

メタン/硫化水素 2 成分系混合流体における  
Helmholtz 関数型状態方程式の開発

平成 17 年度

迫 田 直 也

# 目 次

## 本論文主要記号表

1	序論	1
1.1	本研究の目的および意義	1
1.2	天然ガスの利用と物性研究の現状	2
1.2.1	天然ガス利用の現状	2
1.2.2	天然ガスの物性研究の現状	3
1.3	超臨界混合流体の分類とその特徴	6
1.3.1	Scott and van Konynenburg による 2 成分系混合流体の分類	6
1.3.2	IUPAC による分類法	6
1.3.3	混合流体の特徴と物性計算における問題点	8
1.4	相平衡および臨界曲線に関する熱力学	11
1.5	Helmholtz 関数型状態方程式の意義	13
2	純物質流体および混合流体に関する状態方程式開発の動向	16
2.1	純物質流体に関する状態方程式	16
2.1.1	状態方程式による純物質流体の物性計算	16
2.1.2	van der Waals 型状態方程式	17
2.1.3	virial 状態方程式	17
2.1.4	BWR 型状態方程式	18
2.1.5	Helmholtz 関数型状態方程式	19
2.2	既存のメタンおよび硫化水素の状態方程式	20
2.3	混合流体に関する状態方程式	22
2.3.1	状態方程式による混合流体の物性計算	22
2.3.2	van der Waals 型状態方程式の混合則	23
2.3.3	virial 状態方程式の混合則	24
2.3.4	BWR 型状態方程式の混合則	24
2.3.5	Helmholtz 関数型状態方程式の混合則	25
2.4	既存のメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式	27
2.5	分子シミュレーションによる天然ガスの物性推算	28
3	状態方程式の開発手法と物性計算方法	30
3.1	純物質流体ならびに混合流体に対する状態方程式の開発手法	30
3.2	本研究における関数形の選定方法	30
3.3	本研究で硫化水素に適用した状態方程式の開発手法	31
3.4	線形最小二乗法	33
3.5	非線形最小二乗法	34
3.5.1	ガウス・ニュートン法	34
3.5.2	Helmholtz 関数型状態方程式への適用	36
3.6	相平衡の計算	39
3.6.1	一般的な相平衡計算	39
3.6.2	安定性解析を用いた相平衡計算	40
3.7	臨界曲線の計算	43

3.7.1	ニュートン・ラブソン法による計算	43
3.7.2	Heidemann and Khalil 法による計算	44
4	硫化水素の Helmholtz 関数型状態方程式	48
4.1	既存の実測値情報	48
4.1.1	$P\rho T$ 実測値	48
4.1.2	気液平衡性質	51
4.1.3	臨界定数, 3 重点および標準沸点温度	53
4.1.4	その他の状態量	54
4.1.5	理想気体の定圧比熱	55
4.2	相関に用いた入力値	56
4.2.1	臨界定数, 3 重点および標準沸点温度	56
4.2.2	$P\rho T$ 実測値	56
4.2.3	飽和蒸気圧, 飽和液体密度および飽和蒸気密度	56
4.2.4	その他の状態量	57
4.2.5	補助的な状態方程式	57
4.3	状態方程式の関数形と係数の数値	59
4.4	作成した状態方程式の評価	60
4.4.1	理想気体の定圧比熱	60
4.4.2	$P\rho T$ 性質	61
4.4.3	気液平衡性質	62
4.4.4	その他の状態量	63
4.5	補外域の挙動	63
4.6	既存の状態方程式との比較	64
4.7	本状態方程式の不確かさ	65
5	メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式	74
5.1	既存の実測値情報	74
5.1.1	$P\rho T_x$ 性質	74
5.1.2	気液平衡性質および臨界曲線	74
5.1.3	その他の状態量	76
5.2	純物質流体の状態方程式	76
5.3	混合流体の状態方程式	78
5.3.1	相関に用いた入力値	78
5.3.2	混合則の関数形と係数の数値	79
5.3.3	混合則の検討	81
5.4	作成した状態方程式の評価	83
5.4.1	$P\rho T_x$ 性質	83
5.4.2	気液平衡および気液液 3 相平衡	83
5.4.3	飽和液体密度および飽和蒸気密度	83
5.4.4	臨界曲線	84
5.4.5	過剰モルエンタルピー	84
5.5	既存の状態方程式との比較	84
5.6	本状態方程式の不確かさ	85

6	メタン/エタン系とメタン/硫化水素系の状態曲面の比較	93
6.1	相平衡と臨界曲線	93
6.2	$P\rho T_x$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数	99
6.2.1	組成一定での状態曲面	99
6.2.2	温度一定での状態曲面	100
6.3	メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態曲面における特徴のまとめ	103
6.4	天然ガスにおける硫化水素の影響	104
7	結論	128
	謝辞	
	参考文献	
	参考論文一覧	
	付録	
	メタン/硫化水素 2 成分系混合流体における相平衡計算ならびに臨界曲線計算 Program	

## 本論文主要記号表

記号	添字		
$a$	Helmholtz自由エネルギー [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$c$	臨界点
$B$	第2 virial係数 [ $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{cal}$	計算値
$C$	第3 virial係数 [ $\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ ]	$\text{exp}$	実測値
$D$	第4 virial係数 [ $\text{dm}^9\cdot\text{mol}^{-3}$ ]	$i$	成分 $i$
$C_p$	定圧比熱 [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$j$	成分 $j$
$C_V$	定積比熱 [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$\text{mix}$	混合流体
$f$	フガシティー [MPa]	$\text{nbp}$	標準沸点
$g$	Gibbs自由エネルギー [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$r$	換算状態量
$h$	エンタルピー [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$S$	飽和蒸気
$k_{ij}$	異種分子間相互作用パラメータ	$\text{tr}$	3重点
$n$	モル数 [mol]	$\delta$	$\delta$ による偏微分
$P$	圧力 [MPa]	$\tau$	$\tau$ による偏微分
$R$	一般ガス定数 ( $= 8.314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )		
$s$	エントロピー [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]		
$T$	温度 [K]		
$u$	内部エネルギー [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]		
$v$	モル体積 [ $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ] 比体積 [ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ]		
$w$	重率		
$W$	音速 [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]		
$x$	混合流体のモル組成 液体のモル組成		
$y$	気体のモル組成		
$Z$	圧縮係数		
$\chi$	極性係数		
$\chi^2$	残差平方和		
$\delta$	換算密度 ( $= \rho/\rho_c$ または $\rho/\rho_{c, \text{mix}}$ )		
$\mu$	ジュール・トムソン係数 [ $\text{K}\cdot\text{MPa}^{-1}$ ]		
$\rho$	密度 [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]		
$\tau$	換算温度の逆数 ( $= T_c/T$ または $T_{c, \text{mix}}/T$ )		
$\phi$	無次元化 Helmholtz 関数		
$\omega$	偏心係数		
$\xi_{ij}$	異種分子間相互作用パラメータ		

### 肩記号

$0$	理想気体状態
$\text{pure}$	純物質流体
$r$	実在流体
$L$	飽和液体
$V$	飽和蒸気

## 1 序論

### 1.1 本研究の目的および意義

地球環境の保護がエネルギー問題と共に考えられる今日、精度の高い流体の熱物性値情報がエネルギーの有効利用において重要な役割を担っている。従って、この熱物性値を明らかにしていく熱物性研究というものは今日のエネルギー問題解決の根幹をなしていると言える。例えば、熱機関やヒートポンプにおいて、その効率は主に作動流体の熱力学性質に大きく依存することから、設計には作動流体の熱物性値情報が必要不可欠である。近年では効率の追求のみならず、作動流体には環境適合性に配慮することが求められ、自然界に存在する物質を用いることが望ましいと考えられる。そこで自然作動流体として、純物質流体のみならず混合流体を対象とし、その熱物性研究が盛んに行われている。環境への配慮は 1997 年に地球温暖化防止会議(COP3)において採択された京都議定書にも見られるように年々その規制の度合いが激しくなり、新しい作動流体への模索が続けられている現状にある。このことから熱物性研究におけるより一層の重要性と必要性をうかがい知ることができる。

また、近年石油に代わる次世代エネルギーとして、天然ガスに大きな注目が集っている。天然ガスはメタンを主成分とし、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素ならびに窒素、二酸化炭素、硫化水素といった物質を含む多成分系の混合流体である。天然ガスは、地下で存在しているときは、高温高压の超臨界状態にあると考えられる。しかし、採掘時には温度・圧力の減少に伴いガスの状態変化が起こる。このとき、温度・圧力領域によっては逆行凝縮等の現象が起こることから、熱物性値を予め把握しておくことが重要となる。掘削後、輸送に際しては、パイプラインを通す方法と液化して LNG 輸送にする方法があるが、いずれにしても天然ガスの熱物性値が幅広い温度・圧力で必要となってくることは明らかであろう。しかし、天然ガスは多成分系の混合流体であるため、その挙動は極めて複雑である。さらに産地によって組成が異なるため、挙動も異なるという難しさがある。そこで、天然ガスの熱力学的な挙動の解明は、天然ガスの効率的な利用という工業的な目的と同時に、多成分系混合流体の熱力学性質の解明という学術的に非常に興味深い側面を有している。

一方で現在、気体よりも高密度で拡散率が大きく、物質を容易に溶かしやすいという性質から、分離溶媒および反応溶媒として、超臨界流体の高度利用が注目されている。そこで、種々の純物質流体ならびに混合流体に対する超臨界域での熱物性研究が広く行われている。超臨界流体自体は 1822 年に Cagniard de LaTour によって臨界点が発見されて以来、古くから研究されてきたが、温度・圧力条件の厳しさから工業的に利用されるようになったのはごく最近のことである。

このように流体の熱物性値は、様々な系の広範囲にわたる温度・圧力領域に対して工業的に必要とされ、基盤技術の根幹をなすが、この熱物性値を知的基盤情報として提供する熱物性データベースの構築が求められている。熱物性データベース構築には、ユーザーの要求する温度・圧力、また混合系の場合にはさらに組成といった条件に対し、適切な熱物性値を与えるため、高精度熱力学状態方程式が必要となる。近年、状態方程式は計算機の演算処理能力向上に伴い、複雑化・高精度化の道を辿っている。そして現在では、多項式表示による Helmholtz 関数型状態方程式が実測値を極めて高精度に再現できるように作成されることから、国際状態方程式の多くはこの Helmholtz 関数型で作成されており、熱物性値計算に対して広く利用されている。

このような熱物性研究を取り巻く背景の中で、本研究では、高精度な熱物性値が必要とされ、また多成分系の熱力学性質を明らかにしていくという、学問的に非常に興味深い天然ガス系を研究対象とし、中でも成分物質の 1 つである硫化水素に注目した。硫化水素は生命の誕生起源とされる海底の熱水鉱床中に存在し、硫黄分が生命誕生に起因したと考えられているなど、とても重要な物質である。この硫化水素は天然ガス主成分であるメタンとの 2 成分系において、気液液 3 相平衡や臨界曲線の発散といった特異な現象が現れるなど、天然ガスの物性値に及ぼす影響が大きく、熱力学性質の解明が求められている。2 成分系混合流体は Scott and van Konynenburg [1, 2]によるとその臨界曲線から大きく分けて 6 つの Type に分類することができる[3]。多くの 2 成分系混合流体の臨界曲線は、 $P$ - $T$  線図上において純物質の両臨界点を結ぶ連続した曲線として描かれ、Type I として分類される。しかし、メタン/硫化水素 2 成分系混合流体のように、気液液 3 相平衡や臨界曲線の発散といった特異な挙動を表すような系は Type III

として分類される。このような Type は互いに非常に性質の異なった分子同士の混合の場合に起こり、二酸化炭素と水、各種炭化水素と水といった 2 成分系がこの Type III の例として挙げられる。Type III のような複雑な系はこれまで van der Waals 式に代表される 3 次型状態方程式によって相平衡ならびに臨界曲線が  $P$ - $T$  線図上で議論されてきたが、密度を含め、他の物性を高精度に表す状態方程式は作成されていなかった。従って 2 成分系混合流体ですらその状態曲面が全流体域にわたって正確に研究しつくされているとは言い難い状況にある。また、多成分系への拡張が期待される Helmholtz 関数型状態方程式が Type III のような複雑な系に適用可能であるかどうかは明らかではなかった。そこで本研究では、メタン/硫化水素を研究対象とし、この状態方程式を Helmholtz 関数型によって作成し、さらにその状態曲面を全流体域にわたって明らかにすることで、天然ガスの物性値の提供ならびに多成分多相系の熱力学確立の一助となるべく研究を行った。

本研究ではまず、これまで精度の良い状態方程式が作成されていなかった硫化水素純物質流体に対し、Helmholtz関数型による状態方程式を作成した[4]。そして混合流体に対するHelmholtz関数型の関数形の解析を行った結果、本研究で作成した新たな混合則によって、気液液 3 相平衡や臨界曲線の発散といった現象を表現することが可能であり、さらにType IIIを再現する状態方程式の作成が可能であることを明らかにした。この結果を踏まえ、メタン/硫化水素 2 成分系混合流体のHelmholtz関数型状態方程式を作成するに至った[5]。そこで本研究ではさらに、作成した状態方程式により、メタン/硫化水素 2 成分系混合流体において、その相平衡、臨界曲線はもとより、これまで 3 次型状態方程式では明らかにされることがなかった、 $P\rho T_x$ 性質や比熱・音速といった誘導状態量に対する熱力学状態曲面を、気液を含めた全流体域にわたって明らかにした[6]。本研究の成果は、他のType IIIの挙動を示す 2 成分系に対しても Helmholtz関数型状態方程式によって作成できることを示すものである。超臨界流体の工業的利用が高まっている今日、このようなTypeに対する状態方程式が今後ますます必要とされるであろう。第 5 章で詳細に述べるが、状態方程式作成過程において、混合則中の偽臨界温度に含まれるパラメータ $k_{12}$ の値を変化させると、2 成分系のTypeがType IからII, IIIと連続的に変化することが明らかになった。これにより、Type IIに対しても同様にHelmholtz関数型による状態方程式の作成が可能であることを示唆し、また今後その作成が期待されるとともに、Type IIの状態曲面が詳細に明らかにされることであろう。

最後に本論文は、第 1 章で序論として研究の目的および意義を述べ、第 2 章で状態方程式に関する従来の研究、第 3 章で状態方程式の開発手法と物性計算方法、第 4 章で硫化水素純物質流体の状態方程式、第 5 章でメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式、第 6 章でメタン/エタンとの比較によるメタン/硫化水素の状態曲面の特徴、そして第 7 章で結論を記すという構成になっている。

## 1.2 天然ガスの利用と物性研究の現状

### 1.2.1 天然ガス利用の現状

天然ガスとは、自然界において地下に存在し、地表条件下で気体の状態となる物質の総称であり、通常は炭化水素を主成分とする可燃性ガスを指す[7]。天然ガスはメタンを主成分とし、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素および、窒素、二酸化炭素、硫化水素などを含む多成分系の混合流体である。現在、環境問題が深刻になっているが、天然ガスを燃焼させた場合に発生する二酸化炭素は、石炭の約 6 割、石油の 7 割程度で化石燃料の中で最も低い。また、最近では採掘から輸送、利用までのライフサイクルで温室効果を評価する研究が進められているが、このライフサイクルにおいても液化天然ガス(LNG)はあらゆる化石燃料の中で最も環境への負担が少ないということが明らかにされている[8, 9]。化石燃料の燃焼時には二酸化炭素以外にも大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫黄酸化物等が発生するが、これらについても天然ガスからの発生量は非常に低く、LNGの場合には製造時に不純物として窒素 1.0%以下、二酸化炭素 100 ppm 以下、硫化水素 5 ppm 以下[10]に抑えられるため、化石燃料の中でも最もクリーンであると言える。また、石油は産地が中東地域に偏っているのに対し、天然ガスは産地が世界中に存在しているため、供給安定性が高い。1998 年の世界エネルギー会議において、天然ガスの資源量は 200 年以上あるという試算結果も報告されており、当面資源枯渇の心配はないと考えられる[11]。さらに近年、

メタンハイドレートが新しいエネルギー源として大きな注目を集めている。メタンハイドレートとは、メタン分子が籠状に結合した水分子によって取り囲まれている氷状の固体物質であり、自然界では極地の永久凍土地帯や大陸周辺の海面下に存在している。日本近海でも、南海トラフ、オホーツク海など7つの海域でハイドレート層の存在が有力視されており、日本周辺のメタンハイドレートが全て利用可能であれば、その量は現在の国内天然ガス消費量の100年以上とも言われ、将来的な天然ガス資源として大きな期待が持たれている。天然ガスを輸送する際には、パイプラインで輸送する方法と液化してLNGとして輸送する方法がある。わが国ではLNG輸送が専らであるが、近年になってアジア地域全体をパイプラインで結ぶ計画や、サハリンからパイプラインによって天然ガスを輸送する計画が推し進められている[12]。

このように需要が高まりつつある天然ガスであるが、その熱物性値は知的基盤情報としての重要な位置を占めている。例えば、天然ガスの密度は、配管、機器、貯蔵のサイズ等の設計を行う場合、あるいは取引のための流量計測の場合に特に重要である。また、相平衡に関する熱物性値は液化プラントの設計には欠かす事ができない。さらに、パイプライン中は高圧であるために、液相の出現の有無を相平衡より確認しておく必要がある。しかし、天然ガスは先に述べたように、多成分系混合流体であり、その組成は産地によって大きく異なる。Table 1.1 に産地による組成の例を示す[13]。Table 1.1 に示した多種多様な組成を持つ天然ガスに対して熱物性値を提供するためには、これを精度良く算出することができる熱力学状態方程式が必要となる。

Table 1.1. 世界の天然ガスの産地と産地別成分組成例(mol %) [13]

国名 産地	USA Kenai	Canada Rainbow	Germany Buchhorst- Siedenburg	France Auzas	France Lacq profond	Ukraine Chebelinka	Indonesia Arun	Brunei Seria
CH <sub>4</sub>	99.34	75.47	80.10	89.86	69.00	92.95	71.89	83.20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.11	12.16	0.20	5.09	3.00	3.85	5.64	8.40
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	3.18	-	1.66	0.90	1.05	2.57	4.00
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	}1.00	-	}0.70	}0.50	}0.10	}1.44	}1.90
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-		-					
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-	}0.24	}0.20	}0.21	}0.70	}0.80
<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	-					
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 以上	-	-	-	0.10	0.30	-	2.89	1.20
CO <sub>2</sub>	0.20	-	9.20	0.43	9.30	0.09	14.51	0.50
N <sub>2</sub>	0.52	2.49	3.80	1.92	1.50	1.50	0.35	-
O <sub>2</sub>	0.01	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S	-	2.95	6.70	-	15.30	-	0.01	-

## 1.2.2 天然ガスの物性研究の現状

天然ガスは多成分系の混合流体で、その熱力学性質は著しく複雑である。遠藤ら[14]は、天然ガス主成分であるメタンを第1成分とし、エタン、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、窒素、二酸化炭素、硫化水素の7成分を第2成分とする2成分系混合流体の相平衡を精度良く表すことができる熱力学状態方程式をPeng-Robinson(PR)式により作成した。さらに、天然ガスをこれら8成分の混合流体とみなして、天然ガスの相平衡を推算している。天然ガス成分の1つである硫化水素は、メタンとの2成分系において気液液3相平衡や臨界曲線の発散が現れるなど、他の天然ガス成分には見られない特異な挙動を示し、硫化水素の混入は天然ガスの挙動に大きな影響を与える。本研究では、この硫化水素に着目し、硫化水素純物質流体ならびにメタン/硫化水素2成分系混合流体の状態方程式をHelmholtz関数型により



作成した. Fig. 1.1 に炭化水素系天然ガス成分と, 本研究で対象とした硫化水素の飽和蒸気圧曲線を示す. Fig. 1.1 に示したメタン[15], エタン[16], プロパン[17], ノルマルブタン[18], イソブタン[19]の炭化水素系成分に対しては, 全て Helmholtz 関数型状態方程式が作成されている. また, Table 1.2 に臨界点の値を示す. 硫化水素の臨界温度は他の炭化水素系成分であるプロパンとほとんど同じにも関わらず, 臨界圧力は2倍以上もあり, その特異性がうかがえる.

天然ガスに対する物性研究は, 既に長いパイプライン網が敷かれているヨーロッパやアメリカにおいて, 盛んに行われている. 1961 年, ヨーロッパでは, 天然ガスに関する研究開発を効果的に促進させ, ガス業界を強化するために 9 ヶ国, 11 のガス会社によって, 天然ガスの研究や技術開発を行う GERG (Gurpe Europeen de Recherches Gazierer, The European Gas Research Group) という組織が設立された. GERG[24]では, 天然ガスを, メタン, エタン, プロパン, ブタン, ペンタン, ヘキサン, ヘプタン, オクタン, 窒素, ヘリウム, 二酸化炭素, 一酸化炭素, 水素の 13 成分からなる混合流体として扱っており, 温度範囲 265-335 K, 圧力範囲 12 MPa までの, 種々の天然ガスに関する高精度な圧縮係数測定値と, GERG によって作成された virial 状態方程式による圧縮係数の計算値を報告している. 純物質流体については 36 種のデータセットで 2374 点, 2 成分系混合流体には 107 種のデータセットで 5847 点, 3 成分系混合流体には 18 種のデータセットで 620 点, 4 成分系混合流体では 20 種のデータセットで 492 点, 天然ガスと天然ガスに見立てた混合流体については 84 種のデータセットで 4486 点が報告, 比較され, 不確かさ $\pm 0.1\%$ と報告している. また, その後アメリカのガス協会(American Gas Association, AGA)との共同研究として AGA8-DC92 と呼ばれる BWR 型状態方程式が, パイプラインにおける天然ガスを対象とした, 290-350 K, 30MPa までの領域において作成された[25]. 不確かさを $\pm 0.1\%$ と報告している. さらに, Jaeschke and Schley [26]は, 天然ガスを対象として, メタン, エタン, プロパン, ノルマルブタン, イソブタン, ノルマルペンタン, イソペンタン, ノルマルヘキサン, ノルマルヘプタン, ノルマルオクタン, ノルマルノナン, ノルマルデカン, 窒素, 水素, 酸素, 二酸化炭素, 一酸化炭素, 水, 硫化水素, ヘリウム, アルゴンの 21 物質について理想気体の定圧比熱  $C_p^0$  の相関式を報告している.

また, 北アメリカとヨーロッパの天然ガス産業における共同研究として多くの  $PpTx$  データが体系的に測定されている. これは, 米国商務省国立標準・技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST), Texas A & M 大学, van der Waals 研究所, Ruhrgas の 4 つの研究機関による共同研究である. そして, NIST の Magee et al. [27]は Table 1.3 に示すような 5 種類の組成の天然ガスについて, 温度範囲 225-350 K, 圧力範囲 35 MPa までにおいて, 等容法により密度を測定した. この密度測定における不確かさは $\pm 0.044\%$ と報告されている. この測定対象とされた天然ガスの組成は, 北アメリカまたはヨーロッパで産出される天然ガス成分であって, GU1 や NIST1 といった名前がつけられている. Texas A & M 大学の Hwang et al. [28]もこの共同研究の一環で, Table 1.3 に示す 5 種類の組成の天然ガスについて, パーネット法と直接秤量法により温度範囲 225-350 K, 圧力範囲 70 MPa までにおいて密度を測定している. この密度測定における不確かさは $\pm 0.04\%$ であると報告されている. このように天然ガスについては多くの体系的な研究が報告されているが, 硫化水素は研究対象とする成分物質として含まれていないことが多い.

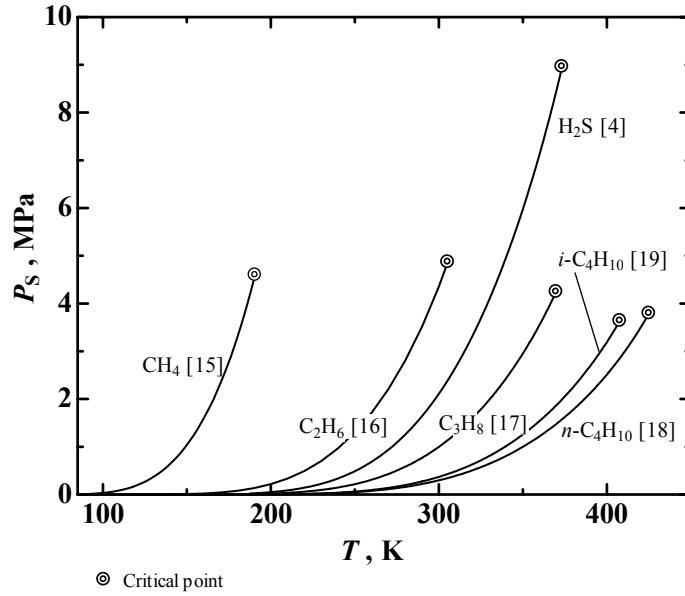


Fig. 1.1. 炭化水素系天然ガス成分および硫化水素の飽和蒸気圧曲線

Table 1.2. 炭化水素系天然ガス成分および硫化水素の臨界定数

	$T_c$ [K]	$P_c$ [MPa]	$\rho_c$ [mol·dm <sup>-3</sup> ]	分子量M [kg·mol <sup>-1</sup> ]	Reference
CH <sub>4</sub>	190.564	4.5992	10.139128 <sup>a</sup>	0.0160428 [20, 21]	[15]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.33	4.8718	6.87	0.030070 [16, 22]	[16]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.825	4.24709	4.9551429 <sup>b</sup>	0.0440956 [23]	[17]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	425.125	3.796	3.9200168 <sup>c</sup>	0.0581222 [23]	[18]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	407.817	3.640	3.8601429 <sup>d</sup>	0.0581222 [23]	[19]
H <sub>2</sub> S	373.37	8.96291	10.20	0.0340819 [23]	[4]

<sup>a</sup> 文献[15]では $\rho_c = 162.66 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ で与えられている。上記分子量を用いて $\rho_c$ をmol·dm<sup>-3</sup>に変換。また、この変換方法は文献[20]の方法に則っている。

<sup>b</sup> 文献[17]では $\rho_c = 218.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ で与えられている。上記分子量を用いて $\rho_c$ をmol·dm<sup>-3</sup>に変換。

<sup>c</sup> 文献[18]では $\rho_c = 227.84 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ で与えられている。上記分子量を用いて $\rho_c$ をmol·dm<sup>-3</sup>に変換。

<sup>d</sup> 文献[19]では $\rho_c = 224.36 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ で与えられている。上記分子量を用いて $\rho_c$ をmol·dm<sup>-3</sup>に変換。

Table 1.3. Magee et al. [27], Hwang et al. [28]が測定した天然ガス成分

Gas name	GU1	GU2	RG2	NIST1	NIST2
CH <sub>4</sub>	0.81299	0.81203	0.85898	0.96580	0.90644
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.03294	0.04306	0.08499	0.01815	0.04553
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.00637	0.00894	0.02296	0.00405	0.00833
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.00100	0.00155	0.00347	0.00102	0.00156
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.00101	0.00148	0.00351	0.00099	0.00100
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	0.00053	0.00032	0.00045
<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	-	0.00051	0.00047	0.00030
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	-	-	0.00063	0.00040
N <sub>2</sub>	0.13575	0.05703	0.01007	0.00269	0.03134
CO <sub>2</sub>	0.00994	0.07591	0.01498	0.00588	0.00465

### 1.3 超臨界混合流体の分類とその特徴

#### 1.3.1 Scott and van Konynenburg による 2 成分系混合流体の分類

混合流体における熱力学性質は純物質流体とは全く異なり、その挙動を正確に把握することは非常に困難で、2 成分系であっても、成分物質の組み合わせによってその熱力学性質は多種多様な挙動を示す。Scott and van Konynenburg [1, 2]は、van der Waals 式を解析することによって気液の臨界曲線、気液液 3 相平衡線ならびに液液の臨界曲線の有無から 2 成分系混合流体の分類を行った。Scott and van Konynenburg の分類に従うと、Fig. 1.2 に示すように 2 成分系混合流体はその臨界曲線より大きく分けて 6 つの Type に分類することが出来る。この 2 成分系の Type に関する詳細な記述が Rowlinson and Swinton [3]あるいはスミスら[29]によってなされている。Fig. 1.2 の“1”、“2”で示された実線は、それぞれ第 1、第 2 成分の純物質流体における飽和蒸気圧曲線を表し、破線は臨界曲線を表している。2 つの蒸気圧曲線の間にある実線は気液液 3 相平衡線で、“U”は上部臨界終点(Upper Critical End Point, UCEP)、“L”は下部臨界終点(Lower Critical End Point, LCEP)である。

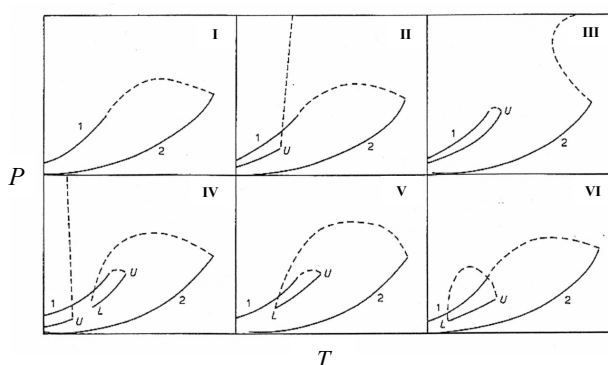


Fig. 1.2. Scott and van Konynenburg による 2 成分系混合流体の分類[3]

#### 1.3.2 IUPAC による分類法

Scott and van Konynenburg によって 2 成分系の Type が分類されて以来、数学的な解析から多くの新しい Type が発見されてきた[30-35]。このような新しい Type に対しても適用できるような命名法が 1998 年に国際純粋応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)により提案されている[36]。以下に IUPAC による命名法を記す。

IUPAC による命名法は以下の 4 つのステップにより構成される。

1. IUPACによる命名法では、より高い臨界温度を持つ純物質流体の臨界点を出発点として、臨界曲線と 3 相平衡線を繋げて考えることから出発する。例えばFig. 1.2 に示したType Vでは、第 2 成分の臨界点から出発した臨界曲線は図中の“L”に到達し、そして“U”へと延びて最終的に第 1 成分の臨界点へと収束する。この一連の臨界曲線ならびに 3 相平衡線を 1 つの流れとみなす。ステップ 1 では、より高い臨界温度の純物質臨界点から出発する臨界曲線の特徴を記述する。まず一連の臨界曲線・3 相平衡線中の臨界曲線の数を数える。そしてこの曲線の分類を以下に示す記号によって上付きで表す。例えばType Vでは一連の曲線は 2 本の臨界曲線と 1 本の 3 相平衡線から構成されているので数は“2”である。また、第 1 成分の臨界点に収束しているため、IUPACによる表記はステップ 1 でType 2<sup>p</sup>と記される。

- C 高圧域へと発散する臨界曲線
- P 低温側の純物質臨界点へ繋がる臨界曲線
- Z Critical End Point で臨界曲線は終点をむかえ、3 相平衡線は低温域へとずっと延びる場合

$Q$  Critical End Point で臨界曲線は終点をむかえ、3 相平衡線は 4 重点で終わる場合

2. 低温側の純物質臨界点から出発する臨界曲線をステップ 1 と同様に続けて表記する。しかしステップ 1 で" $P$ "の場合には表記する必要はない。
3. ステップ 1 と 2 では数えられない臨界曲線を以下に分類し、続けて表記する(この場合上付きではない)。

- $l$  高压域から延びてきて Critical End Point で終点をむかえる臨界曲線
- $n$  2 つの Critical End Point を持つ臨界曲線
- $u$  高压域から延びてきて、圧力の極小値を持ち、再び高压域へと延びる臨界曲線
- $o$  閉ループの臨界曲線

4. 以下に示す情報がある場合にはステップ 3 に引き続き表記される(この場合上付きではない)。

- $H$  Heteroazeotropy (共沸 + 液液平衡)
- $A$  共沸
- $Q$  4 重点
- $M$  圧力極大
- $W$  圧力極小

次のステップ 5 は付加的な情報がある場合に使われる。

5. さらにより詳細な情報がある場合には、ピリオドを付け情報を付け加える。まだ確固とした規定は作成されていないが、固相に関する情報の場合にはスラッシュ"/"の後にその情報を付け加える。

以下に例として、IUPACの命名法をScott and van Konynenburgの分類法に当てはめて説明する。Fig. 1.2 のType Iではステップ 1 により、より高温側の第 2 成分の臨界点から出発した臨界曲線は途切れることなく 1 本の曲線で低温側の第 1 成分の臨界点へ繋がっているため、IUPACの命名法ではType  $1^P$ で表される。Type IIでは、ステップ 1 の段階で" $1^P$ "である。ステップ 2 ではステップ 1 での分類が" $P$ "であるため記述の必要がない。しかし高压域から延びてきた臨界曲線が 1 つ存在するので、ステップ 3 より" $l$ "である。したがってType IIIはType  $1^P l$ で表される。Type IIIはステップ 1 より第 2 成分の臨界点から出発した臨界曲線は途切れることなく 1 本の臨界曲線が高压域へ発散するので" $1^C$ "。次にステップ 2 より、低い臨界温度である第 1 成分の臨界点から出発した臨界曲線はCritical End Point (この場合UCEP)で終点をむかえる。ここでCritical End Point (UCEP)から出発する 3 相平衡線は低温域へとずっと延びているため、結局ステップ 2 で数えられる臨界曲線の本数は 1 本。分類により" $Z$ "であるから、ステップ 2 によって" $1^Z$ "。これで臨界曲線は全てであるため、ステップ 1 と 2 よりType IIIはType  $1^C 1^Z$ として表される。Type IVは第 2 成分の臨界点から出発した臨界曲線が、まずCritical End Point (この場合LCEP)で終点をむかえる。しかし、この 3 相平衡線は高温高压域へ延び、Critical End Point (この場合UCEP)を持つ。そしてこのCritical End Point (UCEP)から臨界曲線は再び始まり第 1 成分の臨界点へと収束する。この一連の曲線は、2 本の臨界曲線と 3 相平衡線からなり、第 1 成分の臨界点へ収束すると考える。したがって分類は" $P$ "。以上ステップ 1 より" $2^P$ "となる。Type IIと同様に高压から延びてきたもうひとつ臨界曲線が存在し、これがステップ 3 により記述されるため結局Type  $2^P l$ となる。Type VはType  $2^P$ と記される。Type VIはステップ 1 で" $1^P$ "、ステップ 2 で" $n$ "より、Type  $1^P n$ と表記される。

このような複雑なIUPAC命名法であるが、Scott and van KonynenburgによるType Iが今後の研究によって高压域から延びてくる臨界曲線が発見された場合、Type IをType IIに修正するのではなく、Type  $1^P$ からType  $1^P n$ に拡張するだけで良いという利点がある。しかしながら、現在に至ってもScott and van Konynenburgによる分類方法が広く使用されているようであり、本論文では、以降Scott and van

Konynenburgによる分類にしたがって述べることにする。

### 1.3.3 混合流体の特徴と物性計算における問題点

Fig. 1.2 に示した Scott and van Konynenburg による分類を用いて 2 成分系混合流体の Type 別における特徴を述べる。Type I は、2 成分系における最もシンプルな形である。Type I の臨界曲線は第 1, 第 2 成分の純物質の臨界点を連続的に結ぶものであり、このような混合系は、分子形状や臨界定数が似ている物質同士の 2 成分系ならびに極性が小さい物質同士の 2 成分系で起こる。メタン/エタン 2 成分系混合流体も Type I に属する。Fig. 1.3 に例として Lemmon and Jacobsen の Helmholtz 関数型状態方程式[37]から計算したメタン/エタン 2 成分系混合流体の臨界曲線ならびに  $x = 0.1, 0.5, 0.8$  における相平衡を  $P$ - $T$  線図上に示す。ここで  $x$  はメタンのモル組成を表している。純物質流体が気液平衡にある場合、気体と液体は当然ながら同じ成分物質である。しかし混合流体が気液平衡にある場合には、一般に気体と液体の組成は異なる。このため、純物質のように飽和蒸気圧曲線は温度に対して一義的に決定されるわけではなく、Fig. 1.3(a) に示したように、飽和曲線は、露点曲線と沸点曲線の 2 つに分かれる。露点曲線と沸点曲線に囲まれた領域は気液が共存する 2 相の平衡状態にある。従って、ある温度・圧力における気体を等温のまま昇圧していくと、露点曲線と交わるところで二相域に入り、沸点曲線と交わるまで気液の組成および密度を変化させながら二相域の状態が続く。沸点曲線と交わるところで一相域の飽和液体となる。露点曲線と沸点曲線の交わる点が臨界点となるが、Fig. 1.3(a) の拡大図である Fig. 1.3(b) の  $x = 0.8$  に見られるように、臨界点は純物質と異なり必ずしも最高温度・圧力であるとは限らない。また、 $x = 0.8$ ,  $T = 230$  K の気体を昇圧すると、A と B の 2 回露点曲線と交わることになる。この過程において B から再び一相域となるとき、昇圧しているにも関わらず、二相域における液体相が消滅する。この現象は逆行凝縮と呼ばれる。Fig. 1.4 に Lemmon and Jacobsen の状態方程式[37]から計算したメタン/エタン 2 成分系混合流体の 3 次元  $P$ - $T$ - $x$  線図上における相平衡を示す。

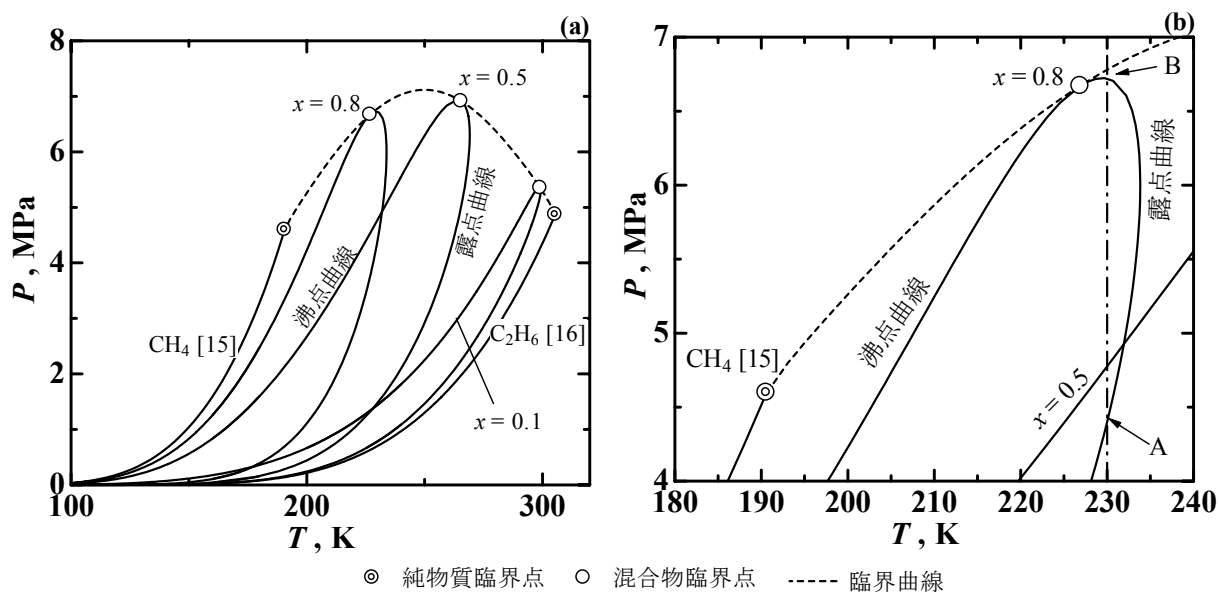


Fig. 1.3. メタン/エタン 2 成分系混合流体の臨界曲線ならびに  $x = 0.1, 0.5, 0.8$  における相平衡

Type II は、Type I と同様純物質の臨界点を結ぶ連続した臨界曲線と、高压域から気液液 3 相平衡線へ延びる臨界曲線が現れる。二酸化炭素/ノルマルオクタン、二酸化炭素/ノルマルデカン、二酸化炭素/2-オクタノールといった 2 成分系がこの Type II の例として挙げられる。Type II では低温域で液液の相平衡が存在する。また、Type II では気液液 3 相平衡が存在し、高压域から延びてきた臨界曲線は、この気液液 3 相平衡線と交わって終点(UCEP)となる。Type I と同様、純物質の両臨界点を結ぶ臨界曲線は気液の臨界点の軌跡であるのに対し、低温における高压域から延びてきた臨界曲線は、液液の臨界点の軌跡

である。この液液の臨界曲線は、液液平衡におけるUpper Critical Solution Temperature (UCST)を結んだ線である。UCSTは、等圧で $T$ - $x$ 線図上に液液平衡を描いた場合の最高温度である。また、その最低温度はLower Critical Solution Temperature (LCST)と呼ばれる。従って、UCSTおよびLCSTの状態は液液の臨界点に相当する状態である。本研究では第5章に示すが、Helmholtz関数型状態方程式における関数形を解析した結果、偽臨界温度中に含まれる異種分子間相互作用パラメータ $k_{12} = 0.95$ のときにHelmholtz関数型によってType IIを表すことが可能であることを明らかにした。そこで、ここではType IIの相平衡挙動を明確に示すために、このときの状態方程式から計算したType IIの3次元 $P$ - $T$ - $x$ 線図上における相平衡をFig. 1.5に示す。

Type IIIでは、臨界温度のより低い第1成分から出発した臨界曲線は気液液3相平衡線と交わるUCEPで終点を迎え、一方臨界温度のより高い第2成分から出発した臨界曲線は、第1成分の臨界点へと収束せず、高圧域へと発散する。このようなType IIIは互いに非常に性質の異なった分子同士の混合の場合に起こる。二酸化炭素/水、各種炭化水素/水といった2成分系がこのTypeの例として挙げられ、天然ガス関連物質では、本研究で対象としたメタン/硫化水素の2成分系がこのType IIIに属する。高圧域へと発散する臨界曲線の形状は物質によって様々であるが、Fig. 1.2のType IIIに見られるように、温度に対して極小値を持つような場合には、極小値より高温高圧の領域において新たな相平衡が現れる。これはType IIIの1つの特徴であり、従来気液平衡と呼ばれているが、実際の密度状態から液液平衡と呼ぶ方がふさわしい。Fig. 1.6に本研究により得られたメタン/硫化水素のHelmholtz関数型状態方程式[5]から計算したメタン/硫化水素2成分系混合流体の3次元 $P$ - $T$ - $x$ 線図上における相平衡を示す。

Type IVは、気液液3相平衡で2つの領域を持つ。第1成分から出発した臨界点は、Type IIIと同様にUCEPで終点となる。しかし第2成分から出発した臨界曲線は、第1成分の臨界点に収束せず、高圧域へと発散することもなく、気液液3相平衡線と交わり終点(LCEP)を迎える。また、Type IVはType II同様、低温域において高圧域から延びてきた液液の臨界曲線を持ち、気液液3相平衡線と交わる。従って、Type IVには2つのUCEPと1つのLCEPが存在する。このType IVは、臨界定数が著しく異なる2つの物質の混合系における場合であり、エタン/プロパノール、メタン/ヘキサン、プロパン/ポリイソブテンなどの2成分系が挙げられる。Type VはType IVと類似しているが、Type Vには高圧から延びてくる液液の臨界曲線が存在しない。Type Vの例としてはエタン/エタノールの2成分系が挙げられる。最後にType VIは、Type Iに見られる純物質の両臨界点を結ぶ連続の曲線と、液液の臨界曲線が存在する。Type VIの液液臨界曲線はUCSTとLCSTからなり、この2つの曲線が合流することでドーム状の臨界曲線を形成する。このTypeの例としては水/2-ブタノールの2成分系が挙げられる。Type IIとType VIは気液の臨界温度よりも低い温度で液液平衡が存在することで特徴づけることができる。また、Type IVとType Vは第2成分から出発した臨界曲線がLCEPで終点をむかえるという共通の特徴を持つ。従って、第2成分から出発した臨界曲線は気液の臨界点から液液の臨界点へと連続的にその特徴を変化させる。

以上のようなTypeの議論は $P$ - $T$ 線図上では頻繁に研究がなされているものの、その他の物性については密度の状態曲面ですら詳細には明らかになっていないのが現状である。これはScott and van Konynenburgによって行われたように、3次型状態方程式を用いて研究されることが多く、3次型状態方程式は特に液相において密度を精度良く再現しきれていないことによる。近年、純物質に対する高精度な状態方程式はHelmholtz関数型によって作成され、混合則を用いてこれらの混合流体への拡張が行われている[37-39]。しかしこれらの状態方程式の対象は全てType Iであり、Type II~VIに示すような複雑な系を全流体域にわたって明らかにした研究は行われていない。本研究ではType IIIに属するメタン/硫化水素2成分系混合流体を対象として実測値を高精度に再現できるHelmholtz関数型状態方程式を初めて作成し、これによってType IIIの複雑な系を、全流体域にわたって相平衡や臨界曲線はもとより、 $P\rho T$ 性質や比熱・音速などの誘導状態量を含めその挙動を明らかにした。

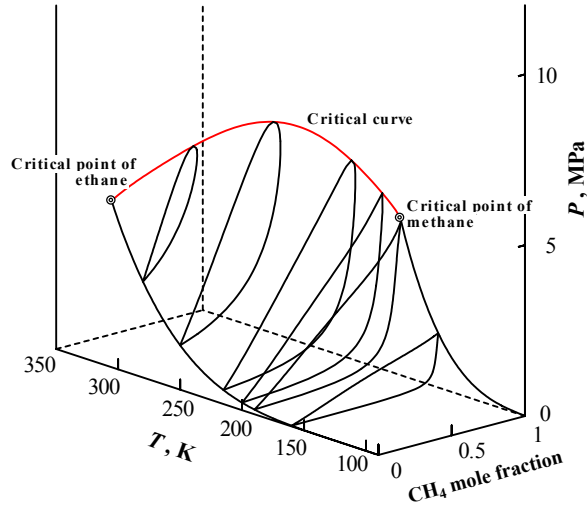


Fig. 1.4. Type I, メタン/エタン 2 成分系混合流体の 3 次元  $P$ - $T$ - $x$  線図上における相平衡

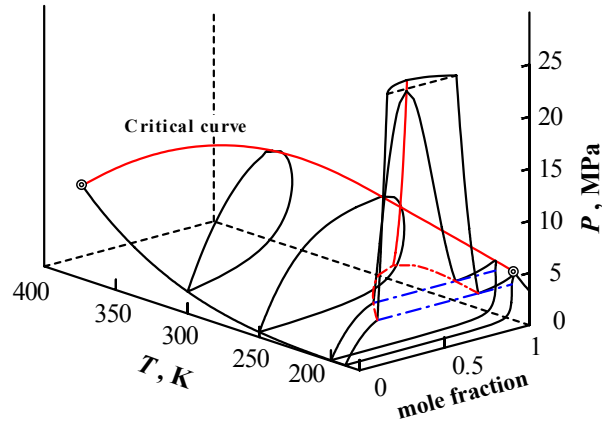


Fig. 1.5. Type II の 3 次元  $P$ - $T$ - $x$  線図上における相平衡

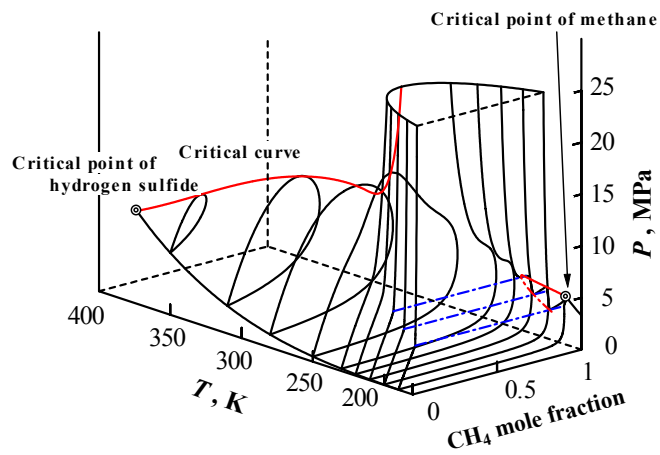


Fig. 1.6. Type III, メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の 3 次元  $P$ - $T$ - $x$  線図上における相平衡

## 1.4 相平衡および臨界曲線に関する熱力学

前節 1.3 で示した 2 成分系混合流体における複雑な相平衡ならびに臨界曲線を状態方程式から算出するためには熱力学的な関係を把握しておく必要がある。そこで本節では純物質流体ならびに混合物流体における相平衡および臨界点に関する熱力学的な条件について述べる。

相平衡状態を熱力学的に論ずる場合には、化学ポテンシャルまたは Gibbs 自由エネルギーによって行われるが、状態方程式を用いた実際の計算にはフガシティーを用いる。純物質流体の場合、閉じた系において、ある温度・圧力で気液が平衡状態にあるとき、式(1.1)に示すように気側のフガシティー $f^V$ と液側のフガシティー $f^L$ が等しいことが条件となる。

$$f^V = f^L \quad (1.1)$$

一方、混合流体の場合、閉じた系において、ある温度・圧力で系全体が相平衡の状態にあるとき、以下の 3 つの条件が満たされている。

1. 系中の質量(モル数)が保存される。
2. 各々の成分の化学ポテンシャルまたはフガシティーが全ての相で等しい。
3. 平衡状態で存在する温度, 圧力において系全体の Gibbs 自由エネルギーが最小の値をとる。

条件 1 の質量保存と条件 2 の化学ポテンシャルまたはフガシティーに関する条件は、一般的に相平衡問題を解くときの基本条件である。また、条件 3 は系の熱力学的な安定性を示す条件である。多くの場合、状態方程式を用いた相平衡計算は、条件 1 と 2 だけで問題なく行うことができる。しかしながら、気液液 3 相平衡のように複雑な相平衡が絡む場合には、相平衡計算には条件 3 を考慮した安定性解析[40]を用いる必要がある。条件 3 と安定性解析に関する詳細な記述は第 3 章 3.6 節で行う。

混合物が相平衡にあるとき、式(1.2)に示すように各成分における化学ポテンシャルが全ての相において等しいが、これは各成分のフガシティーが全ての相において等しいという式(1.3)の条件と等価になる。ここで式(1.2), (1.3)中の $\pi$ は平衡時において存在する相の数である。また $\mu_i^l$ は平衡状態で存在する複数相のうち、ある“1”と名付けられた相の成分  $i$  の化学ポテンシャルを表し、 $f_i^l$ は化学ポテンシャル同様に、相“1”の成分  $i$  のフガシティーを表している。

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.2)$$

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.3)$$

相平衡における自由度は、 $N$  を成分数、 $\pi$  を平衡時の相の数とすると、式(1.4)による Gibbs の相律によって決定される。 $N=2$  の 2 成分系では、気液の 2 相が平衡状態にあるとき、 $\pi=2$  なので、式(1.4)より自由度  $F=2$  となり、 $T$  と  $P$  を指定すると全ての相平衡状態が決定される。また、気液液 3 相平衡が存在する場合には $\pi=3$  なので  $F=1$  となり、従って  $T$  を決定すると気液液 3 相平衡の状態が全て決定されることになる。

$$F = 2 - \pi + N \quad (1.4)$$

2 成分系混合流体では臨界曲線の形状が 2 成分系の Type 決定の重要な要因となり、また相平衡を完全に表すためにも臨界点を決定する必要がある。そこで純物質流体および混合流体における臨界点について述べる。純物質流体の臨界点は、式(1.5), (1.6)によって表され、圧力  $P$  における比体積(あるいはモル体積) $v$  の 1 階および 2 階の偏微分が 0 となる点で与えられる。

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad (1.5)$$



$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (1.6)$$

今、独立変数として  $v$  の代わりに密度  $\rho$  をとると、 $v = 1/\rho$  の関係にあるから、式(1.5), (1.6)はそれぞれ式(1.7), (1.8)になり、結局臨界圧力  $P$  における密度  $\rho$  の 1 階および 2 階の偏微分が 0 となる点としても求まる。純物質流体の臨界点における条件は、 $P$ - $v$  線図あるいは  $P$ - $\rho$  線図上において、臨界等温線が臨界点で水平な変曲点を持つことを意味している。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \rho}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = -\rho^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 0 \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T + \left(\frac{\partial \rho}{\partial v}\right)_T^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T \\ &= \frac{2}{v^3} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T + \frac{1}{v^4} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T = 2\rho^3 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T + \rho^3 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

一方、混合流体の臨界点は Gibbs によって式(1.9), (1.10)で与えられている。

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{n-1}} \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_j} & \vdots \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.9)$$

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_1} & \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{n-1}} \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_j} & \vdots \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.10)$$

また、特に 2 成分系の場合には、式(1.9), (1.10)より式(1.11), (1.12)として書き換えられる。

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (1.11)$$

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (1.12)$$

しかしながら、通常、状態方程式は独立変数として  $T$  と  $v$  または  $\rho$  をとり、Gibbs 自由エネルギー  $g$  の代わりに Helmholtz 自由エネルギー  $a$  で表されるので、独立変数を変換する必要がある。式(1.11), (1.12)の独立変数を変換すると式(1.13), (1.14)となる。

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2}\right)_{T,v} + \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,v} \left/ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,x_1} \right. \right] = 0 \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = & \left(\frac{\partial^3 a}{\partial x_1^3}\right)_{T,v} + \left[ 3 \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2}\right)_{T,v} \left/ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,x_1} \right. \right] \\ & - \left[ 3 \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,v}^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial v}\right)_T \left/ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,x_1}^2 \right. \right] \\ & + \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{T,v}^3 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T,x_1} \left/ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,x_1}^3 \right. \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

Type I のような連続した単純な形状を示す臨界曲線では、式(1.13), (1.14)を用いて算出することが可能である。しかし繰り返し計算に用いる初期値の与え方が難しいため、Type II や III のような Type I 以外の臨界曲線にこの式を直接用いて収束を試みることは困難である。そこで本研究では式(1.13), (1.14)と等価な式を用いて臨界曲線を算出する Heidemann and Khalil [41]の方法を用いた。Heidemann and Khalil の方法の詳細は第 3 章 3.7 節にて述べることとする。

## 1.5 Helmholtz 関数型状態方程式の意義

本研究ではメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式をHelmholtz関数型によって作成した。Helmholtz関数型状態方程式はHelmholtz自由エネルギー $a$ を、ガス定数 $R$ と温度 $T$ の積で割った無次元量 $\phi$ の形で展開され、純物質流体、混合流体ともに、理想項 $\phi^0$ と剰余項 $\phi^r$ の和で表される。そして独立変数には温度 $T$ と密度 $\rho$ をとる。実際には独立変数においても無次元化された形を用いるが、純物質流体と混合流体で無次元化の仕方が異なり、さらに混合流体の場合には独立変数として新たにモル組成 $x_i$ が加わる。純物質流体における無次元化Helmholtz自由エネルギー $\phi$ の式形を式(1.15)に、混合流体における無次元化Helmholtz自由エネルギー $\phi_{\text{mix}}$ の式形を式(1.16)に示す。混合流体における理想項 $\phi_{\text{mix}}^0$ と剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ は共に純物質流体の理想項 $\phi^0$ と剰余項 $\phi^r$ をもとに作成する。理想項 $\phi_{\text{mix}}^0$ においては熱力学関係式より導出されるが、剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ は経験的に混合則が適用される。純物質流体の場合には、独立変数である温度 $T$ 、密度 $\rho$ はそれぞれ臨界温度 $T_c$ と臨界密度 $\rho_c$ を用いて $\tau = T_c / T$ 、 $\delta = \rho / \rho_c$ のように無次元化された形で用いられる。また混合流体の場合には、第 5 章で詳細に述べるが、理想項 $\phi_{\text{mix}}^0$ における独立変数は成分 $i$ の純物質における臨界温度 $T_{c,i}$ 、臨界密度 $\rho_{c,i}$ を用いて $\tau_i^{\text{pure}} = T_{c,i} / T$ 、 $\delta_i^{\text{pure}} = \rho / \rho_{c,i}$ のように無次元化され、剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ 中の独立変数は偽臨界温度 $T_{c,\text{mix}}$ および偽臨界密度 $\rho_{c,\text{mix}}$ を用いて $\tau = T_{c,\text{mix}} / T$ 、 $\delta = \rho / \rho_{c,\text{mix}}$ のように無次元化される。

$$\text{純物質流体：} \quad \phi(\tau, \delta) = a / RT = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (1.15)$$

$$\text{混合流体：} \quad \phi_{\text{mix}} = a / RT = \phi_{\text{mix}}^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}, x_i) + \phi_{\text{mix}}^r(\tau, \delta, x_i) \quad (1.16)$$

Helmholtz 自由エネルギー $a$ に対して温度 $T$ と密度 $\rho$ 、あるいは比体積 $v$ を独立変数としてとり、 $a(T, \rho)$ または $a(T, v)$ の形で状態方程式を記述しておく、微分操作のみによって他の全ての状態量を算出することができ、積分操作に伴う積分定数を必要としないことから $a(T, \rho)$ や $a(T, v)$ はカノニカル関数と呼ばれる。純物質流体に対し、式(1.15)で表した無次元化された Helmholtz 自由エネルギーから他の物性を算出する場合には、Table 1.4 に示す熱力学関係式を用いることで導出することができる。また、混合流体に対しては、Table 1.5 に示す熱力学関係式を用いる。一方で、Gibbs 自由エネルギー $g$ に対し、温度 $T$

と圧力  $P$  を独立変数として表すとき, Helmholtz 自由エネルギーと同様にカノニカル関数となる. 物質の状態を議論する際には, 温度と圧力で行うことが通常であるから, Gibbs 自由エネルギーの形で状態方程式を作成した方が実用的であるように思える. しかし, 相平衡時には同一の温度・圧力によって異なる密度の値をとることから, 相平衡を含めた全流体域にわたって1つの状態方程式で流体の挙動を表す場合には, 密度を温度・圧力の関数とすることができず, 従って温度・密度を独立変数とする Helmholtz 自由エネルギーで表さなければならない.

**Table 1.4.** 純物質流体における無次元化された Helmholtz 関数と他の物性間における熱力学関係式

物性	関係式
圧力	$\frac{P(\tau, \delta)}{\rho RT} = 1 + \delta\phi_\delta^r$
内部エネルギー	$\frac{u(\tau, \delta)}{RT} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r)$
エンタルピー	$\frac{h(\tau, \delta)}{RT} = 1 + \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) + \delta\phi_\delta^r$
エントロピー	$\frac{s(\tau, \delta)}{R} = \tau(\phi_\tau^0 + \phi_\tau^r) - \phi^0 - \phi^r$
Gibbs 自由エネルギー	$\frac{g(\tau, \delta)}{RT} = 1 + \delta\phi_\delta^r + \phi^0 + \phi^r$
定積比熱	$\frac{C_V(\tau, \delta)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)$
定圧比熱	$\frac{C_P(\tau, \delta)}{R} = -\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r}$
音速	$\frac{W^2(\tau, \delta)M}{RT} = 1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)}$
ジュール・トムソン係数	$\mu(\tau, \delta)R\rho = \frac{-\left(\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r + \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r\right)}{\left(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r\right)^2 - \tau^2\left(\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r\right)\left(1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r\right)}$
等温絞り係数	$\delta_T(\tau, \delta)\rho = 1 - \frac{1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r}{1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r}$
第2 virial 係数	$B(\tau)\rho_c = \lim_{\delta \rightarrow 0} \phi_\delta^r(\tau, \delta)$
第3 virial 係数	$C(\tau)\rho_c^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \phi_{\delta\delta}^r(\tau, \delta)$
フガシティー	$\ln\left(\frac{f(\tau, \delta)}{P}\right) = -\ln(Z) + Z - 1 + \phi^r$

ただし  $\phi_\delta^r$ ,  $\phi_{\delta\delta}^r$ ,  $\phi_\tau^r$ ,  $\phi_{\tau\tau}^r$ ,  $\phi_{\delta\tau}^r$  は以下の微分を表すものとする. また,  $Z = P/(\rho RT)$  は圧縮係数である.

$$\phi_\delta^r = \left(\frac{\partial\phi^r}{\partial\delta}\right)_\tau, \quad \phi_{\delta\delta}^r = \left(\frac{\partial^2\phi^r}{\partial\delta^2}\right)_\tau, \quad \phi_\tau^r = \left(\frac{\partial\phi^r}{\partial\tau}\right)_\delta, \quad \phi_{\tau\tau}^r = \left(\frac{\partial^2\phi^r}{\partial\tau^2}\right)_\delta, \quad \phi_{\delta\tau}^r = \left(\frac{\partial^2\phi^r}{\partial\tau\partial\delta}\right)_\tau$$

**Table 1.5.** 混合流体における無次元化された Helmholtz 関数と他の物性間における熱力学関係式

物性	関係式
<b>理想気体</b>	
内部エネルギー	$\frac{u^0}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \tau_i^{\text{pure}} \left( \frac{\partial \phi_i^0}{\partial \tau_i^{\text{pure}}} \right)$
エンタルピー	$\frac{h^0}{RT} = 1 + \sum_{i=1}^N x_i \tau_i^{\text{pure}} \left( \frac{\partial \phi_i^0}{\partial \tau_i^{\text{pure}}} \right)$
エントロピー	$\frac{s^0}{R} = \sum_{i=1}^N x_i \tau_i^{\text{pure}} \left( \frac{\partial \phi_i^0}{\partial \tau_i^{\text{pure}}} \right) - \phi_{\text{mix}}^0$
定積比熱	$\frac{C_V^0}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \tau_i^{\text{pure},2} \left( \frac{\partial^2 \phi_i^0}{\partial \tau_i^{\text{pure},2}} \right)$
<b>実在流体</b>	
圧力	$\frac{P(\tau, \delta)}{\rho RT} = 1 + \delta \phi_\delta^r$
内部エネルギー	$\frac{u(\tau, \delta)}{RT} = \frac{u^0}{RT} + \tau \phi_\tau^r$
エンタルピー	$\frac{h(\tau, \delta)}{RT} = \frac{h^0}{RT} + \tau \phi_\tau^r + \delta \phi_\delta^r$
エントロピー	$\frac{s(\tau, \delta)}{R} = \frac{s^0}{RT} + \tau \phi_\tau^r - \phi^r$
定積比熱	$\frac{C_V(\tau, \delta)}{R} = \frac{C_V^0}{R} - \tau^2 \phi_{\tau\tau}^r$
定圧比熱	$\frac{C_P(\tau, \delta)}{R} = \frac{C_V}{R} + \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r}$
音速	$\frac{W^2(\tau, \delta)M}{RT} = 1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r - \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{(C_V / R)}$
ジュール・トムソン係数	$\mu(\tau, \delta)R\rho = \frac{-(\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r + \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)}{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2 + (C_V / R)(1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r)}$
成分 $i$ のフガシティー	$\frac{f_i}{\rho RT} = x_i \exp \left( \frac{\partial (n \phi_{\text{mix}}^r)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$

ただし  $\phi_\delta^r$ ,  $\phi_{\delta\delta}^r$ ,  $\phi_\tau^r$ ,  $\phi_{\tau\tau}^r$ ,  $\phi_{\delta\tau}^r$  は以下の微分を表すものとする。また,  $n$  は系全体のモル数を表し,  $n_i$  は成分  $i$  のモル数を表す。  $V$  は体積である。

$$\phi_\delta^r = \left( \frac{\partial \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_1}, \quad \phi_{\delta\delta}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, x_1}, \quad \phi_\tau^r = \left( \frac{\partial \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta, x_1}, \quad \phi_{\tau\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, x_1}, \quad \phi_{\delta\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau \partial \delta} \right)_{x_1}$$

## 2 純物質流体および混合流体に関する状態方程式開発の動向

### 2.1 純物質流体に関する状態方程式

#### 2.1.1 状態方程式による純物質流体の物性計算

純物質流体における熱力学状態量は、独立変数として2つの状態量を取り、互いに従属関係にある。つまり、第3の状態量を状態方程式の形で記述しておくこと、他の状態量は微分あるいは積分操作を伴う熱力学関係式によって全て導出することができる。van der Waals式に代表される3次型状態方程式は圧力 $P$ に対して温度 $T$ と比体積 $v$ を独立変数とし、 $P(T, v)$ の形で状態方程式が記述される。 $P(T, v)$ の状態方程式から、例えばエントロピー $s$ 、エンタルピー $h$ 、定圧比熱 $C_p$ を算出する場合には理想気体の定圧比熱 $C_p^0(T)$ を用いて式(2.1)-(2.3)に示す熱力学関係式から導出することができる。しかし、このとき積分計算が必要となり、基準点温度 $T_0$ および積分定数 $C_1, C_2$ を決定することが必要となる。

$$s = \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv + \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT - R \ln \frac{T}{T_0} + C_1 \quad (2.1)$$

$$h = T^2 \int_{\infty}^v \left[ \frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right]_v dv + \int_{T_0}^T C_p^0 dT - R(T - T_0) + Pv + C_2 \quad (2.2)$$

$$C_p = T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T + C_p^0 - R \quad (2.3)$$

そこで、Helmholtz自由エネルギー $a$ に対して温度 $T$ と密度 $\rho$ 、あるいは比体積 $v$ を独立変数としてとり、 $a(T, \rho)$ または $a(T, v)$ の形で状態方程式を記述しておくこと、カノニカル関数となるため、微分操作のみによって他の全ての状態量を算出することができ、積分操作に伴う積分定数を必要としない。式(2.4)-(2.7)にHelmholtz自由エネルギー $a$ から圧力 $P$ 、エントロピー $s$ 、エンタルピー $h$ 、定圧比熱 $C_p$ を算出するための熱力学関係式を示す。近年作成されているHelmholtz関数型状態方程式において、式(1.15)に示したように理想項と剰余項からなる無次元化されたHelmholtz自由エネルギー $\phi$ を用いて他の物性を計算する場合にはTable 1.4に示した通りである。

$$P = - \left( \frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \quad (2.4)$$

$$s = - \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \quad (2.5)$$

$$h = a + Pv + Ts \quad (2.6)$$

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_v + T \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T \partial v} \right)^2 / \left( \frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \right)_T \quad (2.7)$$

$$\phi(\tau, \delta) = a / RT = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (1.15)$$

状態方程式は、一般的に実測値に合わせてパラメータや係数が決定されるが、全ての状態量に対して実測値を高精度に再現するように作成することは非常に困難であり、特に微分操作を伴う場合、熱力学関係式から導出される状態量は実測値の再現性が良くない。従ってこれまでに様々な状態方程式が提案されている。そこで、以下に代表的な状態方程式について述べることとする。

### 2.1.2 van der Waals 型状態方程式

1873年にオランダの物理学者 van der Waals は、理想気体の状態方程式  $Pv = RT$  の圧力  $P$  と比体積  $v$  に修正項を加え、式(2.8)の van der Waals 式を作成した[42].

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.8)$$

ここで  $a, b$  は物質固有の定数であるが、臨界定数から式(1.5), (1.6)の臨界点条件により一義的に決定することができ、対応状態原理が成り立つ。  $R$  はガス定数を表している。この van der Waals 式によって初めて気液の連続性を表すことが可能になった。その後、van der Waals 式を改良した Redlich-Kwong(RK)式[43]や Soave-Redlich-Kwong(SRK)式[44], Peng-Robinson(PR)式[45]などが作成され、実測値に対する再現性が向上された。これらは比体積  $v$  に関する 3 次式にまとめられ、3 次型状態方程式とも呼ばれる。van der Waals 型状態方程式は、式(2.9)のように一般形によって記述することができる[46].

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(v - \eta)}{(v - b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \quad (2.9)$$

ここで  $\alpha$  は物質に依存する定数を含む温度の関数で、臨界点では 1 になるように整理される。また、 $\eta, \delta, \varepsilon$  は通常  $b$  の関数として表されることが多い。Table 2.1 に van der Waals 式, RK 式, SRK 式, PR 式の  $\eta, \delta, \varepsilon, \alpha$  におけるそれぞれの関数形を示す。  $T_r = T / T_c$  を表し、 $\omega$  は偏心係数を表す。偏心係数は Pitzer [47] によって導入され、球形分子と非球形分子との差異を考慮し、分子形状の球形からのずれを表すパラメータである。van der Waals 式および RK 式は臨界温度  $T_c$  および臨界圧力  $P_c$  によって定数が全て定まることから、2 変数対応状態原理にもとづいている。これに対し、SRK 式および PR 式は臨界温度  $T_c$ , 臨界圧力  $P_c$  そして偏心係数  $\omega$  によって全て決まることから 3 変数対応状態原理にもとづいている。3 次型状態方程式は式形が簡単で、温度、圧力、組成の再現性が良いことから、混合流体の相平衡計算に広く使用されている。

Table 2.1. van der Waals 型の状態方程式[46]

状態方程式	$\eta$	$\delta$	$\varepsilon$	$\alpha$
van der Waals 式	$b$	0	0	1
Redlich-Kwong 式 (RK 式)	$b$	$b$	0	$T_r^{-0.5}$
Soave-Redlich-Kwong 式 (SRK 式)	$b$	$b$	0	$[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{-0.5})]^2$
Peng-Robinson 式 (PR 式)	$b$	$2b$	$-b^2$	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{-0.5})]^2$

### 2.1.3 virial 状態方程式

1901年に Kammerling Onnes は理想気体の状態方程式において、圧縮係数  $Z (= P / \rho RT)$  を密度  $\rho$  あるいは圧力  $P$  のべき乗展開することにより実在気体に適用できるようにした。これは virial 状態方程式と呼ばれ、式(2.10)によって表される。

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \quad (2.10)$$

ここで  $B, C, \dots$  は virial 係数と呼ばれ、温度のみの関数として表され、統計力学によって分子間ポテンシャルと関係づけられる。第 2 virial 係数  $B$  は 2 分子間の相互作用に関係し、第 3 virial 係数  $C$  は 3 分子間の相互作用に関係している。しかし多分子間の相互作用を考慮しなければならない液体域では、密度の再現性に限界があり、通常は低密度の気体域に対して用いられる。第 2, 第 3 virial 係数の定性的な挙動は知られており、Dymond and Smith [48]によって多くの物質に対する第 2, 第 3 virial 係数の値がまとめられている。

#### 2.1.4 BWR 型状態方程式

virial 状態方程式において多分子間の相互作用を表すために無限級数展開することは事実上不可能であるので、高密度域では収束性が悪くなる。そこで Benedict, Webb, and Rubin [49]は関数形に指数関数を導入した。これによって全流体域における定量的な実測値再現性を向上させた。Benedict-Webb-Rubin (BWR)式を式(2.11)に示す。

$$P = \rho RT + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho + (bRT - a) \rho^3 + a \alpha \rho^6 + \frac{c \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)}{T^2} \quad (2.11)$$

ここで  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  は流体に固有な定数である。その後 BWR 型状態方程式は様々な改良が加えられ、修正 BWR (mBWR) 型状態方程式として数多く報告されているが、今日までに報告された mBWR 型状態方程式の多くは以下の関数形で表すことができる。

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + \sum_{i=1}^m a_i T^{t_i} \rho^{d_i} + \exp\left(-(\rho/\rho_0)^2\right) \sum_{i=m+1}^n a_i T^{t_i} \rho^{d_i} \quad (2.12)$$

ここで、密度  $\rho$  を無次元化するために用いる密度パラメータ  $\rho_0$  は通常、臨界密度  $\rho_c$  が用いられる。式(2.12)に用いられる定数は物質ごとに異なるが、Plazer and Maurer [50]は BWR 型状態方程式の 1 つである、Bender [51]によって作成された Bender 式に対し、偏心係数  $\omega$  と極性係数  $\chi$  の 2 つのパラメータを臨界温度、臨界密度に追加して、4 変数対応状態原理を用いた一般化状態方程式、PM 式を作成した。PM 式は式(2.13)によって表される。

$$Z = 1 + B^* \delta + C^* \delta^2 + D^* \delta^3 + E^* \delta^4 + F^* \delta^5 + (G^* + H^* \delta^2) \delta^2 \exp(-\delta^2) \quad (2.13)$$

ここで、 $B^* \sim H^*$  は以下に示す温度の関数で表される。

$$B^* = e_1 - e_2/\tau - e_3/\tau^2 - e_4/\tau^3 - e_5/\tau^4 \quad (2.14)$$

$$C^* = e_6 + e_7/\tau + e_8/\tau^2 \quad (2.15)$$

$$D^* = e_9 + e_{10}/\tau \quad (2.16)$$

$$E^* = e_{11} + e_{12}/\tau \quad (2.17)$$

$$F^* = e_{13}/\tau \quad (2.18)$$

$$G^* = e_{14}/\tau^3 + e_{15}/\tau^4 + e_{16}/\tau^5 \quad (2.19)$$

$$H^* = e_{17}/\tau^3 + e_{18}/\tau^4 + e_{19}/\tau^5 \quad (2.20)$$

独立変数である  $\tau, \delta$  はそれぞれ  $\tau = T_c/T, \delta = \rho/\rho_c$  によって無次元化されている。係数  $e_i$  は偏心係数  $\omega$  と極性係数  $\chi$  の関数として係数  $g_{j,i}$  とともに以下のように表される。

$$e_i(\omega, \chi) = g_{4,i} + g_{1,i} \omega + g_{2,i} \chi + g_{3,i} \omega \chi + g_{5,i} \chi^2 \quad (2.21)$$

### 2.1.5 Helmholtz 関数型状態方程式

マサチューセッツ工科大学の Keenan et al. [52]は 1969 年に初めて Helmholtz 関数によって、水に対する状態方程式を作成し、1936 年版の Keenan and Keyes の蒸気表の改訂版を作成した。Helmholtz 関数型状態方程式は、カノニカル関数になっているため、微分のみで他の物性を算出することができ、積分定数を必要としない利点がある。

$$a = \psi_0(T) + RT[\ln \rho + \rho Q(\rho, T)] \quad (2.22)$$

$$\psi_0(T) = \sum_{i=1}^6 C_i / \tau^{i-1} + C_7 \ln T + C_8 \ln(T/\tau) \quad (2.23)$$

$$Q(\rho, T) = (\tau - \tau_c) \sum_{j=1}^7 (\tau - \tau_{aj})^{j-2} \left[ \sum_{i=1}^8 A_{ij} (\rho - \rho_{aj})^{j-1} + e^{-E\rho} \sum_{i=9}^{10} A_{ij} \rho^{i-9} \right] \quad (2.24)$$

ここで  $R$  はガス定数,  $\tau = 1000/T$ ,  $\tau_c \equiv 1000/T_c$ ,  $E = 4.8$  で,

$$\tau_{aj} = \begin{cases} \tau_c & (j=1) \\ 2.5 & (j>1) \end{cases}, \quad \rho_{aj} = \begin{cases} 0.634 & (j=1) \\ 1.0 & (j>1) \end{cases}$$

を満たすものとする。式(2.23), (2.24)中の  $C_i, A_{ij}$  は係数である。Helmholtz関数型の状態方程式は広義において mBWR 型状態方程式に分類される。

その後、National Bureau of Standards (NBS, 現NIST)の Haar と Gallagher, そして National Research Council of Canada (NRC)の Kell [53]は 1984 年に Helmholtz 関数型によって水の状態方程式を作成し、NBS/NRC の蒸気表を作成した。この状態方程式は International Association for the Properties of Steam (IAPS, 現 IAPWS) の状態方程式として用いられた。Helmholtz 自由エネルギー  $a$  で示された式(2.25)は  $a_{\text{base}}$ ,  $a_{\text{residual}}$ ,  $a_{\text{ideal gas}}$  の 3 つの部分に分けて作成された。最初の  $a_{\text{base}}$  は理論的に作成された項であり、高温域および高密度域をよく表すことができる。第 2 項目の  $a_{\text{residual}}$  は実測値を高精度に再現するための  $a_{\text{base}}$  の修正項である。そして第 3 項目の  $a_{\text{ideal gas}}$  は理想気体状態を表す項である。

$$a = a_{\text{base}}(\rho, T) + a_{\text{residual}}(\rho, T) + a_{\text{ideal gas}}(T) \quad (2.25)$$

式(2.26)に示す  $a_{\text{base}}$  は Ursell-Mayer [54] の virial 理論から導出された関数である。

$$a_{\text{base}}(\rho, T) = RT \left[ -\ln(1-y) - \frac{\beta-1}{1-y} + \frac{\alpha+\beta+1}{2(1-y)^2} + 4y \left( \frac{\bar{B}}{b} - \gamma \right) - \frac{\alpha-\beta+3}{2} + \ln \frac{\rho RT}{P_0} \right] \quad (2.26)$$

ここで,  $y = b\rho/4$ ,  $\alpha = 11$ ,  $\beta = 133/3$ ,  $\gamma = 7/2$ ,  $P_0 = 1.01325 \text{ bar}$  である。2 つのパラメータ  $b, \bar{B}$  は式(2.27), (2.28)によって表される。また,  $b_i, B_i$  は係数で,  $T_0 = 647.073 \text{ K}$  である。

$$b = b_1 \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{j=0,1,3,5} b_j \left( \frac{T_0}{T} \right)^j \quad (2.27)$$

$$\bar{B} = \sum_{j=0,1,2,4} B_j \left( \frac{T_0}{T} \right)^j \quad (2.28)$$

式(2.29)に示す  $a_{\text{residual}}$  は実測値に相関して作成された。第 37 項から第 40 項に導入された関数は臨界点付



近の精度を高めるために導入されたもので、式(2.30)に示す無次元化された密度 $\delta_i$ と無次元化された温度 $\tau_i$ を用いて表され、Gaussian bell shaped termsと呼ばれる。式(2.29), (2.30)中の $k(i)$ ,  $l(i)$ ,  $g(i)$ ,  $\rho_i$ ,  $T_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ は係数として与えられる。

$$a_{\text{residual}}(\rho, T) = \sum_{i=1}^{36} \frac{g_i}{k(i)} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{l(i)} (1 - e^{-\rho})^{k(i)} + \sum_{i=37}^{40} g_i \delta_i^{l(i)} \exp(-\alpha_i \delta_i^{k(i)} - \beta_i \tau_i^2) \quad (2.29)$$

$$\delta_i = \frac{\rho - \rho_i}{\rho_i}, \quad \tau_i = \frac{T - T_i}{T_i} \quad (2.30)$$

理想気体状態を表す $a_{\text{ideal gas}}$ は式(2.31)で与えられ、 $T_R = T / 100$ ,  $C_i$ は係数を表す。

$$a_{\text{ideal gas}}(T) = -RT \left[ 1 + \left( \frac{C_1}{T_R} + C_2 \right) \ln T_R + \sum_{i=3}^{18} C_i T_R^{i-6} \right] \quad (2.31)$$

1985年にRuhr大学のSchmidt and Wagner [55]は酸素に対して式(2.32)-(2.34)に示すHelmholtz関数型状態方程式を作成した。Schmidt and WagnerによるHelmholtz関数型状態方程式は、Helmholtz自由エネルギー $a$ をガス定数 $R$ と温度 $T$ の積で割って無次元化されたHelmholtz関数 $\phi$ に従属しており、式(2.32)に示したように理想項 $\phi^0$ と剰余項 $\phi^r$ の和からなる。理想項 $\phi^0$ は理想気体を表し、剰余項 $\phi^r$ は実在流体に寄与する。理想項 $\phi^0$ は理想気体の定圧比熱に相関して作成され、剰余項 $\phi^r$ は $P\rho T$ 性質のみならず比熱や音速といった誘導状態量における多物性の実測値を高精度に再現するように作成される。理想項 $\phi^0$ は式(2.33)に示すような関数形で理想気体の定圧比熱を相関して作成されており、基準点の温度・圧力 $T_0 = 298.15$  Kと $P_0 = 0.101325$  MPaを用いて $\tau_0 = T_c / T_0$ ,  $\delta_0 = P_0 / (RT_0 \rho_c)$ で与えられ、そしてそのときのエンタルピー $h^{\text{id}}(\tau_0)$ , エントロピー $s^{\text{id}}(\tau_0, \delta_0)$ を含んでいる。一方剰余項 $\phi^r$ は一般的に式(2.34)のように展開される。ここで $\tau$ ,  $\delta$ は、それぞれ臨界温度 $T_c$ , 臨界密度 $\rho_c$ を用いて $\tau = T_c / T$ ,  $\delta = \rho / \rho_c$ のように無次元化される。Wagnerらの研究グループは $\phi^r$ に対して、式(2.34)による関数形を基本とし、項の増減を統計的な基準を用いて、実測値を高精度に再現できるまで繰り返し行うことにより作成していることが大きな特徴の1つである。この方法によって多物性同時相関された結果、作成された状態方程式は $P\rho T$ 性質のみならず比熱や音速といった誘導状態量に対しても実測値を高精度に再現する。

$$\phi(\tau, \delta) = a / RT = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \phi^0(\tau, \delta) = & k_1 \tau^{1.5} + k_2 \tau^{-2} + k_3 \ln \tau + k_4 \tau + k_5 \ln \{ \exp(k_7 \tau) - 1 \} \\ & + k_6 \ln \left\{ 1 + \frac{2}{3} \exp(-k_8 \tau) \right\} + k_9 + \frac{h^{\text{id}}(\tau_0)}{RT} - \frac{s^{\text{id}}(\tau_0, \delta_0)}{RT} + \ln \left( \frac{\delta}{\delta_0} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\phi^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{13} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=14}^{32} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{c_i}) \quad (2.34)$$

## 2.2 既存のメタンおよび硫化水素の状態方程式

メタン純物質流体は、国際純粋応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC)により1991年に作成されたHelmholtz関数型による式(2.35)のSetzmann and Wagner [15]の状態方程式が推奨式とされている。独立変数である温度 $T$ , 密度 $\rho$ はそれぞれ臨界温度 $T_c$ と臨界密度 $\rho_c$ を用いて $\tau = T_c / T$ ,  $\delta = \rho / \rho_c$ のように無次元化された形で用いられる。メタンの臨界温度および臨界密度は $T_c = 190.564$  K,

$\rho_c = 162.66 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  または分子量  $0.0160428 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  を用いて  $\rho_c = 10.139128 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  で与えられる. 式(2.36)中の  $f_i, g_i$  は係数である. また, 剰余項  $\phi^r$  は式(2.37)に示すように 40 項から成り,  $n_i, t_i, d_i, \alpha_i, \Delta_i, \beta_i, \gamma_i$  は係数である. また, 第 37 項から第 40 項は臨界点近傍のみに作用する Gaussian bell shaped terms である.

$$\phi(\tau, \delta) = a/(RT) = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (2.35)$$

$$\phi^0 = \ln(\delta) + f_1 + f_2\tau + f_3 \ln(\tau) + \sum_{i=4}^8 f_i \ln\{1 - \exp(-g_i\tau)\} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \phi^r = & \sum_{i=1}^{13} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=14}^{20} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=21}^{25} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) + \sum_{i=26}^{29} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) \\ & + \sum_{i=30}^{36} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) + \sum_{i=37}^{40} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp\{-\alpha_i(\delta - \Delta_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2\} \end{aligned} \quad (2.37)$$

一方硫化水素純物質流体における高精度な状態方程式は作成されていないのが現状である. 中でも代表的な状態方程式について述べる. 1973 年に Starling [56] はメタン, エタン, プロパン, ノルマルブタン, イソブタン, ノルマルペンタン, イソペンタン, ノルマルヘキサン, ノルマルヘプタン, ノルマルオクタン, エチレン, プロピレン, 二酸化炭素, 硫化水素, 窒素という石油成分に対して式(2.38)に示す BWR 型状態方程式を作成している. ここで  $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, a, b, c, d, \alpha, \gamma$  は物質固有の係数を表す. 硫化水素に対しては, 温度範囲 189-589 K, 圧力範囲 55 MPa までの領域で成立するとしている.

$$\begin{aligned} P = \rho RT + & \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left( bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 \\ & + \alpha \left( a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \end{aligned} \quad (2.38)$$

硫化水素の状態方程式に関する文献で, 特に詳細に検討されているものに旧 NBS の Goodwin [57] による状態方程式がある. Goodwin は 1983 年にそれまでの硫化水素に関する文献をまとめ, 状態方程式を作成した. 温度範囲は 188-760 K, 圧力範囲は 75 MPa までである. Goodwin の状態方程式は通常の状態方程式とは少々異なる. そこで以下に Goodwin の状態方程式について説明する. Goodwin の状態方程式は密度と温度を独立変数とする圧力展開型の関数形で作成されているが, 任意の密度から飽和における温度を計算し, 物性の計算には必ずこの飽和温度を必要とする. Goodwin は臨界点の温度  $T_c$ , 圧力  $P_c$ , 密度  $\rho_c$  と 3 重点温度  $T_u$  を決定した後, 飽和蒸気圧相関式, 飽和液体密度相関式, 飽和蒸気密度相関式を作成している. 相関式を式(2.39)-(2.41)に示す.

$$\ln(10P_S) = a_1/x + a_2 + a_3x + a_4x^2 + a_5x^3 + a_6(1-x)^{1.70} \quad (2.39)$$

$$\rho^L / \rho_c - 1 = b_1u^{0.35} + b_2u + b_3u^2 + b_4u^3 \quad (2.40)$$

$$\rho^V = P_S / (Z(T)R^*T) \quad (2.41)$$

ここで,  $a_1 \sim a_6, b_1 \sim b_4$  は定数であり,  $x = T/T_c, u = 1 - T/T_c, R^* = R\rho_c$  である.  $Z(T)$  は温度の関数で定義されている. 次に状態方程式を式(2.42)に示す.

$$P - P_S(\delta) = \delta R^*(T - T_S(\delta)) + \delta^2 R^* T_c F(\delta, T) \quad (2.42)$$

式(2.42)中の  $F(\delta, T)$  は換算密度と温度の関数で定義される。式(2.42)は密度と温度を独立変数としてとっているが、式中に飽和蒸気温度  $T_s$  が入っていることに複雑さが増している。どんな密度  $\rho$  に対しても式(2.40), (2.41)からこの密度に対する温度  $T_s(\delta)$  が反復計算により得られる。この  $T_s(\delta)$  を用いることで  $P_s(\delta)$  も算出可能である。これより得られた  $T_s(\delta)$  と  $P_s(\delta)$  を式(2.42)中に用いることで圧力を算出することができる。しかしある温度、圧力から密度を求める際にはこの逆の過程を経なければならないので、計算は複雑さを極めることになる。本研究では2分法を多用することで温度、圧力からの密度計算を行った。

## 2.3 混合流体に関する状態方程式

### 2.3.1 状態方程式による混合流体の物性計算

混合流体の状態方程式からの物性計算も、純物質流体同様、熱力学関係式を用いることで種々の状態量を算出することができる。混合流体の場合には独立変数として温度・圧力、あるいは温度・密度の他にモル組成  $x_i$  を追加する必要がある。通常、混合流体の状態方程式は、純物質流体の状態方程式をもとに作成されることが多い。その際に混合則が適用されるが、適用方法には、van der Waals型状態方程式のようにパラメータに対して混合則を用いる場合と、Helmholtz関数型状態方程式のように純物質流体の状態方程式をそのまま用い、混合則によって結合する方法とがある。 $P(T, v, x_i)$  の状態方程式からエントロピー  $s$ 、エンタルピー  $h$ 、定圧比熱  $C_p$  を算出する場合には、2.1.1 節で示した式(2.1)-(2.3)に示す熱力学関係式に対し、組成一定として同様の計算を行うことで導出することができる。また、Helmholtz自由エネルギー  $a$  から圧力  $P$ 、エントロピー  $s$ 、エンタルピー  $h$ 、定圧比熱  $C_p$  を算出するときも組成一定として式(2.4)-(2.7)の計算を行えばよい。式(1.16)に示した無次元化されたHelmholtz自由エネルギー  $\phi_{\text{mix}}$  を用いて他の物性を計算する場合にはTable 1.5 に示した通りである。

$$\phi_{\text{mix}} = a / RT = \phi_{\text{mix}}^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}, x_i) + \phi_{\text{mix}}^{\text{r}}(\tau, \delta, x_i) \quad (1.16)$$

混合流体と純物質流体とでは、相平衡において計算方法に大きな違いが見られる。純物質流体に対して相平衡計算を行う場合はフガシティーを計算するが、混合流体の場合には、成分  $i$  の部分モル量の考え方を必要とし、成分  $i$  のフガシティーを計算する必要がある。このため混合流体において状態方程式から相平衡の条件式を計算する場合にはかなりの煩雑さを要する。混合流体における状態方程式から成分  $i$  のフガシティーを計算する関係式を以下に示す。 $P(T, v, x_i)$  から成分  $i$  のフガシティーを計算する場合には、式(2.43)および式(2.44)によって行う。また、無次元化されたHelmholtz自由エネルギー  $\phi_{\text{mix}}$  から成分  $i$  のフガシティーを計算する場合には、剰余項  $\phi_{\text{mix}}^{\text{r}}$  を用いて式(2.45)から導出する。

$$f_i = x_i P \varphi_i \quad (2.43)$$

$$\ln \varphi_i = \int_{\infty}^v \left\{ \frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial(nP)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_{j \neq i}} \right\} dv - \ln \left( \frac{Pv}{RT} \right) + \frac{Pv}{RT} - 1 \quad (2.44)$$

$$\frac{f_i}{\rho RT} = x_i \exp \left( \frac{\partial(n\phi_{\text{mix}}^{\text{r}})}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.45)$$

式(2.45)は非常に端的な計算式によって表現される。しかし実際Helmholtz関数型状態方程式から計算する場合には、独立変数である  $\delta$  が  $n_i$  の関数となり、さらに偽臨界温度  $T_{c, \text{mix}}$ 、偽臨界密度  $\rho_{c, \text{mix}}$  そして剰余項  $\phi_{\text{mix}}^{\text{r}}$  に入っているモル組成  $x_i$  が  $n_i$  の関数であるために、式(2.45)中の微分計算はかなり複雑なものになる。第3章 3.7.2 節で述べるが、臨界点計算ではさらに、

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right), \quad \left( \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right)$$

の微分計算が必要となる。熱力学関係式での記述は非常にきれいな形で表現されているものの、実際の計算には膨大な計算量を必要とする。このような複雑な微分計算に対しては、例えば **Mathematica** のような汎用計算ソフトが計算の一助となる。この計算量は混合則に依存することから、混合則においても計算量をできるだけ少なくするよう考慮した形をとることが望ましいと言える。

### 2.3.2 van der Waals 型状態方程式の混合則

van der Waals型状態方程式における混合則は経験的に決定され、式(2.9)におけるパラメータ $a\alpha$ と $b$ に混合則を適用する。混合則には純物質の $(a\alpha)_i$ と $b_i$ を用い、Lorentz-Berthelot則にならって、エネルギーに関するパラメータには幾何平均を、大きさに関するパラメータには算術平均をもとにして作成される。 $b$ には通常式(2.46)に示す算術平均が用いられる。 $a\alpha$ は状態方程式によって異なるが幾何平均が用いられ、van der Waals式、RK式には式(2.47)が用いられ、SRK式やPR式には式(2.48)が用いられる。ここで下付きの $i$ は第 $i$ 成分であることを表し、式(2.48)中の $k_{ij}$ は異種分子間相互作用パラメータを表す。van der Waals型状態方程式における混合則をまとめてTable 2.2 に示す。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)} \quad (2.9)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.46)$$

$$a\alpha = \left( \sum_i x_i (a\alpha)_i^{1/2} \right)^2 \quad (2.47)$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (2.48)$$

Table 2.2. van der Waals 型状態方程式に対する混合則[46]

状態方程式	$a\alpha$ に対する混合則	$b$ に対する混合則
van der Waals 式	$a\alpha = \left( \sum_i x_i (a\alpha)_i^{1/2} \right)^2$	$b = \sum_i x_i b_i$
Redlich-Kwong 式 (RK 式)	$a\alpha = \left( \sum_i x_i (a\alpha)_i^{1/2} \right)^2$	$b = \sum_i x_i b_i$
Soave-Redlich-Kwong 式 (SRK 式)	$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$	$b = \sum_i x_i b_i$
Peng-Robinson 式 (PR 式)	$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$	$b = \sum_i x_i b_i$

### 2.3.3 virial 状態方程式の混合則

virial 状態方程式における混合則は理論的に導出することができ、式(2.49)のようになる。

$$Z = 1 + \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \rho + \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk} \rho^2 + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l x_i x_j x_k x_l D_{ijkl} \rho^3 + \dots \quad (2.49)$$

ここで $B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ ,  $D_{ijkl}$ は異種分子間の相互作用に基づくvirial係数である。従って、混合流体の第2 virial 係数 $B_{\text{mix}}$ は式(2.50)、第3 virial 係数 $C_{\text{mix}}$ は式(2.51)になる。 $i = j$ のときは同種分子間の相互作用にもとづくvirial係数を表し、純物質のときの値と等しくなる。また、 $i \neq j$ のときは異種分子間の相互作用にもとづくvirial係数を表し、交差virial係数と呼ばれる。交差virial係数は対称性から、例えば第2 virial 係数では $B_{ij} = B_{ji}$ となる。

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (2.50)$$

$$C_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (2.51)$$

経験的な状態方程式を混合流体に適用する場合の混合則は、この virial 状態方程式の混合則にならって作成されることが多い。

### 2.3.4 BWR 型状態方程式の混合則

BWR 型状態方程式に対して用いられる混合則は研究者間によって違いが見られる。しかし一般的に virial 状態方程式の混合則と類似の形式を用い、Lorentz-Berthelot 則にならって作成ことが多い。式(2.11)に示した BWR 型状態方程式には、係数に対して混合則が適用される。Sarashina et al. [58]は2成分系に対して式(2.52)に示す以下の混合則を作成している。

$$P = \rho RT + \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho + (bRT - a) \rho^3 + a \alpha \rho^6 + \frac{c \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)}{T^2} \quad (2.11)$$

$$A_0 = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j A_{0ij}, \quad A_{012} = m \sqrt{A_{01} A_{02}}, \quad B_0 = \sum_{i=1}^2 x_i B_{0i}, \quad C_0 = \left( \sum_{i=1}^2 x_i C_{0i}^{1/2} \right)^2, \quad a = \left( \sum_{i=1}^2 x_i a_i^{1/3} \right)^3, \\ b = \left( \sum_{i=1}^2 x_i b_i^{1/3} \right)^3, \quad c = \left( \sum_{i=1}^2 x_i c_i^{1/3} \right)^3, \quad \alpha = \left( \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3, \quad \gamma = \left( \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2 \quad (2.52)$$

Plazer and Maurer [50]は式(2.13)に示したPM式において、4つの変数である臨界温度 $T_c$ 、臨界密度 $\rho_c$ 、偏心係数 $\omega$ と極性係数 $\chi$ に対し、式(2.53)-(2.58)に示すTsai and Shyu [59]が提案した混合則を適用することにより混合流体に拡張した。ここでは3つの異種分子間相互作用パラメータ $\eta$ ,  $k_{ij}$ ,  $\chi_{ij}$ が導入されている。

$$Z = 1 + B^* \delta + C^* \delta^2 + D^* \delta^3 + E^* \delta^4 + F^* \delta^5 + (G^* + H^* \delta^2) \delta^2 \exp(-\delta^2) \quad (2.13)$$

$$T_{c,\text{mix}} = \frac{1}{v_{c,\text{mix}}^\eta} \sum_i \sum_j x_i x_j v_{c,ij}^\eta T_{c,ij} \quad (2.53)$$

$$T_{c,ij}v_{c,ij}^n = \sqrt{(T_{c,ij}T_{c,ij})(v_{c,ij}v_{c,ij})^n} k_{ij} \quad (2.54)$$

$$v_{c,\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j v_{c,ij} \quad (2.55)$$

$$v_{c,ij} = \frac{1}{8} (v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3})^3 \xi_{ij} \quad (2.56)$$

$$\omega_{\text{mix}} = \sum_i x_i \omega_i \quad (2.57)$$

$$\mathcal{X}_{\text{mix}} = \sum_i x_i \mathcal{X}_i \quad (2.58)$$

### 2.3.5 Helmholtz 関数型状態方程式の混合則

混合流体における Helmholtz 関数型状態方程式は式(1.16)によって与えられる。

$$\phi_{\text{mix}} = a/RT = \phi_{\text{mix}}^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}, x_i) + \phi_{\text{mix}}^{\text{r}}(\tau, \delta, x_i) \quad (1.16)$$

理想項については熱力学関係式によって式(2.59)のように導出することができる。しかし、剰余項については経験的に決定される。

$$\phi_{\text{mix}}^0 = \sum x_i \phi_i^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}) + \sum x_i \ln(x_i) \quad (2.59)$$

Lemmon and Jacobsen [37]はHelmholtz関数型状態方程式において一般化を目的とした混合則を作成した。剰余項には新たに寄与関数 $\Delta\phi^{\text{r}}$ を用いて式(2.60)のように表され、寄与関数自体は式(2.61)によって表される。式(2.61)中に用いられる係数 $N_k, t_k, d_k$ は物質によらず共通であり、 $F_{ij}$ を2成分系の組み合わせごとに決定する。混合系の場合、独立変数 $\tau, \delta$ は式(2.62), (2.63)に示す偽臨界温度 $T_{c,\text{mix}}$ , 偽臨界密度 $\rho_{c,\text{mix}}$ を用いて $\tau = T_{c,\text{mix}}/T$ ,  $\delta = \rho/\rho_{c,\text{mix}}$ のように無次元化される。また、天然ガスの状態方程式を論じる上でも、特に重要となるメタン/エタン2成分系混合流体の場合には $F_{ij} = 1$ ,  $\xi_{ij} = 0$ ,  $\zeta_{ij} = 0$ ,  $\beta_{ij} = 1$ を用いている。

$$\phi^{\text{r}}(\tau, \delta, x_i) = \sum_{i=1}^n x_i \phi_i^{\text{r}}(\tau, \delta) + \Delta\phi^{\text{r}}(\tau, \delta, x_i) \quad (2.60)$$

$$\Delta\phi^{\text{r}}(\tau, \delta, x_i) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \sum_{k=1}^{10} N_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \quad (2.61)$$

$$T_{c,\text{mix}} = \sum_{i=1}^n x_i T_{c,i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i^{\beta_{ij}} x_j^{\phi_{ij}} \zeta_{ij} \quad (2.62)$$

$$\rho_{c,\text{mix}} = \left[ \sum_{i=1}^n x_i / \rho_{c,i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \zeta_{ij} \right]^{-1} \quad (2.63)$$

Tillner-Roth and Friend [38]は水/アンモニア2成分系混合流体に関する高精度な状態方程式をHelmholtz関数型によって作成した。式(2.64)に示すTillner-Roth and Friendの剰余項はLemmon and Jacobsen [37]と同様の式形をしている。しかしながら、寄与関数ならびに偽臨界温度、偽臨界密度において式(2.65)-(2.69)に示したように違いが見られる。独立変数 $\tau, \delta$ は偽臨界温度 $T_{c,\text{mix}}$ , 偽臨界比体積 $v_{c,\text{mix}}$ を用

いて  $\tau = T_{c,\text{mix}} / T$ ,  $\delta = v_{c,\text{mix}} / v$  のように無次元化される.  $\delta$  においては Lemmon and Jacobsen の状態方程式との差異が見られるが, 密度と比体積の違いであって本質的な違いはない.  $T_{c,\text{mix}}$ ,  $v_{c,\text{mix}}$  に現れる交差項  $T_{c,12}$  および  $v_{c,12}$  には, 式(2.68), (2.69)に示したように純物質の臨界温度  $T_{c,i}$ , 臨界比体積  $v_{c,i}$  をそれぞれ算術平均する形で用いており, 異種分子間相互作用パラメータとして  $k_T, k_V$  を導入している.

$$\phi^f(\tau, \delta, x) = \sum_{i=1}^2 x_i \phi_i^f(\tau, \delta) + \Delta\phi^f(\tau, \delta, x) = x_1 \phi_1^f(\tau, \delta) + x_2 \phi_2^f(\tau, \delta) + \Delta\phi^f(\tau, \delta, x) \quad (2.64)$$

$$\frac{\Delta\phi^f(\tau, \delta, x)}{x(1-x^\gamma)} = a_1 \tau^{t_1} \delta^{d_1} + \sum_{i=2}^6 a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{c_i}) + x \sum_{i=7}^{13} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{c_i}) + a_i x^2 \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{c_i}) \quad (2.65)$$

$$T_{c,\text{mix}} = x^2 T_{c,1} + (1-x)^2 T_{c,2} + 2x(1-x^\alpha) T_{c,12} \quad (2.66)$$

$$v_{c,\text{mix}} = x^2 v_{c,1} + (1-x)^2 v_{c,2} + 2x(1-x^\beta) v_{c,12} \quad (2.67)$$

$$T_{c,12} = \frac{T_{c,1} + T_{c,2}}{2} k_T \quad (2.68)$$

$$v_{c,12} = \frac{v_{c,1} + v_{c,2}}{2} k_V \quad (2.69)$$

鈴木と上松[60]は同様に水/アンモニア 2 成分系混合流体について Helmholtz 関数型状態方程式を作成した. 剰余項には単純な式形の式(2.70)を用いている. そして対応状態原理の概念を利用して, 偽臨界値  $T_{c,\text{mix}}$ ,  $v_{c,\text{mix}}$  を式(2.71)-(2.74)によって作成し, これによって高精度な状態方程式を作成した. ここで式(2.71)-(2.74)中の  $\alpha, \beta, k_{12}, \xi_{12}$  は温度  $T$  の 3 次式で表される. 独立変数  $\tau, \delta$  は  $\tau = T_{c,\text{mix}} / T$ ,  $\delta = v_{c,\text{mix}} / v$  である.  $T_{c,12}$  および  $v_{c,12}$  には純物質の臨界温度  $T_{c,i}$ , 臨界比体積  $v_{c,i}$  を算術平均して用いており, 異種分子間相互作用パラメータとして  $k_{12}, \xi_{12}$  を導入している.  $v_{c,12}$  作成には, 比体積は長さの 3 乗に比例することを考慮した関数形になっている.

$$\phi^f(\tau, \rho, x_i) = \sum_{i=1}^2 x_i \phi_i^f(\tau, \delta) = x_1 \phi_1^f(\tau, \delta) + x_2 \phi_2^f(\tau, \delta) \quad (2.70)$$

$$T_{c,\text{mix}} = x^2 T_{c,1} + (1-x)^2 T_{c,2} + 2x^\alpha (1-x^{1.05}) T_{c,12} \quad (2.71)$$

$$T_{c,12} = \frac{T_{c,1} + T_{c,2}}{2} k_{12} \quad (2.72)$$

$$v_{c,\text{mix}} = x^2 v_{c,1} + (1-x)^2 v_{c,2} + 2x^\beta (1-x)^{-0.055} (1-x^{0.95}) v_{c,12} \quad (2.73)$$

$$v_{c,12} = \frac{1}{8} \xi_{12} (v_{c,1}^{1/3} + v_{c,2}^{1/3})^3 \quad (2.74)$$

Miyamoto and Watanabe [39]はプロパン, イソブタン, ノルマルブタンの混合系について, 剰余項として式(2.75)の式形を用い, 式(2.76)-(2.80)に示す混合則を適用し, 実測値に対して高精度に再現している. 寄与関数は式(2.76)に示すように係数  $a_1 \sim a_4$  を持つ 4 項からなる関数によって作成されている. 係数  $a_1 \sim a_4$  および式(2.79), (2.80)中の  $k_{T,ij}, k_{V,ij}$  は, プロパン, イソブタン, ノルマルブタン中のどの 2 成分を組み合わせるかで固有の値を持つ.

$$\phi^f(\tau, \delta, x_i) = \sum_{i=1}^n x_i \phi_i^f(\tau, \delta) + \Delta\phi^f(\tau, \delta, x_i) \quad (2.75)$$

$$\Delta\phi^r(\tau, \delta, x_i) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j [a_1 \delta^2 + a_2 \tau \delta^4 + a_3 \delta^{12} \exp(-\delta) + a_4 \tau \delta^5 \exp(-\delta)] \quad (2.76)$$

$$T_{c, \text{mix}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j T_{c, ij} \quad (2.77)$$

$$1/\rho_{c, \text{mix}} = v_{c, \text{mix}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j v_{c, ij} \quad (2.78)$$

$$T_{c, ij, i \neq j} = \frac{T_{c, i} + T_{c, j}}{2} k_{T, ij} \quad (2.79)$$

$$v_{c, ij, i \neq j} = \frac{v_{c, i} + v_{c, j}}{2} k_{V, ij} \quad (2.80)$$

## 2.4 既存のメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式

遠藤ら[14]は、天然ガス主成分であるメタンを第 1 成分とし、エタン、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、窒素、二酸化炭素、硫化水素の 7 成分を第 2 成分とする 2 成分系混合流体を対象として、これらの相平衡を精度良く表すことが出来る PR 式を作成した。メタン/硫化水素 2 成分系混合流体は臨界曲線の発散や気液液 3 相平衡の出現など、その挙動を正確に表すことは非常に困難である。しかしながら遠藤らが作成した PR 式はこの複雑な相挙動を精度よく表すことが出来る。さらにこの PR 式から、遠藤らは臨界曲線や気液液 3 相平衡を含めた相平衡における状態曲面全体を詳細に明らかにしている。PR 式を式(2.81)に示す。また混合則は式(2.46), (2.48), (2.82), (2.83)である。実測値を高精度に相関するため、異種分子間相互作用パラメータ  $k_{ij}$  は式(2.84)のような温度の関数にして、メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の場合には、 $A_0 = 9.10139 \times 10^{-3}$ ,  $A_1 = 1.55209 \times 10^{-4}$ ,  $A_2 = 3.47962 \times 10^{-7}$  の値をとる。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.81)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.46)$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (2.48)$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}}, \quad b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}, \quad (2.82)$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \right) \left( 1 - (T/T_{c,i})^{0.5} \right) \right]^2 \quad (2.83)$$

$$k_{ij} = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (2.84)$$

## 2.5 分子シミュレーションによる天然ガスの物性推算

計算機の発展した今日、熱物性値を分子シミュレーションによって算出しようとする試みも行われている。分子シミュレーションの代表的な方法としては、分子動力学(MD)法やモンテカルロ(MC)法が挙



げられる。例えば、吉田ら[61-63]はLennard-Jones (LJ)ポテンシャルを用いたMC法によりメタン、エタンにおける純物質流体の物性推算を行った。そしてさらに、天然ガスをメタン、エタン、プロパン、二酸化炭素、窒素の5成分からなる混合流体とみなし、LJポテンシャルを用いたMC法により天然ガスの物性推算を行った。LJポテンシャルは、2つの分子*i*および*j*の間の距離を*r*としたとき、この分子間のポテンシャルエネルギー $\phi_{ij}$ を*r*の関数として以下のように表される。

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.85)$$

ここで $\varepsilon_{ij}$ はエネルギーの次元を持ったパラメータであり、 $\sigma_{ij}$ は分子の大きさを表すパラメータである。まず純物質において、これらのパラメータは各成分物質に対する状態方程式から算出される*PρT*性質に相関するようして決定された。メタン純物質流体に対して、NVTアンサンブルを用いて*PρT*性質を求めSetzmann and Wagnerの状態方程式[15]と比較したところ、飽和点近傍および臨界点近傍を除いて、気液にわたり±1.0%の密度偏差で一致している。また、Gibbsアンサンブルを用いて気液平衡計算を行った場合にも良好な結果が得られることが報告されている。LJポテンシャルを用いた分子シミュレーションは、球形分子であるメタンに対して良好な結果を示しているが、一方でエタンのように分子形状が球形からずれてくる場合には、*PρT*性質において、Friend et al.の状態方程式[16]と比較し、±10.0%の密度偏差が見られることが報告されている。

混合流体に対し、分子シミュレーションを適用する場合には異種分子間に対するポテンシャルを決定する必要がある。このとき、Lorentz-Berthelot則が用いられることが多い。これは異種分子間のLJパラメータに対し、 $\varepsilon$ には幾何平均、 $\sigma$ には算術平均を用いる。

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.86)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2.87)$$

ここで下付の*i, j*は式(2.85)とは異なり分子種を表す。さらに、式(2.88)のように異種分子間相互作用パラメータ $\delta_{ij}$ を式(2.86)に導入することで実測値に対する再現性を高めることが行われている。

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.88)$$

吉田らは $\delta_{ij} = 1.0$ とし、NVTアンサンブルを用いて*PρTx*性質を求め、GERGの実測値[24]との比較を行った。この結果、メタン/エタンにおいて密度  $150 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±1.5%の圧力偏差、メタン/プロパンにおいて密度  $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±1%の圧力偏差、メタン/二酸化炭素において密度  $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±1%の圧力偏差、メタン/窒素において密度  $65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±1%の圧力偏差で実測値と一致している。さらに、メタン/エタン/プロパン、メタン/エタン/二酸化炭素の3成分系については密度  $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±2.0%の圧力偏差で実測値と一致しており、メタン/エタン/プロパン/窒素の4成分系においては密度  $80 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の気相域で±1.0%の圧力偏差で実測値と一致している。このように気相域において吉田らの分子シミュレーション結果は実測値と良好な一致を示している。また、吉田らはGibbsアンサンブルを用いてメタン/エタン2成分系混合流体における気液平衡計算を行った。Fig. 2.1に250 Kでの吉田らによる気液平衡計算結果を示す。Davalos et al. [64]の実測値、Lemmon and Jacobsen [37]のHelmholtz関数型状態方程式からの計算結果、および遠藤ら[14]のPR式からの計算結果をあわせてFig. 2.1に示す。吉田らの分子シミュレーションによる結果は気液平衡の挙動を良く表しているが、露点曲線側で実測値との差が大きく見られる。Helmholtz関数型状態方程式やPR式は、Davalos et al.の実測値を非常に良く再現している。混合流体の物性推算を行う場合には、まず純物質流体における物

性推算を正確に行うことが必要とされ、分子シミュレーションは、エタン純物質流体において、実測値の再現性が良くないことが、Fig. 2.1 に示した実測値との差に起因していると考えられる。

LJ ポテンシャルを用いた分子シミュレーションによる物性推算は、メタン純物質流体のような球形分子における物性値推算に対して非常に有効である。しかし、多くの場合には、分子形状は球形でないことから、分子形状の球形からのずれを考慮した分子間ポテンシャルを用いることで、様々な純物質流体において精度の向上が見込まれる。また混合流体に対しては、多体間における分子間ポテンシャルを用いることで、物性推算の今後の進展が期待される。

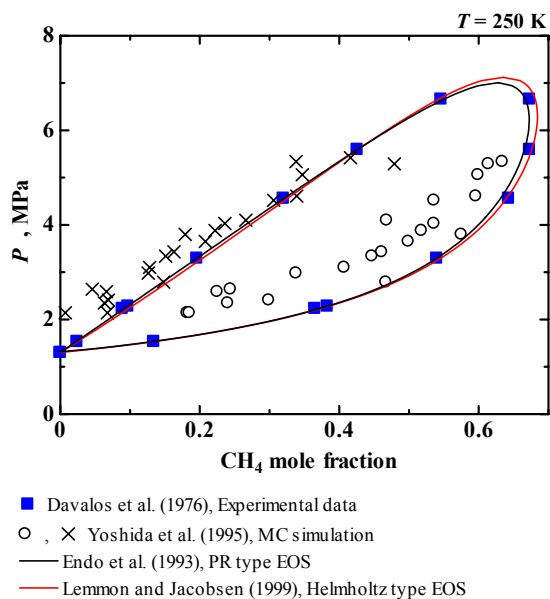


Fig. 2.1. MC シミュレーションによるメタン/エタンの 250 K 気液平衡計算結果

### 3 状態方程式の開発手法と物性計算方法

#### 3.1 純物質流体ならびに混合流体に対する状態方程式の開発手法

本研究で行った状態方程式の開発手法の概略を、純物質流体および混合流体について述べる。純物質流体におけるHelmholtz関数型状態方程式は理想項 $\phi^0$ と剰余項 $\phi^r$ の和として表され、理想項 $\phi^0$ は理想気体の定圧比熱相関式より導出が可能である。剰余項 $\phi^r$ は一般に式(3.1)によって表されるが、本研究では $P\rho T$ 性質や気液平衡性質、ならびに音速や比熱などの物性における実測値を高精度に再現し、かつ状態曲面において物理的に妥当な挙動を示すように、これらの異なる物性に対し同時相関を行うことによって関数形を決定した。

$$\phi^r(\tau, \delta) = \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{c_i}) \quad (3.1)$$

ここで、 $\tau = T_c/T$ 、 $\delta = \rho/\rho_c$ である。また、式(3.1)の有効な項の選択方法としてWagner [65]の段階的回帰最適化法を採用した。一般に項の選定は実測値の分布およびデータ数に影響を受けるために、本研究では、飽和蒸気圧相関式、飽和蒸気密度相関式、飽和液体密度相関式を気液平衡性質に対して作成し、実測値の限られている低密度の気相域に対してはvirial状態方程式を作成して、これらの補助式からの計算値を相関に加えた。過剰相関を防ぐ方法として、Miyamoto and Watanabe [17-19]やSpan [66]によって行われている異種流体同時相関法があるが、これは分子構造や極性が似ており、対応状態原理が比較的成り立つ物質間でしか適用できないので本研究では採用しなかった。式(3.1)中の $n_i$ について線形および非線形の最小二乗法による相関を行い、実測値との偏差から統計的な手法によりその有効性を判断して $n_i$ を取捨選択した。また、 $t_i$ 、 $d_i$ に対しても非線形の最小二乗法を適用することで硫化水素純物質流体に対し、最も適した関数形を作成した。相関後に補外域における挙動を調べるため、Ideal curve, Boyle curve, Joule-Thomson inversion curve, Joule inversion curveの4つのIdeal curvesを計算し、その妥当性を確認した上で最終的な状態方程式を完成させた。Ideal curvesの詳細については第4章で述べることにする。

混合流体におけるHelmholtz関数型状態方程式も理想項 $\phi_{\text{mix}}^0$ と剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ の和として表される。理想項 $\phi_{\text{mix}}^0$ は純物質流体の理想項 $\phi_i^0$ を用い、熱力学関係式によって導出することができる。剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ は純物質流体の剰余項 $\phi_i^r$ に混合則を適用し相関した。混合則は経験的に作成したが、本研究では実測値を高精度に再現するために温度と密度を独立変数とする関数 $F_{12}$ を導入した。この関数 $F_{12}$ の相関には非線形最小二乗法を用いた。混合流体の物性相関において純物質流体と異なる点は、成分 $i$ のフガシティーが気液で等しくなるという気液平衡の条件を加えたことと、Gibbsによる混合流体の臨界点条件を加えたことである。

#### 3.2 本研究における関数形の選定方法

多項式型の状態方程式作成において有効とされるWagner [65]による段階的回帰最適化法は、線形の最小二乗法を基本とした相関方法であるが、予め有効と考えられる項をbank of termsとして作成しておき、その中の項を1つ追加し、あるいは削除することを繰り返すことによって、必要な項を選定するという方法である。項の付加および削除の選定基準には統計的手法として広く使われている $t$ -テストと $F$ -テストが用いられる。この段階的回帰最適化法の登場によって初めて項の選定がアルゴリズム化された。

$t$ 値は、残差平方和を $\sigma^2$ 、自由度を $d_f$ 、係数 $n_i$ の分散を $a_i$ としたときに、式(3.2)によって算出できる。

$$t = n_i / \left[ \sigma^2 a_i / d_f \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

$t$ -テストは、この係数 $n_i$ における $t$ 値と $t$ 分布を比較することによって係数 $n_i$ の有効性を判断する方法である。一方 $F$ -テストは、項を追加あるいは削除した場合に式(3.3)によって算出できる。

$$F = (\sigma_1^2 / d_{f1}) / (\sigma_2^2 / d_{f2}) \quad (3.3)$$

ここで、 $\sigma_1^2$ は項を追加・削除する前の残差平方和、 $d_{f1}$ は自由度、 $\sigma_2^2$ は項を追加・削除した後の残差平方和、 $d_{f2}$ は自由度である。F-テストは、式(3.3)によって算出されたF値とF分布を比較することによって項の有効性を判断する方法である。本研究ではWagnerによって提案された段階的回帰最適化法を参考に、t-テスト、F-テストを導入し、Fig. 3.1に示す選定方法により入力値に対する最適関数を決定した。

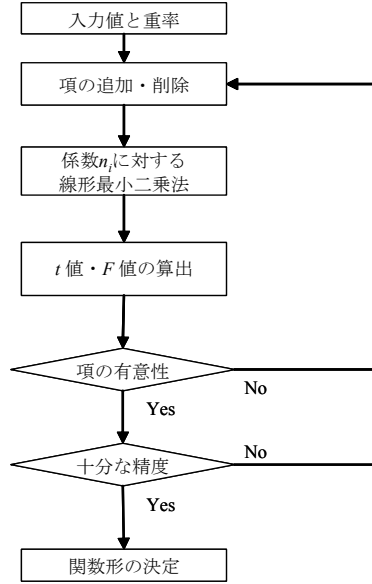


Fig. 3.1. 本研究における関数形の選定方法

### 3.3 本研究で硫化水素に適用した状態方程式の開発手法

本研究で対象とした硫化水素の実測値は比熱等の誘導状態量においてほとんど存在しないなど、非常に限られていることから、状態方程式作成の際に過剰相関が極めて起こりやすい状況にある。本研究では、3.1節で述べたように作成した補助式による計算値を実測値に加えて相関するとともに、天然ガス主成分であるメタンのIUPAC式であるSetzmann and Wagner [15]の状態方程式の関数形を初期関数形として用いた。Setzmann and Wagner [15]の状態方程式の剰余項は式(2.37)に示すように全40項で表される。

$$\begin{aligned}
 \phi^f = & \sum_{i=1}^{13} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=14}^{20} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=21}^{25} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) + \sum_{i=26}^{29} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) \\
 & + \sum_{i=30}^{36} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) + \sum_{i=37}^{40} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp\left\{-\alpha_i(\delta - A_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2\right\}
 \end{aligned} \quad (2.37)$$

本研究では、式(2.37)の関数形に対して硫化水素の実測値および補助式から求めた計算値を加えて入力値とし、重率  $w$  を  $P\rho T$  性質については状態曲面における温度・圧力依存性を考慮した式(3.4)から計算される値を用いた。

$$w^2 = 1 / \left[ u_p^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) u_T^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right) u_\rho^2 \right] \quad (3.4)$$

ここで  $u_p$ ,  $u_T$ ,  $u_\rho$  はそれぞれ実測値の持つ圧力、温度、密度の不確かさを表す。その他の物性に対しては過剰相関を起こさないような重率を試行錯誤によって決定して最小二乗法を実施した。次にFig. 3.1に示した関数形の選定方法に従って、項の追加・削除を行って、入力値に対する最適な関数形を決定した。その後、係数  $n_i$  に対して誘導状態量まで含めた非線形最小二乗法を実施し、入力値に対する再現性や状

態曲面の妥当性に対して検討し, 入力値とその重率の変更, 項の選定を繰り返し, 暫定的な 23 項の式(3.5)に示す関数形を決定した.

$$\begin{aligned} \phi^T(\tau, \delta) = & \sum_{i=1}^{11} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=12}^{16} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=17}^{19} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) \\ & + \sum_{i=20}^{21} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) + \sum_{i=22}^{23} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) \end{aligned} \quad (3.5)$$

さらに式(3.5)の  $\tau, \delta$  の指数係数  $t_i, d_i$  にも非線形最小二乗法を適用し, 得られた  $t_i, d_i$  を用いて最後に係数  $n_i$  に対して非線形最小二乗法を適用することで剰余項を作成した. 最後に Ideal curves の挙動を検証し, その妥当性を確認した上で状態方程式完成とした. 本研究で使用した手順を Fig. 3.2 に示す.

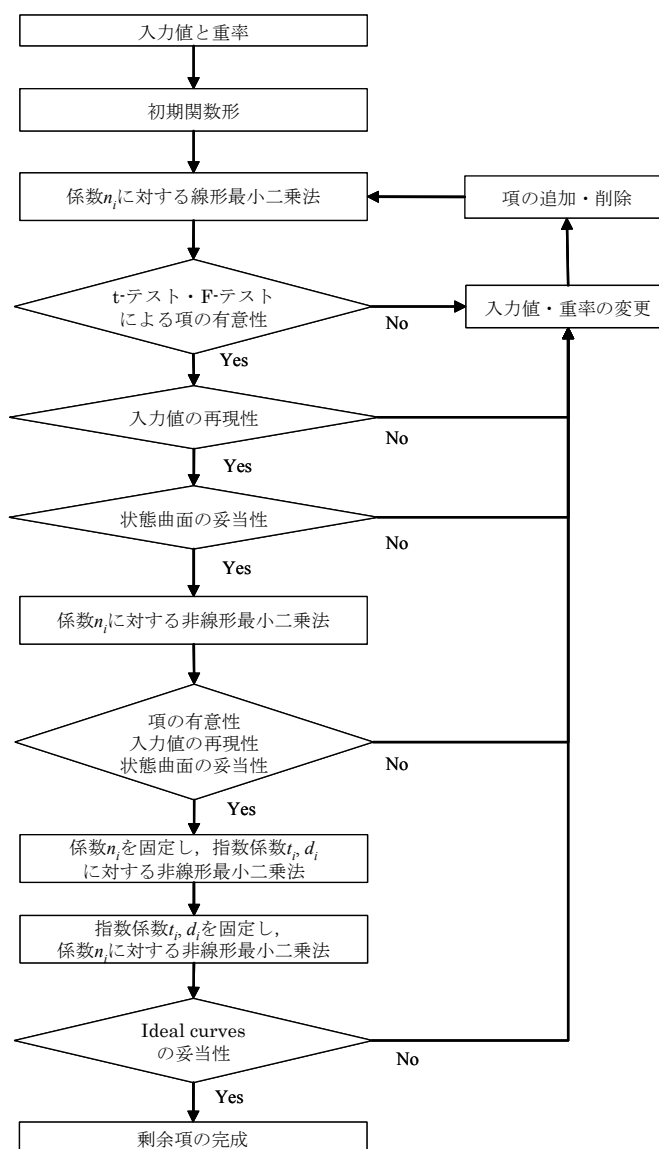


Fig. 3.2. 本研究による剰余項作成手順

### 3.4 線形最小二乗法

飽和蒸気圧相関式, 飽和蒸気密度相関式, 飽和液体密度相関式といった, 気液平衡性質における相関

式および低密度の気相域に対するvirial状態方程式の係数は線形の最小二乗法により作成することができる。そこでまず、一般的に線形の最小二乗法を行う場合について述べる。 $\mathbf{x}$ を独立変数 $x_i$ のベクトル、 $\mathbf{n}$ を係数 $n_i$ のベクトルとし、相関の目的としている値を $y$ とする。このとき相関すべき値と、変数 $\mathbf{x}$ 、係数 $\mathbf{n}$ を用いて計算した値との残差を $\zeta(\mathbf{x}, y, \mathbf{n})$ で表し、残差平方和 $\chi^2$ を式(3.6)によって表す。ここで $M$ は全データ数であり、下付きの $m$ は $m$ 番目のデータを表す。 $w_m$ は各データの重率である。

$$\chi^2(\mathbf{n}) = \sum_{m=1}^M \frac{\zeta(\mathbf{x}_m, y_m, \mathbf{n})^2}{w_m^2} \quad (3.6)$$

ここで、最小二乗法は式(3.6)による残差平方和を最小にする方法であり、このための条件は全ての $n_i$ に対して式(3.7)が成り立つ必要がある。

$$\left( \frac{\partial \chi^2}{\partial n_i} \right)_{\mathbf{x}, y, n_j \neq n_i} = 0 \quad (3.7)$$

今 $\mathbf{n}$ と $y$ が線形関係にある場合、残差 $\zeta(\mathbf{x}, y, \mathbf{n})$ は式(3.8)のように記述できるから、式(3.6)による残差平方和は式(3.9)となる。

$$\zeta(\mathbf{x}, y, \mathbf{n}) = a_0(\mathbf{x}, y) - \sum_{i=1}^I n_i a_i(\mathbf{x}) \quad (3.8)$$

$$\chi^2(\mathbf{n}) = \sum_{m=1}^M \left( a_0(\mathbf{x}_m, y_m) - \sum_{i=1}^I n_i a_i(\mathbf{x}_m) \right)^2 \frac{1}{w_m^2} \quad (3.9)$$

ここで $I$ は $n_i$ の個数である。従って、式(3.7)の微分を行うと式(3.10)になる。

$$\left( \frac{\partial \chi^2}{\partial n_i} \right)_{\mathbf{x}, y, n_j \neq n_i} = \sum_{m=1}^M -2a_i(\mathbf{x}_m) \left( a_0(\mathbf{x}_m, y_m) - \sum_{j=1}^I n_j a_j(\mathbf{x}_m) \right) \frac{1}{w_m^2} \quad (3.10)$$

これらを展開していくと、結局式(3.7)が成り立つためには式(3.11)が成り立てばよいことになる。

$$A\mathbf{n} = \mathbf{q} \quad (3.11)$$

ここで $A$ 、 $\mathbf{q}$ の成分はそれぞれ式(3.12)、(3.13)によって表すことができる。

$$a_{ij} = \sum_{m=1}^M \left( \frac{a_i(\mathbf{x}_m) a_j(\mathbf{x}_m)}{w_m^2} \right) \quad (3.12)$$

$$q_i = \sum_{m=1}^M \left( \frac{a_i(\mathbf{x}_m) a_0(\mathbf{x}_m, y_m)}{w_m^2} \right) \quad (3.13)$$

従って、式(3.11)を計算することで、係数 $n_i$ を成分とするベクトル $\mathbf{n}$ を求めることができる。また、行列 $A$ の逆行列 $A^{-1}$ における対角成分は、係数 $n_i$ の分散を表す。

以上のような一般論を飽和蒸気圧相関式の場合に当てはめると、決定すべき係数を $n_i$ として飽和蒸気圧相関式の一般形は式(3.14)のよう書けるから、式(3.14)に対する $a_0$ 、 $a_i$ は式(3.15)のよう書ける。

$$\ln(P/P_c) = (T_c/T) \sum_{i=1}^I n_i (1-T/T_c)^i \quad (3.14)$$

$$a_0 = \ln(P/P_c)(T/T_c), \quad a_i = (1-T/T_c)^i \quad (3.15)$$

また、飽和蒸気密度ならびに飽和液体密度の場合には、相関式の一般形は式(3.16)のように記述できるので、 $a_0, a_i$ は式(3.17)のようになる。ただし $\rho$ は $\rho^V$ または $\rho^L$ である。

$$\ln(\rho/\rho_c) = \sum_{i=1}^I n_i (1-T/T_c)^i \quad (3.16)$$

$$a_0 = \ln(\rho/\rho_c), \quad a_i = (1-T/T_c)^i \quad (3.17)$$

virial 状態方程式に対しては、Miyamoto and Watanabe [17-19]によって、プロパン、ノルマルブタン、イソブタンといった天然ガス成分に適用され、良好な成果を得ている Zhang et al. [67]による式形を用いて作成した。式形を式(3.18)に示す。

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + [D_1 + D_2 T_r^{-1} + D_3 \exp(T_r^{-1})] \rho + [D_4 + D_5 T_r^{-5} + D_6 T_r^{-12}] \rho^2 + D_7 T_r^{-2.25} \rho^3 \quad (3.18)$$

virial状態方程式における係数も飽和における相関式同様、線形の最小二乗法により決定することができる。 $a_0, a_i$ は式(3.19), (3.20)のように書ける。

$$a_0 = \frac{P}{\rho RT} \quad (3.19)$$

$$a_1 = b_1 \rho, \quad a_2 = b_2 T_r^{-1} \rho, \quad a_3 = b_3 \exp(T_r^{-1}) \rho, \quad a_4 = c_1 \rho^2, \quad a_5 = c_2 T_r^{-1} \rho^2, \quad \text{and} \\ a_6 = c_3 T_r^{-12} \rho^2, \quad a_7 = d_1 T_r^{-2.25} \rho^3 \quad (3.20)$$

### 3.5 非線形最小二乗法

Helmholtz関数型の状態方程式を作成する場合には、式(3.1)に示す剰余項の関数形および係数を求めるため線形・非線形の最小二乗法を用いなければならない。Table 3.1にHelmholtz関数型状態方程式から求められる物性に対する残差平方和を示す。Table 3.1に示した係数 $n_i$ に対して線形関係にある物性に対しては、3.4節に記した式(3.12)および式(3.13)に示した $a_0, a_i$ を算出することができる。しかしながら、非線形の関係にある物性に対しては、非線形の最小二乗法を適用する必要がある。非線形最小二乗法については種々の方法があるが、本研究では最も一般的なガウス・ニュートン法による非線形最小二乗法を行った。また、初期値には線形の最小二乗法で得られた値を用いている。

#### 3.5.1 ガウス・ニュートン法

状態方程式における非線形最小二乗法の作成方法を論じる前に、まずガウス・ニュートン法についての一般的な説明を行う[68]。決定したい係数を $\mathbf{n}$ 、その初期値を $\mathbf{n}_0$ として、合わせたい関数を $y = f(\mathbf{x}, \mathbf{n})$ と表す。この関数を初期値の近くでテイラー展開し、1次までの項をとると以下の式が得られる。

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{n}) = f(\mathbf{x}, \mathbf{n}_0) + \sum \partial f(\mathbf{x}, \mathbf{n}_0) / \partial n_i \Delta n_i \quad (3.21)$$

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \Delta\mathbf{n} \quad (3.22)$$

今、残差平方和 $\chi^2$ を式(3.23)で表すと、これを最小にするためには式(3.24)を満たせば良い。このとき、 $\Delta\mathbf{n}$ は式(3.25)により求めることが出来る。

$$\chi^2 = \sum (y_m - f(\mathbf{x}_m, \mathbf{n}))^2 w_m^{-2} \quad (3.23)$$

$$\partial\chi^2 / \partial n_i = 0 \quad (3.24)$$

$$\Delta\mathbf{n} = (J^T W J)^{-1} J^T W \Delta\mathbf{E} \quad (3.25)$$

ここで、式(3.25)中の $J$ 、 $W$ 、 $\Delta\mathbf{E}$ は以下の式(3.26)-(3.28)によって表される。

$$J = \begin{bmatrix} \partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{n}_0) / \partial n_1 & \partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{n}_0) / \partial n_2 & \dots & \partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{n}_0) / \partial n_I \\ \partial f(\mathbf{x}_2, \mathbf{n}_0) / \partial n_1 & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \partial f(\mathbf{x}_m, \mathbf{n}_0) / \partial n_1 & \dots & \dots & \partial f(\mathbf{x}_m, \mathbf{n}_0) / \partial n_I \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

$$W = \begin{bmatrix} w_1^{-2} & & & 0 \\ & w_2^{-2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & w_m^{-2} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

$$\Delta\mathbf{E} = \begin{bmatrix} y_1 - f(\mathbf{x}_1, \mathbf{n}_0) \\ y_2 - f(\mathbf{x}_2, \mathbf{n}_0) \\ \vdots \\ y_m - f(\mathbf{x}_m, \mathbf{n}_0) \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

以上の方法がガウス・ニュートン法である。すなわち、ガウス・ニュートン法では、適当な係数の初期値を出発点として、その近くで関数をテイラー展開し、係数の変化分に関して線形な方程式に変換してから、その方程式を解くことによって、係数の修正値を計算する。しかし、この修正値はテイラー展開の高次導関数を無視しているため、厳密には正しくない。そこで、ここで得られた修正値を初期値に加え、新たな推定値としてもう一度同じ操作を繰り返すことによって逐次正しい値に近づけていく反復解法で最適解を求める。

**Table 3.1.** 純物質流体における Helmholtz 関数型状態方程式作成時の各物性に対する残差平方和

関連データ	関係式
-------	-----



係数 $n_i$ に対して線形関係

圧力	$\chi_1^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{P - \rho RT}{\rho^2 RT} - \rho_c^{-1} \phi_\delta^r \right]_m^2 w_m^{-2}$
定積比熱	$\chi_2^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{C_V}{R} + \tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) \right]_m^2 w_m^{-2}$
第2 virial 係数	$\chi_3^2 = \sum_{m=1}^M \left[ B \rho_c - \phi_\delta^r(\tau, \delta \rightarrow 0) \right]_m^2 w_m^{-2}$
飽和蒸気圧と飽和液体密度	$\chi_4^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{P_s - \rho^L RT}{(\rho^L)^2 RT} - \rho_c^{-1} \phi_\delta^r(\tau, \delta^L) \right]_m^2 w_m^{-2}$
飽和蒸気圧と飽和蒸気密度	$\chi_5^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{P_s - \rho^V RT}{(\rho^V)^2 RT} - \rho_c^{-1} \phi_\delta^r(\tau, \delta^V) \right]_m^2 w_m^{-2}$
気液平衡 Maxwell の関係式	$\chi_6^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{P_s}{RT} \left( \frac{1}{\rho^V} - \frac{1}{\rho^L} \right) - \ln \left( \frac{\delta^L}{\delta^V} \right) - \phi^r(\tau, \delta^L) + \phi^r(\tau, \delta^V) \right]_m^2 w_m^{-2}$

係数 $n_i$ に対して非線形関係

定圧比熱	$\chi_7^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{C_P}{R} + \tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) - \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r} \right]_m^2 w_m^{-2}$
音速	$\chi_8^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{W^2}{R} - 1 - 2\delta \phi_\delta^r - \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r + \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r)} \right]_m^2 w_m^{-2}$

ただし  $\phi_\delta^r$ ,  $\phi_{\delta\delta}^r$ ,  $\phi_\tau^r$ ,  $\phi_{\tau\tau}^r$ ,  $\phi_{\delta\tau}^r$  は以下の微分を表すものとする。

$$\phi_\delta^r = \left( \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} \right)_\tau, \quad \phi_{\delta\delta}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2} \right)_\tau, \quad \phi_\tau^r = \left( \frac{\partial \phi^r}{\partial \tau} \right)_\delta, \quad \phi_{\tau\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau^2} \right)_\delta, \quad \phi_{\delta\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau \partial \delta} \right)$$

### 3.5.2 Helmholtz 関数型状態方程式への適用

このようなガウス・ニュートン法による非線形最小二乗法を用いて、Helmholtz関数型状態方程式における剰余項 $\phi^r$ 中の係数 $n_i$ を決定する場合には、相関を行いたい物性を係数 $n_i$ で微分する必要がある。従って、本研究で考慮した物性では、定圧比熱 $C_P$ のデータが係数 $n_i$ と非線形の関係になるので、式(3.29)により微分量を計算し、非線形の最小二乗法プログラムに組み込むことになる。異なる物性に対して同時に非線形の最小二乗法を行う場合には、係数 $n_i$ と線形関係にある物性に対しても同時に非線形の最小二乗法で相関を行わなければならない。例えば、圧力 $P$ は線形関係にある物性であるが、係数 $n_i$ で微分を行い、非線形関係にある物性と同様の方法によって相関を行う。しかしながら、線形関係にある物性の場合、係数 $n_i$ での微分は結果的に線形の最小二乗法の場合と同様の行列計算を行うことになる。また、関数形構築の際に指数係数 $t_i$ ,  $d_i$ を非線形の最小二乗法によって決定するためには、係数 $n_i$ 同様、式(3.30), 式(3.31)に示すような $t_i$ ,  $d_i$ による微分が必要となる。

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \frac{C_P(\tau, \delta)}{R} \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r} \right] \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t_i} \left[ \frac{C_p(\tau, \delta)}{R} \right] = \frac{\partial}{\partial t_i} \left[ -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_{\delta}^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r} \right] \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial d_i} \left[ \frac{C_p(\tau, \delta)}{R} \right] = \frac{\partial}{\partial d_i} \left[ -\tau^2 (\phi_{\tau\tau}^0 + \phi_{\tau\tau}^r) + \frac{(1 + \delta\phi_{\delta}^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\phi_{\delta}^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r} \right] \quad (3.30)$$

ここで  $\phi_{\delta}^r = \left( \frac{\partial \phi^r}{\partial \delta} \right)_{\tau}$ ,  $\phi_{\delta\delta}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau}$ ,  $\phi_{\tau}^r = \left( \frac{\partial \phi^r}{\partial \tau} \right)_{\delta}$ ,  $\phi_{\tau\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta}$ ,  $\phi_{\delta\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial \tau \partial \delta} \right)$  である.

一方, 理想項  $\phi^0$  は, 式(3.31)によって表される. 理想項  $\phi^0$  は理想気体の定圧比熱  $C_p^0$  のデータに合わせて係数  $f_i, g_i$  を決定するが, このとき  $f_i, g_i$  は  $C_p^0$  と非線形の関係にあるため, 非線形の最小二乗法を用いて係数を決定した.

$$\phi^0(\tau, \delta) = \ln(\delta) + f_1 + f_2\tau + f_3 \ln(\tau) + \sum f_i \ln\{1 - \exp(-g_i\tau)\} \quad (3.31)$$

混合流体に対して Helmholtz 関数型により実測値を相関する場合には非線形の最小二乗法を用いた. 非線形最小二乗法の方法はガウス・ニュートン法を用いた. 従って, 相関時には式(3.29)のように, 決定したい係数による, 相関対象の物性の微分計算を必要とする. 混合流体では相平衡時には気液の成分  $i$  におけるフガシティーが等しくなることから, 相平衡における相関には式(3.32), (3.33)を用いた. 本研究ではさらに, 臨界点に対しても相関を行った. 臨界点の条件式より式(1.13), (1.14)を相関に加えた. 相関過程において, 臨界点付近における相平衡は実測値に合わせづらい傾向がうかがえた. しかし, 臨界点の条件式を相関を加えることにより, 臨界点はもとより, 臨界点付近の相平衡においても相関の向上性が確認された. 混合流体に対する残差平方和を Table 3.2 に示す.

$$f_1^L(T, P, x) - f_1^V(T, P, y) = 0 \quad (3.32)$$

$$f_2^L(T, P, x) - f_2^V(T, P, y) = 0 \quad (3.33)$$

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v} \right]^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} = 0 \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} &= \left( \frac{\partial^3 a}{\partial x_1^3} \right)_{T,v} + \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \\ &\quad - \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial v} \right)_T / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^2 \right] \\ &\quad + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^3 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T,x_1} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^3 \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

本研究で対象とするメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の場合には, Type III の挙動を維持したまま実測値の相関を行わなければならないという困難さがある. そこで, 実測値の相関はもとより挙動の確認も重要となる. 本研究では, 相関を行った後, すぐに相平衡および臨界曲線の挙動を確認するという手順を繰り返し行った. 混合流体の場合には, 成分  $i$  のフガシティーおよび臨界曲線の条件式自体, 状態方程式から計算を行う場合にはかなりの煩雑さを要する. さらに, 実際に相平衡点ならびに臨界点を状態方程式から求める場合には, 条件式を計算した上で, その条件式を満たす解を見つけるようなアルゴリズムを構成することが非常に重要となる. 特に, 気液液 3 相平衡や臨界曲線の発散といった特異な現

象が現れる場合には、相平衡計算ならびに臨界曲線計算に特別な工夫が必要となる。以下に相平衡の計算ならびに臨界曲線の計算方法について述べる。

**Table 3.2.** 混合流体における Helmholtz 関数型状態方程式作成時の各物性に対する残差平方和

相関データ	関係式
圧力	$\chi_1^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{P - \rho RT}{\rho^2 RT} - \rho_c^{-1} \phi_\delta^r \right]_m^2 w_m^{-2}$
定積比熱	$\chi_2^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{C_V}{R} - \frac{C_V^0}{R} + \tau^2 \phi_{\tau\tau}^r \right]_m^2 w_m^{-2}$
定圧比熱	$\chi_3^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{C_P}{R} - \frac{C_V}{R} - \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta \phi_\delta^r + \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r} \right]_m^2 w_m^{-2}$
音速	$\chi_4^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \frac{W^2}{R} - 1 - 2\delta \phi_\delta^r - \delta^2 \phi_{\delta\delta}^r + \frac{(1 + \delta \phi_\delta^r - \delta \tau \phi_{\delta\tau}^r)^2}{(C_V / R)} \right]_m^2 w_m^{-2}$
気液平衡	$\chi_5^2 = \sum_{m=1}^M [f_1^L(T, P, x) - f_1^V(T, P, y)]_m^2 w_m^{-2} \quad \text{と}$
	$\chi_6^2 = \sum_{m=1}^M [f_2^L(T, P, x) - f_2^V(T, P, y)]_m^2 w_m^{-2}$
臨界点	$\chi_7^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \left( \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} \right)_{T,y} + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,y}^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \right]_m^2 w_m^{-2} \quad \text{と}$
	$\chi_8^2 = \sum_{m=1}^M \left[ \begin{aligned} & \left( \frac{\partial^3 a}{\partial x_1^3} \right)_{T,y} + \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} \right)_{T,y} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \\ & - \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,y}^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial v} \right)_T / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^2 \right] \\ & + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,y}^3 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T,x_1} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^3 \right] \end{aligned} \right]_m^2 w_m^{-2}$

ただし  $\phi_\delta^r$ ,  $\phi_{\delta\delta}^r$ ,  $\phi_\tau^r$ ,  $\phi_{\tau\tau}^r$ ,  $\phi_{\delta\tau}^r$  は以下の微分を表すものとする。

$$\phi_\delta^r = \left( \frac{\partial \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_1}, \quad \phi_{\delta\delta}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, x_1}, \quad \phi_\tau^r = \left( \frac{\partial \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta, x_1}, \quad \phi_{\tau\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, x_1}, \quad \phi_{\delta\tau}^r = \left( \frac{\partial^2 \phi_{\text{mix}}^r}{\partial \tau \partial \delta} \right)_{x_1}$$

### 3.6 相平衡の計算

#### 3.6.1 一般的な相平衡計算

2 成分系において系が気液の平衡状態にあるとき、成分  $i$  のフガシティーが気側  $f_i^V$  と液側  $f_i^L$  で等し

いことから、式(3.34), (3.35)が成り立っている。ここで上付きの“L”は液相を“V”は気相を表す。また下付きの“1”は第1成分, “2”は第2成分を表す。気液平衡を論じる際には、通常  $x$  を液相のモル組成,  $y$  を気相のモル組成として表す。

$$f_1^L(T, P, x) = f_1^V(T, P, y) \quad (3.34)$$

$$f_2^L(T, P, x) = f_2^V(T, P, y) \quad (3.35)$$

2成分系では、気液平衡は温度  $T$  と圧力  $P$  を指定すると、Gibbs の相律より液相のモル組成  $x$  と気相のモル組成  $y$  を決定でき、これによって系の全ての物性を決定することができる。気液平衡の一般的な算出方法[46]を Fig. 3.3 に示す。この計算では、組成の初期値に最適な値を用いることが計算収束の際の重要な条件になる。Type I に分類される系に対しては、Fig. 3.3 に示した方法で計算することができる。しかし、Type III に分類されるような、気液液3相平衡が出現するような系に対しては、ある温度・圧力で3相平衡状態になったり、気液または液液の2つの相平衡状態が計算できたりと初期値の推定が非常に困難である。そこで本研究では Michelsen [40]の安定性解析を用いた気液平衡計算方法を採用した。

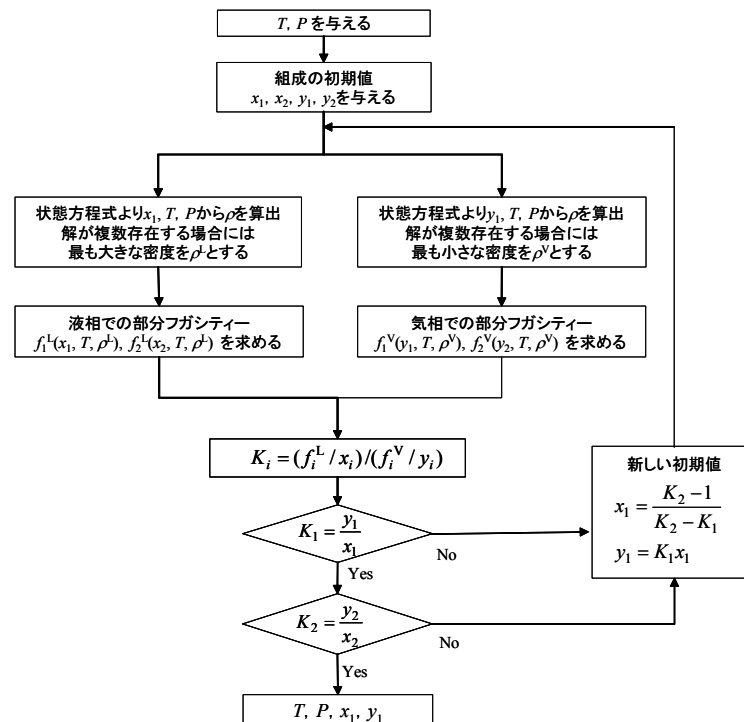


Fig. 3.3. 2成分系混合流体の気液平衡算出方法[46]

### 3.6.2 安定性解析を用いた相平衡計算

Michelsen [40]は混合による Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta g$  による相分離の判定基準を提案した。これが安定性解析である。  $\Delta g$  は式(3.36)によって求めることができる。安定性解析は  $\Delta g$  を  $x$  に対してプロット

し、共通接線が引けるかどうかで相の安定性を判断する。これは Gibbs の接平面基準と称される。共通接線が引けた場合には、接点の間の組成に対しては不安定となり、それぞれの接点の組成に相分離する。3 点で接する場合には、3 相平衡になる。2 成分系では 3 相平衡以上相分離することはないが、2 成分系以上の多成分系において、多点で接する場合には多相平衡になる。例として Fig. 3.4 にメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した(a)310 K の相平衡図と(b)温度 310 K, 圧力 2, 5, 15 MPa における混合による Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta g$  を示す。Fig. 3.4(a)の 310 K における相平衡図より、圧力が 2 MPa, 15 MPa のときには、相平衡が起こらない。従って Fig. 3.4(b)に示すように  $\Delta g$  の曲線において共通接線を引くことができない。しかし、5 MPa では気液の相平衡が起こる。このとき Fig. 3.4(b)に示したように 5 MPa では  $A_g$ ,  $B_g$  を接点として共通接線を引くことができる。5 MPa では液相の組成  $A_g$  と気相の組成  $B_g$  で相平衡状態となるが、これらの組成は Fig. 3.4(a)でそれぞれ A と B に対応する。続いて 3 相平衡が現れる場合について考察する。Fig. 3.5 はメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した(a)200 K の相平衡図と(b)拡大図である。200 K では 4.898 MPa で 3 相平衡が起こる。Fig. 3.5 中に、4.0, 4.898, 5.0, 6.0 MPa における相平衡点を A から K によって示した。そして Fig. 3.6 にメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した 200 K の混合による Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta g$  を(a)4.0 MPa, (b)4.898 MPa, (c)5.0 MPa, (d)6.0 MPa において示す。Fig. 3.4 同様に、Fig. 3.5 の A から K の組成は、それぞれ Fig. 3.6 中の  $A_g$  から  $K_g$  の組成に対応する。4.0 MPa のときには、気液平衡が起こる。従って、Fig. 3.6(a)では一本の共通接線が引けている。しかし 3 相平衡圧力である 4.898 MPa では、Fig. 3.6(b)から分かるように、共通接線は  $C_g, D_g, E_g$  の 3 点において  $\Delta g$  の曲線と接している。この 3 つの組成において気液液 3 相平衡状態となる。さらに 5.0 MPa では、Fig. 3.5 より組成 F, G による平衡と組成 H, I による 2 つの相平衡が存在する。従って Fig. 3.6(c)では  $F_g$  と  $G_g$  を接点とする共通接線と  $H_g$  と  $I_g$  を接点とする共通接線の 2 本の共通接線が引ける。どちらの相平衡が起こるかは、仕込みモル組成によって決定され、仕込みモル組成が F と G の間であれば、組成 F, G による液液相平衡が起こり、仕込みモル組成が H と I の間であれば、組成 H, I による気液平衡が起こる。最後に、6.0 MPa では組成 J, K による液液平衡が起こる。Fig. 3.6(d)では共通接線が 1 本引けることになる。このとき  $\Delta g$  は全てが液側より計算された曲線となっている。安定性解析を利用した 2 成分系混合流体の計算方法を Fig. 3.7 に示す。

$$\frac{\Delta g}{RT} = x_1 \left( \ln \frac{f_1}{x_1 P} - \ln \frac{f_1^{(l)}}{P} + \ln x_1 \right) + x_2 \left( \ln \frac{f_2}{x_2 P} - \ln \frac{f_2^{(l)}}{P} + \ln x_2 \right) \quad (3.36)$$

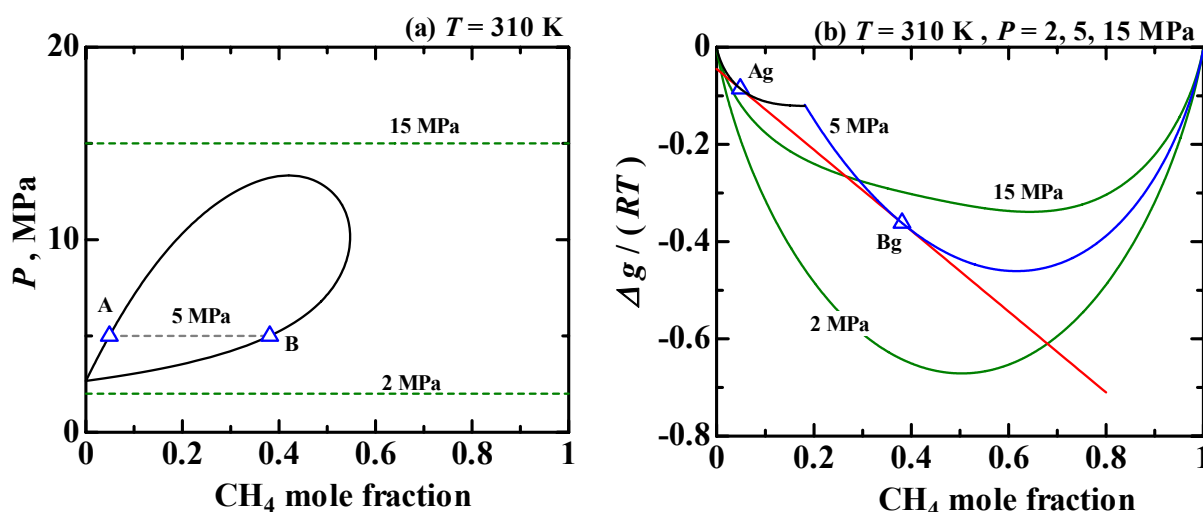


Fig. 3.4. メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した(a)310 K の相平衡図と(b)温度 310 K, 圧力 2, 5, 15 MPa における混合による Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta g$

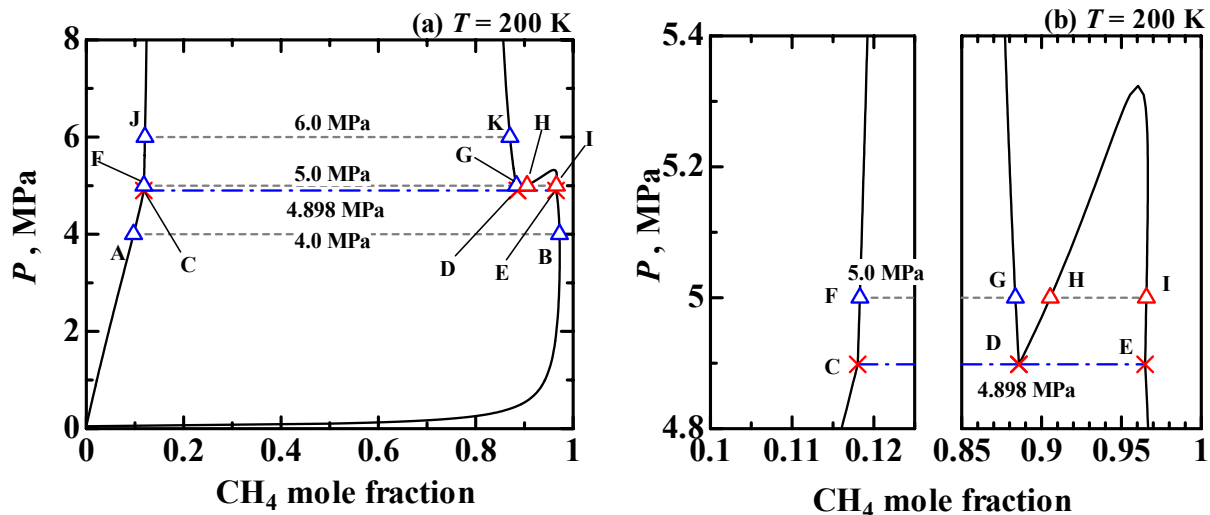


Fig. 3.5. メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した(a)200 K の相平衡図と(b)拡大図

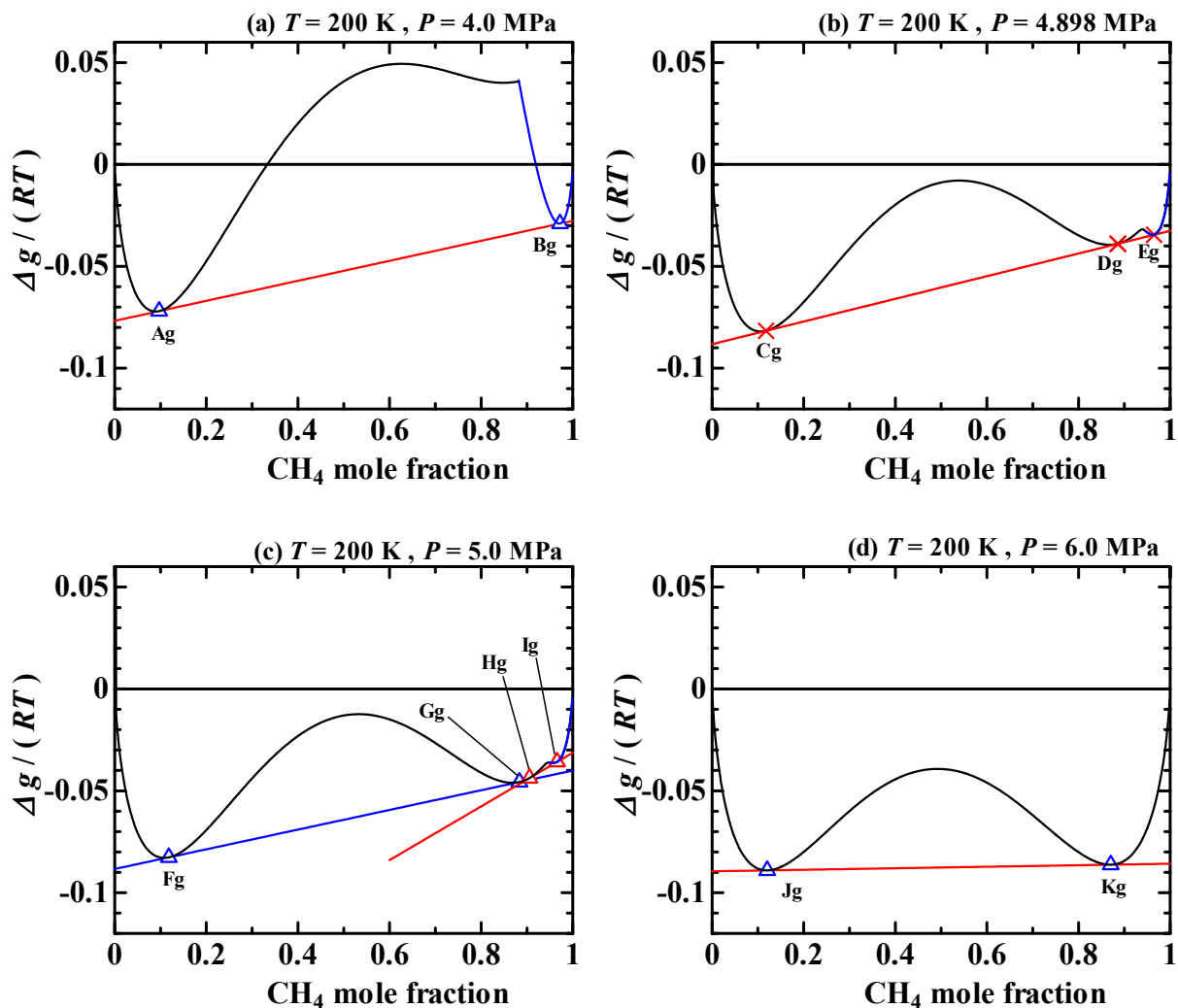


Fig. 3.6. メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の本状態方程式から計算した 200 K の Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta g$  (a)4.0 MPa, (b)4.898 MPa, (c)5.0MPa, (d)6.0 MPa

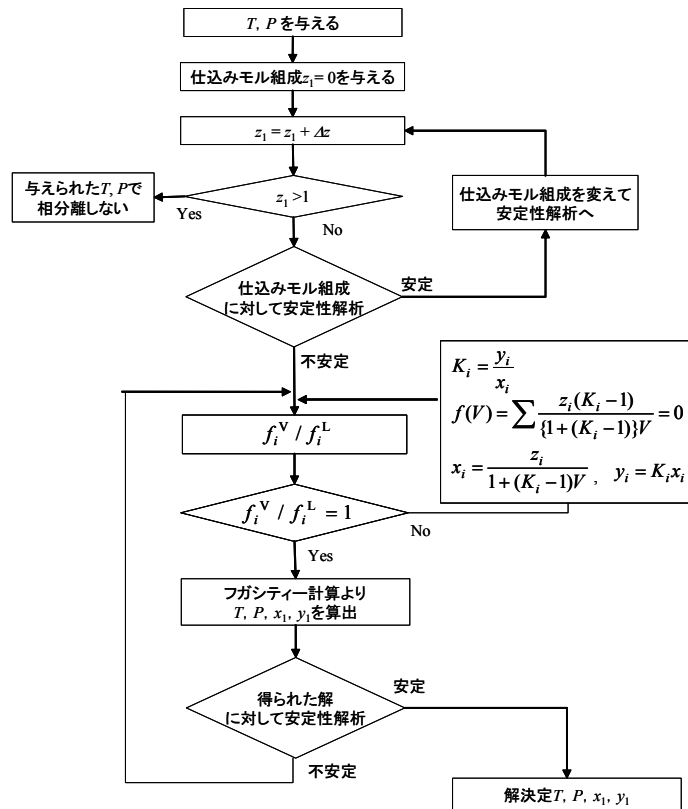


Fig. 3.7. 安定性解析を利用した2成分系混合流体の相平衡算出方法

ここでFig. 3.7に示した安定性解析を利用した2成分系混合流体の相平衡算出方法について述べる。まず相平衡計算を行いたい温度 $T$ ・圧力 $P$ を与える。この温度・圧力に対し仕込みモル組成 $z_1$ を与える。この $(T, P, z_1)$ の状態が安定か不安定かを調べる操作が安定性解析である。安定か不安定かはFig. 3.6に示したGibbsの接平面基準にもとづいている。仕込みモル組成 $z_1$ において接線を引き、この接線がGibbs自由エネルギー変化 $\Delta g$ の曲線と交わるときには不安定であり、交わらない場合には安定となることで、その安定性を判断する。与えた仕込みモル組成 $z_1$ で安定であれば、次の仕込みモル組成を与え、再び安定性解析を始める。 $z_1$ をモル組成0から安定性解析を始めて、モル組成1まで安定であり続けるならば、与えた温度・圧力では相分離は起こらないことを意味する。ある $z_1$ での接線がGibbs自由エネルギー変化 $\Delta g$ の曲線と交わり、不安定と判断されると、この交わった点近傍の組成は仕込みモル組成 $z_1$ と共通接線が引けることから、これらを初期値として成分 $i$ のフガシティーによる相平衡条件を用いた相平衡計算に移る。この相平衡計算により、計算結果 $(T, P, x_1, y_1)$ を得るが、この計算結果に対して再び安定性解析を行う。この結果安定であれば相平衡解 $(T, P, x_1, y_1)$ を得るが、不安定と判断されれば、再び接平面基準から得られた初期値によって相平衡計算を行う。このようにすると真の相平衡解 $(T, P, x_1, y_1)$ を得るが、その後、解の組成 $(x_1, y_1)$ において大きい値の方のモル組成から再び仕込みモル組成が1になるまで安定性解析を行う必要がある。これは、与えられた温度・圧力でさらに相平衡が起こらないかを確認する必要があるためである。つまりFig. 3.6(c)の場合に相当し、まず始めにFg-Ggの相平衡解を得るが、さらにモル組成Ggからモル組成1まで安定解析を行うことでHg-Igの相平衡を見つけることができる。気液液3相平衡は、温度を指定するとGibbsの相律より圧力および3つの組成が一義的に決定される。この圧力のときには、Fig. 3.6(c)においてモル組成GgとHgが一致する場合であるので、本研究では、2分法によってこの一致する組成を求めることで3相平衡圧力を算出した。

### 3.7 臨界曲線の計算

#### 3.7.1 ニュートン・ラプソン法による計算

2成分系混合流体の臨界点条件は式(1.11), (1.12)によって与えられ, 独立変数を温度  $T$ , 密度  $\rho$  あるいは比体積  $v$  である Helmholtz 自由エネルギーに変換すると式(1.13), (1.14)になる. 臨界曲線の計算はニュートン法の1つであるニュートン・ラプソン法を用いることによって, 指定した組成に対し, 式(1.13), (1.14)を満たす温度・圧力を算出することができる. Fig. 3.8 に臨界曲線算出方法を示す. Fig. 3.8 中の  $\Delta T$ ,  $\Delta \rho$  は, 式(3.37), (3.38)に示すように臨界点の条件を  $\alpha$ ,  $\beta$  とすると, 式(3.39), (3.40)に示される式によって計算される. ここで下付の " $\rho$ " は密度  $\rho$  による微分を表し, 下付の " $T$ " は温度  $T$  による微分を表すものとする.

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (1.11)$$

$$\left( \frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (1.12)$$

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] = 0 \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3} \right)_{T,P} = & \left( \frac{\partial^3 a}{\partial x_1^3} \right)_{T,v} + \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \\ & - \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial v} \right)_T / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^2 \right] \\ & + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^3 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T,x_1} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^3 \right] = 0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\alpha = \left( \frac{\partial^2 a}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \beta = & \left( \frac{\partial^3 a}{\partial x_1^3} \right)_{T,v} + \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1} \right] \\ & - \left[ 3 \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial v} \right)_T / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^2 \right] \\ & + \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_{T,v}^3 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T,x_1} / \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,x_1}^3 \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\Delta T = \frac{-\alpha_\rho \beta + \beta_\rho \alpha}{\alpha_\rho \beta_T - \alpha_\rho \beta_T} \quad (3.39)$$

$$\Delta \rho = \frac{-\alpha \beta_T + \beta \alpha_T}{\alpha_\rho \beta_T - \beta_\rho \alpha_T} \quad (3.40)$$



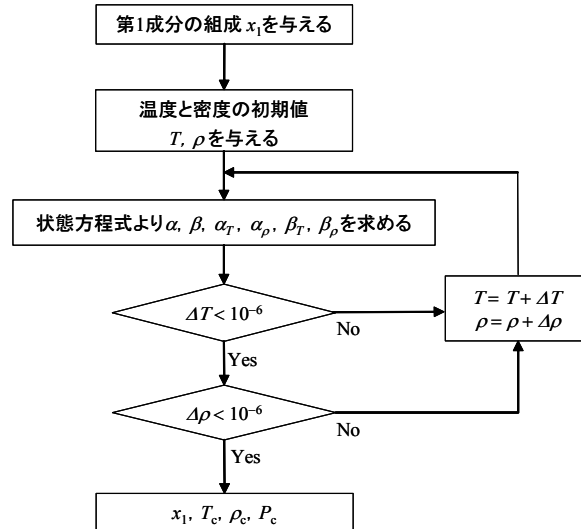


Fig. 3.8. ニュートン・ラフソン法による臨界曲線計算方法

Fig. 3.8 の計算方法では温度と密度の初期値が重要な役割を担う。Type I のような単純な系に対しては初期値の推定が比較的容易であるが、Type III のような臨界曲線が発散するような系では、同一組成に対して気液と液液の2つの臨界点が存在したり、あるいは特定の組成では臨界点が存在しない場合があるために、初期値の推定が非常に困難である。そこで本研究では、このような複雑な系に対しても計算を行うことができる Heidemann and Khalil [41]の方法を用いた。Heidemann and Khalil 法は、臨界点は安定限界上の安定点であるとして求める方法であり、以下に詳細を述べる。

### 3.7.2 Heidemann and Khalil 法による計算

臨界点は安定限界上の安定点であるために、均一相の安定条件から考える。ある相I ( $T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0}$ )を試行点とし、これが等温変化により新しい状態II ( $T_0, V, n_1, n_2, \dots, n_N$ )になったとすると、相IIは式(3.41)を満たすとき安定であると言える。

$$\left[ A - A_0 + P_0(V - V_0) - \sum_{i=1}^N \mu_{i0}(n_i - n_{i0}) \right]_{T_0} > 0 \quad (3.41)$$

ここで、 $\mu_{i0}$ は化学ポテンシャル、 $A - A_0$ は変化した状態間におけるHelmholtz自由エネルギーの差である。第2の条件として非等温変化に対して以下の条件を満足しなければならない。

$$\left[ A - A_0 + S_0(T - T_0) \right]_{V_0, n_{j0}} > 0 \quad (3.42)$$

この条件式(3.42)は定積比熱が正である限り満足される。式(3.41), (3.42)が満たされないとき、相は2つあるいはそれ以上の相に分離することによって、より低い内部エネルギーをとるような変化を起こす。しかしながら、以下のような変化

$$\Delta V = k V_0 \quad (3.43)$$

$$n = k n_{i0} \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (3.44)$$

では、圧力、化学ポテンシャルは一定であるために相変化としてみなされない。従って、

$$\Delta V = 0 \quad (3.45)$$

と設定できる. このとき式(3.41)は,

$$\left[ A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_{i0} \Delta n_i \right]_{T_0, V_0} > 0 \quad (3.46)$$

と変形することができる. ここで, Helmholtz 自由エネルギーを試行点のまわりで Taylor 展開すると,

$$\begin{aligned} \left[ A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_{i0} \Delta n_i \right]_{T_0, V_0} &= \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i \left( \frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \\ &\quad + \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i \left( \frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + O(\Delta n^4) \end{aligned} \quad (3.47)$$

となる. 任意の  $\Delta \mathbf{n}$  に対して式(3.47)が正であるとき, 試行点は安定である. この試行点が安定限界上に存在するための必要条件は,

$$q_{ij} = \left( \frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \quad (3.48)$$

の要素を持つ行列  $Q$  に対し, 式(3.49)を満たすベクトル  $\Delta \mathbf{n}$  が存在することである.

$$Q \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (3.49)$$

$$\Delta \mathbf{n} = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T \quad (3.50)$$

あるいは,  $Q$  の行列式が 0 になることである.

$$\det Q = 0 \quad (3.51)$$

安定限界上の全ての点では, 式(3.49), (3.50)を満足しなければならない. そしてさらに, 臨界点では式(3.50)を満たすベクトル  $\Delta \mathbf{n}$  において, 式(3.52)に示すように, 式(3.47)の右辺第 2 項が 0 になる必要がある.

$$C = \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i \left( \frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (3.52)$$

式(3.49), (3.50), (3.52)は, 臨界点の直接的な計算手法である. この手法は, Gibbs自由エネルギーを用いた場合の 2 つの行列式(1.9), (1.10)がゼロになるのとは型が異なるが, 結果は一致する. この場合, 臨界点に対する 2 つの条件は, 式(3.49)および(3.52)であり, 式(3.52)中の  $\Delta n_i$  は式(3.50)より得られる.

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{n-1}} \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} & \vdots \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.9)$$

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_1} & \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{n-1}} \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} & \vdots \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.10)$$

以上の方法を，状態方程式から熱力学関係式より計算によって求める場合，式(3.48), (3.52)における Helmholtz 自由エネルギー  $A$  に関する微分は，成分  $i$  のフガシティーを用いて式(3.53) (3.54)のように書くことができる。

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) \quad (3.53)$$

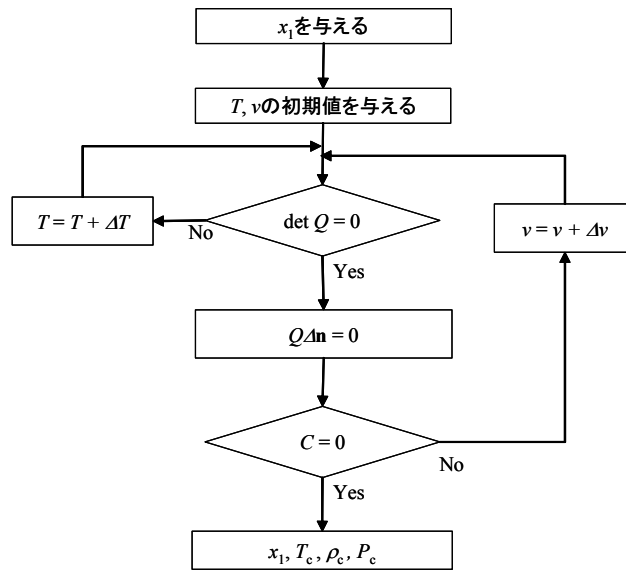
$$\left( \frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left( \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) \quad (3.54)$$

微分計算においては以下を利用することで計算量を減らすことが出来る。

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) = \left( \frac{\partial \ln f_j}{\partial n_i} \right) \quad (3.55)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) = \left( \frac{\partial^2 \ln f_j}{\partial n_k \partial n_i} \right) = \left( \frac{\partial^2 \ln f_k}{\partial n_i \partial n_j} \right) \quad (3.56)$$

以上が Heidemann and Khalil 法である。Fig. 3.9 に Heidemann and Khalil 法のフローチャートを示す。しかし，実際に計算を行うと，この方法では準安定の状態であっても算出してしまふ。そのため本研究では算出した結果に安定性解析を用いることで算出された状態の安定性を判断し，これによって本当に安定である臨界点のみを算出した。



**Fig. 3.9.** Heidemann and Khalil 法を用いた本研究の臨界曲線算出方法

## 4 硫化水素の Helmholtz 関数型状態方程式

### 4.1 既存の実測値情報

硫化水素は天然ガス成分の1つであり、メタンとの混合系において特異な挙動を示すなど天然ガスの熱力学性質において重要な成分物質であるにも関わらず、その熱力学性質ほとんど明らかにされていない。その理由としては、天然ガスに含まれる硫化水素の成分量が他の炭化水素系成分と比べ少ないこと、また毒性や腐食性があり、測定が困難であることなどが挙げられる。硫化水素の物性研究において、特に注目すべきことは1983年に旧NBS（現NIST）のGoodwin [57]によって実測値情報がまとめられ、状態方程式が作成されたことである。本研究ではGoodwinによってまとめられた実測値情報をもとに、それ以降の実測値情報については大型データベースであるChemical Abstractsおよび主要Journalによって検索を行った。本研究では約1600点の実測値を収集し、収集した実測値の温度はITS90へと変換した。論文中で使用した温度は全てITS90に変換した値を用いている。Table 4.1に収集した硫化水素の実測値情報を示す。

#### 4.1.1 $P\rho T$ 実測値

Fig. 4.1に(a) $P$ - $T$ 線図および(b) $P$ - $\rho$ 線図上における硫化水素の $P\rho T$ 実測値分布を示す。硫化水素の $P\rho T$ 性質は1950年にReamer et al. [70]によって初めて気相域から液相域にかけての広範にわたる測定が行われた。その後Lewis and Fredericks [71]によって170 MPaまでという高压域まで、Rau and Mathia [72]によって760 Kという高温域までにおいて $P\rho T$ 実測値が測定された。Goodwin [57]は1983年に硫化水素の状態方程式を作成しているが、この文献においてStraty [73]の測定データも合わせて報告されており、状態方程式の作成に使用されている。そして2001年にはIhmels and Gmehling [76]によって液相域ならびに超臨界域において468点もの測定点が報告されている。これによって、より信頼性の高い状態方程式が作成できるようになった。以下に主要な実測値の概要を示す。

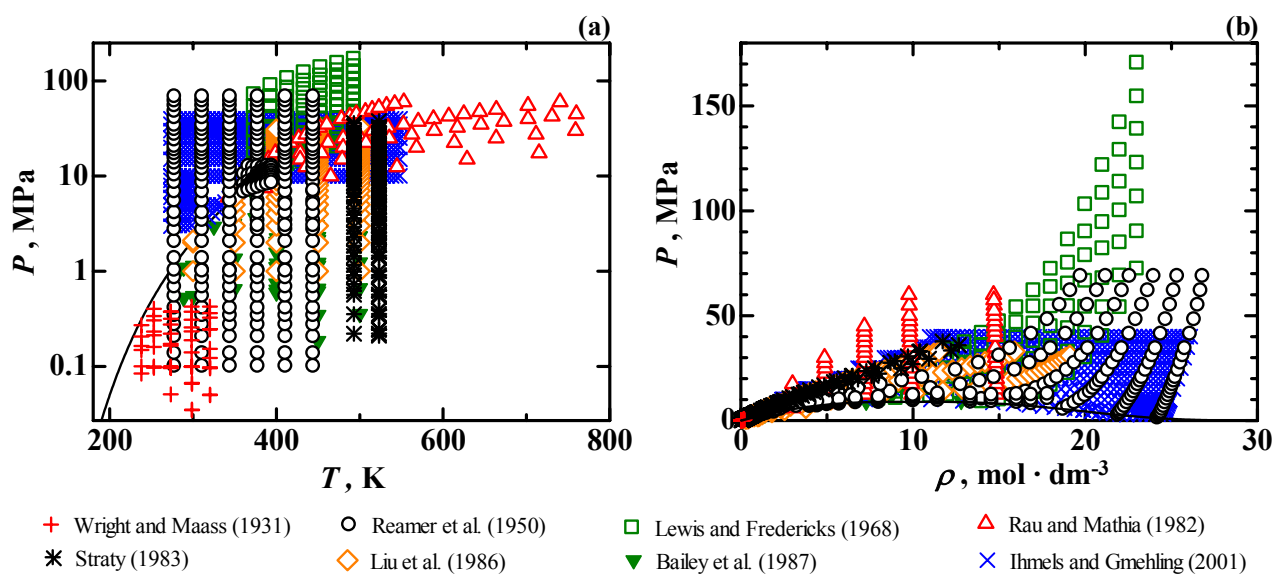


Fig. 4.1. (a) $P$ - $T$ 線図および(b) $P$ - $\rho$ 線図上における硫化水素の $P\rho T$ 実測値分布

Table 4.1. 硫化水素の実測値情報

Author <sup>a, b</sup>	Year	Property	No. of Data	<i>P</i>		$\rho$		<i>T</i>	
				Range (MPa)	$\delta P$ (kPa)	Range (mol·dm <sup>-3</sup> )	$\delta\rho$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	Range (K)	$\delta T$ (mK)
Wright and Maass [69]	1931	$P\rho T$	54	0.03-0.4	n.a.	0.01-0.2	n.a.	238-320	n.a.
Reamer et al. [70]	1950	$P\rho T$	275	0.1-69	0.05%	0.03-27	n.a.	278-444	n.a.
Lewis and Fredericks [71]	1968	$P\rho T$	106	9.1-171	0.25%	8.0-23	n.a.	373-493	500
Rau and Mathia [72]	1982	$P\rho T$	67	6.0-60	n.a.	3.0-15	n.a.	342-760	n.a.
Straty* [73]	1983	$P\rho T$	112	0.2-38	n.a.	0.05-13	n.a.	493-523	n.a.
Liu et al. [74]	1986	$P\rho T$	106	1.0-33	0.01%	0.24-19	1%	300-500	10
Bailey et al. [75]	1987	$P\rho T$	86	0.2-33	0.1%	0.05-19	1%	284-501	10
Ihmels and Gmehling* [76]	2001	$P\rho T$	468	2.8-40	6	2.4-26	0.3%	273-548	30
Cardoso [77]	1921	$P_S$	16	1.0-9.0	n.a.			273-373	n.a.
Klemenc and Bankowski [78]	1932	$P_S$	9	0.02-0.1	n.a.			188-213	n.a.
Giauque and Blue* [79]	1936	$P_S$	11	0.02-0.1	n.a.			188-213	n.a.
Reamer et al.* [70]	1950	$P_S$	21	1.2-9.0	0.05%			278-374	n.a.
Clark et al.# [80]	1951	$P_S$	8	0.02-0.14	n.a.			188-220	50
Bierlein and Kay [81]	1953	$P_S$	16	1.5-9.0	0.1%			286-374	20
Kay and Brice [82]	1953	$P_S$	9	1.4-8.9	n.a.			283-373	n.a.
Kay and Rambosek [83]	1953	$P_S$	31	1.0-8.9	0.7			272-373	n.a.
Reamer et al. [84]	1953	$P_S$	4	1.2-9.0	0.1%			278-373	20
Clarke and Glew* [85]	1970	$P_S$	26	0.04-2.3	0.03%			195-303	n.a.
Reamer et al. [70]	1950	$\rho^V$	16			0.6-10	n.a.	278-374	n.a.
Bierlein and Kay [81]	1953	$\rho^V$	16			0.8-10	0.5%	286-374	20
Kay and Rambosek [83]	1953	$\rho^V$	13			1.4-10	0.004	311-373	n.a.
Reamer et al. [84]	1953	$\rho^V$	4			0.6-10	0.25%	278-373	20
Clarke and Glew*, # [85]	1970	$\rho^V$	29			0.02-1.8	n.a.	193-323	n.a.
Klemenc and Bankowski* [78]	1932	$\rho^L$	12			27.9-29.0	n.a.	190-212	n.a.
Baxter et al. [86]	1934	$\rho^L$	7			20.0-27.5	n.a.	192-331	n.a.
Reamer et al.* [70]	1950	$\rho^L$	16			10.2-24.2	n.a.	278-374	n.a.
Bierlein and Kay [81]	1953	$\rho^L$	16			10.2-23.9	0.5 %	286-374	20
Kay and Rambosek [83]	1953	$\rho^L$	20			10.2-25.0	0.04	272-373	n.a.
Reamer et al. [84]	1953	$\rho^L$	4			10.2-24.2	0.25%	278-373	20
Clarke and Glew* [85]	1970	$\rho^L$	30			20.9-28.9	n.a.	193-323	n.a.
Cubitt et al. [87]	1987	$\rho^L$	18			25.1-28.7	n.a.	197-265	n.a.
Millar [88]	1923	$C_P$	5	0.1	n.a.			216-278	n.a.
Clusius and Frank [89]	1936	$C_P$	4					194-209	n.a.
Giauque and Blue* [79]	1936	$C_P$	6					189-211	n.a.
Swamy and Rao# [90]	1970	$C_P$	6					188-213	n.a.
Millar# [88]	1923	$C_V$	5	0.1	n.a.			216-278	n.a.
Swamy and Rao# [90]	1970	$C_V$	6					188-213	n.a.

<sup>a</sup> Data used as input data are denoted by \*.

<sup>b</sup> Calculated data are denoted by #.

#### A) Ihmels and Gmehling [76] (2001)の研究

Ihmels and Gmehling は振動管密度計により硫化水素の  $P\rho T$  性質を温度範囲 273-548 K, 圧力範囲 2.8-40 MPa の領域において測定した。また, 硫化水素以外にもトルエン, 二酸化炭素, 硫化カルボニルの  $P\rho T$  性質も測定している。実験に用いた硫化水素の試料純度は 99.5 vol.% である。温度測定精度は  $\pm 30$  mK, 圧力測定精度は 20 MPa までは  $\pm 2$  kPa, 20 MPa 以上 60 MPa までは  $\pm 6$  kPa と報告している。振動管密度計で測定するにあたり, 水とブタンを参照物質として測定し, 装置定数を決定している。密度測定精度は温度, 圧力, 振動周期の測定精度ならびに参照物質に依存するとしているが, 圧縮液体域で  $\pm 0.3\%$ , 臨界点付近で約  $\pm 2\%$  と報告している。

#### B) Reamer et al. [70] (1950)の研究

硫化水素の  $P\rho T$  性質は Reamer et al. によって初めて広範囲における測定がなされた。Reamer et al. は水銀変容法を用いて温度範囲 278-444 K, 圧力範囲 0.1-69 MPa の領域において測定を行った。圧力測定精度は 0.05% と報告している。また,  $P\rho T$  性質のみならず, 気液平衡性質である飽和蒸気圧, 飽和液体密度, 飽和蒸気密度の測定, そしてこれらの値と臨界点付近の  $P\rho T$  実測値より臨界温度, 臨界圧力ならびに臨界密度を決定している。硫化水素の臨界密度測定は Reamer et al. によって初めて測定された。このように広範囲にわたる実測値を報告しているが, 測定に使用した水銀変容法は, 硫化水素と水銀が反応してしまうという欠点がある。Reamer et al. は硫化水素と水銀が反応して水素を発生することから測定前後に試料の質量に変化が見られたと報告している。

#### C) Lewis and Fredericks [71] (1968)の研究

Lewis and Fredericks は温度範囲 373-493 K, 圧力範囲 9.1-171 MPa の領域において測定を行った。測定方法は Reamer et al. [70] が論文で述べていたような, 水銀変容法による硫化水素と水銀の反応を避けるために等容法により測定している。圧力測定精度は 0.25%, 温度測定精度は  $\pm 0.5$  K と報告している。

#### D) Rau and Mathia [72] (1982)の研究

Rau and Mathia は等容法によって温度範囲 342-760 K, 圧力範囲 6-60 MPa の領域において測定を行った。試料純度は 99% であり, さらに凝縮脱気が行われている。測定精度は記述されていないが, 彼らを使用した装置を記述している文献[91](1977)では試料容器の温度を測定する熱電対の精度は 2 K 以下であると報告している。

#### E) Wright and Maass [69] (1931)の研究

Wright and Maass は等容法によって温度範囲 238-320 K, 圧力範囲 0.03-0.4 MPa の領域において測定を行った。Wright and Maass は実在流体が理想気体の法則に対してどの程度の偏差があるかを研究の対象としており, この研究の一貫として硫化水素の密度を低密度の気相域で測定し, 見かけのモル量という形で報告している。測定精度については報告されていない。

#### F) Bailey et al. [75] (1987)の研究

Bailey et al. は GPA (Gas Processors Association) の研究の一貫として, バーネット法によって硫化水素の  $P\rho T$  性質について温度範囲 284-501 K, 圧力範囲 0.2-33 MPa の領域で測定を行った。Bailey et al. は硫化水素の他に, 硫化水素/メタン, 硫化水素/二酸化炭素, 硫化水素/メチルシクロヘキサン, 硫化水素/トルエンの 2 成分系混合流体と, 硫化水素/メタン/トルエン/メチルシクロヘキサンの 4 成分系混合流体における硫化水素を中心とした混合物について  $P\rho T$  測定を行っている。硫化水素の試料純度は 99.5% である。温度測定精度は  $\pm 10$  mK, 圧力測定精度は 0.1%, 密度測定精度は 1% と報告している。

### G) Liu et al. [74] (1986)の研究

Liu et al.は Bailey et al.と同じ研究グループであって、バーネット法によって硫化水素の  $P\rho T$  性質を温度範囲 300-500 K, 圧力範囲 1.0-33 MPa の領域において測定を行った。試料純度は 99 mol%以上と報告している。また、温度測定精度は $\pm 10$  mK, 圧力測定精度は 0.01%, 密度測定精度は 1%と報告している。

### 4.1.2 気液平衡性質

Table 4.1 に本研究により収集した気液平衡性質に関する実測値情報を示す。また, Fig. 4.2 に硫化水素の(a)飽和蒸気圧と(b)飽和蒸気密度ならびに飽和液体密度の VLE 実測値分布を示す。Fig. 4.2(a)は  $P-T$  線図, Fig. 4.2(b)は  $T-\rho$  線図である。硫化水素の気液平衡における測定は比較的古いものが多い。1970 年に Clarke and Glew [85]によって飽和蒸気圧が測定され, さらにそれまでの飽和液体密度ならびに飽和蒸気密度からの計算値が報告されている。しかしながら, それ以後, 硫化水素の気液平衡性質における測定はほとんど行われていない。飽和蒸気圧における実測値情報は, Fig. 4.2(a)から分るように, 220-245 K の間は測定が行われておらず, また臨界点付近における飽和蒸気密度と飽和液体密度は, 水銀変容法による Reamer et al. [70]や Bierlein and Kay [81]あるいは Kay and Rambosek [83]の実測値しか存在しない。先に述べたように水銀変容法は, 硫化水素と水銀との反応があることから高精度測定が困難である。Fig. 4.2 の実測値分布よりこれらの測定値しかない臨界点付近では不確かさが大きいと考えられる。また, 飽和蒸気密度においては, Clarke and Glew [85]のデータが計算値であることを考慮すると, より信頼性の高い実測値報告が待たれるところである。飽和液体密度は低温域において, Klemenc and Bankowski [78]による実測値と Baxter et al. [86]による実測値, それと Cubitt et al. [87]による実測値が存在するが, Baxter et al.による実測値は他の実測値と傾向が異なっている。以下に主要な実測値情報における概要を示す。

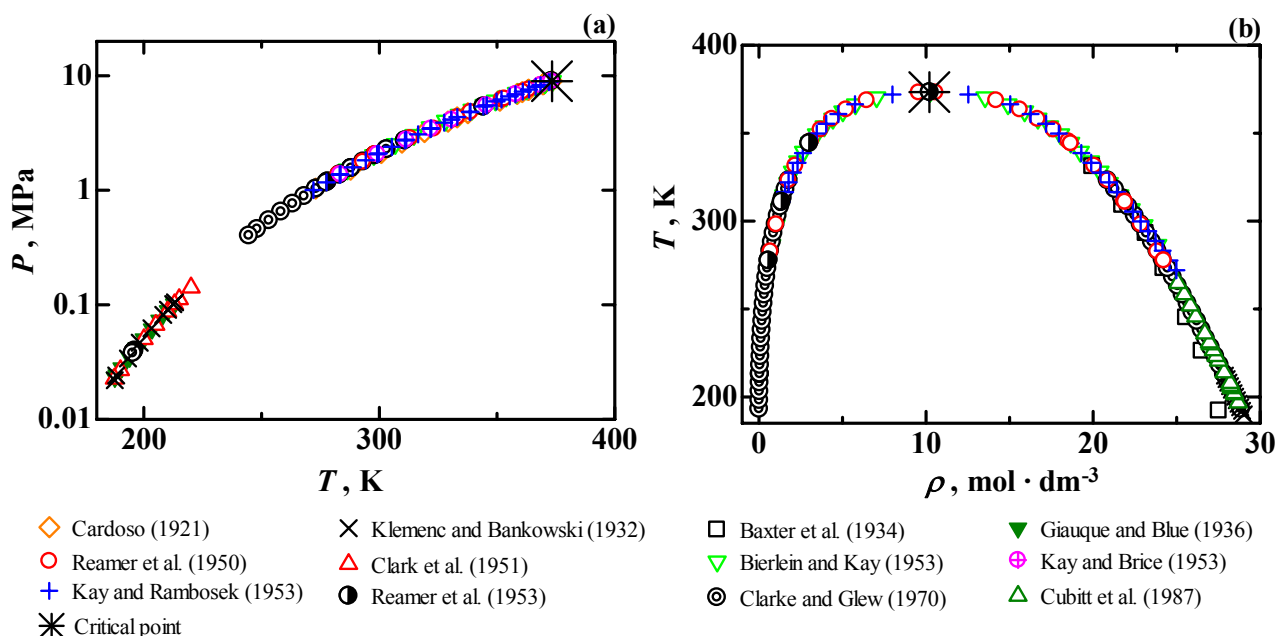


Fig. 4.2. 硫化水素の(a)飽和蒸気圧と(b)飽和蒸気密度ならびに飽和液体密度の VLE 実測値分布

### A) Kay and Rambosek [83] (1953)の研究

Kay and Rambosekはプロパン/硫化水素の 2 成分系混合流体の飽和蒸気圧, 飽和液体密度ならびに飽和蒸気密度を温度範囲 272-373 K の領域において水銀変容法により測定を行った。そしてさらに, 測定した気液平衡性質より, 硫化水素の純物質を含めた 2 成分系混合流体における臨界点を測定している。使用した硫化水素の純度は 99.78 mol%である。圧力測定精度は $\pm 0.7$  kPa, 密度測定精度は液体域で $\pm 0.04$



$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 蒸気域で $\pm 0.004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と報告している. 硫化水素とプロパンの2成分系では共沸混合物になることを明らかにしている.

#### B) Clarke and Glew [85] (1970)の研究

Clarke and Glew は温度範囲 195-303 K の領域で硫化水素と硫化重水素の飽和蒸気圧の測定を行い, 比較検討を行なっている. 圧力測定精度は大気圧以下で 0.02%, 大気圧以上で 0.03%と報告している. また硫化水素においては, これまでの実測値をもとに, 温度範囲 193-323 K の領域で, 飽和蒸気圧, 飽和液体密度, 飽和蒸気密度の計算値を報告している. 飽和蒸気圧においては, 飽和蒸気圧相関式を作成し, その計算値を報告している. 飽和液体密度においては, Reamer et al. [70]の実測値と Klemenc and Bankowski [78]の実測値を多項式によって相関し, この計算値を報告している. また, Clarke and Glew は気相域における密度を求めるため, Redlich-Kwong(RK)式を Wright and Maass [69], Reamer et al. [70]の  $P\rho T$  実測値を用いて作成した. またこれに伴い, 飽和蒸気圧相関式と RK 式を用いて飽和蒸気密度計算値を報告している. これらの値は Goodwin [57]によって, 飽和蒸気圧相関式, 飽和液体密度相関式, ならびに飽和蒸気密度相関式作成の入力値として用いられている.

#### C) Cubitt et al. [87] (1987)の研究

Cubitt et al.は Clarke and Glew [85]の研究同様, 硫化水素と硫化重水素の飽和蒸気圧差および飽和液体密度を温度範囲 188-270 K, 197-265 K の領域においてそれぞれ測定し, 比較検討を行なっている. 硫化水素の試料純度は 99.6 wt.%である. 硫化水素と硫化重水素の飽和蒸気圧差から, 硫化水素の飽和蒸気圧相関式を用いて, 硫化重水素の飽和蒸気圧を決定している.

#### D) Giaque and Blue [79] (1936)の研究

Giaque and Blue は, 3 重点以下の温度を含め, 温度範囲 165-213 K の領域において飽和蒸気圧を測定した. 圧力測定には水銀を使用しており, 水銀との反応を完全に避けることは出来なかったと報告している. また同時に, 3 重点以下の温度である 17 K というかなりの低温域から標準沸点温度までの飽和状態における定圧比熱や標準沸点温度における蒸発熱を測定している.

#### E) Baxter et al. [86] (1934)の研究

Baxter et al.は温度範囲 192-331 K の領域において飽和液体密度を測定した. 既知の内容積を持つ 6 つの試料容器を用意し, 1 つの温度に対して同時に, 6 点の飽和液体密度を測定することが出来る. 従って, 最終的な結果はこの 6 点の平均値を取ることで, 信頼性を高めている. しかしながら, Baxter et al.の実測値は Fig. 4.2(b)の飽和密度における実測値分布から分かるように, 他の実測値と異なる傾向を示している.

#### F) Clark et al. [80] (1951)の研究

Clark et al.は温度範囲 185-220 K の領域において飽和蒸気圧を測定した. 温度測定精度は $\pm 0.05 \text{ K}$ と報告している. 論文には 188-218 K の範囲における飽和蒸気圧相関式が作成され, これによる計算値が載せられており, 実測値自体は報告されていない.

#### G) Klemenc and Bankowski [78] (1932)の研究

Klemenc and Bankowski は温度範囲 188 - 212 K の領域において飽和蒸気圧を測定し, また温度範囲 190 - 212 K において飽和液体密度を測定した. 飽和蒸気圧では 153 K の固体が存在する領域から測定を行っており, 3 重点および標準沸点温度も合わせて報告がなされている.

#### H) Reamer et al. [84]の研究

Reamer et al.は1953年に硫化水素とノルマルペンタンの2成分系混合流体における  $P\rho T$  性質ならびに気液平衡性質に関して測定を行っており、硫化水素純物質に対しては、温度範囲 272-373 K において飽和蒸気圧を、278-373 K において飽和蒸気密度ならびに飽和液体密度を報告している。圧力測定精度は $\pm 0.1\%$ 、温度測定精度 $\pm 20$  mK、密度測定精度は0.25%と報告している。

#### I) Bierlein and Kay [81](1953)の研究

Bierlein and Kay は石油精製において硫化水素と二酸化炭素の2成分系の物性が重要であるとし、この気液平衡および臨界点を測定、報告している。硫化水素純物質に対しては、温度範囲 272-373 K において飽和蒸気圧を、286-374 K において飽和蒸気密度ならびに飽和液体密度を報告している。圧力測定精度は0.1%、温度測定精度 $\pm 20$  mK、密度測定精度は0.5%と報告している。

#### J) Kay and Brice [82](1953)の研究

Kay and Brice は硫化水素とエタンの2成分系において気液平衡および臨界点実測値を報告している。硫化水素純物質に対しては、温度範囲 283-373 K において飽和蒸気圧を報告している。硫化水素とエタンの2成分系では共沸混合物になることを明らかにしている。

### 4.1.3 臨界定数, 3重点および標準沸点温度

純物質流体において、臨界点は気液平衡の限界点である。また3重点は固体、液体、気体が共存する状態であり、そして標準沸点温度は大気圧下で沸騰する温度である。このような特徴的な物性は明確に決定することが極めて重要である。とりわけ、臨界定数である臨界温度、臨界圧力、臨界密度を決定することは、飽和限界点を決定するだけでなく、状態方程式において、温度、圧力、密度を無次元化する際に使用されたり、対応状態原理に用いられるなど、その決定は特に重要となる。

硫化水素における臨界定数に関する実測値情報を Table 4.2 に示す。古くは Cardoso and Arni [92]によって1912年に臨界蛋白光による観察から臨界温度、臨界圧力の測定が行われている。しかしながら、臨界密度の測定は1950年に Reamer et al. [70]によって初めて行われた。Reamer et al.は飽和蒸気圧、飽和液体密度、飽和蒸気密度の測定と臨界点付近における詳細な  $P\rho T$  測定を行い、これらより臨界点では  $(\partial P / \partial \rho)_T = 0$  が成り立つという条件から臨界温度、臨界圧力、臨界密度を決定している。また Kay and Rambosek [83]も全く同様の方法を用いて臨界温度、臨界圧力、臨界密度を決定している。1983年に Goodwin [57]はこれらの情報から臨界点を決定している。Goodwin はまず、Cardoso and Arni [92]の値を参考にして臨界温度を373.37 K と決定した。そして、Reamer et al. [70]の気液平衡実測値より飽和蒸気圧相関式を作成し、この式より臨界圧力を算出している。また、臨界密度については Reamer et al.の飽和液体密度、ならびに飽和蒸気密度実測値より直径線の法則を用いて決定している。近年では1995年に Jou et al. [93]が共沸混合物であるプロパン/硫化水素の2成分系混合流体の臨界曲線を臨界蛋白光より決定している。また、2000年には Guilbot et al. [94]によって硫化水素/硫化カルボニルの2成分系混合流体の気液平衡が測定され、そして臨界蛋白光およびメニスカスの消滅により臨界曲線が決定された。このように近年になって硫化水素ならびにその混合物に対する注目度がうかがえる。

Table 4.3 に3重点ならびに標準沸点温度における実測値情報を示す。3重点、標準沸点は Klemenc and Bankowski [78], Giauque and Blue [79], Clark et al. [80]によって測定されている。Goodwin はそれまでの実測値情報から3重点ならびに標準沸点温度を決定している。Goodwin [57]は Giauque and Blue [79]の実測値を参考にし、3重点温度を決定した。また、3重点圧力ならびに標準沸点温度は、いずれも作成した相関式より算出した値である。

Table 4.2. 硫化水素の臨界点<sup>a, b</sup>

Author	Year	Method <sup>c</sup>	Purity	$T_c$ (K)	$\delta T$	$P_c$ (MPa)	$\delta P$	$\rho_c$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$\delta\rho$
Cardoso and Arni [92]	1912	1	n.a.	373.37	0.1 K	9.023	0.01 MPa	-	-
Cardoso [77]	1921	1	n.a.	373.37	0.1	9.008	0.01 MPa	-	-
Reamer et al. [70]	1950	2	n.a.	373.51	n.a.	9.005	n.a.	10.23	n.a.
Bierlein and Kay [81]	1953	2	n.a.	373.50	n.a.	9.005	n.a.	10.24	n.a.
Kay and Brice [82]	1953	2	n.a.	373.05	n.a.	8.943	n.a.	10.17	n.a.
Kay and Rambosek [83]	1953	2	99.78 mol%	373.05	0.1K	8.943	n.a.	10.17	n.a.
Reamer et al. [84]	1953	2	n.a.	373.29	n.a.	9.005	n.a.	10.23	n.a.
Goodwin [57]	1983	3	-	373.37*	n.a.	8.96291*	n.a.	10.20*	n.a.
Jou et al. [93]	1995	1	99.5%	373.45	n.a.	9.000	n.a.	-	-
Guilbot et al. [94]	2000	1	99.5 vol.%	372.78	0.1 K	8.938	0.01 MPa	-	-

<sup>a</sup> All temperature values in this table were converted to ITS-90.

<sup>b</sup> Critical parameter values used for this study are denoted by \*.

<sup>c</sup> Method of decision of critical parameter was classified by three ways shown below.

1. Observation of the meniscus.
2. Pressure-volume-temperature relations:  $(\partial P / \partial \rho)_T = 0$
3. Law of rectilinear diameters.

Table 4.3. 硫化水素の3重点および標準沸点温度<sup>a, b</sup>

Author	Year	Property	$T$ (K)	$\delta T$	$P$ (MPa)	$\delta P$
Klemenc and Bankowski [78]	1932	$T_{tr}$	187.63	n.a.	0.0219	n.a.
Giauque and Blue [79]	1936	$T_{tr}$	187.70	n.a.	0.0232	n.a.
Clark et al. [80]	1951	$T_{tr}$	187.51	0.05 K	0.0227	n.a.
Goodwin [57]	1983	$T_{tr}$	187.67*	n.a.	0.0232	-
Klemenc and Bankowski [78]	1932	$T_{nbp}$	212.50	n.a.	-	-
Giauque and Blue [79]	1936	$T_{nbp}$	212.86	n.a.	-	-
Clark et al. [80]	1951	$T_{nbp}$	213.01	0.05 K	-	-
Goodwin [57]	1983	$T_{nbp}$	212.88*	n.a.	-	-

<sup>a</sup> All temperature values in this table were converted to ITS-90.

<sup>b</sup> Triple point and normal boiling point temperatures used for this study are denoted by \*.

#### 4.1.4 その他の状態量

硫化水素における、比熱や音速といった誘導状態量に関する実測値はほとんど無い。Giauque and Blue [79]は飽和液体での定圧比熱6点を温度範囲189-211 Kにおいて報告している。Giauque and Blueは飽和蒸気圧を測定すると同時に定圧比熱を測定した。同様の装置を用いて窒素の定圧比熱も測定している[95]。窒素は他の研究者によって測定された定圧比熱実測値が豊富にあり、比較検討が行える。また、Span et al. [96]の窒素の状態方程式に対し、絶対値平均による偏差が0.25%であることから、Giauque and Blue [79]の実測値の信頼性について確認することが出来る。Clusius and Frank [89]も同様に飽和液体での定圧比熱を温度範囲194-209 Kにおいて測定している。Millar [88]は温度範囲216-278 K、圧力0.1 MPaの気体状態における定圧比熱を測定している。また、定積比熱を定圧比熱測定値から理論計算により算出している。Swamy and Rao [90]は温度範囲188-213 Kにおける液体の定圧比熱と定積比熱を理論計算により報告している。

#### 4.1.5 理想気体の定圧比熱

理想気体の定圧比熱  $C_p^0$  は、状態方程式から熱力学関係式により定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数、エンタルピー、エントロピー、内部エネルギーなどを算出する際に必ず必要となる。例えば、圧力従属型の状態方程式から定圧比熱を算出する場合には式(4.1)による熱力学関係式を用い、このとき  $C_p^0$  が必要となる。内部エネルギー  $u$  やエンタルピー  $h$  を求める場合にも同様に、それぞれ理想気体における内部エネルギー  $u^0$  やエンタルピー  $h^0$  が必要となる。しかし、 $u^0$  や  $h^0$  は、式(4.2)、(4.3)に示す熱力学関係式より  $C_p^0$  を用いて導出することができる。ここで  $C_v^0$  は理想気体の定積比熱、 $R$  はガス定数を表す。

$$C_p = T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left/ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right. + C_p^0 - R \quad (4.1)$$

$$C_p^0 = \frac{dh^0}{dT} \quad (4.2)$$

$$C_v^0 = C_p^0 - R = \frac{du^0}{dT} \quad (4.3)$$

本研究で作成したHelmholtz関数型状態方程式の場合には、物性計算において理想項  $\phi^0$  から熱力学関係式より  $C_p^0$  を求める。そこで  $\phi^0$  は  $C_p^0$  を相関することによって作成する。これにより、状態方程式作成後は、Helmholtz関数から他の熱力学諸性質を算出する際に、特別に  $C_p^0$  を意識することなく、微分による操作のみで比熱、内部エネルギー、エンタルピーといった物性を算出することができる。  $C_p^0$  と  $\phi^0$  の関係は熱力学関係式より式(4.4)によって表される。ここで、下付きの“0”は、基準状態の温度  $T_0$ 、圧力  $P_0$  における物性を表す。従って、 $h_0^0$  や  $s_0^0$  はそれぞれ基準状態における理想気体のエンタルピー、エントロピーを表し、 $\rho_0$  は基準状態における密度である。  $\rho_0$  は  $\rho_0 = P_0 / RT_0$  により算出することができる。

$$RT\phi^0 = a(\rho, T) = \int_{T_0}^T C_p^0 dT + h_0^0 - RT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0 - R}{T} dT + RT[\ln(\rho / \rho_0)] - Ts_0^0 \quad (4.4)$$

このように  $C_p^0$  は熱力学的に非常に重要な物性の 1 つであるが、これは分光学からの理論計算または気相域の  $C_p$  ならびに音速  $W$  の実測値より算出することができる。硫化水素の  $C_p^0$  データの出典をTable 4.4 に示す。 Jaeschke and Schley [26] は 1995 年に 19 種類に及ぶ天然ガス成分について式(4.5)により  $C_p^0$  相関式を作成している。ただし  $B \sim J$  は係数である。 Jaeschke and Schley は硫化水素においては理論計算より導出した JANAF [103] のデータを相関している。

$$\frac{C_p^0}{R} = B + C \left\{ \frac{D/T}{\sinh(D/T)} \right\}^2 + E \left\{ \frac{F/T}{\cosh(F/T)} \right\}^2 + G \left\{ \frac{H/T}{\sinh(H/T)} \right\}^2 + I \left\{ \frac{J/T}{\cosh(J/T)} \right\}^2 \quad (4.5)$$

Table 4.4. 硫化水素における理想気体の定圧比熱

Author	Year	Number of data	Temperature Range $T$ (K)
Millar [88]	1923	5	216 - 278
Cross [97]	1935	17	213 - 1800
Felsing and Drake [98]	1936	3	303 - 383
Barrow and Pitzer [99]	1949	8	298 - 1000
Evans and Wagman [100]	1952	14	298 - 1500
McBride and Gordon [101]	1961	42	100 - 6000
Baehr et al. [102]	1968	48	50 - 1300
JANAF [103]	1985	61	100 - 6000
TRC [104]	1993	29	50 - 5000

## 4.2 相関に用いた入力値

### 4.2.1 臨界定数, 3重点および標準沸点温度

Helmholtz 関数型状態方程式の場合には臨界温度, 臨界密度を用いて, 独立変数である温度と密度を無次元化する. 従って, 状態方程式に用いる臨界定数が異なると, 状態曲面全体が変化することになるため, 臨界点の決定は非常に重要な問題である. そこで臨界点の決定には, 報告されている実測値ならびに計算値の中で最も信頼性のある値を選ぶことになる. Table 4.2 に示したように, 硫化水素の臨界温度や臨界圧力は 1995 年の Jou et al. [93] や Guilbot et al. [94] など比較的最近測定されたものがあるが, 臨界密度の実測値は最も新しいもので 1953 年の Reamer et al. [84] であり, さらなる実測値報告が待たれる. また, 臨界点は気液平衡状態の限界点であるから気液平衡実測値との連続性が認められなければならない. 1983 年の Goodwin [57] の報告以後臨界密度の報告はなく, また臨界点近傍における飽和液体, 飽和蒸気密度実測値も報告されていない. また, Goodwin の臨界点は気液平衡実測値との連続性も考慮した上で決定されていることから, これまでの報告の中で最も信頼性が高いと考えられる. そこで, 本研究では Goodwin [57] の臨界温度, 臨界圧力, 臨界密度を採用した. ただし, 臨界温度については ITS90 に変換して用いた. また, 3重点温度および標準沸点温度も Goodwin の報告以後測定値が報告されていないことから, これらについても Goodwin [57] の値を用いた.

### 4.2.2 $P\rho T$ 実測値

硫化水素の  $P\rho T$  実測値について, 最も注目すべき点は, 2001 年というごく最近に Ihmels and Gmehling [76] によって, Fig. 4.1 の実測値分布から分るように, 広範囲にわたる実測値が報告されたことである. 従って, より信頼性の高い状態方程式が作成できるようになった. 本研究では入力値として Ihmels and Gmehling の実測値と Straty [73] の実測値を主とし, 重率を大きくした. Straty [73] の実測値は Goodwin [57] の状態方程式においても入力値とされている. 最小二乗法では, 重率を大きくすることでその入力値に対し, 相関を良くすることができる. Ihmels and Gmehling と Straty の実測値が重なる気相域の領域については, Straty の実測値に合わせて相関を行った. その理由は Straty は他の物質に対しても状態方程式作成における入力値として選定されているという実績があること, また Straty の測定はパーネット法であるが, Ihmels and Gmehling の測定は振動管密度計であり, 基準とする物質によって測定精度が変わってしまうこと, Ihmels and Gmehling の実測値に合わせて相関を行うと, 気相域で系統的な偏差が見られたことなどが挙げられる. その他の実測値については, Ihmels and Gmehling および Straty の実測値と重なる領域については, 入力値として使用しておらず, 重ならない領域であっても, 重率を低くして用いた.

Goodwin は Reamer et al. [70] と Straty の実測値を中心に相関を行っている. Lewis and Fredericks [71] や Rau and Mathia [72] の実測値は重率を低くして用いている. また, Wright and Maass [69] の実測値は相関自体に用いていない. Lewis and Fredericks は温度測定精度が  $\pm 0.5$  K であり, Rau and Mathia の実測値は, 温度測定精度が明確には記されていないが, 熱電対の精度が  $\pm 2$  K 程度ある. 従って彼らの実測値は温度制御幅が多少大きいように思われる. また, Reamer et al. の実測値は水銀変容法で測定しているので水銀と硫化水素の反応の影響が懸念される.

### 4.2.3 飽和蒸気圧, 飽和液体密度および飽和蒸気密度

本研究では飽和蒸気圧, 飽和液体密度ならびに飽和蒸気密度においてその実測値より相関式を作成し, これより算出した値を状態方程式作成の入力値とした. 従って, 相関式作成の段階で入力値の選定が必要となる. 本研究で作成した飽和蒸気圧相関式, 飽和液体密度相関式, 飽和蒸気密度相関式は, 飽和における状態量の算出や状態方程式の入力値としてだけでなく, 状態曲面計算の初期値として用いることができるなど, 非常に重要な式である.

気液平衡実測値は Goodwin の状態方程式作成以後, Cubitt et al. [87]によって低温における飽和液体密度が測定されているだけである. 従って, 本研究では相関式作成に用いる入力値ならびに重率に際し, Goodwin の論文を参考にした. 飽和蒸気圧では, Reamer et al. [70], Giauque and Blue [79], Clarke and Glew [85]のデータを入力値として使用した. また, 飽和液体密度では Klemenc and Bankowski [78], Reamer et al. [70], Clarke and Glew [85]のデータを入力値とした. そして飽和蒸気密度では Clarke and Glew [85]の計算値と Goodwin が作成した virial 式からの計算値を入力値とした. 相関式作成に関して, Goodwin は Reamer et al. [70]の実測値を用いているが, Reamer et al. は水銀変容法を用いているため, 反応の影響でばらつきが大きく, その実測値の多くを十分ではないデータとして相関式作成には使用していない. Goodwin が用いた入力値を検討すると, 飽和液体密度, 飽和蒸気密度において, 325 K 以上の温度については相関の際に実測値を用いていないことが分る. 従って, 臨界温度付近において, 相関式より計算される飽和液体密度, 飽和蒸気密度は大きな不確かさを持つと考えられる. このような状況から, 硫化水素は気液平衡において, より信頼性の高い実測値情報の報告が待たれる. 式(4.6)-(4.8)に本研究で作成した飽和蒸気圧相関式, 飽和蒸気密度相関式, 飽和液体密度相関式を示す. 飽和蒸気圧は Wagner 型の飽和蒸気圧相関式によって作成した. Table 4.5 に式(4.6)-(4.8)の係数を示す. また式中の臨界定数は Table 4.6 に示した.

$$\ln \frac{P_S}{P_c} = \frac{1}{1-x} (A_1x + A_2x^{1.5} + A_3x^2 + A_4x^{4.5}) \quad (4.6)$$

$$\ln \frac{\rho^V}{\rho_c} = B_1x^{0.354} + B_2x^{5/6} + B_3x^{3/2} + B_4x^{5/2} + B_5x^{25/6} + B_6x^{47/6} \quad (4.7)$$

$$\ln \frac{\rho^L}{\rho_c} = C_1x^{0.354} + C_2x^{1/2} + C_3x^{5/2} \quad (4.8)$$

ここで,  $x=1-T/T_c$  である.

Table 4.5. 式(4.6)-(4.9)における係数

$i$	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$
1	-6.423889	-2.001663	2.122841	0.1973031
2	1.699405	-3.339645	-0.8907727	-0.1594372
3	-1.211219	-0.6781599	0.1148276	-0.0570357
4	-2.217591	-13.33131		0.0066157
5		-3.988066		0.0072839
6		-75.23041		-0.0000702
7				-0.0042857

#### 4.2.4 その他の状態量

硫化水素は Table 4.1 に示したように比熱や音速といった誘導状態量における実測値情報がほとんどない. 本論文では 4.1.4 節において述べたが, 窒素の測定においてもわかるように実測値の信頼性が高いと考えられる Giauque and Blue [79]による飽和液体での定圧比熱 6 点を入力値として加えた. Millar [88]は気体の定圧比熱を測定し, 同様にメタンも測定しているが, Setzmann and Wagner [15]の IUPAC 式には入力値として使用されてはいない. このことから本研究では Millar [88]のデータを入力値としては用いなかった.

#### 4.2.5 補助的な状態方程式

一般的に, 大気圧以下の気相域は試料の容器への吸着などの影響が無視できなくなるなど測定が困難

となる．そこで本研究では，気相域の  $P\rho T$  実測値より，実測値のない低密度域において高い補外性を有しているとされる virial 状態方程式を作成し，これからの計算値を入力値とした．virial 状態方程式の作成には式(4.9)に示す Zhang et al. [67]による式形を用いた．Zhang et al.の式形は Miyamoto and Watanabe [17-19]によって，プロパン，ノルマルブタン，イソブタンといった天然ガス成分に適用され，良好な成果を得ている．第4 virial 係数まで使用する場合には， $\rho < (3/4)\rho_c$  の密度領域まで有効であるとされ，従って本研究では  $\rho < (3/4)\rho_c$  かつ臨界温度，臨界圧力以下における Wright and Maass [69] と Reamer et al. [70]の気相域  $P\rho T$  実測値を用いて virial 状態方程式を作成した．また，virial 係数の実測値は Dymond and Smith [48]によってまとめられている．しかしながら，高温における実測値は存在しない．従って，本研究では第2 virial 係数実測値のない高温の領域では Goodwin の値に合わせるように相関を行った．Table 4.5 に式(4.9)の係数を示す．また，Fig. 4.3 に  $P\rho T$  実測値との偏差，Fig. 4.4(a)に第2 virial 係数の挙動，Fig. 4.4(b)に第3 virial 係数の挙動を示す．式(4.9)は相関した Wright and Maass [69] と Reamer et al. [70]の気相域  $P\rho T$  実測値に対し，概ね $\pm 0.5\%$ の圧力偏差で一致している．また，第2 virial 係数は Reamer et al. [70]の実測値を用いて得られた Dymond and Smith [48]による第2 virial 係数に対して高い相関性を示し，挙動も妥当であることが確認できる．また，第3 virial 係数も妥当な挙動を示している．

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 + [D_1 + D_2 T_r^{-1} + D_3 \exp(T_r^{-1})] \rho + [D_4 + D_5 T_r^{-5} + D_6 T_r^{-12}] \rho^2 + D_7 T_r^{-2.25} \rho^3 \quad (4.9)$$

ここで  $T_r = T/T_c$ ， $R$ はガス定数を表し  $R = 8.314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [105]である．

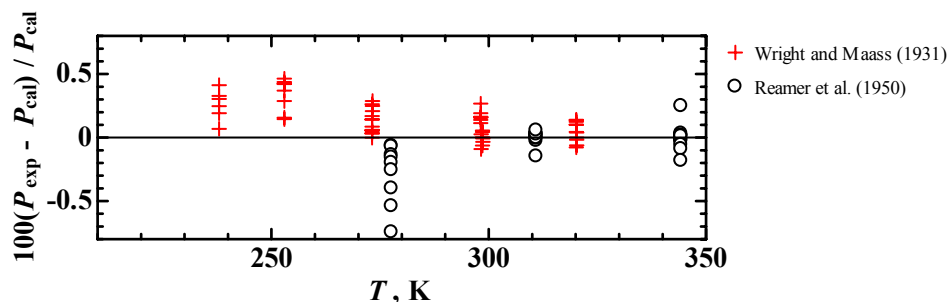


Fig. 4.3. 式(4.9)から計算した気相域  $P\rho T$  実測値との偏差

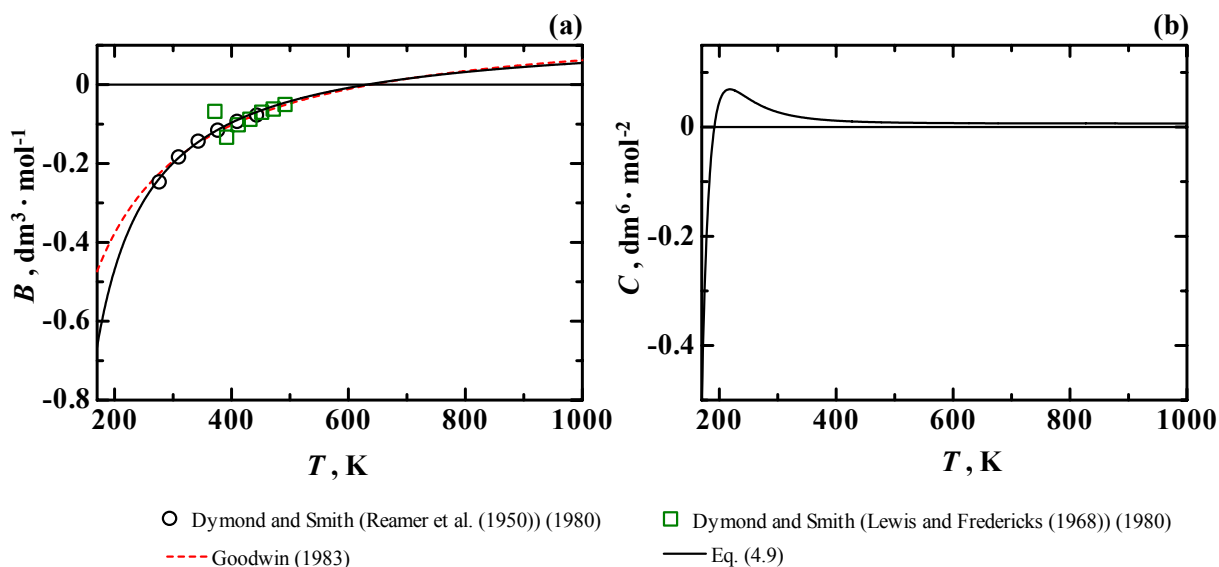


Fig. 4.4. 式(4.9)からの第2, 第3 virial 係数の挙動

### 4.3 状態方程式の関数形と係数の数値

本研究で作成した硫化水素のHelmholtz関数型状態方程式の式形を式(4.10)-(4.12)に示す. 剰余項は23項によって作成された. 硫化水素の臨界定数および基本物性をTable 4.6に示す. 式(4.11), (4.12)に用いる係数をTable 4.7, 4.8に示す. また, 式(4.11)においてエンタルピーならびにエントロピーの基準点を決定する必要があるが, 本研究ではメタンのIUPAC式[20]と同様に, 理想気体 298.15 K, 0.1 MPaの状態でのエントロピーが0, 298.15 Kでエンタルピーが0になるようにこの基準点を決定している. この決定は式(4.11)中の係数 $f_1, f_2$ に反映される.

$$\phi(\tau, \delta) = a/RT = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (4.10)$$

$$\phi^0(\tau, \delta) = \ln(\delta) + f_1 + f_2\tau + f_3 \ln(\tau) + \sum_{i=4}^5 f_i \ln\{1 - \exp(-g_i\tau)\} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \phi^r(\tau, \delta) = & \sum_{i=1}^{11} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=12}^{16} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=17}^{19} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) \\ & + \sum_{i=20}^{21} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) + \sum_{i=22}^{23} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) \end{aligned} \quad (4.12)$$

ここで,  $\tau = T_c/T$ ,  $\delta = \rho/\rho_c$ ,  $R$ はガス定数を表し  $R = 8.314472 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$  [105]である.

**Table 4.6.** 硫化水素の基本物性

分子式	H <sub>2</sub> S
モル質量[23], kg·mol <sup>-1</sup>	0.0340819
臨界圧力[57], MPa	8.96291
臨界密度[57], mol·dm <sup>-3</sup>	10.20
臨界温度[57], K	373.37
標準沸点温度[57], K	212.88
3重点温度[57], K	187.67

**Table 4.7.** 式(4.11)の係数

$i$	$f_i$	$g_i$
1	7.881037	-
2	-3.209860	-
3	3.000000	-
4	0.9767422	4.506266
5	2.151898	10.15526



Table 4.8. 式(4.12)の係数

$i$	$n_i$	$d_i$	$t_i$
1	$0.1545780 \times 10^0$	1	0.241
2	$-0.1717693 \times 10^1$	1	0.705
3	$-0.1595211 \times 10^1$	1	1.000
4	$0.2046589 \times 10^1$	2	0.626
5	$-0.1690358 \times 10^1$	2	1.120
6	$0.9483623 \times 10^0$	2	1.630
7	$-0.6800772 \times 10^{-1}$	3	0.210
8	$0.4372273 \times 10^{-2}$	4	3.080
9	$0.3788552 \times 10^{-4}$	8	0.827
10	$-0.3680980 \times 10^{-4}$	9	3.050
11	$0.8710726 \times 10^{-5}$	10	3.050
12	$0.6886876 \times 10^0$	1	0.110
13	$0.2751922 \times 10^1$	1	1.070
14	$-0.1492558 \times 10^1$	1	1.950
15	$0.9202832 \times 10^0$	2	0.142
16	$-0.2103469 \times 10^0$	5	2.130
17	$0.1084359 \times 10^{-2}$	1	4.920
18	$0.3754723 \times 10^{-1}$	4	1.750
19	$-0.5885793 \times 10^{-1}$	4	3.970
20	$-0.2329265 \times 10^{-1}$	3	11.800
21	$-0.1272600 \times 10^{-3}$	8	10.000
22	$-0.1336824 \times 10^{-1}$	2	9.830
23	$0.1053057 \times 10^{-1}$	3	14.200

#### 4.4 作成した状態方程式の評価

##### 4.4.1 理想気体の定圧比熱

Fig. 4.5 に本状態方程式からの理想気体定圧比熱における偏差を示す. Fig. 4.5(a)は-1%から+1%, Fig. 4.5(b)は-0.1%から+0.1%の範囲で示している. 本状態方程式は Jaeschke and Schley [26]の相関式に対して  $\pm 0.02\%$ 以内で一致しており, また JANAF [103]のデータに対しても同様に $\pm 0.02\%$ 以内で一致している. McBride and Gordon [101]および Baehr et al. [102]に対しては, 温度が上がると偏差も大きくなる傾向にあり, 1000 K では 0.3%の偏差がある. TRC [104]とは 1.9%以内で一致している. Cross [97]の値は本状態方程式よりも小さく, 最大で-0.8%の偏差がある. また, Evans and Wagman [100]に対しては最大で+0.6%の偏差を示している. Millar [88], Felsing and Drake [98]と Barrow and Pitzer [99]に対しては $\pm 1\%$ より大きな偏差を示す. Goodwin [57]は Baehr et al. [102]のデータをもとに作成しているが, その結果本状態方程式とは+0.1%から+0.3%大きい偏差を示している.

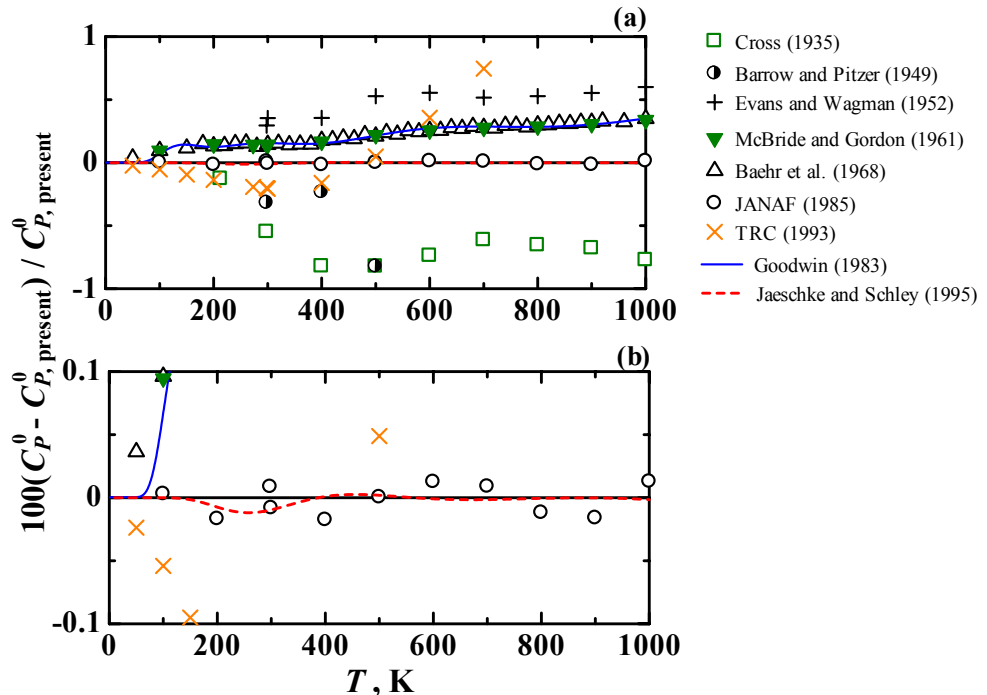


Fig. 4.5. 本状態方程式からの理想気体定圧比熱における偏差

#### 4.4.2 $P\rho T$ 性質

本状態方程式と  $P\rho T$  実測値との偏差について述べる。臨界密度以上の領域を液相として密度偏差をとり、臨界密度以下の領域を気相として圧力偏差をとった。Fig. 4.6 に気相域における本状態方程式からの圧力偏差を、Fig. 4.7 に液相域における本状態方程式からの密度偏差を温度領域ごとに詳細に示す。まず気相域について検討を行う。本状態方程式は気相域において Straty [73]の実測値に対し相関を行った。Straty [73]は気相域において温度範囲 493-523 K、圧力範囲 31 MPa までを測定している。本状態方程式は 20 MPa までの領域で $\pm 0.2\%$ で Straty [73]の実測値を再現している。20 MPa 以上の領域では圧力が高くなると偏差が大きくなる傾向が見られるが、しかしながら 420-520 K の温度領域において 1 点を除いて $\pm 0.32\%$ で再現しており、420-520 K の温度領域においても 2 点を除いて $\pm 0.3\%$ 以内で良好な一致を示している。Ihmels and Gmehling [76]は気相域に対して温度範囲 383-548 K、圧力範囲 10-35 MPa で測定を行っている。本研究では Straty [73]の実測値に対し相関を行った結果、Ihmels and Gmehling [76]の実測値とは、気相域において 20 MPa 付近で極大値を持つような系統的な偏差が見られ、全体として約 1%から 3%のずれが見られた。Ihmels and Gmehling [76]とは最大で 3.0%の偏差がある。Wright and Maass [69]は温度範囲 238-320 K、圧力範囲 0.03-0.4 MPa で測定している。本状態方程式は Wright and Maass [69]の実測値に対し、圧力偏差 $-0.13\%$ から $+0.26\%$ で良好に一致している。Reamer et al. [70]の気相域における測定範囲は温度 278-444 K、圧力 0.1-19 MPa で、1 MPa 以下の低圧域においては非常に一致しているが、圧力の増加に伴い偏差が拡大し、10 MPa 付近で最も偏差が大きくなるような傾向を示している。しかしながら全体として $-1.2\%$ から $+1.4\%$ で一致している。Rau and Mathia [72]による温度範囲 342-760 K、圧力範囲 6.0-60.0 MPa の実測値に対し、本状態方程式からの偏差は $-3.6\%$ から $+11.7\%$ ある。また、Lewis and Fredericks [71]の温度範囲 393-493 K、圧力範囲 10-28 MPa の実測値に対し、 $\pm 7.8\%$ の本状態方程式からの偏差が見られた。Liu et al. [74]の測定は温度範囲 300-500 K、圧力範囲 1.0-28 MPa である。また、Bailey et al. [75]の測定は温度範囲 284-501 K、圧力範囲 0.2-22 MPa である。Liu et al.と Bailey et al.は同じ研究グループで、本状態方程式からの圧力偏差は似たような傾向を示しており、 $\pm 2.2\%$ 以内でその実測値のほとんどを再現している。

次に液相域について述べる。本状態方程式は液相域において Ihmels and Gmehling [76]の実測値に対し

相関を行った。Ihmels and Gmehling [76]による温度範囲 274-548 K, 圧力範囲は 40 MPa までの実測値に対し, 臨界点近傍を除き, 密度偏差 $-4.8\%$ から $+0.22\%$ で一致している。相関過程において Ihmels and Gmehling の液相域における  $P\rho T$  実測値からの補外性と飽和液体密度との間に一貫性が見られなかった。本研究では気液平衡性質を重視し, 飽和液体密度の方に相関を行った。その結果, 飽和液体密度付近では密度偏差が大きくなる傾向にある。これに伴い, 330-350 K の温度範囲では 3 点の実測値が Fig. 4.7 に示した $\pm 1\%$ の偏差範囲外にある。特に臨界温度に近い領域では  $P\rho T$  実測値と飽和液体密度の違いによる影響が大きく, 310-373 K の温度範囲において 8 点が  $1\%$ の偏差範囲外にある。このような飽和付近の少数点を除くと概ね $\pm 0.7\%$ 以内で本状態方程式は Ihmels and Gmehling [76]の実測値を再現している。Straty [73]の測定は液相において温度範囲 493-523 K, 圧力範囲 38 MPa までで, Fig. 4.7 の 470-520 K および 520-760 K における偏差図から分かるように, Ihmels and Gmehling [76]の実測値より約  $2\%$ 程度大きな偏差が見られた。Reamer et al. [70]による測定は, 温度範囲 278-444 K, 圧力範囲 69 MPa までで, 本状態方程式からの密度偏差は $-2.4\%$ から $+2.0\%$ であった。270-290 K および 310-330 K における偏差図から Reamer et al. [70]の測定結果は Ihmels and Gmehling [76]の測定結果と系統的な偏差が見てとれる。Rau and Mathia [72]とは温度範囲 380-553 K 圧力範囲 60 MPa までの領域に対し, 本状態方程式からの密度偏差は $-3.3\%$ から $+2.5\%$ であった。Lewis and Fredericks [71]の測定領域は温度範囲 373-493 K 圧力は 171 MPa までで,  $-2.0\%$ から最大で $+16\%$ の偏差で本状態方程式は再現する。しかし, 50 MPa 以上の高压域では,  $\pm 1.0\%$  以内で良好な一致を示している。

#### 4.4.3 気液平衡性質

本状態方程式からの飽和における偏差を Fig. 4.8-4.10 に示す。Fig. 4.8 は飽和蒸気圧における偏差である。式(4.6)による飽和蒸気圧相関式作成には Reamer et al. [70], Giauque and Blue [79], Clarke and Glew [85] のデータを入力値として使用し, Helmholtz 関数型による本状態方程式作成時にはこの飽和蒸気圧相関式からの計算値を入力値として使用した。本状態方程式は 1 点を除いて Clarke and Glew [85]に対して  $\pm 0.2\%$ で一致している。Giauque and Blue [79]に対しては, Clarke and Glew [85]と重ならない領域については $\pm 0.2\%$ で一致しており, 重なる 200 K 以下の領域では $\pm 0.4\%$ で一致している。一般的に標準沸点温度 212.88 K 以下では値の絶対値が小さいために相対偏差で表すと値が大きくなる。Reamer et al. [70]の実測値に対しては, 全体的にばらつきが大きい, 本状態方程式は 5 点を除いて $\pm 0.5\%$ で一致している。Kay and Brice [82]および Kay and Rambosek [83]とは概ね $\pm 0.5\%$ で一致している。Clark et al. [80]とは $-0.4\%$ から $-1.5\%$ の偏差を示す。Cardoso [77]は 273-373K の温度領域で測定しているが, 低温へ行くほど本状態方程式との偏差が徐々に大きくなり, 288 K では最大 $-2.5\%$ の偏差がある。Klemenc and Bankowski [78]とは最大偏差 $+2.8\%$ , Bierlein and Kay [79]とは最大偏差 $+3.3\%$ である。式(4.6)による飽和蒸気圧相関式は Goodwin [57]の状態方程式と $\pm 0.1\%$ で一致しており, 本状態方程式は, この相関式と $\pm 0.2\%$ , Goodwin [57]の状態方程式と $\pm 0.1\%$ で一致している。Starling [56]の状態方程式とは大きな系統偏差が見てとれる。

Fig. 4.9 は本状態方程式からの飽和蒸気密度における偏差である。式(4.7)に示した飽和蒸気密度相関式には Clarke and Glew [85]を入力値として使用している。本状態方程式作成時には飽和蒸気圧同様この相関式から得られた計算結果を入力値として使用した。本状態方程式から計算した飽和蒸気密度の値は Clarke and Glew [85]の計算値に対して $\pm 1.0\%$ で一致している。Reamer et al. [70], Bierlein and Kay [81], Kay and Rambosek [83], Reamer et al. [84]による水銀変容法で得られた 325 K 以上の実測値に対し, 本状態方程式では $\pm 5.0\%$ 程度の偏差がある。また偏差は系統的にプラス側に分布している。本状態方程式での入力値は 1983 年までの研究をまとめた Goodwin [57]の実測値選定を参考にしている。本研究では 325 K 以上の温度については高精度実測値が存在しないことから入力値として加えていないため, 既存の実測値とは比較的大きな偏差を示している。臨界点近傍では入力値を用いていないことから不確かさが大きいものと推定される。これは後述する飽和液体密度に関しても同様である。式(4.7)の相関式は Clarke and Glew [85]の計算値に対して概ね $\pm 0.2\%$ で一致しており, Goodwin [57]の状態方程式と $\pm 0.1\%$ で一致している。本状態方程式は式(4.7)の相関式と臨界点近傍を除き, 相関式, Goodwin の状態方程式とも $\pm 1\%$

で一致している。

最後に Fig. 4.10 は飽和液体密度における偏差である。式(4.8)における飽和液体密度相関式は, Klemenc and Bankowski [78], Reamer et al. [70], Clarke and Glew [85]のデータを入力値とした。325 K 以上の温度については相関の際に実測値を用いていない。本状態方程式は Clarke and Glew [85]に対して $\pm 0.2\%$ , Cubitt et al. [87]に対して $+0.06\%$ から $+0.35\%$ の偏差で再現している。また, Klemenc and Bankowski [78]とは $\pm 0.03\%$ 以内で一致している。本状態方程式は Bierlein and Kay [81]とは $+1\%$ から $-2\%$ , Kay and Rambousek [83]とは $+2\%$ から $-1\%$ , Reamer et al. [70]とは $-2\%$ の, 一連のマイナス方向への系統的な偏差が見られる。Starling [56]の状態方程式はこれらの臨界点付近の実測値に対して比較的一致している。式(4.8)による相関式は Klemenc and Bankowski [78]と $\pm 0.03\%$ 以内で一致し, Clarke and Glew [85]に対して $\pm 0.2\%$ で一致し, Goodwin [57]の状態方程式と $\pm 0.2\%$ で一致している。本状態方程式は式(4.8)の相関式ならびに Goodwin [57]の状態方程式と $\pm 0.2\%$ で一致している。

#### 4.4.4 その他の状態量

Fig. 4.11 に低温域における本状態方程式より計算した定圧比熱の状態曲面を実測値とともに示す。本状態方程式は Giauque and Blue [79]および Clusius and Frank [89]の実測値と良く一致している。本状態方程式作成には Giauque and Blue [79]の実測値を入力値として使用した。Fig. 4.12 は Giauque and Blue [79]および Clusius and Frank [89]の本状態方程式からの偏差を示したものである。Giauque and Blue とは $\pm 0.3\%$ で, Clusius and Frank とは $\pm 2\%$ で一致している。Millar [88]および Swamy and Rao [90]とは Fig. 4.11 に示したように大きな差が見られる。Swamy and Rao [90]とは $+11\%$ から $+19\%$ の偏差があり, Millar [88]とは $+8\%$ から $+21\%$ の偏差がある。Fig. 4.13 に Fig. 4.11 同様, 低温域における本状態方程式より計算した定積比熱の状態曲面を実測値とともに示す。Millar [88]とは $+11\%$ から $+27\%$ , Swamy and Rao [90]とは $+14\%$ から $+17\%$ の偏差があった。

次に蒸発熱 $\Delta h$ について述べる。本研究では標準沸点温度において式(4.13)に示す Clausius-Clapeyron 式を用いて蒸発熱を計算した。ここで $dP_S/dT$  は式(4.6)の飽和蒸気圧相関式より計算している。計算より得られた値は  $18.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり, これは Giauque and Blue [79]の値  $18.69\pm 0.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と非常に良く一致している。

$$\Delta h = T \frac{dP_S}{dT} \left( \frac{1}{\rho^V} - \frac{1}{\rho^L} \right) \quad (4.13)$$

さらに式(4.10)より計算した標準沸点におけるエンタルピー差は  $18.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり, これは Giauque and Blue [79]の値よりも  $0.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 小さい。Frank and Clusius [106]は蒸発熱を  $188.7 \text{ K}$ において  $19.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と報告しており, 本状態方程式からの計算結果は  $19.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるから  $0.2\%$ で一致している。この結果は, 標準沸点温度ならびに  $188.7 \text{ K}$ において  $dP_S/dT$ , および本状態方程式からの計算された $\rho^V, \rho^L$ との間に熱力学的な一貫性があることを示している。

本研究では熱力学関係式を用いて, 定圧比熱 $C_p$ , 定積比熱 $C_V$ , 音速 $W$ , ジュール・トムソン係数 $\mu$ を  $188 \text{ K}$ から  $800 \text{ K}$ ,  $100 \text{ MPa}$ までにおいて計算した。これらの結果を Fig. 4.14-4.17 に示す。Fig. 4.17 においては,  $350 \text{ K}$ 以下の低温域におけるジュール・トムソン係数の挙動も合わせて示した。また, Fig. 4.18 には, 本状態方程式より計算した第2, 第3 virial係数の挙動を示す。これらの挙動は物理的に妥当な状態曲面を示している。

#### 4.5 補外域の挙動

Deiters and de Reuck [107]は状態方程式公表のガイドラインに関する提言を IUPAC によるテクニカルレポートとして 1997 年に報告している。これによると, 補外域における状態方程式の挙動を調べるた

めに、理想気体と同じ状態における特徴的な曲線を描くことが望ましいとある。これらは **Ideal curves** と呼ばれる。本研究では、作成した状態方程式における補外域での挙動が物理的に妥当であることを明らかにするため、**Ideal curve** [式(4.14)], **Boyle curve** [式(4.15)], **Joule-Thomson inversion curve** [式(4.16)], **Joule inversion curve** [式(4.17)]の4つの **Ideal curves** を本状態方程式より計算し、Fig. 4.19 に示した。融解曲線は Goodwin [57]の相関式より計算した。これら4つの曲線は、有効な実測値領域よりもはるかに高い温度・圧力領域での挙動であるが、状態方程式の補外域での有効性を示す重要な指標であって、Fig. 4.19 より本状態方程式は妥当な挙動を示していることがわかる。

$$\left(\frac{\partial\phi^f}{\partial\delta}\right)_\tau = 0 \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{\partial\phi^f}{\partial\delta}\right)_\tau + \delta\left(\frac{\partial^2\phi^f}{\partial\delta^2}\right)_\tau = 0 \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial\phi^f}{\partial\delta}\right)_\tau + \delta\left(\frac{\partial^2\phi^f}{\partial\delta^2}\right)_\tau + \tau\left(\frac{\partial^2\phi^f}{\partial\delta\partial\tau}\right)_\tau = 0 \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2\phi^f}{\partial\delta\partial\tau}\right)_\tau = 0 \quad (4.17)$$

#### 4.6 既存の状態方程式との比較

本研究では、これまでに報告されている硫化水素における他の状態方程式、**Starling** の状態方程式[56] と **Goodwin** の状態方程式[57]について、統計的および状態曲面における挙動から比較検討を行った。Table 4.9 は、 $P\rho T$  性質における実測値との比較を **AAD**, **BIAS**, **SDV**, **RMS**, **MAX%**の5つの基準によって統計的に示したものである。AAD から RMS は式(4.18)-(4.21)によって算出されている。Table 4.9 より本状態方程式は統計的な側面から他の2つの状態方程式よりも実測値との再現性に優れていることを示している。

$$\text{AAD} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\% \Delta X| \quad (4.18)$$

$$\text{BIAS} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\% \Delta X) \quad (4.19)$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\% \Delta X - \text{BIAS})^2} \quad (4.20)$$

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\% \Delta X)^2} \quad (4.21)$$

ここで、

$$\% \Delta X = 100 \left( \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{cal}}} \right) \quad (4.22)$$

である。

また Fig. 4.20, 4.21 は、Goodwin [57]と Starling [56]の各状態方程式から計算した定積比熱の挙動を示し

たものである。気相域においてはほとんどその挙動の違いはみられないが、液相はかなり異なっている。Goodwin の状態方程式においては、350 K 付近で大きく極小値をもつような挙動を示している。Starling [56]は論文中に  $C_p^0$  における報告がなかったため、本状態方程式より算出した  $C_p^0$  を用いて状態曲面を示したが、Starling の状態方程式では理想気体の定圧比熱よりも小さい値を示している。これより本研究で作成した状態方程式は状態曲面の妥当性からもその優位性がうかがえる。

#### 4.7 本状態方程式の不確かさ

これまでに述べた各種実測値情報に対する本状態方程式の再現性を検討し、実測値との比較を通じて不確かさを見積もった。  $P\rho T$  性質において、液相域では Ihmels and Gmehling [76]との密度偏差より密度算出の不確かさ 0.7%と見積もった。また気相域では Straty [73]との圧力偏差より圧力算出の不確かさ 0.3%と見積もった。飽和に関しては、実測値が比較的豊富な飽和蒸気圧に対し、入力値とした Reamer et al. [70], Giauque and Blue [79], Clarke and Glew [85]の実測値との比較から 0.2%と見積もった。そして液相域における定圧比熱では Giauque and Blue [79]との比較から不確かさ 1%と見積もった。本状態方程式は実測値における報告領域から 3 重点温度(187.67 K)-760 K, 170 MPa までの領域において成立するものとする。

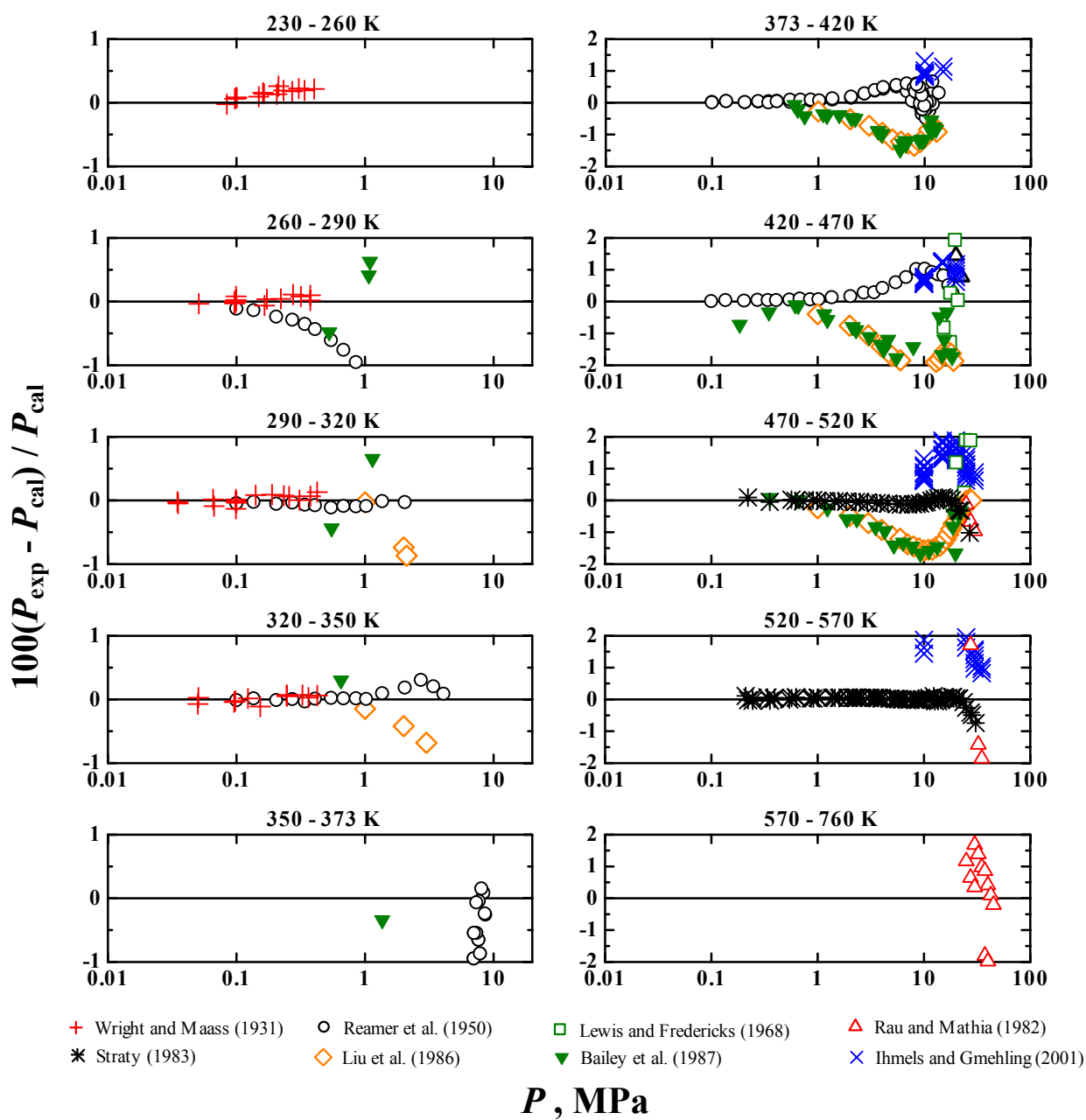


Fig. 4.6.  $PpT$  実測値気相域における本状態方程式からの圧力偏差

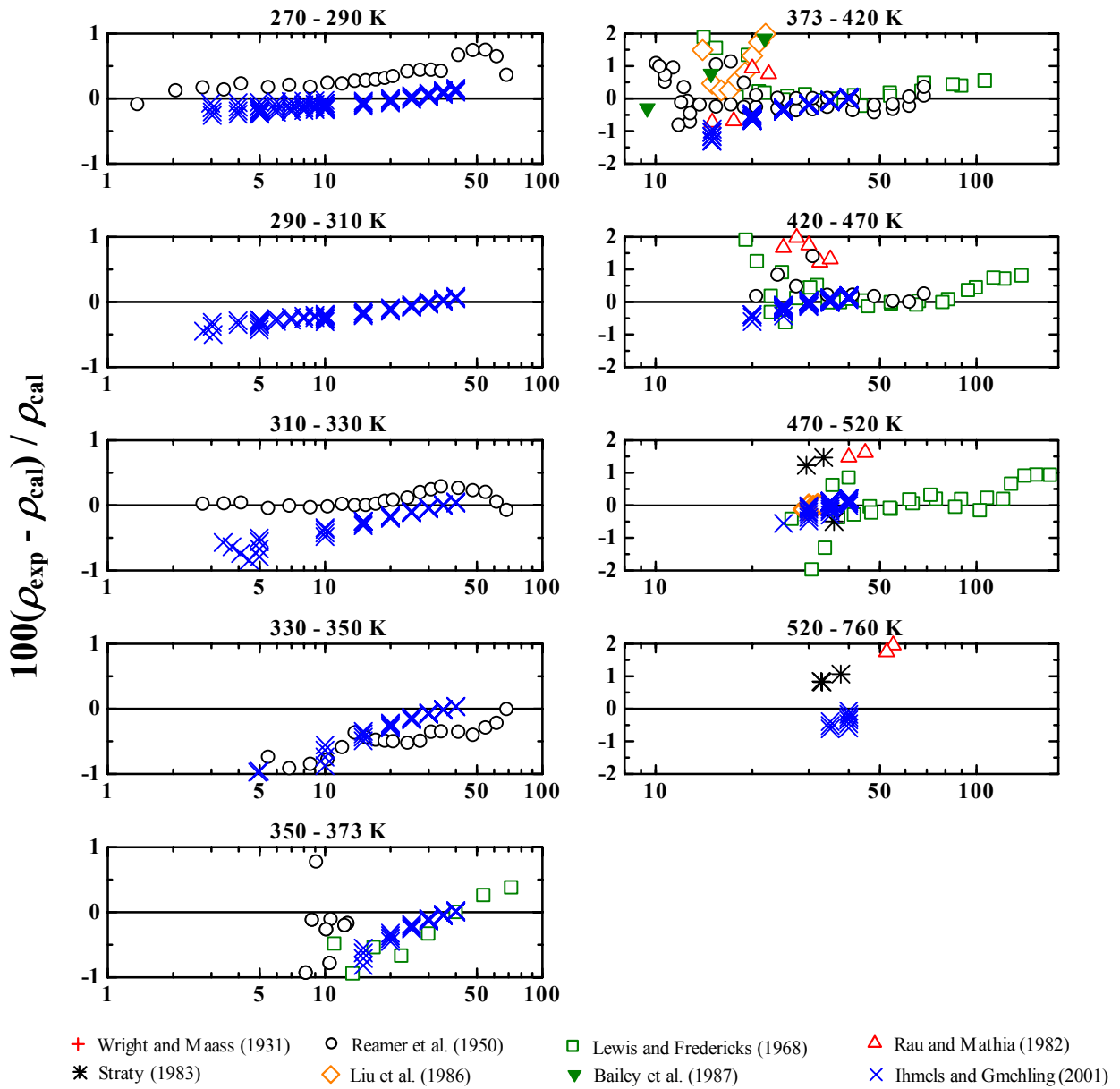


Fig. 4.7.  $P\rho T$  実測値液相域における本状態方程式からの密度偏差



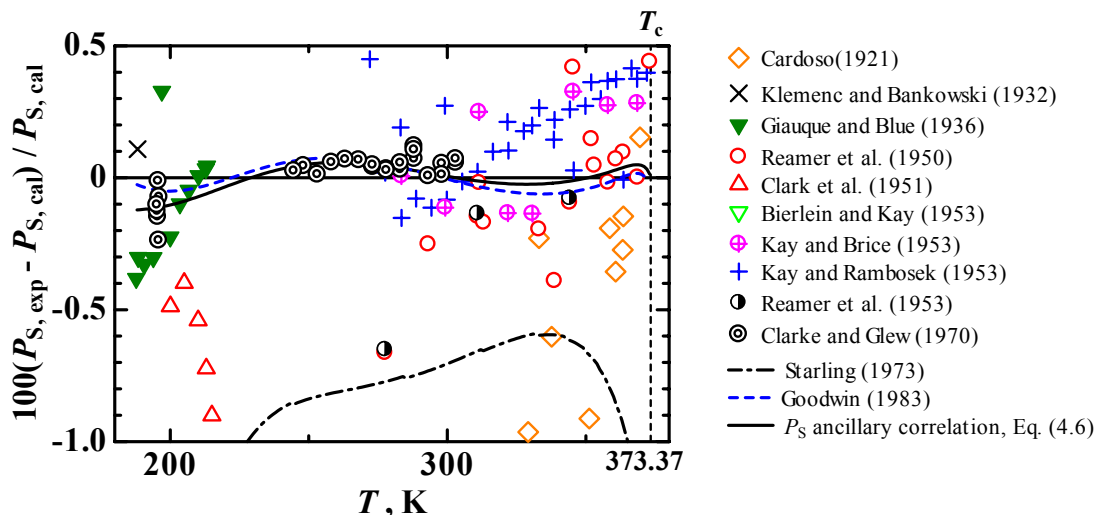


Fig. 4.8. 本状態方程式からの飽和蒸気圧偏差

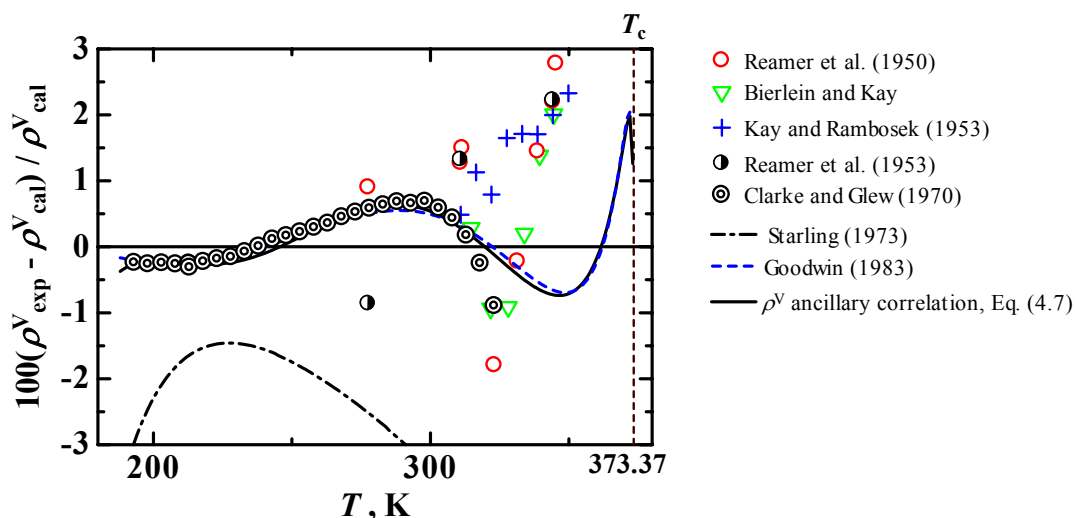


Fig. 4.9. 本状態方程式からの飽和蒸気密度偏差

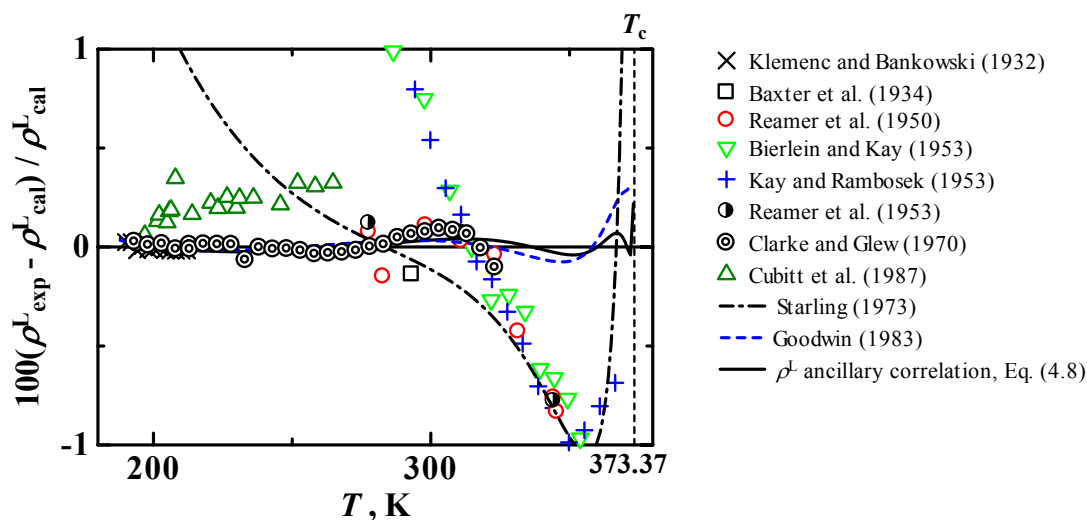


Fig. 4.10. 本状態方程式からの飽和液体密度偏差

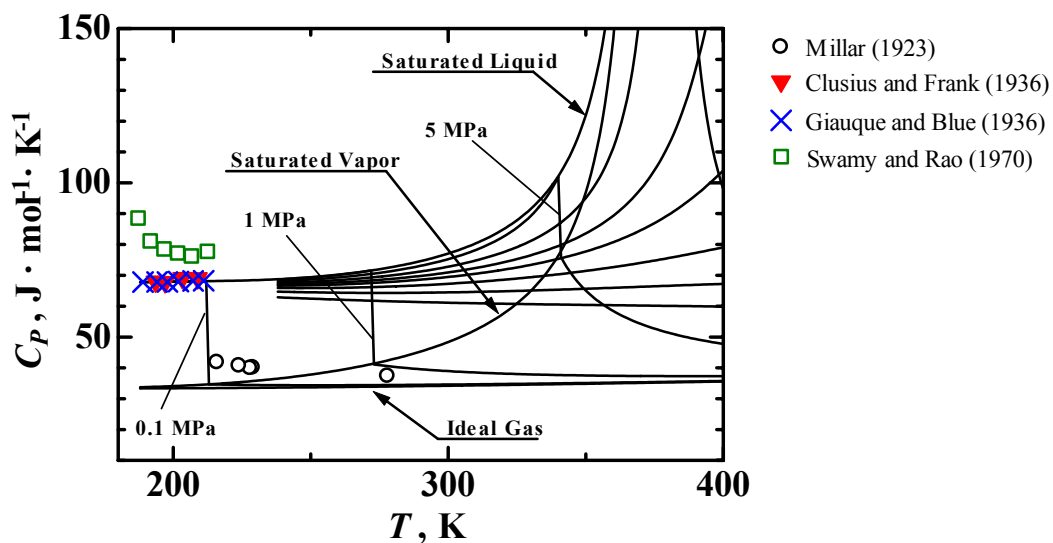


Fig. 4.11. 低温域における本状態方程式から計算した定圧比熱の状態曲面

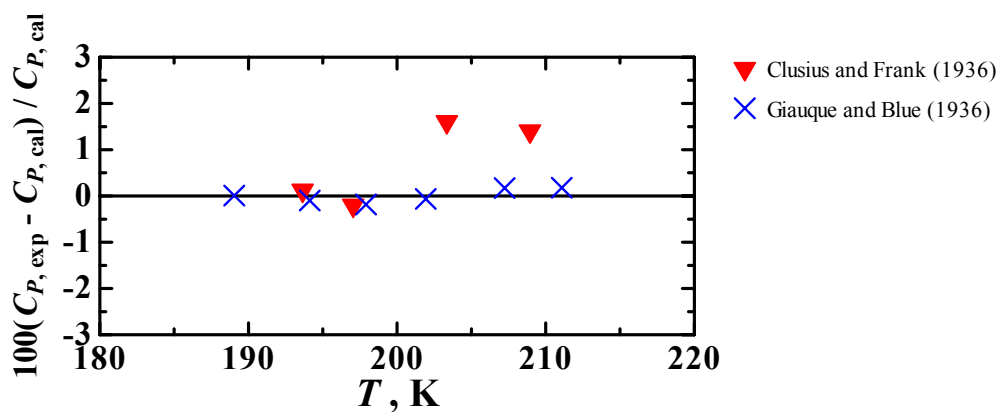


Fig. 4.12. 定圧比熱における本状態方程式からの実測値の偏差

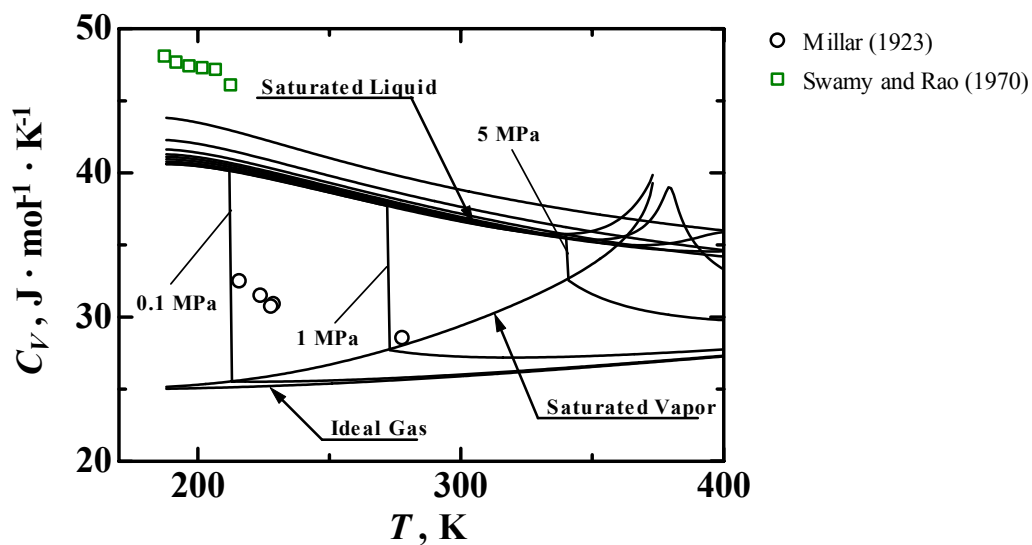


Fig. 4.13. 低温域における本状態方程式から計算した定積比熱の状態曲面

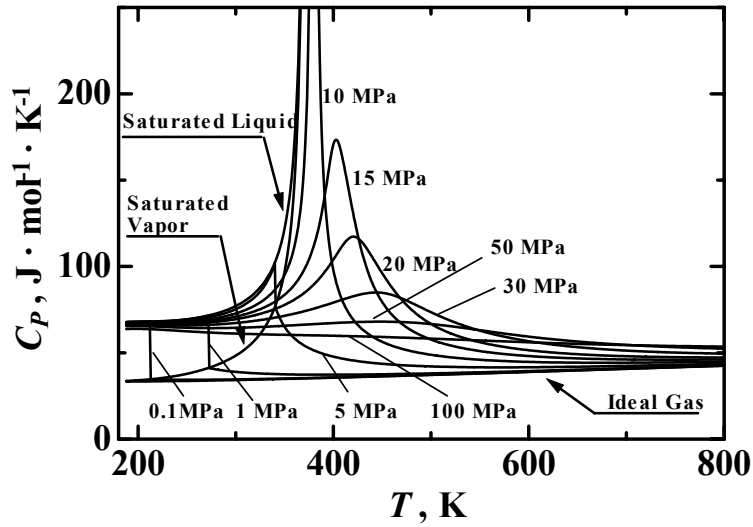


Fig. 4.14. 本状態方程式から計算した定圧比熱の状態曲面

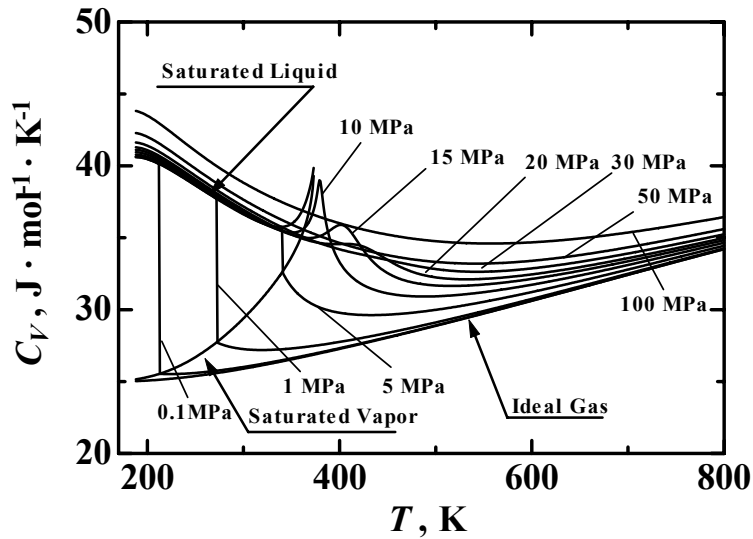


Fig. 4.15. 本状態方程式から計算した定積比熱の状態曲面

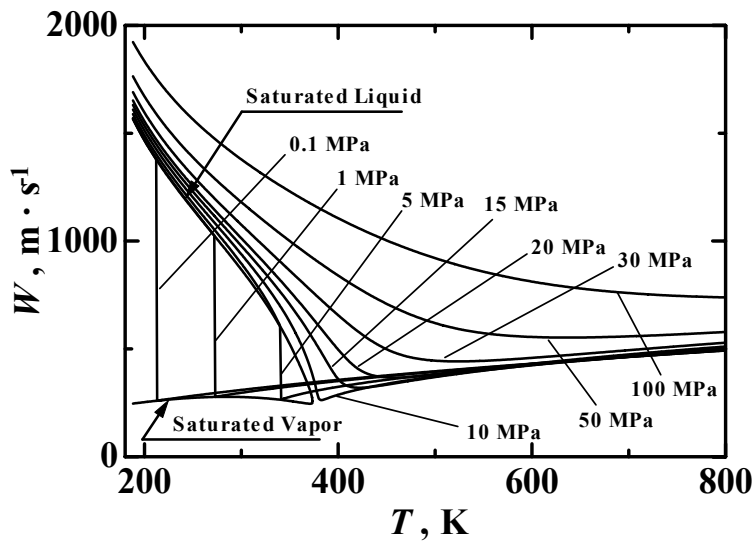


Fig. 4.16. 本状態方程式から計算した音速の状態曲面

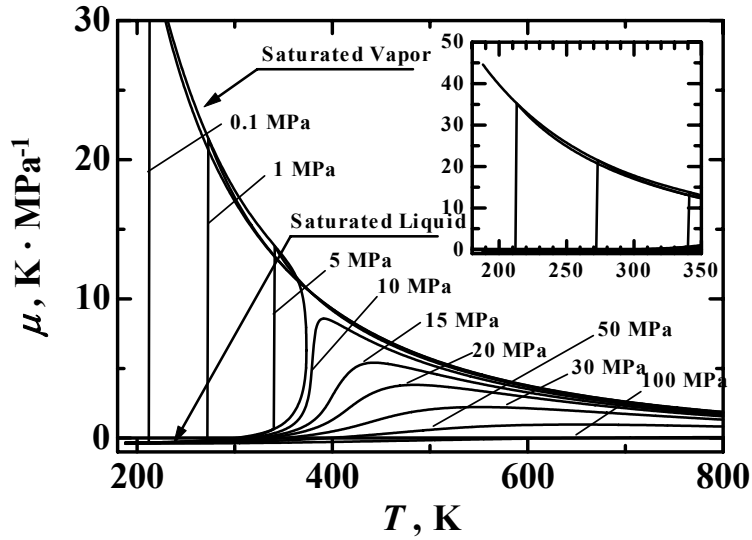


Fig. 4.17. 本状態方程式から計算したジュール・トムソン係数の状態曲面

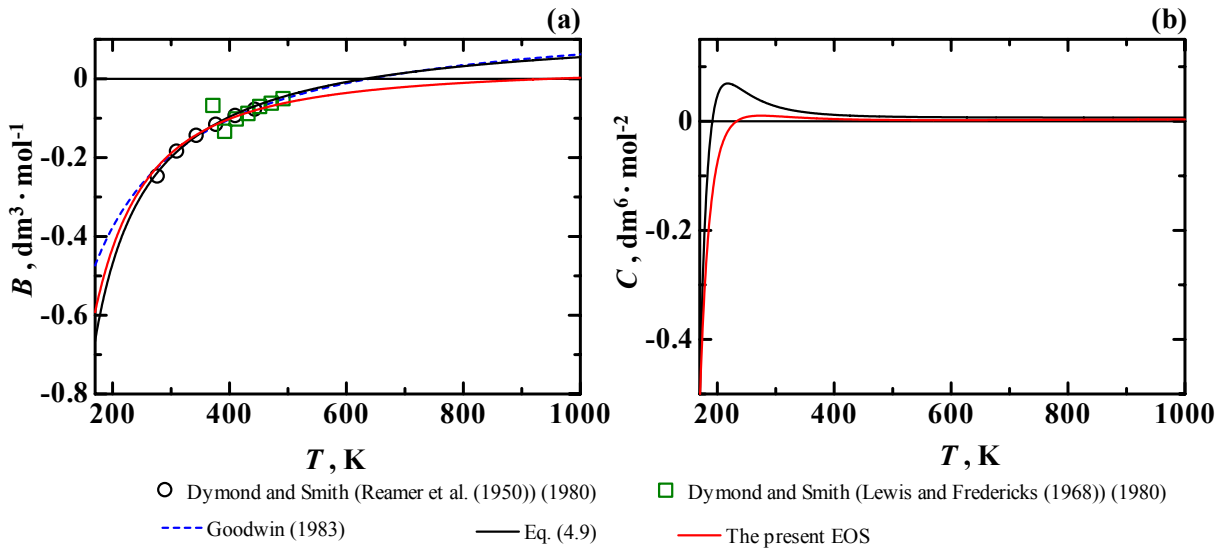


Fig. 4.18. 本状態方程式から計算した第2, 第3 virial 係数

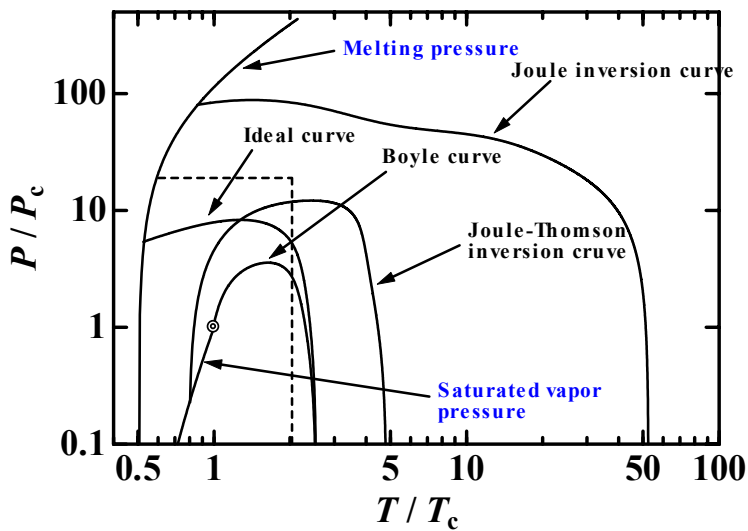


Fig. 4.19. 本状態方程式から計算した Ideal curves

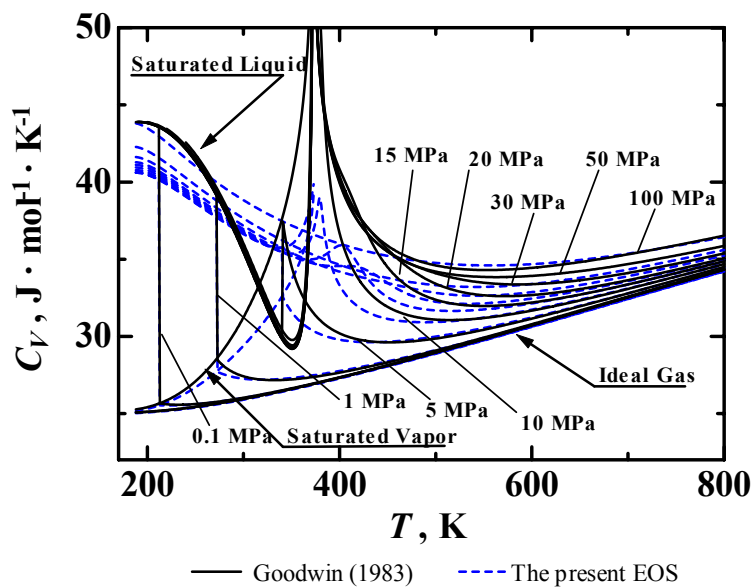


Fig. 4.20. Goodwin [57]および本状態方程式から計算した定積比熱の状態曲面

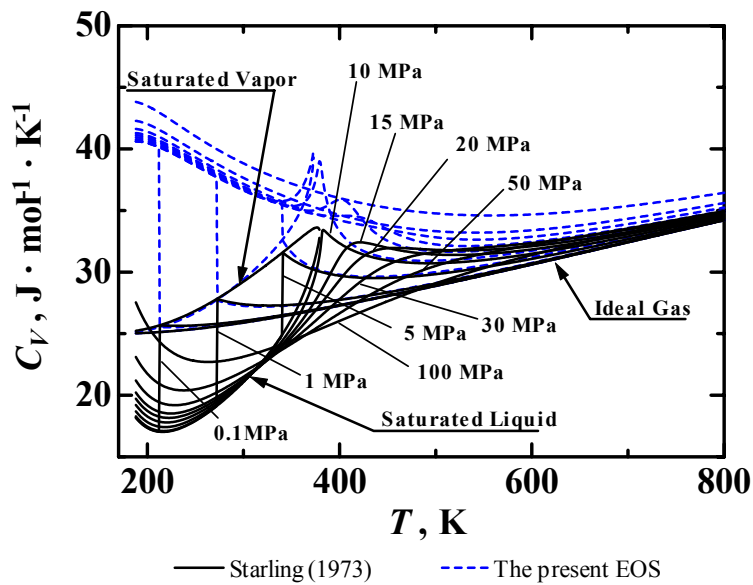


Fig. 4.21. Starling [56]および本状態方程式から計算した定積比熱の状態曲面

Table 4.9.  $P\rho T$  性質における 3 つの状態方程式からの統計手法による偏差

Author <sup>b</sup>	Year	Phase	No. of Data	The present EOS					Goodwin EOS [57]					Starling EOS [56]				
				BIAS	AAD	SDV	RMS	MAX%	BIAS	AAD	SDV	RMS	MAX%	BIAS	AAD	SDV	RMS	MAX%
Wright and Maass [69]	1931	V	54	0.05	0.08	0.09	0.10	0.26	-0.13	0.21	0.71	0.71	-4.04	-0.17	0.17	0.09	0.19	-0.43
Reamer et al. [70]	1950	V	152	0.07	0.25	0.38	0.38	1.36	-0.12	0.41	0.56	0.57	2.13	-0.48	0.66	0.87	0.99	-3.35
Lewis and Fredericks [71]	1968	V	18	-1.40	2.48	3.21	3.42	-7.79	0.10	2.99	3.73	3.63	-7.17	-3.86	3.86	2.12	4.37	-7.71
Rau and Mathia [72]	1982	V	48	1.98	3.06	3.61	4.09	11.74	3.20	3.24	2.60	4.10	11.67	-1.28	5.53	6.64	6.69	-14.39
Straty* [73]	1983	V	106	-0.05	0.10	0.26	0.26	-2.16	-0.07	0.58	0.75	0.75	1.87	-0.07	0.87	1.63	1.62	-7.35
Liu et al. [74]	1986	V	70	-1.16	1.16	0.74	1.37	-4.25	-1.25	1.67	1.63	2.04	-4.09	-1.99	1.99	1.52	2.49	-7.01
Bailey et al. [75]	1987	V	78	-0.94	1.00	0.78	1.22	-4.42	-1.08	1.24	1.32	1.70	-4.80	-1.34	1.34	1.07	1.71	-5.67
Ihmels and Gmehling [76]	2001	V	111	1.37	1.37	0.63	1.50	2.98	1.51	1.84	1.56	2.16	3.82	-0.01	1.95	2.58	2.57	-7.36
Reamer et al. [70]	1950	L	123	0.02	0.37	0.52	0.52	-2.37	-0.25	0.40	0.61	0.66	-3.12	2.77	3.11	2.79	3.93	9.89
Lewis and Fredericks [71]	1968	L	88	0.70	0.96	2.35	2.44	15.66	0.17	1.01	2.00	1.99	12.40	7.35	7.35	2.20	7.67	14.78
Rau and Mathia [72]	1982	L	19	1.20	1.70	1.41	1.83	-3.33	0.55	1.09	1.16	1.26	-3.31	9.82	9.82	3.23	10.31	13.44
Straty [73]	1983	L	6	0.82	0.99	0.69	1.03	1.47	-1.25	1.25	0.58	1.36	-2.00	8.34	8.34	0.90	8.38	9.60
Liu et al. [74]	1986	L	36	3.05	3.06	2.29	3.79	7.02	2.03	2.76	2.55	3.23	6.33	9.83	9.83	3.25	10.34	16.18
Bailey et al. [75]	1987	L	8	2.74	2.81	2.67	3.71	7.09	1.49	2.50	3.08	3.24	6.43	7.39	8.67	6.41	9.52	16.26
Ihmels and Gmehling* [76]	2001	L	357	-0.31	0.34	0.88	0.93	-11.09	-0.69	0.69	1.08	1.28	-12.41	3.25	3.46	3.26	4.60	-14.89

<sup>a</sup> Note that deviations of  $P\rho T$  data are given with respect to densities in the liquid phase, whereas with respect to pressures in the vapor phase.

<sup>b</sup> Data used as input data are denoted by \*.

## 5 メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式

### 5.1 既存の実測値情報

メタン/硫化水素 2 成分系混合流体は気液液 3 相平衡や臨界曲線の発散といったような特異な挙動を示し、Type III に分類される。以下にこの 2 成分系における実測値情報について述べる。一般的に混合物の実測値情報は純物質に比べ少ないが、特にメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の場合には、実測値情報が非常に限られている現状にある。本研究では約 1900 点の実測値情報を収集した。収集した実測値情報を Table 5.1 に示す。また、本論文中で使用する組成はメタンモル組成とする。

#### 5.1.1 $P\rho T_x$ 性質

Fig. 5.1 に  $P\rho T_x$  性質における実測値分布を  $T$ - $\rho$  線図上に示す。メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の  $P\rho T_x$  測定は 1951 年、Reamer et al. [108] によって初めて行われた。Reamer et al. は水銀変容法により 9 組成、1127 点もの  $P\rho T_x$  実測値を報告している。また、 $P\rho T_x$  性質のみならず、76 点の  $(T, P, \rho^L, \rho^V, x, y)$  VLE データ、9 点の臨界点を報告している。測定精度は温度 11 mK、圧力 0.05%、密度 0.1%、組成 0.003 モル組成と報告している。温度範囲 278-444 K、圧力範囲 1.4-69 MPa、組成範囲 0.1-0.9 モル組成である。Bailey et al. [75] は 1987 年に 0.5073 モル組成の  $P\rho T_x$  性質においてバーネット法により 65 点測定している。測定精度は、温度 10 mK、圧力 0.1%、密度 1%、組成 0.01% と報告している。温度範囲 299-501 K、圧力は 38 MPa までの領域において測定が行われた。メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の  $P\rho T_x$  性質はこの 2 つのグループによってのみ現在のところ報告がなされている。

#### 5.1.2 気液平衡性質および臨界曲線

Fig. 5.2 に気液平衡性質における実測値分布を  $P$ - $x$  線図上に示す。また、Fig. 5.3 は飽和蒸気および飽和液体密度における実測値分布である。1958 年に Kohn and Kurata [110] は温度範囲 189-366 K において気液平衡測定を行った。しかしながら、測定結果の大部分はグラフのみによって与えられている。59 点の  $(T, P, x, y)$  VLE データのみ数値情報によって報告されている。278 K より高い温度領域では Reamer et al. [108] によって測定され、Type I のような通常の気液平衡の挙動を示す。Kohn and Kurata [110] は 190 K 付近の比較的低い温度で気液液 3 相平衡を観測し、また臨界曲線の発散を観測した。しかしそれらはグラフのみによって与えられている。1959 年、Kohn and Kurata [110] は 35 点の  $(T, P, \rho^L, x)$  および  $(T, P, \rho^V, y)$  VLE データを温度範囲 192-353 K で報告している。Reamer et al. [108] は 9 点の臨界点を報告しているが、そのうち 0.55 と 0.6 モル組成の臨界点は、Kohn and Kurata [111] の測定によればこれらの臨界点は観測されなかったと述べられている。Reamer et al. [108] の臨界点は、露点曲線と沸点曲線の補外より求められていることが原因の 1 つとして挙げられる。1957 年に Robinson and Bailey [109] はメタン、二酸化炭素、硫化水素の 3 成分系について 311 K で VLE 測定を行った。Robinson et al. [112] は 1959 年に 278 K と 344 K で同様の 3 成分系に対して 5 点の  $(T, P, x, y)$  VLE 測定を行った。これら 3 つの温度 278, 311, 344 K は Reamer et al. [108] が測定した温度と同じである。1991 年に Yarym-Agaev et al. [113] は 124 点の  $(T, P, x)$  および  $(T, P, y)$  VLE と 7 点の臨界点を報告している。臨界点は直接測定されておらず、気液平衡の補外性から決定されているが、臨界曲線はメタン、硫化水素の両臨界点を結ぶものとして仮定していることに注意すべきである。このように多数の研究グループによって気液平衡性質に関する実測値報告がなされているが、そのほとんどは  $(P, T, x)$  に関するもので、Fig. 5.3 からわかるように飽和蒸気ならびに飽和液体密度の実測値情報は Reamer et al. [108] と Kohn and Kurata [111] によってのみしか報告されていない。以上述べてきた気液平衡性質における実測値分布から、今後 VLLE が存在するような低温域、ならびに液液平衡が存在するような高压域、さらには飽和密度における気液平衡の実測値報告が待たれるところである。

Table 5.1. メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の実測値情報

Reference <sup>a</sup>	Property <sup>b</sup>	Year	No. of Data	$P$		$\rho$		$T$		$x$	
				Range (MPa)	$\delta P$ (kPa)	Range (mol·dm <sup>-3</sup> )	$\delta\rho$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	Range (K)	$\delta T$ (mK)	Range (mole fraction)	$\delta x$ (mole fraction)
Reamer et al.* [108]	$P\rho Tx$	1951	1127	1.4-69	0.05%	0.37-26	0.1%	278-444	11	0.10-0.90	0.003
Bailey et al. [75]	$P\rho Tx$	1987	65	0.21-38	0.1%	0.05-9.2	1%	299-501	10	0.5073	0.01%
Reamer et al.* [108]	VLE, $y$	1951	76	1.2-13	n.a.			278-344	n.a.	0.00-0.73	0.003
Reamer et al.* [108]	VLE, $x$	1951	76	1.2-13	n.a.			278-344	n.a.	0.00-0.70	0.003
Robinson and Bailey [109]	VLE, $y$	1957	3	4.1-12	20	–	–	311	56	0.29-0.51	n.a.
Robinson and Bailey [109]	VLE, $x$	1957	3	4.1-12	20	–	–	311	56	0.03-0.26	n.a.
Kohn and Kurata* [110]	VLE, $y$	1958	61	1.4-12	14	–	–	189-366	56	0.01-0.97	0.005
Kohn and Kurata* [110]	VLE, $x$	1958	59	1.4-12	14	–	–	189-366	56	0.00-0.24	0.005
Kohn and Kurata [111]	VLE, $y$	1959	26	0.05-7.5	14			192-353	n.a.	0.07-0.89	0.005
Kohn and Kurata [111]	VLE, $x$	1959	9	3.6-12	14			231-353	n.a.	0.07-0.23	0.005
Robinson et al. [112]	VLE, $y$	1959	5	2.8-11	n.a.	–	–	278-344	110	0.16-0.72	n.a.
Robinson et al. [112]	VLE, $x$	1959	5	2.8-11	n.a.	–	–	278-344	110	0.02-0.26	n.a.
Yarym-Agaev et al. [113]	VLE, $y$	1991	78	0.16-13	0.6%	–	–	222-273	n.a.	0.00-0.90	0.002
Yarym-Agaev et al. [113]	VLE, $x$	1991	46	0.16-12	0.6%	–	–	222-273	n.a.	0.00-0.36	0.002
Reamer et al. [108]	VLE, $\rho^V$	1951	76	1.2-13	n.a.	0.59-15	0.3%	278-344	n.a.	0.00-0.73	0.003
Reamer et al. [108]	VLE, $\rho^L$	1951	76	1.2-13	n.a.	9.0-24	0.3%	278-344	n.a.	0.00-0.70	0.003
Kohn and Kurata [111]	VLE, $\rho^V$	1959	26	0.05-7.5	14	0.03-4.3	3%	192-353	n.a.	0.07-0.89	0.005
Kohn and Kurata [111]	VLE, $\rho^L$	1959	9	3.6-12	14	13-26	3%	231-353	n.a.	0.07-0.23	0.005
Reamer et al.* [108]	C. P.	1951	9	10-13	172	12-15	n.a.	267-361	1.1 K	0.10-0.60	n.a.
Kohn and Kurata [110]	C. P.	1958	2	10-12	14	–	–	337-364	56	0.07-0.23	0.005
Yarym-Agaev et al. [113]	C. P.	1991	7	10-14	0.6%	–	–	229-349	n.a.	0.20-0.80	0.002
Barry et al. [114]	$h^E$	1982	39	0.5-1.5	n.a.	–	–	293-313	n.a.	0.18-0.85	n.a.

<sup>a</sup> Data used as input data are denoted by \*.

<sup>b</sup> “VLE,  $y$ ” and “VLE,  $x$ ” denote composition data of VLE, where  $y$  is the mole fraction of methane in the vapor phase and  $x$  is that in the liquid phase. “VLE,  $\rho^V$ ” and “VLE,  $\rho^L$ ” denote saturated density data of VLE, where  $\rho^V$  is the vapor density and  $\rho^L$  is the liquid density. “C. P.” denotes critical-point data.

### 5.1.3 その他の状態量



Barry et al. [114]は 1982 年に 39 点の気相域における過剰モルエンタルピーを 293, 305, 313 K の 3 温度それぞれに対し, 0.5, 1.0, 1.5 MPa の 3 つの圧力で測定した. しかしこれ以外の誘導状態量に関する実測値は報告されていない.

## 5.2 純物質流体の状態方程式

混合流体における Helmholtz 関数型状態方程式は式(1.16)式で表され, 理想項  $\phi_{\text{mix}}^0$ , 剰余項  $\phi_{\text{mix}}^r$  とそれぞれ純物質流体の状態方程式における理想項  $\phi_i^0$  と剰余項  $\phi_i^r$  をもとに作成される.

$$\phi_{\text{mix}} = a/RT = \phi_{\text{mix}}^0(\tau_i^{\text{pure}}, \delta_i^{\text{pure}}, x_i) + \phi_{\text{mix}}^r(\tau, \delta, x_i) \quad (1.16)$$

ここで,  $\tau_i^{\text{pure}} = T_{c,i}/T$ ,  $\delta_i^{\text{pure}} = \rho/\rho_{c,i}$ , ガス定数  $R = 8.314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [105]であり,  $\tau, \delta$ は, 偽臨界温度  $T_{c,\text{mix}}$  と偽臨界密度  $\rho_{c,\text{mix}}$  によって無次元化され  $\tau = T_{c,\text{mix}}/T$ ,  $\delta = \rho/\rho_{c,\text{mix}}$  である. そこで, メタン, 硫化水素それぞれの純物質に対して用いる状態方程式を決定する必要がある. 本研究では, メタンには IUPACによって推奨されている Setzmann and Wagner [15]の状態方程式を用い, 硫化水素には本研究により作成した Sakoda and Uematsu [4]の状態方程式を採用した. これらの状態方程式はどちらも Helmholtz 関数型によって作成されており, 現存する状態方程式の中でもっとも実測値を高精度に再現する. また, その熱力学状態曲面も比熱や音速といった誘導状態量に対してまで確認されている. 硫化水素の詳細な式形は第 4 章で述べたように, 式(4.10)-(4.12)によって表される. 係数は Table 4.7, 4.8 に記した.

$$\phi(\tau, \delta) = a/RT = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (4.10)$$

$$\phi^0(\tau, \delta) = \ln(\delta) + f_1 + f_2\tau + f_3 \ln(\tau) + \sum_{i=4}^5 f_i \ln\{1 - \exp(-g_i\tau)\} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \phi^r(\tau, \delta) = & \sum_{i=1}^{11} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=12}^{16} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=17}^{19} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) \\ & + \sum_{i=20}^{21} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) + \sum_{i=22}^{23} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) \end{aligned} \quad (4.12)$$

また, メタンの式形は第 2 章 2.2 節で述べたが, 式(2.35)-(2.37)によって表される. 係数を Table 5.2, 5.3 に記した.

$$\phi(\tau, \delta) = a/(RT) = \phi^0(\tau, \delta) + \phi^r(\tau, \delta) \quad (2.35)$$

$$\phi^0 = \ln(\delta) + f_1 + f_2\tau + f_3 \ln(\tau) + \sum_{i=4}^8 f_i \ln\{1 - \exp(-g_i\tau)\} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \phi^r = & \sum_{i=1}^{13} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=14}^{20} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta) + \sum_{i=21}^{25} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^2) + \sum_{i=26}^{29} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^3) \\ & + \sum_{i=30}^{36} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^4) + \sum_{i=37}^{40} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp\{-\alpha_i(\delta - \Delta_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2\} \end{aligned} \quad (2.37)$$

**Table 5.2.** 式(2.36)の係数

$i$	$f_i$	$g_i$
1	9.91243972	-
2	-6.33270087	-
3	3.0016	-
4	0.008449	3.40043240
5	4.6942	10.26951575
6	3.4865	20.43932747
7	1.6572	29.93744884
8	1.4115	79.13351945

**Table 5.3.** 式(2.37)の係数

$i$	$n_i$	$d_i$	$t_i$
1	$0.4367901028 \times 10^{-1}$	1	-0.5
2	$0.6709236199 \times 10^0$	1	0.5
3	$-0.1765577859 \times 10^1$	1	1.0
4	$0.8582330241 \times 10^0$	2	0.5
5	$-0.1206513052 \times 10^1$	2	1.0
6	$0.5120467220 \times 10^0$	2	1.5
7	$-0.4000010791 \times 10^{-3}$	2	4.5
8	$-0.1247842423 \times 10^{-1}$	3	0.0
9	$0.3100269701 \times 10^{-1}$	4	1.0
10	$0.1754748522 \times 10^{-2}$	4	3.0
11	$-0.3171921605 \times 10^{-5}$	8	1.0
12	$-0.2240346840 \times 10^{-5}$	9	3.0
13	$0.2947056156 \times 10^{-6}$	10	3.0
14	$0.1830487909 \times 10^0$	1	0.0
15	$0.1511883679 \times 10^0$	1	1.0
16	$-0.4289363877 \times 10^0$	1	2.0
17	$0.6894002446 \times 10^{-1}$	2	0.0
18	$-0.1408313996 \times 10^{-1}$	4	0.0
19	$-0.3063054830 \times 10^{-1}$	5	2.0
20	$-0.2969906708 \times 10^{-1}$	6	2.0
21	$-0.1932040831 \times 10^{-1}$	1	5.0
22	$-0.1105739959 \times 10^0$	2	5.0
23	$0.9952548995 \times 10^{-1}$	3	5.0
24	$0.8548437825 \times 10^{-2}$	4	2.0
25	$-0.6150555662 \times 10^{-1}$	4	4.0
26	$-0.4291792423 \times 10^{-1}$	3	12.0
27	$-0.1813207290 \times 10^{-1}$	5	8.0
28	$0.3445904760 \times 10^{-1}$	5	10.0
29	$-0.2385919450 \times 10^{-2}$	8	10.0
30	$-0.1159094939 \times 10^{-1}$	2	10.0
31	$0.6641693602 \times 10^{-1}$	3	14.0
32	$-0.2371549590 \times 10^{-1}$	4	12.0
33	$-0.3961624905 \times 10^{-1}$	4	18.0
34	$-0.1387292044 \times 10^{-1}$	4	22.0
35	$0.3389489599 \times 10^{-1}$	5	18.0
36	$-0.2927378753 \times 10^{-2}$	6	14.0

Table 5.3. (続き)

$i$	$n_i$	$d_i$	$t_i$	$\alpha_i$	$\beta_i$	$\gamma_i$	$\Delta_i$
37	$0.9324799946 \times 10^{-4}$	2	2.0	20	200	1.07	1
38	$-0.6287171518 \times 10^1$	0	0.0	40	250	1.11	1
39	$0.1271069467 \times 10^2$	0	1.0	40	250	1.11	1
40	$-0.6423953466 \times 10^1$	0	2.0	40	250	1.11	1

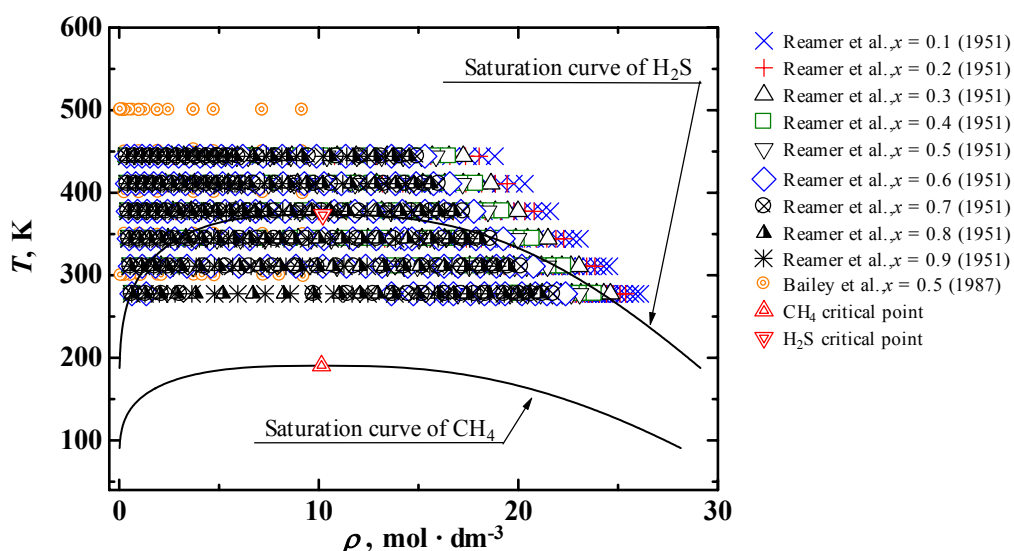
### 5.3 混合流体の状態方程式

#### 5.3.1 相関に用いた入力値

以上の実測値報告より，本研究ではメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式作成にあたり，以下の実測値情報を入力値として相関に用いた．その他のデータは比較のみに用いた． $P\rho T_x$  性質，気液平衡性質ならびに臨界点と多くの実測値を報告している Reamer et al. [108]のデータを中心に相関を行った．気液平衡性質において Reamer et al. [108]の実測値は 278 K 以上の比較的高温領域で測定が行われている．そこで，189-255 K の低温域について実測値が報告されている Kohn and Kurata [110]のデータを入力値として加えた．Barry et al. [114]の過剰モルエンタルピーの実測値はその実測値分布から比較的ばらつきが大きく認められるため，入力値としては用いなかった．

#### 入力値として用いたデータ

- (1) Reamer et al. [108]による温度範囲 278-444 K，圧力範囲 1.4-69 MPa，組成範囲 0.1-0.9 モル組成における 1127 点の  $P\rho T_x$  データ．
- (2) Reamer et al. [108]による 278, 311, 344 K の 3 温度における 76 点の  $(T, P, \rho^L, \rho^V, x, y)$  VLE データ．圧力範囲は 1.2-13 MPa である．
- (3) Kohn and Kurata [110]による温度範囲 189-255 K，圧力範囲 1.4-4.1 MPa の 12 点の  $(T, P, x, y)$  VLE データ．
- (4) Reamer et al. [108]による 0.1-0.5 モル組成での 5 点の臨界点データ

Fig. 5.1.  $P\rho T_x$  性質実測値分布

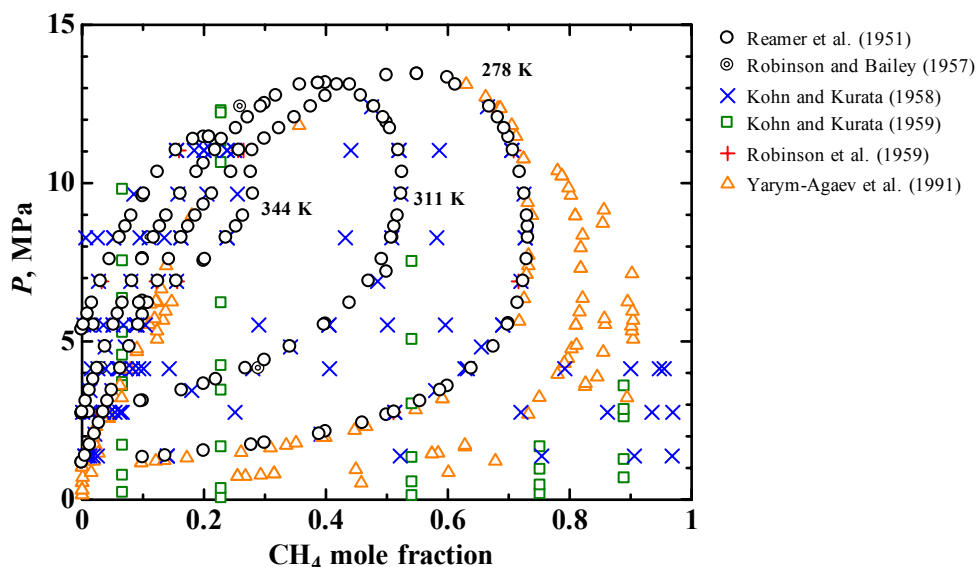


Fig. 5.2.  $P$ - $x$  線図上における VLE 実測値分布

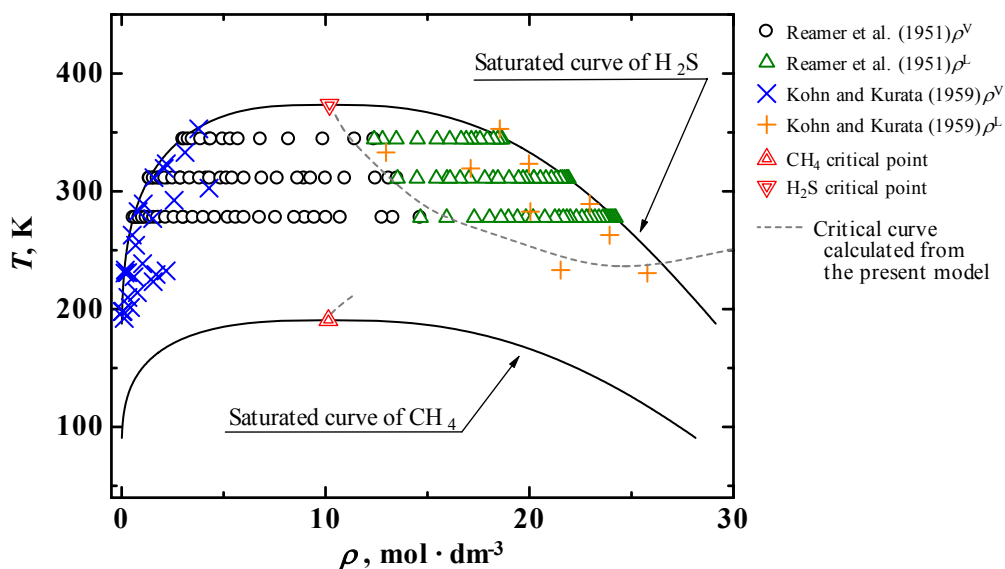


Fig. 5.3. 飽和蒸気および飽和液体密度における実測値分布

### 5.3.2 混合則の関数形と係数の数値

本研究で決定したメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式の式形を式 (5.1)-(5.11) に示す。また、決定した係数の数値を Table 5.4 に示す。式 (5.1) に示した理想項  $\phi_{\text{mix}}^0$  における独立変数は  $\tau_i^{\text{pure}} = T_{c,i}/T$ ,  $\delta_i^{\text{pure}} = \rho/\rho_{c,i}$  で、 $T_{c,i}$  と  $\rho_{c,i}$  はそれぞれ成分  $i$  の純物質における臨界温度、臨界密度である。 $x_i$  は混合流体中の成分  $i$  のモル組成である。式 (5.3) で示した剰余項  $\phi_{\text{mix}}^r$  では  $\phi_1^r = \phi_{11}^r$ ,  $\phi_2^r = \phi_{22}^r$ ,  $\phi_{12}^r = \phi_{21}^r$  として扱っている。 $\phi_{12}^r$  は式 (5.4) で与えられており、純物質流体の剰余項  $\phi_i^r$  の算術平均をもとにして、 $F_{12}$  を導入している。 $F_{12}$  は実測値を高精度に再現するよう式 (5.10) に示す温度と密度の関数である。剰余項における独立変数は  $\tau = T_{c,\text{mix}}/T$ ,  $\delta = \rho/\rho_{c,\text{mix}}$  であり、偽臨界温度  $T_{c,\text{mix}}$  と偽臨界密度  $\rho_{c,\text{mix}}$  によって無次元化されている。 $T_{c,\text{mix}}$  は式 (5.5) で与えられ、 $T_{c,12}$  は異種分子間相互作用のパラメータ  $k_{12}$  を含む。偽臨界密度  $\rho_{c,\text{mix}}$  は偽臨界モル体積  $v_{c,\text{mix}}$  の逆数で、式 (5.7), (5.8) によって与えられており、 $v_{c,12}$  はパラメータ  $\xi_{12}$  を含む。また  $v_{c,i}$  は成分  $i$  の臨界モル体積である。本研究では、メタンを第 1 成分とし、硫

化水素を第2成分とした。メタン/硫化水素の2成分系混合流体の状態方程式をまとめると式(5.11)と書くことができる。

$$\phi_{\text{mix}} = a/RT = \phi_{\text{mix}}^0 + \phi_{\text{mix}}^r \quad (5.1)$$

$$\phi_{\text{mix}}^0 = x_1\phi_1^0(\tau_1^{\text{pure}}, \delta_1^{\text{pure}}) + x_2\phi_2^0(\tau_2^{\text{pure}}, \delta_2^{\text{pure}}) + x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) \quad (5.2)$$

$$\phi_{\text{mix}}^r = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \phi_{ij}^r(\tau, \delta) = x_1^2 \phi_1^r(\tau, \delta) + x_2^2 \phi_2^r(\tau, \delta) + 2x_1 x_2 \phi_{12}^r(\tau, \delta) \quad (5.3)$$

$$\phi_{12}^r(\tau, \delta) = F_{12} [\phi_1^r(\tau, \delta) + \phi_2^r(\tau, \delta)] / 2 \quad (5.4)$$

$$T_{c, \text{mix}} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j T_{c, ij} = x_1^2 T_{c, 1} + x_2^2 T_{c, 2} + 2x_1 x_2 T_{c, 12} \quad (5.5)$$

$$T_{c, 12} = k_{12} (T_{c, 1} + T_{c, 2}) / 2 \quad (5.6)$$

$$v_{c, \text{mix}} = 1 / \rho_{c, \text{mix}} \quad (5.7)$$

$$v_{c, \text{mix}} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j v_{c, ij} = x_1^2 v_{c, 1} + x_2^2 v_{c, 2} + 2x_1 x_2 v_{c, 12} \quad (5.8)$$

$$v_{c, 12} = \xi_{12} (v_{c, 1}^{1/3} + v_{c, 2}^{1/3})^3 / 8 \quad (5.9)$$

$$F_{12} = n_0 + n_1 \tau \delta \exp(-\delta) + n_2 \tau \delta^2 \exp(-\delta) + n_3 \tau \delta \exp(-\delta^2) \quad (5.10)$$

$$\phi_{\text{mix}} = x_1\phi_1^0(\tau_1^{\text{pure}}, \delta_1^{\text{pure}}) + x_2\phi_2^0(\tau_2^{\text{pure}}, \delta_2^{\text{pure}}) + x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) + x_1^2 \phi_1^r(\tau, \delta) + x_2^2 \phi_2^r(\tau, \delta) + 2x_1 x_2 \phi_{12}^r(\tau, \delta) \quad (5.11)$$

ここで、 $\tau_i^{\text{pure}} = T_{c, i} / T$ 、 $\delta_i^{\text{pure}} = \rho / \rho_{c, i}$ 、 $\tau = T_{c, \text{mix}} / T$ 、 $\delta = \rho / \rho_{c, \text{mix}}$ 、 $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

偽臨界温度 $T_{c, \text{mix}}$ ならびに偽臨界モル体積 $v_{c, \text{mix}}$ における混合則は、臨界温度および臨界モル体積が組成に対し、2次曲線によって相関できることが多いことから、対応状態原理の混合流体への応用として広く用いられている関数形である。異種分子間相互作用パラメータとして導入される $k_{12}$ 、 $\xi_{12}$ は、2次曲線を示す臨界曲線の曲率を変化させる効果がある。しかし $T_{c, \text{mix}}$ 、 $v_{c, \text{mix}}$ は、実際には臨界曲線と異なることに注意が必要である。メタン/硫化水素2成分系混合流体の場合には、Type IIIの挙動を維持したまま、いかに実測値を高精度に相関するかという問題があった。この問題に対し、本研究では式(5.3)、(5.4)に示すような、新たな混合則を剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ に適用した。本混合則による新たな $F_{12}$ の導入によって、剰余項 $\phi_{\text{mix}}^r$ における2成分系のTypeへの影響を考察可能にし、さらにType IIIの挙動を維持したままでの実測値の相関を可能にした。

Table 5.4. 式(5.1)-(5.11)中の係数

Parameters	Values
$T_{c, 1}$	190.564 K
$T_{c, 2}$	373.37 K
$\rho_{c, 1}$	10.139128 mol·dm <sup>-3</sup>
$\rho_{c, 2}$	10.20 mol·dm <sup>-3</sup>
$k_{12}$	0.90
$\xi_{12}$	1.00
$n_0$	0.90
$n_1$	0.5517080×10 <sup>0</sup>
$n_2$	-0.3707104×10 <sup>-1</sup>
$n_3$	-0.4297850×10 <sup>-1</sup>

### 5.3.3 混合則の検討

Type III であるメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式作成に関して、これまで最も分からなかったことは、Helmholtz 関数型状態方程式で Type III のような気液液 3 相平衡が出現したり、臨界曲線が発散するような複雑な系に対して作成できるのかということであった。純物質における Helmholtz 関数型状態方程式により計算された等温線は、二相域において、3 次曲線の挙動を示す van der Waals ループにならず、多くの極値を持つ挙動を示す。Fig. 5.4 は(a)本状態方程式[4]から計算した硫化水素の  $P\rho T$  性質の等温線と(b)遠藤らの PR 式[14]から計算した硫化水素の  $P\rho T$  性質の等温線である。250 K において、PR 式から計算した等温線は van der Waals ループとなっているが、本状態方程式から計算した等温線は二相域で、多くの極値を持つことがわかる。この点が 2 成分系混合流体の状態方程式の作成を困難にするのではないかと懸念された。

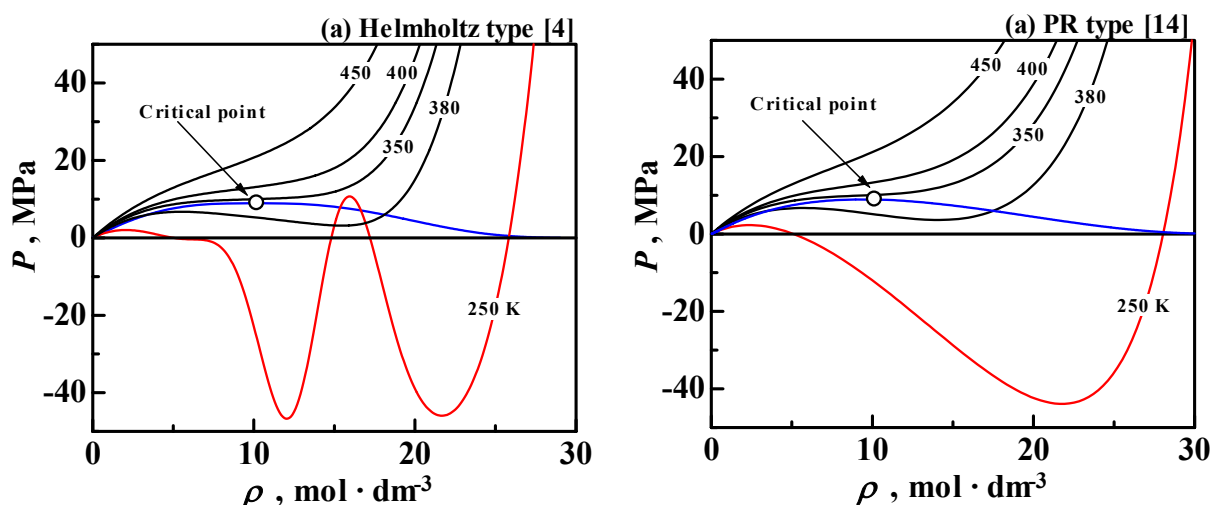


Fig. 5.4. (a)本状態方程式[4]から計算した硫化水素の  $P\rho T$  性質の等温線と(b)遠藤らの PR 式[14]から計算した硫化水素の  $P\rho T$  性質の等温線

式(5.11)に示した、本研究によるメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式の作成過程において、次のことが確認された。

- (1) Helmholtz 関数型状態方程式を混合系に適用しても気液平衡、気液液 3 相平衡、臨界曲線などの挙動が適切に表現できる。
- (2) 式(5.6)に含まれる偽臨界温度中のパラメータ  $k_{12}$  を変化させることによって臨界曲線が Type I  $\rightarrow$  Type II  $\rightarrow$  Type III と連続的に変化する。Fig. 5.5 は  $\xi_{12} = 1, F_{12} = 1$  としたときの  $k_{12}$  の変化に伴う臨界曲線の変化を示したものである。
- (3) 式(5.10)に示した関数  $F_{12}$  を導入することにより Type III の様々な変化を表現できる。Fig. 5.6 は  $k_{12} = 0.9, \xi_{12} = 1$  としたときの  $F_{12}$  の変化に伴う Type III の臨界曲線の変化を示したものである。Fig. 5.6(b) は Fig. 5.7 (a) の 3 相平衡部分の拡大図である。
- (4) 式(5.9)に含まれる偽臨界モル体積中のパラメータ  $\xi_{12}$  を変化させることによって 20 MPa 以上の高圧域における偏差が変化する。

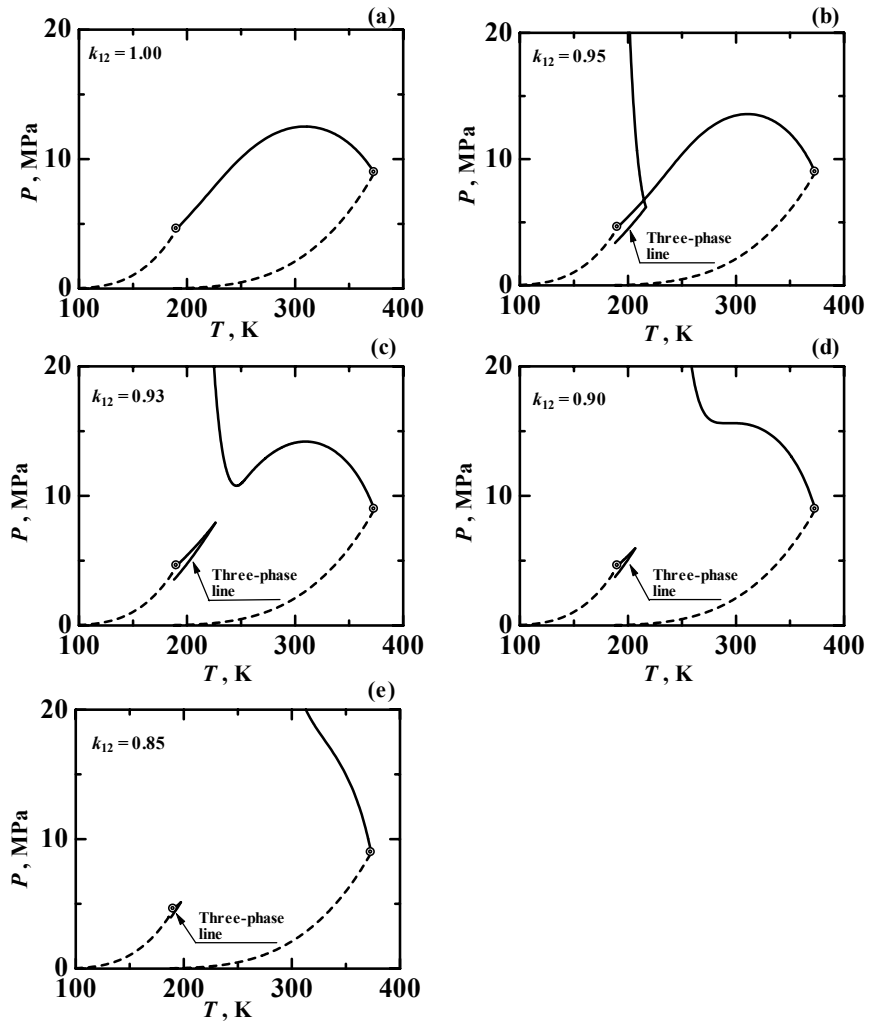


Fig. 5.5.  $\xi_{12} = 1, F_{12} = 1$  での式(5.6)に含まれるパラメータ  $k_{12}$  の変化による臨界曲線の変化

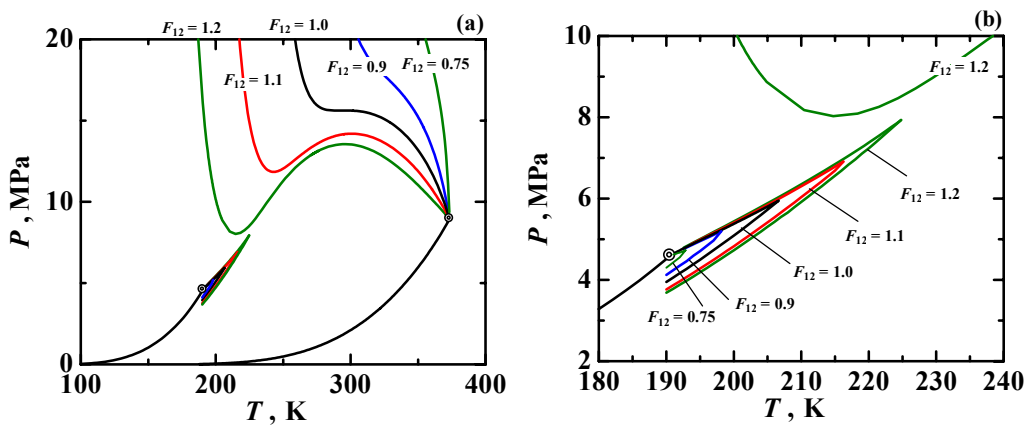


Fig. 5.6.  $k_{12} = 0.9, \xi_{12} = 1$  での式(5.10)に示される関数  $F_{12}$  の変化による臨界曲線の変化

## 5.4 作成した状態方程式の評価

### 5.4.1 $P\rho T_x$ 性質

Fig. 5.7, 5.8に $P\rho T_x$ 性質における本状態方程式からの密度偏差を組成ごとに示す. Fig. 5.7は横軸圧力, Fig. 5.8は横軸温度である. Reamer et al. [108]は, 組成範囲 0.1-0.9 モル組成までの 9 組成において, 温度範囲 278-444 K, 圧力範囲 1.4-69 MPaで測定を行った. 本状態方程式は数点を除き, Reamer et al. [108]の $P\rho T_x$ データに対して $\pm 2.0\%$ で一致している. また, BIASでは 0.01%と非常に高い相関性を示している. しかしながら, 40 MPa以上の高圧域かつ 311 K以下の低温域では, 0.2 から 0.4 モル組成において約 1%の系統的な偏差が見られる. Bailey et al. [75]は 0.5073 モル組成において, 温度範囲 299-501 K, 圧力 38 MPaまでの範囲で $P\rho T_x$ データを報告している. 温度 300 K, 圧力 6-13 MPaにおける 6 点は Reamer et al. [108]に合わせた本状態方程式より二相域であると推定される. Reamer et al. [108]と Bailey et al. [75]のデータでは, 5 MPa, 4.0 mol $\cdot$ dm $^{-3}$ 以上の領域において異なった傾向が見られる. Bailey et al. [75]のデータにおける最大偏差は-11%である. 統計手法による偏差を Table 5.5 に示す.

### 5.4.2 気液平衡および気液液 3 相平衡

Fig. 5.9 に沸点における本状態方程式からの組成の差を示す. Fig. 5.9(a)は横軸圧力, Fig. 5.9(b)は横軸温度で示した. 沸点において本状態方程式は Reamer et al. [108]の 278, 311, 344 K の 3 つの等温線に対して臨界点近傍を除き $\pm 0.02$  モル組成で一致している. 臨界点付近ではわずかな圧力差が組成に大きな影響を及ぼす. Kohn and Kurata [110]は温度範囲 189-366 K で測定しているが, 数点を除き $\pm 0.02$  で一致している. 本状態方程式は他の沸点における VLE データに対しても 10 MPa までにおいて $\pm 0.02$  で一致している. 10 MPa 以上の領域においては, 本研究で収集した実測値データは全て臨界点付近に位置するので, それ故偏差が大きくなっている. しかしながら, ほとんどの VLE データに対して本状態方程式は $\pm 0.04$  モル組成以内で一致している.

Fig. 5.10 に露点における本状態方程式からの組成の差を示す. Fig. 5.10(a)は横軸圧力, Fig. 5.10(b)は横軸温度で示した. 露点において, 本状態方程式は Reamer et al. [108]のデータならびに Kohn and Kurata [110]のデータに対して $\pm 0.03$  モル組成内で一致している. 低圧では比較的大きな偏差を示しているが, これは臨界点同様に, わずかな圧力差が組成に大きな影響を及ぼすことが原因である. Yarym-Agaev et al. [113]とは $\pm 0.04$  以内で一致している. Kohn and Kurata [111]とは $\pm 0.15$  モル組成以内で一致している.

実測値が存在する 189, 278, 311, 344 K の 4 つの等温線について本状態方程式より計算した結果を Fig. 5.11 の  $P$ - $x$  線図上に実測値データとともに示す. 計算結果は実測値データと良く一致している. 278, 311, 344 K の 3 温度における VLE は Type I と同様の相平衡挙動を示している. しかし, 189 K では VLLE が表れる. 本状態方程式より計算した VLLE の 3 相平衡圧力は 3.712 MPa であった. Gibbs の相律より, 3 相平衡の状態は温度を与えると状態が一義的に決定される. 3 相平衡時の状態は組成 0.097, 0.897, 0.982 モル組成で, それぞれ 28.10, 18.07, 4.04 mol $\cdot$ dm $^{-3}$  の密度であった. 189 K の等温線において 3 相平衡圧力以下の領域では気液平衡の状態であり, 3 相平衡以上の圧力においては, 気液あるいは液液の平衡となる. 189 K において, VLLE および LLE のデータは報告されていないが, Kohn and Kurata [110] が 2 点の  $(T, P, x, y)$  による VLE のデータを報告している. Fig. 5.11 に示したように本状態方程式はこれらのデータと良く一致している. 統計手法による露点・沸点における偏差を Table 5.6 に示す.

### 5.4.3 飽和液体密度および飽和蒸気密度

Fig. 5.12 に飽和密度における計算結果を臨界曲線ならびに実測値とともに  $\rho$ - $x$  線図上に示す. 臨界曲線も同様に本状態方程式より計算したものである. Fig. 5.12 では 278, 311, 344 K の 3 つの等温線について示した. 本状態方程式は実測値と良く一致している. Reamer et al. [108]とは, 臨界点近傍を除き, 沸点において 3%以内で, 露点において 7%以内で一致している. Kohn and Kurata [111]は沸点で 5%, 露点で



8%以内で一致している。統計手法による偏差を Table 5.5 に示した。

#### 5.4.4 臨界曲線

Fig. 5.13 に本状態方程式より計算した臨界曲線を実測値とともに示す。硫化水素より出発した臨界曲線は、高圧域へと発散し、メタンから出発した臨界曲線は、VLEの3相平衡線と交わるUpper critical end point (上部臨界終点)で終点をむかえる。本状態方程式より算出したUpper critical end pointは 0.909 モル組成、温度 210.919 K、圧力 6.195 MPa、密度  $11.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ であった。0.513 から 0.909 モル組成の間は臨界点が存在しないと推定される。本状態方程式はReamer et al. [108]と圧力偏差 $\pm 3\%$ 、温度偏差で $\pm 2\%$ で一致している。Kohn and Kurata [110]とは圧力偏差で最大 5.6%あるが、温度偏差は $\pm 2\%$ で一致している。Yarym-Agaev et al. [113]とは 0.2-0.5 モル組成において圧力偏差で $\pm 3.4\%$ 、温度偏差で $\pm 2\%$ で一致している。しかし、Yarym-Agaev et al. [111]は臨界曲線が両純物質の臨界点と連続的に繋がるものとして仮定している。統計手法による比較の結果をTable 5.5 に示す。Reamer et al. [108]は 0.209, 0.388, 0.550 の3つのモル組成について臨界密度を報告している。しかしKohn and Kurata [111]は 0.550 モル組成の臨界点は観測されなかったと報告している。本状態方程式からのReamer et al. [108]の臨界密度との偏差は、0.209 モル組成で 11.1%、0.388 モル組成で 5.7%である。

#### 5.4.5 過剰モルエンタルピー

Fig. 5.14 に本状態方程式より計算した過剰モルエンタルピーの挙動を Barry et al. [114]の実測値とともに示す。Barry et al. [114]は 293, 305, 313 K の3温度について、0.5, 1.0, 1.5 MPa の3圧力で気相域における過剰モルエンタルピーを報告している。Fig. 5.14 より実測値自体のばらつきが確認されるが、本状態方程式は実測値に対し良好な挙動を示している。統計手法を用いた偏差を Table 5.5 に示す。

### 5.5 既存の状態方程式との比較

3次型状態方程式は少ないパラメータで複雑な系の相平衡ならびに臨界曲線を再現することができる。本研究では、遠藤ら[14]によって作成された Peng-Robinson(PR)式との比較を行った。Fig. 5.11 に PR 式から計算したメタン/硫化水素 2成分系混合流体の相平衡を破線で示す。278 K より高い温度領域では、PR 式、本状態方程式とも Reamer et al. [108]の実測値に良く一致している。しかし、PR 式は臨界点近傍で Reamer et al. [108]の実測値との比較から十分ではない。189 K では Kohn and Kurata [110]の気液平衡実測値 2点が存在する。本状態方程式はそれらの実測値を良好に再現しているが、PR 式は組成の大きい(メタンリッチ側)気相線上の実測値については良好に再現しているものの、組成の小さい(硫化水素リッチ側)液相線については実測値の挙動よりも大きな組成となっている。Table 5.7 に 189 K における気液液 3相平衡に関する本状態方程式と PR 式による計算結果を示した。3相平衡圧力は本状態方程式が PR 式より 0.4%大きな値であり、気相の組成は一致しているものの、2つの液相の組成は大きく異なっている。本状態方程式と PR 式との統計手法を用いた比較を Table 5.6 に示す。Table 5.6 中では全て計算値からの組成差で表している。PR 式は本状態方程式と同等の一致性を示しているが、臨界点付近では本状態方程式はより良好な一致性を示している。

Fig. 5.13 に PR 式により求めた臨界曲線の挙動を示した。本状態方程式は実測値を良好に再現しているが、PR 式は発散する挙動は示しているものの、実測値の挙動を十分再現しているとは言えない。3次型状態方程式は、密度の再現性が十分でないことが知られている。Fig. 5.15 に  $\rho$ - $x$  線図上の 250, 300, 350 K の等温線と臨界曲線の挙動を示す。PR 式の等温線の挙動は本状態方程式と気相域で良く一致している。しかしながら液相域で違いが見られ、特に 250 K は大きな差が見られる。また臨界曲線については特に大きな違いが見られる。

## 5.6 本状態方程式の不確かさ

これまでに述べた各種実測値情報に対する本状態方程式の再現性を検討し、主に実測値との比較によって不確かさを見積もった。  $P\rho Tx$  性質において、入力値である Reamer et al. [108]との密度偏差より密度算出の不確かさを2%と見積もった。また、気液平衡計算では、Reamer et al. [108]および Kohn and Kurata [110]の実測値と比較を行った結果から、液相域で0.02 モル組成、気相域で0.03 モル組成と見積もった。最後に臨界点について、Reamer et al. [108]との偏差から臨界温度は2%、臨界圧力は3%と見積もった。

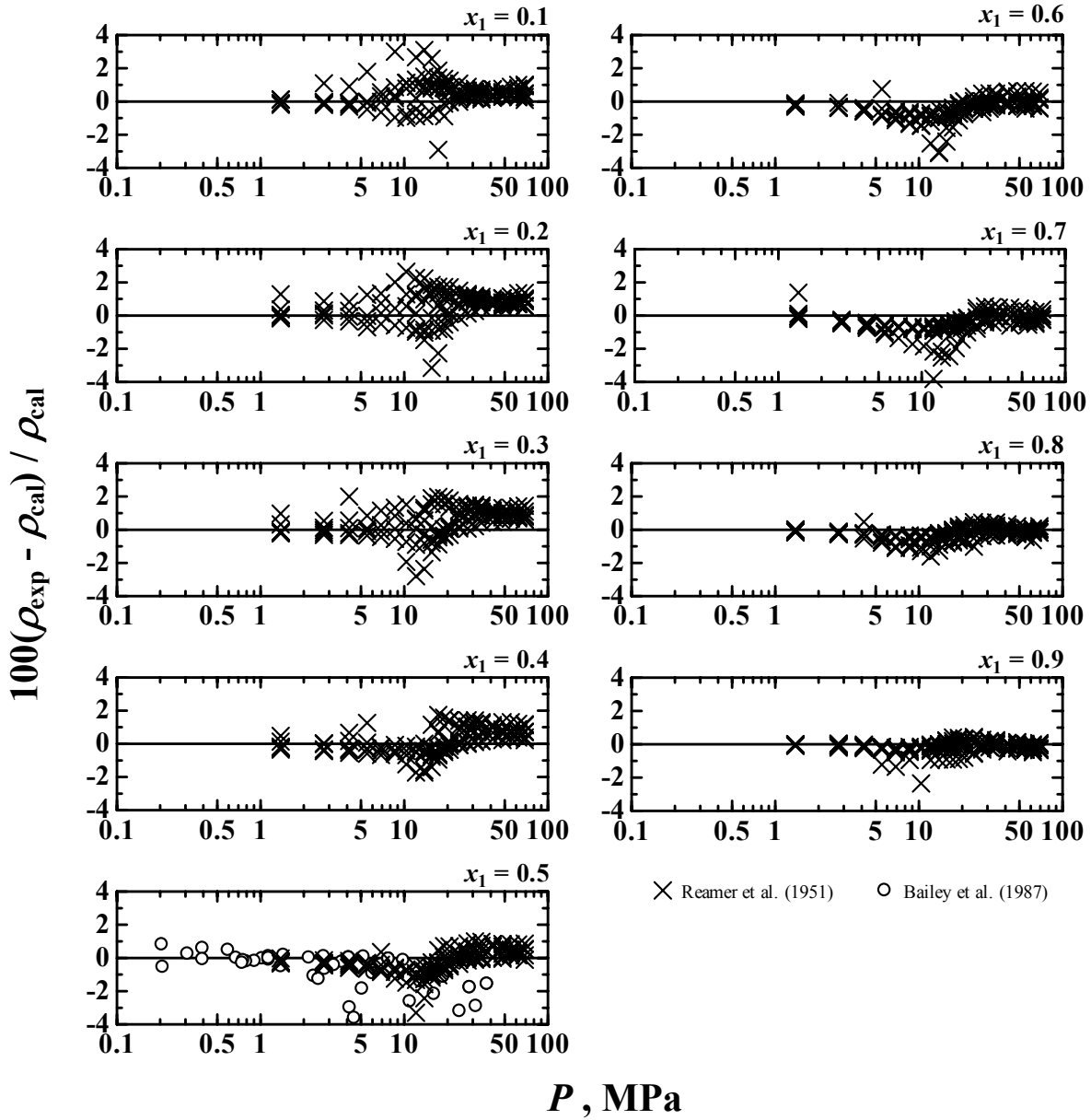


Fig. 5.7. 本状態方程式からの  $P\rho T$  密度偏差(圧力基準)

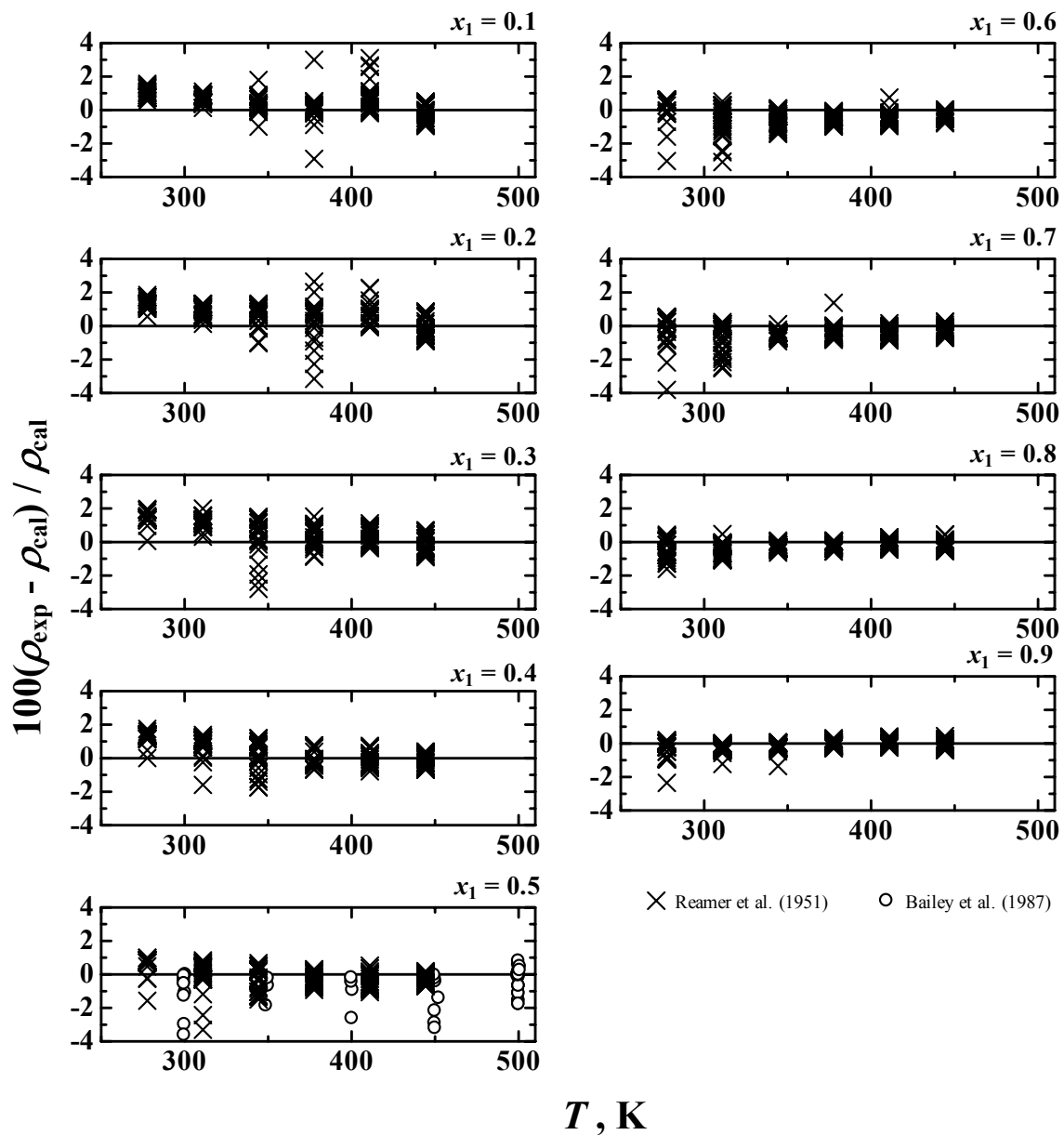


Fig. 5.8. 本状態方程式からの  $P\rho T$  密度偏差(温度基準)

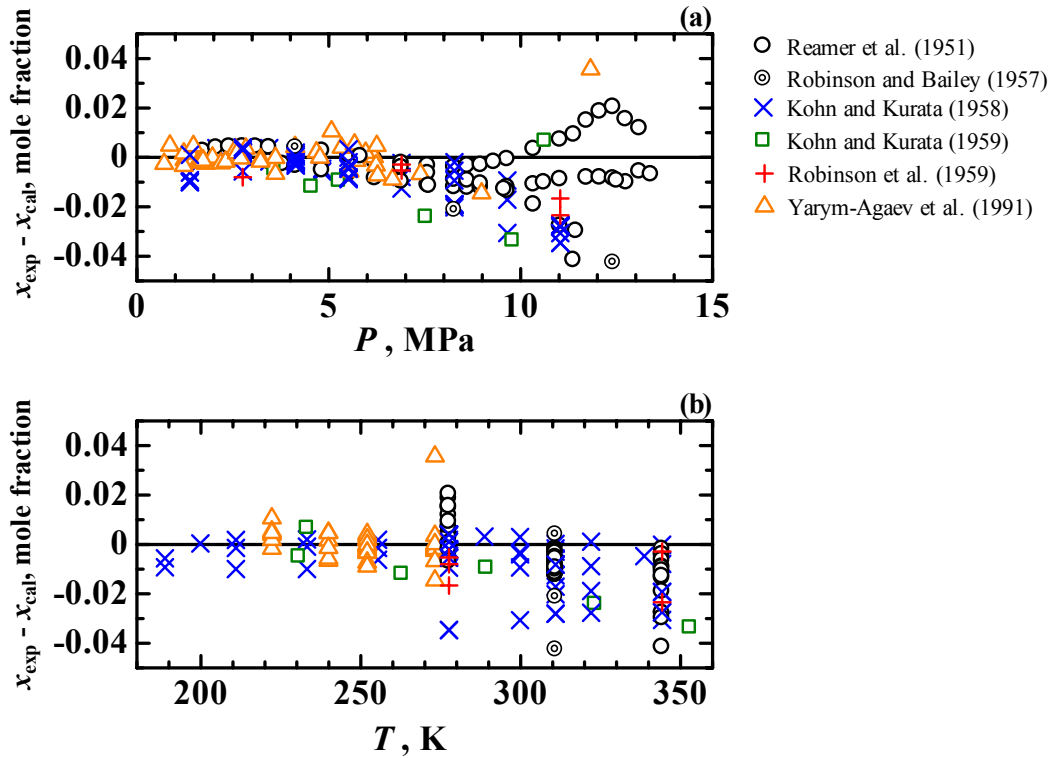


Fig. 5.9. 沸点における本状態方程式からの組成の差

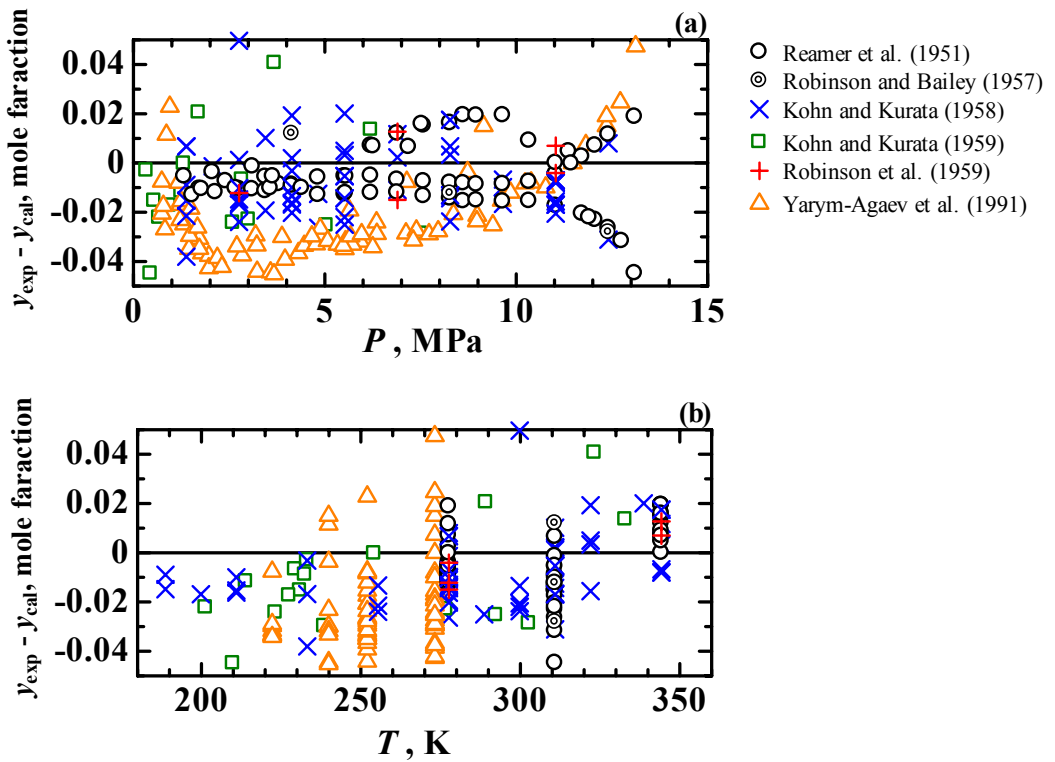


Fig. 5.10. 露点における本状態方程式からの組成の差

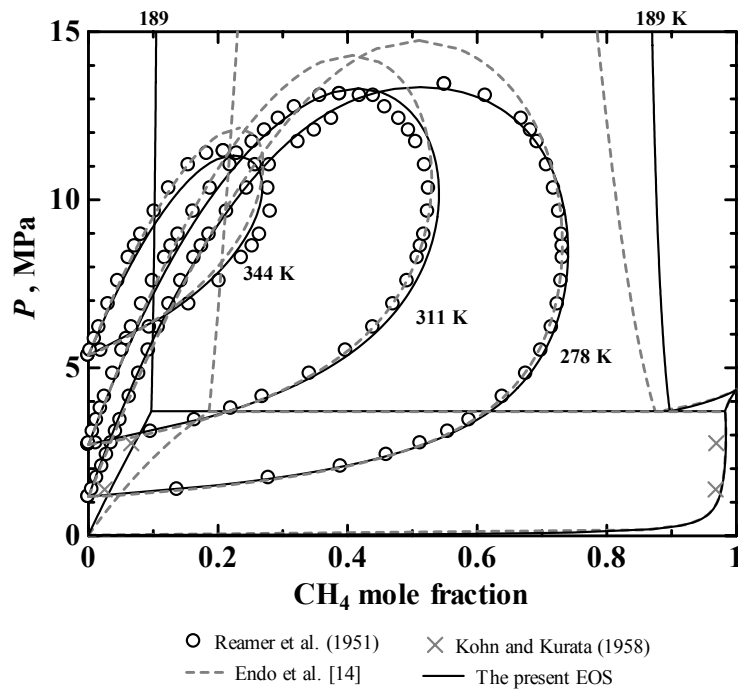


Fig. 5.11. 本状態方程式およびPR式による相平衡計算結果

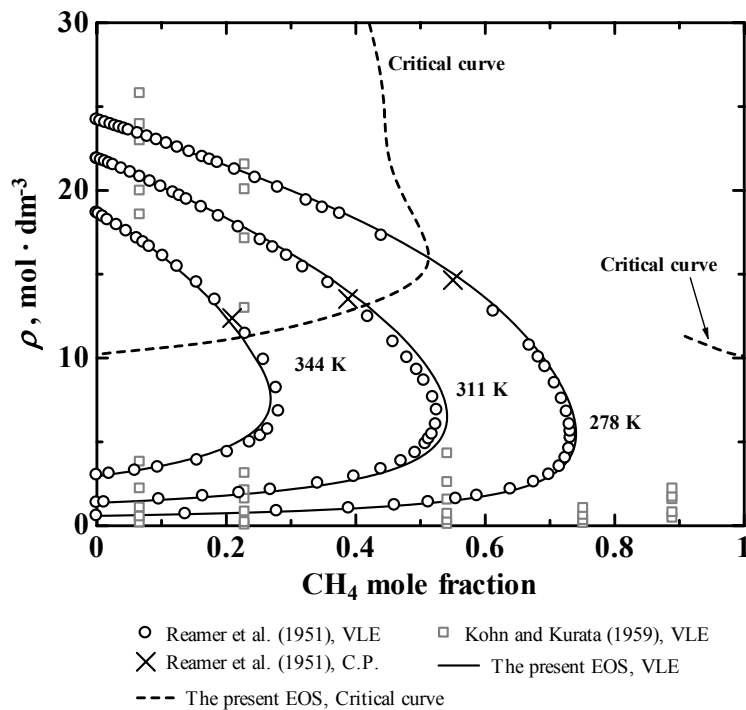


Fig. 5.12. 本状態方程式による飽和密度計算結果

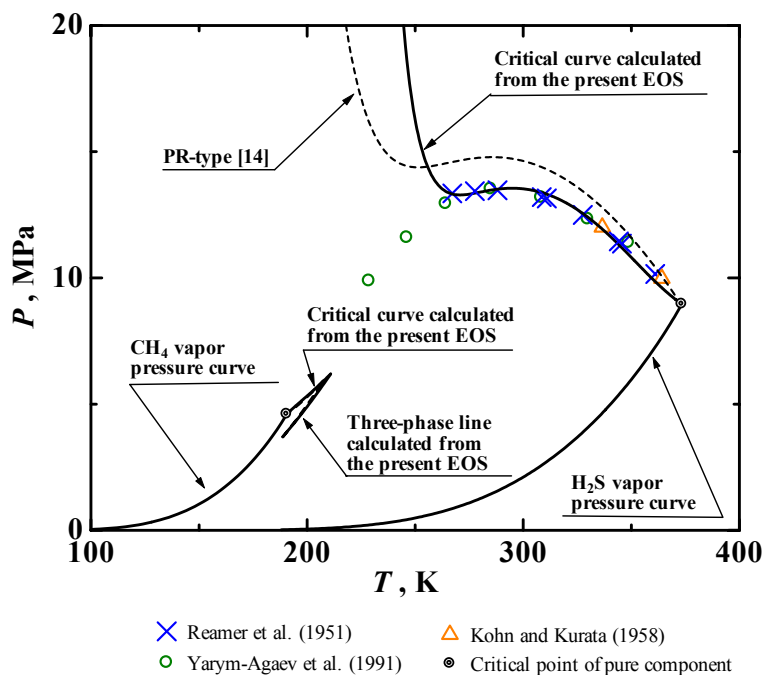


Fig. 5.13. 本状態方程式およびPR式による臨界曲線計算結果

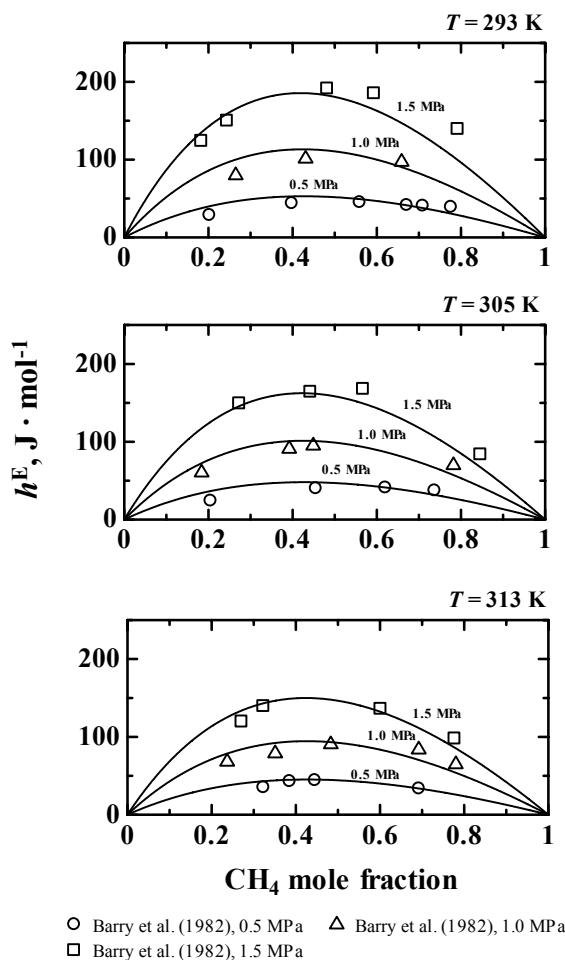


Fig. 5.14. 本状態方程式による過剰モルエンタルピー計算結果

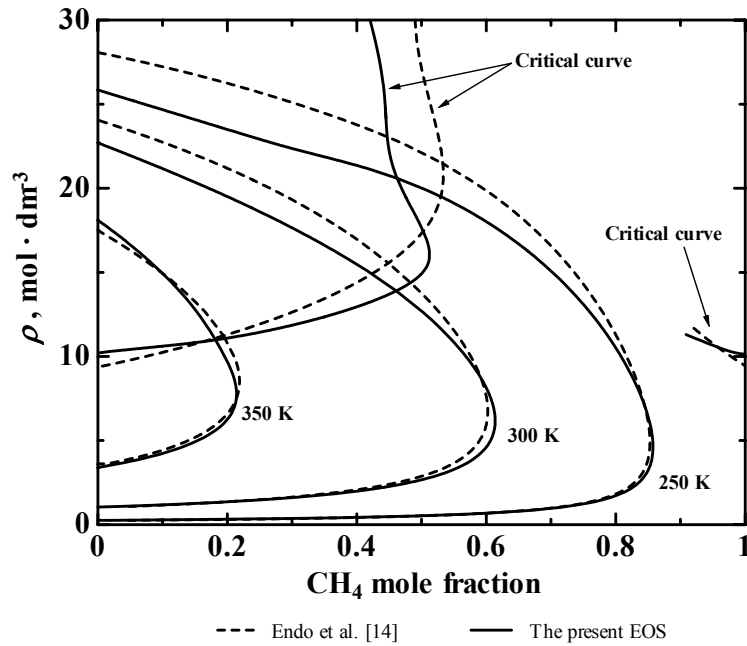


Fig. 5.15. 本状態方程式およびPR式による飽和密度計算結果

Table 5.5. 統計手法による本状態方程式からの  $P\rho T_x$  性質, 飽和密度, 臨界点および過剰モルエンタルピーの偏差

Author <sup>a</sup>	Property	Year	No. of Data	BIAS%	AAD%	SDV%	RMS%	MAX%
Reamer et al.* [108]	$P\rho T_x$	1951	1127	0.01	0.60	0.87	0.87	9.73
Bailey et al. [75]	$P\rho T_x$	1987	65	-1.45	1.53	2.41	2.80	-10.7
Reamer et al. [108]	VLE, $\rho^V$	1951	76	0.91	2.62	3.55	3.64	-12.8
Reamer et al. [108]	VLE, $\rho^L$	1951	76	0.38	1.11	2.20	2.22	10.7
Kohn and Kurata [111]	VLE, $\rho^V$	1959	26	5.49	7.98	10.8	11.9	36.0
Kohn and Kurata [111]	VLE, $\rho^L$	1959	9	4.59	8.10	12.5	12.6	30.9
Reamer et al.* [108]	$P_c$	1951	9	1.55	1.62	1.42	2.04	2.98
Kohn and Kurata [110]	$P_c$	1958	2	5.00	5.00	0.87	5.04	5.61
Yarym-Agaev et al. [113]	$P_c$	1991	7	1.13	1.16	1.57	1.76	3.37
Reamer et al.* [108]	$T_c$	1951	9	-0.86	1.00	0.94	1.22	-1.90
Kohn and Kurata [110]	$T_c$	1958	2	-1.10	1.10	1.33	1.44	-2.03
Yarym-Agaev et al. [113]	$T_c$	1991	7	-0.82	0.98	0.94	1.15	-1.96
Barry et al. [114]	$h^E$	1982	39	-0.77	12.7	16.1	15.9	39.9

<sup>a</sup> Data used as input data are denoted by \*.



Table 5.6. 統計手法による本状態方程式からの気液平衡における偏差

Author <sup>a</sup>	Property	Year	No. of Data	The present EOS					The PR type EOS [14]				
				BIAS	AAD	SDV	RMS	MAX	BIAS	AAD	SDV	RMS	MAX
Reamer et al.* [108]	VLE, y	1951	76	-0.005	0.012	0.015	0.016	0.059	-0.008	0.015	0.022	0.023	-0.098
Reamer et al.* [108]	VLE, x	1951	76	-0.003	0.007	0.009	0.009	-0.028	0.012	0.015	0.028	0.030	0.140
Robinson and Bailey [109]	VLE, y	1957	3	-0.009	0.017	0.020	0.019	-0.028	-0.007	0.018	0.027	0.023	-0.037
Robinson and Bailey [109]	VLE, x	1957	3	-0.020	0.023	0.023	0.028	-0.043	-0.002	0.008	0.011	0.009	-0.014
Kohn and Kurata* [110]	VLE, y	1958	61	-0.008	0.014	0.015	0.016	0.050	-0.005	0.012	0.015	0.015	0.042
Kohn and Kurata* [110]	VLE, x	1958	59	-0.008	0.009	0.011	0.014	-0.035	-0.009	0.010	0.013	0.016	-0.066
Kohn and Kurata [111]	VLE, y	1959	26	0.006	0.037	0.050	0.049	0.149	-0.000	0.034	0.045	0.044	0.133
Kohn and Kurata [111]	VLE, x	1959	9	-0.023	0.024	0.022	0.031	-0.054	-0.024	0.026	0.027	0.035	-0.091
Robinson et al. [112]	VLE, y	1959	5	-0.002	0.010	0.012	0.011	-0.015	-0.002	0.009	0.011	0.010	0.018
Robinson et al. [112]	VLE, x	1959	5	-0.011	0.011	0.009	0.014	-0.023	-0.003	0.005	0.007	0.007	-0.011
Yarym-Agaev et al. [113]	VLE, y	1991	78	-0.020	0.027	0.023	0.031	0.105	-0.025	0.028	0.018	0.031	0.090
Yarym-Agaev et al. [113]	VLE, x	1991	46	0.000	0.004	0.007	0.007	0.036	-0.011	0.014	0.018	0.021	0.062

<sup>a</sup> Data used as input data are denoted by \*.

Table 5.7. 189 K における気液液 3 相平衡に関する本状態方程式と PR 式[14]との比較

		The present EOS	The PR type EOS [14]
温度	K	188.749 <sup>a</sup>	188.749
圧力	MPa	3.712	3.698
第 I 相	密度 mol·dm <sup>-3</sup>	28.10	30.47
(L2)	モル組成	0.097	0.186
第 II 相	密度 mol·dm <sup>-3</sup>	18.07	20.08
(L1)	モル組成	0.897	0.875
第 III 相	密度 mol·dm <sup>-3</sup>	4.04	4.15
(V)	モル組成	0.982	0.983

<sup>a</sup>温度は比較に使用したKohn and Kurata [110]の実測値(気-液の相平衡部分に限る)と一致させている.

## 6 メタン/エタン系とメタン/硫化水素系の状態曲面の比較

本研究では、作成した Helmholtz 関数型状態方程式を用い、Type III の挙動を示すメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態曲面を、相平衡や臨界曲線のみならず、 $P\rho T_x$  性質、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数に対して詳細に明らかにした。全ての状態曲面は熱力学関係式を用いて本状態方程式より導出している。Type III のような複雑な系に対してはこれまで全流体域にわたってその状態曲面が明らかにされたことはなかった。本研究では、Lemmon and Jacobsen [37] の状態方程式から計算した、Type I であるメタン/エタンとの比較を通して、Type III であるメタン/硫化水素の  $P\rho T_x$  性質、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数における状態曲面の特徴を明らかにしたので、その結果を以下に述べる。

### 6.1 相平衡と臨界曲線

Fig. 6.1 にメタン/硫化水素とメタン/エタンの両臨界曲線を示す。メタン/エタンの臨界曲線は純物質の臨界点を結ぶ連続した曲線によって表されるが、メタン/硫化水素の臨界曲線は、メタンの臨界点から出発した臨界曲線は気液液 3 相平衡線と交わる Upper critical end point で終点を向かえ、一方硫化水素の臨界点から出発した臨界曲線は、メタン臨界点に収束せず、高圧域へと発散する。

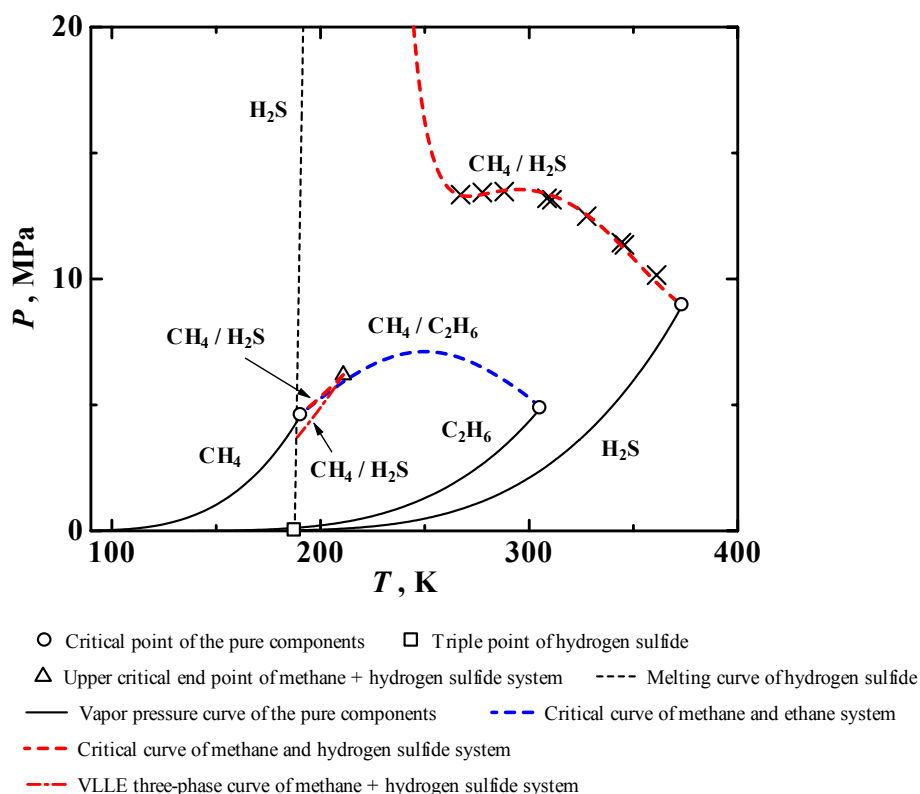


Fig. 6.1. メタン/硫化水素およびメタン/エタンの臨界曲線

続いてメタン/硫化水素の相平衡について考察する。Fig. 6.2 に(a)メタン/硫化水素と(b)メタン/エタンの組成一定における相平衡を  $P$ - $T$  線図上に示す。組成は 0.1, 0.5, 0.8 モル組成である。組成一定におけるメタン/エタンの露点・沸点曲線は臨界点で交わる。一方、メタン/硫化水素の組成一定における露点・沸点曲線は、0.1 モル組成のときはメタン/エタンと同様の挙動を示すが、0.5, 0.8 モル組成においては、全く異なる挙動を示す。0.5 モル組成の場合には、2 つの臨界点を持ち高圧域へと発散する。また、0.8 モル組成の場合には臨界点を全く持たず、0.5 モル組成同様に高圧域へと発散する。このとき露点曲線

と沸点曲線とを区別し、命名することは難しい。0.5 モル組成のように、同一組成において臨界点を 2 つ持つ場合には、高温側の臨界点は気液の臨界点であり、低温側は液液の臨界点であると考えられる。実際には気体・液体あるいは超臨界流体における区別は Type III のような複雑な系では必ずしも明確ではない。Fig. 6.3 は、メタン/硫化水素における 0.95 モル組成での臨界点付近を拡大したものである。露点曲線において気液液 3 相平衡と交わるところでくぼみが見られるところが特徴的である。

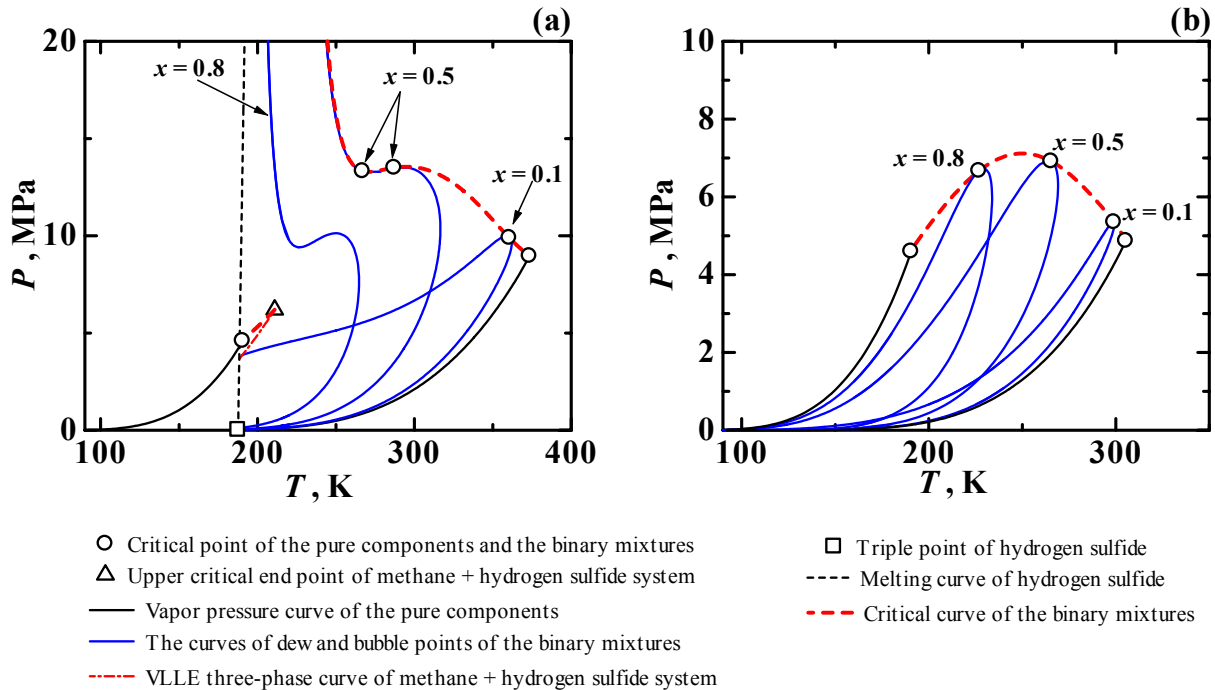


Fig. 6.2. (a)メタン/硫化水素および(b)メタン/エタンの組成一定における相平衡

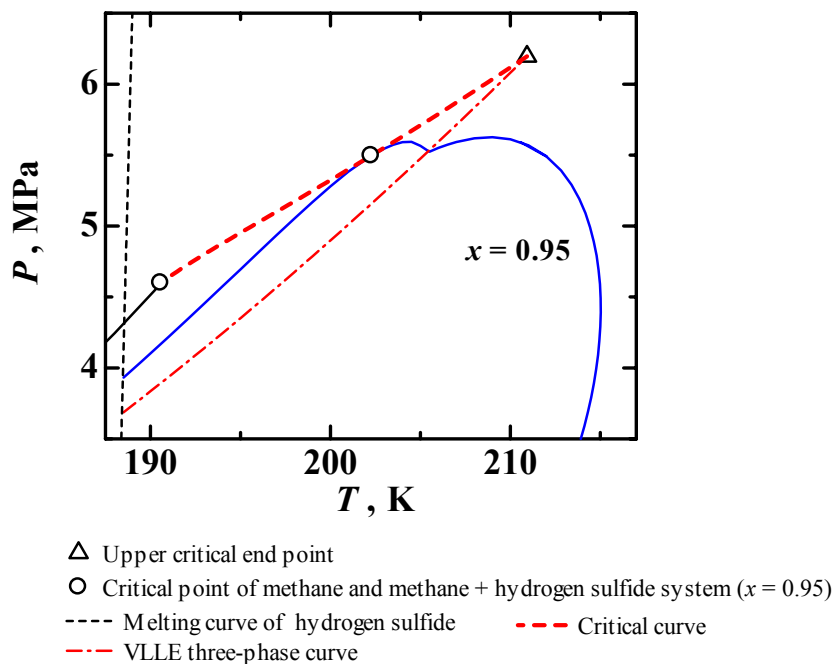


Fig. 6.3. メタン/硫化水素の 0.95 モル組成における相平衡

Fig. 6.4 は温度一定における(a)メタン/硫化水素と(b)メタン/エタンの相平衡を  $P-x$  線上に示したものである。また同時に臨界曲線も赤の破線で示した。Fig. 6.4 の縦軸は対数によって表している。メタン/

硫化水素の相平衡において、190 K, 200 K では気液液 3 相平衡が表れることから、この 3 相平衡圧力では Tie-line を黒の 2 点鎖線で引いている。3 相を区別するため、Fig. 6.4(a)では“L1”はメタンリッチの液体を示し、“L2”は硫化水素リッチの液体を示す。そして“V”は気体を示している。硫化水素の臨界点から出発した臨界曲線は、0.512 モル組成までは Type I と類似しており、このときの圧力、温度は 13.378 MPa, 278.892 K であるが、その後組成を減少させながら高压域へと発散している。そして 0.513 モル組成から Upper critical endpoint の組成である 0.909 モル組成までは臨界点が存在しない。また 280 K より高温域では相平衡も Type I と同様の挙動が現れる。Fig. 6.2(a)で硫化水素から出発し、発散する臨界曲線は、57.214 MPa で温度 236.354 K の極小点を持ち、その後はより高温・高压域へと延びている。従って、230 K では臨界点が全く存在せず、一方で 300 MPa までの領域において、236.354~250 K の温度領域では、臨界点は 2 つ存在する。そして、236.354~250 K では、高压側の臨界点が出発点となり、新たな相平衡が生じている。これは Fig. 6.4(a)で示した 237 K, 245 K の 100 MPa 以上の高压域に見られる相平衡を指しており、この現象は Type III の 1 つの特徴であって、従来気気平衡と呼ばれている相平衡である。後述するが、この気気平衡は実際には高密度における相平衡であって、液液平衡と呼ぶ方がふさわしい。Fig. 6.5 に 3 相平衡部分を詳細に計算した拡大図を示す。Fig. 6.5 では 190, 195, 200, 205, 210 K の気液液 3 相平衡が現れる 5 温度について示した。Upper critical endpoint ( $\Delta$ )の温度に近づくにつれ、L1 と V による相平衡部分の領域が狭くなっていく様子が分かる。

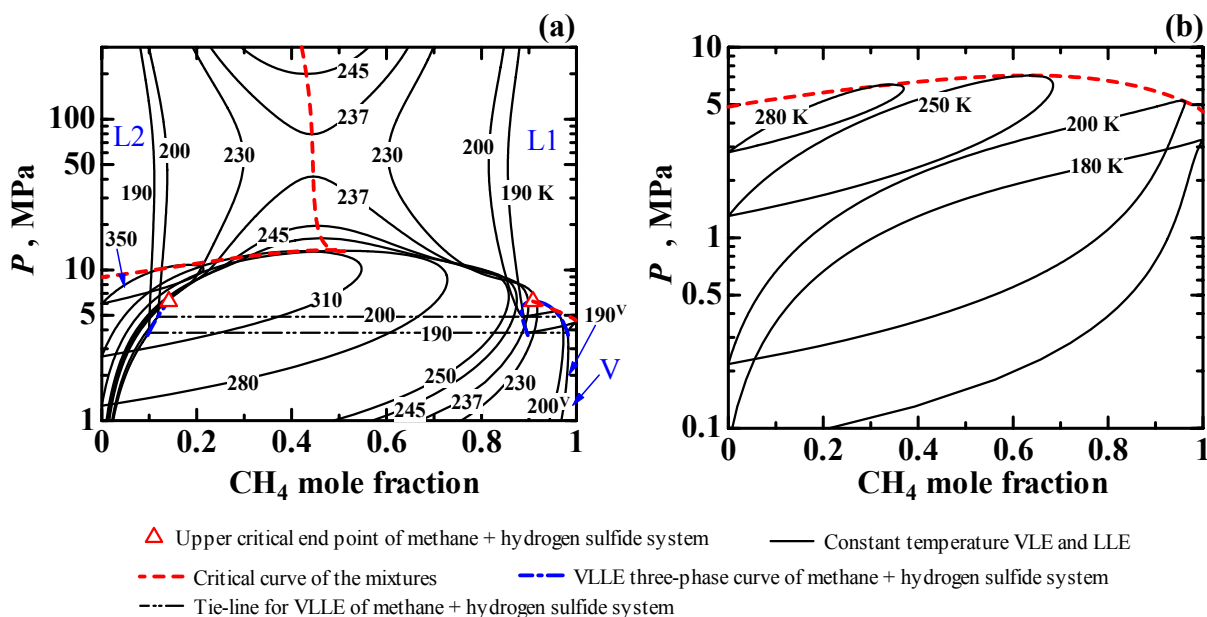
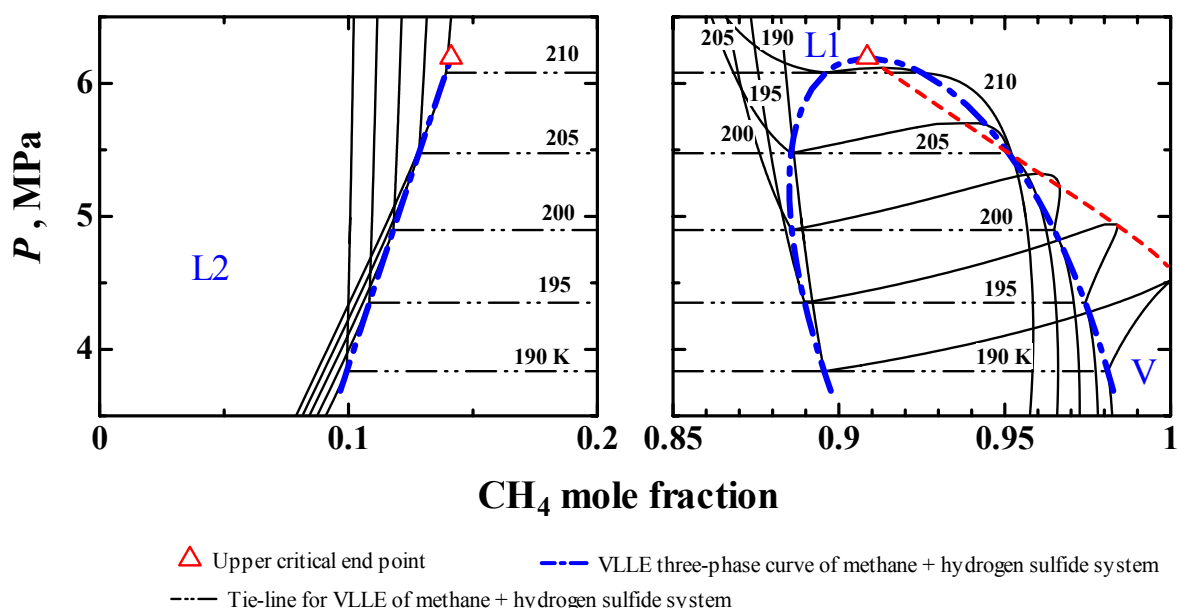


Fig. 6.4. (a)メタン/硫化水素および(b)メタン/エタンの温度一定における相平衡



**Fig. 6.5.** メタン/硫化水素の一定温度における気液液3相平衡

Fig. 6.6 は圧力一定における(a)メタン/硫化水素と(b)メタン/エタンの相平衡を  $T$ - $x$  線上に示したものである。メタン/硫化水素の相平衡における等圧線はメタン/エタンとはかなり異なっていることが分かる。メタン/硫化水素における 8, 10, 12, 13 MPa の等圧線は気側、液側それぞれ“S”字の形状をしており、くびれを形成している。13.5 MPa では、気側と液側のくびれがくっつき、等圧線を分断したかのように、2つの等圧線が存在する。つまり1つは 50 MPa の等圧線に見られるような開曲線であって、もう1つは 300 K 付近に見られる閉曲線である。また、Fig. 6.6(a)より明らかになるメタン/硫化水素の臨界曲線における挙動も興味深い。硫化水素から出発した臨界曲線は温度を下げながら組成と圧力を増やしていく。しかし、13.5 MPa の閉曲線を通じた後は、組成に対し極大値を持つ。臨界曲線はその後高圧域へと発散するが、Fig. 6.6(a)より、温度をさらに下げつつ、しかし組成も減らしながら発散していることが分かる。そして 57.214 MPa で温度は極小値をとり、その後は温度を上昇させながらさらに高圧域へと延びている。

Type IIIの相平衡を議論する上で、これまで述べてきたような考察は3次型状態方程式を用いて議論することも可能である。しかし、3次型状態方程式は密度の再現性が良くないため、飽和密度に関して検討されることはなかった。本研究で作成したHelmholtz関数型状態方程式は密度を始め、各種物性の実測値を高精度に再現することができることから飽和密度等の考察が可能である。Fig. 6.7に(a)メタン/硫化水素および(b)メタン/エタンの温度一定における飽和密度の挙動を示す。Fig. 6.4(a)の  $P$ - $x$  線図における相平衡で少し述べたが、237 Kや 245 Kで現れる高圧域での気気平衡と呼ばれる相平衡は、Fig. 6.7(a)より  $25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上のかかなり高密度な状態での相平衡であることが分かる。従って、液液平衡と呼ぶ方がふさわしい。Fig. 6.7(a)によって飽和密度における等温線の挙動は明確になった。しかし相平衡では、温度・圧力を独立変数とするために、相平衡状態において共存する各相の密度の値を特定するためには、等温線に加え等圧線を記入する必要がある。そこでFig. 6.7(a)に等圧線を入れた飽和密度における相平衡をFig. 6.8に示す。これにより、相平衡状態にある、各相の密度の値を把握することができる。例えば、Fig. 6.8 から 350 K, 10 MPaの状態では図中の“A”と“B”の状態が共存し、気液の相平衡が起こっていることが分かる。

Type IIIの中には、水素/ヘリウム、ネオン/メタン、アンモニア/アルゴン、アンモニア/窒素、水/アルゴン、水/二酸化炭素の2成分系混合流体のように、気液平衡状態において、等温場で昇圧すると、ある圧力で気相と液相の密度が逆転し、重力の影響によって上下が入れ替わる圧力反転が起こるものが

ある。圧力反転は、液液平衡が存在するような高圧域で起こると考えられる。Fig. 6.8 に示した飽和密度において、例えば 230 K の等温場における昇圧過程を考える。50 MPa では 0.298 モル組成、 $25.68 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相と 0.604 モル組成、 $23.47 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相が共存する液液平衡が存在する。このとき 0.298 モル組成の液体の方が 0.604 モル組成の液体よりも密度が大きいため下側に位置する。200 MPa では、0.223 モル組成、 $29.50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相と 0.672 モル組成、 $28.17 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相が共存する液液平衡となる。従って 200 MPa でも硫化水素リッチの 0.223 モル組成の液体が下側に位置している。しかしながら、圧力を上昇させると、共存する液体の密度の差がなくなりつつある。そこで、本研究ではさらに高圧域での計算を 230 K で行ってみた。その結果、570 MPa で 0.152 モル組成、 $33.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相と 0.722 モル組成、 $33.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液相による共存状態となった。これはこれまでの傾向と異なり、硫化水素リッチの液体である 0.152 モル組成の液相の方が、メタンリッチの液体である 0.722 モル組成の液相よりも密度が小さくなっている。従って、570 MPa で固相が出現しないと仮定すると、このとき重力の影響によって圧力反転が起こると推定される。メタン/硫化水素において高圧の液液平衡に関する実測値報告は得られていないことから、この領域での実測値ならびに圧力反転が起こることが予想されるような超高圧域での液液平衡および固液平衡に関する実測値の報告が待たれるところである。

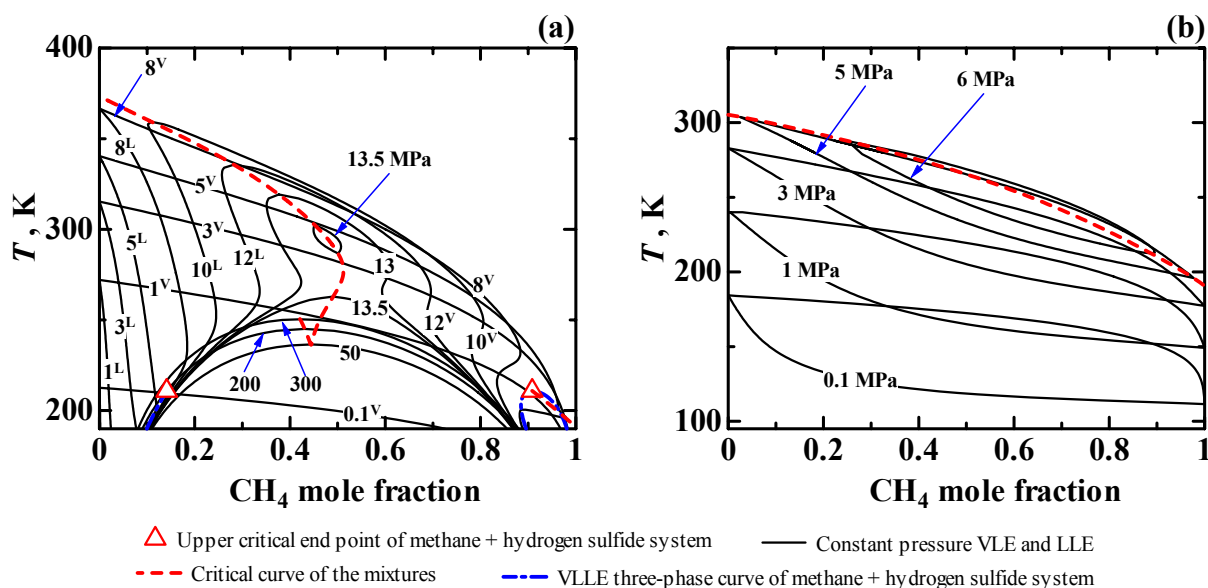


Fig. 6.6. (a)メタン/硫化水素および(b)メタン/エタンの圧力一定における相平衡

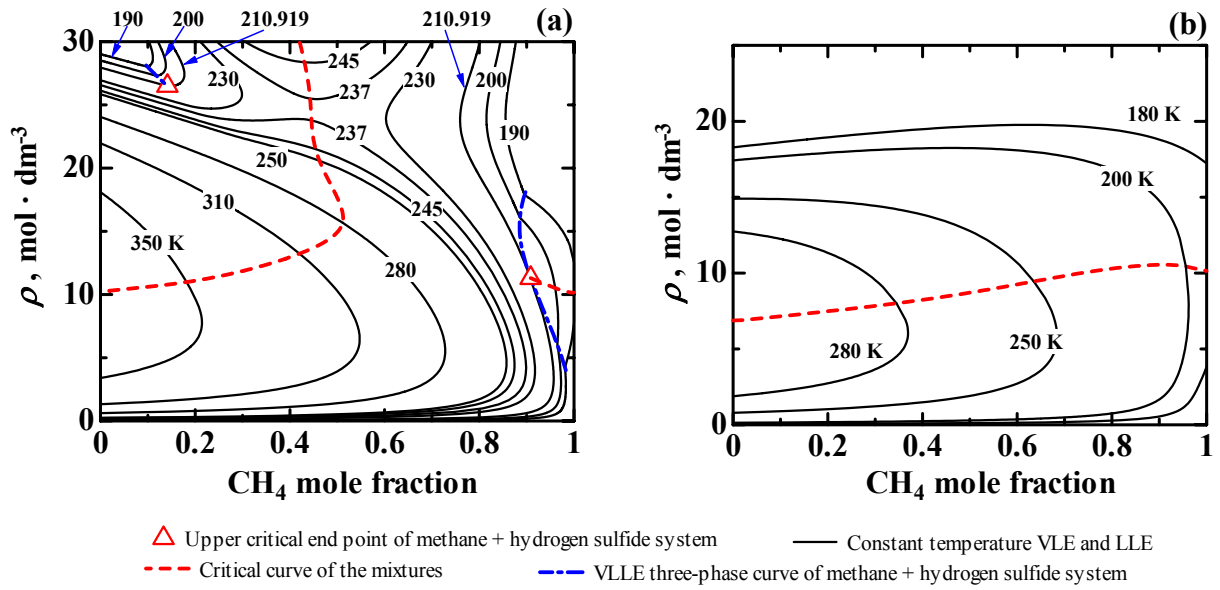


Fig. 6.7. (a)メタン/硫化水素および(b)メタン/エタンの温度一定における飽和密度

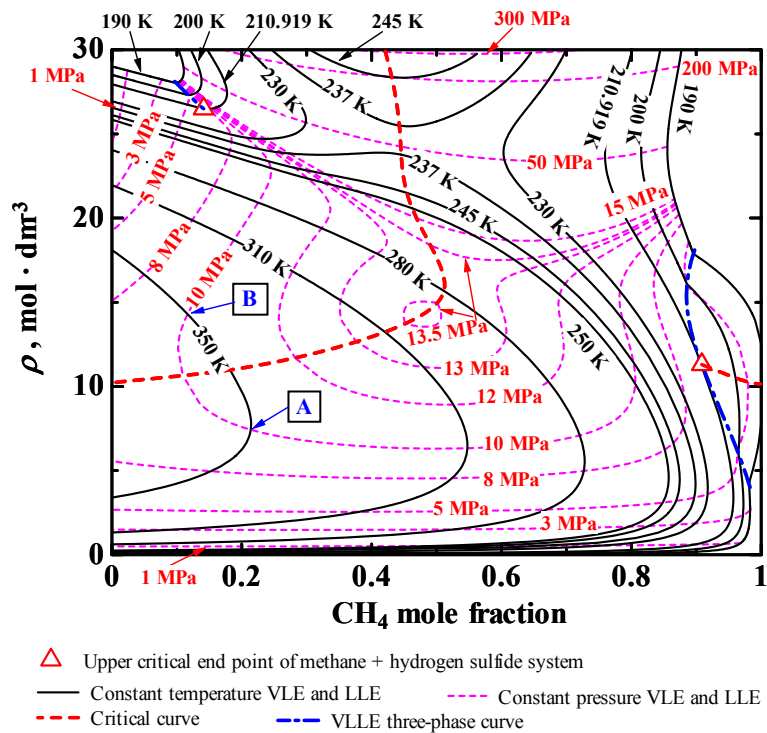


Fig. 6.8. メタン/硫化水素の等温線ならびに等圧線による飽和密度



## 6.2 $P\rho Tx$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数

本研究では, さらに作成した状態方程式によってメタン/硫化水素における  $P\rho Tx$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数の状態曲面を明らかにした. 本研究では2通りの方法によって各種状態曲面を明らかにした. 1つは組成一定での等圧線による状態曲面である. このように組成一定で状態曲面を描くと純物質の状態曲面との比較から, 混合による状態曲面の変化を明らかにすることができる. 混合流体の場合, 等温場で気体が昇圧によって気液平衡による二相域の状態になると, 再び一相域に入るまで気液はそれぞれ露点, 沸点曲線に沿うように状態が変化していく. これは Fig. 6.4 のような  $P-x$  線図で相平衡を描いたときに, その挙動を把握することができる. または Fig. 6.8 のように  $\rho-x$  線図で描いた相平衡に圧力の情報を入れても可能である. 露点・沸点曲線に沿った変化では共存する気液の組成も変化する. 従って, メタン/硫化水素において  $P\rho Tx$  性質や比熱, 音速等の状態曲面を議論する際に, 組成一定での図を描くと露点・沸点曲線に沿って変化している間の挙動は全く把握することができない. そこで, 温度一定での等圧線による状態曲面を描いた. このとき横軸に組成を, 縦軸に明らかにしたい物性をとる. これにより露点・沸点曲線に沿った挙動における物性の変化を明示することが可能となる.

### 6.2.1 組成一定での状態曲面

まずは組成一定での状態曲面から示していく. Fig. 6.9-6.13 にメタン/硫化水素における, 組成一定の  $P\rho Tx$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面を示す. 硫化水素の3重点は 187.67 K であるので, 固相が出現しないであろうと推定される 190 K 以上の温度領域で計算を行った. メタン/硫化水素では 0, 0.1, 0.5, 0.8, 0.95, 1 の6つのモル組成について示した. モル組成 0 のときは硫化水素純物質流体の状態曲面であり, またモル組成 1 のときはメタン純物質流体の状態曲面である. また, 比較として, Fig. 6.14-6.18 にメタン/エタンにおける, 組成一定の  $P\rho Tx$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面を示した. 混合流体の組成一定の状態曲面において注意すべきことは, 相平衡線は, Tie-line で結ぶ気液の状態で相平衡が起こるわけではないということである.

Fig. 6.9 にメタン/硫化水素における組成一定における  $P\rho Tx$  性質の状態曲面を  $T-\rho$  線図上に示した. Fig. 6.14 はメタン/エタンの組成一定における  $P\rho Tx$  性質の状態曲面であるが, メタン/エタンの場合には組成が変化しても純物質とほとんど変わらない挙動を示す. 純物質流体では等圧の状態で高温の一相域から降温過程を経ると, あるところで二相域に入り, 再び一相域になるときは, 二相域に入ったときと同じ温度である. しかし混合流体の場合には, 二相域に入る温度と再び一相域になる温度は異なる. 従って Tie-line を引くと水平にはならない. メタン/硫化水素の場合には, Fig. 6.9(b) 0.1 モル組成の場合には Type I と同様の挙動を示すが, Fig. 6.9(c) 0.5 モル組成では臨界点を2つ持ち, Fig. 6.9(d) 0.8 モル組成では臨界点を全く持たない. また, 0.5, 0.8 モル組成における相平衡線は高密度域で極小値を持つという特異性が明らかになった. これは Fig. 6.2(a) で 0.5, 0.8 モル組成の組成一定の相平衡において, 高压域へ発散する液側が, 臨界曲線と同じく温度に対して極小値を持つことに起因している. Type I の場合, 二相域に入る大抵の等圧線は固相が出現しない限り再び一相域へ戻る. しかしメタン/硫化水素の 0.5 モル組成の等圧線は, Fig. 6.9(c) から分かるように, 一度二相域に入ると一相域には戻らない. またさらに複雑なのは, Fig. 6.9(d) 0.8 モル組成 10 MPa の等圧線である. この等圧線は, 高温の一相域から温度を下げると, 一回二相域に入るが, さらに温度を下げると再び一相域に戻る. そこでさらに 10 MPa のまま温度を下げると再び二相域に入って, これ以上温度を下げても二相域のままであるという特異な挙動を示す. これは, Fig. 6.2(a) に示した 0.8 モル組成の組成一定の相平衡において, 10 MPa では相平衡線と3つの交点を持つことに起因している. これらの状態曲面からわかることは, どのモル組成においても等圧線は純物質と同じ挙動を示していることである. ただ異なるのは, 相平衡が複雑であるために, 組成一定の状態曲面で描かれる相平衡線が見慣れない形状をしているという点である.

Fig. 6.10 にメタン/硫化水素の組成一定における定圧比熱の状態曲面を示す. また, Fig. 6.11 にメタン



/硫化水素の組成一定における定積比熱の状態曲面を示す。Fig. 6.15 は比較として示したメタン/エタンの組成一定での定圧比熱における状態曲面であり、Fig. 6.16 はメタン/エタンの組成一定での定積比熱における状態曲面である。Sengers and Levelt Sengers [115]は、臨界現象を磁性体との類似性から議論し、混合流体において定圧比熱は弱く発散すると述べている。メタン/エタンでは、Sengers and Levelt Sengers [115]が述べているように、臨界点で定圧比熱は弱く発散する特徴を持っている。また Fig. 6.16 より、メタン/エタンにおいて定積比熱も臨界点で弱く発散している。一方、メタン/硫化水素の場合には、Fig. 6.10(b), (e)に示したように、0.1 モル組成および0.95 モル組成の定圧比熱は、メタン/エタン同様に臨界点で弱く発散している。Fig. 6.11(b), (e)に示すように、定積比熱の場合にも、0.1 モル組成および0.95 モル組成では、臨界点で弱く発散しており、0.1, 0.95 モル組成では、定圧比熱・定積比熱において Type I と類似している。メタン/硫化水素は、0.1 モル組成および0.95 モル組成において、メタン/エタン同様、気液の臨界点を1つ持つ。しかし、0.8 モル組成の場合には、臨界点を持たない。Fig. 6.10(d)に示すように、0.8 モル組成の定圧比熱は、相平衡線において250 K 付近で極大となっている。また、Fig. 6.11(d)に示すように、0.8 モル組成の定積比熱も、相平衡線において230 K 付近で極大となっている。定積比熱の場合には、200 K 付近で相平衡線は高圧域へと延びているが、純物質流体の液相における定積比熱と同様、圧力が大きくなると定積比熱の値も大きくなる。メタン/硫化水素 0.5 モル組成の場合には、気液ならびに液液の2つの臨界点を持つ特異性が現れる。Fig. 6.10(c)に示すように、0.5 モル組成の定圧比熱における相平衡線は、臨界点とは異なる310 K 付近で極大となっている。メタン/硫化水素において、0.8 モル組成と0.5 モル組成では、臨界点の有無に関して大きな違いがあるにも関わらず、定圧比熱および定積比熱は似たような挙動を示す結果が得られた。0.5 モル組成の場合、臨界点において臨界異常が現れるとすれば、どのような臨界異常が現れるのかといったことを実験により検証することは、今後の研究課題として非常に興味深い。

Lemmon and Jacobsen [37]のメタン/エタンにおける状態方程式は、エタン純物質流体に対し、Friend et al. [16]の状態方程式を用いているが、Fig. 6.15(a)に示したエタン純物質流体の定圧比熱では、飽和蒸気において、150 K 付近で理想気体の定圧比熱より小さい値を持ち、物理的に妥当な挙動を示していない。この影響はFig. 6.16 に示した定積比熱において定圧比熱よりも大きく見られ、またジュール・トムソン係数の状態曲面にも見られる。これらは、実測値の過剰相関による結果であると考えられるが、状態方程式作成の難しさがうかがえる。

Fig. 6.12, 13 は、メタン/硫化水素における、音速とジュール・トムソン係数の状態曲面である。また、Fig. 6.17, 18 は比較として示した、メタン/エタンにおける、音速、ジュール・トムソン係数の状態曲面である。メタン/エタンの場合には、ジュール・トムソン係数で、定圧比熱・定積比熱と同様に飽和蒸気部分でおかしな挙動を示しているが、純物質と近い状態曲面を示している。メタン/硫化水素は、定積比熱では0.5 モル組成の230 K 付近、あるいは0.8 モル組成の200 K 付近において、液相の相境界線が温度の極小値を持ち、定積比熱の高い値へ発散するような形状を示している。音速においても定積比熱同様、0.5, 0.8 モル組成において相平衡線が温度の極小値を持っている。これはFig. 6.2(a)で0.5, 0.8 モル組成の組成一定の相平衡において、高圧域へ発散する液側が、臨界曲線と同じく温度に対して極小値を持つことに起因している。ジュール・トムソン係数では、0.95 モル組成の相平衡線において $\mu = 8 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$  付近で“S”字の形状を示している。これはFig. 6.3 の0.95 モル組成における組成一定の相平衡でくぼみが見られることに起因する特異な挙動であると考えられる。

## 6.2.2 温度一定での状態曲面

次に温度一定での状態曲面について考察する。温度一定での状態曲面は、一相域における挙動のみならず、気液平衡あるいは気液液3相平衡といった相平衡での各相における挙動も把握することができるという利点がある。温度一定の状態曲面では、350, 310, 250, 237, 230, 200 K の6温度について示した。Fig. 6.4 の  $P$ - $x$  線図上に示した温度一定の相平衡から、350 K および310 K は Type I と同様の挙動を示している。280 K より低い温度になると、臨界曲線は発散し始める。250 K の相平衡線は上に凸の極大値

を持つような形状をし、Type I の形状とはやや異なる。237 K では 80 MPa より高圧域で従来気液平衡と呼ばれている、新たな液液平衡を生じる。また、230 K では臨界点が存在せず、Fig. 6.4(a)に示したように 300 MPa の高圧域まで相平衡線が伸びている。低圧域ではメタンリッチの気体と硫化水素リッチの液相の気液平衡が起こり、高圧域ではメタンリッチの液体と硫化水素リッチの液体の液液平衡が起こるが、メタンリッチの相は気体から液体へ連続的に変化している。200 K では、4.898 MPa で気液液 3 相平衡が存在する。3 相平衡圧力以下の低圧では、メタンリッチの気体と硫化水素リッチの液体の気液平衡が起こる。3 相平衡圧力以上では、仕込みモル組成が 0.118~0.886 の間であれば、硫化水素リッチの液体とメタンリッチの液体の液液平衡の状態になる。一方で仕込みモル組成が 0.886~0.965 の間であれば、気体とメタンリッチの液体の気液平衡の状態になるが、気液臨界点の圧力である 5.324 MPa 以上の圧力では一相域の状態になる。このような特徴を持つ各等温場での  $P\rho T_x$  性質、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数における挙動について考察する。

Fig. 6.19 はメタン/硫化水素の温度一定における  $P\rho T_x$  性質の状態曲面である。温度一定における状態曲面は、例えばある仕込みモル組成を決め、この混合流体を気体の状態から昇圧する過程を考えることで、その有意性を示すことができる。Fig. 6.19(a)に示すように、350 K の温度一定において、仕込みモル組成を 0.1 としたときの気体の状態からの昇圧過程を考える。350 K、5 MPa のときには、0.1 モル組成の混合流体は  $2.28 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体として存在している。しかし、7.133 MPa で  $4.24 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の飽和蒸気になる。その後の昇圧過程では気、液がそれぞれ露点、沸点曲線に沿って変化する。8 MPa では 0.050 モル組成、 $16.66 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液体と 0.152 モル組成、 $4.97 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体の共存状態となる。しかし、9.593 MPa では  $14.93 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の飽和液体となって、再び一相域の状態になる。仕込みモル組成が 0~0.214 の場合には、気体の状態からの昇圧過程において、0.1 モル組成で述べたような気液平衡状態を経ることになるが、仕込みモル組成が 0.214 よりもメタンリッチの場合には、どんなに昇圧しても一相域のままである。与えた仕込みモル組成での混合流体が、気体の状態からの昇圧過程において、気液平衡状態になるかどうかの判断は、Fig. 6.4 の  $P-x$  線図に示した温度一定の相平衡でも可能であるが、Fig. 6.19 を描くことによって、共存する密度の値までも把握することが可能となる。350 K 以外の温度も同様の考察でその変化を把握することができる。310 K の等温場における  $P\rho T_x$  性質の状態曲面は、Fig. 6.19(b)に示したように、350 K の  $P\rho T_x$  性質の状態曲面と同様の挙動を示す。そして、310 K の場合には、仕込みモル組成が 0.547~1 のとき、どんな圧力でも相分離せず一相域の状態になる。

Fig. 6.19(c)に示すように、250 K の温度一定において、仕込みモル組成 0.8 の場合には、昇圧過程において露点曲線と 2 回交わるために、逆行凝縮が起こる。250 K、1 MPa のとき 0.8 モル組成の混合流体は  $0.50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体として存在している。3.076 MPa のとき  $1.72 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の飽和蒸気になる。8 MPa のときには 0.179 モル組成、 $23.74 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液体と 0.851 モル組成、 $6.24 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体の共存状態にあるが、10.133 MPa になったところで昇圧しているにも関わらず液相部分が消えて、 $10.51 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体状態での一相域となる。逆行凝縮は、仕込みモル組成が臨界点の組成よりも大きく、昇圧過程で 2 回露点曲線と交わる場合に起こる。350 K では 0.182~0.214 モル組成、310 K では 0.420~0.547 モル組成、250 K では 0.422~0.857 モル組成のときに逆行凝縮は起こる。また、250 K において 0.857~1 モル組成のときには、気体の状態から昇圧しても相分離しない。

237 K の温度一定における相平衡では、Fig. 6.19(d)に示すように、0.446 モル組成・41.665 MPa と 0.442 モル組成・79.320 MPa の 2 つの臨界点を持つ。79.320 MPa より高圧域では新たな液液平衡が生じる。例えば仕込みモル組成 0.6 の混合流体は、0.785 MPa で  $0.42 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の飽和蒸気となり、1 MPa において 0.014 モル組成、 $26.41 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の液体と 0.680 モル組成、 $0.54 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の気体が共存する気液平衡状態になる。これを昇圧すると、21.079 MPa で飽和密度  $20.58 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の一相域になるが、189.220 MPa になると  $27.91 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の密度で、再び飽和状態となり、これより高圧域では液液平衡の状態となる。237 K の場合にも、仕込みモル組成が 0.442~0.899 の間であるとき逆行凝縮が起こる。0.899~1 モル組成のときには、完全な一相域である。

Fig. 6.19(e)に示すように、230 K の温度一定における相平衡では臨界点を持たない。0.5 モル組成の混合流体は、0.461 MPa で  $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の飽和蒸気となり、相平衡状態になると、その後どんなに昇圧して

も固相が出現するまで液液平衡が続く。1 MPaでは0.016 モル組成, 26.77 mol·dm<sup>-3</sup>の硫化水素リッチの相と0.757 モル組成, 0.56 mol·dm<sup>-3</sup>のメタンリッチの相が共存する。8.207 MPaでは0.187 モル組成, 24.93 mol·dm<sup>-3</sup>の硫化水素リッチの相と0.872 モル組成, 10.14 mol·dm<sup>-3</sup>のメタンリッチの相が共存する。このときメタンリッチ相の密度はメタン純物質流体の臨界密度と等しくなる。10 MPaでは0.207 モル組成, 24.78 mol·dm<sup>-3</sup>の硫化水素リッチの相と0.782 モル組成, 15.66 mol·dm<sup>-3</sup>のメタンリッチの相が共存する。そして, 50 MPaでは0.298 モル組成, 25.68 mol·dm<sup>-3</sup>の硫化水素リッチの相と0.604 モル組成, 23.47 mol·dm<sup>-3</sup>のメタンリッチの相が共存する。これらの密度が示すように, 昇圧過程において, 硫化水素リッチの相は一貫して液体であるが, メタンリッチの相は密度が連続的に増加し, 気体から液体へと変化する。0.918~1 モル組成の領域では一相域となる。

Fig. 6.19(f) 200 Kのときには, 気液液3相平衡が出現する。3相平衡圧力である4.898 MPa以下では, 気液平衡が起こる。仕込みモル組成が0.071~0.972の間では, 3 MPaにおいて0.07 モル組成, 27.78 mol·dm<sup>-3</sup>の液体と0.972 モル組成, 2.36 mol·dm<sup>-3</sup>の気体での気液平衡状態になる。3相平衡圧力において3相平衡点はそれぞれ, 0.118 モル組成・27.31 mol·dm<sup>-3</sup>の液相, 0.886 モル組成・16.08 mol·dm<sup>-3</sup>の液相, 0.965 モル組成・6.02 mol·dm<sup>-3</sup>の気相の3相が共存する。仕込みモル組成が0.118~0.965の間であれば3相平衡が起こる。しかし3相平衡圧力以上になると仕込みモル組成によって挙動が異なってくる。0.118~0.886 モル組成の間であれば, 3相平衡圧力以上で, 硫化水素リッチの液体とメタンリッチの液体の液液平衡の状態になる。一方で0.886~0.965 モル組成の間であれば, 3相平衡圧力以上で, 気体とメタンリッチの液体の気液平衡の状態になる。この気液平衡における領域は狭く, 200 Kであれば, 気液臨界点の圧力である5.324 MPa以上で一相域の状態になる。0.973~1 モル組成の領域では一相域の状態が存在する。

Fig. 6.20 は, Fig. 6.19 と同様にして描いた, メタン/硫化水素の温度一定における定圧比熱の状態曲面である。また, Fig. 6.21 はメタン/硫化水素の定積比熱における状態曲面である。相平衡線および等圧線はFig. 6.19の*PpTx*性質と対応している。例えばFig. 6.20(a) 350 Kの定圧比熱における密度の値はFig. 6.19(a) 350 Kの*PpTx*性質の状態曲面から得ることができる。定圧比熱の状態曲面では縦軸を対数表示で表した。Fig. 6.20(a) 350 Kでは, 12 MPa および 15 MPa の一相域の等圧線において0.2 モル組成付近で極大値が見られる。Fig. 6.20(a)-(f)を見ると, 温度が低くなるにつれ, 極大値をとる組成は, メタンリッチの方へ移動している。350 K, 310 K, 250 K は気液の臨界点が存在する温度であり, 相平衡はType Iと同様の気液平衡のみが起こるが, 臨界曲線が発散し始める250 Kでは, 定圧比熱および定積比熱の状態曲面の挙動が, 350 Kや310 Kとは異なってくる。定圧比熱では, Fig. 6.20(c) 250 Kで, 相平衡線においても気相側の0.7~0.8 モル組成付近で極大値を持つ挙動を示している。この相平衡線における極大値はFig. 6.20(c)-(e)に示したように, 250 K以下の237 K, 230 Kにも見られる。Fig. 6.20(c) 250 Kでは10 MPa付近で相平衡線の極大値をとるのに対し, Fig. 6.20(e) 230 Kでは8 MPa付近で極大値をとっており, 温度が下がると極大値をとる圧力も下がる傾向がある。また, 相平衡線上で極大値をとる組成は, 温度が下がるとメタンリッチの方へ移動している。定積比熱の場合にも, Fig. 6.21(c)-(e)に示すように, 250, 237, 230 Kにおいて, 気相側の相平衡線は, 0.7~0.8 モル組成付近で弱く極大値を示す挙動を示している。そして, 極大値をとる組成は, 定圧比熱と同様に, メタンリッチの方へ移動している。250, 237, 230 Kでは, Fig. 6.19 に示した*PpTx*性質の相平衡線上の最大組成付近において, 定圧比熱および定積比熱の相平衡線は, 組成に対する比熱の変化率が非常に大きくなっている傾向にある。200 Kでは, Fig. 6.20(f) および Fig. 6.21(f)に示したように, 定圧比熱, 定積比熱ともに気液の臨界点で極大値を示している。このように, 相平衡線上において極大値が現れる現象を実験により検証することは, 臨界異常とともに非常に興味深い研究課題と言える。

相平衡線において極大値をとったあと, 定圧比熱は減少していくが, 高压の液液平衡部分では, 圧力の増加に伴い定圧比熱の値が小さくなっている。Fig. 6.10(a)およびFig. 6.10(f)の硫化水素, メタンの両純物質流体から分かるように, 純物質流体において臨界温度以下の液相域では, 圧力の増加にともない, 定圧比熱の値が小さくなる傾向があり, 230 K 高压域での液液平衡部分における定圧比熱の挙動も, この傾向を反映していると考えられる。

Fig. 6.22, 6.23 はそれぞれ温度一定の音速, ジュール・トムソン係数である. Fig. 6.22 の音速の温度一定における状態曲面は定積比熱と同様に, 高压の液液平衡部分において, 圧力が高くなるほど値が大きくなる傾向がある. Fig. 6.23(e)から, 230 Kでのジュール・トムソン係数は定積比熱や音速とは逆に高压での液液平衡において, 圧力の増加にともない値は小さくなる傾向にある. これらの傾向も, 純物質流体の臨界温度以下の液相域における挙動と類似している.

Fig. 6.24 に 200 Kにおける $P\rho T_x$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の全てについて示した. Fig. 6.24(a), (b)は $P\rho T_x$ 性質である. Fig. 6.24(a)は0~0.15 モル組成まで, Fig. 6.24(b)は0.8~1 モル組成までを示しており, 図中に示していない0.15~0.8 モル組成の間は相平衡状態になる. 縦軸においては, 挙動が見やすいように, Fig. 6.24(a), (b)それぞれ範囲が異なっている. Fig. 6.24(a)の密度範囲は27~30 mol·dm<sup>-3</sup>, Fig. 6.24(b)の密度範囲は0~30 mol·dm<sup>-3</sup>である. 200 Kにおける $P\rho T_x$ 性質の全体は, Fig. 6.19(f)に示したとおりである. Fig. 6.24(c), (d)は200 Kにおける定圧比熱の状態曲面である. Fig. 6.24(c)はFig. 6.24(a)に示したモル組成範囲と等しく, 0~0.15 モル組成である. また, Fig. 6.24(d)も同様にFig. 6.24(b)の $P\rho T_x$ 性質と同じ0.8~1 モル組成までを示した. 定圧比熱は液相域では比較的变化が小さいため, Fig. 6.24(c)では60~70 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>の範囲で示し, 変化が大きく見られる気相側のFig. 6.24(d)では30~700 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>の範囲を対数で示している. 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数もまた, 組成は $P\rho T_x$ 性質や定圧比熱と一致しているが, 図中に示したそれぞれの物性範囲は0~0.15 モル組成の場合と, 0.8~1 モル組成の場合で異なっている. Fig. 6.25 は230 Kにおける各物性についての状態曲面, Fig. 6.26 は237, 250 Kの状態曲面, Fig. 6.27 は310, 350 Kの状態曲面である.

本研究では様々な状態曲面を描くことによってType IIIメタン/硫化水素の状態曲面を $P\rho T_x$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数といった物性に対して詳細に明らかにした. メタン/硫化水素は第5章のTable 5.1 に示したように, 実測値が十分でない現状にある.  $P\rho T_x$ 性質では278 K以下の低温域ならびに501 K以上の高温域と, 70 MPa以上の高压域で実測値が不足しており, また比熱や音速といった誘導状態量に関して実測値が報告されていないため, 今後の研究が待たれるところである. 最後に計算より得られたメタン/硫化水素の臨界点における $P\rho T_x$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数の値を組成基準でTable 6.1 に, 温度基準でTable 6.2 に示す. また, 3相平衡時における $P\rho T_x$ 性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速およびジュール・トムソン係数の値を温度基準によってTable 6.3 に示す.

### 6.3 メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態曲面における特徴のまとめ

第6章では, 本研究によって作成したメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式により, その状態曲面を明らかにしてきた. 本研究によって得られたメタン/硫化水素の状態曲面における特徴および新しく得られた知見についてまとめる.

Type III の特徴である臨界曲線の発散は, 気液の臨界点と液液の臨界点がつながったものである. Fig. 6.2(a)に示したように, 組成一定の相平衡において, 0.1 モル組成のときは気液の臨界点を1つ持ち, Type I と同様な挙動を示すが, 0.5 モル組成の場合は気液と液液の2つの臨界点を持ち, 高压域へと発散している. また, 0.8 モル組成の場合には, 臨界点を全く持たずに高压域へと発散している. Fig. 6.4 の  $P$ - $x$  線図や Fig. 6.7 の  $\rho$ - $x$  線図における相平衡で示したように, 280 K 以上の温度での臨界曲線および, 温度一定の相平衡線は Type I と類似しているものの, 280 K 以下の温度になると, 臨界曲線は高压・高密度側へ発散し始める. Upper critical end point の温度である 210.919 K 以下の温度になると, 再び気液の臨界曲線がメタン純物質の臨界点との間で生じる. Fig. 6.15 に示したように, メタン/エタンにおける組成一定の定圧比熱では, Sengers and Levelt Sengers [115]が述べているように, 臨界点において弱く発散する特徴を持っている. メタン/硫化水素における組成一定の定圧比熱の場合には, Fig. 6.10 に示したように, 気液の臨界点を持つ0.1 モル組成および0.95 モル組成では, メタン/エタン同様に臨界点で弱く発散しているが, 0.5 モル組成のように, 臨界曲線が発散し始めるところの気液の臨界点および液液の臨界点になると必ずしもそうとは限らない計算結果が得られた. 臨界異常を経験的な状態方程式で表

すことは困難であるが、0.5 モル組成の組成一定における定圧比熱の挙動は、臨界点を全く持たない0.8 モル組成の組成一定における定圧比熱の挙動と類似しており、0.5 モル組成の臨界点において、臨界異常が現れるとすれば、どのような臨界異常が現れるのかといったことは、今後の研究課題として非常に興味深い。

メタン/硫化水素の相平衡における挙動は複雑なため、Fig. 6.2~6.8 に示したように、 $P$ - $T$ 線図、 $P$ - $x$ 線図、 $T$ - $x$ 線図、 $\rho$ - $x$ 線図といった多くの切り口から相平衡の全容を明らかにしていった。気液液3相平衡の影響により、メタン純物質に近い0.95 モル組成であっても、Fig. 6.3 に示したように、組成一定の相平衡線は、3相平衡線と交わるところでくぼみがみられるという特徴が現れた。また、Fig. 6.7 の $\rho$ - $x$ 線図における相平衡より、Type IIIの1つの特徴である、従来気気平衡と呼ばれている高圧域で発生する新たな相平衡は、実際には $25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上の高密度であり、液液平衡に近いことを示した。Fig. 6.8 では、 $\rho$ - $x$ 線図における相平衡に等圧線を加え、相平衡時に共存する密度を把握できるようにした。この結果、50 MPa以上の高圧域において、等圧線は徐々に傾きが水平になっていく傾向を示した。これは、相平衡時に共存する2相の密度差がなくなっていくことを意味している。そこで、230 Kにおいて570 MPaという、超高压での相平衡計算を行った結果、上下の相の密度の大小が逆転した。570 MPaでは実際には固相が既に現れている可能性が高いが、流体域だとすれば、上下の相が入れ替わる圧力反転が起こると推定される。

#### 6.4 天然ガスにおける硫化水素の影響

実際の天然ガスには、Table 1.1 に示したように、インドネシアのArunのように硫化水素を0.01 mol%しか含まないものや、カナダのRainbowのように2.95 mol%含むもの、ドイツのBuchhorst-Siedenburgのように6.70 mol%含むものや、フランスLacq profondのように15.30 mol%と硫化水素を多量に含むものなどがある。そこで、天然ガスを主成分であるメタンとして近似し、硫化水素がTable 1.1 に示した組成だけ含まれていた場合、つまりカナダのRainbowでは0.9705 メタンモル組成、ドイツのBuchhorst-Siedenburgでは0.933 メタンモル組成、フランスLacq profondでは0.847 モル組成として考えた場合の硫化水素による影響を考察する。Fig. 6.5 の $P$ - $x$ 線図における相平衡より190 Kの最もメタンリッチ側の3相平衡点の組成は0.981 モル組成であり、195 Kでは0.974 モル組成、200 Kでは0.965 モル組成であるために、カナダのRainbowは190~197 Kで気液液3相平衡が起こるものと推定される。3相平衡圧力以上の圧力領域においては、メタンリッチの液体L1と気体Vの気液平衡が起こり、さらに高圧域では一相域になる。しかし、ドイツのBuchhorst-Siedenburgのように0.847 モル組成の場合には、Fig. 6.5 右図で示した青一点鎖線とUpper critical end pointで囲まれる領域の外であるため、190~210 Kで3相平衡が起こり、さらにそれぞれの3相平衡圧力以上の圧力領域ではメタンリッチの液体と硫化水素リッチの液体による液液平衡が起こる。また、Fig. 6.4(a)の $P$ - $x$ 線図における相平衡より250 Kであっても5~8 MPaで二相域になるものと考えられる。二相域での密度の変化は、Fig. 6.19(c)の250 Kにおける温度一定の $P\rho T x$ 性質の状態曲面から把握することが可能であり、5 MPaでは、0.848 モル組成、 $58 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の気体と0.097 モル組成、 $799 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の液体の共存状態となり、8 MPaでは0.851 モル組成、 $117 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の気体と0.179 モル組成、 $732 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の液体の共存状態になる。また、0.847 モル組成の場合、Fig. 6.6(a)の圧力一定の $T$ - $x$ 線図より、8 MPaの気側の等圧線は、“S”字の曲線をしているために、例えば400 Kから降温過程を考えると、250 K付近で二相域になり、223 Kで一相域になる。しかしさらに温度が下がると219 Kで再び二相域に入ることが想定される。このような複雑な挙動は、例えば現在天然ガス開発が行われているシベリア等の極寒地域において、フランスLacq profondのように硫化水素を15 mol%も含むような天然ガスが採掘された場合には、実際に起こる可能性があるために、パイプラインの設計等には硫化水素に対する影響を考慮する必要があると出てくる。

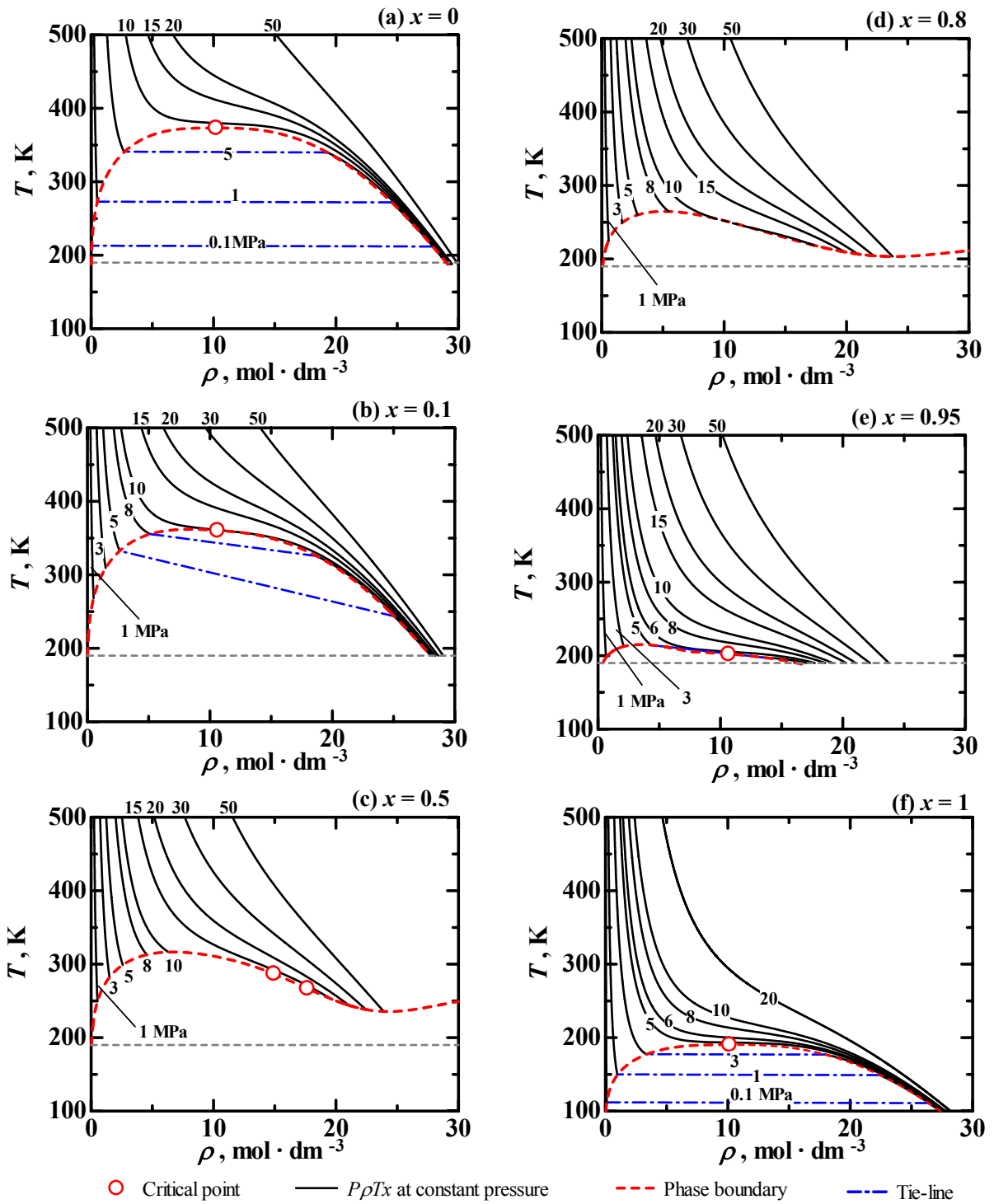


Fig. 6.9. メタン/硫化水素の組成一定における  $P\rho T_x$  性質の状態曲面

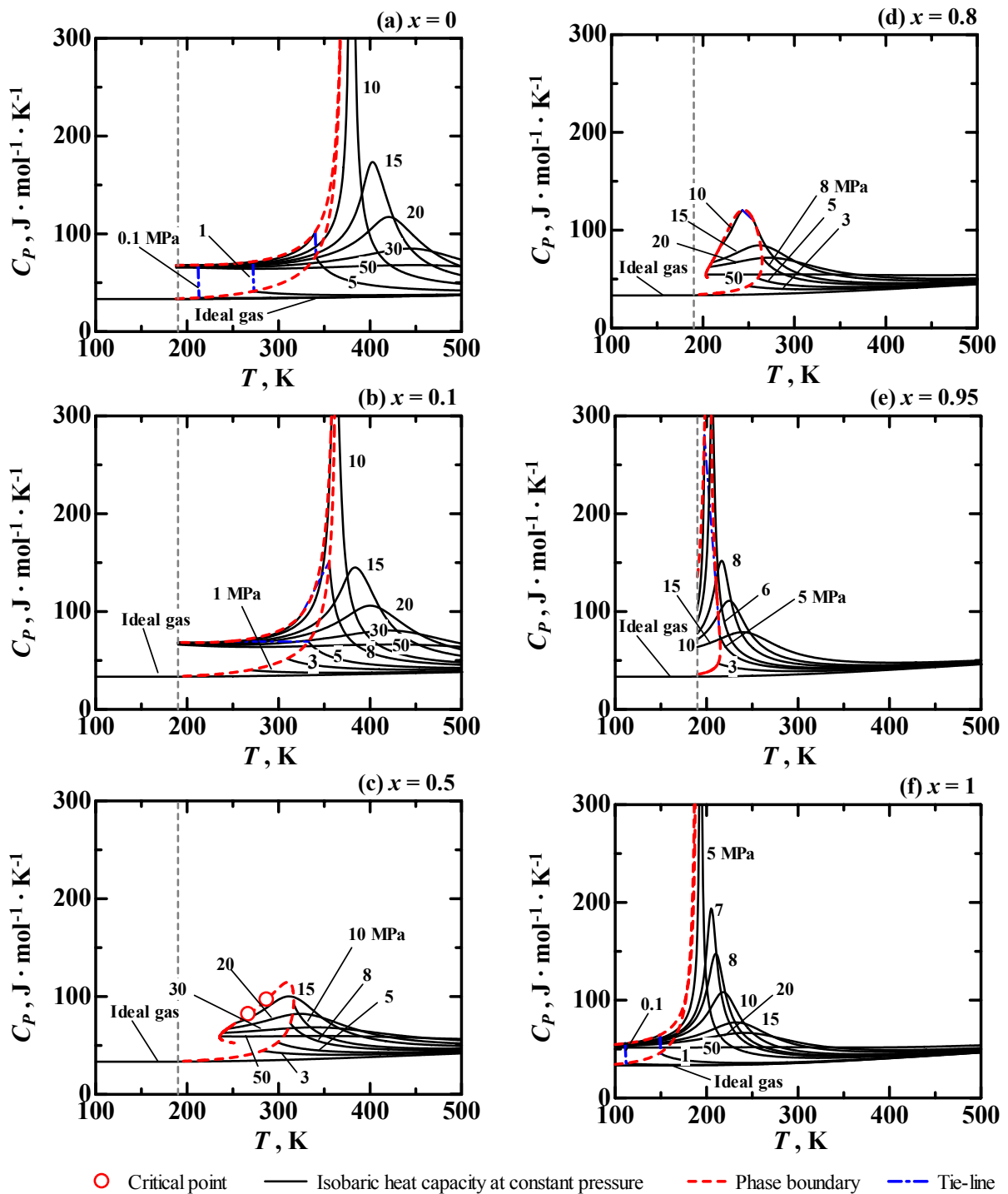


Fig. 6.10. メタン/硫化水素の組成一定における定圧比熱の状態曲面

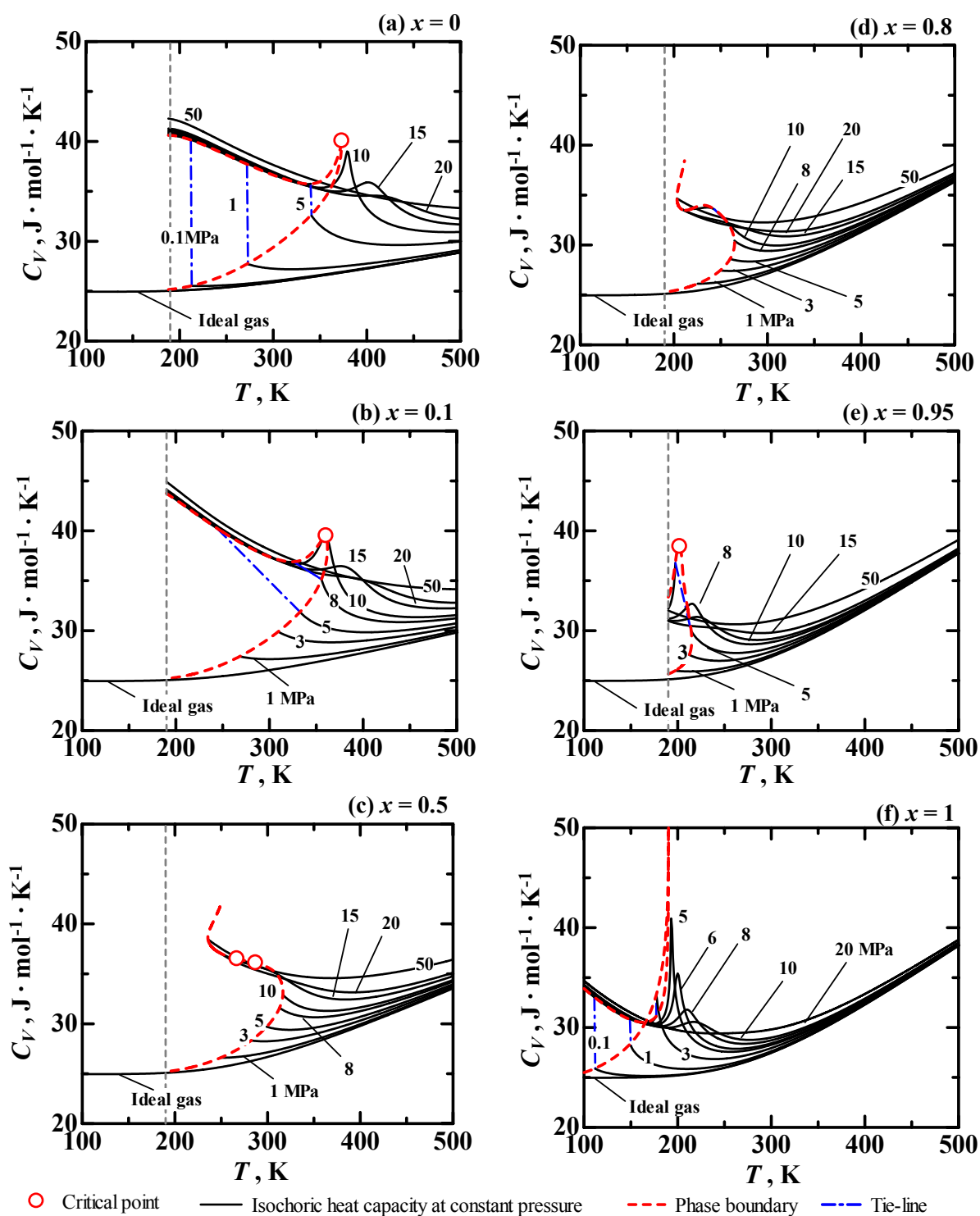


Fig. 6.11. メタン/硫化水素の組成一定における定積比熱の状態曲面



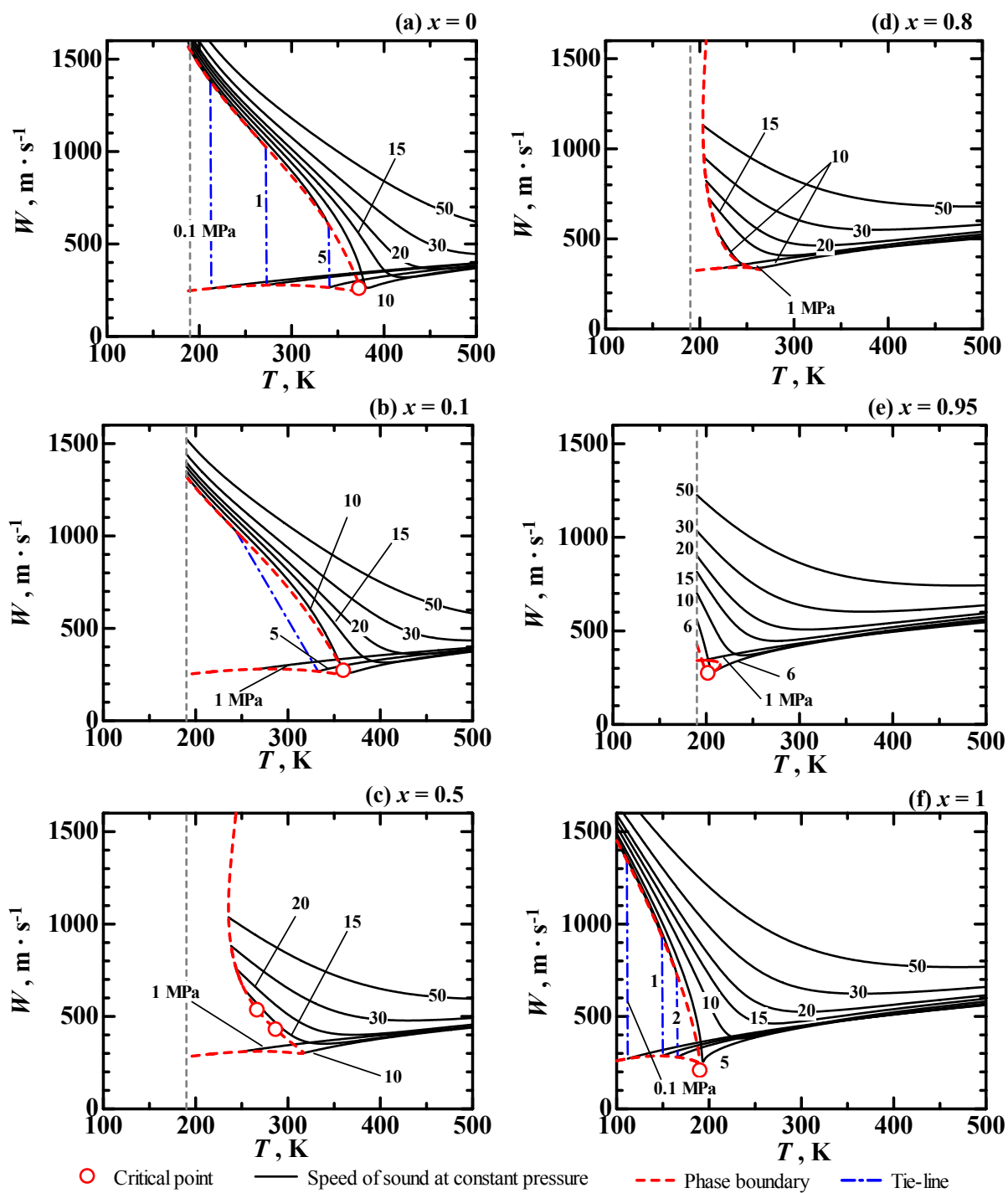


Fig. 6.12. メタン/硫化水素の組成一定における音速の状態曲面

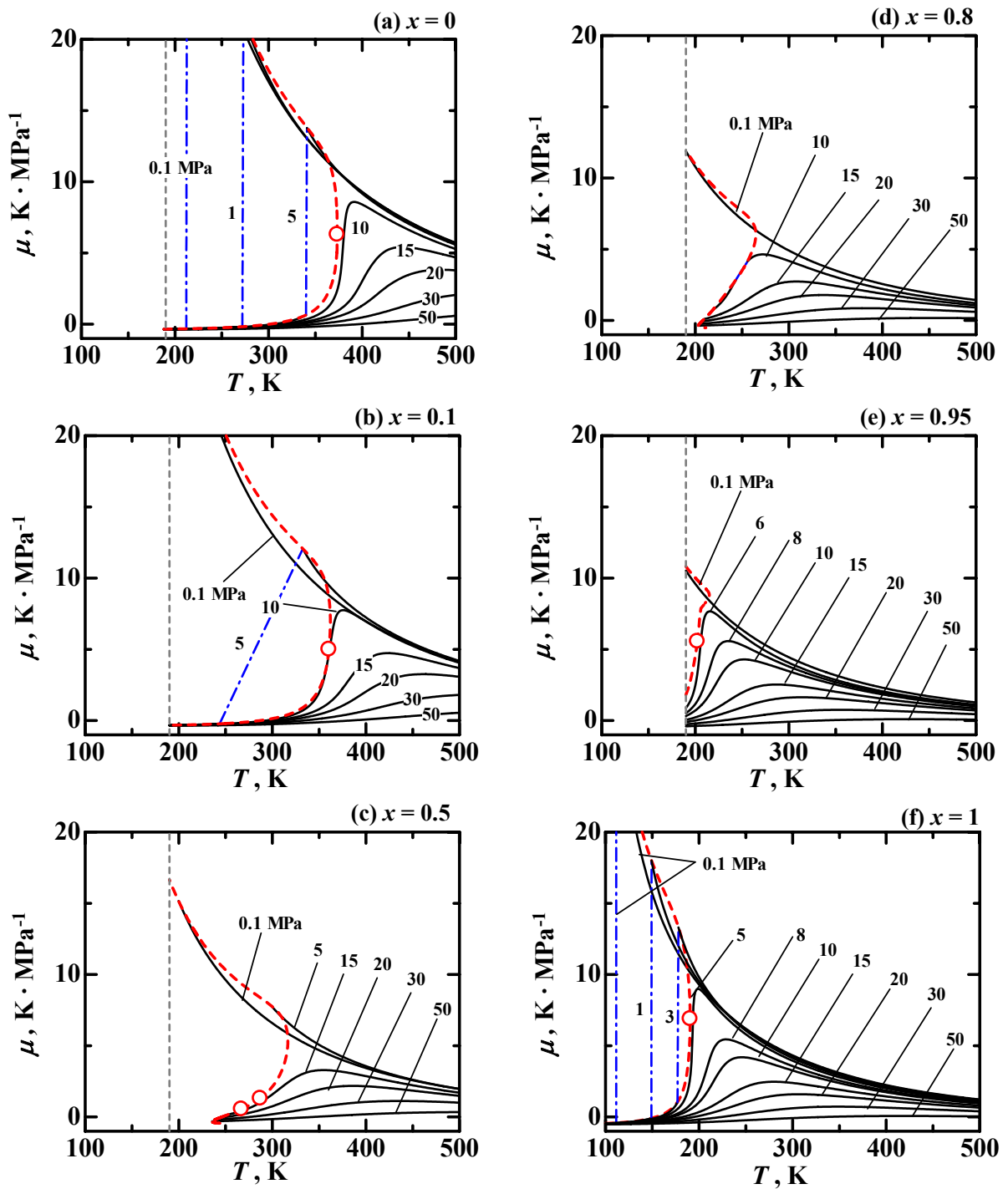


Fig. 6.13. メタン/硫化水素の組成一定におけるジュール・トムソン係数の状態曲面

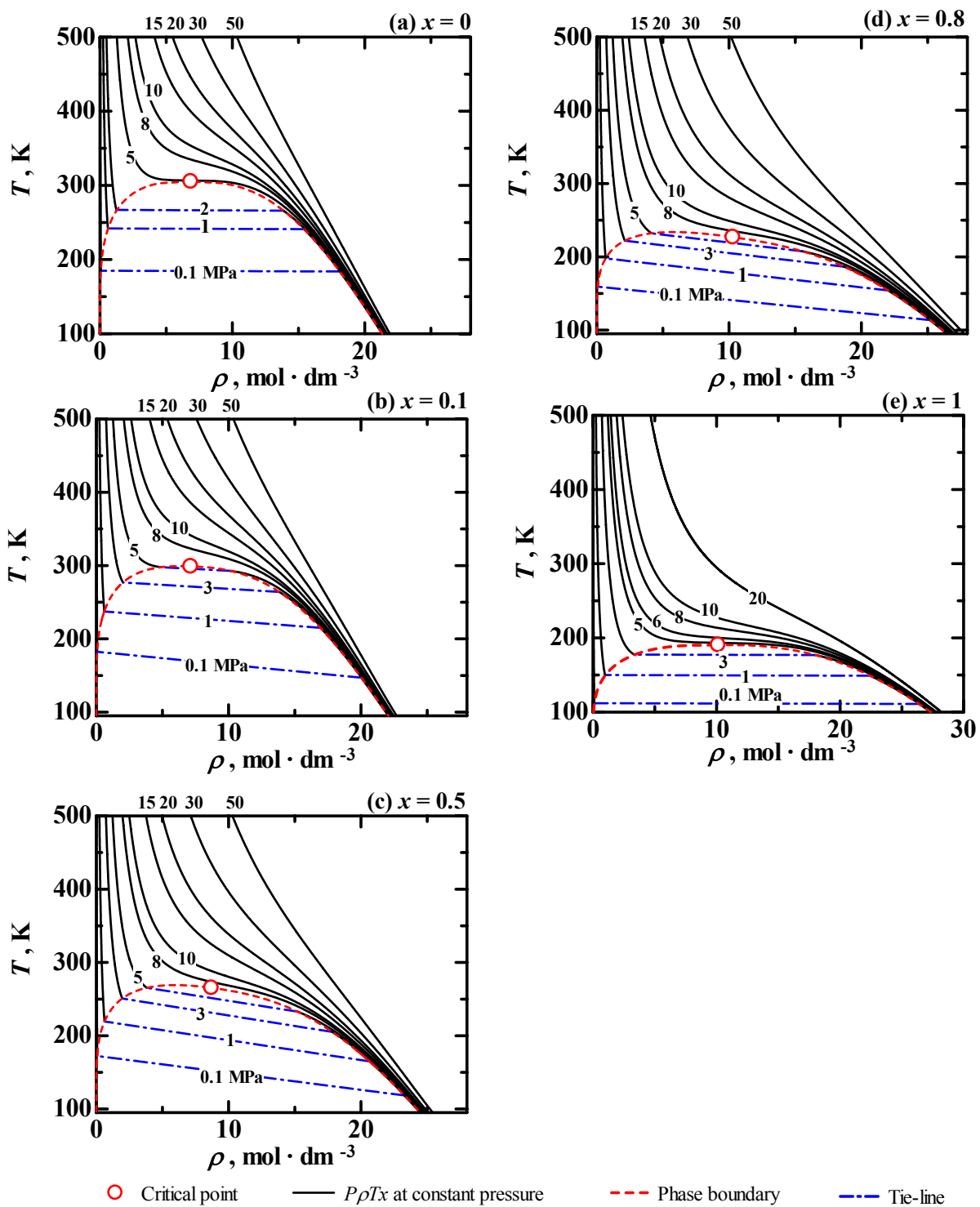


Fig. 6.14. メタン/エタンの組成一定における  $P\rho T_x$  性質の状態曲面

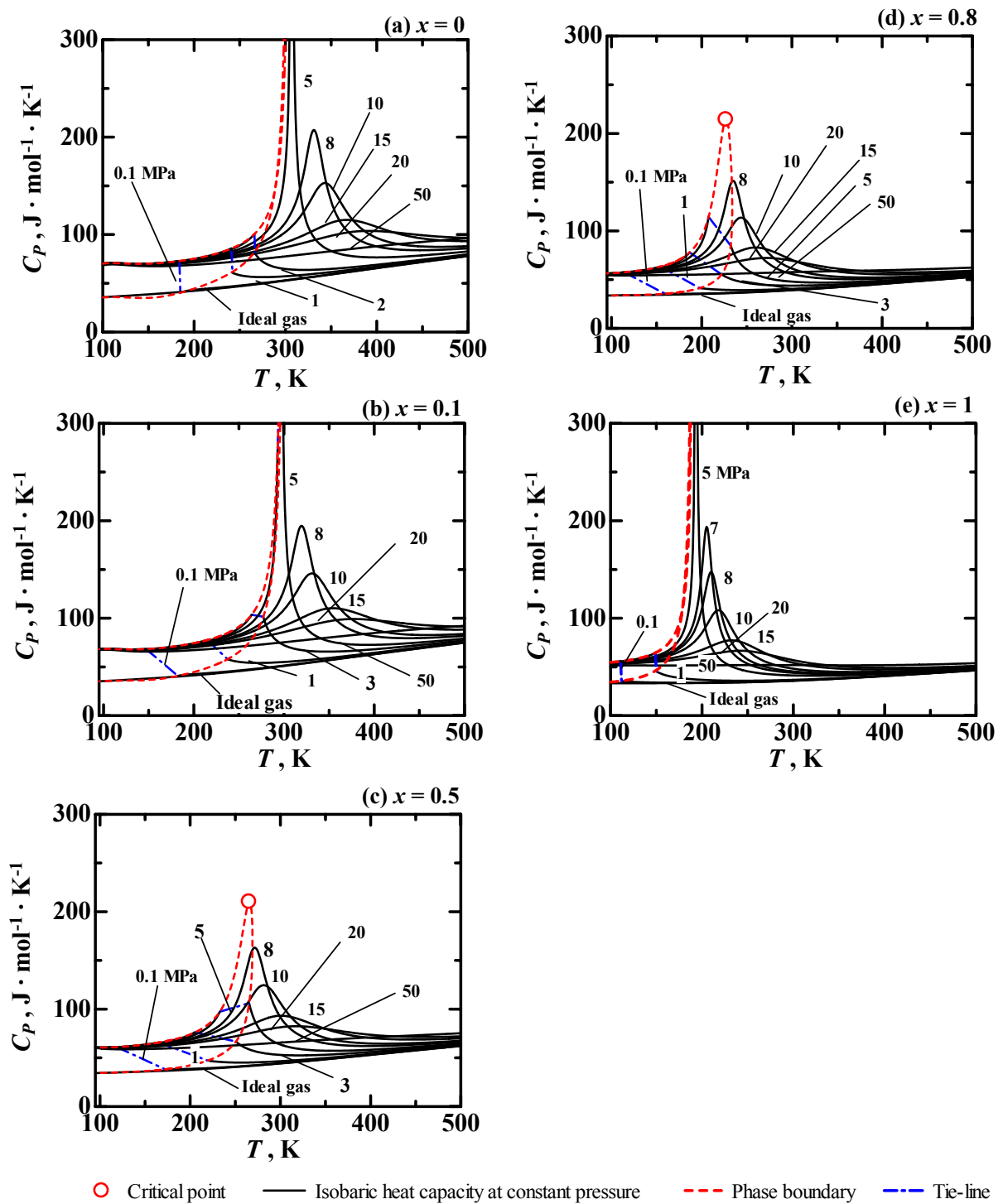


Fig. 6.15. メタン/エタンの組成一定における定圧比熱の状態曲面

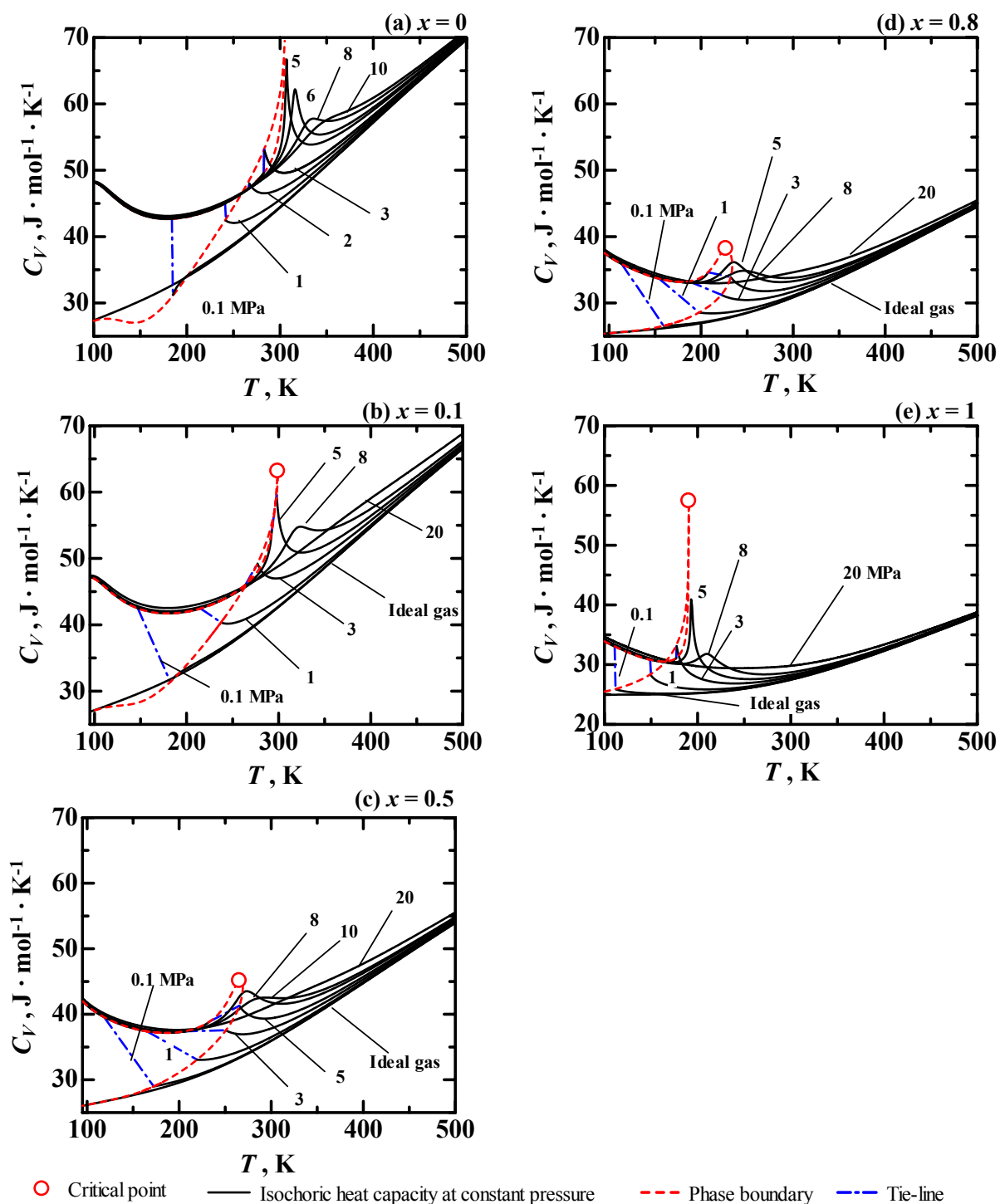


Fig. 6.16. メタン/エタンの組成一定における定積比熱の状態曲面

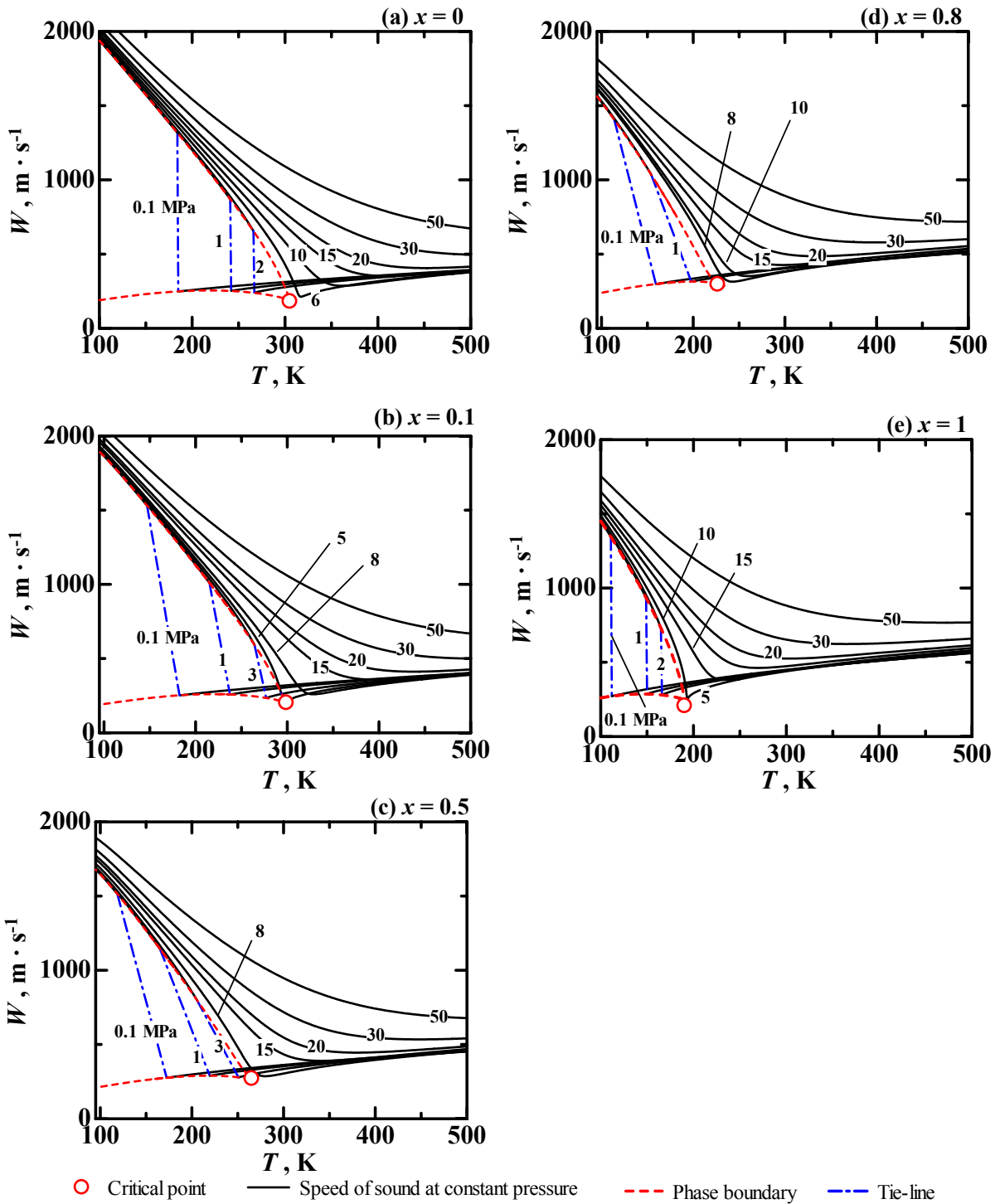


Fig. 6.17. メタン/エタンの組成一定における音速の状態曲面

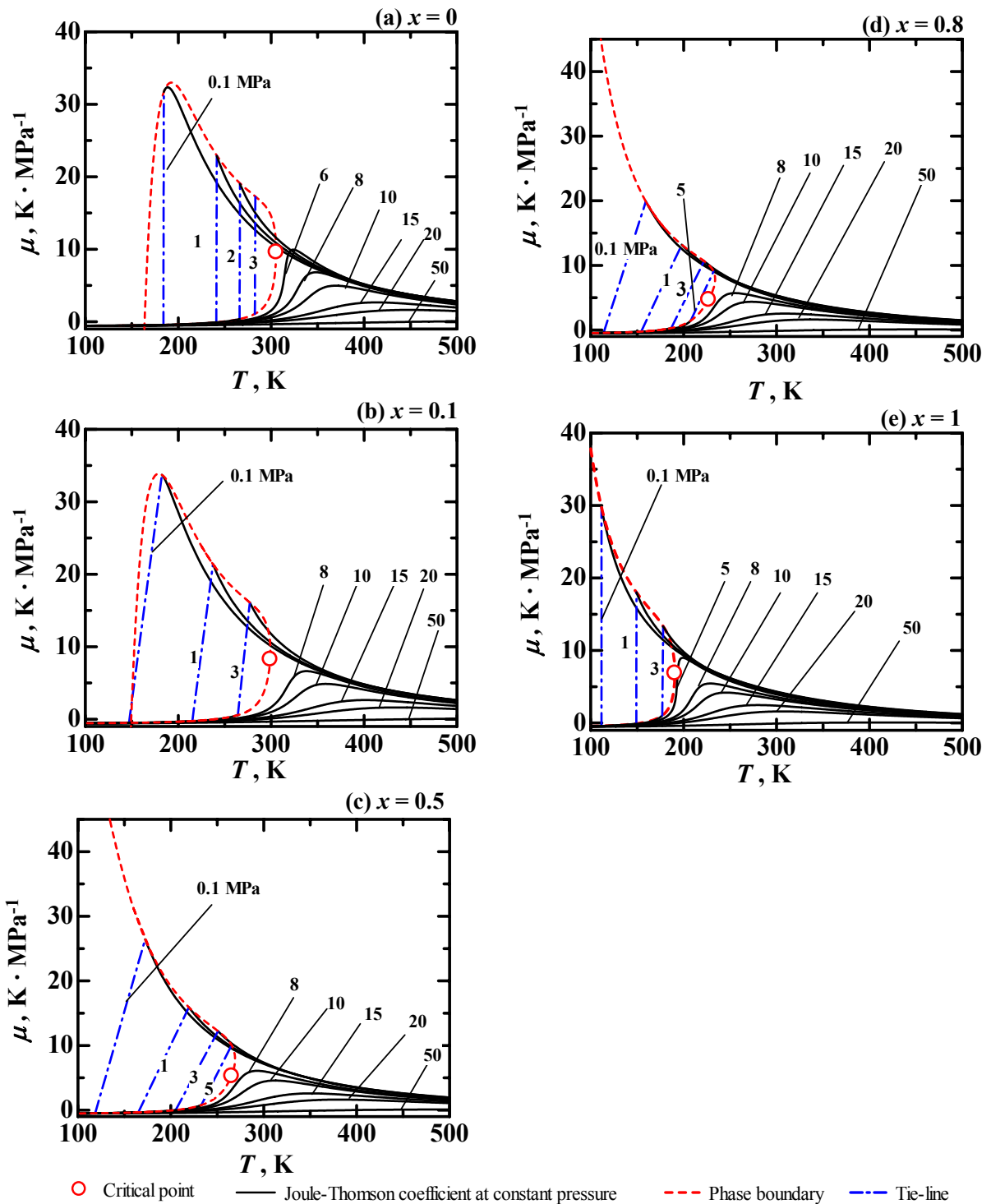


Fig. 6.18. メタン/エタンの組成一定におけるジュール・トムソン係数の状態曲面

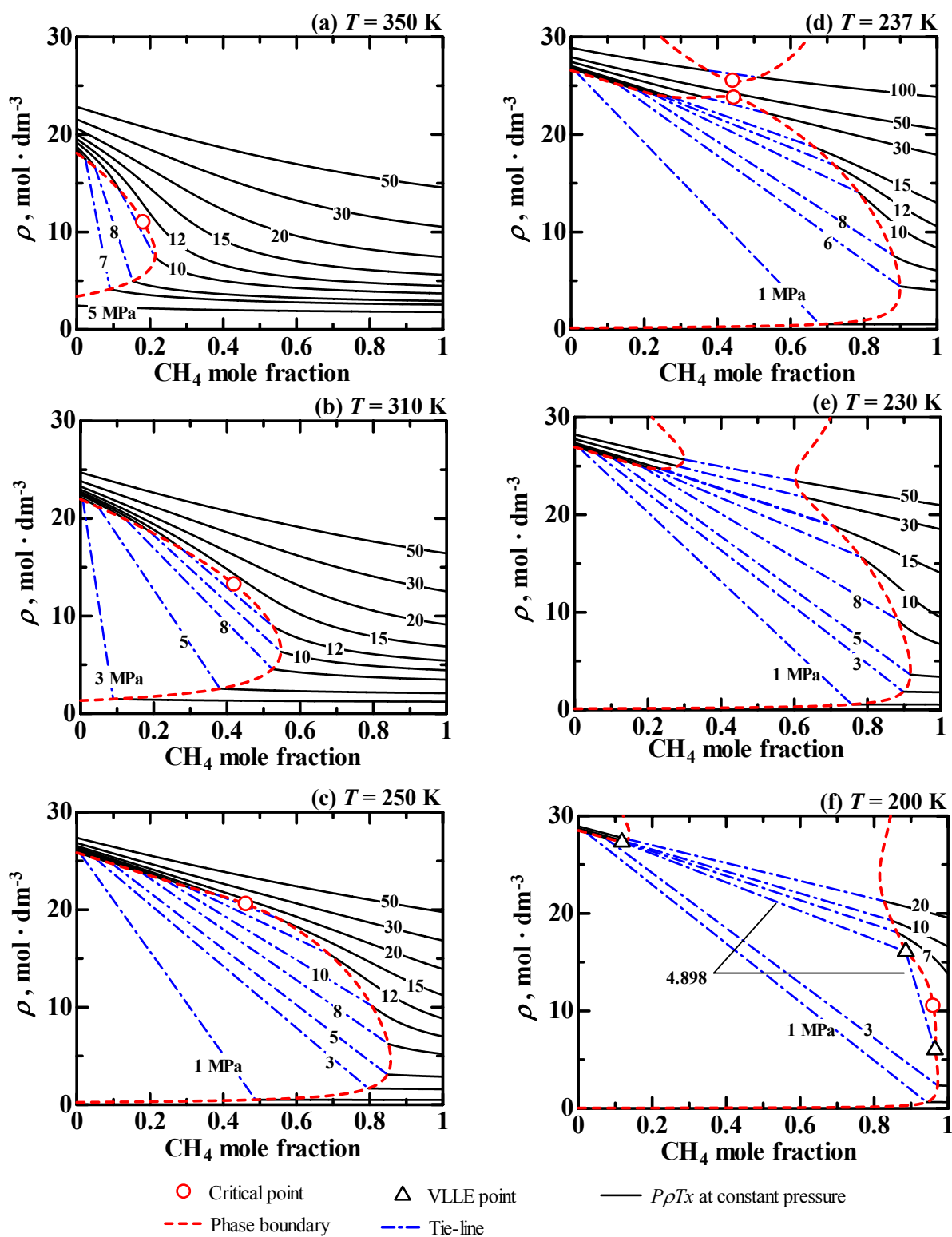


Fig. 6.19. メタン/硫化水素の温度一定における  $P\rho T_x$  性質の状態曲面



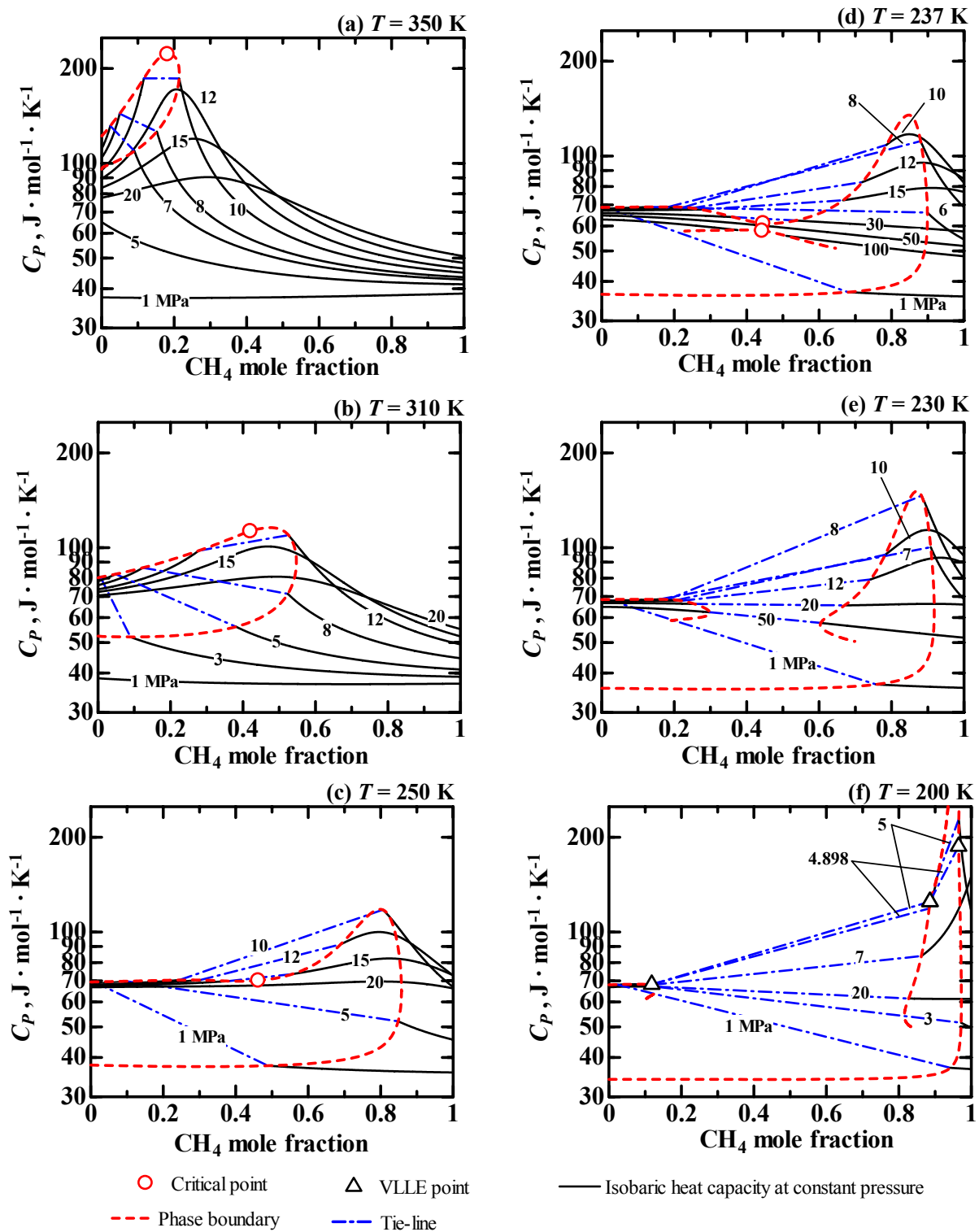


Fig. 6.20. メタン/硫化水素の温度一定における定圧比熱の状態曲面

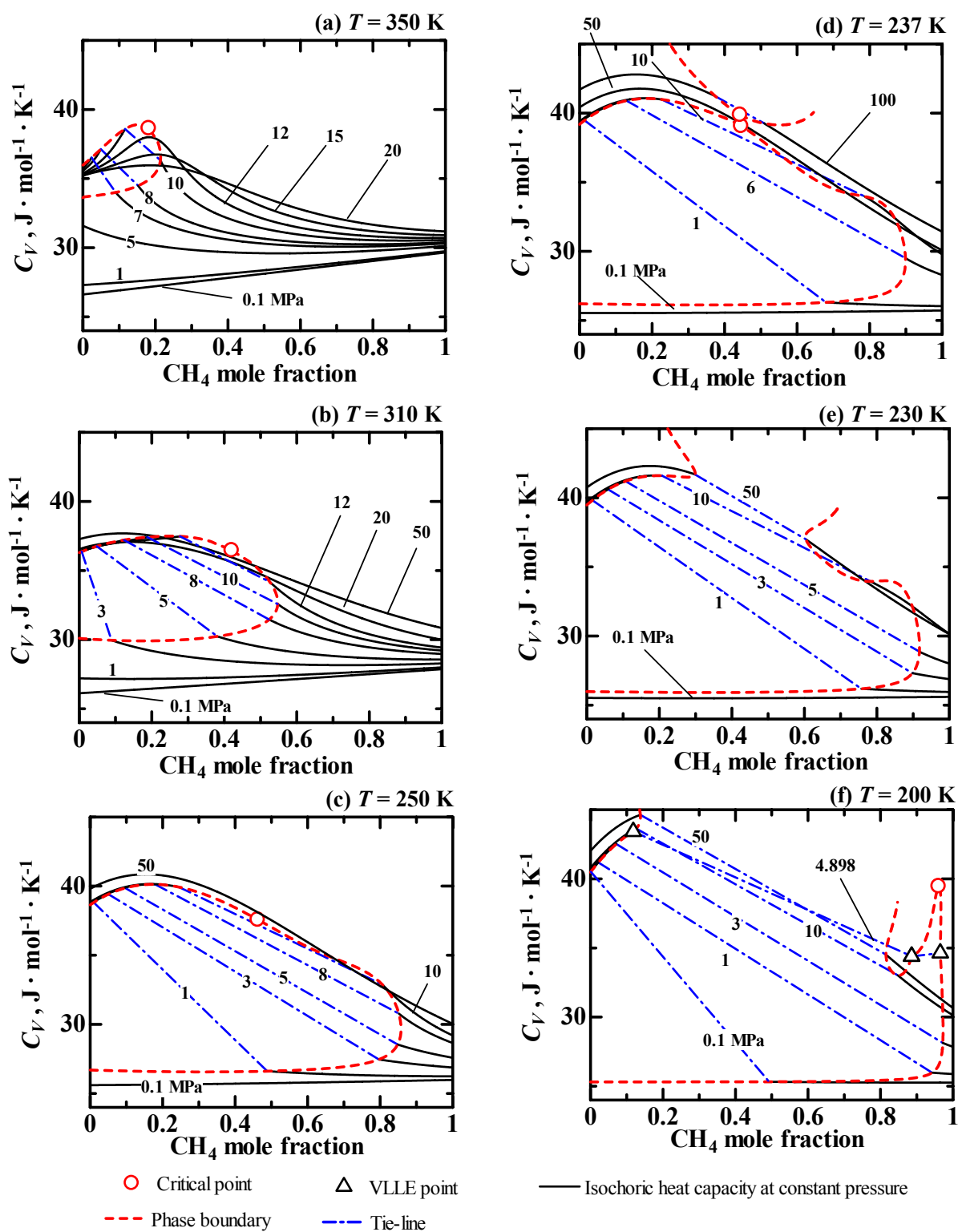


Fig. 6.21. メタン/硫化水素の温度一定における定積比熱の状態曲面

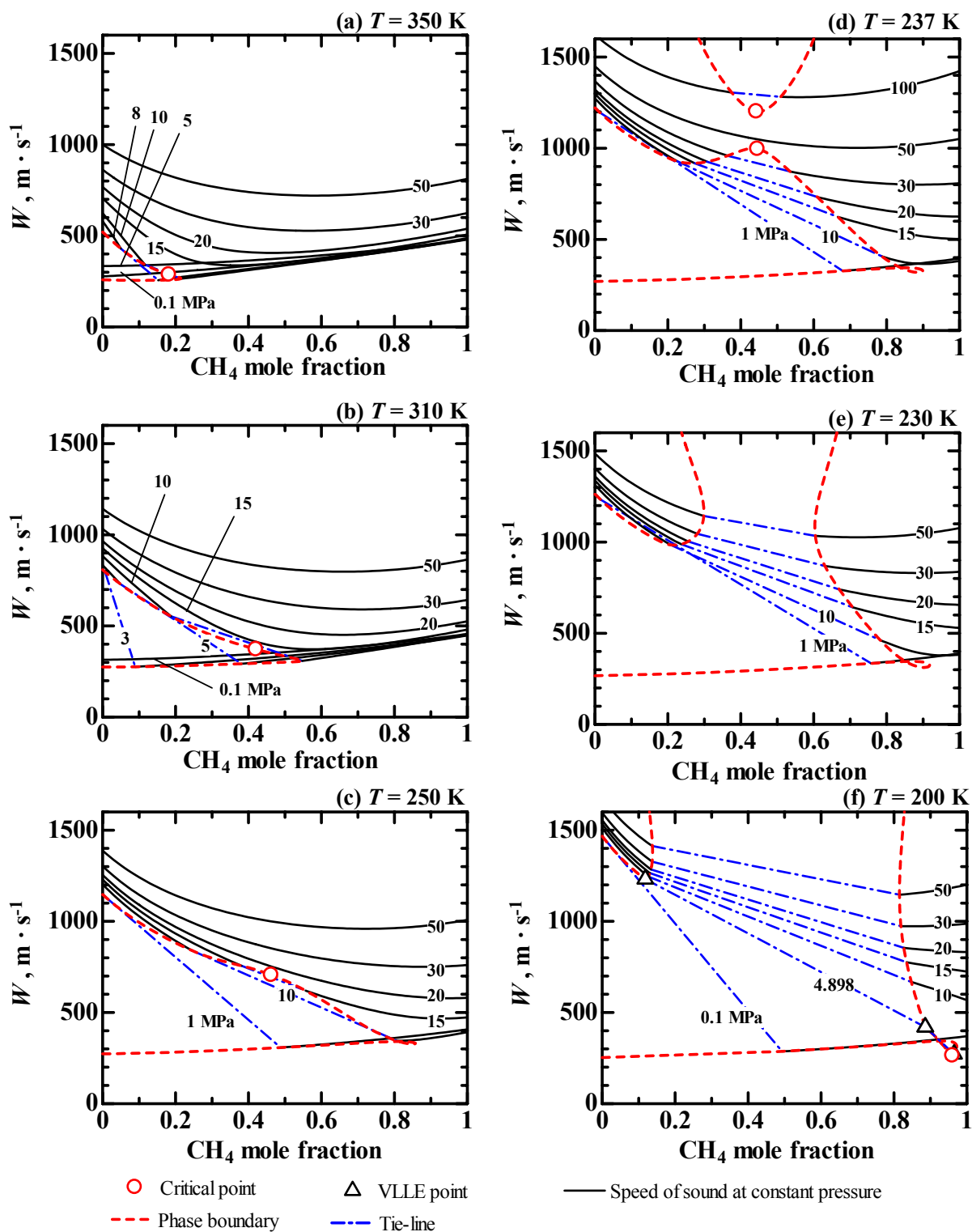


Fig. 6.22. メタン/硫化水素の温度一定における音速の状態曲面

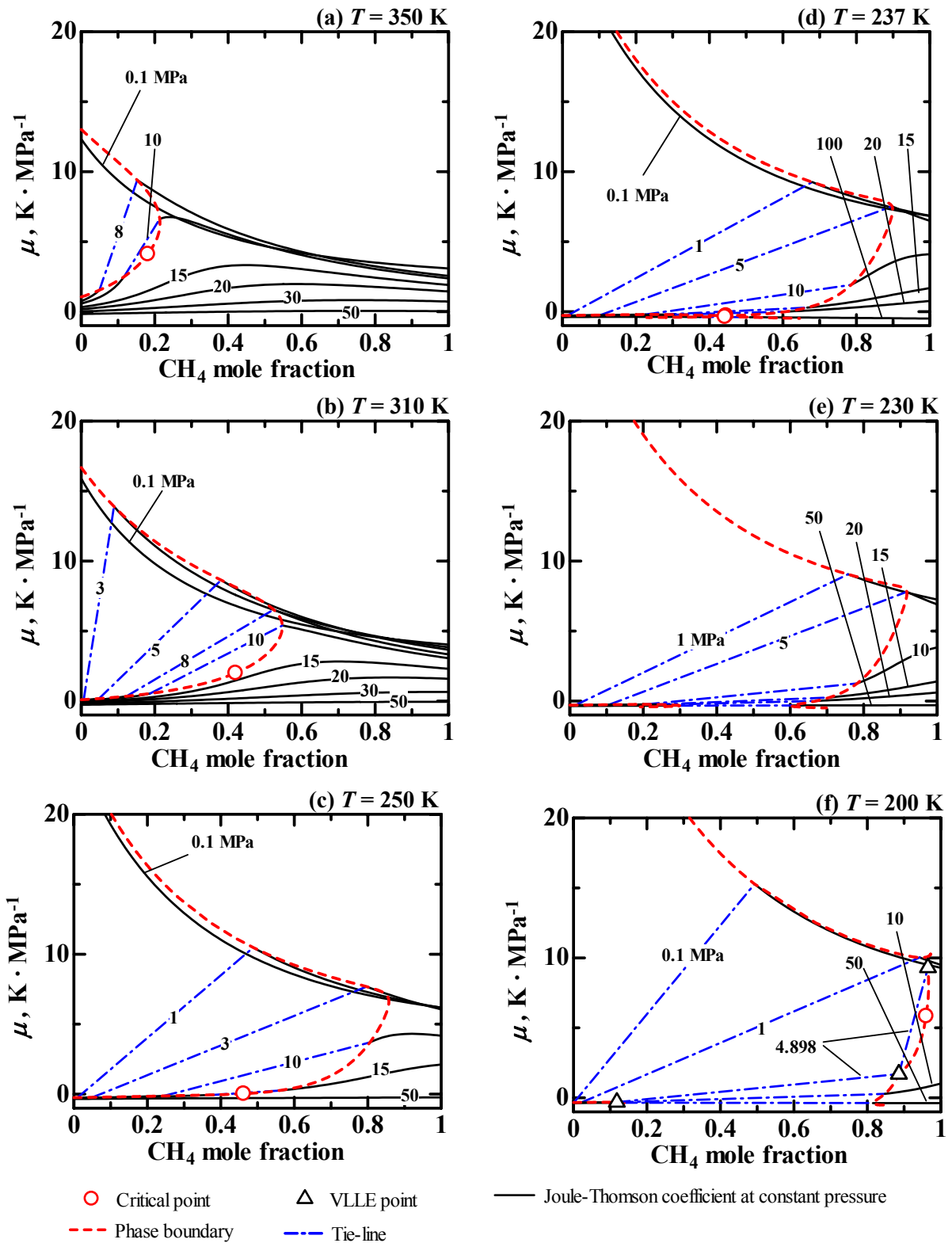
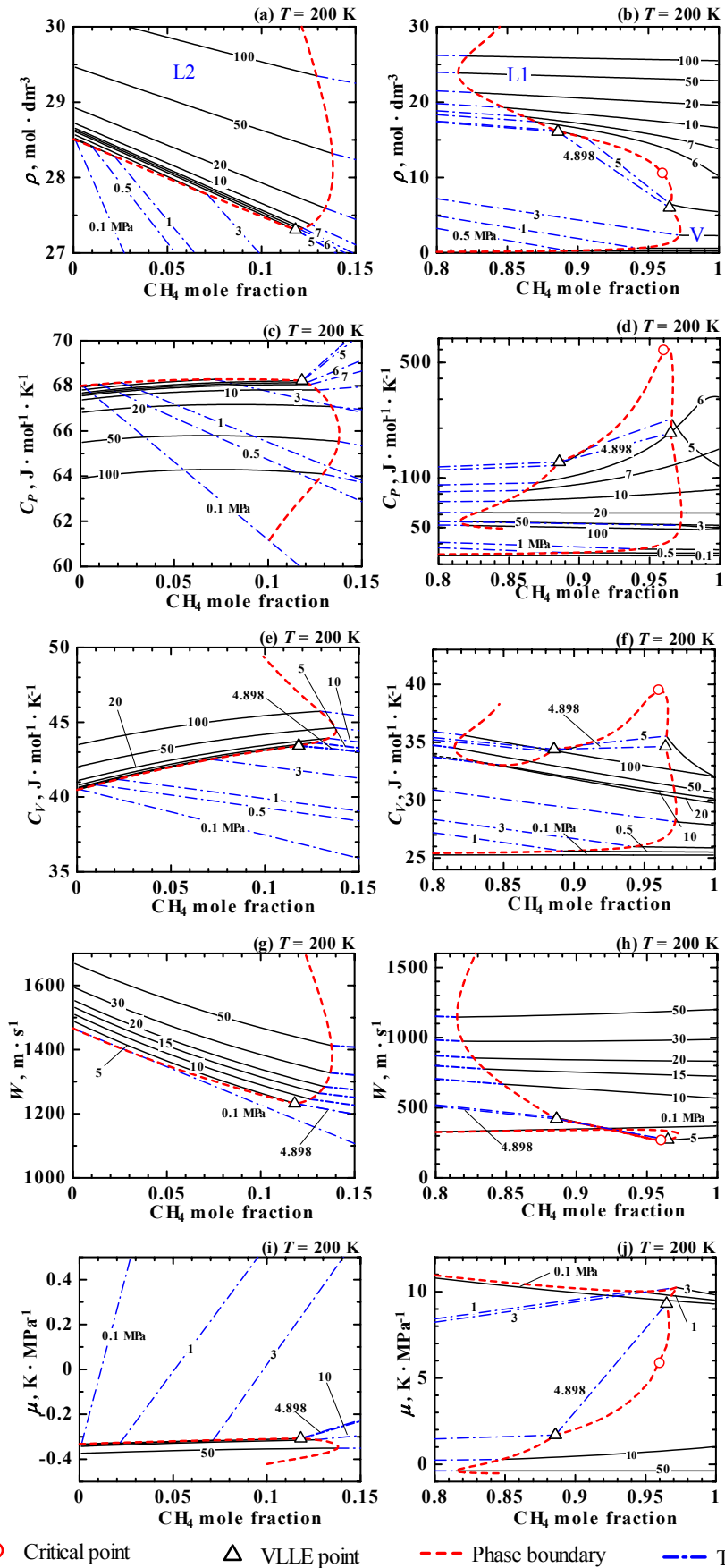


Fig. 6.23. メタン/硫化水素の温度一定におけるジュール・トムソン係数の状態曲面



**Fig. 6.24.** メタン/硫化水素の 200 K における  $P\rho T$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面

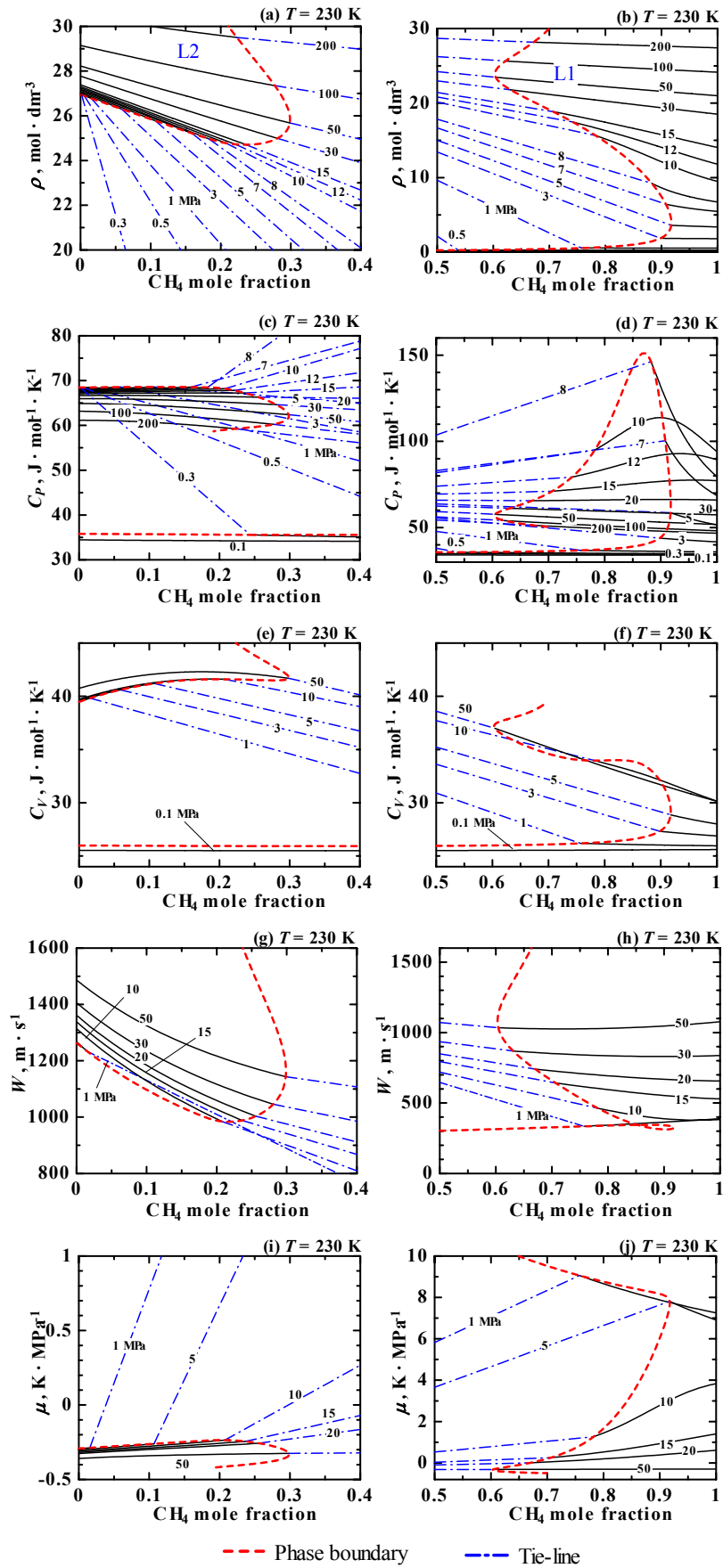


Fig. 6.25. メタン/硫化水素の 230 K における  $P\rho T_x$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面

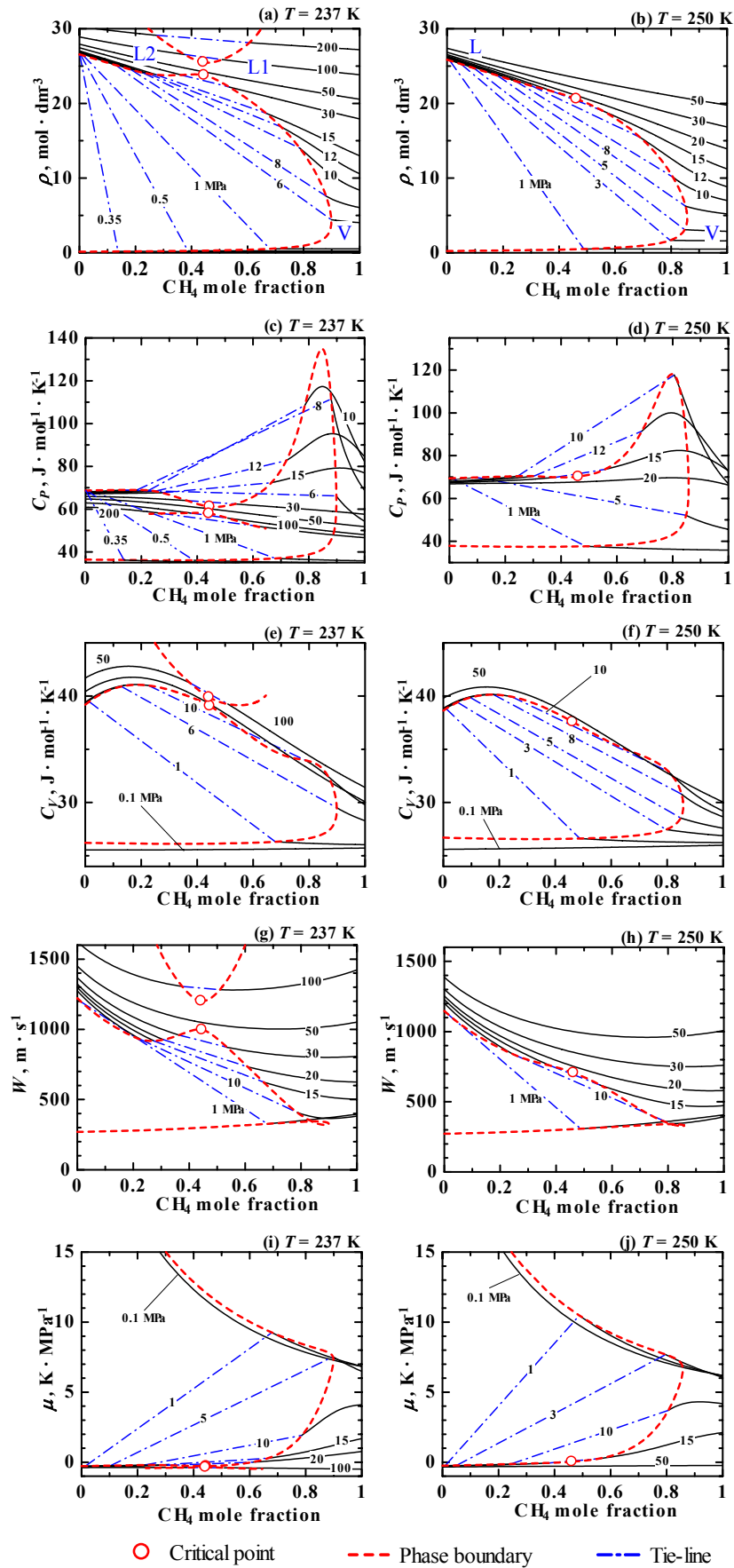


Fig. 6.26. メタン/硫化水素の 230 K, 250 K における  $P\rho T_x$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面

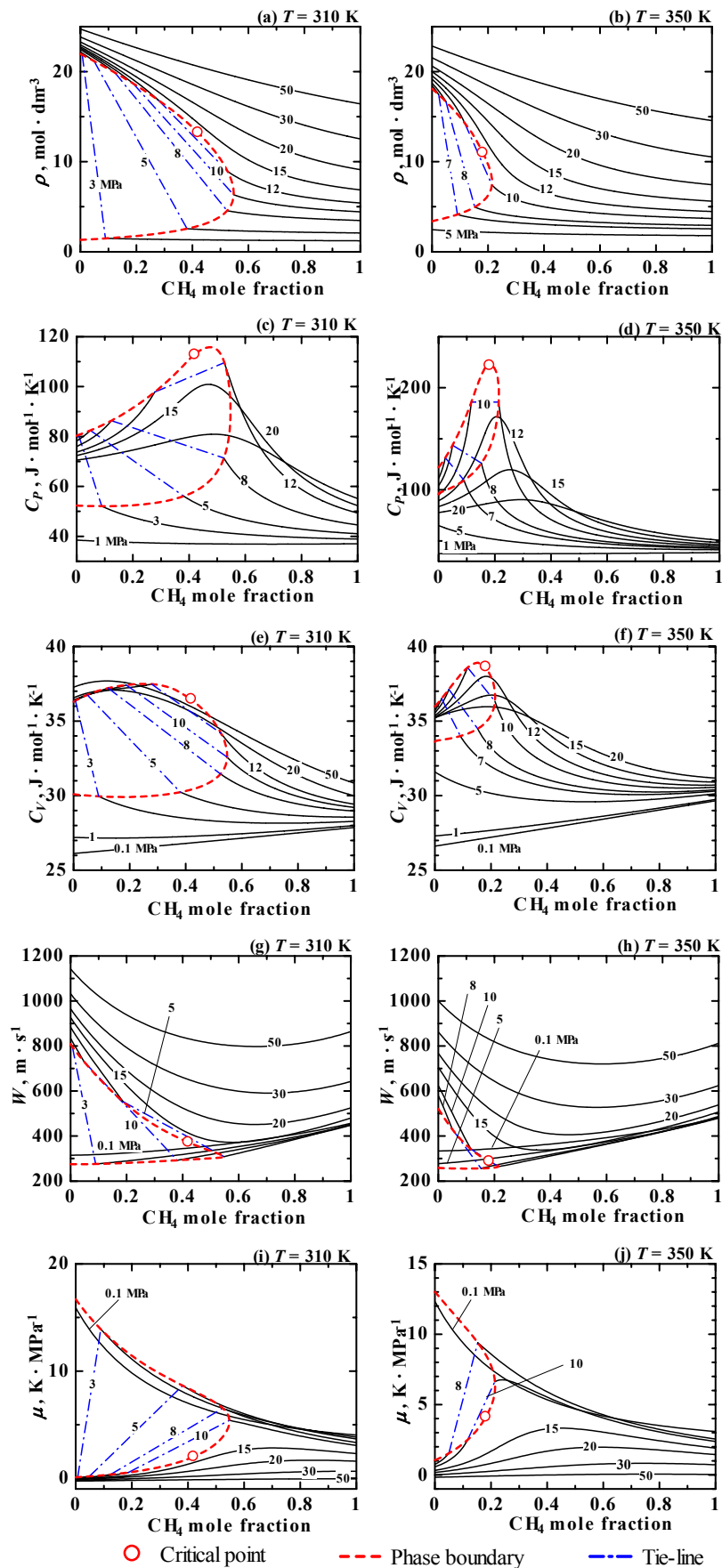


Fig. 6.27. メタン/硫化水素の 310 K, 350 K における  $P\rho T_x$  性質, 定圧比熱, 定積比熱, 音速, ジュール・トムソン係数の状態曲面



Table 6.1. メタン/硫化水素の組成基準による臨界点物性

Composition, mole fraction of methane	Critical temperature, [K]	Critical pressure, [MPa]	Critical density, [mol · dm <sup>-3</sup> ]	Critical isobaric heat capacity, [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Critical isochoric heat capacity, [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Critical speed of sound, [m · s <sup>-1</sup> ]	Critical Joule-Thomson coefficient, [K · MPa <sup>-1</sup> ]
0.00	373.370	8.9629	10.200	divergence	40.05	257.33	6.301
0.05	366.879	9.400	10.42	728.64	40.02	261.75	5.616
0.10	360.504	9.901	10.61	378.56	39.50	269.94	5.004
0.15	354.135	10.448	10.82	262.39	38.98	280.01	4.446
0.20	347.560	11.028	11.09	204.27	38.44	292.19	3.921
0.25	340.534	11.622	11.44	169.34	37.91	306.58	3.427
0.30	332.840	12.206	11.86	146.11	37.41	323.04	2.969
0.35	324.250	12.746	12.36	129.56	36.98	341.60	2.549
0.40	314.460	13.198	12.95	117.10	36.60	362.73	2.158
0.45	302.897	13.494	13.70	107.00	36.29	388.09	1.777
0.50	287.142	13.505	14.92	96.69	36.09	427.93	1.308
0.512	278.892	13.378	15.81	91.18	36.14	458.22	1.028
0.512	275.415	13.324	16.29	88.55	36.21	475.68	0.893
0.50	267.022	13.326	17.66	81.79	36.50	533.25	0.554
0.48	258.317	13.959	19.16	75.40	36.97	612.61	0.253
0.45	241.618	24.073	22.22	65.11	38.35	840.15	-0.157
0.43	245.555	208.329	28.52	54.78	41.71	1617.58	-0.431
0.909 <sup>a</sup>	210.919	6.195	11.30	272.33	36.56	295.95	4.595
0.95	202.267	5.496	10.66	473.08	38.42	272.01	5.567
1.00	190.564	4.5992	10.139	divergence	57.42	205.95	6.888

<sup>a</sup> Upper critical end point

Table 6.2. メタン/硫化水素の温度基準による臨界点物性

Temperature, [K]	Composition, mole fraction of methane	Critical pressure, [MPa]	Critical density, [mol · dm <sup>-3</sup> ]	Critical isobaric heat capacity, [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Critical isochoric heat capacity, [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Critical speed of sound, [m · s <sup>-1</sup> ]	Critical Joule-Thomson coefficient, [K · MPa <sup>-1</sup> ]
190.564	1.000	4.5992	10.139	divergence	57.42	205.95	6.888
195.000	0.983	4.952	10.24	1305.72	44.40	241.32	6.424
200.000	0.960	5.324	10.51	589.74	39.47	264.40	5.836
205.000	0.937	5.710	10.86	382.89	37.60	280.01	5.251
210.000	0.913	6.118	11.23	285.07	36.69	293.45	4.696
210.919 <sup>a</sup>	0.909	6.195	11.30	272.33	36.56	295.95	4.595
250.000	0.422	290.790	29.75	54.09	42.66	1808.27	-0.440
245.000	0.431	199.373	28.36	54.88	41.60	1594.64	-0.430
240.000	0.438	125.901	26.85	56.18	40.62	1379.87	-0.405
237.000	0.443	79.327	25.50	57.92	39.88	1201.70	-0.366
237.000	0.446	41.654	23.77	61.17	39.07	996.73	-0.280
240.000	0.448	27.504	22.63	63.98	38.54	878.55	-0.194
245.000	0.454	19.660	21.50	67.22	38.01	777.67	-0.082
250.000	0.462	16.263	20.59	70.18	37.58	706.44	0.031
260.000	0.484	13.747	18.87	76.55	36.87	595.90	0.305
270.000	0.506	13.288	17.15	84.19	36.38	510.41	0.672
280.000	0.511	13.397	15.68	91.97	36.12	453.36	1.069
290.000	0.493	13.533	14.67	98.47	36.11	419.66	1.395
300.000	0.461	13.529	13.90	104.93	36.23	394.70	1.690
310.000	0.420	13.343	13.23	112.78	36.46	372.40	2.003
320.000	0.373	12.964	12.61	123.54	36.80	350.77	2.370
330.000	0.317	12.399	12.02	139.83	37.26	329.18	2.821
340.000	0.254	11.666	11.46	167.34	37.87	307.71	3.392
350.000	0.182	10.813	10.98	221.80	38.64	287.48	4.109
360.000	0.104	9.943	10.63	365.23	39.45	270.68	4.958
370.000	0.026	9.179	10.33	1387.93	40.19	258.86	5.933
373.370	0.000	8.9629	10.200	divergence	40.05	257.33	6.301

<sup>a</sup> Upper critical end point

Table 6.3. メタン/硫化水素の温度基準による 3 相平衡物性

Temperature, [K]	Pressure of VLLE, [MPa]	Liquid 2					Liquid 1					Vapor								
		Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_P$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_V$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_P$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_V$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_P$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_V$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	
190.000	3.835		0.099	$\rho$	28.02					0.896	$\rho$	17.87					0.981	$\rho$	4.22	
		$C_P$		68.46				$C_P$	96.75				$C_P$	111.69						
		$C_V$		43.71				$C_V$	33.35				$C_V$	32.80						
		$W$		1320.75				$W$	518.95				$W$	274.63						
		$\mu$		-0.320				$\mu$	0.940				$\mu$	11.441						
195.000	4.351	0.108	$\rho$	27.67				0.890	$\rho$	17.05				0.974	$\rho$	5.02				
			$C_P$	68.34				$C_P$	108.08				$C_P$	141.47						
			$C_V$	43.59				$C_V$	33.79				$C_V$	33.68						
			$W$	1275.15				$W$	469.45				$W$	272.67						
			$\mu$	-0.314				$\mu$	1.262				$\mu$	10.449						
200.000	4.898	0.118	$\rho$	27.31				0.886	$\rho$	16.08				0.965	$\rho$	6.02				
			$C_P$	68.23				$C_P$	124.94				$C_P$	187.15						
			$C_V$	43.42				$C_V$	34.40				$C_V$	34.64						
			$W$	1231.77				$W$	420.12				$W$	271.51						
			$\mu$	-0.308				$\mu$	1.699				$\mu$	9.302						

Table 6.3. (続き)

Temperature, [K]	Pressure of VLLE, [MPa]	Liquid 2				Liquid 1				Vapor			
		Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_p$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_v$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_p$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_v$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	Composition, mole fraction of methane	$\rho$ , [mol · dm <sup>-3</sup> ]	$C_p$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$C_v$ , [J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]
205.000	5.475	0.128	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	1190.22	0.886	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	370.52	0.951	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	272.19	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	272.19
			$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	-0.300		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	2.344		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	7.922			
			$\rho$	26.94		$\rho$	14.84		$\rho$	7.34			
			$C_p$	68.14		$C_p$	153.26		$C_p$	254.59			
			$C_v$	43.20		$C_v$	35.24		$C_v$	35.65			
210.000	6.081	0.139	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	1150.09	0.896	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	316.56	0.925	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	281.68	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	281.68
			$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	-0.292		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	3.625		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	5.795			
			$\rho$	26.56		$\rho$	12.71		$\rho$	9.73			
			$C_p$	68.09		$C_p$	221.07		$C_p$	309.99			
			$C_v$	42.95		$C_v$	36.38		$C_v$	36.55			
210.919 <sup>a</sup>	6.195	0.141	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	1142.84	0.909	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	295.95	0.909	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	295.95	$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	$W$ , [m · s <sup>-1</sup> ]	295.95
			$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	-0.290		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	4.595		$\mu$ , [K · MPa <sup>-1</sup> ]	4.595			
			$\rho$	26.49		$\rho$	11.30		$\rho$	11.30			
			$C_p$	68.08		$C_p$	272.33		$C_p$	272.33			
			$C_v$	42.89		$C_v$	36.56		$C_v$	36.56			

<sup>a</sup> Upper critical end point

## 7 結論

本研究では、硫化水素純物質流体ならびにメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式を作成した。硫化水素は、近年次世代エネルギーとして注目されている天然ガス成分の 1 つであり、主成分であるメタンとの 2 成分系において臨界曲線の発散や気液液 3 相平衡が現れるなど、天然ガスの物性値に及ぼす影響が大きく、硫化水素およびこれを含む天然ガスにおける熱力学性質の解明が求められている。Scott and van Konynenburg [1, 2] の分類法に従うと、2 成分系混合流体はその臨界曲線や 3 相平衡線の挙動から大きくわけて 6 つの Type に分類することができる。天然ガス成分であるメタン/エタンのような単純な分子同士の 2 成分系は、臨界曲線が両純物質の臨界点をつなぐ連続した曲線として描かれる。多くの 2 成分系ではこのような挙動を示し、これは Type I として分類される。しかし、メタン/硫化水素 2 成分系混合流体のように臨界曲線の発散や気液液 3 相平衡が現れる 2 成分系は Type III として分類される。Type III のような複雑な系はこれまで van der Waals 式に代表される 3 次型状態方程式によって相平衡ならびに臨界曲線が  $P$ - $T$  線図上で議論されてきたが[14]、密度をはじめ、比熱や音速といった他の物性における議論は行われておらず、状態曲面が全流体域に渡って正確に研究しつくされているとは言い難い状況にある。また、国際状態方程式として多成分系への拡張が期待される Helmholtz 関数型状態方程式であるが、この Helmholtz 関数型状態方程式が Type III のような複雑な系に適用可能であるかどうかは明らかではなかった。そこで本研究でメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式を Helmholtz 関数型で作成し、これによって種々の物性を計算することで、全流体域における状態曲面を明らかにするべく研究を行った。

本研究ではまず、これまで高精度な状態方程式が作成されていなかった硫化水素純物質流体に対して Helmholtz 関数型によって状態方程式を作成した。混合流体における Helmholtz 関数型状態方程式は純物質流体の状態方程式を用いて作成される。本研究では、メタンには IUPAC 式でもある Setzmann and Wagner の Helmholtz 関数型状態方程式[15]を用い、硫化水素には本状態方程式[4]を用いた。次に、本研究では混合流体における Helmholtz 関数型の関数形に対する解析を行い、偽臨界温度のパラメータ  $k_{12}$  を変えることによって、Type I から Type II、そして Type III への連続的な移行が起こることを明らかにした。これによって Type III に対する Helmholtz 関数型状態方程式の作成が可能であることを明らかにした。また、剰余項  $\phi_{\text{mix}}^r$  における臨界曲線への影響を 2 次式による新しい混合則を用いることで検討し、この 2 次式を用いた方法で状態方程式が作成可能であることを明らかにした。以上の結果から、本研究では Helmholtz 関数型によるメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の状態方程式[5]を作成するに至った。本研究ではさらに、Lemmon and Jacobsen [37] の状態方程式から計算した Type I であるメタン/エタン系との比較を通して、Type III であるメタン/硫化水素系の  $P\rho T$  性質、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数の状態曲面とその特徴を、本状態方程式からの計算により明らかにした[6]。メタン/硫化水素は、 $P\rho T$  性質では 278 K 以下の低温域ならびに 501 K 以上の高温域と、70 MPa 以上の高压域で実測値が不足しており、また比熱や音速といった誘導状態量に関して実測値が報告されていないため、今後のさらなる研究、発展が待たれるところである。Type III の状態曲面はこれまで詳しく議論されたことが無かったことから、本研究の成果は多成分系の熱力学の確立への一助となるものである。

本研究で得られた成果を以下に総括する。

- (1) 硫化水素純物質流体において、約 1600 点の実測値情報を収集し、 $P\rho T$  性質、飽和蒸気圧、飽和液体密度、飽和蒸気密度、定圧比熱などの物性を同時相関することによって、状態方程式を Helmholtz 関数型により作成した。作成した状態方程式は、既存の実測値とグラフによる比較および統計的な比較を行うことによって、その再現性を評価した。また、既存の状態方程式との比較により、本状態方程式の優位性を示した。さらに  $P\rho T$  性質、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン係数、第 2、第 3 virial 係数の各状態曲面についても全流体域にわたって物理的に妥当な挙動を示している。

- (2) 混合流体における Helmholtz 関数型状態方程式  $\phi_{\text{mix}}^f$  において、剰余項  $\phi_{\text{mix}}^f$  ならびに偽臨界温度  $T_{c,\text{mix}}$ 、偽臨界密度  $\rho_{c,\text{mix}}$  に対し、2 次式による混合則を適用し、これらの 2 成分系の Type に対する影響を検討した。この結果、偽臨界温度が 2 成分系の Type に大きな影響を与えることを明らかにし、異種分子間のパラメータを変化させることによって、 $\phi_{\text{mix}}^f$  から計算される臨界曲線が Type I から Type II を経て Type III へと連続的に変化する様子を明らかにした。これによって Helmholtz 関数型によって Type II および Type III の状態方程式作成が可能であることを明らかにした。さらに、 $\phi_{\text{mix}}^f$  に 2 次の混合則を適用し、この異種分子間によるパラメータを変化させても Type III を表現できることが明らかになった。そこでこのパラメータを温度・密度の関数として実測値に相関することで、Type III に対する状態方程式の高精度相関を実現した。
- (3) 臨界曲線ならびに相平衡計算は、与えた初期値から逐次近似法を用いて行われるのが通常であり、この初期値が収束の際の重要な要因となる。しかし Type III のような複雑な系の場合、同一組成に対して、気液の臨界点と液液の臨界点との 2 つの臨界点が存在する場合があったり、または全く臨界点が存在しない組成があるなど、適切な初期値を与えることは困難である。そこで本研究では Heidemann and Khalil の方法を用いた。この方法により Type III のような系に対しても臨界点算出が可能となった。一方で、相平衡計算においては、3 相平衡が出現する場合には、ある温度・圧力に対して、気液と液液の 2 つの相平衡が存在したり、3 相平衡である場合がある。このときも初期値を適切に与えることは困難である。本研究では、複雑な相平衡計算に対しては、安定性解析を用いた Michelsen の方法を用いた。安定性解析は、ある温度・圧力に対して仕込み組成が安定か不安定かを混合による Gibbs の自由エネルギー変化  $\Delta g$  用いて判断する方法で、同時に初期値を与えるのに極めて有効な方法である。
- (4) メタン/硫化水素 2 成分系混合流体において、約 1900 点の実測値情報を収集し、この状態方程式を Helmholtz 関数型により作成した。相関には臨界点実測値も加えた。相関過程において、臨界点付近における相平衡は実測値に合わせづらい傾向が見られた。しかし、臨界点の条件を相関に加えることにより、臨界点はもとより、臨界点付近の相平衡においても相関精度の向上が確認された。3 次型状態方程式との  $(P, T, x)$  における相平衡の比較により、同程度以上の相関精度が認められた。
- (5) 本研究によって作成したメタン/硫化水素 2 成分系混合流体の Helmholtz 関数型状態方程式により、その状態曲面を明らかにした。Type III の特徴である臨界曲線の発散は、気液の臨界点と液液の臨界点がつながったものである。組成一定の相平衡において、0.1 モル組成のときは気液の臨界点を 1 つ持つ。0.5 モル組成の場合は気液と液液の 2 つの臨界点を持ち、高圧域へと発散している。また、0.8 モル組成の場合には、臨界点を全く持たずに高圧域へと発散している。気液の臨界点では Type I であるメタン/エタンと同じような挙動をしているのに対し、液液の臨界点では Type I と異なる挙動を示している。この部分に関する臨界異常は今後の研究対象として非常に興味深い。また、複雑な相平衡の挙動を示すメタン/硫化水素に対して、 $P$ - $T$ 線図、 $P$ - $x$ 線図、 $T$ - $x$ 線図、 $\rho$ - $x$ 線図といった多くの切り口から相平衡の全容を明らかにしていった。気液液 3 相平衡の影響により、メタン純物質に近い 0.95 モル組成であっても、組成一定の相平衡線は、3 相平衡線と交わるところでくぼみがみられるという特徴が現れた。 $\rho$ - $x$ 線図によって、Type III の 1 つの特徴である、従来気液平衡と呼ばれている高圧域で発生する新たな相平衡は、実際には  $25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  以上の高密度であり、液液平衡に近いことを示した。さらに、230 K を対象として 570 MPa という、超高压での相平衡計算を行った結果、実際には固相が既に現れている可能性が高いが、流体域だとすれば、上下の相が入れ替わる圧力反転が起こることを示唆した。

最後に、これらの状態曲面における詳細な計算結果から、実際に天然ガス中に含まれる硫化水素

が、天然ガスに及ぼす影響を考察した結果、硫化水素が 0.03 モル組成含まれていても 190~197 K で気液液 3 相平衡が起こることが明らかになり、また硫化水素が 0.15 モル組成含まれていた場合には、190~210 K で 3 相平衡が起こり、さらにそれぞれの 3 相平衡圧力以上の圧力領域ではメタンリッチの液体と硫化水素リッチの液体による液液平衡が起こることが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、6年間にわたる懇切な御指導、御鞭撻を賜り、また多くの御尽力を頂きました慶應義塾大学理工学部 上松公彦教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、多くの適切な御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部 佐藤春樹教授、長坂雄次教授、泰岡顕治助教授に深い感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、親身なる御指導、御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部 宮本泰行博士に厚く感謝の意を表します。また、著者が学部4年時よりご指導頂きました、いわき明星大学科学技術学部 田中勝之研究助手に心より感謝致します。

本研究の遂行にあたり、経済的支援を賜りました日本学生支援機構および慶應工学会に厚く感謝の意を表します。また平成15,16年度において、慶應義塾先端科学技術研究センターによる後期博士課程研究助成金からの御支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。さらに、平成17年度において、慶應義塾大学21世紀COEプログラム「知能化から生命化へのシステムデザイン」のResearch Assistantとして御支援頂いたことをここに記し、深い感謝の意を表します。

学部4年生の頃から現在に至るまで長い研究生活の間、寝食を共にし、お世話になりました慶應義塾大学理工学部機械工学科上松研究室の皆様深く感謝致します。(株)日立製作所機械研究所 安川義人氏には、浅野中学・高校から始まり、慶應義塾大学理工学部機械工学科、そして学部4年時より修士課程までにおける上松研究室での研究生活と、12年間もの長きにわたり、共に学びあうことができたこと、支えて頂いたことに深く感謝致します。安川氏には、修士課程修了後も、頻繁に支えて頂きました。本当にありがとうございました。

本論文をまとめるにあたりご協力頂いた、修士課程2年 久米大輔氏、竹村淳氏、本多裕介氏、和地淳史氏、修士課程1年 佐藤隆彦氏、藤田郁生氏、学部4年 大塚崇弘氏、佐藤尚哉氏、坂部昭憲氏、増田直人氏に感謝の意を表します。

最後に、著者にこのような機会を与えて下さり、多大なる経済的御支援を頂いた父 肇一郎に厚く御礼申し上げます。また、著者を心から支えて下さり、温かく見守って頂きました、母 雅子、姉 真由子に深く感謝致します。そして、著者が幼い頃より、多大なる経済的、精神的な御支援を頂き、常に励まして頂いた、祖父 山鹿正雄、祖母 山鹿嘉恵に深い感謝の意を表します。



## 参考文献

- [1] R. L. Scott and P. H. van Konynenburg, *Discuss. Faraday Soc.* **49** (1970) 87-97.
- [2] P. H. van Konynenburg and R. L. Scott, *Trans. R. Soc.* **A298** (1980) 495-540
- [3] J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures* (Butterworth Scientific, London, 1982), pp. 191-229.
- [4] N. Sakoda and M. Uematsu, *Int. J. Thermophys.* **25** (2004) 709-737.
- [5] N. Sakoda and M. Uematsu, *Int. J. Thermophys.* **26** (2005) 1303-1325.
- [6] N. Sakoda and M. Uematsu, *Zeit. Phys. Chem.* **219** (2005) 1299-1319.
- [7] 石油技術協会編, 石油地質・探鉱用語集 (1989).
- [8] 市川勝 監修, 天然ガスの高度利用技術 (NTS, 2001).
- [9] 尹性二, 山田達也, *エネルギー経済* **25** (1999) 22-48.
- [10] C. H. Chiu, *Hydrocarbon Processing* **57** (1978) 266-272.
- [11] N. Nakićenović et al., *Global Energy Perspective* (Cambridge University Press, 1998).
- [12] 鶴田東洋彦, 天然ガス新時代 (にっかん書房, 1993).
- [13] 天然ガス工業会, 天然ガス, **23** (1980) 17-30.
- [14] 遠藤, 荒井, 上松, *日本機械学会論文集 B 編*, **59** (1993) 529-534.
- [15] U. Setzmann and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** (1991) 1061-1155.
- [16] D. G. Friend, H. Ingham, and J. F. Ely, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20** (1991) 275-347.
- [17] H. Miyamoto and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.* **21** (2000) 1045-1072.
- [18] H. Miyamoto and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.* **22** (2001) 459-475.
- [19] H. Miyamoto and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.* **23** (2002) 477-499.
- [20] W. Wagner and K. M. de Reuck, *Methane, International Thermodynamic Tables of the Fluid State*, Vol. 13 (Blackwell Science, 1996).
- [21] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, *Pure Applied Chem.* **58** (1986) 1677-1692.
- [22] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, *Pure Applied Chem.* **60** (1988) 842.
- [23] T. B. Coplen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26** (1997) 1239-1253.
- [24] M. Jaeschke, and A.E. Humphreys, *The GERG databank of high accuracy compressibility factor measurements*, (GERG technical monograph, 1990).
- [25] M. Jaeschke, P. Schley, and C. Bush, *GWF Gas Erdgas* **139** (1998) 714-719.
- [26] M. Jaeschke and P. Schley, *Int. J. Thermophys.* **16** (1995) 1381-1392.
- [27] J. W. Magee, W. M. Haynes, and M. J. Hiza, *J. Chem. Thermodyn.* **29** (1997) 1439-1454.
- [28] C. A. Hwang, P. P. Simon, H. Hou, K. R. Hall, J. C. Holste, and K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* **29** (1997) 1455-1472.
- [29] スミス, 猪股, 王, *化学工学物性定数*, **20** (1999) 45-75.
- [30] D. Furman, S. Dattagupta, and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 441-464.
- [31] V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, and V. G. Murakhovsky, *Physics Letters A* **104** (1984) 415-418.
- [32] V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, and V. B. Fedorov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **282** (1985) 137-140.
- [33] L. Z. Boshkov and V. A. Mazur, *Russ. J. Phys. Chem.* **60** (1986) 16.
- [34] L. Z. Boshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **294** (1987) 901-905.
- [35] A. van Pelt, C. J. Peters, and J. de Swaan Arons, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7569-7575.
- [36] A. Bolz, U. K. Deiters, C. J. Peters, and T. W. de Loos, *Pure and Appl. Chem.* **70** (1998) 2233-2257.
- [37] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, *Int. J. Thermophys.* **20** (1999) 825-835.
- [38] R. Tillner-Roth and D. G. Friend, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **27** (1998) 63-96.
- [39] H. Miyamoto and K. Watanabe, *Int. J. Thermophys.* **24** (2003) 1007-1031.
- [40] M. L. Michelsen, *Fluid Phase Equilib.* **9** (1982) 1-19.

- [41] R. A. Heidemann and A. M. Khalil, *AIChE J.* **26** (1980) 769-779.
- [42] J. D. van der Waals, Doctoral Dissertation, Leiden (1873).
- [43] O. Redlich and J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.* **44** (1949) 233-244.
- [44] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27** (1972) 1197-1203.
- [45] D. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** (1976) 59-64.
- [46] 齊藤正三郎, 統計力学による平衡物性推算の基礎 (培風館, 1983).
- [47] K. S. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3427-3433.
- [48] J. H. Dymond and E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, (Oxford Science Research Papers, 1980).
- [49] M. Benedict, G. B. Webb, and L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 334-345.
- [50] B. Plazer and G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.* **51** (1989) 223-236.
- [51] E. Bender, *Kältetechnik-Klimatisierung* **23** (1971) 258-264.
- [52] J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill, J. G. Moore, *Steam tables - thermodynamic properties of water including vapor, liquid, and solid phases*, (John Wiley & Sons, 1969).
- [53] L. Haar, J. S. Gallagher, and G. S. Kell, *NBS/NRC Steam tables - thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*, (Hemisphere Publishing Corporation, 1984).
- [54] J. E. Ursell and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics*, (Wiley, 1940).
- [55] R. Schmidt and W. Wagner, *Fluid Phase Equilib.* **19** (1985) 175-200.
- [56] K. E. Starling, *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, (Gulf Publishing Co., 1973)
- [57] R. D. Goodwin, *Hydrogen Sulfide Provisional Thermophysical Properties from 188 to 700 K at Pressures to 75 MPa*, NBSIR 83-1694, Nat. Bureau Stds., Boulder, Colorado (1983).
- [58] E. Sarashina, J. Nohka, Y. Arai and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan* **7** (1974) 219-222.
- [59] F. N. Tsai and J. H. Shyu, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **16** (1985) 157-163.
- [60] 鈴木, 上松, *機械学会論文集* **66** (1999) 201-206.
- [61] 吉田, 佐藤, 上松, *日本機械学会論文集 B 編* **61** (1995) 226-233.
- [62] 吉田, 上松, *日本機械学会論文集 B 編* **62** (1995) 278-283.
- [63] 吉田高明, 分子シミュレーションによる天然ガスの熱力学性質の推算, 修士論文, 慶應義塾大学 (1995).
- [64] J. Davalos, and W. R. Anderson, R. E. Phelps, and A. J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* **21** (1976) 81-84.
- [65] W. Wagner, *Fortschr.-Ber. VDI-Z.* 3, No. 39 (VDI, Düsseldorf) (1974).
- [66] R. Span, *Multiparameter Equation of State – An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*, (Springer, Berlin, 2000).
- [67] H. L. Zhang, H. Sato and K. Watanabe, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 1401-1408.
- [68] 佐藤郁郎, 最小二乗法その理論と実際, (山海堂, 1997).
- [69] R. H. Wright and O. Maass, *Can. J. Res.* **5B** (1931) 442- 447.
- [70] H. H. Reamer, B. H. Sage, and W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 140-143.
- [71] L. C. Lewis and W. J. Fredericks, *J. Chem. Eng. Data* **13** (1968) 482-485.
- [72] H. Rau and W. Mathia, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** (1982) 108-109.
- [73] G. C. Straty : cited as Ref. 43 in Ref. 57.
- [74] C. H. Liu, D. M. Bailey, J. C. Holste, P. T. Eubank, and K. R. Hall, *Hydrocarbon Process.* **65** (1986) 41-43.
- [75] D. M. Bailey, C. H. Liu, J. C. Holste, K. R. Hall, P. T. Eubank, and K. M. Marsh, *GPA Research Report 107*, Gas Processors Assoc., Tulsa, Oklahoma (1987).
- [76] E. C. Ihmels and J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 4470-4477.
- [77] E. Cardoso, *Gazz. Chim. Ital.* **51** (1921) 153-164.
- [78] A. Klemenc and O. Bankowski, *Z. Anorg. Chem.* **208** (1932) 348-366.

- [79] W. F. Giauque and R. W. Blue, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 831-837.
- [80] A. M. Clark, A. H. Cockett, and H. S. Eisner, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **209** (1951) 408-415.
- [81] J. A. Bierlein and W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 618-624.
- [82] W. B. Kay and D. B. Brice, *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 615-618.
- [83] W. B. Kay and G. M. Rambosek, *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 221-226.
- [84] H. H. Reamer, B. H. Sage, and W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 1805-1809.
- [85] E. C. W. Clarke and D. N. Glew, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 764-775.
- [86] J. P. Baxter, L. J. Burrage, and C. C. Tanner, *J. Soc. Chem. Ind.* **53** (1934) 410-412.
- [87] A. G. Cubitt, C. Henderson, L. A. K. Staveley, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, and L. Q. Lobo, *J. Chem. Thermodyn.* **19** (1987) 703-710.
- [88] R. W. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 874-881.
- [89] K. Clusius and A. Frank, *Z. Phys. Chem.* **34B** (1936) 420-431.
- [90] K. N. Swamy and R. V. G. Rao, *Z. Phys. Chem.* **71** (1970) 218-229.
- [91] R. W. Bach, H. A. Friedrichs, and H. Rau, *High Temp. High Press.* **9** (1977) 305-312.
- [92] E. Cardoso and E. Arni, *J. Chim. Phys.* **10** (1912) 504-508.
- [93] F. Y. Jou, J. J. Carroll, and A. E. Mather, *Fluid Phase Equilib.* **109** (1995) 235-244.
- [94] P. Guilbot, P. Théveneau, A. Baba-Ahmed, S. Horstmann, K. Fischer, and D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* **170** (2000) 193-202.
- [95] W. F. Giauque and J. O. Clayton, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 4875-4889.
- [96] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29** (2000) 1361-1433.
- [97] P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 168-169.
- [98] W. A. Felsing and G. W. Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1714-1717.
- [99] G. M. Barrow and K. S. Pitzer, *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 2737-2740.
- [100] W. H. Evans and D. D. Wagman, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49** (1952) 141-148.
- [101] B. J. McBride and S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 2198-2206.
- [102] H. D. Baehr, H. Hartmann, H. C. Pohl, and H. Schomäcker, *Thermodynamic Functions of Ideal Gases for Temperatures up to 6000 K* (Thermodynamische Funktionen idealer Gase für Temperaturen bis 6000 K) (Springer, Berlin, 1968).
- [103] JANAF, *Thermodynamic Tables*, 3rd. Ed., M. W. Chase, J. L. Curnutt, J. R. Downey, R. A. McDonald, A. N. Syverud, and E. A. Valenzuela, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985) Suppl. 1.
- [104] TRC, *Thermodynamic Tables* (Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1972-1993).
- [105] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28** (1999) 1713-1852.
- [106] A. Frank and K. Clusius, *Z. Phys. Chem.* **B42** (1939) 395-421.
- [107] U. K. Deiters and K. M. de Reuck, *Pure and Appl. Chem.* **69** (1997) 1237-1249.
- [108] H. H. Reamer, B. H. Sage, and W. N. Lacy, *Ind. Eng. Chem.* **43** (1951) 976-981.
- [109] D. B. Robinson and J. A. Bailey, *Can. J. Chem. Eng.* **35** (1957) 151-158.
- [110] J. P. Kohn and F. Kurata, *AIChE J.* **4** (1958) 211-217.
- [111] J. P. Kohn and F. Kurata, *J. Chem. Eng. Data* **4** (1959) 33-36.
- [112] D. B. Robinson, A. P. Lorenzo, and C. A. Macrygeorgos, *Can. J. Chem. Eng.* **37** (1959) 212-217.
- [113] N. L. Yarym-Agaev, L. D. Afanasenko, V. G. Matvienko, Y. Y. Ryabkin, and G. B. Tolmacheya, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (Russian Edition) **57** (1991) 701-704.
- [114] A. O. Barry, S. C. Kaliaguine, and R. S. Ramalho, *J. Chem. Eng. Data* **27** (1982) 436-439.
- [115] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37** (1986) 189-222.

## 参考論文一覧

### 1. 定期刊行誌掲載論文

- 1-1. N. Sakoda and M. Uematsu, A Thermodynamic Property Model for the Binary Mixture of Methane and Hydrogen Sulfide, International Journal of Thermophysics, Vol.26, pp. 1303-1325, (2005).
- 1-2. Naoya Sakoda and Masahiko Uematsu, Thermodynamic Properties of the Binary Mixture of Methane and Hydrogen Sulfide, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol.219, pp. 1299-1319, (2005).
- 1-3. N. Sakoda and M. Uematsu, A Thermodynamic Property Model for Fluid Phase Hydrogen Sulfide, International Journal of Thermophysics, Vol.25, pp. 709-737, (2004).

### 2. 国際会議発表

- 2-1. \*D. Kume, N. Sakoda, M. Uematsu  
An Equation of State for Thermodynamic Properties of Methanol  
Book of Abstracts, The 17th European Conference on Thermophysical Properties, Bratislava, Slovak Republic, September 4-8, p.292, (2005).
- 2-2. \*N. Sakoda, M. Uematsu  
Thermophysical Properties of the Binary Mixture of Methane and Hydrogen Sulfide  
Abstracts of Thermodynamics 2005, Sesimbra, Portugal, April 6-8, p.50, (2005).
- 2-3. \*N. Sakoda, M. Uematsu  
A Thermodynamic Property Model for the Binary Mixture of Methane and Hydrogen Sulfide  
Abstract book, The 18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Beijing, China, August 17-21, p.140, (2004).
- 2-4. \*N. Sakoda, M. Uematsu  
Thermodynamic Property Model for Binary Mixtures of Methane and Hydrogen Sulfide  
Abstracts of the 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, June 22-27, p.20, (2003).
- 2-5. \*K. Tanaka, N. Sakoda, M. Uematsu  
Development of a Calorimeter for Measurements of Isobaric Heat Capacity for Fluids and Fluid Mixtures in a Wide Range of Temperatures and Pressures  
Book of Abstracts, 9th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, Kurashiki, Japan, May 20-25, p.126, (2001).

\*は口頭発表者

### 3. 国内学会発表

- 3-1. \*迫田直也, 上松公彦  
メタン/硫化水素2成分系混合流体の熱力学状態曲面  
第26回日本熱物性シンポジウム講演論文集(2005-11), pp. 298-300.
- 3-2. \*迫田直也, 上松公彦  
メタン/硫化水素2成分系混合流体の熱力学性質  
化学工学会 第37回秋季大会 研究発表講演要旨集(2005-9), T108.
- 3-3. \*迫田直也, 上松公彦  
メタン/硫化水素2成分系混合流体に対する Helmholtz 関数型熱力学モデルの開発と高圧相平衡  
第25回日本熱物性シンポジウム講演論文集(2004-10), pp. 11-13.
- 3-4. \*久米大輔, 迫田直也, 上松公彦  
メタノールの熱力学状態方程式  
第45回高圧討論会講演要旨集(2004-10), p. 43.

- 3-5. \*迫田直也, 上松公彦  
メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の熱力学モデル  
第 44 回高圧討論会講演要旨集(2003-11), p. 233.
- 3-6. \*迫田直也, 上松公彦  
メタン/硫化水素 2 成分系混合流体の熱力学モデル  
第 24 回日本熱物性シンポジウム講演論文集(2003-10), pp. 168-170.
- 3-7. \*迫田直也, 上松公彦  
硫化水素の熱力学的モデル  
第 23 回日本熱物性シンポジウム講演論文集(2002-11), pp. 172-174.
- 3-8. \*田中勝之, 迫田直也, 上松公彦  
高温高圧水溶液測定用カロリメーターの開発  
第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 vol. II (2001-5), pp. 547-548.
- 3-9. \*田中勝之, 迫田直也, 上松公彦  
高温高圧水溶液の定圧比熱測定用熱量計の開発  
化学工学会 第 66 年会研究発表講演要旨集(2001-4), p. 164.

\*は口頭発表者

以上

## 付 録

### メタン/硫化水素 2 成分系混合流体における相平衡計算ならびに臨界曲線計算 Program

```
C
C *****
C *****
C
C
C
C
C          CH4 - H2S
C
C
C *****
C *****
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION PVT(3,310),COEFR(8,40),COEFO(40,40),RNIA(1,40)
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*          BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
DIMENSION PODATA(5,1000)
C
CHARACTER*30 NNNN, M1
C
C *****
C
R=8.314472D+00*1.0D-03
NR=40
C
C *****
C
          以下 臨界定数のならびに関数形の決定
C
C *****
C ***** CH4 臨界定数 T/K, P/MPa *****
C ****   NCOD=1 *****
TC1=190.564D+00
PC1=4.5992D+00
RHOC1=0.10139128D+02
```

```
C
C *****
C *****
C
C   ファイル読み込み  CH4 の指数
OPEN(11,FILE='COEFR.txt',STATUS='OLD')
READ(11,*)(COEFR(I,J),I=1,8), J=1,40)
CLOSE(11)
C
   係数の当てはめ
DO J=1,40
  CI(J)=COEFR(1,J)
  DI(J)=COEFR(2,J)
  TI(J)=COEFR(3,J)
  ALPHA(J)=COEFR(4,J)
  BETA(J)=COEFR(5,J)
  GAMMA(J)=COEFR(6,J)
  RNLAD(J)=COEFR(7,J)
  PI(J)=COEFR(8,J)
END DO
C
C *****
C *****
C
   ファイルからの読み込み: 係数 CH4
OPEN(14,FILE='Ch4 coef.txt',STATUS='OLD')
READ(14,*)(RNIA(I,J),I=1,1), J=1,40)
CLOSE(14)
DO J=1,40
  RNI1(J)=RNIA(1,J)
END DO
C
   ファイルからの読み込み: ̑O CH4
OPEN(13,FILE='CH4 COEFO.txt',STATUS='OLD')
READ(13,*)(COEFO(I,J),I=1,2), J=1,8)
CLOSE(13)
DO J=1,8
  AI1(J)=COEFO(1,J)
  THETA1(J)=COEFO(2,J)
END DO
C
C *****          CH4 END *****
C *****
NSUB=2
```

```

C *****
C ***** H2S 臨界定数 T/K, P/MPa *****
C *** NCOD=3 *****
12 TC2=373.37D+00
PC2=8.96291D+00
RHOC2=10.20D+00
C *****
C
C *****
C ***** H2S の指数と係数 *****
C ファイルからの読み込み: 作成された係数:指数
NR=23
OPEN(11,FILE='Int. J. coefr revision',STATUS='OLD')
READ(11,*)((COEFR(I,J),I=1,4), J=1,NR)
CLOSE(11)
C
C 係数の当てはめ
DO J=1,36
  CI2(J)=CI(J)
  DI2(J)=DI(J)
  TI2(J)=TI(J)
  PI2(J)=PI(J)
END DO
DO J=1,NR
  CI2(J)=COEFR(1,J)
  DI2(J)=COEFR(2,J)
  TI2(J)=COEFR(3,J)
  PI2(J)=COEFR(4,J)
END DO
C *****
C *****
C 予め係数 40 個を 0 に設定しておく
DO N=1,40
  RN12(N)=0.0D+00
END DO
C
C ファイルからの読み込み: 係数 H2S
OPEN(12,FILE='Int J COEF RNI revision',STATUS='OLD')
READ(12,*)((RNIA(I,J),I=1,1), J=1,NR)
CLOSE(12)
  DO J=1,NR
    RN12(J)=RNIA(1,J)
  END DO
C *****
C
C *****
CC ファイルからの読み込み: αO H2S
OPEN(13,FILE='Int J H2s Coefo revision.txt',STATUS='OLD')

```

```

READ(13,*)((COEFO(I,J),I=1,2), J=1,8)
CLOSE(13)
  DO J=1,8
    AI2(J)=COEFO(1,J)
    THETA2(J)=COEFO(2,J)
  END DO
C *****
C *****
C
C
C
C *****
C ***** FIJ の指数と係数 *****
A=0.90D+00
C
NFR=3
C *****
C ファイルからの読み込み: 係数 FIJ, RNIF
OPEN(12,FILE='FIJ NEW COEF Int J RNIF',STATUS='OLD')
READ(12,*)((RNIA(I,J),I=1,1), J=1,NFR)
CLOSE(12)
  DO J=1,NFR
    RNIF(J)=RNIA(1,J)
  END DO
C *****
C *****
OPEN(11,FILE='FIJ NEW COEFR Int J ALL',STATUS='OLD')
READ(11,*)((COEFR(I,J),I=1,4), J=1,NFR)
CLOSE(11)
C 係数の当てはめ
  DO J=1,NFR
    DIF(J)=COEFR(1,J)
    TIF(J)=COEFR(2,J)
    CIF(J)=COEFR(3,J)
    PIF(J)=COEFR(4,J)
  END DO
C *****
C
C ***** COEFFICIENTS OF MIXTURE *****
C *****
C
C
C
C
C
C
C 関数形の係数読み込み END
C

```

C  
C \*\*\*\*\*  
C \*\*\*\*\*  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C \*\*\*\*\*  
C \*\*\*\*\*  
C  
C  
C  
C

```

WRITE(*,*)'VLE =1,           DG =2'
WRITE(*,*)'PRhoT =3,        実測値との比較 =4'
WRITE(*,*)'VLLE =5,         偽臨界値 =6'
WRITE(*,*)'組成一定気液平衡計算 =7, Critical curve =8'
WRITE(*,*)'3相平衡圧力 =9,   圧力連続計算 =10'
WRITE(*,*)'P-RHO 線図 =11,    PR による密度偏差 =12'
WRITE(*,*)'VLE 組成偏差 =13,   臨界点偏差 =14'
WRITE(*,*)'Nonlinear fitting= 15'
WRITE(*,*)'Excess Enthaply =16,  臨界点 Gibbs =17'
WRITE(*,*)'Excess Enthaply 偏差 =18, PVTX 偏差組成別 =19'
WRITE(*,*)'PVTX 偏差 SDV =20,    PR VLE =21'
WRITE(*,*)'安定性解析 =22,      UECP =23'
WRITE(*,*)'温度指定による臨界点 =24, 臨界点付近 VLE =25'
WRITE(*,*)'VLEX 偏差 SDV =26,     VLEY 偏差 SDV =27'
WRITE(*,*)'VLERHOL 偏差 SDV =28,   VLERHOV 偏差 SDV =29'
WRITE(*,*)'PCP 偏差 SDV =30,      TCP 偏差 SDV =31'
WRITE(*,*)'EH 偏差 SDV =32,       PR VLEX 偏差 SDV =33'
WRITE(*,*)'PR VLEY 偏差 SDV =34,   T and X CONST 1POINT =35'
WRITE(*,*)'VLE 組成一定 温度指定 =36, PVTX PCONST 計算 =37'
WRITE(*,*)'PVTX 組成連続計算 =38,   VLE 等圧線 =39'
WRITE(*,*)'CAL Cp =40,            ZCONST CAL VLE Cp =41'
WRITE(*,*)'Cp 温度一定 等圧線 =42,  PR Critical Point =43'
WRITE(*,*)'PR 安定性解析 =44,      PR DG =45'
WRITE(*,*)'PR UECP =46,           PR 3相平衡圧力=47'
WRITE(*,*)'VLE 組成一定 圧力指定 =48, Crit. Point FILE ALL =49'
WRITE(*,*)'Cp 組成一定 等圧線=50,  Cp IDEAL GAS =51'
WRITE(*,*)'TCNST CAL VLE Cp =52,    TCNST CAL VLE Cv =53'
WRITE(*,*)'W 組成一定 等圧線 =54,   W 組成一定 VLE =55'

```

以下から PROPERTY 計算

```

WRITE(*,*)'MU 組成一定 等圧線 =56,   MU 組成一定 VLE =57'
WRITE(*,*)'TCNST CAL VLE W =58,      W 温度一定 等圧線 =59'
WRITE(*,*)'TCNST CAL VLE MU =60,     MU 温度一定 等圧線 =61'
WRITE(*,*)'組成一定 CP, CV at PVLLE =62'
WRITE(*,*)'UCEP SYMMETRY =63,       CAL MPC H2S =64'
WRITE(*,*)'Cp CRITICAL POINT =65   PURE 臨界点物性 =66'
WRITE(*,*)'SPDL =67'

```

C

```

READ(*,*)JUDGE
IF (JUDGE. EQ. 1) GO TO 1
IF (JUDGE. EQ. 2) GO TO 2
IF (JUDGE. EQ. 3) GO TO 3
IF (JUDGE. EQ. 4) GO TO 4
IF (JUDGE. EQ. 5) GO TO 5
IF (JUDGE. EQ. 6) GO TO 6
IF (JUDGE. EQ. 7) GO TO 7
IF (JUDGE. EQ. 8) GO TO 8
IF (JUDGE. EQ. 9) GO TO 9
IF (JUDGE. EQ. 10) GO TO 1101
IF (JUDGE. EQ. 11) GO TO 1102
IF (JUDGE. EQ. 12) GO TO 1103
IF (JUDGE. EQ. 13) GO TO 1104
IF (JUDGE. EQ. 14) GO TO 1105
IF (JUDGE. EQ. 15) GO TO 1106
IF (JUDGE. EQ. 16) GO TO 1107
IF (JUDGE. EQ. 17) GO TO 1108
IF (JUDGE. EQ. 18) GO TO 1109
IF (JUDGE. EQ. 19) GO TO 1110
IF (JUDGE. EQ. 20) GO TO 1111
IF (JUDGE. EQ. 21) GO TO 1112
IF (JUDGE. EQ. 22) GO TO 1113
IF (JUDGE. EQ. 23) GO TO 1114
IF (JUDGE. EQ. 24) GO TO 1115
IF (JUDGE. EQ. 25) GO TO 1116
IF (JUDGE. EQ. 26) GO TO 1117
IF (JUDGE. EQ. 27) GO TO 1118
IF (JUDGE. EQ. 28) GO TO 1119
IF (JUDGE. EQ. 29) GO TO 1120
IF (JUDGE. EQ. 30) GO TO 1121
IF (JUDGE. EQ. 31) GO TO 1122
IF (JUDGE. EQ. 32) GO TO 1123
IF (JUDGE. EQ. 33) GO TO 1124
IF (JUDGE. EQ. 34) GO TO 1125
IF (JUDGE. EQ. 35) GO TO 1126
IF (JUDGE. EQ. 36) GO TO 1127
IF (JUDGE. EQ. 37) GO TO 1128
IF (JUDGE. EQ. 38) GO TO 1129
IF (JUDGE. EQ. 39) GO TO 1130

```



```

IF (JUDGE. EQ. 40) GO TO 1131
IF (JUDGE. EQ. 41) GO TO 1132
IF (JUDGE. EQ. 42) GO TO 1133
IF (JUDGE. EQ. 43) GO TO 1134
IF (JUDGE. EQ. 44) GO TO 2001
IF (JUDGE. EQ. 45) GO TO 2002
IF (JUDGE. EQ. 46) GO TO 2003
IF (JUDGE. EQ. 47) GO TO 2004
IF (JUDGE. EQ. 48) GO TO 2005
IF (JUDGE. EQ. 49) GO TO 2006
IF (JUDGE. EQ. 50) GO TO 2007
IF (JUDGE. EQ. 51) GO TO 2008
IF (JUDGE. EQ. 52) GO TO 2009
IF (JUDGE. EQ. 53) GO TO 2010
IF (JUDGE. EQ. 54) GO TO 2011
IF (JUDGE. EQ. 55) GO TO 2012
IF (JUDGE. EQ. 56) GO TO 2013
IF (JUDGE. EQ. 57) GO TO 2014
IF (JUDGE. EQ. 58) GO TO 2015
IF (JUDGE. EQ. 59) GO TO 2016
IF (JUDGE. EQ. 60) GO TO 2017
IF (JUDGE. EQ. 61) GO TO 2018
IF (JUDGE. EQ. 62) GO TO 2019
IF (JUDGE. EQ. 63) GO TO 2020
IF (JUDGE. EQ. 64) GO TO 2021
IF (JUDGE. EQ. 65) GO TO 2022
IF (JUDGE. EQ. 66) GO TO 2023
IF (JUDGE. EQ. 67) GO TO 2024
STOP
C *****
C *****
1 CALL VLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
C
2 CALL DG (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
C
3 CALL CALPRHOT(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)

```

```

STOP
C
C
4 CALL DEVRHO(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
5 CALL VLLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
6 CALL CALPRECURVE(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2)
STOP
C
C *****
7 CALL VLEXC (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
8 CALL CRITICAL(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
9 CALL PVLLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1101 CALL CONTINUP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1102 CALL PRHODIA2(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C

```

```

1103 CALL DEVRHOPR(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1104 CALL DEVVLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1105 CALL DEVCritical(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
1106 CALL NONLINEAR (DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,S1,S2,NFR)
STOP
C
1107 CALL EXCESSH(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1108 CALL CPGIBBS(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1109 CALL DEVEH(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1110 CALL DEVRHOX(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1111 CALL STCOMPVVTX(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,

```

```

*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1112 CALL PRVLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1113 CALL ANALYSG (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1114 CALL UECP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1115 CALL CPDPENDT(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1116 CALL VLEXCMOD (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1117 CALL STCOMPVLEX(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1118 CALL STCOMPVLEY(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1119 CALL STCOMPVLRL(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,

```

```

*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1120 CALL STCOMPVLERV(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1121 CALL STCOMPPCP(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1122 CALL STCOMPTECP(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1123 CALL STCOMPEH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1124 CALL PRSTCOMPVLEX(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1125 CALL PRSTCOMPVLEY(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
STOP
C
1126 CALL VLECT(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1127 CALL VLECT(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)

```

```

STOP
C
1128 CALL RHODETAIL(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1129 CALL PVTXFTP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1130 CALL VLECONSTP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1131 CALL RHCP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1132 CALL RHCPVLEC(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1133 CALL RHCPFIXEDTP2(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
1134 CALL PRCP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2001 CALL ANALYSGPR(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN11,RN12,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP

```

```

C
2002 CALL PRDG (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2003 CALL PRUECP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2004 CALL PRPVLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2005 CALL VLECP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2006 CALL CAPCPFILEALL (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2007 CALL RHCPTP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2008 CALL RHCPID(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2009 CALL VLERHCP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C

```

```

2010 CALL VLERHCV(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2011 CALL WTP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2012 CALL WVLEC(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2013 CALL RMUTP(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2014 CALL RMUVLEC(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2015 CALL VLEWFILE(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2016 CALL WFIXEDTP2(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2017 CALL VLEMUFILE(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TL,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB)
STOP
C
2018 CALL RMUFIXEDTP2(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,

```



```

DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
DIMENSION ANSX1A(2),ANSY1A(2),ANSRHOL(2),ANSRHOV(2)
CHARACTER*30 NNNN, M1
C
WRITE(*,*)'気液平衡 T='
READ(*,*) T
WRITE(*,*)CAL VLE C1H2S USING VLLE aa + FILE NAME='
READ(*,*) M1
C
NF=300
CALL CALCPFILE(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB,
* T,Y1ANS,PANS,RHOANS,Y1ANS2,PANS2,RHOANS2,NCPANS)
C
IF (NCPANS.EQ. 1) THEN
WRITE(*,*)C.P.近似計算値'
WRITE(*,*)T,Y1,P'
WRITE(*,3)T,Y1ANS,PANS
WRITE(*,*)"
END IF
IF (NCPANS.EQ. 2) THEN
WRITE(*,*)C.P.近似計算値'
WRITE(*,*)T,Y1,P'
WRITE(*,3)T,Y1ANS,PANS
WRITE(*,3)T,Y1ANS2,PANS2
WRITE(*,*)"
END IF
C
IF (NSUB.EQ. 2) THEN
NCOD=3
END IF
103 CALL H2SANC(TC2,PC2,RHOC2,R,T,PS2,RHOL2,RHOV2)
X11=0.0D+00
Y11=0.0D+00
WRITE(*,2) T,PS2,X11,Y11
WRITE(NF,22) T,PS2,X11,Y11,RHOL2,RHOV2
GO TO 100
C
2 FORMAT(';',5F15.5)
3 FORMAT(';',3F15.5)
22 FORMAT(';',6F15.5)
C
100 OPEN(NF,FILE='CAL VLE C1H2S USING VLLE '//M1)
C
WRITE(*,*)PMIN, PMAX, DP'

```

```

READ(*,*)PMIN, PMAX, DP
DO P=PMIN, PMAX, DP
C
CALL CALVLLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB,
* T,P,ANSX1A,ANSY1A,ANSRHOL,ANSRHOV,IJKL)
C
DO J=1,IJKL
WRITE(*,9000) T,P,ANSX1A(J),ANSY1A(J)
WRITE(*,*)"
WRITE(NF,9900) T,P,ANSX1A(J),ANSY1A(J),ANSRHOL(J),ANSRHOV(J)
9000 FORMAT(' ',ANS=>',4D13.6)
9900 FORMAT(6F15.5)

END DO
END DO
C
RETURN
END
C *****
C ***** END *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C
C
C *****
C *****
SUBROUTINE CALVLLE (TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB,
* T,P,ANSX1A,ANSY1A,ANSRHOL,ANSRHOV,IJKL)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
* BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)

```

VLLE 気液平衡計算実行部分。

```

DIMENSION ANSX1A(2),ANSY1A(2),ANSRHOL(2),ANSRHOV(2)
CHARACTER*30 NNNN, M1

C
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
C//一相域と仮定する ///////////////////////////////////////////////////////////////////
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
C
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
C//仕込みモル組成 ///////////////////////////////////////////////////////////////////
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
      IJKL=0
      ANSX1A=0.0D+00
      ANSY1A=0.0D+00
      ANSRHOL=0.0D+00
      ANSRHOV=0.0D+00
C
101      DZZ1=0.01D+00
        ZZ1=0.00D+00
800      ZZ1=ZZ1+DZZ1
        ZZ2=1.00D+00-ZZ1
C
      IF(ZZ1 .GE. 1.00D+00) GOTO 999
      WRITE(*,7000) T, P, ZZ1, ZZ2
CC
7000 FORMAT(' ',T P ZZ', 4D13.6)
C
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
C//仕込みモル組成(Z1,Z2)での Gibbs の自由エネルギー ///////////////
C///////////////////////////////////////////////////////////////////
50      CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,ZZ1,ZZ2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,ZPHASE)
C
C
C ///////////////////////////////////////////////////////////////////
C //初期値 2 (純成分 1 からの解) ///////////////
C ***** 逐次近似の出発点が成分 1 *****
C ///////////////////////////////////////////////////////////////////
      INITIA=2
      ICOMP=1
      TROLD1=0.999D+00
      TROLD2=0.001D+00
C

```

```

CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,ZZ1,ZZ2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
*          KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
      WRITE(*,*)'初期値 2'
      WRITE(*,6000) INITIA,KAIL,HANTEI,TR1
6000 FORMAT(' ',HANTEI=>',2I2,1X,2D13.6)
C
C
      IF(HANTEI .LT. -1.00D-07) THEN
C
          TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
          TR2=1.00D+00-TR1
          GOTO 1100
      ELSE
      END IF
C
C
C ///////////////////////////////////////////////////////////////////
C //初期値 3 (純成分 2 からの解) ///////////////
C ***** 逐次近似の出発点が成分 2 *****
C ///////////////////////////////////////////////////////////////////
      INITIA=3
      ICOMP=2
      TROLD1=0.001D+00
      TROLD2=0.999D+00
C
CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,ZZ1,ZZ2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
*          KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
      WRITE(*,*)'初期値 3'
      WRITE(*,6100) INITIA,KAIL,HANTEI,TR1
6100 FORMAT(' ',HANTEI=>',2I2,1X,2D13.6)
C
      IF(HANTEI .LT. -1.00D-07) THEN

```

```

C          TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
          TR2=1.00D+00-TR1
          GOTO 1100
ELSE
END IF
C          GOTO 800
C
C
C
C
C
C//////////
C//////////
C//////////  相平衡計算  ////////////
C//////////
C//////////
C
C
C//////////
C//////////  相平衡計算の初期値を与える  ////////////
C//////////
1100      X1=TR1
          X2=TR2
          Y1=ZZ1
          Y2=ZZ2
C
          GOTO 1300
C
C
C//////////
C//////////  相平衡計算  ////////////
C//////////
1200 CALL VMOLFRH(ZZ1,ZZ2,AK1,AK2,VMOL)
C
          IF((VMOL .GT. 0.00D+00).AND.
1         (VMOL .LT. 1.00D+00)) GOTO 1400
          WRITE(*,*)'VMOL<0 OR VMOL>1'
          STOP
          GOTO 999
C
C
1400      X1=ZZ1/(1.00D+00+(AK1-1.00D+00)*VMOL)
          X2=1.00D+00-X1
          Y1=AK1*ZZ1/(1.00D+00+(AK1-1.00D+00)*VMOL)
          Y2=1.00D+00-Y1
C

```

```

1300 CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,X1,X2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHOL,MIXPX1,MIXPX2,XPHASE)
C
CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,Y1,Y2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHOV,MIXPY1,MIXPY2,YPHASE)
C
          FUGX1=X1*P*DEXP(MIXPX1)
          FUGX2=X2*P*DEXP(MIXPX2)
          FUGY1=Y1*P*DEXP(MIXPY1)
          FUGY2=Y2*P*DEXP(MIXPY2)
C
C
2100      IF(100.0*DABS((FUGX1-FUGY1)/FUGX1) .GT. 1.00D-06) GOTO 2200
          IF(100.0*DABS((FUGX2-FUGY2)/FUGX2) .GT. 1.00D-06) GOTO 2200
C
          WRITE(*,*)'X1,Y1',X1,Y1
          GOTO 2400
C
2200      AK1=FUGX1*Y1/(FUGY1*X1)
          AK2=FUGX2*Y2/(FUGY2*X2)
          GOTO 1200
C
C
2400      HANSX1=DMIN1(X1,Y1)
          HANSX2=1.00D+00-HANSX1
          HANSY1=DMAX1(X1,Y1)
          HANSY2=1.00D+00-HANSY1
C
          IF (HANSX1 .EQ. X1) THEN
              RHOLANS=RHOL
              RHOVANS=RHOV
          ELSE
              RHOLANS=RHOV
              RHOVANS=RHOL
          END IF
C
C
CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,

```



```

*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,YPHASE)
C
CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,HANSX1,HANSX2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPX1,MIXPX2,XPHASE)

202  FORMAT(4F 15.5)
C
C
C ////////////////////////////////////////////////////
C ////////////// 初期値 2 (純成分 1 からの解) //////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
      INITIA=2
      ICOMP=1
      TROLD1=0.999D+00
      TROLD2=0.001D+00
CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
*      KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
C
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
C
C
IF(HANTEI .LT. -1.00D-07) THEN
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
      ANAIX1=HANSY1-ZZ1
      ANAIX2=HANSY2-ZZ2
      ANAIY1=TR1-ZZ1
      ANAIY2=TR2-ZZ2
      ANAISE=ANAIX1*ANAIY1+ANAIX2*ANAIY2
IF(ANAISE .GE. 0.00D+00) THEN
      X1=HANSX1
      X2=HANSX2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
ELSE
      X1=HANSY1

```

```

      X2=HANSY2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
END IF
      GOTO 1300
ELSE
END IF
C
C
C ////////////////////////////////////////////////////
C ////////////// 初期値 3 (純成分 2 からの解) //////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
      INITIA=3
      ICOMP=2
      TROLD1=0.001D+00
      TROLD2=0.999D+00
CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
*      KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
C
C
IF(HANTEI .LT. -1.00D-07) THEN
      TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
      TR2=1.00D+00-TR1
      ANAIX1=HANSY1-ZZ1
      ANAIX2=HANSY2-ZZ2
      ANAIY1=TR1-ZZ1
      ANAIY2=TR2-ZZ2
      ANAISE=ANAIX1*ANAIY1+ANAIX2*ANAIY2
IF(ANAISE .GE. 0.00D+00) THEN
      X1=HANSX1
      X2=HANSX2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
ELSE
      X1=HANSY1
      X2=HANSY2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
END IF
      GOTO 1300
ELSE

```

```

      END IF
C
C
C ////////////////////////////////////////////////////
C ////////////// 初期値 4 (中点からの解) //////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
      INITIA=4
      TROLD1=(HANSX1+HANSY1)/2.00D+00
      TROLD2=1.00D+00-TROLD1
C
CALL SHOKIMH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*           C1,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*           RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,
*           CI2,DI2,TI2,PI2,
*           DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*           T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,TROLD1,TROLD2,TRSTM1,TRSTM2,
*           KAIM,HANTEI)
C
C
      TR1=TRSTM1/(TRSTM1+TRSTM2)
      TR2=1.00D+00-TR1
C
IF(HANTEI .LT. -1.00D-07) THEN
      TR1=TRSTM1/(TRSTM1+TRSTM2)
      TR2=1.00D+00-TR1
      ANAIX1=HANSY1-ZZ1
      ANAIX2=HANSY2-ZZ2
      ANAIY1=TR1-ZZ1
      ANAIY2=TR2-ZZ2
      ANAISE=ANAIX1*ANAIX1+ANAIX2*ANAIX2
IF(ANAISE .GE. 0.00D+00) THEN
      X1=HANSX1
      X2=HANSX2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
ELSE
      X1=HANSY1
      X2=HANSY2
      Y1=TR1
      Y2=TR2
END IF
      GOTO 1300
ELSE
END IF
C *****
C *****
C
      ANSX1=HANSX1
      ANSY1=HANSY1

```

```

      ANSX2=1.00D+00-ANSX1
      ANSY2=1.00D+00-ANSY1
C
C *****
C *****
      IJKL=IJKL+1
C
      ANSX1A(IJKL)=ANSX1
      ANSY1A(IJKL)=ANSY1
      ANSRHOL(IJKL)=RHOLANS
      ANSRHOV(IJKL)=RHOVANS
C
      WRITE(*,9000) T,P,ANSX1,ANSY1
9000  FORMAT(' ',ANS=>',4D13.6)

      ZZ1=HANSY1
C
      GOTO 800
C
C *****
999  WRITE(*,*)'CLEAR',T,P
C
      RETURN
      END
C
*****
*
C
*****
*
C *****          END          *****
C
C
C
C
C
C
*****
*
C
*****
*
C
      SUBROUTINE MIXPHIH
C
C *****
*
C

```

```

*****
*
C
SUBROUTINE MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,ZPHASE)
C
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
CALL CALRHODETAILN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB,
*      Z1,T,P,RHOV,RHOL)
C
C
101 FORMAT(3F 15.4, 2D 15.5)
*****
*****
C      液相換算量の計算です。
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,RNL,TNL,T)
DELTAL=RHOL/RNL
TAUL=TNL/T
C
C
C      換算量の再計算
DELTAL=RHOL/RNL
TAUL=TNL/T
C
C      部分フガシティーの計算
CALL PFCTY(DELTAL,TAUL,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,T,P,RHOL,FL1,FL2,RNL,TNL,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
*****
*****
C      気相換算量の計算です。
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,RNV,TNV,T)

```

```

DELTAV=RHOV/RNV
TAUV=TNV/T
C
C
C      換算量の再計算
DELTAV=RHOV/RNV
TAUV=TNV/T
C
C      部分フガシティーの計算
CALL PFCTY(DELTAV,TAUV,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,T,P,RHOV,FV1,FV2,RNV,TNV,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
*****
*****
C
C      MXPLZ1=DLOG(FL1/(Z1*P))
C      MXPVZ1=DLOG(FV1/(Z1*P))
C      MXPLZ2=DLOG(FL2/(Z2*P))
C      MXPVZ2=DLOG(FV2/(Z2*P))
C
C
C/////
C//      DELGLZ=Z1*(MXPLZ1-PURP1+DLOG(Z1))      ///
C//      1      +Z2*(MXPLZ2-PURP2+DLOG(Z2))      ///
C//      DELGVZ=Z1*(MXPVZ1-PURP1+DLOG(Z1))      ///
C//      1      +Z2*(MXPVZ2-PURP2+DLOG(Z2))      ///
C/////
C      DELGLZ=Z1*MXPLZ1+Z2*MXPLZ2
C      DELGVZ=Z1*MXPVZ1+Z2*MXPVZ2
CC
IF(DELGLZ.LT. DELGVZ) GOTO 300
GOTO 200
C
200      MIXPZ1=MXPVZ1
MIXPZ2=MXPVZ2
ZPHASE=-1.00D+00
RHO=RHOV
RETURN
C
300      MIXPZ1=MXPLZ1
MIXPZ2=MXPLZ2
ZPHASE=1.00D+00
RHO=RHOL
RETURN
END
C *****

```

```

C ***** END *****
C
C
C
C *****
C *****
C
C          SUBROUTINE SHOKIVH
C ////////////////////////////////////////////////////
C //// 初期値 V (理想気体からの蒸気解 (V) のため) ///////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
C
C *****
C *****
C
C SUBROUTINE SHOKIVH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TRST11,TRST12,KAI1,HANTEI)
C
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C      DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*              BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
C      DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
C      DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
C      DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
C      DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
C      TROLD1=EXP(LOG(Z1)+MIXPZ1)
C      TROLD2=EXP(LOG(Z2)+MIXPZ2)
C
C      TR1=TROLD1/(TROLD1+TROLD2)
C      TR2=1.00D+00-TR1
C
C      CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,TR1,TR2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPZ1A,MIXPZ2A,ZPHASE)
C
C      MXPVT1=MIXPZ1A
C      MXPVT2=MIXPZ2A
C
C      MIXPT1=MXPVT1
C      MIXPT2=MXPVT2
C
C      CALL REPEATH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,

```

```

*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,
*      TROLD1,TROLD2,TRST11,TRST12,KAI1,HANTEI)
C
C      RETURN
C      END
C *****
C ***** END *****
C
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C          SUBROUTINE REPEATH
C ////////////////////////////////////////////////////
C //// 逐次代入法で 停留点を求める ///////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
C *****
C *****
C
C SUBROUTINE REPEATH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,
*      TROLD1,TROLD2,TRSTN1,TRSTN2,KAI1,HANTEI)
C
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C      DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*              BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
C      DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
C      DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
C      DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
C      DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
C      HANMIN=1.00D+06
C      IREPT=0
300 IREPT=IREPT+1
C
C      IF(IREPT.GT.10000) THEN
C          WRITE(*,*)'IREPT > 10000 In Subroutine REPEATH'
C          GO TO 400

```

```

      END IF
C
C
      TR1=TROLD1/(TROLD1+TROLD2)
      TR2=1.00D+00-TR1
C
      CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RNI1,RNI2,TR1,TR2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHO,MIXPT1,MIXPT2,TPHASE)
C
C
350 CALL GBSTARH(Z1,Z2,TROLD1,TROLD2,
1          MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,GSTAR,GANMA)
C
      CALL TRNEWH(Z1,Z2,TROLD1,TROLD2,MIXPZ1,MIXPZ2,
1          MIXPT1,MIXPT2,TRNEW1,TRNEW2,DALPH)
C *****
C
C          判定条件
C *****
      IF((GSTAR .LT. 1.00D-03) .AND.
1      (DABS(GANMA-1.00D+00) .LT. 2.00D-01)) GOTO 100
C
      IF(DALPH .LT. 1.00D-08) GOTO 200    !! 1.0D-08 に変更
C *****
C *****
600      TROLD1=TRNEW1
      TROLD2=TRNEW2
      GOTO 300
C *****
C *****
C
400      TRSTN1=TROLD1
      TRSTN2=TROLD2
      HANTEI=1.00D+00-(TRSTN1+TRSTN2)
      KAI=-1
      RETURN
C
100      TRSTN1=Z1
      TRSTN2=1.00D+00-Z1
      HANTEI=1.00D+00-(TRSTN1+TRSTN2)
      KAI=0
      RETURN
C

```

```

200      TRSTN1=TROLD1
      TRSTN2=TROLD2
      HANTEI=1.00D+00-(TRSTN1+TRSTN2)
      KAI=1
      RETURN
      END
C *****
C *****      END *****
C
C
C
C *****
C *****
C
C          SUBROUTINE GBSTARH
C          ////////////////////////////////////////////////////
C          ////////////// G*の計算 //////////////
C          ////////////////////////////////////////////////////
C
C *****
C *****
C
      SUBROUTINE GBSTARH(Z1,Z2,TROLD1,TROLD2,
1          MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,GSTAR,GANMA)
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
      IF(TROLD1 .EQ. 0.00D+00) THEN
          DGSTR1=MIXPT1-MIXPZ1
      ELSE
          DGSTR1=DLOG(TROLD1/Z1)+MIXPT1-MIXPZ1
      END IF
      IF(TROLD2 .EQ. 0.00D+00) THEN
          DGSTR2=MIXPT2-MIXPZ2
      ELSE
          DGSTR2=DLOG(TROLD2/Z2)+MIXPT2-MIXPZ2
      END IF
C
      GSTAR1=TROLD1*(DGSTR1-1.00D+00)
      GSTAR2=TROLD2*(DGSTR2-1.00D+00)
C
      GSTAR=1.00D+00+GSTAR1+GSTAR2
C
      BETA1=(TROLD1-Z1)*DGSTR1
      BETA2=(TROLD2-Z2)*DGSTR2
      BETA=BETA1+BETA2
C
      GANMA=2.00D+00*GSTAR/BETA
C

```

```

      RETURN
      END
C *****
C ***** END *****
C
C
C
C *****
C *****
C
      SUBROUTINE TRNEW
C ////////////////
C //////////////// DALPH は  $\Sigma(\Delta\alpha_i)^2$  の計算です。 ////////////////
C ////////////////
C *****
C *****
C
      SUBROUTINE TRNEWH(Z1,Z2,TROLD1,TROLD2,
1          MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,
1          TRNEW1,TRNEW2,DALPH)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
      TRNEW1=DEXP(-MIXPT1+MIXPZ1+DLOG(Z1))
      TRNEW2=DEXP(-MIXPT2+MIXPZ2+DLOG(Z2))
C
      APOLD1=2.00D+00*DSQRT(TROLD1)
      APOLD2=2.00D+00*DSQRT(TROLD2)
      APNEW1=2.00D+00*DSQRT(TRNEW1)
      APNEW2=2.00D+00*DSQRT(TRNEW2)
C
      DALP1=APNEW1-APOLD1
      DALP2=APNEW2-APOLD2
      DALPH1=DALP1*DALP1
      DALPH2=DALP2*DALP2
C
      DALPH=DALPH1+DALPH2
C
      RETURN
      END
C *****
C ***** END *****
C
C
C
C *****
C *****
C

```

```

C          SUBROUTINE SHOKILH
C ////////////////
C //////////////// 初期値 L (純成分 1 からの液体解 (L) のため) ////////////////
C ////////////////
C *****
C *****
C
      SUBROUTINE SHOKILH(Delta,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*          CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*          RN11,RN12,Z1,Z2,
*          CI2,DI2,TI2,PI2,
*          DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*          T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TROLD1,TROLD2,TRST11,TRST12,
*          KAI,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
      DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*          BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
      DIMENSION RN11(40),RN12(40)
      DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
      DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
      DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
      TR1=TROLD1/(TROLD1+TROLD2)
      TR2=1.00D+00-TR1
C
      IF (ICOMP .EQ. 1) GO TO 101
      IF (ICOMP .EQ. 2) GO TO 102
      STOP
C
C *****
C CH4 のフガシティー *****
101 NCOD=1
      IF (T .GT. TC1) THEN
          CALL PURERHO(TC1,PC1,RHOC1,R,CI,DI,TI,ALPHA,PI
*          ,BETA,GAMMA,RNLAD,RN11,T,P,RHO1,NCOD)
          IF (RHO1 .GT. RHOC1) GO TO 1150
      ELSE
          CALL CIAHC(TC1,PC1,RHOC1,R,T,PSAT,RHOL,RHOV)
          CALL PURERHO(TC1,PC1,RHOC1,R,CI,DI,TI,ALPHA,PI
*          ,BETA,GAMMA,RNLAD,RN11,T,P,RHO1,NCOD)
          IF (RHO1 .GT. RHOL) GOTO 1150
      END IF
C
      IF (T .GT. TC1) GOTO 1000
      TDASH=T
      PDASH=PC1
      GOTO 1050
C

```

```

1000 TDASH=0.9D+00*TC1
    PDASH=PC1
C
1050 CALL PURERHO(TC1,PC1,RHOC1,R,CI,DI,TI,ALPHA,PI
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI1,TDASH,PDASH,RHO1,NCOD)
C
    CALL PUREF(TC1,PC1,RHOC1,R,CI,DI,TI,ALPHA,PI
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI1,TDASH,PDASH,RHO1,PUREF1)
C
3000     MXPLT1=DLOG(PUREF1/PDASH)
        MXPLT2=0.00D+00
        GOTO 1110
C
1150 CALL PUREF(TC1,PC1,RHOC1,R,CI,DI,TI,ALPHA,PI
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI1,T,P,RHO1,PUREF1)
C
5000     MXPLT1=DLOG(PUREF1/P)
        MXPLT2=0.00D+00
        GOTO 1110
C
1110     MIXPT1=MXPLT1
        MIXPT2=MXPLT2
C
以下によって停留点を探索します。
CALL REPEATH(Delta,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO1,MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,
*      TROLD1,TROLD2,TRSTI1,TRSTI2,KAI,HANTEI)

RETURN
C
C
IF (T .GT. TC2) THEN
    CALL PURERHO(TC2,PC2,RHOC2,R,CI2,DI2,TI2,ALPHA,PI2
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI2,T,P,RHO2,NCOD)
    IF (RHO2 .GT. RHOC2) GO TO 1152
ELSE
C *****
1022     CALL H2SANC(TC2,PC2,RHOC2,R,T,PSAT,RHOL,RHOV)
        GO TO 200
C *****
200     CALL PURERHO(TC2,PC2,RHOC2,R,CI2,DI2,TI2,ALPHA,PI2
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI2,T,P,RHO2,NCOD)
        IF(RHO2 .GT. RHOL) GOTO 1152
END IF

```

```

C
IF(T .GT. TC2) GOTO 1002
TDASH=T
PDASH=PC2
    GOTO 1052
C
1002 TDASH=0.9D+00*TC2
    PDASH=PC2
C
1052 CALL PURERHO(TC2,PC2,RHOC2,R,CI2,DI2,TI2,ALPHA,PI2
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI2,TDASH,PDASH,RHO2,NCOD)
C
    CALL PUREF(TC2,PC2,RHOC2,R,CI2,DI2,TI2,ALPHA,PI2
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI2,TDASH,PDASH,RHO2,PUREF2)
C
4002     MXPLT1=0.00D+00
        MXPLT2=DLOG(PUREF2/PDASH)
        GOTO 1112
C
1152     CALL PUREF(TC2,PC2,RHOC2,R,CI2,DI2,TI2,ALPHA,PI2
*      ,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI2,T,P,RHO2,PUREF2)
C
6002     MXPLT1=0.00D+00
        MXPLT2=DLOG(PUREF2/P)
        GOTO 1112
C
1112     MIXPT1=MXPLT1
        MIXPT2=MXPLT2
C
CALL REPEATH(Delta,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO2,MIXPZ1,MIXPZ2,MIXPT1,MIXPT2,
*      TROLD1,TROLD2,TRSTI1,TRSTI2,KAI,HANTEI)

RETURN
END
C *****
C *****      END      *****
C
C
C
C
C
C *****
C *****
C

```

```

C          SUBROUTINE SHOKIMH
C ////////////////////////////////////////////////////
C ////////////// 初期値M (中点 (M) からの解のため) //////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
C
C *****
C *****
SUBROUTINE SHOKIMH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,TROLD1,TROLD2,TRST31,TRST32,
*      KAI3,HANTEI)
C
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
C          TR1=TROLD1
C          TR2=TROLD2
C
C          CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,TR1,TR2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPT1,MIXPT2,TPHASE)
C
C          CALL REPEAT(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,HANSY1,HANSY2,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      T,P,RHO,MIXPY1,MIXPY2,MIXPT1,MIXPT2,
*      TROLD1,TROLD2,TRST31,TRST32,KAI3,HANTEI)
C
C          RETURN
C          END
C *****
C *****          END *****
C
C
C
C

```

```

C ////////////////////////////////////////////////////
C ////////////// 体積モル分率の計算 //////////////
C ////////////////////////////////////////////////////
C          SUBROUTINE VMOLFRH(Z1,Z2,BK1,BK2,VMOL)
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
C          VMOL=(1.00D+00-Z1*BK1-Z2*BK2)/((BK1-1.00D+00)*(BK2-1.00D+00))
C
C          RETURN
C          END
C *****
C *****          VLE END *****
C
C
C
C *****
C *****
C          部分フガシティーの計算
C
C *****
C *****
C          SUBROUTINE PFCTY(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,Z1,Z2,T,P,RHO,F1,F2,RN,TN,
*      CI2,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
C          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
C          CALL DARNI(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN1,DARN2)
C
C          AR の計算 *****
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ARD1,ARDD1,AR1)
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,

```





```

RETURN
END
C *****
C *****
C *****
C *****
C
C      AR に関する自由エネルギー，  $\delta$  微分等の計算
C
C *****
C *****
C *****
SUBROUTINE CALAR(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,RNI,ARD,ARDD,AR)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION RNI(40)
DIMENSION AI(40),THETA(40)
C *****
C *****
ARD1=0.0D+00
DO I=1,36
  ARD1=ARD1+
  * RNI(I)*DI(I)*DELTA**(DI(I)-1.0D+00)*TAU**TI(I)
  * *EXP(PI(I)*-DELTA**CI(I))
  * +RNI(I)*DELTA**DI(I)*TAU**TI(I)
  * *EXP(PI(I)*-DELTA**CI(I))*
  * PI(I)*CI(I)*-DELTA**(CI(I)-1.0D+00)
END DO
C
ARD2=0.0D+00
DO I=37,40
  ARD2=ARD2+
  * RNI(I)*DI(I)*DELTA**(DI(I)-1.0D+00)*TAU**TI(I)
  * *EXP(-ALPHA(I)*(DELTA-RNLAD(I))**2.0D+00
  *      -BETA(I)*(TAU-GAMMA(I))**2.0D+00)
  * +RNI(I)*DELTA**DI(I)*TAU**TI(I)
  * *EXP(-ALPHA(I)*(DELTA-RNLAD(I))**2.0D+00
  *      -BETA(I)*(TAU-GAMMA(I))**2.0D+00)
  * *(-2.0D+00*ALPHA(I)*(DELTA-RNLAD(I)))
END DO
ARD=ARD1+ARD2
C *****
C *****

```

```

      ARDD1=0.0D+00
DO N=1,36
  ARDD1=ARDD1+
  - (DELTA**(-2.0D+00 + DI(N))*TAU**TI(N)*
  - (DI(N)**2.0D+00 - DI(N)*
  - (1.0D+00 + 2.0D+00*DELTA**CI(N)*CI(N)*PI(N)) +
  - DELTA**CI(N)*CI(N)*PI(N)*
  - (1.0D+00 + CI(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CI(N)*PI(N))))*RNI(N)
  - )/EXP((DELTA**CI(N)*PI(N)))
END DO
C
      ARDD2=0.0D+00
DO N=37,40
  ARDD2=ARDD2+
  - DELTA**(-2.0D+00 + DI(N))*
  - EXP((-BETA(N)*(TAU - GAMMA(N))**2.0D+00) -
  - ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00))*TAU**TI(N)*
  - RNI(N)*((-1.0D+00 + DI(N))*DI(N) -
  - 2.0D+00*DELTA*ALPHA(N)*
  - (DELTA + 2.0D+00*DI(N)*(DELTA - RNLAD(N))) +
  - 4.0D+00*DELTA**2.0D+00*ALPHA(N)
  - **2.0D+00*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00)
END DO
      ARDD=ARDD1+ARDD2
C *****
C *****
      AR1=0.0D+00
DO N=1,36
  AR1=AR1+
  * EXP(-PI(N)*DELTA**CI(N))*RNI(N)*DELTA**DI(N)*TAU**TI(N)
END DO
C
      AR2=0.0D+00
DO N=37,40
  AR2=AR2+
  * RNI(N)*DELTA**DI(N)*TAU**TI(N)*
  * EXP(-ALPHA(N)*(DELTA-RNLAD(N))**2.0D+00
  *      -BETA(N)*(TAU-GAMMA(N))**2.0D+00)
END DO
      AR=AR1+AR2
C *****
C *****
RETURN
END
C *****      END      *****
C *****
C *****

```



```

C *****
C *****
C
SUBROUTINE CALFIJDA(DELTA,TAU,A,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,
*      FIJDD,FIJDDD,FIJT,FIJTT,FIJT+T,FIJDT,FIJDDT,FIJDTT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
FIJDD=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJDD=FIJDD+
- (DELTA**(-2.0D+00 + DIF(N))*TAU**TIF(N)*
- (DIF(N)**2.0D+00 -
- DIF(N)*(1.0D+00 + 2.0D+00*DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)) +
- DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)*
- (1.0D+00 + CIF(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CIF(N)*PIF(N))))*
- RNIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJDDD=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJDDD=FIJDDD+
- (DELTA**(-3.0D+00 + DIF(N))*TAU**TIF(N)*
- (DIF(N)**3.0D+00 -
- 3.0D+00*DIF(N)**2.0D+00*
- (1.0D+00 + DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)) +
- DIF(N)*(2.0D+00 + 6.0D+00*DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N) +
- 3.0D+00*DELTA**CIF(N)*CIF(N)**2.0D+00*PIF(N)*
- (-1.0D+00 + DELTA**CIF(N)*PIF(N))) -
- DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)*
- (2.0D+00 + 3.0D+00*CIF(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CIF(N)*PIF(N)) +
- CIF(N)**2.0D+00*
- (1.0D+00 - 3.0D+00*DELTA**CIF(N)*PIF(N) +
- DELTA**2.0D+00*CIF(N))*PIF(N)**2.0D+00)))*RNIF(N))
- /EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJT=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJT=FIJT+
- (DELTA**DIF(N)*TAU**(-1.0D+00 + TIF(N))*RNIF(N)*
- TIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJTT=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJTT=FIJTT+
- (DELTA**DIF(N)*TAU**(-2.0D+00 + TIF(N))*RNIF(N)*
- (-1.0D+00 + TIF(N))*TIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))

```

```

END DO
C
FIJT+T=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJT+T=FIJT+T+
- (DELTA**DIF(N)*TAU**(-3.0D+00 + TIF(N))*RNIF(N)*
- (-2.0D+00 + TIF(N))*(-1.0D+00 + TIF(N))*TIF(N))/
- EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJDT=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJDT=FIJDT+
- (DELTA**(-1.0D+00 + DIF(N))*TAU**(-1.0D+00 + TIF(N))*
- (DIF(N) - DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N))*RNIF(N)*
- TIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJDDT=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJDDT=FIJDDT+
- (DELTA**(-2.0D+00 + DIF(N))*TAU**(-1.0D+00 + TIF(N))*
- (DIF(N)**2.0D+00 -
- DIF(N)*(1.0D+00 + 2.0D+00*DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)) +
- DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N)*
- (1.0D+00 + CIF(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CIF(N)*PIF(N))))*
- RNIF(N)*TIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
FIJDTT=0.0D+00
DO N=1,NFR
FIJDTT=FIJDTT+
- (DELTA**(-1.0D+00 + DIF(N))*TAU**(-2.0D+00 + TIF(N))*
- (DIF(N) - DELTA**CIF(N)*CIF(N)*PIF(N))*RNIF(N)*
- (-1.0D+00 + TIF(N))*TIF(N))/EXP((DELTA**CIF(N)*PIF(N)))
END DO
C
RETURN
END
C *****
C ***** END *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C
C

```

偽臨界値に関する計算



```

- 2.0D+00*(TC12 + TC2*(-1.0D+00 + Z1) + TC1*Z1 - 2.0D+00*TC12*Z1)
C TNZ11=
- 2.0D+00*(TC1 - 2.0D+00*TC12 + TC2)
C TNZ111=0.0D+00
C RNZ1=
- (2.0D+00*RHOC1*RHOC2*
- (- (RHOC2*Z1) +
- RHOC1*(1.0D+00 - Z1 + RC12*RHOC2*(-1.0D+00 + 2.0D+00*Z1))))
- /(RHOC2*Z1**2.0D+00 -
- RHOC1*(-1.0D+00 + Z1)*
- (1.0D+00 + (-1.0D+00 + 2*RC12*RHOC2)*Z1)**2.0D+00)
C RNZ11=
- (-2.0D+00*RHOC1*RHOC2*
- (3.0D+00*RHOC2**2.0D+00*Z1**2.0D+00 -
- RHOC1*RHOC2*
- (1.0D+00 + (6.0D+00 - 6.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1 +
- 6.0D+00*(-1.0D+00 + 2.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1**2.0D+00) +
- RHOC1**2.0D+00*(3.0D+00*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- 6.0D+00*RC12*RHOC2*(1.0D+00 - 3.0D+00*Z1 +
- 2.0D+00*Z1**2.0D+00) +
- 4.0D+00*RC12**2.0D+00*RHOC2**2.0D+00*
- (1.0D+00 - 3.0D+00*Z1 + 3.0D+00*Z1**2.0D+00)))/
- (- (RHOC2*Z1**2.0D+00) +
- RHOC1*(-1.0D+00 + Z1)*
- (1.0D+00 + (-1.0D+00 + 2.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1)**3.0D+00)
C RNZ111=
- (24.0D+00*RHOC1*RHOC2*
- (- (RHOC2*Z1) +
- RHOC1*(1.0D+00 - Z1 + RC12*RHOC2*(-1.0D+00 + 2.0D+00*Z1))))*
- (RHOC2**2.0D+00*Z1**2.0D+00 -
- RHOC1*RHOC2*
- (1.0D+00 + (2.0D+00 - 2.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1 +
- (-2.0D+00 + 4.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1**2.0D+00) +
- RHOC1**2.0D+00*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- 2.0D+00*RC12*RHOC2*(1.0D+00 - 3.0D+00*Z1 +
- 2.0D+00*Z1**2.0D+00) +
- 2.0D+00*RC12**2.0D+00*RHOC2**2.0D+00*
- (1.0D+00 - 2.0D+00*Z1 + 2.0D+00*Z1**2.0D+00)))/
- (RHOC2*Z1**2.0D+00 -
- RHOC1*(-1.0D+00 + Z1)*
- (1.0D+00 + (-1.0D+00 + 2.0D+00*RC12*RHOC2)*Z1)**4.0D+00)
C
C
10 RETURN

```

```

END
C *****
C *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C 偽臨界値のパラメータ
C
C *****
C *****
C
C SUBROUTINE CALKIJ101(RKIJ,RKSI)
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C RKIJ=0.90D+00
C RKSI=1.00D+00
C RETURN
C END
C *****
C *****
C
C *****
C *****
C
C PRHOT
C
C *****
C *****
C
C SUBROUTINE CALPRHOT(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
* BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
C DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
C DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
C DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)

```

```

DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
10 WRITE(*,*) 'X OF METHANE=, T=, P=, '
READ(*,*)Z1,T,P
C
Z2=1.0D+00-Z1
C
C PR EOS より初期値の計算
CALL ENDOPRV(Z1,T,P,RHOL,RHOV)
IF (RHOL .NE. RHOV) THEN
WRITE(*,*)'RHOL =/ RHOV'
WRITE(*,*)RHOL, RHOV
WRITE(NF,*)'RHOL =/ RHOV',Z1
STOP
END IF
RHO=RHOL
C *****
C ***** END *****
CALL CALRHO(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RNI2,Z1,Z2,T,P,RHO,C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
WRITE(*,21)Z1,T,P,RHO
21 FORMAT(4F 20.5)
GO TO 10
600 RETURN
END
C ***** END *****
C *****
*
C
C
C
C
C 密度計算実行部分, NEWTON 法を使用
C *****
C *****
C
C
C RHO 計算実行部分, NEWTON 法を使用
C
C
C *****
C *****
C
SUBROUTINE CALRHODETAILN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,

```

```

* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RNI2,C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,NSUB,
* Z1,T,P,RHOV,RHOL)
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
DIMENSION RN11(40),RNI2(40)
DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
* BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION A11(40),THETA1(40),A12(40),THETA2(40)
DIMENSION C12(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
CHARACTER*30 NNNN, M1
C
Z2=1.0D+00-Z1
C
IV=0
IL=0
C *****
C *****
DO RHO=0.001D+00, 30.0D+00, 0.5D+00
CALL CALPDPDR(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RNI2,Z1,Z2,T,PCAL,DPDR,RHO,C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
IF (DPDR. LT. -1.0D-04) THEN
GO TO 10
END IF

IF (PCAL. GT. P) THEN
IV=1
RHOA=RHO-0.5D+00
CALL CALRHON(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RNI2,Z1,Z2,T,P,RHOA,C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
RHOV=RHOA
GO TO 10
END IF
END DO
C *****
C *****
10 DO RHO=30.0D+00, 0.01D+00, -0.5D+00
CALL CALPDPDR(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RNI2,Z1,Z2,T,PCAL,DPDR,RHO,C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)

```





```

C *****
DO 1235 J=1,NCP
C
T=TCP(J)
P=PCP(J)
ZZ1=Y1
ZZ2=1.00D+00-ZZ1
DZZ1=0.01D+00
C
WRITE(*,*)安定性解析, ZZ1, T, P
WRITE(*,*) ZZ1, T, P
C//
C//仕込みモル組成(Z1,Z2)での Gibbs の自由エネルギー //
C//
50 CALL MIXPHIH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* C1,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RN12,ZZ1,ZZ2,
* C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
* T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,ZPHASE)
C
C
C//
C//初期値 2 (純成分 1 からの解) //
C//逐次近似の出発点が成分 1 //
C//
INITIA=2
ICOMP=1
TROLD1=0.999D+00
TROLD2=0.001D+00
C
CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* C1,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RN12,ZZ1,ZZ2,
* C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
* T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
* KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
TR2=1.00D+00-TR1
WRITE(*,*)'初期値 2'
WRITE(*,6000) INITIA,KAIL,HANTEI,TR1
6000 FORMAT(' ',HANTEI=>',2I2,1X,2D13.6)
C
C
IF(HANTEI.LT.-1.00D-06) THEN
TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)

```

```

TR2=1.00D+00-TR1
GOTO 1235
ELSE
END IF
C
C
C//
C//初期値 3 (純成分 2 からの解) //
C//逐次近似の出発点が成分 2 //
C//
INITIA=3
ICOMP=2
TROLD1=0.001D+00
TROLD2=0.999D+00
C
CALL SHOKILH(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
* C1,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
* RN11,RN12,ZZ1,ZZ2,
* C12,DI2,TI2,PI2,
* DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
* T,P,RHO,MIXPZ1,MIXPZ2,TROLD1,TROLD2,TRSTL1,TRSTL2,
* KAIL,HANTEI,ICOMP,NSUB)
C
TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
TR2=1.00D+00-TR1
WRITE(*,*)'初期値 3'
WRITE(*,6100) INITIA,KAIL,HANTEI,TR1
6100 FORMAT(' ',HANTEI=>',2I2,1X,2D13.6)
C
IF(HANTEI.LT.-1.00D-06) THEN
TR1=TRSTL1/(TRSTL1+TRSTL2)
TR2=1.00D+00-TR1
GOTO 1235
ELSE
END IF
C
GOTO 95
C *****
C *****
C
95 WRITE(*,820) Y1,TCP(J),PCP(J),RHOC(J)
WRITE(NF,821) Y1,TCP(J),PCP(J),RHOC(J)
820 FORMAT(' ',ANS=>', 5D12.5)
821 FORMAT(4F 20.9)
1235 CONTINUE
C
1234 CONTINUE
C *****

```



```

CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*          Y1,Y2,RN,TN,T)
DELTA=RHO/RN
TAU=TN/T
CALL DETQ(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*        CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*        RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,
*        DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*        RN,TN,Y1,Y2,Q11,Q12,Q21,Q22)
C
C
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*          Y1,Y2,RN1,TN1,TD1)
TAU1=TN1/TD1
CALL DETQ(DELTA,TAU1,TD1,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*        CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*        RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,
*        DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*        RN1,TN1,Y1,Y2,D1Q11,D1Q12,D1Q21,D1Q22)
C
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*          Y1,Y2,RN2,TN2,TD2)
TAU2=TN2/TD2
CALL DETQ(DELTA,TAU2,TD2,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*        CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*        RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,
*        DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*        RN2,TN2,Y1,Y2,D2Q11,D2Q12,D2Q21,D2Q22)
C
C
DET= Q11*Q22-Q12*Q21
DDET1= D1Q11*D1Q22-D1Q12*D1Q21
DDET2= D2Q11*D2Q22-D2Q12*D2Q21
C
DTDET=(DDET1-DDET2)/(2.00D+00*DT)
C
C
C//////////
C
TNEW=T-DET/DTDET
ERRORT=DABS((TNEW-T)/T)
IF(DABS(DELTA).LT. 1.00D-06) GOTO 30
T=TNEW
GOTO 10
C
C//////////
C//////////

```

```

C////////// Q・△n =0 より△nを求める ////////////
C////////// -- ////////////
C////////// △n => DNi ////////////
C////////// ////////////
C////////// ////////////
C
30 DNN2=1.00D+00
DNN1=-Q12*DNN2/Q11
DN1=DNN1/DSQRT(DNN1**2.0+DNN2**2.0)
DN2=DNN2/DSQRT(DNN1**2.0+DNN2**2.0)
C
C
101 FORMAT(4F 13.6)
CC STOP
C
C//////////
C////////// キュビックフォーム Cを求める ////////////
C//////////
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*          Y1,Y2,RN,TN,T)
DELTA=RHO/RN
TAU=TN/T
C
CALL CALCUB(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*        CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*        RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,
*        DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*        RN,TN,Y1,Y2,DN1,DN2,CUB)
CC
C
IF(ISHOKI.EQ. -1) GOTO 75
C
C*****
IF(IRHOM.EQ. 1) GOTO 500
C
CUB1=CUB
IRHOM=1
RHOM=(RHO1+RHO2)/2.0D+00
RHO=RHOM
GOTO 10
C
500 CUBM=CUB
RHO=RHOM
IF(DABS(CUBM).LT. 1.00D-06) GOTO 75
C
C*****
C*****
NIBUN=NIBUN+1

```

```

IF(NIBUN.GT.20) THEN
  WRITE(1688,*) Y1
END IF
C
IF(NIBUN.GT.2000) GOTO 700
C
IF(CUB1*CUBM.GT.0.00D+00) THEN
  RHO1=RHOM
  RHO2=RHO2
ELSE
  RHO1=RHO1
  RHO2=RHOM
END IF
C
  IRHOM=0
  RHO=RHO1
  GOTO 10
C *****
C *****
C
C////////////////////////////////////
C//////////////////////////////////// 圧力を求める //////////////////////////////////////
C////////////////////////////////////
75 CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*           Y1,Y2,RN,TN,T)
DELTA=RHO/RN
TAU=TN/T
CALL CALP(DELTA,TAU,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*         CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*         RNI1,RNI2,Y1,Y2,T,P,RHO,CI2,DI2,TI2,PI2,
*         DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR)
C
106 FORMAT(4F 10.5)
C
  IF(ISHOKI.EQ.1) GOTO 95
C
  IF(P.LE.0.00D+00) GOTO 900
  IF(CUB*CUBOLD.GE.0.00D+00) GOTO 900
  K=K+1
  TINT(K)=T
  RHOINT(K)=RHO
C
C
900  CUBOLD=CUB
  RHO=RHO+DRHO
  IF(RHO.GE.25.0D+00) GOTO 700
  GOTO 10
C

```

```

C ***** 臨界点計算値入力 *****
95  NCP=NCP+1
  TCP(NCP)=T
  PCP(NCP)=P
  RHOCP(NCP)=RHO
C *****
C
700  ISHOKI=1
  IF(K.EQ.0) GOTO 999
  IF(L.EQ.K) GOTO 999
  NIBUN=0
  T=TINT(L+1)
  RHO=RHOINT(L+1)
  RHO1=RHO
  RHO2=RHO-DRHO
  IRHOM=0
  GOTO 9
C *****
C *****
C *****
999 CONTINUE
C
C *****
  RETURN
  END
C
C *****
C ***** MAINE END *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C *****
C *****
C
C *****
C *****

```

```

C *****
C
C
C          Det(Q)の計算
C
C *****
C *****
SUBROUTINE DETQ(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*   CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*   DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*   RN,TN,Z1,Z2,Q11,Q12,Q21,Q22)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
  DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
  DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*   BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
  DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
  DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
  DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
  CHARACTER*30 NNNN, M1
C
  CALL DARNI(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*   CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*   DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*   RN,TN,Z1,Z2,DARN1,DARN2)
C
  CALL DARNII(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*   CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*   DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*   RN,TN,Z1,Z2,DARN11,DARN12,DARN22)
C
  Q11=1.0D+00/Z1+2.0D+00*DARN1+DARN11
  Q12=DARN1+DARN2+DARN12
  Q21=DARN1+DARN2+DARN12
  Q22=1.0D+00/Z2+2.0D+00*DARN2+DARN22
  RETURN
  END
C *****
C *****  END *****
C
C *****
C *****

```

```

C
C
C          DARNI
C
C *****
C *****
SUBROUTINE DARNI(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*   CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*   DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*   RN,TN,Z1,Z2,DARN1,DARN2)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
  DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
  DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*   BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
  DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
  DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
  DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
  CHARACTER*30 NNNN, M1
C
  CALL DELTATAU(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,
*   TAUN1,TAUN2,TAUN11,TAUN12,TAUN22,
*   TAUN111,TAUN112,TAUN122,TAUN222,
*   DELTAN1,DELTAN2,DELTAN11,DELTAN12,DELTAN22,
*   DELTAN111,DELTAN112,DELTAN122,DELTAN222)
C *****  AR, ARD 微分量の計算 *****
  CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*   ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI1,ARD1,ARDD1,AR1)
  CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*   ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*   RNI2,ARD2,ARDD2,AR2)
  CALL CALFIJA(DELTA,TAU,A,
*   DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,FIJ,FIJD)
  CALL CALFIJDA(DELTA,TAU,A,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,
*   FIJDD,FIJDDD,FIJT,FIJTT,FIJTDT,FIJDDT,FIJDDTT)
  AR=Z1**2.0D+00*AR1 + Z2**2.0D+00*AR2
*   + 2.0D+00*Z1*(1.0D+00-Z1)
*   *FIJ*(AR1+AR2)/2.0D+00
  ARD=
  -   ARD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
  -   (ARD1 + ARD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
  -   (AR1 + AR2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARD1*Z1**2.0D+00
C *****  END *****
C *****  ART 微分量の計算 *****
  CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,

```

```

*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ART1)
CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ART2)
ART=
- ART2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ART1 + ART2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ART1*Z1**2.0D+00
C *****      END      *****
C *****
CALL CALARNI(Z1,Z2,AR1,AR2,ARD1,ARD2,ART1,ART2,ARN1,ARN2,
*      ARN11,ARN12,ARN22,ARDN1,ARDN2,ARTN1,ARTN2,
*      FIJ,FIJD,FIJT)
C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1]
DARN1=      ! DELTA, TAU, N2 は定数
- (ARN1 + ARD*DELTAN1 + ART*TAUN1)
C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N2]
DARN2=      ! DELTA, TAU, N1 は定数
- (ARN2 + ARD*DELTAN2 + ART*TAUN2)
C
RETURN
END
C *****
C *****      END      *****
C
C
C
C
C *****
C *****
C
C      DARNII
C
C *****
C *****
SUBROUTINE DARNII(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN11,DARN12,DARN22)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)

```

```

DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
CHARACTER*30 NNNN, M1
C
CALL DELTATAU(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,
*      TAUN1,TAUN2,TAUN11,TAUN12,TAUN22,
*      TAUN111,TAUN112,TAUN122,TAUN222,
*      DELTAN1,DELTAN2,DELTAN11,DELTAN12,DELTAN22,
*      DELTAN111,DELTAN112,DELTAN122,DELTAN222)
C
C *****      AR, ARD, ARDD 微分量の計算      *****
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ARD1,ARDD1,AR1)
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ARD2,ARDD2,AR2)
CALL CALFIJA(DELTA,TAU,A,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,FIJ,FIJD)
CALL CALFIJDA(DELTA,TAU,A,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,
*      FIJDD,FIJDDD,FIJT,FIJTT,FIJTJT,FIJDT,FIJDDT,FIJDTT)
C
AR=Z1**2.0D+00*AR1 + Z2**2.0D+00*AR2
*      + 2.0D+00*Z1*(1.0D+00-Z1)
*      *FIJ*(AR1+AR2)/2.0D+00
ARD=
- ARD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARD1*Z1**2.0D+00
C
ARDD=
- ARDD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDD1*Z1**2.0D+00
C *****      END      *****
C *****      ART 微分量の計算      *****
CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ART1)
CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ART2)
ART=
- ART2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -

```

```

- (ART1 + ART2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ART1*Z1**2.0D+00
C *****
      END *****
C *****
      ARTT, ARDT 微分量の計算 *****
CALL CALAR3(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*           ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*           RNI1,ARTT1,ARDT1)
CALL CALAR3(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*           ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*           RNI2,ARTT2,ARDT2)
ARTT=
- ARTT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARTT1 + ARTT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJTT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARTT1*Z1**2.0D+00
C
ARDT=
- ARDT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDT1 + ARDT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ART1 + ART2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDT1*Z1**2.0D+00
C *****
      END *****
C *****
CALL CALARNI(Z1,Z2,AR1,AR2,ARD1,ARD2,ART1,ART2,ARN1,ARN2,
*           ARN11,ARN12,ARN22,ARDN1,ARDN2,ARTN1,ARTN2,
*           FIJ,FIJD,FIJT)
C
C ( d^2(AR)/d(N1)^2 )
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1, N1]
DARN11=
- (ARN11 + 2.0D+00*ARDN1*DELTAN1 +
- ARDD*DELTAN1**2.0D+00 + ARD*DELTAN1 +
- 2.0D+00*ARTN1*TAUN1 + 2.0D+00*ARDT*DELTAN1*TAUN1 +
- ARTT*TAUN1**2.0D+00 + ART*TAUN1)
C
C ( d^2(AR)/d(N1)d(N2) )
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1, N2]
DARN12=
- (ARN12 + ARD*DELTAN12 + ARDN1*DELTAN2 +
- ART*TAUN12 + ARTN1*TAUN2 +
- DELTAN1*(ARDN2 + ARDD*DELTAN2 + ARDT*TAUN2) +
- TAUN1*(ARTN2 + ARDT*DELTAN2 + ARTT*TAUN2))
C
C ( d^2(AR)/d(N2)d(N2) )
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N2, N2]
DARN22=
- (ARN22 + 2*ARDN2*DELTAN2 +

```

```

- ARDD*DELTAN2**2.0D+00 + ARD*DELTAN22 +
- 2.0D+00*ARTN2*TAUN2 + 2.0D+00*ARDT*DELTAN2*TAUN2 +
- ARTT*TAUN2**2.0D+00 + ART*TAUN22)
RETURN
END
C *****
      END *****
C *****
      DZNIII 組成の N1, N2 による微分。
C *****
      SUBROUTINE DZNIII(Z1,Z2,Z1N1,Z1N2,Z1N11,Z1N12,Z1N22,
*                   Z1N111,Z1N112,Z1N122,Z1N222)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
      Z1N1=Z2
      Z1N2=-Z1
      Z1N11=-2.0D+00*Z2
      Z1N12=Z1-Z2
      Z1N22=2.0D+00*Z1
      Z1N111=6.0D+00*Z2
      Z1N112=-2.0D+00*(Z1-2.0D+00*Z2)
      Z1N122=-4.0D+00*Z1+2.0D+00*Z2
      Z1N222=-6.0D+00*Z1
C
      RETURN
      END
C *****
      END *****
C *****
      DELTATAU
      DELTA, TUA を N1, N2 による微分
C
      D[ DLETA[Z1[N1,N2], Z2[N1,N2]], N1, N2]
      D[ TAU[Z1[N1,N2], Z2[N1,N2]], N1, N2]
C *****
      END *****

```

```

SUBROUTINE DELTAU(Delta,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,
*   TAUN1,TAUN2,TAUN11,TAUN12,TAUN22,
*   TAUN111,TAUN112,TAUN122,TAUN222,
*   DELTAN1,DELTAN2,DELTAN11,DELTAN12,DELTAN22,
*   DELTAN111,DELTAN112,DELTAN122,DELTAN222)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
CALL CALRNTN(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,
*           Z1,Z2,RN,TN,T)
CALL DRNTNZ(TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,
*           TNZ1,TNZ11,TNZ111,RNZ1,RNZ11,RNZ111,T)
CALL DZNIH(Z1,Z2,Z1N1,Z1N2,Z1N11,Z1N12,Z1N22,
*          Z1N111,Z1N112,Z1N122,Z1N222)
C
*****
C D[TN[Z1[N1, N2]]/T, N1, N1, N2]
  TAUN1=(TNZ1*Z1N1)/T
  TAUN2=(TNZ1*Z1N2)/T
C
  TAUN11=(TNZ11*Z1N1**2.0D+00 + TNZ1*Z1N11)/T
  TAUN12=(TNZ1*Z1N12 + TNZ11*Z1N1*Z1N2)/T
  TAUN22=(TNZ11*Z1N2**2.0D+00 + TNZ1*Z1N22)/T
C
  TAUN111=(TNZ111*Z1N1**3.0D+00 + 3.0D+00*TNZ11*Z1N1*Z1N11 +
  -      TNZ1*Z1N111)/T
C
  TAUN112=
  - (TNZ1*Z1N112 + TNZ111*Z1N1**2.0D+00*Z1N2 +
  -   TNZ11*(2.0D+00*Z1N1*Z1N12 + Z1N11*Z1N2))/T
C
  TAUN122=
  - (TNZ1*Z1N122 + TNZ111*Z1N1*Z1N2**2.0D+00 +
  -   TNZ11*(2.0D+00*Z1N12*Z1N2 + Z1N1*Z1N22))/T
  TAUN222=(TNZ111*Z1N2**3.0D+00 + 3.0D+00*TNZ11*Z1N2*Z1N22 +
  -   TNZ1*Z1N222)/T
C
-----
C D[RHO[N1, N2]/RN[Z1[N1, N2]], N1]
C RN% /. {V -> 1/ DELTA, RHO[N1, N2] -> DELTA}
  DELTAN1=DELTA - (DELTA*RNZ1*Z1N1)/RN
  DELTAN2=DELTA - (DELTA*RNZ1*Z1N2)/RN
C
  DELTAN11=
  - ((DELTA*(-2.0D+00*RNZ1**2.0D+00*Z1N1**2.0D+00 +
  -   RN*(RNZ11*Z1N1**2.0D+00 + RNZ1*(2.0D+00*Z1N1 + Z1N11)))
  -   )/RN**2.0D+00)
C
  DELTAN12=
  - ((DELTA*(-2.0D+00*RNZ1**2.0D+00*Z1N1*Z1N2 +
  -   RN*(RNZ11*Z1N1*Z1N2 +

```

```

  -   RNZ1*(Z1N1 + Z1N12 + Z1N2)))/RN**2.0D+00)
C
  DELTAN22=
  - ((DELTA*(-2.0D+00*RNZ1**2.0D+00*Z1N2**2.0D+00 +
  -   RN*(RNZ11*Z1N2**2.0D+00 + RNZ1*(2.0D+00*Z1N2 + Z1N22)))
  -   )/RN**2.0D+00)
C
  DELTAN111=
  - ((DELTA*(6.0D+00*RNZ1**3.0D+00*Z1N1**3.0D+00 -
  -   6.0D+00*RN*RNZ1*Z1N1*
  -   (RNZ11*Z1N1**2.0D+00 + RNZ1*(Z1N1 + Z1N11)) +
  -   RN**2.0D+00*(RNZ111*Z1N1**3.0D+00 + 3.0D+00*RNZ1*Z1N11 +
  -   3.0D+00*RNZ11*Z1N1*(Z1N1 + Z1N11)) +
  -   RNZ1*Z1N111))/RN**3.0D+00)
C
  DELTAN112=
  - ((DELTA*(6.0D+00*RNZ1**3.0D+00*Z1N1**2.0D+00*Z1N2 -
  -   2.0D+00*RN*RNZ1*
  -   (3.0D+00*RNZ11*Z1N1**2.0D+00*Z1N2 +
  -   RNZ1*(Z1N1**2.0D+00 + Z1N11*Z1N2 +
  -   2.0D+00*Z1N1*(Z1N12 + Z1N2))) +
  -   RN**2.0D+00*(RNZ1*(Z1N11 + Z1N112 + 2.0D+00*Z1N12) +
  -   RNZ111*Z1N1**2.0D+00*Z1N2 +
  -   RNZ11*
  -   (Z1N1**2.0D+00 + Z1N11*Z1N2 +
  -   2.0D+00*Z1N1*(Z1N12 + Z1N2)))/RN**3.0D+00)
C
  DELTAN122=
  - ((DELTA*(6.0D+00*RNZ1**3.0D+00*Z1N1*Z1N2**2.0D+00 +
  -   RN**2.0D+00*(RNZ111*Z1N1*Z1N2**2.0D+00 +
  -   RNZ1*(2.0D+00*Z1N12 + Z1N122 + Z1N22) +
  -   RNZ11*
  -   (2.0D+00*Z1N1*Z1N2 + 2.0D+00*Z1N12*Z1N2 +
  -   Z1N2**2.0D+00 + Z1N1*Z1N22)) -
  -   2.0D+00*RN*RNZ1*
  -   (3.0D+00*RNZ11*Z1N1*Z1N2**2.0D+00 +
  -   RNZ1*(Z1N2*(2.0D+00*Z1N12 + Z1N2) +
  -   Z1N1*(2.0D+00*Z1N2 + Z1N22)))/RN**3.0D+00)
C
  DELTAN222=
  - ((DELTA*(6.0D+00*RNZ1**3.0D+00*Z1N2**3.0D+00 -
  -   6.0D+00*RN*RNZ1*Z1N2*
  -   (RNZ11*Z1N2**2.0D+00 + RNZ1*(Z1N2 + Z1N22)) +
  -   RN**2.0D+00*(RNZ111*Z1N2**3.0D+00 + 3.0D+00*RNZ1*Z1N22 +
  -   3.0D+00*RNZ11*Z1N2*(Z1N2 + Z1N22) +
  -   RNZ1*Z1N222))/RN**3.0D+00)
RETURN
END
C *****

```





```

C
C
C *****
C *****
SUBROUTINE DARNIII(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,RNI2,CI2,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN111,DARN112,DARN122,DARN222)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
  DIMENSION RNI1(40),RNI2(40)
  DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
  DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
  DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
  DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
CHARACTER*30 NNNN, M1
C
CALL DELTATAU(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,Z1,Z2,
*      TAUN1,TAUN2,TAUN11,TAUN12,TAUN22,
*      TAUN111,TAUN112,TAUN122,TAUN222,
*      DELTAN1,DELTAN2,DELTAN11,DELTAN12,DELTAN22,
*      DELTAN111,DELTAN112,DELTAN122,DELTAN222)
C
C *****      AR, ARD, ARDD 微分量の計算 *****
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ARD1,ARDD1,AR1)
CALL CALAR(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ARD2,ARDD2,AR2)
CALL CALFIJA(DELTA,TAU,A,
*      DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,FIJ,FIJD)
CALL CALFIJDA(DELTA,TAU,A,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,NFR,
*      FIJDD,FIJDDD,FIJT,FIJTT,FIJT1,FIJDT,FIJDDT,FIJDTT)
C
AR=Z1**2.0D+00*AR1 + Z2**2.0D+00*AR2
*      + 2.0D+00*Z1*(1.0D+00-Z1)
*      *FIJ*(AR1+AR2)/2.0D+00
ARD=
- ARD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARD1*Z1**2.0D+00
C
ARDD=
- ARDD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -

```

```

- (AR1 + AR2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDD1*Z1**2.0D+00
C *****      END *****
C *****      ART 微分量の計算 *****
CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ART1)
CALL CALAR2(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ART2)
ART=
- ART2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ART1 + ART2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ART1*Z1**2.0D+00
C *****      END *****
C *****      ARTT, ARDT 微分量の計算 *****
CALL CALAR3(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ARTT1,ARDT1)
CALL CALAR3(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ARTT2,ARDT2)
ARTT=
- ARTT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARTT1 + ARTT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJTT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARTT1*Z1**2.0D+00
C
ARDT=
- ARDT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDT1 + ARDT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ART1 + ART2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDT1*Z1**2.0D+00
C *****      END *****
C *****      ARDDD, ARDDT, ARTTT 微分量の計算 *****
CALL CALAR4(DELTA,TAU,R,CI,DI,TI,
*      ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI1,ARDDD1,ARDDT1,ARTTT1,ARTTT1)
CALL CALAR4(DELTA,TAU,R,CI2,DI2,TI2,
*      ALPHA,PI2,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RNI2,ARDDD2,ARDDT2,ARTTT2,ARTTT2)
ARDDD=
- ARDDD2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDDD1 + ARDDD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 3.0D+00*(ARDD1 + ARDD2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 3.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDDD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDDD1*Z1**2.0D+00
C

```

```

ARDDT=
- ARDDT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDDT1 + ARDDT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ARDT1 + ARDT2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ART1 + ART2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDDT1*Z1**2.0D+00
C
ARDTT=
- ARDTT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARDTT1 + ARDTT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ARTT1 + ARTT2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJDDT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 2.0D+00*(ARDT1 + ARDT2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJTT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARDTT1*Z1**2.0D+00
C
ARTTT=
- ARTTT2*(-1.0D+00 + Z1)**2.0D+00 -
- (ARTTT1 + ARTTT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 3.0D+00*(ARTT1 + ARTT2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- 3.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJTT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 -
- (AR1 + AR2)*FIJTTT*(-1.0D+00 + Z1)*Z1 + ARTTT1*Z1**2.0D+00
C ***** END *****
C *****
CALL CALARNI(Z1,Z2,AR1,AR2,ARD1,ARD2,ART1,ART2,ARN1,ARN2,
* ARN11,ARN12,ARN22,ARDN1,ARDN2,ARTN1,ARTN2,
* FIJ,FIJD,FIJT)
CALL CALARNI2(Z1,Z2,AR1,AR2,ARD1,ARD2,ART1,ART2,
* ARDD1,ARDD2,ARDT1,ARDT2,ARTT1,ARTT2,
* ARN111,ARN112,ARN122,ARN222,
* ARDN11,ARDN12,ARDN22,ARTN11,ARTN12,ARTN22,
* ARDDN1,ARDDN2,ARDTN1,ARDTN2,ARTTN1,ARTTN2,
* FIJ,FIJD,FIJDD,FIJT,FIJTT,FIJDT)
C
CC WRITE(155,*)'ARN111,ARN222'
CC WRITE(155,102)ARN111,ARN222
CC 102 FORMAT(2F 20.9)
C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1, N1, N1]
DARN111= ! DELTA, TAU は定数
- (ARN111 + 3.0D+00*ARDN11*DELTAN1 +
- 3.0D+00*ARDDN1*DELTAN1**2.0D+00 + ARDDD*DELTAN1**3.0D+00 +
- 3.0D+00*ARDN1*DELTAN11 + 3.0D+00*ARDD*DELTAN1*DELTAN11 +
- ARD*DELTAN111 + 3.0D+00*ARTN11*TAUN1 +
- 6.0D+00*ARDTN1*DELTAN1*TAUN1 +
- 3.0D+00*ARDDT*DELTAN1**2.0D+00*TAUN1 +

```

```

- 3.0D+00*ARDT*DELTAN11*TAUN1 + 3.0D+00*ARTTN1*TAUN1**2.0D+00 +
- 3.0D+00*ARDTT*DELTAN1*TAUN1**2.0D+00 + ARTTT*TAUN1**3.0D+00 +
- 3.0D+00*ARTN1*TAUN11 + 3.0D+00*ARDT*DELTAN1*TAUN11 +
- 3.0D+00*ARTT*TAUN1*TAUN11 + ART*TAUN111)

```

```

C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1, N1, N2]
DARN112= ! DELTA, TAU は定数
- (ARN112 + 2.0D+00*ARDN12*DELTAN1 +
- ARDDN2*DELTAN1**2.0D+00 + ARDN2*DELTAN11 +
- ARD*DELTAN112 + 2.0D+00*ARDN1*DELTAN12 +
- 2.0D+00*ARDD*DELTAN1*DELTAN12 + ARDN11*DELTAN2 +
- 2.0D+00*ARDDN1*DELTAN1*DELTAN2 +
- ARDDD*DELTAN1**2.0D+00*DELTAN2 +
- ARDD*DELTAN11*DELTAN2 + 2.0D+00*ARTN12*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARDTN2*DELTAN1*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARDT*DELTAN12*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARDTN1*DELTAN2*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARDDT*DELTAN1*DELTAN2*TAUN1 +
- ARTTN2*TAUN1**2.0D+00 + ARDTT*DELTAN2*TAUN1**2.0D+00 +
- ARTN2*TAUN11 + ARDT*DELTAN2*TAUN11 +
- ART*TAUN112 + 2.0D+00*ARTN1*TAUN12 +
- 2.0D+00*ARDT*DELTAN1*TAUN12 + 2.0D+00*ARTT*TAUN1*TAUN12 +
- ARTN11*TAUN2 + 2.0D+00*ARDTN1*DELTAN1*TAUN2 +
- ARDDT*DELTAN1**2.0D+00*TAUN2 + ARDT*DELTAN11*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARTTN1*TAUN1*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDTT*DELTAN1*TAUN1*TAUN2 +
- ARTTT*TAUN1**2.0D+00*TAUN2 + ARTT*TAUN11*TAUN2)

```

```

C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N1, N2, N2]
DARN122= ! DELTA, TAU は定数
- (ARN122 + ARDN22*DELTAN1 +
- 2.0D+00*ARDN2*DELTAN12 + ARD*DELTAN122 +
- 2.0D+00*ARDN12*DELTAN2 + 2.0D+00*ARDDN2*DELTAN1*DELTAN2 +
- 2.0D+00*ARDD*DELTAN12*DELTAN2 + ARDDN1*DELTAN2**2.0D+00 +
- ARDDD*DELTAN1*DELTAN2**2.0D+00 + ARDN1*DELTAN22 +
- ARDD*DELTAN1*DELTAN22 + ARTN22*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARDTN2*DELTAN2*TAUN1 +
- ARDDT*DELTAN2**2.0D+00*TAUN1 + ARDT*DELTAN22*TAUN1 +
- 2.0D+00*ARTN2*TAUN12 + 2.0D+00*ARDT*DELTAN2*TAUN12 +
- ART*TAUN122 + 2.0D+00*ARTN12*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDTN2*DELTAN1*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDT*DELTAN12*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDTN1*DELTAN2*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDDT*DELTAN1*DELTAN2*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARTTN2*TAUN1*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARDTT*DELTAN2*TAUN1*TAUN2 +
- 2.0D+00*ARTT*TAUN12*TAUN2 + ARTTN1*TAUN2**2.0D+00 +

```

```

- ARDTT*DELTAN1*TAUN2**2.0D+00 +
- ARTTT*TAUN1*TAUN2**2.0D+00 + ARTN1*TAUN22 +
- ARDT*DELTAN1*TAUN22 + ARTT*TAUN1*TAUN2)
C
C D[ AR[DELTA[N1, N2], TAU[N1, N2], N1, N2], N2, N2, N2]
DARN22= ! DELTA, TAU は定数
- (ARN222 + 3.0D+00*ARDN22*DELTAN2 +
- 3.0D+00*ARDDN2*DELTAN2**2.0D+00 + ARDDD*DELTAN2**3.0D+00 +
- 3.0D+00*ARDN2*DELTAN22 + 3.0D+00*ARDD*DELTAN2*DELTAN22 +
- ARD*DELTAN222 + 3.0D+00*ARTN22*TAUN2 +
- 6.0D+00*ARDTN2*DELTAN2*TAUN2 +
- 3.0D+00*ARDDT*DELTAN2**2.0D+00*TAUN2 +
- 3.0D+00*ARDT*DELTAN22*TAUN2 + 3.0D+00*ARTTN2*TAUN2**2.0D+00 +
- 3.0D+00*ARDTT*DELTAN2*TAUN2**2.0D+00 + ARTTT*TAUN2**3.0D+00 +
- 3.0D+00*ARTN2*TAUN22 + 3.0D+00*ARDT*DELTAN2*TAUN22 +
- 3.0D+00*ARTT*TAUN2*TAUN22 + ART*TAUN222)
C
C
C RETURN
C END
C *****
C ***** END *****
C
C *****
C *****
C
C CALARNI2 DELTA, TAU を独立変数とした N1, N2 による微分。
C
C *****
C *****
C SUBROUTINE CALARNI2(Z1,Z2,AR1,AR2,ARD1,ARD2,ART1,ART2,
* ARDD1,ARDD2,ARDT1,ARDT2,ARTT1,ARTT2,
* ARN111,ARN112,ARN122,ARN222,
* ARDN11,ARDN12,ARDN22,ARTN11,ARTN12,ARTN22,
* ARDDN1,ARDDN2,ARDTN1,ARDTN2,ARTTN1,ARTTN2,
* FIJ,FIJD,FIJDD,FIJT,FIJTT,FIJDT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
C CALL DZNIII(Z1,Z2,Z1N1,Z1N2,Z1N11,Z1N12,Z1N22,
* Z1N111,Z1N112,Z1N122,Z1N222)
C
C N1 階微分*****
C D[Z1[N1, N2]^2*AR1[DELTA, TAU] + (1 - Z1[N1, N2])^2*AR2[DELTA, TAU] +
C 2*Z1[N1, N2]*(1 - Z1[N1, N2])*

```

```

C FIJ[DELTA, TAU]*(AR1[DELTA, TAU] + AR2[DELTA, TAU])/2, DELTA, DELTA, N1]
C
C ARDDN1=
- (2.0D+00*ARDD2*(-1.0D+00 + Z1) -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1) -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1) -
- (AR1 + AR2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1) + 2.0D+00*ARDD1*Z1 -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*Z1 -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*Z1 - (AR1 + AR2)*FIJDD*Z1
- )*Z1N1
C
C ARDDN2=
- (2.0D+00*ARDD2*(-1.0D+00 + Z1) -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1) -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*(-1.0D+00 + Z1) -
- (AR1 + AR2)*FIJDD*(-1.0D+00 + Z1) + 2.0D+00*ARDD1*Z1 -
- (ARDD1 + ARDD2)*FIJ*Z1 -
- 2.0D+00*(ARD1 + ARD2)*FIJD*Z1 - (AR1 + AR2)*FIJDD*Z1
- )*Z1N2
C
C ARDTN1=
- (-2.0D+00*ARDT2 + ARDT1*FIJ + ARDT2*FIJ + ART2*FIJD +
- AR1*FIJDT + AR2*FIJDT +
- ART1*FIJD*(1.0D+00 - 2.0D+00*Z1) + 2.0D+00*ARDT1*Z1 +
- 2.0D+00*ARDT2*Z1 - 2.0D+00*ARDT1*FIJ*Z1 -
- 2.0D+00*ARDT2*FIJ*Z1 - 2.0D+00*ART2*FIJD*Z1 -
- 2.0D+00*AR1*FIJDT*Z1 - 2.0D+00*AR2*FIJDT*Z1 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJT*(-1.0D+00 + 2.0D+00*Z1))*Z1N1
C
C ARDTN2=
- (-2.0D+00*ARDT2 + ARDT1*FIJ + ARDT2*FIJ + ART2*FIJD +
- AR1*FIJDT + AR2*FIJDT +
- ART1*FIJD*(1.0D+00 - 2.0D+00*Z1) + 2.0D+00*ARDT1*Z1 +
- 2.0D+00*ARDT2*Z1 - 2.0D+00*ARDT1*FIJ*Z1 -
- 2.0D+00*ARDT2*FIJ*Z1 - 2.0D+00*ART2*FIJD*Z1 -
- 2.0D+00*AR1*FIJDT*Z1 - 2.0D+00*AR2*FIJDT*Z1 -
- (ARD1 + ARD2)*FIJT*(-1.0D+00 + 2.0D+00*Z1))*Z1N2
C
C ARTTN1=
- (2.0D+00*ARTT2*(-1.0D+00 + Z1) -
- (ARTT1 + ARTT2)*FIJ*(-1.0D+00 + Z1) -
- 2.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJT*(-1.0D+00 + Z1) -
- (AR1 + AR2)*FIJTT*(-1.0D+00 + Z1) + 2.0D+00*ARTT1*Z1 -
- (ARTT1 + ARTT2)*FIJ*Z1 -
- 2.0D+00*(ART1 + ART2)*FIJT*Z1 - (AR1 + AR2)*FIJTT*Z1
- )*Z1N1
C
C ARTTN2=
- (2.0D+00*ARTT2*(-1.0D+00 + Z1) -

```





```

- (2.0D+00 + 3.0D+00*CI(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CI(N)*PI(N)) +
- CI(N)**2.0D+00*
- (1.0D+00 - 3.0D+00*DELTA**CI(N)*PI(N) +
- DELTA**(2.0D+00*CI(N)*PI(N)**2.0D+00)))*RNI(N))/
- EXP((DELTA**CI(N)*PI(N)))
END DO
C
ARDDD2=0.0D+00
DO N=37,40
  ARDDD2=ARDDD2+
  - (DELTA**(-3.0D+00 + DI(N))*
  - EXP(
  - (-(BETA(N)*(TAU - GAMMA(N))**2.0D+00) -
  - ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00))*TAU**TI(N)*
  - RNI(N)*(-(DI(N)*(2.0D+00 - 3.0D+00*DI(N) + DI(N)**2.0D+00)) -
  - 12.0D+00*DELTA**2.0D+00*ALPHA(N)**2.0D+00*
  - (DELTA + DI(N)*(DELTA - RNLAD(N))))*
  - (DELTA - RNLAD(N)) +
  - 8.0D+00*DELTA**3.0D+00*ALPHA(N)**3.0D+00*
  - (DELTA - RNLAD(N))**3.0D+00 +
  - 6.0D+00*DELTA*ALPHA(N)*DI(N)*
  - (DI(N)*(DELTA - RNLAD(N)) + RNLAD(N))))
END DO
  ARDDD=ARDDD1+ARDDD2
C *****
C *****
  ARDDT1=0.0D+00
  DO N=1,36
    ARDDT1=ARDDT1+
    - (DELTA**(-2.0D+00 + DI(N))*TAU**(-1.0D+00 + TI(N))*
    - (DI(N)**2.0D+00 - DI(N)*
    - (1.0D+00 + 2.0D+00*DELTA**CI(N)*CI(N)*PI(N)) +
    - DELTA**CI(N)*CI(N)*PI(N)*
    - (1.0D+00 + CI(N)*(-1.0D+00 + DELTA**CI(N)*PI(N))))*
    - RNI(N)*TI(N))/EXP((DELTA**CI(N)*PI(N)))
  END DO
C
  ARDDT2=0.0D+00
  DO N=37,40
    ARDDT2=ARDDT2+
    - (DELTA**(-2.0D+00 + DI(N))*
    - EXP(
    - (-(BETA(N)*(TAU - GAMMA(N))**2.0D+00) -
    - ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00))*
    - TAU**(-1.0D+00 + TI(N))*RNI(N)*
    - ((-1.0D+00 + DI(N))*DI(N) -
    - 2.0D+00*DELTA*ALPHA(N)*
    - (DELTA + 2.0D+00*DI(N)*(DELTA - RNLAD(N))) +
    - 4.0D+00*DELTA**2.0D+00*ALPHA(N)**2.0D+00*(DELTA -

```

```

- RNLAD(N))**2.0D+00)*
- (2.0D+00*TAU*BETA(N)*(TAU - GAMMA(N)) - TI(N)))
  END DO
  ARDDT=ARDDT1+ARDDT2
C *****
C *****
  ARDTT1=0.0D+00
  DO N=1,36
    ARDTT1=ARDTT1+
    - (DELTA**(-1.0D+00 + DI(N))*TAU**(-2.0D+00 + TI(N))*
    - (DI(N) - DELTA**CI(N)*CI(N)*PI(N))*RNI(N)*
    - (-1.0D+00 + TI(N))*TI(N))/EXP((DELTA**CI(N)*PI(N)))
  END DO
C
  ARDTT2=0.0D+00
  DO N=37,40
    ARDTT2=ARDTT2+
    - (DELTA**(-1.0D+00 + DI(N))*
    - EXP(
    - (-(BETA(N)*(TAU - GAMMA(N))**2.0D+00) -
    - ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00))*
    - TAU**(-2.0D+00 + TI(N))*RNI(N)*
    - (-DI(N) + 2.0D+00*DELTA*ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N)))*)
    - (4.0D+00*TAU**2.0D+00*BETA(N)**2.0D+00*(TAU -
    - GAMMA(N))**2.0D+00 +
    - (-1.0D+00 + TI(N))*TI(N) -
    - 2.0D+00*TAU*BETA(N)*(TAU + 2.0D+00*(TAU - GAMMA(N))*TI(N))
    - ))
  END DO
  ARDTT=ARDTT1+ARDTT2
C *****
C *****
  ARTTT1=0.0D+00
  DO N=1,36
    ARTTT1=ARTTT1+
    - (DELTA**DI(N))*TAU**(-3.0D+00 + TI(N))*RNI(N)*
    - (-2.0D+00 + TI(N))*(-1.0D+00 + TI(N))*TI(N))/
    - EXP((DELTA**CI(N)*PI(N)))
  END DO
C
  ARTTT2=0.0D+00
  DO N=37,40
    ARTTT2=ARTTT2+
    - (DELTA**DI(N))*EXP(
    - (-(BETA(N)*(TAU - GAMMA(N))**2.0D+00) -
    - ALPHA(N)*(DELTA - RNLAD(N))**2.0D+00))*
    - TAU**(-3.0D+00 + TI(N))*RNI(N)*
    - (8.0D+00*TAU**3.0D+00*BETA(N)**3.0D+00*(TAU -
    - GAMMA(N))**3.0D+00 -

```

```

-      12.0D+00*TAU**2.0D+00*BETA(N)**2.0D+00*(TAU - GAMMA(N))*
-      (TAU + (TAU - GAMMA(N))*TI(N)) +
-      6.0D+00*TAU*BETA(N)*TI(N)*
-      (GAMMA(N) + TAU*TI(N) - GAMMA(N)*TI(N)) -
-      TI(N)*(2.0D+00 - 3.0D+00*TI(N) + TI(N)**2.0D+00))
END DO
      ARTTT=ARTTT1+ARTTT2
C *****
C *****
      RETURN
      END
C *****          END          *****
C *****
*
C
C
C
C *****
C *****
C
C
C
C      キュービックフォームの計算
C
C *****
C *****
SUBROUTINE CALCUB(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DN1,DN2,CUB)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M,O-Z)
C
      DIMENSION RN1(40),RN2(40)
      DIMENSION CI(40),DI(40),TI(40),ALPHA(40),PI(40),
*      BETA(40),GAMMA(40),RNLAD(40)
      DIMENSION AI1(40),THETA1(40),AI2(40),THETA2(40)
      DIMENSION CI2(40),DI2(40),TI2(40),PI2(40)
      DIMENSION RNIF(40),DIF(40),TIF(40),CIF(40),PIF(40)
C
      CHARACTER*30 NNNN, M1
C
      CALL DARNI(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN1,DARN2)
C
      CALL DARNII(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,

```

```

*      RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN11,DARN12,DARN22)
C
      CALL DARNIII(DELTA,TAU,T,TC1,PC1,RHOC1,TC2,PC2,RHOC2,R,
*      CI,DI,TI,ALPHA,PI,BETA,GAMMA,RNLAD,
*      RN1,RN2,C12,DI2,TI2,PI2,DIF,TIF,CIF,PIF,RNIF,A,NFR,
*      RN,TN,Z1,Z2,DARN111,DARN112,DARN122,DARN222)
C
C
      F111=-1.0D+00/Z1**2.0D+00+3.0D+00*DARN11+DARN111
      F112=2.0D+00*DARN12+DARN11+DARN112
      F122=2.0D+00*DARN12+DARN22+DARN122
      F222=-1.0D+00/Z2**2.0D+00+3.0D+00*DARN22+DARN222
C
C
      CUB=F111*DN1*DN1*DN1
*      + 3.0D+00*F112*DN1*DN1*DN2
*      + 3.0D+00*F122*DN1*DN2*DN2
*      + F222*DN2*DN2*DN2
C
C
      RETURN
      END
C *****
C *****          END          *****
C *****
C
C
C

```