	<h2>エクセルによる化工物性推算</h2> <p>SCE・NET 山田 知純</p>	<p>R-61</p> <p>発行日 2019.5.27</p>
---	---	--------------------------------------

1. 初めに

化学工学における物性推算の重要性は今更言うまでも無いことであり、化学工学便覧、化学工学物性定数集を初め、多くの便覧(1)、データ集(2)がある。物性推算に関する著名な著書(3)も多い。インターネット上でも物性を推算するプログラムがいくつか公表されている(4)。ここに紹介しようとする化工物性推算表STEPは、屋上屋を重ねる感もあるが、既存のプログラムよりは多少とも利便性があるのではないかと信じて投稿する次第である。

2. STEPの概要と使い方

STEP「San'yo Technological Association's Estimation Program of Material Properties」は化学工学に必要な主要物性を求めるための表計算方式のプログラムである。

対象物性は蒸気圧、沸点、蒸発潜熱、密度(比容積)、粘度、熱伝導度、拡散係数、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、フガシティである。

適用物質は、流体の純物質およそ900種とその混合物であるが、水溶液、電解質液、ポリマー、組成不明の混合物(例:ガソリン)などには対応していない。現在適用外の物質でも臨界定数がわかれば適用可能である。

適用範囲は温度で融点から1000℃付近まで、圧力で0から500MPa程度まで。但し、物質、物性により、これより大幅に狭くなる場合がある。

気液平衡、液液平衡にも対応していないので、拡張を検討中である。

STEPはインターネットからダウンロードできる。「山陽技術振興会 STEP」もしくは「化学工学物性表 STEP」を検索すればSTEPエクセル表がダウンロードできる。以下、使用法の説明はダウンロードした表で実際に操作しながら行くとわかりやすい。

使い方は簡単である。プログラムを開くと次ページ図1に示す純物質物性表が現われる。(ここではページの節約のため、入力データ、出力結果も同時に示している)。

物質の種類は8行目の物質分類と9行目の物質欄の2段階で行う。物質分類は、無機物質、飽和鎖状炭化水素、飽和環状炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族、アルコール、エーテル・ケトン、有機酸、芳香族アルコール、エステル、窒素有機物、硫黄有機物、ハロゲン化炭化水素の13種類に分類している。他に便宜を考えて主要物質欄と冷媒欄をもうけて特によく使う物質45種と冷媒17種をあげている。

物質分類は、例えば橙色の欄の2の列で、冷媒を選ぶ。その下の物質行をクリックすると17種類の冷媒が出てくるので、例えばR32(ジフルオロメタン)を選ぶ。このとき、物質名が長いと読みにくいので、行間隔を広げるとよい。3倍くらいにすると大体の物質名はフル

STEP_V1.1_180616w				
物性計算				
			1. 黄色の欄で物質(分類欄と化 2. 物性計算ボタンを押します。 3. ケース番号を聞いてくるので 複数の計算を同時にしようと 4. 物性が計算されます。 5. 飽和物性を計算する際は、温 6. 温度単位は°C、K、量単位は	
項目	記号	単位	1	2
物質分類			主要物質	冷媒
物質				R32(ジフルオロメタン)
温度	t	°C		-10
圧力	P	MPa		1.00000
状態	Phase	—		液体
沸点(註1)	t _b	°C		5.81
蒸気圧	P _{vap}	MPa		0.5981
蒸発潜熱	H _{vap}	kJ/kg		338.68
密度	ρ	kg/m ³		1093.631
粘度	μ	mPa·s		0.14711
定圧比熱	C _p	kJ/kgK		1.816
比熱比	γ	—		2.186
熱伝導率	λ	W/m·K		0.1736
空气中拡散係数(註2)	D _g	cm ² /s		0.01050
水中拡散係数(註2)	D _l	10 ⁵ cm ² /s		—
内部エネルギー(註3)	U	kJ/kg		-360.38
エンタルピー(註3)	H	kJ/kg		-359.47
エントロピー(註3)	S	kJ/kgK		-1.6364
フガシティー係数	f/P	—		0.5508
圧縮係数	z	—		0.0217
プラントル数	Pr = C _p μ/λ	—		1.54
空气中シュミット数	Sc = μ/ρD	—		1.200
水中シュミット数	Sc = μ/ρD	—		—
還元温度	T _R	—		0.75
還元圧力	P _R	—		0.17
(註1)与えられた圧力(行10)に対応する沸点				
(註2)無限希釈の場合、濃度を考慮するときは2成分物性値表を用いること				
(註3)0°C1気圧理想気体基準				
全データ消去	蒸気圧・沸点			exp-CSPymd
	蒸発潜熱			CSPymd
単位変換	密度			Wada
	粘度			Tee_ChapE_HW
	定圧比熱			CSP_num
容積密度変換	熱伝導率			Sheffy_Lenoir
	空气中拡散係数(註2)			ChapE_Dawson
	水中拡散係数(註2)			
詳細表示	熱力学関数			BWR44_Wada

図1 純物質物性値表と計算結果

で読み取れる。次に温度と圧力を入れ、物性計算ボタンを押す。するとケース番号を聞いてくるので、ケース番号を入れて（この場合は2）OKボタンをクリックすると計算が行われ、入力データの下に結果が現われる。

-10°C、1MPaではR32は液体であり、密度は1,093.6kg/m³(NISTでは1090kg/m³)、エンタルピー-359.5 kJ/kg(NISTでは-359.3 kJ/kg、0°C理想気体基準)などであることが示される。

図1の下段には、それぞれの物性を出した手法を簡単に記している。例えば蒸気圧の欄にexp-CSP_vap とあるのは対応状態原理関連式で出した蒸気圧の値を実験値で補正したことを示している。

その左側にはいくつかのボタンがあるが、それぞれの役割は以下の様である。

全データ消去：入力データと計算結果データのすべてを消去する。

単位変換：°CとK、MPaとkPa、mPa・sとμPa・s、kgとkmolのどちらかを選択する。

容積密度変換：結果の表示を容積から密度へ、あるいは逆に変換する。

詳細表示：計算に使った臨界定数、計算できなかった場合のエラーメッセージなどを示す。手法のやや詳しい説明もある。

なお、飽和物性を計算する場合には、温度、圧力どちらかを空欄にしておけば、求めることができる。その場合、飽和物性か飽和蒸気物性かを聞かれるので、どちらかを選ぶ。

複数の計算をする場合には、ケース番号欄に例えば 1-5 と入れれば、ケース1から5までが計算される。最大45ケースまで同時に計算できる。45ケースでの計算所要時間は大体10秒である。

混合物については2成分系表と多成分系表があるが、上記とほぼ同様であるから説明は省略する。なお、純物質の場合には、液体か気体かはプログラムが判断するが、多成分系の場合にはどちらの相かを入れる必要がある。その状態が存在するかどうかは、プログラムは判断しない。

3. 推算の精度

推算精度は物質の種類や物性や温度、圧力範囲によって大きく異なる。非極性流体の密度は最も精度よく推算できる物性で臨界点に近い超流体領域を除けば大体1%程度、液体では2%程度である。極性流体ではこの2倍から3倍、会合性流体ではさらに精度が落ちる。蒸気圧、蒸発潜熱、熱力学物性（エンタルピー、エントロピー）も低圧気体の比熱データがあれば、これに準じる精度がある。

輸送物性の推算精度はこれらに比べるとかなり落ちる。1点でも参照データがあれば10%程度で推定できるが、データが全くない場合は20%以上、倍半分程度の誤差は覚悟しなければならない。

以下、利用できる他のプログラムと精度を比較した。

(1) 密度、非極性純物質と混合物

炭酸ガス、メタン、メタン-プロパン混合物の推算精度と他の手法との比較を表1に示す。

物質名と条件	実測値	COCO*	他の手法	ASPEN	STEP
炭酸ガス 35℃ 6MPa	158.8 kg/m ³ NIST	163 (2.6%)	161 (1.4%) COCO/EXEL*	156.8 (-1.3%) HYSSRK	160.5 (1.1%)
メタン 35℃ 71 kg/m ³	9.89 MPa NIST	9.68 (-2.2%)	10.0 (1.0%) COCO/EXEL*	10.08 (1.9%) BWR-LS	9.92 (0.3%)
メタン 50mol% プロパン50mol% 90℃、5.066MPa	62.6 kg/m ³ Sage et al	—	60.6 (-3.2%) 手塚Z線図	62.1 (-0.8%) HYSSRK	61.0 (-2.6%)

(* 化学工学2017(9)COCO紹介)

表1 非極性純物質と混合物の密度

平均誤差ではSTEPはASPENとほぼ同等であり、COCOはやや劣る。ASPENは数多くの推算法を有しているが、ここではいくつか試した中で最も精度の高いものを記した。

STEPで非極性流体の密度は多くの場合、誤差1%以内で得られるが、炭酸ガスの誤差は他と比べてやや大きい傾向がある。

混合物密度の誤差については、今のところ、上記一点のみでしかチェックしておらず、一般的にどのようなようになるかは不明である。

(2) 密度、標準沸点におけるn-プロパノールのモル容積(比較例は大江修造「物性推算法」)

方法	モル容積(mL/mol)	誤差 (%)
実測値	82.0	—
Schroeder 原子団寄与法	81.4	-0.7
Le Bas 原子団寄与法	84.0	2.4
Chue-Prasnitz	75.6	-7.8
ASPEN/NRTL	82.1	0.2
STEP	83.7	2.0

表2 標準沸点のプロパノール密度

STEPにおける極性流体での密度誤差はかなり大きい。Schroeder 原子団寄与法は比較的良好な結果を与えているが、他の温度、圧力条件での値は対応状態原理などを使用しなければならない。ASPENはNRTLモデルが精度の高い結果を出している。

(3) 密度、410K, 3.04MPaの気体イソブタン (比較例は大江修造「物性推算法」P51)

方法	密度(kg/m ³)	誤差 (%)
実測値	85.0	—
PRRK式 Peng, Robinson, I. E. C. Fundamental15, 59(1976)	86.3	1.5
一般化Z線図 Reid, Prausnitz, Sherwood(1977)	83.6	-1.6
一般化圧縮計数表 LeemKeler AICeEJ, 21, 510(1975)	83.5	-1.8
SRK式 Soave, Chem. Eng. Sci. (1972)	82.9	-2.5
STEP	84.6	-0.6

表3 気体イソブタン密度

Peng-Robinson式はよく使われており、SRK式よりも精度がいいといわれているが、この一点で見る限り STEP はそれよりさらに良い。

(4) 比熱 各種物質の比熱 (比較例は大江修造「物性推算法」)

物質と条件				比熱			誤差		
物質	温度	圧力	状態	実測値	STEP	他法	STEP	他法	他法
—	K	MPa	—	J/molK	J/molK	J/molK	%	%	—
エタノール	298	0	気体	65.48	65.72	65.63	0.4	0.2	1)
エタノール	298	0	気体	65.48	65.72	67.32	0.4	2.8	2)
エタノール	500	0	気体	100.86	96.8	102.24	-4.0	1.4	3)
プロパン	440	30.4	気体	133.14	143.25	103.29	7.6	-22.4	3)
プロパン	440	30.4	気体	133.14	143.25	118.44	7.6	-11.0	4)
エタノール	293.15	0.1013	液体	110.7	142.47	110.11	28.7	-0.5	5)
イソプレン*	293.15	0.1013	液体	149.7	148.28	117.65	-0.9	-21.4	5)
1-ブテン	293.15	0.1013	液体	127.99	126.18	120.83	-1.4	-5.6	5)
プロパン	248.15	0.203	飽和液体	101.32	103.38	104.25	2.0	2.9	6)
プロパン	323.15	1.706	飽和液体	130.88	138.07	144.15	5.5	10.1	4)

註*Messerly, Toddら(NIST), 298.15Kの値151.08を293.15Kの値に補正。

- 1) 実験式
- 2) Benson, "Thermochemical Kinetics"(1968) 大江修造 p210
- 3) Rihani, Doraiswamy, Ind. Eng. Chem. 4, 17(1965) 同上
- 4) Bondi, Rowlinson, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 5, 443(1966) 大江修造 p211
- 5) Chueh-Swanson, Chem. Eng. Prog., 69, 7, 83(1973) 大江修造 p212
- 6) Missenard, Chem. Rev., 260, 5521(1965) 大江修造 p213

表4 各種物質の密度

STEPでは液体比熱は、状態方程式と蒸発潜熱から求めたエンタルピーを数値微分して得ている。時としてかなり大きな誤差が出ることもある。しかし、後で見るように(4. STEPの応用)、エンタルピーそのものの値は十分実用に耐える精度で求めることができる。

(5) メタンの比熱

図2はメタンの気体比熱の計算値を実験値(実測値(1)はNIST, 実測値(2)は大江修造 p196の図)と比較している。220Kは換算温度 1.16 であり、比熱はイレギュラーに変化する。実測値間の差も非常に大きいようである。計算値は、状態方程式を解析的に微分して得ているが、比較的良好にNISTの値を再現する。

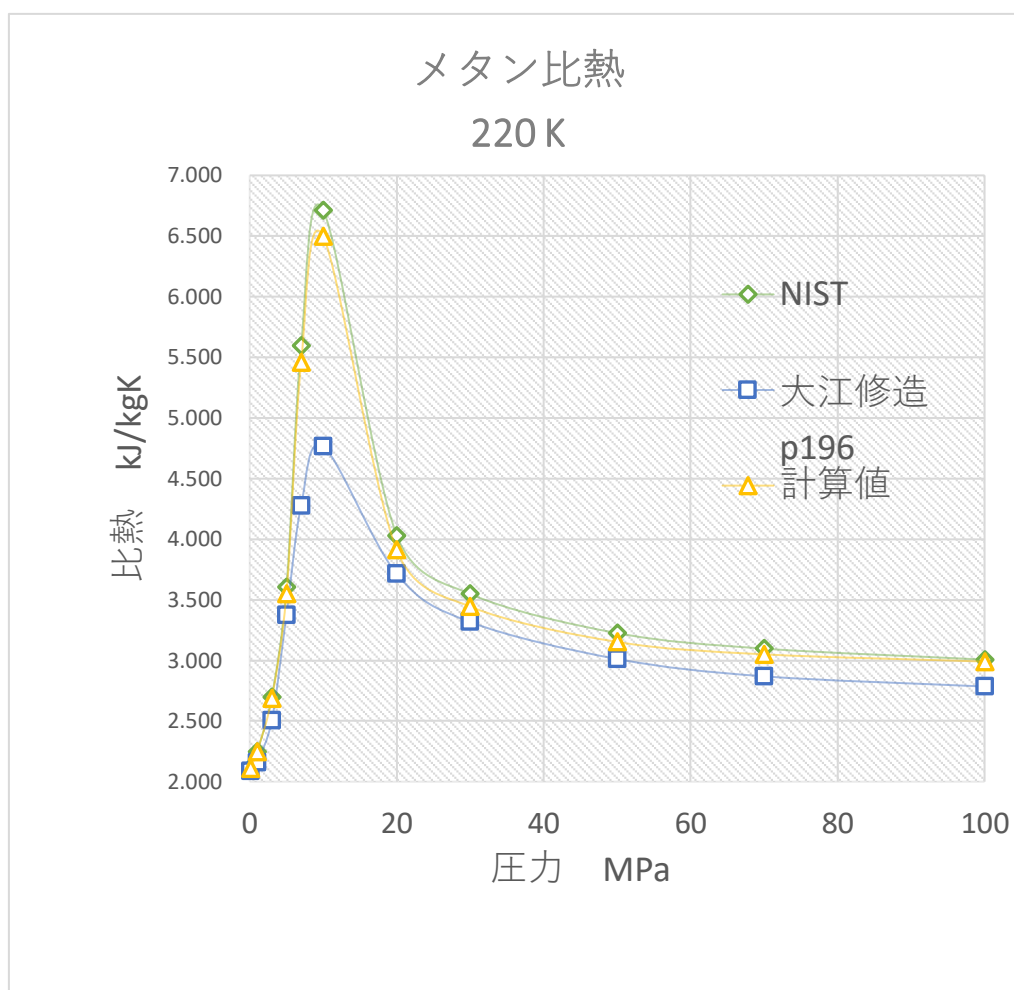


図2 メタン比熱

(6) 混合物の粘度

佐藤一雄「物性推算法」p101 に混合物粘度の実測値があるので、これとの比較を行なったものが図3である。Wilkeの方法(図3のSTEP(Wilke))は実験値とよく合う。STEP(CSP)は対応状態原理(Corresponding State Principle)による推算で精度は非常に悪い。STE

Pはデフォルトで Wilke の方法を採用している。ASPENのPR-BMモデルではBWR-LSモデルよりかなり悪い結果となった。

ここでは示す余裕がないが、純物質の気体粘度はデータがある場合で5～30%程度、無い場合、おおよそ30～50%程度の誤差で得られる。粘度の値が温度圧力によって数十倍、変化することを考えれば、この程度の誤差はやむを得ないであろう。液体では誤差はさらに大きい。

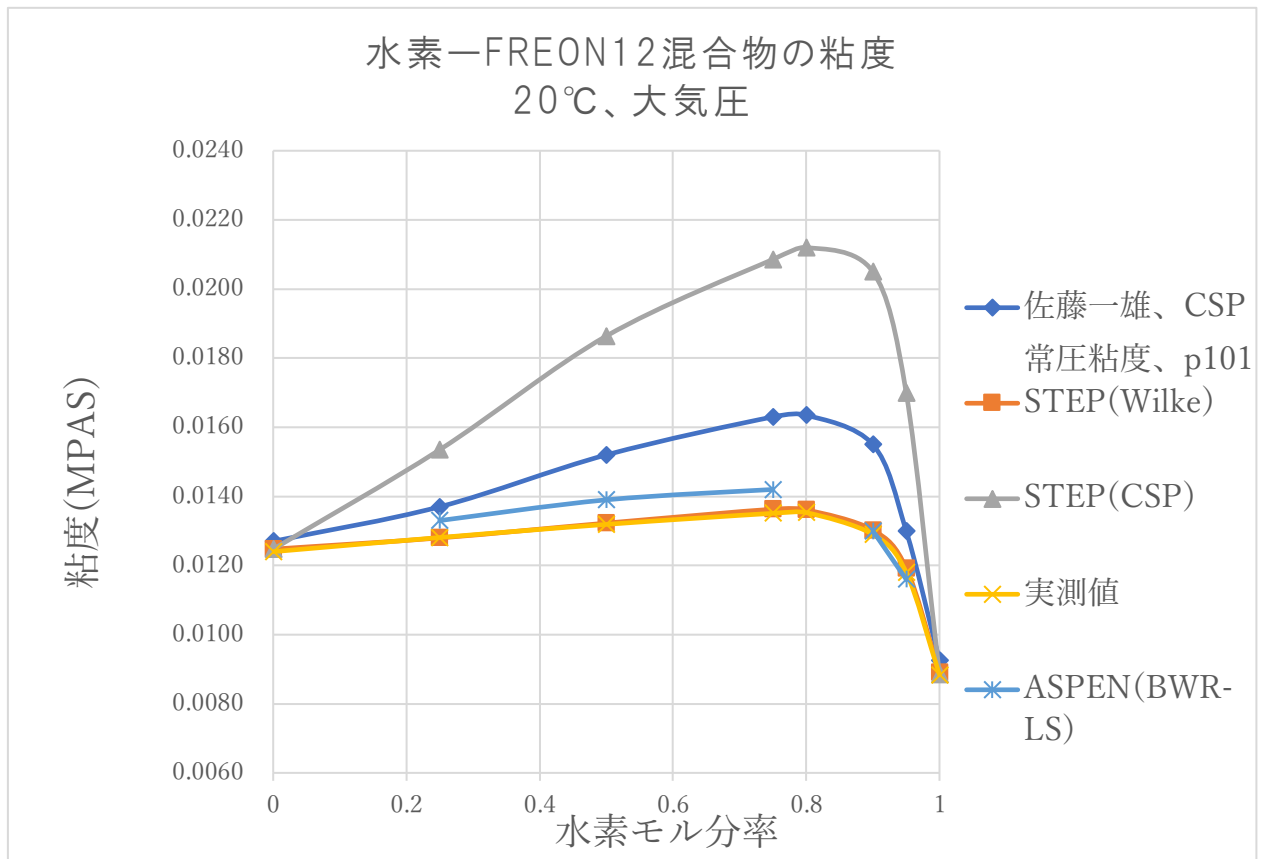


図3 混合物の粘度

4. STEPの応用

STEPの応用例として圧縮機の圧縮動力をエンタルピー計算により求めてみる。

R22を用いたターボ冷凍機で冷媒を -10°C 、 0.296MPa から 1.192MPa まで圧縮するときの理論必要動力を求めた。冷媒流量は 1kg/s としている。

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| (1) STEPによる計算 | $W = 35.9 \text{ kW}$ |
| (2) モリエ線図(日本冷凍空調学会) | $W = 37 \text{ kW}$ |
| (3) NIST データから | $W = 35.8 \text{ kW}$ |

となってNISTに非常に近い結果を得る。

5. STEPで用いた物性推算法

STEPでは大略以下の方法により物性を推算している。

(1) 実験値（実験値の近似式、例えばアントワン式、理想気体比熱の多項式近似などを含む）があればこれを採用する。

(2) 密度、蒸発潜熱、蒸気圧などは対応状態原理による。実験値があれば、対応状態原理で得た値を実験値で補正する。ただし、密度は実験値による補正は行わない。気体の状態方程式はBWRであり、液体状態方程式はWada(5)によるものを用いている。

(3) 熱力学関数（比熱、エンタルピー、エントロピー、フガシティ）は気体の場合、理想気体比熱と気体状態方程式から得る。液体の場合はこれに加えて蒸発潜熱、液体対応状態原理式を用いる。比熱は気体の場合は解析的微分、液体の場合は数値微分を用いる。熱力学関数では実験値による補正は行わない。

(4) 輸送物性の温度依存はChapman-Enskog式に依っている。圧力依存は対応状態原理による。液体熱伝導度は今のところ、理論的な根拠となるものがなく、推定誤差が大きい。拡散係数の推算プログラムも未完成である。

参考文献

- (1) 化学便覧初版
化学工学便覧第7版
Perry's Handbook
- (2) I. C. T.
化学工学物性集
NIST Thermodynamic Properties of Fluid Systems
- (3) 物性推算法 大江修造
物性定数推算法 佐藤一雄
Properties of Gasses and Liquids
- (4) Pirika 化学工学のための物性推算、シミュレーション
- (5) Wada, Yasaku, J. Phy. Soc. (Japan), 4, 280(1949)