

氏 名	おぎ わら こう じ ろう 荻 原 宏 二 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 38 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	炭化水素およびアルコールの熱伝導率の測定ならび に推算に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 大谷 茂盛 東北大学教授 只木 植力 東北大学教授 高橋 信次

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

液体の熱伝導率は、熱移動を伴う各種装置の設計、解析ならびに運転の基礎データとして工学上不可欠な物性である。また、熱伝導の機構を分子論的に考察することにより、液体の内部構造を解明する手懸りにもなる重要な物性値である。ところが、液体の熱伝導率の測定には高度の測定技術を必要とするために、これまで多くの研究者によって測定されてきたにもかかわらず、発表されている測定値には研究者による相違が見られる。また、工業上必要とされる熱伝導率のデータは多くの場合混合物に関するものであるが、現在までに報告されている混合物の熱伝導率データは極めて少ない。このような現状から、液体および混合液体について精度の良い熱伝導率データの蓄積が強く望まれている。ところで、化学工業において取り扱われる物質の数は極めて多く、さらにそれらの混合物をも含めると、すべてについて実測により熱伝導率を求めることは不可能に近い。そのため、実測データなしに熱伝導率を推算する方法、あるいは限られた少数のデータより広範囲の熱伝導率を予測できる相関法などの開発が工学上重要となる。しかし、これまでの液体の熱伝導率の理論的研究は、無極性物質でしかも分子の形状が球形と見なすことのできる単純液体についてはある程度満足な結果を与えるが、化学工業上対象となることの多い極性物質や分子形状の複雑な物質については、推算法としては十分なものは得られていない。そのため、液体の熱伝導率に関する計算法はほとんど経験式あるいは実験式によらざるを得ないのが現状である。そこで本研究は、化学工

業上重要な炭化水素およびアルコール類を取り上げ、純液体および混合液体の精度の良い熱伝導率データを提出するとともに、工学上有用な推算式を提案することを目的としたものであり、全編6章より成っている。

## 第2章 液体の熱伝導率の測定法ならびに推算法に関する既往の研究

本章では、はじめに熱伝導率の測定法に関して既往の研究を調査し、その結果、熱損失に起因する誤差が小さい、試料の対流が起りにくい、装置の構造が簡単である、精密測定に適する等の理由により平行平板型定常比較法が最良であるとの結論を得た。比較法では熱伝導率が精密に測定されている標準物質を必要とするが、本研究では標準物質として水を採用し、水の熱伝導率には米国のPurdue大学熱物性研究所が発表した推奨値を用いることにした。つぎに、液体有機化合物およびそれらの混合物の熱伝導率の相関法および推算法について既往の研究を調査した。その結果、分子構造が複雑な物質や極性物質および混合物に対する計算法は見あたらず、工学的に有用な推算式を新たに開発する必要性のあることが明らかになった。

## 第3章 熱伝導率の測定

本章では、本研究で使用した熱伝導率の測定装置および測定結果について述べた。測定法は第2章で述べた理由により平行平板型セルを用いた定常比較法である。平行平板型セルは2枚のガラス板(260×260 mm)の間にスペーサー(厚さ約5 mm)を挿入したものである。ここで使用したガラス板の熱伝導率を、予め蒸留水を用いて精密に決定し、以後の測定ではこのガラス板を熱伝導率の標準物質とした。液体試料層および標準ガラス板の厚さは、それぞれ4.840 mmおよび10.171 mmである。本研究で試料とした液体は、7種類の炭化水素類(ベンゼン、トルエン、p-キシレン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン)および10種類のアルコール類(エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチール-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-メチール-1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール)である。これら17種類の純液体の熱伝導率を約20~70℃の温度範囲について測定した。また、2成分系混合物として炭化水素+炭化水素系(n-デカン+n-ヘプタン、ベンゼン+p-キシレン、ベンゼン+n-ヘプタン)、アルコール+アルコール系(エタノール+1-ペンタノール、エタノール+2-ブタノール、1-プロパノール+2-ブタノール、1-ブタノール+2-ブタノール)および炭化水素+アルコール系(トルエン+エタノール、トルエン+1-ヘプタノール、n-ヘプタン+1-ヘプタノール、ベンゼン+2-ブタノール)の合計11種類について熱伝導率を測定した。本研究で得られた熱伝導率データの測定誤差は2%以内であり、十分信頼し得るものと考えられる。

## 第4章 液体有機化合物の密度と定容熱容量

本章では、液体有機化合物の密度の測定結果と定容熱容量の相関法について述べた。これは本研究で提案した熱伝導率の推算式において、密度および定容熱容量が重要な因子となっているためである。密度に関するデータ集として各種のハンドブックや便覧等があるが、これらに記載されてい

るデータは室温近傍における値である。そのため、アルコールおよび上記の2成分系混合物の密度を、市販のワードン型比重びん（内容積約50ml）を用いて20~70°Cの温度範囲について測定した。なお、炭化水素の密度についてはFrancisの式より求めることができる。一方、熱容量は物質の熱力学的物性のなかでも基本的な物性の一つであり、定圧熱容量に関しては測定値が比較的数量多く発表されている。しかしながら、液体の定容熱容量についてはこれまで報告されている実測値は少なく、したがって相関法も十分ではない。そこで、本研究では、液体有機化合物の定容熱容量の相関法を提案した。すなわち、定圧熱容量と定容熱容量との間には熱力学関係式が成り立つので、この関係式とPVTデータの文献値を用いて炭化水素、アルコールを含む31種類の液体有機化合物の定容熱容量を求め、その結果より化合物を構成する原子団の定容熱容量への寄与を決定した。ここで提案した原子団寄与法による定容熱容量の相関値と実測値の平均偏差は1.3%であった。

## 第5章 液体有機化合物の熱伝導率の推算

本研究で提案した空孔理論に基づいた液体有機化合物の熱伝導率の推算法について記述した。まず、初めに純液体の熱伝導率の推算モデルについて検討した。すなわち、(1)液体について面心立方格子の擬格子モデルを適用する。(2)液体内の伝導による熱移動は主として分子の衝突による、(3)液体分子の運動は調和振動であるとの仮定のもとに、液体モデルとして適切であると考えられる空孔理論の概念を採用して次式で示される液体有機化合物に関する熱伝導率 $\lambda$ の推算式を導いた。

$$\lambda = \sqrt{2} (V_0/V) C_v \nu / a N_A$$

$$\text{ここで、} \quad \nu = \frac{1}{2\pi \sqrt{M/N_A}} \left[ \frac{2z \varepsilon(T)}{r^2 v^{*2}} \left\{ \frac{1(y)}{v^{*2}} - 2m(y) \right\} \right]^{1/2}$$

$$\varepsilon(T) = \varepsilon^0 (1 + \beta/T)^2, \quad \sigma(T) = \sigma^0 (1 + \beta/T)^{-1/6}$$

$$z = 12 (V_0/V), \quad a = 2^{1/6} (V_0/N_A)^{1/3}, \quad r = \{a - C\sigma(T)\}/2$$

$$y = (r/a)^2, \quad c = c^0 (1 + \gamma), \quad v^* = V_0/\sigma(T)^3 N_A$$

$$1(y) = (1 + 12y + 25.2y^2 + 12y^3 + y^4)(1 - y)^{-10} - 1$$

$$m(y) = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1$$

なお、 $N_A$ はアヴォガドロ数、 $M$ は分子量、 $T$ は温度である。推算式の導出にあたり、分子の振動数 $\nu$ を求めるには分子間のポテンシャルエネルギー関数が必要となる。そこで、極性物質にも適用できるように極性の効果を表すパラメーター $\beta$ を含めたポテンシャルパラメーター $\varepsilon(T)$ および $\sigma(T)$ を導入したLennard-Jones(12-6)型ポテンシャルを用いた。液体の空孔分率を求める際に必要となる融点における液体有機化合物の固体のモル体積 $V_0$ を、van der Waals体積 $V_w$ より求める相関式( $V_0 = 1.48 V_w$ )を新たに導いた。セル内の平衡位置にある分子が他の分子と衝突するのに必要とする距離 $r$ に関する式を、分子の大きさ $\sigma(T)$ を考慮して導いた。なお、その際極性の影響を表すパラメーター $\gamma$ を含めた実験的パラメーター $C$ を導入した。また、定容熱容量 $C_v$ は

第4章で述べた原子団寄与法により推算し、モル体積 $V$ は実測値より与えた。ここで提案した熱伝導率の推算式に含まれるポテンシャルパラメーターおよび $C$ を本研究で測定した熱伝導率データより決定した。すなわち、はじめに無極性物質である7種類の炭化水素について、ベンゼンを基準物質としてポテンシャルパラメーター $\epsilon^\circ$ 、 $\sigma^\circ$ および $C^\circ$ の値を決定し、それをPitzerの偏心係数の関数で相関した。つぎに、10種類のアルコールの熱伝導率データより極性の効果を表すパラメーター $\beta$ および $\gamma$ を決定し、それらをStielの極性因子の関数として表した。その結果、炭化水素については偏心係数の値より、また、アルコールについては偏心係数と極性因子の値より熱伝導率をそれぞれ2.2%および2.6%の精度で推算できることが確認された。

つぎに、提案した純液体の熱伝導率の推算式を混合物へ拡張した。すなわち、2流体モデルと局所モル分率の概念を適用し、さらに分子サイズおよび引力に関する2個の異種分子間相互作用パラメーターを導入して液体混合物の熱伝導率の推算式を導出した。異種分子間相互作用パラメーターの値を理論的に推定することは困難であるため、本研究で測定した11種類の液体2成分系混合物の熱伝導率データより評価し、それらが混合物中の各純粋成分のエネルギー密度の比 $(T_{c1}/V_{c1})/(T_{c2}/V_{c2})$ で相関できることを示した。ここで $T_c$ および $V_c$ は臨界温度ならびに臨界圧力であり、下付きの1および2はそれぞれ第1および第2成分を示す。なお、炭化水素+炭化水素系およびアルコール+アルコール系においては、熱伝導率の大きい液体を第1成分とし、炭化水素+アルコール系においては、炭化水素を第1成分とした。この推算法によりアルコールおよび炭化水素からなる2成分系混合物の熱伝導率を1%の精度で推算することが可能となった。

## 第6章 総括

本章では、各章で得られた結論を総括した。

## 審査結果の要旨

液体の熱伝導率は、熱移動を伴う現象の解析ならびに装置の設計、運転上欠くことのできないものである。ところがこれまで発表されている液体の熱伝導率は、その測定値も少なくまた研究者による相違も見られ、信頼性のある測定値を選定することが困難な場合が少なくない。そのため特に化学工業においては、極性物質や分子形状の複雑な物質の熱伝導率の測定値の蓄積とその推算法の確立が強く望まれている。本研究は化学工業上重要な炭化水素およびアルコールについて、純液体および混合液体の熱伝導率を高精度で測定し、さらにこれらの測定値に基づいて工学上有用な推算法を提案したものである。本論文はこれらの研究をとりまとめたもので、全編6章よりなっている。

第1章は緒論であり本研究の動機と目的および概要を述べている。

第2章は本研究に関連する既往の研究を調査検討したものであり、これまでの研究経過を述べ、本研究の立場を明らかにしている。

第3章では熱伝導率の測定方法および測定結果について述べている。すなわち、平行平板型定常比較法による測定装置を試作し、純液体として7種類の炭化水素と10種類のアルコールの熱伝導率を約20～70℃の温度範囲について測定している。また、2成分混合物として炭化水素-炭化水素系、アルコール-アルコール系および炭化水素-アルコール系の合計11種類について測定している。

第4章では密度の測定と定容熱容量の相関法について述べている。これは本研究で提案した熱伝導率の推算法において、密度と定容熱容量のデータを必要とするためである。すなわち、本研究で試料としたアルコールおよび2成分系混合物の密度データが不足しているため、これらの密度を熱伝導率と同一温度について測定した。つぎに、液体有機化合物の定容熱容量の文献値に基づき、原子団寄与法による定容熱容量の相関法を提案している。

第5章は熱伝導率推算法に関するものである。純液体について、空孔理論を採用して無極性および極性物質に適用できる推算式を提案し、推算式に含まれるパラメーターを熱伝導率データより決定した。その結果、炭化水素については偏心係数の値より、またアルコールについては偏心係数と極性因子の値より熱伝導率を推算できることを明らかにした。さらに、異種分子間相互作用パラメーターを導入し2成分系混合物に関する推算式を得た。異種分子間相互作用パラメーターは混合物の各純粋成分の臨界定数で相関できることを明らかにした。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、炭化水素とアルコールおよびこれらの2成分系混合物の熱伝導率を精度よく測定し、それに基づいて純液体および2成分系混合物の熱伝導率の推算法を提案したもので、化学工業ならびに化学工学の進展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。