

State Equation Solver

(状態方程式による気液平衡推算ソフト)

概要:

Peng-Robinson 状態方程式を用いて、温度(T)、圧力(P)、体積(V)の関係を推算するソフト

温度一定 → その温度での平衡圧力、気相、液相の平衡体積を推算 V-P グラフを表示

圧力一定 → その圧力での平衡温度、気相、液相の平衡体積を推算 V-T グラフを表示

体積一定 → 各温度での平衡圧力を推算 T-P グラフ、および気液平衡線を表示

データを csv ファイルとして出力可能

注) 臨界点付近の条件では計算が収束しやすいが、臨界点から大きく離れた条件
(特に対象物質が液体になるような条件)では収束せず、エラーになることがある。

計算方法:

使用する状態方程式

実在気体の状態方程式として Peng-Robinson 式を使用

$$P = RT / (V - b) - a / \{ V(V + b) + b(V - b) \}$$

P: 圧力 V: モル体積 T: 温度 R: 気体定数

a: 分子間力にかかわる定数 b: 分子の大きさにかかわる定数

ここで、 $a = 0.45724 \times \alpha R^2 T_c^2 / P_c$

$$b = 0.07780 \times R T_c / P_c$$

T_c , P_c はそれぞれ臨界温度、臨界圧力

$$\alpha = [1 + m \{1 - \sqrt{T/T_c}\}]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \times \omega - 0.26992 \times \omega^2$$

ω は偏心因子

平衡関係の算出法

臨界温度以下、臨界圧力以下では気液平衡状態を以下の方法で推算する

ある温度 T において、仮の圧力 P を初期値として設定し、その時の体積 V を Peng-Robinson 式から計算する。Peng-Robinson 式は V についての3次方程式であるから解は3個あるが、そのうち最小のものが液相、最大のものが気相の体積である(中間の解は物理的意味を持たない)。得られた V と P、T から気相と液相の逸散度を算出し、それを比較する。もし、初めに設定した P が真の平衡圧であれば、気相と液相の逸散度は一致するはずであるが、P は仮に決めた値であるから通常は一致しない。そこで P の値を修正しつつ、最終的に気相と液相の逸散度が一致するまで同様の計算を繰り返す。この計算により、ある温度 T における平衡圧 P_e と、気相、液相の平衡モル体積 $V_e(g)$ 、 $V_e(l)$ が得られる。

各条件下での計算

温度一定条件(V-P 関係) :

設定温度 T が臨界温度 T_c よりも低い場合には、初めに上記の方法で、その温度における平衡圧 P_e 、気相、液相の平衡モル体積 $V_e(g)$ 、 $V_e(l)$ を求めておく。

V 値を徐々に変化させながら Peng-Robinson 式で P を計算する。その際、 V が $V_e(g)$ と $V_e(l)$ の間にある場合は全て $(V_e(g), P_e)$ または $(V_e(l), P_e)$ とする。

圧力一定条件(T-P 関係) :

設定圧 P が臨界圧 P_c よりも低い場合には、以下のようにして、その圧力における平衡温度 T_e を求める。

温度の初期値を仮設定し、この温度における平衡圧を上記の方法で求める。得られた平衡圧は通常、設定圧とは異なるので、温度の値を修正して再度平衡圧を求め、設定圧と比較する。この操作を、平衡圧が設定圧に等しくなるまで繰り返し、両者が等しくなった時の温度を設定圧 P における T_e とする。

T 値を徐々に変化させながら、Peng-Robinson 式により V を求める。その際、3個ある解のうち、 T_e よりも低い温度では最小の値(液相の体積)を、 T_e 以上の温度では最大の値(気相の体積)を取る。このようにして一連の T に対する V が得られる。

体積一定条件(T-P 関係) :

T 値を徐々に変化させながら、Peng-Robinson 式により P を求める。また同時に、 T が臨界温度 T_c よりも低い場合には、上記の方法でそれぞれの T 値における平衡圧 P_e 、気相、液相の平衡モル体積 $V_e(g)$ 、 $V_e(l)$ も算出する。このようにして一連の T に対する P (および P_e)が得られる。ただし、設定体積 V が $V_e(g)$ と $V_e(l)$ の間にある場合(気液共存状態)の P 値は、全てその温度における P_e とする。

使用方法:

- 1 初めに表示される条件入力画面で、物質名、臨界定数、偏心因子を入力する
出力形式を“V-P”、“V-T”、“T-P” からラジオボタンで選択し、“OK?”をクリック

- 2 設定する条件を入力して“RUN”をクリック

設定項目

出力形式が“V-P”の場合 : 設定温度、最小圧力、最大圧力、データ点数

出力形式が“V-T”の場合 : 設定圧力、最低温度、最高温度、データ点数

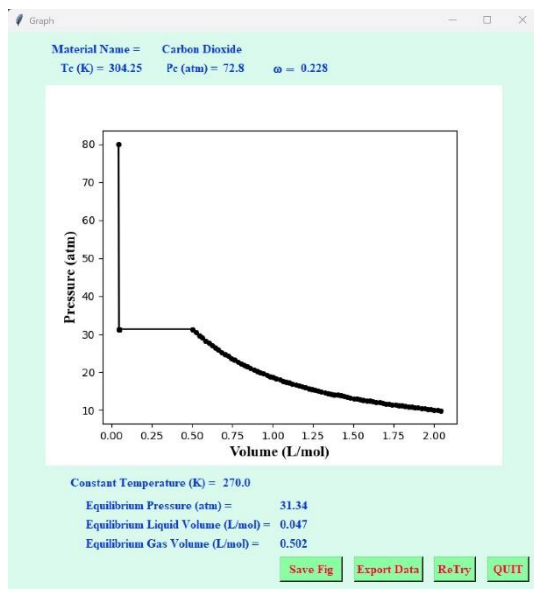
出力形式が“T-P”の場合 : 設定モル体積、最低温度、最高温度、データ点数

3 結果の表示例

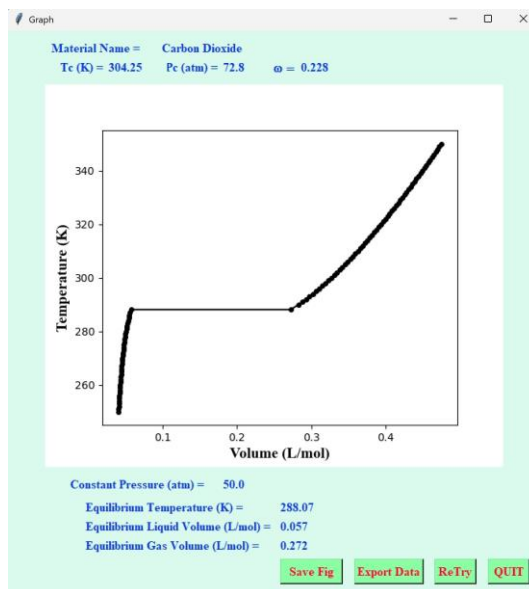
V-P の場合 : V-P グラフ、設定温度、 平衡圧力、 気相,液相の平衡モル体積

V-T の場合 : V-T グラフ、設定圧力、 平衡温度、 気相,液相の平衡モル体積

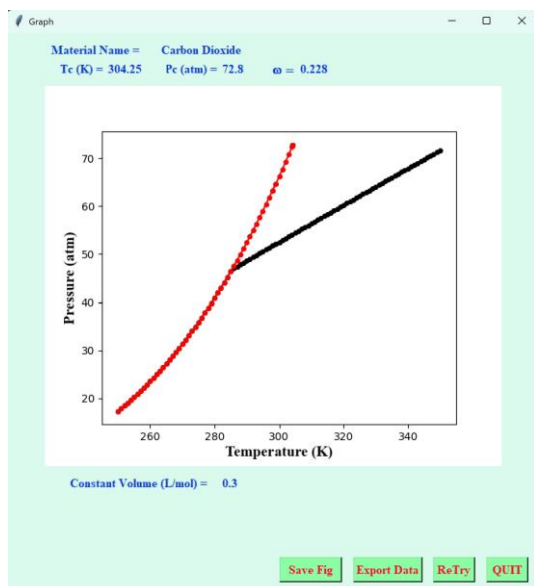
T-P の場合 : T-P グラフ、設定モル体積



V-P グラフ



V-T グラフ



T-P グラフ

赤は気液平衡線(蒸気圧曲線)

“Save Fig”ボタン: グラフを png 形式等で保存

“Export Data”ボタン: グラフをcsv形式で出力

“ReTry”ボタン: プログラム再実行

“QUIT”ボタン: プログラム終了

参考: 主な物質の臨界定数

物質名	臨界温度 (K)	臨界圧力 (atm)	偏心因子
酸素	154.6	49.8	0.021
窒素	126.3	33.7	0.04
水素	33.2	12.8	-0.22
ヘリウム	5.2	2.27	-0.387
ネオン	44.4	26.8	0
アルゴン	150.7	48.2	-0.004
キセノン	289.7	57.9	0.002
クリプトン	209.4	54.3	-0.002
水	647.4	218.3	0.344
一酸化炭素	133.4	34.5	0.049
二酸化炭素	304.3	72.8	0.228
フッ素	144.1	52.7	0.048
塩素	417.1	76.4	0.073
臭素	583.2	102.0	0.132
ヨウ素	819	115.8	0.229
塩化水素	324.7	82.8	0.12
シアン化水素	456.7	51.8	0.407
アンモニア	405.5	111.8	0.25
二硫化炭素	549.4	77.8	0.115
硫化水素	373.4	88.7	0.1
一酸化窒素	179.8	64.4	0.607
二酸化窒素	431.2	99.7	0.86
二酸化硫黄	430	78.0	0.251
メタン	190.6	45.6	0.008
エタン	305.3	48.1	0.099
プロパン	370.1	42.0	0.152
ブタン	425.2	37.4	0.201
ペンタン	469.6	33.3	0.251
ヘキサン	507.4	30.1	0.300
シクロヘキサン	553.0	40.3	0.21
エチレン	282.4	49.7	0.086
プロピレン	365.0	45.6	0.145
アセチレン	308.3	60.6	-0.187
メタノール	512.6	79.8	0.556
エタノール	513.9	60.6	0.644
プロパノール	536.8	51.0	0.623
ブタノール	563.1	43.6	0.60
ベンゼン	562.0	48.5	0.21
トルエン	591.8	40.6	0.26
スチレン	467.5	39.5	0.26
ジエチルエーテル	467.0	35.5	0.28
クロロホルム	536.2	54.0	0.217
酢酸	594.5	57.1	0.454