

対応状態原理に基づく熱力学物性の推算

西 海 英 雄*

Hideo Nishiumi

1. はじめに

新しいテーマに取り組むと系の物性が必要となる。データブックにデータがあればそれが使える。しかし、データブックにあることは少ない。未知の系のもっともらしい物性が知りたい。プロセスシミュレータの出力が正しいかどうかは不明だ。自分でチェックしたい。

本連載はそのような人のために一つの方法あるいはキッカケを提供することを目的とする。

用意してほしいのは、西海英雄・吾郷健一著、分離技術シリーズ25「状態方程式を中心とした計算熱力学」(分離技術会, 2012)である。これは熱力学の教科書であるが、計算プログラムを同梱している。そのプログラムを用いて物性計算、あるいは実験データと比較することは可能だ。

もちろん推算法の原理そのものを知りたい読者にも役立つことを願っている。

2. 対応状態原理

2. 1 热力学物性と状態方程式 EOSとの関係¹⁾

熱力学物性の代表的なものとして内部エネルギー U 、エンタルピー H 、エントロピー S 、成分*i*のフガシチー f_i などがある。これらは熱力学で下式のような関係式で結ばれている。

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

$$H = H^* + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + (PV - RT) \quad (2)$$

* 分離工学会技術専門委員会 法政大学名誉教授
dr.n@nishilab.jp

$$S = S^* + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad [T:\text{一定}] \quad (3)$$

$$\ln \frac{f_i}{P y_i} = \frac{1}{RT} \int_{V=ZRT/P}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (4)$$

$$\text{気液平衡では } f_i^L = f_i^V \quad (5)$$

右辺を見ると、圧力 P を体積 V 、温度 T で表したPVT関係、すなわち状態方程式EOS(Equation Of State) $P=f(V,T)$ がわかれば上式右辺に代入し微分、積分を行うことで U 、 H 、 S 、 f_i が求められることがわかる。比熱、膨張率等これらの基礎物性から導かれる熱物性も同様にEOSが分かれれば導くことができる。

さらに混合物に関しても拡張して $P=f(V,T, n_1, n_2, \dots, n_N)$ として用いることができる。

なお、これから述べる対応状態原理は純物質、混合物によらずすべての熱力学的物性の推算に適用できるが、歴史的に得意分野があり、対応状態原理による方法は一般に高圧物性の計算にこれまで使われてきた。また、EOSによる相平衡の共沸の計算は数値計算上難しいため、ほぼ溶液論(活量係数)に任せられ、対応状態原理による方法は行われていないことを知ってほしい。

2. 2 van der Waals状態式^{1,2)}

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の挙動からずれてくると考え、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、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

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (6)$$

として得られる。よって、以下の van der Waals 状態式を得る²⁾。

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (7)$$

a , b は物質によって定まる固有な定数で、 a は引力に、 b は斥力に関係する量である。

van der Waals 状態式は、理想気体から偏倚した実在気体の PVT 関係を表現するために提案された。臨界点の存在を予見している点や、次節に示す対応状態原理などの重要な知見が含まれているなど、その後の科学技術の発展に与えた影響は大きく、van der Waals は 1910 年に第 10 回ノーベル物理学賞を受賞している。

van der Waals 状態式は、数学的には気体ばかりでなく、気液両相を表し得るため、多くの研究者の関心を集め、後世、気液物性を正確に表す状態方程式のベースとして使われることになった。

2. 3 対応状態原理—一般化状態式¹⁾

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：

$$P_c = f(T_c, V_c) \quad (8)$$

2. 臨界点での接線勾配は 0 :

$$(\partial P / \partial V)_{T_c} = 0 \quad (9)$$

3. $T=T_c$ の曲線の凹凸が臨界点で入れ替わる

$$(\text{変曲点}) : (\partial^2 P / \partial V^2)_{T_c} = 0 \quad (10)$$

これを式(7)に適用すると 次式を得る

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (11)$$

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で、内容を明確に表すため「対臨界圧力」等と呼ばれる。また、無次元化変数で表された状態方程式は一般化状態方程式 generalized equation of state と呼ばれる。

上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。いい換えれば、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 PVT 関係は相似形で個性は無いことを示している。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 CSP (corresponding states principle) という。また、式(11)は $P_r=f(T_r, V_r)$ と 2 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、例えば Ar, Kr, Xe, N₂, CO, CH₄などの物質にしか厳密には成り立たない。Pitzer は球から隔たる無極性物質は蒸気圧 P^s に球からのずれによる影響を受けることを見つけ、Pitzer の偏心係数 (acentric factor) ω を提案し³⁾、広く使われている

$$\omega = -\log_{10} \frac{(P^s)_{T_r=0.7}}{P_c} - 1 \quad (12)$$

球状の物質では $T_r=0.7$ で $P^s/P_c \approx 0.1$ 、すなわち $\omega=0$ となるのでわかりやすいイメージを与える。アルカンについては C 数 ≥ 2 では、大略 $\omega=0.05 \times (\text{C 数})$ で表すことができる(図 1 参照)。

ω を導入した三変数一般化状態式 $P_r=f(T_r, V_r, \omega)$ は、方向性を持つ無極性分子、例えば CO₂, 炭化水素等に広く適用される。三変数対応

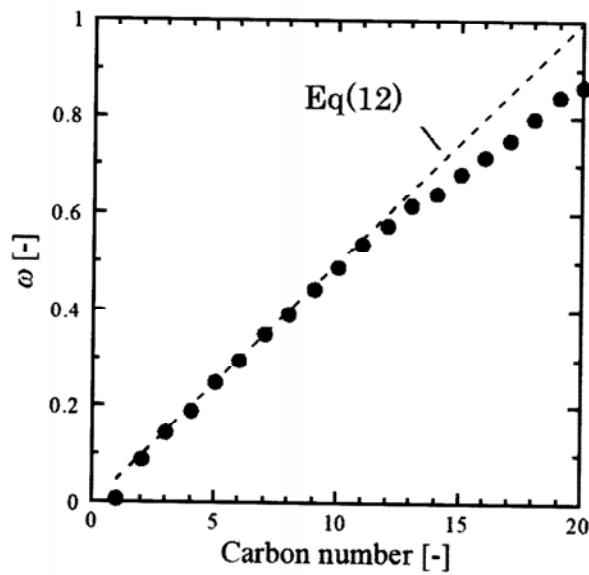


図1 アルカンのC数 vs. Pitzerの偏心係数 ω

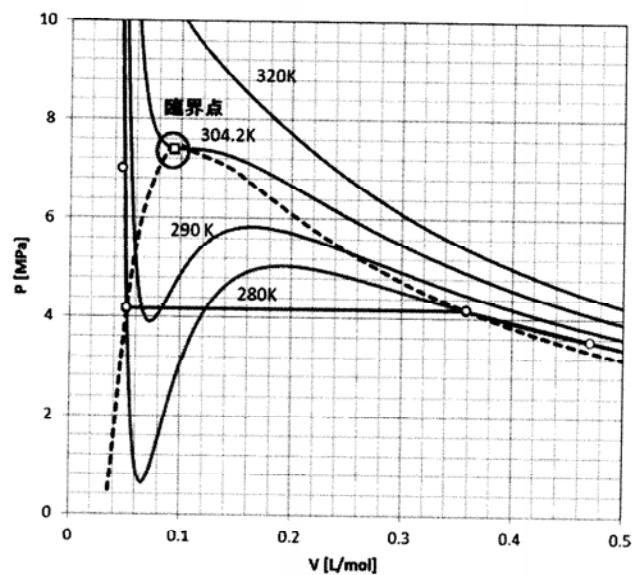


図2 PR式によるCO₂のPV図(200~360K). $P_c = 7.38 \text{ MPa}$, $T_c = 304.2 \text{ K}$, $\omega = 0.225$, $R = 83,145 \text{ kPa L/K}$ を代入

状態原理を水などの極性物質に適用すると偏倚が大きいことは原理の適用範囲からいってやむを得ない。極性物質の統一的扱いは将来解決されるべき問題であるが、水、アンモニア等特定の極性物質については状態式のパラメータなどを増やすことで対応している¹⁾。

3. 一般化状態式

3. 1 Peng-Robinson 状態式^{1,5)}

van der Waals 状態方程式は定性的に気液両相のPVT関係を表すが、蒸気圧などの物性推算精度は悪く、実用的ではない。その後、van der Waals 状態方程式を改良した種々の状態方程式が提案された。本稿では現在最も広く使われている Peng-Robinson 状態式について説明する。これは、van der Waals 式の引力項を経験的に修正した三変数対応状態に基づく一般化状態方程式である。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (13)$$

臨界点における条件⁶⁾より、臨界点では

$$a(T_c) = 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c \quad (14)$$

$$b(T_c) = 0.7780 R T_c / P_c \quad (15)$$

さらに一般に

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (16)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}) \quad (17)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (18)$$

b については全ての温度域で式(15)を用いる。

$$b(T) = b(T_c) \quad (19)$$

T_c , P_c , ω を与えればPVT計算ができる。図2はPR式によるCO₂ PV図(280~320K)である。臨界温度(304.2 K)でのPV線、臨界点(実験値: $T_c = 304.2 \text{ K}$, $V_c = 0.094 \text{ L/mol}$, $P_c = 7.38 \text{ MPa}$)および、280 Kにおける気液平衡線も描かれている。圧縮係数 $Z = PV/RT$ は理想気体でその値が1となるためPVTの表現法としてよく使われる。図3にCO₂の液相と気相のZ曲線を示す¹⁾。

3. 2 BWR 状態式^{1,9)}

ビリアル展開型の8定数BWR状態式⁶⁾を発展させたStarlingの11定数一般化状態式⁸⁾、さらに筆者らが拡張した15定数の15定数一般化状態式⁹⁾で、本稿では15定数式のBWRSN式^{1,9)}を単にBWR(状態)式と呼ぶことにする。

$$\begin{aligned} P = & \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 \\ & + \left(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ & + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 \\ & + \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \rho^3 (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、

$$B_0 = (0.443690 + 0.115449\omega) / \rho_c$$

$$A_0 = (1.28438 - 0.920731\omega + 0.095\omega^2) RT_c / \rho_c$$

$$C_0 = (0.356306 + 1.70871\omega) RT_c^3 / \rho_c$$

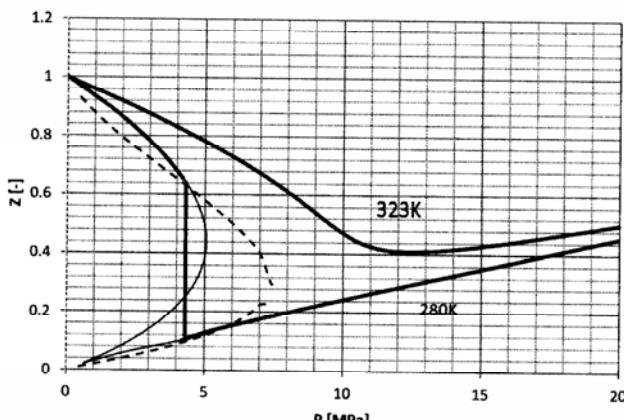


図3 PR式によるCO₂のZ曲線¹⁾

$$\begin{aligned}
 D_0 &= (0.0307452 + 0.179433\omega)RT_c^4/\rho_c \\
 E_0 &= \{0.006450 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega)\}RT_c^5/\rho_c \\
 b &= (0.528629 + 0.349261\omega)/\rho_c^2 \\
 a &= (0.484011 + 0.754130\omega)RT_c/\rho_c^2 \\
 c &= (0.504087 + 1.32245\omega)RT_c^3/\rho_c^2 \\
 d &= (0.0732828 + 0.463492\omega)RT_c^2/\rho_c^2 \\
 e &= \{4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2}\omega \\
 &\quad + 5.58125 \times 10^{-2}\omega^2 - 3.40721 \\
 &\quad \times 10^{-3}\exp(-7.72753\omega - 45.3152\omega^2)\}RT_c^5/\rho_c^2 \\
 f &= \{6.97 \times 10^{-14} + 8.08 \times 10^{-13}\omega - 1.60 \times 10^{-12}\omega^2 \\
 &\quad - 3.63078 \times 10^{-13}\exp(-30.9009\omega \\
 &\quad - 283.680\omega^2)\}RT_c^{24}/\rho_c^2 \\
 g &= \{2.20 \times 10^{-5} - 1.065 \times 10^{-4}\omega + 1.09 \\
 &\quad \times 10^{-5}\exp(-26.024\omega)\}RT_c^9/\rho_c^2 \\
 h &= \{-2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11}\omega - 2.05 \\
 &\quad \times 10^{-11}\exp(-21.52\omega)\}RT_c^{18}/\rho_c^2 \\
 \alpha &= (0.0705233 - 0.04448\omega)/\rho_c^3 \\
 \gamma &= (0.544979 - 0.270896\omega)/\rho_c^2 \quad (21)
 \end{aligned}$$

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、 $A_0 \sim E_0$ 、 $a \sim h$ 、 α 、 γ の15定数はすべて T_c 、 ρ_c および 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Peng-Robinson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、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り、いずれを用いても同様な結果が得られると考えてよい。はじめにあげた書¹⁾では、筆者らの研究上親しんできたBWR式のほうが多く試されているが、基本的にはいずれも取り上げている。

これで臨界値と ω の値が得られれば物性推算(当面純物質に限られるが)できる状態が整った。

参考文献

- 1) 西海英雄・吾郷健一、分離技術シリーズ「状態方程式を中心とした 計算熱力学」分離技術会、分離技術シリーズ25 (2012)
- 2) J.D. van der Waals, J.S. Rowlinson ed., North Holland, Amsterdam, 1988. van der Waals博士論文の英訳
- 3) Pitzer, K.S., R.F.Curl, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 3427 (1955); *ibid.*, **79**, 2369 (1957)
- 4) 西海英雄、「BWR状態方程式とその拡張」、化学工学物性定数、**12**, 25-53 (1991) 文献1)に論文添付([補9.2-1]); フロン類について H. Nishiumi, S. Kura, T. Yokoyama, *Fluid Phase Equilibria*, **69**, 141-13 (1991)
- 5) D.Y.Peng, D.B.Robinson, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, **15**, 59-64 (1976). 本稿では簡略化のため単にPR(状態)式と記すことが多い
- 6) 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(9)、(10)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
- 7) M.Benedict, G.B.Webb, L.C.Rubin, *J.Chem.Phys.*, **8**, 334 (1940)
- 8) K.E.Starling, M.S.Han, *Hydrocarbon Processing*, **51**, 129 (1972); *ibid.*, **51**, 107 (1972)
- 9) 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)