

# 一酸化炭素の状態式作成に関する研究

小 口 幸 成

Correlation of Equation of State for Carbon monoxide

Kosei OGUCHI

## Abstract

Equation of state for carbon monoxide was correlated for the ranges of temperatures  $-70^{\circ}\text{C}$  to  $300^{\circ}\text{C}$  and of Pressures up to 10,000 bar, based upon the experimental data by Bartlett et al., Michels et al. and Robertson et al.

Comparisons and evaluation of the observed  $P$ - $V$ - $T$  properties for this substance were also represented briefly.

## 1. ま え が き

一酸化炭素 (CO) の状態式を、温度  $-70^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 10,000 bar までの範囲の実測値に基づいて作成した。

最も基礎的で重要な圧力—比容積—温度の関係 (以後  $PVT$  関係と略す) は、最も精度良く実験的に求めることが可能な物性の1つである。CO の  $PVT$  関係は、1844 年から 1855 年にかけて、はじめて Natterer<sup>(1)</sup>により圧力 80~2800 bar の範囲で実験的に求められたが、測定温度が不明である。また同様に 1880 年に Amagat<sup>(2)</sup>により圧力 30~400 bar の範囲で行われたが、実験結果を相対値の関係図で示したのみであった。したがって、温度および圧力の広範囲にわたった  $PVT$  関係の実測値

は、表1に示した研究例によって報告されているだけである。表1に示した以外では、 $0^{\circ}\text{C}$ 、1 atm において Batuecas ら<sup>(9)</sup>および Schlatter<sup>(10)</sup>によって、 $22^{\circ}\text{C}$ 、1 atm において Bottomley ら<sup>(11)</sup>によってそれぞれ実測値が報告されている。

一方、CO の  $PVT$  関係に関する熱物性値表は、Deming ら<sup>(12)</sup>、Keenan ら<sup>(13)</sup>、Hilsenrath ら<sup>(14)</sup>、Din<sup>(15)</sup> および Hust ら<sup>(16)</sup>によって報告されている。Canjar ら<sup>(17)</sup> および Vargaftik<sup>(18)</sup>によっても報告されているが、いずれも Din<sup>(15)</sup>および Hilsenrath ら<sup>(14)</sup>による熱物性値表より抜すいたものである。上記の各熱物性値表には実測値の存在しない領域へ対応状態原理 (窒素の  $PVT$  関係に対して) あるいは図式手法によって補外した値を含んでいる。しかし、1930 年の Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値

表1 Measurements of the  $P$ - $V$ - $T$  Properties of Carbon Monoxide under Pressure

Author(s)	Year	Temperature(K)		Pressure		Other Accuracy (%)	No. of Data Points	No. of Isotherms	Purity of Sample (%)	Ref.
		Range	Accuracy	Range (bar)	Accuracy (%)					
Scott	1929	298	—	- 170	0.005	0.035 of $PV$	18	1	99.5	3
Goig	1929	273-293	0.05	50- 130	0.02	0.02 of $PV$	110	3	—	4
Bartlett et al.	1930	203-473	—	- 1,000	—	—	126	9	99.9	5
Townend et al.	1931	273-298	—	- 600	—	—	40	2	99.8	6
Michels et al.	1952	273-423	—	- 3,000	—	0.01 of $PV$	275	7	99.9995	7
Robertson et al.	1970	308-573	—	1,500-10,000	—	0.25 of $\rho$	183	4	99.9	8

に基づいて作成されたものがほとんどであり、1952年の Michels ら<sup>(7)</sup>および1970年の Robertson ら<sup>(8)</sup>による実測値に基づいて作成されたものは存在しない。

COのPVT関係に関して、Deming ら<sup>(12)</sup>、Hilsenrath ら<sup>(14)</sup>、Din<sup>(15)</sup>およびHust ら<sup>(16)</sup>の各熱物性値表と表1の各実測値とを比較し、かつ各実測値の実験精度、実験方法などを分析した結果<sup>(10)</sup>、Scott<sup>(3)</sup>、Goig<sup>(4)</sup>およびMichels ら<sup>(7)</sup>の実測値は報告どおり精度の高いものであり、実測値間のまとまりも良いことが判明した。さらに、これらの実測値を基準にして圧縮係数に関して比較すると、Bartlett ら<sup>(6)</sup>の実測値は0.2~1.0%程度大きく、Robertson ら<sup>(8)</sup>のものは0.2~0.6%程度小さくなっている。

したがって精度の高いPVT関係を得るためには、現状ではMichels ら<sup>(7)</sup>の実測値を重視して状態式を作成することが必要である。

本研究では、以上の観点より、温度0°C~150°C、圧力3,000 barまでの範囲のMichels ら<sup>(7)</sup>による全実測値、領域を拡張するために温度-70°C~0°Cの範囲のBartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値および圧力3,000 bar~10,000 barの範囲のRobertson ら<sup>(8)</sup>による実測値を使用して状態式を作成した。

#### 記号、単位および基礎的数値

$M$ : 分子量 ( $28.010_4 \pm 0.0013^{(21)}$ )

$P$ : 圧力 (bar= $10^5$  Pa)

$R_0$ : 一般ガス定数 (8.31433 J/mol·K<sup>(20)</sup>)

$R$ : ガス定数 ( $=R_0/M$ )

$T$ : 絶対温度 (K)

$t$ : セルシウス温度 ( $^{\circ}\text{C} = T - 273.15$ )

$V$ : モル容積 ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )

$v$ : 比容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$Z$ : 圧縮係数 ( $=P/(RT\rho)$ )

$Z_{eq}$ : 式(1)または式(2)により計算された圧縮係数

$\rho$ : 密度 ( $=1/v$ )

1 amagat 単位 (密度) =  $4.4643 \times 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup>

#### Key of Figures

- △ Scott (1929)<sup>(3)</sup>
- ◻ Goig (1929)<sup>(4)</sup>
- Bartlett et al. (1930)<sup>(5)</sup>
- Townsend et al. (1931)<sup>(6)</sup>
- ▲ Deming et al. (1931)<sup>(12)</sup>
- Michels et al. (1952)<sup>(7)</sup>
- Hilsenrath et al. (1955)<sup>(14)</sup>
- Din (1956)<sup>(15)</sup>
- Hust et al. (1963)<sup>(16)</sup>
- ⊗ Robertson et al. (1970)<sup>(8)</sup>

## 2. 実測値の分析および評価

表1に示した各文献値の相互比較を行うために、全実測値の単位を国際単位系‘SI’に換算した。温度は1968年国際実用温度目盛(1975年修正版)に従って修正し、圧縮係数の計算には一般ガス定数  $R_0 = 8.31433$  J/mol·K<sup>(20)</sup>および1975年IUPAC推奨による原子量<sup>(21)</sup>を使用した。また amagat 単位の換算には1 amagat 単位 (密度) =  $4.4643 \times 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup>を使用した。

Deming ら<sup>(12)</sup>はBartlett ら<sup>(6)</sup>の-25°C、-50°Cおよび-70°Cの各温度について、温度計の再検定をした結果、それぞれ-24.99°C、-49.93°Cおよび-69.99°Cであったと報告しているのだからこれらの温度を修正した。

Scott<sup>(3)</sup>およびGoig<sup>(4)</sup>の実測値は表1の精度に示すとおり精度が高く実測値のまとまりが良い。

Bartlett ら<sup>(6)</sup>の圧縮係数は、Scott<sup>(3)</sup>およびGoig<sup>(4)</sup>による値より0.2~0.3%ほど大きい。Bartlett ら<sup>(6)</sup>は、製造した試料を鋼容器に充てんして保存したが、長期間にわたって鉄や鋼と接触させると不純物が出てくると報告している。

Townend ら<sup>(6)</sup>はScott<sup>(3)</sup>の実測値と0.1%以内で一致していると報告しているが、これはScottの実験範囲と共通の領域に対して言えることであり、他の領域ではScott<sup>(3)</sup>による測定精度ほど高い精度は得られていないようである。

Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値は表1に示すとおり精度の高いものであり、Bartlett ら<sup>(6)</sup>およびTownend ら<sup>(6)</sup>により圧縮係数の中間の値を示している。

Robertson ら<sup>(8)</sup>は、35°Cの実測値は完全なデータであるが、それ以上の温度範囲の実測値は試料容器のSUS 304とCOとが反応してnickel carbonylをつくるために、ガス洩れとしては感知できないがガス損失の現象が生じた、特に400°Cではガス洩れと反応とが同時に生じたので測定を300°Cまでとし、試料を容器内に充てんしておく時間をできるだけ短くしたと報告している。従って、精度は密度の0.25%と、他の研究例と比べて低い。

以上の各実測値の相互比較を行うために、状態式、式(1)を作成した。相互比較を行うことは、各研究者による測定精度と実測値のまとまりを比較し、各実測値の信頼性を確認するために重要である。従来報告されている状態式には、Michels ら<sup>(7)</sup>およびRobertson ら<sup>(8)</sup>による実測値を基礎データとして作成されたものがなく、本報における比較のためにも圧力範囲が広いために満足でき

るものが存在しない。従って、低温域の Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値, Michels ら<sup>(7)</sup>および Robertson ら<sup>(8)</sup>による全実測値を等重率で最小二乗法によって式 (1) を作成した。作成した状態式, 式 (1) は次のとおりである。

$$Z = 1 + \left(A_1 + \frac{A_2}{T}\right)\rho + \left(A_3 + \frac{A_4}{T}\right)\rho^2 + A_5\rho^3 + A_6\rho^4 + \left(A_7 + \frac{A_8}{T} + \frac{A_9}{T^2}\right)\rho^6 + \frac{A_{10}}{T}\rho^7 + \frac{A_{11}}{T^3}\rho^9 + \left(A_{12} + \frac{A_{13}}{T^2} + \frac{A_{14}}{T^4}\right)\frac{\rho^3}{T^3}(1 + \rho^2)e^{-\rho^2} \quad (1)$$

ここに,  $Z=P/(RT\rho)$ ,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) および  $T$ (K) であり, 係数  $A_1 \sim A_{14}$  を表 2 に示した。  $A_1 \sim A_{14}$  には単位があるが, 省略してある。式 (1) は実測値の相互比較を行うための基準式であり, 本報で目的としている状態式ではない。

状態式, 式 (1) を基準にして, 表 1 の各実測値, Deming ら<sup>(12)</sup>, Hilsenrath ら<sup>(14)</sup>, Din<sup>(16)</sup> および Hust ら<sup>(16)</sup> の各平滑値を比較し, その一部を示すと, 図 1~9

表 2 Coefficients of Equation (1)

$A_1$ 1.868 256	$A_8$ 2.645 774 $\times 10^3$
$A_2$ -6.446 703 $\times 10^2$	$A_9$ -2.551 592 $\times 10^7$
$A_3$ -6.014 602 $\times 10^{-1}$	$A_{10}$ -1.373 218 $\times 10^3$
$A_4$ 1.502 283 $\times 10^3$	$A_{11}$ -1.133 112 $\times 10^8$
$A_5$ 8.896 564 $\times 10^{-1}$	$A_{12}$ 5.106 625 $\times 10^8$
$A_6$ 1.914 193	$A_{13}$ -8.793 048 $\times 10^{12}$
$A_7$ -1.665 269	$A_{14}$ 1.171 607 $\times 10^{15}$

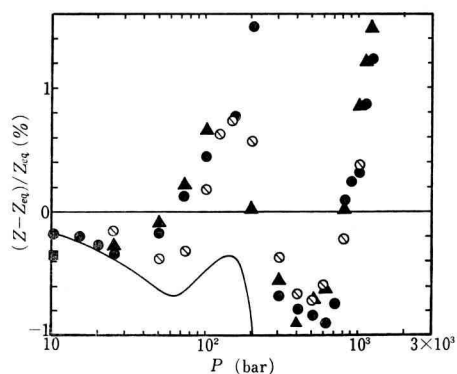


図 1 Deviation of compressibility factor for CO along -70°C

のとおりである。

Scott<sup>(3)</sup>, Goig<sup>(4)</sup>および Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値は

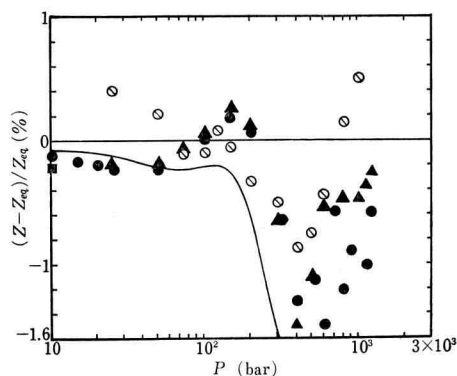


図 2 Deviation of compressibility factor for CO along -50°C

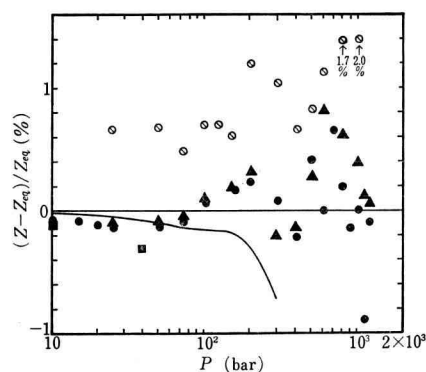


図 3 Deviation of compressibility factor for CO along -25°C

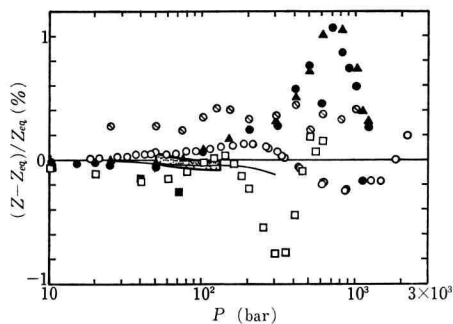


図 4 Deviation of compressibility factor for CO along 0°C

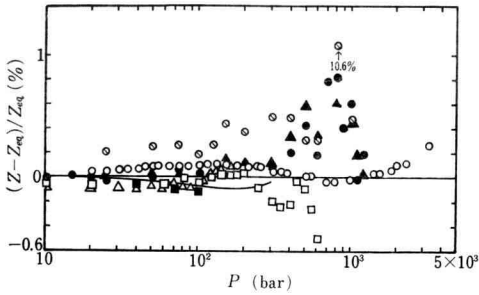


図5 Deviation of compressibility factor for CO along 25°C

よく一致している。Michels らによる実測値を基準にすると、Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値は 0.2~1.0% 程度大きく、Robertson ら<sup>(6)</sup>による実測値は 0.2~0.6% 程度小さい。

以上の検討の結果、Scott<sup>(3)</sup>、Goig<sup>(4)</sup>および Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値に、他の Bartlett ら<sup>(6)</sup>、Townend ら<sup>(6)</sup>および Robertson ら<sup>(6)</sup>による実測値よりも高い評価を与えた。しかし、0°C 以下の低温域では Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値しか報告されていないし、3,000 bar 以上の高圧域では Robertson ら<sup>(6)</sup>による実測値しか報告されていないので、両実測値群は貴重である。

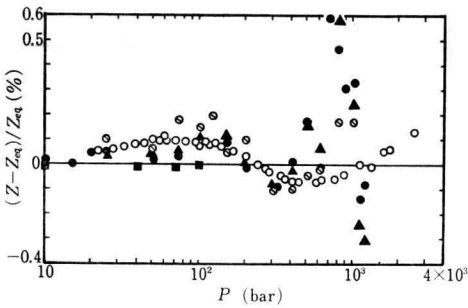


図6 Deviation of compressibility factor for CO along 50°C

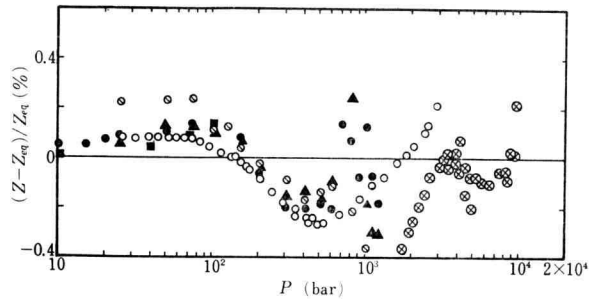


図7 Deviation of compressibility factor for CO along 100°C

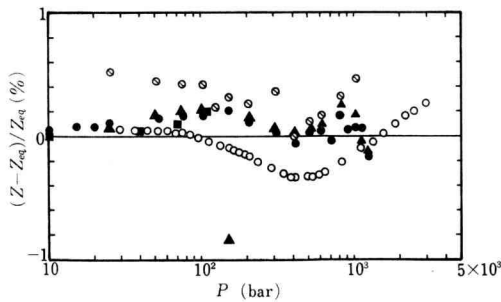


図8 Derivation of compressibility factor for CO along 150°C

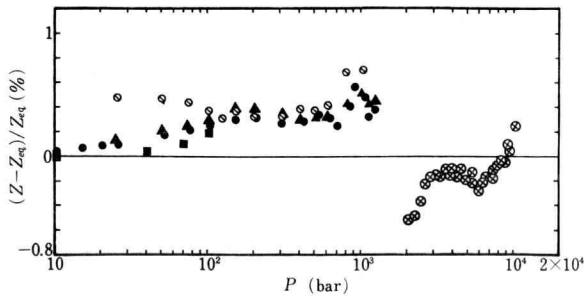


図9 Deviation of compressibility factor for CO along 200°C

3. 状態式の作成

前節の分析および評価に従い, Michels ら<sup>(7)</sup>による全実測値, 0°C 以下の温度範囲では Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値, および 3,000 bar 以上の圧力範囲では Robertson ら<sup>(8)</sup>による実測値を基礎データとして状態式の作成を行った。

作成方法は, 回帰分析法による最小二乗法であり, t 分布検査を行いながら, 多くの項の中から重要な項だけを選択していく方法を採用した。まず Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値のみに対し状態式を作成し, 次いで Robertson ら<sup>(8)</sup>による実測値, Bartlett ら<sup>(6)</sup>による実測値, および温度範囲などの拡張を徐々に行いながら, F 分布検査も行って, 状態式の形を決定した。

作成した状態式は次式である。

$$\begin{aligned}
 Z = 1 + & \left( B_1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_3}{T^3} \right) \rho \\
 & + \left( \frac{B_4}{T} + \frac{B_5}{T^3} + \frac{B_6}{T^5} \right) \rho^2 + \left( B_7 + \frac{B_8}{T} \right) \rho^3 \\
 & + \left( B_9 + \frac{B_{10}}{T^3} \right) \rho^4 + \left( B_{11} + \frac{B_{12}}{T} + \frac{B_{13}}{T^3} \right) \rho^6 \\
 & + \frac{B_{14}}{T} \rho^7 + \left( \frac{B_{15}}{T} + \frac{B_{16}}{T^3} \right) \rho^9 \\
 & + \left( \frac{B_{17}}{T^3} + \frac{B_{18}}{T^5} \right) \rho^{11} \quad (2)
 \end{aligned}$$

ここに,  $Z=P/(RT\rho)$ ,  $\rho(\text{g/cm}^3)$  および  $T(\text{K})$  であり, 係数  $B_1 \sim B_{18}$  を表 3 に示した。 $B_1 \sim B_{18}$  には単位があるが, 省略してある。

表 3 Coefficients of Equation (2)

$B_1$ 1.781 420	$B_{10}$ -1.717 964 $\times 10^7$
$B_2$ -5.730 665 $\times 10^2$	$B_{11}$ -1.790 271
$B_3$ -3.157 608 $\times 10^6$	$B_{12}$ 8.510 406 $\times 10^3$
$B_4$ 5.236 635 $\times 10^2$	$B_{13}$ -3.973 739 $\times 10^7$
$B_5$ -1.308 268 $\times 10^7$	$B_{14}$ -7.452 391 $\times 10^3$
$B_6$ 4.498 746 $\times 10^{11}$	$B_{15}$ 2.034 609 $\times 10^3$
$B_7$ 5.200 970	$B_{16}$ 1.927 177 $\times 10^7$
$B_8$ -5.106 201 $\times 10^2$	$B_{17}$ -8.730 800 $\times 10^7$
$B_9$ -3.245 109	$B_{18}$ 4.444 764 $\times 10^{12}$

4. 状態式, 式 (2) と実測値との比較結果

表 1 の各実測値の, 状態式, 式 (2) からの偏差を示すと, 図 10~24 のとおりである。Scott<sup>(9)</sup> による実測値

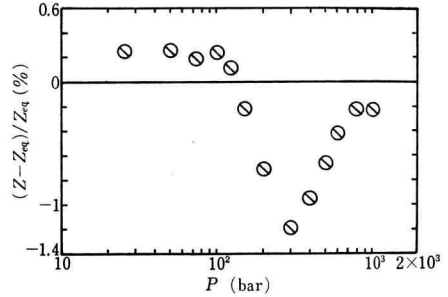


図 10 Deviation of compressibility factor along -70°C from equation of state, Eq. (2)

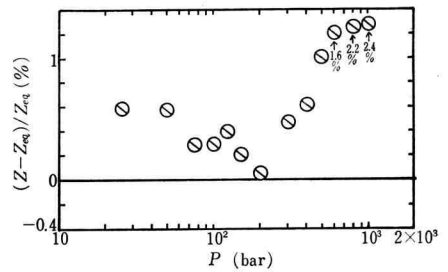


図 11 Deviation of compressibility factor along -50°C from equation of state, Eq. (2)

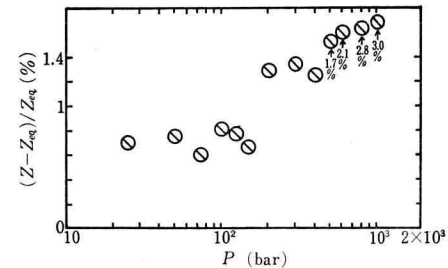


図 12 Deviation of compressibility factor along -25°C from equation of state, Eq. (2)

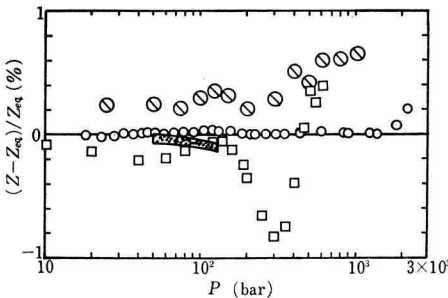


図 13 Deviation of compressibility factor along 0°C from equation of state, Eq. (2)

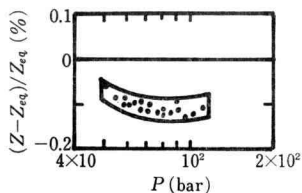


図14 Deviation of compressibility factor along 12°C from equation of state, Eq. (2)

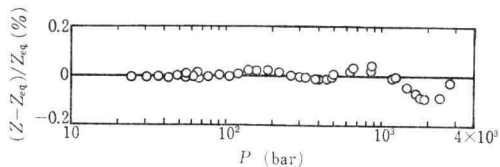


図19 Deviation of compressibility factor along 75°C from equation of state, Eq. (2)

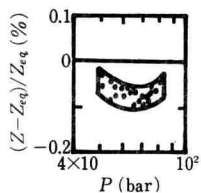


図15 Deviation of compressibility factor along 20°C from equation of state, Eq. (2)

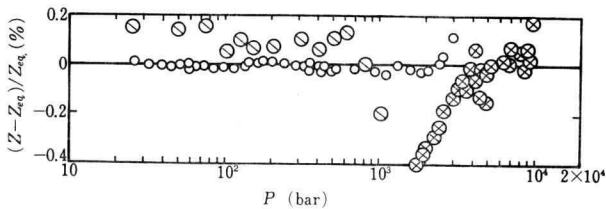


図20 Deviation of compressibility factor along 100°C from equation of state, Eq. (2)

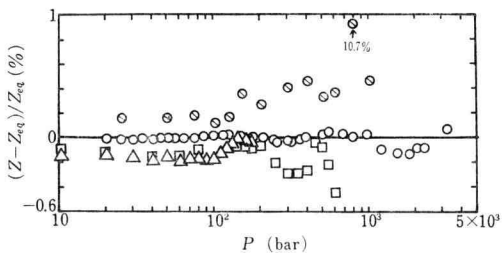


図16 Deviation of compressibility factor along 25°C from equation of state, Eq. (2)

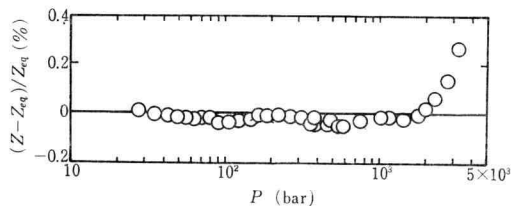


図21 Deviation of compressibility factor along 125°C from equation of state, Eq. (2)

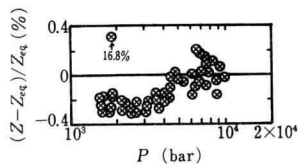


図17 Deviation of compressibility factor along 35°C from equation of state, Eq. (2)

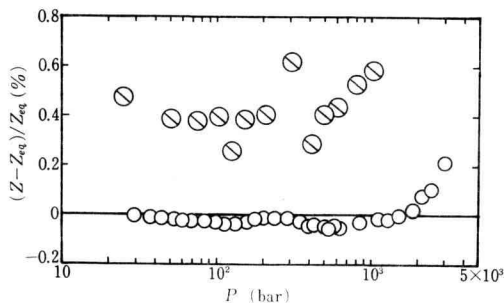


図22 Deviation of compressibility factor along 150°C from equation of state, Eq. (2)

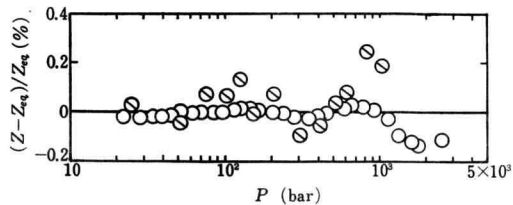


図18 Deviation of compressibility factor along 50°C from equation of state, Eq. (2)

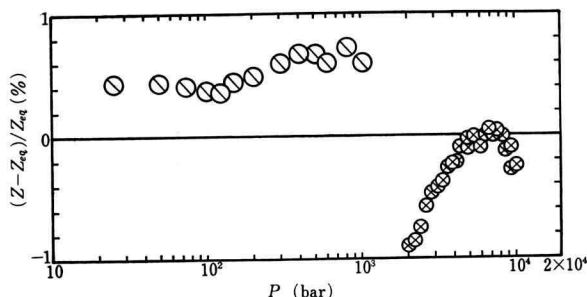


図23 Deviation of compressibility factor along 200°C from equation of state, Eq. (2)

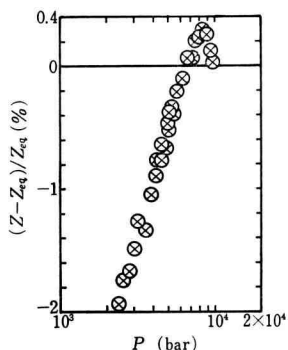


図24 Deviation of compressibility factor along 300°C from equation of state, Eq. (2)

は、 $-0.175 \sim 0.011\%$  に分布し、平均偏差は  $0.102\%$  である。Goig<sup>(4)</sup>による実測値は、 $-0.142 \sim -0.012\%$  に分布し、平均偏差は  $0.076\%$  である。Bartlett ら<sup>(5)</sup>による実測値は  $-1.18 \sim 3.03\%$  に分布し、平均偏差は  $0.541\%$  である。Townend ら<sup>(6)</sup>による実測値は  $-0.82 \sim 0.39\%$  に分布し、平均偏差は  $0.207\%$  である。Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値は  $-0.128 \sim 0.279\%$  に分布し、平均偏差は  $0.025\%$  である。Robertson ら<sup>(8)</sup>による実測値は  $-1.95 \sim 0.265\%$  に分布し、平均偏差は  $0.324\%$  である。

状態式、式 (2) は、高压域では小さい圧縮係数値を与える Robertson ら<sup>(8)</sup>による実測値を表示するように作成されているため、高压域で Michels ら<sup>(7)</sup>による実測値の偏差が大きくなっている。低温域では、Bartlett ら<sup>(5)</sup>による実測値しか存在しないが、測定精度も不明であり信頼性に欠けるため、十分にその状態を表示しているとは言い難い。

## 5. あとがき

CO の PVT 関係の実測値に基づいて状態式を作成した。

同状態式より、温度  $0^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、圧力  $3,000 \text{ bar}$  までの範囲に対しては信頼性の高い結果が期待できる。

今後は、温度  $0^\circ\text{C}$  以下、温度  $150^\circ\text{C}$  以上、圧力  $3,000 \text{ bar}$  以上などの領域に対して、窒素との対応状態原理なども考慮して実測値の不足部分を補い、状態式の改良を計る必要があると思われる。

## 文 献

- (1) Natterer, Pogg. Ann., **94**, 436 (1855).
- (2) E.H. Amagat, Ann. Chim. Phys., **19** (5), 345 (1880).
- (3) G.A. Scott, Proc. Roy. Soc. (London), **A125**, 330 (1929).
- (4) S. Goig, Comptes Rendus, **189**, 246 (1929); S. Goig-Botella, Anales Soc. Espan. Fis. Quim., **27**, 315 (1929); S. Goig, J. Chim. Phys., **27**, 212 (1930).
- (5) E.P. Bartlett, H.C. Hetherington, H.M. Kvalnes and J.H. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., **52** (4), 1347 (1930).
- (6) D.T.A. Townend and L.A. Bhatt, Proc. Roy. Soc. (London), **A134**, 502 (1931).
- (7) A. Michels, J.M. Lupton, T. Wassenaar and W. de Graaff, Physica, **18**(2), 121 (1952).
- (8) S.L. Robertson and S.E. Badd, Jr., J. Chem. Phys., **53** (3), 1094 (1970).
- (9) T. Batuecas, C. Schlatter and G. Maverick, J. Chem. Phys., **26**, 548 (1929).
- (10) C. Schlatter, J. Chim. Phys., **27**, 44 (1930).
- (11) G.A. Bottomely, D.S. Massie and R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. (London),

- A200**, 201 (1950).
- (12) W.E. Deming and L.E. Shupe, *Physical Review*, **38**, 2245 (1931).
- (13) J.H. Keenan and J. Kaye, "Gas Tables, Thermodynamic Properties of Air Products of Combustion and Component Gases Compressible Flow Functions", John Wiley & Sons (1945).
- (14) J. Hilsenrath, C.W. Beckett et al., NBS Circular **564** (1955); "Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Steam," Pergamon (1960).
- (15) F. Din (Ed.), "Thermodynamic Functions of Gases", vol. 1, Butterworths, London (1956).
- (16) J.G. Hust and R.B. Stewart, NBS Tech. Note **202** (1963).
- (17) L.N. Canjar and F.S. Manning, "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Publishing Co. (1967).
- (18) N.B. Vargaftik, "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, In Normal and Dissociated States", Hemisphere Publishing Co. (1975).
- (19) 「物性データ調査研究報告, 流体特性データ第1巻」, 科学技術庁振興局, 14 (1977).
- (20) CODATA Bull., No. **22** (1977).
- (21) IUPAC, *Pure and Appl. Chem.*, **47** (1), 77 (1976).