天然ガス成分物質の飽和状態における 熱力学性質に関する一般化相関式の作成*

増 川 剛 志^{*1}, 上 松 公 彦^{*2}

Formulation of the Generalized Correlations for the Thermodynamic Properties at the Saturated State for Component Substances contained in the Natural Gases

Tsuyoshi MASUKAWA and Masahiko UEMATSU

As a first step to predict the thermophysical properties of natural gases, generalized correlations for the saturated properties such as the vapor pressure, the saturated liquid density, the saturated vapor density, and the heat of vaporization have been formulated on the basis of the three-parameter principle of corresponding states with acentric factor for 9 component substances contained in the natural gases, i. e., CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀, N₂, CO₂, H₂S, and O₂, and 3 simple fluids of Ar, Kr, and Xe. The present generalized correlation for the vapor pressure reproduces the experimental data within a deviation of $\pm 1.0\%$ in the reduced temperature range $T_r > 0.4$. The present generalized correlation for the saturated liquid density reproduces the experimental data within a deviation of $\pm 1.0\%$ in the temperature range from the triple point to the critical point. The present generalized correlation for the saturated vapor density reproduces the experimental data within a deviation of $\pm 2.0\%$ in the reduced temperature range $T_r > 0.5$. The reliability of the present generalized correlations for the vapor pressure and saturated liquid density was confirmed by the comparison with the experimental data for R22 and R114. The experimental data for the heat of vaporization are reproduced within a deviation of $\pm 2.0\%$ in the reduced temperature range $T_r > 0.5$ by Clapeyron equation with the present generalized correlations for the vapor pressure, the saturated liquid density, and the saturated vapor density.

Key Words: Thermodynamics, Thermophysical properties, Vapor pressure, Saturated liquid density, Saturated vapor density, Heat of vaporization, Generalized correlation

1. 結 言

天然ガスは埋蔵量が豊富であり、石油および石炭などに比べて、環境汚染上優れていることから、今後多方面にわたる利用が見込まれている。しかし、その熱物性値については、天然ガスが多成分系混合流体であることなどから、十分な精度で推算されているとはいえない。そこで、本研究では、それらの熱力学性質の推算を可能にするための第1段階として、天然ガスに含まれる成分物質の飽和状態における熱力学性質に関して一般化相関式を作成した。本研究で対象とした物質は、天然ガスの成分物質である CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀, *i*-C₄H₁₀, N₂, CO₂, H₂S, O₂ の9種類と単純流体 (simple fluid) である Ar, Kr, Xe の3種類の合計12種類である。また、本研究で対象とした飽和状態における熱力学性質は、飽和蒸気圧、飽和液体密度、飽

和蒸気密度および蒸発熱である。

2. 従 来 の 研 究

本研究で対象とした12種類の物質の飽和状態における熱力学性質(飽和蒸気圧、飽和液体密度、飽和蒸気密度および蒸発熱)に関して、従来公表されている文献の調査を1914~1990年の間にわたって行い、関連する文献の収集を行った。対象とした物質および物性の実測値を報告した研究例は表1に示したとおりであり、それらの実測値をデータベースとして整備した⁽¹⁾。なお、温度に関しては、可能なものはすべて1990年国際温度目盛に換算した。また、各物質の臨界定数(臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c および臨界密度 ρ_c) に関しても同様に、文献の調査および収集を行った。表2に収集した文献値より選定した各物質の臨界定数およびその出典ならびにその他の物理的性質(分子量 M 、標準沸点 T_b 、三重点 T_t 、偏心係数 ω 、双極子モーメント μ)を示す。なお、偏心係数の値については後述する。

* 原稿受付 平成3年3月25日。

^{*1} 学生員、慶應義塾大学大学院 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

^{*2} 正員、慶應義塾大学理工学部。

3. 飽和蒸気圧の一般化相関式の作成

本研究では、飽和蒸気圧の一般化相関式の作成にあたり、まず、データベースに収録した実測値について測定者、公表年度、測定精度、試料純度、実測値の傾向および臨界域においては表2に示した臨界定数との連続性などを考慮し、相関式作成の際に基礎データとして用いる実測値を選定した。つづいて、それらの選定した実測値に基づいて、各物質に対する飽和蒸気圧相関式を作成し、さらに、Pitzer⁽¹⁵⁾の偏心係数 ω を用い

た3変数対応状態原理に基づいて一般化相関式を作成した。

選定した実測値は、Arについて4報^{(2)(16)~(18)}、Krについて3報⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、Xeについて2報⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾、CH₄について1報⁽⁷⁾、C₂H₆について3報^{(21)~(23)}、C₃H₈について3報⁽⁹⁾⁽²¹⁾⁽²⁴⁾、*n*-C₄H₁₀について4報^{(21)(28)~(28)}、*i*-C₄H₁₀について2報⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、N₂について2報⁽²⁾⁽¹⁰⁾、CO₂について2報⁽³¹⁾⁽³²⁾、H₂Sについて3報⁽¹²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾、O₂について3報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽³⁵⁾の論文に報告されている実測値であり、それらの実測値の測定精度は0.02%以内である。

表1 本研究で対象とした物質および物性の実測値に関する従来の研究報告

Substance	Vapor Pressure			Saturated Liquid Density			Saturated Vapor Density			Heat of Vaporization		
	No. of Reports	Temperature range (K)	No. of Data	No. of Reports	Temperature range (K)	No. of Data	No. of Reports	Temperature range (K)	No. of Data	No. of Reports	Temperature range (K)	No. of Data
Ar	13	83.812~150.82	301	12	84.550~150.78	171	3	120.33~150.78	44	1	85.667	3
Kr	6	115.79~209.10	188	6	116.00~209.46	92	2	125.96~209.33	17	1	116.85	3
Xe	5	161.46~289.49	136	4	161.93~273.20	67	1	165.01~270.00	12	0	----	—
CH ₄	12	90.693~190.67	542	17	91.008~190.71	290	7	91.008~190.71	144	2	99.817~188.71	35
C ₂ H ₆	18	89.888~305.35	304	17	91.008~305.37	171	9	184.47~305.37	108	2	184.13~301.35	3
C ₃ H ₈	25	85.458~371.21	330	21	91.008~371.21	272	8	231.11~371.21	109	4	231.082~368.43	45
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	16	134.86~424.16	199	12	135.09~424.16	151	6	272.67~424.16	91	1	272.65	1
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	13	121.65~407.47	153	13	114.01~407.47	156	3	261.32~407.47	66	1	261.43	1
N ₂	11	63.152~126.16	330	10	68.820~125.81	106	1	65.005~126.17	14	2	77.334~124.31	15
CO ₂	9	216.73~304.16	111	7	236.15~304.16	61	7	238.15~304.16	54	0	----	—
H ₂ S	9	187.64~373.15	130	7	190.15~373.15	102	3	277.59~373.15	42	1	212.81	1
O ₂	9	54.355~154.77	545	8	67.005~154.60	181	2	99.039~154.58	46	0	----	—

表2 本研究で対象とした物質の物理的性質

Substance	M	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (kg/m ³)	T_b (K)	T_f (K)	ω	μ (debye)	Ref.
Ar	39.948	150.70	4.8653	533.00	87.288	83.806	-0.002	0	2, 3, 4, 5
Kr	83.800	209.50	5.5202	919.00	119.93	115.77	-0.001	0	3, 4, 5, 6
Xe	131.30	289.74	5.8404	1110.0	165.01	161.36	0.005	0	3, 4, 5
CH ₄	16.043	190.56	4.5992	162.66	111.64	90.693	0.011	0	4, 7
C ₂ H ₆	30.070	305.32	4.8714	204.50	184.56	89.888	0.099	0	4, 8
C ₃ H ₈	44.097	369.83	4.2471	218.50	231.06	85.458	0.152	0.084	4, 9
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58.123	425.12	3.7960	227.85	272.65	134.87	0.200	0.020	4, 8
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58.123	407.81	3.6290	225.50	261.42	113.56	0.184	0.132	4, 8
N ₂	28.010	126.21	3.4000	315.00	77.358	63.152	0.037	0	4, 10
CO ₂	44.010	304.12	7.3753	467.80	185.11	216.59	0.225	0	4, 11
H ₂ S	34.080	373.12	8.9369	346.00	213.51	187.67	0.097	0.970	3, 12
O ₂	32.000	154.60	5.0430	436.16	90.188	54.358	0.022	0	4, 13, 14

これらの実測値に基づき, Wagner⁽²⁾ により提案された式(1)に示す関数形を採用し, まず, 各物質に対して係数 $A \sim E$ の数値を表3に示すように決定した。

$$\ln(P_r) = (Ar + Br^{1.5} + Cr^3 + Dr^6 + Er^9)/T_r \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで, $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ および $r = 1 - T_r$ であり, T : 温度(K), P : 飽和蒸気圧(MPa)である。

各物質に対する表3に示した数値を用いた式(1)による計算値は, 選定した実測値を $\pm 0.15\%$ 以内の偏差で表している。また, 各物質の臨界温度と三重点との温度差により, CO_2 に対して3項, C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および O_2 に対して5項, その他の物質に対して4項でそれぞれ相関されている。表2に示した各物質の偏心係数の値は, 表3に示した係数値と式(1)を用いて定義式(2)により算出した値である。

$$\omega = -\log(P_r)_{T_r=0.7} - 1.000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

つぎに, 式(1)の係数 $A \sim E$ を各物質の臨界定数および偏心係数を用いて, 式(3)~(7)に示すように一般化した。

$$A = -5.93039 - 5.14667\omega \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$B = 1.11086 + 1.22726\omega \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$C = -0.483444 - 10.2310\omega \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$D = -3.59248 + 12.4280\omega \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$E = 7.50796 - 52.7656\omega \quad \dots\dots\dots(7)$$

図1に各物質について選定した実測値と本一般化相関式による計算結果との比較を示す。本一般化相関式は $T_r > 0.4$ の範囲において選定したほとんどの実測値を $\pm 1\%$ 以内の偏差で表しており, 図1に示したように各物質についてその挙動を良好に表している。 C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の低温域に関しては, 他の領域に比べて低温域の実測値の報告例が1報または2報と少なく, その測定精度が悪く, ばらつき

が大きいなどの理由から, 他の物質および他の領域の実測値との連続性を考慮して, 本一般化相関式を作成した。

天然ガスの主成分である CH_4 について, 本一般化相関式は, 信頼性が高いと評価した Kleinrahm-Wagner⁽⁷⁾ の実測値を $T_r > 0.6$ の範囲で $\pm 0.2\%$ 以内の偏差で再現している。 $T_r < 0.5$ の範囲では, 温度の減少にしたがって偏差は増大し, 最大1% ($T_r = 0.48$) に達している。その他の物質については, 本一般化相関式は N_2 , O_2 および H_2S の低温域の一部を除くと, Xe , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ に関しては $\pm 0.5\%$ 以内の偏差で, また Ar , Kr および CO_2 に関しては $\pm 1\%$ 以内の偏差で信頼性が高いと評価した実測値を表している。 N_2 および O_2 に関しては, それぞれの三重点付近で最大で -2% の偏差を示しており, H_2S に関しても, 三重点付近で最大で -4% の偏差を示している。 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ については, $T_r > 0.5$ では偏差が $\pm 0.5\%$ 以内であり, $T_r < 0.5$ では偏差は正側へ増大する傾向を示しているのに対し, それ以外の物質では, $T_r > 0.7$ では最大1%程度の正の偏差を示し, $T_r = 0.7$ を境に温度の減少にともなって偏差は $-1 \sim -2\%$ 程度負側へ増大する傾向を示している。このような偏差の傾向を是正し, さらに推算精度を高め, 特に $T_r < 0.5$ の低温域における精度を向上させるためには, 本研究で用いた偏心係数(第3パラメータ)に加え, 第4パラメータの導入を検討する必要があるものと思われる。

Lee-Kesler⁽³⁶⁾ の一般化相関式と比べて, 本一般化相関式は Ar , Kr および N_2 の低温域の実測値の偏差は多少大きくなっているが, H_2S を除くその他の物質に関してはほぼ全域で推算精度は良くなっており, 特

表3 各物質に対する式(1)の係数値

Substance	A	B	C	D	E
Ar	-5.91151	1.14082	-0.777646	-1.65271	- - -
Kr	-5.93732	1.18591	-0.819537	-2.00036	- - -
Xe	-5.95108	1.17099	-0.960835	-0.561316	- - -
CH_4	-6.01559	1.20671	-0.850997	-1.26954	- - -
C_2H_6	-6.44697	1.24232	-1.49738	-2.04311	0.992601
C_3H_8	-6.72132	1.32262	-2.11497	-1.46650	-0.434486
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-7.02864	1.51146	-2.71204	-0.886982	-0.426965
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-6.81944	1.18994	-2.09520	-2.31336	- - -
N_2	-6.10776	1.16422	-1.09716	-1.73733	- - -
CO_2	-6.98083	1.25386	-3.19430	- - -	- - -
H_2S	-6.29799	0.965205	-1.33358	-2.64196	- - -
O_2	-6.03324	1.14378	-0.887294	-1.95788	1.43895

図1 各物質に対する飽和蒸気圧の選定した実測値と本一般化相関式との比較

に CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の低温域の実測値の挙動を良く表している。Gomez-Nieto と Thodos⁽³⁷⁾ の一般化相関式は、極性の影響も考慮して作成されているが、各物質に対する推算精度は本一般化相関式と同程度であり、極性物質である H_2S に対する推算精度も同様である。Zia-Thodos⁽³⁸⁾ の一般化相関式は、炭化水素に基づいて作成されており、 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ に関しては、本一般化相関式と同程度の精度であるが、その他の物質に関しては、本一般化相関式のほうが推算精度は良くなっている。Ashizawa ら⁽³⁹⁾ の一般化相関式と比べて、本一般化相関式は Ar, Kr および N_2 の低温域の実測値の偏差は多少大きくなっているが、その他の物質に関しては、実測値の偏差は小さく、特に低温域の実測値に対する推算精度が向上している。

本一般化相関式の信頼性を確認するために、公表されている実測値が豊富にあり、極性物質である R 22 ($T_c=369.30\text{ K}$, $P_c=4.990\text{ MPa}$, $\rho_c=515\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\omega=0.221$, $\mu=1.42\text{ debye}$) および偏心係数の大きい R 114 ($T_c=418.75\text{ K}$, $P_c=3.252\text{ MPa}$, $\rho_c=581.8\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\omega=0.252$, $\mu=0.5\text{ debye}$) について実測値との比較を行った。例として、図 2 に R 114 について本一般化相関式に対する実測値および従来の一般化相関式の偏差図を示す。本一般化相関式は、R 22 に関しては $\pm 0.3\%$ 以内の偏差で、R 114 に関しては $\pm 0.5\%$ 以内の偏差で、それぞれ実測値を再現しており、従来の一般化相関式より推算精度は向上している。

4. 飽和液体密度の一般化相関式の作成

飽和蒸気圧の場合と同様の手法により、飽和液体密

図 2 R114 の飽和蒸気圧の実測値の本一般化相関式からの偏差

度の一般化相関式を作成した。選定した実測値は、Ar について 4 報^{(40)~(43)}, Kr について 1 報⁽⁸⁾, Xe について 1 報⁽⁴⁴⁾, CH_4 について 5 報^{(7)(41)(45)~(47)}, C_2H_6 について 5 報⁽⁴¹⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾, C_3H_8 について 8 報^{(9)(41)(45)(46)(48)~(51)}, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ について 5 報⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ について 6 報⁽⁴¹⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵³⁾, N_2 について 5 報^{(10)(41)~(43)(45)}, CO_2 について 3 報⁽³²⁾⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾, H_2S について 3 報⁽¹²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾, O_2 について 2 報⁽¹³⁾⁽⁵⁶⁾ の論文に報告されている実測値であり、それらの測定精度は 0.2% 以内である。これらの実測値に基づき、式(8)に示す関数形を採用し、まず、各物質に対して指数 f, g および係数 F, G の数値を表 4 に示すように決定した。

$$\rho'_r = 1 + F(1 - T_r)^f + G(1 - T_r)^g \quad \cdots \cdots (8)$$

ここで、 $T_r = T/T_c$ および $\rho'_r = \rho'/\rho_c$ であり、 T : 温度(K), ρ' : 飽和液体密度(kg/m^3)である。

表 4 に示した各物質に対する数値を用いた式(8)による計算値は、選定した実測値を 0.2% 以内の偏差で表している。

つぎに、式(8)の指数 f, g および係数 F, G を各物質の臨界定数および偏心係数を用いて、式(9)~(12)に示すように一般化した。

$$f = 0.368 \quad \cdots \cdots (9)$$

$$g = 1.00318 + 2.36351\omega \quad \cdots \cdots (10)$$

$$F = 1.93804 + 2.16517\omega - 3.66157\omega^2 \quad \cdots \cdots (11)$$

$$G = 0.446079 + 0.409056\omega \quad \cdots \cdots (12)$$

図 3 に各物質について選定した実測値と本一般化相関式による計算結果との比較を示す。本一般化相関式は三重点から臨界点までの範囲において選定したほとんどの実測値を $\pm 1\%$ 以内の偏差で表しており、図 3 に示したように各物質についてその挙動を良好に表している。

表 4 各物質に対する式(8)の指数および係数値

Substance	F	f	G	g
Ar	2.06322	0.377026	0.390477	1.26916
Kr	2.14723	0.393936	0.340965	1.51824
Xe	1.60824	0.368000	0.814970	0.635624
CH_4	1.75747	0.349253	0.633820	0.827221
C_2H_6	2.09923	0.363271	0.525601	1.27450
C_3H_8	2.26283	0.375853	0.465083	1.64751
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	2.16214	0.361779	0.551980	1.28609
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	2.27151	0.375483	0.479877	1.68322
N_2	1.80922	0.357133	0.614092	0.860660
CO_2	2.29458	0.378695	0.602697	1.53736
H_2S	2.06202	0.376203	0.535137	0.912248
O_2	1.94660	0.365808	0.522402	1.05213

天然ガスの主成分である CH_4 について、本一般化相関式は信頼性が高いと評価した 5 報^{(7)(41)(45)~(47)} の実測値を $\pm 0.2\%$ 以内の偏差で再現している。その他の物質については、本一般化相関式は、信頼性が高いと評価した実測値を Ar, Kr, Xe, N_2 , CO_2 および H_2S に関しては $\pm 1\%$ 以内の偏差で、 C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および O_2 に関しては、 $\pm 0.3\%$ 以内の偏差で再現している。また、各物質の偏差の傾向を比較すると、Ar, Kr および Xe は正の偏差を示し、 N_2 は負の偏差を示し、 CO_2 , H_2S および O_2 は臨界域から低温にかけて偏差は負から正へと変わる傾向がある。

Lu ら⁽⁵⁷⁾ の一般化相関式と比べ、本一般化相関式は Ar および N_2 に関しては多少偏差は大きくなっているが、その他の物質に関しては、推算精度は 1% 程度向上している。Hankinson-Thomson⁽⁵⁸⁾ の一般化相関式は 10 定数式で本一般化相関式の 2 定数式と比べ複雑であるが、その推算精度は本一般化相関式とほぼ同程度である。Campbell-Thodos⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾ の一般化相関式と比較し、本一般化相関式は、 H_2S を除く物質に関しては 1% 程度推算精度が向上しており、特に低温域の実測値を良く表している。 H_2S に関しては、Campbell-Thodos⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾ の式は極性の影響も考慮しているので、推算精度は良くなっている。また、Xe, CO_2 および H_2S に関しては、上記の四つの一般化相関式と比べ、本一般化相関式は最も平均的にそれらの物質の実測値の挙動を表している。

飽和蒸気圧の場合と同様に、本一般化相関式の信頼性を確認するために、R 22 および R 114 について実測値との比較を行った。例として、図 4 に R 114 について本一般化相関式に対する実測値および従来の一般化相関式の偏差図を示す。本一般化相関式は、R 22 に関

しては $\pm 0.7\%$ 以内の偏差で、R 114 に関しては 0.3% 以内の偏差で、それぞれ実測値を再現している。従来の一般化相関式と比べ、Hankinson-Thomson⁽⁵⁸⁾ の式とは同程度の推算精度であるが、Lu ら⁽⁵⁷⁾ および Campbell-Thodos⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾ の式より推算精度は向上している。

5. 飽和蒸気密度の一般化相関式の作成

飽和蒸気圧および飽和液体密度の場合と同様の手法により、飽和蒸気密度の一般化相関式を作成した。選定した実測値は、Ar について 3 報⁽⁴⁰⁾⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾, Kr について 2 報⁽⁶⁾⁽⁷²⁾, Xe について 1 報⁽⁷³⁾, CH_4 について 1 報⁽⁷⁾, C_2H_6 について 2 報⁽⁴⁸⁾⁽⁷⁴⁾, C_3H_8 について 3 報⁽⁹⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁷⁵⁾, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ について 2 報⁽⁴⁸⁾⁽⁵²⁾, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ について 2 報⁽⁴⁸⁾⁽⁵³⁾, N_2 について 1 報⁽⁷⁶⁾, CO_2 について 3 報⁽²⁵⁾⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾, H_2S について 1 報⁽³³⁾, O_2 について 2 報⁽¹³⁾⁽⁵⁶⁾ の論文に報告されている実測値であり、それらの測定精度は 0.2% 以内である。これらの実測値に基づき、式(13)に示す Thompson-Sullivan⁽⁶¹⁾ により提案された関数形を採用し、まず、各物質に対して指数 h および i の数値を表 5 に示すように決定した。

$$\rho_r^* = \{1 - (1 - P_r)^h\}^{1/i} \quad \dots\dots\dots (13)$$

表 5 各物質に対する式(13)の指数値

Substance	h	i	Substance	h	i
Ar	0.346404	1.08432	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.291450	1.09971
Kr	0.337857	1.08970	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.325082	1.06907
Xe	0.333552	1.09305	N_2	0.330287	1.09033
CH_4	0.323408	1.09908	CO_2	0.335504	1.05760
C_2H_6	0.336645	1.07343	H_2S	0.339247	1.08283
C_3H_8	0.337710	1.06098	O_2	0.334983	1.08877

図 3 各物質に対する飽和液体密度の選定した実測値と本一般化相関式との比較

図 4 R 114 の飽和液体密度の実測値の本一般化相関式からの偏差

ここで、 $P_r = P/P_c$ および $\rho_r = \rho/\rho_c$ であり、 P ：飽和蒸気圧 (MPa)、 ρ ：飽和蒸気密度 (kg/m^3) である。なお、 P_r には本研究で作成した飽和蒸気圧の一般化相関式を用いた。

表5に示した各物質に対する数値を用いた式(13)による計算値は、選定した実測値を $\pm 1\%$ 以内の偏差で表している。

つぎに、式(13)の指数 h および i を各物質の臨界定数および偏心係数を用いて、式(14)、(15)に示すように一般化した。

$$h = 0.335 \dots \dots \dots (14)$$

$$i = 1.09340 - 0.173961\omega \dots \dots \dots (15)$$

図5に各物質について選定した実測値と本一般化相関式による計算結果との比較を示す。なお図5では密度 ρ のかわりに比体積 $v = 1/\rho$ と温度 T の逆数の関係を示した。本一般化相関式は $T_r > 0.5$ の範囲において選定したほとんどの実測値を $\pm 2\%$ 以内の偏差で表しており、図5に示したように各物質についてその挙動を良好に表している。また、全物質について、偏差の傾向はほぼ同じであり、温度に対して $-2 \sim 2\%$ の間で偏差はうねる傾向があり、臨界域では負の偏差を示し、低温になるにしたがい偏差は正になり、さらに低温になると偏差は負側へ増大する傾向がある。

Bradford-Thodos⁽⁶²⁾ の一般化相関式は、低温域で偏差が増大する傾向があり、Krupski-Eselev⁽⁶³⁾ の一般化相関式は、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および CO_2 の実測値と良く一致しているが、その他の物質に関しては、その偏差は本一般化相関式からの偏差よりも大きくなっている。Thompson-Sullivan⁽⁶¹⁾、Barile-Thodos⁽⁶⁴⁾ および Edwards-Thodos⁽⁶⁵⁾ の一般化相関式については、本一般化相関式とほぼ同程度の精度

である。また、関数形のちがいにより、Barile-Thodos⁽⁶⁴⁾ および Edwards-Thodos⁽⁶⁵⁾ の式は、比較的低温域の実測値を良く表しているが、臨界域では実測値の偏差は大きくなっているのに対し、Thompson-Sullivan⁽⁶¹⁾ の式および本一般化相関式は関数形が同じこともあり、平均的に実測値の挙動を良く表している。

6. クラペイロンの式による蒸発熱の推算

本研究では、対象とした12種類の物質に対して、作成した飽和蒸気圧、飽和液体密度および飽和蒸気密度の一般化相関式を用いて、以下に示すクラペイロンの式により蒸発熱の推算を行った。

$$\gamma = T \frac{dP}{dT} (1/\rho'' - 1/\rho') \dots \dots \dots (16)$$

ここで、 γ ：蒸発熱 (kJ/kg)、 T ：(K)、 dP/dT ：飽和蒸気圧の温度に対する微分量 (kPa/K)、 ρ' ：飽和液体密度 (kg/m^3) および ρ'' ：飽和蒸気密度 (kg/m^3) である。

図6に、各物質の実測値とクラペイロンの式(16)より求めた計算値との比較を示す。式(16)は $T_r > 0.5$ の範囲のほとんどの実測値を $\pm 2\%$ 以内の偏差で表しており、図6に示したようにその挙動を比較的良好に表している。

Watson⁽⁶⁶⁾、Viswanath-Kuloor⁽⁶⁷⁾ および Fish-Lielmezs⁽⁶⁸⁾ の一般化相関式の推算精度は、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ および $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ については式(16)とほぼ同程度であるが、その他の物質については式(16)のほうの推算精度は良くなっている。Sivaramanら⁽⁶⁹⁾ の一般化相関式については、臨界域にかけて偏差が正側へ大きく増大する傾向があり、推算精度はかなり悪く

図5 各物質に対する飽和蒸気密度の選定した実測値と本一般化相関式との比較

図6 各物質に対する蒸発熱の実測値と式(16)との比較

なっている。このことは、Sivaraman ら⁽⁶⁹⁾の式は石炭の成分物質である分子量の大きい物質を対象として作成されているためであると考えられる。

7. 結 論

本研究で作成した飽和状態における熱力学性質の一般化相関式は、飽和蒸気圧については $T_r > 0.4$ の範囲の実測値を $\pm 1\%$ 以内の偏差で、飽和液体密度についてはほぼ三重点から臨界点までの範囲の実測値を 1% 以内の偏差で、飽和蒸気密度については $T_r > 0.5$ の範囲の実測値を $\pm 2\%$ 以内の偏差でそれぞれ再現可能である。さらに、飽和蒸気圧および飽和液体密度の一般化相関式については、R 22 および R 114 について比較を行い、その信頼性を確認した。また、蒸発熱に関しては、クラペイロンの式により推算を行い、 $T_r > 0.5$ の範囲の実測値を $\pm 2\%$ 以内の偏差で再現可能であることを明らかにした。

文 献

- (1) 増川, 修士論文, 慶応義塾大学, (1991).
- (2) Wagner, W., *Cryogenics*, **13-18** (1973), 470.
- (3) Mathews, J. F., *Chem. Rev.*, **72** (1972), 71.
- (4) Ambrose, D., 'Vapor-Liquid Critical Properties', *NPL Rep. Chem.*, **107** (1980).
- (5) Rabinovich, V. A., ほか 3 名, 'Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon', National Standard Reference Data Service of the USSR, *A Ser. Property Tables*, **10** (1988).
- (6) Theeuwes, F. and Bearman, R., *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970), 179.
- (7) Kleinrahm, R. and Wagner, W., *J. Chem. Thermodyn.*, **18** (1986), 739.
- (8) Shelomentsev, A. M. and Golik, N. N., *Inzh. Fiz. Zh.*, **53-4** (1987), 678.
- (9) Thomas, R. H. P. and Harrison, R. H., *J. Chem. Eng. Data*, **27** (1982), 1.
- (10) Weber, L. A., *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970), 839.
- (11) Moldover, M. R., *J. Chem. Phys.*, **61-5** (1974), 1766.
- (12) Cubitt, A. G., ほか 5 名, *J. Chem. Thermodyn.*, **19-7** (1987), 703.
- (13) Weber, L. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **74A** (1970), 93.
- (14) Wagner, W., ほか 2 名, *J. Chem. Thermodyn.*, **8-11** (1976), 1049.
- (15) Pitzer, K. S., ほか 4 名, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 3433.
- (16) Flubacher, P., ほか 2 名, *Proc. Phys. Soc.*, **78** (1961), 1449.
- (17) Chen, H. H., ほか 2 名, *Can. J. Phys.*, **49** (1971), 1569.
- (18) Chen, H. H., ほか 2 名, *J. Chem. Thermodyn.*, **7-2** (1975), 191.
- (19) Beaumont, R. H., ほか 2 名, *Proc. Phys. Soc.*, **78** (1961), 1462.
- (20) Theeuwes, F. and Bearman, R., *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970), 507.
- (21) Carruth, G. F. and Kobayashi, R., *J. Chem. Eng. Data*, **18-2** (1973), 115.
- (22) Douslin, D. R. and Harrison, R. H., *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973), 491.
- (23) Straty, G. C. and Tsumura, R., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **80A** (1976), 35.
- (24) Kemp, J. D. and Egan, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 1521.
- (25) Kholodov, E. P., ほか 2 名, *Teploenergetika*, **19-4** (1972), 84.
- (26) Aston, J. G. and Messerly, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 1917.
- (27) Kratzke, H., ほか 2 名, *J. Chem. Thermodyn.*, **14-12** (1982), 1175.
- (28) Holldorf, H. and Knapp, H., *Fluid Phase Equilib.*, **40** (1988), 113.
- (29) Aston, J. G., ほか 2 名, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 2059.
- (30) Waxman, M. and Gallagher, J. S., *J. Chem. Eng. Data*, **28** (1983), 224.
- (31) Fernandez, F. E. and DeL Rio, F., *J. Chem. Thermodyn.*, **16-5** (1984), 469.
- (32) Holste, J. C., ほか 8 名, *J. Chem. Thermodyn.*, **19** (1987), 1233.
- (33) Reamer, H. H., ほか 2 名, *Ind. Eng. Chem.*, **42** (1950), 140.
- (34) Clarke, E. C. W. and Glew, D. N., *Can. J. Chem.*, **48-5** (1970), 764.
- (35) Hoge, H. J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44** (1950), 321.
- (36) Lee, B. I. and Kesler, M. G., *AIChE J.*, **21-3** (1975), 510.
- (37) Gomez-Nieto, M. and Thodos, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **55** (1977), 445.
- (38) Zia, T. and Thodos, G., *Chem. Eng. J.*, **16** (1978), 41.
- (39) Ashizawa, M., ほか 3 名, *JSME Int. J.*, Ser. II, **31-3** (1988), 565.
- (40) Verbeke, O. B., ほか 3 名, *J. Phys. Chem.*, **73-12** (1969), 4076.
- (41) Pan, W. P., ほか 2 名, *AIChE J.*, **21-2** (1975), 283.
- (42) Haynes, W. M., *Cryogenics*, **18** (1978), 621.
- (43) Albuquerque, G. M. N., ほか 3 名, *Cryogenics*, **20** (1980), 601.
- (44) Theeuwes, F. and Bearman, R., *J. Chem. Thermodyn.*, **2** (1970), 507.
- (45) Rodosevich, J. B. and Miller, R. C., *AIChE J.*, **19** (1973), 729.
- (46) McClune, C. R., *Cryogenics*, **16** (1976), 289.
- (47) Haynes, W. M., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **47-10** (1976), 1237.
- (48) Sliwinski, P. Z., *Z. Phys. Chem.*, **63** (1969), 263.
- (49) Haynes, W. M. and Hiza, M. J., *J. Chem. Thermodyn.*, **9** (1977), 179.
- (50) Ely, J. F. and Kobayashi, R., *J. Chem. Eng. Data*, **23** (1978), 221.
- (51) 上西・ほか 2 名, 石油学会誌, **31-5** (1988), 433.
- (52) Das, T. R., ほか 2 名, *J. Chem. Eng. Data*, **18-3** (1973), 244.
- (53) Das, T. R., ほか 2 名, *J. Chem. Eng. Data*, **18-3** (1973), 253.
- (54) Cook, D., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **219** (1953), 245.
- (55) Vukalovich, M. P., ほか 2 名, *Teploenergetika*, **17-12** (1970), 59.
- (56) Penttermann, W. and Wagner, W., *J. Chem. Thermodyn.*, **10-12** (1978), 1161.
- (57) Lu, B. C. Y., ほか 3 名, *J. Chem. Eng. Data*, **18-3** (1973), 241.
- (58) Hankinson, R. W. and Thomson, G. H., *Hydrocarbon Proc.*, (1979), 277.
- (59) Campbell, S. W. and Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data*, **30**

- (1985), 102.
- (60) Campbell, S. W. and Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23** (1984), 500.
- (61) Thompson, P. A. and Sullivan, D. A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18-1 (1979), 1.
- (62) Bradford, M. L. and Thodos, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **43** (1968), 277.
- (63) Krupski, N. P. and Eselev, M. B., *Inzh. Fiz. Zh.*, 50-3 (1986), 487.
- (64) Barile, R. G. and Thodos, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **43** (1965), 137.
- (65) Edwards, M. N. B. and Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data*, **19**-1 (1974), 14.
- (66) Watson, K. M., *Ind. Eng. Chem.*, 35-4 (1943), 398.
- (67) Viswanath, D. S. and Kuloor, N. R., *Can. J. Chem. Eng.*, **45** (1967), 29.
- (68) Fish, L. W. and Lielmezs, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14-3 (1975), 248.
- (69) Sivaraman, A., ほか 2 名, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23** (1984), 97.
- (70) Michels, A., ほか 2 名, *Physica*, **24** (1958), 659.
- (71) Shavandrin, A. M., *Deposited Doc.*, VINITI (1975), 19.
- (72) Mathias, E., ほか 2 名, *Physica*, 4-1 (1937), 1200.
- (73) Streett, W. B. and Sagan, L. S., *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973), 633.
- (74) Eubank, P. T., *Adv. Cryog. Eng.*, **17** (1972), 270.
- (75) Das, T. R. and Eubank, P. T., *Adv. Cryog. Eng.*, **18** (1973), 208.
- (76) Wagner, W., *Cryogenics*, **12** (1972), 214.