

# 状態方程式の数値計算とグラフ化 — 第7報 —

笹 村 泰 昭\*・宇 野 克 志\*

Graphical representation of the numerical calculation  
results for the equations of state

— Part VII —

Yasuaki SASAMURA and Katsushi UNO

## 要 旨

電算機と付属の X-Y プロッターを使用し、cubic 型状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”を描いて実測値から得られた図と比較した。種々の Redlich-Kwong 式の改良型および修正式を検討し、同式よりも実測値を正しく表わすことのできる式として

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - \Omega_b} - \frac{\Omega_a T_r^h}{\phi(\phi + c')}$$

を提出した。ただし、 $\phi$  は理想換算体積、 $\Omega_a$ 、 $\Omega_b$  は、Redlich-Kwong 式のプライム定数でそれぞれ、0.42748, 0.08664 である。 $c'$  は物質の固有値をとり入れるためのプライム定数、 $h$  は温度補正のための指数で、実測値より、simplex 法による最適化によって決められる。Viswanath らの実測値から得られた“圧縮係数の一般化線図”への最適化の例では、 $c' = 0.07629$ 、 $h = -0.60780$  で、Redlich-Kwong 式の実測値からのずれを 1.00 とするとこの最適化式のそれは 0.65 であった。

## Synopsis

Drawing “the generalized compressibility factor charts” for the various cubic equations of state was studied.

Considering the simplicity, it may be given as a conclusion that  $P_r = T_r / (\phi - \Omega_b) - \Omega_a T_r^h / \phi(\phi + c')$  is the best cubic equation of state for the reduced form.

( $\phi$ : ideal reduced volume,  $\Omega_a, \Omega_b$ ; universal constants of Redlich-Kwong equation)

The dimensionless constant  $c'$  and the exponential index  $h$  were determined by the numerical method to fit for the experimental data.

In this paper, the fitting values of  $c'$  and  $h$  to the Viswanath's data by the simplex method were 0.07629 and -0.60780 respectively.

## 1. 緒 言

筆者らは先に電算機と X-Y プロッターを用い状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”を描き、実測値から得られた図と比較する方法を紹介した。<sup>1)2)3)</sup> この方法はグラフ化することによって「ひと目」で式の全体像の把握ができ、状態方程式の

評価に非常に有効であった。本報ではさらに

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)} + \frac{dT^g}{v(v-b)(v+c)} \quad \dots\dots(1)$$

(ただし  $a, b, c, d$  は状態方程式(1)の定数、 $h, g$  は指数定数)

で表わされる体積  $v$  について cubic 型の式が実測値をどの程度正しく表わすことができるかにつ

いて考察してみた。すなわち, Redlich-Kwong 式<sup>4)</sup> (以後 R-K 式と略記する) よりも優れた cubic 型の状態方程式が可能かどうかについて検討した。(1)式の右辺の第一項は van der Waals 式(以後 V-D-W 式と略記する), R-K 式と同じである。第二項は R-K 式の定数  $b$  を異なった値をとりうる定数  $c$  に置き換え, 物質固有の値を導入できるように考慮した型である。従来の 2 定数式, 例えば V-D-W 式, R-K 式, 石川-Chung-Lu 式<sup>5)</sup> などでは, 臨界圧縮係数  $Z_c$  が臨界条件からそれぞれ, 0.375, 0.333, 0.315 と固定されてしまう。このことは  $Z_c$  が後述の表-1 に示すように物質によって多少の違いがあるという事実を表わしえないから明らかに不都合である。この様な定数  $c$  をもうけて実測値を正しく表わそうとする試みは Fuller<sup>6)</sup> Usdin<sup>7)</sup> 大江<sup>8)</sup> らの報告に見られる。第三項を加えた式は Edmister<sup>9)</sup>, Martin<sup>10)</sup> と同様であるが, 分母は(1)式の第一項と第二項から考えられる cubic 型, 分子は物質の温度による挙動の変化を指数変化で補正する項である。

R-K 式の“圧縮係数の一般化線図”は図-1 である<sup>2)</sup>。点線が実測値で本報では Viswanath ら<sup>11)</sup> のを参照した。パラメーターは換算温度  $T_r$  で他の図も全て同じである。以後実測値とはこの点線で示される Viswanath らの一般化線図を指す。

本報の目的のひとつは, 図-1 の実線で示される R-K 式よりも点線で示されている実測値へ近づくことのできる cubic 型の状態方程式を探すことにある。

電算機および付属の X-Y プロッターは本校の HITAC-8250 型, H-829-1 型を, simplex 法などの最適化の収束計算は一部北海道大学大型計算機センターを利用した。

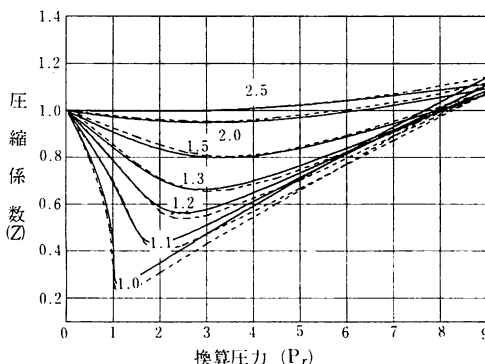


図-1 Redlich-Kwong 式の“圧縮係数の一般化線図”

パラメーターは換算温度  $T_r$

## 2. 基本的数値計算と(1)式の“一般化線図”

(1)式を展開し体積  $v$  について整理すると(2)式のような  $v$  の 3 次式となる。

$$v^3 - \left(b - c + \frac{RT_c}{P}\right) \cdot v^2 + \left(\frac{aT_c^h}{P} - bc - \frac{cPT}{P}\right) \cdot v - \left(\frac{abT_c^h}{P} + \frac{dT_c^g}{P}\right) = 0 \quad (2)$$

(2)式が臨界点で  $v = v_c$  なる 3 重根を持つ条件より(3)~(5)式が得られる。

$$3 v_c = b - c + RT_c / P_c \quad (3)$$

$$3 v_c^2 = aT_c^h / P_c - bc - cRT_c / P_c \quad (4)$$

$$v_c^3 = abT_c^h / P_c + dT_c^g / P_c \quad (5)$$

(3)式の両辺の次元を見比べ

$$b = b' \cdot RT_c / P_c \quad (6)$$

$$c = c' \cdot RT_c / P_c \quad (7)$$

さらに(4), (5)式より

$$a = a' \cdot R^2 T_c^{2-h} / P_c \quad (8)$$

$$d = d' \cdot R^3 T_c^{3-g} / P_c^2 \quad (9)$$

と置きかえることができる。プライム定数,  $a', b', c', d'$  は物質によらない(1)式の次元を持たない定数である。(6)~(9)式と圧縮係数  $Z = Pv / RT$  を(1)式に代入して

$$Z^3 - (B - C + 1) \cdot Z^2 + (A - B \cdot C - C) \cdot Z - (A \cdot B + D) = 0 \quad (10)$$

$$\text{ただし } A = a' \cdot P_r / T_r^{2-h}, B = b' \cdot P_r / T_r,$$

$$C = c' \cdot P_r / T_r, D = d' \cdot P_r^2 / T_r^{3-g}$$

を得る。プライム定数  $a', b', c', d'$  の間には(6)~(9)式, 臨界圧縮係数  $Z_c = P_c v_c / RT_c$  を(3)~(5)式に代入して

$$b' = 3Z_c + c' - 1 \quad (11)$$

$$a' = 3Z_c^2 + b' \cdot c' + c' \quad (12)$$

$$d' = Z_c^3 - a' \cdot b' \quad (13)$$

なる関係が導かれる。ここで  $b$  と  $c$  の次元が全く同じであることより  $c' = nb'$  とおきかえて(11)~(13)式より(14)~(16)が得られる。

$$b' = (1 - 3 Z_c) / (n - 1) \quad (14)$$

$$a' = 3Z_c^2 + nb'^2 + nb' \quad (15)$$

$$d' = Z_c^3 - a' \cdot b' \quad (16)$$

ただし  $n$  は適当な整数とする。従って(1)式で表わされる状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”は,  $h, g$  を決め  $Z_c, n$  を適当に選んでやると(10)式の 3 次方程式を解くことによって描くことができる。

$Z_c$  は Viswanath らの実測値に用いられている 12 種の物質について表-1 のように 0.21~0.30

の範囲にあること、今までに提出されている2定数式のそれがV-D-W式が一番大きく0.375であることから0.21, 0.22, …, 0.38と変えてみた。一方 $n$ は適当に $-5, -4, \dots, 5$ としてみた。ただし $n=1$ の場合には(14)式の分母が0となるので $b'=c'=0$ ,  $a'=1/3$ ,  $d'=1/27$ とした。この時の(1)式はvirial式<sup>2)</sup>と類似しているが温度依存項が入っておりvirial式よりも実測値を良く表わすことができる。

種々の $T_r$ ごとに換算圧力 $P_r$ を与え(10)式をcardano法で解いて描いた結果を図-2に示した。181ヶの状態方程式を見つめることができる。

表-1 臨界圧縮係数 $Z_c^{(2)}$

| 物質               | $Z_c$ | 物質                             | $Z_c$ |
|------------------|-------|--------------------------------|-------|
| NH <sub>3</sub>  | 0.242 | An                             | 0.291 |
| CO               | 0.295 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 0.275 |
| CH <sub>4</sub>  | 0.288 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0.274 |
| CO <sub>2</sub>  | 0.274 | H <sub>2</sub> S               | 0.284 |
| N <sub>2</sub>   | 0.290 | N <sub>2</sub> O               | 0.274 |
| H <sub>2</sub> O | 0.229 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 0.276 |

図中の点線が実測値であるから、点線が実線に隠れて見えない方が実測値を良く表わしていることになる。 $Z_c$ が小さく $n$ が負の場合、 $Z_c$ が大きくなると $n$ が大きい場合は、実測値からのずれが非常に大きい。これらの場合は $b'$ が負となっており(図中に星印(\*))を入れてある(1)式の定数 $b$ が「分子の体積」を意味するから明らかに状態方程式として不都合な部分である。

この図に描かれた中では $Z_c=0.25$ ,  $n=3$ と $Z_c=0.30$ ,  $n=2$ の場合が実測値を良く表わしているように見える。

### 3. R-K 式の改良式の“圧縮係数の一般化線図”

1949年、R-K式の登場以来数多くの改良式が提出されている。そのうち主な式について“圧縮係数の一般化線図”を描き全体像をながめてみた。数値計算は既報<sup>1)</sup>の理想換算体積 $\phi$ を導入し逐次代入法で $\phi$ を求め、圧縮係数 $Z$ を $Z=\phi \cdot \frac{P_r}{T_r}$ により計算する方法によった。

#### 3-1 acentric factor $\omega$ の導入式

Soave<sup>13)</sup>はR-K式の第二項の分子に物質固有の値としてPitzerら<sup>14)</sup>の偏心係数(acentric factor  $\omega$ )を導入し、R-K式の $T_r^{0.5}$ を

$$f(T_r, \omega) = \{1.0 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})\}^2 \dots\dots\dots(17)$$

でおきかえている。またPengら<sup>15)</sup>は、第二項の分母をも変えて $v(v+b)+b(v-b)$ とし分子に

$$f(T_r, \omega) = \{1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})\}^2 \dots\dots\dots(18)$$

を用いている。これらの二式は $\omega$ を変えることによって図-3, 4のような一般化線図を描くことができる。 $\omega$ の値は多くの物質について0~0.5の間にある<sup>16)</sup>ので $\omega=0, 0.25, 0.50$ の3点について示した。

#### 3-2 $\Omega_a, \Omega_b$ を変えて使用している式

R-K式のプライム定数 $\Omega_a, \Omega_b$ はそれぞれ0.42748, 0.08664と固定された値である。しかしHamamら<sup>17)</sup>, Zudkevitchら<sup>18)</sup>はこの定数を物質によって、あるいは使用する温度、圧力範囲によって自由に変えて使用している。R-K式の型で $\Omega_a, \Omega_b$ のそれぞれの一方を固定し他方を変えて描いた一般化線図が図-5, 6である。

式の型を変えないで、プライム定数を変えるだけで充分式の全体像を変えることができる。しかし図-5, 6に示している中では元のR-K式のプライム定数の値が良さそうである。さらにChuehら<sup>19)</sup>のように $\omega, \Omega_a, \Omega_b$ の3つの定数を変えて使用している例もある。

#### 3-3 Martin の論文の式

Martinは広くcubic型の式についてまとめている<sup>20)</sup>。その中で実測に基づく圧縮係数(compressibility factor experimental)  $\tilde{z}_c \equiv P_c v_c / RT_c$ を導入している。一方Suらは<sup>21)</sup>は理想臨界体積(ideal critical volume),  $v_{ci} = RT_c / P_c$ , 理想換算体積(ideal reduced volume),  $\phi = v/v_{ci}$ , を状態方程式の一般化に用いている。従ってMartinの提出している式

$$P_r = \frac{T_r}{\tilde{z}_c v_r - b'} - \frac{27/64 \cdot T_r^h}{(\tilde{z}_c v_r + c')^2}$$

は、 $\tilde{z}_c \cdot v_r = P_c v_c / RT_c \cdot v/v_c = v/v_{ci} = \phi$ でおきかえ(19)式を得ることができる。

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - b'} - \frac{27/64 \cdot T_r^h}{(\phi + c')^2} \dots\dots\dots(19)$$

(19)式より $\phi$ を求め、圧縮係数 $Z = \phi \cdot P_r / T_r$ によって計算することができる。結果を図-7に示した。Martinは個々の物質それぞれについてプライム定数 $b', c'$ および $h$ を最適化しているが、それらの値は図中に書き入れた。

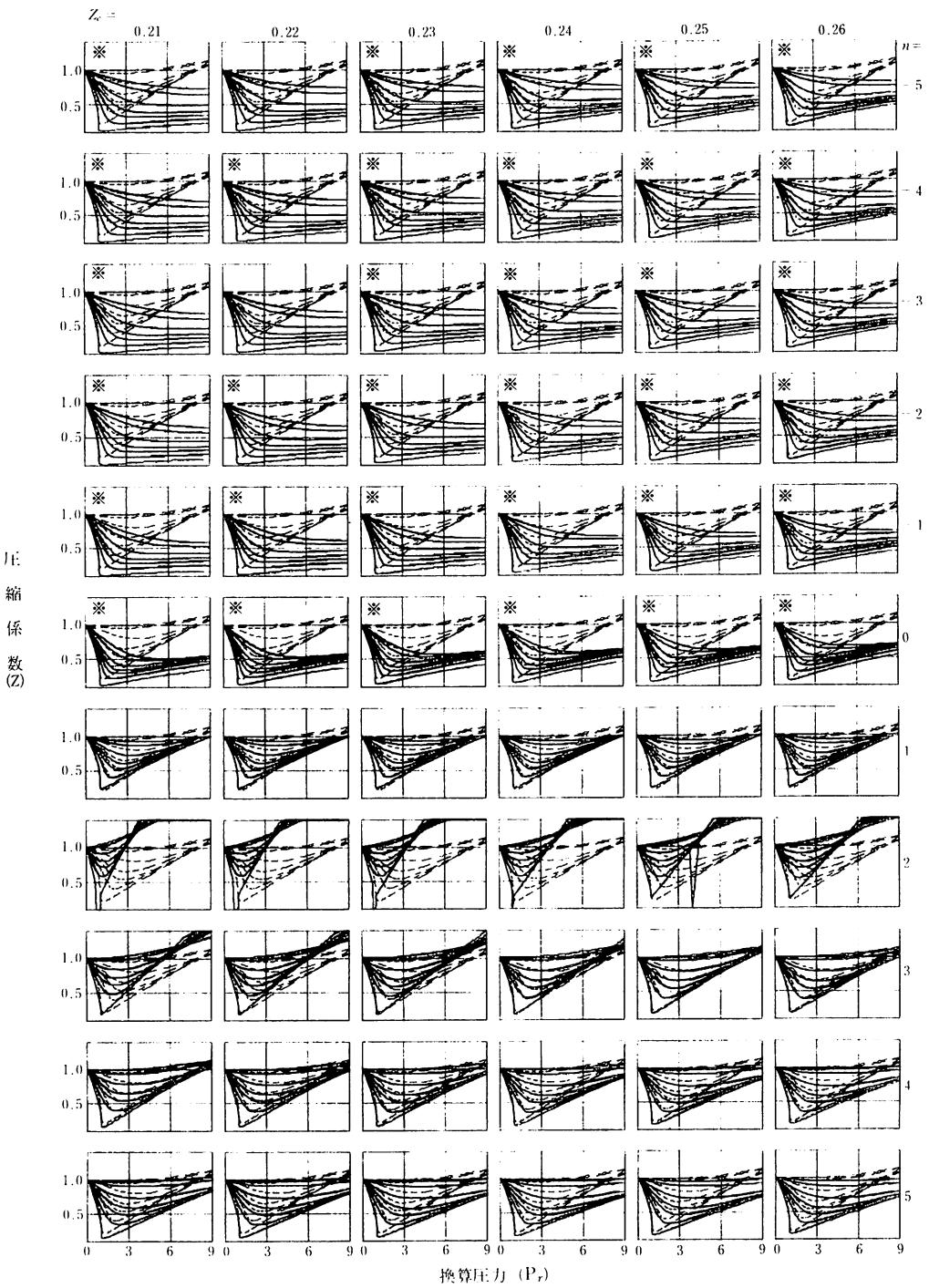


図-2 Cubic 型 3 項式状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”

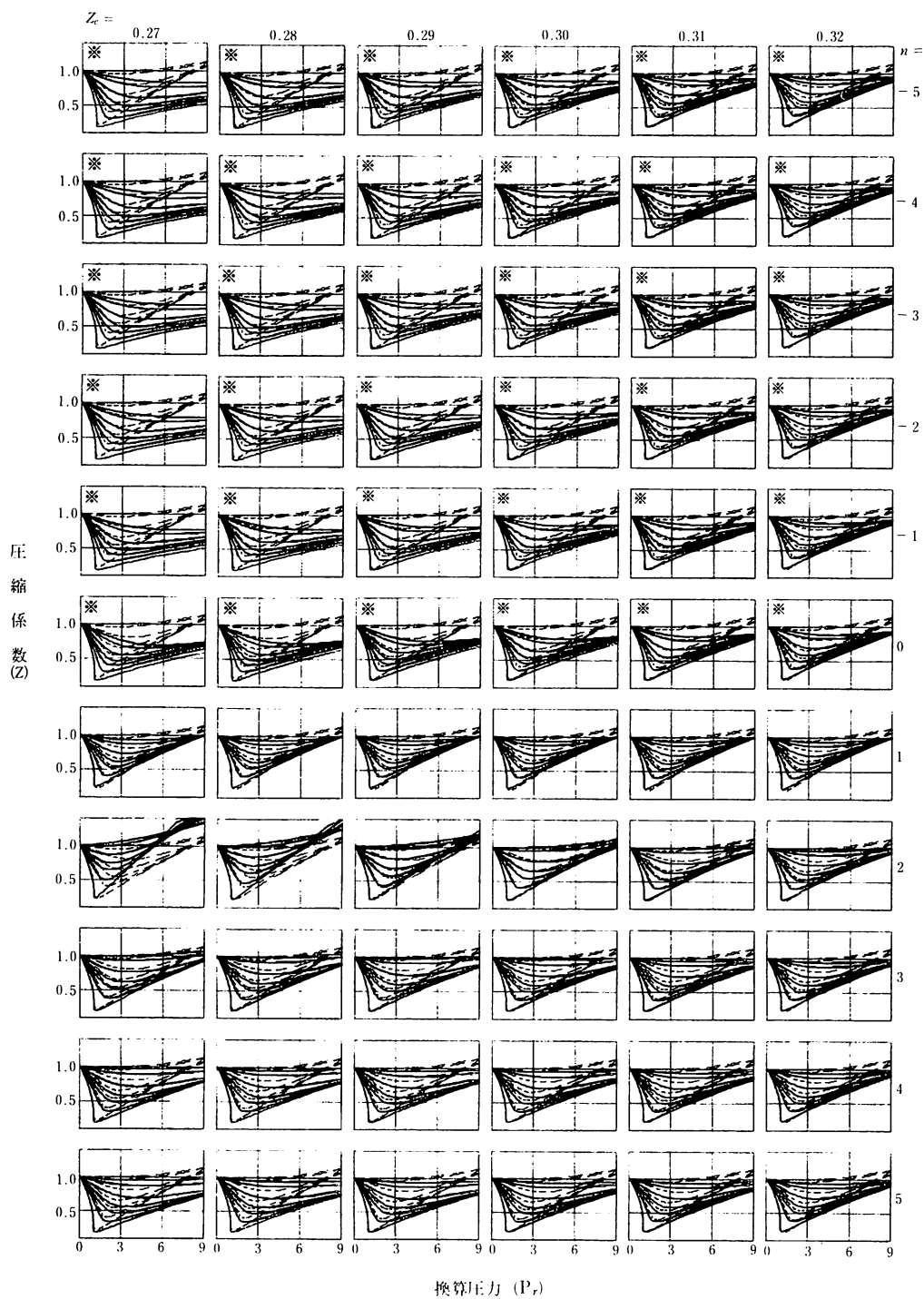
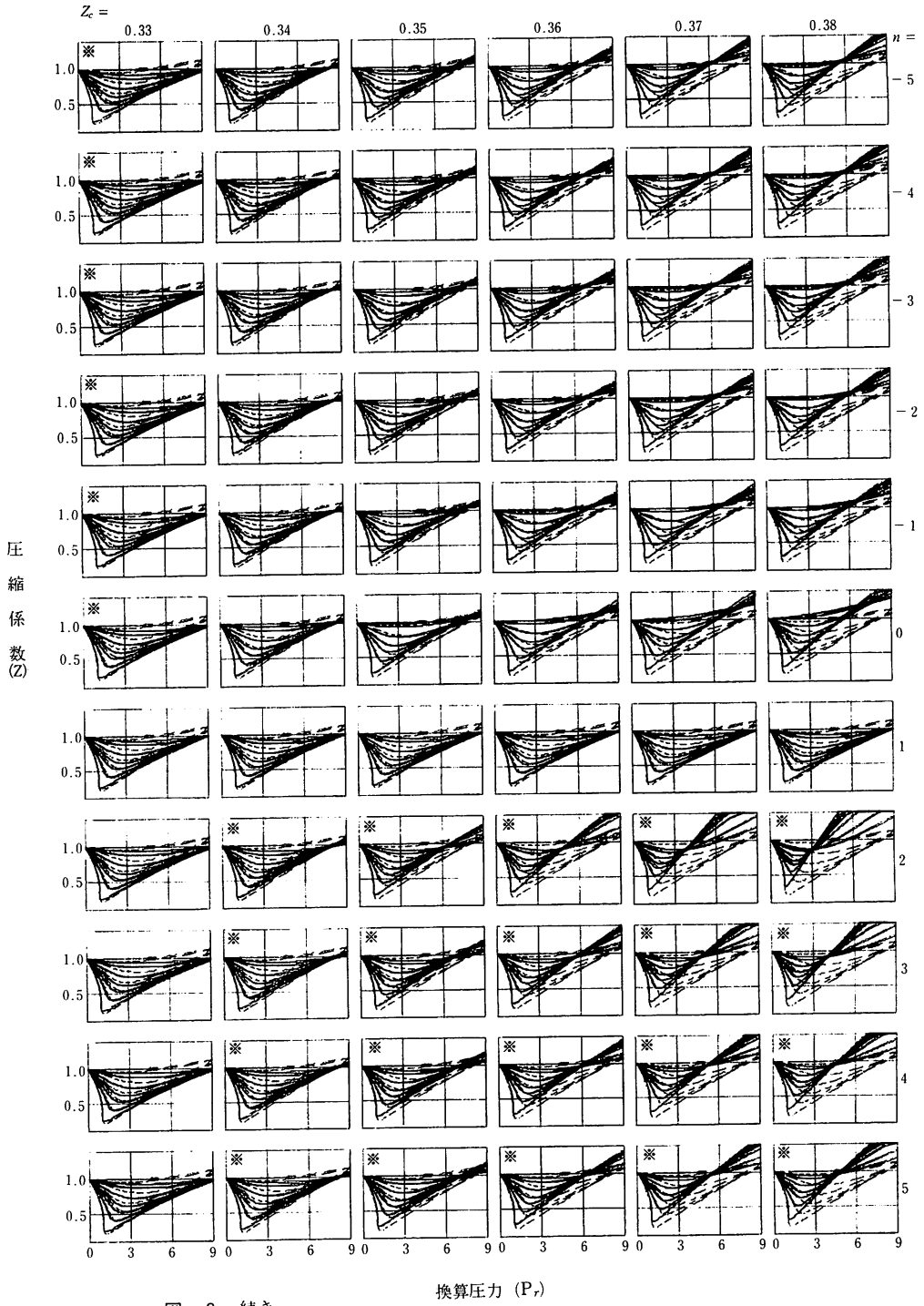


図-2 続き



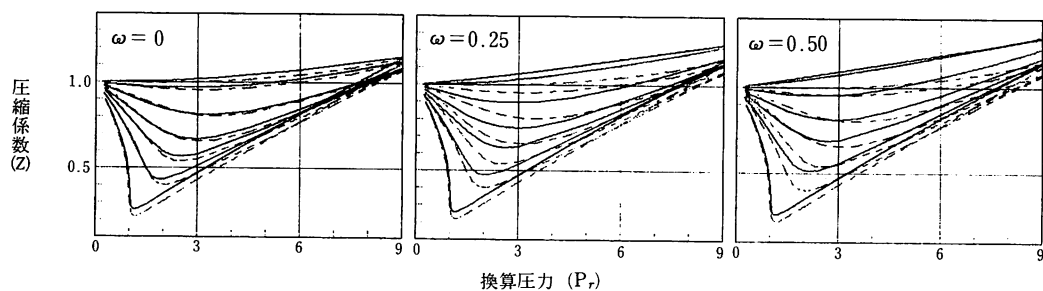


図-3 Soave-Redlich-Kwong 式の“圧縮係数の一般化線図”

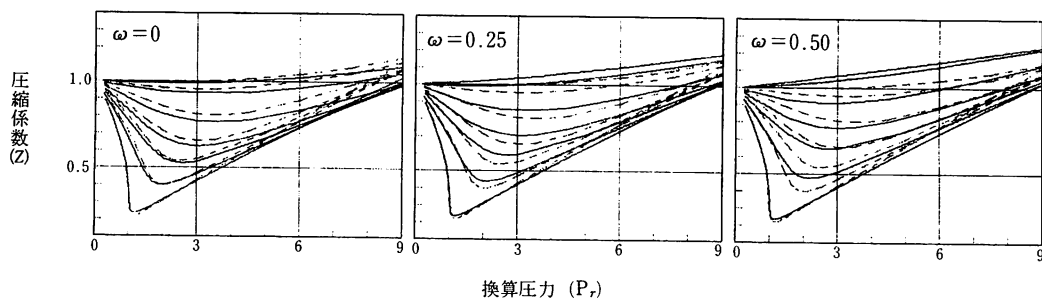


図-4 Peng-Robinson 式の“圧縮係数の一般化線図”

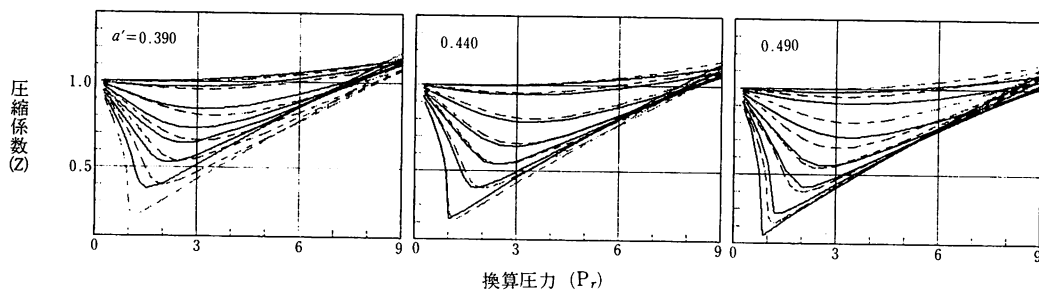


図-5 Redlich-Kwong 式の  $\Omega_a$  を変えた場合の“圧縮係数の一般化線図”

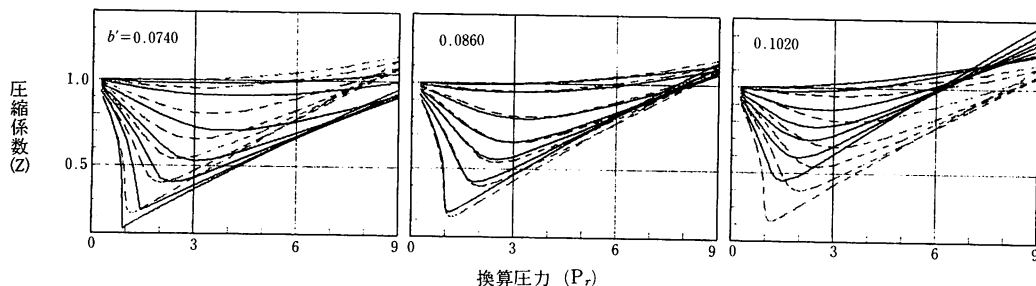


図-6 Redlich-Kwong 式の  $\Omega_b$  を変えた場合の“圧縮係数の一般化線図”

なお Martin は指数  $h$  を“正”として記載しているが、筆者らが一般化線図を描いた限りでは換算圧力  $P_r$  が 1 付近から大きい方にかけて実測値から急激にずれ不都合であった。これはおそらく単純な符号の間違いであると判断し本報では“負”の値で取り扱っている。

図-8 は同論文に記載のある他の 6 種の式の“圧縮係数の一般化線図”である。これらの式は第一項は、 $T_r/(\phi - b)$  で共通であるが、第二項はそれぞれ違った型をとっている。図中にそれぞれの  $b'$  の値を図の下欄に式の名称と第二項を一般化式で示した。

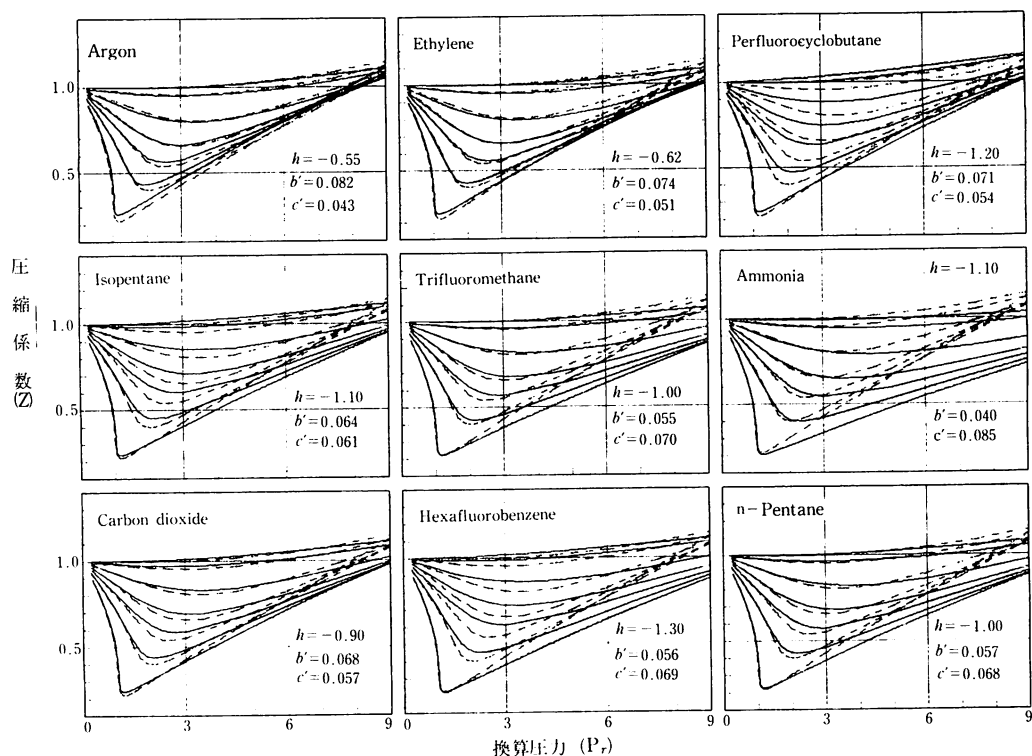


図-7 Martin 型の状態方程式, (19) 式の“圧縮係数の一般化線図”

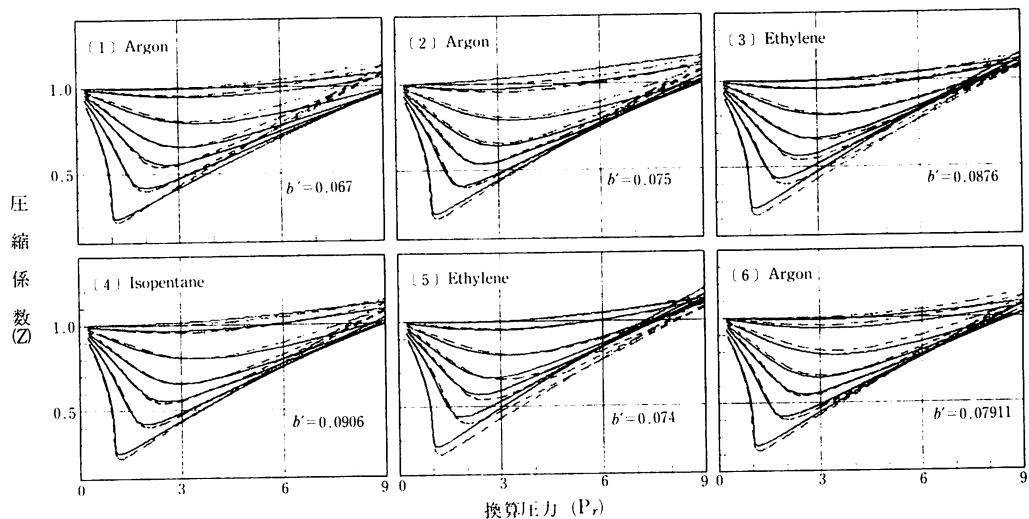


図-8 Martin の論文中の Cubic 型式の“圧縮係数の一般化線図”

- (1) Martin--with smaller translation-- $27/64 \cdot T_r^{0.7} / (\phi + 0.058)^2$   
 (2) Martin--with linear isometrics-- $(0.6 - 0.178125 T_r) / (\phi + 0.05)^2$   
 (3) Chueh--Prausnitz-- $0.4323 T_r^{0.5} / \phi (\phi + 0.0876)$   
 (4) Chueh--Prausnitz-- $0.4450 T_r^{0.5} / \phi (\phi + 0.0906)$   
 (5) Martin--with exponential temperature function-- $27/64 e^{-0.53(1-T_r)} / (\phi + 0.051)^2$   
 (6) Usdin--Mcauliffe or Fuller type-- $0.43037 T_r^{0.5} / \phi (\phi + 0.10677)$

〔6〕は第2項の分子に温度依存項がないが、筆者らが先に報告した<sup>2)</sup>R-K式、Peng-Robinson式同様この項に  $T_r^{0.5}$  を追加して描いてある。

以上今までに提出されている多くの状態方程式の中からいくつかの式について“圧縮係数の一般化線図”を描いてみた。状態方程式の研究は今まで個々の物質のある限られた温度、圧力の範囲での考察が多く、一般化式で全体的に比較している例は少ないように見うけられる。本報のように“圧縮係数の一般化線図”に合っているかどうかを調べるのもひとつの方法ではないだろうか。そして合っているならその次に式が個々の物質の挙動を正しく表わすかどうかを吟味する。

#### 4. cubic 型状態方程式の実測値への最適化

状態方程式の最適化は、Benedict-Webb-Rubin式<sup>22)</sup>についての研究例が多い。しかしこの式は定数が8ヶ、体積  $v$  の次数も6乗と大きく取り扱いが難しい欠点がある。5定数の Beattie-Bridgeman式<sup>23)</sup>なども良く使われている。この様に定数が多く高次になると数値計算が難しくなるばかりでなく、定数それぞれの持つ意味も薄らいでくる。従って状態方程式というよりも、むしろ従来の式にこだわらずに実測データを良く表わす“全く新しい函数”を導いた方が手っ取り早いかも知れない。

本章では cubic 型の色々の式が R-K 式よりも正しく実測値を表わすことができるかどうかの可能性を「実測値への最適化」によって探ってみた。最適化の数値計算は非線型最小二乗法と simplex 法<sup>24)</sup>を用いた。非線型最小二乗法における収束の判定に使われる定数は変化量を適当に小さな値をもうけて使用した。また simplex 法は収束判定用のルーチンと収束しない場合の打ち切りを工夫、考慮して計算した。また本報では、実測値との誤差として次の3種の値を計算し参考にした。

$$\{1\} \quad \text{誤差率} = \frac{Z_{cal} - Z_{exp}}{Z_{exp}} \times 100 (\%)$$

各換算圧力での実測値からのずれ

$$\{2\} \quad \text{平均誤差} =$$

$$\frac{|Z_{cal} - Z_{exp}| \text{ の和}}{\text{計算に用いた換算圧力の数}}$$

各換算温度ごとの実測値からのずれの平均

$$\{3\} \quad \text{誤差指標} =$$

$$\frac{|Z_{cal} - Z_{exp}| \text{ の総和}}{\text{R-K 式の } |Z_{cal} - Z_{exp}| \text{ の総和}}$$

各式ごとの実測値からのずれの比較値

ただし

$Z_{cal}$  ~ 計算によって求められた圧縮係数

$Z_{exp}$  ~ Viswanath らの実測値

これらの数値は、それぞれいずれも計算に用いた換算圧力のとり方によって変わってくるが“圧縮係数の一般化線図”では読みきれない、「ひと目」で判断しにくい微妙な違いを論ずる場合には有効であった。圧縮係数を求める3次方程式の解は cardano 法によった。3実根を持つ場合はそのうちの一番大きな根を圧縮係数とした。Peng<sup>15)</sup>は2相領域では一番大きな根が気相の圧縮係数、一番小さい正の根が液相の圧縮係数であるとしている。根の吟味は臨界点付近では特に注意する必要がある。

種々の cubic 型状態方程式の最適化の結果を図-9の〔3〕～〔12〕と表-2に示した。

〔1〕, 〔2〕は2-で描いた181ヶの式の中で実測値を良く表わす場合、〔3〕は(1)式で  $h = -0.5$ ,  $g = 0.5$  と固定し非線型最小二乗法で最適化した例である。〔4〕は同じく(1)式で指数  $h$ ,  $g$  をも動かし simplex 法にて求めた結果である。〔5〕は大江<sup>25)</sup>が紹介している Moritz 式 (20)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v^2 + ubv + wb^2} \dots\dots\dots(20)$$

において  $h = -0.5$  と固定し  $a'$ ,  $b'$ ,  $u$ ,  $w$  の最適化を非線型最小二乗法で試みた結果<sup>3)</sup>である。

〔6〕は同じく Moritz 式で定数  $a$ ,  $b$  のプライム定数を R-K 式の  $\Omega_a = 0.42748$ ,  $\Omega_b = 0.08664$  に固定し,  $u$ ,  $w$ ,  $h$  を変え simplex 法にて最適化した場合で、12ヶの図の中で「誤差指標」が0.57と一番小さかった。さらに Abbott<sup>26)</sup>の式

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta T^h}{v^2 + \delta v + \epsilon} \dots\dots\dots(21)$$

で各プライム定数と指数全てを変化させ, simplex 法にて最適して〔7〕が得られた。〔3〕, 〔4〕の3項式と〔5〕, 〔6〕, 〔7〕とを比較して、第三項をもうけた(1)式が必ずしも優れているとはいえない。さらに〔5〕, 〔6〕, 〔7〕より第二項の分母の2次式の定数項も非常に小さい。〔8〕, 〔9〕は、第2項の分子に定数  $e$  を加え

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h + e}{v(v+c)} \dots\dots\dots(22)$$

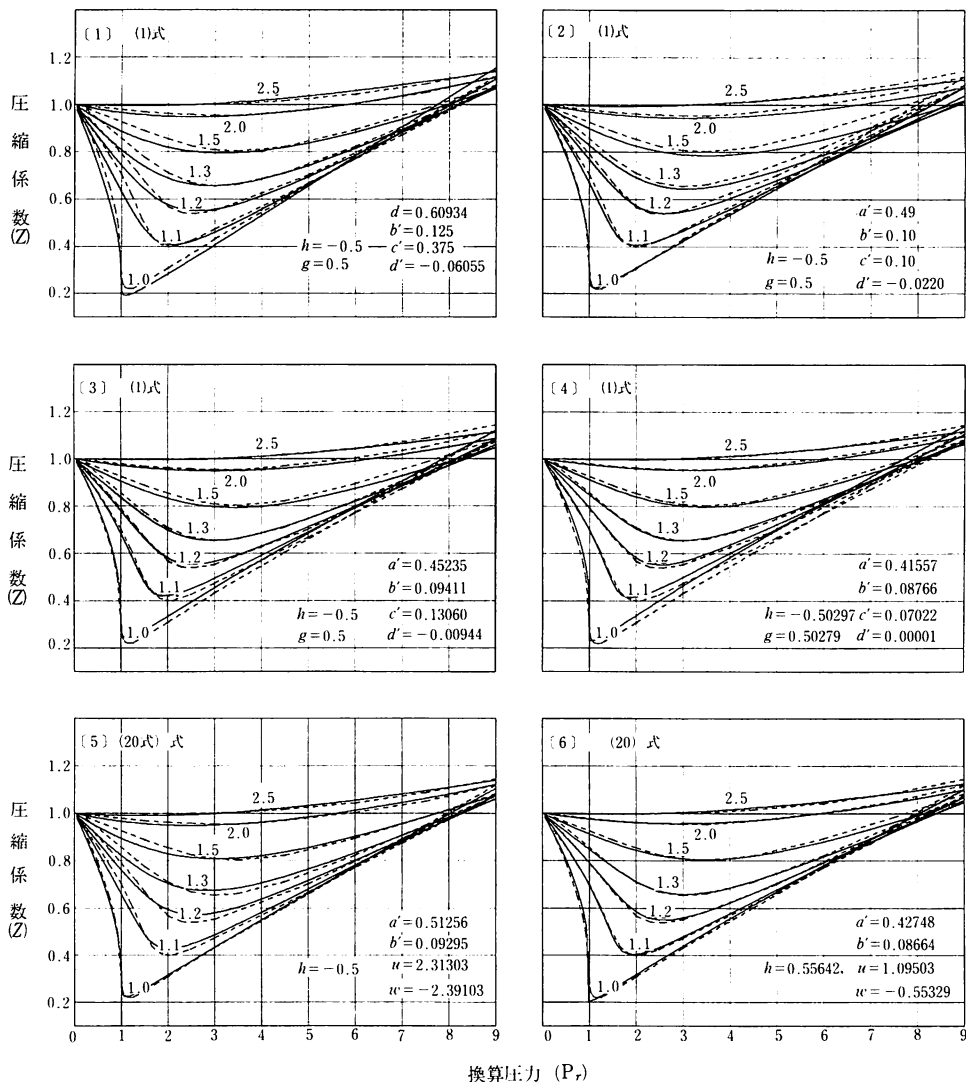


図-9 Cubic 型状態方程式の最適化による“圧縮係数の一般化線図”

ただし  $e = e' \cdot R^2 T_c^2 / P_c$  として最適化した例である。〔9〕は〔8〕において  $c = b$  とした場合である。

〔10〕は〔3〕, 〔4〕, 〔7〕よりプライム定数  $c'$  がいずれも  $b'$  に近い値をとることから元の R-K 式の型にもどし指数  $h$  をも変化させ simplex 法にて最適化した場合である。

〔11〕は(1)式の第三項を取り除いた

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^h}{v(v+c)} \quad (23)$$

で  $h$  を  $-0.5$  に固定し非線型最小二乗法にて最適化した結果, 〔12〕は指数  $h$  をも変化させ simplex 法にて最適化した場合である。〔3〕～〔12〕の誤

差指標はいずれも R-K 式よりも小さく, 全体像としては, 「より正しく実測値を表わしている」ことを示す。以上 cubic 型の状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”を描いた。誤差指標などの考察から数値計算の簡便さを考慮して(23)式の一般化式

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - \Omega_b} - \frac{\Omega_a T_r^h}{\phi(\phi + c')} \quad (24)$$

を R-K 式よりも実測値を正しく表わすことができる式として取りあげることができる。(23)式の定数  $a$ ,  $b$  のプライム定数は元の R-K 式の固有値  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ <sup>27)</sup> をそのまま使用している。 $c'$  は物質の固有値をとり入れるための新しいプライム定数,  $h$  は物質の温度による挙動の変化を修正するための

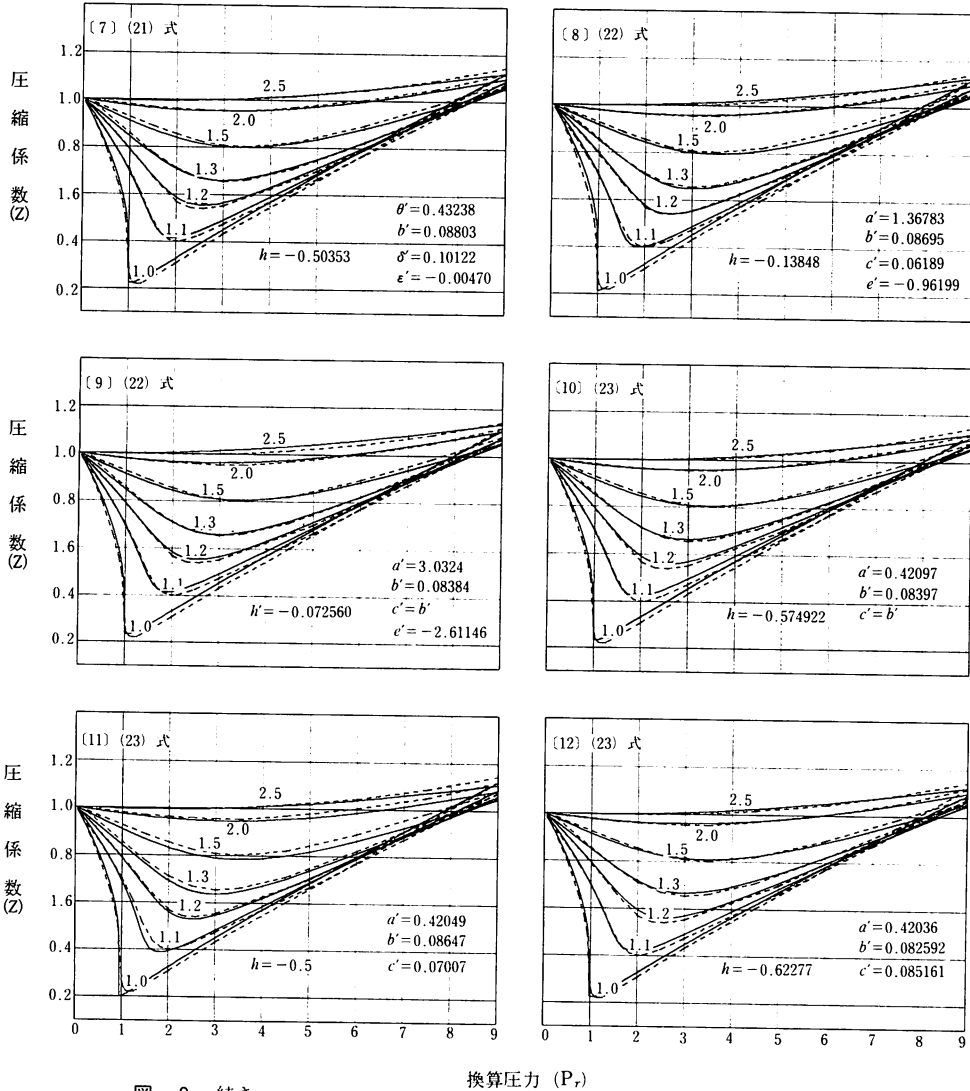


図-9 続き

指数である。この新しいプライム定数  $c'$  と指数  $h$  は実測データから simplex 法による最適化によって決められる。Viswanath の実測値<sup>11)</sup> への最適化の結果は  $c' = 0.07629$ ,  $h = -0.60780$  であった。この値を用いて描いた“圧縮係数の一般化線図”は図-10 である。誤差指標は表-2 に示すように 0.65 で、図-9 の 12 ケのうちで 2 番目に小さい Abbott の式の最適化の結果と同じであった。以上の様な結果から、(1)式のように第三項目を加えて定数を多くなくとも、あるいは Soave, Peng らのように複雑な式(17), (18)を導入しなくとも(24)式の R-K 式の修正式で充分実測値を示すことができる。本報は状態方程式を一般化式で論じ

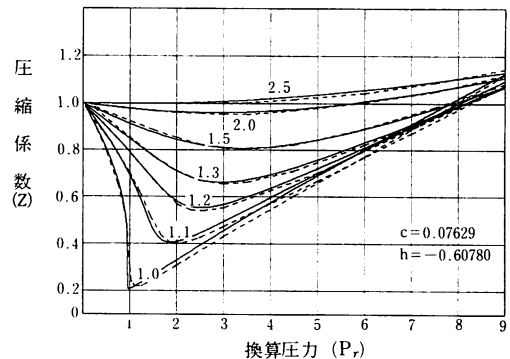


図-10  $P_r = \frac{T_r}{\phi - \Omega_b} - \frac{\Omega_a T_r^h}{\phi (\phi + c')}$  型の最適化“圧縮係数の一般化線図”

表-2 Cubic型最適化状態方程式の実測値からのずれ

|                     | P <sub>r</sub>      | V-D-W  | R-K   | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  | (11)  | (12)  | *     |      |
|---------------------|---------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| T <sub>r</sub> =1.0 | 0.28                | 2.0    | 0.6   | -3.8  | -0.9  | 0.1   | 1.0   | -1.8  | 0.6   | 0.5   | 1.3   | -0.7  | 0.7   | 0.4   | 0.7   | 0.6   |      |
|                     | 0.50                | 4.5    | 1.8   | -6.5  | -1.1  | 0.7   | 2.6   | -2.7  | 1.9   | 1.7   | 3.3   | -2.0  | 2.0   | 2.0   | 1.9   | 1.5   |      |
|                     | 0.74                | 8.6    | 3.7   | -10.1 | -1.3  | 1.9   | 5.3   | -5.6  | 4.1   | 3.9   | 6.6   | -4.2  | -1.1  | 3.6   | 3.9   | 2.4   |      |
|                     | 0.85                | 12.6   | 6.1   | -11.4 | -0.5  | 3.8   | 8.3   | -5.0  | 6.7   | 6.8   | 10.4  | -6.7  | 6.6   | 4.7   | 6.3   | 2.9   |      |
|                     | 0.92                | 15.9   | 8.0   | -12.0 | 0.7   | 5.4   | 10.8  | -2.2  | 8.7   | 9.3   | 15.7  | -6.7  | 6.6   | 4.1   | 7.9   | 1.6   |      |
|                     | 1.00                | 25.0   | 8.7   | -18.3 | -0.0  | 3.9   | -22.4 | 2.9   | -32.2 | -24.1 | -28.8 | -21.3 | -20.9 | -32.5 | -25.2 | -30.2 |      |
|                     | 1.03                | 26.2   | 8.6   | -19.4 | -3.6  | 4.1   | -4.7  | -4.7  | -15.1 | -7.2  | -11.5 | -4.1  | -3.0  | -15.9 | -7.7  | -12.3 |      |
|                     | 1.09                | 33.6   | 13.7  | -15.0 | 0.6   | 8.9   | 3.7   | -0.0  | -6.2  | 0.7   | -2.3  | 3.7   | 4.0   | -5.5  | 0.6   | -2.8  |      |
|                     | 1.15                | 37.8   | 16.4  | -12.3 | 3.0   | 11.4  | 8.0   | 2.7   | -1.5  | 4.7   | 2.5   | 7.6   | 7.9   | -0.4  | 4.8   | 5.2   |      |
|                     | 1.20                | 40.3   | 17.9  | -10.6 | 4.2   | 12.8  | 10.5  | 4.2   | 1.5   | 7.0   | 5.2   | 9.8   | 10.1  | 2.7   | 7.1   | 2.2   |      |
|                     | 1.26                | 42.0   | 18.9  | -9.3  | 5.1   | 13.8  | 12.1  | 5.3   | 3.2   | 8.6   | 7.2   | 11.3  | 11.6  | 4.9   | 8.7   | 7.3   |      |
|                     | 1.32                | 41.0   | 17.6  | -9.7  | 4.0   | 12.5  | 11.5  | 4.3   | 3.0   | 8.0   | 6.8   | 10.5  | 10.8  | 4.8   | 8.1   | 7.1   |      |
| T <sub>r</sub> =1.1 | 1.50                | 41.1   | 16.6  | -8.0  | 3.2   | 11.6  | 11.7  | 4.1   | 4.0   | 8.2   | 7.6   | 10.4  | 10.6  | 6.1   | 8.3   | 8.1   |      |
|                     | 2.00                | 39.4   | 13.3  | -7.7  | 0.7   | 8.6   | 10.0  | 2.4   | 3.4   | 6.7   | 6.8   | 8.2   | 8.4   | 5.8   | 6.4   | 7.4   |      |
|                     | 3.00                | 37.3   | 9.6   | -5.5  | -1.6  | 5.4   | 7.5   | 0.7   | 2.0   | 4.6   | 5.0   | 5.3   | 5.5   | 4.4   | 3.8   | 5.7   |      |
|                     | 4.50                | 37.3   | 7.8   | -1.5  | -1.9  | 4.1   | 6.5   | 0.8   | 1.8   | 3.9   | 4.4   | 4.0   | 4.1   | 4.0   | 2.5   | 5.0   |      |
|                     | 6.00                | 36.7   | 6.2   | 1.2   | -2.2  | 3.0   | 5.3   | 0.6   | 1.1   | 3.0   | 3.5   | 2.6   | 2.8   | 5.1   | 1.2   | 4.0   |      |
|                     | 7.50                | 34.9   | 5.9   | 2.3   | -3.3  | 1.2   | 3.3   | -0.6  | -0.5  | 1.3   | 1.7   | 0.5   | 0.6   | 1.4   | -0.8  | 2.1   |      |
|                     | 9.00                | 33.7   | 2.2   | 5.3   | -4.0  | -0.1  | 1.9   | -1.4  | -1.7  | 0.0   | 0.4   | -1.1  | -0.9  | 0.0   | -2.4  | 0.7   |      |
|                     | (2)                 | 12.787 | 3.319 | 3.420 | 1.047 | 1.891 | 2.995 | 1.027 | 1.930 | 2.122 | 2.698 | 2.267 | 2.305 | 2.007 | 2.088 | 2.024 |      |
|                     | T <sub>r</sub> =1.2 | 0.25   | 1.6   | 1.1   | -1.6  | 0.1   | 0.7   | 1.3   | -0.5  | 1.1   | 1.0   | 1.5   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.1   | 1.1  |
|                     |                     | 0.50   | 1.2   | 0.2   | -1.1  | -1.7  | -0.4  | 0.8   | -0.7  | 0.4   | 0.2   | 1.2   | 0.5   | 0.5   | 0.4   | 0.6   | 0.3  |
|                     |                     | 0.74   | 1.3   | 0.1   | -2.3  | -2.6  | -0.8  | 0.8   | -1.1  | -3.9  | 0.6   | 0.2   | 1.0   | 0.6   | -0.9  | 0.7   | 0.3  |
|                     |                     | 1.00   | -1.1  | -1.1  | -10.1 | -4.7  | -2.6  | -0.2  | -5.9  | -0.6  | -1.0  | 0.6   | -0.9  | -0.6  | -1.8  | -0.4  | -1.6 |
| 1.20                |                     | -5.1   | -2.4  | -10.3 | -5.7  | -3.5  | -1.1  | -5.8  | -1.3  | -1.6  | -0.4  | -1.9  | -1.3  | -4.3  | -1.0  | -3.5  |      |
| 1.43                |                     | -10.2  | -1.6  | -5.7  | -3.9  | -2.3  | -1.9  | -1.7  | -1.5  | -1.0  | -2.4  | -2.1  | -0.8  | -9.4  | -0.5  | -4.6  |      |
| 1.66                |                     | -0.2   | 1.8   | 0.0   | -1.2  | 0.7   | -1.4  | 6.0   | -0.8  | 2.0   | -2.0  | 1.9   | 3.3   | -5.0  | 2.7   | -0.6  |      |
| 1.85                |                     | 9.0    | 5.5   | 1.7   | 0.5   | 3.5   | 1.8   | 6.0   | -0.8  | 2.0   | -2.0  | 1.9   | 3.3   | -5.0  | 2.7   | -0.6  |      |
| 2.00                |                     | 13.1   | 7.8   | 1.8   | 1.4   | 5.3   | 4.2   | 6.8   | 1.0   | 3.7   | 0.5   | 4.1   | 5.2   | -1.7  | 4.4   | 2.2   |      |
| 2.13                |                     | 18.5   | 8.9   | 1.4   | 1.7   | 6.1   | 5.4   | 5.6   | 5.1   | 1.7   | 4.2   | 2.3   | 4.8   | 5.6   | 1.1   | 4.7   |      |
| 2.41                |                     | 21.6   | 8.6   | -0.9  | 0.3   | 5.4   | 5.5   | 5.9   | 5.0   | 2.0   | 4.4   | 2.7   | 5.0   | 5.8   | 1.6   | 4.8   |      |
| 2.50                |                     | 22.7   | 8.8   | -1.1  | 0.3   | 5.5   | 5.9   | 5.0   | 2.0   | 4.4   | 2.7   | 5.0   | 5.8   | 1.6   | 3.7   | 4.3   |      |
| T <sub>r</sub> =1.3 | 3.00                | 23.1   | 7.8   | -2.8  | -1.3  | 4.2   | 5.4   | 2.9   | 1.4   | 3.6   | 2.6   | 4.1   | 4.8   | 1.6   | 3.7   | 4.7   |      |
|                     | 5.00                | 30.7   | 6.9   | -0.5  | -2.0  | 3.5   | 5.6   | 1.9   | 0.7   | 0.5   | 2.1   | 2.2   | 1.6   | 1.9   | 1.9   | 0.7   |      |
|                     | 7.00                | 31.3   | 4.7   | 1.4   | -2.9  | 1.8   | 4.0   | 0.7   | 0.5   | 2.1   | 2.2   | 1.6   | 1.9   | 1.9   | 0.7   | 3.1   |      |
|                     | 9.00                | 31.4   | 3.2   | 3.2   | -3.4  | 0.7   | 2.7   | -0.0  | -0.5  | 1.0   | 1.1   | 0.1   | 0.4   | 0.8   | -0.9  | 1.9   |      |
|                     | (2)                 | 8.879  | 2.339 | 2.318 | 1.429 | 1.519 | 1.707 | 1.973 | 0.677 | 1.149 | 1.139 | 1.223 | 1.349 | 1.500 | 1.101 | 1.629 |      |
|                     | T <sub>r</sub> =1.4 | 0.25   | -0.2  | -0.4  | -2.6  | -1.2  | -0.7  | -0.1  | -1.7  | -0.3  | -0.4  | -0.0  | -0.3  | -0.2  | -0.3  | -0.2  | -0.2 |
|                     |                     | 0.50   | -0.6  | -0.6  | -5.6  | -2.4  | -1.2  | 0.1   | -3.4  | -0.1  | -0.5  | 0.4   | -0.2  | -0.0  | -0.4  | 0.1   | -0.2 |
|                     |                     | 0.74   | -3.9  | -0.6  | -6.2  | -3.0  | -1.3  | 0.4   | -3.2  | 0.5   | -0.1  | 0.8   | 0.1   | 0.5   | -1.3  | 0.9   | -0.1 |
|                     |                     | 1.50   | -5.4  | 0.1   | -4.6  | -2.1  | -0.6  | 1.0   | -1.6  | 1.4   | 0.8   | 1.3   | 0.8   | 1.4   | -1.9  | 0.9   | 0.5  |
|                     |                     | 2.00   | -4.1  | 3.1   | 1.5   | -1.1  | 2.5   | 2.6   | 4.6   | 3.3   | 1.6   | 3.0   | 4.0   | -1.6  | 4.6   | 2.3   | 2.3  |
|                     |                     | 2.30   | 1.0   | 4.0   | 2.8   | 1.2   | 3.0   | 2.7   | 6.1   | 2.9   | 3.3   | 0.8   | 3.1   | 4.1   | -1.8  | 4.5   | 2.5  |
|                     |                     | 2.50   | 7.3   | 4.2   | 2.2   | 0.3   | 2.7   | 2.5   | 5.8   | 2.0   | 2.8   | 0.2   | 2.7   | 3.6   | -1.7  | 3.8   | 2.4  |
| 3.00                |                     | 10.5   | 4.5   | 0.9   | -0.8  | 2.4   | 2.7   | 5.0   | 1.3   | 2.4   | 0.2   | 2.5   | 3.3   | -1.0  | 3.2   | 2.6   |      |
| 5.00                |                     | 21.6   | 4.5   | -0.9  | -2.9  | 1.6   | 3.2   | 2.1   | 0.6   | 1.6   | 1.2   | 1.9   | 2.4   | 0.7   | 1.7   | 3.1   |      |
| 7.00                |                     | 23.5   | 2.1   | -1.0  | -5.0  | -0.7  | 1.3   | -0.5  | -1.4  | -0.1  | -0.8  | -0.5  | -0.2  | -0.7  | -1.1  | 0.9   |      |
| 9.00                |                     | 25.3   | 1.2   | 0.7   | -5.2  | -1.3  | 0.7   | -1.1  | -2.0  | -0.7  | -0.9  | -1.5  | -1.2  | -1.1  | -2.1  | 0.2   |      |
| (2)                 |                     | 7.440  | 1.478 | 1.914 | 1.881 | 1.075 | 1.007 | 2.058 | 0.991 | 0.922 | 0.497 | 0.959 | 1.170 | 0.734 | 1.417 | 0.847 |      |
| T <sub>r</sub> =1.5 | 0.25                | -1.8   | -1.7  | -3.2  | -2.3  | -1.9  | -1.6  | -2.6  | -1.7  | -1.8  | -1.5  | -1.6  | -1.6  | -1.7  | -1.6  | -1.6  |      |
|                     | 1.50                | -5.1   | -1.1  | -5.0  | -2.8  | -1.6  | -0.3  | -2.8  | 0.0   | -0.6  | 0.0   | -0.3  | 0.0   | -1.5  | 0.5   | -0.2  |      |
|                     | 2.00                | -8.1   | -0.9  | -3.2  | -2.5  | -1.3  | -0.4  | -0.9  | 0.4   | -0.3  | -0.5  | -0.1  | 0.3   | -2.5  | 1.0   | -0.0  |      |
|                     | 2.50                | -6.2   | -0.0  | -0.9  | -1.8  | -0.6  | -0.2  | 1.6   | 0.7   | 0.3   | -1.0  | 0.3   | 0.9   | -3.0  | 1.6   | 0.4   |      |
|                     | 3.00                | -1.3   | 1.0   | 0.2   | -1.6  | 0.1   | 0.3   | 3.1   | 0.7   | 0.7   | -1.1  | 0.8   | 1.4   | -2.7  | 1.9   | 1.0   |      |
|                     | 3.30                | 5.9    | 1.7   | 0.5   | -1.9  | 0.3   | 0.7   | 3.5   | 0.6   | 0.9   | -0.9  | 1.0   | 1.5   | -2.1  | 1.8   | 1.4   |      |
|                     | 4.50                | 11.1   | 2.5   | -0.2  | -2.7  | 0.4   | 1.4   | 3.0   | 0.3   | 1.0   | -0.4  | 1.1   | 1.5   | -1.1  | 1.4   | 1.9   |      |
|                     | 6.00                | 16.3   | 1.9   | -1.0  | -4.2  | 0.5   | 1.0   | 1.2   | -0.7  | 0.7   | -0.7  | 0.0   | 0.4   | -1.1  | -1.0  | 1.2   |      |
|                     | 7.50                | 18.5   | 0.6   | -1.3  | -5.6  | -0.1  | -1.0  | -0.5  | -2.1  | -1.1  | -1.6  | -1.5  | -1.1  | -2.0  | -1.8  | -0.0  |      |
|                     | 9.00                | 20.5   | 0.1   | -4.4  | -5.8  | -2.2  | -0.3  | -1.1  | -2.5  | -1.5  | -1.6  | -2.1  | -1.8  | -2.1  | -2.5  | -0.5  |      |
|                     | (2)                 | 7.952  | 0.989 | 1.298 | 2.673 | 0.954 | 0.513 | 1.552 | 0.872 | 0.710 | 0.802 | 0.760 | 0.875 | 1.562 | 1.150 | 0.652 |      |
|                     | T <sub>r</sub> =2.0 | 0.25   | -0.9  | -0.7  | -1.6  | -1.0  | -0.8  | -0.6  | -1.3  | -0.6  | -0.7  | -0.5  | -0.6  | -0.6  | -0.7  | -0.5  | -0.6 |
| 1.50                |                     | -3.3   | -2.3  | -4.7  | -3.3  | -2.5  | -1.7  | -3.6  | -1.4  | -2.0  | -1.4  | -1.4  | -1.4  | -2.3  | -1.0  | -1.3  |      |
| 2.00                |                     | -7.0   | -2.2  | -4.1  | -3.3  | -2.5  | -1.7  | -2.9  | -1.2  | -1.0  | -1.4  | -1.1  | -1.2  | -2.6  | -0.7  | -1.0  |      |
| 2.50                |                     | -7.6   | -1.6  | -2.7  | -2.7  | -1.8  | -1.2  | -1.3  | -0.4  | -1.1  | -1.0  | -0.4  | -0.5  | -2.4  | 0.1   | -0.2  |      |
| 3.00                |                     | -7.1   | -1.1  | -1.6  | -2.3  | -1.4  | -0.8  | 0.1   | 0.1   | -0.1  | -0.5  | 0.2   | 0.2   | -2.4  | 0.6   | 0.3   |      |
| 3.50                |                     | -5.3   | -0.7  | -0.8  | -2.2  | -1.1  | -0.7  | 1.1   | 0.2   | -0.3  | -1.0  | 0.2   | 0.2   | -2.4  | 0.8   | 0.6   |      |
| 4.50                |                     | -0.6   | -0.4  | -0.4  | -2.8  | -1.2  | -0.7  | 1.8   | -0.1  | -0.4  | -1.4  | 0.0   | 0.0   | -2.5  | 0.5   | 0.6   |      |
| 6.00                |                     | 5.2    | -0.7  | -1.2  | -4.4  | -2.1  | -1.2  | 1.0   | -1.4  | -1.2  | -2.2  | -1.0  | -1.0  | -3.0  | -0.9  | -0.2  |      |
| 7.50                |                     | 9.5    | -1.0  | -1.5  | -5.4  | -2.8  | -1.4  | 0.1   | -2.2  | -1.8  | -2.5  | -1.8  | -1.8  | -3.2  | -1.9  | -0.7  |      |
| 9.00                |                     | 12.5   | -1.2  | -1.1  | -6.0  | -3.1  | -1.6  | -0.5  | -2.7  | -2.1  | -2.7  | -2.4  | -2.3  | -3.3  | -2.6  | -1.1  |      |
| (2)                 |                     | 5.390  | 1.062 | 1.748 | 3.083 | 1.772 | 1.042 | 1.194 | 0.980 | 1.122 | 1.375 | 0.869 | 0.869 | 2.216 | 0.921 | 0.593 |      |
| T <sub>r</sub> =2.5 |                     | 0.25   | -0.4  | -0.1  | -0.4  | -0.2  | -0.1  | -0.0  | -0.3  | -0.0  | -0.1  | 0.1   | 0.1   | 0.0   | -0.1  | 0.1   | -0.1 |
|                     | 1.50                | -2.6   | -0.6  | -1.3  | -1.0  | -0.6  | -0.3  | -1.3  | -0.1  | -0.5  | 0.1   | 0.3   | -0.1  | -0.6  | 0.1   | 0.1   |      |
|                     | 2.00                | -3.4   | -0.7  | -1.2  | -1.0  | -0.6  | -0.3  | -1.2  | -0.0  | -0.5  | 0.1   | 0.5   | -0.1  | -1.7  | 0.3   | 0.3   |      |
|                     | 2.50                | -4.1   | -0.7  | -1.0  | -0.9  | -0.4  | -0.1  | -0.3  | 0.4   | -0.1  | 0.5   | 1.0   | 0.3   | -0.7  | 0.7   | 0.6   |      |
|                     | 3.00                | -4.3   | -0.5  | -0.4  | -0.9  | -0.3  | 0.0   | 0.2   | 0.6   | -0.0  | 0.6   | 1.3   | 0.5   | -0.6  | 0.9   | 1.1   |      |
|                     | 3.50                | -4.6   | -0.3  | -0.0  | -0.8  | -0.3  | 0.0   | 0.3   | 0.1   | -0.5  | -0.1  | 0.8   | -0.1  | -1.4  | 0.4   | 0.6   |      |
|                     | 4.50                | -4.7   | -0.9  | -0.1  | -1.5  | -0.9  | -0.6  | 0.3   | 0.1   | -0.5  | -0.2  | -0.5  | 0.6   | -0.5  | -0.0  | 0.4   |      |
|                     | 6.00                | -2.7   | -1.0  | 0.2   | -2.1  | -1.3  | -0.7  | 0.0   | -0.2  | -0.6  | -0.5  | 0.6   | -0.5  | -1.8  | -0.0  | 0.4   |      |
|                     | 7.50                | 0.2    | -1.0  | 0.4   | -2.7  | -1.5  | -0.9  | 1.2   | -0.4  | -0.7  | -0.7  | 0.3   | -0.7  | -2.0  | -0.4  | 0.3   |      |
|                     | 9.00                | 1.9    | -2.2  | -0.5  | -4.2  | -2.9  | -2.1  | 0.1   | -1.8  | -2.0  | -2.1  | -1.2  | -2.1  | -3.3  | -1.9  | -1.0  |      |
|                     | (2)                 | 2.800  | 0.812 | 0.543 | 1.591 | 0.962 | 0.576 | 0.651 | 0.394 | 0.563 | 0.302 | 0.665 | 0.465 | 1.226 | 0.531 | 0.511 |      |
|                     | T <sub>r</sub> =3.0 | 0.25   | -0.4  | -0.2  | -0.3  | -0.2  | -0.2  | -0.2  | -0.3  | -0.1  | -0.2  | -0.1  | -0.0  | -0.1  | -0.2  | -0.1  | -0.1 |

ているので(24)式を個々の物質に適用し(23)式にもどした場合については触れていない。今後の研究課題としたい。また本報は換算圧力  $P_r$  の簡囲 9 までについての考察である。もっと大きい  $P_r$  でのデータ<sup>28)</sup>についても吟味の必要があるかも知れない。

## 5. ま と め

R-K 以後の改良式など、種々の cubic 型状態方程式の“圧縮係数の一般化線図”を描き実測値から得られた図と比較した。その結果、状態方程式の研究のひとつの目標はいかにして Viswanath らの実測値を正しく表わすかにあることを示した。

さらに状態方程式は数値的取り扱いが簡便でなければならないことを指摘し、親しみやすさをも考慮した R-K 式の修正式

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - \Omega_b} - \frac{\Omega_a T_r^h}{\phi(\phi + c')}$$

を提出した。 $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  は R-K 式のプライム定数そのままである。 $c'$  は物質の固有値をとり入れる可能性を秘めたプライム定数、 $h$  は温度変化に共なう物質の挙動を補正する指数定数である。 $c'$ ,  $h$  は実測値から simplex 法などによる最適化によって決められる。本報での計算の例では  $c' = 0.07629$ ,  $h = -0.60780$  であった。

本報をまとめるにあたり有益な御助言をいただいた本校工業化学科平沼充安教授に心から感謝いたします。また電算機使用にあたりお世話になった電算機室のみなさんにお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 笹村, 森田, 本校紀要第 17 号, p 45 (1982)
- 2) 笹村, 宇野, 森田, 日化会道支部 1982 年冬季研究発表会講演要旨集, B-31
- 3) 笹村, 宇野, 「分離技術」, **13**, 29 (1983)
- 4) Redlich, Kwong, Chem. Rev., **44**, 233 (1949)
- 5) 石川, Chung, Lu, 化学工業協会第 14 回秋季大会講演要旨集, p 325 (1980)
- 6) Fuller, Ind. Eng. Chem., Fundam., **15**, 254 (1976)
- 7) Usdin, McAuliff, J. Chem. Eng. Sci., **31**, 1077 (1976)
- 8) 大江, 化学工学協会 47 年会講演要旨集, B 305 (1982)
- 9) Edmister, Ind. Eng. Chem., Fundam., **10**, 32 (1971)
- 10) Martin, *ibid*, **18**, 81 (1979)
- 11) Viswanath, Su, A. I. Ch. E. Journal, **11**, 202 (1965)
- 12) Reid, Prausnitz, Sherwood, 「The Properties of the Gases and Liquids」3rd ed.; McGraw-Hill: New York, 1977; p 630
- 13) Soave, Chem. Eng. Sci., **27**, 1197 (1972)
- 14) Pitzer et al, J. A. C. S., **77**, 3427.3433 (1955)
- 15) Peng, Robinson, Ind. Eng. Chem., Fundam., **15**, 59 (1976)
- 16) 宇野, 本校紀要第 18 号, p 55 (1983)
- 17) Hamam, Chung, Elshayal, Lu, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **16**, 51 (1977)
- 18) Zudkevitch, Joffe, AIChE Journal, **16**, 112 (1970)
- 19) Chueh, Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 492 (1967)
- 20) Martin, *ibid*, **18**, 81 (1979)
- 21) Su, J. A. C. S., **68**, 1080 (1946)
- 22) 例えば頼実, 千田, 石油化学会誌, **12**, 14 (1969)
- 23) 21) を参照した。
- 24) 化学工学協会編「化学工学プログラミング演習」培風館, p 136 (昭和 51 年)
- 25) 大江, 「分離技術」**12**, 17 (1982)
- 26) Abbott, A. I. Ch. E. Journal, **19**, 596 (1973)
- 27) 12) の p 37
- 28) 12) の p 29

(昭和 57 年 11 月 30 日受理)

