

JAERI - M  
93-029

水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素及びメタンの  
熱物性値推算パッケージ

1993年3月

羽田 一彦

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 株式会社原子力資料サービス

水素，一酸化炭素，二酸化炭素及びメタンの  
熱物性値推算パッケージ

日本原子力研究所大洗研究所高温工学試験研究炉開発部

羽田 一彦

(1993年1月26日受理)

水素，一酸化炭素，二酸化炭素及びメタンの熱物性値推算パッケージを，公開文献に提案されている理論式や実験式を検討し，選定することにより構築した。熱物性値としては，密度，定圧比熱，粘性係数及び熱伝導率を対象とした。

選定した推算式は次のとおりである。

- (1) 密度については，Peng-Robinson-Redlich-Kwong の状態方程式，
- (2) 定圧比熱については，van der Waals の状態方程式に熱力学的な関係式を適用して求めた式，並びに，
- (3) 粘性係数及び熱伝導率については，Thodosらが開発した次元解析法を適用した一般化関係式。

これらの選定推算式を試験データや選定値集の値と比較した結果，比熱以外の密度，粘性係数及び熱伝導率の推算式の精度は，工学的に十分許容される範囲内にあることが明らかになった。

Thermal Property Correlation Package  
of Hydrogen, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Methane

Kazuhiko HADA

Department of HTTR Project  
Oarai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received January 26, 1993)

A thermophysical property correlation package of hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and methane has been constructed from a critical evaluation of theoretical or empirical correlations available in the literature. The properties include density, isobaric specific heat, viscosity and thermal conductivity.

Selected package correlations are summarized below:

- (1) For density, Peng-Robinson-Redlich-Kwong equation of state,
- (2) for specific heat, an expression from thermodynamic theory with the van der Waals equation of state and
- (3) for viscosity and thermal conductivity, generalized relationships by the use of dimensional analysis that were developed by G. Thodos group.

From a comparative evaluation of the package correlations with measurements and selected values available, it has been concluded that except for specific heat these correlations are predictable with an acceptable accuracy.

Keywords: Thermal Property, Hydrogen, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Methane, Density, Specific Heat, Viscosity, Thermal Conductivity

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 熱物性値推算式の選定 .....	2
2.1 密 度 .....	3
2.1.1 推算式の概要 .....	3
2.1.2 推算式の選定 .....	5
2.2 定圧比熱 .....	8
2.2.1 推算式の概要 .....	8
2.2.2 推算式の選定 .....	11
2.3 粘性係数 .....	14
2.3.1 推算式の概要 .....	14
2.3.2 推算式の選定 .....	18
2.4 熱伝導率 .....	20
2.4.1 推算式の概要 .....	20
2.4.2 推算式の選定 .....	23
3. 推算式の選定値との比較評価 .....	28
3.1 選定値集の概要と比較評価用の選定 .....	28
3.2 比較評価 .....	30
4. 熱物性値線図 .....	61
5. ま と め .....	74
謝 辞 .....	79
参考文献 .....	80
付録1 選定した熱物性値推算式の計算例 .....	83
付録2 飽和温度及び圧力 .....	92
付録3 ワルガフチックの便覧を中心とした、選定推算式の選定値との比較評価 .....	94
付録4 比熱比 $\kappa$ の推算について .....	98

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Selection of Thermal Property Correlations .....	2
2.1 Density .....	3
2.1.1 Review of Correlations .....	3
2.1.2 Selection .....	5
2.2 Isobaric Specific Heat .....	8
2.2.1 Review of Correlations .....	8
2.2.2 Selection .....	11
2.3 Viscosity .....	14
2.3.1 Review of Correlations .....	14
2.3.2 Selection .....	18
2.4 Thermal Conductivity .....	20
2.4.1 Review of Correlations .....	20
2.4.2 Selection .....	23
3. Comparative Evaluation of Selected Correlations with Selected Values .....	28
3.1 Review of Selected Value Handbooks and Their Selection for the Evaluation .....	28
3.2 Comparative Evaluation .....	30
4. Thermal Property Diagram .....	61
5. Summary .....	74
Acknowledgement .....	79
References .....	80
Appendix 1 Calculation of Thermal Property Values by Use of Selected Correlations .....	83
Appendix 2 Saturated Temperature and Pressure .....	92
Appendix 3 Comparative Evaluation of Selected Correlations with Selected Values with Focusing on Vargaftik's Handbook ..	94
Appendix 4 Estimation of Specific Heat Ratio $\kappa$ .....	98

## 使用記号

$C_p$	: 定圧比熱
$C_p^0$	: 理想気体状態での定圧比熱
$M$	: 分子量
$P$	: 圧力
$P_c$	: 臨界圧力
$P_r$	: 対臨界圧力 (擬臨界圧力ともいう) ( $= P / P_c$ )
$P_{v,p}$	: 蒸気圧
$R$	: 一般気体定数
$T$	: 温度
$T_b$	: 標準沸点温度
$T_c$	: 臨界温度
$T_r$	: 対臨界温度 ( $= T / T_c$ )
$V$	: モル体積
$V_c$	: 臨界モル体積
$V_r$	: 対臨界体積 ( $= V / V_c$ )
$Z$	: 圧縮係数

## ギリシャ文字

$\kappa$	: 比熱比
$\lambda$	: 熱伝導率
$\lambda^*$	: 常圧での熱伝導率
$\mu$	: 粘性係数
$\mu^*$	: 常圧での粘性係数
$\rho$	: 密度
$\rho_c$	: 臨界密度
$\rho_r$	: 対臨界密度 ( $= \rho / \rho_c$ )
$\omega$	: 偏心因子

# 1. ま え が き

鹿島灘に望む豊かな自然に囲まれた大洗の地で建設が進む高温工学試験研究炉（HTTR）は、日本が世界の先陣に立って開発を進めている高温核熱利用を実証することをメインテーマのひとつとする試験研究用の高温ガス炉である。現在、全地球的な規模で深刻な問題となっている地球温暖化や酸性雨等の環境問題は、熱エネルギーを作り出すため化石燃料を燃焼させたときに、多量の炭酸ガス、硫黄化合物等の公害ガスが排出されるのが主たる原因である。高温核熱利用は、高温ガス炉により、これらの公害ガスを排出することなく約 950℃という高温の熱エネルギーを作り出し、この高温の熱エネルギーを化学工業、発電等の熱源として利用しようとする画期的な技術である。

高温核熱利用として最も有望視されているのが、水蒸気改質による水素／メタノール製造である。これは、天然ガス等の軽質炭化水素資源あるいは石炭をガス化して生成されるメタンに水蒸気を加え、高温核熱により改質反応を生じさせて水素と一酸化炭素、二酸化炭素を生成し、これから二次エネルギー源あるいは化学品等の製造原料として重要な水素及びメタノールを製造する。この製造プロセス自体は、化石燃料を熱源として化学工業分野で十分実績があり、従って、水蒸気改質器等の要素技術は確立しているといえる。

しかし、高温ガス炉にこの水素／メタノール製造システムを接続すると、新たに解決すべき重要な課題がいくつか浮かび上がってきた。そのうちの 하나가、水蒸気改質による水素／メタノール製造システムを高温ガス炉に接続した全体システムが事故時あるいは起動・停止時どのような挙動を示すかを正確に表現できる過渡挙動解析手法を開発することである。そこで、著者らは、著者が既に開発したHTTR本体の過渡挙動解析手法<sup>(1), (2)</sup>に基づいて、全体システムの過渡挙動解析手法の開発を進めている。

過渡挙動を正確に解析するためには、そのシステムの動作流体の密度、比熱、熱伝導率等の熱物性値を正確に推算できることが大前提であることは論をまたない。水蒸気改質による水素／メタノール製造システムでは、その動作流体は、原料であるメタンと水蒸気、並びに、改質により生成する水素、一酸化炭素及び二酸化炭素、更にはメタノールが複雑に混合している。これらの物質のなかで水蒸気の熱物性値推算法は、国際的に認められている方法が既に確立している<sup>(3)</sup>。しかし、メタン、水素等については、種々の熱物性値推算法が提案されてはいるものの国際的に認められるには至っていない。また、化学工業分野で水蒸気改質器プラントの設計にどのような推算式を用いているかは企業のknow-howに属するため、この推算式を公に知ることは非常に困難である。

そこで、著者は、本システムの心臓部となっている水蒸気改質器の動作流体である水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンについて、設計上並びに過渡解析上重要な熱物性である密度、定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率の推算式を文献調査に基づいて選定し、これを実測データ等と比較し、信頼性を評価した。



## 2. 熱物性値推算式の選定

プラントの過渡挙動解析コードに組込む熱物性値推算式は、最低限次の条件を満たすことが要求される。

- ① 推算値の信頼性が高い。
- ② 計算時間が短い。
- ③ 推算に必要な入力データ量が少なく、計算機上で占める記憶領域が少ない。

これまで、推算式は、上記①を第1目標に開発が進められてきており、この目標を達成するために推算式の項数を多くしたり、膨大な数表や線図から係数値を求めるように工夫されたものが多かった。これら推算式の開発の流れを展望してみると、1950年代頃までは理論に基き係数を実測データに合うように補正したり、あるいは、対応状態原理や次元解析といった方法を用いて物質に依らない統一した熱物性値推算式が数多く提案されてきた。これは、特に高圧、高温での測定方法がなかったり、あったとしても測定精度が悪いことなどから、信頼性の高い実測データのある物質が多くなかったため、実測データのない物質への拡張をめざしたためと思われる。一方、近年は、実測データが増え熱物性データベースが充実してきたため、物質ごとに推算式が提案されている場合が多い。近年提案されている推算式を調査してみると、水蒸気改質システムで対象としている水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンに限っても、熱力学物性値(Thermodynamic properties)と輸送係数(Transport properties)の全ての熱物性値に対して推算式が関数形で与えられているわけではない。数表あるいは線図として与えられている場合もある。また、温度・圧力の適用が狭い場合もある。

当然のことながら、最近提案された熱物性値推算式の方が信頼性がより高く、これらの推算式を採用するのが望ましいが、全ての熱物性値について関数形で与えられているわけではないこと、並びに、全ての物質、全ての熱物性値についてそれぞれ異なる推算式を用いることは混合気体の熱物性値推算に当たって混乱を招くこと、さらには、入力ミスの確率が高くなるだけでなく入力領域をより多くとることになるので、ここでは採用しないこととした。代わりに、統一型式で記述され、上述①～③を満たす推算式を選定することを基本方針とし、選定した推算式を最近提案されている推算式あるいは選定値(Selected values)と呼ばれる推薦値と比較し、その信頼性を評価することとした。本章では、まず、これまでどのような形式の熱物性値推算式が提案されてきたかを簡単にレビューし、文献等<sup>(4)・(5)・(6)・(7)</sup>で検討されている信頼性の評価結果を参考にし、上記①～③の条件に照らして推算式を選定する。そして、次章で、選定推算式について、最近提案されている推算式あるいは選定値と比較し、信頼性を評価する。

なお、これらの選定した熱物性値推算式中の各パラメータ、定数が具体的にどのような数値になっているかを明らかにするため、計算例を付録1に示した。

## 2.1 密度

### 2.1.1 推算式の概要

密度  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] は、モル体積（分子容積）  $V$  [cm<sup>3</sup>/g-mol] と次の関係にある。

$$\rho = \frac{M}{V} \quad \dots\dots\dots (2.1.1)$$

ここで、 $M$  は、分子量 [g/g-mol] である。

理想気体の圧力-モル体積-温度 ( $P-V-T$ ) 関係はよく知られているように次式で表すことができるが、一般の実在気体は、この関係からずれるため、補正が必要である。

$$P V = R T \quad \dots\dots\dots (2.1.2)$$

ここで、 $R$  : 一般気体定数 = 82.0568 [cm<sup>3</sup> · atm/g-mol · K]。

補正の方法としては、分子間引力等を考慮して上式を修正した  $P-V-T$  関係を得る方法と、上式に圧縮係数と呼ばれる補正係数を導入する 2 方法がある。

#### (1) $P-V-T$ 関係の修正 (状態方程式)

数多くの研究者が、実在気体の特質を考慮して理想気体の法則を修正し、解析的な  $P-V-T$  関係式を提案している。この中で最も有名であり、かつその後の研究の源流となっているのが van der Waals が提案した関係式 (状態方程式) である。その後、Redlich と Kwong を始め、何人もの研究者がこの van der Waals 式の改良式を提案し、さらなる改良式がまた提案されるといった具合に改良につぐ改良が加えられてきた。

van der Waals 式を起源とするこのような流れと異なった解析的な方法が、BWR (Benedict-Webb-Rubin) 式に代表される多項式近似による方法である。

これらの代表的な状態方程式を次に示す。

##### ① van der Waals 式

van der Waals は、気体の圧力は実際には分子間引力の分だけ減少して計測されるので理想気体式の  $P$  を  $P + a/V^2$  に修正し、さらに、気体の体積は分子自身の占める体積分だけ少ないので  $V$  を  $V - b$  と修正し、次の式を得、1873年に発表した<sup>(8)</sup>。

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = R T \quad \dots\dots\dots (2.1.3)$$

即ち、

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \dots\dots\dots (2.1.4)$$

ここで、

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \dots\dots\dots (2.1.5)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \dots\dots\dots (2.1.6)$$

T<sub>c</sub>及びP<sub>c</sub>は各々臨界温度及び臨界圧力である。この van der Waals式は、用いている物性パラメータがT<sub>c</sub>及びP<sub>c</sub>の2つ、即ち、2パラメータ型の状態方程式 (two-parameter equation of state)である。推算精度はその後提案されている解析式に比べれば劣るが、実在気体の挙動を解析的に表現する方法として簡潔であることから、しばしば用いられる。

② Redlich-Kwong 式とその改良

van der Waals式の推算精度を向上させるため、分子間引力による補正を表わす a/V<sup>2</sup>の項に改良を加えた状態方程式がその後種々提案されてきている。この中で最も有名な式が、1949年に Redlichと Kwong が提案した次に示す状態方程式である<sup>(9)</sup>。

$$\left[ P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right] (V-b) = RT \dots\dots\dots (2.1.7)$$

ここで、

$$a = \frac{\Omega_a \cdot R^2 \cdot T_c^{2.5}}{P_c} \dots\dots\dots (2.1.8)$$

$$b = \frac{\Omega_b \cdot R \cdot T_c}{P_c} \dots\dots\dots (2.1.9)$$

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} \dots\dots\dots (2.1.10)$$

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3}-1}{3} \dots\dots\dots (2.1.11)$$

この Redlich-Kwong式の精度をさらに向上させるための改良式が数多く提案されている。それらの方法は、定数 a 及び b に温度依存性を持たせるとともに偏心因子 ω を導入する方法と、圧縮係数 z を用いてこの値を補正する方法とに大別される。圧縮係数を補正する方法は、Redlich-Kwong 式による P, V, T の値から後述する式 (2.1.15) により求まる z の値を z<sub>RK</sub> とおくと

$$z = z_{RK} + \Delta z$$

と表わし、この Δz を対臨界温度 T<sub>r</sub> (= T/T<sub>c</sub>) 及び対臨界圧力 P<sub>r</sub> (= P/P<sub>c</sub>)、さらには ω の関数として表わす。この関数が複雑なため、この方法は実用的でない。

偏心因子 ω を導入する方法として有名なものが、PengとRobinsonにより提案された次式であり<sup>(10)</sup>、これを Peng-Robinson-Redlich-Kwong式と称している。

$$\left[ P + \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \right] (V-b) = RT \dots\dots\dots (2.1.12)$$

即ち,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V+b)} \quad \dots\dots\dots (2.1.13)$$

$a(T)$ 及び $b$ の値の詳細は後に示す。

### ③ BWR式

Benedict, WebbとRubinは1940年に, 次に示す $P - \rho$  (分子密度) -  $T$ 関係式を提案した<sup>(11)</sup>。

$$P = RT\rho + \left[ B_0 RT + A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right] \rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 \\ + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad \dots\dots\dots (2.1.14)$$

この式は  $a, A_0, b, B_0, c, C_0, \alpha$ 及び $\gamma$ の8定数を各物質ごとに定める必要があり, 実用的でない。因みに, メタンの場合,  $0 \sim 350^\circ\text{C}$ では, CooperとGoldfrank によるとこれら8定数は次の値となる。

$a = 4.3520 \times 10^{-2}$	$[(\ell/\text{g-mol}) \cdot \text{atm}]$
$A_0 = 1.79894$	$[(\ell/\text{g-mol}) \cdot \text{atm}]$
$b = 2.52033 \times 10^{-3}$	$[(\ell/\text{g-mol})^2]$
$B_0 = 4.54625 \times 10^{-2}$	$[\ell/\text{g-mol}]$
$c = 3.58780 \times 10^3$	$[(\ell/\text{g-mol})^3 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{atm}]$
$C_0 = 3.18382 \times 10^4$	$[(\ell/\text{g-mol})^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{atm}]$
$\alpha = 3.3000 \times 10^{-4}$	$[(\ell/\text{g-mol})^3]$
$\gamma = 1.05000 \times 10^{-2}$	$[(\ell/\text{g-mol})^2]$

### (2) 圧縮係数による補正

実在気体に対しては, 理想気体の $P - V - T$ 関係式を次のように補正し, 圧縮係数と呼ぶ補正係数 $z$ を温度, 圧力等の関数として与える。

$$PV = zRT \quad \dots\dots\dots (2.1.15)$$

$z$ の値は物質の種類によって変わるが, 後述する対応状態原理を用いて対臨界温度及び対臨界圧力により表現すれば物質に関係なく一般化できる。対臨界温度及び対臨界圧力により表わした $z$ を一般化圧縮係数と呼び, その値は線図あるいは数表として与えられている。

### 2.1.2 推算式の選定

一般化圧縮係数は線図あるいは数表として与えられているため, 計算機への入力領域をかなり必要とする。さらには, BWR式は, 密度が温度とともに独立変数となっており, 指数関数を含む複雑な関数で表されているため, この方程式の根を求めるのは容易でない。これに対し, 実在

気体の状態方程式は、Peng-Robinson-Redlich-Kwong の式までであれば、モル体積  $V$  あるいは密度  $\rho$  を独立変数としているものの 3 次方程式であり、簡単に根を求めることができる。

以上を総合的に評価し、密度は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン等に共通して、以下で表す Peng-Robinson-Redlich-Kwong の式を用いる。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \dots\dots\dots (2.1.16)$$

ここで、

- P : 絶対圧力[atm]  
P[atm] = P[Pa]/1.013×10<sup>5</sup>
- V : モル体積[cm<sup>3</sup>/g-mol]
- T : 絶対温度[K]
- R : 一般気体定数 = 82.0568[cm<sup>3</sup>・atm/g-mol・K]
- a, b : 定数

密度  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] は、上式の  $V$  から下式により求まる。

$$\rho = M/V \quad \dots\dots\dots (2.1.17)$$

ここで M : 分子量[g/g-mol]

a(T), b は以下より求める。

$$a(T) = \alpha(T) \cdot a^*(T_c) \quad \dots\dots\dots (2.1.18)$$

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T_r^{1/2}) \quad \dots\dots (2.1.19)$$

$$a^*(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \dots\dots\dots (2.1.20)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots\dots\dots (2.1.21)$$

$P_c, T_c$  : 臨界圧力[atm]及び臨界温度[K]で第 2.1 表に示す値。

$T_r = T/T_c$  : 対臨界温度 (reduced temperature)

$\omega$  = 偏心因子

偏心因子  $\omega$  は、対臨界温度  $T_r = 0.7$  のときの対臨界蒸気圧  $P_{v.p.,r} = P_{v.p.}/P_c$  から次式により求まる。

$$\omega = -\log_{10} P_{v.p.,r} - 1.0 \quad \dots\dots\dots (2.1.22)$$

$P_{v.p.,r}$  は、次に示す Riedel の式<sup>(12)</sup>から求める。

$$\ln P_{v.p.,r} = A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6 \quad \dots\dots\dots (2.1.23)$$

ここで,

$$\begin{aligned} A^+ &= -35 Q, \quad B^+ = -36 Q, \quad C^+ = 42 Q + \alpha_c, \\ D^+ &= -Q, \quad Q = 0.0838 (3.758 - \alpha_c) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2.1.24)$$

$\alpha_c$  の値は, 次式から求める。この式は, 蒸気圧  $P_{v,b} = 1$  [atm] となる温度が標準沸点温度 (normal boiling temperature)  $T_b$  であることから, 式 (2.1.23) に  $T_r$  として対臨界標準沸点  $T_{b,r} = T_b / T_c$ , このときの  $P_{v,b,r} = 1 / P_c$  を代入して得られたものである。

$$\alpha_c = \frac{0.315 \Psi_b + \ell \ln P_c}{0.0838 \Psi_b - \ell \ln T_{b,r}} \quad \dots\dots\dots (2.1.25)$$

$$\Psi_b = -35 + \frac{36}{T_{b,r}} + 42 \ell \ln T_{b,r} - T_{b,r}^6 \quad \dots\dots\dots (2.1.26)$$

ただし, 水素に対しては,  $\omega = 0.0$  とする。上式による値は  $-0.22$  となり, 真の値に近いといわれているが, 古典的な文献<sup>(7)</sup> に示されている  $\omega = 0.0$  と  $\omega = -0.22$  とした場合を比較すると, 後述する基準選定値に対しては,  $\omega = 0.0$  とした方が, パーセント誤差が概ね半分以下となるので, この値を採用した。

Peng-Robinson-Redlich-Kwongの式は次のようにして解く。

$$\beta_1 \equiv \frac{a(T) \cdot P}{R^2 T^2}, \quad \beta_2 \equiv \frac{b \cdot P}{R T} \quad \dots\dots\dots (2.1.27)$$

とおき,

$$V = x \frac{R T}{P} \quad \dots\dots\dots (2.1.28)$$

として  $x$  を定義すると, Peng-Robinson-Redlich-Kwongの式は以下の3次式で表わされる。

$$x^3 - (1 - \beta_2)x^2 + (\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2)x - (\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^3 - \beta_2^3) = 0 \quad \dots\dots (2.1.29)$$

この  $x$  と  $T$  [K],  $P$  [atm],  $R = 82.0568$  [cm<sup>3</sup> · atm / g · mol · K] より, モル体積  $V$  [cm<sup>3</sup> / g · mol] が求まり, 密度  $\rho$  [g / cm<sup>3</sup>] を次式により求めることができる。

$$\rho = M / V \quad \dots\dots\dots (2.1.30)$$

なお, 式 (2.1.29) からは最大3つの実根が得られる。この内どの根が正解であるか検討した結果, 最大正值の根であることがわかったので, この根から密度を推算した。一例を付録1のケース3に示す。

## 2.2 定圧比熱

### 2.2.1 推算式の概要

比熱とは、単位質量の物質の温度を1 K (= 1 °C) 上昇させるのに必要な熱量であって、気体の場合には、圧力一定の条件で加熱する場合と容積一定の条件で加熱する場合でその値が異なる。これは、定圧条件下で加熱すると加熱量の一部は気体が膨張するために必要な外部への仕事として費やされるのに対し、定容条件下で加熱すると全て温度上昇に費やされるからである。定圧下での比熱を定圧比熱  $C_p$  といい、定容下での比熱を定容比熱  $C_v$  という。

$C_p$  を求める方法には、熱力学的に  $P-V-T$  関係式から得た式を用いる方法と、実測データを統計処理して得た式を用いる方法がある。 $P-V-T$  関係式としては、実在気体の状態方程式を用いる方法と圧縮係数  $z$  による補正式を用いる方法とがある。

#### (1) 実在気体の状態方程式を用いる方法

気体が吸収した熱量を  $Q$  とし、気体の仕事は収縮膨張によるものだけとすると、熱力学の第一法則から次式が成立する。

$$dQ = dU + A P dV \quad \dots\dots\dots (2.2.1)$$

ここで、  $U$  : 内部エネルギー

$A$  : 仕事の熱当量

故に、

$$C_p = \left[ \frac{\partial Q}{\partial T} \right]_P = \left[ \frac{\partial (U + A P V)}{\partial T} \right]_P = \left[ \frac{\partial I}{\partial T} \right]_P \quad \dots\dots\dots (2.2.2)$$

ここで、  $I$  : エンタルピー

ところで、エンタルピー  $S$  の全微分は次のようになる。

$$dS = \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_P dT + \left[ \frac{\partial S}{\partial P} \right]_T dP \quad \dots\dots\dots (2.2.3)$$

$dS = dQ/T = dI/T - AVdP/T$  から、

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T} \quad \dots\dots\dots (2.2.4)$$

また、自由エンタルピー  $G = I - TS$  の全微分は次のようになる。

$$dG = dI - d(TS) = A V dP - S dT \quad \dots\dots\dots (2.2.5)$$

ここで、状態量  $X, Y, Z$  の間に  $Z = Z(X, Y)$  なる関係式があり、全微分として

$$dZ = M dX + N dY \quad \dots\dots\dots (2.2.6)$$

と表わすとき、

$$\left[ \frac{\partial M}{\partial Y} \right]_X = \frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \left[ \frac{\partial N}{\partial X} \right]_Y \quad \dots\dots\dots (2.2.7)$$

が成立する。この関係を自由エンタルピの全微分式に入れると、次に示す熱力学の一般関係式を得る。

$$A \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = - \left[ \frac{\partial S}{\partial P} \right]_T \quad \dots\dots\dots (2.2.8)$$

従って、エンタルピSの全微分は以下のように表わされる。

$$dS = \left[ \frac{C_p}{T} \right] dT - A \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P dP \quad \dots\dots\dots (2.2.9)$$

式(2.2.7)の関係から、

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \left[ \frac{C_p}{T} \right]}{\partial P} \right]_T &= -A \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P \\ \therefore \left[ \frac{\partial C_p}{\partial P} \right]_T &= -AT \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P \quad \dots\dots\dots (2.2.10) \end{aligned}$$

仕事の単位が熱の単位として表わされていれば仕事の熱当量Aは不要となり、次式を得る。

$$\left[ \frac{\partial C_p}{\partial T} \right]_T = -T \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P \quad \dots\dots\dots (2.2.11)$$

従って、任意の圧力における定圧比熱C<sub>p</sub>は、P=0（理想気体状態）におけるC<sub>p</sub>の値C<sub>p</sub><sup>0</sup>との差として次のように表わされる。

$$(C_p - C_p^0)_T = -T \int_0^P \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P dP \quad \dots\dots\dots (2.2.12)$$

$\left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P$ を以下に示すような実在気体の状態方程式から求めれば、C<sub>p</sub><sup>0</sup>からC<sub>p</sub>を求めることができる。

C<sub>p</sub><sup>0</sup>は、一般に、次に示すように温度Tの3次式あるいは2次式で表わしている。

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.13)$$

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad \dots\dots\dots (2.2.14)$$

① Berthelot の状態方程式を用いる方法

Berthelot は次の状態方程式を提案している<sup>(13)</sup>。



$$\left[ P + \frac{a}{TV^2} \right] (V - b) = RT \quad \dots\dots\dots (2.2.15)$$

この式は次のように書き換えることができる。

$$PV = RT + BP \quad \dots\dots\dots (2.2.16)$$

ここで、

$$B = \frac{9RT_c}{128P_c} - \frac{54RT_c^3}{128P_c T^2} \quad \dots\dots\dots (2.2.17)$$

従って、

$$\left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right] = - \frac{81R}{32} \frac{T_c^3}{P_c T^4} \quad \dots\dots\dots (2.2.18)$$

となり、 $C_p$  は次式により求めることができる。

$$C_p = C_p^0 + \frac{81R}{32} \frac{P_r}{T_r^3} \quad \dots\dots\dots (2.2.19)$$

この式は、 $C_p^0$  から圧力 1 [atm] での  $C_p$  を求めるときによく使われるが、もともと精度の良い状態方程式ではないので高圧での  $C_p$  を求めるときには注意を要する。

## ② van der Waals式を用いる方法

van der Waals が提案する実在気体の状態方程式は次式で表わされる。

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = RT \quad \dots\dots\dots (2.2.20)$$

ここで、

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 3P_c V_c^2 = \frac{9}{8} T_c V_c \quad \dots\dots\dots (2.2.21)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} = \frac{V_c}{3}$$

上式を圧力一定の条件下で温度  $T$  で微分すると、次式を得る。

$$\left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} \quad \dots\dots\dots (2.2.22)$$

従って、圧力一定の条件下でのモル体積  $V$  の温度  $T$  に関する二階偏微分は次のようになる。

$$\left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right\}_P = \frac{\left[ \frac{2a}{V^3} - \frac{6ab}{V^4} \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} \quad \dots\dots\dots (2.2.23)$$

$$= R \frac{\left[ \frac{2a}{V^3} - \frac{6ab}{V^4} \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left[ P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right]^2} \quad \dots\dots\dots (2.2.24)$$

上式を式(2.2.12)に代入して圧力Pまで積分すればC<sub>p</sub>を得る。

(2) 圧縮係数zを用いた状態方程式による方法

実在気体のP-V-T関係式は、圧縮係数zを用いて次のように表現する。

$$V = \frac{R}{P} zT \quad \dots\dots\dots (2.2.25)$$

従って、(∂<sup>2</sup>V/∂T<sup>2</sup>)<sub>P</sub> は次式となる。

$$\left\{ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right\}_P = \frac{R}{P} \left[ T \left\{ \frac{\partial^2 z}{\partial T^2} \right\}_P + 2 \left\{ \frac{\partial z}{\partial T} \right\}_P \right] \quad \dots\dots\dots (2.2.26)$$

温度T及び圧力Pを臨界温度T<sub>r</sub>及び臨界圧力P<sub>r</sub>で除して還元した(無次元化した)対臨界温度T<sub>r</sub>及び対臨界圧力P<sub>r</sub>で置き換えれば、C<sub>p</sub>はT<sub>r</sub>及びP<sub>r</sub>の関数として次のように表わされる。

$$(C_p - C_p^0)_r = -T_r \int_0^P \frac{R}{P_r} \left[ T_r \left\{ \frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2} \right\}_{P_r} + 2 \left\{ \frac{\partial z}{\partial T_r} \right\}_{P_r} \right] dP_r \quad \dots\dots\dots (2.2.27)$$

$$\equiv \Delta C_p$$

$$\therefore C_p = C_p^0 + \Delta C_p \quad \dots\dots\dots (2.2.28)$$

ΔC<sub>p</sub>の値は対臨界温度T<sub>r</sub>と対臨界圧力P<sub>r</sub>の関数として数表で与えられている。

(3) 実測データの統計処理による相関式を用いる方法

1 atmより高压で定圧比熱C<sub>p</sub>を実測することはなかなか難しい。このため、文献調査した範囲では、実測データは理想気体状態あるいは1[atm]に限られており、高压でのC<sub>p</sub>の値は見つけることができなかった。さらに、実測データと称されているものの中には、直接熱量計で実測したのではなく、分光データに基づいて計算したものがあるようである。

近年、広い温度範囲に渡って、精度良く実測データを相関できるように、次に示す多項式を適用する場合が多い<sup>(14)</sup>。

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-2} + fT^{-3} \quad \dots\dots\dots (2.2.29)$$

2.2.2 推算法の選定

圧縮係数zを用いた状態方程式による方法では、膨大な数表データを入力する必要がある。一

方、実在気体の状態方程式を用いる方法は、積分する必要があり、かつ、モル体積を温度に関して二階微分しているため精度が懸念される。また、実測データによる相関式は、高圧について提案されていない。

以上の状況を考慮し、精度について不確かなところがあるが正確なP-V-T関係式を導入すれば精度が上がることに期待して実在気体の状態方程式による方法を採用する。状態方程式としてはvan der Waals式を用いる。

理想気体状態での $C_p^0$ は、TPRC Data Series<sup>(90)</sup>に与えられている温度の3次式を用いる。これら3次式は信頼できる実測データから得たものである。この $C_p^0$ に基づき、高圧での $C_p$ を求める。

(I) 理想気体状態での定容比熱 $C_p^0$  [J/g·K]

① 水素  $H_2$

$$100[K] \leq T \leq 400[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 1.46910 + 1.60057 \times 10^{-2} \times T - 4.44048 \times 10^{-5} \times T^2 + 4.21220 \times 10^{-8} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.30)$$

$$400[K] < T \leq 1500[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 3.56903 - 4.89590 \times 10^{-4} \times T + 6.22549 \times 10^{-7} \times T^2 - 1.19686 \times 10^{-10} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.31)$$

ここで、T：絶対温度[K]

② 一酸化炭素 CO

$$250[K] \leq T \leq 615[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 0.256859 - 6.46329 \times 10^{-5} \times T + 1.31865 \times 10^{-7} \times T^2 - 2.65440 \times 10^{-11} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.32)$$

$$615[K] < T \leq 1500[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 0.210345 + 9.44224 \times 10^{-5} \times T - 1.94071 \times 10^{-8} \times T^2 - 2.35385 \times 10^{-12} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.33)$$

ここで、T：絶対温度[K]

③ 二酸化炭素  $CO_2$

$$200[K] \leq T \leq 590[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 0.105914 + 4.03552 \times 10^{-4} \times T - 3.03235 \times 10^{-7} \times T^2 + 8.29431 \times 10^{-11} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.34)$$

$$590[K] < T \leq 1500[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 0.135069 + 2.89483 \times 10^{-4} \times T - 1.64998 \times 10^{-7} \times T^2 + 3.53157 \times 10^{-11} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.35)$$

ここで、T：絶対温度[K]

④ メタン  $CH_4$

$$270[K] \leq T \leq 790[K]$$

$$C_p^0/4.1840 = 0.458066 - 2.61341 \times 10^{-4} \times T + 2.07904 \times 10^{-6} \times T^2 - 1.25017 \times 10^{-9} \times T^3 \quad \dots\dots\dots (2.2.36)$$

790[K] < T ≤ 1500[K]

$$C_p^0/4.1840 = 0.0258866 + 1.60802 \times 10^{-3} \times T - 6.67069 \times 10^{-7} \times T^2 + 1.06432 \times 10^{-10} \times T^3 \dots\dots\dots (2.2.37)$$

ここで、T : 絶対温度[K]

上記①～④の出典は次の通り。これ以降、参考の便を考え、各推算式の出典をそれぞれの式の直後に示す。

〔出典〕

Y.S. Touloukian1 and T. Makita, "Thermophysical Properties of Matter vol.6 Specific Heat, Nonmetallic Liquids and Gases." IFI/Plenum, 1970.

(2) 高圧での定圧比熱  $C_p$  [J/g・K]

P-V-T関係として、van der Waals が提案する状態方程式を用い、次に示す圧力Pに関する積分から求める。

$$C_p = C_p^0 + (\Delta C_p)_T \times 4.1840 \dots\dots\dots (2.2.38)$$

$$(\Delta C_p)_T = (\Delta C_{p,mol})_T / M / 41.3187$$

$$(\Delta C_{p,mol})_T = -T \int_0^P \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P dP, \dots\dots\dots (2.2.39)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right]_P = R^2 \frac{\left[ \frac{2a}{V^3} - \frac{6a \cdot b}{V^4} \right]}{\left[ P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right]^3} \dots\dots\dots (2.2.40)$$

ここで、 $\Delta C_p$  : 定圧比熱の剰余 [cal<sub>n</sub>/g・K]  
 $\Delta C_{p,mol}$  : 定圧分子熱の剰余 [cm<sup>3</sup>・atm/g-mol・K]  
 M : 分子量 [g/g-mol]

$$a = 3 P_c V_c^2 \dots\dots\dots (2.2.41)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \dots\dots\dots (2.2.42)$$

上式は次の単位系で表わす。

- R : 一般気体定数 = 82.0568 [cm<sup>3</sup>・atm/g-mol・K]
- P : 圧力 [atm], なお, 1 [atm] = 1.013×10<sup>5</sup> [Pa]
- P<sub>c</sub> : 臨界圧力 [atm]
- V : モル体積 (分子容積) [cm<sup>3</sup>/g-mol]
- V<sub>c</sub> : 臨界モル体積 [cm<sup>3</sup>/g-mol]
- T : 温度 [K]

なお、 $\Delta C_{p,mol}$  は、モル体積  $V$  が 1 [g-mol] 当たりの体積、即ち分子容積で定義されているので、1 [g-mol] 当たりの熱容量を言う定圧分子熱  $C_{p,mol}$  の剰余  $\Delta C_{p,mol}$  である。

$cm^3 \cdot atm/g \cdot K$  と  $cal_{th}/g \cdot K$  との換算係数は、以下のとおりである。

$$1 [cal_{th}/g \cdot K] = 41.3187 [cm^3 \cdot atm/g \cdot K]$$

熱化学カロリー  $cal_{th}$  と  $J$  との換算係数は、以下のとおりである。

$$1 [cal_{th}] = 4.1840 [J]$$

なお、国際カロリー  $cal_{IT}$  と  $J$  との換算係数は、以下のとおりである。

$$1 [cal_{IT}] = 4.18680 [J]$$

## 2.3 粘性係数

### 2.3.1 推算式の概要

粘性係数の推算式は、分子運動論に基づき理論的に導いたものと、経験的に得られた知見に基づき実測データから導いた経験式とに大別される。いずれの方法も、圧力に対する考慮は、まず理想気体状態と見做せる低圧での温度依存式を導き、これに圧力効果を加える方法をとっている。

#### (1) 理論式

##### i) 常圧での理論式

単原子分子気体の常圧における粘性係数、熱伝導率等の輸送係数は Enskog-Chapman の理論式によってほぼ完全に求めることができる。Enskog と Chapman は、次の仮定の下で分子間力を考慮して気体分子運動を解析し、

- ・分子は、希薄で二分子間の衝突のみがおこる、
- ・分子間の衝突は古典力学によって記述できる、
- ・全ての分子衝突は弾性的である。
- ・分子間の力は分子の中心間で作用し、従って分子間力の場は対称的な球形である、

粘性係数に対し次に示す式を得た<sup>(15)</sup>。

$$\mu^* = \frac{5}{16} \left[ \frac{(\pi mkT)^{1/2}}{\pi \sigma \Omega_\mu} \right] f_\mu \dots\dots\dots (2.3.1)$$

$\mu^*$  : 常圧での粘性係数

$k$  : Boltzmann 定数

$T$  : 温度

$\sigma$  : 分子間力定数

$\Omega_\mu$  : 還元衝突積分(分子間力が存在する場合の衝突断面積を  $\pi \sigma^2 \Omega$  として表わすための積分量で、剛体球分子に対する  $\Omega (= 1)$  との比で表わしたもの。)

$f_\mu$  : 無限級数因子(この理論の無限級数項を表わす因子で、1.0に近い値をとる。)

多原子分子気体等にこの理論式を拡張するため、種々の分子間ポテンシャル模型が提案され、分子間力定数  $\sigma$ 、還元衝突積分  $\Omega_\mu$  および無限級数因子  $f_\mu$  が与えられている。

ii) 高圧（高密度）での理論式

圧力の効果を表現する式としては、Enskogが分子模型として分子間力をもたない剛体球を仮定し、二分子衝突のみを考慮して Boltzmannの運動論を高密度状態について解いた理論式が唯一実用化されたものである。粘性係数に対しては次式で表わす<sup>(16)</sup>。

$$\mu / \mu^* = b \rho \left[ (1/b \rho \chi) + 4/5 + 0.7614 \cdot b \rho \chi \right]$$

$$b \rho \chi = \frac{z_c}{\rho_c} \left( \frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{\rho_r} - 1 \quad \dots\dots\dots (2.3.2)$$

ここで、 $\rho$  : 密度

$b$  : 分子の実容積に対する補正因子

$\chi$  : 分子衝突の確率因子

この式では、 $b$  及び  $b \rho \chi$  を求めておく必要がある。

(2) 経験式

i) 常圧での経験式

次元解析や対応状態原理 (theorem of corresponding states) などに基づき多数の経験式が提案されているが、理論的根拠をもち精度の良い式として、Thodosらが次元解析に基づいて提案している相関式が有名である。

① Thodosらの次元解析法

Thodosらは、運動論から、低圧(moderate pressure)での気体の粘性係数が圧力によっては変化せず温度  $T$  と分子量  $M$  に依存することが明らかであり、さらには臨界定数  $T_c$ 、 $P_c$ 、 $V_c$  に依存すると推測した。ここで、 $T_c$ 、 $P_c$ 、 $V_c$  は各々臨界温度、臨界圧力、臨界モル体積である。レーリーの次元解析法をこの関係に適用すると、次式を得る。

$$\mu^* = a T^a T_c^b M^c P_c^d V_c^e R^f \quad \dots\dots\dots (2.3.3)$$

次元は、質量  $m$ 、長さ  $l$ 、時間  $\tau$  及び温度  $t$  であることから、以下を得る。

$$\left[ \frac{m}{l \cdot \pi} \right] = (t)^a (t)^b (m)^c \left[ \frac{m}{l \cdot \tau^2} \right]^d (l^3)^e \left[ \frac{m \cdot l^2}{\tau^2 \cdot t} \right]^f$$

$$\therefore a = f - b, \quad b = b, \quad c = 1 - (d + f) = \frac{1}{2}, \quad d = \frac{1}{2} - f,$$

$$e = -\frac{1}{3} (1 + 2f - d) = -\frac{1}{6} - f, \quad f = f. \quad \dots\dots\dots (2.3.4)$$

この結果、粘性係数  $\mu$  は次元的には次の相関式により表わすことができる。

$$\mu^* \xi = \beta z_c^2 T_c^2 \quad \dots\dots\dots (2.2.5)$$

ここで、

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} \quad \dots\dots\dots (2.3.6)$$

$$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} : \text{臨界圧縮係数} \quad \dots\dots\dots (2.3.7)$$

$$T_r = T/T_c : \text{対臨界温度} \quad \dots\dots\dots (2.3.8)$$

粘性係数データを検討した結果、無極性気体に対しては $\mu^* \xi$ は $z_c$ に依存しないことが明らかとなり、Thodosらは、最終的に粘性係数を次のように表わすことができた<sup>(17)</sup>。

$$\mu^* \xi = \beta T_c^2 \quad \dots\dots\dots (2.3.9)$$

そして、化学的性質、極性の有無や分子の形状に基づき、物質を以下のようにグルーピングし、各グループごとに精度良い相関式を求めている。

- ・無極性気体グループ（量子効果を考慮する必要があるヘリウムと水素を除く。）
- ・ヘリウム
- ・水素
- ・飽和、不飽和及び環状炭化水素化合物
- ・極性気体

## ② 対応状態原理

一般に、いくつかの物質の二つ以上の物性の間の相関を幾何学的に表わしたとき相似性があるならば、それらの物性を各物質に特有な基準値で還元すれば（還元するとは、基準値での値を1.0とする物指しで読み換えることをいい、英語では、reduce）、対象とする物質に共通した一つの関係式を求めることができる。この還元値が等しい状態を対応状態といい、その状態での従属還元量は物質によらず等しくなる。これを対応状態原理という。

Thodosらは、この対応状態原理を適用して不活性気体に対して次に示す $\mu^*/\mu^*(T_c)$ と $T_r$ との関係式を得た<sup>(18)</sup>。

$T_r \leq 1.0$  では

$$\frac{\mu^*}{\mu^*(T_c)} = T_r^{0.917} \quad \dots\dots\dots (2.3.10)$$

$T_r \geq 3.5$  では

$$\frac{\mu^*}{\mu^*(T_c)} = 1.276 T_r^{0.645} \quad \dots\dots\dots (2.3.11)$$

$1.0 < T_r < 3.5$  の値は原著に示されている図から読み取って求めることとしている。この方法では、粘性係数の値を求めるのにその物質の $T_c$ における信頼性の高い粘性係数データが必要となる。

## ii) 高圧での経験式

### ① Thodosらの次元解析並びに対応状態原理に基づく経験式

Thodosらは、熱伝導率に対する Abas-Zadeの関係<sup>(19)</sup>に基づき、高圧では剰余粘性係数(residual viscosity) $\mu - \mu^*$ が密度と分子量並びに物質の臨界定数の関数として表わされ

ると仮定し、レーリーの次元解析法を適用して次の関係式を得た<sup>(20)</sup>。

$$(\mu - \mu^*) \xi = \beta z_c^m \rho_c^n \dots\dots\dots (2.3.12)$$

$\rho_r = \rho / \rho_c$  : 対臨界密度

Thodosらは、また、対応状態原理に基づき種々の圧力における $\mu_r$ と $T_r$ との相関を図として与えている<sup>(18)</sup>。この図は、上述の剰余粘性係数の相関式に基づき、常圧での値は式(2.3.10)及び(2.3.11)から求め、アルゴンについて求めた種々の圧力、温度における粘性係数推算値 $\mu$ を $\mu/\mu_c$ として対臨界密度 $\mu_r$ に還元し $\mu_r$ と $T_r$ との相関を求めたものである。これをアルゴン以外の物質に適用し、二原子分子気体までは4~5%の精度で拡張できることを示した。しかし、三原子分子気体になると、例えば二酸化炭素の場合、平均誤差は10%を超え、推算式としては適切でない。

② Reichenberg による経験式

Thodosらの方法は、密度データを必要とするため、その推算精度は密度推算の精度によって大きく左右される。これに対し、Reichenbergは1975年、対臨界圧力 $P_r$ と対臨界温度 $T_r$ のみの関数として表わし、非極性気体及び極性気体のいずれにも適用できる次式を提案した<sup>(21)</sup>。

$$\frac{\mu}{\mu^*} = 1 + (1 - 0.45q) \frac{A \cdot P_r^{1.5}}{B \cdot P_r + (1 + C \cdot P_r^D)^{-1}} \dots\dots\dots (2.3.13)$$

ここで、

$$A = \frac{\alpha_1}{T_r} \exp(\alpha_2 T_r^{-\alpha}) \dots\dots\dots (2.3.14)$$

$$B = A(\beta_1 T_r - \beta_2) \dots\dots\dots (2.3.15)$$

$$C = \frac{\gamma_1}{T_r} \exp(\gamma_2 T_r^{-\gamma}) \dots\dots\dots (2.3.16)$$

$$D = \frac{\delta_1}{T_r} \exp(\delta_2 T_r^{-\delta}) \dots\dots\dots (2.3.17)$$

ここで $P_c$ と $T_c$ の単位を各々[atm]，[K]とすると、定数は次のようになる。

$$\alpha_1 = 1.9824 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = 5.2682$$

$$\alpha_3 = 0.5767$$

$$\beta_1 = 1.6552$$

$$\beta_2 = 1.2760$$

$$\gamma_1 = 0.1319$$

$$\gamma_2 = 3.7035$$

$$\gamma_3 = 79.8678$$

$$\delta_1 = 2.9496$$



$$\delta_2 = 2.9190$$

$$\delta_3 = 16.6169$$

$$q = \frac{668 \cdot (\mu_p)^2 P_c}{T_c^2}, \quad \text{非極性気体では } q=0.0.$$

この式の推算精度は、Thodosらの次元解析法による精度とほぼ同程度といわれている<sup>(22)</sup>。

### 2.3.2 推算式の選定

理論式による方法で計算した値と信頼できる実測値との偏差は、常圧では、ポテンシャル模型を適切に選べば数%以下とすることができる。還元衝突積分は、基準化温度 (normalized temperature) の関数として表わされるが、関数式としてではなく、数表として与えられている。このため、計算機への入力のための領域をかなり必要とする。また、高圧に対する Enskog の理論式では、 $b$  及び  $b\rho\chi$  は、アルゴンの  $P-V-T$  及び粘性係数の実測値に基づいて求め線図として与えられている。このため、精度はあまり良くなく、かつ、計算機への入力に適していない。

一方、経験式の中で、対応状態原理による方法では臨界定数以外に臨界温度での粘性係数値を必要とし、適用できる物質も不活性気体に限られている。

以上の状況を考慮し、Thodosらが次元解析法により得た経験式を選定する。

#### (1) 水素 $H_2$

##### i) 常圧における粘性係数 $\mu^*$ [Pa·s]

$$T \leq 50 \text{ [K]}$$

$$\mu^* = 0.643 \times 10^{-7} T^{0.94} \quad \dots\dots\dots (2.3.18)$$

ここで、 $T$ : 温度 [K]

$$50 \text{ [K]} < T \leq 1000 \text{ [K]} = 727 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\mu^* = 9.071 \times 10^{-7} (0.1375 T - 1.67)^{5/8} \quad \dots\dots\dots (2.3.19)$$

ここで、 $T$ : 温度 [K]

1000 [K] より高温では、式 (2.3.19) を外挿する。

##### ii) 高圧における粘性係数 $\mu$ [Pa·s]

対臨界密度  $\rho_r$  ( $= \rho / \rho_c$ ,  $\rho_c$ : 臨界温度での値) に対して、次式で求める。密度  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] は第2.1節に示した方法により求める。

$$0.06 \leq \rho_r \leq 3.0$$

$$\begin{aligned} [(\mu - \mu^*) \xi \times 10^3 + 10^{-4}]^{1/4} = & 0.10616 - 0.042426 \rho_r + 0.17553 \rho_r^2 \\ & - 0.12295 \rho_r^3 + 0.028149 \rho_r^4 \quad \dots\dots (2.3.20) \end{aligned}$$

ここで、 $\mu^*$ : 常圧での粘性係数 [Pa·s]

$\mu$ : 当該圧力での粘性係数 [Pa·s]

$$\xi = T_c^{1/6} / (M^{1/2} P_c^{2/3}) \quad \dots\dots\dots (2.3.21)$$

$T_c$  : 臨界温度 [K]

$P_c$  : 臨界圧力 [atm]\*

\* atm での値である。

$$1 [\text{atm}] = 1.013 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

$M$  : 分子量 [g/g-mol]

水素の  $T_c$ ,  $P_c$  は第 2.1 表に示すように, 以下の通り。

$$T_c = 33.2 [\text{K}]$$

$$P_c = 12.80 [\text{atm}]$$

$$M = 2.0158 [\text{g/g-mol}]$$

$\rho_r < 0.06$  に対しては式 (2.3.20) を外挿する。

[出典]

John A. Jossi, Leonard I. Stiel and George Thodos, "The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquid Phases", A.I.Ch.E. Journal, vol.8, No.1(March 1962), p59~63.

(2) 二原子分子  $\text{CO}$ , 三原子分子  $\text{CO}_2$  及び炭化水素  $\text{CH}_4$

i) 常圧での粘性係数  $\mu^*$  [Pa·s]

$$T_r \leq 1.5$$

$$\mu^* \xi = 3.40 \times 10^{-7} T_r^{0.94} \quad \dots\dots\dots (2.3.22)$$

$$1.5 < T_r \leq 30$$

$$\mu^* \xi = 1.778 \times 10^{-7} (4.58 T_r - 1.67)^{5/8} \quad \dots\dots\dots (2.3.23)$$

ここで,  $\xi$  の定義は上記(1)ii) に同じ。

これらの化合物の臨界定数は第 2.1 表にまとめて示す。このなかで, 一酸化炭素  $\text{CO}$  の  $T_c$ ,

$P_c$  は以下の通り。

$$T_c = 137.91 [\text{K}]$$

$$P_c = 34.54 [\text{atm}]$$

メタン  $\text{CH}_4$  の  $T_c$ ,  $P_c$  は以下の通り。

$$T_c = 190.55 [\text{K}]$$

$$P_c = 45.45 [\text{atm}]$$

二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の  $T_c$ ,  $P_c$  は以下の通り。

$$T_c = 304.2 [\text{K}]$$

$$P_c = 72.85 [\text{atm}]$$

[出典]

Leonard I. Stiel and George Thodos, "The Viscosity of Nonpolar Gases at Normal Pressures" A.I.Ch.E. Journal, vol.7, No.4(December 1961), p.611~615.

ii) 高压での粘性係数  $\mu$  [Pa · s]

$$0.02 \leq \rho_r \leq 3.0$$

$$[(\mu - \mu^*) \xi \times 10^3 + 10^{-4}]^{1/4} = 0.10230 + 0.023364 \rho_r + 0.058533 \rho_r^2 - 0.040758 \rho_r^3 + 0.0093324 \rho_r^4 \quad \dots (2.3.24)$$

臨界密度  $\rho_c$  は、第2.1表に示す。代表3化合物は以下の通り。

- 一酸化炭素： $\rho_c = 0.301$  [g/cm<sup>3</sup>]
- メタン： $\rho_c = 0.162$  [g/cm<sup>3</sup>]
- 二酸化炭素： $\rho_c = 0.468$  [g/cm<sup>3</sup>]

[出典]

John A. Jossi, Leonard I. Stiel and George Thodos, "The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquid Phases", A.I.Ch.E Journal, vol.8, No.1(March 1962), p.59 ~63.

## 2.4 熱伝導率

### 2.4.1 推算式の概要

熱伝導率の推算式は、粘性係数と同様に、理論的に導いた式と、経験に基づき実測データから導いた式に大別される。圧力に対する考慮の仕方も、まず理想気体状態と見做せる常圧  $P = 1$  [atm]での温度依存性を定め、これに圧力効果を加える方法を採用している。

#### (1) 理論式

##### i) 常圧での理論式

EnskogとChapmanは、粘性係数に対する理論式、式(2.3.1)を求めたのと同じ仮定の下で気体分子運動を解析し、次に示す単原子分子気体に適用できる熱伝導率の理論式を得た<sup>(15)</sup>。

$$\lambda^* = \frac{25}{32} \left[ \frac{(\pi mkT)^{1/2}}{\pi \sigma^2 \Omega_\mu} \right] C_v f_\lambda \quad \dots (2.4.1)$$

上式と式(2.3.1)を比較すると、 $\lambda^*$ と $\mu^*$ との間に次の関係式が成立していることが分かる。

$$\left[ \frac{(\pi mkT)^{1/2}}{\pi \sigma^2 \Omega_\mu} \right] = \frac{16}{5} \frac{1}{f_\mu} \mu^* \quad \dots (2.4.2)$$

$$\therefore \lambda^* = \frac{25}{32} C_v f_\lambda \cdot \frac{16}{5} \frac{1}{f_\mu} \mu^* = \frac{5}{2} \frac{f_\lambda}{f_\mu} C_v \mu^* \quad \dots (2.4.3)$$

定容分子熱  $C_{v,mol} = C_v \cdot M$ であり、 $f_\lambda/f_\mu \cong 1$ とにおいて、次のように書き換えることができる。

$$\lambda^* = \frac{\mu^*}{M} \left( \frac{5}{2} C_{v,mol} \right) \quad \dots (2.4.4)$$

あるいは、

$$\frac{M \cdot \lambda^*}{C_{v,mol} \cdot \mu^*} = \frac{5}{2} \dots\dots\dots (2.4.5)$$

式(2.4.5)の左辺をEucken因子と呼ぶ。

粘性係数が分子の運動量の輸送を表すのに対し、熱伝導は分子衝突に伴うエネルギーの交換伝達過程であるため、特に多原子分子気体では内部自由度の影響が大きい。熱伝導への寄与を、並進エネルギーによる分(λ<sub>tr</sub><sup>\*</sup>)と回転(λ<sub>rot</sub><sup>\*</sup>)、振動(λ<sub>vib</sub><sup>\*</sup>)及び分子内の化学結合の回転(λ<sub>in.rot</sub><sup>\*</sup>)の和と考えると、熱伝導率λ<sup>\*</sup>は次のように表わすことができる。

$$\lambda^* = \lambda_{tr}^* + (\lambda_{rot}^* + \lambda_{vib}^* + \lambda_{in.rot}^*) \equiv \lambda_{tr}^* + \lambda_{int}^* \dots\dots\dots (2.4.6)$$

そこで、多原子分子気体に対しては、単原子分子気体に対する式(2.4.4)を次のように書き換える。

$$\lambda^* = \lambda_{tr}^* + \lambda_{int}^* = \frac{\mu^*}{M} (f_{tr} C_{tr} + f_{int} C_{int}) \dots\dots\dots (2.4.7)$$

単原子分子では、C<sub>v,mol</sub> = 3R/2であることから、式(2.4.7)において、C<sub>tr</sub> = 3R/2、C<sub>int</sub> = C<sub>v,mol</sub> - (3R/2)、f<sub>tr</sub> = 5/2、f<sub>int</sub> = 1とし、次の関係式を得た。

$$\lambda^* = \frac{\lambda^*}{M} \left[ \frac{9}{4} R + C_{v,mol} \right] \dots\dots\dots (2.4.8)$$

理想気体を仮定すると、C<sub>p,mol</sub> - C<sub>v,mol</sub> = Rであり、C<sub>p,mol</sub>/C<sub>v,mol</sub> = κ(比熱比)より、λ<sup>\*</sup>を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \lambda^* &= \frac{\mu^*}{M} \left[ \frac{9}{4} C_{p,mol} - \frac{5}{4} C_{v,mol} \right] \\ &= \frac{\mu^*}{M} \left[ \frac{9 - 5/\kappa}{4} \right] C_{v,mol} \dots\dots\dots (2.4.9) \end{aligned}$$

その後、f<sub>int</sub> = 1に替えてf<sub>int</sub> = 4/3とする改良モデルが提案され、次の改良式が得られた。

$$\begin{aligned} \lambda^* &= \frac{\mu^*}{M} \left[ \frac{7}{4} R + \frac{4}{3} C_{v,mol} \right] \\ &= \frac{\mu^*}{M} \left[ \frac{7 - (5/3)\kappa}{4} \right] C_{p,mol} \dots\dots\dots (2.4.10) \end{aligned}$$

この他、分子衝突として非弾性衝突を考えた理論式が提案されているが、式中のパラメータ計算が非常に複雑であり実用的でない。

ii) 高压での理論式

圧力の効果を表現する式として実用的なEnskogの理論式は、粘性係数と同様に次式で表わされる<sup>(16)</sup>。

$$\lambda / \lambda^* = b\rho[(1/b\rho\chi) + 6/5 + 0.757469 b\rho\chi] \dots\dots\dots (2.4.11)$$

(2) 経 験 式

i) 常圧での経験式

熱伝導率の理論に基づく推算式は、上述のように、大半が粘性係数  $\eta^*$  の値その他のデータを必要とし、実用上不便が多い。そこで、次元解析法等に基づく経験式が種々提案されているが、理論的根拠をもち精度の良い式としてThodosらが次元解析法に基づいて提案している相関式が有名である。

ThodosとMisicは、熱伝導率が式(2.4.9)に示すように、粘性係数  $\eta^*$  に加えて定容分子熱  $C_{v, m.o.}$  あるいは定圧分子熱  $C_{p, m.o.}$  にも依存することから、粘性係数に対する次元相関式(2.3.3)に定圧分子熱  $C_{p, m.o.}$  を加えて次元解析を行い、次の相関式を得た<sup>(23)</sup>。

$$\lambda^* \cdot \zeta = \alpha T^a z^b C_{p, m.o.}^c R^d \dots\dots\dots (2.4.12)$$

ここで、

$$\zeta = T_0^e M^{1/2} / P_0^{2/3} \dots\dots\dots (2.4.13)$$

しかし、上式では、 $\lambda^*$ を求めるのに  $C_{p, m.o.}$  の値を必要とする欠点がある。

この欠点を解決するため、その後、RoyとThodosは、常圧での熱伝導率は温度によって変わるが圧力には依存しないこと、並びに対応状態原理から輸送係数は物質の臨界係数と密接に関係することに改めて着目して次元解析を試みた。即ち、次のようにおくことにより、

$$\lambda^* = \alpha T^a T_c^b P_c^c V_c^d M^e R^f \dots\dots\dots (2.4.14)$$

次の相関式を得た<sup>(24)</sup>。

$$\lambda^* \cdot \zeta = \beta z^g T_c^h \dots\dots\dots (2.4.15)$$

彼らは、この相関式をネオン、クリプトン及びキセノンの単原子分子気体(monatomic gas)の実測データに適用し、対臨界温度  $T_c$  の関数として次の実験式を得た。

$$\lambda^* \cdot \zeta = 9.96 \times 10^{-5} \left[ e^{0.0464T_c} - \frac{1}{e^{0.2412T_c}} \right] \dots\dots\dots (2.4.16)$$

この方法を二原子分子気体(diatomic gas)、三原子分子気体(triatomic gas)に拡張し成功を取めたが、アンモニアやメタン等の多原子分子気体(polyatomic gas)に対しては温度依存性が異なっており精度良い実験式を得ることができなかった。

彼らは、失敗した原因が、単原子分子気体の分子運動は並進運動のみであるのに対し多原子分子気体では更に回転運動及び振動運動もあり、式(2.4.15)は並進運動に限って適用できるからであると考えた。そこで、並進運動だけでなく回転運動及び振動運動の寄与を説明できる方法を考案し、これを炭化水素化合物に適用した<sup>(25)</sup>。その方法とは、 $\lambda^* \cdot \zeta$ が並進、回転及び振動運動の寄与の和として次のように表わされると仮定し、

$$\lambda^* \cdot \zeta = (\lambda^* \cdot \zeta)_{tr} + (\lambda^* \cdot \zeta)_{rot} + (\lambda^* \cdot \zeta)_{vib} \quad \dots\dots\dots (2.4.17)$$

( $\lambda^* \cdot \zeta$ )<sub>tr</sub>は式(2.4.15)によって表わす。 $(\lambda^* \cdot \zeta)_{rot}$ と $(\lambda^* \cdot \zeta)_{vib}$ を分離するのは容易でないので、これを1つのグループと考え、Xで表わす。 $\lambda^* \cdot \zeta$ と $(\lambda^* \cdot \zeta)_{tr}$ が温度に依存することからXも温度に依存すると考え、炭化水素化合物の熱伝導率実測データからXと対臨界温度 $T_r$ との関係を検討した。その結果、単純に1本の曲線でまとめることはできなかったが、メタン以外のエタン、プロパン等のパラフィン類、オレフィン類などは両対数グラフ上で互いに平行に並んでいることを発見した。そこで、次のような相関式の形式を提案している。

$$X / X_1 = f(T_r) \quad \dots\dots\dots (2.4.18)$$

ここで、 $X_1$ は $T_r = 1.0$ でのXの値である。彼らは、 $X_1$ と炭素原子数との間に密接な関係があることを発見し、 $X_1$ の値が未知の炭化水素化合物に対し $X_1$ を推算する方法を提案している。ただし、彼らの文献中には、メタンに対する実験式は提案されていない。

ii) 高圧での経験式

高圧気体 (dense gaseous region) 及び液体の熱伝導率は密度だけでなく比熱 $C_p$ にも依存するといわれていた。しかし、Thodosらの実験<sup>(26)</sup>並びに、Predvoditelevによる理論的検討<sup>(27)</sup>から、剰余熱伝導率 $\lambda - \lambda^*$ は密度の関数として表わされることが明らかになった。そこで、Thodosらは、 $\lambda - \lambda^*$ が密度と分子量、臨界定数により表わされると仮定し、レーリーの次元解析法を適用して次の関係式を得た<sup>(28)</sup>。

$$(\lambda - \lambda^*) \zeta = \beta z^m \rho^n \quad \dots\dots\dots (2.4.19)$$

ここで、

$$\zeta = T_c^{1/6} M^{1/2} / P_c^{2/3} \quad \dots\dots\dots (2.4.20)$$

$$\beta = \alpha R^{5/6} \quad \dots\dots\dots (2.4.21)$$

2.4.2 推算式の選定

熱伝導率の推算式は、同じ輸送係数である粘性係数の推算式と同様な歴史的展開をたどってきているので、粘性係数推算式選定と同じ理由から、Thodosらが提案した次元解析法に基づく推算式を用いる。しかし、彼らは、水素の高圧での推算式を提案していないので、この推算式だけは、他の文献の中で関数形で表している推算式から適切に選定した。

(1) 水素  $H_2$

i) 常圧での熱伝導率  $\lambda^*$  [W / (m · K)]

$$0.5 \leq T_r \leq 50$$

$$(\lambda^* \zeta) / 418.4 = 44.08 \times 10^{-5} [\exp(0.0102 T_r) - \exp(-0.0474 T_r)] \quad \dots\dots\dots (2.4.22)$$

ここで、

$$\zeta = T_c^{1/6} M^{1/2} / P_c^{2/3} \quad \dots\dots\dots (2.4.23)$$

$T_c$ ,  $P_c$ ,  $M$ の定義及び単位は2.3.2(1)に同じ。

[出典]

Dipak Roy and George Thodos, "Thermal Conductivity of Simple Gases at Normal Pressures", The Canadian Journal of Chemical Engineering vol.46, April 1968, p.108~113.

ii) 高压での熱伝導率  $\lambda$  [W/(m·K)]

$$\lambda = \lambda^* + \Delta\lambda \quad \dots\dots\dots (2.4.24)$$

$\lambda^*$  : 常圧での熱伝導率 [W/(m·K)]

$\Delta\lambda$  : 剰余熱伝導率 [W/(m·K)]

200 [K]  $\leq T \leq$  1250 [K] では,

$$\Delta\lambda = 1.163 \times 10^{-4} A(T) \cdot \Delta P \quad \dots\dots\dots (2.4.25)$$

ここで,

$$A(T) = 8.0323 - 7.9882 \times 10^{-1} T^{0.5} + 3.7718 \times 10^{-2} T - 8.9760 \times 10^{-4} T^{1.5} \\ + 8.4080 \times 10^{-6} T^2 \quad \dots\dots\dots (2.4.26)$$

$$\Delta P = P / 9.80665 \times 10^4 - 1.03323 \text{ [kgf/cm}^2\text{]} \quad \dots\dots\dots (2.4.27)$$

$P$ の単位は [Pa],  $\Delta P$ の単位は [kgf/cm<sup>2</sup>] である。

$9.80665 \times 10^4$ は [Pa] から [kgf/cm<sup>2</sup>] への単位換算係数である。

[出典]

田所, 瀬谷, 「HIGHTEX: 核熱利用メタン・スチーム改質器特性解析コード」, JAERI-M 7232 (1977年8月)。

(2) 二原子分子CO (一酸化炭素)

i) 常圧での熱伝導率  $\lambda^*$  [W/(m·K)]

$$0.5 \leq T_r \leq 10$$

$$(\lambda^* \zeta) / 418.4 = 34.98 \times 10^{-5} [1.0 - \exp(-0.095 T_r)] \quad \dots\dots\dots (2.4.28)$$

[出典]

2.4.2(1)i) に同じ。

ii) 高圧での熱伝導率  $\lambda$  [W / (m · K)]

$0.03 \leq \rho_r \leq 0.5$

$$(\lambda - \lambda^*) \zeta \cdot z_c^5 / 418.4 = 14.0 \times 10^{-8} [\exp(0.535 \rho_r) - 1] \quad \dots\dots (2.4.29)$$

$0.5 < \rho_r \leq 2.0$

$$(\lambda - \lambda^*) \zeta \cdot z_c^5 / 418.4 = 13.1 \times 10^{-8} [\exp(0.67 \rho_r) - 1.069] \quad \dots\dots (2.4.30)$$

$2.0 < \rho_r \leq 2.8$

$$(\lambda - \lambda^*) \zeta \cdot z_c^5 / 418.4 = 2.976 \times 10^{-8} [\exp(1.155 \rho_r) + 2.016] \quad \dots (2.4.31)$$

$\rho_r < 0.03$  については、式 (2.4.29) を外挿して求める。

ここで、 $z_c = P_c V_c / (R T_c)$  : 臨界圧縮係数

$V_c$  : 臨界モル体積

$$R : \text{一般気体定数} = 82.0568 \text{ [cm}^3 \cdot \text{atm/g-mol} \cdot \text{K]} \\ = 8.31441 \text{ [m}^3 \cdot \text{Pa/K} \cdot \text{g-mol]}$$

一般化炭素の  $V_c$  及び  $z_c$  は以下の通り。

$$V_c = 93.1 \text{ [cm}^3 \text{/g-mol]}$$

$$z_c = 0.295$$

[出典]

Leonard I. Stiel and George Thodos, "The Thermal Conductivity of Nonpolar Substances in the Dense Gaseous and Liquid Regions", A.I.Ch.E. Journal, vol.10, No.1(January 1964), p.26 ~30.

(3) 三原子分子  $\text{CO}_2$  (二酸化炭素)

i) 常圧での熱伝導率  $\lambda^*$

$0.4 \leq T_r \leq 5$

$$(\lambda^* \zeta) / 418.4 = 6.54 \times 10^{-5} [\exp(0.2826 T_r) - \exp(-0.3876 T_r^2)] \\ \dots\dots\dots (2.4.32)$$

[出典]

2.4.2(1)i) に同じ。

ii) 高圧での熱伝導率

上記(2)ii) により求める。

(4)  $\text{CH}_4$  (メタン)

i) 常圧での熱伝導率  $\lambda^*$



273 [K] ≤ T ≤ 1270 [K]

$$\lambda^* = -1.869 \times 10^{-3} + 8.727 \times 10^{-5} T + 1.179 \times 10^{-7} T^2 - 3.614 \times 10^{-11} T^3 \dots\dots\dots (2.4.33)$$

ここで, T : 温度 [K]

[出 典]

J.W. Miller Jr., P.N. Shah and C.L.Yaws, Chem. Eng., vol.83, No. 25(1976), p.153.

ii) 高圧での熱伝導率

上記(2)ii) により求める。

第2.1表 元素及び無機化合物の臨界定数

物質名	化学式	分子量 M [g/mol]	標準沸点 T <sub>b</sub> [K]	臨 界 定 数				臨界圧縮係数 Z <sub>c</sub>
				臨界温度 T <sub>c</sub> [K]	臨界圧力 P <sub>c</sub> [atm]	臨界密度 ρ <sub>c</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	臨界モル体積 V <sub>c</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	
n-水素	n-H <sub>2</sub>	2.0158	20.39	33.2	12.80	0.0310	65.0	0.305
ヘリウム	<sup>4</sup> H <sub>e</sub>	4.0026	4.21	5.1889	2.24	0.0698	57.3	0.301
一酸化炭素	CO	28.0104	81.7	132.91	34.54	0.301	93.1	0.295
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	44.0098	194.7	304.2	72.85	0.468	94.0	0.274
メタン	CH <sub>4</sub>	16.043	111.7	190.55	45.45	0.162	99	0.288
エタン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.070	184.6	305.43	48.17	0.203	148	0.285
プロパン	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.096	231.1	369.82	41.95	0.217	203	0.281
n-ブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.123	272.7	425.16	37.48	0.228	255	0.274
1-Hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.161	336.7	503.98	(31.10)	(0.240)	(350)	0.263

(出典) 蒔田 薫 著、「ケミカルエンジニアリング・シリーズ1 粘度と熱伝導率—データの検索と計算法—」、  
 (株)培風館発行、昭和50年5月。

### 3. 推算式の選定値との比較評価

ここでは、前章で選定した熱物性値推算式について選定値と比較し、推算精度を評価する。

推算精度を評価するための比較相手としては、実測データを用いるのが本筋である。実測データを用いるときにはその信頼性を予め確認しておく必要があり、特に、1950年頃以前のデータは、測定方法や試料の純度等の問題から信頼性に乏しいというのが通説になっており、注意を要する。しかし、あまりに多くの実測データが公表されている現状を考えると、この作業には膨大な時間と手間を要し、この方法は現実的でない。一方、これまで、種々の研究機関、大学等が実測データを収集し信頼性を評価の上、統計解析を行い、各種の設計や化学計算に用いる熱物性値としての推薦値 (Recommended Values) あるいは選定値 (Selected Values) を発表している。これらの推薦値集あるいは選定値集も数多く出版されており、それらを全て収集し、評価するためには膨大な労力と時間を必要とする。

そこで、文献に比較的多く引用されていて入手が容易であり、かつ、ベースになっている実測データ等が明確で信頼性が高いと思われる選定値集を選び、その熱物性値に基き、記載されている実測データのばらつき傾向を考慮して、推算精度を評価する。

#### 3.1 選定値集の概要と比較評価用の選定

##### 3.1.1 概 要

選定値集はこれまで50を超える膨大な数が出版されているが、それらはいくつかの選定値集の巻末にまとめて列挙されているので容易に入手することができる。これらについて選定値の作成方法を調べてみると、次の2通りに大別することができる。

- (1) 独自に収集しデータベース化している実測データを統計解析して最確式を導き、これに基いて作成する。この場合、最確式と実測データとの誤差を図解していることが多い。
  - (2) それまでに学術雑誌等に公表されている熱物性値推算式あるいは選定値集を評価し、引用して作成する。ただし、引用した推算式あるいは選定値集の選定理由が明確でないことが多い。
- 前者の方法は、膨大な労力と時間を費やすため、限られたわずかの研究機関が行っているにすぎない。

膨大な数の選定値集の中から特にその名が広く知れわたっており、信頼性が高いと思われる6件(うち海外4件、国内2件)を選び、これらについて熱物性値が記載されている温度と圧力の範囲、作成方法等を調査した結果を第3.1表に示す。

これら6件を比較すると、推算式との比較評価上次の特徴を各々が有していることがわかる。

##### 米国 National Bureau of Standards (標準局) の選定値集

発行年が1955年と古く、6件の中では信頼性が劣る。

### TPRCデータシリーズ

常圧のみで高圧での選定値が与えられておらず、かつ、密度について全く記載されていない。ただし、定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率について選定値が与えられている温度範囲は、ほとんどの物質についてHTTR水蒸気改質システムの使用温度範囲（常温～約1200 [K]）をカバーしている。実測データを収集、評価して最確式を求め、この式から選定値を作成している。ベースとなっている実測データは1950～60年代に得られたものが大半であるので、選定値の信頼性は高いといえる。

### Barin の選定値集

この選定値集は、熱化学的特性を取扱っているため定圧比熱のみが対象となり、かつ、常圧での値しか与えられていない。しかし、最近出版された選定値集の中ではかなり高温まで記載されている。

### ВАРГАФТИК (Vargaftik, ワルガフチック) の便覧

一原子分子から有機化合物さらには混合物まで非常に多様な物質について解離気体を含む気体状態及び液体状態での密度、熱容量、粘性係数、熱伝導率等約15種の熱物性値を、低温から1000 [K] を超える高温、1000[bar] に至る高圧まで与えている。選定値は、文献からの引用であり、その文献の大半はロシア語である。引用文献の選定根拠は明らかでない。

### 日本機械学会の選定値集

圧力に関してはかなり高圧まで選定値を与えているが、温度範囲が狭く、また、一酸化炭素については気体に対する選定値は飽和状態での値のみが与えられているにすぎない。さらには、選定値作成に用いた推算式の妥当性が明確でない。

### 日本熱物性学会の選定集値

HTTR水蒸気改質システムで取扱う気体についてかなり高圧まで選定値を与えているが、温度範囲は日本機械学会の選定値と同様に狭い。選定値作成に用いた推算式の妥当性は明確ではないが、第3.2表に示すように、多くは1980年代に提案された推算式や選定値集に基づいており、推算式の信頼性は高いといえよう。

## 3.1.2 選 定

前章で述べたように、定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率の推算式は、低圧下の理想気体状態での値に圧力効果を加える形で構築されているので、低圧（特に常圧）と高圧とを分けて評価するのが望ましい。一方、密度は、状態方程式として低圧から高圧まで統一して表現しているので、敢えて低圧と高圧を分けて評価する必要はない。この点を考慮し、前節に述べた選定値集の長所・短所を比較の上、推算式の比較評価には次の選定値集を基準として用い、他の選定値集も参考に比較することとした。

常圧：TPRCデータシリーズ

TPRCデータシリーズは、選定値が与えられている温度範囲がHTTR水蒸気改質システムの使用温度範囲を概ねカバーしている。

高圧：日本熱物性学会の選定集値「熱物性ハンドブック」

日本熱物性学会 (Japan Society of Thermophysical Properties, JSTP) の選定値集は、

最近出版されたもので、HTTR水蒸気改質システムで取扱う水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの気体について、使用温度範囲はカバーしていないがある程度広い温度範囲で選定値を与えている。ただし、二酸化炭素の熱伝導率については、高压データがなく常圧のみ示されている。しかし、この選定値データは、日本機械学会の「流体の熱物性値集」を引用しており、こちらには高压データが示されている。そこで、二酸化炭素の熱伝導率については、日本機械学会の選定値集を基準選定値に選んだ。なお、一酸化炭素の粘性係数については、科学技術庁が1970年代後半までの実測データを評価し最確式を求めているので<sup>(35)</sup>、日本熱物性学会の選定値集に代えてこの式を基準とする。

旧ソ連で出版されている選定値集の適用性については、これまであまり評価されていない。そこで、付録-3に、ワルガフチックの便覧に与えられている熱物性値と選定推算式並びにTPRCデータシリーズ等との比較評価を示す。

### 3.2 比較評価

水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンについて、密度、定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率の選定推算式から求まる値と選定値集に示されている値とを比較した結果を次に示す。

#### 3.2.1 密度

水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンについて、比較結果を第3.1図から第3.4図に示す。これらの図において、縦軸は、基準選定値集の値(基準選定値)  $\rho_{std}$  と推算式からの値(推算値)  $\rho_{calc}$  との差を次式で定義するパーセント誤差(departure) で表わしたものである。

$$\text{パーセント誤差} = 100 \times \frac{[\text{推算値}] - [\text{基準選定値}]}{[\text{基準選定値}]} \quad \dots\dots\dots (3.2.1)$$

第3.4図以降の比較結果も同様である。横軸には温度をとり、圧力をパラメータとして比較した。これらの図から、次のことが明らかである。

- (1) 高压になるほど、Peng-Robinson-Redlich-Kwong の状態方程式による推算値と基準選定値との差、即ち、パーセント誤差が拡大している。
- (2) この差は低温側で大きく、高温になるに従い減少している。
- (3) パーセント誤差の温度あるいは圧力依存性は、物質によって異なるが、概ね単調な減少あるいは増加となっている。
- (4) HTTR水蒸気改質器での使用条件(即ち、温度 300~約1200 [K]、圧力 0.1~約 5.0 [MPa])では、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンに対し、推算式の誤差は、圧力 5.0 [MPa] においてさえ低温側でも約 2 [%]、800[K] を超える高温になると高々 0.5 [%] と低下する。1.0 [MPa] 以下に限れば、せいぜい 0.2 [%] 程度である。水素に対しては、推算精度は非常に良く概ね 0.1 [%] を下廻る。

以上から、Peng-Robinson-Redlich-Kwong の状態方程式は、水素に対して非常に精度良く密度を推算することができ、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンに対しては水蒸気改質器の設計や熱物質収支計算等の工学的な観点からは十分な精度で推算できるといえよう。

### 3.2.2 定圧比熱

比較結果を第3.5図から第3.8図に示す。これらの図の中で(a)は、常圧においてTPRCデータシリーズを基準選定値とし、van der Waals の実在気体状態方程式を用いた推算値との比較を示したものである。TPRCデータシリーズの選定値は、収集した実測データ等を評価し、信頼するに足ると判断したデータに基づいて導いた相関式から求めている。図の(a)には、この信頼できる実測データと基準選定値とのパーセント誤差について包絡する範囲を示している。ただし、メタンについては、収集した実測データの文献間の差が大きいため、分子構造データ等に基づいて理想気体状態での定圧比熱 $C_p^0$ を求め、Berthelot の状態方程式を用いて大気圧での定圧比熱を計算している。このため、メタンについては実測データの包絡範囲は示されていない。これらの図には、さらに次の選定値集の値と基準選定値との比較を併せて示してある。

-日本熱物性学会(JSTP)の選定値集「熱物性ハンドブック」(Thermophysical Properties Handbook),

-Barin の選定値集

-Vargaftik の便覧

図の(b)は、圧力をパラメータとして比較したもので、基準選定値は「熱物性ハンドブック」に示されている値である。

これらの図から、次のことが明らかである。

- (1) パーセント誤差の温度あるいは圧力依存性は、物質によって異なるが、概ね単調な減少あるいは増加となっている。
- (2) 常圧では、図の(a)から明らかなように、van der Waals の状態方程式を用いた推算値は、信頼できる実測データの誤差範囲あるいは基準選定値と他の選定値集の値との誤差範囲内に概ね収まっており、パーセント誤差でも概ね 0.2 [%] 以内にある。
- (3) しかし、図の(b)から明らかなように、推算値と基準選定値との差は高圧になるほど拡大しており、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンでは圧力5.0[MP a]で10[%] を超えている。ただし、水素に対しては 5.0[MP a]でさえ1.0[%] 程度に収まっている。この差は低温側で大きく、高温になるに従い減少し、800[K]を超える高温であれば2.0[%]以下に収まっている。この理由は物質によって異なり、次のとおりと考えられる。
  - ① 一酸化炭素については、図の(b)に示されているように、約 200 [K] において常圧においてさえ約20 [%] のパーセント誤差があるのは、推算式の中で理想気体に対する $C_p^0$ の適用温度範囲が 270 [K] 以上であり、従って 200 [K] での値は推算式を低温側へ外挿して求められており、この外挿精度が悪いからである。
  - ② 一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンについて低温側で高圧になるほどパーセント誤差が極端に大きくなっているのは、図に示してある温度では高圧側で飽和温度に近く、van der Waals の状態方程式による推算精度が悪くなるためと考えられる。因みに、これら物質について飽和温度と圧力の関係を付録2に示す。

以上から、van der Waals の状態方程式を用いた定圧比熱の推算式は、van der Waals の式の精度に起因し、高圧・低温側で基準選定値との差が極端に大きくなっていることが明らかとなった。比エンタルピ $h$ は、次式で示すような基準となる温度 $T$ 。から当該温度までこの定圧比熱を

積分して求める。

$$h(T) = \int_{T_0}^T C_p dT + h(T_0) + \Delta h_{11} \quad \dots\dots\dots (3.2.2)$$

ここで、 $\Delta h_{11}$  : 温度 $T_{11} (> T_0)$  で生ずる相変化エンタルピ

過渡解析コードでは通常この比エンタルピを独立変数として取り扱っているので、比エンタルピを精度よく推算することが是非とも必要である。比エンタルピは上式に示すように $C_p$ を温度に関し積分して求めていることから、高温での比エンタルピを求める場合であっても、低温側において $C_p$ を精度良く推算することが求められる。このような理由から、van der Waals の状態方程式を用いた定圧比熱の推算式は見直しが必要である。

### 3.2.3 粘性係数

比較結果を第3.9図から第3.12図に示す。これらの図の中で(a)は、前節と同じく常圧において、TPRCデータシリーズを基準選定値 $\mu_{std}$ とし、 $\mu_{std}$ として選定推算値あるいは他の選定値集に与えられている値をとり、その差をパーセント誤差として示したものである。またTPRCデータシリーズに収録されている測定データと基準選定値とのパーセント誤差を丸印で示し、測定データを包絡する範囲を斜線で示した。

TPRCデータシリーズでは、常圧における粘性係数 $\mu^*$ は次に示すEnskog-Chapman型の理論式を用い、

① 水素に対し、

$$\mu^* = \frac{K\sqrt{T}}{\sigma^2 \Omega(T^*)} \quad \dots\dots\dots (3.2.3)$$

② 一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンに対し、

$$\mu^* = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega(T^*)} f_{\mu} \quad \dots\dots\dots (3.2.4)$$

$\sigma^2 \Omega(T^*)$ あるいは $\sigma^2 \Omega(T^*)/f_{\mu}$ を測定データ等から $1/T$ の関数として定め、これから選定値を求めている。ただし、関数形は明らかにされていない。従って、基準選定値が各温度毎に測定データの平均値を表わしていない。更には、測定データがない温度域に外挿している。

常圧においてTPRCデータシリーズと比較した選定値集は次のとおりである。

- 日本熱物性学会 (JSTP) の選定値集「熱物性ハンドブック」
- Vargaftik の便覧

なお、Vargaftik の便覧では一酸化炭素の粘性係数値を与えている温度は摂氏を単位としているため、ケルビン温度で与えている他の選定値集と比較できなかった。

図の(b)は、圧力をパラメータとして推算値と基準選定値を比較したもので、基準選定値集は「熱物性ハンドブック」である。

これらの図から、次のことが明らかである。

- (1) 測定データ自身のばらつきは、測定精度の悪さ等に起因し、定圧比熱の測定データよりかなり大きく5 [%]に達する。これが原因となり、基準選定値と他の選定値集の値あるいは推算値との差が大きくなっている。
- (2) 選定値集同志の差に着目すると、比較した常圧の場合に限っても、3つの選定値集の値は一致しているとは言い難く、高温になるほどその差は拡大している。全体的な傾向として、一酸化炭素を除く3流体については「熱物性ハンドブック」及びVargaftikの便覧はTPRCデータシリーズより低い選定値を与えている。その差は、パーセント誤差で平均1~2 [%]、最大では水素が約1000 [K]の高温で約3 [%]である。一酸化炭素については、上述の理由からTPRCデータシリーズと熱物性ハンドブックとの比較しかできなかったが、熱物性ハンドブックが高い選定値を与えており、その差は、1200 [K]で約2.5 [%]である。しかし、測定データのばらつき自体が5 [%]を超えることを考えれば、この程度の差は問題にするほどでないといえよう。
- (3) 選定した推算値と基準選定値を比較すると、常圧においては、推算式は二酸化炭素を除き基準選定値より低く推算している。二酸化炭素は逆に高い。これらの差は、水素以外は概ね5 [%]以内に収まっているが、水素については、高温になるほど差が開き1000 [K]で約6 [%]、1200 [K]で約7 [%]に達している。選定推算式を提案したThodosらは、導出のベースとなった水素とヘリウムを除く50種類の流体の225点( $T_r \geq 1.5$ )の粘性係数データに対して推算式の精度が平均偏差で1.62 [%]、水素については97点の測定データに対して1.26 [%]と報告している<sup>(17)</sup>。実際に選定値集と比較してみれば提案者が報告した誤差を大幅に上廻っているわけであるが、5 [%]程度のパーセント誤差は改質器の設計等工学的な利用の観点からは問題ないレベルといえよう。水素について、高温側、特に1000 [K]以上でパーセント誤差が5 [%]を上廻っているのは、式(2.3.19)の適用温度範囲がもともと1000 [K]までであり、これを外挿していることが原因である。ただし、このパーセント誤差の値は絶対的なものではなく、TPRCデータシリーズと他の選定値集との差が開く様子が選定推算式との場合と比較すると似た傾向にあることから、他の選定値集と選定推算式を比較する場合には第3.9図(b)の圧力0.1 [Mpa]に示すように5 [%]程度で収まると推測される。
- (4) 選定推算式の圧力依存性に関連し、推算式と基準選定値との差は圧力によって大きくは変わっていない。従って、圧力の効果は選定値集と同程度に精度良く表されているといえる。ただし、水素と一酸化炭素については、基準選定値(日本熱物性学会編「熱物性ハンドブック」)が与えられている温度範囲が各々600 [K]、500 [K]までと狭いため、HTTR水蒸気改質器の使用条件の全範囲に渡って上記のことが言えるかはわからない。
- (5) 推算値と基準選定値との差が高圧域において温度によってどのように変わるかを見てみると、HTTR水蒸気改質器の使用条件内であれば、メタンを除き概ね5 [%]以内に収まると推測される。メタンについては、800 [K]までであればパーセント誤差で5 [%]を超えることはないが、高温になるに従い差が拡大している。しかし、HTTR水蒸気改質器の使用条件内(約1200 [K]以下)であれば10 [%]を超えることはない。また、HTTR水蒸気改質器のプロセスガス中に占めるメタンのモル分率は、1000 [K]を超える高温域では10 [%]を下廻っていることから、この差がプロセスガスの粘性係数に与える影響は小さいといえる。



(6) 二酸化炭素とメタンについて、第3.11図(b)、第3.12図(b)から明らかなように、温度 $T = 1.5 T_c$ より低温側と高温側とで推算値と基準選定値との差の傾向が異なっている。これは、式(2.3.22)及び(2.3.23)の組合わせで表わす常圧での粘性係数 $\mu^*$ の推算式が $T_r = 1.5$ 、即ち、 $T = 1.5 T_c$ を境にして異なっているからである。

以上をまとめると、選定したThodosらが提案する推算式の精度は、概ね最大でも5 [%]程度と推測され、工学的には許容される範囲にあるといえる。部分的に5 [%]を上廻る場合があるが、HTTR水蒸気改質器での使用条件等を考慮すれば特に問題ない。推算式の精度を検討する上でベースとなったいくつかの選定値集については、比較した範囲内では大きな差は見られなかったが、比較範囲を超える高温側で差が広がると推測される場合があった。信頼性の高い推算式を確立するだけでなく、選定値集の信頼性を明確にすることも今後の課題である。

### 3.2.4 熱伝導率

比較結果を第3.13図から第3.16図に示す。これらの図の中で(a)は、前節と同様に、常圧において、TPRCデータシリーズを基準選定値 $\lambda_{ref}$ とし、 $\lambda_{ref}$ として選定推算値あるいは他の選定値集に与えられている値をとり、その差をパーセント誤差で表わしたものである。図中の丸印及び斜線で示す範囲の意味するところも前節と同様である。

TPRCデータシリーズでは、常圧における熱伝導率 $\lambda^*$ は、水素、一酸化炭素及びメタンについて、低温側では収集した全実測データを基に定めており、高温側ではGeierとSchafer<sup>(36)</sup>による実測データと傾向が合うように定めている。ここでいう高温側とは、水素が約450 [K]以上、一酸化炭素約400 [K]以上、メタン約400 [K]以上としている。二酸化炭素については、全実測データを基に定めている。

常圧においてTPRCデータシリーズと比較した選定値集は次のとおりである。

—日本熱物性学会(JSTP)の選定値集「熱物性ハンドブック」

—Vargaftikの便覧

なお、Vargaftikの便覧では、一酸化炭素とメタンの熱伝導率値を与えている温度は摂氏を単位としているため、ケルビン温度で与えている他の選定値集と比較できなかった。また、第3.1表に示すように、一酸化炭素については常圧以下での熱伝導率値しか与えられていない。

図の(b)は、圧力をパラメータとして推算値と基準選定値を比較したもので、基準選定値集は「熱物性ハンドブック」である。なお、二酸化炭素については、前述の理由から、「熱物性ハンドブック」が引用している日本機械学会の技術資料「流体の熱物性値集」<sup>(34)</sup>を基準選定値集としている。

これらの図から、次のことが明らかである。

- (1) 実測データ自身のばらつきは、粘性係数より更に大きく10 [%]を超えている。これは、熱伝導率測定時に試料の伝熱メカニズムとして対流や熱放射を完全になくすことが難しいためである。
- (2) 選定推算式による推算値とこれら常圧での実測データと比較すると、概ね実測データのばらつき範囲内にある。ただし、二酸化炭素について、700 [K]以下の低温で実測データのばらつき範囲を数 [%] 超える高い値を推算している。これについては、実測データのばらつきが元

々10 [%]以上あることを考えれば、実測データを更に積み重ねていけば、ばらつき範囲内に入ることが考えられるので、この観察結果をもって選定推算式を否定するのは早計であろう。

(3) 選定値集同志の差に着目すると、比較した常圧の場合に限っても、3つの選定値集の値が一致しているとは言い難い。1000 [K]以下であれば、この差は概ね5 [%]以内に収まっているが、1000 [K]を超える高温では、水素と二酸化炭素の場合この差は拡大し、10 [%]を超える場合がある。なかでも、二酸化炭素について、日本機械学会の「流体の熱物性値集」の推定値は、700 [K]より高温で実測データ並びに他の選定値集の値と大きくずれており、1300 [K]では基準選定値との差が40 [%]にも達する。これは、「流体の熱物性値集」の値が、実際には1959年に発行されたL. H. Chenの文献<sup>(37)</sup>に示されている式、即ち、Keyesの式<sup>(38)</sup>（第3.2表参照）を用い、数少ないデータから式中の定数を求めているからである。その実測データの温度範囲が、常圧では-117 [F]から607 [F]（即ち、190 [K]から319 [K]）であり、高圧についてはこの当時実測データはほとんどなく実際にどのようにして求めたのか明確には言及していない。

このことから、二酸化炭素の熱伝導率については、「熱物性ハンドブック」あるいは「流体の熱物性値集」を基準選定値として比較することは適切でないと判断し、常圧から高圧まで幅広い範囲で選定値を与えているVagraftikの便覧を改めて基準選定値として比較した結果を付録3に示す。なお、「熱物性ハンドブック」では、二酸化炭素の粘性係数も同じくKeyesの式を用いているが粘性係数についての信頼性が熱伝導率より高くなっているのは、この当時の粘性係数実測データが熱伝導率データより多かったからであると考えられる。

(4) 選定推算式の圧力依存性に関しては、比較している温度範囲が最大でも200~600 [K]と狭いのでHTTR水蒸気改質器の使用条件に対してどうか正確なことはいえないが、「熱物性ハンドブック」を基準選定値として選定推算式とのパーセント誤差が最大でも5 [%]に収まっている。しかし、パーセント誤差の大きさは圧力によって大きく変っていることから、熱伝導率の圧力効果に関して選定推算式と基準選定値は厳密には異なっていることがわかる。

以上をまとめると、選定した推算式の精度は、概ね最大でも5 [%]程度と推測されて、工学的には許容される範囲にあるといえる。ただし、圧力効果に関しては、低温の限られた温度範囲でしか評価できず、今後の課題として残った。また、選定値集の中で、日本熱物性学会編「熱物性ハンドブック」及び日本機械学会の技術資料「流体の熱物性値集」は、二酸化炭素の熱伝導率について高温側で過大な値を与えることがわかった。

上記の比較評価から明らかなように、今後取り組む必要がある課題として、まず、実測データのばらつきを低減するため信頼性の高い試験方法による実測データの更なる蓄積が必要であり、これに基いて信頼性の高い推算式を確立するとともに選定値集の信頼性を明確にする必要がある。

第3.1表 熱物性値の選定値集とその温度・圧力範囲(その1)

上段が温度範囲[K], 下段が圧力範囲[MPa]

研究機関名	選定値集と発行年	物質名	熱物性値			備考	
			密度	定圧比熱	粘性係数		熱伝導率
U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards.	"Tables of Thermal Properties of Gases" (1955年発行) <sup>(28)</sup>	水素ガス	200~600 $1 \times 10^{-3} \sim 10$	30~600 0.1~10	10~1100 0.1013 (= 1 [atm])	10~700 0.1013	<ul style="list-style-type: none"> <li>メタンガスは記載していない。</li> <li>それまでに提案されている推算式を評価し、選定した式から求めている。</li> </ul>
		一酸化炭素ガス	200~3000 $1 \times 10^{-3} \sim 10$	200~3000 $1 \times 10^{-3} \sim 10$	50~1500 0.1013	70~600 0.1013	
		二酸化炭素ガス	200~1500 $1 \times 10^{-3} \sim 10$	200~1500 $1 \times 10^{-3} \sim 10$	190~1700 0.1013	180~600 0.1013	
Purdue University, Thermophysical Properties Research Center	"Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series." (定圧比熱: 1970年発行 <sup>(30)</sup> , 粘性係数: 1975年発行 <sup>(31)</sup> , 熱伝導率: 1970年発行 <sup>(32)</sup> )	水素ガス	— (*)	100~1370 0, 0.1013	10~2000 0.1013	20~2000 0.1013	<ul style="list-style-type: none"> <li>実測データの信頼性を評価し、統計解析して作成。</li> <li>定圧比熱については相関式が与えられている。</li> <li>粘性係数は, Chapman-Cowling式に基づき, 係数は実測データにフィットさせている。</li> </ul>
		一酸化炭素ガス	—	250~1370 0, 0.1013	80~1500 0.1013	80~1250 0.1013	
		二酸化炭素ガス	—	200~1370 0, 0.1013	170~2000 0.1013	180~1500 0.1013	
		メタンガス	—	280~1370 0, 0.1013	70~1000 0.1013	100~1000 0.1013	
		水素ガス	—	298~5000 0.1 (= 1 [bar])	—	—	
I. Barinグループ	"Thermochemical Data of Pure Substances" (1989年発行) <sup>(14)</sup>	一酸化炭素ガス	—	298~3000 0.1	—	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>主にJANAF と U. S. Bureau of Mines のデータを引用して作成。</li> </ul>
		二酸化炭素ガス	—	298~3000 0.1	—	—	
		メタンガス	—	298~2000 0.1	—	—	
		水素ガス	14~1500 0.1~100	14~1500 0.1~100	15~1000 0.1~100	80~1200 0.1~60	
H. B. ВАРГАФТИК (エヌ・ベ・ワルガフチック)	「便覧 気体と液体の熱物理的性質」 (1972年発行) <sup>(33)</sup>	一酸化炭素ガス	200~3000 $10^{-3} \sim 10$	200~3000 $10^{-3} \sim 10$	273~523 0.1~80	73~1273 $\leq 0.1$	<ul style="list-style-type: none"> <li>それまでに提案されている推算式あるいは選定値表に基づき作成。ただし、選定根拠は不明。</li> </ul>
		二酸化炭素ガス	273~1800 0.1~60	273~1800 0.1~60	258~1273 0.1~60	220~1400 0.1~60	
		メタンガス	95~1000 0.02~100	95~1000 0.02~100	120~560 0.1~50	103~573 0.1~60	

(\*) 選定値の記載無し、他も同じ。

第3.1表 熱物性値の選定値集とその温度・圧力範囲(その2)

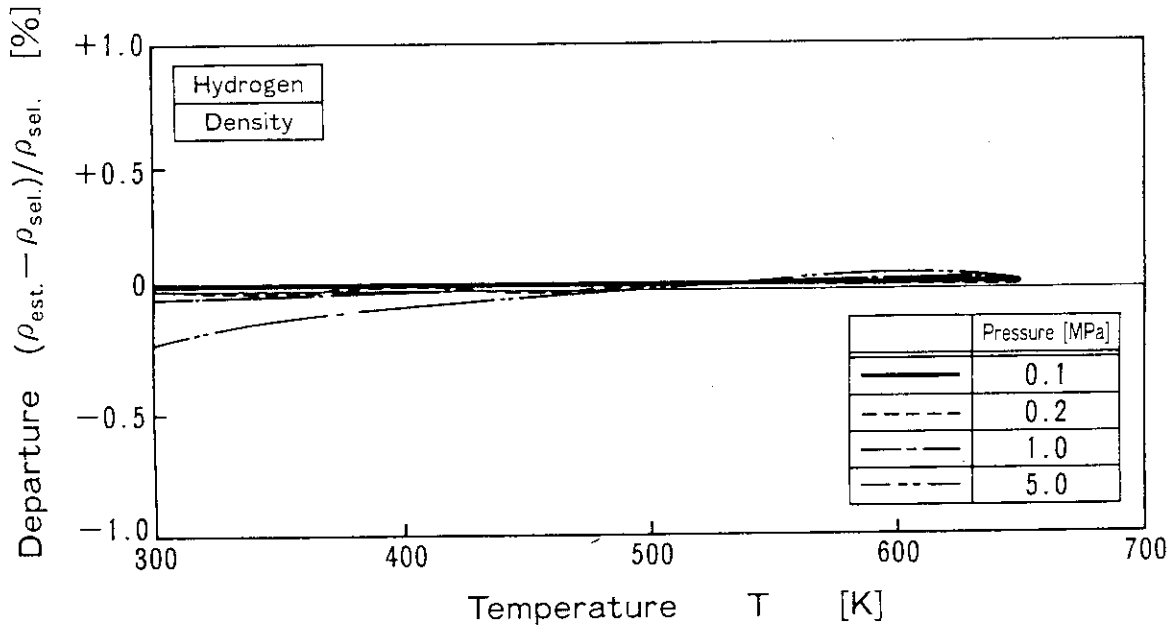
上段が温度範囲[K], 下段が圧力範囲[MPa]

研究機関名	選定値集と発行年	物質名	熱物性値			備考	
			密度	定圧比熱	粘性係数		熱伝導率
日本機械学会	「技術資料 流体の熱物性値集」 (1983年発行) (34)	水素ガス	20~600 0.01~50	20~600 0.01~50	80~1000 0.01~100	80~1000 0.01~60	<ul style="list-style-type: none"> <li>メタンの粘性係数については、大気圧のみ1000[K]まで与えられている。</li> <li>担当委員の裁量に基づき、推算式あるいは選定値表を選び作成。</li> </ul>
		一酸化炭素ガス	飽和状態での値のみ (68~133[K])	飽和状態での値のみ (68~130[K])	飽和状態での値のみ (78~130[K])	飽和状態での値のみ (74~130[K])	
		二酸化炭素ガス	220~1100 0.01~100	220~1100 0.01~100	273~1200 0.1~50	220~1400 0.1~60	
		メタンガス	100~600 0.01~300	100~600 0.01~300	273~600 0.01~50	273~700 0.01~50	
		水素ガス	100~650 0.01~50	100~650 0.01~50	273~600 0.01~50	273~600 0.01~50	
日本熱物性学会	「熱物性ハンドブック」(1990年発行) (6)	一酸化炭素ガス	70~1000 0.2~100	70~1000 0.2~1000	70~500 0.1~80	70~500 0.1~10	<ul style="list-style-type: none"> <li>それまでに提案されている推算式あるいは選定値表に基づき作成。ただし、選定根拠は不明。</li> </ul>
		二酸化炭素ガス	220~1100 0.01~100	220~1100 0.01~100	273~1100 0.1~50	220~1100 0.1013	
		メタンガス	200~600 0.02~300	200~600 0.02~300	200~480 0.1~70	300~420 0.1~70	

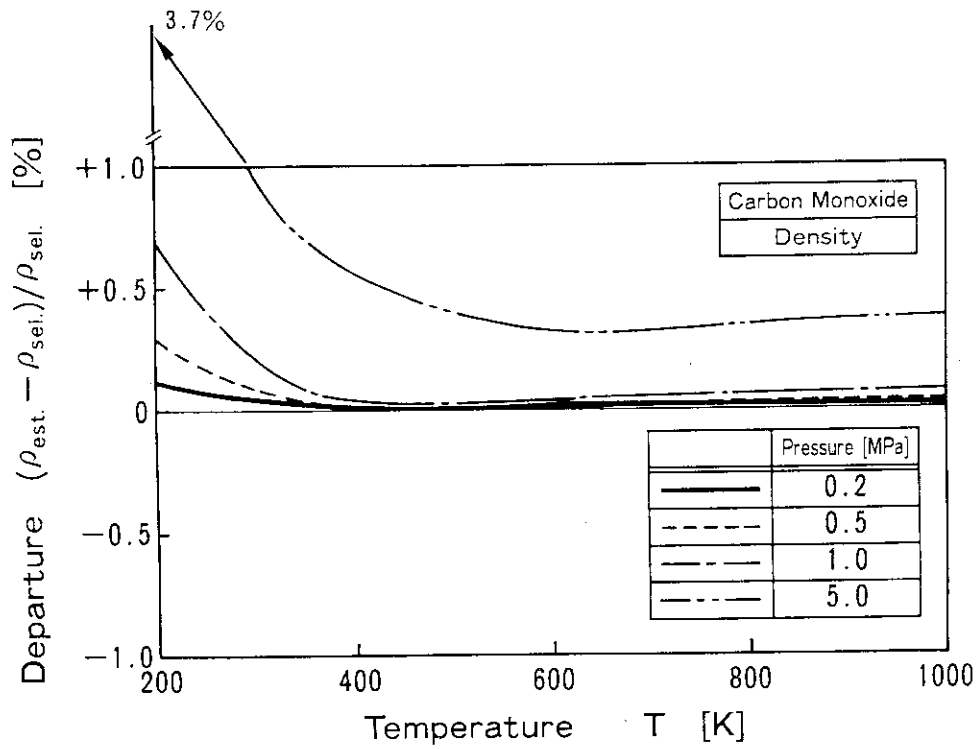
第3.2表 日本熱物性学会編「熱物性ハンドブック」の選定値作成に用いた推算法等とその文献

物質名	熱力学的特性		輸送係数		熱伝導率	
	密度	定圧比熱	粘性係数	熱伝導率		
水	<p>・推算法 0 (°C) 以上については下記文献中に示されている次の状態方程式</p> $\sigma = \frac{T}{T_0} \frac{V}{V_0} \log_{10} \frac{PV}{RT} = b(T) + C(T) \rho$ <p>・文献 H. W. Woolley et al., U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Research Paper RP1932, Vol. 41 (Nov. 1948).</p>	<p>・作成方法 左記の状態方程式から種々の状態量、微係数を求め、定圧比熱を表す関係式に代入して求める。</p> <p>・文献 同左</p>	<p>・推算法 日本機械学会RC-72 小温度差ランキンサイクル用流動体の熱物性に関する研究科会の研究成果報告書に所載のプログラムの関係式</p> <p>・文献 上記報告書 (1987)</p>	同	左	
一酸化炭素	<p>・推算法 下記文献中の以下に示す状態方程式 (nonanalytic equation of state). 適用範囲は68~1000 [K], ≤ 100 [MPa]</p> $P - P_\sigma(\rho) = \rho R \cdot [T - T_\sigma(\rho)] + \sigma(\rho) RT_\sigma(\rho) \cdot f(\rho, T)$ $P_\sigma(\rho) : \text{蒸気圧}, T_\sigma(\rho) : \text{気液共存温度}$ $\sigma : \text{対臨界密度}$ <p>・文献 R. D. Goodwin, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, No. 4 (1985), pp. 849 ~ 932.</p>	<p>・作成方法 左記の状態方程式から、以下の関係式等に基づき Romberg の数値積分法を用いて求めた。</p> $C_p^0/R = 3.5 + \exp(-\varepsilon/x) \cdot \sum_{i=1}^5 A_i \cdot x^{i-1}$ $x = T/100$ $\Delta C_p = -T \int (\delta^2 P / \delta T^2) / (\delta P / \delta \rho) / \rho^2$ $C_p = C_v + T \cdot [(\delta P / \delta T)^2 / (\delta P / \delta \rho)] / \rho^2$ <p>・文献 同左</p>	<p>[注] ・作成方法 CINDAS Data Series から引用。</p> <p>・文献 P. E. Liley, T. Makita et al., CINDAS Data Series on Material Properties, Vol. V-1, Hemisphere Publishing, 1988.</p>	同	左	
二酸化炭素	<p>・作成方法 下記文献中の上記選定値集は下記の文献から引用して作成。</p> <p>・文献 S. Angus et al., International Thermodynamic Tables of Fluid State-3, Carbon Dioxide, Pergamon Press, 1973.</p>	同	<p>・作成方法 日本機械学会技術資料「流体の熱物性値集」から引用。日本機械学会の上記選定値集は下記の文献から引用して作成。</p> <p>・常圧での値 <math>\eta^*</math> <math display="block">10^5 \eta^* = \frac{a_0 \sqrt{T}}{1 + a_1 \tau / 10^{0.1 \tau}}</math> <math display="block">\tau = 1/T</math></p> <p>・高圧での値 <math>\eta</math> <math display="block">\log[(\eta - \eta^*) 10^5 + 7] = b_0 + b_1 \rho \tau</math></p> <p>・文献 L. H. Chen, GA-1038 (1959).</p>	<p>・作成方法 日本機械学会技術資料「流体の熱物性値集」から引用。日本機械学会の上記選定値集は下記の文献から引用して作成。</p> <p>・常圧での値 <math>\lambda^*</math> <math display="block">10^5 \lambda^* = \frac{C_0 \sqrt{T}}{1 + c_1 \tau / 10^{0.1 \tau}}</math></p> <p>・高圧での値 <math>\lambda</math> <math display="block">\log[(\lambda - \lambda^*) 10^5 + 4] = d_0 + d_1 \rho \tau</math></p> <p>・文献 同左</p>	同	左
メタン	<p>・作成方法 下記の文献から引用。</p> <p>・文献 S. Angus and K. M. de Reuck, International Thermodynamic Tables of the Fluid State-5, Methane, IUPAC, Vol. 5, 1976.</p>	同	<p>・推算法 下記文献中の次の推算法から作成。</p> $\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T) \rho + \Delta \eta(\rho, T)$ $\eta_0(T) = \sum_{i=1}^5 C_i T^{(i-1)/2}$ $\eta_1(T) = b_1 + b_2 [b_3 - \ln(T/b_4)]$ $\Delta \eta = \exp(a_1 + a_2/T) \{ \exp[(a_3 + a_4/T^{0.5}) \rho^{0.1} + (a_5 + a_6/T + a_7/T^2)] - 1.0 \}$ <p>・文献 J. F. Ely and H. J. M. Hanley, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 20 (1981), pp. 323 ~ 332.</p>	<p>・推算法 下記文献中の次の推算法から作成。</p> $\lambda = \sum_{i=0}^5 g_{0i} / T^i + (\sum_{i=0}^5 g_{1i} / T^i) P + (\sum_{i=0}^5 g_{2i} / T^i) P^2 + (\sum_{i=0}^5 g_{3i} / T^i) P^3 + (\sum_{i=0}^5 g_{4i} / T^i) P^4$ <p>・文献 物性データベース調査研究報告, 高圧力データ, 第5巻 (昭和52年3月), 科技厅振興局</p>	同	左

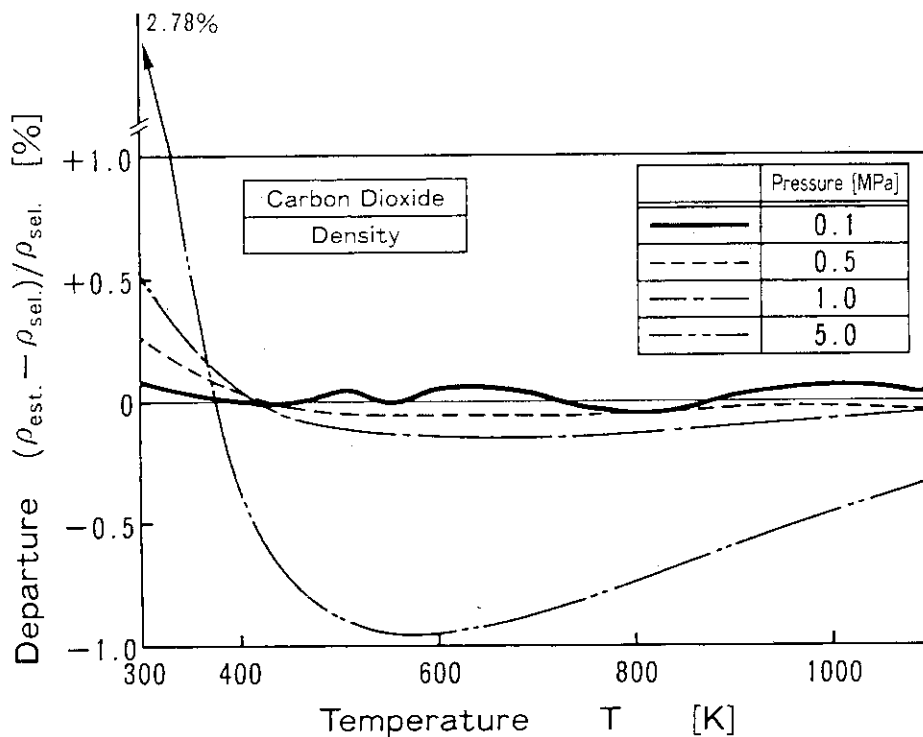
(注) 推算法や他の選定値集との比較には科学技術庁の研究報告<sup>(1)</sup>を用いた。



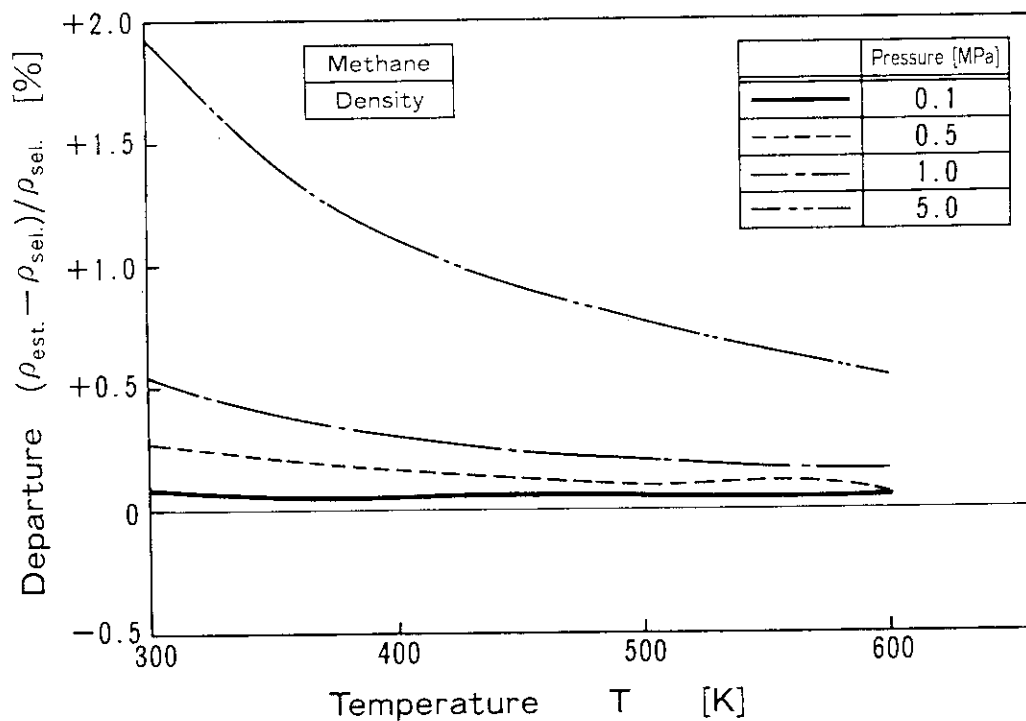
第3.1図 水素について密度の選定推算式の比較評価。



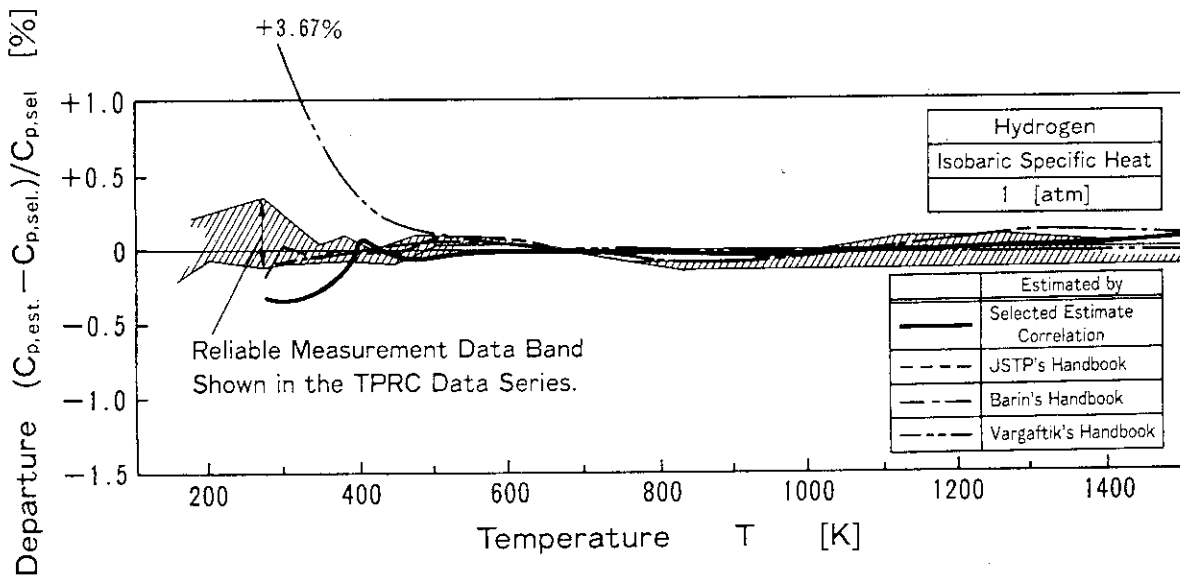
第3.2図 一酸化炭素について密度の選定推算式の比較評価。



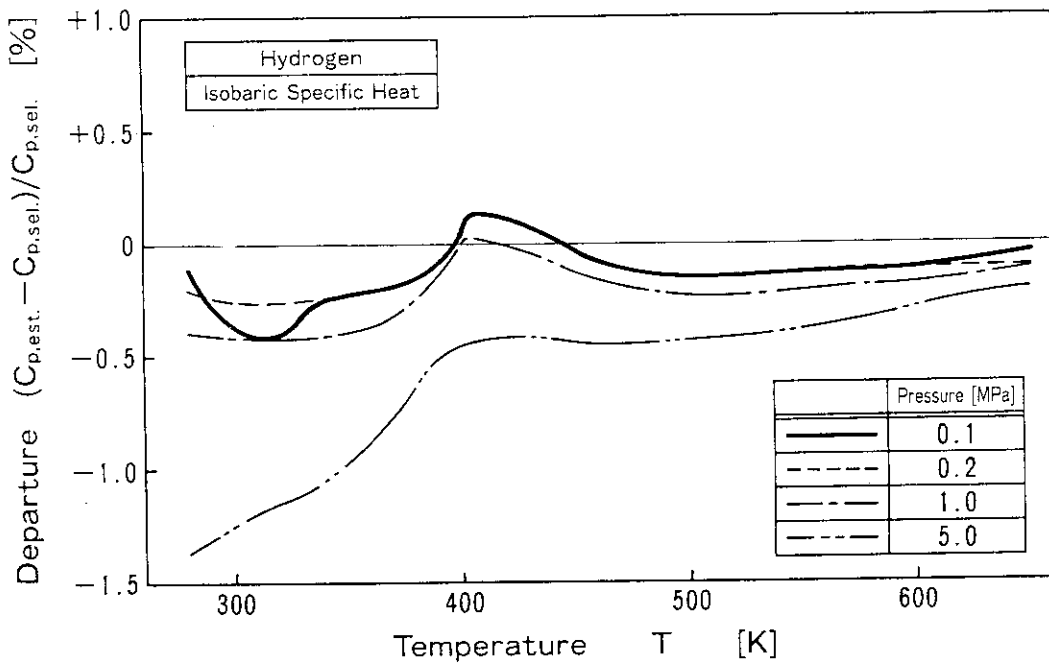
第3.3図 二酸化炭素について密度の選定推算式の比較評価。



第3.4図 メタンについて密度の選定推算式の比較評価。

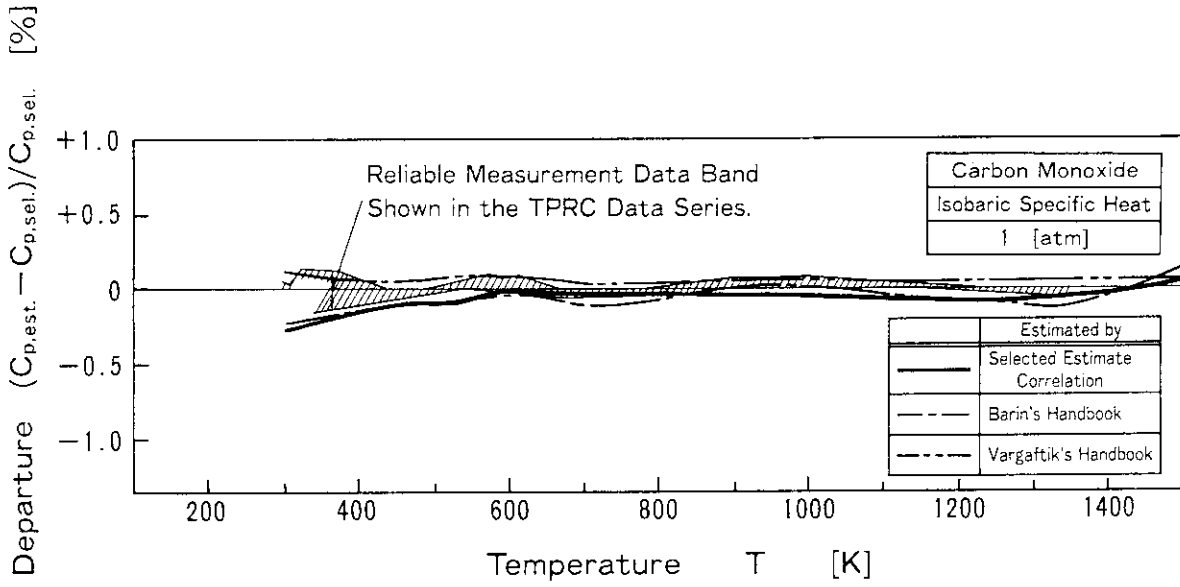


第3.5図(a) 水素について常圧での定圧比熱の選定推算式の比較評価。

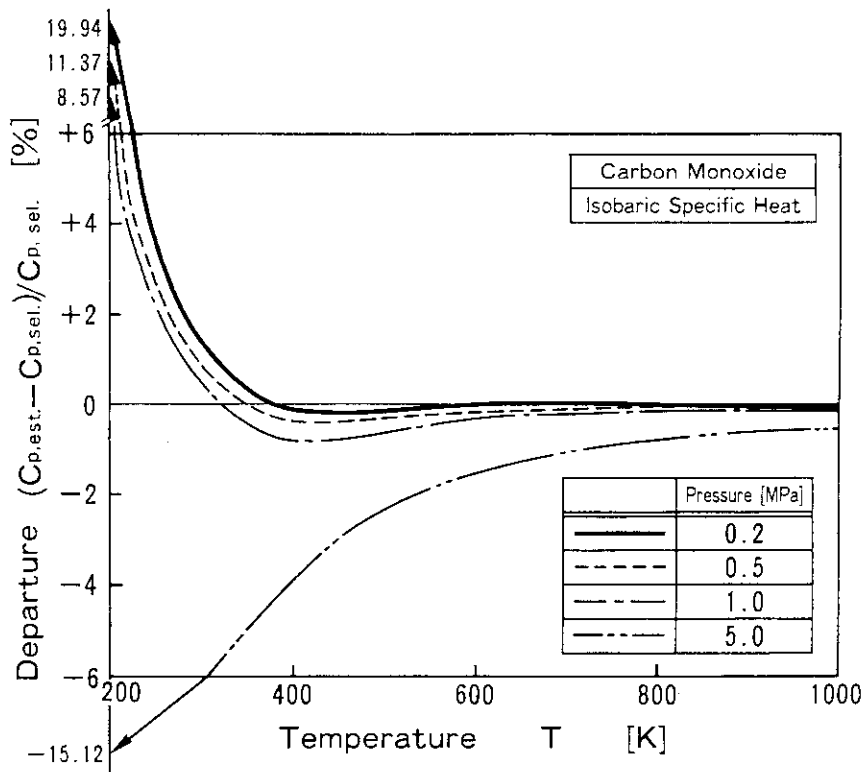


第3.5図(b) 水素について定圧比熱の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。

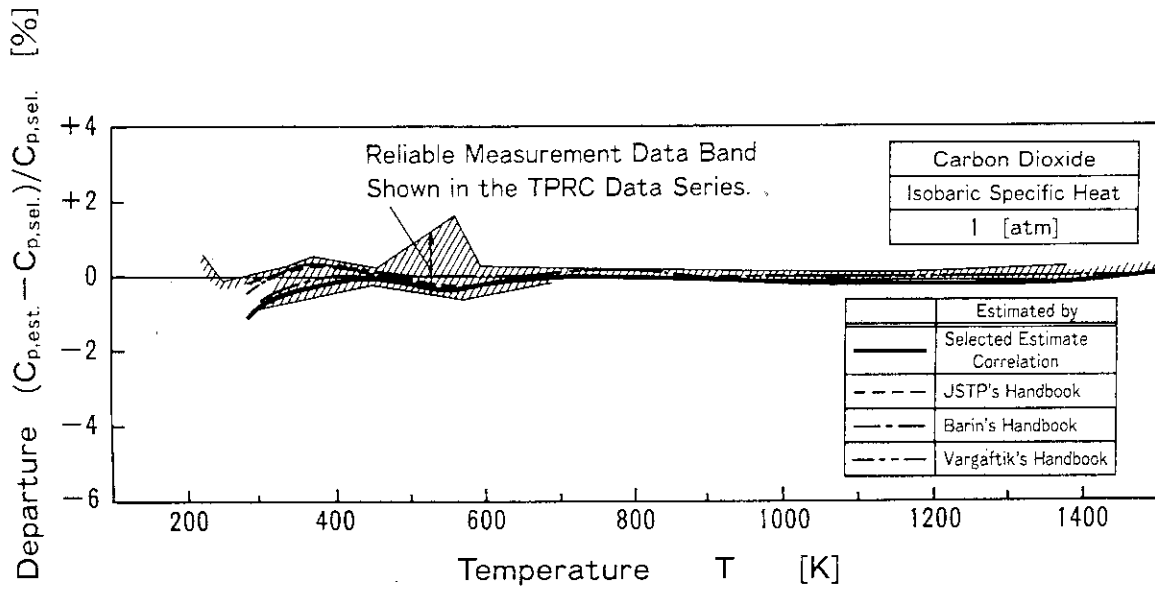




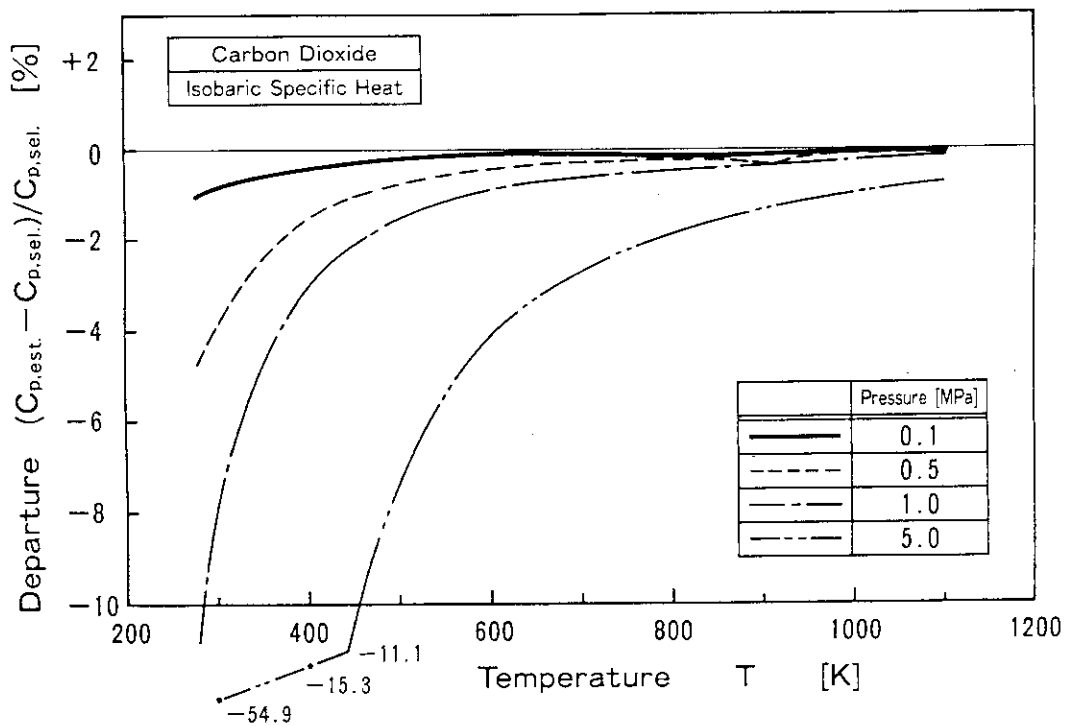
第3.6図(a) 一酸化炭素について常圧での定圧比熱の選定推算式の比較評価。



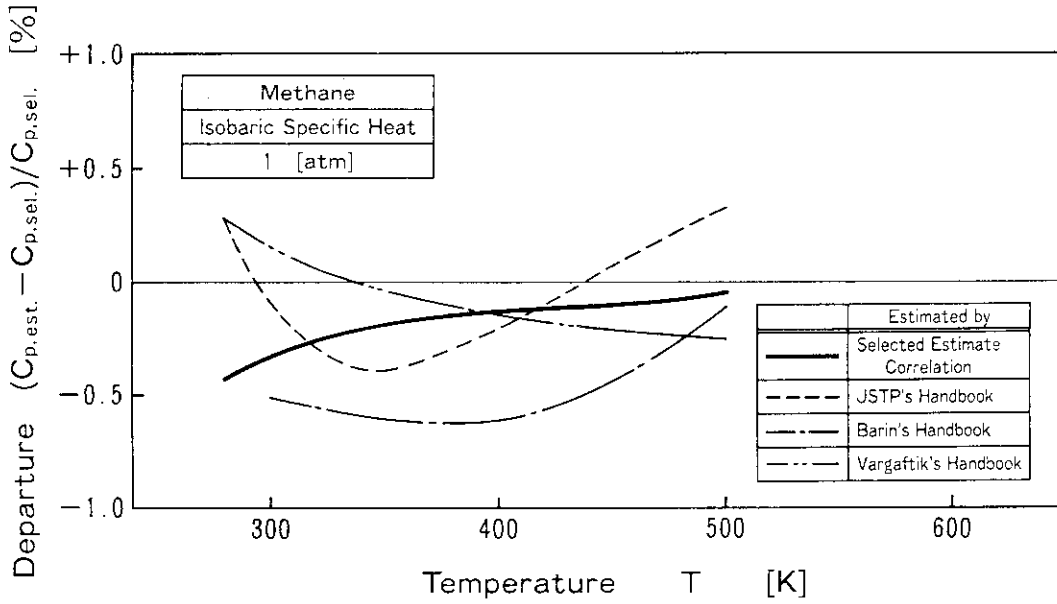
第3.6図(b) 一酸化炭素について定圧比熱の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



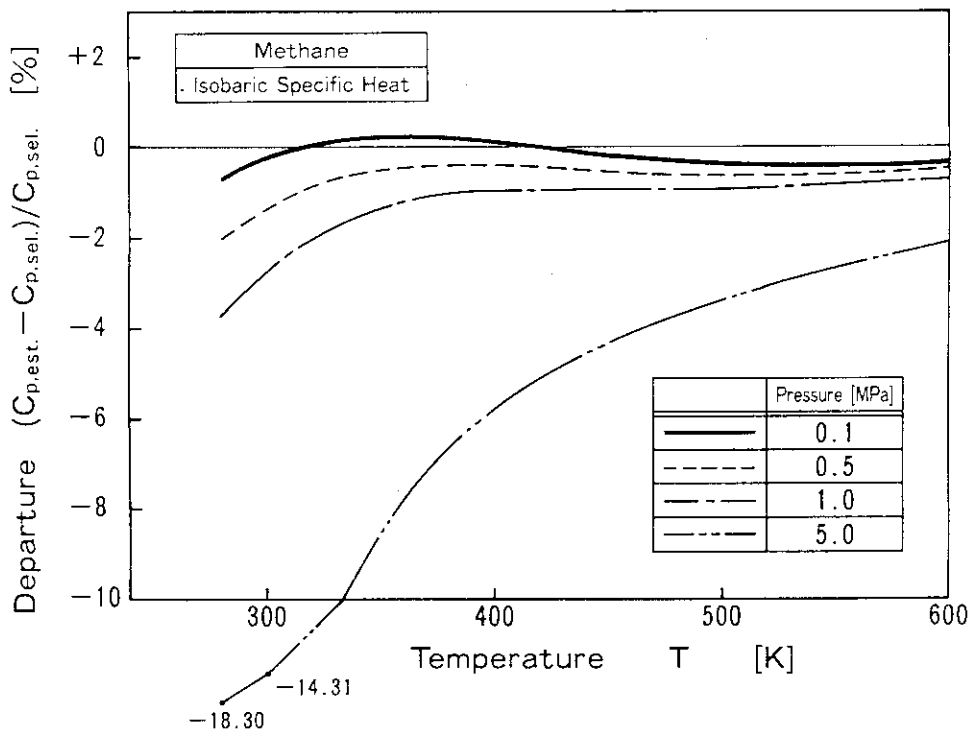
第 3. 7 図(a) 二酸化炭素について常圧での定圧比熱の選定推算式の比較評価。



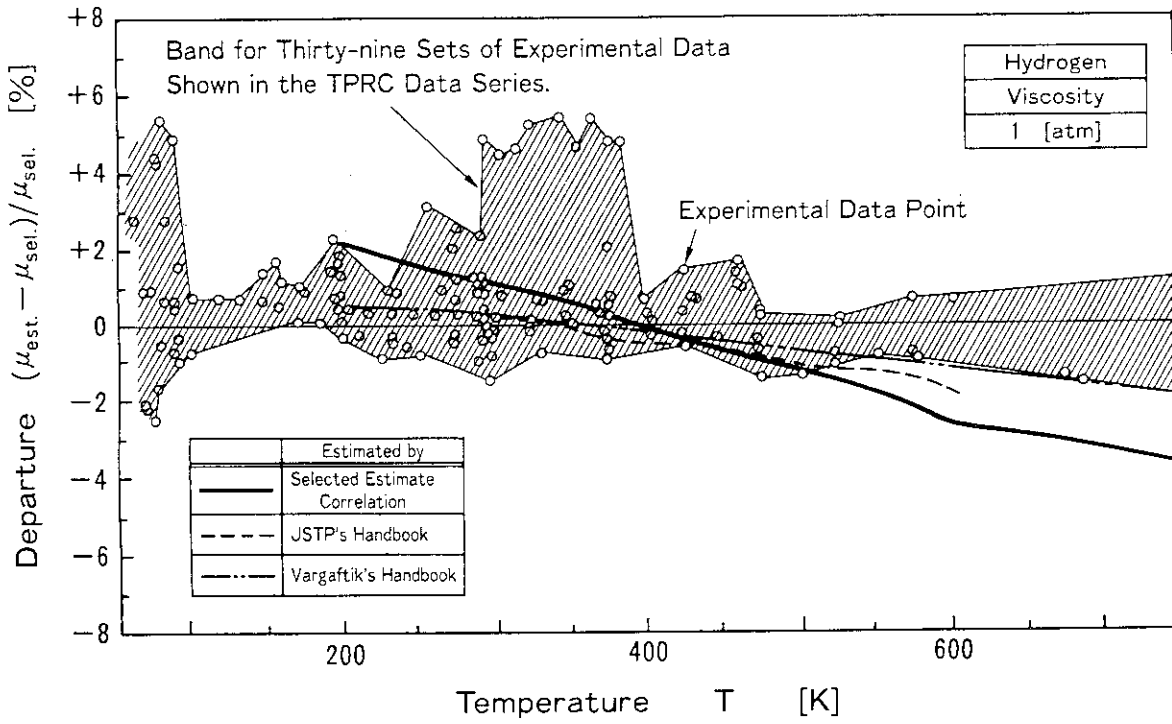
第 3. 7 図(b) 二酸化炭素について定圧比熱の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



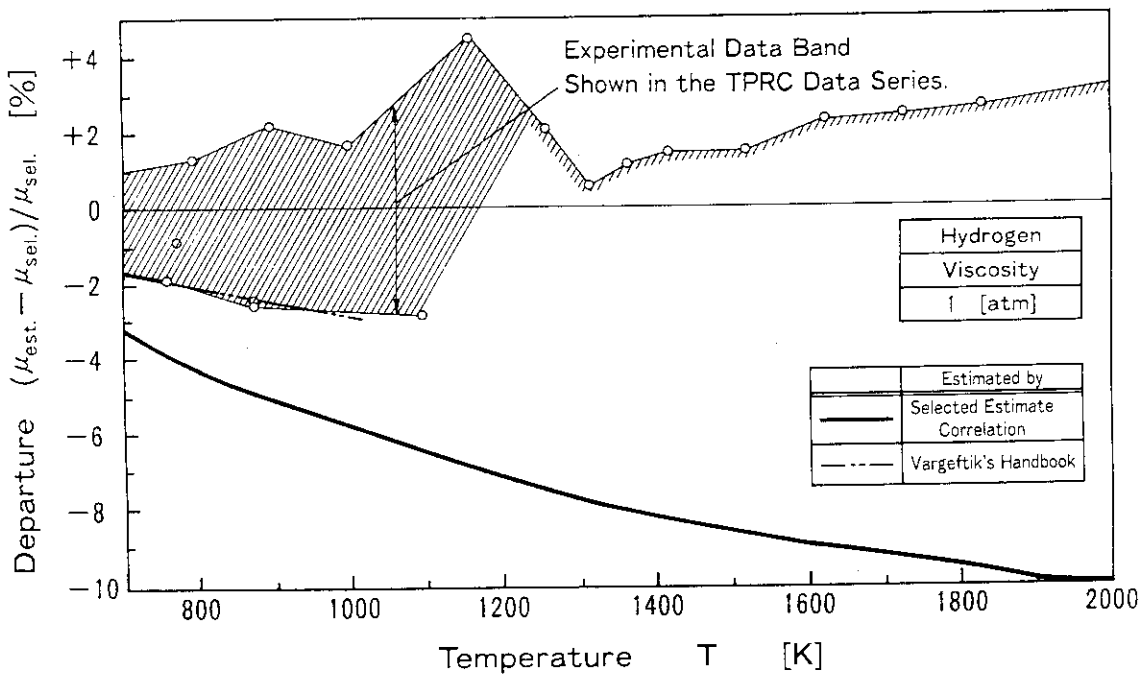
第3.8図(a) メタンについて常圧での定圧比熱の選定推算式の比較評価。



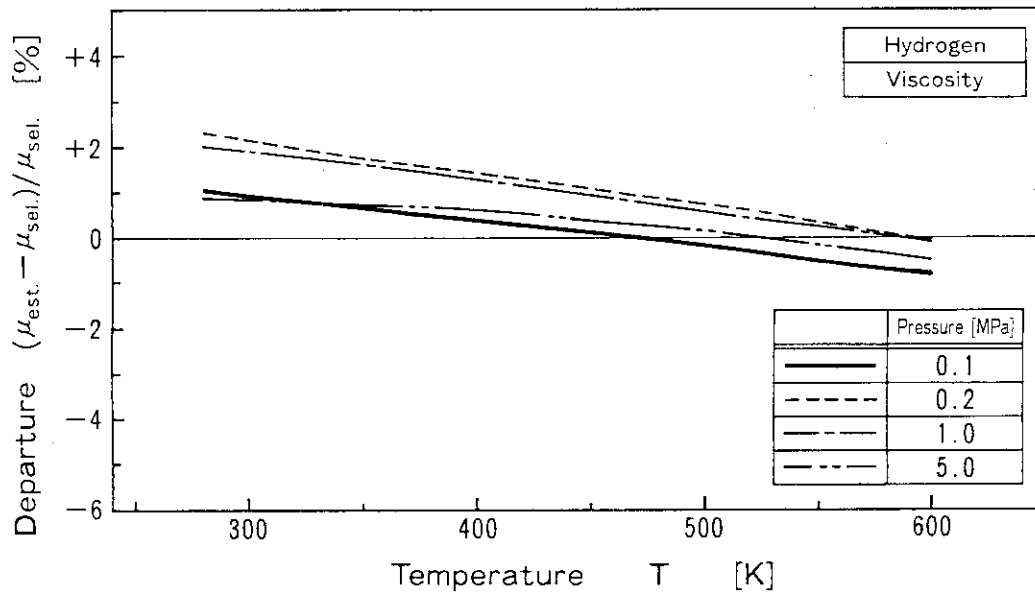
第3.8図(b) メタンについて定圧比熱の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



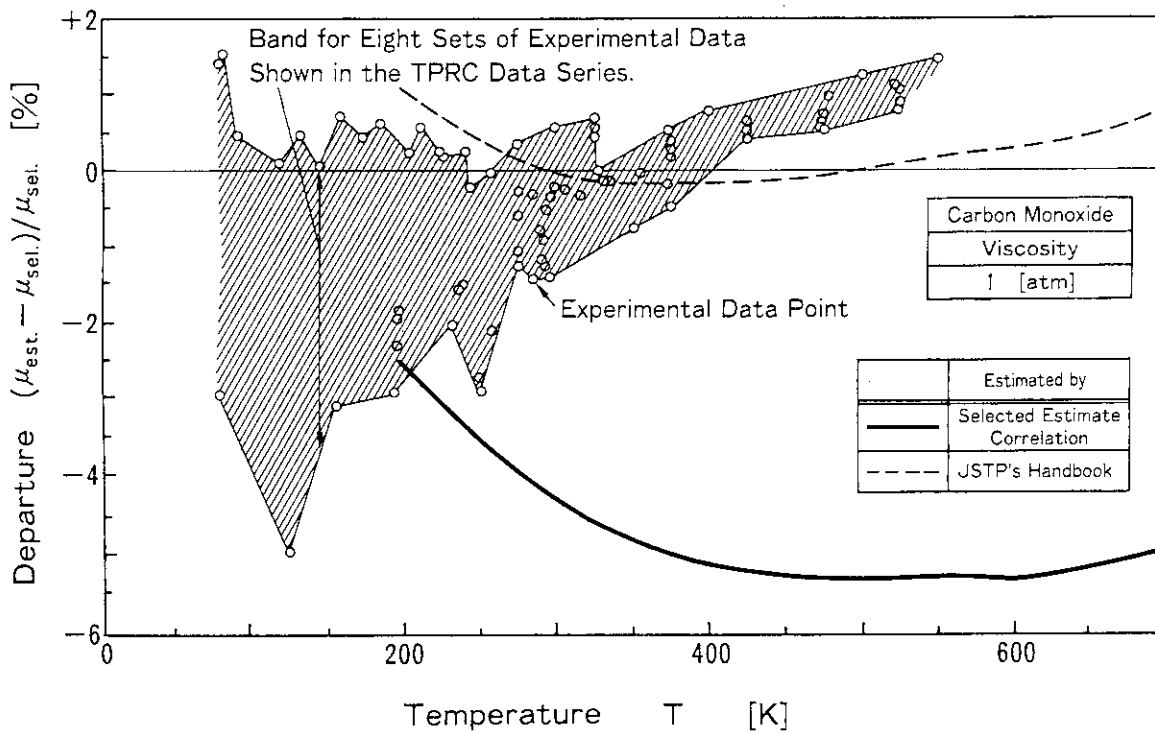
第3.9図(a)-1 水素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（低温側）。



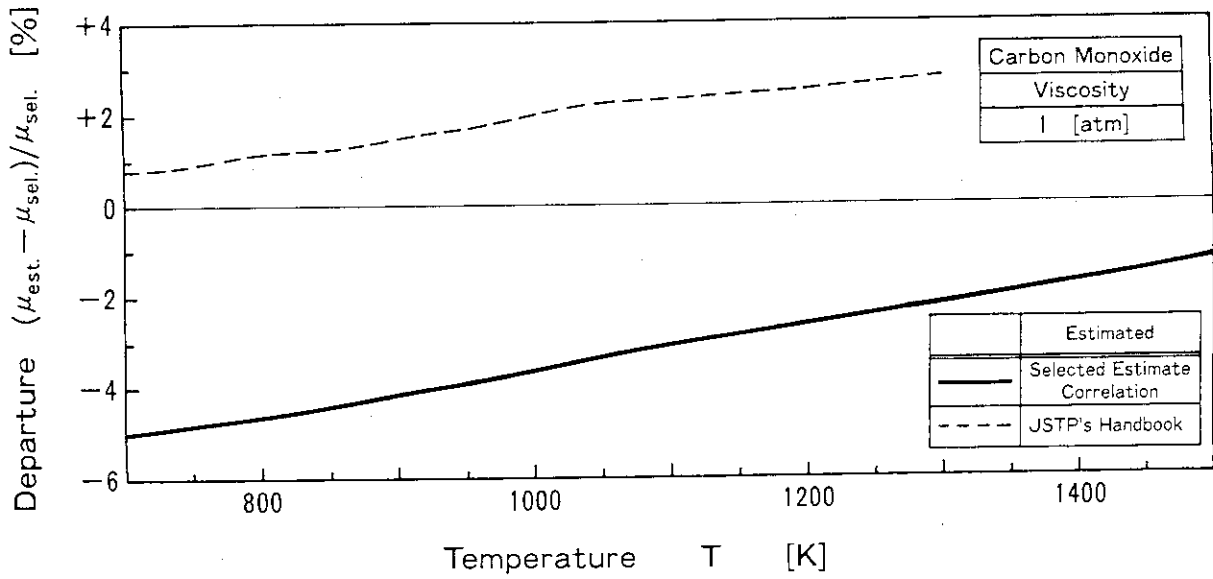
第3.9図(a)-2 水素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（高温側）。



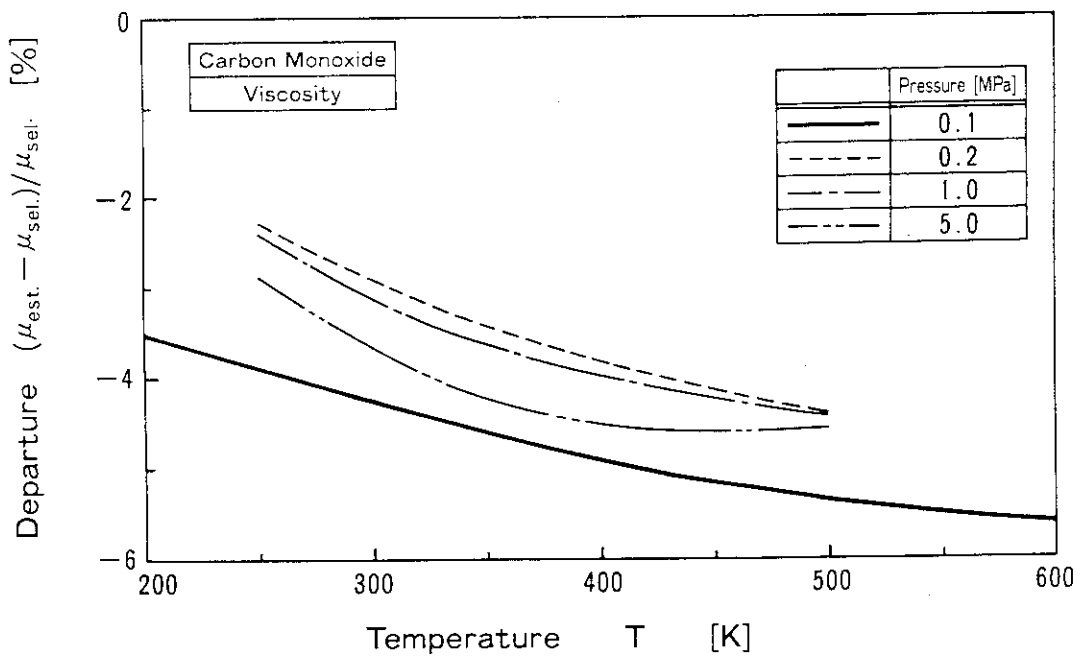
第3.9図(b) 水素について粘性係数の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



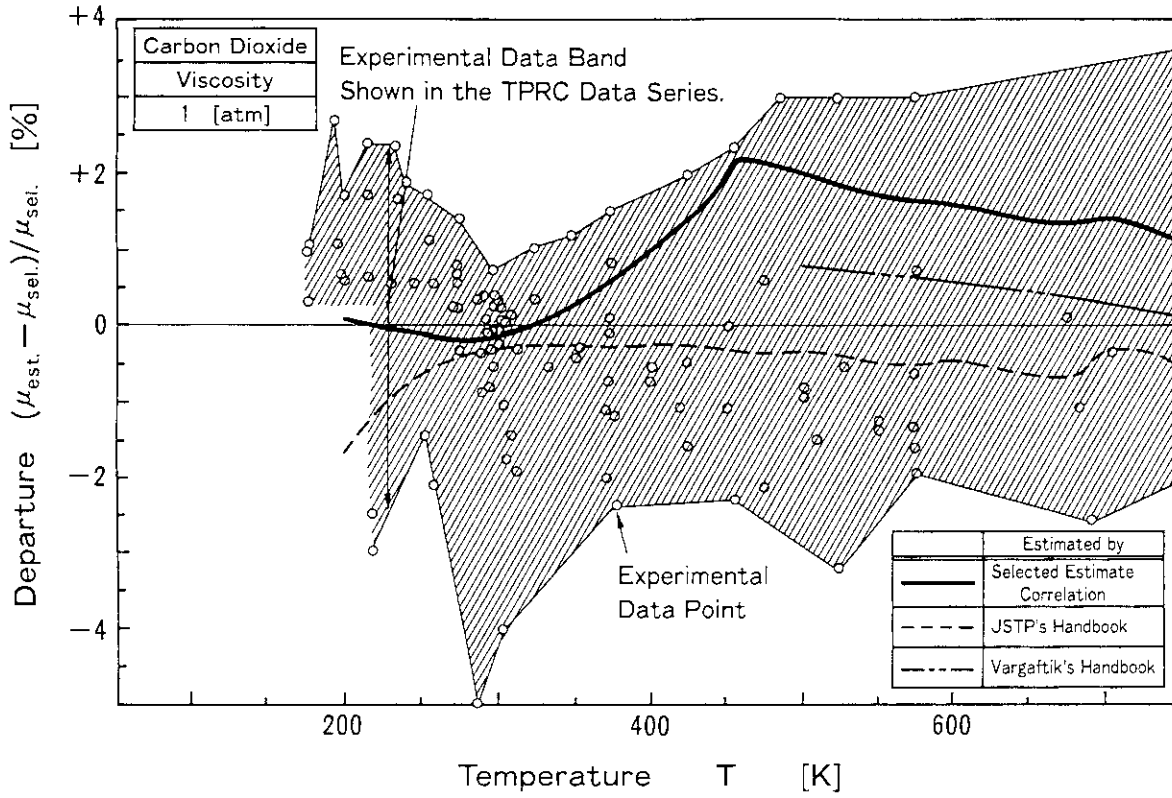
第3.10図(a)-1 一酸化炭素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（低温側）。



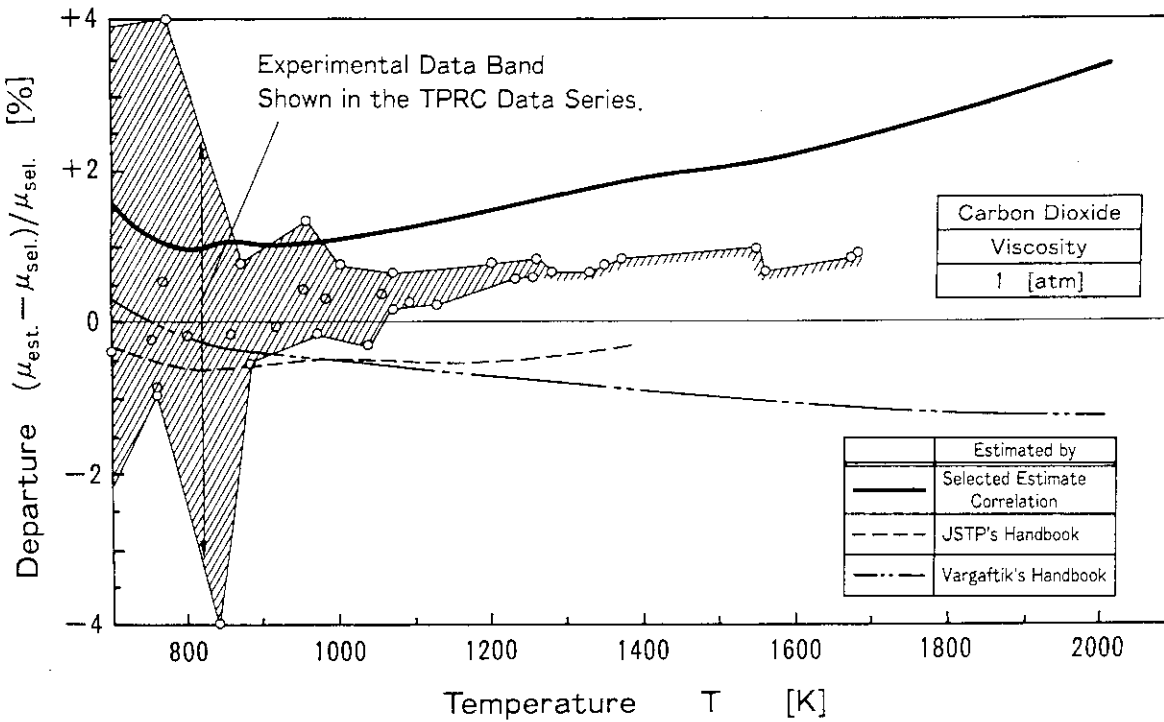
第3.10図(a)-2 一酸化炭素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（高温側）。



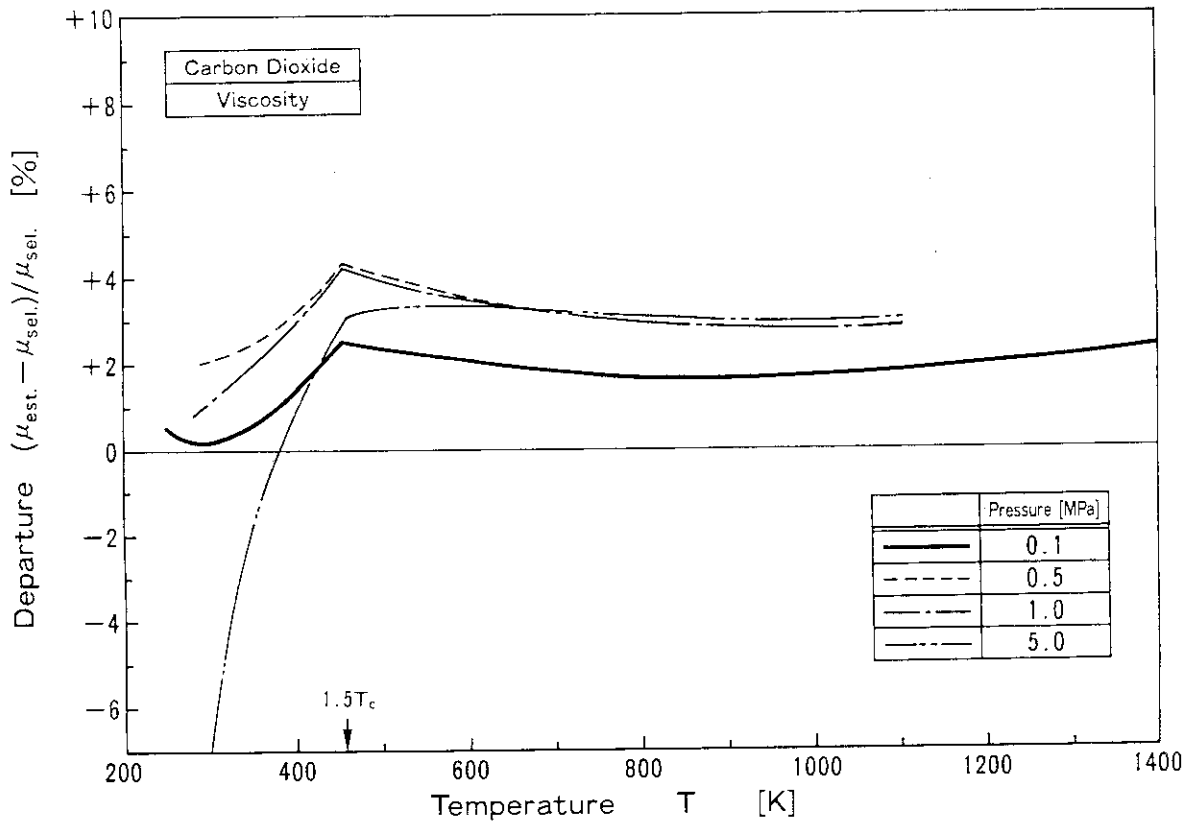
第3.10図(b) 一酸化炭素について粘性係数の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



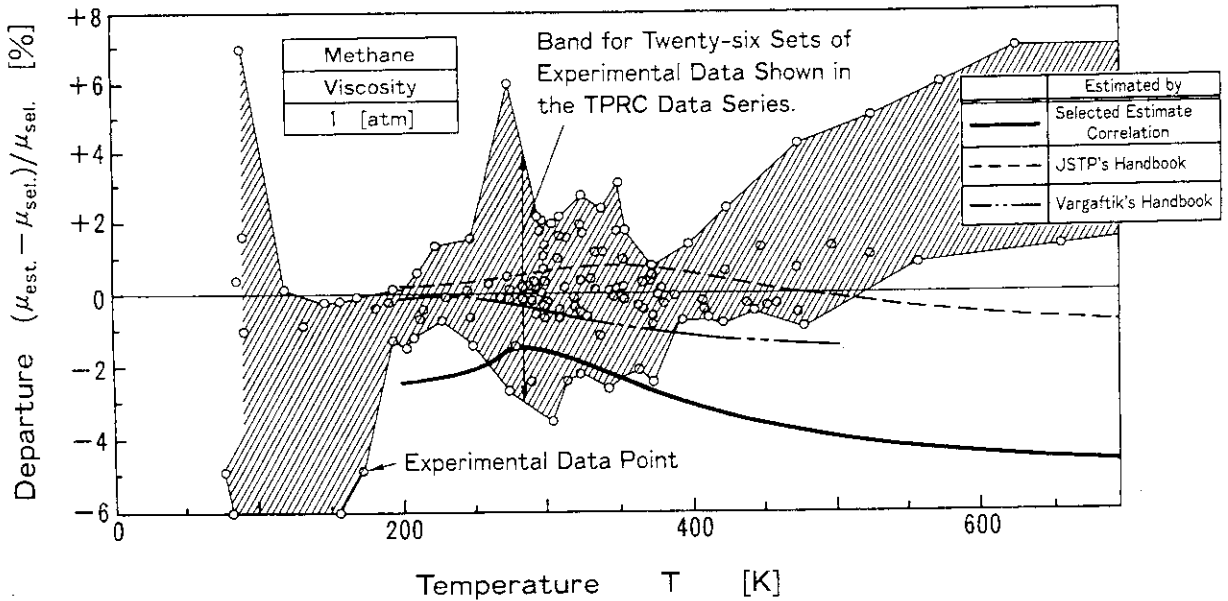
第3.11図(a)-1 二酸化炭素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（低温側）。



第3.11図(a)-2 二酸化炭素について常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（高温側）。

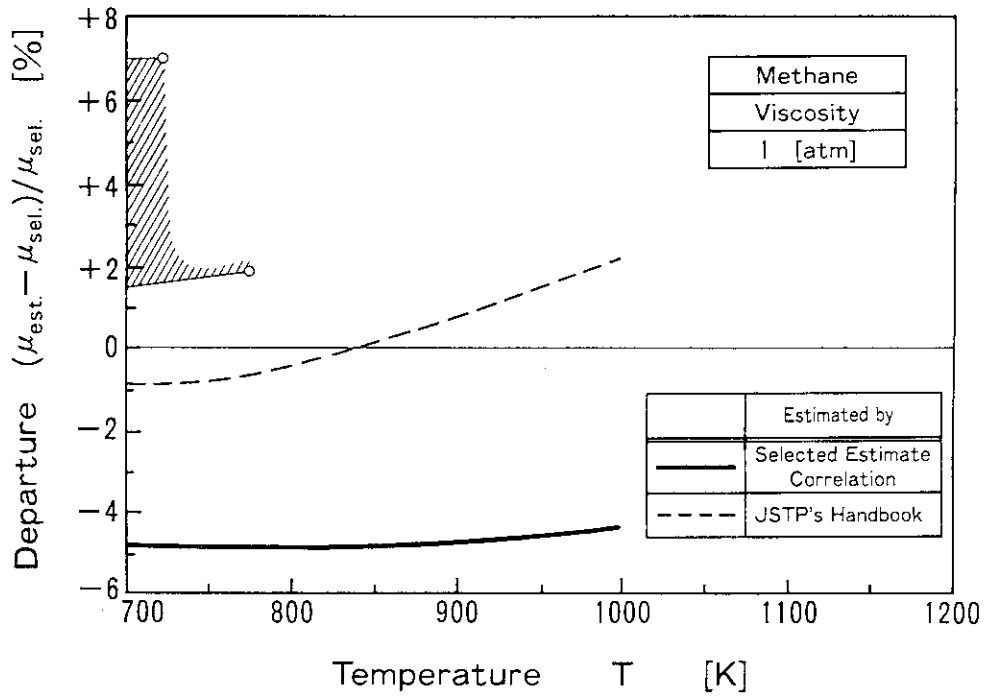


第3.11図(b) 二酸化炭素について粘性係数の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。

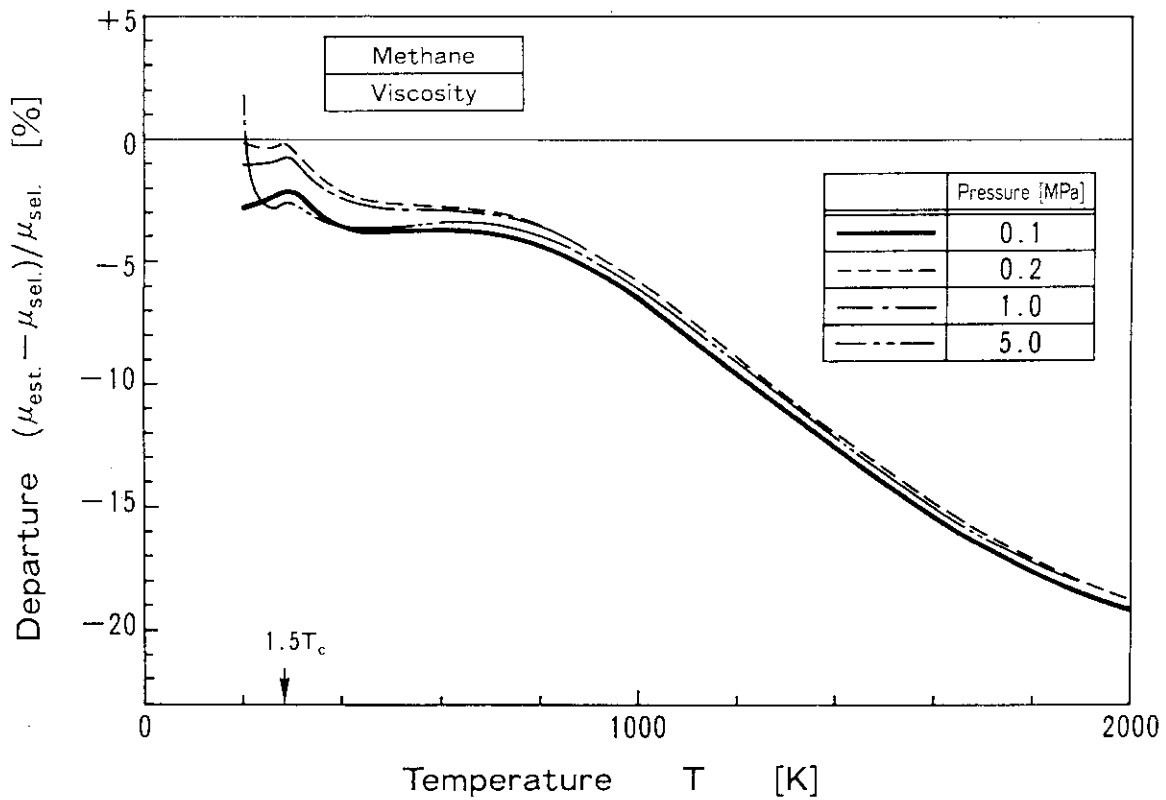


第3.12図(a)-1 メタンについて常圧での粘性係数の選定推算式の比較評価（低温側）。

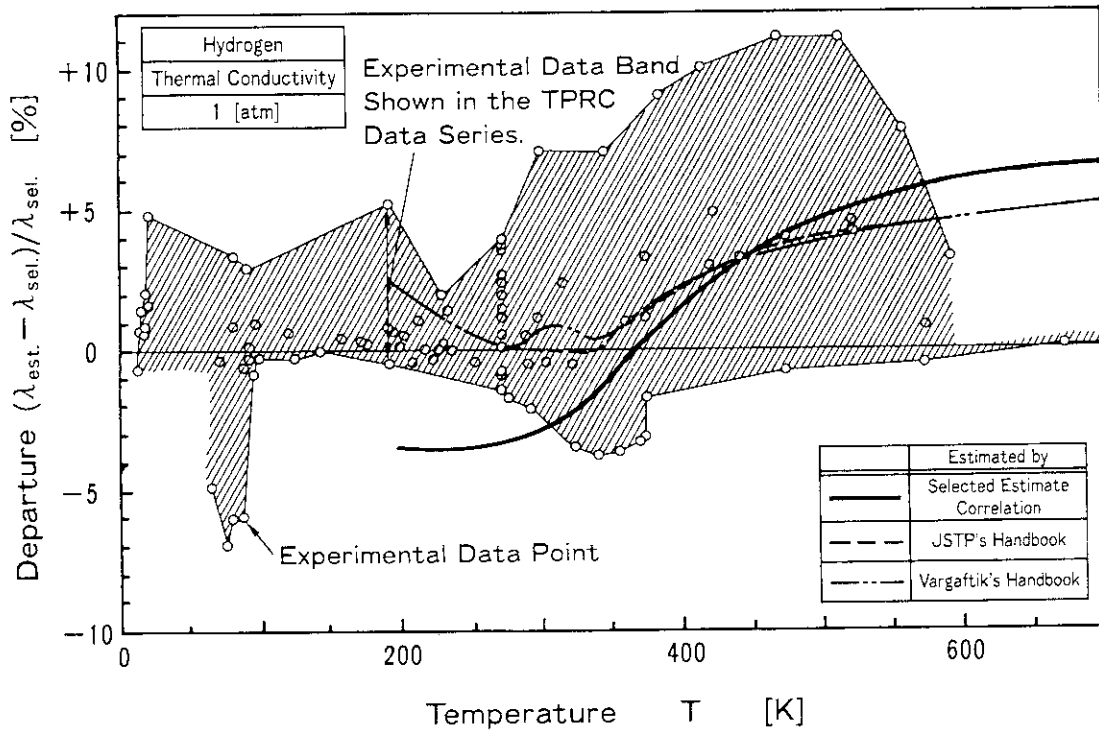




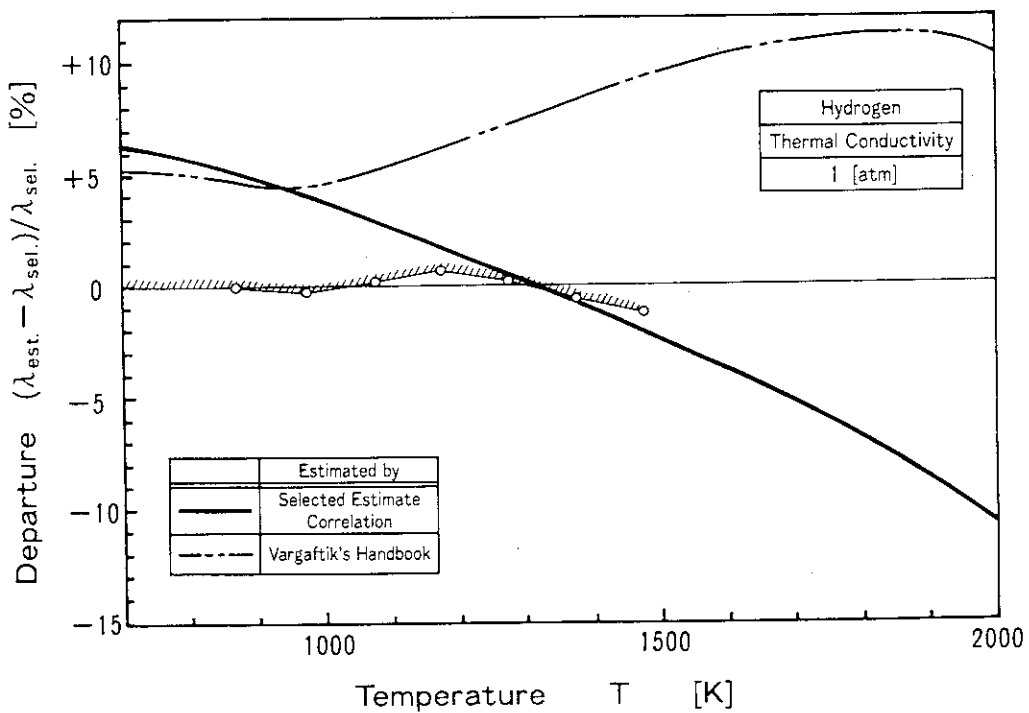
第3.12図(a)-2 メタンについて常圧での粘性係数の選定推算先の比較評価（高温側）。



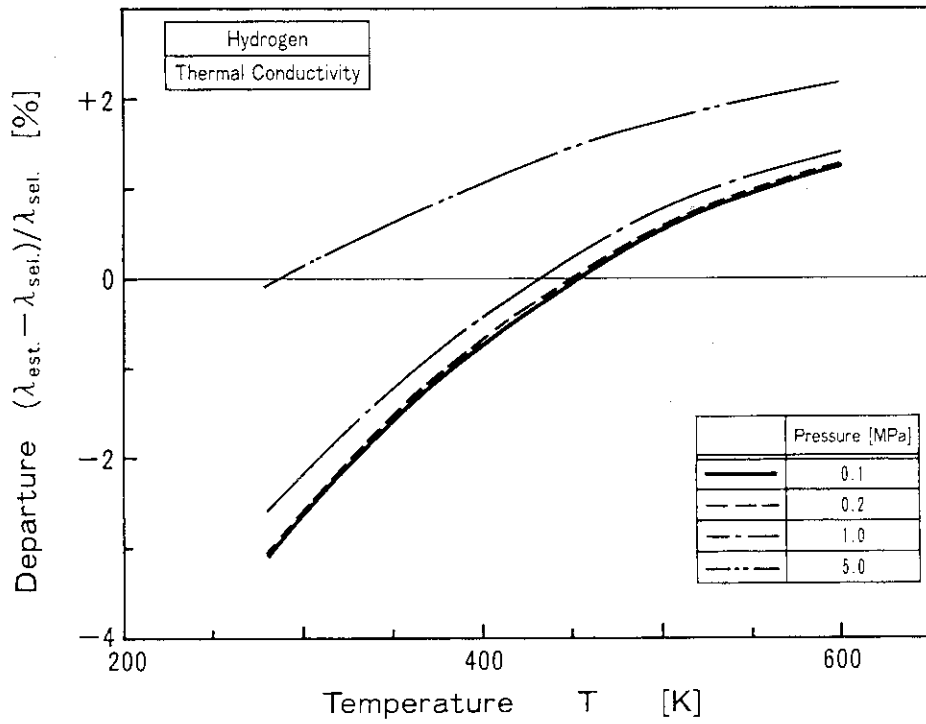
第3.12図(b) メタンについて粘性係数の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



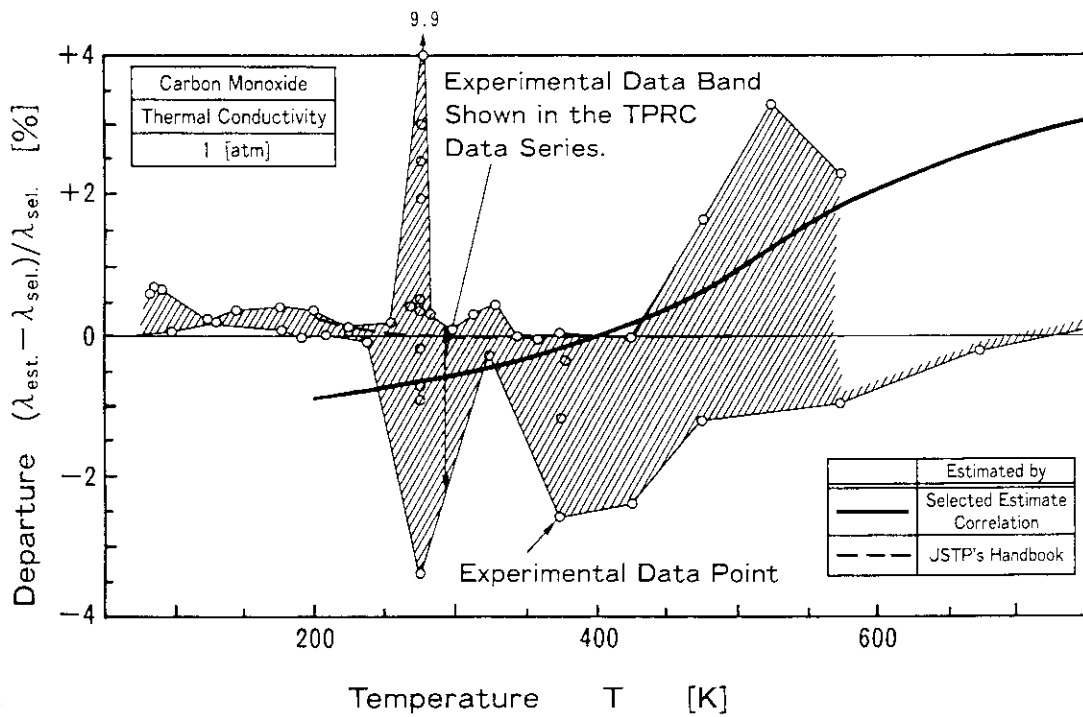
第3.13図(a)-1 水素について常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（低温側）。



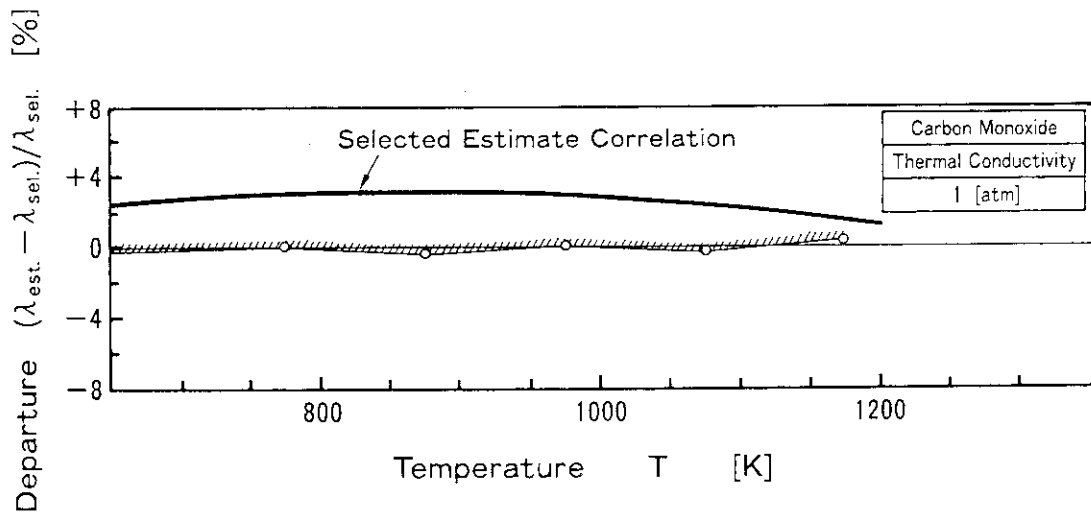
第3.13図(a)-2 水素についての常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（高温側）。



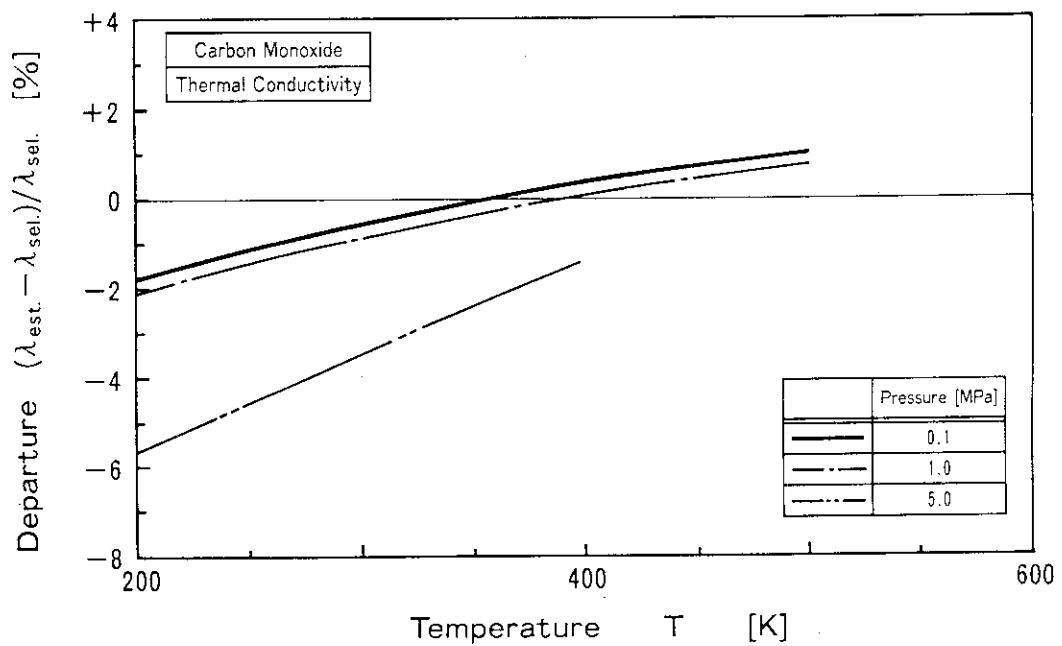
第 3.13 図(b) 水素について熱伝導率の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



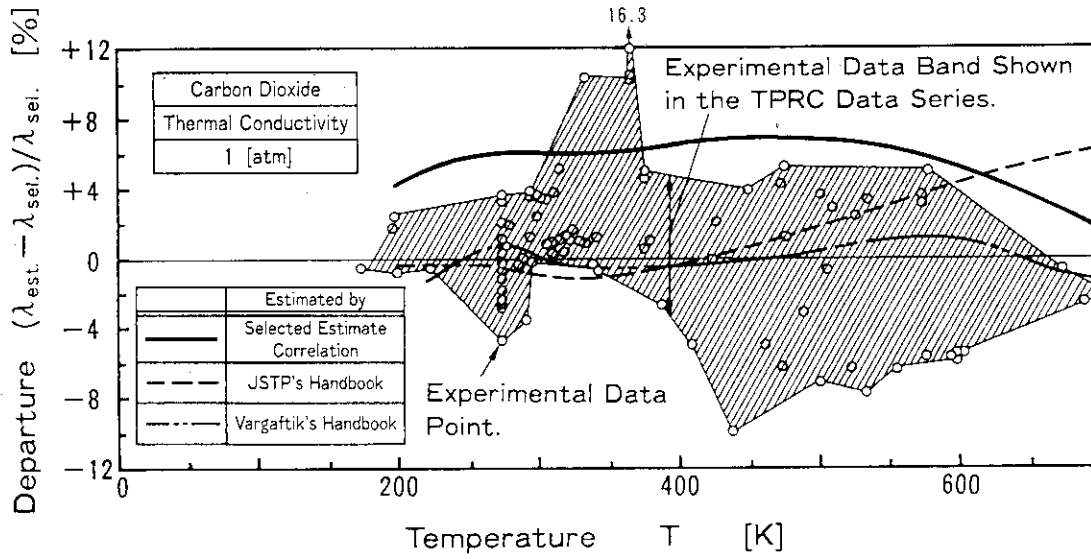
第 3.14 図(a)-1 一酸化炭素について常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価 (低温側)。



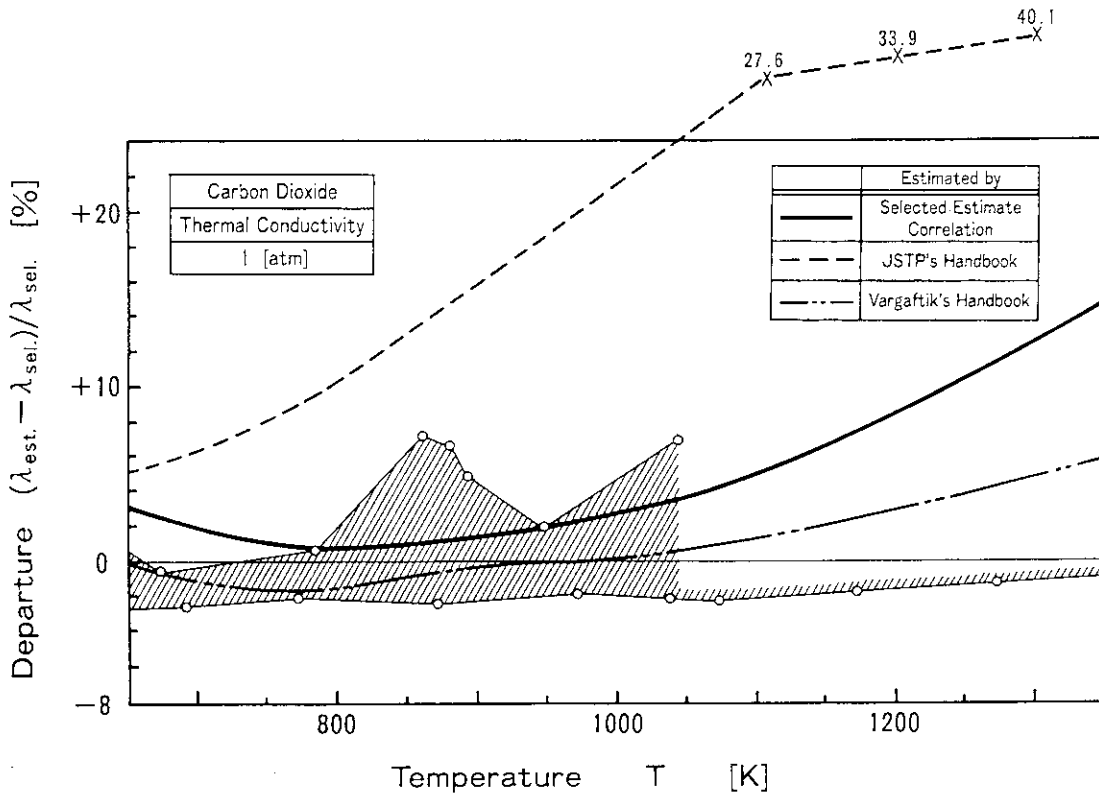
第 3.14 図(a)-2 一酸化炭素について常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価 (高温側)。



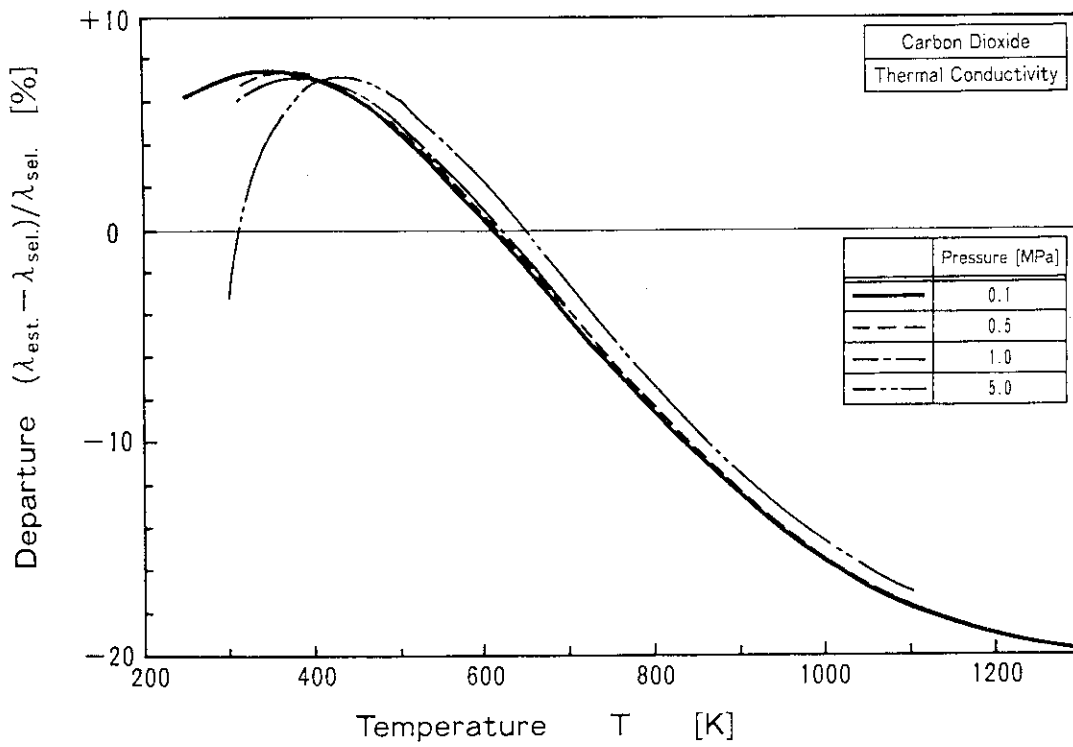
第 3.14 図(b) 一酸化炭素について熱伝導率の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



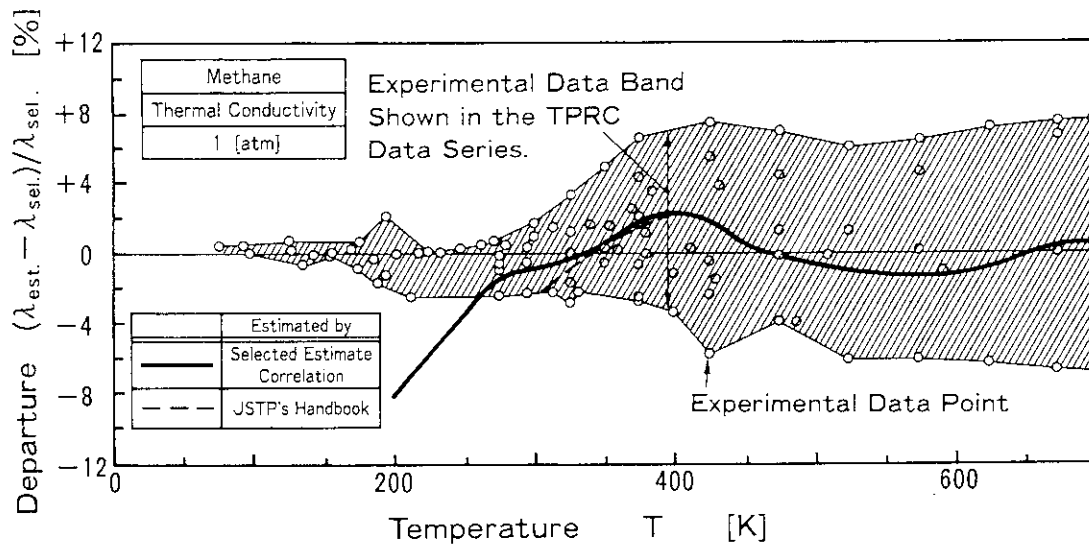
第3.15図(a)-1 二酸化炭素について常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（低温側）。



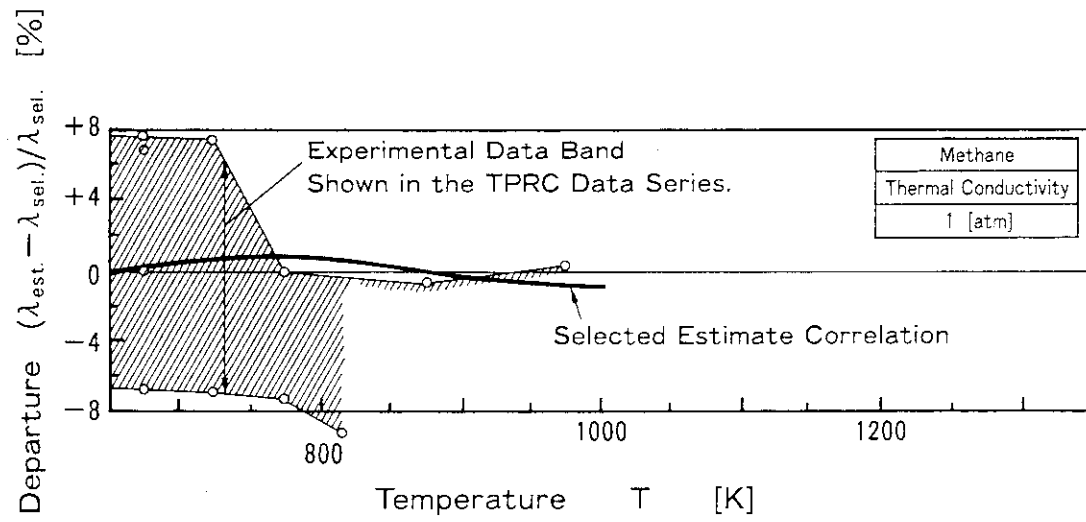
第3.15図(a)-2 二酸化炭素について常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（高温側）。



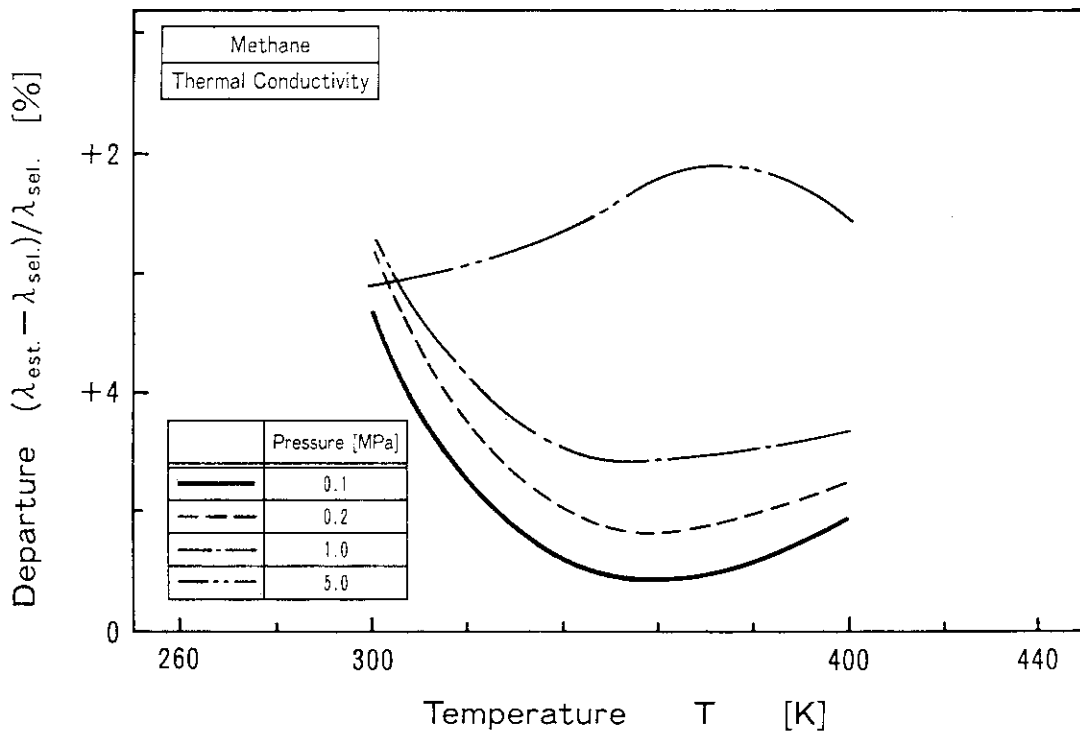
第3.15図(b) 二酸化炭素について熱伝導率の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。



第3.16図(a)-1 メタンについて常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（低温側）。



第3.16図(a)-2 メタンについて常圧での熱伝導率の選定推算式の比較評価（高温側）。



第3.16図(b) メタンについて熱伝導率の選定推算式の圧力効果に関する比較評価。

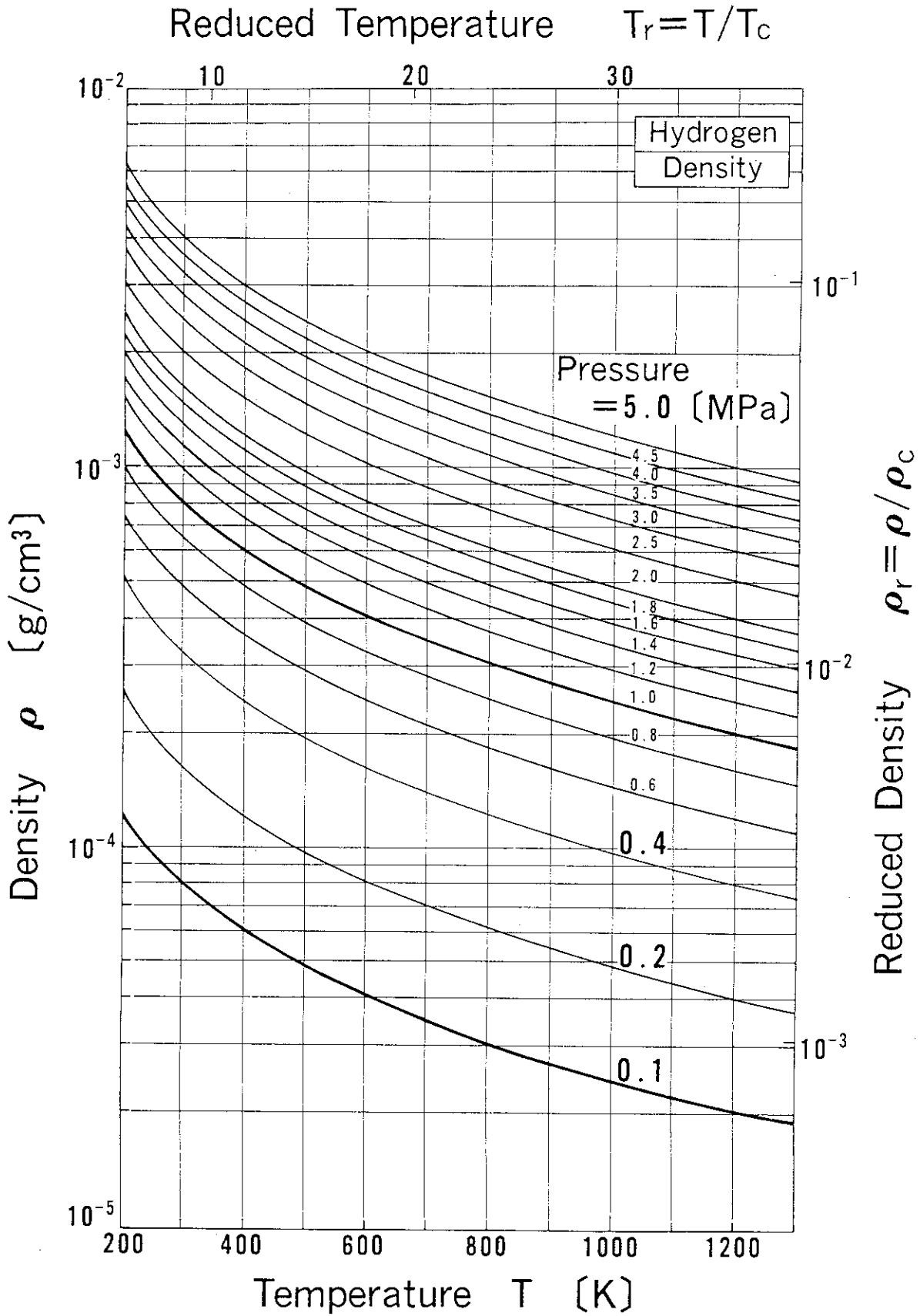
## 4. 熱物性値線図

第2章で選定した推算式から作成した密度、粘性係数及び熱伝導率の各線図を第4.1図から第4.12図に示す。定圧比熱については、見直しが必要であり、作成していない。各図の内訳は次のとおり。

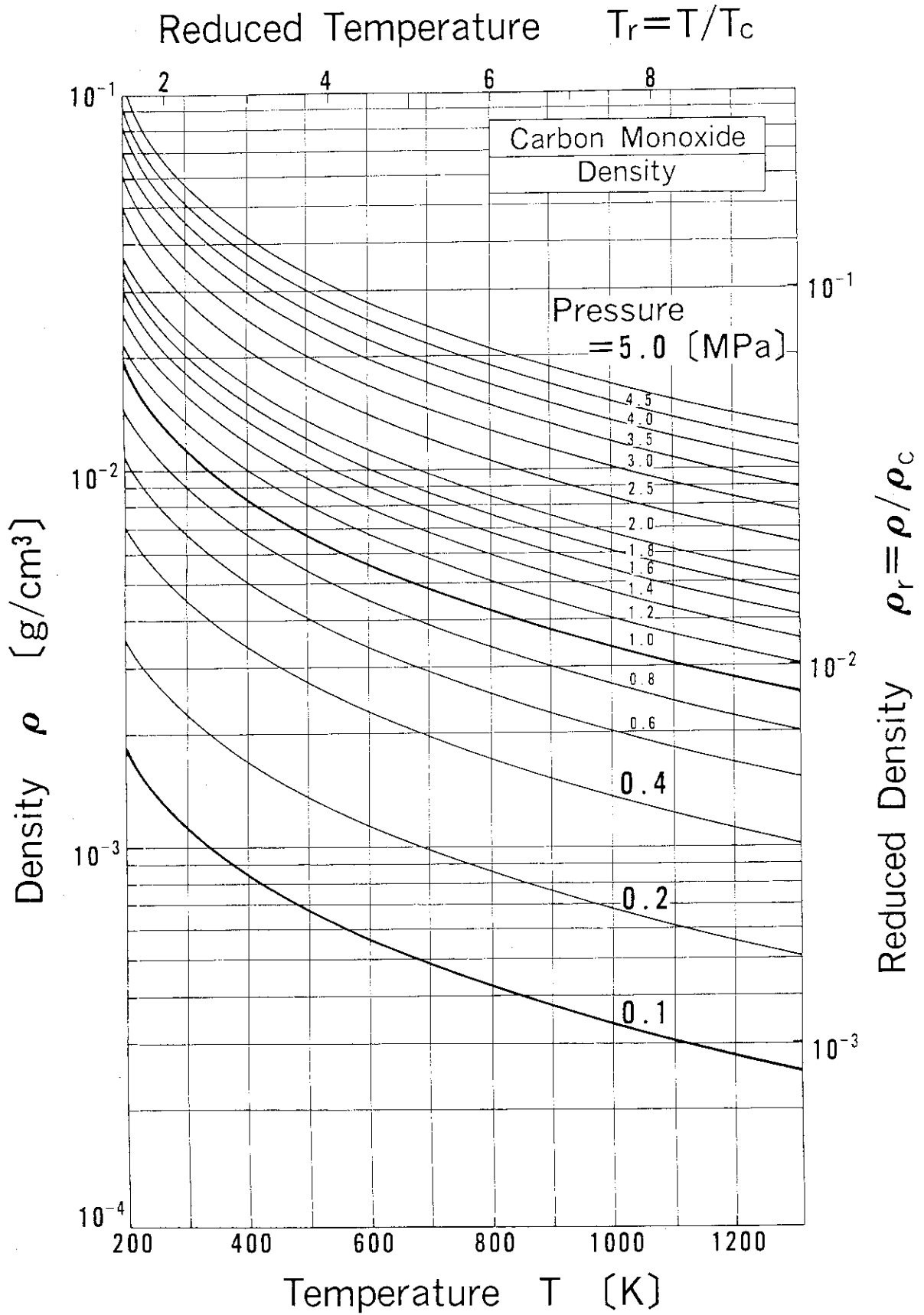
	密 度	粘性係数	熱伝導率
水 素	第4.1図	第4.5図	第4.9図
一酸化炭素	第4.2図	第4.6図	第4.10図
二酸化炭素	第4.3図	第4.7図	第4.11図
メ タ ン	第4.4図	第4.8図	第4.12図

これらの図から明らかなように、対象とした水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの粘性係数並びに熱伝導率は、HTTR水蒸気改質器の使用条件内では圧力依存性が強くないことがわかる。第4.6図から第4.12図には、HTTR水蒸気改質器の代表的な温度条件、即ち、通常時プロセスガス最高温度1100 [K] (=827[°C])と事故時最低温度近傍の400 [K] (=127[°C])について圧力依存性を示した。

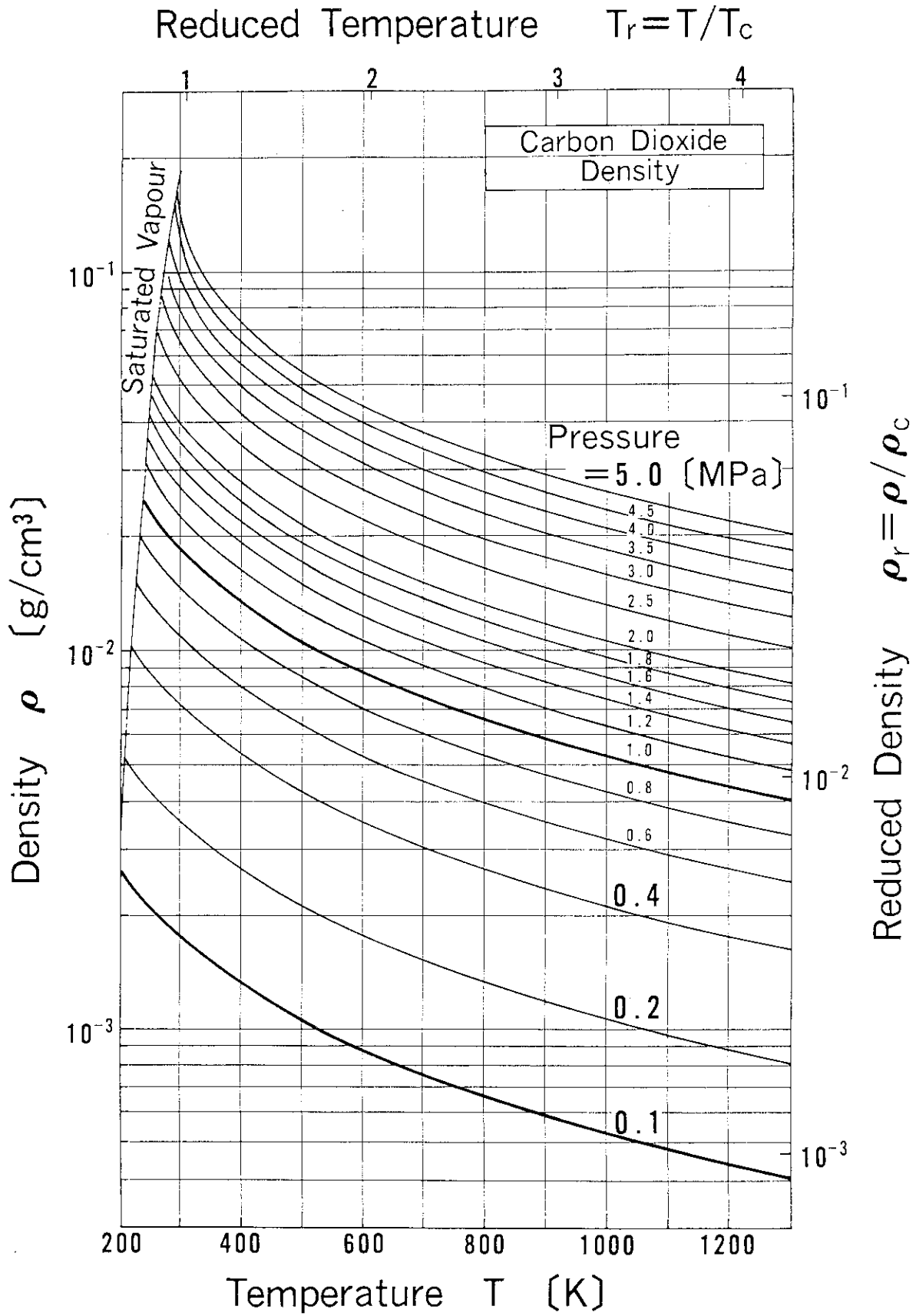




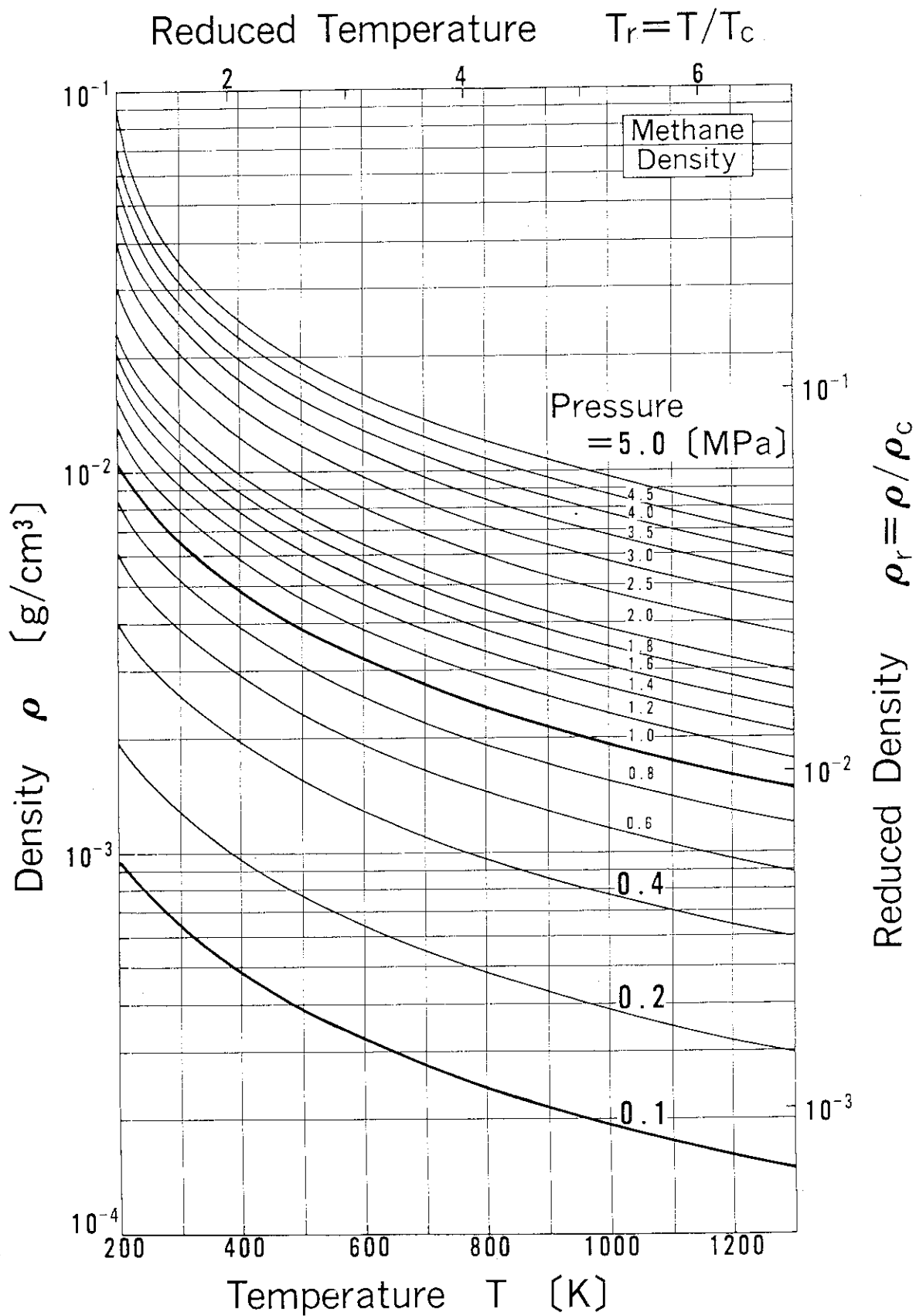
第4.1図 水素の密度線図。



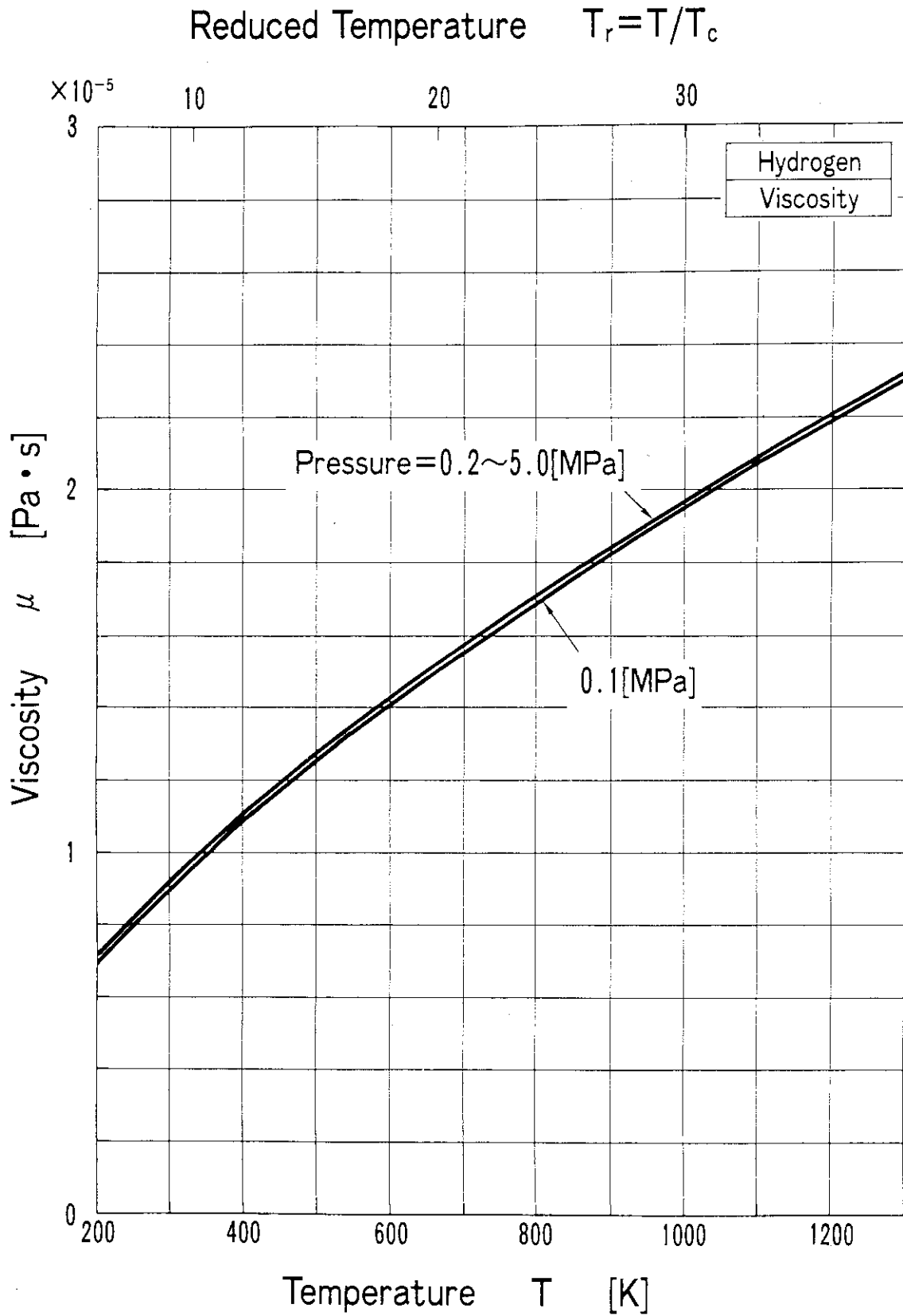
第4.2図 一酸化炭素の密度線図。



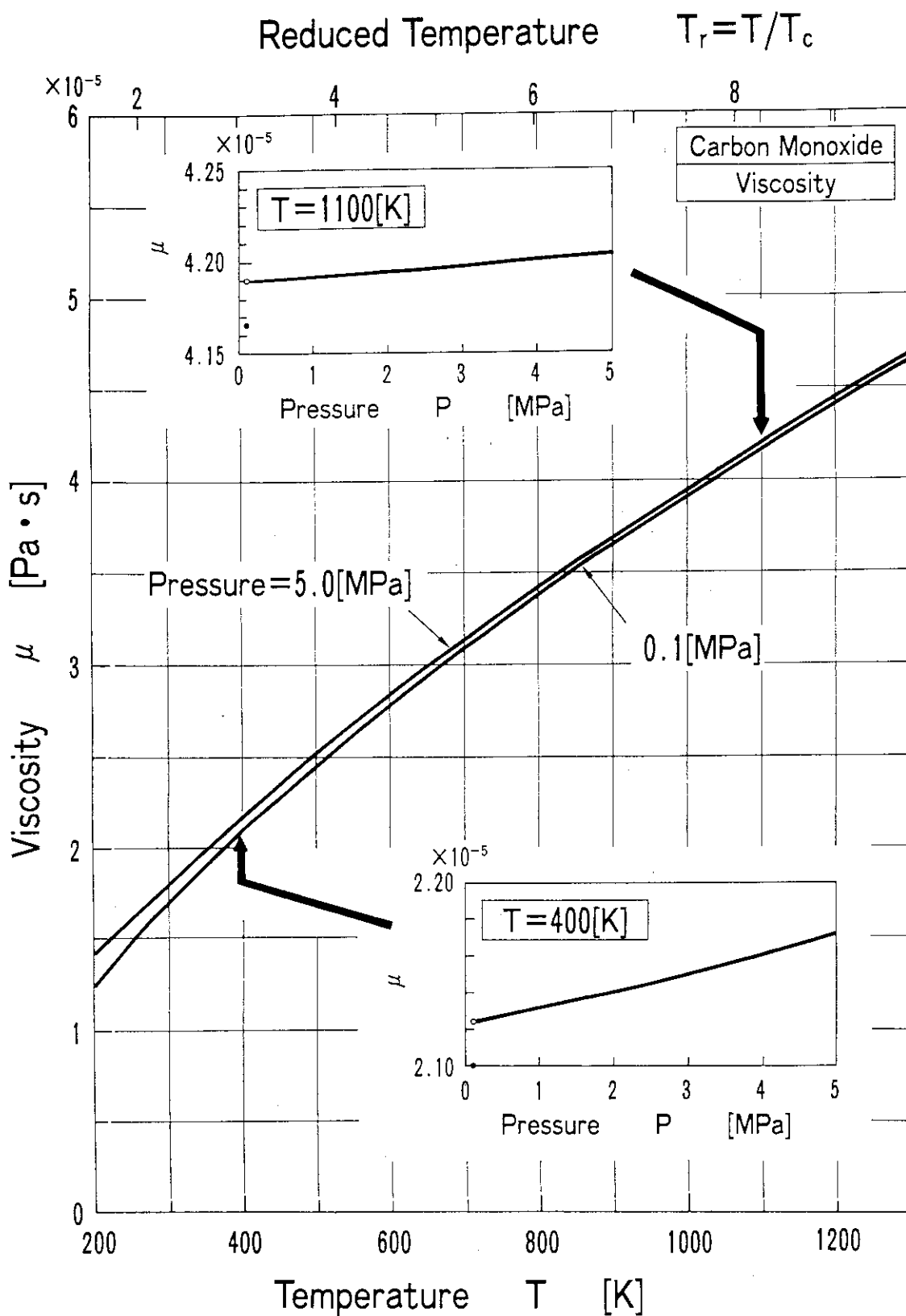
第4.3図 二酸化炭素の密度線図。



第4.4図 メタンの密度線図。

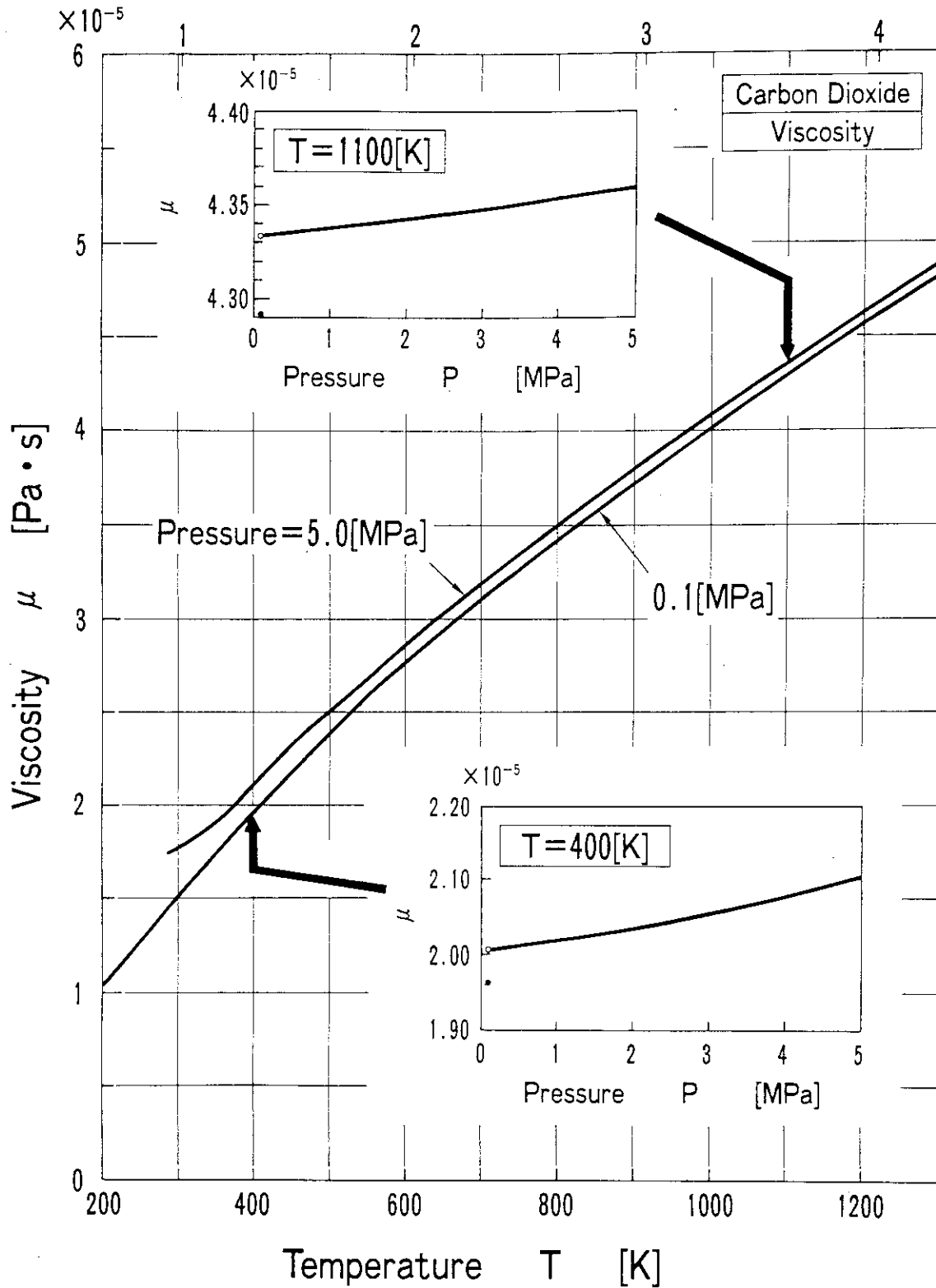


第4.5図 水素の粘性係数線図。

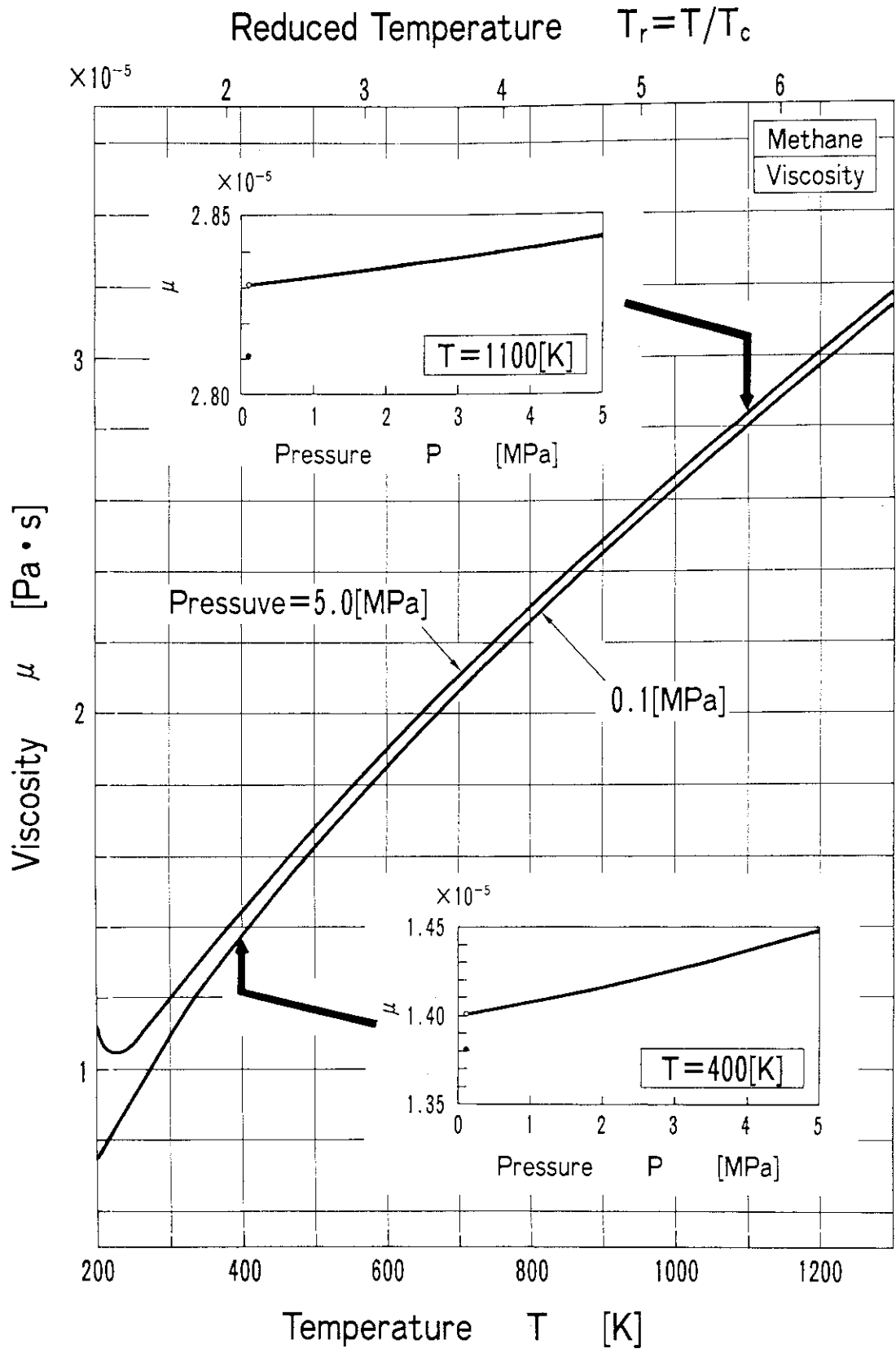


第4.6図 一酸化炭素の粘性係数線図。

Reduced Temperature  $T_r = T/T_c$

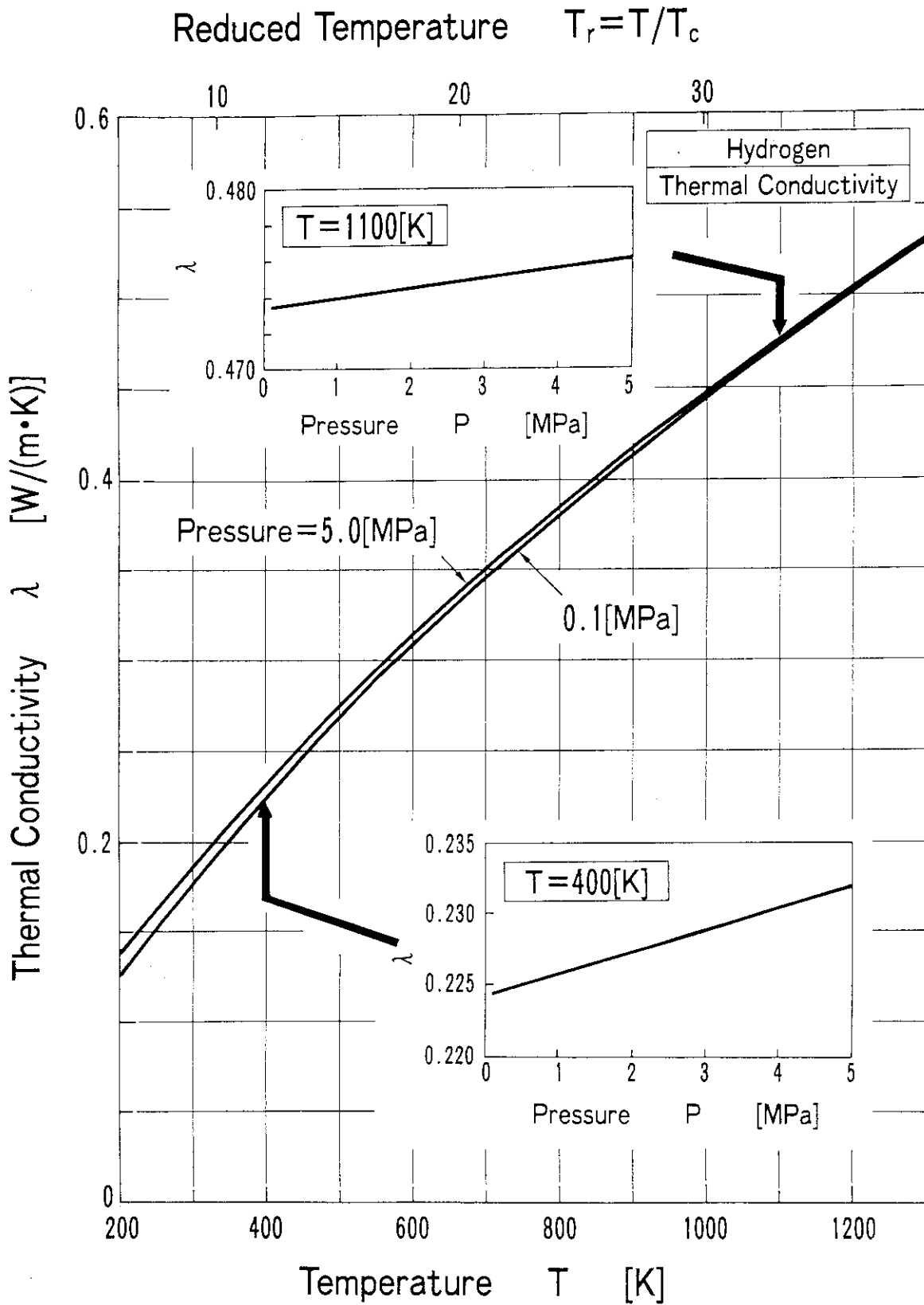


第4.7図 二酸化炭素の粘性係数線図。

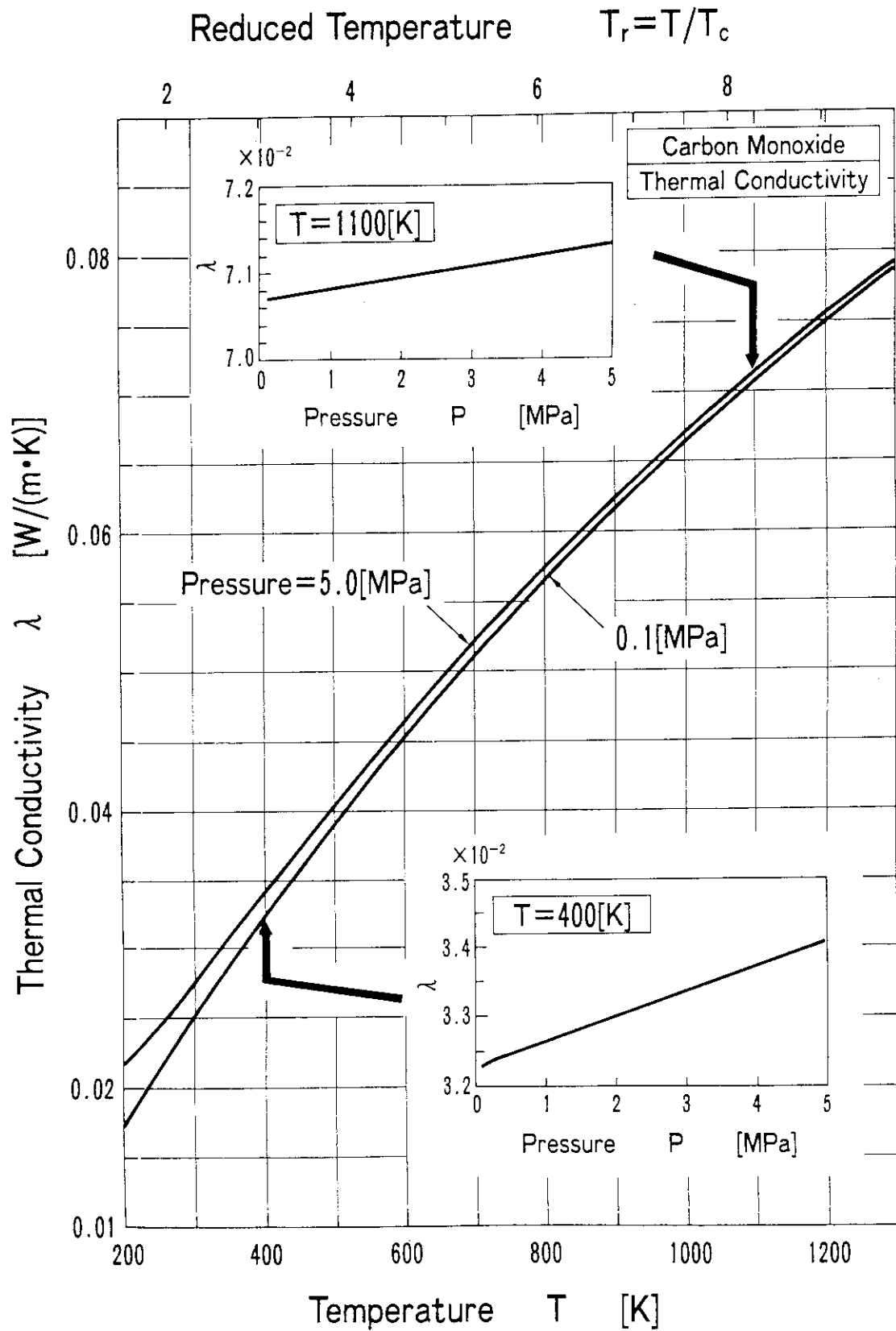


第4.8図 メタンの粘性係数線図。

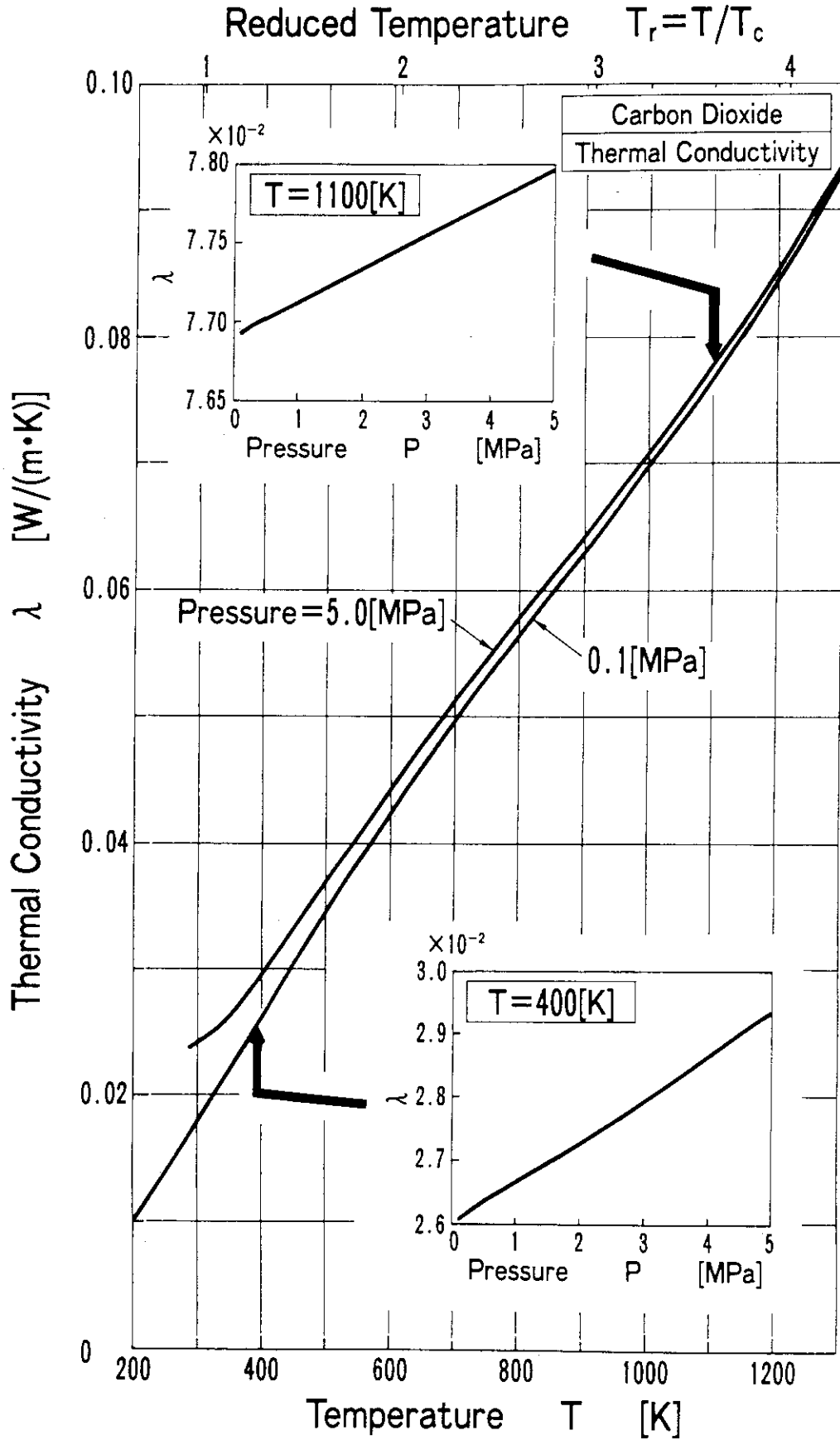




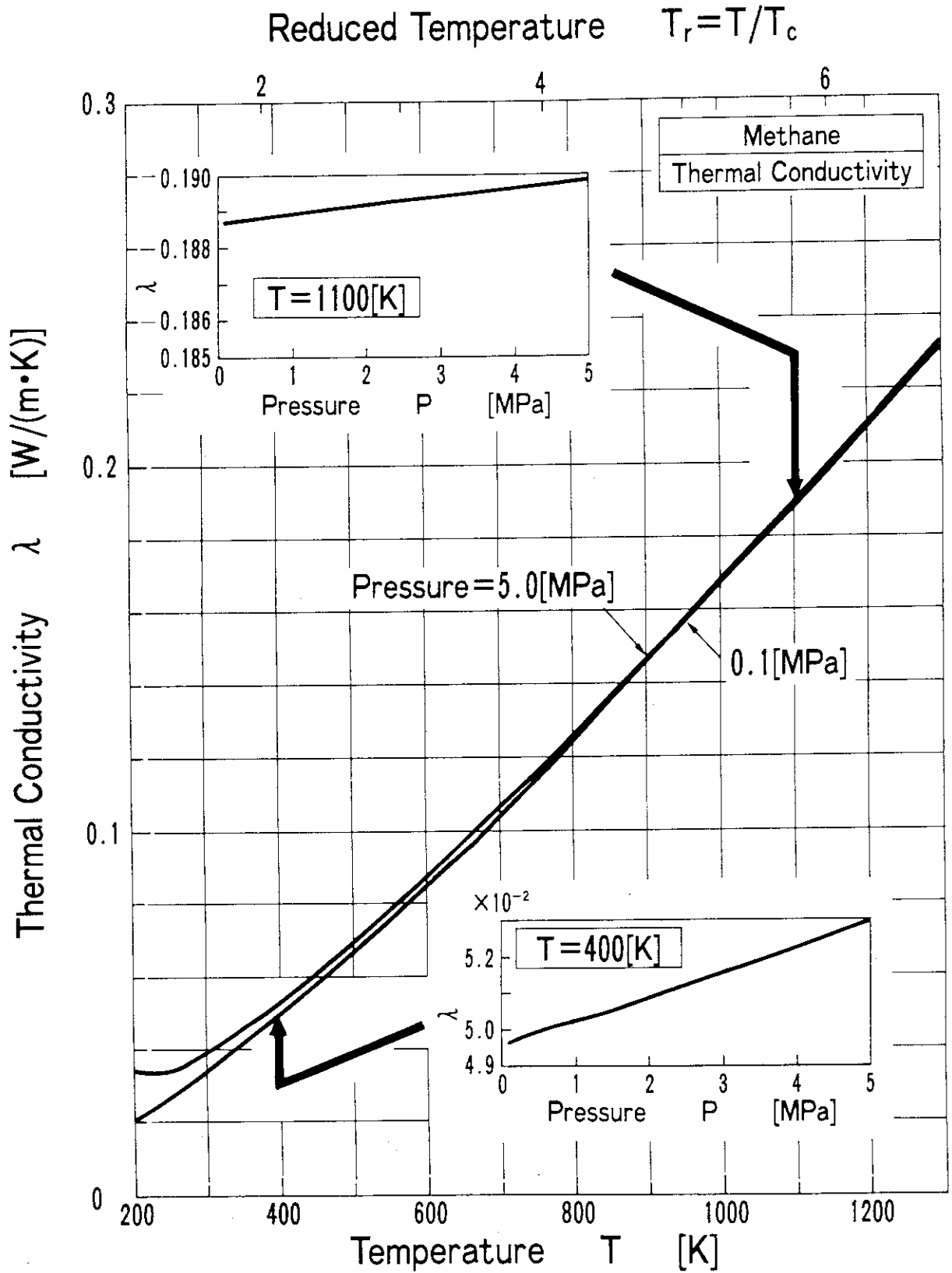
第4.9図 水素の熱伝導率線図。



第4.10図 一酸化炭素の熱伝導率線図。



第4.11図 二酸化炭素の熱伝導率線図。



第4.12図 メタンの熱伝導率線図。

## 5. ま と め

水蒸気改質器を用い天然ガスから水素とメタノールを製造するシステムを高温ガス炉に接続した全体システムの設計並びに過渡解析を行うために不可欠な水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの熱物性値（密度、定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率）の推算式を選定した。選定にあたっては、これまでに提案されている代表的な推算式をリストアップし、推算式導出の考え方を調査し、信頼性を定性的に検討した。選定推算式を第5.1表にまとめて示す。

これらの推算式について、実測データ並びに信頼性が高いといわれている代表的な選定値集に示されている値と比較することにより、その信頼性を評価した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 密度については、選定した Peng-Robinson-Redlich-Kwong の状態方程式の推算精度は、水素に対して概ね0.1 [%] を下廻り、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンに対しても約2 [%] 以下であり、HTTR水蒸気改質器の設計並びに過渡解析上十分な精度を有している。
- (2) 定圧比熱については、高圧での実測データが不足している現況を考慮し、実在気体の状態方程式を用いる方法を選定した。状態方程式として van der Waals 式を用いた場合、常圧での推算精度は約0.2 [%] 以下で十分な精度である。高圧において、水素に対しては1.0 [%] 程度であり、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンも800 [K] を超える高温であれば2 [%] 以下に収まっている。しかし、これら3流体の場合、高圧・低温側で精度が悪くなり、5.0 [MPa] では10 [%] を超えている。この原因は、用いた状態方程式の精度がこの範囲で悪いからであることが明らかとなった。そこで、精度の良い Peng-Robinson-Redlich-Kwong 式を用いた場合について検討を進めている。
- (3) 粘性係数については、選定したThodosらの次元解析法の推算精度は、常圧においては水素を除き概ね5 [%] 以内に収まっており、水素についても最大で約7 [%] である。高圧においてはメタンを除き概ね5 [%] 以内に収まっており、メタンについても10 [%] を超えることはない。実測データのばらつきを考慮すれば、工学的には十分な精度であるといえよう。
- (4) 熱伝導率については、比較する選定値の温度範囲が限られている等のため、厳密な議論はできないが、選定したThodosらの次元解析法の推算精度は、概ね5 [%] 程度と推測され、水蒸気改質器の設計上あるいは過渡解析上十分な精度を有しているといえよう。

この比較評価を通して、推算式の信頼性を評価する基となる実測データ並びに選定値集に次の課題があることが明らかになった。

- (1) 定圧比熱、粘性係数及び熱伝導率の高圧での実測データ不足。
- (2) 粘性係数及び熱伝導率について実測データのばらつきが大きい。
- (3) 特に熱伝導率について、選定値集間の違いが大きく、また、選定値が与えられている温度範囲が低温に限られ、さらに限定された狭い範囲の場合が多い。

従って、より信頼性の高い推算式パッケージを構築するためには、実測データのばらつきを低

減するための信頼性の高い試験方法によるデータの蓄積が必要であり、これに基づいて信頼性の高い、また温度範囲が十分広い選定値を確立するところが是非とも必要である。

本報告書で選定した推算式は、日本原子力研究所の情報システムセンター大型計算機上で利用可能なようにコード化してある。さらに、この推算式コードPROPERTYには、本報告書で検討した選定値集との比較検討を行えるように、これらの選定値を組み込んである。

水蒸気改質器の設計を行う上で、この他、水蒸気の熱物性値が重要である。これについては、日本機械学会発行の「蒸気表」に基づいたパッケージが日本原子力研究所の情報システムセンター大型計算機上で利用可能である。また、配管破断時の臨界流評価に必要な比熱比は、付録4に示す式(付-4.1)を用いて定圧比熱から精度良く求めることができる。

水蒸気改質器の改質プロセスガスの熱物性値を推算するためには、本報告書で選定した各単体の熱物性値推算式の他に混合気体に対する混合則を確立する必要がある。今後、この検討を進める計画である。

第5.1表 選定した熱物性推算式

熱物性値	物 質		
	水	一酸化炭素	二酸化炭素
密度	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$ $a(T) = a(T_c) \cdot a^*(T_c)$ $[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T/T_c)^{1/2}$ $a^*(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$		
定圧比熱	100[K] ≤ T ≤ 400[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 1.46910 + 1.60057 \times 10^{-2} \times T - 4.44048 \times 10^{-6} \times T^2 + 4.21220 \times 10^{-9} \times T^3$	250[K] ≤ T ≤ 615[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 0.256859 - 6.46329 \times 10^{-5} \times T + 1.31865 \times 10^{-7} \times T^2 - 2.65440 \times 10^{-11} \times T^3$	200[K] ≤ T ≤ 590[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 0.105914 + 4.03552 \times 10^{-4} \times T - 3.03235 \times 10^{-7} \times T^2 + 8.29431 \times 10^{-11} \times T^3$
	400[K] < T ≤ 1500[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 3.56903 - 4.89590 \times 10^{-4} \times T + 6.22549 \times 10^{-7} \times T^2 - 1.19686 \times 10^{-10} \times T^3$	615[K] < T ≤ 1500[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 0.210345 + 9.44224 \times 10^{-5} \times T - 1.94071 \times 10^{-6} \times T^2 - 2.35385 \times 10^{-12}$	790[K] < T ≤ 1500[K] では, $C_p^0 / 4.1840 = 0.0258866 + 1.60802 \times 10^{-3} \times T - 6.67069 \times 10^{-7} \times T^2 + 1.06432 \times 10^{-10} \times T^3$
粘性係数	T ≤ 50[K] では, $\mu^* = 0.643 \times 10^{-1} \times T^{0.94}$	$C_p = C_p^0 + (C_{p, \infty})_T \times 4.1840 / 41.3187M$ $(\Delta C_{p, \infty})_T = -T \int_0^T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP = R^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \left( \frac{2a}{V^3} - \frac{6a \cdot b}{V^4} \right) / \left( P - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right)$	T ≤ 1.5では, $\mu^* \times \xi = 3.40 \times 10^{-7} \times T^{0.94}$ , $\xi = T_c^{1/6} / (M^{1/2} \times P_c^{2/3})$
	50[K] < T では, $\mu^* = 9.071 \times 10^{-1} \times (0.1375T - 1.67)^{0.94}$	1.5 < T ≤ 30では, $\mu^* \times \xi = 1.778 \times 10^{-7} \times (4.58T - 1.67)^{0.94}$	0.02 ≤ ρ ≤ 3.0では, $[(\mu - \mu^*) \times \xi \times z_c^5 / 418.4]^{1/4} = 0.10230 + 0.023364 \times \rho + 0.058533 \times \rho^2 - 0.040758 \times \rho^3 + 0.0093324 \times \rho^4$
熱伝導率	0.5 ≤ T ≤ 50では, $(\lambda^* \times \xi) / 418.4 = 44.08 \times 10^{-5} \times [\exp(0.0102T) - \exp(-0.0474T)]$	0.5 ≤ T ≤ 10では, $(\lambda^* \times \xi) / 418.4 = 34.98 \times 10^{-5} [1.0 - \exp(-0.095T)]$	0.4 ≤ T ≤ 5では, $(\lambda^* \times \xi) / 418.4 = 6.54 \times 10^{-5} [\exp(0.2826T) - \exp(-0.3876T^2)]$
	200[K] ≤ T ≤ 1250[K] では, $\lambda = \lambda^* + \Delta \lambda$ $\Delta \lambda = 1.163 \times 10^{-4} \times A(T) \times \Delta P$ $A(T) = 8.0323 - 7.9882 \times 10^{-1} T^{0.5} + 3.7718 \times 10^{-2} T - 8.9760 \times 10^{-4} \times T^{1.5} + 8.4080 \times 10^{-6} \times T^2$ $\Delta P = P / 9.80665 \times 10^4 - 1.03323$	0.5 ≤ ρ ≤ 2.8では, $(\lambda - \lambda^*) \times \xi \times z_c^5 / 418.4 = 2.976 \times 10^{-8} \times [\exp(1.155 \rho) + 2.016]$	273[K] ≤ T ≤ 1270[K] では, $\lambda^* = -1.869 \times 10^{-3} \times T + 1.179 \times 10^{-7} \times T^2 - 3.614 \times 10^{-11} \times T^3$

## 謝 辞

本報をまとめるにあたり、有益な御助言と終始暖かい御指導をいただいた高温工学試験研究炉開発部の数土幸夫HTTR計画室長に深く感謝します。また、高温工学部の宮本喜晟熱利用技術研究室長には貴重なコメントを戴いた。ここに記して深い感謝の念を表す。



## 参 考 文 献

- [1] K.Hada et al., "Thermal Transient Analysis for Structural Integrity of High Temperature Components in HTTR," Proc. 1st JSME/ASME Joint Int. Conf. on Nuclear Engineering, d-30, Nov.4-7, 1991, Tokyo Japan.
- [2] M.Hirano and K.Hada, "Development of THYDE-HTGR : Computer Code for Transient Thermal-hydraulics of High-temperature Gas-cooled Reactor", Report of the Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-M 90-071(April 1990).
- [3] 例えば, P.G. Hill and R.D.C. MacMillan, "The Properties of Steam : Current Status," Trans. ASME, J. Heat Transfer, Vol.110(August 1988), pp.763-777.
- [4] 蒔田 董, 「ケミカルエンジニアリング・シリーズ1, 粘度と熱伝導率-データの検索と計算法-」, ㈱培風館, 昭和50年5月.
- [5] 大江 修三, 「設計者のための物性定数推算法」, 日刊工業新聞社, 昭和60年12月.
- [6] 日本熱物性学会編, 「熱物性ハンドブック」, ㈱養賢堂, 1990年5月.
- [7] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids, Third Edition". McGraw-Hill Book Company, 1977.
- [8] J.D. van der Waals, Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.
- [9] O.Redlich and J.N.S. Kwong, Chem. Rev., vol.44(1949), p.233.
- [10] Ding-Yu Peng and D.B.Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.15, No. 1(1976), pp.59 ~64.
- [11] M.Benedict, G.B. Webb and L.C. Rubin, Chem. Eng. Prog., Vol.47(1951), p.419 及び J.Chem. Phys. Vol.8(1940), p.334等.
- [12] L.Riedel, Chem. Ing. Tech., Vol.26(1954), p.83.
- [13] D.J. Berthelot, J. Phys. Vol.8(1899), p.263.
- [14] Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances, Part I," VCH Publishers, 1989, pp.1 ~15.
- [15] S. Chapman and T.G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", 3rd Edition, prepared in cooperation with D.Burnett, Cambridge University Press, London, 1970.
- [16] D.Enskog, Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. Vol.63, No. 4(1921).
- [17] L.I.Stiel and G. Thodos, "The Viscosity of Nonpolar Gases at Normal Pressures", A.I.Ch.E. Journal, Vol.7, No. 4(December 1961), pp.611 ~615.
- [18] H.Shimotake and G. Thodos, "Viscosity: Reduced-State Correlation for the Inert Gases," A.I.Ch.E. Journal, Vol.4, No. 3(Sept. 1958), pp.257 ~262.
- [19] A.K. Abas-Zade, Zhur. Ekspl. i. Theoret. Fiz., Vol.23(1952), p.60.
- [20] J.A. Jossi, L.I. Stiel and G. Thodos, "The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquids Phases", A.I. Ch. E. Journal, Vol.8, No. 1(March 1962), pp.59 ~63.

- [21] D. Reichenberg "The Viscosity of Pure Gases at High Pressures," NPL Rep. Chem. 38. National Physical Laboratory, Teddington, England, August 1975.
- [22] R.C. Reid et al., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd Edition, McGraw-Hill, 1977, p.430.
- [23] D. Mistic and G. Thodos, A.I.Ch.E. Journal, Vol.7(1961), p.264.
- [24] D. Roy and G. Thodos, "Thermal Conductivity of Simple Gases at Normal Pressures," The Canadian J. of Chemical Engineering, Vol.46(April 1968), pp.108 ~113.
- [25] D. Roy and G. Thodos, "Thermal Conductivity of Gases, Hydrocarbons at Normal Pressures", I & EC Fundamentals, Vol.7, No.4(Nov.1968), pp.529~534.
- [26] J.T. Kennedy and George Thodos, A.I.Ch.E. Journal, Vol.8(1962), p.59.
- [27] A.S. Predvoditelev, J. Phy. Chem. (U.S.S.R.), Vol.22(1948), p.339.
- [28] L.I. Stiel and G. Thodos, "The Thermal Conductivity of Nonpolar Substances in the Dense Gaseous and Liquid Regions," A.I.Ch.E. Journal, Vol.10, No.1 (Jan. 1964), pp.26 ~30.
- [29] J. Hilsenrath, C.W. Beckett et al., "Tables of Thermal Properties of Gases, Comprising Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Steam," United States Department of Commerce National Bureau of Standards Circular 564(Nov. 1955).
- [30] Y.S. Touloukian and T. Makita, "Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series, Volume 6, Specific Heat, Nonmetallic Liquids and Gases," IFI/Plenum, New York-Washington, 1970.
- [31] Y.S. Touloukian, S.C. Saxena and P. Hestermans, "Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series, Volume 11, Viscosity," IFI/Plenum, New York-Washington, 1975.
- [32] Y.S. Touloukian, P.E. Liley and S.C. Saxena, "Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series, Volume 3, Thermal Conductivity, Nonmetallic Liquids and Gases," IFI/Plenum, New York-Washington, 1970.
- [33] 原著は, Н. Б. ВАРГАФТИК, "СПРАВОЧНИК ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ, ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ", ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, МОСКВА, 1972.  
邦訳は, 日・ソ通信社翻訳部, 「便覧 気体と液体の熱物理的性質」, 日・ソ通信社, 和歌山市, 昭和49年10月.

- [34] 内田秀雄他15名, 「技術資料 流体の熱物性値集」, 日本機械学会, 昭和58年8月.
- [35] 科学技術庁振興局, 物性データ調査研究報告 流体特性データ 第2巻 (昭和54年3月), pp. 49 ~68.
- [36] H. Geier and K. Schafer, Allgem. Warmetech., Vol.10(1961), pp. 70~75.
- [37] L. H. Chen, "Thermodynamic and Transport Properties of Gaseous Carbon Dioxide." GA-1038 (August 1959).
- [38] F. G. Keyes, "The Heat Conductivity, Viscosity, Specific Heat, and Prandtl Numbers for Thirteen Gases." Project Squid Technical Report No. 37, MIT, 1952.

## 付録1 選定した熱物性値推算式の計算例

第2章で選定した熱物性値推算式の計算例を示し、式中の各係数がどのような値をとるか明らかにする。次のケースについて、

ケース	物質	熱物性値	圧力 [MPa]	温度 [K]
1	水素	密度	0.101325 (= 1 [atm])	500
2	水素	密度	4.9346 (= 50 [bar])	400
3	メタン	密度	5.0	600
4	メタン	熱伝導率	5.0	600

計算例を各ステップ順に以下に示す。

## ケース1 水素の常圧, 500[K]における密度

(1) ステップ1: 偏心因子 $\omega$ を求める。

標準沸点 $T_b = 20.39$ [K]より、対臨界標準沸点 $T_{b,r}$ 並びにRiedel式(式(2.1.23))の $\Psi_b$ (式(2.1.26))、 $\alpha_c$ (式(2.1.25))及び $Q$ は次の値となる。

$$T_{b,r} = T_b / T_c = 20.39 / 33.2 = 0.61416$$

$$\begin{aligned} \Psi_b &= -35 + \frac{36}{T_{b,r}} + 42 \ln T_{b,r} - T_{b,r}^6 \\ &= -35 + 58.6167 - 20.4750 - 0.05366 \\ &= 3.0880 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_c &= \frac{0.315 \Psi_b - \ln P_c}{0.0838 \Psi_b - \ln T_{b,r}} \\ &= \frac{0.315 \times 3.0880 + \ln 12.80}{0.0838 \times 3.0880 - \ln 0.61416} = \frac{3.5222}{0.7463} \\ &= 4.7197 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= 0.0838 (3.758 - \alpha_c) = 0.0838 (3.758 - 4.7197) \\ &= -0.08059 \end{aligned}$$

Riedel式の各係数は次のようになるので、

$$A^+ = -35 = +2.8206$$

$$B^+ = -36Q = +2.9011$$

$$C^+ = 42Q + \alpha_c = +1.3349$$

$$D^+ = -Q = +0.08059$$

対臨界温度 $T_r = T/T_c = 0.7$ における対臨界蒸気圧 $P_{vp,r}$ は次のようになる。

$$\ln P_{v,p,r} = A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6$$

$$\begin{aligned}
&= 2.8206 - \frac{(+2.9011)}{0.7} + 1.3349 \ln 0.7 + 0.08059 \times 0.7^6 \\
&= 2.8206 - 4.1445 - 0.009481 \\
&= -1.7905
\end{aligned}$$

$$\therefore P_{v,p,r} = 0.1669$$

従って、偏心因子 $\omega$ は次のように求まる。

$$\begin{aligned}
\omega &= -\log_{10} P_{v,p,r} - 1.0 = 0.7776 - 1.0 \\
&= -0.2224
\end{aligned}$$

本文に述べたように、古典的な多数の文献<sup>(7)</sup>に示されている $\omega=0.0$ の方が選定値との誤差が少ないので、ここでは $\omega=0.0$ とする。

なお、参考までに、蒸気圧 $P_{v,p,Hg}$  [mmHg] を次に示す Antoineの式から求めると、

$$\log_{10} P_{v,p,Hg} = A - \frac{B}{t + c}$$

ここで、 $t$ : 温度 [°C]

$\omega = -0.2232$ となる。

(2) ステップ2: Peng-Robinson-Redlich-Kwong式の定数 $a(T)$ 及び $b$ を求める。

$a(T) = \alpha(T) \cdot a^*(T_c)$ として、 $\alpha(T)$ 及び $a^*(T_c)$ は各々式(2.1.19), 式(2.1.20)から、次の値となる。

$$\begin{aligned}
[\alpha(T)]^{1/2} &= 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T_r^{1/2}) \\
&= 1 + (0.37464 + 1.54226 \times 0.0 - 0.26992 \times 0.0^2) \times \left[ 1 - \left( \frac{500}{33.2} \right)^{1/2} \right] \\
&= 1 + 0.37464 \times (-2.8808) \\
&= -0.07926
\end{aligned}$$

$$\therefore \alpha(T) = 6.2826 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned}
a^*(T_c) &= 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0.45724 \frac{82.0568^2 \cdot 33.2^2}{12.80} \\
&= 2.6519 \times 10^5
\end{aligned}$$

従って、 $a(T)$ は次の値となる。

$$\begin{aligned}
a(T) &= \alpha(T) \cdot a^*(T_c) = 6.2826 \times 10^{-3} \times 2.6519 \times 10^5 \\
&= 1666.1 \left[ \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^6}{(\text{g-mol})^2} \right]
\end{aligned}$$

同様に、 $b$ は式(2.1.21)から次の値となる

$$\begin{aligned}
b &= 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} = 0.07780 \cdot \frac{82.0568 \cdot 33.2}{12.80} \\
&= 16.559 [\text{cm}^3/\text{g-mol}]
\end{aligned}$$

(3) ステップ3 : 3次方程式, 式(2.1.29)の各係数を求める。

$\beta_1$ 及び $\beta_2$ は式(2.1.27)から次の値となる。

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{a(T) \cdot P}{R^2 T^2} = \frac{1666.1 \times 1}{82.0568 \times 500^2} \\ &= 9.8976 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\beta_2 &= \frac{b \cdot P}{RT} = \frac{16.559 \times 1}{82.0568 \times 500} \\ &= 4.0360 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

従って,  $\beta_1 \ll \beta_2$ となっている。

式(2.1.29)は次のとおり。

$$x^3 - (1 - \beta_2)x^2 + (\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2)x - (\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3) = 0$$

上記 $\beta_1$ ,  $\beta_2$ の値を代入すると各係数は次の値となる。

$$1 - \beta_2 = 1 - 4.360 \times 10^{-4} = 0.9996$$

$$\begin{aligned}\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2 &= 9.8976 \times 10^{-7} - 3 \times (4.0360 \times 10^{-4})^2 - 2 \times 4.0360 \times 10^{-4} \\ &= 9.8976 \times 10^{-7} - 4.8868 \times 10^{-7} - 8.0720 \times 10^{-4} \\ &= -8.0670 \times 10^{-4} (\cong -2\beta_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3 &= 9.8976 \times 10^{-7} \times 4.0360 \times 10^{-4} - (4.0360 \times 10^{-4})^2 - (4.0360 \times 10^{-4})^3 \\ &= 3.9947 \times 10^{-10} - 1.6289 \times 10^{-7} - 6.5744 \times 10^{-11} \\ &= -1.6256 \times 10^{-7} (\cong -\beta_2^2)\end{aligned}$$

従って, 解くべき3次方程式は次のとおり。

$$x^3 - 0.9996x^2 - 8.0670 \times 10^{-4}x + 1.6256 \times 10^{-7} = 0$$

(4) ステップ4 : 3次方程式を解く。

一般に, 次の3次方程式

$$a_0 x^3 + a_1 x^2 + a_2 x + a_3 = 0$$

の根の一つは次式から求めることができる。

$$x = \left[ \frac{-a_2 + (a_2^2 + 4a_1 a_3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} + \left[ \frac{-a_2 - (a_2^2 + 4a_1 a_3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} - \frac{a_1}{3a_0}$$

ここで,

$$a_1 = -\frac{a_1^2}{9a_0^2} + \frac{a_2}{3a_0}$$

$$a_3 = -\frac{2a_1^3}{27a_0^3} + \frac{a_1 \cdot a_2}{3a_0^2} + \frac{a_3}{a_0}$$

$a_0 = 1$ ,  $a_1 = -0.9996$ ,  $a_2 = -8.0670 \times 10^{-4}$ ,  $a_3 = 1.6256 \times 10^{-7}$ を代入すると, 各々の値は次のようになる。

$$a_1 = -\frac{a_1^2}{9} + \frac{a_2}{3} = \frac{(-0.9996)^2}{9} + \frac{(-8.0670 \times 10^{-4})}{3}$$

$$\begin{aligned}
&= -0.1110 - 2.7339 \times 10^{-4} = -0.1113 \\
\alpha_2 &= \frac{2a_1^3}{27} - \frac{a_1 \cdot a_2}{3} + a_3 = \frac{2 \times (-0.9996)^3}{27} - \frac{(-0.9996) \times (-8.0670 \times 10^{-4})}{3} \\
&\quad + 1.6256 \times 10^{-7} \\
&= -0.073985 - 2.6879 \times 10^{-4} + 1.6256 \times 10^{-7} \\
&= -0.07425 \left( \cong \frac{2a_1^3}{27} \right) \\
(\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2} &= [(-0.07425)^2 + 4 \times (-0.1113)^3]^{1/2} \\
&= [5.5136 \times 10^{-3} - 5.5135 \times 10^{-3}]^{1/2} \\
&= [1.2108 \times 10^{-7}]^{1/2} \text{ (実際には小数点以下8桁まで計算した結果)} \\
&= 3.4796 \times 10^{-4} \\
\therefore x &= \left[ \frac{0.07425 + 3.4796 \times 10^{-4}}{2} \right] + \left[ \frac{0.07125 - 3.4796 \times 10^{-4}}{2} \right] - \frac{(-0.9996)}{3} \\
&= 0.3341 + 0.3331 + 0.3332 = 1.0004
\end{aligned}$$

$x$ がほぼ1.0となるのは近似的に次のように表わされるからである。即ち、 $-\alpha_2 \gg (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2}$ ,

$\alpha_2 \cong 2a_1^3/27$ ,  $a_1 = -(1 - \beta_2) \cong -1$  から,

$$\begin{aligned}
x &= \left[ \frac{-\alpha_2 + (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} + \left[ \frac{-\alpha_2 - (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} - \frac{a_1}{3a_0} \\
&\cong \left[ -\frac{\alpha_2}{2} \right]^{1/3} + \left[ -\frac{\alpha_2}{2} \right]^{1/3} - \frac{a_1}{3} \\
&\cong \left[ -\frac{2a_1^3}{2 \times 27} \right]^{1/3} + \left[ -\frac{2a_1^3}{2 \times 27} \right]^{1/3} - \frac{a_1}{3} = -\frac{a_1}{3} - \frac{a_1}{3} - \frac{a_1}{3} \\
&= -a_1 \cong 1.0
\end{aligned}$$

(5) ステップ5 : 密度を求める。

モル体積  $V$  は次式から求まる。

$$V = x \frac{R \cdot T}{P} = 1.0004 \cdot \frac{82.0568 \times 500}{1} = 41045.0 \text{ [cm}^3\text{/g-mol]}$$

従って、密度  $\rho$  は次のとおり、

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{2.0158}{41045.0} = 4.9112 \times 10^{-5} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

参考までに、「熱物性ハンドブック」では  $4.911 \times 10^{-5} \text{ [g/cm}^3\text{]}$  と与えられている。

ケース2 水素の高圧50気圧, 400[K]における密度

(1) ステップ1: 偏心因子 $\omega$ を求める。

ケース1と変わらないので省略。

(2) ステップ2: Peng-Robinson-Redlich-Kwong式の定数 $a(T)$ 及び $b$ を求める

$$\begin{aligned} [\alpha(T)]^{1/2} &= 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T_r^{1/2}) \\ &= 1 + 0.37464 \times \left[ 1 - \left( \frac{400}{33.2} \right)^{1/2} \right] \\ &= 0.07425 \end{aligned}$$

$$\therefore \alpha(T) = 5.5124 \times 10^{-3}$$

$$a^*(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 2.6519 \times 10^5$$

$$\therefore a(T) = \alpha(T) \cdot a^*(T_c) = 5.5124 \times 10^{-3} \times 2.6519 \times 10^5 = 1461.8 \left[ \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^6}{(\text{g} \cdot \text{mol})^2} \right]$$

$$b = 0.07780 \cdot \frac{RT_c}{P_c} = 16.559 [\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}]$$

(3) ステップ3: 3次方程式の係数を求める。

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{a(T) \cdot P}{R^2 T^2} = \frac{1461.8 \times 49.3462}{82.0568^2 \times 400^2} = \frac{72135.9}{1.0773 \times 10^9} \\ &= 6.6958 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\beta_2 = \frac{b \cdot P}{RT} = \frac{16.559 \times 49.3462}{82.0568 \times 400} = 0.024895$$

従って, Peng-Robinson-Redlich-Kwong式を展開した次の3次方程式

$$x^3 - (1 - \beta_2)x^2 + (\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2)x - (\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3) = 0$$

の各係数は以下の値となる。

$$1 - \beta_2 = 0.97511$$

$$\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2 = -0.05158 (\cong -2\beta_2)$$

$$\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3 = -6.3352 \times 10^{-4} (\cong -\beta_2^2)$$

(4) ステップ4: 3次方程式を解く。

前ケースと同様に求めると, 次のとおりとなる。

$$\alpha_1 = -\frac{a_1^2}{9a_0^2} + \frac{a_2}{3a_0} = -0.1176 \left[ \cong -\frac{a_1^2}{9a_0^2} \right]$$

$$\alpha_2 = -\frac{2a_1^2}{27a_0^2} + \frac{a_1 \cdot a_2}{3} + a_3 = -0.08481$$

$$\begin{aligned} (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2} &= (7.1929 \times 10^{-3} - 6.5133 \times 10^{-3})^{1/2} \\ &= 0.02607 \end{aligned}$$

従って, 3次方程式の根の1つは以下の値となる。



$$\begin{aligned}
 x &= \left[ \frac{-a_2 + (a_2^2 + 4a_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} + \left[ \frac{-a_2 + (a_2^2 + 4a_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} - \frac{a_1}{3a_0} \\
 &= 0.3813 + 0.3085 + 0.3250 \\
 &= 1.0149
 \end{aligned}$$

(5) ステップ5：密度を求める。

$$V = x \cdot \frac{R \cdot T}{P} = 1.0149 \times \frac{82.0568 \times 400}{49.3462} = 675.05$$

$$\therefore \rho = \frac{M}{V} = \frac{2.0158}{675.05} = 2.9862 \times 10^{-3} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

参考に、「熱物性ハンドブック」では、5.0[MP a]，400[K]での密度は  $2.960 \times 10^{-3}$  [g/cm<sup>3</sup>]である。

### ケース3 メタンの 5.0 [MP a]，600[K]における密度

(1) ステップ1：偏心因子 $\omega$ を求める。

標準沸点  $T_b = 111.7$  [K]，臨界温度  $T_c = 190.55$  [K]，臨界圧力  $P_c = 45.45$  [atm]から，対臨界標準沸点  $T_{b,r}$  並びにRiedel式の  $\Psi_b$ ， $\alpha_c$  及び  $Q$  は次の値となる。

$$T_{b,r} = T_b / T_c = 111.7 / 190.55 = 0.5862$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_b &= -35 + \frac{36}{T_{b,r}} + 42 \ln T_{b,r} - T_{b,r}^6 \\
 &= -35 + 61.413 - 22.432 - 0.04058 \\
 &= 3.940
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_c &= \frac{0.315 \Psi_b + \ln P_c}{0.0838 \Psi_b - \ln T_{b,r}} = \frac{1.2411 + 3.817}{0.3302 + 0.5341} \\
 &= 5.8520
 \end{aligned}$$

$$Q = 0.0838 (3.758 - \alpha_c) = -0.17548$$

従って，Riedel式の各係数は次のようになる。

$$A^+ = -35Q = 6.1418$$

$$B^+ = -36Q = 6.3173$$

$$C^+ = 42Q + \alpha_c = -1.5182$$

$$D^+ = -Q = 0.17548$$

これから，対臨界温度  $T_r = 0.7$  における対臨界蒸気  $P_{v,r}$  は次の値となる。

$$\begin{aligned}
 \ln P_{v,r} &= A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6 \\
 &= -2.3208
 \end{aligned}$$

$$\therefore P_{v,r} = 0.09820$$

従って，偏心因子 $\omega$ は次のとおり。

$$\omega = -\log_{10} P_{v.p.r} - 1.0 = 1.007896 - 1.0$$

文献(7)の第4版では $\omega=0.011$ と与えられており、他の文献<sup>(付-1)</sup>では $\omega=0.008$ となっている。

(2) ステップ2: Peng-Robinson-Redlich-Kwong式の定数 $a(T)$ 及び $b$ を求める。

$a(T)$ は、式(2.1.19)の $\alpha(T)$ 及び式(2.1.20)の $a^*(T_c)$ から $a(T) = \alpha(T) \cdot a^*(T_c)$ として求まる。

$$\begin{aligned} [\alpha(T)]^{1/2} &= 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T^{1/2}) \\ &= 1 + 0.3868 \times (-0.7745) \\ &= 0.7004 \end{aligned}$$

$$\therefore \alpha(T) = 0.4906$$

なお、 $\omega=0.011$ とした場合には、

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + 0.3916 \times (-0.7745) = 0.6967$$

$$\therefore \alpha(T) = 0.4854$$

となり、 $\omega=0.007896$ とした値とたった1.1 [%]しか異なる。

$$\begin{aligned} a^*(T_c) &= 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0.45724 \frac{82.0568^2 \times 190.55^2}{45.45} \\ &= 2.4596 \times 10^6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore a(T) &= \alpha(T) \cdot a^*(T_c) \\ &= 1.2067 \times 10^6 \end{aligned}$$

一方、 $b$ は次の値となる。

$$b = 0.07780 \frac{R \cdot T_c}{P_c} = 26.7651$$

(3) ステップ3: 3次方程式の係数を求める。

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{a(T) \cdot P}{R^2 T^2} = \frac{1.2067 \times 10^6 \times 49.3462}{82.0568 \times 600^2} \\ &= 0.0245652 \end{aligned}$$

$$\text{圧力 } P = 5.0 \text{ [MPa]} = \frac{5.0 \times 10^6 \text{ [Pa]}}{1.01325 \times 10^5 \text{ [Pa/atm]}} = 49.3462 \text{ [atm]}$$

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{b \cdot P}{RT} = \frac{26.7651 \times 49.3462}{82.0568 \times 600} \\ &= 0.0268260 \end{aligned}$$

(付-1) 斎藤, 「統計熱力学による平衡物性推算の基礎」, ケミカルエンジニアリングシリーズ  
6, 培風館, 昭和58年1月.

$\beta_1 \cong \beta_2$ となり、水素の場合( $\beta_1 \ll \beta_2$ )と異なる。

$V = xRT/P$ として、 $x$ は次の3次方程式の解である。

$$x^3 - (1 - \beta_2)x^2 + (\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2)x - (\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3) = 0$$

各係数は次の値となる。

$$1 - \beta_2 = 0.973174$$

$$\beta_1 - 3\beta_2^2 - 2\beta_2 = -0.031246$$

$$\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_2^2 - \beta_2^3 = -7.9953 \times 10^{-5}$$

(4) ステップ4 : 3次方程式を解く。

このケースでは、 $\alpha_1 = -0.115645$ ,  $\alpha_2 = -0.078327$ から

$$\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3 = 6.13514 \times 10^{-3} - 6.18643 \times 10^{-3} < 0$$

となる。従って、前2ケースのようにして根を求めることができない。大型計算機のSSLを用いて解くと、3次方程式の根は3つとも実根で次のとおりとなる。

$$x_1 = 1.00421$$

$$x_2 = 0.002382$$

$$x_3 = -0.03342$$

仮に、 $\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3 = 0$ として $x$ を求めると次のようになる。

$$x = \left[ \frac{-\alpha_2 + (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} + \left[ \frac{-\alpha_2 - (\alpha_2^2 + 4\alpha_1^3)^{1/2}}{2} \right]^{1/3} - \frac{\alpha_1}{3}$$

$$x = \left[ \frac{(-0.078327)}{2} \right]^{1/3} \times 2 - \frac{(-0.97317)}{3}$$

$$= 1.00358$$

(5) ステップ5 : 密度 $\rho$ を求める。

第2.1.2節に述べたように、最大正值 $x_1$ が解となる。従って、モル体積 $V$ 並びに密度 $\rho$ は次の値となる。

$$V = x \cdot \frac{RT}{P} = 1.00421 \cdot \frac{82.0568 \times 600}{49.3462} = 1001.93$$

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{16.043}{1001.91} = 0.016012 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

「熱物性ハンドブック」では、 $0.01593 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ と与えられており、その差はわずか $0.515 \text{ [%]}$ である。

ケース4 メタンの 5.0 [MPa], 600[K] における熱伝導率

(1) ステップ1: 常圧での熱伝導率 $\lambda^*$ を求める。

式(2.4.33)に $T=600$ [K]を代入し, $\lambda^*$ は次の値となる。

$$\begin{aligned}\lambda^*[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})] &= -1.869 \times 10^{-3} + 8.727 \times 10^{-5} \times 600 \\ &\quad + 1.179 \times 10^{-7} \times 600^2 - 3.614 \times 10^{-11} \times 600^3 \\ &= -1.869 \times 10^{-3} + 5.236 \times 10^{-2} + 4.244 \times 10^{-2} \\ &\quad - 7.806 \times 10^{-3} = 8.513 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

TPRCデータシリーズでは $0.0858$  [W/(m·K)]と与えられており, その差はわずか $0.781$ [%]である。

(2) ステップ2: 高压での熱伝導率 $\lambda$ を求める。

ケース3から, 圧力 $5.0$  [MPa], 温度 $600$  [K]における対臨界密度 $\rho_r$ は次の値となる。

$$\rho_r = \rho / \rho_c = 0.016012 / 0.162 = 0.09884$$

従って, 熱伝導率の算出には式(2.4.29)を用いる。この式中の $\zeta$ の値は以下となり,

$$\begin{aligned}\zeta &= T_c^{1/6} M^{1/2} / P_c^{2/3} \\ &= (190.55)^{1/6} \times (16.043)^{1/2} / (45.45)^{2/3} = 2.3988 \times 4.0054 / 12.7357 \\ &= 0.7544\end{aligned}$$

$z_c = 0.288$  から, 熱伝導率 $\lambda$ は次のように求まる。

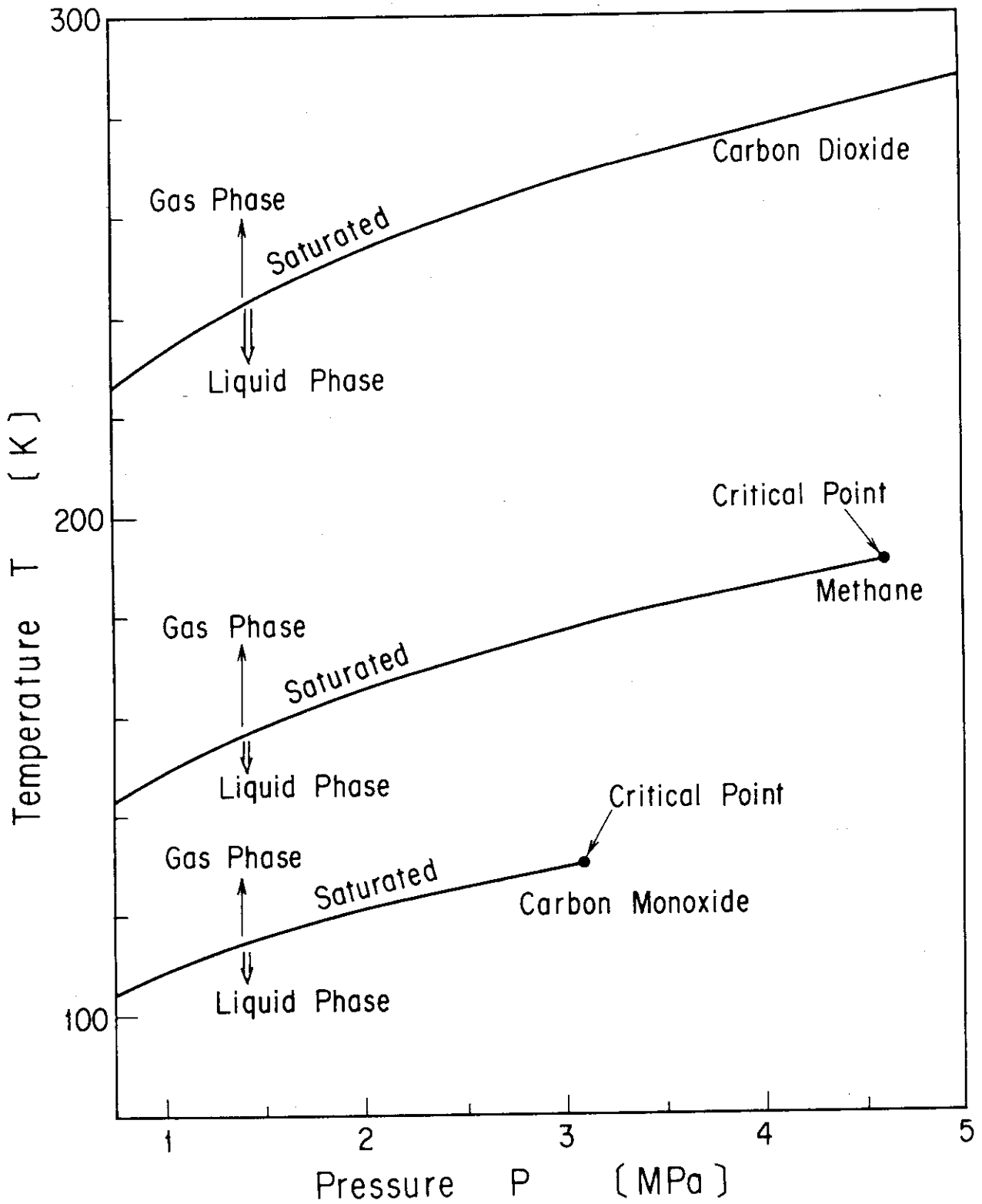
$$\begin{aligned}(\lambda - \lambda^*) \cdot \zeta \cdot z_c^5 / 418.4 &= 14.0 \times 10^{-8} [\exp(0.535 \rho_r) - 1] \\ &= 14.0 \times 10^{-8} [\exp(0.535 \times 0.09884) - 1] \\ &= 14.0 \times 10^{-8} (1.0543 - 1) \\ &= 0.760 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \lambda &= \frac{0.760 \times 10^{-8} \times 418.4}{\zeta \cdot z_c^5} + \lambda^* \\ &= \frac{0.760 \times 10^{-8} \times 418.4}{0.7544 \times 0.288^5} + 8.513 \times 10^{-2} = 2.128 \times 10^{-3} + 8.513 \times 10^{-2} \\ &= 8.726 \times 10^{-2} [\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]\end{aligned}$$

因みに, Vargaftikの便覧では圧力 $50$  [bar],  $300$  [°C](= $573.15$  [K])において $8.21 \times 10^{-2}$  [W/(m·K)]と与えられている。また,  $1$  [bar],  $300$  [°C]では $8.01 \times 10^{-2}$  [W/(m·K)]と与えられており,  $300$  [°C]における $50$  [bar]と $1$  [bar]との差 $(\lambda - \lambda^*)$ は $0.2 \times 10^{-2}$  [W/(m·K)]となり, 上述の値とほぼ同じである。

## 付録2 飽和温度及び圧力

一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの飽和温度と飽和圧力の関係を付図2・1に示す。なお、水素は、臨界温度が33.2 [K]、臨界圧力が1.32 [MPa]であり、HTTR水蒸気改質器の使用条件では気相にある。



付図2.1 一酸化炭素, 二酸化炭素及びメタンの飽和温度と圧力。

## 付録3 ワルガフチックの便覧を中心とした、選定推算式と推定値との比較評価

## 1. まえがき

本報告書において選定推算式の信頼性を評価する上で比較の中心とした選定値集は、「TPRCデータシリーズ」と「熱物性ハンドブック」であった。しかし、本文での検討から明らかにされたとおり、選定値集といえども信頼性の低いケースがある。また、選定値が与えられている温度範囲がHTTR水蒸気改質器の使用温度条件をカバーしていない場合が少なからずあった。

選定推算式の信頼性評価を通して、これまでその信頼性が明確でなかった旧ソ連の Vargaftik の便覧は、ほとんどの物質について広い温度・圧力範囲にわたって選定値が示されていることがわかった。

そこで、ここでは、Vargaftikの便覧を選定値集の基準として、選定推算式の信頼性を評価し、本文での比較評価結果を補足する。なお、Vargaftikの便覧は、選定値を与えている温度の単位が摂氏 [°C] であるため、ケルビン温度 [K] を採用している他の選定値集との比較評価が難しい。このため、ここでは、選定推算式による値を基準にとり、これと Vargaftikの便覧等の選定値と比較することとする。即ち、付録3では、パーセント誤差を次式で定義する。

$$\text{パーセント誤差} = \frac{y_{\text{sel.}} - y_{\text{est.}}}{y_{\text{est.}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{付-3.1})$$

ここで、 $y_{\text{sel.}}$  : 熱物性値  $y$  の選定値

$y_{\text{est.}}$  : 熱物性値  $y$  の選定推算式による値

本文では、 $y_{\text{sel.}}$  は基準選定値をとり、 $y_{\text{est.}}$  には選定推算式に加え他の選定値集の値もとっているため注意が必要である。

## 2. 比較評価結果

本文での比較検討の結果、選定推算式の信頼性評価が十分でなかった次の4つについて、Vargaftikの便覧等と比較する。

－密度：メタン

本文での検討においては、比較温度範囲が 600 [K] 以下と低温のみであった。

－粘性係数：水素と二酸化炭素

水素については、圧力効果の比較温度範囲が 600 [K] 以下の低温のみであった。二酸化炭素については、高圧側での基準選定値の基となっているGAレポートが古く、信頼性が低いと推測された。

－熱伝導率：二酸化炭素

高圧側での基準選定値の基となっているGAレポートが古く、信頼性が低いと推測された。選定推算式と Vargaftikの便覧等の選定値との比較結果を付図3.1から付図3.4に示す。これらの図から、Vargaftikの便覧及び選定推算式の信頼性について次のことがいえよう。

(1) Vargaftikの便覧は、信頼性が高い他の選定値集と同程度のパーセント誤差であり、その

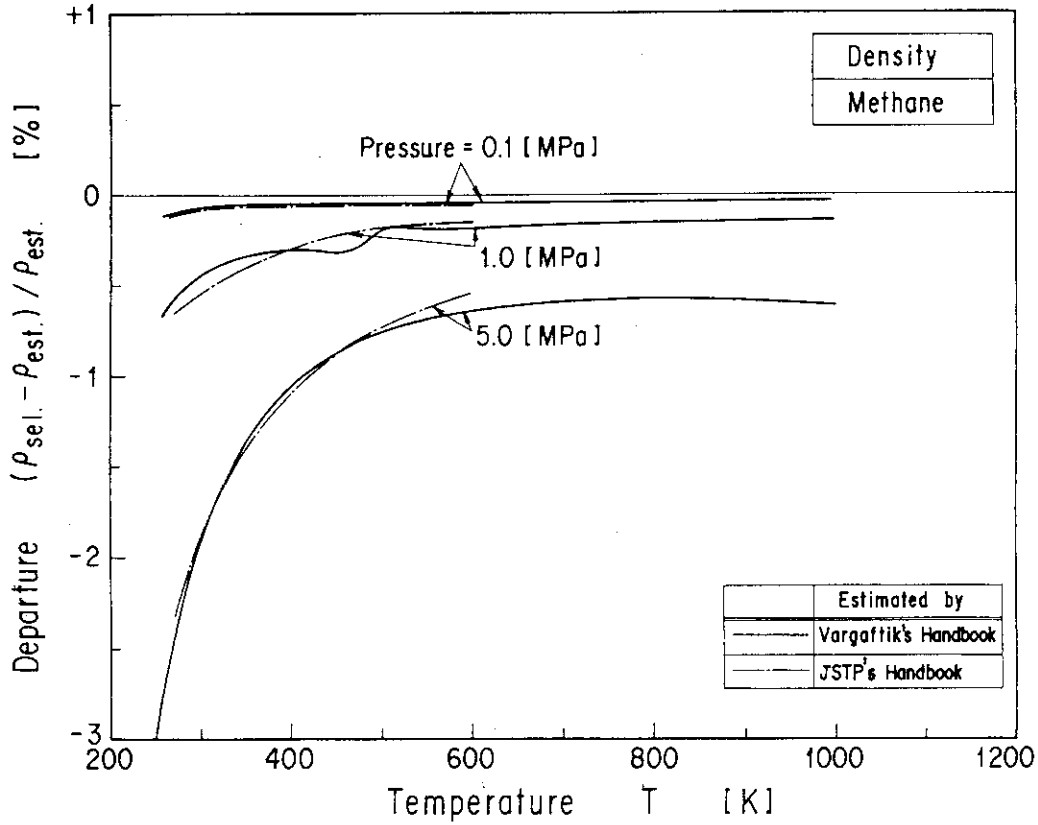
温度，圧力に関する傾向も大きく異なってはいないので，十分な信頼性を有している。

(2) メタンの密度並びに二酸化炭素の粘性係数について，600 [K] 以上の高温におけるパーセント誤差の温度，圧力に関する傾向は，低温側からの延長上にあり，選定推算式の精度は十分良い。

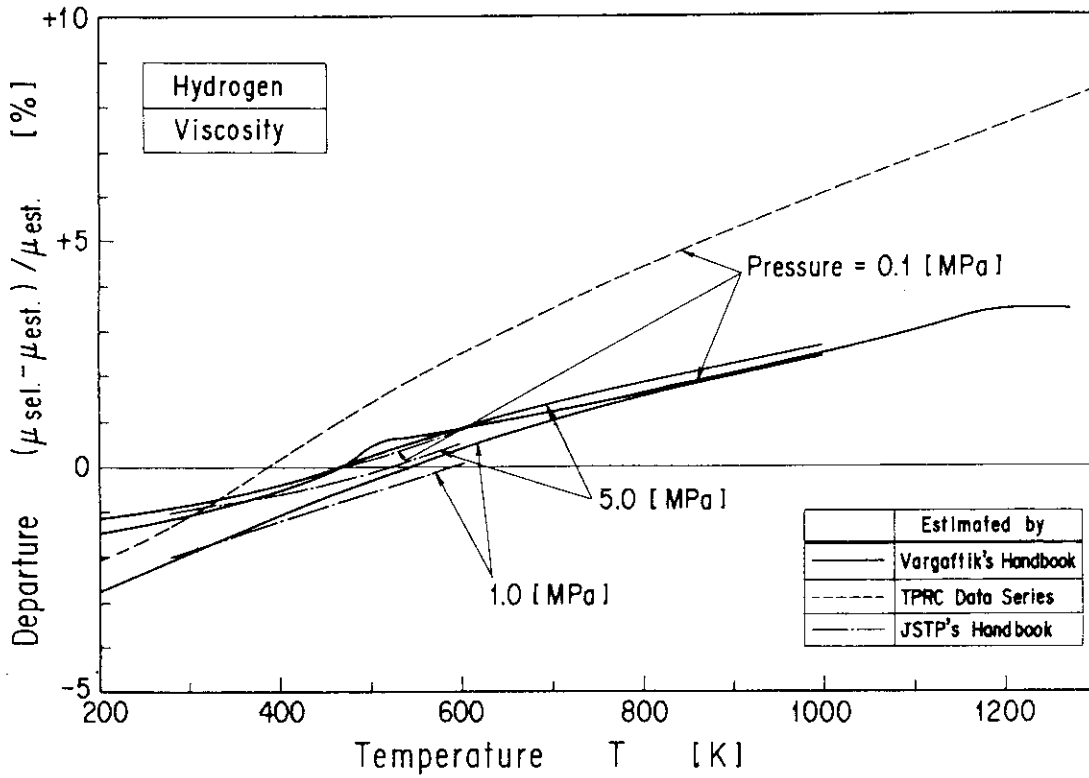
(3) 二酸化炭素の粘性係数及び熱伝導率の選定推算式は，Vargaftikの便覧の選定値と概ね5 [%] 以下，1200～1300 [K] の高温でも10 [%] 以下の精度で合っており，十分な信頼性を有している。

しかしながら，Vargaftikの便覧では，一酸化炭素の熱伝導率が常圧での値しか示されておらず，誤植も少なからずある。さらには，温度の単位が摂氏であるため，ケルビンで与えている他の選定値集との比較が難しいという欠点がある。これらの理由から，本文では基準選定値に採用しなかった。

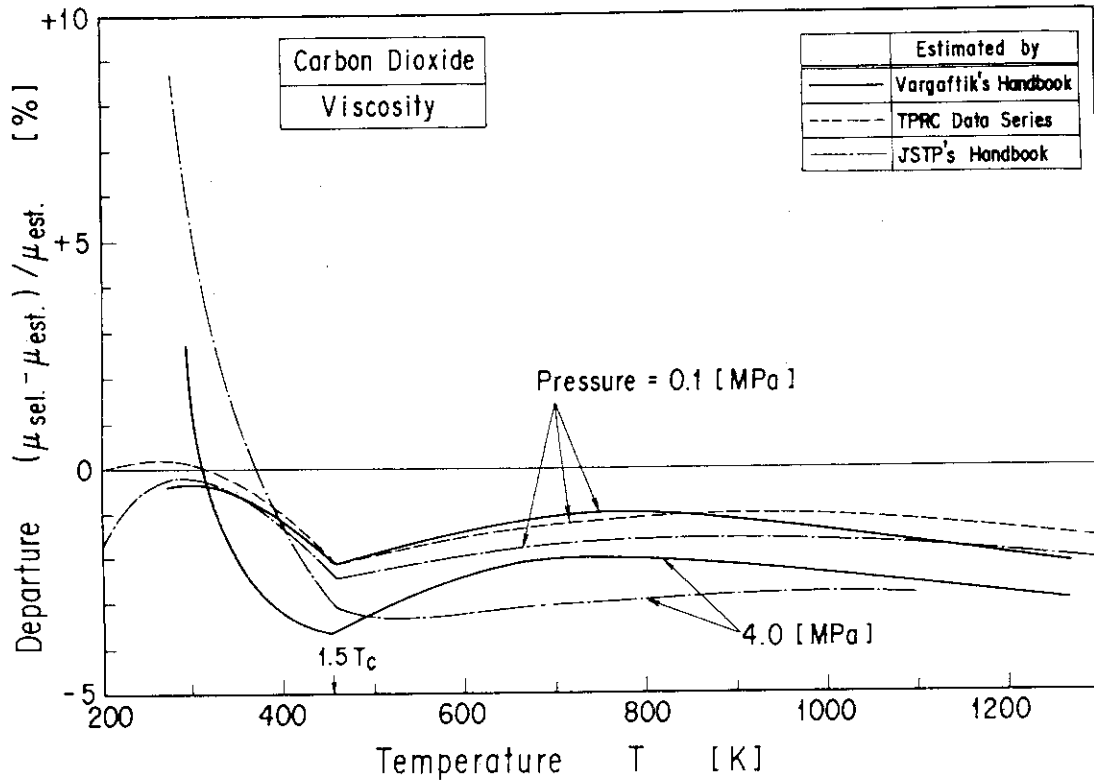




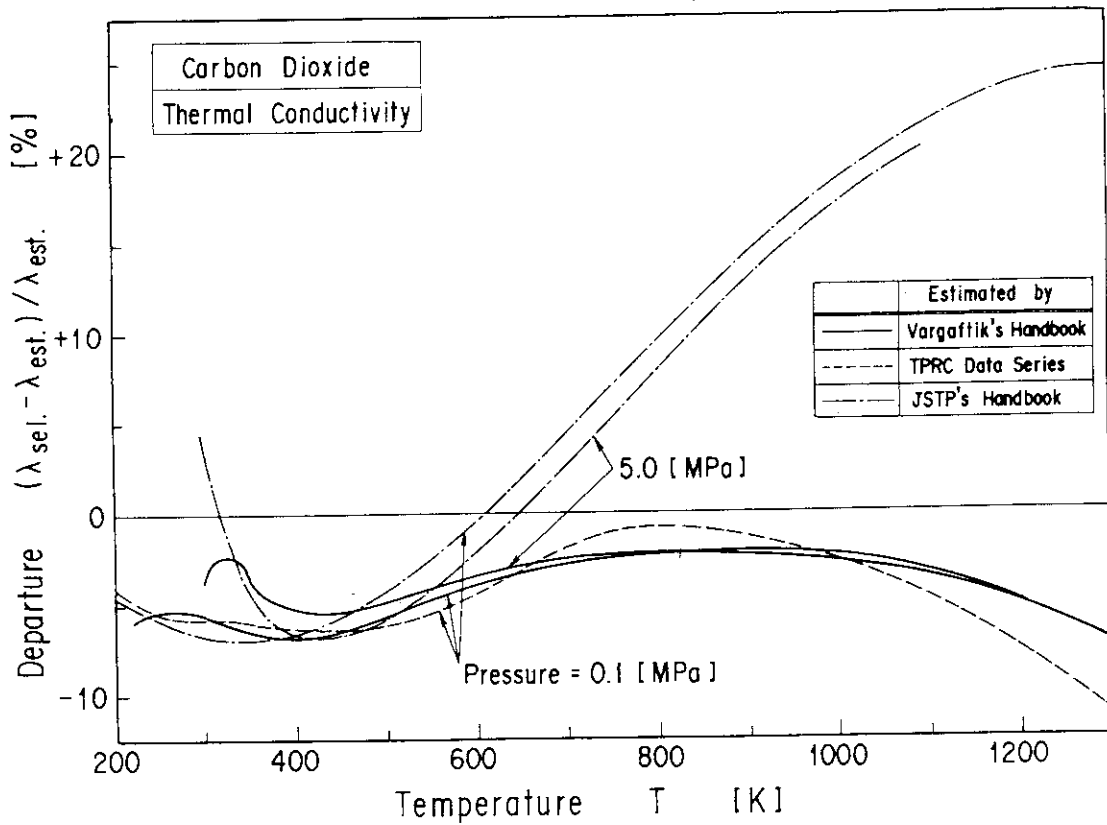
付図3.1 メタンについて密度の選定推算式  $\rho_{est.}$  と選定値  $\rho_{sel.}$  の比較評価。



付図3.2 水素について粘性係数の選定推算式  $\mu_{est.}$  と選定値  $\mu_{sel.}$  の比較評価。



付図 3.3 二酸化炭素について粘性係数の選定推算式  $\mu_{est.}$  と選定値  $\mu_{sel.}$  の比較評価。



付図 3.4 二酸化炭素について熱伝導率の選定推算式  $\lambda_{est.}$  と選定値  $\lambda_{sel.}$  の比較評価。

付録4 比較比 $\kappa$ の推算について

プロセスガスを内包する配管や伝熱管の破断事故に対する安全解析，熱過度解析においては，臨界流を取扱う場合があり，熱物性値として本文中で検討した4つの他に比熱比 $\kappa$ が必要になる。比熱比は，状態方程式から定圧比熱 $C_p$ と定容比熱 $C_v$ を求め，この比 $C_p/C_v$ として得るのが一般的である。しかし， $C_p$ に加えて $C_v$ を状態方程式から別個に求めることは，計算時間を膨大にするだけでなく推算誤差も大きくなる。

そこで，次式で簡単に表わす理想気体に対する比熱比推算式の実在気体への適用性を検討した結果，付表4.1に示すように，HTTR水蒸気改質器の使用条件内であれば約2 [%]以下の十分な精度で推算できることが明らかになった。

$$\kappa = \frac{C_{p,mol}}{C_{p,mol} - R} = \frac{C_p}{C_p - R/M} \quad \dots\dots\dots (付-4.1)$$

ここで， $C_{p,mol}$  : モル定圧比熱 [J/g-mol・K]

$C_p$  : 定圧比熱 [J/g・K]

$M$  : 分子量 [J/g-mol]

$R=8.31433$ [J/g-mol・K] : 一般気体定数

同表において，式(付-4.1)に代入する $C_p$ の値及び比熱比の選定値は「熱物性ハンドブック」与えられている値を用いた。

付表 4.1 比熱比推算法の評価

流体	温度 [K]	圧力 [MPa]	比熱比の推算値	比熱比の選定値	ハセト誤差 [%]
水	273.15	0.1	1.410	1.410	0.0
	600.0	5.0	1.395	1.396	-0.09
一酸化炭素	400.0	0.2	1.395	1.398	-0.24
	1000.0	5.0	1.332	1.340	-0.57
二酸化炭素	273.15	0.1	1.296	1.308	-0.88
	1100.0	5.0	1.175	1.182	-0.57
メタン	273.15	0.1	1.312	1.316	-0.33
	600.0	5.0	1.185	1.203	-1.53
水蒸気	500.0	0.1	1.303	1.313	-0.74
	1000.0	5.0	1.242	1.273	-2.40
ヘリウム	273.15	0.1	1.667	1.667	0.0
	1000.0	5.0	1.667	1.663	0.24