

van der Waals 型 3 次状態方程式による気液飽和密度計算

福地賢治*・B. C.- Y. LU**・荒井康彦***

Applicability of van der Waals type cubic equation of state to
calculate the densities of saturated vapor and liquid

Kenji FUKUCHI, Benjamin C.- Y. LU and Yasuhiko ARAI

Abstract

Applicability of van der Waals type cubic equations of state to calculate saturated properties, such as vapor pressure and saturated molar volumes of vapor and liquid, was examined. In the present study, Scott-I type expression proposed for hard sphere was adopted to improve the repulsion term.

Large error in the calculation of molar volume of liquid phase is shown, as pointed out in general, for 2-constant Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of state. On the other hand, Ishikawa-Chung-Lu equation of state (2 constant), in which the repulsion term is expressed by Scott-I, gives good results because the constants are adjusted using vapor pressure and saturated liquid densities for each substance.

The 3-constant cubic equation of state proposed by Fuller seems to be one of successful equations of state to present well the saturated properties involving liquid densities. We proposed a modified Fuller equation of state replacing the repulsion term by Scott-I type expression. As a result, however, calculation performance was not much improved.

Key Words

Physical Property, Saturated Property, Saturated Liquid Density, EOS, Cubic Type EOS

1. 緒 言

プロセス設計において、相平衡関係や熱力学特性値を計算するために、状態方程式 (Equation of state, EOS) が広く用いられているのは周知のとおりである。これま

で、数多くの状態方程式が報告されており、その特性についても次第に明らかになってきている^{3,8,13,14,15,18,19,20}。状態方程式を大別すると、図1に示されるように物質定数の多いBWR型(ベリアル展開型とも呼ばれる)と定数の少ないvan der Waals型に分類される。この両者の得失については種々議論されているが、両者それぞれに利点があり、プロセス設計における使用目的に応じて使い分けているのが現状であろう。

定数の少ない(通常2~3個)van der Waals型は、圧力 p がモル体積 v の3次式となる型と、より高次の式

*宇部工業高等専門学校物質工学科

**オタワ大学工学部化学工学科

***九州大学工学部化学機械工学科

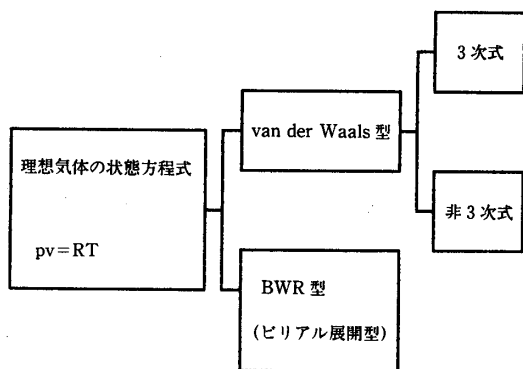


図1 状態方程式の分類

になるものに分類されている。最近の足達らの研究^{1,2)}によれば、3次式となる van der Waals 型の状態方程式では、気液平衡の推算精度と飽和状態での気液密度の推算精度とは無関係であることが証明された。このことは、きわめて重大な意義を有し、3次型状態方程式では主として複雑な混合物へ適用するため、定数の混合則の研究が中心となっているように思われる¹⁰⁾。しかしながら、気液平衡の推算精度をそこなわず、気液飽和密度（とくに液密度）の推算精度を向上させることができれば、種々の計算において有用になるものと思われる。そこで、本研究ではまず種々の van der Waals 型 3次状態方程式をとりあげ、気液飽和密度への適用性について検討を加え、気液飽和密度の推算精度を向上させるための指針を得ることを目的とした。

2. 状態方程式の分類と特徴

2.1 van der Waals 式とビリアル展開式

状態方程式は、図1に示されるように大別されるが、その基本は理想気体の状態方程式である。分子間引力パラメータ a および分子サイズパラメータ b を導入して、実在気体の状態方程式として初めて提出されたのが、次に示す van der Waals 式である。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

一方、理想気体の圧縮係数 z ($z = pv/RT$ で定義される) は 1 となるので、それを基準にして分子間力の項を補正項として加えたのが、次に示すビリアル展開型状態

方程式である。

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (2)$$

ここで、 B および C は第2および第3ビリアル係数と呼ばれる。式(2)は v の逆数で展開されており、ライデン型と呼ばれている。また、圧力 p でも展開でき ($z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$)、この場合はベルリン型という。

2.2 剛体球流体の状態方程式

式(1)に見られるように、状態方程式は基本的には、次のように表される。

$$p = p(\text{斥力項}) + p(\text{引力項}) \quad (3)$$

式(1)の van der Waals 式の場合、斥力項は経験的なものであり、適当かどうか吟味しなければならない。

これまでに、引力の作用しない剛体球(hard sphere)に関しては、数多くの研究例がある^{8,14)}。それらをまとめたのが表1である。一方、コンピュータの大型化にともない、分子集団の特性を直接シミュレーションによって求めることも可能になっている。剛体球の p - v - T についてもシミュレーション結果が得られており、それを表1中に示す。これより、van der Waals 式の斥力項 $RT/(v-b)$ は高密度になるにしたがって誤差が大きくなることが示される。

2.3 斥力項の選択

斥力項については表1にみられるように、d) Carnahan-Starling 式が最良と思われるが、これを採用し引力項を付加した場合、高次の状態方程式となる。一方、通常のプロセス計算などでは、安定な解が得られる3次式の状態方程式が望まれる。この立場からは、3次式を与える f) Scott-I の斥力項がよい。参考までに、van der Waals 式の斥力項と Scott-I 型を比較して図2に示す。これより、Scott-I は van der Waals 式の斥力項よりは、正確であることがわかる。

3. 2定数3次状態方程式

2定数3次状態方程式には、すでに示した式(1)の van der Waals 式をはじめ多くのものがある。

3.1 Soave-Redlich-Kwong(SRK)式

表 1 剛体球流体の状態方程式 ($z^{hs} = pv / RT$)^{8,14)}

z^{hs} (圧縮係数)	展開した場合 ($y = b / 4v$)
Exact (コンピュータ・シミュレーション)	$1 + 4y + 10y^2 + 18.365y^3 + 28.24y^4 + 39.5y^5 + 56.5y^6 + \dots$
a) van der Waals = $1/(1-4y)$	$1 + 4y + 16y^2 + 64y^3 + 256y^4 + 1024y^5 + 4096y^6 + \dots$
b) PY-Press. = $(1+2y+3y^2)/(1-y)^2$	$1 + 4y + 10y^2 + 16y^3 + 22y^4 + 28y^5 + 34y^6 + \dots$
c) PY-Comp. = $(1+y+y^2)/(1-y)^3$	$1 + 4y + 10y^2 + 19y^3 + 31y^4 + 46y^5 + 64y^6 + \dots$
d) Carnahan-Starling = $(1+y+y^2-y^3)/(1-y)^3$	$1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5 + 54y^6 + \dots$
e) Guggenheim $1/(1-y)^4$	$1 + 4y + 10y^2 + 20y^3 + 35y^4 + 56y^5 + 84y^6 + \dots$
f) Scott-I $(1+2y)/(1-2y)$	$1 + 4y + 8y^2 + 16y^3 + 32y^4 + 64y^5 + 128y^6 + \dots$
g) Scott-II $(1+3y+4y^2)/(1-2y)(1+y)$	$1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 38y^4 + 74y^5 + 150y^6 + \dots$

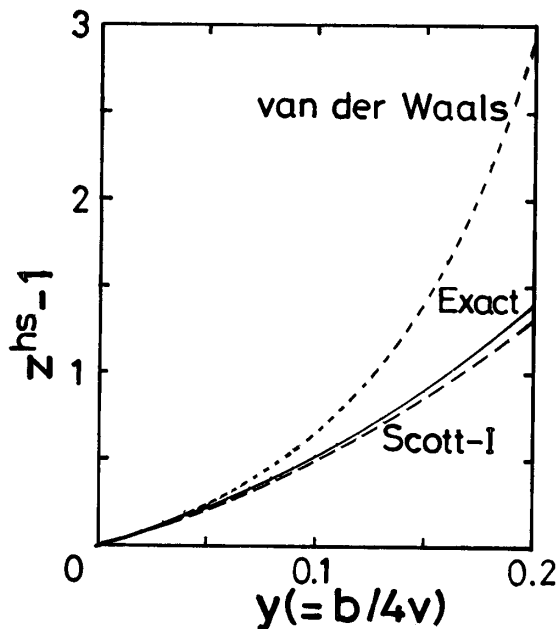


図 2 斥力項の比較

表 2 各種状態方程式の Ω_a , Ω_b , z_c の値

EOS	Ω_a	Ω_b	z_c
vdW	0.421875	0.125	0.375
SRK	0.42748	0.08664	0.333
PR	0.45721	0.07780	0.3074

Soave は、Redlich-Kwong 式の引力項を修正して、次式を提案している¹⁶⁾。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (4)$$

ここで、定数 a および b は、一般に次の臨界条件より決定される。

$$p_c = p(T_c, v_c) \quad (5)$$

$$(\partial p / \partial v)_{T_c} = 0 \quad (6)$$

$$(\partial^2 p / \partial v^2)_{T_c} = 0 \quad (7)$$

これらの臨界条件より決定された定数 a および b をそれぞれ a_c および b_c と表せば、次のようになる。

$$a_c = \Omega_a R^2 T_c^2 / p_c \quad (8)$$

$$b_c = \Omega_b RT_c / p_c \quad (9)$$

SRK 式では、定数は蒸気圧データをよく表現するように修正され、次のように与えられている。

$$a = a_c \{1 + m(1 - T_r^{1/2})\}^2 \quad (10)$$

ここで、 m は物質固有の値であり、次式で与えられる。

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (11)$$

なお、 ω は、Pitzer の偏心係数である。

3.2 Peng-Robinson(P-R)式

Peng と Robinson は、van der Waals 式を修正して、次の式を与えている¹¹⁾。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (12)$$

ここで、定数 a, b は式(8), (9)と同形で与えられる。ただし、定数 a は次式となる。

$$a = a_c \{1 + m'(1 - T_r^{1/2})\}^2 \quad (13)$$

ここで、 m' は次式で与えられる。

$$m' = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (14)$$

van der Waals 式の定数 a, b も式(8), (9)の形で与えられるが、van der Waals 式、SRK 式および PR 式の Ω_a, Ω_b の値を表 2 に示す。参考までに、それぞれの状態方程式より算出される臨界圧縮係数 z_c の値も示す。実測による z_c の値の平均値は、0.27 であり、これらの中では PR 式に近い。

3.3 Ishikawa-Chung-Lu (ICL) 式

石川らは、斥力項に表 1 の Scott-I 型を採用し、RK 式の引力項を加えた次式を提案している⁷⁾。

$$p = \frac{RT(2v+b)}{v(2v-b)} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (15)$$

ここで、臨界条件より決定される定数 b は、式(9)と同様に与えられるが、定数 a は次式となる。

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / p_c \quad (16)$$

また、石川らは Ω_a, Ω_b を次式で表した。

$$\Omega_a = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^2 + a_3 T_r^3 \quad (17)$$

$$\Omega_b = b_0 + b_1 T_r + b_2 T_r^2 + b_3 T_r^3 \quad (18)$$

ここで、 $a_0 \sim a_3$ および $b_0 \sim b_3$ の係数は、物質ごとに与えられる。メタンから n-ペンタンまでの値を表 3 に示す。

3.4 本研究で検討した式

石川らの式 (ICL 式) は、液相体積を良好に表現する状態方程式であるが、Martin⁹⁾ は、ICL 式が臨界条件を満足しないことを指摘している。そこで本研究では、斥力項はなるべく厳密にして、計算しやすい 3 次式になるように、次の 2 種の 2 定数状態方程式を提案し、臨界条件より定数 a, b を決定した。

$$p = \frac{RT(2v+b)}{v(2v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (19)$$

ここで、 $a_c = 0.46712R^2 T_c^2 / p_c$, $b_c = 0.10876RT_c / p_c$, $z_c = 0.3152$ である。

$$p = \frac{RT(2v+b)}{v(2v-b)} - \frac{2a(T)}{(2v-b)(v+b)} \quad (20)$$

ここで、 $a_c = 0.62842R^2 T_c^2 / p_c$, $b_c = 0.22714RT_c / p_c$, $z_c = 0.2955$ である。

3.5 飽和物性計算への適用

前述の代表的な 3 種の 2 定数状態方程式と本研究で提案した 2 種の状態方程式の適用性を検討するために、メタンから n-ペンタンまでの飽和物性⁴⁾ (蒸気圧、飽和液モル体積、飽和蒸気モル体積) の計算を試みた。計算に必要な物性値^{4,6,12)} を表 4 に示す。

数値計算は、すべて NEC パーソナルコンピュータ PC9801 で行った。3 次状態式より体積を求める方法は、本研究では Newton 法^{17,19)} を用いた。収束条件などの詳細は、付録に示す。計算結果を誤差で表 5 に示す。この表の適用範囲は、 $0.5 < T_r < 0.98$ であるが、式(20)は、 T_r が 0.9 以下では収束しにくいことがわかった。そこで参考のために、 $0.9 < T_r < 0.98$ の範囲の誤差の比較を表 6 に示す。また、計算に必要な式(19)、(20)のパラメータ値を表 7 に示す。この m の値は、蒸気圧データより最小二乗法で決定した。

表 5 より、SRK、PR および式(19)の蒸気圧の計算精度が高いが、パラメータ a を蒸気圧データでフィッティングしているため、当然の傾向である。一方、飽和液密度の計算誤差は大きくなっている。これに対して、ICL 式は、表 3 に示すパラメータ値を蒸気圧および飽和液密度デー

表 3 ICL 式のパラメータ値⁷⁾

	<i>i</i>	0	1	2	3
Methane	a_i	0.19650	1.16856	-1.38439	0.47037
	b_i	0.13356	0.12888	-0.26165	0.10262
Ethane	a_i	0.20176	1.31256	-1.67980	0.61622
	b_i	0.11802	0.17279	-0.31486	0.12735
Propane	a_i	0.24104	1.25456	-1.64596	0.59878
	b_i	0.11493	0.17712	-0.31397	0.12452
n-Butane	a_i	0.23612	1.35573	-1.81164	0.66445
	b_i	0.10786	0.19593	-0.32967	0.12712
n-Pentane	a_i	0.35919	0.85241	-1.09198	0.32006
	b_i	0.12727	0.07994	-0.14135	0.03378

表 4 物性値

	T_c [K] ⁴⁾	p_c [atm] ⁴⁾	ω ⁶⁾	z_c ⁶⁾	M ⁶⁾	$\bar{P}^{12)}$
Methane	190.65	45.80	0.008	0.288	16.043	71
Ethane	305.38	48.30	0.098	0.285	30.070	111
Propane	369.96	42.02	0.152	0.281	44.097	151
n-Butane	425.16	37.47	0.193	0.274	58.124	191
n-Pentane	469.77	33.31	0.251	0.262	72.151	231

タより、各物質ごとに決定しているの、他に比べて良好な計算結果になっている。表 6 には、5 種の状態方程式の計算誤差が示してあるが、表 5 と同様な傾向にある。ICL 式は、臨界条件を満足していないので臨界点近くで誤差が大きくなる。

4. 3 定数 3 次状態方程式

物質定数を 1 個増やし、3 定数にした 3 次状態方程式も数多く報告されている。ここでは、とくに飽和液密度の計算精度の向上を試みた状態方程式について検討する。

4.1 Fuller 式

Fuller は、SRK 式に定数 c を追加し、次式を提案して

いる⁵⁾。

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+cb)} \quad (21)$$

ここで、定数 a, b および c は次式で与えられる。

$$a(T) = \Omega_a(\beta) R^2 T_c^2 \alpha(T) / p_c \quad (22)$$

$$b = \Omega_b(\beta) RT_c / p_c \quad (23)$$

$$c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2} \right) \quad (24)$$

さらに、必要なパラメータは以下の式で与えられる。

$$\Omega_b = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (25)$$

$$\Omega_a = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (26)$$

表5 2定数状態方程式の純物質への適用($0.5 < T_r < 0.98$)

EOS		平均相対誤差(%)				
		Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane
SRK	p^s	1.5	0.8	1.0	1.6	1.0
	v^L	6.2	12.2	12.6	12.9	14.0
	v^V	2.2	0.9	0.5	0.6	0.8
PR	p^s	1.5	0.1	0.3	1.0	0.3
	v^L	7.5	5.9	5.1	4.3	3.8
	v^V	2.8	1.5	1.1	1.3	0.9
ICL	p^s	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2
	v^L	0.5	2.1	1.1	0.4	0.5
	v^V	1.8	0.7	0.6	1.1	1.1
Eq. (19)	p^s	2.2	1.6	1.6	1.5	1.7
	v^L	14.0	11.5	10.2	10.6	9.8
	v^V	3.6	2.1	1.7	1.5	1.7

表6 2定数状態方程式の純物質への適用($0.9 < T_r < 0.98$)

EOS		平均相対誤差(%)				
		Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane
SRK	p^s	1.9	0.7	1.2	1.3	1.4
	v^L	15.9	21.3	19.6	21.2	22.6
	v^V	4.5	0.2	0.6	0.6	1.0
PR	p^s	1.5	0.2	0.5	0.6	0.6
	v^L	3.8	7.9	6.3	7.7	8.8
	v^V	7.7	3.1	2.5	2.7	1.6
ICL	p^s	0.9	0.01	0.4	0.3	0.2
	v^L	1.4	4.7	2.2	1.0	1.1
	v^V	3.9	0.7	1.3	2.8	4.0
Eq. (19)	p^s	0.6	0.3	0.6	0.8	2.0
	v^L	4.4	7.0	5.2	6.7	8.3
	v^V	3.9	1.1	1.2	0.8	1.6
Eq. (20)	p^s	1.8	1.2	1.9	2.1	2.0
	v^L	11.1	7.5	8.8	8.5	7.5
	v^V	6.0	3.6	4.5	4.7	3.7

表7 式(19),(20)のパラメータ値 m

EOS	m					
	Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane	T_r
Eq. (19)	0.283	0.398	0.474	0.535	0.602	0.5-0.98
Eq. (19)	0.356	0.439	0.516	0.566	0.593	0.9-0.98
Eq. (20)	-0.352	-0.311	-0.285	-0.264	-0.221	0.9-0.98

$$\alpha(T) = \{1 + q(\beta)(1 - T_r^{1/2})\}^2 \quad (27)$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m \quad (28)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (29)$$

$$z_c = \frac{(1 - \beta_c)(2 + c_c\beta_c) - (1 + c_c\beta_c)}{(2 + c_c\beta_c)(1 - \beta_c)^2} \quad (30)$$

$$\beta_c = b/v_c \quad (T = T_c) \quad (31)$$

ここで、Fuller は、必要となる β を飽和液体積データから決定し、次のように、臨界圧縮係数とパラコールによって一般化している。

$$\beta = \beta_c + (\beta_0 - \beta_c) \left(\frac{2}{1 + e^{\theta(T_r - 1)}} - 1 \right) \quad (32)$$

ここで、 β_0 および θ は、次式で与えられる。

$$\beta_0 / \beta_c = 7.7880 - 36.8316z_c + 50.7061z_c^2 \quad (33)$$

$$\theta = 10.9356 + 0.0285\bar{P} \quad (34)$$

4.2 本研究で検討した式

本研究では Fuller と同様な手法で、式(19)に第3パラメータ c を導入し、次式を提案した。

$$p = \frac{RT(2v+b)}{v(2v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+cb)} \quad (35)$$

ここで、 a, b は、式(22), (23)で与えられ、 c は次式で与えられる。

$$c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} + \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\beta + \frac{1}{8}\beta^2} - \frac{3}{2} \right) \quad (36)$$

さらに、必要となるパラメータは次式で与えられる。た

だし、 α および β_c は、式(27), (31)で与えられる。

$$\Omega_b = \beta \frac{(4 - \beta^2)(2 + c\beta) - (4 + 4\beta - \beta^2)(1 + c\beta)}{(2 - \beta)^2(2 + c\beta)} \quad (37)$$

$$\Omega_a = \frac{(4 + 4\beta - \beta^2)(1 + c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(2 - \beta)^2(2 + c\beta)} \quad (38)$$

$$q(\beta) = (\beta/0.345)^{1/4} m \quad (39)$$

$$z_c = \frac{(4 - \beta_c^2)(2 + c_c\beta_c) - (4 + 4\beta_c - \beta_c^2)(1 + c_c\beta_c)}{(2 - \beta_c)^2(2 + c_c\beta_c)} \quad (40)$$

また、平衡計算に必要となるフガシチー係数は、次式で与えられる。

$$\ln \phi = 2 \ln \frac{2v}{2v-b} + \frac{a(T)}{RTcb} \ln \frac{v}{v+cb} + \frac{2b}{2v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+cb)} - \ln \left\{ \frac{2v+b}{2v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+cb)} \right\} \quad (41)$$

ここで $\beta_c = 0.345$ とおくと、 $c = 1$ 、 $\Omega_a = 0.46712$ 、 $\Omega_b = 0.10876$ 、 $z_c = 0.3152$ となり、式(35)は式(19)になる。

4.3 飽和物性計算への適用

2定数3次状態方程式と同様に、アルカンの飽和物性の計算を試みた。計算に必要となる β_c の値は、 z_c を用いて式(30), (40)より決定した。本研究の β_c の値を表8に示す。

本研究で検討した式(35)の適用方法をメタンを例にとり説明する。臨界圧縮係数 $z_c = 0.288$ を用いて、式(36)、(40)より $\beta_c = 0.259$ 、 $c_c = 2.33$ を得る。さらに、表7の $m = 0.283$ を用いて、飽和液体積データより各温度の β を決定することができるので、式(35)の必要な定数 a, b, c を計

表 8 式(35)のパラメータ値 β_c , β_0

	Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane	T_r
β_c	0.259	0.251	0.240	0.221	0.192	
β_0	0.454	0.426	0.424	0.418	0.412	0.5-0.98
β_0	0.465	0.393	0.414	0.414	0.410	0.9-0.98

表 9 3定数状態方程式の純物質への適用

EOS		平均相対誤差(%)					T_r
		Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane	
Fuller	p^s	1.2	0.6	0.6	1.4	0.7	
	v^L	1.0	2.5	1.4	1.3	1.5	0.5-0.98
	v^V	2.8	1.9	1.4	1.6	1.4	
Eq. (35)	p^s	6.6	4.7	4.6	4.9	5.0	
	v^L	1.1	2.6	1.5	1.4	1.3	0.5-0.98
	v^V	10.5	7.5	6.8	7.6	7.0	
Fuller	p^s	1.3	0.2	0.6	0.7	0.6	
	v^L	1.2	3.0	0.8	0.7	3.4	0.9-0.98
	v^V	7.2	3.3	3.0	3.9	3.2	
Eq. (35)	p^s	0.7	0.5	0.6	0.9	2.4	
	v^L	0.7	1.4	0.3	0.6	0.8	0.9-0.98
	v^V	4.5	2.9	2.4	3.0	4.3	

算により求めることができる。本研究では、得られた β の値を Fuller と同様に式(32)で相関することを試みた。必要な θ は、式(34)を適用し、 β_0 の値は、最小二乗法より決定し、表 8 に示す。

アルカンの飽和蒸気圧 p^s 、液相体積 v^L 、気相体積 v^V の計算値と実測値の比較を表 9 に示す。比較のため Fuller 式の適用結果も示す。Fuller 式および本研究で提案した式(35)は、飽和液体積を良好に表現することがわかる。さらに、臨界点近くの $T_r=0.90\sim 0.98$ までの適用では、本研究の式(35)の飽和液体積 v^L が良好である。

5. 結 言

3次状態方程式の分類と特徴を示した。次に、飽和液モル体積の計算精度を向上する目的で、斥力項を Scott-I

型とし、Fuller と同様に第 3 パラメータを導入することを試みた。

本研究で提案した 3 定数 3 次状態方程式は、純物質の物性値である飽和蒸気圧、液体積、蒸気体積を良好に表現することが可能であると思われる。とくに、従来の状態方程式と比べて、飽和液体積が大きく改善されている。

今後の課題として、本研究の状態方程式を他の物質へ適用し、一般化することが望まれる。さらに、混合物系への適用が必要である。

(付記) 本研究の一部は、化学工学会山口大会(宇部, 1990)にて発表した。

(謝辞) 本研究の一部は、文部省在外研究(元-甲-280)により、オタワ大学工学部化学工学科に留学中に行われたものであり、関係機関に深く感謝いたします。また、

数値計算法に関してご協力いただいた Dr. Sheng (University of Ottawa) に感謝いたします。

使用記号

a : 状態方程式のパラメータ
 a_i : ICL 式のパラメータ ($i = 0, 1, 2, 3$)
 B : 第 2 ビリアル係数 (ライデン型)
 B' : 第 2 ビリアル係数 (ベルリン型)
 b : 状態方程式のパラメータ
 b_i : ICL 式のパラメータ ($i = 0, 1, 2, 3$)
 C : 第 3 ビリアル係数 (ライデン型)
 C' : 第 3 ビリアル係数 (ベルリン型)
 c : 状態方程式の第 3 パラメータ
 m : 式 (10) の係数
 m' : 式 (13) の係数
 \bar{P} : パラコール
 p : 圧力
 q : 式 (28), (39) のパラメータ
 R : 気体定数
 T : 温度
 v : モル体積
 z : 圧縮係数 ($=pv/RT$)
 α : 式 (22) の温度依存パラメータ
 β, β_0 : 式 (21), (35) の温度依存パラメータ
 β_0 : 式 (32) の定数
 θ : 式 (32) の定数
 ϕ : フガシチー係数
 Ω_a : 状態方程式の無次元パラメータ
 Ω_b : 状態方程式の無次元パラメータ
 ω : Pitzer の偏心係数
 (上添字)
 hs : 剛体球モデル
 L : 液相
 S : 飽和状態
 V : 気相
 (下添字)
 c : 臨界点
 r : 対臨界値

参考文献

- 1) Adachi, Y. and B. C.-Y. Lu: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 497 (1985)
- 2) 足達義則: "東北大学学位論文" (1987)
- 3) 荒井康彦, 古屋武: *PETROTECH*, **14**, 804 (1991)
- 4) Canjar, C. N. and F. S. Manning: "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Pub. Co. (1967)
- 5) Fuller, G. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 254 (1976)
- 6) 平田監訳: "気体、液体の物性推算ハンドブック (第 3 版)", マグロウヒル (1985)
- 7) Ishikawa, T., W. K. Chung and B. C.-Y. Lu: *AIChE J.*, **26**, 372 (1980)
- 8) 状態方程式研究会編: "状態方程式の開発ならびに相平衡計算への応用 (化学工学シンポジウムシリーズ 2)", 化学工学協会 (1983)
- 9) Martin, J. J.: *AIChE J.*, **29**, 369 (1983)
- 10) 三島健司, 松尾浩司, 山本寛, 荒井康彦: 九州大学工学集報, **60**, 459 (1987)
- 11) Peng, D.-Y. and D. B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976)
- 12) Quayle, O. R.: *Chem. Rev.*, **53**, 439 (1953)
- 13) レビュー "化学工学物性", 化学工学, **51**, 255 (1987)
- 14) 斎藤正三郎: "統計熱力学による平衡物性推算の基礎 (補訂版)", 培風館 (1983)
- 15) 斎藤正三郎, 荒井康彦: "状態方程式の最近の進歩", 化学工学物性定数, 第 8 巻, 化学工業社 (1987)
- 16) Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972)
- 17) 戸田英雄, 小野令美: "入門数値計算", オーム社 (1983)
- 18) 特集 "状態方程式による化工物性推算の最近の進歩", 化学工学, **48**, 714 (1984)
- 19) 特集 "相平衡はどこまで計算できるか", 分離技術, **19**, 258 (1989)
- 20) 山本寛, 荒井康彦: 化学工学, **51**, 707 (1987)

付録

本研究で、使用した Newton 法の条件を以下に示す。

$$|v_{\text{new}} - v_{\text{old}}| < 10^{-4}$$

v^l の初期値 b
 v^v の初期値 RT/p

以上の条件で、本研究で適用した状態方程式はすべて収束した。ただし、臨界点近くでは収束しにくい傾向があ

り、 $T_r < 0.98$ の範囲で適用した。なお、平衡判定条件は、気相と液相のフガシチーの相対誤差が 10^{-3} 以下になるようにした。

(平成3年9月24日受理)