

熱力学演習 - 状態方程式による熱力学物性の推算 -

法政大学名誉教授

西海 英雄

1. N_System による物性推算法入門

2014.4.16. 日本大学生産工学部辻研究室

まず推算法 N_System の操作に慣れるため、プログラムをインストールする。次に気液平衡の推算法について `bpred`, `bcomp` を操作する。

1.1 インストール (p.237 A1)

①計算システム (ここでは N_System と呼んでいる) と②EOS_CD の2つのフォルダーを C:ドライブ直下にコピーする(A1.1).

(1) EOS_CD 中のファイル”計算熱力学メニュー.xlsx”を右クリックして選択し、デスクトップにショートカットとしてドラッグする(A1.2).

(2) 同様に N_System フォルダーの”kekka”フォルダーを右クリックして選択し、デスクトップにショートカットとしてドラッグする(A1.5). [図 1 参照]

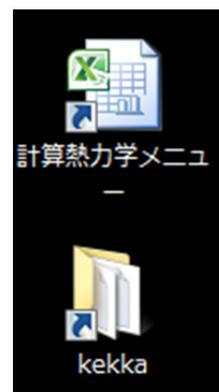


図 1 デスクトップ

1.2 操作

“計算熱力学メニューアイコン”のショートカットをダブルクリックすると画面上部に N_System メニューが表示され、画面下部に補足・回答が示される [図 2 参照].

N_System の左側のグリーン部分は BWR EOS, 右 2 つのブルー部分は Peng-Robinson EOS による計算を示す. `bpred` は, BWR EOS (b) による推算, 一方 `prcomp` は, Peng-Robinson EOS (pr) による推算値と実験値との比較 `comparison` を意味する. `pred` と `comp` が主たるソフトである. いずれもクリックすると起動する. 本演習では, `bpred` および `bcomp` の 2 ソフトを用いる.

	A	B	C
1	物性計算ソフト N_System		N_System 使用例
2	BWR推算(bpred)		PR推算(prpred)
3	BWRデータ比較(bcomp)		PRデータ比較(prcomp)
4	BWR熱媒体(bcomp)		
5			ビリアル係数比較(vir3eos)
6			PVTからビリアル係数(calB)
7			
8			
9			リンクが切れているときは直接、フォルダーEOS_CD中のファイルを探してください
10			
11	補 足 ・ 解 答		
12		章 節	参照箇所
13		1.2	【解1.2-1】図1.4 臨界点画像
14		1.2	【補1.2-2】分子シミュレーションによるゆらぎ
15		1.2	【図1.3】CO2のPV図
16			
17		2.1	【補2.1-1】気体の分子運動論
18			
19		3.2	【解3.2-2】エンタルピー計算(セルに名称を付ける)
20		3.2	【解3.2-4】気体の混合温度計算(EXCELゴールシーク)
21		3.3	【解3.3-1】Mayerの関係式の導出
22		3.4	【補図3.2】PH図
23		3.4	【補図3.3】TH図

図 2 N_System メニューと補足・解答画面

1.3 bcomp : 実験データと推算値との比較 comparison

【演習 1】 CO₂+C₃H₈系の気液平衡の実験データを N_System で探し、フラッシュ (T, P 一定条件) 計算を行い BWR 状態方程式との推算結果と比較せよ。

【解】例えば、 $z = f(x, y)$ では、 x, y は独立変数、 z は従属変数と呼ばれる。 x, y は自由に定め得るので熱力学では、独立変数の数を自由度=2 (2変数関数) と呼ぶ。

相律は 自由度 $F = 成分数 N + 2 - 相数 M$ で示される。

したがって、2成分系気液平衡では、自由度 = $2 + 2 - 2 = 2$ となる。選ぶ変数は任意であるが、實際上 T, P が最も扱いやすい。

【演習 1】 bcomp

データファイルの選択 (c:\N_System\expdata 中)

1:mix.txt(混合物) 2:pure.txt(純物質) 3:mydata.txt(ユーザーデータ)

1

実験データセット番号(02)を入力してください

(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)

0

1:タイトル 2:検索 3:データ表示
4:選択データコピー 5:データ入力 0:終了

2

検索成分数 (0:関係無し)

2

物質コード番号 (0:ヘルプ)

.....

0

----- 物質コードリスト -----

0:物質コード番号で選択 1:アルカン 2:シクロアルカン
3:オレフィン 4:アリール 5:その他無極性・弱極性物質
6:量子ガス 7:アルコール 8:エーテル 9:ケトン/アルデヒド
10:カルボン酸 11:エステル 12:窒素化合物
13:硫黄化合物 14:ハロゲン化物 15:含酸素化合物 16:その他
-1:fin

5 ←

Enter:化合物名(簡易名) 1:正式物質名

*** 物質コード番号 ***

<u>116</u> C02	117 N2	118 H2S	119 C2H2	120 CS2
121 CC14	122 CF4	123	124	125
126	127	128	129	130
131	132	133 I2	134 Cl2	135 O2

951--969 fractioned mixture as a pure component (有効かどうか不明)

981--999 未登録物質 (有効かどうか不明)

物質コード番号 (0:ヘルプ)

.....

116 3 (同様にして 3 は C3H8 であることがわかる)

成分数 = 2

物質コード番号 = 116 名称 =C02

物質コード番号 = 3 名称 =C3H8

3 *** C02+PROPANE *** KG-4
KOGAN, NO. 489, AKERS, KELLEY, LIPSCOMB, IEC, 46, 2535(1954)

4 *** C02 + PROPANE *** KG-5
KOGAN, NO. 490, REAMER, SAGE, LACEY, IEC, 43, 2515(1951)

```

. . . . . 略 . . . . .
1:タイトル 2:検索 3:データ表示
4:選択データコピー 5:データ入力 0:終了
0
実験データセット番号(02)を入力してください
(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)
3
    等温気液平衡
    T[C], P[atm], V[l/mol]
    系: 2 成分
    成分番号: 1 CO2 (コード番号: 116)
    成分番号: 2 C3H8 (コード番号: 3)
    *** CO2+PROPANE *** KG-4
    KOGAN, NO. 489, AKERS, KELLEY, LIPSCOMB, IEC, 46, 2535 (1954)

    o. k. ? Enter:yes N:no

    等温気液平衡 (2 成分系)
    1:T, P 固定(フラッシュ), 2:T, 液組成 x 固定
1
    通常計算(画面プロットなし/mij 相関値/チェック計算なし)?
    Enter:yes N:no F:終了
Enter
1 CO2
2 C3H8
T= 0.00[C] = 273.15[K]
<---- x, y 平均絶対偏倚= 0.2408E-01 計算点数: 8 ---->
<--- 成分 1 K 値の絶対値平均偏倚: 8.29[%] 計算点数: 4 --->
<--- 成分 2 K 値の絶対値平均偏倚: 2.80[%] 計算点数: 4 --->
. . . . . 略 . . . . .

実験データセット番号(02)を入力してください
(0:実験データ処理 -1:物質コード番号 -2:純物質物性 -3:mij -4:終了)
-4
***** 詳細結果が c:\%N_System%\kekka\fort7.txt に、
Sigma Plot 用の数値(存在する場合)が同\fort8.txt に書かれています ****
何か、キーを押してください。

```

実験データ番号 3 を与えるということは、まず対象となる系，単位， T, P, x, y 実験データを与える。次に相律に従い T, P を一定とする計算(フラッシュ計算)を行えば計算できるはずであり，画面にはその結果の数値が表示され，さらにはグラフ (character プロットであるが) を含めて kekka フォルダー中の fort7.txt に描かれる。同様に T, x (液組成) を固定した計算もできる。

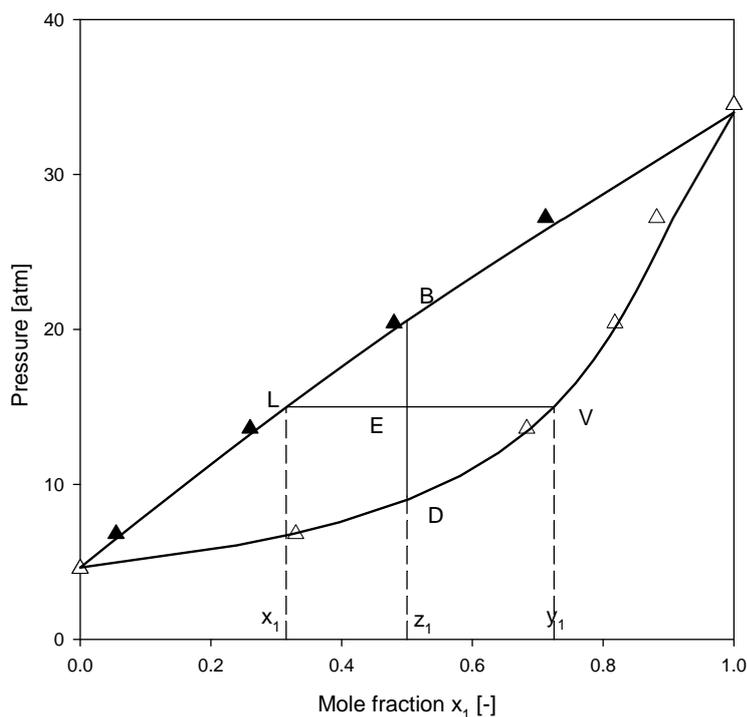


図 11.2 CO₂(1)-C₃H₈(2)系の 0°Cにおける P_x 図 (BWR 状態式: $m_{ij} = 0.941$)¹。実線は推算結果を結んだ曲線

1.4 bpred : 推算 prediction

【演習 2】 CO₂(1)-C₃H₈(2)系の 0°C, 15 atm における気液組成を bpred を用いて推算せよ。

【ヒント】 相律に従うと自由度は 2 であるが、実操作では、原料組成を与えることが多いので、原料組成による自由度が 1 つ増える。これは、気液比として表れる。N成分系でも結果は同じで原料組成、あるいは気液比 θ による自由度が 1 つ増える。

```

【演習 2】 bpred
成分数 (nn:2 桁) , 物質コード入力 (4 桁)
Help(nn) 0:物質コード -1:物性 -2:mij -3:H, S(混合物) -4:固流体平衡 -9:終了
nn----- 最大成分数:19
2 116 3
1:K, atm, l/mol, cal
2:C, atm, l/mol, cal
3:R, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
4:F, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
5:C, mmHg, l/mol, cal
6:K, MPa, l/mol, J 7:C, MPa, l/mol, J
8:C, atm, cm**3/g, cal or J
9:C, kgf/cm**2, m**3/kg, cal
10:K, kgf/cm**2, m**3/kg, cal 11:fin
2
Enter:通常計算 1:通常計算+m12+物性表示 2:チェック 9:終了
Enter
    
```

¹ 実験データ : W.W. Akers, R.E. Kelly, T.G. Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2535 (1954)

```

原料モル分率 z(1)=
.5
最終成分のモル組成=      0.500
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
8
    "1"="2"="3"="4"=0 のときは前計算の値採用
    "1"(計算のタイプ)   見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
y
1:気液平衡(原料, T, P を与えるフラッシュ計算)
2:気液平衡(原料, T, V/F を与える露点・沸点計算)
3:液液平衡(原料, T, P を与えるフラッシュ計算)
4:液液平衡(原料, T, V/F を与える計算)
5:気液液平衡(原料, T, P を与えるフラッシュ計算)
6:気液液平衡(原料, T, v/(v+12) を与える)
7:均相計算 or 第2 ビリアル係数 or 臨界点 ("4"参照)
9:計算終了
"2"(計算, mij, 原料の変更) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
y
    *** 変更 ***
0:通常計算 1:系の変更 2:原料組成変更 3:純物質物性変更
6:一時的なチェック計算へ変更 7:元の計算操作へ戻す
8:エンタルピー、エントロピーモードの変更

"3"(K-値初期値の設定) 見る(y) 次へ(n) Help 終了(c)
c
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
1      0.      15.

    **** 気液平衡 ****
    T = 0.00 (deg-C)      P = 0.1500E+02 (atm )
        モル分率      原料      液相      気相      K-value
    i      成分
    1      CO2      0.500000      0.259428      0.702885      0.270E+01
    2      C3H8      0.500000      0.740572      0.297115      0.402E+00

        圧縮係数      0.04952      0.83059
    密度(      mol/L      )      1.4142      13.5167      0.8058
        相モル比      0.45751      0.54249

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2
    原料モル分率 z(1)=
.1
最終成分のモル組成=      0.900
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
1      0.      15.
    ++ iteration is on the way ++
    
```

```

v = 0.233E+00
***** iteration over.  continue calc. ?    (y/n) *****
n
.... 異常終了 ....  ihhh=          0  --> 均相の可能性が高い
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2
      原料モル分率 z(1)=
.9
      最終成分のモル組成=    0.100
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
1  0.      15.
++ iteration is on the way ++
v = 0.724E+00
***** iteration over.  continue calc. ?    (y/n) *****
n
.... 異常終了 ....  ihhh=          0      --> 均相の可能性が高い
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
9
***** 詳細結果が c:\¥N_System¥kekka¥fort7.txt に書かれています ****
何か、キーを押してください。

これは図中 L, V 点である.
```

★相平衡計算では原料モル比 z_i を変えることにより相モル比 ($\theta = VF/V$: 気相モル数, F : 原料モル数) を変化させることができる. 露点 ($\theta = 1$)・沸点 ($\theta = 0$) を両極端として相平衡が示される.

【演習 3】 $\text{CO}_2(1)\text{-C}_3\text{H}_8(2)$ 系の 0°C における露点および沸点を bpred を用いて推算せよ.

```

演習 3 bpred による露点沸点計算
成分数(nn:2桁), 物質コード入力(4桁)
Help(nn) 0:物質コード -1:物性 -2:mij -3:H, S(混合物) -4:固流体平衡 -9:終了
nn-----最大成分数:19
2 116 3
1:K, atm, l/mol, cal
2:C, atm, l/mol, cal
3:R, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
4:F, psi, cu. ft. /lb-mol, Btu
5:C, mmHg, l/mol, cal
6:K, MPa, l/mol, J 7:C, MPa, l/mol, J
8:C, atm, cm**3/g, cal or J
9:C, kgf/cm**2, m**3/kg, cal
10:K, kgf/cm**2, m**3/kg, cal 11:fin
2
Enter:通常計算 1:通常計算+m12+物性表示 2:チェック 9:終了
```

```

原料モル分率 z(1)=
.5
最終成分のモル組成= 0.500
1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2      0.                0.

**** 気液平衡(沸点) ****
T = 0.00 (deg-C)      P = 0.2273E+02 (atm )
      モル分率      原料      液相      気相      K-value
i      成分
1      CO2      0.500000      0.500000      0.826437      0.165E+01
2      C3H8      0.500000      0.500000      0.173563      0.348E+00

      圧縮係数      0.06696      0.76677
密度(      mol/L      ) 15.1446      15.1446      1.3226
      相モル比      1.00000      0.00000

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
2      0.                1.

**** 気液平衡(露点) ****
T = 0.00 (deg-C)      P = 0.9230E+01 (atm )
      モル分率      原料      液相      気相      K-value
i      成分
1      CO2      0.500000      0.110710      0.500000      0.452E+01
2      C3H8      0.500000      0.889290      0.500000      0.563E+00

      圧縮係数      0.03250      0.87108
密度(      mol/L      ) 0.4728      12.6706      0.4728
      相モル比      0.00000      1.00000

1234....T.....----P-----...V/F....      8:Help, 9:計算終了
9
***** 詳細結果が c:\N_System\kekka\fort7.txt に書かれています *****
何か、キーを押してください。

```

これは図中 B, D 点である。

1.5 操作サンプル集

N_System の使用マニュアルは用意されていないが、サンプル集が用意されている。図 2 の右上”N_system 使用例”をクリックすると図 3 が表示される。さらに、”bcomp” をクリックすると図 4 が表示される。画面の C3.2.1 を含む部分をクリックすると★(2)として図 5 が示される。

B3		PRデータ比較(prcomp)	
	A	B	
1	N_System 使用例 (該当ソフトをクリックしてください)	リンクが切れているときは直接、フォルダーのファイルを探してください	
2	BWR推算(bpred)	PR推算(prpred)	
3	BWRデータ比較(bcomp)	PRデータ比較(prcomp)	
4	BWR熱媒体(bcop)		
5		ビリアル係数比較(vir3eos)	
6	注意: 研究室の資料を使っているので表示等異なることがあります	PVTからビリアル係数(calB)	
7	注意: BWR状態式の混合物物性推算時に計算値が使用例での表示と多少異なることがあります。これはmijの相関式が変更になったからで間違いではありません		
8			

図 3. サンプル集大目次. 図 2 の N_System 使用例をクリックすると得られる.

A1		A	
1			
2			
3	C1.1 物質コード番号を知る		
4	C1.2 成分の基本物性値を知る		
5	C1.3 BWR状態方程式の異種分子間相互作用パラメータの値を知る		
6	C1.3.1 BWR状態方程式の異種分子間相互作用パラメータmijの値を知る		
7	C1.3.2 mijが温度、組成依存性を持つ系の一覧		
8			
9	C3.1 純物質実験値		
10	C3.1.1 純物質実験値データベースの検索・表示		
11	C3.1.2 純物質実験値の入力		
12	C3.1.3 純物質物性データベース		
13	C3.1.4 純物質データベース pure.dat の構成		
14			
15	C3.2 混合物実験値		
16	C3.2.1 混合物実験値データベースの検索・表示		
17	C3.2.2 混合物実験値の入力		
18	C3.2.3 混合物物性データベース		
19			
20	C4.2.2 BWR-compによる純物質飽和物性の推算値と実験値の比較		
21	C4.2.3 基本物性の一時的な変更		
..			

図 4 サンプル集目次 (bcomp)

★(2)ある系の物性データセットの検索
 1:タイトル 2:検索 3:データ表示
 4:選択データコピー 5:データ入力 0:終了

2 ←系の検索
 検索成分数 (0:関係無し)
 2 ←成分数

物質コード番号 (0:ヘルプ)

 0 ←物質コード番号を知るシステムに入る

----- code no. reference list -----
 0:code number select 1:paraffins
 2:cycloparaffins 3:olefins 4:aromatics 5:other
 non-polar substances
 6:quantumn gases 7:alcohols 8:ethers 9:ketones or
 aldehydes 10:organic acids 11:esters 12:nitrogen
 compounds
 13:sulfur compounds 14:halides 15:oxides 16:miscellaneous
 -1:fin

4 ←芳香族炭化水素
 return:shortened substance name 1:formal
 name

Enter(return)キーを押す ←物質コード番号と短い物質名で知る
 *** code numbers of pure substances ***

101 benzene	102 toluene	103 o-xylene	104 m-xylene	105 p-xylene
106 e-benzen	107 d*methan	108 tetralin	109 1mnphltln	110 9mantrcn
111 9,10dhpt	112	113		114
115				

951--969 fractioned mixture as a pure component 981--999
 unregistered substance

物質コード番号 (0:ヘルプ)

 136 102

成分数 = 2
 物質コード番号 = 136 名称 =H2
 物質コード番号 = 102 名称 =toluene

C₃H₈を探す

220 H2-TOLUENE

JAMES J. SIMNICK,HERBERT M. SEBASTIAN,HO-MU,AND CHAO 1(91)-1

図 5 実験データ検索 (bcomp C3.2.1)

【演習 3】で露点、沸点の圧力位置 (B,D に対応) の PVT を確かめ、なぜ露点—沸点線が水平と
ならないのか自由度から検討せよ。図 11.4 参照

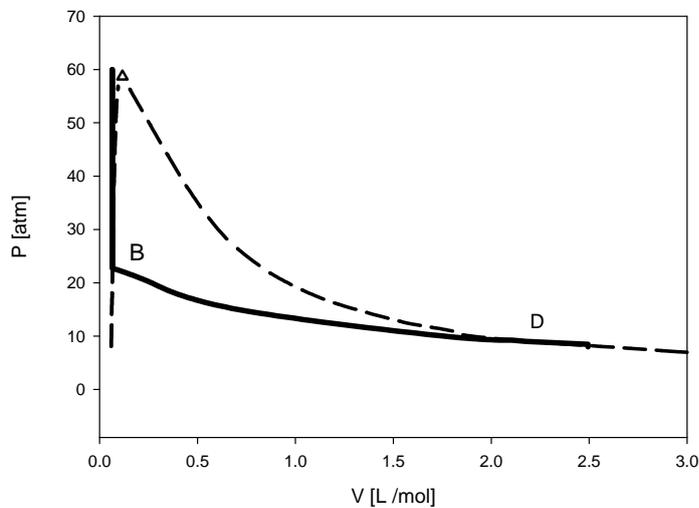


図 11.4 CO₂(1)+C₃H₈(2) 系 0°C, $z_1 = 0.5$ における PV 図 (実線)。破線は露点・沸点曲線。Δは
臨界点 (BWR 状態式 : bpred よる計算値)

- 【総合演習】以下の条件での 0°C における iso-C₄H₁₀+CO₂ 系について検討せよ
- (a) bpred を用いて 15 atm における気液平衡の気・液平衡での気・液組成を求めよ
 - (b) $x=0.5$ での露点、沸点圧力を求めよ
 - (c) bcomp を用いて 0°C における iso-C₄H₁₀+CO₂ 系の気液平衡計算を行い、P-x 図を描画し、
問(a), (b)を理解せよ。