

混合系に対する Helmholtz 型状態式

赤坂 亮

1 内容

混合系に対する Helmholtz 型状態式の一般化モデル [1] に基づき、実際の計算式およびいくつかの計算例を示す。

本稿において、状態量はすべてモル量 (molar property) とする。また、下添え字付きの状態量は純物質に対する値を表し、下添え字が無い状態量は混合物に対する値を表す。

2 状態式

混合系に対する Helmholtz 型状態式は、純物質の場合と同様に次式で表される。

$$\alpha = \frac{a}{RT} = \alpha^\circ + \alpha^r \quad (1)$$

a および α は Helmholtz 関数および無次元 Helmholtz 関数である。また、 α° および α^r は α の ideal gas part および residual part であり、いずれも混合物の組成に依存する。

2.1 Ideal gas part

ideal gas part α° は純物質の理想気体部分 α_i° から解析的に求められる。 (T, \bar{V}) における α° は次式で与えられる。

$$\alpha^\circ(T, \bar{V}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^\circ(T, \bar{V}) + \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2)$$

ここで、 n は成分の数であり、 \mathbf{x} は vector of mole fractions である。すなわち、

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \quad (3)$$

理想気体の状態量は T および \bar{V} の絶対的な値に基づいているから、すべての成分に対する α_i° の計算において共通の (T, \bar{V}) が与えられる。

2.2 Residual part

Residual part α^r は導出される状態量が実測値に合うように決定される。一般形は次式で表される。

$$\alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^r(\tau, \delta) + \Delta\alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) \quad (4)$$

$$\delta = \frac{\bar{V}_{\text{red}}(\mathbf{x})}{\bar{V}} \quad (5)$$

$$\tau = \frac{T_{\text{red}}(\mathbf{x})}{T} \quad (6)$$

α^r は対応状態原理に基づいているため、すべての α_i^r に対して共通の (τ, δ) を与える。つまり、成分ごとに異なった (T, \bar{V}) における α_i^r を計算することになる。 \bar{V}_{red} および T_{red} は reducing parameter である。また、 $\Delta\alpha^r$ は departure function と呼ばれ、混合による超過 Helmholtz 関数を表現する項である。

3 一般化モデル

3.1 定義

Lemmon and Jacobsen [1] が提案した α^r の一般化モデル (LJ model) は次式で表される.

$$\alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^r(\tau, \delta) + \Delta\alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) \quad (7)$$

$$\Delta\alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \Delta\alpha^{r*}(\tau, \delta) \quad (8)$$

$$\Delta\alpha^{r*}(\tau, \delta) = \sum_{k=1}^{10} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \quad (9)$$

$$\bar{V}_{\text{red}}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n V_{c,i} x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \xi_{ij} \quad (10)$$

$$T_{\text{red}}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n T_{c,i} x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i^{\beta_{ij}} x_j \zeta_{ij} \quad (11)$$

式 (9) における N_k , d_k および t_k は表 1 のように決められている. LJ model において, 個々の混合物に対する固有のパラメータは F_{ij} , ξ_{ij} , ζ_{ij} および β_{ij} であり, 実測値に合うようにこれらのパラメータの値が決める (パラメータの最適化).

非理想性が比較的小さい混合物に対しては, $F_{ij} = 0$, $\beta_{ij} = 1$ とし, ξ_{ij} および ζ_{ij} のみの最適化で十分であるが, 非理想性や非対称性が大きな混合物に対しては, F_{ij} および β_{ij} まで含めた最適化が必要となる.

Table 1: Coefficients and Exponents of Eq. (9)

| k | N_k | d_k | t_k |
|-----|--|-------|-------|
| 1 | $-0.245\ 476\ 271\ 425 \times 10^{-1}$ | 1 | 2 |
| 2 | $-0.241\ 206\ 117\ 483$ | 1 | 4 |
| 3 | $-0.513\ 801\ 950\ 309 \times 10^{-2}$ | 1 | -2 |
| 4 | $-0.239\ 824\ 834\ 123 \times 10^{-1}$ | 2 | 1 |
| 5 | $0.259\ 772\ 344\ 008$ | 3 | 4 |
| 6 | $-0.172\ 014\ 123\ 104$ | 4 | 4 |
| 7 | $0.429\ 490\ 028\ 551 \times 10^{-1}$ | 5 | 4 |
| 8 | $-0.202\ 108\ 593\ 862 \times 10^{-3}$ | 6 | 0 |
| 9 | $-0.382\ 984\ 234\ 857 \times 10^{-2}$ | 6 | 4 |
| 10 | $0.262\ 992\ 331\ 354 \times 10^{-5}$ | 8 | -2 |

3.2 fugacity の導出

LJ model を用いて, 気液平衡の計算に必要な fugacity の計算式を導出する.

(T, \bar{V}, \mathbf{x}) を独立変数とするとき, 成分 i の fugacity \bar{f}_i および fugacity coefficient φ_i は次式で定義される.

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{\bar{f}_i}{x_i P} = -\ln Z + \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (NRT\alpha^r)}{\partial N_i} \right]_{T, V, j \neq i} = -\ln Z + \alpha^r + N \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial N_i} \right)_{T, V, j \neq i} \quad (12)$$

最右辺第3項は次のように書くことができる [2].

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial N_i}\right)_{T,V,j \neq i} = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial N_i}\right)_{\tau,\delta,j \neq i} + \alpha_\delta^r \left(\frac{\partial \delta}{\partial N_i}\right)_{V,j \neq i} + \alpha_\tau^r \left(\frac{\partial \tau}{\partial N_i}\right)_{T,j \neq i} \quad (13)$$

以下, 式 (13) の右辺を項別に計算する.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial N_i}\right)_{\tau,\delta,j \neq i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\sum_{i=1}^N \frac{N_i}{N} \alpha_i^r(\tau, \delta) \right] + \left(\frac{\partial \Delta \alpha^r}{\partial N_i}\right) \\ &= \frac{1}{N} \left(\alpha_i^r - \sum_{i=1}^N x_i \alpha_i^r \right) + \left(\frac{\partial \Delta \alpha^r}{\partial N_i}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \delta}{\partial N_i}\right)_{V,j \neq i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{\bar{V}_{\text{red}}(\mathbf{x})}{\bar{V}} \right] = \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{\bar{V}_{\text{red}}(\mathbf{x})}{(V/N)} \right] = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial (N\bar{V}_{\text{red}})}{\partial N_i} \right] \\ &= \frac{1}{V} \left[\bar{V}_{\text{red}} + N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \right] \\ &= \frac{\bar{V}_{\text{red}}}{N\bar{V}} \left[1 + \frac{N}{\bar{V}_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \right] \\ &= \frac{\delta}{N} \left[1 + \frac{N}{\bar{V}_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial N_i}\right)_{T,j \neq i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{T_{\text{red}}(\mathbf{x})}{T} \right] = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) = \frac{\tau}{T_{\text{red}}} \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \quad (16)$$

式 (15) の微分においては, 一定に保たれる量は $V = N\bar{V}$ であって \bar{V} ではないことに注意しなければならない. 式 (14), (15) および (16) より,

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= -\ln Z + \alpha^r + N \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial N_i}\right)_{T,V,j \neq i} \\ &= -\ln Z + \alpha^r + \left(\alpha_i^r - \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i^r \right) + N \left(\frac{\partial \Delta \alpha^r}{\partial N_i}\right) \\ &\quad + \delta \alpha_\delta^r \left[1 + \frac{N}{\bar{V}_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \right] + \tau \alpha_\tau^r \frac{N}{T_{\text{red}}} \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

または,

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= -\ln Z + \alpha_i^r + \delta \alpha_\delta^r + \Delta \alpha^r + N \left(\frac{\partial \Delta \alpha^r}{\partial N_i}\right) \\ &\quad + \delta \alpha_\delta^r \frac{N}{\bar{V}_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) + \tau \alpha_\tau^r \frac{N}{T_{\text{red}}} \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

LJ model においては,

$$\Delta \alpha_{ij}^r(\tau, \delta, x_i, x_j) = x_i x_j F_{ij} \Delta \alpha^{r*}(\tau, \delta) \quad (19)$$

$$\Delta \alpha^r(\tau, \delta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \Delta \alpha_{ij}^r = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \Delta \alpha^{r*}(\tau, \delta) \quad (20)$$

である。これから

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial \Delta \alpha^r}{\partial N_i} \right) &= \sum_{k=1}^n x_k \Delta \alpha_{ik}^r - 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_j x_k F_{jk} \Delta \alpha^{r*} \\ &= \sum_{k=1}^n x_k \Delta \alpha_{ik}^r - 2 \Delta \alpha^r \end{aligned} \quad (21)$$

式(21)を式(18)に代入し、次式を得る。

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= -\ln Z + \alpha_i^r + \delta \alpha_\delta^r + \sum_{k=1}^n x_k \Delta \alpha_{ik}^r - \Delta \alpha^r \\ &\quad + \delta \alpha_\delta^r \frac{N}{\bar{V}_{\text{red}}} \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) + \tau \alpha_\tau^r \frac{N}{T_{\text{red}}} \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_i} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

2成分系および3成分系に対する計算式を以下に示す。

2成分系

$$\bar{V}_{\text{red}} = \sum_{i=1}^2 x_i \bar{V}_{c,i} + x_1 x_2 \xi_{12} \quad (23)$$

$$T_{\text{red}} = \sum_{i=1}^2 x_i T_{c,i} + x_1^{\beta_{12}} x_2 \zeta_{12} \quad (24)$$

$$\Delta \alpha^r = x_1 x_2 F_{12} \Delta \alpha^{r*} \quad (25)$$

$$\sum_{k=1}^n x_k \Delta \alpha_{ik}^r = \begin{cases} x_2 F_{12} \Delta \alpha^{r*} & (i=1) \\ x_1 F_{12} \Delta \alpha^{r*} & (i=2) \end{cases} \quad (26)$$

$$N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_1} \right) = \bar{V}_{c,1} - \sum_{j=1}^2 x_j V_{c,j} + (x_2 - 2x_1 x_2) \xi_{12} \quad (27)$$

$$N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_2} \right) = \bar{V}_{c,2} - \sum_{j=1}^2 x_j V_{c,j} + (x_1 - 2x_1 x_2) \xi_{12} \quad (28)$$

$$N \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_1} \right) = T_{c,1} - \sum_{j=1}^2 x_j T_{c,j} + [\beta_{12} x_1^{\beta_{12}-1} x_2 - (\beta_{12} + 1) x_1^{\beta_{12}} x_2] \zeta_{12} \quad (29)$$

$$N \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_2} \right) = T_{c,2} - \sum_{j=1}^2 x_j T_{c,j} + [x_1^{\beta_{12}} - (\beta_{12} + 1) x_1^{\beta_{12}} x_2] \zeta_{12} \quad (30)$$

3成分系

$$\bar{V}_{\text{red}} = \sum_{i=1}^3 x_i \bar{V}_{c,i} + x_1 x_2 \xi_{12} + x_1 x_3 \xi_{13} + x_2 x_3 \xi_{23} \quad (31)$$

$$T_{\text{red}} = \sum_{i=1}^3 x_i T_{c,i} + x_1^{\beta_{12}} x_2 \zeta_{12} + x_1^{\beta_{13}} x_3 \zeta_{13} + x_2^{\beta_{23}} x_3 \zeta_{23} \quad (32)$$

$$\Delta \alpha^r = x_1 x_2 F_{12} \Delta \alpha^{r*} + x_1 x_3 F_{13} \Delta \alpha^{r*} + x_2 x_3 F_{23} \Delta \alpha^{r*} \quad (33)$$

$$\sum_{k=1}^n x_k \Delta \alpha_{ik}^r = \begin{cases} x_2 F_{12} \Delta \alpha^{r*} + x_3 F_{13} \Delta \alpha^{r*} & (i=1) \\ x_1 F_{12} \Delta \alpha^{r*} + x_3 F_{23} \Delta \alpha^{r*} & (i=2) \\ x_1 F_{13} \Delta \alpha^{r*} + x_2 F_{23} \Delta \alpha^{r*} & (i=3) \end{cases} \quad (34)$$

$$N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_1} \right) = \bar{V}_{c,1} - \sum_{j=1}^3 x_j V_{c,j} + (x_2 - 2x_1 x_2) \xi_{12} + (x_3 - 2x_1 x_3) \xi_{13} - 2x_2 x_3 \xi_{23} \quad (35)$$

$$N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_2} \right) = \bar{V}_{c,2} - \sum_{j=1}^3 x_j V_{c,j} + (x_1 - 2x_1 x_2) \xi_{12} - 2x_1 x_3 \xi_{13} + (x_3 - 2x_2 x_3) \xi_{23} \quad (36)$$

$$N \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{red}}}{\partial N_3} \right) = \bar{V}_{c,3} - \sum_{j=1}^3 x_j V_{c,j} - 2x_1 x_2 \xi_{12} + (x_1 - 2x_1 x_3) \xi_{13} + (x_2 - 2x_2 x_3) \xi_{23} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_1} \right) = T_{c,1} - \sum_{j=1}^3 x_j T_{c,j} + & \left[\beta_{12} x_1^{\beta_{12}-1} x_2 - (\beta_{12} + 1) x_1^{\beta_{12}} x_2 \right] \zeta_{12} \\ & + \left[\beta_{13} x_1^{\beta_{13}-1} x_3 - (\beta_{13} + 1) x_1^{\beta_{13}} x_3 \right] \zeta_{13} \\ & - (\beta_{23} + 1) x_2^{\beta_{23}} x_3 \zeta_{23} \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_2} \right) = T_{c,2} - \sum_{j=1}^3 x_j T_{c,j} + & \left[x_1^{\beta_{12}} - (\beta_{12} + 1) x_1^{\beta_{12}} x_2 \right] \zeta_{12} \\ & - (\beta_{13} + 1) x_1^{\beta_{13}} x_3 \zeta_{13} \\ & + \left[\beta_{23} x_2^{\beta_{23}-1} x_3 - (\beta_{23} + 1) x_2^{\beta_{23}} x_3 \right] \zeta_{23} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial T_{\text{red}}}{\partial N_3} \right) = T_{c,3} - \sum_{j=1}^3 x_j T_{c,j} - & (\beta_{12} + 1) x_1^{\beta_{12}} x_2 \zeta_{12} \\ & + \left[x_1^{\beta_{13}} - (\beta_{13} + 1) x_1^{\beta_{13}} x_3 \right] \zeta_{13} \\ & + \left[x_2^{\beta_{23}} - (\beta_{23} + 1) x_2^{\beta_{23}} x_3 \right] \zeta_{23} \end{aligned} \quad (40)$$

4 計算例

4.1 最適化の手順

最適化における目的関数 ε を次式で定義する.

$$\varepsilon [\%] = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{X_{\text{cal}} - X_{\text{exp}}}{X_{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (41)$$

ここで, N_{exp} は最適化に用いる実験データの数であり, X_{exp} および X_{cal} はそれぞれ物性値 X の実測値および計算値である. 本研究では, 気泡点圧力 P_B および露点圧力 P_D の実測値を用い, ε を最小になるように ξ_{ij} , ζ_{ij} , β_{ij} および F_{ij} を決定する. ただし, 各パラメータの ε に対する寄与が大きく異なるため (非理想性の表現に対する寄与は ζ_{ij} が最も大きい), 通常の山登り法 (最急勾配法) ではなく, パラメータごとの最適化を ε の変化がなくなるまで繰り返す手法を用いる. 図 1 に最適化の全体的な流れを示す. なお, 各パラメータに最適化方法は補遺にまとめた.

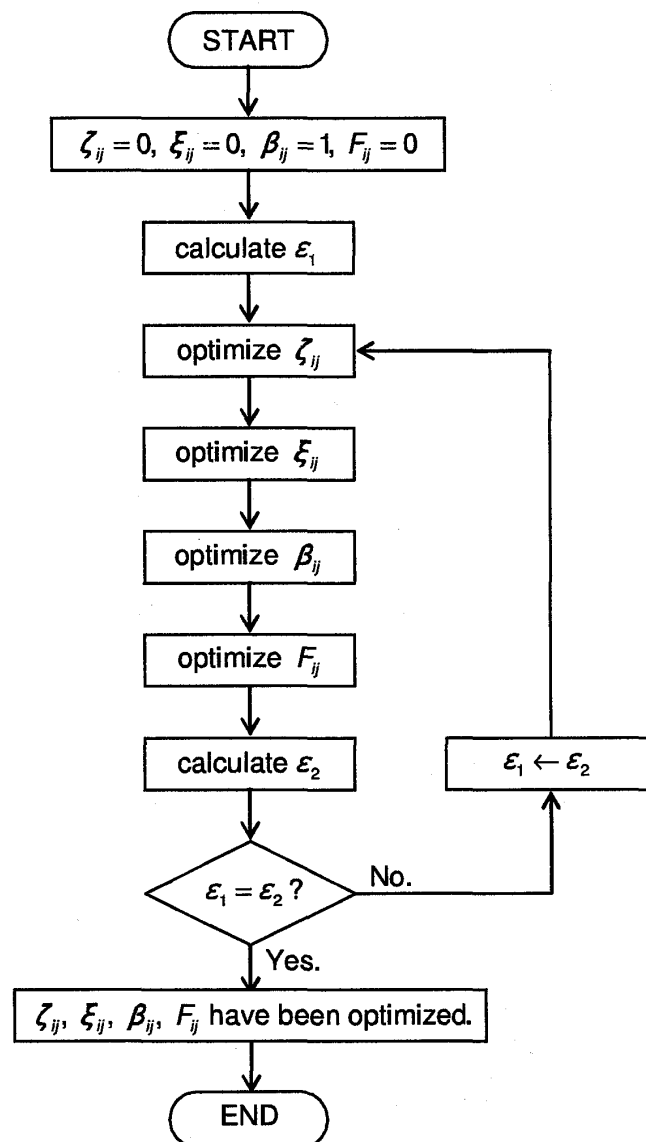


Fig. 1: Optimization process for ζ_{ij} , ξ_{ij} , β_{ij} and F_{ij}

4.2 気液平衡の計算例

与えられた温度 T および液相組成 x_i から気泡点圧力 P_B を求める方法を図 2 に, T および気相組成 y_i から露点圧力 P_D を求める方法を図 3 にそれぞれ示す。

R290 (プロパン) - R600a (イソブタン) 系, R32 - R290 系, R32 - R600a 系および二酸化炭素 - R290 系に対して, LJ model を用いた気液平衡の計算結果を図 4 から 7 に示す。図中には, 純物質の状態式, 最適化に用いた実測値および REFPROP Ver. 7 [3] に収録されているパラメータ値を併せて示してある。いずれの混合物に対しても, ξ_{ij} , ζ_{ij} , β_{ij} および F_{ij} の最適化によって精度良く気液平衡を表現することが可能である。

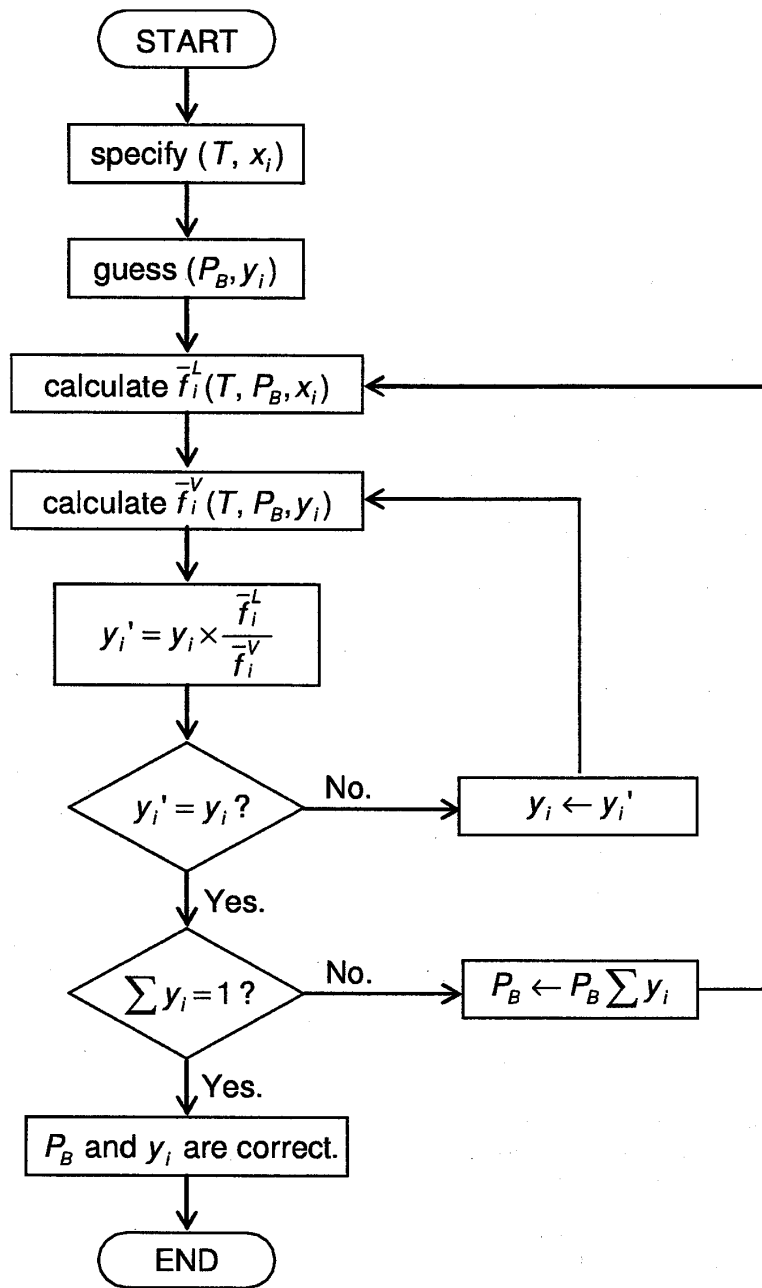


Fig. 2: Flow diagram of an algorithm for the bubble point pressure calculation

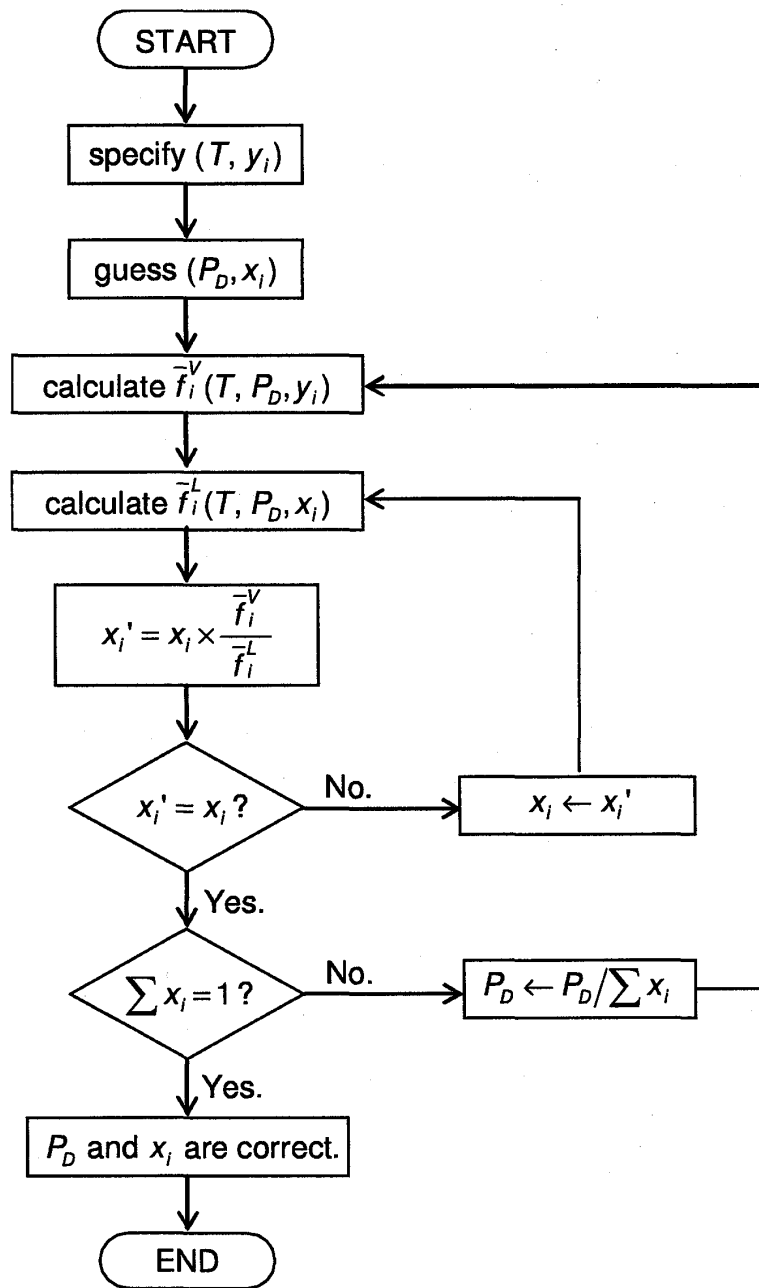
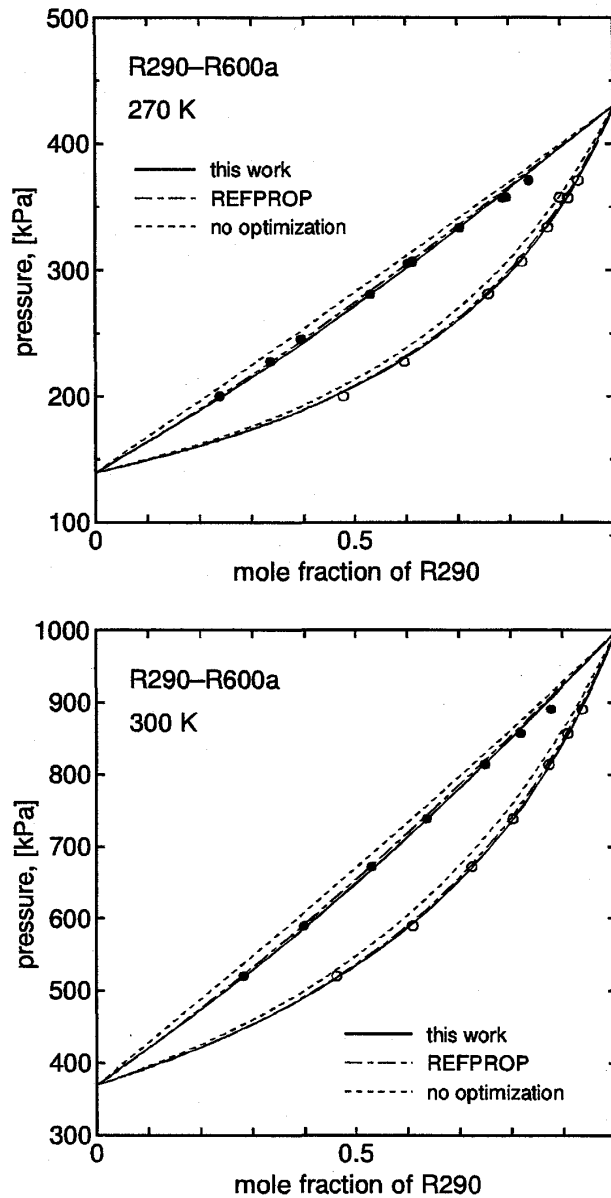


Fig. 3: Flow diagram of an algorithm for the dew point pressure calculation



Equations of state for pure fluids

| | |
|-------|---------------------------|
| R290 | Miyamoto and Watanabe [4] |
| R600a | Miyamoto and Watanabe [5] |

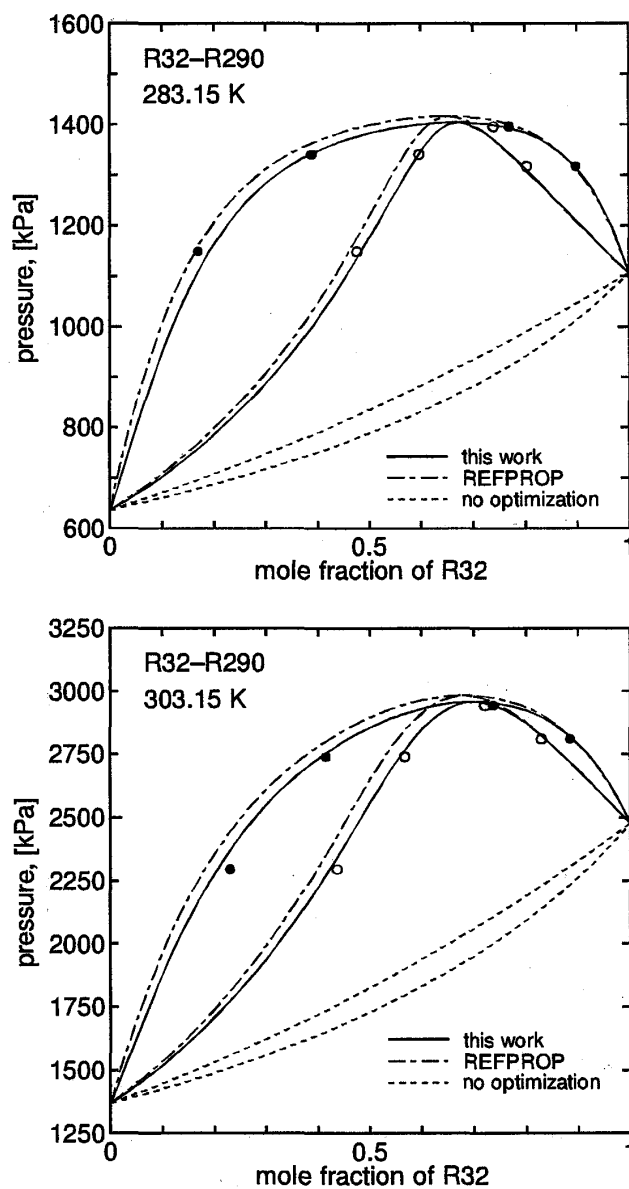
VLE measurements for optimization in this work

| Authors | No. points | Range [K] |
|---------------------|------------|-----------|
| Kayukawa et al. [6] | 40 | 260-320 |

Optimized parameters

| | ζ_{ij} | ξ_{ij} | F_{ij} | β_{ij} | ϵ [%] |
|-----------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| This work | 7.36328 | 5.85937×10^{-7} | 1.91992×10^{-2} | 1.22336 | 0.8466 |
| REFPROP | 4.77491 | 0 | 3.78110×10^{-2} | 1 | 1.0088 |

Fig. 4: VLE correlation of propane (R290) - isobutane (R600a) mixture



Equations of state for pure fluids

| | |
|------|-------------------------------|
| R32 | Tillner-Roth and Yokozeki [7] |
| R290 | Miyamoto and Watanabe [4] |

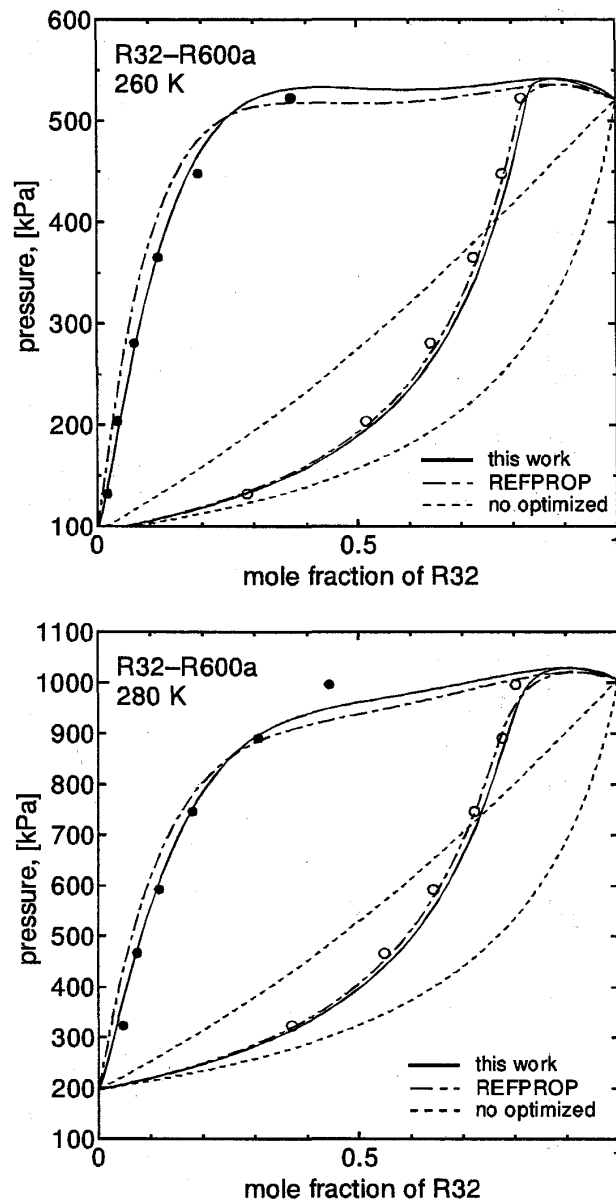
VLE measurements for optimization in this work

| | | |
|-------------|------------|-----------------|
| Authors | No. points | Range [K] |
| Higashi [8] | 20 | 273.15 - 313.15 |

Optimized parameters

| | ζ_{ij} | ξ_{ij} | F_{ij} | β_{ij} | ϵ [%] |
|-----------|--------------|---------------------------|-----------|--------------|----------------|
| This work | -99.06250 | -3.04688×10^{-6} | -0.286396 | 1.08234 | 0.8721 |
| REFPROP | -103.0 | 0 | 0 | 1 | 1.7760 |

Fig. 5: VLE correlation of R32 - propane (R290) mixture



Equations of state for pure fluids

| | |
|-------|-------------------------------|
| R32 | Tillner-Roth and Yokozeki [7] |
| R600a | Miyamoto and Watanabe [5] |

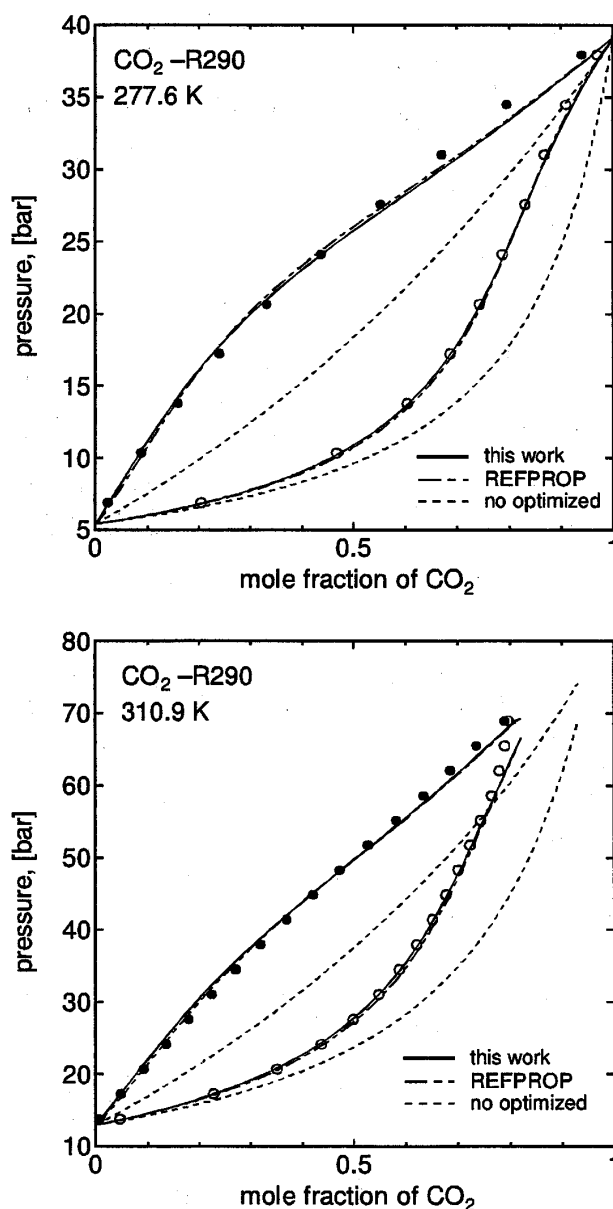
VLE measurements for optimization in this work

| Authors | No. points | Range [K] |
|-------------|------------|-------------|
| Higashi [9] | 35 | 260 - 321.8 |

Optimized parameters

| | ζ_{ij} | ξ_{ij} | F_{ij} | β_{ij} | ϵ [%] |
|-----------|--------------|---------------------------|-----------|--------------|----------------|
| This work | -109.0820 | -1.21875×10^{-5} | -0.168711 | 1.09477 | 3.4905 |
| REFPROP | -110.12 | 0 | 0 | 1 | 5.9955 |

Fig. 6: VLE correlation of R32 - isobutane (R600a) mixture



Equations of state for pure fluids

| | |
|-----------------|---------------------------|
| CO ₂ | Span and Wagner [10] |
| R290 | Miyamoto and Watanabe [4] |

VLE measurements for optimization in this work

| Authors | No. points | Range [K] |
|-------------------|-----------------|-----------|
| Knapp et al. [11] | 10 [†] | 277.6 K |

[†] Only measurements at 277.6 K were used for the optimization.

Optimized parameters

| | ζ_{ij} | ξ_{ij} | F_{ij} | β_{ij} | ε [%] |
|-----------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------|-------------------|
| This work | -61.81152 | -1.67480×10^{-5} | -9.23486×10^{-2} | 1.10199 | 1.4556 |
| REFPROP | -68.540 | 0 | -0.44543 | 1.23520 | 1.8195 |

Fig. 7: VLE correlation of carbon dioxide - propane (R290) mixture

5 補遺

最小値探索の数値解法

ξ_{ij} , ζ_{ij} , β_{ij} および F_{ij} の最適化においては, 各パラメータに対する ε の最小化を繰り返す. 個々のパラメータに対する最小化は 1 変数関数 $y = f(x)$ の最小値探索問題であり, 初期値から出発して目的関数の導関数 $f'(x)$ が 0 となる点を探ることになる. もし, $f'(x)$ が解析的に求まらない場合は, 適当な刻み幅 Δx における差分, 例えば,

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x} \tag{42}$$

を用いる.

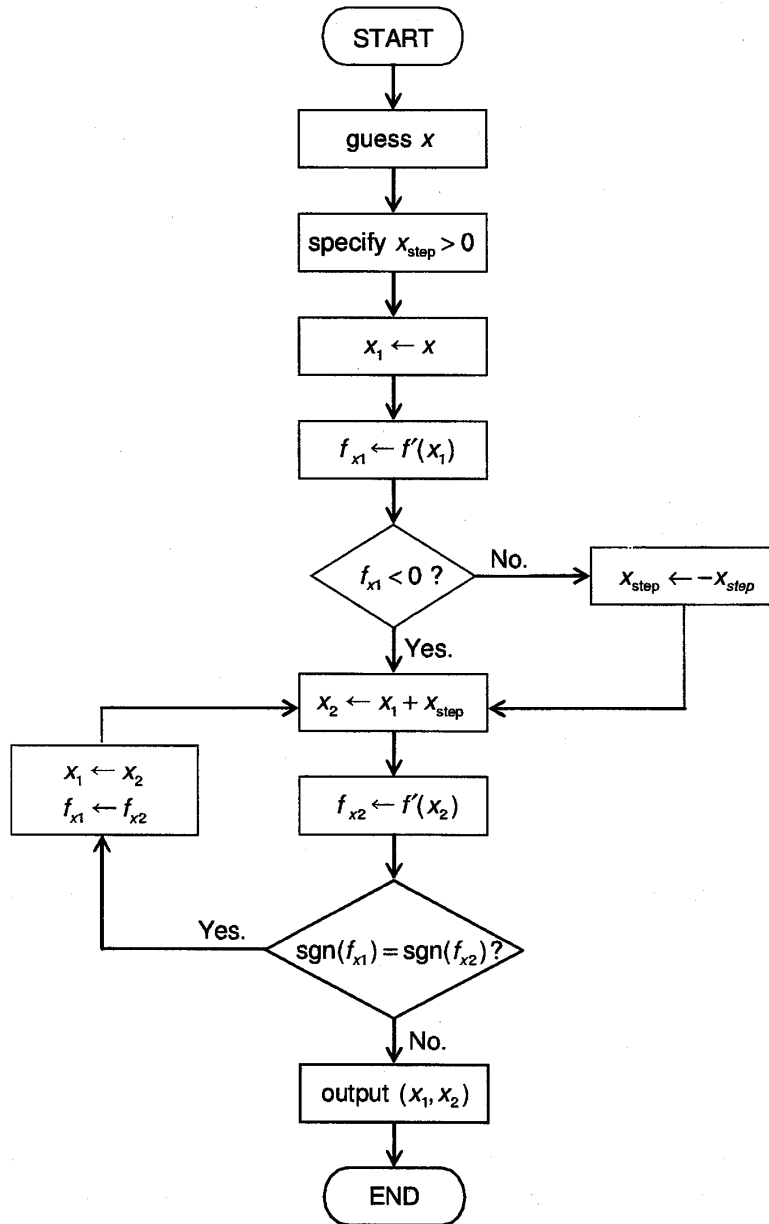


Fig. 8: Flow diagram to find x_1 and x_2 satisfying the condition of Eq. (43)

ξ_{ij} , ζ_{ij} , β_{ij} および F_{ij} のいずれを変化させる場合においても, ε の最小値近傍では勾配の変化が極めて大きく, 一般的な Newton-Raphson 法では正常な数値解を得ることができない. 本研究においては,

$$f'(x_1) f'(x_2) < 0 \quad (43)$$

となるような x_1 および x_2 を見出し, 区間 (x_1, x_2) における 2 分法によって $f'(x) = 0$ となる x を求めた. 適当な x の初期値から出発し, 式 (43) の条件を満たす x_1 および x_2 を探す方法を図 8 に示した.

参考文献

- [1] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, A Generalized Model for the Thermodynamic Properties of Mixtures, *International Journal of Thermophysics*, 20(3), pp.825-835, (1999).
- [2] R. Tillner-Roth, Fundamental Equation of State, *Shaker Verlag*, (1998).
- [3] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and M. L. Huber, REFPROP – Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, Version 7.0, (2002).
- [4] H. Miyamoto and K. Watanabe, A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Propane, *International Journal of Thermophysics*, 21(5), pp.1045-1072, (2000).
- [5] H. Miyamoto and K. Watanabe, A Thermodynamic Property Model for Fluid-Phase Isobutane, *International Journal of Thermophysics*, 23(2), pp.477-499, (2002).
- [6] Y. Kayukawa, K. Fujii, and Y. Higashi, Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Properties for the Binary Systems Propane (1) + *n*-Butane (2) and Propane (1) + Isobutane (3), *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, pp.579-582, (2005).
- [7] R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, An International Standard Equation of State for Difluoromethane (R-32) for Temperatures from the Triple Point at 136.34 K to 435 K and Pressures up to 70 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(6), pp.1273-1328, (1997).
- [8] Y. Higashi, Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary Difluoromethane (R-32) + Propane (R290) Mixture, *International Journal of Thermophysics*, 40(2), pp.507-518, (1999).
- [9] 東之弘, 私信, (2005).
- [10] R. Span and W. Wagner, A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), pp.1509-1596, (1996).
- [11] H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, and J. M. Prausnitz, Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances, *DECHEMA Chemistry Series*, Vol.6, pp.589, (1982).