

BWR状態方程式による沸点, ガス組成計算法

KATAYAMA, Hirotake / 片山, 寛武

(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)

11

(開始ページ / Start Page)

13

(終了ページ / End Page)

21

(発行年 / Year)

1975-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004216>

BWR 状態方程式による沸点, ガス組成計算法

片 山 寛 武

The Method of Calculating the Bubbling Point and the Vapor Composition by the BWR Equation of State

Hirotake KATAYAMA

Abstract

The BWR equation of state was used at calculating the bubbling point and the vapor composition with the ternary system.

In this paper, the temperature and the each vapor composition value (T , y_1 , y_2 , y_3) were obtained by the given pressure and each liquid composition (P , x_1 , x_2 , x_3).

At the first time, the summation of each liquid fugacity f_i^L , f^L , was assumed the βP , where the β is constant, 0.7~1.0 value, and the higher the P , the smaller was the β .

Next time the temperature was assumed to be between saturated temperatures of the pure first and second volatile components at the given vapor pressure P .

The d_L is calculated by eq. (1), and by eq. (3), f_i^L , $f^L = \sum_{i=1}^n f_i^L$, were obtained.

$$P = RTd + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2)d^2 + (bRT - a)d^3 + a\alpha d^5 + \frac{cd^3}{T^2}(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A_0 &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i A_{0i}^{1/2}) \right]^2 & B_0 &= \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \\ C_0 &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 & a &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i a_i^{1/3}) \right]^3 \\ b &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i b_i^{1/3}) \right]^3 & c &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i c_i^{1/3}) \right]^3 \\ \alpha &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i \alpha_i^{1/3}) \right]^3 & \gamma &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i \gamma_i^{1/2}) \right]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{f_i^L}{x_i} &= dRT \exp \left[\frac{1}{RT} \left\{ (B_0 + B_{0i}) RT - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right\} d \right. \\ &\quad + \frac{3}{2} [RT(b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3}] d^2 + \frac{3}{5} [a(\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} + \alpha(a^2 a_i)^{1/3}] d^5 \\ &\quad \left. + \frac{3d^2(c^2 c_i)^{1/3}}{T^2} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \right] \right] \end{aligned}$$

$$\left. \left. \left. -\frac{2cd^2}{T^2} \cdot \left[\frac{\gamma_i}{\gamma} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \exp(-\gamma d^2) - \frac{\gamma d^2 \exp(-\gamma d^2)}{2} \right] \right\} \right\} \quad (3)$$

The first assumed f^L and newly obtained f^L were compared whether their values were equal; and if so, the next flow was deed, if not so, by Newton's method the T was iterated and gained until they became equal. Then the assumption $f_i^V/y_i = P$ was done. By eq. (4) y_i , $s = \sum_{i=1}^3 y_i$, was got.

$$y_i = f_i^L / (f_i^V / y_i)$$

By eq. (2) BWR constants of vapor mixture were obtained, by eq. (1), the vapor density d_g and by eq. (3), (f_i^V/y_i) .

These (f_i^V/y_i) was put on eq. (4), these calculations were cycled until the S became constant values.

And then the S value was examined whether it was equal 1.0 and if so, the calculations were ended.

If not so, y_i were replaced by y_i/S , $y_i = y_i/S$, and $f_i^V = (f_i^V/y_i) \times y_i$ were calculated, and so $f^V = \sum_{i=1}^3 f_i^V$ was done.

The calculations were returned at first, and similarly were done by the f^V instead of f^L , until the S values became equal to 1.0.

In these calculations the methane-ethane-propane and methane-ethylene-ethane systems were used.

§1. 緒 言

高圧の気液平衡はいろいろな人達によって測定されているが、現在までの所その応用についてはほとんど述べられていない。今の所その応用は蒸留以外にないように思われる。本来蒸留を高圧で行なうと気液平衡の比揮発度が小さくなるのでどうしても所要段数が多くなり損である。しかしメタン、エチレン、エタン、プロパン、プロピレンのような低沸点の炭化水素ではその低温を得ることに非常に多くの費用がかかる。したがって少しくらい段数が増えても高圧にした方がそれだけ低温にしなくてすむので有利である。代表的な例としてはエチレン精製の Stone & Webster 法がある。

蒸留計算を行なうには普通塔内で圧力 P は一定としているので、濃縮部ではガス組成から液組成を求めることが必要であり、また回収部では液組成からガス組成を求めることが必要である。3成分系を例にとると以下のような計算が必要である。

濃縮部

$$P \left\{ \begin{array}{l} \text{露点計算} \\ y_1 \end{array} \right. \xrightarrow{\quad} \left\{ \begin{array}{l} T \\ x_1 \end{array} \right.$$

$$\begin{matrix} y_2 \\ y_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} x_2 \\ x_3 \end{matrix} \right.$$

回収部

$$\begin{matrix} P \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} T \\ y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{matrix} \right. \quad \text{沸点計算}$$

しかるに平田ら¹⁾の例のように P, T, x_1 が与えられている場合にしか BWR 状態方程式は計算されていない。

$$\begin{matrix} P \\ T \\ x_1 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} x_2 \\ x_3 \\ y_1, y_2, y_3 \end{matrix} \right. \quad \text{平田ら}$$

本報では BWR 状態方程式の蒸留計算への応用として、回収部計算に必要な沸点計算を行った。

§2. 計 算 方 法

計算に必要な基礎式をまず書く。

BWR 状態方程式は、

$$P = RTd + (B_0RT - C_0/T^2)d^2 + (bRT - a)d^3 + a\alpha d^6 + \frac{cd^3}{T^2}(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2) \quad (1)$$

とあらわされる。

さらに混合物の係数は

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i A_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\ B_0 &= \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \\ C_0 &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\ a &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i a_i^{1/3}) \right]^3 \\ b &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i b_i^{1/3}) \right]^3 \\ c &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i c_i^{1/3}) \right]^3 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i \alpha_i^{1/3}) \right]^3 \\ \gamma &= \left[\sum_{i=1}^n (x_i \gamma_i^{1/2}) \right]^2 \end{aligned} \right\}$$

フガシチーは

$$\begin{aligned} RT \ln f_i &= RT \ln dRT x_i + \left[(B_0 + B_{0i})RT - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right] d \\ &+ \frac{3}{2} [RT(b^3 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3}] d^2 + \frac{3}{5} [a(\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} + \alpha(a^2 a_i)^{1/3}] d^5 \\ &+ \frac{3cd^2(c^2 c_i)^{1/3}}{T^2} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \right] \\ &- \frac{2cd^2 \left[\frac{\gamma_i}{\gamma} \right]^{1/2}}{T^2} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \exp(-\gamma d^2) - \frac{\gamma d^2 \exp(-\gamma d^2)}{2} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

(3)式の T についての微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial T} &= f_i \left\{ \frac{1}{T} + \frac{2(A_0 A_{0i})^{1/2}}{RT^2} d + \frac{3}{2} \cdot \frac{(a^2 a_i)^{1/3}}{RT^2} d^2 + \frac{6(C_0 C_{0i})^{1/2}}{RT^4} d \right. \\ &- \frac{3}{5RT^2} [a(\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} + \alpha(a^2 a_i)^{1/3}] d^5 - \frac{9(c^2 c_i)^{1/3} d^2}{RT^4} \\ &\left. \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \frac{\exp(-\gamma d^2)}{2} \right] + \frac{6cd^2 \left[\frac{\gamma_i}{\gamma} \right]^{1/2}}{RT^4} \right. \\ &\left. \left[\frac{1 - \exp(-\gamma d^2)}{\gamma d^2} - \exp(-\gamma d^2) - \frac{\gamma d^2 \exp(-\gamma d^2)}{2} \right] d^2 \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

となる。

計算はつぎのように行なう。

P, x_1, x_3, x_2 が与えられている。

(1) まず液のフガシチー f^L を仮定する。

圧力が低いときには $f^L = P$ と仮定して大差ないが、圧力が高くなるにつれて f^L と P の差が大きくなってくる。したがって $f^L = \beta P$ とし圧力が高くなるにつれて β の値を小さくする。

($\beta = 0.7 \sim 1.0$)

またプログラムの上では f^L を PDI とおく。

(2) ついで(2)式より液の混合物についての BWR 定数を求める。

(3) T の仮定を行なって、(1)式より液密度 d_L を求める。このさい Newton 法を使用、初期値 $d_L = 20.0$

(4) (3)式より $f_i^L/x_i, f_i^L, f^L = \sum_{i=1}^3 f_i^L$ を求める。

(5) f^L を T の関数と考えて、仮定した $f^L (= PDI)$ と新たに求めた f^L が等しくなるように T を Newton 法によって求める。

ここでは $FW=f^L-PDI$, $FP=FW/(d(FW)/dT)$, $T=T-FP$ とおき, $|FP|<0.005$ となるように T を求めた。

以上で仮定したフガシティー $f^L(=PDI)$ のときの温度 T が求まったら, このときのガス組成を求める計算に移る。

(6) $f_i^V/y_i=P$ と仮定する。

(7) そして $y_i=f_i^L/(f_i^V/y_i)$ より y_i を求め, $S^1=\sum_{i=1}^3 y_i$ より S^1 を求める。

(8) ついで混合法則(2)式よりガスの混合物の BWR 定数を求める。さらに(1)式より Newton 法によりガス密度 d_g を求める。このさい初期値として $d_g=P/RT$ をとるとよい。(3)式より $f_i^V, (f_i^V/y_i)$ を求める。

(9) 得られた (f_i^V/y_i) を $y_i=f_i^L/(f_i^V/y_i)$ に代入して y_i を求める。そしてその和 $S^2(=\sum_{i=1}^3 y_i)$ を求める。

この S^2 が(7)で得た S^1 と所定の誤差範囲内で等しいかどうかを確かめ等しければつぎの動作に移る。そうでなければ(8)に戻り, S^2 の値が前回に得た S^{2-1} と一致するまで(8), (9)の操作を繰り返す。

(10) 収束した S が 1.0 に等しいかどうかをしらべる。等しければそのときの T, y_i, f_i, d_g, d_L を書いて計算が終る。

等しくなければ $f^L(=PDI)$ の仮定値が正しくなかったのであるからつぎの計算を行なう。

(11) $y_i=y_i/S$ とし, ガスのモル分率の和が 1.0 になるように比例配分する。そしてこの y_i で $f_i^V=(f_i^V/y_i)*y_i$ より f_i^V を求める。さらに $f^V=\sum f_i^V$ より f^V を求める。 $f^L=f^V$ であるから得られた f^L で(3)以下の操作をくりかえす。

以上の計算のうち(1), (3)でそれぞれ f^L, T の仮定の仕方が問題となる。さらに(5)で f^L と T の関係が問題となる。

したがってこのことをしらべるため, メタン-エタン-プロパン系を選んで $f^L \sim T$ の関係をしらべて見た。そしてそれを図示したのが Fig. 1, 2である。

Fig. 1 から温度 T が高くなるほど f^L は大きくなっている。しかし T が高くなればいくらでも f^L が大きくなるのではなくて T がある値以上では逆に小さくなってくる。これは d_L が急激に小さくなる付近の温度と対応している。また T が大きすぎると f^L の値は一様ではなく非常に複雑になってくる。そして d_L が常圧における液密度より小さくなってしまふ。

Fig. 2 からは温度 T と伴に f^L が大きくなっている状態しかわからないが, この場合にも余り温度が高くなると T と f^L との関係が一様でなくなり複雑になってくるように思われる。

このようなことから(3)の温度 T の仮定はできるだけ低めに仮定した方がよいことがわかる。したがって所定圧力と等しい第 1, 第 2 の純粋成分の蒸気圧のときの温度をそれぞれ求めた。そし

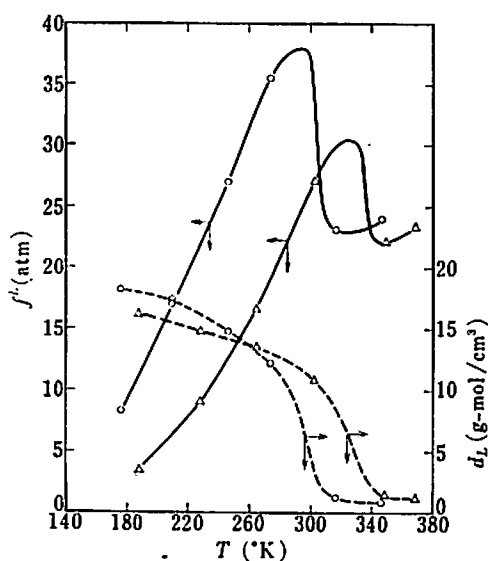


Fig. 1 Relation between the Liquid Fugacity f^L and the Temperature T , and between the T and the Liquid Density d_L on the Methane-Ethane-Propane System at 27.21 atm

No. 1 ○; $x_1=0.270$ $x_2=0.512$
 $x_3=0.218$

No. 2 △; $x_1=0.0697$ $x_2=0.500$
 $x_3=0.4303$

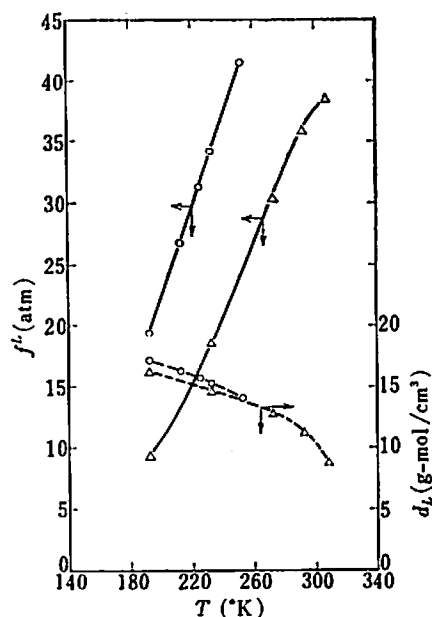


Fig. 2 Relation between the Liquid Fugacity f^L and the Temperature T , and between the T and the Liquid Density d_L on the Methane-Ethane-Propane System at 40.82 atm

No. 1 ○; $x_1=0.424$ $x_2=0.150$
 $x_3=0.426$

No. 2 △; $x_1=0.178$ $x_2=0.378$
 $x_3=0.466$

てこの間の任意の温度 T を 1 つ選んでこれを初期値とした。

また(1)の $f^L(=PDI)$ の仮定は $f^L \leq P$ で, できるだけ低く仮定した方が $f^L \sim T$ 関係が単調であるからよいことがわかる。したがって $f^L = \beta P$ とし $\beta = 0.7 \sim 1.0$ で計算した。

なおこの計算の収束は(10)で S が 1.0 に等しいかどうかで判断したが, 前回に求めた f^L と新たに求めた f^L とがある誤差範囲内で一致したときをもって収束したと判断してもよい。

この計算のフローチャートは Fig. 3 のようになる。

§3. 計算結果

計算はメタン-エタン-プロパン系とメタン-エチレン-エタン系で行なった。その結果は Table 1, 2 のようになる。

Table 1 では $\beta = 1.0$ と仮定して計算したら No. 1~7 までは求まったが, それ以上は (No. 8, 9, 10, 11, 12) 求まらなかった。したがって $\beta = 0.80$ で再度計算した。このときには No. 1~9 まで求まったが No. 10, 11, 12 は求まらなかった。したがって残り, 10, 11, 12 については $\beta = 0.70$ とし て計算したら求まった。

同じように Table 2 では, $\beta = 1.0$ では No. 1, 2, 4 は求まったが No. 3, 5, 6 は求まらなかつ

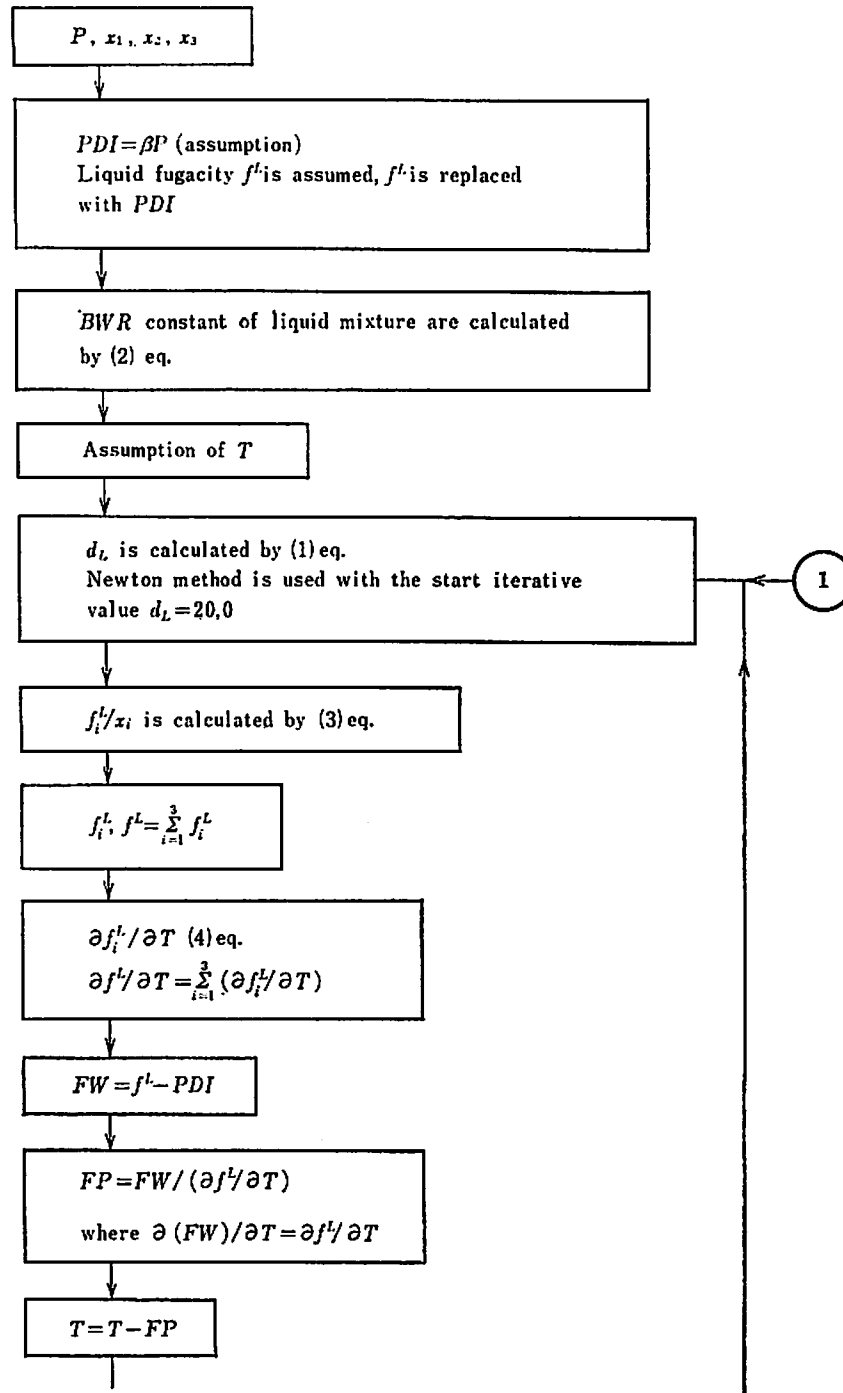


Fig. 3-1 Flow chart of calculating the bubbling point and the vapor composition

た。そこで残り 3, 5, 6 を求めるために $\beta = 0.90$ としたら 3 は求まったが、5, 6 は求まなかった。そこで残り 5, 6 を求めるため $\beta = 0.80$ として計算したら 5 は求まったが 6 は求まらなかった。そこで 6 については $\beta = 0.70$ として計算したら求まった。

これから最初から $\beta = 0.70$ と仮定したら一度に全部求まったものと思われる。

メタン—エタン—プロパン系では非常によく実測²⁾ と一致している。それに対してメタン—エチレン—エタン系³⁾ では一致がよくない。この系では実測値は $x_1, x_2/x_3, y_1, y_2/y_3$ の形で表

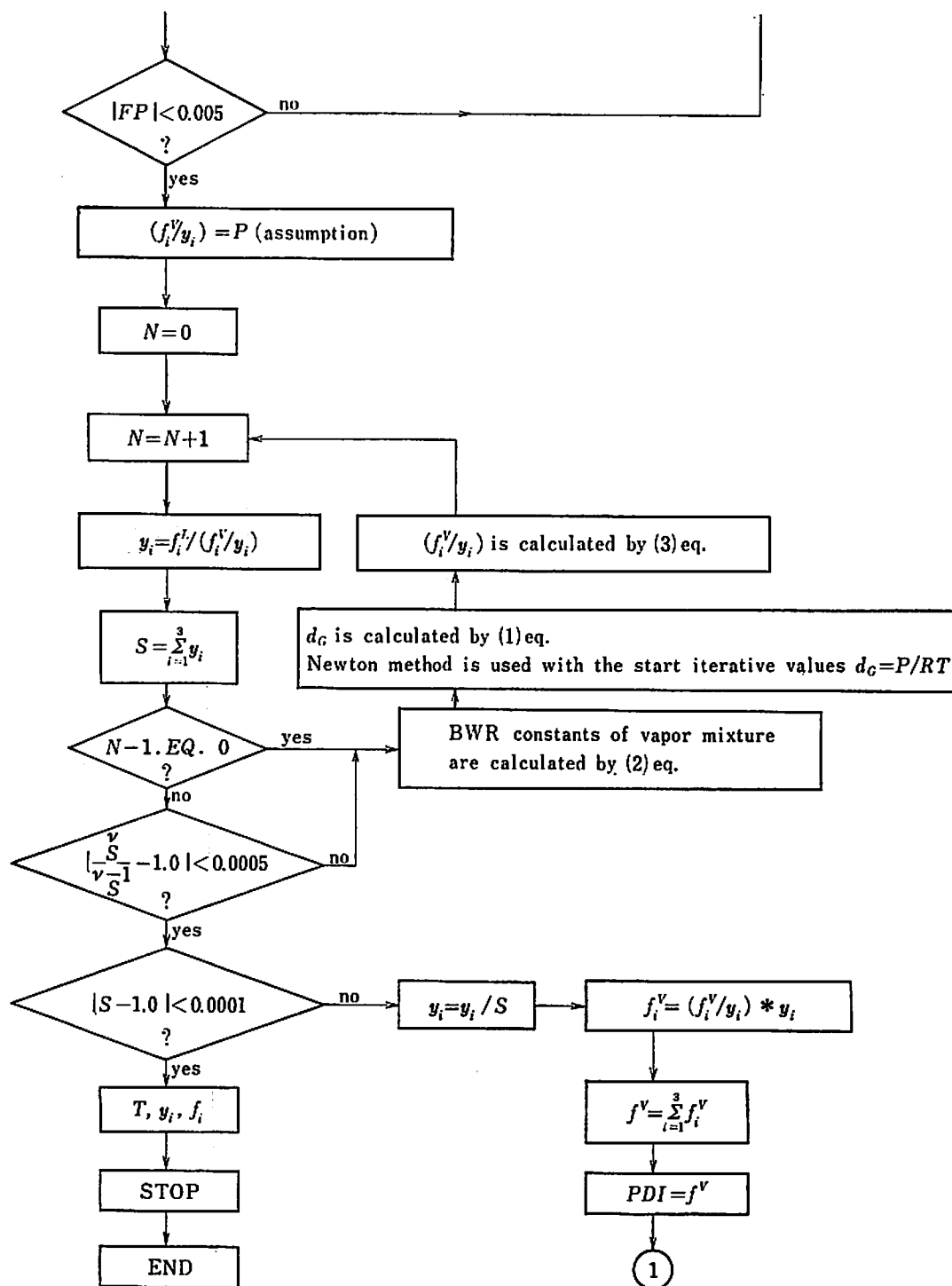


Fig. 3-2 Flow chart of calculating the bubbling point and the vapor composition

わされていたので各成分のモル分率に直したが、実測値そのものが余り正確でない。

§4. 結 言

蒸留計算の応用のために BWR 状態方程式による沸点計算法を示した。

本報は最初に液のフガシティー f^L を仮定して一連の計算 (2)~(11) を進めて最得に f^V を求

Table 1 Vapor-liquid equilibria of methane-ethane-propane system

No.	Given values				Calculated values				Experimental values ²			
	$P[\text{atm}]$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$T[^\circ\text{K}]$	y_1	y_2	y_3	$T[^\circ\text{K}]$
1	6.80	0.110	0.320	0.510	0.8802	0.1051	0.0146	199.88	0.8651	0.110	0.0249	199.86
2		0.249	0.446	0.305	0.9774	0.0222	0.00035	168.39	0.9538	0.0433	0.0030	172.16
3	13.61	0.232	0.435	0.333	0.9084	0.0856	0.0060	200.09	0.9070	0.840	0.00897	199.86
4		0.528	0.319	0.153	0.9867	0.0130	0.00024	170.29	0.9742	0.0234	0.0024	172.86
5	27.21	0.270	0.512	0.218	0.7947	0.1887	0.0166	229.38	0.8084	0.1742	0.0174	227.56
6		0.496	0.242	0.262	0.9609	0.0345	0.00456	198.80	0.9562	0.0364	0.00741	199.86
7	40.82	0.424	0.150	0.426	0.9192	0.0486	0.0322	230.25	0.919	0.0446	0.0364	227.56
8		0.7647	0.1612	0.0741	0.9646	0.0320	0.00341	199.58	0.9583	0.0366	0.00521	199.86
9	54.42	0.611	0.249	0.140	0.8935	0.0892	0.0173	226.07	0.8901	0.0886	0.0213	227.56
10	68.03	0.5161	0.3378	0.1461	0.7468	0.2056	0.0475	254.00	0.7234	0.226	0.0506	255.36
11	74.83	0.438	0.192	0.370	0.7044	0.1407	0.1550	279.70	0.692	0.143	0.165	283.16
12	81.63	0.504	0.176	0.320	0.7069	0.1343	0.1588	276.61	0.673	0.143	0.184	283.16

Table 2 Vapor-liquid equilibria of methane-ethylene-ethane system

No.	Given values				Calculated values				Experimental values ³			
	$P[\text{atm}]$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	$T[^\circ\text{K}]$	y_1	y_2	y_3	$T[^\circ\text{K}]$
1	5.0	0.160	0.430	0.410	0.8495	0.1108	0.0397	173.82	0.767	0.148	0.085	169.2
2	10.0	0.330	0.2335	0.4365	0.9277	0.0410	0.0312	176.35	0.907	0.048	0.045	169.2
3		0.151	0.415	0.434	0.6973	0.1997	0.1029	198.75	0.713	0.176	0.111	195.2
4	20.0	0.378	0.263	0.360	0.8630	0.0795	0.0575	197.99	0.884	0.046	0.070	195.2
5	35.0	0.779	0.110	0.111	0.9491	0.0312	0.0197	193.24	0.950	0.0210	0.0290	195.2
6	50.0	0.143	0.415	0.442	0.2455	0.3972	0.3573	275.72	0.275	0.375	0.350	273.2

めて、得られた f^V を f^L として新たに得られた f^L で、 f^L が次の回と一致するまで（または $S=1.0$ となるまで）繰り返し計算する方法である。

最初の f^L の仮定は圧力の高低によってかなり変動するが $f^L=0.70P$ とすればかならず解けると思われる。

参 考 文 献

- 1) 平田光穂, 中原伯子, 化学工学, 28, 2 (1964)
- 2) A.R. Price and R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data.*, 4, 40 (1959)
- 3) M. Gutter, D.M. Newitt and M. Ruhemann, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A176, 140 (1940)