

状態方程式の数値計算とグラフ化 第 12 報

笹 村 泰 昭*・宇 野 克 志*

Graphical Representation of Numerical Calculation Results for Equations of State —Part XIII—

Yasuaki SASAMURA and Katsushi UNO

要 旨

CO₂, CH₄, C₂H₄ 個々の物質の実測値にフィットする様に cubic 型の状態方程式の定数探索を試みた。一般化式の場合よりも実測値をより正しく表わすことが可能であった。簡便さを考慮し Redlich-Kwong 型の式 $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^{-h}}{v(v+c)}$ が優れている。

Bbstract

We determined the constants of the cubic equations of state to fit for experimental data of CO₂, CH₄ and C₂H₄. Considering the simplicity, the Redlich-Kwong type equation $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^{-h}}{v(v+c)}$ is the better one at the present time.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾までに種々の状態方程式の数値計算結果を $v \sim P$, $P \sim z$, $P_r \sim z$, 立体図として表わし, さらに実測値への最適化などについて述べてきた。本報では cubic 型の式の個々の物質の実測値への最適化とパソコンによる一般化式の評価プログラムについて報告する。

2. cubic 型状態方程式

1873 年の van der Waals 式以来数多くの cubic 型の状態方程式が提出されている。なかでも 1949 年に提出された Redlich-Kwong 式²⁾は van der Waals 式と同じ 2 定数式でありながら非常に良く実測値を表わすことができ優れた式である。今日の状態方程式の研究はこの Redlich-Kwong 式の修正あるいは改良が主流である。それらを次の 3 つの型に整理してみた。

Redlich-Kwong 型

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^{-h}}{v(v+c)} \quad \cdots(1)$$

ただし a, b, c, h は(1)式の定数

Moritz 型

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^{-h}}{v^2 + ubv + wb^2} \quad \cdots(2)$$

ただし a, b, u, w, h は(2)式の定数

Kojima-Tochigi (Ishikawa-Chung-Lu)型

$$P = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v+s \cdot b}{v-(1-s)b} - \frac{aT^{-h}}{v(v+c)} \quad \cdots(3)$$

ただし a, b, c, s, h は(3)式の定数

(1)式は元の Redlich-Kwong 式の第二項目の b を物質固有の補正定数 c に置き換え, さらに温度補正項の指数を -0.5 に固定せず温度変化に伴う挙動を表す定数とし可変できる様に $-h$ とした³⁾。定数 c をもうけると 2 定数式では臨界圧縮係数 Z_c が固定される不都合が無くなる。この様な式の工夫は Fuller⁴⁾, Usdim ら⁵⁾, 大江ら⁶⁾の報告にも見られる。(2)式は Relich-Kwong 式の第 2 項目の分母の 2 次式に定数 u, w が導入された式で $u=1, w=0$ が元の Redlich-Kwong 式, $u=2, w=-1$ が Peng-Robinson 式⁷⁾である。Peng-Robinson 式は原報では第 2 項目の分子に acentric factor (ω) が入った 2 次式である。(3)式は Redlich-Kwong 式の第 1 項目を剛体球理論に基

* 助教授 工業化学科

づいて修正した式で $m=4s=2$ が石川ら⁹⁾の式,
 $m=1.5$ が小島ら⁹⁾の式である。

(1)~(3)式を体積 v についていわゆる cubic 型
 に展開すると(4)~(6)式の様になる。

$$v^3 - \left(b - c + \frac{RT}{P} \right) \cdot v^2 + \left(\frac{aT^{-h}}{P} - bc - \frac{cRT}{P} \right) \cdot v - \frac{abT^{-h}}{P} = 0 \quad \dots(4)$$

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} + b - ub \right) \cdot v^2 + \left(wb^2 - ub^2 - \frac{RT}{P} + ub + \frac{aT^{-h}}{P} \right) \cdot v - \left(wb^3 + \frac{RT}{P}wb^2 + \frac{abT^{-h}}{P} \right) = 0 \quad \dots(5)$$

$$v^3 - \left\{ (1-s)b - c + \frac{RT}{P} \right\} \cdot v^2 + \left\{ \frac{aT^{-h}}{P} - \frac{sbRT}{P} - (1-s)bc - \frac{cRT}{P} \right\} \cdot v - \left\{ \frac{(1-s) \cdot abT^{-h}}{P} + \frac{sbcRT}{P} \right\} = 0 \quad \dots(6)$$

(4)~(6)式に定数を与え温度 T を決め種々の圧力 P に対する体積 v はそれぞれの式の三次式の解である。

圧縮係数 z は $z = P \cdot v / RT$ であるので換算圧力 P_r 換算温度 T_r を導入すると(4)~(6)式は(7)~(9)式の様になる。

$$z^3 - (B - C + 1) \cdot z^2 + (A - BC - C) \cdot z - AB = 0 \quad \dots(7)$$

$$z^3 - (1 + B - uB) \cdot z^2 + (wB^2 - uB^2 - uB + A) \cdot z - (wB^3 + wB^2 + AB) = 0 \quad \dots(8)$$

$$z^3 - \{(1-s) \cdot B - C + 1\} \cdot z^2 + \{A - sB - (1-s) \cdot B \cdot C - C\} \cdot z - \{(1-s) \cdot AB + sB \cdot C\} = 0 \quad \dots(9)$$

ただし a' , b' , c' を物質によらない各式のユニバーサルな定数とし $A = a' \cdot P_r / T_r^{*h}$, $B = b' \cdot P_r / T_r$, $C = c' \cdot P_r / T_r$ である。(7)~(9)式の z の解が圧縮係数である。

3. 実測値への最適化による定数探索

前報³⁾では(7)~(9)式で cardano 法で解き実測値¹⁰⁾への最適化を試みた。最適化によってそれぞれの式の可能性について、より正しく実測値を表わしうるかについて検討した。その結果数値的な取り扱いを考慮し Redlich-Kwong 型の式を良しとした。本報ではさらにその最適化の方法を CO_2 , CH_4 , C_2H_4 の個々の物質の実測値¹¹⁾にも適用し表に示す様な結果を得た。表は探索した定数

REDLICH-KWONG TYPE

	CO_2	CH_4	C_2H_4	*
c	0.0699 (0.71)	0.0867 (1.00)	0.0814 (0.88)	0.0805 (0.79)
c' h	0.0634 0.8457 (0.33)	0.0814 0.5910 (0.97)	0.0758 0.6153 (0.70)	0.0763 0.6076 (0.71)
a' b' c' h	0.4343 0.0828 0.0885 0.8110 (0.23)	0.4142 0.0906 0.0548 0.5306 (0.66)	0.4183 0.0889 0.0557 0.6294 (0.39)	0.4228 0.0831 0.0834 0.6442 (0.59)

MORITZ TYPE

	CO_2	CH_4	C_2H_4	*
u w	1.1675 -0.7034 (0.43)	0.8063 0.4521 (0.97)	0.9071 0.0639 (0.89)	1.1779 0.6593 (0.64)
u w h	0.8459 -0.2564 0.8254 (0.19)	0.6483 0.6048 0.6312 (0.85)	0.6800 0.3266 0.6719 (0.58)	1.0977 -0.5408 0.5779 (0.52)
a' b' u w h	0.4434 0.0878 1.3267 -1.0127 0.7038 (0.20)	0.4407 0.0939 1.1035 -0.9692 0.4699 (0.55)	0.4237 0.0894 0.7378 -0.1897 0.6142 (0.37)	0.4620 0.0938 1.5793 -1.6799 0.4632 (0.52)

ISHIKAWA-CHUNG-LU TYPE

	CO_2	CH_4	C_2H_4	*
	(1.99)	(4.00)	(6.84)	(1.23)
c	0.1361 (1.64)	0.1699 (4.04)	0.1704 (6.44)	0.1088 (1.23)
c' h	0.1397 0.5499 (1.66)	0.1876 0.2758 (3.89)	0.1866 0.1970 (6.17)	0.1088 0.5276 (1.26)
a' b' c' h	0.4932 0.1411 0.0620 0.4186 (0.43)	0.4479 0.1597 0.0141 0.0023 (0.56)	0.4555 0.1579 0.0139 0.1416 (0.40)	0.4639 0.1381 0.0549 0.2386 (0.68)

KOJIMA-TOCHIGI TYPE

	CO_2	CH_4	C_2H_4	*
c	0.1142 (1.19)	0.0722 (4.95)	0.1082 (4.72)	0.1021 (0.96)
c'	0.1212 (1.16)	0.1433 (3.18)	0.1381 (4.80)	0.1021 (0.96)
c' h	0.1207 0.5280 (1.16)	0.1532 0.3667 (3.11)	0.1467 0.3688 (4.71)	0.1020 0.5192 (0.98)
a' b' c' h	0.4735 0.1187 0.0738 0.5276 (0.38)	0.4299 0.1332 0.0246 0.1537 (0.41)	0.4385 0.1313 0.0256 0.2914 (0.30)	0.4474 0.1175 0.0632 0.3624 (0.61)
a' b' c' h m	0.4194 0.0897 0.0650 0.7239 0.3035 (0.26)	0.4271 0.1283 0.0271 0.1870 1.3827 (0.40)	0.4283 0.1129 0.0363 0.4198 0.9989 (0.28)	0.4292 0.0929 0.0766 0.5519 0.5550 (0.57)

* generalized

表 cubic 型状態方程式の最適化

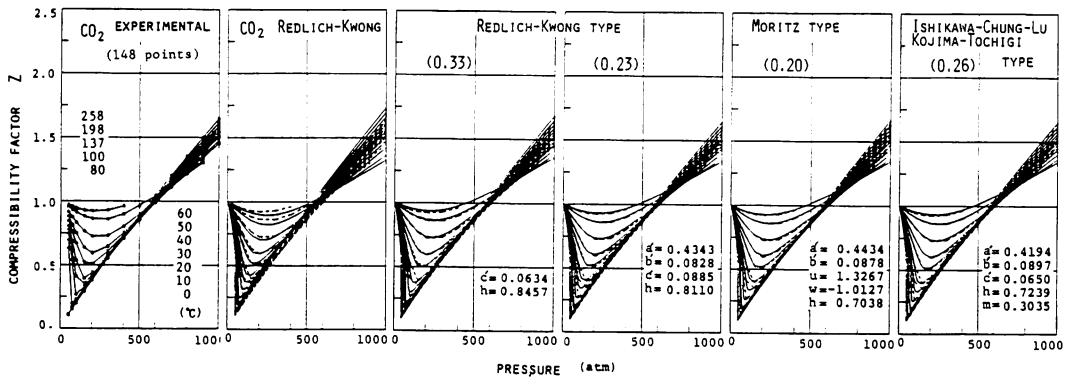


図-1 種々の cubic 型の式の最適化による P~Z 線図 (CO₂)

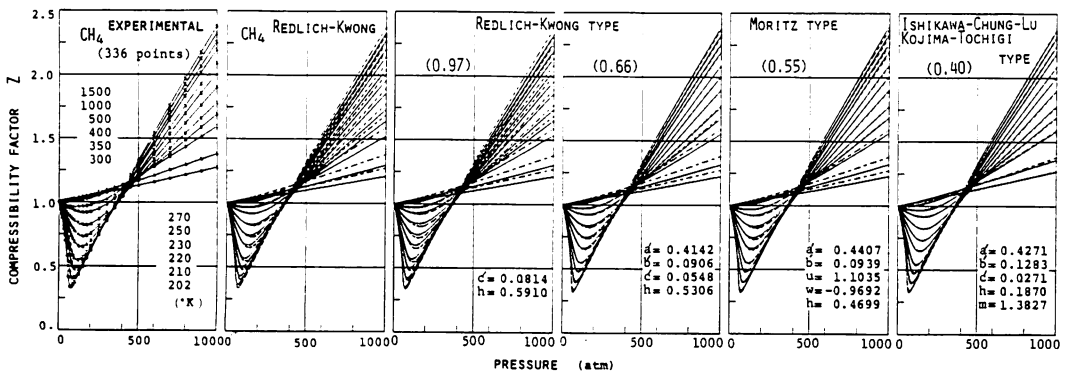


図-2 種々の cubic 型の式の最適化による P~Z 線図 (CH₄)

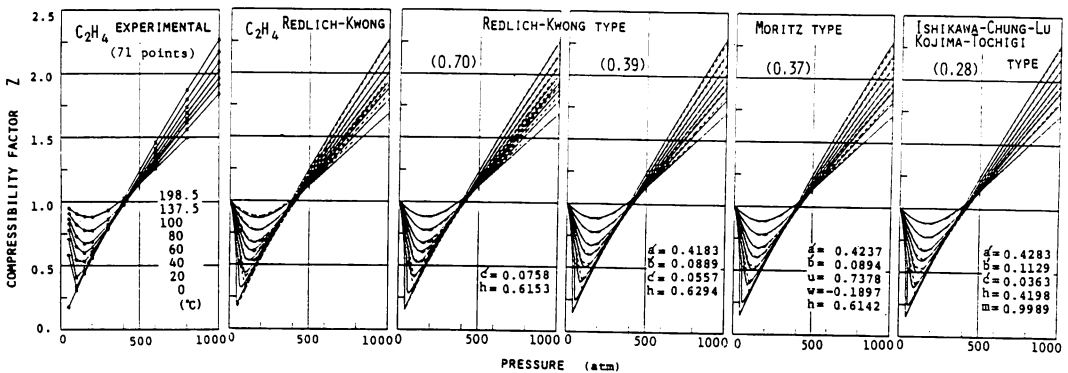
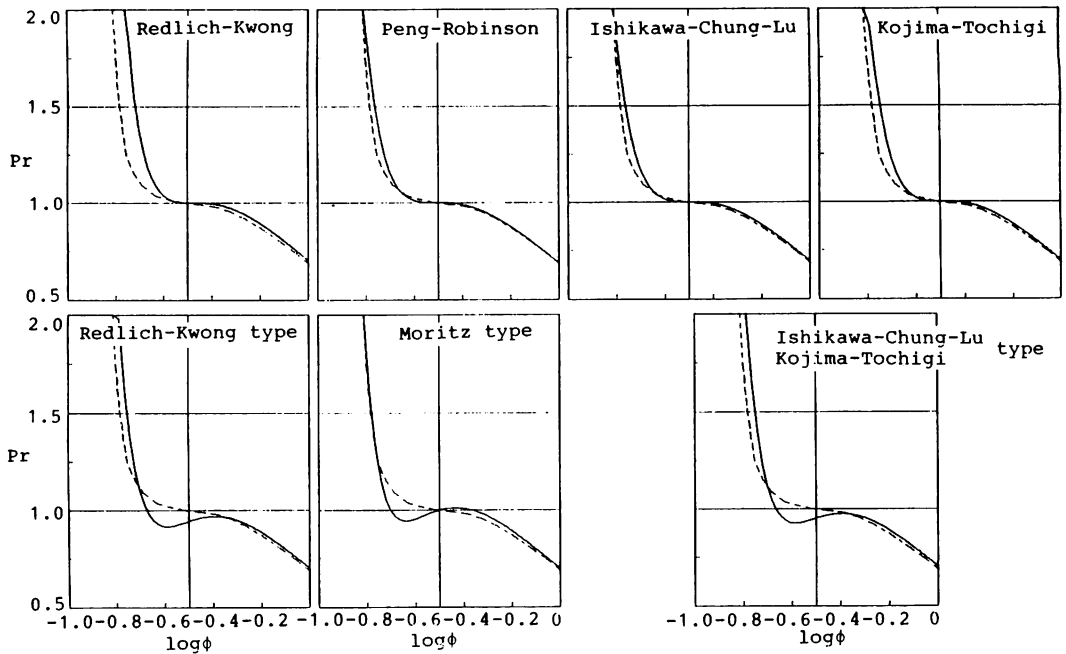


図-3 種々の cubic 型の式の最適化による P~Z 線図 (C₂H₄)

と () の中に誤差指標が示されている。誤差指標とは実測値からのずれを計算点ごとに積算した値を元の Redlich-Kwong 式のそれを 1.00 とした値である。表の右端は一般化式について後述の 5 の方法による結果である。個々の物質については結果の一部を図-1~3 に示した。CO₂ の場合は Moritz 型が、CH₄、C₂H₄ については小島-栃木型の式が誤差指標が小さく

なっている。van der Waals 式の誤差指標が CO₂、CH₄、C₂H₄ についてそれぞれ 6.05, 8.03, 14.68, 一般化式の場合の誤差指標は 4.05 であった。すなわち van der Waals 式から Redlich-Kwong 式への改良によって数倍実測値を正しく表わすことの出来る式が登場したことになる。以来 36 年、数々の改良式、修正式が提出されているが大巾な修正、誤差の縮小はなされていない様である。

図-4 cubic型状態方程式の $\phi \sim P_r$ 線図 ($T_r=1.00$)

4. cubic型状態方程式の解の吟味

Pengら⁷⁾はcubic型の状態方程式において3つの実根が求まる場合一番大きな解が気相、一番小さな解が液相を示しているとしている。著者らの前報³⁾の最適化式の場合臨界点付近では次の様な注意すべきことが生じた。(1)~(3)式に理想臨界体積 $v_{ci}=RT_c/P_c$ 、理想換算体積 $\phi=v/v_i$ を導入し一般化すると(10)~(12)式を得る。

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - b'} - \frac{a' T_r^{-h}}{\phi(\phi + c')} \quad \cdots(10)$$

$$P_r = \frac{T_r}{\phi - b'} - \frac{a' T_r^{-h}}{\phi^2 + ub' \phi + wb'^2} \quad \cdots(11)$$

$$P_r = \frac{T_r}{\phi} \cdot \frac{\phi + s \cdot b'}{\phi - (1-s) \cdot b'} - \frac{a' T_r^{-h}}{\phi(\phi + c')} \quad \cdots(12)$$

(10)~(12)式に基づいて横軸に $\log \phi$ 、縦軸に P_r をプロットすると図-4が得られた。図の上側は元の式、下側が著者らの最適化式で明らかに臨界点付近での不都合が生じている。図は $T_r=1.00$ の場合のみを示しているが $P_r < 1$ の時は最大の解が、 $P_r > 1$ の時は最小の解が点線で示された実測値を良く表わしている様に見える。状態方程式には物質の気相、液相の PVT 関係を連続的に表わすことが要求されるので著者らの最適化式は特に解の吟味が必要であることがわかった。

5. パーソナルコンピュータによる cubic型状態方程式の評価プログラム

パーソナルコンピュータ (NEC-9801 E) を用い cubic 型の一般化状態方程式(10)~(12)の評価プログラムを作成した。それぞれの式について表に示した定数値を入力し、反復法によって ϕ を近似的に求め、圧縮係数 z を $z = \phi \cdot P_r / T_r$ により計算する。結果は“圧縮係数の一般化線図” $P_r \sim z$ 線図と誤差指標で示される。表の右端の()の数値が結果の一部である。このプログラムは新しいcubic型の式が提出された際に手軽に式の“全体像”を見るために作られているが、本校の「パソコンによる示範教育システム」¹²⁾にも用いられている。プログラムリストを附記した。

6. ま と め

cubic型の状態方程式の実測値への最適化による定数探索を CO_2 , CH_4 , C_2H_4 について行った。誤差指標などの考察から、cubic型の状態方程式においても定数が多くなると数値計算が難かしくなったり、定数そのものの意味合い、何を表わす定数かが明らかでなくなる。従って簡便さを考慮し定数の少ないRedlich-Kwong型の式 $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT^{-h}}{v(v+c)}$ が親しみやすく優れていると

判断した。

参 考 文 献

- 1) 笹村, 宇野, 本校紀要, 第20号, 45 (1985)
- 2) Redlich, Kwong, Chem. Rev., **44**, 233 (1949)
- 3) 笹村, 宇野, 本校紀要, 第18号, 63 (1983), 第19号, 45 (1984)
- 4) Feller, IEC Fundam., **15**, 254 (1976)
- 5) Usdim, Mcauliff, J. Chem, Eng. Sci., **31**, 1077 (1976)
- 6) 大江, 化学工学協会47年会講演要旨集, B305 (1982)
- 7) Peng, Robinson, IEC, Fundam., **15**, 59 (1976)
- 8) 石川, Chung, Lu, AIChE, Journal, **26**, 372 (1980)
- 9) 栃木, 栗原, 高野, 小島, 化学工学協会秋季大会要旨集, p392 (1983)
- 10) Viswanath, Su, AIChE, Journal, **11**, 202 (1965)
- 11) 日本化学会編「化学便覧」p490 (昭和41年), 改訂2版, p694 (昭和50年)
- 12) 中津他, 59年度高専情報処理研究発表会予稿集, 第4号, p.7 (1984)

(昭和60年11月30日受理)

附記

プログラムリスト

```

1000 WIDTH 80,25:CONSOLE 0.25,0.1:CLS 3
1010 LOCATE 7,4:COLOR 4
1020 PRINT "Generalized Equations of State"
1030 LOCATE 26,1:COLOR 4
1040 PRINT "Pr=f(T,r,φ)"
1050 LOCATE 8,10:COLOR 4
1060 PRINT "Ideal Reduced Volume"
1070 LOCATE 56,10:COLOR 4
1080 PRINT "a=V/Vc"
1090 LOCATE 8,14:COLOR 6
1100 PRINT "Ideal Critical Volume"
1110 LOCATE 32,14:COLOR 4
1120 PRINT "Vc=RTc/Pr"
1130 LOCATE 8,18:COLOR 6
1140 PRINT "Compressibility factor"
1150 LOCATE 56,18:COLOR 4
1160 PRINT "Z=φ·Pr/Tr"
1170 LOCATE 32,22:COLOR 5:PRINT "Hit space key"
1180 AB=INKEY$ IF ASC( ) THEN 1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

```