

偏心因子の推算について

宇 野 克 志*

On the Prediction of Acentric Factor

Katushi UNO

要 旨

Gomez のパラメータ (s) を使って、偏心因子 (ω) の推算式を提出した。

$$\omega = \frac{2.19002}{1 + 16.2301 e^{(-0.359916 s)}} - 0.650480$$

同時に、この計算に必要な線型化の方法と安定した動作で収束させるためのアルゴリズムを開発した。既往のデータと計算値を比較し、十分一致することを確認した。

Synopsis

An equation for the prediction of acentric factor (ω) is proposed by use of Gomez's parameter (s).

$$\omega = \frac{2.19002}{1 + 16.2301 e^{(-0.359916 s)}} - 0.650480$$

Simultaneously, the procedure to linearize non-linear function and the algorithm with good convergence property are developed for these calculation.

It is recognized that comparison of presented data and calculated one shows a good agreement.

1. ま え が き

1955 年, pitzer ら¹⁾の提唱した偏心因子は、現在では状態式や気液平衡などの物性、平衡の分野で、非常に重要な物質の特性値として使用されている。

しかし、この偏心因子は蒸気圧、臨界圧力、臨界温度の実測値から決定されるため、報告にかなりの差がある。特に、絶対値の小さい 0 付近での差が大きく、これらの状態式や気液平衡の計算への影響が報告されている²⁾。例えば、メタンを例にとると、0.0072, 0.0077, 0.0080, 0.00104, 0.0115, 0.0130, 0.0150 などの報告があり、上下の差は約 2 倍で、単純平均は 0.0104 である。これに対して、

臨界圧力 P_c (atm)、標準沸騰温度 T_b (°K) 及び臨界温度 T_c (°K) の報告では、それぞれ 1 以上の差はまれで、単純平均との偏差は殆んど $\pm 1\%$ を越えることはない。

このことから、Gomez ら³⁾が報告した物質の融点から臨界点までの蒸気圧に関する相関式に着目し、この式で使用されているパラメータ (s) と (ω) との関係を見たところ、非常に良い相関が見られた。更に、無極性物質に限ったところ、より一層のまとまった相関が見られ、僅かにわん曲した S 字型の増加曲線で表現できることがわかった。そこで、これらの相関式として、経済学上の成長予測に使われる成長曲線 (Gompertz 式, Logistic 式) を想定し、最適化を行ったところ、非常に良い精度の相関式が得られた。

本報では、得られた相関式による計算値と既往

のデータとの比較を、その残差とともに X-Y プロッターにより図示した。

一方、相関式の定数を決定するには、成長曲線は複雑な非線型式のため、既往の非線型最小二乗法などでは収束しない場合もあり、このような2変数3定数式を線型化する方法とその計算を安定した動作で確実に収束させるためのアルゴリズムを開発したので、合せて報告する。

2. 本報で使用した計算式と文献値

2-1 Gomez ら²⁾の蒸気圧式

$$\ln p_r = \beta \left(\frac{1}{T_r^m} - 1 \right) + \gamma (T_r^r - 1) \dots\dots\dots(1)$$

$$s = \frac{T_b \ln P_c}{T_c - T_b} \dots\dots\dots(2)$$

$$m = 0.78425 e(0.089315 s) - 8.5217 / e(0.74826 s)$$

$$\beta = -4.267 - \frac{221.79}{s^{2.5} e(0.03848 s^{2.5})} + \frac{3.8126}{e(2272.44/s^3)} + \Delta^*$$

ただし、 Δ^* は特定の量子ガス、 ^4He , H_2 及び Ne で、今回の検討では $\Delta^* = 0$ とした。

$$\gamma = as + b\beta, T_{rb} = T_b / T_c$$

$$a = \left(\frac{1}{T_{rb}} - 1 \right) / (1 - T_{rb}^r)$$

$$b = \left(\frac{1}{T_{rb}^m} - 1 \right) / (1 - T_{rb}^r)$$

2-2 Pitzer ら¹⁾の偏心因子の定義式

$$\omega = -\log P_r \big|_{T_r=0.7-1.0} \dots\dots\dots(3)$$

2-3 文献値 (ω , T_b , T_c , P_c)

相関式の検討には表1に示す Gomez ら^{2,3)}の138種の中から73種(NO. 1~73), Nath⁵⁾の35種の中から31種(NO. 74~104), Reid ら⁷⁾の468種の中から37種(NO. 105~141)の無極性物質(^4He , H_2 を除く), 合計141種を選定した。

ただし、Nathの文献には偏心因子のみ報告されているので、臨界値は Kudchadker ら⁶⁾より、標準沸騰温度は Gomez ら²⁾より採用した。

3. 相関式の線型化

(ω) を y , (s) を x とすると、曲線の型から、

次の2式を想定した。

Gompertz 型

$$y = A \cdot B e^{(-cx)} - D \dots\dots\dots(4)$$

Logistic 型

$$y = \frac{A}{\{1 + B \cdot e^{(-cx)}\}} - D \dots\dots\dots(5)$$

3-1 Gompertz 型の線型化

$z = y + D$ とおく

$$z = A \cdot B e^{(-cx)} \dots\dots\dots(6)$$

両辺を A で割り、対数をとると

$$\ln \left(\frac{z}{A} \right) = \ln B \cdot e^{(-cx)}$$

両辺に -1 を掛け、再び対数をとると

$$\ln \{ -\ln \left(\frac{z}{A} \right) \} = \ln (-\ln B) - Cx$$

$$\text{ここで、} Y = \ln \{ -\ln \left(\frac{z}{A} \right) \}$$

$$b = \ln (-\ln B)$$

とおくと

$$Y = b - Cx$$

この式は1次式であるから、最小二乗法により、 b , C を求め、 b を逆変換して B を求める。

$$B = e \{ -e(b) \}$$

3-2 Logistic 型の線型化

$z = y + D$ とおく

$$z = \frac{A}{\{1 + B \cdot e^{(-Cx)}\}} \dots\dots\dots(7)$$

両辺を A で割り、変形すると

$$\left(\frac{A}{z} \right) = 1 + B \cdot e^{(-Cx)}$$

両辺から -1 を引き、対数をとると

$$\ln \left(\frac{A}{z} - 1 \right) = \ln B - Cx$$

$$\text{ここで } Y = \ln \left(\frac{A}{z} - 1 \right)$$

$$b = \ln B$$

とおくと

$$Y = b - Cx$$

前式と同様、最小二乗法によら、 b , C を求め、 b を逆変換して B を求める。

$$B = e(b)$$

いずれの式とも、定数 A , D を仮定して B , C を決定する。

表 1 無極性物質の文献値

NO. SUBSTANCE	S	ω	NO. SUBSTANCE	S	ω
1 ETHENE	5.8467	0.0526	71 CARBON DIOXIDE	6.6845	0.2241
2 TRANS-2-BUTENE	6.5162	0.2105	72 CARBON DISULFIDE	5.9763	0.1223
3 1,3-BUTADIENE	6.4461	0.1945	73 CARBON TETRACHLORIDE	6.4501	0.1926
4 ETHYNE	6.4046	0.1823	74 ARGON	5.3250	-0.0040
5 CYCLOPROPANE	5.8437	0.0683	75 KRYPTON	5.3435	-0.0020
6 CYCLOPENTANE	6.4550	0.1916	76 CARBON DIOXIDE	6.6830	0.2250
7 METHYLCYCLOPENTANE	6.6087	0.2226	77 METHANE	5.4028	0.0150
8 ETHYLCYCLOPENTANE	5.5199	0.2630	78 ETHANE	5.9141	0.0990
9 CYCLOHEXANE	6.5498	0.2101	79 PROPANE	6.2240	0.1530
10 METHYLCYCLOHEXANE	6.7125	0.2447	80 BUTANE	6.4780	0.2010
11 ETHYLCYCLOHEXANE	6.9998	0.2992	81 2-METHYLBUTANE	6.6242	0.2280
12 BENZENE	6.5656	0.2123	82 2-METHYLPENTANE	6.8939	0.2790
13 NAPHTHALENE	6.9673	0.2896	83 2,2-DIMETHYLBUTANE	6.6480	0.2330
14 METHANE	5.3884	0.0077	84 2,3-DIMETHYLBUTANE	6.7280	0.2460
15 ETHANE	5.9151	0.0958	85 HEPTANE	7.2636	0.3490
16 PROPANE	6.2198	0.1511	86 2-METHYLHEXANE	7.1617	0.3290
17 BUTANE	6.4774	0.1985	87 3-ETHYLPENTANE	7.0628	0.3110
18 PENTANE	6.7519	0.2526	88 2,4-DIMETHYLPENTANE	7.0189	0.3030
19 HEXANE	7.0020	0.3008	89 OCTANE	7.5103	0.3960
20 HEPTANE	7.2647	0.3509	90 4-METHYLHEPTANE	7.3738	0.3720
21 OCTANE	7.4931	0.3957	91 2,2-DIMETHYLHEXANE	7.1994	0.3380
22 NONANE	7.7824	0.4517	92 2,3-DIMETHYLHEXANE	7.2466	0.3470
23 DECAEANE	8.0316	0.5011	93 2,4-DIMETHYLHEXANE	7.2275	0.3430
24 UNDECANE	8.2963	0.5539	94 2,5-DIMETHYLHEXANE	7.2931	0.3560
25 DODECAEANE	8.5738	0.6073	95 3,4-DIMETHYLHEXANE	7.2060	0.3390
26 TRIDECANE	8.8543	0.6614	96 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	7.0186	0.3040
27 TETRADECAEANE	9.1438	0.7150	97 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE	7.0852	0.3150
28 PENTADECANE	9.4507	0.7768	98 NONANE	7.769	0.4490
29 HEXADECANE	9.7653	0.8260	99 CYCLOPENTANE	6.4679	0.1960
30 HEPTADECANE	10.1205	0.8847	100 CYCLOHEXANE	6.5521	0.2100
31 OCTADECANE	10.4223	0.9361	101 METHYLCYCLOPENTANE	6.6511	0.2310
32 NONADECANE	10.7764	0.9892	102 ETHYLCYCLOPENTANE	6.8800	0.2710
33 EICOSANE	11.1536	1.0471	103 BENZENE	6.5600	0.2100
34 2-METHYLPROPANE	6.3566	0.1787	104 TRANS-2-BUTENE	6.5615	0.2190
35 2-METHYLBUTANE	6.6232	0.2288	105 ARGON	5.3250	-0.0040
36 2,2-DIMETHYLPROPANE	6.5000	0.2060	106 KRYPTON	5.3409	-0.0020
37 2-METHYLPENTANE	6.8599	0.2723	107 NITROGEN	5.5695	0.0480
38 3-METHYLPENTANE	6.9136	0.2841	108 OXYGEN	5.4736	0.0210
39 2,2-DIMETHYLBUTANE	6.7946	0.2646	109 XENON	5.3635	0.0020
40 2,3-DIMETHYLBUTANE	6.7402	0.2510	110 CARBON TETRACHLORIDE	6.4402	0.1940
41 2-METHYLHEXANE	7.0904	0.3162	111 CARBON TETRAFLUORIDE	6.3582	0.1910
42 3-METHYLHEXANE	7.1408	0.3264	112 CARBON DISULFIDE	5.9825	0.1150
43 3-ETHYLPENTANE	7.0908	0.3168	113 METHANE	5.4017	0.0080
44 2,2-DIMETHYLPENTANE	7.0058	0.3020	114 ACETYLENE	6.5200	0.1840
45 2,3-DIMETHYLPENTANE	7.0060	0.3011	115 ETHYLENE	5.8556	0.0850
46 2,4-DIMETHYLPENTANE	6.9203	0.2834	116 ETHANE	5.9140	0.0980
47 3,3-DIMETHYLPENTANE	7.0900	0.3207	117 PROPANE	6.2237	0.1520
48 2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	6.8476	0.2836	118 1,3-BUTADIENE	6.4540	0.1950
49 2-METHYLHEPTANE	7.3209	0.3614	119 TRANS-2-BUTENE	6.5599	0.2140
50 3-METHYLHEPTANE	7.3778	0.3722	120 N-BUTANE	6.4810	0.1930
51 4-METHYLHEPTANE	7.3808	0.3729	121 CYCLOPENTANE	6.4676	0.1920
52 3-ETHYLHEXANE	7.3145	0.3598	122 N-PENTANE	6.7576	0.2510
53 2,2-DIMETHYLHEXANE	7.2143	0.3412	123 2,2-DIMETHYL PROPANE	6.4541	0.1970
54 2,3-DIMETHYLHEXANE	7.2173	0.3412	124 BENZENE	6.5608	0.2120
55 2,4-DIMETHYLHEXANE	7.1985	0.3378	125 METHYLCYCLOPENTANE	6.6568	0.2390
56 2,5-DIMETHYLHEXANE	7.1396	0.3261	126 TRANS-3-HEXENE	6.5727	0.2270
57 3,3-DIMETHYLHEXANE	7.3003	0.3584	127 N-HEXANE	6.9776	0.2460
58 3,4-DIMETHYLHEXANE	7.2709	0.3517	128 METHYLCYCLOHEXANE	6.6793	0.2336
59 2-METHYL,3-ETHYLPENTANE	7.1579	0.3298	129 N-HEPTANE	7.2041	0.3510
60 3-METHYL,3-ETHYLPENTANE	7.2502	0.3497	130 2-METHYLHEXANE	7.1637	0.3300
61 2,2,3-TRIMETHYLPENTANE	7.1390	0.3280	131 3-METHYLHEXANE	7.1307	0.3246
62 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE	7.0417	0.3067	132 2,2-DIMETHYLPENTANE	6.9443	0.2890
63 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE	7.0647	0.3120	133 2,3-DIMETHYLPENTANE	6.9852	0.2990
64 2,2,3,3-TETRAMETHYLBUTANE	7.0284	0.3077	134 2,4-DIMETHYLPENTANE	7.0225	0.3060
65 NEON	5.1161	-0.0366	135 3,3-DIMETHYLPENTANE	6.8566	0.2700
66 ARGON	5.3591	-0.0017	136 3-ETHYLPENTANE	7.0579	0.3106
67 KRYPTON	5.3532	-0.0021	137 2,2,3-TRIMETHYLBUTANE	6.7445	0.2510
68 XENON	5.3661	0.0036	138 N-OCTANE	7.5037	0.3940
69 NITROGEN	5.5669	0.0384	139 N-NONANE	7.7711	0.4440
70 OXYGEN	5.4676	0.0191	140 NAPHTHALENE	7.0408	0.3020
			141 N-DECAEANE	7.9714	0.4900

4. プログラムの説明

計算の順序は図 1 の流れ図によるが、主な記号と Subroutine 及び Function を説明する。

4-1 記号

N=データ数, X=S の配列, Y= ω の配列, Z=Y+D の配列, YY=計算値の配列, RES=Y-

YY=残差の配列, DSTA, DEND=定数 D の最適値の存在が予想される下限及び上限の設定値, ND=DSTA と DEND の区間を分割する定数, ITRY=分割の繰返し回数を指定する定数, 定数 A の場合は ASTA, AEND, NA 及び NTRY が DSTA, DEND, ND 及び ITRY に対応する。ER 1 及び EA 1 =残差の絶対算術平均で収束の目的関数とする。DW 1 =残差の独立性を見るた

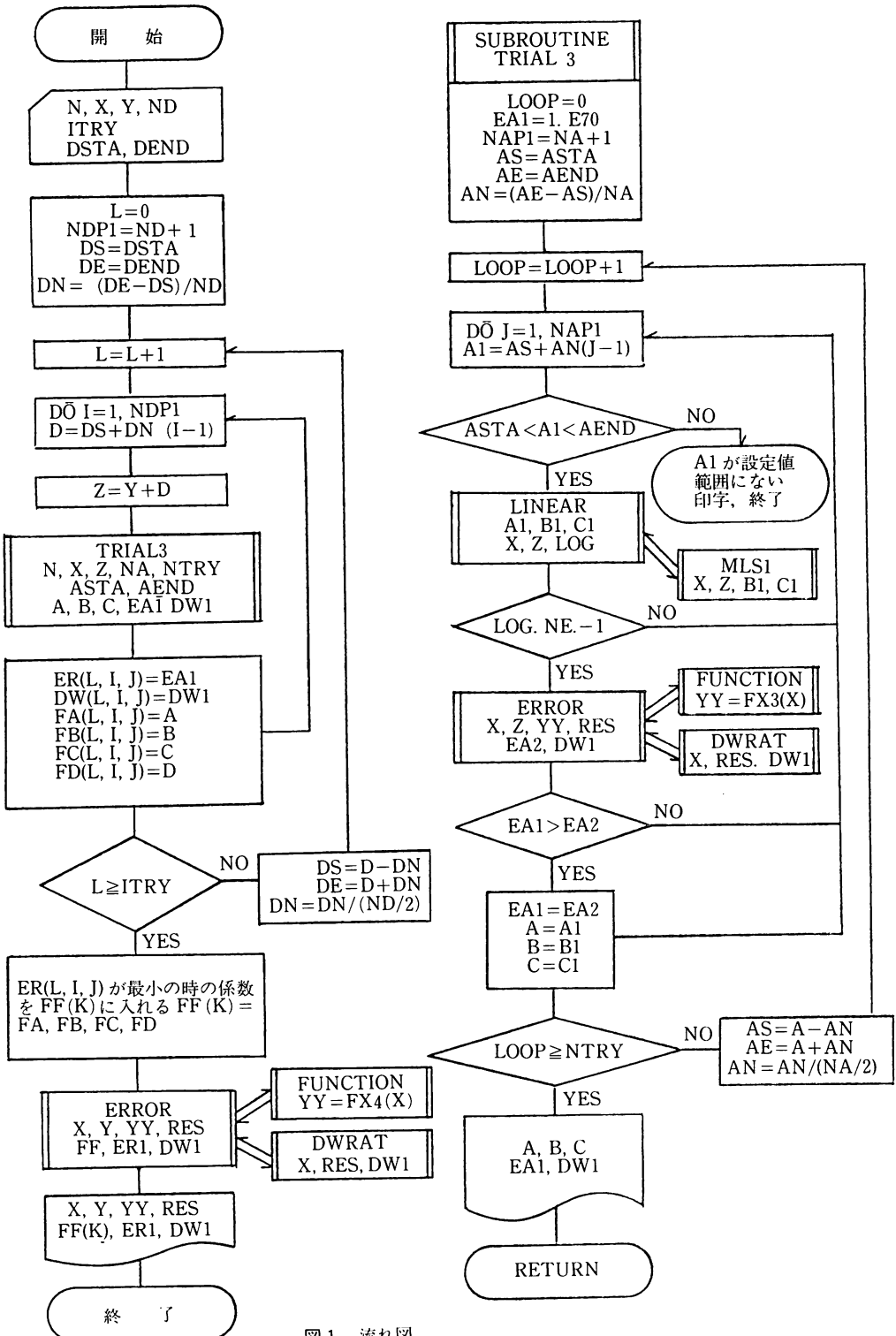


図1 流れ図

めの Durbin-Watson 比⁹⁾で、ER1 及び EA 1 と合わせて最適化の指標として使用する。LOG=ルーチン内での計算が不能のとき、例えば、被対数値が 0 又は負のときは -1 として、DÖ 文の再計算に戻すための制御変数。

4-2 Subroutine 及び Function

TRIAL 3 = 定数 A の最適値が存在すると考えられる区間について、有効な 6 桁まで計算を行うとすると、10⁶ 回の計算を必要とする。しかし、このプログラムでは、区間の分割ごとに誤差の最小の谷をとらえて、下限及び上限の設定値をせめめるため、NA=20 とすると、6×21=126 回で終了する。

LINEAR=式(6)及び(7)の線型化と最小二乗法 (MLS 1) の計算ルーチン

ERROR=ER 1, EA 1 の計算ルーチン

DWRAT=DW 1 の計算ルーチン

FX 3 = 式(6)及び(7)の計算式をおく。

FX 4 = 式(4)及び(5)の計算式をおく。

5. 計算結果

NA=20, ASTA=0.0, AEND=5.0, NTRY=6
ND=20, DSTA=0.3, DEND=0.8, ITRY=6
として計算を行った結果は Gompertz 型と Logistic 型の 2 式とも殆んど同じ良い精度で収束し、次の定数が得られた。また、Gompertz 型と Logistic 型の残差の絶対算術平均と Durbin-Watson 比はそれぞれ、0.002234, 0.002200 及び 1.8383, 1.8508 であった。

Gompertz 型

$$\omega = 2.15478 \cdot 1.40246 e^{(-0.247477s)} - 0.375023$$

Logistic 型

$$\omega = \frac{2.19002}{1 + 16.2301 e^{(-0.359916s)}} - 0.650480$$

以下、Logistic 型と既往のデータとの比較を、その残差とともに X-Y プロッターに出力させた。

FIG. 1 と 2 は相関式を導くために使用した 141 種の無極性物質の相関と残差である。

FIG. 3 と 4 は 141 種の無極性物質について、Gomez の蒸気圧式(1)と Pitzer の定義式(3)からの計算値の相関と残差である。

FIG. 5 と 6 は Gomez ら^{2,3)}の極性物質を含む 138 種の物質の相関と残差である。

FIG. 7 と 8 は Reid ら⁷⁾の 468 種の中から、T_b, T_c, P_c, 及び ω の揃った極性物質を含む 393 種の物質の相関と残差である。

6. ま と め

偏心因子 (ω) とパラメータ (s) の相関は選定した関数に対して、良好な精度であてはまることが確められた。相関式と既往のデータとの残差の分布から見て、この式は偏心因子の推算と異常値の確認のために利用できるであろう。また、式の型は少々複雑であるが、状態式や平衡式などに組み入れて利用することが可能である。

次いで、この報告の中心になった非線型式の定数探索法について、検討したいいくつかの方法を述べておく。

非線型最小二乗法は動作が敏速で、収束は早いが発散してしまった。

芳賀らの方法⁸⁾ (例えば、Gompertz 式の場合、対数をとったあと、(-Cx) 項を Taylor 展開し、第 2 項までとると、原式は $y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$ の型に線型化され、これを行列式として掃き出す重回帰分析法) も殆んど発散し、収束した場合でも最適化の精度は悪かった。

Simplex 法^{10,11,12)} (Nelder-Mead 法) は確実に収束するが、初期値の設定が難しい。特に、非線型式は多峰性の場合が多く、鞍点に乗り上げると、最高峰に登らない危険がある。しかし、定数の数が多いときは、初期値として近傍値の見当が付けば、現在では最も有効な定数探索法であろう。

最近では、収束の早い非線型最小二乗法と動作は遅いが安定した収束に向う Simplex 法を組み合わせた Marquardt 法^{13,14)} が注目されている。

終りに、この報告をまとめるにあたり、貴重な助言を賜った本校工業化学科平沼充安教授に感謝いたします。

〔付記〕

この計算には北海道大学大型計算機センターを利用しました。

FIG. 3 LOGISTIC TYPE VS. GOMEZ'S EQ.:
DATA=141

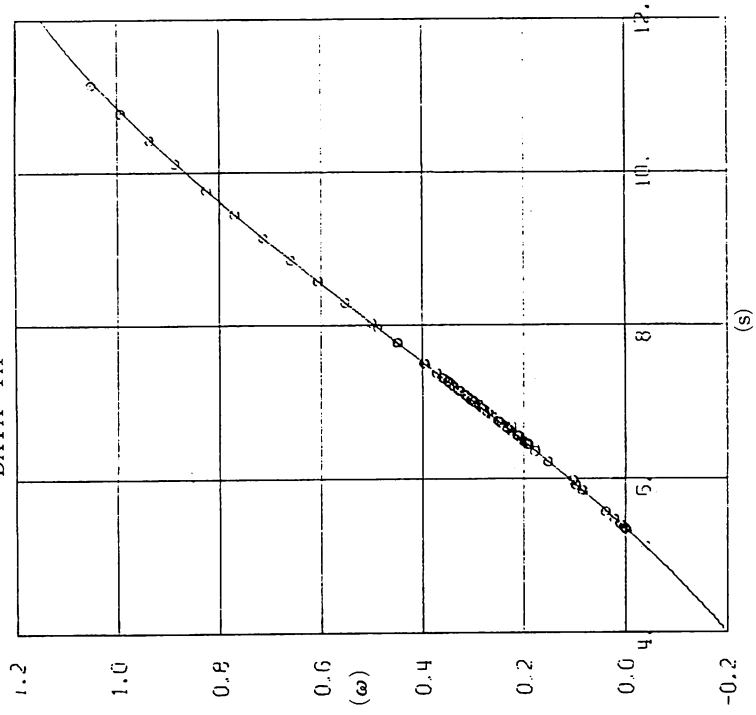


FIG. 4 RESIDUE OF FIG. 3 : DATA=141

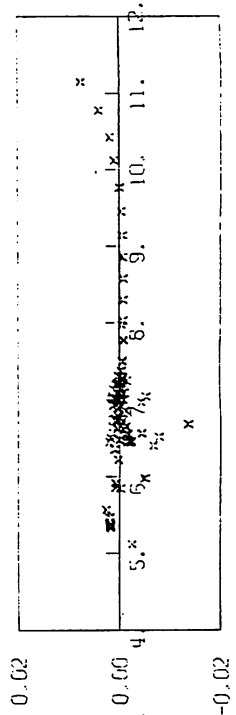


FIG. 1 FITTING OF LOGISTIC TYPE :
DATA=141

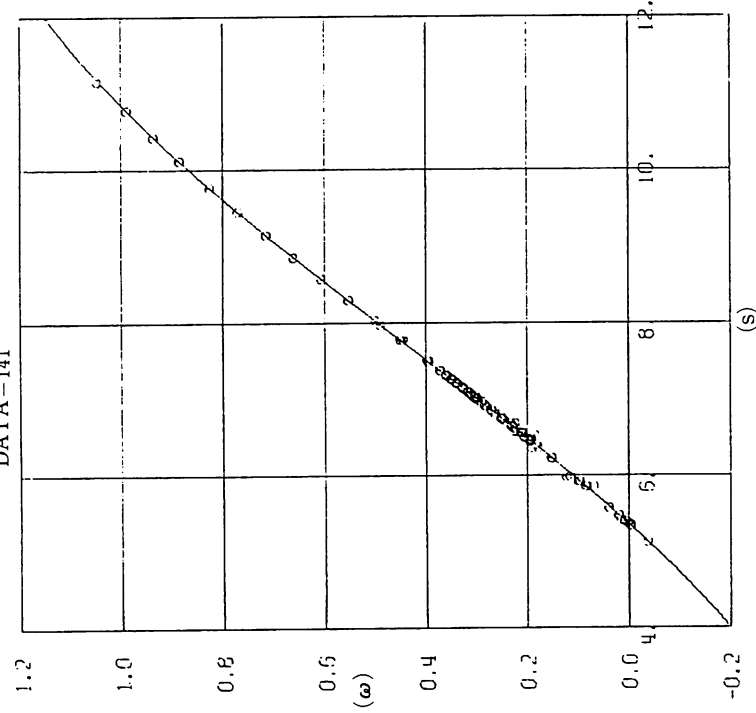


FIG. 2 RESIDUE OF FIG. 1 : DATA=141

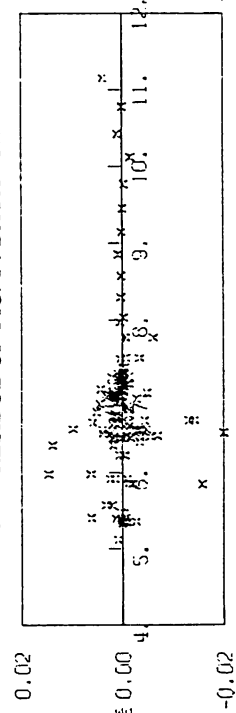


FIG. 5 LOGISTIC TYPE VS. GOMEZ'S
DATA=138

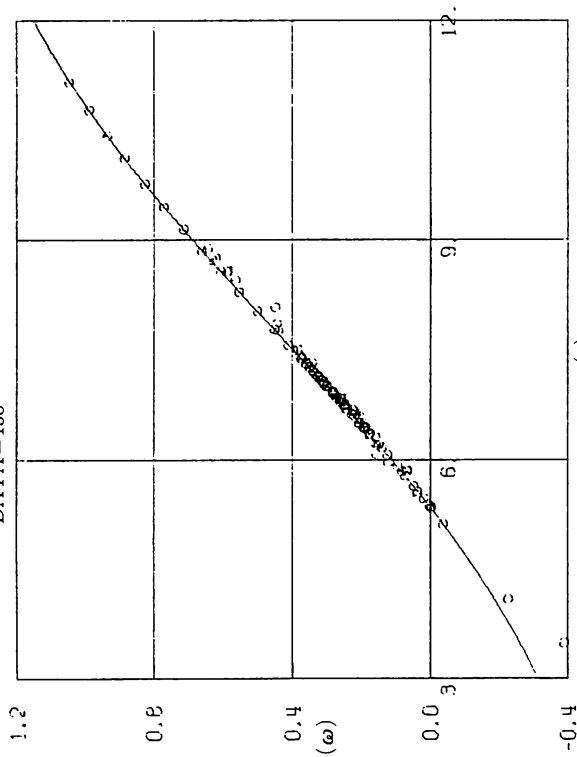


FIG. 7 LOGISTIC TYPE VS. REID'S
DATA=393

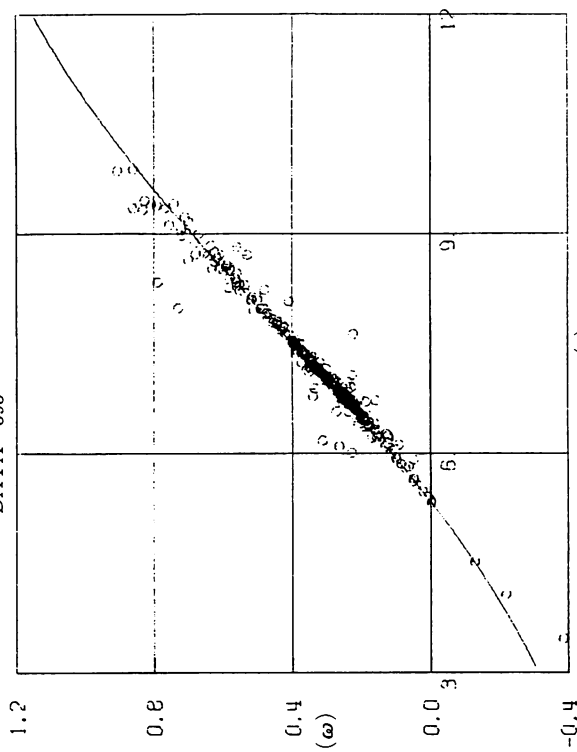


Fig. 6 RESIDUE OF FIG. 5 : DATA=138

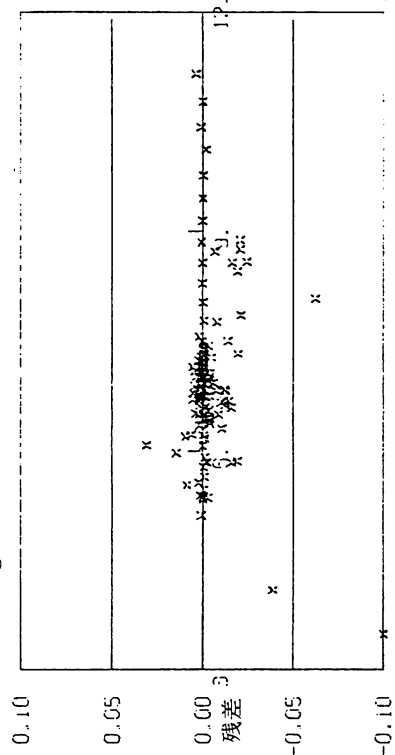
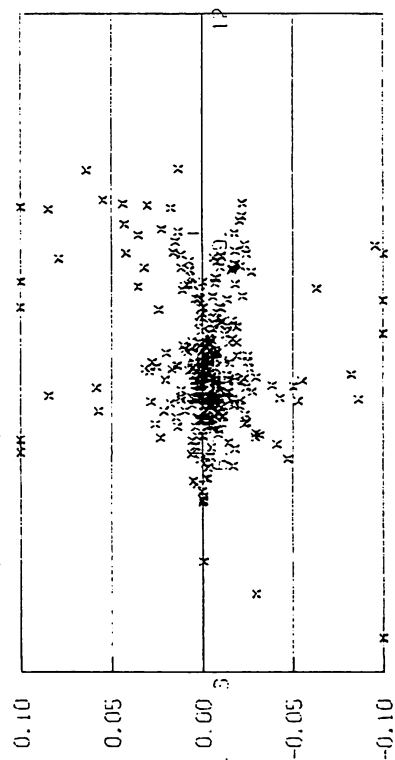


FIG. 8 RESIDUE OF FIG. 7 : DATA=393



参 考 文 献

- 1). Pitzer, K. S., J. Am. Chem. Soc., 77,3427 (1955):
——, D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins,
and D. E. Peterson, *ibid.*, 3433 (1955)
- 2). Gómez-Nieto, M., Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17,45 (1978)
- 3). ———, ———, *AIChE Journal*, 23,904 (1977)
- 4). 長浜, 田中, 平田, 化学工学協会第16回秋季大会講演要旨集, p 425 (1982)
- 5). Nath, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21,325 (1982)
- 6). Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J., *Chem. Rev.* 68,659 (1968)
- 7). Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill. New York, (1977)
- 8). 芳賀, 橋本, 統計解析プログラム講座2: 回帰分析と主成分分析 (日科技連)
- 9). 奥野, 芳賀, 久米, 吉澤, 多変量解析法 (日科技連)
- 10). Box, M. J., Davies, D., Swann, W. H., 黒田充 (訳), 非線型最適化の技法 (培風館)
- 11). Kowalik, J., Osborne, M. R., 山本, 小山 (訳), 非線型最適化問題 (培風館)
- 12). Nelder, J. A., Mead, R., "A Simplex Method for Function Minimization", *The Computer Journal*, 7,308 (1965)
- 13). Marquardt, D. W., "An Algorithm for Least Squares Estimation of Non-Linear Parameters", *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11,431 (1963)
- 14). 中川, 小柳, UP 応用数学選書7: 最小二乗法による実験データ解析 (東京大学出版会)
(昭和57年11月30日受理)