

# 状態方程式があればどんな熱力学物性でも計算できる ～純物質、混合物の平衡物性～

法政大学名誉教授

西海 英雄

## 1. 西海・吾郷著，分離技術シリーズ 25 「計算熱力学」案内

第Ⅰ部 第1章～第6章. 熱力学の中心となる熱力学変数  $P, V, T, U, T, C_V, C_P, S, A, G$  の紹介.

第Ⅱ部 熱力学の展開：第7, 8章状態方程式の紹介. 第9章 熱力学物性計算法, 第10章 純物質相平衡計算, 第11章 混合物相平衡計算,

第Ⅲ部 熱力学の応用：第12章溶液論, 第13章反応平衡, 第14章サイクルと断熱変化, 第15章 臨界点と相の安定性

★本演習では第11章について演習を行い、相図を理解することを目的とする.

【お願い】正誤表が、分離技術会ホームページ (<http://www.sspej.gr.jp>) 一販売図書— 分離技術シリーズ 25—あるいは、<http://platform.nishilab.jp/>—計算熱力学—正誤表—にありますので修正願います.

## 2. 状態方程式 (計算熱力学 第7, 8章) と適用可能物質

熱力学は、 $PVT$ 関係が与えられれば全ての熱力学物性は求められることを示している (p.40 参照. 以下のページ数, 章番号は特に記したものを除く).  $PVT$ 関係は、数学的には状態方程式  $P = f(V, T, \mathbf{x})$  と表される. ここで  $\mathbf{x}$  は混合物の各成分のモル分率を表す.

(1) 純物質に対する状態方程式 (以下 EOS と表すことあり)としては、van der Waals EOS  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  から導かれる対応状態原理が広く用いられる (p.44). その結果, 例えば現在最も広く用いられている Peng-Robinson EOS では  $b = \frac{RT_c}{P_c}$  と EOS 定数が臨界定数(と蒸気圧から求められる偏心係数  $\omega$ )を用いて表される (p.51). ただし, これは原則的には無極性物質から成る系に適用される.

(2) 混合物に対しては、純物質で得られた数学的形を借り、定数を組成関数として表した混合則を用いる. 統計力学から得られる混合物の第2ビリアル係数との対応で導入される異種分子間相互作用パラメータ ( $m_{ij}$ , あるいは  $\delta_{ij}$  などと書かれる) が用いられる. 本書ではビリアル係数型 EOS の一般化 BWR 状態方程式の  $m_{ij}$  をファミリーごとに臨界容積比  $V_{ci}/V_{cj}$  の関数として表した相関式 (p.72 図 8.8) を用いて混合物々性を計算した. ただし, これは原則的には無極性物質から成る系に適用される.

したがって、本書の適用可能物質は、無極性物質および無極性物質から成る混合物を主とする. 拡張機能として、極性物質 (純物質) 物性計算と極性物質を含む一部の混合物々性推算が可能である.

### 3. N\_System による諸物性の推算

#### 3.1 インストール (p.237 A1)

①計算システム (ここでは N\_System と呼んでいる) と②EOS\_CD の2つのフォルダーを C:ドライブ直下にコピーする(A1.1).

(1) EOS\_CD 中のファイル”計算熱力学メニュー.xlsx”を右クリックして選択し、デスクトップにショートカットとしてドラッグする (A1.2).

(2) 同様に N\_System フォルダの”kekka”フォルダを右クリックして選択し、デスクトップにショートカットとしてドラッグする (A1.5).

[図 1 参照]

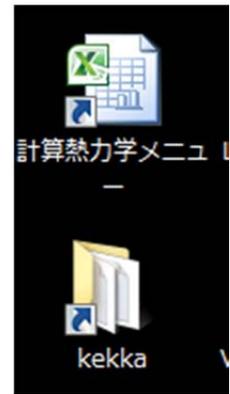


図 1 デスクトップ

#### 3.2 操作

“計算熱力学メニューアイコン”のショートカットをダブルクリックすると画面上部に N\_System メニューが表示され、画面下部に補足・回答が示される [図 2 参照].

N\_System の左側のグリーン部分は BWR EOS, 右2つのブルー部分は Peng-Robinson EOS による計算を示す. bpred は, BWR EOS (b) による推算, 一方 prcomp は, Peng-Robinson EOS (pr) による推算値と実験値との比較 comparison を意味する. pred と comp が主たるソフトである. いずれもクリックすると起動する. 本演習では, bpred および bcomp の2ソフトを用いる.

	A	B	C
1	物性計算ソフト N_System		N_System 使用例
2	BWR推算(bpred)		PR推算(prpred)
3	BWRデータ比較(bcomp)		PRデータ比較(prcomp)
4	BWR熱媒体(bcomp)		
5			ビリアル係数比較(vir3eos)
6			PVTからビリアル係数(calB)
7			
8			
9			リンクが切れているときは直接、フォルダEOS_CD中のファイルを探してください
10			
11	補 足 ・ 解 答		
12		章 節	参照箇所
13		1.2	<a href="#">【解1.2-1】図1.4 臨界点画像</a>
14		1.2	<a href="#">【補1.2-2】分子シミュレーションによるゆらぎ</a>
15		1.2	<a href="#">【図1.3】CO2のPV図</a>
16			
17		2.1	<a href="#">【補2.1-1】気体の分子運動論</a>
18			
19		3.2	<a href="#">【解3.2-2】エンタルピー計算(セルに名称を付ける)</a>
20		3.2	<a href="#">【解3.2-4】気体の混合温度計算(EXCEL:ゴールシーク)</a>
21		3.3	<a href="#">【解3.3-1】Mayerの関係式の導出</a>
22		3.4	<a href="#">【補図3.2】PH図</a>
23		3.4	<a href="#">【補図3.3】TH図</a>
24			

図 2 N\_System メニューと補足・解答画面

【演習 1】bpred の使用例 (2 成分系気液平衡) を p.238-9 (図 A1.3) に示した. この通り入力せよ.  
なお, nn で 1 と入力すると純物質の物性が計算できる. fort7.txt 参照.

【演習 2】 bcomp の使用例を p.239-240 (図 A1.4) に示した. この通り入力せよ.

### 3.3 何を入力するのか. —自由度—

例えば,  $z = f(x, y)$  では,  $x, y$  は独立変数,  $z$  は従属変数と呼ばれる.  $x, y$  は自由に定め得るので熱力学では, 独立変数の数を自由度 = 2 (2 変数関数) と呼ぶ.

(1) 相律 (bcomp, prcomp)

p.129 に導出を示したが, 結果,

$$\text{自由度 } F = \text{成分数 } N + 2 - \text{相数 } M$$

上式中 2 は  $T, P$  の自由度である.

したがって, 2 成分系気液平衡では, 自由度 =  $2+2-2=2$  となる. 選ぶ変数は任意であるが, 実際上  $T, P$  が最も扱いやすい. 【演習 2】 の bcomp に戻って見ると, 実験データ番号 35 を与えるということは, まず対象となる系, 単位,  $T, P, x, y$  実験データを与える. 次に相律に従い  $T, P$  を一定とする計算 (フラッシュ計算) を行えば計算できるはずであり, 画面にはその結果の数値が表示され, さらにはグラフ (character プロットであるが) を含めて kekka フォルダー中の fort7.txt に描かれる (p.243 図 A1-8). 同様に  $T, x$  (液組成) を固定した計算もできる.

(2) 相平衡計算における原料モル比  $z_i$  (相割合) を与えたときの独立変数の数 (bpred, prpred)

てこの原理として p.138 【問 11.5-1】 に示したが, 相平衡計算では原料モル比  $z_i$  を変えることにより相モル比 ( $\theta = V/FV$ : 気相モル数,  $F$ : 原料モル数) を変化させることができる. 露点 ( $\theta = 1$ )・沸点 ( $\theta = 0$ ) を両極端として相平衡が示される. この時, 独立変数の数は, (1) の自由度に 1 を加えたものになる. が【演習 1】 では原料モル組成  $z_i$  を与え, さらにフラッシュ計算 (1234 の下の 1 に位置が 1 のとき) で  $T, P$  を与えると各相における組成  $x_i, y_i$ ,  $K$  値, 圧縮係数, 密度, 相モル比などが計算される.

### 3.4 系を指定すると何がわかるのか

系は, 物質コード番号によって特定される. 混合物の場合は複数の並びによって特定される.

【演習 3】 (i) 物質コード番号の検索 (p.246)

(ii) 物質の物性検索: p.247 のように物質コードリストからファミリーを選び, どのような物性が対応しているか調べよ.

### 3.5 bpred 主メニューの機能

【演習 4】 bpred を起動し, p.250 下の主メニューを表示させ, 第一桁目 (1 の下) に 8 を入力し, 1234 が各々どのような機能に対応しているか確認せよ.

【解】 (図 3 参照) 1234 の下の対応する欄に数字を入れるシステムになっている. 重要なのは 1 の下の数字で計算タイプを指定する.

1, 2 は気液平衡計算で, 1 がフラッシュ ( $T, P$  指定), 2 が露点・沸点計算

3, 4 は液液平衡計算, 5, 6 が気液液三相平衡計算 (プログラムは走るが, 実例などの検討が不十分),

7 は 4 との組み合わせで気・液均相, ビリアル係数,  $\Delta G$ , 臨界点, Envelope の計算となる.

```

1234...T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
8
      "1"="2"="3"="4"=0 のときは前計算の値採用
"1"(計算のタイプ) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
y
1:気液平衡(原料,T,Pを与えるフラッシュ計算)
2:気液平衡(原料,T,V/Fを与える露点・沸点計算)
3:液液平衡(原料,T,Pを与えるフラッシュ計算)
4:液液平衡(原料,T,V/Fを与える計算)
5:気液液平衡(原料,T,Pを与えるフラッシュ計算)
6:気液液平衡(原料,T,v/(v+12)を与える)
7:均相計算 or 第2ビリアル係数 or 臨界点 ("4"参照)
9:計算終了
"2"(計算, mi j, 原料の変更) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
n
"3"(K-値初期値の設定) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
n
"4"(露点・沸点計算、均相計算のタイプ) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
y
      ----- 露点計算切り返し計算モード -----
0:通常露点計算      1:逆行凝縮露点計算
      ----- 均相計算・臨界点計算 -----
2:気相      3:液相
4:ビリアル係数      "pexp"=vapor mi j(1,2) (0.=相関値)
                    "v"=2成分系の原料組成 z(1) (0.=前原料組成)
5:2成分系Δg (VLEチェック)
6:混合物臨界点
8:等組成VLE曲線Envelope
9:終了
      "texp","pexp","v"      見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
c

```

図3 bpred 主メニュー

#### 4. 気液平衡相図の理解

【演習5】 bcomp による高圧気液平衡相図 (実験データとの比較)

(i) 以下のサンプル集を参考に CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 系の実験データを表示し、最初のデータについて bcomp により 0°Cにおける CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 系気液平衡のフラッシュ計算を行え(p.239 参照).

(実験データベースの扱い方) N\_System の使用マニュアルは用意されていないが、サンプル集が用意されている. 図2の右上”N\_system 使用例”をクリックすると図3が表示される. さらに, ”bcomp”をクリックすると図4が表示される. 画面の C3.2.1 を含む部分をクリックすると★(2)として図5が表示される.

(ii) 検索時, 先頭のデータを選び, 計算を行い, 0°Cにおける結果を図11.2と比べよ.

B3		PRデータ比較(prcomp)
	A	B
1	N_System 使用例 (該当ソフトをクリックしてください)	リンクが切れているときは直接、フォルダのファイルを探してください
2	BWR推算(bpred)	PR推算(prpred)
3	BWRデータ比較(bcomp)	PRデータ比較(prcomp)
4	BWR熱媒体(bcop)	
5		ビリアル係数比較(vir3eos)
6	注意: 研究室の資料を使っているので表示等異なることがあります	PVTからビリアル係数(calB)
7	注意: BWR状態式の混合物物性推算時に計算値が使用例での表示と多少異なることがあります。これはmijの相関式が変更になったからで間違いではありません	
8		

図 3. サンプル集大目次. 図 2 の N\_System 使用例をクリックすると得られる.

A1		A
1		
2		
3		C1.1 物質コード 番号を知る
4		C1.2 成分の基本物性値を知る
5		C1.3 BWR状態方程式の異種分子間相互作用パラメータの値を知る
6		C1.3.1 BWR状態方程式の異種分子間相互作用パラメータmijの値を知る
7		C1.3.2 mijが温度、組成依存性を持つ系の一覧
8		
9		C3.1 純物質実験値
10		C3.1.1 純物質実験値データベースの検索・表示
11		C3.1.2 純物質実験値の入力
12		C3.1.3 純物質物性データベース
13		C3.1.4 純物質データベース pure.dat の構成
14		
15		C3.2 混合物実験値
16		C3.2.1 混合物実験値データベースの検索・表示
17		C3.2.2 混合物実験値の入力
18		C3.2.3 混合物物性データベース
19		
20		C4.2.2 BWR-compによる純物質飽和物性の推算値と実験値の比較
21		C4.2.3 基本物性の一時的な変更
22		

図 4 サンプル集目次 (bcomp)

★(2)ある系の物性データセットの検索  
 1:タイトル 2:検索 3:データ表示  
 4:選択データコピー 5:データ入力 0:終了

2 ←系の検索  
 検索成分数 (0:関係無し)  
 2 ←成分数

物質コード番号 (0:ヘルプ)

.....

0 ←物質コード番号を知るシステムに入る

----- code no. reference list -----  
 0:code number select 1:paraffins 2:cycloparaffins  
 3:olefins 4:aromatics 5:other non-polar substances  
 6:quantumn gases 7:alcohols 8:ethers 9:ketones or aldehydes  
 10:organic acids 11:esters 12:nitrogen compounds  
 13:sulfur compounds 14:halides 15:oxides 16:miscellaneous  
 -1:fin

4 ←芳香族炭化水素  
 return:shortened substance name 1:formal name

Enter(return)キーを押す ←物質コード番号と短い物質名で知る  
 \*\*\* code numbers of pure substances \*\*\*

101 benzene	102 toluene	103 o-xylene	104 m-xylene	105 p-xylene
106 e-benzen	107 d*methan	108 tetralin	109 1mnphtln	110 9mantrcn
111 9,10dhpt	112	113		114
115				

951--969 fractioned mixture as a pure component 981--999  
 unregistered substance

物質コード番号 (0:ヘルプ)

.....

136 102

成分数 = 2  
 物質コード番号 = 136 名称 =H2  
 物質コード番号 = 102 名称 =toluene

220 H2-TOLUENE  
 JAMES J. SIMNICK,HERBERT M. SEBASTIAN,HO-MU,AND CHAO 1(91)-1

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を探す

図 5 実験データ検索 (bcomp C3.2.1)

【演習 6】 **bpred** による高圧気液平衡推算 (フラッシュ計算)

- (i) **bpred** により  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{atm}$  における  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$  系気液平衡のフラッシュ計算を行え。  $z_i = \text{任意}(0.5)$ 。使用例 p.238-9 (図 A1.3) を参考にせよ。
- (ii) その結果を p.137 図 11.2 の  $x,y$  組成 (L,V) と比べよ。
- (iii)  $z_i = 0.2$  とするとどうなるか

【演習 7】 **bpred** による高圧気液平衡推算 (露点・沸点計算)

- (i) **bpred** により  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $z_i = 0.5$  における  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$  系露点(D), 沸点(B)圧力、およびモル体積を求めよ。
- (ii) その結果を p.137 図 11.2 の B,D と圧力と比べよ。

【演習 8】 **bpred** による高圧気液平衡 PVT 推算 (露点・沸点圧力)

- (i) **bpred** により  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $z_i = 0.7, 0.9$  における  $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$  系露点(D), 沸点(B)圧力、およびモル体積を求めよ。
- (ii) p.140 図 11.4 の  $Pv$  線図で露点の、沸点の圧力位置 (B,D に対応) を確かめ、なぜ露点—沸点線が水平とならないのか自由度から検討せよ。

【演習 9】 **bpred** による高圧気液平衡 PVT 推算 (露点・沸点圧力)

- (i)  $z_i = 0.5$  における  $30, 40^{\circ}\text{C}$  での露点(D), 沸点(B)圧力を求め、p.143 図 11.10 での原料等組成曲線を理解せよ。
- (ii) さらに、複数の原料組成を変えたときの原料等組成曲線が図 11.7 のようになることを理解せよ。(コメント) p.141 図 11.6 に示したように、低温では両端が蒸気圧で定まる(p.137 図 11.2)。ところが低沸点物質の臨界温度を超えると、高沸点成分の蒸気圧しか決まらない。p.142 図 11.8 の  $Px$  図では臨界点はその温度での最高圧力になる。しかし、図 11.7 の  $PT$  図では頂上とはならない。図 11.10 に見るように臨界点、最高圧力、最高温度が存在する。

【演習 10】 Michelsen 法による Envelope の計算 (**bpred**)

$z_i = 0.4$  における p.230 【問 15.3.4】 を解け。解法として EOS-CD の【解 15.3-4】 にならって計算し、理解せよ。 $z_i = 0.5$  ではどうなるか。

【解説】 一般に臨界点の計算は収束性の問題が厳しく、困難であるが、等原料組成線を順次描くことにより臨界点をも求める計算法を Michelsen は示した。それに伴い、臨界点、最高圧力、最高温度を求めることができる。  $PT$  線では臨界軌跡は包絡線(Envelope)となることが p.231 に記してあるので学んでほしい。