

種々の状態式を用いた蒸気圧計算

Arai, Tsutomu / NISHIUMI, Hideo / 西海, 英雄 / 新井, 努

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

22

(開始ページ / Start Page)

19

(終了ページ / End Page)

30

(発行年 / Year)

1986-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004056>

種々の状態式を用いた蒸気圧計算

新 井 努*・西 海 英 雄**

Vapor Pressure Calculation for Non-polar Substances Using Generalized Equations of State

Tsutomu ARAI* and Hideo NISHIUMI**

Abstract

Predictions of vapor pressures for non-polar substances are compared using several generalized equations of state. The overall average deviations are found to be 189% for the Redlich-Kwong equation of state, 2.2% for the Soave-Redlich-Kwong equation of state, 3.4% for the Peng-Robinson equation of state and 3.8% for a generalized BWR equation of state.

§1. 緒 言

熱交換器, 圧縮機, ガスエキスパンダー, ボイラーなどを用いるプロセス設計においては, 熱力学物性値が不可欠であり, そのデータの精度が設計に大きな影響を及ぼす。さらに最近では, 工業装置の多種多様化, 省資源・省エネルギー化に伴い, より多くの熱力学物性値が, これまでより厳しい精度で要求されてきている。しかし, 実験によってそれらをすべて得るのは, 時間的にも, 経済的にも非常に困難である。したがって, 熱力学物性値を数少ないデータから推算することができれば好ましいと考られる。その推算法の一つとして, 一般化状態式による方法がある。一般化状態式は, データの少ない物質に対しての推算に特に有効である。現在, 広く使われている一般化状態式には, 2定数の van der Waals 型状態式と多定数型の BWR 型状態式に分類される。そこで本研究では, van der Waals 型状態式のうち, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson 状態式, また, BWR 型状態式より15定数一般化 BWR 状態式を選び, 相平衡で最も基本的な物性値である, 純物質の蒸気圧について, 各状態式の推算精度の比較を試みた。

§2. 状 態 式

2.1 Redlich-Kwong 状態式 (RK 状態式)

1877年に提案された van der Waals 状態式¹⁾は, 臨界現象や気相と液相のつながりを理論的,

* 大学院工学研究科機械工学専攻

** 機械工学科

定性的に説明することに成功したが、定量的には不十分であった。そこで、Redlich-Kwong は van der Waals 状態式の引力項の部分を変更した式（以後 RK 状態式と略す）を提案した(1949年)²⁾。

その関数形と定数は次式で表される。

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

$$a(T) = a(T_c) \cdot T_r^{-0.5} \quad (2)$$

$$b = b(T_c) \quad (3)$$

ここで、 $a(T_c)$, $b(T_c)$ は (1) 式に次の臨界条件を適用することによって算出することができる。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (5)$$

上の2式を (1) 式に適用すると

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

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} + \frac{2a}{V_c^3(V_c+b)^2} - \frac{a(2V_c+b)^2}{V_c^3(V_c+b)^3} = 0 \quad (7)$$

となり、この2式の連立方程式を解くと

$$a(T_c) = 1.28243 V_c RT_c \quad (8)$$

$$b(T_c) = 0.25992 V_c \quad (9)$$

また、臨界点は (1) 式を満足することから

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a(T_c)}{V_c(V_c+b)}$$

となり、(8), (9) 式を上式に代入すると臨界点における圧縮係数 Z_c が得られる。

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0.333 \quad (10)$$

このように、 Z_c は物質によらず一定値となってしまう。これは RK 状態式に限らず2定数状態式の欠点である。この関係を用いて、(8), (9) 式を P_c , T_c によって表すと次式になる。

$$a(T_c) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (11)$$

$$b(T_c) = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (12)$$

一方、フガシチー f は、熱力学より次式で表される。

$$RT \ln \frac{f}{P} = \int_v^\infty \left[P - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln Z + RT(Z-1) \quad (13)$$

右辺の P に(1)式を代入して積分すると、フガシチーの式が得られる。すなわち、

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(v-b) - \frac{a}{b} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (14)$$

2.2 Soave-Redlich-Kwong 状態式 (SRK 状態式)

RK 状態式による平衡物性の推算は、誤差が大きいことが知られている。そこで、Soave は RK 状態式の定数 b はそのままに、 a を蒸気圧データを良好に表すように決定した式(以後 SRK 状態式と略す)を提案した(1972年)³⁾。すなわち、蒸気圧データを用いて、各相のフガシチーが等しいという相平衡の条件($f^L=f^V$)_{T,P}を満足するように RK 状態式の a をつぎのように書き換えた

$$a=a(T_c) \cdot \{1+m(1-T_r^{0.5})\}^2 \quad (15)$$

ここで、 $a(T_c)$ は RK 状態式で与えられる。また、 m は偏心係数 ω ⁴⁾を用いて次式で表される。

$$m=0.480+1.574\omega-0.176\omega^2 \quad (16)$$

2.3 Peng-Robinson 状態式 (PR 状態式)

Soave は、相平衡の計算で RK 状態式の推算精度を高めるのに成功した。しかし、飽和液密度の計算では、精度が十分ではなかった。Peng-Robinson は、2定数型状態式の飽和液密度の推算精度を高める目的で、1976年に Peng-Robinson 状態式(以後 PR 状態式と略す)を提案した⁵⁾。PR 状態式は、Redlich-Kwong, Soave らと同様に van der Waals 状態式の引力項の部分に修正した状態式である。そして、定数は Soave と同様に 蒸気圧データを良好に表すように決定され、次式で表される。

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (17)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha \quad (18)$$

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

ここで、 $a(T_c)$, $b(T_c)$ は RK, SRK 状態式と同様に臨界条件より算出することができる。すなわち、

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (20)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (21)$$

また、

$$Z_c = 0.307 \quad (22)$$

一方、PR 状態式では、フガシチーは次式で計算できる。

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(v-b) - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{v+2.414b}{v-0.414b} \right) \quad (23)$$

(4) 式の α を、蒸気圧データを用いて($f^L=f^V$)_{T,P}を満足するように決定すると次のように

なる。

$$\alpha = \{1 + m(1 - T_r^{0.5})\}^2 \quad (24)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (25)$$

2.4 15定数一般化 BWR 状態式

BWR 状態式⁶⁾は、1940年に Benedict, Webb, Rubin らによって開発されて以来、多くの修正 BWR 状態式が提案されている。本研究で用いた15定数一般化 BWR 状態式⁷⁾は、11 定数の Starling-BWR 一般化状態式⁸⁾をより低温にまで適用できるように、著者らによって4 定数を増やした状態式である。15定数一般化 BWR 状態式は、密度 $\rho (=1/v)$ の展開式で表される。すなわち

$$\begin{aligned} P = & RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 \\ & + \left(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ & + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^3 \\ & + \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \end{aligned} \quad (26)$$

ここで

$$B_0 = (0.443690 + 0.115449 \omega) V_c$$

$$A_0 = (1.28438 - 0.920731 \omega + 0.095 \omega^3) RT_c V_c$$

$$C_0 = (0.356306 + 1.70871 \omega) RT_c^2 V_c$$

$$D_0 = (0.0307452 + 0.179433 \omega) RT_c^4 V_c$$

$$E_0 = \{0.006450 - 0.022143 \omega \times \exp(-3.8 \omega)\} RT_c^5 V_c$$

$$b = 0.528629 + 0.349261 \omega) V_c^2$$

$$a = (0.484011 + 0.754130 \omega) RT_c V_c^2$$

$$c = (0.504087 + 1.32245 \omega) RT_c^3 V_c^2$$

$$d = (0.0732828 + 0.463492 \omega) RT_c^2 V_c^2$$

$$e = \{4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2} \omega + 5.58125 \times 10^{-2} \omega^2$$

$$- 3.40721 \times 10^{-3} \times \exp(-7.72753 \omega - 45.3152 \omega^2)\} RT_c^5 V_c^2$$

$$f = \{6.97 \times 10^{-14} + 8.08 \times 10^{-13} \omega - 1.60 \times 10^{-12} \omega^2$$

$$- 3.63078 \times 10^{-14} \times \exp(30.9009 \omega - 283.680 \omega^2)\} RT_c^{24} V_c^2$$

$$g = \{2.20 \times 10^{-5} - 1.065 \times 10^{-4} \omega + 1.09 \times 10^{-5}$$

$$\exp(-26.024 \omega)\} RT_c^9 V_c^2$$

$$h = \{-2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11} \omega - 2.05 \times 10^{-11}$$

$$\exp(-21.52 \omega)\} RT_c^{18} V_c^2$$

$$\alpha = (0.0705233 - 0.044448 \omega) V_c^3$$

$$\gamma = (0.544979 - 0.270896 \omega) V_c^3$$

以上のように、15 定数一般化 BWR 状態式は、2 定数型状態式と比べると複雑な形をしているが、15 定数はすべて偏心係数 ω 、臨界温度 T_c 、臨界容積 V_c より計算することができるので、2 定数型状態式と同様な取り扱いができる。これらの定数は、主として広い領域に渡る PVT を基に定められ、蒸気圧、エンタルピーなども参考にして決定される。また、フガシティーは次式で表される。

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{P} = & -\ln Z + 2 \left(B_0 - \frac{A_0}{T} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^5} \right) \rho \\ & + \frac{3}{2} \left(b - \frac{a}{RT} + \frac{d}{RT^2} + \frac{e}{RT^3} + \frac{f}{RT^4} \right) \rho^2 \\ & + \frac{6}{5V_c^3} \alpha \left(\frac{a}{RT} + \frac{d}{RT^2} + \frac{e}{RT^3} + \frac{f}{RT^4} \right) \rho \\ & + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{c}{RT^3} + \frac{g}{RT^9} + \frac{h}{RT^{18}} \right) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\rho^2 \gamma}{2} - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

§ 3. 蒸気圧計算と検討

本研究で計算に用いた臨界値 T_c 、 P_c 、 V_c と偏心係数 ω の値を Table 1 に示す。ただし、 $C_{21}H_{44}$ 、 $C_{22}H_{46}$ 、 $C_{24}H_{50}$ の T_c 、 P_c 、 V_c は、沸点のデータ⁹⁾を用いて Lydersen¹⁰⁾の方法で求めた値である。また、 ω の値は $T_r=0.7$ における蒸気圧 (P_s) を Antoine 式を用いて求め、次式より算出することができる。

$$\omega = -\log(P_s/P_c)_{T_r=0.7} - 1.000 \quad (28)$$

Table 1 Critical properties and acentric factor ω

Substance	Molecular weight	T_c [K]	V_c [l/mol]	P_c [atm]	Z_c [—]	ω [—]
(Paraffins)						
Methane	16.04	191.10	0.0990	45.40	0.2868	0.0072
Ethane	30.07	305.50	0.1480	48.20	0.2848	0.0908
Propane	44.09	370.00	0.2000	41.90	0.2762	0.1454
<i>n</i> -Butane	58.12	425.20	0.2550	37.50	0.2743	0.1928
Isobutane	58.12	408.10	0.2630	36.00	0.2829	0.1756
<i>n</i> -Pentane	72.15	469.80	0.3110	33.30	0.2688	0.2510
2-Methylbutane	72.15	461.00	0.3080	33.40	0.2721	0.2273
Neopentane	72.15	433.80	0.3030	31.60	0.2692	0.1970
<i>n</i> -Hexane	86.17	507.90	0.3680	29.30	0.2589	0.2957
<i>n</i> -Heptane	100.20	540.20	0.4260	27.00	0.2597	0.3506
<i>n</i> -Octane	114.22	569.40	0.4900	24.60	0.2582	0.3942
<i>n</i> -Nonane	128.25	594.50	0.5430	22.60	0.2517	0.4437
2-Methylpentane	86.18	497.50	0.3670	29.70	0.2672	0.2790
3-Methylpentane	86.18	504.40	0.3670	30.80	0.2733	0.2750
2,2-Dimethylbutane	86.18	488.70	0.3590	30.40	0.2723	0.2310

Substance	Molecular weight	T_c (K)	V_c (l/mol)	P_c (atm)	Z_c (—)	ω (—)
2,3-Dimethylbutane	86.18	499.90	0.3580	30.90	0.2699	0.2470
2-Methylhexane	100.21	530.30	0.4210	27.00	0.2614	0.3300
3-Methylhexane	100.21	535.20	0.4040	27.80	0.2559	0.3240
3-Ethylpentane	100.21	540.60	0.4160	28.50	0.2675	0.3100
2,2-Dimethylpentane	100.21	520.40	0.4160	27.40	0.2671	0.2890
2,3-Dimethylpentane	100.21	537.30	0.3930	28.70	0.2560	0.2990
2,4-Dimethylpentane	100.21	519.70	0.4180	27.00	0.2648	0.3060
3,3-Dimethylpentane	100.21	536.30	0.4140	29.10	0.2740	0.2700
2,2,3-Trimethylbutane	100.21	531.10	0.3980	29.20	0.2669	0.2510
2-Methylheptane	114.23	559.60	0.4880	24.50	0.2606	0.3780
3-Methylheptane	114.23	563.60	0.4640	25.10	0.2520	0.3690
4-Methylheptane	114.23	561.70	0.4760	25.10	0.2594	0.3690
3-Ethylhexane	114.23	565.40	0.4550	25.70	0.2522	0.3610
2,2-Dimethylhexane	114.23	549.80	0.4780	25.00	0.2651	0.3380
2,3-Dimethylhexane	114.23	563.40	0.4680	25.90	0.2624	0.3460
<i>n</i> -Decane	142.28	617.50	0.6020	20.70	0.2461	0.4902
<i>n</i> -Undecane	156.30	638.70	0.6600	19.40	0.2445	0.5349
<i>n</i> -Dodecane	170.33	658.30	0.7180	18.00	0.2394	0.5622
<i>n</i> -Tridecane	184.36	675.80	0.7800	17.00	0.2393	0.6231
<i>n</i> -Tetradecane	198.38	691.90	0.8300	16.00	0.2341	0.6797
<i>n</i> -Pentadecane	212.41	706.80	0.8900	15.00	0.2303	0.7060
<i>n</i> -Hexadecane	226.44	720.50	0.9500	14.00	0.2251	0.7418
<i>n</i> -Heptadecane	240.46	733.40	1.0000	13.00	0.2162	0.7699
<i>n</i> -Octadecane	254.49	745.30	1.1000	12.00	0.2160	0.7895
<i>n</i> -Nonadecane	268.51	756.00	1.1000	11.00	0.1952	0.8271
<i>n</i> -Eicosane	282.54	767.00	1.2000	11.00	0.2099	0.9065
<i>n</i> -Heneicosane	296.58	776.76	1.1950	11.37	0.2133	0.9721
<i>n</i> -Docosane	310.61	788.98	1.2500	10.91	0.2107	0.9870
<i>n</i> -Tetracosane	338.66	813.65	1.4150	9.74	0.2065	0.9971
(Cycloparaffins)						
Cyclopentane	70.13	511.80	0.2600	44.60	0.2763	0.1923
Methylcyclopentane	84.16	532.80	0.3190	37.40	0.2731	0.2395
Cyclohexane	84.16	553.00	0.3080	40.00	0.2717	0.2144
Methylcyclohexane	98.18	572.10	0.3440	34.32	0.2517	0.2333
(Olefins)						
Ethylene	28.05	282.40	0.1240	50.00	0.2677	0.0856
Propene	42.08	365.00	0.1810	45.60	0.2758	0.1477
1-Butene	56.10	419.60	0.2400	39.70	0.2769	0.1874
1-Hexene	84.16	504.00	0.3500	31.30	0.2651	0.2850
(Aromatics)						
Benzene	78.11	562.00	0.2600	48.60	0.2742	0.2100
Toluene	92.13	594.00	0.3200	41.60	0.2733	0.2566
<i>o</i> -Xylene	106.16	631.60	0.3690	36.90	0.2629	0.3136
<i>m</i> -Xylene	106.16	616.80	0.3760	36.00	0.2676	0.3311
<i>p</i> -Xylene	106.16	618.80	0.3780	35.00	0.2607	0.3243
Ethylbenzene	106.16	617.10	0.3740	38.00	0.2809	0.3011
(Miscellaneous)						
Carbon dioxide	44.01	304.20	0.0940	72.90	0.2747	0.2100
Nitrogen	28.02	126.20	0.0901	33.50	0.2917	0.0350
Hydrogen sulfide	34.08	373.60	0.0977	88.90	0.2835	0.1050
Acetylene	26.04	309.00	0.1130	60.00	0.2676	0.1860

Table 2 Comparison of calculated and experimental vapor pressures for paraffins

Substance	Reduced temperature range	Data point	Average absolute deviation [%]				Date source
			RK	SRK	PR	BWR	
Methane	0.5~1.0	30	13.1	1.9	0.9	2.0	12)
Ethane	0.4~1.0	26	7.0	1.1	2.7	1.1	9), 13)
Propane	0.5~1.0	30	18.9	1.2	1.6	0.6	12)
<i>n</i> -Butane	0.4~1.0	28	41.2	1.4	2.7	0.7	9), 13)
Isobutane	0.6~0.8	10	25.4	1.7	0.9	3.8	13)
<i>n</i> -Pentane	0.5~0.7	14	74.6	1.0	0.4	2.8	13)
2-Methylbutane	0.4~1.0	16	73.5	3.1	3.5	5.2	11)
Neopentane	0.6~1.0	10	31.5	0.7	0.5	0.9	9), 13)
<i>n</i> -Hexane	0.5~0.7	12	111.	2.3	1.0	1.7	13)
2-Methylpentane	0.4~0.7	14	112.	1.5	1.4	3.7	9)
3-Methylpentane	0.5~0.7	14	109.	2.1	1.3	6.3	9)
2,2-Dimethylbutane	0.5~0.7	14	80.2	0.4	2.4	2.8	9)
2,3-Dimethylbutane	0.5~0.7	14	90.8	0.9	1.7	3.0	9)
<i>n</i> -Heptane	0.5~0.7	11	163.	1.6	0.8	2.8	13)
2-Methylhexane	0.5~0.7	13	154.	1.1	1.4	2.4	9)
3-Methylhexane	0.5~0.7	13	149.	1.4	1.3	1.0	9)
3-Ethylpentane	0.5~0.7	13	140.	0.8	1.9	3.9	9)
2,2-Dimethylpentane	0.5~0.7	13	120.	1.2	1.6	3.7	9)
2,3-Dimethylpentane	0.5~0.7	13	128.	2.2	1.1	1.2	9)
2,4-Dimethylpentane	0.5~0.7	13	132.	1.8	1.5	3.9	9)
3,3-Dimethylpentane	0.5~0.7	13	105.	2.2	1.0	6.4	9)
2,2,3-Trimethylbutane	0.5~0.7	13	93.9	1.2	1.6	2.3	9)
<i>n</i> -Octane	0.5~0.7	11	188.	0.9	1.1	2.7	13)
2-Methylheptane	0.5~0.7	11	198.	1.2	1.5	3.4	9)
3-Methylheptane	0.5~0.7	11	192.	0.7	2.0	0.9	9)
4-Methylheptane	0.5~0.7	11	194.	0.5	2.5	1.8	9)
3-Ethylhexane	0.5~0.7	11	185.	1.0	1.7	0.9	9)
2,2-Dimethylhexane	0.5~0.7	11	164.	0.5	2.1	3.4	9)
2,3-Dimethylhexane	0.5~0.7	13	172.	1.1	1.6	3.3	9)
<i>n</i> -Nonane	0.5~0.7	11	235.	0.8	1.9	0.9	13)
<i>n</i> -Decane	0.6~0.7	13	245.	1.0	1.2	0.5	13)
<i>n</i> -Undecane	0.6~0.7	13	283.	1.4	1.9	0.8	13)
<i>n</i> -Dodecane	0.6~0.7	14	299.	2.8	5.6	4.2	13)
<i>n</i> -Tridecane	0.6~0.7	14	345.	1.5	2.8	1.0	13)
<i>n</i> -Tetradecane	0.6~0.7	14	345.	2.9	0.7	3.2	13)
<i>n</i> -Pentadecane	0.6~0.7	12	381.	1.6	4.6	0.8	13)
<i>n</i> -Hexadecane	0.6~0.7	12	408.	1.3	5.9	2.4	13)
<i>n</i> -Heptadecane	0.6~0.8	10	898.	2.2	9.2	6.9	13)
<i>n</i> -Octadecane	0.6~0.8	10	914.	2.2	11.7	8.2	13)
<i>n</i> -Nonadecane	0.6~0.8	10	421.	1.0	4.2	10.1	9)
<i>n</i> -Eicosane	0.6~0.8	10	484.	1.2	7.5	3.2	9)
<i>n</i> -Heneicosane	0.6~0.8	10	6947.	6.6	22.3	4.1	9)
<i>n</i> -Docosane	0.6~0.8	10	7214.	4.3	25.7	4.6	9)
<i>n</i> -Tetracosane	0.6~0.8	10	7481.	3.0	33.6	9.5	9)
average			670.	1.6	4.1	3.0	

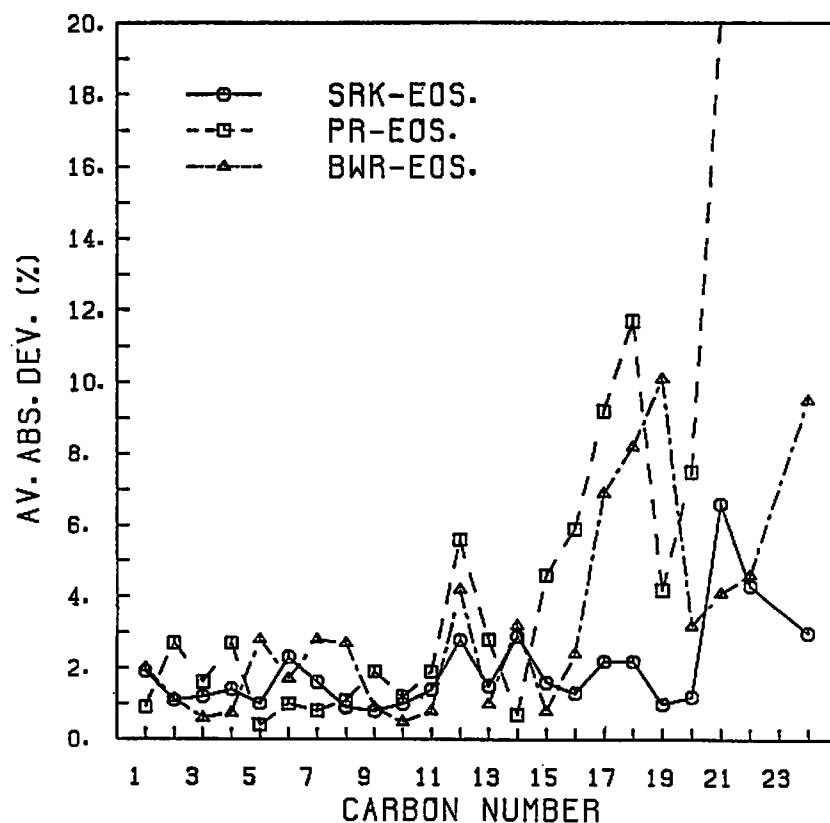


Fig. 1 Effect of carbon numbers of normal paraffins on vapor pressure calculation using a few equations of state

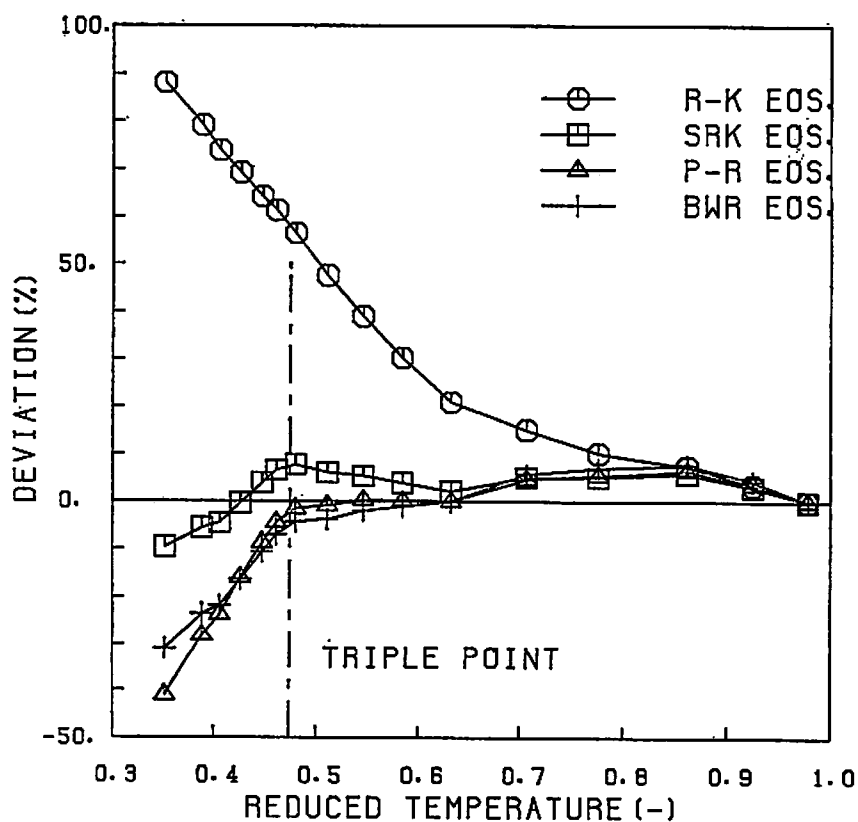


Fig. 2 Comparison of vapor pressure calculations for methane using a few equations of state

3.1 パラフィン系炭化水素

パラフィン系炭化水素の蒸気圧を RK, SRK, PR, BWR 状態式を用いて計算し、蒸気圧の文献値との誤差を比較した。それぞれの状態式による計算値と文献値との平均絶対誤差を Table 2 に示した。Table 2 から、RK 状態式を除けば、どの状態式も誤差の全平均が 5 % 未満という良好な結果が得られた。特に SRK 状態式は全体の平均で 1.6 % という良好な値を示している。RK 状態式は、van der Waals が提唱した 2 変数対応状態原理を根本とした状態式であるが、推算結果から 2 変数対応状態原理に合致する物質は、ほとんどなかった。これは、2 変数対応状態原理の適用できる物質は $\omega=0$ であるのに、Table 1 に示された物質にはほとんど見当たらないことから了解される。

Fig. 1 に、正パラフィンの炭素数と平均絶対誤差の関係を示した。RK 状態式は誤差が大きいのので省略した。炭素数が増えると誤差が大きくなるのが全体的な傾向である。特に、PR 状態式は、 C_{14} から誤差が増大し、 C_{20} では平均絶対誤差は 20 % 以上まで増大している。それに対して、SRK 状態式は最大でも、6.6 % にとどまっている。異性体についても、Table 2 に示されたように正パラフィンと同様な結果であり、特に相違はない。

Fig. 2 は、広い温度範囲のメタンの蒸気圧¹⁴⁾に対する推算誤差を示したものである。 $T_r=0.6$ から三重点までの範囲では、PR 状態式が最も誤差が小さく、三重点より低い温度(固体)では、PR, BWR 状態式は誤差が増大している。全温度範囲では、SRK 状態式が安定している。

3.2 その他の無極性物質

シクロパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、芳香族および、その他の無極性物質について、各状態式の計算値と蒸気圧データとの平均絶対誤差を Tables 3～6 に示した。シクロパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素では、SRK 状態式が最も精度が良い。シクロパラフィン系炭化水素の異性体では、BWR 状態式の誤差が大きく、エチレンに対しては、PR, BWR 状態式の誤差がやや大きい。芳香族では、ベンゼンとトルエンに対しては、良好な値を示す SRK 状態式が、キシレンやエチルベンゼンに対しては誤差が大きい。その他の無極性物質では、RK 状態式以外で良好な結果を示している。

Table 3 Comparison of calculated and experimental vapor pressures for cycloparaffins

Substance	Reduced temperature range	Data point	Average absolute deviation [%]				Data source
			RK	SRK	PR	BWR	
Cyclopentane	0.4~0.7	11	60.9	0.4	4.5	1.9	9)
Methylcyclopentane	0.4~0.7	11	87.3	4.3	2.1	7.2	9)
Cyclohexane	0.5~0.7	11	69.3	0.9	2.3	2.4	9)
Methylcyclohexane	0.4~0.7	11	90.3	1.0	4.3	6.5	9)
average			76.9	1.6	3.3	4.5	

Table 4 Comparison of calculated and experimental vapor pressures for olefins

Substance	Reduced temperature range	Data point	Average absolute deviation [%]				Data source
			RK	SRK	PR	BWR	
Ethylene	0.4~0.6	11	10.6	0.3	6.0	8.2	9)
Propene	0.4~0.7	11	23.9	3.7	1.9	3.6	9)
1-Butene	0.4~0.7	11	55.9	0.5	4.1	2.2	9)
1-Hexene	0.5~0.7	11	124.	1.9	1.3	3.4	9)
average			53.6	1.6	3.3	4.3	

Table 5 Comparison of calculated and experimental vapor pressures for aromatic hydrocarbons

Substance	Reduced temperature range	Data point	Average absolute deviation [%]				Data source
			RK	SRK	PR	BWR	
Benzene	0.5~0.7	9	72.6	1.2	4.3	1.6	9)
Toluene	0.5~0.7	11	112.	0.7	2.9	4.3	9)
<i>o</i> -Xylene	0.5~0.7	11	150.	5.7	2.6	7.2	9)
<i>m</i> -Xylene	0.5~0.7	11	159.	5.4	2.4	6.4	9)
<i>p</i> -Xylene	0.5~0.7	11	152.	8.2	5.3	9.2	9)
Ethylbenzene	0.5~0.7	11	166.	6.3	9.7	1.7	9)
average			135.	4.5	4.5	5.0	

Table 6 Comparison of calculated and experimental vapor pressures for miscellaneous substances

Substance	Reduced temperature range	Data point	Average absolute deviation [%]				Data source
			RK	SRK	PR	BWR	
Carbon dioxide	0.7~1.0	7	19.0	2.0	1.2	0.8	11)
Nitrogen	0.5~1.0	10	13.5	1.7	2.7	2.8	11)
Hydrogen sulfide	0.5~1.0	12	4.2	2.5	2.6	4.6	11)
Acetylene	0.6~1.0	8	18.5	1.7	2.0	1.4	11)
average			13.8	1.9	2.1	2.4	

§ 4. 検 討

いろいろな無極性物質に対して、蒸気圧の推算精度が最も良好だったのが SRK 状態式であるが、他の特性、例えば PVT などについては不明である。また、推算誤差の値は、どの蒸気圧データと比較するかによって多少異なる。メタンを例にとると、Table 2 に示された誤差は ASH-RAE のデータ¹³⁾ から計算した値であるが、Stull のデータ¹¹⁾ から求めた誤差の値と、 $T_r=0.5 \sim 1.0$ の温度範囲で比較すると、2~3%の差があった。

一方、 C_{24} 以上の n -パラフィンについては、正確な ω の値を決定するのが困難である。Antoine の式を用いての ω の計算がうまくいかなかったため、Edmister の方法¹⁰⁾ と Lee-Kesler の方法¹⁰⁾ で、 ω の推算を行った。 $C_{21} \sim C_{30}$ の推算結果を Table 7 に示す。得られた ω の値は、 C_{22} ある

Table 7 Predicted critical properties and acentric factor ω for higher paraffins

Substance	T_c [K]	P_c [atm]	V_c (l/mol)	ω [—]		
				*	**	***
$C_{21}H_{44}$	776.76	11.37	1.1950	0.9721	0.9365	1.0063
$C_{22}H_{46}$	788.98	10.91	1.2500	0.9870	0.9393	1.0104
$C_{23}H_{48}$	801.29	10.49	1.3050	0.9946	0.9329	1.0041
$C_{24}H_{50}$	813.65	10.10	1.3600	0.9971	0.9172	0.9872
$C_{25}H_{52}$	826.24	9.74	1.4150	0.9822	0.8921	0.9598
$C_{26}H_{54}$	839.29	9.41	1.4700	0.9789	0.8580	0.9223
$C_{27}H_{56}$	852.66	9.09	1.5250	0.9597	0.8153	0.8752
$C_{28}H_{58}$	866.43	8.80	1.5800	0.9331	0.7648	0.8194
$C_{29}H_{60}$	880.74	8.52	1.6350	0.8985	0.7075	0.7559
$C_{30}H_{62}$	895.75	8.27	1.6900	0.8560	0.6442	0.6861

* Antoine

** Edmister

*** Lee-Kesler

いは C_{25} に最大値を示し、本来の偏心係数とは意味の異なる値のように思われる。今後、この分野の研究が望まれる。

§ 5. 結 言

Tables 2~6 の平均絶対誤差の全平均を計算すると、RK 状態式が189%, SRK 状態式が2.2%, PR 状態式が3.4%, BWR 状態式が3.8%という結果が得られた。本研究で比較を行った状態式の中では、SRK 状態式が広い範囲にわたって安定した結果を示した。

謝 辞

本研究を行うに当たり、ご協力いただきました機械工学科助手・佐藤耕一氏に深く感謝します。

Nomenclature

f : fugacity [atm]

P : pressure [atm]

R : gas constant=0.082056 [l·atm·mol⁻¹·K⁻¹]

T : temperature [K]

v : molar volume [l·mol⁻¹]

V_c : critical molar volume [l·mol⁻¹]

Z : compressibility factor [—]

ρ : density [mol·l⁻¹]

ω : acentric factor [—]

Superscripts

L: liquid phase

V: vapor phase

Subscripts

c: critical property

r: reduced property

引用文献

- 1) van der Waals, J.D.: Doctoral Dissertation, Leiden, (1873).
- 2) Redlich, O., Kwong, J.N.S.: *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949).
- 3) Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).
- 4) Pitzer, K.S., D.Z. Lippmann, R.F. Curl, Jr., C.M. Huggins and D.E. Petersen: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433 (1955).
- 5) Peng, D.Y. and D.B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976).
- 6) Benedict, M., G.B. Webb and L.C. Rubin: *J. Chem. Phys.*, **8**, 334 (1940).
- 7) Nishiumi, H. and S. Saito: *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 356 (1975).
- 8) Starling, K.E. and M.S. Han: *Hydrocarbon Processing*, **51**(5), 129 (1972).
- 9) "TRCHP Tables Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", 1973.
- 10) Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", (1977).
- 11) Stull, D.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 540 (1947).
- 12) "ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants", Am. Soc. Heat. Refr. Air-Cond. Engrs., Inc. (1969).
- 13) Boublik, T., Fried, V., Hala, E.: "The Vapor pressures of pure substances", McGraw-Hill Book Co., (1984).