導率——

田中嘉之

神戸大学工学部応用化学科

〒657 神戸市灘区六甲台町 1

有機液体や超臨界流体を各種分離操作や反応の媒体、エネルギーシステムの動作流体などとして高度に利用するためには、純物質はもとより、種々の混合流体の熱物性値が不可欠である。本稿では輸送性質のうち、粘性率と熱伝導率について、これらの物性値の組成による変化の様子を概観するとともに、対応状態原理、剰余輸送係数法、原子団寄与法に基づく混合流体の輸送物性推算法の開発の動向について紹介する。

1. はじめに

化学工業が他の工業と根本的に異なる点は、原料物質の物理状態、組成、性質をつぎつぎと変化させるプロセスを経て、新しい物性、機能を有する物質や素材、製品などを産み出すことを目的とする点である。このため、化学プロセスはあくまでも反応工程が中心であるが、反応工程の前後には必ず混合、分離、精製、廃棄物処理などの物理的単位操作を主体とする前処理や後処理が行われる。また、同じ製品を製造する場合にも幾通りもの製造プロセスが考えられるので、これらの中から最適のプロセス・システムを選択しなければならない。このように化学工業における各種プロセスの開発や装置設計では、多種多様の物質系の広い温度、圧力、組成範囲における物性値を必要とする。

化学工業では数千種類におよぶ純物質や混合系を取り扱うので、必要な物性値が常に入手できるとは限らない。データが乏しい場合には推算法を用いて予測する必要がある。物性値を推算するにあたって、推算の確度が高いことも大切であるが、それ以外に a) 長大分子、極性分子、会合性分子、高分子など広範囲の物質系に適用できること、b) 温度、圧力、密度効果が推算できること、c) 多成分系に拡張できること、d) 推算のために予め用意すべき分子量、臨界定数などの基礎データが少なく、その正確な値が入手しやすいこと、e) 計算の過程ができるだけ簡単であり、推算法が強靱(robust)であることなども極めて重要であることを強調しておきたい。

本稿では誌面の都合上、輸送性質のうち粘性率と熱伝導率に的を絞り、これらの物性の組成依存性とその定量的な予測の方法に関する最近の研究の動向を概説する。

2. 純物質の粘性率と熱伝導率

混合流体は、組成を一定に保てば一種の“仮想純物質”とみなすことができるので、混合流体について述べる前に

まず純物質の輸送性質の一般的挙動について述べる。

2.1 希薄気体と超臨界流体

Fig. 1 に、Stephanら[1]により発表された N_2 の粘性率 η の最確値を、温度 T 、圧力 P の関数として3次元の状態曲面の形で示す。Fig. 2 は Fig. 1 を η - P 面から投影した概略図である。常温常圧における気体の粘性率はおよそ $5 \sim 30 \mu Pa \cdot s$ の範囲にあり、熱伝導率は $5 \sim 30 mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ の範囲にある。気体の粘性率 η と熱伝導率 λ の温度、圧力による変化の様子は定性的にはよく類似しているので、Figs. 1, 2と同様の線図が N_2 の熱伝導率についても得られている[1]。また、他の物質についても、 η や λ を臨界点での値 η_c, λ_c 、あるいは理想気体状態における値 η_{oc}, λ_{oc} などで還元することにより、対応状態原理が成立するので、Figs. 1, 2 が純物質の粘性率と熱伝導率の一般的挙動を示す典型的な例と考えて差し支えない。

分子運動論から予測されるように $0.01 \sim 0.5 MPa$ における希薄気体の粘性率や熱伝導率は圧力依存性が小さく、 η

$T_c=126.20 K, P_c=3.40 MPa, \rho_c=314 kg \cdot m^{-3}$

Fig.1 Viscosity Surface of Nitrogen over the P - T Plane (cited from [1])

$T_c=126.20\text{ K}$, $P_c=3.40\text{ MPa}$, $\rho_c=314\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Fig.2 Isothermal Pressure Dependence of the Viscosity of Nitrogen [1]

や λ は温度の平方根にほぼ比例して増加する。一定温度では、圧力が 0.5 MPa を越えると η と λ は圧力とともに増加し、臨界温度以下では飽和蒸気圧に達すると液化が起こり、Fig.2の破線部分のように不連続的に増加する。

極性気体の低温における粘性率は、圧力の増加により減少する場合があるが、気体の熱伝導率については $(\partial\lambda/\partial P)_T < 0$ の例は知られていない。Fig.2で見られるように η や λ の等温線はある圧力領域で交差し、それより高压側では液体と同様に $(\partial\eta/\partial T)_P$ や $(\partial\lambda/\partial T)_P$ が負になる。圧力の代わりに η , λ を密度 ρ に対してプロットすると等温線は交差することなくほぼ平行に密度とともに増加する。しかし、温度が臨界点に近づくとき臨界密度付近で η , λ の異常増加が起こる。この異常増加は粘性率では15%程度であるが、熱伝導率では200~300%にも達する。

2.2 飽和液体と圧縮液体

液体の粘性率や熱伝導率は同じ条件における気体の値に比べて、10~100倍大きい。希薄気体の η や λ は温度とともに増加するが、液体の粘性率は温度の上昇とともに指数関数的に減少し、熱伝導率は温度とともにほぼ直線的に減少する。このように気相と液相における輸送性質の挙動は著しく異なるが、これらの相違は運動量や熱エネルギーの輸送機構の差異に起因する。希薄気体では、物理量の輸送は主として分子の運動と衝突により行われる。これに対して、液相では分子運動による寄与は少なく、分子間力による寄与が支配的である。したがって、液体の輸送性質は分子構造、形状、極性、分子の集合状態により著しく異なる。

Fig.3 Composition Dependences of the Transport Properties at Constant Temperature and Pressure

a) linear relation, b) convex curve, c) convex curve with a maximum, d) concave curve, e) concave curve with a minimum, f) suspended rope-like curve, g) extraordinary increase by intermolecular compound formation, h) S-like curve with a maximum and a minimum

常温常圧における液体の粘性率は物質の分子構造により、大小およそ 10^7 倍にわたる分布があるが、熱伝導率は全ての液体がせいぜい10倍までの範囲に収まる程度である。圧力効果にも差異が見られ、常圧で大きな粘性率をもつ液体は、圧力係数 $(\partial\eta/\partial P)_T$ も大きく、圧力とともに粘性率は下に凸の曲線を描きつつ $((\partial^2\eta/\partial P^2)_T > 0)$ 増加し、凝固圧力に近づくとき急激に増大する。これに対して液体の熱伝導率に対する圧力効果は小さく、等温線は圧力とともに上に凸の曲線を描きつつ増加し $((\partial^2\lambda/\partial P^2)_T < 0)$ 、圧力係数 $(\partial\lambda/\partial P)_T$ は高压ほど小さくなる傾向がある。

3. 2成分混合流体の粘性率と熱伝導率

3.1 混合気体

気体の輸送性質は温度、圧力、分子量、分子の大きさ、形状、極性、分子間相互作用などに依存する。熱伝導率は多原子分子では内部自由度の影響を受けるので、粘性率の場合より取り扱いが複雑である。混合流体の輸送性質は、純成分の物理・化学的性質や同種分子間相互作用の他に異種分子間相互作用と関連しているので、純成分の物性と組成のみによる単純な加成性(モル分率平均則)は一般には成立しない。混合流体の輸送物性を予測することの難かしさは、異種分子間相互作用の寄与をどのように見積もるにかかっているとと言っても過言でない。

2成分混合流体の輸送性質と組成の関係を表す概念図の例をFig.3に示す。このうち混合気体の粘性率ではbとdの形が多い。cの極大値をもつ曲線は両成分の性質が著しく異なる場合に現れる。明確な極小値を示す系は今のところ知ら

れていない。熱伝導率に関してもほぼ同様であるが、He+H₂、He+D₂の系でのみ e のように極小値をもつことが知られている。成分気体の性質の違いによりbやdの場合が多く、一般的傾向を述べることは難しい。希薄混合気体では分子間相互作用が小さいのでf, g, h のように複雑な組成依存性を示す例は知られていない。

3.2 混合液体

混合液体には、有機物質の溶液をはじめ、水溶液、電解質溶液、融解金属、熔融塩、さらには懸濁液や乳濁液のような不均一系にいたるまで、多くの系が含まれ、工学的には特に重要である。しかし、これらの混合系に対する輸送物性の実測例は乏しく、理論的にも研究が遅れている。

$T_r < 0.7$ の温度領域では液体の粘性率は分子の構造に敏感である。このことは溶液でもかわりなく、たとえばアルコール水溶液のように、成分分子自体あるいは相互に会合する場合や、イソチオシアン酸フェニル-ジエチルアミン系のように擬似的な一種の中間化合物を生成する場合などでは粘性率に著しい影響を及ぼし、Fig. 3 のc, f, g, hのように特異な組成依存性を示すことがある。しかし、このような顕著な加成性からのずれは、加圧とともに徐々に理想溶液の挙動に近づく傾向がある。一方、液体の熱伝導率は温度、圧力の変化に対してゆるやかに変化し、分子構造の差異が熱伝導率に及ぼす影響も少ない。有機液体からなる混合系の熱伝導率は一般にモル分率(あるいは質量分率)平均則から求められる値よりやや小さい値を示すことが多い。

4. 混合流体の粘性率と熱伝導率の推算

4.1 純物質の粘性率と熱伝導率の相関と推算

流体の輸送物性は、系を構成する個々の分子の微視的な内部構造や、分子間相互作用と密接に対応している。主として分子の内部構造に起因する性質を分子内性質、分子間の相互作用に起因する性質を分子間性質という。工学的に重要である100 MPa 以下の領域では輸送性質の圧力依存性は分子間性質の圧力による変化(=密度依存性)によるところが大きい。すなわち、高密度流体の輸送性質 $TP(\rho, T)$ は、分子内性質を最も端的に反映する理想気体状態における希薄気体の輸送性質 $TP_0(T)$ と、分子間性質の密度変化 $\Delta TP(\rho)$ により次式のように表される。

$$TP(\rho, T) = TP_0(T) + \Delta TP(\rho) \quad (1)$$

Chapman-Enskog理論(CE理論)に見られるように $TP_0(T)$ は温度のみの関数である。 $\Delta TP(\rho)$ は、温度 T における高密度流体と希薄気体の輸送性質の差 $\Delta TP(\rho) = TP(\rho, T) - TP_0(T)$ であり、剰余輸送係数と呼ばれる。 ΔTP はVesovic, Wakeham

ら[2]により、 $\rho/\rho_c \leq 2.5$ の範囲内では ρ のみの単一関数であることが確認されている。最近Heckenberger, Stephanら[3, 4]により、剰余輸送係数 ΔTP と T, ρ の間に ρ についての3次の"熱力学状態方程式(EOS=thermodynamic equation of state)" $P=P(\rho, T)$ と同形の"輸送状態方程式(TEOS=transport equation of state)" $P=P(\Delta TP, T)$ が成立することが見出され、輸送性質の相関法・推算法に新しい局面が展開されることが期待されている。

輸送物性は臨界点近傍では、いわゆる"臨界異常現象"を示すので、臨界点近傍を考察する場合には、式(1)の代わりに次式を用いなければならない。

$$TP(\rho, T) = TP_0(T) + \Delta TP(\rho) + \Delta TP_c(\rho, T) \quad (2)$$

$\Delta TP_c(\rho, T)$ は輸送性質の臨界異常増加を表す項で、密度と温度の関数である。前述のように粘性率については臨界異常現象は小さく、工学的には無視することができる。したがって高密度流体の粘性率と熱伝導率を最も厳密かつ広範囲に表現する相関式は次式で表される。

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \Delta \eta(\rho) \quad (3)$$

$$\lambda(\rho, T) = \lambda_0(T) + \Delta \lambda(\rho) + \Delta \lambda_c(\rho, T) \quad (4)$$

式(3), (4)の関係は、気相、液相の区別なく連続的に成立するので、圧力の代わりに密度 ρ を用いるとFig. 2で見られる飽和蒸気-飽和液体間のデータの不連続がなくなり、相関式作成のうえで都合がよい。最近の優れた純物質の η 、 λ に関する相関法や推算法は基本的には式(3), (4)に基づくものであり、物質の適用範囲を広げるために、必要に応じて T, ρ の他に、分子の大きさと形状、極性、水素結合による会合性などを表す第3, 第4のパラメータとして偏心因子、双極子モーメント、会合因子などを導入したうえで、(a) Chapman-Enskog理論、(b) 対応状態原理、(c) 原子団寄与法などを用いて式(3), (4)を一般化することにより、開発されたものである。しかし、流体全域をカバーできる推算法は極めて限られており、大部分は上式のいずれかの項あるいは特定の物質群のみを厳密に表現する特色のある推算法である。Fig. 4に、輸送物性に関する主要な理論・推算法と、それらが適用可能な物理状態・PT領域を示す。

4.2 希薄混合気体の $TP_0(T)$ の推算

希薄混合気体の $TP_0(T)$ を推算するためには、CE理論または原子団寄与法を用いることが多い。CE理論を用いて η_0 、 λ_0 を計算するためには適当な分子間力ポテンシャル模型と分子間力定数 ϵ, σ を仮定し、還元衝突積分を求める必要がある。CE理論を2成分混合気体に適用するためには、最初に、異種分子間の分子間力定数 $\sigma_{12}, \epsilon_{12}$ と、平均分子量 $2M_1M_2$

$/(M_1+M_2)$ をもつ仮想純物質の輸送性質 $\eta_{12}^0, \lambda_{12}^0$ を求めた後、純成分の η_1^0, η_2^0 および λ_1^0, λ_2^0 を用いて混合系の値 η_m^0, λ_m^0 を計算する。 $\sigma_{12}, \varepsilon_{12}$ の求め方はポテンシャル模型によって異なるが、たとえば無極性分子からなる系に対して最も広く用いられるLennard-Jones (12-6)模型では

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2, \quad \varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2)^{1/2} \quad (5)$$

が用いられる。Kestin, Wakehamら [5,6]は、全ての希ガスとその混合系が共通の分子間力ポテンシャルに従うとの仮定（微視的な対応状態原理）のもとに、普遍的な衝突積分を還元温度の関数として表し、粘性率と第2ビリアル係数の実測値と理論値が最もよく一致するようにscaling parameter $\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ を混合系の組ごとに決定している。この推算法は単原子分子だけでなく、2原子分子、球状多原子分子、単純多原子分子にも拡張できることが実証され、Bzowskiら [7]は、2原子分子および $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{CF}_4, \text{SF}_6$ などからなる2成分混合系の $\varepsilon_{12}, \sigma_{12}$ の最確値を決定している。

熱伝導率は分子衝突に伴うエネルギーの交換伝達の尺度であるので、多原子分子では内部自由度の寄与を考慮しなければならない。したがって、多原子分子については

$$\lambda_o(T) = \lambda_{tr}(T) + \lambda_{int}(T) \quad (6)$$

のように、並進運動エネルギーの寄与 λ_{tr} と内部エネルギーの寄与 λ_{int} を分離して考察する必要がある。CE理論で計算できるのは λ_{tr} のみであり、 λ_{int} は内部自由度の影響を反映する定容熱容量 C_v により補正しなければならない。Uribeら [8]はCE理論に基づいて希薄気体の熱伝導率 λ_{tr} と λ_{int} に分けて、 η, D (拡散係数)、 C_p (定圧熱容量)のデータを用いて綿密な計算を行い、100~3000 Kの範囲で $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{SF}_6$ の λ の最確値を決定した。また、Uribeら [9]は Monchick-Pereira-Mason の分子運動論に基づいて多原子分子を含む2成分混合系の熱伝導率の組成依存性に関する推算法を提案している。

Chungら [10, 11]はCE理論に基づく推算を長大分子、極性分子、会合性分子に拡張するために偏心因子、還元双極子モーメント、会合パラメータを導入している。

純成分の物性値が既知の場合に、それらを用いて混合系の値を組成に関して内挿する簡便な方法としてSutherland-Wassiljewaja型の理論式がある [12]。

$$\text{TP}_o(T) = \frac{\text{TP}_{o1}(T)}{1 + A_{12}(x_2/x_1)} + \frac{\text{TP}_{o2}(T)}{1 + A_{21}(x_1/x_2)} \quad (7)$$

式中 A_{ij} は結合係数、 x_i はモル分率である。式(7)により、純成分の物性値 $\text{TP}_{oi}(T)$ と A_{ij} を知れば、任意の組成における混合系の値を計算することができる。 A_{ij} は、実測値に

Fig.4 Methods of Correlation and Estimation of Transport Properties of Pure Fluids and Fluid Mixtures

a) Chapman-Enskog theory, b) group contribution method, c) modified Enskog theory, d) extended corresponding-state principle, e) residual transport property concept, f) rigid-sphere theory, g) free-volume theory, h) significant-structure theory

基づいて決定するのが最も正確であるが、実測値が存在しない場合には、分子量、密度、分子間力パラメータなどから理論的にあるいは経験的に決定する方法がWilke, Brokaw, Mason-Saxena, Lindsay-Bromley らにより考案されている [12]。式(7)は2成分系だけでなく、n成分系にも拡張することができる。

4.3 高密度混合流体の $\Delta \text{TP}(\rho)$ の推算

剰余輸送係数 $\Delta \text{TP}(\rho)$ は、流体の分子間性質の密度依存性を表す項であり、対応状態原理や次元解析法を用いて $\Delta \text{TP}(\rho)$ の関数形が決定されている。

対応状態原理はもともとPVT性質についてvan der Waalsにより発見された原理であるが、輸送性質についても成立し、Thodos一派 [13-15]により多数の相関線図が作成されている。しかし、還元温度 T_r と還元圧力 P_r をパラメータとする2変数対応原理が適用されるのは単原子分子、2原子分子、球状分子などの単純流体に限られており、また、不連続な線図は実用上不便である。そこで、長大分子や極性分子については、分子の球形からのずれを補正するための偏心因子や極性を表す極性パラメータ、臨界圧縮係数、還元双極子モーメントなどの第3、第4のパラメータが導入されるとともに、輸送物性とパラメータの間の関数関係を表式化する工夫が行われている。純物質について成立する対応状態原理を混合系に適用するためには、実測により求められる混合系の“真の臨界値”の代わりに、適当な混合則で計算される“仮臨界値”を用いる必要があり、たとえば数点

でも混合系の実測値がないと推算法の信頼度が不明確であり、実用に耐えない。

Elyと Hanley [16] は これらの欠点を克服するために $C_1 \sim C_{20}$ の無極性流体の粘性率に対して、拡張対応状態原理と 1 流体モデルに基づく推算法を提案している。正確な粘性率と PVT データ(状態方程式)が存在する CH_4 を基準流体とみなし、基準流体からの形状のずれを偏心因子と対応状態原理を用いて補正している。Hwang と Whiting [17] は、Elyら[16]の推算法に、無極性流体には偏心因子を、水素結合による会合性流体と極性流体には会合パラメータと粘性率偏心因子(viscosity acentric factor)をそれぞれ導入することにより、極性流体、会合性流体およびその混合系に対して対応状態原理を拡張した。また、Okelson と Rowley[18]は、Ely らの推算法[16]を極性流体に拡張する目的で Lee-Kesler型の 4 変数による拡張対応状態原理に基づく推算法を開発している。Ely, Hanley [19]は無極性流体とその混合系の熱伝導率に対しても、粘性率の場合と同様に対応状態原理と 1 流体モデルを適用し、 C_{24} までの有機物質を対象とする熱伝導率の推算法を提案している。

剰余輸送係数 $TP(\rho, T) - TP_0(T)$ が近似的に ρ のみの関数 $\Delta TP(\rho)$ になることは Thodos、Vargaftik により最初に見出され、Jossi, Stiel, Thodosら[20, 21]により次元解析を用いて $\Delta TP(\rho)$ の関数形が決定された。

$$[\eta(\rho, T) - \eta_0(T)] \xi = f(\rho_r) \quad (8)$$

$$[\lambda(\rho, T) - \lambda_0(T)] \zeta Z_c^{0.5} = a [\exp(b \cdot \rho_r) + c] \quad (9)$$

ここで ξ 、 ζ はそれぞれ粘性率パラメータ $\xi = T_c^{1/6} / M^{1/2} P_c^{2/3}$ と熱伝導率パラメータ $\zeta = T_c^{1/6} M^{1/2} / P_c^{2/3}$ である。この推算法は Lee と Thodos [22, 23]により研究が進められ、三重点以上の全温度、圧力範囲の無極性流体に適用できるように改良された。式(8), (9)は混合系のパラメータ ξ_m , ζ_m とモル分率平均分子量 M_m および臨界密度 ρ_{cm} を用いることにより混合系に適用することができるが、実測例が少ないので信頼度は明らかでない。

4.4 混合液体の粘性率と熱伝導率の推算

液相では分子間相互作用が強いので、混合液体の粘性率や熱伝導率についても単純なモル分率平均則は成り立たない。希薄気体状態に比べて理論的取り扱いも遅れており、普遍性のある推算法は飽和蒸気圧下の混合液体についてさえ、現在のところ見あたらない。現状では、同じ温度と圧力における純成分の物性値が与えられた場合に、それらを用いて組成に関してどのように内挿するかについて、半理論あるいは経験的な考察が行われている段階である。

いま、純成分と混合系の輸送性質をそれぞれ TP_i と TP_m 、組成を c_i で表すものとする。このとき、

$$f(TP_m) = \sum c_i f(TP_i) \quad (10)$$

の関係が成立すれば、純成分の物性値と組成のみにより混合系の物性値が計算できることになる。式(10)の $f(TP_m)$ や $f(TP_i)$ の関数形としては、例えば粘性率では $\ln \eta$, $1/\eta$, η^a などが試行されている。また、組成 c_i としてはモル分率 x_i , 質量分率 w_i , 体積分率 ϕ_i などが用いられることが多い。理想溶液に近い系では上式のように純成分の物性値のみを表す関数の代数和の形で混合系の物性値を満足に表現できる場合もあるが、両成分の“非対称性”が強い系や、分子会合を生じる系では、異種分子間相互作用も考慮して

$$f(TP_m) = \sum_i \sum_j c_i c_j f(TP_{ij}) \quad (11)$$

を用いる必要がある。式中、 TP_{ii} , TP_{jj} は純成分の物性値、 TP_{ij} は異種分子間相互作用を表す仮定の物性値である。現在のところ混合液体の TP_{ij} を理論的に計算することは難しく、混合系の実測値が存在する場合にのみ、そのデータを最も厳密に再現するように TP_{ij} またはそれに代わる異種分子間相互作用パラメータが経験的に決定されている。

混合液体の粘性率の相関と推算によく用いられる方法として、Grunberg-Nissanの式[24]がある。

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12} \quad (12)$$

式中 G_{12} は異種分子間相互作用パラメータで、温度と純成分の化学種の関数である。Isdaleら[25]は、2000点以上の混合系の実測値を用いて詳細に検討し、式(12)を用いてアルコール、カルボン酸、ケトン類を含む多数の非会合性の有機混合液体の実測値を平均偏差 1.6% で表現できることを報告している。また、298 Kにおける G_{ij} の値を計算するための原子団寄与法 [25]による推算法を提案している。

有機液体とその混合系の熱伝導率については、Baronciniら[26-28]、Nagvekarら[29]、Bogatovら[30, 31]の原子団寄与法に基づく推算法や、Caladoら[32]、Assaelら[33-37]の圧縮液体に関するvan der Waalsモデル(剛体球理論)と原子団寄与法 [33]を組合わせた推算法がある。Assaelらの推算法は、n-アルカン[34, 35]、n-アルカン混合物[36]、芳香族[37]などに対象物質が限定されているが、 λ だけでなく η 、 D に対しても適用できる。純成分の物性値を予め用意する必要がなく、実測値に基づいて決定される修正パラメータも含まれていないので、純粹の意味の推算が可能である。

5. まとめ

本稿では混合流体の粘性率と熱伝導率の組成依存性に関する

る挙動と、その定量的な取り扱い方についての最近の研究の動向を紹介した。混合流体の成分の組合わせは無数にあり、一方、信頼度の高いデータの蓄積は乏しいので、混合流体の輸送性質に関する理論的研究や推算法の開発は純物質に比べて著しく遅れている。現在のところ工学的要求を満たしているのは希薄混合気体の場合だけで、高密度混合流体になると計算法も極端に複雑になる。液相は、もともと気相に比べて理論的取り扱いが難かしいので、現状では純成分のデータと数点の混合液体の実測値が存在する場合のみ、経験的に純成分の値を組成に関して内挿することができる。幸い液相の熱伝導率は、粘性率に比べて分子構造や組成に対して敏感でないので、モル分率あるいは質量分率に基づく単純な加成性よりやや低い値を仮定すれば工学的にはあまり問題はないものと考えられる。本稿では誌面の都合上、具体的な物性値の計算法や、電解質溶液、懸濁液、乳濁液など工学的に重要な混合系について言及することができなかったが、これらについては優れた成書[12, 24]や原報を参照されたい。

参考文献

- [1] K. Stephan, R. Krauss, A. Laesecke ; J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 (1987) 993.
- [2] V. Vesovic, W. A. Wakeham ; High Temp. -High Press., 21 (1989) 225.
- [3] T. Heckenberger, K. Stephan ; Int. J. Thermophys., 11 (1990) 1011.
- [4] T. Heckenberger, K. Stephan ; Int. J. Thermophys., 12 (1991) 333.
- [5] J. Kestin, S. T. Ro, W. A. Wakeham ; Physica, 58 (1972) 165.
- [6] J. Kestin, H. E. Khalifa, S. T. Ro, W. A. Wakeham ; Physica, 88A (1977) 242.
- [7] J. Bzowski, E. A. Mason, J. Kestin ; Int. J. Thermophys., 9 (1988) 131.
- [8] F. J. Uribe, E. A. Mason, J. Kestin ; J. Phys. Chem. Ref. Data, 19 (1990) 1123.
- [9] F. J. Uribe, E. A. Mason, J. Kestin ; Int. J. Thermophys., 12 (1991) 43.
- [10] T. -H. Chung, L. L. Lee, K. E. Starling ; Ind. Eng. Chem. Fundam., 23 (1984) 8.
- [11] T. -H. Chung, M. Ajlan, L. L. Lee, K. E. Starling ; Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 671.
- [12] 蒔田 董 : 「粘度と熱伝導率—データの検索と計算法」(培風館, 1975).
- [13] E. J. Owens, G. Thodos ; AIChE J., 3 (1957) 454.
- [14] H. Shimotake, G. Thodos ; AIChE J., 4 (1958) 257.
- [15] C. A. Schaefer, G. Thodos ; AIChE J., 5 (1959) 367.
- [16] J. F. Ely, H. J. M. Hanley ; Ind. Eng. Chem. Fundam., 20 (1981) 323.
- [17] M. -J. Hwang, W. B. Whiting ; Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1758.
- [18] K. J. Okeson, R. L. Rowley ; Int. J. Thermophys., 12 (1991) 119.
- [19] J. F. Ely, H. J. M. Hanley ; Ind. Eng. Chem. Fundam., 22 (1983) 90.
- [20] J. A. Jossi, L. I. Stiel, G. Thodos ; AIChE J., 8 (1962) 59.
- [21] L. I. Stiel, G. Thodos ; AIChE J., 10 (1964) 275.
- [22] H. Lee, G. Thodos ; Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 2377.
- [23] H. Lee, G. Thodos ; Ind. Eng. Chem. Res., 29 (1990) 1404.
- [24] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling ; "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed. (McGraw-Hill Int. Ed. New York, 1988).
- [25] J. D. Isdale, J. C. MacGillivray, G. Cartwright ; "Prediction of Viscosity of Organic Liquid Mixtures by a Group Contribution Method", NEL Rept. (East Kilbride, Glasgow, Scotland, 1985).
- [26] C. Baroncini, P. Di Filippo, G. Latini, M. Pacetti ; Int. J. Thermophys., 1 (1980) 159.
- [27] C. Baroncini, P. Di Filippo, G. Latini, M. Pacetti ; Int. J. Thermophys., 2 (1981) 21.
- [28] G. Latini, C. Baroncini ; High Temp. -High Press., 15 (1983) 407.
- [29] M. Nagvekar, T. E. Daubert ; Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 1362.
- [30] Y. L. Rastorguev, B. A. Grigorev, G. F. Bogatov ; High Temp. -High Press., 21 (1990) 211.
- [31] G. F. Bogatov, B. A. Grigorev ; High Temp. -High Press., 21 (1990) 219.
- [32] J. C. G. Calado, J. M. N. A. Fareleira, U. V. Mardolcar, C. A. Nieto de Castro ; Int. J. Thermophys., 9 (1988) 351.
- [33] M. J. Assael, E. Charitidou, W. A. Wakeham ; Int. J. Thermophys., 10 (1989) 779.
- [34] M. J. Assael, J. H. Dymond, V. Tselekidou ; Int. J. Thermophys., 11 (1990) 863.
- [35] M. J. Assael, J. H. Dymond, M. Papadaki, P. M. Patterson ; Int. J. Thermophys., 13 (1992) 269.
- [36] M. J. Assael, J. H. Dymond, M. Papadaki, P. M. Patterson ; Int. J. Thermophys., 13 (1992) 659.
- [37] M. J. Assael, J. H. Dymond, P. M. Patterson ; Int. J. Thermophys., 13 (1992) 895.

Transport Properties of Fluid Mixtures
— Viscosity and Thermal Conductivity —

Yoshiyuki Tanaka
Dept. of Chem. Sci. and Eng.,
Kobe University
Rokkodai, Nada-ku, Kobe 657

Transport properties of fluid mixtures are sensitively altered with composition. This article introduces the behavior of the viscosity and thermal conductivity of fluid mixtures with temperature, pressure and density. It also reviews briefly the recent development in the estimation methods of the composition dependence of these properties focusing on the law of corresponding state, the residual transport property concept, and the group contribution method.

(Received Oct. 1, 1992)