

物性推算プログラム STEP の紹介

San'yo Technological Association's Estimation of Material
Properties

S C E 会員

山田知純

S T E P の目的と適用範囲

目的

化学工学で必用とされる様々な物性値を**精度よく簡単に**与えること

適用範囲

扱う物質：無機・有機の幅広い気体と液体、純物質と混合物

水溶液、固体、金属、アモルファス、組成不明な物質などには適用できない

扱える温度：融点から大凡1500 Kまで（物質による）

扱える圧力：0から大凡1000 MPaまで（物質による）

精度

化学工学で必用とされる精度

但し、一部極性物質、会合性物質についてはこの基準を満たしていない

STEPの特徴

1. 推算法、ベースとなった実測値などの出典が分かるようにしたこと
2. 飽和物性が簡単に計算できるようにしたこと
3. 複数計算が同時にできるようにしたこと
4. 単位が選択できるようにしたこと
(現在のところ、温度、圧力、量、粘度に関してそれぞれ2種のみ。いずれにしろ、SI単位系以外は採用しない予定である)
5. 混合物については未完成

STEPの利用例（1）

1. 容器に入っているガスの量(密度) 35°C、6 MPaの炭酸ガスの密度を求めよ。

STEP	$\rho = 160.5 \text{ kg/m}^3 (+1.1\%)$
エクセル解法（註）	$\rho = 161 \text{ kg/m}^3 (+1.4\%)$
COCO解法（同上）	$\rho = 163 \text{ kg/m}^3 (+2.6\%)$
実測値（NIST*）	$\rho = 158.8 \text{ kg/m}^3$

*National Institute of Standard and Technology, Chemistry WebBook SRD69
実測値そのものではないが、実測値にきわめて近いと思われる。

1.1 メタン35°C、72kg/m³の圧力 STEP+0.3%, エクセル+1.0, COCO -2.2%

2. 燃焼ガスの冷却必要量（混合物のエンタルピー）

N₂ 73.8%, O₂ 6.6%, H₂O 13.1%, CO₂ 6.5%の燃焼ガス 1 molを大気圧下で、800°Cから100°Cまで冷却するのに必要なエネルギーを求めよ。

STEP（26.3 kJ/mol @800°C、 3.0 kJ/mol @100°C）	$\Delta H = 23.3 \text{ kJ/mol}$
エクセル解法	$\Delta H = 23.3 \text{ kJ/mol}$
COCO解法（同上）	$\Delta H = 23.2 \text{ kJ/mol}$

この例では実測値はない。

註）エクセル解法（化学工学2017(9)p483、COCO紹介）

STEPの利用例（2）

3. 容器に入っている混合ガスの密度
メタン50mol%,プロパン50mol%の、90°C、5.066MPaの密度を求めよ。

組成	メタン	0.5
	プロパン	0.5
温度	°C	90
圧力	MPa	5.066
密度 (kg/m ³)	STEP_V1.0_180227	61.0
	Vr線図（手塚）	60.6
	実測値（sage,1934）	62.9
誤差 %	STEP_V1.0_180227	-3.0
	Vr線図（手塚）	-3.7

混合則は単純モル平均

STEPの利用 (3)

4. 相変化を含む加熱量(エンタルピー計算)

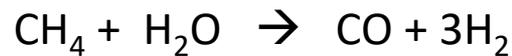
大気圧 0°Cの水を 200°C (飽和蒸気) までにする加熱量を求めよ。

STEP	-45.0kJ/mol @ 0°C液、 5.3 kJ/mol @200°C気	$\Delta H = 50.3$ kJ/mol (0%)
電卓計算		$\Delta H = 51.6$ kJ/mol (+2.6%)
COCO解法		$\Delta H = 53.7$ kJ/mol (+6.8%)
スチームテーブル		$\Delta H = 50.3$ kJ/mol

5. 生成熱の補正 (混合物のエンタルピー)

STEPには反応熱計算プログラムは組まれていない。しかし、標準生成エネルギーを反応条件下でのエネルギーに補正することはできる。

1000°C, 3 MPaにおけるメタン改質で加えるべき熱量を求めよ。



1000 °C 25°C
3MPa 大気圧

STEP	Reactants	+96.74 kJ/mol	(49.17 0.80) × 2	
	Products	-118.76 kJ/mol	-(30.41 0.72) × 4	$\Delta H = -22.0$ kJ/mol-CH ₄

エクセル解法	Reactants	+97.1 kJ/mol
	Products	-118.46 kJ/mol

$\Delta H = -21.4$ kJ/mol-CH₄

COCO解法

$\Delta H = -21.1$ kJ/mol-CH₄

STEPの利用 (4)

6. 蒸気タービンの発電量

600°C、23.5 MPaの蒸気を5トン/hで蒸気タービンに送り、復水器を50°Cで運転すると、可能な最大発電量はいくらか。(このような運転は一段では出来ない)。

STEP	$H_1 = 1,002 \text{ kJ/kg @600}^\circ\text{C}, 23.5 \text{ MPa}$	
	$H_0 = -2,287 \text{ kJ/kg @50}^\circ\text{C飽和液}$	
		$\Delta H = 3,289 \text{ kJ/kg}$
		$W = 4,568 \text{ kW}$

スチームテーブル	$H_1 = 3,496.0$	
	$H_0 = 209.3$	
		$\Delta H = 3,287 \text{ kJ/kg}$
		$W = 4,565 \text{ kW}$

7. ターボ冷凍機の圧縮所要動力

R22を用いたターボ冷凍機で冷媒は-10°C、0.296MPaから1.192MPaまで圧縮される。理論必要動力と到達温度を求めよ。流量は1 kg/sとする。

STEP	$H_1 = -11.57 \text{ kJ/kg}, S_1 = -0.1404 \text{ J/kgK @-10}^\circ\text{C}, 0.296 \text{ MPa}$	
	$t_2 = 58.93^\circ\text{C}, H_2 = 24.31 \text{ kJ/kg @P}_2 = 1.192 \text{ MPa}, S_2 = -0.1404$	
		$W = 35.9 \text{ kW}$

モリエ線図(日本冷凍空調学会) から	$W = 37 \text{ kW}$
NIST $t_2 = 58.16^\circ\text{C}$	$W = 35.8 \text{ kW}$

STEPにおける物性推算法(1)

1. 測定値があればこれを優先する。
2. エクセルの計算力を生かすことができるので、多量の計算を要する推算法も、精度重視で採用した。
例えば定圧比熱は、エンタルピーを温度微分して得るが、液体では解析微分が難しく、数値微分で得ている。
3. 原子団寄与法はエクセル（コンピュータ）では適用が難しく採用しない。
4. 測定値をほぼ正確に再現する近似式があれば、これを優先する。
例：蒸気圧ではアントワン式
液体粘度では対数式 $\text{Log } \mu = a + bt + ct^2 + \dots$
水物性、空気物性
ただし、これらは純物質の時のみ適用可。
5. 圧力0の比熱（理想気体比熱）は全て実測値による(分光法を含む)。実測値以外は採用しない。
6. 蒸発潜熱についてはNISTのデータを一般化したものを用いる。

STEPの物性推算法(2)

7. 密度については全面的に対応状態原理による。

気体については一般化BWR式 AICHEJ 12,286(1973)

飽和液体については Gun-Yamada式 AICHEJ17,134(1971)

加圧下の液体については 一般化Wada式 Yamada Ph.D.thesis

この式は臨界容積の代わりに沸点液モル容積を用いるが、なければ臨界モル容積を用いる。

いずれも極性流体、会合性流体についての補正は行っていない。

8. 加圧下の比熱、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、フガシティー
圧力0での比熱（理想気体比熱）と状態方程式から求める。

9. 粘度は常圧気体ではL_Jポテンシャルを用いたNeufeld-Jansen式
J.Chem.Phys.,57,1100(1972)

加圧下では対応状態原理に基づいて密度-粘度相関で補正する。

液体粘度についても同様であるが、実測値がない場合は誤差が大きい。

多成分系ではWilkeの式を用いる。これは物性定数推算法（佐藤一雄）で精度が高いといわれているものである。

10. 気体の熱伝導度はmodified Eucken式

11. 拡散係数は Wilke-Chang式

STEPの推算法(3) 混合物

1. 純物質の場合は、蒸気圧によって簡単に液体か気体化の判別ができるが、混合物の場合は、気液平衡計算をしないと判別ができない。気液平衡計算は、まだ実装できていないので、ユーザーが与えることにしている。
2. 混合物物性の推算是大きく分けて
 - ① 純粋成分物性を計算し、これを組合わせて出す方法
 - ② 対応状態原理によるもの

①は気体の粘度、熱伝導度、拡散係数などにたいして比較的 success している。
STEPでは、粘度、2成分系拡散係数を除き、暫定的に②のみを採用している。

3. 擬臨界定数を求めるための混合則と相互係数 k_{ij}
混合則は数多くあるが、STEPでは6種を採用している。数少ない検討では常用モル平均がシンプルで且つ精度が高いようである。
 K_{ij} については、Chueh-Prausnitzのセット、Hiza-Duncanの方法、Reed-Hudson-Mccoubreyの方法、Nishimi-Sekiguchiの方法などがあるが、どれがよいかは未確認。

STEPの精度,他の推算法との比較 密度

(1) 標準沸点における液体n-プロパノールのモル容積

Schroeder * 原子団寄与法	81.4 mL/mol (-0.7%)
Le Bas(同上) 原子団寄与法	84.0 mL/mol (+2.4%)
Chueh-Prausnitz	75.6 mL/mol (-7.8%)
Gunn-Yamada	83.9 mL/mol (+2.3%)
STEP	83.7 mL/mol (+2.0%)
実測値 * *	82.0 mL/mol

(2) イソブタン 410K,3.04 MPa における気体の密度

PRRK式;Peng,Robinson:I.E.C.Fundamental 15,59(1976)	86.3 kg/m ³ (+1.5%)
一般化Z線図;Reid,Prausnitz,Sherwood(1977)	83.6 kg/m ³ (-1.6%)
一般化圧縮計数表;Lee,Kesler:AIChEJ,21,510(1975)	83.5 kg/m ³ (-1.8%)
SRK式 Soave;Chem.Eng.Sci.;27,1197(1972)	82.9 kg/m ³ (-2.5%)
STEP	84.6 kg/m ³ (-0.5%)
実測値 * * *	85.0 kg/m ³ , Z=0.610

* (The properties of Gases and Liquids,1966)

* * (大江修造「物性推算法」 p52-p55)

* * * (大江修造「物性推算法」 p49-p52)

STEPの精度,他の推算法との比較 (続き) 比熱

物質	温度	圧力	状態	比熱			誤差		他法
				実測値	STEP	他法	STEP	他法	
				J/molK	J/molK	J/molK	%	%	
エタノール	298	0	気体	65.48	65.72	65.63	0.4	0.2	1)
エタノール	298	0	気体	65.48	65.72	67.32	0.4	2.8	2)
エタノール	500	0	気体	100.86	96.8	102.24	-4.0	1.4	3)
プロパン	440	30.4	気体	133.14	143.25	103.29	7.6	-22.4	3)
プロパン	440	30.4	気体	133.14	143.25	118.44	7.6	-11.0	4)
エタノール	293.15	0.1013	液体	110.7	142.47	110.11	28.7	-0.5	5)
イソプレン*	293.15	0.1013	液体	149.7	148.28	117.65	-0.9	-21.4	5)
1-ブテン	293.15	0.1013	液体	127.99	126.18	120.83	-1.4	-5.6	5)
プロパン	248.15	0.203	飽和液体	101.32	103.38	104.25	2.0	2.9	6)
プロパン	323.15	1.706	飽和液体	130.88	138.07	144.15	5.5	10.1	4)

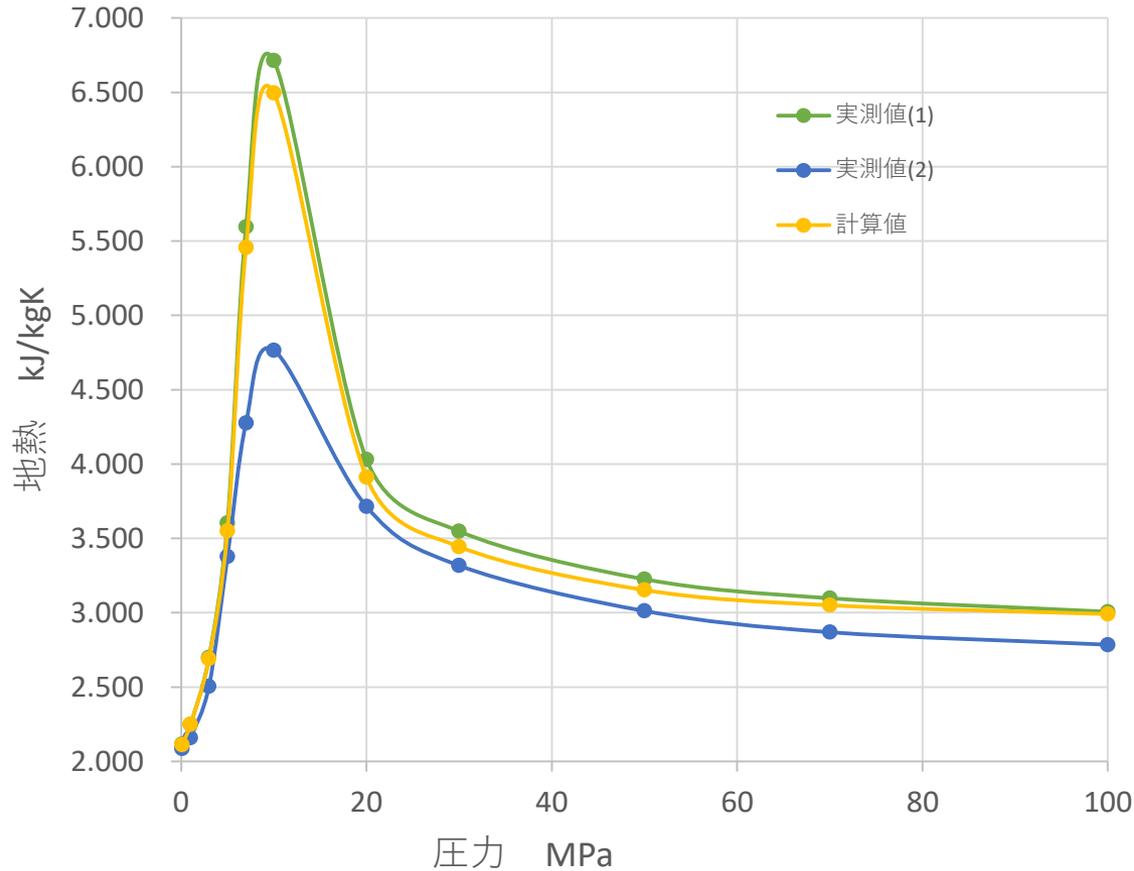
註* Messerly, Toddら(NIST), 298.15 K の値151.08を293.15に補正。

大江修造 P 212では比熱を111.4 J/molKとしているが、これは明らかにおかしい。

- 1) 実験式
- 2) Benson, "Thermochemical Kinetics"(1968)
- 3) Rihani, Doraiswamy, Ind. Eng. Chem. 4, 17(1965)
- 4) Bondi, Rowlinson, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 443(1966)
- 5) Chueh-Swanson, Chem. Eng. Prog., 69, 7, 83(1973)
- 6) Missenard, Chem. Rev., 260, 5521(1965)

メタン気体比熱

メタン比熱
220 K

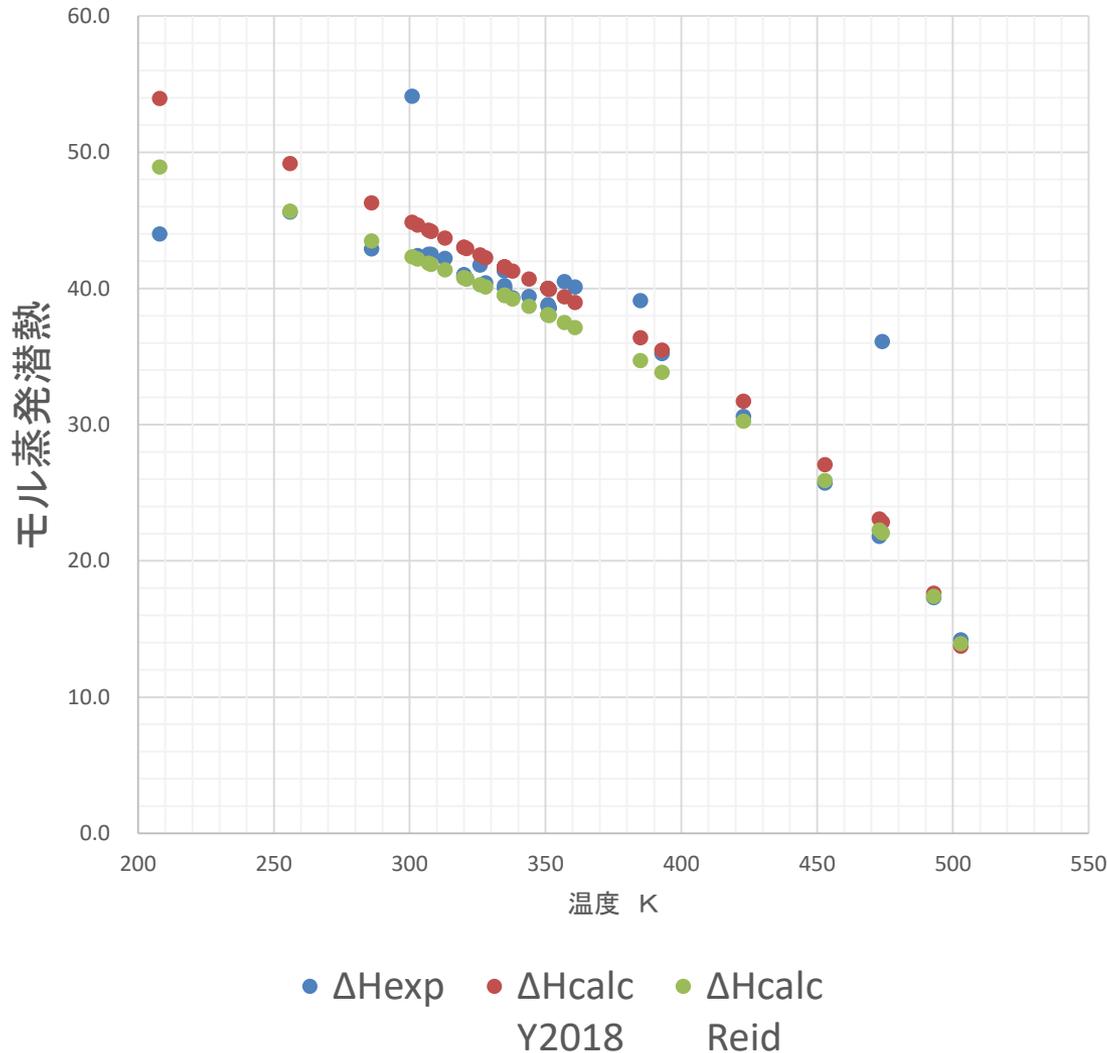


実測値 (1) N I S T

実測値 (2) 大江修造 p 1 9 6 図より読み取り

計算値 STEP V1.0

エタノール蒸発潜熱



エタノールの液比熱が大きく出たのは、蒸発潜熱の温度勾配が大きすぎたためである。

左図は蒸発潜熱と温度の関係を見たものであるが、実測値のカーブは計算値よりも、下にあると見られる。

Data: NIST

Reid: Reidの一般化相関式

The properties of Gases and Liquids(1977)

Y2018: NIST一般化相関式

アルゴン、窒素、プロパン、n-ヘキサン、n-デカン、二酸化炭素、トルエン、R245faを用いてカーブフィッティング。

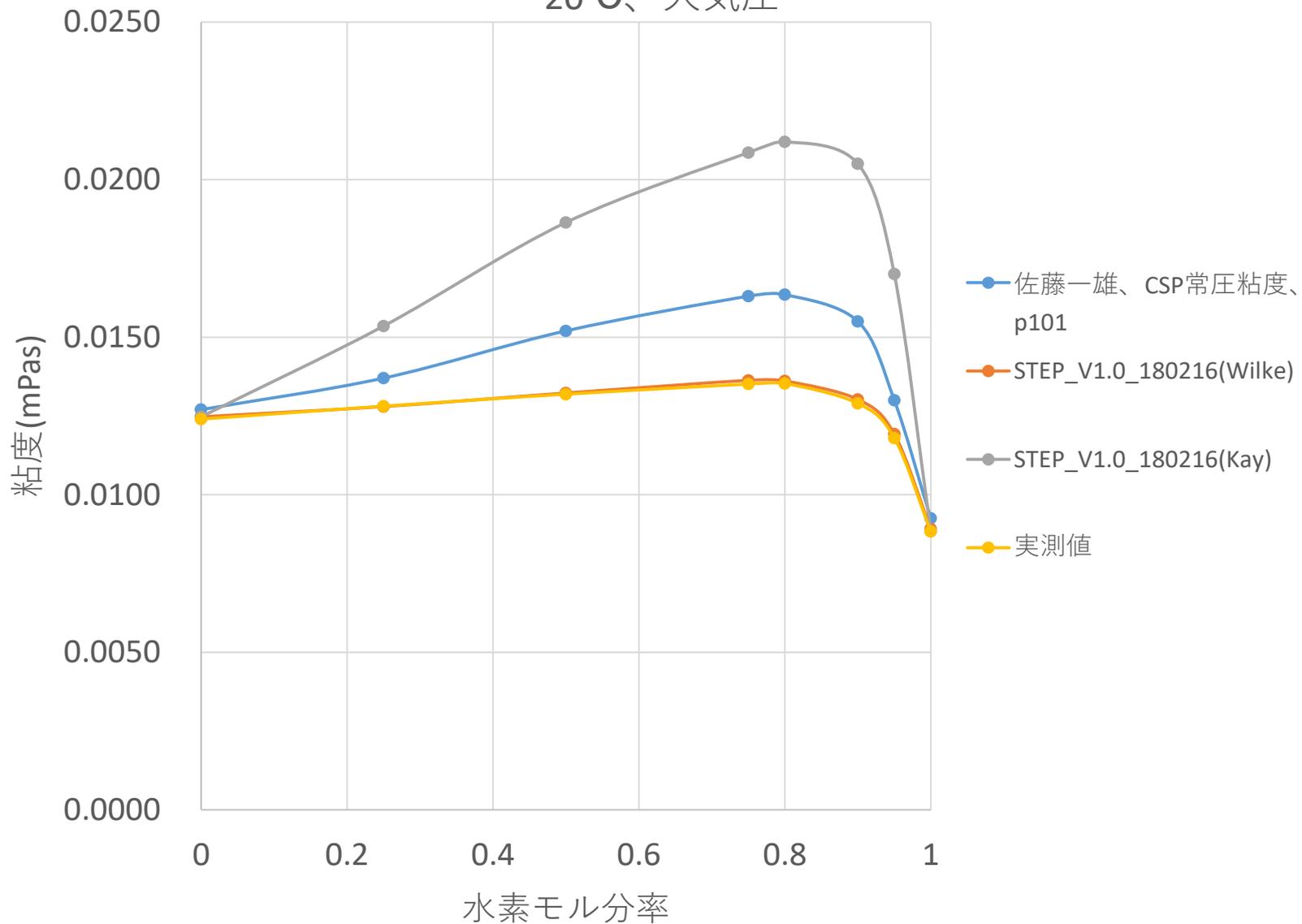
平均誤差0.5%。

非極性流体についての精度はあるが、非極性については誤差が大きい。今のところ、精度アップの目処はない。

混合物粘度

水素-Freon12混合物の粘度

20°C、大気圧



多成分系の粘度

	CO2	O2	CO	H2	CH4	N2	C2H6	実測値	佐藤p99	STEP	佐藤p99	STEP
	mol%							$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$			%	
組成1	6.2	10.7				83.1		17.93	17.81	17.57	-0.7	-2.0
組成2	10.4		28.5	1.6		59.5		17.38	17.29	17.10	-0.5	-1.6
組成3	10.6		29.8	3.9	0.3	55.4		17.43	17.24	17.06	-1.1	-2.1
組成4	2.5	0.8	14.9	53	18.1	9.1	1.6	13.55	14.27	14.28	5.3	5.4
組成5	2.2	1	4	52.3	29.9	9.4	1.2	13.07	13.07	13.10	0.0	0.2
組成6	4.8	0.3	26.4	17.2	2.6	43.2	0.5	17.14	17.14	16.96	0.0	-1.1
組成7	3.5	0.3	27.2	14.4	3.7	50	0.8	17.12	17.11	17.38	-0.1	1.5

佐藤とSTEP V1.0_180227では方法は同じ。

純成分の粘度について、佐藤は実験値を用いているが、STEPは推算値を用いている。佐藤と同じ実験値を用いれば、当然のことながらSTEPも佐藤と同じ結果を得る。

2 成分系の拡散係数

水素－炭酸ガスの295K(21.85°C),0.1MPaの拡散係数を求めよ。

- | | |
|-----------------------|--|
| 1) Chapman-Enskog 式 * | $D_{12}=6.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| 2) STEP | $D_{12}=6.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| 3) 実測値 | $D_{12}=6.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

* 化学工学便覧第7版p80例題1.19

これからの課題

1. 極性物質での精度向上

極性物質については様々な試みがあるが、知る限りではあまり成功しているとは言いがたい。

1.1 蒸気圧

偏心係数が蒸気圧に基づいているので、極性物質でもほぼ満足できる精度

1.2 潜熱

Reidの相関を最近のデータをもちいて修正しているが、極性物質では、特に低温において精度が落ちる。

1.3 密度

非極性に比べれば、精度は落ちるが、実用上の精度（数%以内）はある。液体でも沸点液密度、もしくは参照できる液密度があれば、実用上の精度はある。

1.4 比熱

特に低温において誤差が大きい。比熱比誤差も数十%になる。

これは主として蒸発潜熱の誤差によるものと思われる。極性物質の潜熱相関の精度を上げれば、かなり解決するのではないか。

1.5 その他の物性

精度は未確認。

2. 液体粘度

対応状態原理に基づく相関式があるが、密度ベースのもの精度は十分ではない。圧力ベースでの相関図の方が精度が高そうであるが、一般式になっていない。

方針：飽和液粘度の対応状態原理一般式を求める。臨界粘度の推算方法を作る。

3. 比熱

BWR 4 4 の解析式がまだ上手くっていない。

4. 混合物系

混合物系はまだ手をつけたばかりであるが、少なくとも以下の問題がある。

4.1 密度

水の密度は対応状態原理に従わないので、水を含む系は誤差が大きい。
水の対応状態原理パラメータが必要。

4.2 気体拡散係数

理論式や多くの推算式に依れば

$$D_{12} = D_{21}$$

であるが、化工便覧第7版p75ではn-C8 とn-C10の混合物系で相違が50%程度ある。

非対称理論式が必要である。

参考、物性推算式

1) 蒸気圧 (対応状態原理式)

$$Tr = t/T_c$$

$$tr > 0.96$$

$$Pv0 = 5.2259 - 7.8743 / tr + 2.6484 / tr^2$$

$$Pv1 = 7.8173 - 13.034 / tr + 5.2167 / tr^2 \quad '2017/7/31$$

$$tr \leq 0.96 \text{ And } tr > 0.6$$

$$Pv0 = 3.348 - 4.88855 / tr + 2.27702 / tr^2 - 0.85327 / tr^3 + 0.11484 / tr^4$$

$$Pv1 = 13.3289 - 36.83577 / tr + 39.50781 / tr^2 - 19.46034 / tr^3 + 3.45623 / tr^4$$

$$tr \leq 0.6 \text{ Then}$$

$$Pv0 = 3.33543 - 5.030041 / tr + 2.659517 / tr^2 - 1.198272 / tr^3 + 0.2434908 / tr^4 - 0.01521041 / tr^5 - 0.000803556 / tr^6$$

$$Pv1 = -2.208137 + 6.460611 / tr - 5.314044 / tr^2 + 0.7026964 / tr^3 + 0.3969751 / tr^4 - 0.1776734 / tr^5 + 0.02073657 / tr^6$$

$$Pv2 = 0.61 - 2.477 / tr + 1.652 / tr^2 - 0.1592 / tr^3$$

$$\log_pvapr = Pv0 + \omega * Pv1 + kai * Pv2$$

$$pvapr = 10^{\log_pvapr}$$

$$Pvap = pvapr * Pc \quad Pa \text{ 単位}$$

Tr ≥ 0.6 derived from Pitzer's table, Pitzer et al, J. Am. Chem. Soc., 77, 3433 (1955)

Tr < 0.6 Ph.D thesis Yamada Tomoyoshi (1972)

2) 蒸発潜熱 (対応状態原理式,修正Reid式,this work,
Reid式,Reid" The properties of Gases and Liquids",1972)

$$Tr1 = (1 - Tr) ^ (1 / 3)$$

$$Hvapb0 = 4.5591 * tr1 + 6.2095 * tr1 ^ 2 - 1.88547 * tr1 ^ 3 - 4.002 * tr1 ^ 4 + 1.0924 * tr1 ^ 5$$

$$Hvapb1 = 15.6692 * tr1 - 77.5199 * tr1 ^ 2 + 262.635 * tr1 ^ 3 - 362.9875 * tr1 ^ 4 + 184.4083 * tr1 ^ 5$$

$$Hvapb2 = 0.71 * tr1 + 4.38 * tr1 ^ 3 - 5.66 * tr1 ^ 4$$

$$Hvrr = R * Tc * (Hvapb0 + \omega * Hvapb1 + \omega ^ 2 * Hvapb2) \quad \text{'J/mol}$$

3) 飽和液密度 (修正GY式、this work,
Gunn-Yamada式 AIChEJ17,134(1971)

$$tr < 0.85$$

$$Vr0 = 0.36793 - 0.61616 * tr + 2.39013 * tr ^ 2 - 3.20869 * tr ^ 3 + 1.70128 * tr ^ 4$$

$$0.85 < tr < 1 \text{ Then}$$

$$Vr0 = 1 + 1.3 * (1 - tr) ^ 0.5 * \text{Log}(1 - tr) / 2.30258 - 0.508791 * (1 - tr) - 0.91534 * (1 - tr) ^ 2$$

$$Vr1 = 0.29607 - 0.09045 * tr - 0.04842 * tr ^ 2$$

$$Vr = Vr0 * (1 - \omega * Vr1)$$

$$V_{sat} = Vr * V_{sc}$$

V_{sc} スケーリングヴォリューム

$Tr=0.6$ の飽和液容積から推定した臨界容積

4) ガス密度 (一般化BWR44、対応状態原理式、 AIChEJ 12,286(1973))

$$z = 1 + BZ / V_r + CZ / V_r^2 + DZ / V_r^3 + EZ / V_r^4 + FZ / V_r^5 \\ + CT / V_r^2 * (1 + c4 / V_r^2) * \text{Exp}(-c4 / V_r^2) \\ + ET / V_r^4 * (1 + e2 / V_r^4) * \text{Exp}(-e2 / V_r^4)$$

$$BZ = b_0 + b_1 / tr + b_2 / tr^2 + b_3 / tr^3$$

$$CZ = c_0 + c_1 / tr + C_2 / tr^2$$

$$CT = C_3 / tr^3$$

$$DZ = d_0 + d_1 / tr$$

$$EZ = e_0$$

$$ET = e_1 / tr$$

$$FZ = f_0 + f_1 / tr$$

$$b_0 = 0.433757 - 3.246378 * \omega$$

$$b_1 = -0.862937 + 9.93963 * \omega$$

$$b_2 = -0.75653 - 8.293955 * \omega$$

$$b_3 = 0.027745 + 0.917885 * \omega$$

$$c_0 = 0.094959 + 8.236604 * \omega - 21.01666 * \omega^2$$

$$c_1 = 0.109501 - 12.09453 * \omega + 31.41759 * \omega^2$$

$$C_2 = -0.122534 + 2.06914 * \omega - 4.935475 * \omega^2$$

$$C_3 = 0.382121 + 3.329449 * \omega - 6.299471 * \omega^2$$

$$c_4 = 0.602403 + 0.479766 * \omega - 2.358322 * \omega^2$$

$$\begin{aligned}
d0 &= 0.043682 - 5.572401 * \omega + 14.26196 * \omega^2 \\
d1 &= -0.056852 + 2.79347 * \omega - 9.629091 * \omega^2 \\
e0 &= 0.010344 + 2.942841 * \omega - 6.694306 * \omega^2 \\
e1 &= 0.004545 - 0.024887 * \omega + 0.189641 * \omega^2 \\
e2 &= 1.200401 + 3.744705 * \omega + 5.568792 * \omega^2 \\
f0 &= 0.002304 - 0.764692 * \omega + 1.742159 * \omega^2 \\
f1 &= 0.029587 + 0.182171 * \omega - 0.261855 * \omega^2
\end{aligned}$$

5) 圧力下の液密度 (一般化wada式、対応状態原理式, Ph.D thesis Yamada Tomoyoshi (1972))

$$V_r = v_s * (1 + n_p * \beta * (P_{rsc} - 1))^{-1 / n_p}$$

$$P_{rsc} = P * V_{sc} / (RT)$$

$$n_p = 9$$

$$\begin{aligned}
V_{s0} &= 0.269524 + 0.265493 * tr - 0.662365 * tr^2 + 1.547705 * tr^3 - 1.547664 * tr^4 \\
&\quad + 0.637264 * tr^5
\end{aligned}$$

$$V_{s1} = -0.004024 - 0.560756 * tr + 1.63411 * tr^2 - 2.054796 * tr^3 + 0.970545 * tr^4$$

$$v_s = V_{s0} + \omega * V_{s1}$$

$$\beta_0 = -5.22211 + 0.66822 * \text{Exp}(1.5 * tr) + 0.01806 * \text{Exp}(3 * tr)$$

$$\beta_1 = -5.68356 + 1.96859 * \text{Exp}(1.5 * tr) - 0.16347 * \text{Exp}(3 * tr)$$

$$\beta = \text{Exp}(\beta_0 + \omega * \beta_1)$$

$$V = V_r * V_{sc}$$

6) 粘度

Sigmaがあるとき

$$\text{vis_scaling} = 2.6693 * 10^{(-3)} * (\text{mol_no} * \text{Tc})^{0.5} / \text{sigma}^2 / 0.6588 / 1000$$

Sigmaがないとき

$$\text{vis_scaling} = 7.592 * \text{mol_no}^{(1/2)} * (\text{Pc} / (0.1013 * 10^6))^{(2/3)} / \text{Tc}^{(1/6)} / 10^7$$

$$\text{tn} = \text{t} / \text{Thirsch}$$

$$\text{rad} = (18.0323 * \text{tn}^{(-0.7683)} - 7.2731) * 3.141592 / 180$$

$$\begin{aligned} \text{omegaLJ} = & 1.16145 / \text{tn}^{0.14874} + 0.52487 / \text{Exp}(0.7732 * \text{tn}) \\ & + 2.16178 / \text{Exp}(2.43787 * \text{tn}) - 6.435 * 10^{(-4)} * \text{tn}^{0.14874} * \text{Sin}(\text{rad}) \end{aligned}$$

$$\text{myuhr} = 0.1313 * \text{myuh} / (\text{Tc} * \text{Vsc})^{0.5}$$

$$\text{Fc} = 1 - 0.2756 * \text{omega} + 0.059035 * \text{myuhr}^4 + \text{kappa}$$

$$\text{visr_star} = 0.6588 * \text{tr}^{0.5} / \text{omegaLJ} * \text{Fc}$$

dr0:大気圧密度 $\text{visdepart0} = 0.1522 * \text{dr0} + 0.267 * \text{dr0}^2 + 0.1196 * \text{dr0}^3$

dr <= 0.782 $\text{visdepart} = 0.1522 * \text{dr} + 0.267 * \text{dr}^2 + 0.1196 * \text{dr}^3$

dr > 0.782 $\text{visdepart} = (0.1837 + 1.888 * \text{dr} - 2.5733 * \text{dr}^2 + 1.9369 * \text{dr}^3 - 0.6735 * \text{dr}^4 + 0.0894 * \text{dr}^5) / 4$

$$\text{visr} = \text{visr_star} + (\text{visdepart} - \text{visdepart0})$$

$$\text{viscosity} = \text{vis_scaling} * \text{visr}$$

単位 Pa · s

Chapman-Enskog

Neufeld, et al, J.Chem.Phy.57,1100(1972)

7) 熱伝導度

気体 修正Eucken式

$$\lambda_{0} = \text{vis} * C_{pg} / \text{mol} * (7.088 * \gamma - 1.6872) / 4 / \gamma$$
$$\gamma = C_{pg} / C_{pl}$$

densityr < 0.5

$$\lambda_{\text{dag}} = \lambda_{0}$$

$$+ (4.1868 / 0.01) * 14 \# * 10^{-8} * (\text{Exp}(0.535 * \text{densityr}) - 1) / \gamma_{\text{L}} / z_c^5$$

densityr >= 0.5, densityr < 2

$$\lambda_{\text{dag}} = \lambda_{0}$$

$$+ (4.1868 / 0.01) * 13.1 * 10^{-8} * (\text{Exp}(0.67 * \text{densityr}) - 1.092) / \gamma_{\text{L}} / z_c^5$$

densityr >= 2, densityr < 2.8 Then

$$\lambda_{\text{dag}} = \lambda_{0}$$

$$+ (4.1868 / 0.01) * 2.976 * 10^{-8} * (\text{Exp}(1.155 * \text{densityr}) + 2.016) / \gamma_{\text{L}} / z_c^5$$

液体

Mohanty: $\lambda_{0} = 1.1 / \text{mol_no}^{0.5}$

Sheffy-Johnson: $\lambda_{0} = 1.949 * (1 - 0.00126 * (t - t_m)) / t_m^{0.216} / \text{mol_no}^{0.3}$

Kingra:

$$\lambda_{0} = 418.68 * (88 - 4.94 * KH) * 10^{-3} / \Delta S * (0.55 / t_r) * C_{plM} * \text{densM}^{(4/3)}$$

$$\Delta S = H_{\text{vapM}} / t_b + R / 4.1868 * \text{Log}(273 / t_b)$$

$$H_{\text{vapM}} = H_{\text{vap}} / 4.1868$$

$$C_{plM} = C_{pl} / 4.1868$$

tb:沸点

KH:Kingraによる物質グループ毎の値

圧力補正：省略

8) 拡散係数

気体 Chapman-Enskog

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$$

$$\text{thir}_{12} = (\text{Thir}_1 * \text{Thir}_2) ^ 0.5$$

$$t_n = t / \text{thir}_{12}$$

$$\begin{aligned} \omega_{LJD} = & 1.06036 / t_n ^ 0.1561 + 0.193 / \text{Exp}(0.47635 * t_n) \\ & + 1.03587 / \text{Exp}(1.52996 * t_n) + 1.76474 / \text{Exp}(3.89411 * t_n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{diff_cm2s} = & 0.1883 * (t ^ 3 * (\text{Mol_no1} + \text{Mol_no2}) / (\text{Mol_no1} * \text{Mol_no2})) ^ 0.5 \\ & / (p_0 / 1000) / \omega_{LJD} / \sigma_{12} ^ 2 \end{aligned}$$

$$\text{diff}_0 = 100 ^ (-2) * \text{diff_cm2s}$$

$$\text{diffusivity} = (\text{diff}_0 * (1 + 0.053432 * \text{densr} - 0.030182 * \text{densr} ^ 2 - 0.029725 * \text{densr} ^ 3))$$

液体

$$\text{diffcm2s} = 0.000000074 * (\text{kappa} * \text{Mol}_2) ^ 0.5 * t / (\text{vismP}_2 * \text{V1cm}_3 ^ 0.6)$$

$$\text{vismP}_2 = 1000 * \text{viscosity}_2$$

$$\text{V1cm}_3 = 10 ^ 6 * \text{Vsat}_1$$

$$\text{diffusivity} = 100 ^ (-2) * \text{diffcm2s}$$

Kappa:極性物質補正:僅かな物質についてのみ与えられている。

圧力補正 not installed

混合物の気体粘度

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \eta_i}{\sum_{i=1}^n y_i \phi_{ij}}$$
$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

混合物の気体拡散係数

$$D_{1m} = \frac{1 - y_1}{\sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{1j}}}$$