

状態方程式による熱力学物性の推算 ～純物質、混合物の平衡物性計算と原理～

法政大学名誉教授

西海 英雄

2014.3.3. 日本大学工学部

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 $P, V, T, U, H, C_v, C_p, S, A, G$ 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>) —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)

2.1 P V T と熱力学変数の関係

p.90 より

$$U = U^* + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (9.5)$$

p.92 より

$$H = H^* + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + (PV - RT) \quad (9.14)$$

p.93 より

$$S = S^* + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad [T:一定] \quad (9.20)^1$$

上の関係は、P V T 関係 すなわち、状態方程式 $P=f(V, T)$ が与えられたとき右辺の微分、積分を行うことにより熱力学変数 U, H, S が求められることを示している².

◎van der Waals 型状態方程式

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 が有名.

van der Waals (ファン・デア・ワールス) は理想気体の分子が接近してきたとき、引力、斥力が働くため理想気体からずれてくる (偏倚する^{へんい}という) と考え、以下の実在気体の状態方程式を提案した.

(1) 分子には大きさがあり、ある程度以上は入り込めない排除体積 b がある。その分だけ理想気体の空間より小さい。すなわち、

¹ 以下のページ数, 節番号, 式番号は上記書「計算熱力学」によるので混乱しないように.

² 式の導出に興味ある諸君は、第Ⅰ部, 特に p.38 6.2 熱力学の基本式を学ばれたい.

理想気体状態方程式中の V を $V-b$ と置き換える

- (2) 壁に衝突する分子はバルク（本体ガス）中から引力（分子間力）を受け、引き留められるので、測定される圧力は真の圧力よりも小さい。引力の大きさはバルク分子の密度と、壁に衝突する頻度に比例する、すなわち密度の二乗に比例すると van der Waals は考えた。すなわち、真の圧

力は引力補正をして理想気体状態方程式中の P を $P + \frac{a}{V^2}$ と置き換える

したがって、これらの値を理想気体の状態方程式に代入すると、実在気体の状態方程式が次式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (7.1)$$

として得られる。よって、以下の van der Waals 状態式を得る

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (7.2)$$

a, b は物質によって定まる固有な定数で、 a は引力に、 b は斥力に関する量である。上式から導かれる対応状態原理が広く用いられる。

◎van der Waals 一般化状態式と二変数対応状態原理

van der Waals は、臨界温度 T_c での等温線を観察して、臨界点においては次式が成り立つことを見出した。van der Waals 状態式を $P = f(T, V)$ と表すと

1. 状態方程式は臨界点を通る： $P_c = f(T_c, V_c)$ (7.3)

2. 臨界点での接線勾配は 0: $(\partial P / \partial V)_{T_c} = 0$ (7.4)

3. $T = T_c$ の曲線の凹凸が臨界点で入れ替わる（変曲点）: $(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_c} = 0$ (7.5)

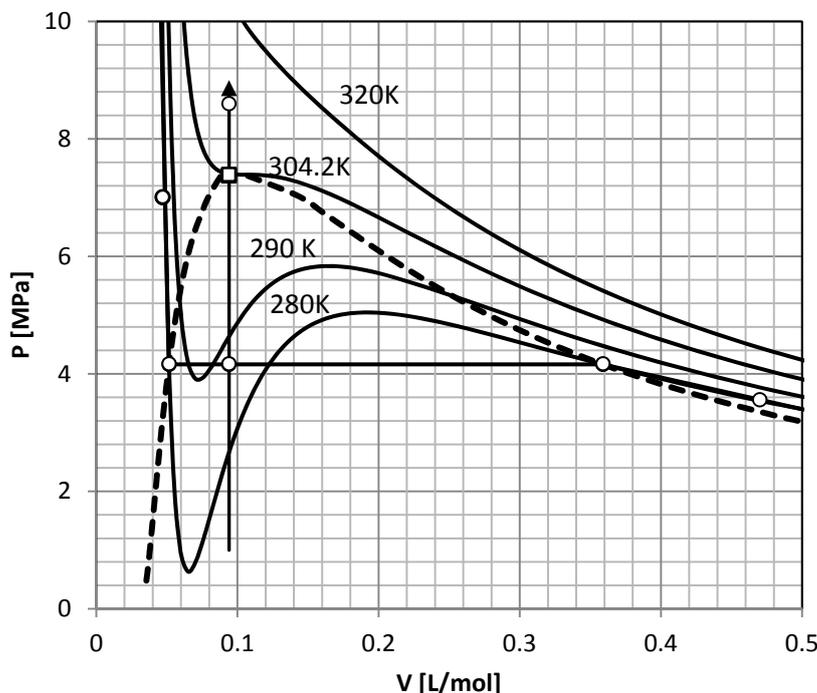


図 1.3 CO₂ の気・液相 PV 図と飽和線（Peng-Robinson 状態式による計算値³）

【問】 van der Waals 一般化状態式の導出

van der Waals 状態方程式に、上記 3 つの臨界点の性質を適用し、次の一般化状態式を導け。

³ 計算・描画の詳細は、【図 1.3(CD)】参照

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (7.6)$$

ただし、添え字 r を付す変数は、 $P_r = P/P_c$, $V_r = V/V_c$, $T_r = T/T_c$ で定義される無次元変数⁴で、内容を明確に表すため**対臨界圧力**等と呼ばれる。

【解】

臨界点における条件(7.3)~(7.5)に van der Waals 状態方程式を適用すると、

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (7.7)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (7.9)$$

未知数を a, b, R の3つとして、(7.7)~(7.9)を解くと、次式を得る。(導出せよ)

$$V_c = 3b \quad (7.10)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (7.11)$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7.12)$$

これより得られる a, b, R を(7.2)に代入すると、**一般化 van der Waals 状態式**を得る。

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (7.13)$$

この式には無次元数である対臨界値 T_r, P_r, V_r 以外の変数が含まれていない。すなわち、対臨界値が同じ状態では各物質の PVT は同じ値となることを示している。言い換えれば、臨界点を $T_r = 1, P_r = 1, V_r = 1$ として相似形的に PVT を縮小拡大すれば、すべての物質の PVT は同じ1枚の図で示される。すなわち、物質の熱力学物性には個性は無いことを示している。第9章で示すが、このことは全ての熱力学物性に適用できる。この考えが正しければ、対臨界値を用いることによりあらゆる物質の熱力学物性を、実験せずに、計算だけで求めることができることになる。これを**対応状態原理** corresponding states principle という。また、(7.13)式は $P_r = f(T_r, V_r)$ と二変数で表されるので、**二変数対応状態原理**と呼ばれる。あらゆる物質に適用できると言ったが、実は二変数対応状態原理は無極性で、かつ球状の物質にしか成り立たないことが、以下に述べるように統計力学と対比して明らかとなる。

表 7.2 に臨界定数と次節で導入される偏心係数 ω の値を示す。また、同表には、臨界点における圧縮係数 $Z_c = P_c V_c / (RT_c)$ の値も記されている。

表 7.2 臨界定数および偏心係数 ω

	T_c [K]	P_c [MPa]	V_c [L/mol]	Z_c [-]	ω [-]
CH ₄	191.1	4.60	0.099	0.287	0.0072
C ₂ H ₆	305.5	4.88	0.148	0.285	0.0908
C ₃ H ₈	370.0	4.24	0.200	0.276	0.1454

⁴ 添え字の r は reduced を示す。次元を減らすの意で、無次元を意味する。また、無次元化変数で表された状態方程式を**一般化状態方程式** generalized equation of state と呼ぶ

C ₆ H ₆	562.0	4.92	0.260	0.274	0.210
CO ₂	304.2	7.38	0.094	0.275	0.210
CO	133.0	3.49	0.0931	0.295	0.041
N ₂	126.2	3.39	0.0901	0.292	0.035
He	5.30	0.23	0.0578	0.301	-
NH ₃	405.6	11.40	0.0725	0.245	0.250
H ₂ O	647.3	22.04	0.056	0.230	0.344
CH ₃ OH	513.2	7.95	0.118	0.220	0.556
C ₂ H ₅ OH	516.3	6.38	0.167	0.249	0.635

◎ポテンシャルエネルギー

理想気体は周囲とは全く独立であった。しかし、密度が高くなると、周囲の物質と相互作用（引力と斥力）を及ぼしあうようになる。それをマイクロに表すのがポテンシャルエネルギーである。

ポテンシャルエネルギーは、粒子の相対位置によって決まるエネルギーで、二つの分子間に生じる斥力 repulsion と引力 attraction に関する。よく使われる Lennard-Jones ポテンシャルは以下の式で表わされる。

$$\phi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.14A)$$

ここで、 ϵ はポテンシャル深さ、すなわち引力の大きさに関する。 σ は衝突直径、すなわち斥力を表す。大括弧内の第一項が斥力（距離 r の 12 乗に比例）で第二項が引力（距離 r の 6 乗に比例）を表している。

$\phi < 0$ は引力を、 $\phi > 0$ は斥力を表す。相互の位置を示すのに 1 変数 r しかないことから L-J ポテンシャルは方向性のない、すなわち球状の無極性分子について適用されることが理解される。これは、マイクロな観点からの二変数対応状態原理 $\phi = f(\epsilon, \sigma)$ を表すものと考えられる。

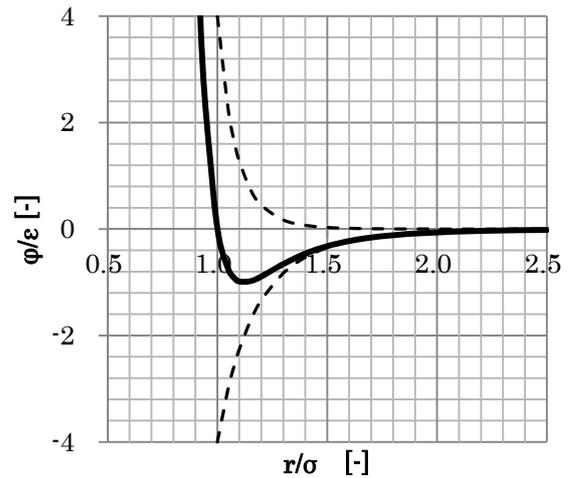


図 7.2 Lennard-Jones ポテンシャル。
破線上部： $4(\sigma/r)^{12}$ ，下部： $-4(\sigma/r)^6$

◎三変数対応状態原理への展開

現在最も広くプロセス設計で用いられている Peng-Robinson EOS

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (7.18)$$

では、van der Waals 状態式同様にして、臨界点における条件より⁵、

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (7.19)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7.20)$$

が得られる。

状態方程式が石油成分の蒸留計算に用いられるようになり、蒸気圧を良好に表すこと

⁵ van der Waals 当時は、気体定数が物質によらない定数だということは明らかで無く、 a, b, R を未知数として解いた。一方、Peng-Robinson は(7.6),(7.7)を臨界点の条件として a, b に関して解いた。したがって、必ずしも PR 式は臨界点を通るとは限らない。

が求められるようになった。そのため、次に示す温度関数の α 項 [(7.22)式] が $a(T_c)$ 項[(7.19)式] に乗じられ $a(T)$ と定義された。

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (7.21)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}) \quad (7.22)$$

κ は、 ω の関数で、

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (7.23)$$

(7.22)より明らかなように、 $T_r=1$ すなわち、臨界温度では $\alpha=1$ となり、臨界点での a は(7.19)を満足することがわかる。

b については、すべての温度域で、臨界点での b [(7.20)式]を用いる。これを次のように記す。

$$b(T) = b(T_c) \quad (7.24)$$

以上、Peng-Robinson EOS では、 $P = f(V, T, \omega)$ と3変数になるので、これを三変数対応状態原理に基づく状態方程式と呼ばれる。ただし、これまでの展開から明らかなようにPR式は原則的には無極性物質から成る系に適用されることはわかる。

◎BWR 状態方程式

PVT 関係は、混合物にも拡張できる。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。

以下に示すように、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 δ_{ij} など書かれる)を用いると、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ことが可能となる。

◎ビリアル係数

(1.3)で述べたように圧縮係数 Z は、次式で定義される。

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{\rho RT} \quad (1.3)$$

圧縮係数 Z を $1/V$ でビリアル展開と呼ばれる無限級数に展開とすると、

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (8.1)$$

あるいは、密度展開して

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (8.2)$$

B, C, D, \dots は、それぞれ第二、第三、第四ビリアル係数⁶等と呼ばれる

B は第二ビリアル係数と呼ばれ、二体分子間の相互作用に関係する量であり、温度のみの関数である(図8.1, 図8.2参照)。同様に C, D, \dots はそれぞれ第三ビリアル係数、第四ビリアル係数...と呼ばれ、三分子間、四分子間...の相互作用に関係する量である。このような相互作用を加え合わせると気体から液体まで表すことができるというイメージがビリアル展開である。純物質のビリアル係数は、図8.1, 図8.2に示すようにすべて最大値を持つ温度の関数である。

⁶ second virial coefficient, third virial coefficient 等

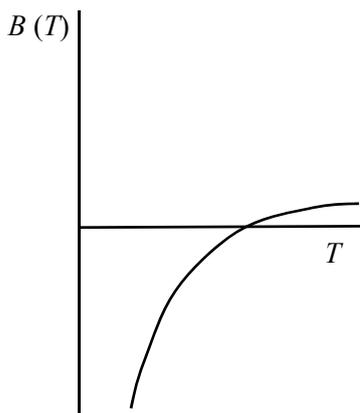


図 8.1 (B vs. T)

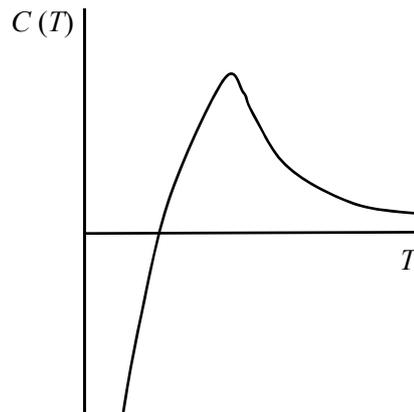


図 8.2 (C vs. T)

◎van der Waals 式とビリアル係数との関係

【問】 van der Waals 式をビリアル展開式で記すと

$$B = b - \frac{a}{RT} \tag{8.8A}$$

$$C = b^2 \tag{8.8B}$$

となることを示せ。

【ヒント】 マクローリン展開 $(1-x)^{-1} = 1+x+x^2+x^3 \dots$

【解】 van der Waals 式を PV で表した形で整理して RT で割ると、

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} &= \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VRT} \\ &= 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{VRT} \\ &= 1 + \frac{b}{V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{VRT} \end{aligned}$$

カッコ内をマクローリン展開すると、

$$\begin{aligned} &= 1 + \frac{b}{V} \left(1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots\right) - \frac{a}{VRT} \\ &= 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{b^2}{V} + \dots \end{aligned}$$

よって、 $B = b - \frac{a}{RT}$, $C = b^2$

Q.E.D.

本結果は、第二ビリアル係数 B と $1/T$ が直線関係にあるとき van der Waals 定数 a, b の値を求めることができることを示している。

◎15 定数 BWR 状態方程式

Benedict-Webb-Rubin は、ビリアル展開型の状態方程式として以下の 8 定数式を提案した⁷。

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + \alpha \rho^6 + c \rho^3 \frac{1 + \gamma \rho^2}{T^2} \exp(-\gamma \rho^2) \quad (8.13)$$

最後の項はマクローリン展開すると密度の無限級数となり、経験的ではあるが、気液相を表す状態方程式を示している⁸。これらは 8 つの定数を含むが、さらに Starling (1972) は一般化 11 定数式を提案し⁹, Nishiumi (1977) らは適用温度範囲を拡大した 15 定数一般化 BWR 状態方程式を提案した^{10,11}。

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 + \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (8.14)$$

ここで、

$$\begin{aligned} B_0 &= (0.443690 + 0.115449\omega) / \rho_c & A_0 &= (1.28438 - 0.920731\omega + 0.095\omega^2) RT_c / \rho_c \\ C_0 &= (0.356306 + 1.70871\omega) RT_c^3 / \rho_c \\ D_0 &= (0.0307452 + 0.179433\omega) RT_c^4 / \rho_c \\ E_0 &= \{ 0.006450 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega) \} RT_c^5 / \rho_c \\ b &= (0.528629 + 0.349261\omega) / \rho_c^2 \\ a &= (0.484011 + 0.754130\omega) RT_c / \rho_c^2 \\ c &= (0.504087 + 1.32245\omega) RT_c^3 / \rho_c^2 \\ d &= (0.0732828 + 0.463492\omega) RT_c^2 / \rho_c^2 \\ e &= \{ 4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2} \omega + 5.58125 \times 10^{-2} \omega^2 \\ &\quad - 3.40721 \times 10^{-3} \exp(-7.72753\omega - 45.3152\omega^2) \} RT_c^5 / \rho_c^2 \\ f &= \{ 6.97 \times 10^{-14} + 8.08 \times 10^{-13} \omega - 1.60 \times 10^{-12} \omega^2 \\ &\quad - 3.63078 \times 10^{-13} \exp(-30.9009\omega - 283.680\omega^2) \} RT_c^{24} / \rho_c^2 \\ g &= \{ 2.20 \times 10^{-5} - 1.065 \times 10^{-4} \omega + 1.09 \times 10^{-5} \exp(-26.024\omega) \} RT_c^9 / \rho_c^2 \\ h &= \{ -2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11} \omega - 2.05 \times 10^{-11} \exp(-21.52\omega) \} RT_c^{18} / \rho_c^2 \end{aligned}$$

⁷ M.Benedict, G.B.Webb, L.C.Rubin, *J.Chem.Phys.*, **8**, 334 (1940)

⁸ 最後の項はほかにも密度項が考えられそうであるが、エンタルピー、自由エネルギーを解析的な形で表そうとするこの形しか無いと言うほど巧妙な式である。

⁹ K.E.Starling, M.S.Han, *Hydrocarbon Processing*, **51**, 129 (1972); *ibid.*, **51**, 107 (1972)

¹⁰ 一般に 8 定数式を BWR 状態方程式というが、本書では 15 定数一般化 BWR 状態方程式しか用いないので、単に BWR (状態) 式と言うときは 15 定数式を指すこととする。

¹¹ H.Nishiumi, S.Saito, *J.Chem.Eng.Japan*, **8**, 356-360 (1975); *ibid.*, **16**, 449-453 (1983); 西海英雄, 総説「BWR 状態方程式とその拡張」, 化学工学物性定数, **12**, 25-53 (和文), 73-88 (英文) (1991)

$$\alpha = (0.0705233 - 0.04448\omega) / \rho_c^3$$

$$\gamma = (0.544979 - 0.270896\omega) / \rho_c^2$$

(8.15)

van der Waals 型一般化状態式の 2 つの定数に比べ、BWR 一般化状態式は 15 定数と多く複雑な印象を与えるが、(8.15) $A_0 \sim E_0$, $a \sim h$, α , γ の 15 定数は T_c , ρ_c 及び ω の関数として一般化されており、思考上のシンプルさは van der Waals 一般化状態式と全く変わらない。計算上もコンピュータの使用を前提としている現代では特に問題にならない。使用上は問題としている系でどちらの状態式が推算性が良いのか、あるいは理論的にどちらが望ましいのかだけが重要である。

第 9 章以降に BWR 式 (8.13) および PR 式 (7.18) を用いた物性計算システム N_System が提供されている。著者は、これまで BWR 状態式をベースに長い間研究を進めてきたため、BWR 式によるプログラムの方が推算できる物性値や広い物質に適用できるが、気液平衡等については PR 式でもほぼ同様に計算できる (bpred, prpred)。両状態式を用いて結果を比較されたい。また、両状態式とも本書収納の実験データベースを用いて、実験データと計算値を比較するプログラム (bcomp, prcomp) も収納されている。自ら計算し、結果を比較してほしい。

また、パラメータを増やすことによって極性物質の挙動を表すこともでき¹²、本プログラムにも収納されている。

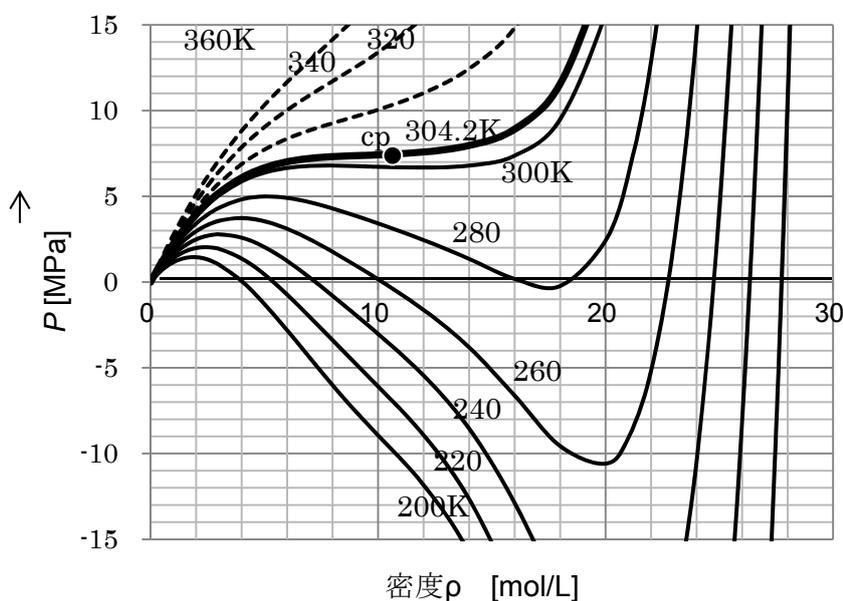


図 8.5 CO₂ の $P\rho$ 曲線 (BWR 状態式)

¹² H.Nishiumi, *Bulletin of the College of Engineering, Hosei University*, **20**, 13-27 (1984) 論文【補 8.2-1】

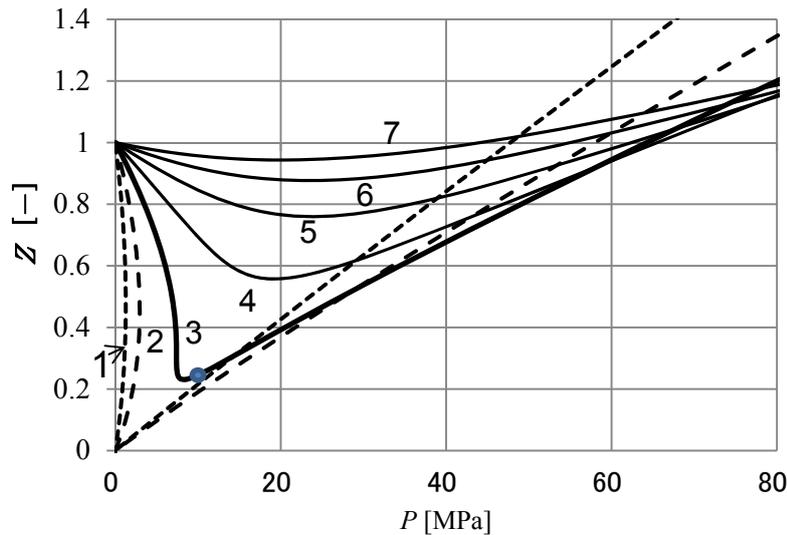


図 1.4 CO₂ の PZ 図 (PR 式による等温線) 1: 180K, 2: 240K, 3: 304.2K (臨界温度), 4: 360K, 5: 420K, 6: 480K, 7: 540K, cp: 臨界点 (実験値) (【解 7.4-2 テ(CD)】 参照)

◎BWR 状態式からの第二ビリアル係数

15 定数一般化 BWR 状態方程式の第二ビリアル係数 B は次式で与えられる (導け)。

$$B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^5} \quad (8.16)$$

2.4 EOS の混合物への適用

◎異種分子間相互作用

極性分子は、分子内電荷の偏りにより双極子モーメントを持つ。例えば H₂O 分子は O がマイナス、H がプラスとなり、ベクトル的に合成した双極子モーメントを持つ。CO₂ は直線状なので打ち消しあい、全体としての双極子モーメントは持たない。極性分子が(無)極性分子に接近すると、極性分子の双極子は相手の分子の中に電氣的偏り (分極) を生じさせ、互いに引力を生じる。この現象を誘起双極子と呼ぶ。

London は、無極性分子の H₂ がなぜ 2 分子原子となるかを量子力学から明らかにした(1930)¹³。それは、瞬間的に見ると核の H⁺ と電子とから成る双極子が生じてお互いに誘起力を及ぼし合い、無極性分子間にも引力が働くため、H₂ 分子が形成される。これを無極性物質の相互作用に拡張し、分散力 dispersion force, ϕ_{12} と呼び、次式で表わされる。

$$\phi_{12} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (8.17)$$

ここで r : 分子間距離, I : イオン化ポテンシャル (外殻電子を引きはがすに必要なエネルギー), α : 分極率 polarizability。同種分子では、上式で $1=2$ とおいて、 ϕ_{11} , ϕ_{22} を得る。異種分子間 L-J ポテンシャルは次式で記される

$$\phi_{12} = 4 \varepsilon_{12} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right] \quad (8.18)$$

(8.17) を (8.18) の引力部分 (6 乗部分) と等置すると、次式を得る。

$$\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 = 4 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 \quad (8.19)$$

¹³ F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8 (1937); *Z. Physik. Chem.*, **B11**, 222 (1930)

同種分子では

$$\frac{3}{4} I_1 \alpha_1^2 = 4 \varepsilon_1 \sigma_1^6 \quad (8.20)$$

これから α_1 を求め (8.19) に代入して α_1 を消去する。同様に α_2 を消去すると

$$\varepsilon_{12} = \left(\frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)/2} \right) \frac{\sigma_1^3 \sigma_2^3}{\sigma_{12}^6} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (8.21)$$

を得る。 ε_{12} は異種分子間の引力深さで、異種分子間引力に関係している。右辺の I を含む項は、幾何平均と算術平均の比ではほぼ 1 である¹⁴。したがって、近似的に

$$\varepsilon_{12} = \frac{\sigma_1^3 \sigma_2^3}{\sigma_{12}^6} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (8.22)$$

異種分子間斥力は、剛体球のそれと同じと考えられるので、次式が成り立つと考えられる。

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (8.23)$$

上式を(8.22)に代入すると、純物質の物性 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \sigma_1, \sigma_2$ だけから異種分子間パラメータ ε_{12} 得られることがわかる。

一方、(7.15A), (7.15B)で示したミクロの関係をマクロの関係に変換すると（読者自ら試みよ）次式を得る。

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (8.24)$$

$$T_{c12} = m_{12} \sqrt{T_{c1} T_{c2}} \quad (8.25)$$

ここで

$$m_{12} = 64 \left\{ \left(\frac{V_{c2}}{V_{c1}} \right)^{1/6} + \left(\frac{V_{c1}}{V_{c2}} \right)^{1/6} \right\}^{-6} \quad (8.26)^{15}$$

すなわち、異種分子間相互作用パラメータ m_{12} は成分の臨界容積比 V_{c2}/V_{c1} の値で決まることを示している。同種で $m_{12} = 1$ となり、 m_{12} 軸(y 軸)対称であることがわかる。

ただし、通常、(8.25)で定義される m_{12} は実験、特に 2 成分気液平衡データをよく表すように決定される調整パラメータとして扱われることが多い。

◎混合物の第二ビリアル係数 B_{mix} から m_{12} を求める

15 定数一般化 BWR 状態方程式の第二ビリアル係数 B [(8.16)]は、三変数対応状態原理に基づき対臨界温度 $T_r (=T/T_c)$ を用いると次の無次元式で表すことができる。

$$\frac{B}{V_c} = B_0^* - \frac{A_0^*}{T_r} - \frac{C_0^*}{T_r^3} + \frac{D_0^*}{T_r^4} - \frac{E_0^*}{T_r^5} \quad (8.27)$$

ここで、 V_c は臨界容積 [m^3/mol]で、 \bullet のついた量は偏心係数 ω の無次元関数で、例えば、(8.27)の第 1 式は、

$$B_0^* = 0.443690 + 0.115449\omega \quad (8.28)$$

などと表される。

統計力学より、 N 成分系混合物の第二ビリアル係数 B_{mix} は次式で表される。

¹⁴ 例えば $I_1 = 2, I_2 = 8$ と極端な値を与えても、幾何平均と算術平均の比は 0.8 で、大略ほぼ 1 として扱えることがわかる。

¹⁵ G.H.Hudson, J.C.McCoubrey, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 761 (1960)

$$B_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ij} \quad (8.29)$$

【問】二成分系 ($N=2$)では、次式となることを導出せよ。

$$B_{\text{mix}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} \quad (8.30)$$

ここで、 B_{11}, B_{22} は純物質の第二ビリアル係数で、(8.27)から求められる。 B_{12} は、**交叉第二ビリアル係数** cross second virial coefficient と呼ばれ、異種分子間相互作用を表し、 $B_{12} = B_{21}$ と考えられる。交叉物質¹⁶に(8.27)が成り立つと仮定すると、

$$\frac{B_{12}}{V_{c12}} = B_0^* - \frac{A_0^*}{T/T_{c12}} - \frac{C_0^*}{(T/T_{c12})^3} + \frac{D_0^*}{(T/T_{c12})^4} - \frac{E_0^*}{(T/T_{c12})^5} \quad (8.31)$$

V_{c12}, T_{c12} は、(8.24), (8.25)で与えられる。 ω はあまり計算結果に影響を与えないので

$$\omega_{12} = (\omega_1 + \omega_2) / 2 \quad (8.32)$$

とした。異種分子間相互作用パラメータ m_{12} を除いては、純物質の値から計算できる。測定値 B_{12} を温度 T に関してプロットし、これを良く表すような m_{12} を決定することができる。Huff-Reed¹⁷ および Prausnitz-Gunn¹⁸は第2ビリアル係数を一般化して同様なことを行い、 B_{12} データから求めた m_{12} が (8.26)と同じ傾向にあることを報告した。

図 8.7 は、 B_{12} データ¹⁹を用いて BWR 式 (8.31) 式を良く表すよう定めた m_{12} の最適値と Hudson-McCoubrey 式(8.26)と比較したものである。一致性は良好とは言えないが1から減っていく様子は捕らえられている。

◎15 定数一般化 BWR 状態方程式の混合則²⁰ —— 成分ファミリー法²¹

(8.14)式の $A_0 \sim E_0$ は第二ビリアル係数項で、(8.29)に代入すると、混合物に対して

$$A_0 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{0ij} \quad (8.38)$$

などと書くことができる。ここで、

$$A_{0ij} = (1.28438 - 0.920731 \omega_{ij}) RT_{cij} V_{cij} \quad (8.39)$$

などと書かれる。同様に $B_{0ij}, C_{0ij}, D_{0ij}, E_{0ij}$ も $T_{cij}, V_{cij}, \omega_{ij}$ の関数として表される。ここで、

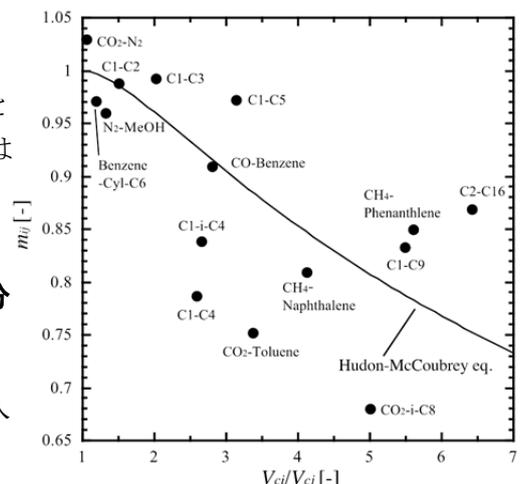


図 8.7 交叉第2ビリアル係数データ B_{12} を用いて(8.31)式を良く表すよう定めた m_{ij} と V_{ci}/V_{cj} との関係：実線は Hudson-McCoubrey 式 (8.26)

¹⁶ B_{11} は純物質1の第2ビリアル係数といわれるが、これは1-1間に働く力を表す。同様に1-2間に働く力が B_{12} であるが、あたかも12という物質があると考えこの架空の物質を交叉物質(cross-)と呼ぶ。

¹⁷ J.A.Huff, T.M.Reed, *J.Chem.Eng.Data*, **8**, 306 (1963)

¹⁸ J.M.Prausnitz, R.D.Gunn, *AIChEJ*, **4**,430 (1958); J.M.Prausnitz, *ibid.*, **5**,3 (1959)

¹⁹ J.H.Dymond, E.B.Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures A Critical Compilation", Clarendon Press, Oxford (1980)

²⁰ H.Nishiumi, S.Saito, *J.Chem.Eng.Japan.*, **10**, 176-180 (1977)

²¹ **Component Family 法**. H.Nishiumi, T.Arai, *Fluid Phase Equilibria*, **42**, 43-62 (1988); K.Ago, H.Sekiguchi, H.Nishiumi, Improved Generalization of Binary Interaction Parameter of BWR Equation of State by Component Family, *ISCC11*, Jeju, Korea (2011.11.3-5)

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (8.24)$$

$$T_{c12} = m_{12} \sqrt{T_{c1} T_{c2}} \quad (8.25)$$

$$\omega_{12} = (\omega_1 + \omega_2) / 2 \quad (8.32)$$

と書くことができ、 m_{12} を除き、純物質の基本物性から求めることができる。

その他の定数は、以下のような純物質の値を用いた経験的な混合則が用いられる²²。例えば混合物の c は次のように表される。

$$c = \left[\sum_{i=1}^N (x_i c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (8.40)$$

BWR 式では (8.25) の T_{c12} に含まれる m_{12} の値がわかれば、すべての定数は計算で求められる。PR 状態式に比べ、複雑な式となっている。ただし、混合則は一般化されているので考え方としては PR 式と同じである。一度プログラムを得れば、物性計算の計算時間も特に問題とならない。

このように定めたパラメータを用いると二成分系ばかりでなく三成分系以上の多成分系の PVT、エンタルピー、気液平衡等混合物の熱力学物性値を良好に表すことができる。

m_{ij} は調整パラメータで、PR 状態式では二成分気液平衡データを良好に表すように決定される。筆者は、BWR 状態式の m_{ij} を Hudson-McCoubrey の関係式 (8.26) で表す事ができるかどうか調べた。その結果、無極性物質から成る混合物の気液平衡を表すためには (8.26) 式に以下の k_1, k_2 の補正パラメータを導入することにより 6 種類のグループで表す事ができることを見いだした²³。これを **図 8.8** に示す。

$$m_{ij} = 64 \left[\left\{ k_1 \left(\frac{V_{Ci}}{V_{Cj}} \right) \right\}^{1/6} + \left\{ k_1 \left(\frac{V_{Cj}}{V_{Ci}} \right) \right\}^{-1/6} \right]^{-6} + k_2 \quad (8.41)$$

これで無極性物質から成る混合物の熱力学物性の推算は成分の臨界値がわかれば可能となる²⁴。

²² 詳しくは、【補 11.4-2BWR(CD)】参照。

²³ 【補 8.4-1】参照

²⁴ 付録 A2.3 に示したように N_System から容易に m_{ij} の値が求められる。また、成分の臨界値が不明な時は 15.1 節の推算により成分の臨界値を求めることができる。

成分ファミリー法による BWR 状態式の異種分子間相互作用
パラメータ m_y の相関 (2012)¹

$$T_{ij} = m_y \sqrt{T_i T_j} \quad (1)$$

$$m_y = 64 \left[\left\{ k_1 \left(\frac{V_a}{V_j} \right) \right\}^{1/6} + \left\{ k_1 \left(\frac{V_a}{V_j} \right) \right\}^{-1/6} \right] + k_2 \quad (9)$$

Table 1 Classification of binary interaction parameter²

	CH ₄	Alkane (>C ₁), Alkene, Cycloalkane	H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₂	N ₂ , CO	Arene (芳香族炭 化水素)
CH ₄	1.00	G1	G3	G4	温度依存性 G7
Alkane (>C ₁), Alkene, Cycloalkane	G1	G2	G3	G4	G5
H ₂ S, CO ₂ , C ₂ H ₂	G3	G3	G3	-	G6
N ₂ , CO	G4	G4	-	G4	温度依存性 G8
Arene (芳香族炭化 水素)	温度依存性 G7	G5	G6	温度依存性 G8	G5

Table 2 Coefficients in Eq. (9)

	k_1	k_2
G1*	0.751	-0.0240
G2	0.686	-0.00372
G3**	0.370	-0.075
G4	1.68	0.0236
G5	0.893	-0.00797
G6	0.864	0

* ただし、本表 G1 の有効範囲は、 $V_a/V_j \leq 1$ 。全域に適用するためには

$$m_y = 0.9668 - 0.005634 \times (V_a/V_j) - 0.005728 \times (V_a/V_j)^2$$

本ソフトではこの2次式を採用。

** ただし、本表 G3 の有効範囲は、 $V_a/V_j \geq 3$ 。 $V_a/V_j \leq 3$ に適用するためには

¹ Ken-ichi Ago, Hideki Sekiguchi, Hideo Nishiumi, 日韓分離技術会議, ICSST11, 2011.11.3-5, Jeju, Korea; Hideo Nishiumi, Ken-ichi Ago, Generalization of Binary Interaction Parameter of BWR Equation of State by Component Family Method, MTMS 2012, 広島大学, 2012.9.25-28 (2012)

² 本書では、ここに示した新しく相関した m_y の値を用いている。

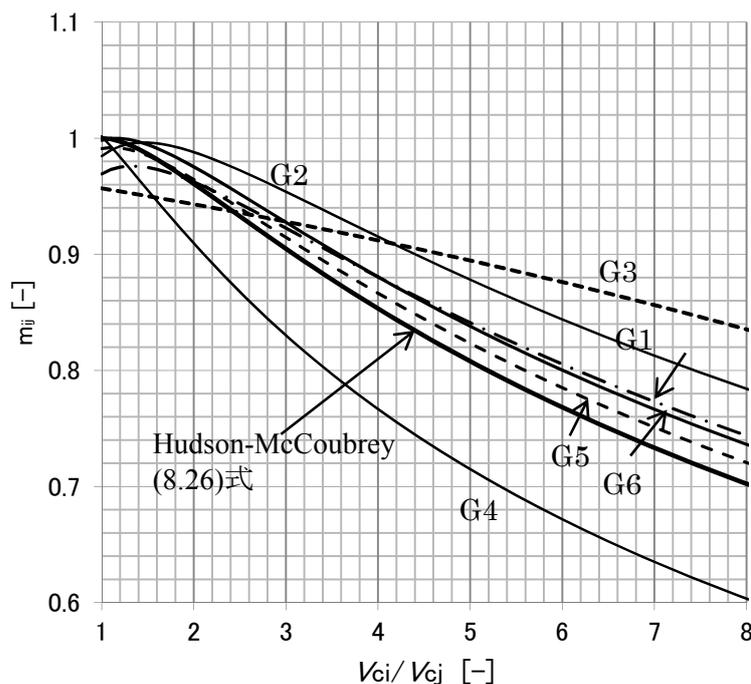


図 8.8 成分ファミリー法による BWR 状態式 m_{ij} の相関

今、ポピュラーな無極性物質 100 種の混合物を考える。これらの各成分の任意での状態における熱力学物性値は、三変数対応状態原理に基づく PR 状態式 (7.18) あるいは、BWR 状態式 (8.13) によって求めることができる。これらの物質の二成分系混合物は、 $100(100-1)/2! = 4,950$ 系ある。さらに三成分系混合物は、 $100(100-1)(100-2)/(3!) = 161,700$ 系ある。四成分系混合物は、 $100(100-1)(100-2)(100-3)/(4!) = 3,921,225$ 系も存在する。石油などは数百種の炭化水素の混合物であり、それぞれの混合物に状態式が存在する。そう考えると、混合物の m_{ij} は一見、手に負えそうも無いが、8.3, 8.4 節で、多成分系であっても二成分間の相互作用だけを考えることで挙動を表すことができることを示した。

しかし、それでも 4,950 系の m_{ij} の値が必要となる。実際には 100 種以上の物質の混合物を扱わなくてはならないので膨大な数の m_{ij} の値を必要とする。PR 状態式では少なくとも各二成分系混合物でのいくつかの気液平衡データが必要となる。しかし、BWR 状態式では成分ファミリー法により臨界容積の比 V_{ci}/V_{cj} がわかれば気液平衡データの測定をすることなく図 8.7 より m_{ij} の値を得ることができる。純物質のみならず、混合物も三変数対応状態原理に従って推算できることになる。異性体を含む系の物性、あるいはまったく実験したことのない系の物性が計算できるわけである。たとえその結果を信じないまでも実験の目安となることは大きな進歩である。

なお、BWR 状態式では H_2 、あるいは一部極性物質を含む系についても m_{ij} の相関を試み²⁵、プログラムに収納した。

◎ m_{ij} のイメージ

m_{ij} は(8.25)よりわかるように、異種分子間引力を調整するパラメータである。図 8.9 は、 0°C における $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ 系の気液平衡図である (詳細は図 11.2, 図 11.4, 図 11.5 参照)。 m_{ij} の値を増加すると異種分子間の引力が大きくなり、液に留まる成分が多く、飽和蒸気圧は減少する(図中: 1→2→3。矢印で示した)。露点圧力におよぼす影響はそれほど大きくないが、沸点圧力 (図上部) に対する m_{ij}

²⁵ H_2 を含む m_{ij} 論文: H.Nishiumi, *J.Chem.Eng.Japan*, **16**, 449-453 (1993); 極性物質を含む m_{ij} に関する論文【補 8.4-2】。

の影響は著しい。

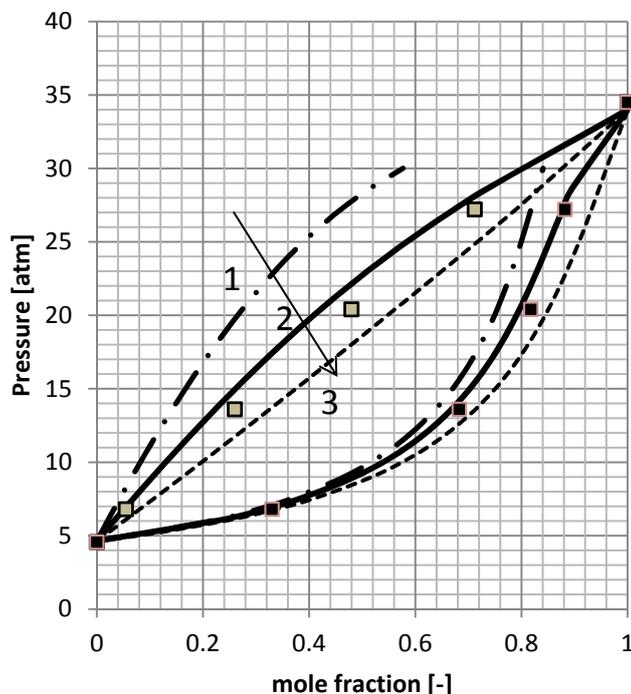


図 8.9 CO₂+C₃H₈系の 0°Cにおける気液平衡計算におよぼす m_{ij} の影響²⁶

1: $m_{ij}=0.91$, 2: 0.941 (図 8.7 に示した相関値), 3: 0.97。プロットは実験値²⁷

以上で基礎物性として各成分の臨界点と蒸気圧から求められる偏心係数を与えた時、混合物に適用できる状態方程式が得られたことになる。これで 純物質・混合物物性を推算するための道具は揃った。2.1 節に示した式の右辺に代入することにより、ただちに PVT, U , H , S は計算により求められることになる。

2.5 相平衡

相平衡を理解するということは化学熱力学の神髄を理解することで、熱力学の教科書（例えば「計算熱力学」）を基礎から根気良く学ぶ必要がある。本稿では時間の都合上、相平衡計算手順についてのみ記す。

◎ 相平衡条件

p.128 より、相平衡条件は各相の T , P が一定で、かつ各成分のフガシィ f_i が等しいことである。すなわち、 N 成分から成る系が相 I, 相 II の 2 相平衡である条件は

²⁶ bomp で m_{ij} を変えて計算し、【補 11.5-3 テ】に従い描画した。

²⁷ W.W.Akers, R.E.Kelly, T.G.Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2535 (1954)

$$\begin{aligned} f_1^I &= f_1^{II} \\ f_2^I &= f_2^{II} \\ &\dots \\ f_N^I &= f_N^{II} \end{aligned}$$

で表され、数学的には上記連立方程式を解くことである。成分 i のフガシティ f_i は次式により求められる。右辺は状態方程式 $P = f(V, T, \mathbf{x})$ を代入すると計算できる。すなわち状態方程式を用いて相平衡を計算する道が開けることになる。

$$\ln \frac{f_i}{P y_i} = \frac{1}{RT} \int_{V=ZRT/P}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (11.52)$$

例えば、15 定数 BWR 状態式では次式を得る。(右辺は 8.4 節の混合則に基づいて計算する)

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f_i}{x_i P} &= RT \ln \frac{RT \rho}{P} \\ &+ 2\rho \sum_{j=1}^n x_j \left\{ B_{0ij} RT - A_{0ij} - \frac{C_{0ij}}{T^2} + \frac{D_{0ij}}{T^3} - \frac{E_{0ij}}{T^4} \right\} \\ &+ \frac{3}{2} \rho^2 \left\{ RT (b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3} - \frac{(d^2 d_i)^{1/3}}{T} - \frac{(e^2 e_i)^{1/3}}{T^4} - \frac{(f^2 f_i)^{1/3}}{T^{23}} \right\} \\ &+ \frac{3}{5} \rho^5 \left[\alpha \left\{ (a^2 a_i)^{1/3} + \frac{(d^2 d_i)^{1/3}}{T} + \frac{(e^2 e_i)^{1/3}}{T^4} + \frac{(f^2 f_i)^{1/3}}{T^{23}} \right\} \right. \\ &\quad \left. + (\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \right] \\ &+ \rho^2 \left\{ \frac{3(c^2 c_i)^{1/3}}{T^2} + \frac{g_i + 2g}{T^8} + \frac{h_i + 2h}{T^{17}} \right\} \times \left\{ \frac{1}{\gamma \rho^2} - \left(\frac{1}{\gamma \rho^2} + \frac{1}{2} \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right\} \\ &- 2 \frac{\gamma_i^{1/2}}{\gamma^{3/2}} \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \times \left\{ 1 - \left(1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right\} \end{aligned} \quad (11.58)$$

◎相律の導出

N 成分の混合物が、 M 相平衡にあるときを考える。各相の未知数は、温度 T 、圧力 P それに $(N - 1)$ 個のモル分率²⁸ の計 $(N + 1)$ 個である。したがって、未知数は、 $M(N + 1)$ 個である。

一方、与えられた式の数は、

T に対して $(M - 1)$ 個 [(11.36) 式を M 相に適用する]

²⁸ モル分率は N 個あるように見えるが、和は 1 となるので独立なのは $(N - 1)$ 個である。

P に対しても同様に $(M-1)$ 個

f_i に関しては同様な関係が N 個成立するので $N(M-1)$ 個

計 $2(M-1)+N(M-1)$ 個の式が与えられる。よって、その差

$$M(N+1) - \{2(M-1)+N(M-1)\} = N+2 - M$$

個の変数を指定すればこの連立方程式は解くことができる。これが、「相律」である。この独立変数の数を「自由度」と呼ぶ。すなわち、相律は

$$\text{自由度 } F = \text{成分数 } N + 2 - \text{相数 } M \quad (11.41)$$

で示される。

◎相平衡計算

これで相平衡計算の基本的ツールは整った。

例えば 2 成分系の気液平衡を計算しようとするとき、自由度は (11.41) 式より 2 となる。したがって、前記「相律の導出」の項よりわかるように T と P を与えると（フラッシュと言う）各成分のフガシチーが各相（気相 V と液相 L）で同じ

$$\begin{aligned} f_1^V &= f_1^L \\ f_2^V &= f_2^L \end{aligned} \quad (11.59)$$

という連立方程式を解けば良い。ただし、補助的に密度計算のため状態方程式

$$P = f(V, T) \quad \text{あるいは} \quad P = f(\rho, T)$$

も加えて、解くことになる。次節に示すように、いろいろな状況での物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]

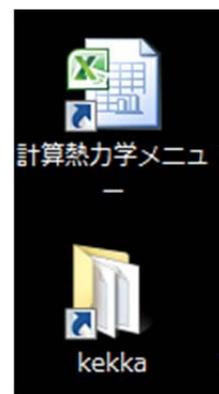


図 1 デスクトップ

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	【解1.2-1】図1.4 臨界点画像
14		1.2	【補1.2-2】分子シミュレーションによるゆらぎ
15		1.2	【図1.3】CO2のPV図
16			
17		2.1	【補2.1-1】気体の分子運動論
18			
19		3.2	【解3.2-2】エンタルピー計算(セルに名称を付ける)
20		3.2	【解3.2-4】気体の混合温度計算(EXCELゴールシーク)
21		3.3	【解3.3-1】Mayerの関係式の導出
22		3.4	【補図3.2】PH図
23		3.4	【補図3.3】TH図

図 2 N_System メニューと補足・解答画面

3.3 bcomp : 実験データと推算値との比較 comparison

【演習 1】 $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_8$ 系の気液平衡の実験データを N_System で探し、フラッシュ (T, P 一定条件) 計算を行い BWR 状態方程式との推算結果と比較せよ。

【解】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。

相律は 自由度 $F =$ 成分数 $N + 2 -$ 相数 M で示される。

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 1】 bcomp

データファイルの選択 (c:\N_System\expdata 中)

1:mix.txt(混合物) 2:pure.txt(純物質) 3:mydata.txt(ユーザーデータ)

1

実験データセット番号(02)を入力してください

(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)

0

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

検索成分数 (0:関係無し)

2

物質コード番号 (0:ヘルプ)

0

----- 物質コードリスト -----

0:物質コード番号で選択 1:アルカン 2:シクロアルカン
3:オレフィン 4:アリール 5:その他無極性・弱極性物質
6:量子ガス 7:アルコール 8:エーテル 9:ケトン/アルデヒド
10:カルボン酸 11:エステル 12:窒素化合物
13:硫黄化合物 14:ハロゲン化物 15:含酸素化合物 16:その他
-1:fin

5

Enter:化合物名(簡易名) 1:正式物質名

*** 物質コード番号 ***

116 CO2	117 N2	118 H2S	119 C2H2	120 CS2
121 CCl4	122 CF4	123	124	125
126	127	128	129	130
131	132	133 I2	134 Cl2	135 O2

951--969 fractioned mixture as a pure component (有効かどうか不明)

981--999 未登録物質 (有効かどうか不明)

物質コード番号 (0:ヘルプ)

116 3 (同様にして 3 は C3H8 であることがわかる)

成分数 = 2
 物質コード番号 = 116 名称 =C02
 物質コード番号 = 3 名称 =C3H8

3 *** CO2+PROPANE *** KG-4
 KOGAN, NO. 489, AKERS, KELLEY, LIPSCOMB, IEC, 46, 2535 (1954)

4 *** CO2 + PROPANE *** KG-5
 KOGAN, NO. 490, REAMER, SAGE, LACEY, IEC, 43, 2515 (1951)

.....略.....

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

0

実験データセット番号(02)を入力してください

(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)

3

等温気液平衡

T[C], P[atm], V[l/mol]

系: 2 成分

成分番号: 1 C02 (コード番号: 116)

成分番号: 2 C3H8 (コード番号: 3)

*** CO2+PROPANE *** KG-4

KOGAN, NO. 489, AKERS, KELLEY, LIPSCOMB, IEC, 46, 2535 (1954)

o.k. ? Enter:yes N:no

等温気液平衡 (2 成分系)

1:T, P 固定(フラッシュ), 2:T, 液組成 x 固定

1

通常計算(画面プロットなし/mij 相関値/チェック計算なし)?

Enter:yes N:no F:終了

1 C02

2 C3H8

T= 0.00[C] = 273.15[K]

<---- x,y 平均絶対偏倚= 0.2408E-01 計算点数: 8 ---->

<--- 成分 1 K 値の絶対値平均偏倚: 8.29[%] 計算点数: 4 --->

<--- 成分 2 K 値の絶対値平均偏倚: 2.80[%] 計算点数: 4 --->

.....略.....

実験データセット番号(02)を入力してください

(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)

-4

***** 詳細結果が c:\¥N_System¥kekka¥fort7.txt に、

Sigma Plot 用の数値(存在する場合)が同¥fort8.txt に書かれています ****

何か、キーを押してください。

実験データ番号 3 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。同様に T, x (液組成) を固定した計算もできる。

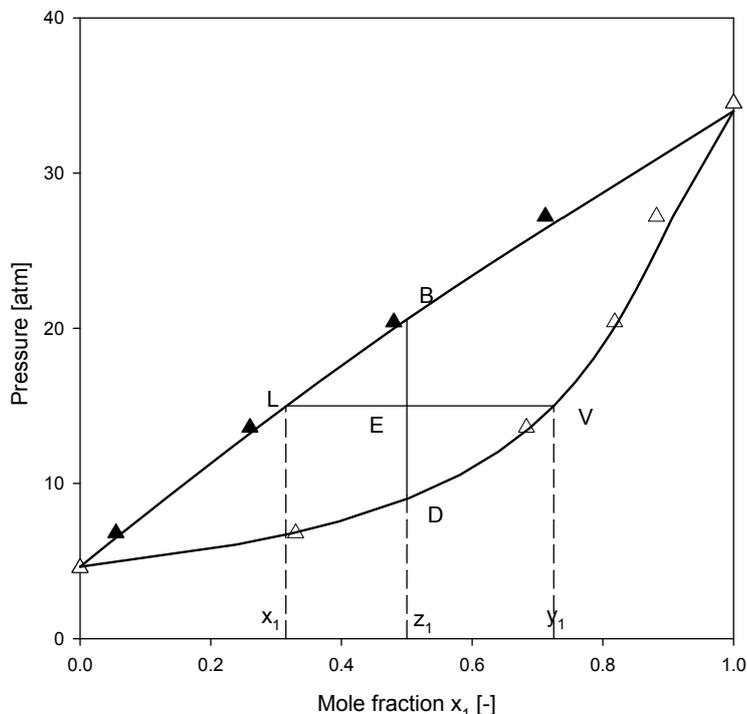


図 11.2 CO₂(1)-C₃H₈(2)系の 0°Cにおける Px 図 (BWR 状態式: $m_j = 0.941$)²⁹。実線は推算結果を結んだ曲線

3.4 bpred : 推算 prediction

【演習 2】 CO₂(1)-C₃H₈(2)系の 0°C, 15 atm における気液組成を bpred を用いて推算せよ。

【ヒント】 相律に従うと自由度は 2 であるが、実操作では、原料組成を与えることが多いので、原料組成による自由度が 1 つ増える。これは、気液比として表れる。N成分系でも結果は同じで原料組成、あるいは気液比 θ による自由度が 1 つ増える。

【演習 2】 bpred

成分数 (nn:2 桁), 物質コード入力 (4 桁)

Help (nn) 0:物質コード -1:物性 -2:mij -3:H, S(混合物) -4:固流体平衡 -9:終了
nn----- 最大成分数:19

2 116 3

1:K, atm, l/mol, cal

2:C, atm, l/mol, cal

3:R, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu

4:F, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu

5:C, mmHg, l/mol, cal

6:K, MPa, l/mol, J 7:C, MPa, l/mol, J

8:C, atm, cm**3/g, cal or J

9:C, kgf/cm**2, m**3/kg, cal

²⁹ 実験データ : W.W. Akers, R.E. Kelly, T.G. Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2535 (1954)

```

10:K, kgf/cm**2, m**3/kg, cal      11:fin
2
  Enter:通常計算  1:通常計算+m12+物性表示  2:チェック  9:終了
Enter
      原料モル分率 z(1)=
.5
      最終成分のモル組成=      0.500
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
1      0.      15.

**** 気液平衡 ****
T = 0.00 (deg-C)      P = 0.1500E+02 (atm )
      モル分率      原料      液相      気相      K-value
i      成分
1      CO2      0.500000      0.259428      0.702885      0.270E+01
2      C3H8      0.500000      0.740572      0.297115      0.402E+00

      圧縮係数      0.04952      0.83059
密度( mol/L )      1.4142      13.5167      0.8058
      相モル比      0.45751      0.54249

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)
y
*** 変更 ***
0:通常計算  1:系の変更  2:原料組成変更  3:純物質物性変更
6:一時的なチェック計算へ変更  7:元の計算操作へ戻す
8:エンタルピー、エントロピーモードの変更

"3"(K-値初期値の設定)      見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
c
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2
      原料モル分率 z(1)=
.1
      最終成分のモル組成=      0.900
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了

```

```

1      0.      15.
++ iteration is on the way ++
v = 0.233E+00
***** iteration over. continue calc. ? (y/n) *****
n
.... 異常終了 .... ihhh=          0  --> 均相の可能性

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2
      原料モル分率 z(1)=
.9
      最終成分のモル組成=      0.100

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
1      0.      15.
++ iteration is on the way ++
v = 0.724E+00
***** iteration over. continue calc. ? (y/n) *****
n
.... 異常終了 .... ihhh=          0      --> 均相の可能性

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
9
***** 詳細結果が c:\N_System\kekka\fort7.txt に書かれています ****
何か、キーを押してください。

```

これは図中 L, V 点である。

★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 ($\theta = V/F$: 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。

【演習 3】 $\text{CO}_2(1)\text{-C}_3\text{H}_8(2)$ 系の 0°C における露点および沸点を `bpred` を用いて推算せよ。

```

演習 3 bpred による露点沸点計算
成分数(nn:2 桁), 物質コード入力(4 桁)
Help(nn) 0:物質コード -1:物性 -2:mi j -3:H, S(混合物) -4:固流体平衡 -9:終了
nn-----最大成分数:19
2 116 3
1:K, atm, l/mol, cal
2:C, atm, l/mol, cal
3:R, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
4:F, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
5:C, mmHg, l/mol, cal
6:K, MPa, l/mol, J 7:C, MPa, l/mol, J
8:C, atm, cm**3/g, cal or J
9:C, kgf/cm**2, m**3/kg, cal
10:K, kgf/cm**2, m**3/kg, cal 11:fin
2
Enter:通常計算 1:通常計算+m12+物性表示 2:チェック 9:終了

```

```

原料モル分率 z(1)=
.5
最終成分のモル組成= 0.500

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2      0.                0.

**** 気液平衡(沸点) ****
T = 0.00 (deg-C)      P = 0.2273E+02 (atm )
      モル分率      原料      液相      気相      K-value
i      成分
1      CO2      0.500000      0.500000      0.826437      0.165E+01
2      C3H8      0.500000      0.500000      0.173563      0.348E+00

      圧縮係数      0.06696      0.76677
密度(      mol/L      ) 15.1446      15.1446      1.3226
      相モル比      1.00000      0.00000

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2      0.                1.

**** 気液平衡(露点) ****
T = 0.00 (deg-C)      P = 0.9230E+01 (atm )
      モル分率      原料      液相      気相      K-value
i      成分
1      CO2      0.500000      0.110710      0.500000      0.452E+01
2      C3H8      0.500000      0.889290      0.500000      0.563E+00

      圧縮係数      0.03250      0.87108
密度(      mol/L      ) 0.4728      12.6706      0.4728
      相モル比      0.00000      1.00000

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
9
***** 詳細結果が c:\N_System\%kekka%\fort7.txt に書かれています ****
何か、キーを押してください。

```

これは図中 B, D 点である。

3.5 操作サンプル集

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 が示される。

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(bcomp)		
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
...		

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 9mantren
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

C₃H₈を探す

図5 実験データ検索 (bcomp C3.2.1)

【演習 3】で露点、沸点の圧力位置 (B,D に対応) の PVT 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。図 11.4 参照

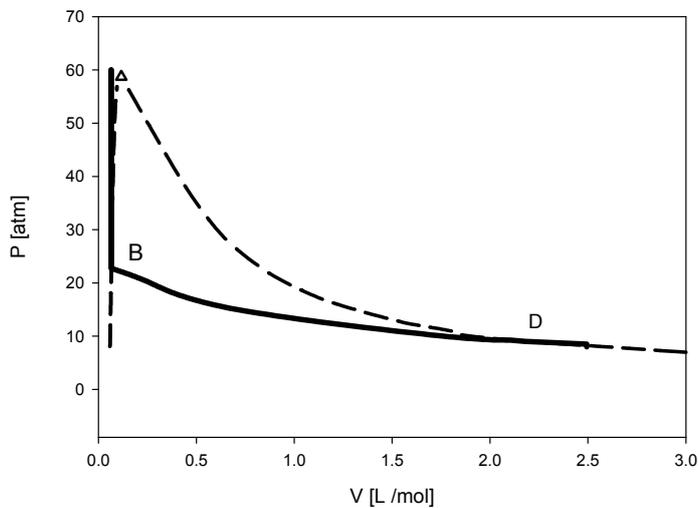


図 11.4 $\text{CO}_2(1)+\text{C}_3\text{H}_8(2)$ 系 0°C , $z_1 = 0.5$ における PV 図 (実線)。破線は露点・沸点曲線。 Δ は臨界点 (BWR 状態式 : bpred よる計算値)

【総合演習】以下の条件での 0°C における iso- $\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CO}_2$ 系について検討せよ

- bpred を用いて 15 atm における気液平衡の気・液平衡での気・液組成を求めよ
- $x=0.5$ での露点・沸点圧力を求めよ
- bcomp を用いて 0°C における iso- $\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CO}_2$ 系の気液平衡計算を行い、P-x 図を描画し、問(a), (b)を理解せよ。