液体 PVT データの評価

Evaluation of Liquid PVT Data

高木 利治

Toshiharu TAKAGI

チブルカ イーバン*

Ivan CIBULKA

Original experimental values on the thermodynamic and thermophysical properties of pure and mixed fluids are reported in the world's journals. The large-scale databases, which compile these primary data are being developed, for example, by TRC/NIST (USA) and DECHEMA (Germany), provide printed collections of data tables and/or on-line access. Our working group has designed a database focused on the state behavior organic liquids (pressure-volume-temperature; PVT relationship, volumetric coefficients, speed of sound). The nearly ten years lasting project resulted in the compilation and evaluation of published experimental PVT data of pure organic liquids. The results for 315 substances are reviewed in the Journal of Chemical and Engineering Data.

[database, pressure, volume, temperature, density at high pressure].

1. はじめに

圧力-体積(密度)-温度(P-V(ρ)-T) 関係(以下, PVT と略す)は系の最も基本的な熱力学的性質である。PVT から誘導される熱力学状態量は圧力, 体積(密度)および温度曲面の微係数に大きく依存することから, PVT は高精度な値が要求される。高圧下における液体の PVT に関する研究は, Aime (1843) [1] による水についての研究を初めとして, Amagat (1877) [2] や Bridgman (1911) [3] など偉大な先人によって開拓されてきた。以来, 多くの研究者によって種々化合物の PVT は実測され, 有機液体のみでも 1,000 を越す数の論文が報告されている。さらに, PVT に関連する性質を含めると, その数は膨大である。

文献値情報(書誌情報)を検索するために, 化学分野では Chemical Abstracts (二次情報)がよく知られている。また, PVT を含む熱物性値を書誌情報とともに網羅した大規模データベースは TRC/NIST や DECHEMA[4]などによって構築され, データ集やオンラインによって提供されている。しかし, これらのデータベースでは, (a) 他の性質の実測値も蓄積されている。(b) 各物質についてすべての性質は必ずしも十分に評価されていない。従って, 所用の化合物について, 必要な温度・圧力範囲の PVT 値の検索・抽出, さらにその信頼性を見分けるのは至難である。

筆者らは, 約 10 年前から有機液体の PVT のみに特化したデータベースを構築するために, この分野で活躍している海外の研究者とともにワーキンググループ [5] を結成し, 活動してきた。現時点において, ほぼ全有機液体(341 化合物)についての PVT および関連した物性値 約 5 万点を収集・蓄積し, 評価することができた。結果は Table 1 に示したように J. Chem. Eng. Data に 8 報のレビューを公表している。ワーキンググループは, さらに新しいデータを蓄積するための作業を継続しているが, 既公表レビューは熱物性や高压化学関連分野の研究者にとって, 極めて有用な PVT 関連情報を提供できると思われるので, その概要を紹介する。

2. PVT 情報の収集・蓄積・評価

本研究のデータベースシステムの概略を Fig. 1 に図示した。システム構成の大筋は他のデータベースと大きな差はない。PVT 関連情報の収集は Tekac らのレビューに基づいて開始された。すなわち, Tekac ら (1985) [6]は 350 の純化合物および 170 の二成分混合液体について, PVT および関連する高圧下における物性値: 圧縮率, 熱膨張係数, 音速, 屈折率, 誘電率などに関する 885 (原著論文) の書誌情報および各文献中に報告されている測定法, 温度・圧力範囲, それらの測定間隔, 試料純度などを収録した解説を報告している。

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎 京都工芸繊維大学工学部物質工学科

Department of Chemistry and Material Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585. e-mail: takagi@kk.chem.kit.ac.jp

*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic.

Fig. 1. Database system for liquid PVT.

Tekac らのレビューでは 1983 年頃までの文献（書誌）情報が収録されている。それ以降の文献情報は Chemical Abstracts などから抽出している。

液体 PVT のみに特化したデータベースとはいえず、それを構築するためには、さまざまな要件が必要になる。原著論文中に掲載されている PVT、すなわち、比容積

または密度の温度・圧力依存性の値は、測定法、測定温度および圧力範囲、測定精度、試料純度などが文献毎に異なる。さらには、データの表示は比容積、モル体積、密度、モル密度などであったり、比容積や密度を温度・圧力の関数で関連し、その係数のみを掲載したものなどがある。

Table 1. Reviews on the database of evaluated liquid PVT for organic compounds.

Published by I. Cibulka, T. Takagi in the Journal of Chemical and Engineering Data.

Series number	Published year, volume , pages	Compound group	Number of compound	Number of data point
1	1994, 39 , 876-886	1-alkanols : C ₁ to C ₁₀	10	5,558
2	1996, 41 , 657-668	<i>n</i> -alkanes : C ₅ to C ₁₆	12	8,484
3	1997, 42 , 2-26	ethers; ketones; aldehydes; carboxylic acids; esters	74	5,703
4	1997, 42 , 415-433	higher 1-alkanols : C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ ; secondary, tertiary and branched alkanols; cycloalkanols; alkanediols; alkanetriols; ether-alkanols; aromatic hydroxyderivatives	41	3,208
5	1999, 44 , 411-429	aromatic hydrocarbons	28	5,834
6	1999, 44 , 1105-1128	non-aromatic hydrocarbons (C _n , n≥5) (except <i>n</i> -alkanes C ₅ to C ₁₆)	56	9,576
7	2001, 46 , 2-28	selected halogenated hydrocarbons	41	5,251
8	2002, 47 , 1037-1070	miscellaneous compounds	53	4,825
Total			315	48,439

Fig. 2. Ranges of pressure, p and temperature, T for available PVT data for cyclohexane. T_f , T_b , T_c : freezing, boiling and critical temperatures, respectively.

さらに、煩雑な作業が液相領域の特定である。例えば、データ点が2000を越す Cyclohexane (Fig.2)などの場合、論文によっては、気-液あるいは液-固域や飽和蒸気・液密度などの実測値が混在している。これら膨大な数の値から液体領域を特定するためには、凝固・沸点温度、臨界定数、凝固圧力、蒸気圧や大気圧・飽和液密度の値が必須となる。これらの各値は主に Texas A&M Univ., Thermodynamic Research Center (TRC) [5,7] で構築されている大規模熱物性データベースから抽出している。また、蓄積した物質のすべては CASRN [8] によって識別している。CASRN, 化合物名, 化学式, 分子量などは約 10 万の化合物が蓄積されている TRC の化学辞書: CMP データベースとリンクしている。

このようにして収集、蓄積されたデータは、実験方法、温度・圧力測定精度、試料純度などを勘案し、実験値の信頼性は評価されている。一昔前までは PVT などの物性値を精度よく測定するためには、長年の経験と熟練を必要としていた。古いデータベース関連のマニュアルでは、研究室あるいは研究者の過去の研究実績などが重要なデータ評価因子となっていた。しかし、最近の研究では市販の振動密度計などによって測定され、その精度は向上し、データ評価基準も様変わりしつつある。例えば Cyclohexane の場合、全文献 36 報中、1/3 の 12 報は Tekac らのレビュー以降の報告データである。それらの多くはデジタル化された方法で測定され、精度は格段に向上している。中には密度計と温度・圧力測定精度が整合していないなどの報告もある。

評価値は、液体の PVT 関係をよく相関することが知られている Tait の状態方程式[9]を適用し、式係数を温度の関数として導いている。この係数から等温圧縮率、 κ_T を計算し、各文献値からの κ_T と比較している。さらに大気圧あるいは飽和液密度も相関されている。

3. おわりに

本報では、液体の PVT のみに特化したデータベースの概略を叙述した。Table 1 に示した PVT データの評価結果は、高压化学研究のために有用な情報を与えるであろう。1-alkanols や n -alkanes の結果を公表して 10 年が経過し、新たなデータが多数報告されていること、データ処理方法を変更したことなどから、データの収集・蓄積・評価作業はなお継続されている。

次のような物質の PVT、または高压下の音速値が全く報告されていない。情報を提供していただけることを期待しています。括弧内は CASRN である。

2-fluoroethanol C_2H_5FO (371-62-0); 2, 2-difluoroethanol $C_2H_4F_2O$ (359-13-7); bis(difluoromethyl) ether $C_2H_2F_4O$ (691-17-4); 2, 2, 2-trifluoroethyl difluoromethyl ether $C_3H_3F_5O$ (1885-48-9); 1, 2, 2, 2-tetrafluoro ethyl difluoromethyl ether $C_3H_2F_6O$ (57041-67-5); pentafluorobenzonitrile C_7F_5N (773-82-0).

謝 辞

本研究は、日本 - チェコ共和国 政府間研究協力プロジェクト(1994-2002)、日本およびチェコ共和国の科学研究費、外国人研究者招へいなどの研究課題に採択され、支援を得て推進されてきた。また、研究過程においては Dr. J. Dymond (Glasgow Univ., UK) および Dr. K.N. Marsh (Univ. of Canterbury, NZ) に種々ご教示・ご協力いただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] G. Aime: Ann. Chim. Phys., **3**, 257(1843).
- [2] E.H. Amagat: Ann. Chim. Phys. Ser., **5**, 520 (1877).
- [3] P.W. Bridgman: Proc. Amer. Acad. Arts Sci., **47**, 347 (1911).
- [4] 高木利治: 熱物性, **14**, 146 (2000).
- [5] T. Takagi, I. Cibulka (Czech Republic), J. Dymond (Glasgow Univ., UK), K.N. Marsh (TRC, Texas A&M Univ., USA, 現 Univ. of Canterbury, New Zealand). TRC は 2000 年に National Institute of Standard and Technology, NIST に併合された).
- [6] V. Tekac, I. Cibulka, R. Holub: Fluid Phase Equili., **19**, 33 (1985).
- [7] R.C. Wilhoit, K.N. Marsh: Int. J. Thermophys., **20**, 247 (1999).
- [8] Chemical Abstracts Service Registry Numbers.
- [9] J. Dymond: Int. J. Thermophys., **8**, 941 (1988).

[2003 年 2 月 4 日受理]