

修正斥力項を有する 2 定数 3 次摂動型 状態方程式による熱力学物性の推算

Prediction of Thermodynamic Properties Using Two-Parameter Cubic-Perturbed
Equation of State with Modified Repulsive Term

栃木 勝己^{*1}・高野 昌範^{*2}・松田 弘幸^{*1}・栗原 清文^{*1}

Katsumi Tochigi · Masanori Takano · Hiroyuki Matsuda · Kiyofumi Kurihara

^{*1} 日本大学理工学部物質応用化学科(〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8)
tochigi.katsumi@nihon-u.ac.jp

Soave-Redlich-Kwong 式, Peng-Robinson 式などの 3 次摂動型状態式は計算が簡単であり, 精度もある程度良好であるので, 熱力学物性の計算に広く使われている. これらの状態式および斥力項を修正した 3 次型の Ishikawa-Chung-Lu 式と Lin らの Cubic Chain-Of-Rotators 式が知られているが, いずれも剛体球流体の厳密な式である Ree と Hoover の式とは第 2 項までしか一致していない.

本研究は Ree と Hoover の式と第 3 項まで一致し, しかも 3 次式を保持した 3 次摂動型状態式を提案し, PvT の推算および 2 成分系と 3 成分系気液平衡の相関と推算を行ったものである.

Key words : Cubic-Perturbed Equation of State, Thermodynamic Property, PVT, Vapor-Liquid Equilibria, Modified Repulsive Term

Received : Accepted :

1. 結 言

Soave-Redlich-Kwong (S-R-K) 式 (Soave, 1972), Peng-Robinson 式 (Peng and Robinson, 1976) などの 3 次摂動型状態式は計算が簡単であり, 精度もある程度良好であるので, 熱力学物性の計算に広く使われている. (Reid *et al.*, 1977, Poling *et al.*, 2001) これらの状態式中の斥力項は, 剛体球流体についての Ree と Hoover (Ree and Hoover, 1967) が求めた正確な式と第 2 項までしか一致していない van der Waals 式 (van der Waals, 1873) で表す摂動型状態式である. 一方, Ree と Hoover が導出した正確な式にできるだけ近い斥力項を有する状

態式もいくつか提案されているが (Hattori *et al.*, 1983), 3 次式を保持しているのは, van der Waals 式を使う S-R-K 式など以外には Scott 式 (Scott, 1971) を使う Ishikawa-Chung-Lu (I-C-L) 式 (Ishikawa *et al.*, 1980) と Carnahan-Starling 式 (Carnahan and Starling, 1969) を近似した Lin ら (Lin *et al.*, 1983) の Cubic Chain-Of-Rotators (CCOR) 式が知られているが, いずれも斥力項は第 2 項までしか一致していない. 計算機の性能向上に伴い, SAFT 式などの多項摂動型状態式 (Chapman *et al.*, 1988, McCabe and Galindo, 2010, Tochigi *et al.*, 2010) の研究も活発に行われているが, プロセスシミュレーションに広く使われている S-R-K 式などの改良も実用的に有用である.

^{*2} (現)株式会社朝日新聞社

本研究は Ree と Hoover の式と第 3 項まで一致し (Tochigi *et al.*, 1983, 1984), しかも 3 次式を保持した 3 次摂動型状態式を提案し, PvT の推算および 2 成分系と 3 成分系気液平衡の相関と推算を行ったものである。

2. 2 定数 3 次摂動型状態式

圧縮係数を剛体球流体を基準項とする斥力項と摂動項を表す引力項の和で表し

$$z = z_{hs} + z_{att} \quad (1)$$

本研究で提案する状態式は次式で表される。

$$z = \frac{1+qy}{1-(4-q)y} - \frac{a}{RT(v+b)} \quad (y = b/4v) \quad (2)$$

ここで右辺第 1 項が剛体球流体を基準項とする斥力項, 第 2 項が引力項であり, a がエネルギーパラメータ, b がサイズパラメータである。また, q は Table 1 に示すように, Ree と Hoover の式と第 3 項まで一致するように 1.5 を採用した。

Table 1 に剛体球流体の圧縮係数を求める Ree と Hoover の厳密な式, Carnahan-Starling 式, van der Waals 式, Scott 式, CCOR 式の展開式を示す。

van der Waals 式および Scott 式の斥力項は Ree と Hoover が求めた正確な式と第 2 項までしか一致していないのに対して, 本研究で提案する式は第 3 項まで一致しており, より理論的な式といえよう (Soave, 1990)。

3. 2 定数 3 次摂動型状態式による飽和条件下の PvT の推算

本研究で提案する状態式を圧力に対して表すと次式になる。

$$P = \frac{RT(1+0.325b)}{v(1-0.675b)} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3)$$

純成分のパラメータ a_{ii} , b_i は各々臨界温度, 臨界圧力を用いて次式で表される。

$$a_{ii} = 0.45517a_i R^2 T_{c,i}^2 / P_{c,i} \quad (4)$$

$$b_i = 0.10207RT_{c,i} / P_{c,i} \quad (5)$$

ここで式(4)中の補正係数 α_i の温度依存性を, 15 種の飽和炭化水素 (メタン $\omega = 0.008 \sim n$ -ペンタデカン $\omega = 0.706$) の蒸気圧データ (Canjar and Manning, 1967) を用いて検討して, 式(6)で表されることを確かめた。

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{r,i}^{0.5}) \quad (6)$$

さらに式(6)中の m_i と偏心係数 ω_i (Pitzer, 1955) の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 中, basic compounds は飽和炭化水素であり, non basic compound はそれ以外の物質であり, いずれも PvT データは Canjar と Manning のデータである。

これより次の関係式が得られる。

$$m_i = 0.31618 + 1.44359\omega_i - 0.22605\omega_i^2 \quad (7)$$

式(3)~(7)を用いると, 純成分の飽和蒸気圧, 飽和蒸気分子容, 飽和液分子容を推算することができる。Tables 2~4 に 19 種の化合物の推算結果を示す。飽和蒸気圧, 飽和蒸気分子容, 飽和液分子容の実測値と推算値の絶対算術平均偏差は 1.28%。

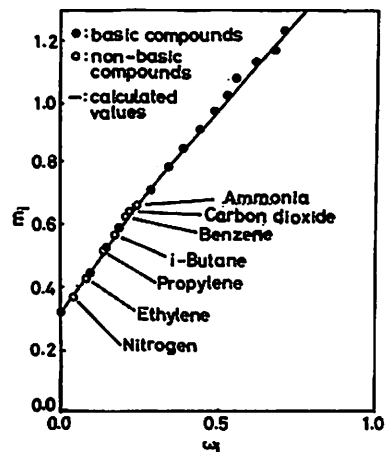


Fig.1 Plots of m_i against ω_i

Table 1 z_{hs} の展開式

式	q	z_{hs} の展開式
Ree and Hoover		$1 + 4y + 10y^2 + 18.365y^3 + 28.24y^4 + \dots$
Carnahan and Starling		$1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + \dots$
van der Waals	0	$1 + 4y + 16y^2 + 64y^3 + 256y^4 + \dots$
Scott	2	$1 + 4y + 8y^2 + 15y^3 + 32y^4 + \dots$
Lin et al.	-	$1 + 4.76y + 7.9968y^2 + 13.4346y^3 + \dots$
This work	1.5	$1 + 4y + 10y^2 + 25y^3 + 62.5y^4 + \dots$

Table 2 Predicted results of vapor pressure

Substance	$\Delta P/P$ _{av.} (%)			
	This work	S-R-K	I-C-L	CCOR
methane	0.96	1.00	0.39	0.84
ethane	0.78	1.25	1.08	2.02
propane	0.73	0.56	0.86	1.22
butane	1.19	0.42	0.58	0.69
pentane	1.02	0.51	1.88	1.03
hexane	1.00	1.36	2.21	2.13
2-methylpropane	2.44	1.74	1.82	1.56
ethene	1.24	1.21	1.00	1.56
propene	1.11	1.50	1.30	2.46
1-butene	1.03	0.46	0.79	0.73
ethyne	1.43	1.06	0.81	1.62
benzene	1.27	1.00	1.09	1.87
carbon dioxide	0.30	0.98	2.22	1.47
carbon monoxide	0.68	1.19	1.51	1.81
nitrogen	0.41	1.30	1.08	1.80
oxygen	0.90	0.94	0.53	0.89
sulfur dioxide	1.63	0.78	0.99	0.65
ammonia	0.77	0.74	2.16	1.42
water	5.48	17.29	7.19	5.42
total Dev.(%)	1.28	1.86	1.55	1.64
ave (%)*	1.05	1.00	1.24	1.43

* : values except for water

Table 3 Predicted results of saturated vapor molar volume

Substance	$\Delta v^s/v^s$ _{av.} (%)			
	This work	S-R-K	I-C-L	CCOR
methane	2.76	2.11	2.92	8.67
ethane	1.40	1.00	1.36	7.79
propane	1.51	0.52	1.69	9.52
butane	1.62	0.65	1.29	8.86
pentane	1.73	0.91	2.24	9.12
hexane	0.50	1.97	4.27	6.14
2-methylpropane	2.44	1.31	1.79	9.15
ethene	1.10	1.70	1.36	6.38
propene	1.25	1.88	0.96	6.70
1-butene	2.29	1.46	1.55	9.55
ethyne	0.55	1.18	2.00	7.22
benzene	1.81	1.66	2.49	7.23
carbon dioxide	1.26	1.60	3.11	9.62
carbon monoxide	2.97	3.63	3.06	4.96
nitrogen	3.09	2.05	1.80	8.98
oxygen	3.24	3.39	3.35	7.78
sulfur dioxide	1.95	1.32	3.01	8.40
ammonia	4.66	6.18	8.38	3.69
water	7.38	24.95	13.63	9.75
total Dev.(%)	2.29	3.13	3.17	7.87
ave.[%]*	1.75	1.92	2.59	7.77

* : values except for water

2.29%, 9.37%である。水を除くと、平均偏差は1.05%, 1.75%, 8.67%である。

推算精度の悪い水は代表的な極性分子であり、

さらに水素結合をしやすいという複雑な性質も有している(Nagatani, 1997)。従って、水などの精度を上げるには極性物質に適用する修正 S-R-K

Table 4 Predicted results of saturated liquid molar volume

Substance	$\Delta v^l/v^l$ _{av.} (%)			
	This work	S-R-K	I-C-L	CCOR
methane	9.39	7.12	4.28	2.60
ethane	9.42	13.06	4.84	3.46
propane	8.51	13.46	3.77	2.29
butane	7.03	13.14	3.44	1.81
pentane	7.27	14.64	3.79	2.00
hexane	7.62	18.36	3.42	2.39
2-methylpropane	7.80	11.24	3.96	1.64
ethene	8.67	9.70	3.88	2.00
propene	7.75	9.75	3.79	1.27
1-butene	7.17	12.17	3.72	1.59
ethyne	8.11	14.75	3.27	2.68
benzene	7.85	13.42	3.26	1.27
carbon dioxide	6.60	14.12	3.45	1.87
carbon monoxide	11.32	3.93	5.40	1.48
nitrogen	9.62	5.20	4.73	1.72
oxygen	10.01	4.83	4.55	1.20
sulfur dioxide	8.02	16.38	2.47	1.70
ammonia	13.84	30.56	10.43	14.41
water	22.01	47.33	15.73	20.43
total Dev.(%)	9.37	14.38	4.86	3.57
ave.(%)*	8.67	11.73	4.25	2.63

* : values except for water

式(Mathias and Copeman, 1983)や PRSV 式(Stryjek and Vera, 1986)のように, 本研究の状態式も極性パラメータを付加したモデルの提案も望まれよう。

Tables 2 ~ 4 には, 次の3つの3次摂動型状態式による推算結果も示されている。

S-R-K 式(Soave, 1972)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (8)$$

I-C-L 式(Ishikawa *et al.*, 1980)

$$P = \frac{RT}{v} \left(\frac{v+0.5b}{v-0.5b} \right) - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (9)$$

CCOR 式(Lin *et al.*, 1983)

$$P = \frac{RT}{v} \left[\frac{v+0.77b}{v-0.42b} + \frac{c^R}{2} \left(\frac{0.11b}{v-0.42b} \right) \right] - \frac{a}{v(v+c)} - \frac{bd}{v(v+c)(v-0.42b)} \quad (10)$$

本研究で提案した式は S-R-K 式よりも若干精度がよいことが分かる。また, 飽和蒸気圧と気液の飽和分子容データを用いて定数決定を行った I-C-L 式は飽和液分子容の精度が良好である。また

蒸気圧と飽和液分子容データを用いて定数決定を行った CCOR 式の飽和蒸気分子容の精度は良くない。

4. 2成分系と3成分系気液平衡の相関と推算

2成分系気液平衡の相関は, 飽和炭化水素, 芳香族炭化水素, 二酸化炭素, 一酸化炭素, 水素, 窒素, 硫化水素を含む 103 の 2成分系について行った。計算に必要な混合則は次の簡易型を用いた。

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (11)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (12)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (13)$$

なお, 水素は量子効果をもつことや, また臨界温度が低いとため, 式(6)を用いると高温では $a^{0.5}$ が負になるおそれもある。従って, 水素については a が正になるように, $\ln a$ の温度依存性を考察した。実際には, Cabjar と Manning の蒸気圧データを用いて, 水素について独自に a_i を決め, T_i が大きくなっても a_i が正となるように, 新たに次の

関係式を作成した。

$$\alpha_{H_2} = 0.95663 \exp(0.07752/T_{r,i} - 0.03265/T_{r,i}^2) \quad (14)$$

気液平衡の計算に必要な気液両相のフガシチーは次式で表されるので、

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right\} dv - \ln z \quad (15)$$

提案する式を代入し変形すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & \ln \frac{v}{v-0.625b} - \frac{0.375(b+b_i)}{0.625b} \ln \left(\frac{v-0.625b}{v} \right) \\ & + \frac{0.625b_i}{v-0.625b} + \frac{0.375b_i}{0.625b} \left[\ln \left(\frac{v-0.625b}{v} \right) + \frac{v}{v-0.625b} \right] \\ & - \frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{RTb} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \frac{1}{RT} \frac{ab_i}{b^2} \left[\ln \left(\frac{v+b}{v} \right) + \frac{v}{v+b} \right] \end{aligned}$$

$$- \frac{0.375b_i}{0.625b} - \frac{1}{RT} \frac{ab_i}{b^2} - \ln z \quad (16)$$

式(11)~(16)を用いた相関結果を Table 5, 6 に示す。Table 6 は水素を含む系の相関結果である。相関結果の一例を Figs. 2, 3 に示す。図には S-R-K 式の結果も示してあるが、両者の一致はほぼ同様である。

また、3成分系気液平衡の推算例として、Fig. 4 に methane (1)+ethane (2)+propane (3) 系の推算結果を示す。図中、2 Para.Eq. は本研究で提案する2定数3次摂動型状態式による推算結果である。

5. 結 言

Ree と Hoover が導出した剛体球流体の斥力項と第3項まで一致する斥力項を有する2定数3次摂動型状態式を提案した。純成分の蒸気圧、飽和蒸気分子容、飽和液分子容の推算を行ったところ、

Table 5 Correlated results of vapor-liquid equilibria for binary systems using cubic-perturbed equation of state

System		N	ΔP/P (%)		Δy (-)		Temp. range K
(1)	(2)		max.	ave.	max.	ave.	
carbon dioxide	hydrogen sulfide	2	0.93	0.76	0.0220	0.0192	240, 330
ethane	hydrogen sulfide	2	1.37	1.34	0.0152	0.0148	200, 230
nitrogen	carbon monoxide	12	4.20	1.29	0.0346	0.0141	70-120
methane	m-xylene	3	2.82	1.86	0.0326	0.0174	460-540
methane	m-cresol	3	6.64	3.46	0.0297	0.0118	460-620
nitrogen	ethane	5	12.59	10.89	0.0239	0.0132	122-194
carbon monoxide	methane	2	3.62	2.38	0.0207	0.0185	105, 124
methane	decane	1	—	2.41	—	0.0038	448
ethane	octane	1	—	1.23	—	0.0046	313
propane	pentane	2	1.25	0.94	0.0124	0.0122	361, 394
butane	decane	2	2.07	1.88	0.0201	0.0126	278

N : number of isotherms

Table 6 Correlated results of vapor-liquid equilibria for H₂ containing binary systems using cubic-perturbed equation of state

System		N	ΔP/P (%)		Δy (-)		Temp. Range K
(1)	(2)		max.	ave.	max.	ave.	
H ₂	methane	13	17.89	7.14	0.0485	0.0184	90-172
H ₂	ethane	20	10.28	4.20	0.0347	0.0088	144-283
H ₂	hexane	3	10.90	8.38	0.0056	0.0036	276-344
H ₂	heptane	1	—	6.20	—	0.0064	424
H ₂	carbon dioxide	7	3.55	1.87	0.0167	0.0122	230-273
H ₂	nitrogen	6	8.48	5.43	0.0182	0.0110	70-110
H ₂	tetraline	4	6.66	3.92	0.0199	0.0102	463-662
H ₂	propane	6	4.34	2.72	0.0146	0.0077	223-323
H ₂	butane	12	14.24	5.04	0.0278	0.0091	144-389
H ₂	carbon monoxide	5	6.47	4.53	0.0154	0.0141	68-100

N : number of isotherms

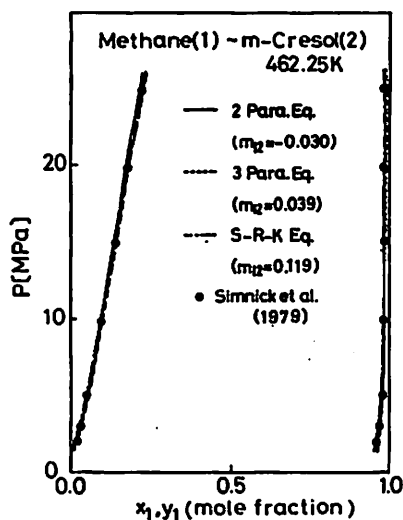


Fig.2 Vapor-liquid equilibria for methane(1)+m-cresol(2) system (462.25 K)

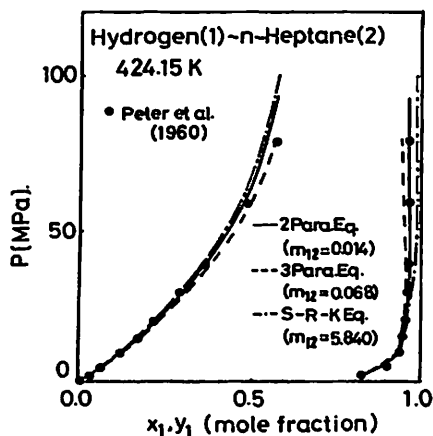


Fig.3 Vapor-liquid equilibria for hydrogen(1)+heptane(2) system (424.15 K)

S-R-K 式よりも精度が良かった。また、2成分系と3成分系気液平衡の相関と推算を簡易型混合則を用いて行った。

Nomenclature

- a : energy parameter in Eq.(2) [MPa(m³/mol)²]
- b : size parameter [m³/mol]
- f : fugacity [MPa]
- k_{ij} : binary interaction parameter [—]
- m_i : parameter in Eq.(6)
- N : number of isotherms

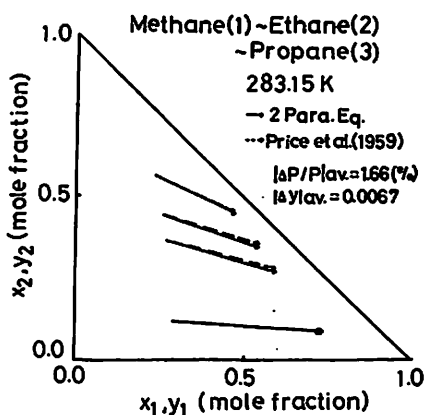


Fig.4 Vapor-liquid equilibria for methane(1)+ethane(2)+propane(3) system(283.15 K)

P : total pressure [MPa]

q : constant in Eq.(2)

R : gas constant [J/(mol · K)]

T : temperature [K]

v : molar volume [m³/mol]

x_i : mole fraction of component i in liquid phase [—]

y_i : mole fraction of component i in vapor phase [—]

z : compressibility factor [—]

α_i : parameter in Eq.(4)

ω_i : Pitzer's acentric factor [—]

Literature Cited

- Canjar and Manning: "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Publ. Co. (1967)
- Chapman, W. G., G. Jackson and K. E. Gubbins: *Molecular Physics*, 65, 1057 (1988)
- Camahan N. F. and K. E. Starling: *J. Chem. Phys.*, 51, 635 (1969)
- Hattori, K., M. Fumita and Y. Arai: *J. Japan Petrol. Inst.*, 28, 498 (1983)
- Ishikawa, T., W. K. Chung and B. C.-Y. Lu: *AIChE J.*, 26, 372 (1980)
- Lin, H. M., H. Kim, T. M. Guo and K. C. Chao: *Fluid Phase Equilibria*, 13, 143 (1983)
- Mathias, P. M. and T. W. Copeman: *Fluid Phase Equilibria*, 13, 91 (1983)
- McCabe, C. and A. Galindo: "Applied Thermodynamics of Fluids", Royal Society of Chemistry, Cambridge (2010)
- Nagatani, M.: "化学工学物性定数 Vol. 18", P. 49, 化学工業社 (1997)
- Peng, D.-Y. and D. B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59 (1976)
- Peter, S. and K. Reinhartz: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 24, 103 (1960)
- Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3427 (1955)
- Poling B. E., J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell: "The Properties of

- Gases and Liquids, 5th ed.", McGraw Hill (2001)
- Price, A. R. and R. Kobayashi: *J. Chem. Eng. Data*, **1**, 40 (1959)
- Gases and Liquids, 3rd ed.", McGraw-Hill (1977)
- Scott, R. L. (Henderson, D. ed.): "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", vol. 8A, Chapt. 1, Academic Press (1971)
- Simnick, J. J., H. M. Sebastian, H. M. Lin and K. C. Chao: *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 145 (1979)
- Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972)
- Soave, G.: *Fluid Phase Equilibria*, **56**, 39 (1990)
- Stryjek, R. and J. H. Vera: *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 820 (1986)
- Ree, F. H. and W. G. Hoover: *J. Chem. Phys.*, **46**, 4181 (1967)
- Reid, R. C., J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood: "The Properties of
Tochigi, K., K. Kurihara, M. Takano and K. Kojima: 化学工学協会
第17回秋季大会講演要旨集, SI-107, 仙台 (1983)
- Tochigi, K., K. Kurihara, M. Takano and K. Kojima: 化学工学協会
第49年会講演要旨集, A318, 名古屋 (1984)
- Tochigi, K., T. Namae, T. Suga, H. Matsuda, K. Kurihara, dos Ramos,
M. C. and C. McCabe: *J. Supercritical Fluids*, **55**, 682 (2010)
- van der Waals, J. D.: "Doctoral Dissertation", Leiden (1873)

Prediction of Thermodynamic Properties Using Two-Parameter Cubic-Perturbed Equation of State with Modified Repulsive Term

Katsumi TOCHIGI*¹, Masanori TAKANO, Hiroyuki MATSUDA and Kiyofumi KURIHARA

*¹ Department of Materials and Applied Chemistry, Nihon University, 1-8 Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

In the cubic equation of state, SRK equation is one of the models which have been widely used from a practical point of views. This paper deals with the proposal of a cubic-perturbed equation of state that is merits to give the repulsive term in it is accurate up to the third-term of the series with the exact equation for hard spheres. The energy and size parameters are determined with critical temperature, critical pressure, and acentric factor. The predictive accuracy of PVT have been compared with those by SRK. The VLE for mixtures have been then calculated using a conventional mixing rule.