

三成分液液平衡データの最適化の手法

宇 野 克 志*

The Optimum Procedure for Ternary Liquid-Liquid Equilibria Data

Katsushi UNO

要 旨

3成分液液平衡の対応線データを用いて、LEMF式及び平沼-Wilson式の定数探索を行い、溶解度曲線及びブレイトポイントを推算する方法を開発した。データと計算値の間には良好な一致が見られた。

Abstract

The parameters of LEMF (Local effective mole fraction) equation and Hiranuma-Wilson one are determined from tie line data of ternary liquid-liquid equilibria.

Further, the procedure and its program are developed to predict solubility curve and plait point by use of these parameters.

It is shown that calculated values are in good agreement with data.

1. ま え が き

蒸留及び抽出のような分離操作を定量的に扱うには、信頼できる相平衡関係式がなければならない。換言すれば、その混合物系の組成及び温度と活量係数の関係を“如何に、より正確な関係式で表わすか”である。

このうち、蒸留の計算に使用される気液平衡式は、1900年代頭初から研究が行われ、Margules¹⁾、Van Laar²⁾、Wohl³⁾の式として知られている。近年では、局所モル分率の考え方にもとづくWilson式があり⁴⁾、特に、Scottの二液論⁵⁾を加味したRenonとPrausnitzのNRTL式⁶⁾は非溶解系についても適用できる半理論式として、格段の改善がなされた。これらの2式は2成分系の実測データから得られる定数がその組み合わせによって、多成分系にも適用できる特徴を持っている。また、最近では、分子構造上の特性を考慮したUNIFAC⁷⁾、UNIQUAC⁸⁾及びASOG⁹⁾などの方法が開発され、実測値によらない気液平衡の推算までも可能になった。

一方、液液平衡式の開発も盛んに行われ、多くの報告がなされているが、気液式に比べて満足できるものはない。既に述べた気液式の中で、NRTL式、ASOG、UNIFAC及びUNIQUACは液液系にも適用できるとされているが、実用に供する精度ではない。そこで当然のことながら、新しい式の開発と同時に、過去に集積された気液平衡データを有効に生かすための修正及び改良も行われた。その中で、NRTL式の非乱雑性($\alpha=0.2\sim0.47$)のあいまいさを除き、 $\alpha=-1$ に固定したMarina¹⁰⁾らのLEMF式と、従来の気液式のWilson定数を生かし、統計熱力学の考え方から非溶解成分に新しい定数を加えて式を修正した平沼の式¹¹⁾(以後、平沼-Wilson式と呼ぶ)の2式が注目される。しかし、これらの式も多成分系に適用すると、成分数が多くなるほど、極端に精度は低下する。

このうち、平沼-Wilson式は元来のWilson式が非溶解系に適用できないことから、非溶解2成分系のWilson定数がないこと、加えて、新たに非溶解系成分に固有の定数が含まれるために、LEMF式に比較して多成分系の推算は面倒になる。しかし、当然のことながら、系に固有な2個の定

* 助教授 工業化学科

数が加わることによって、その精度はかなり向上し、既存式に見られない改良がなされた。

そこで、筆者は抽出の操作及び設計計算にこれらの2式を利用する目的で、3成分液液平衡の対応線データから、直接、系に固有の定数を決定する方法を試みた。すなわち、コンピューターによる収束計算で、LEMF式の場合、直接、6個の定数を、また、平沼-Wilson式の場合、非溶解成分に関係する2個の定数の仮定値の組み合わせにより、直接、8個の定数を決定する方法である。

しかし、これらの式はいずれも複雑な非線型式で、多峰性のため、従来の非線型最小二乗法¹²⁾及びSimplex法¹³⁾では安定した収束が得られず、2つの定数探索法の長所を生かしたMarquardt法¹⁴⁾を使用し、多成分系平衡式の定数決定プログラムを作成した。更に、決定した定数を使用して、溶解度曲線とプレイトポイントを推算する方法を開発した。

計算結果は視的判断し易いように、先に報告した正三角図法¹⁵⁾とこれを改良した変則的な直角三角図により、X-Yプロッターに図形出力した。更に、対応点を用いて分配曲線を描き、溶解度曲線の適合の度合いを見る一助とした。

2. 3成分系液液平衡の対応線データ

最適化のために使用する文献データの多くは重量分率で報告されており、また、操作及び設計計算にも重量分率が使用されるため、データの入出力は重量分率とした。しかし、定数探索、溶解度曲線などの計算に必要な対象とする2式はモル分率のため、データの入出力の前後には変換のためのルーチンを設けた。

また、定数探索を行うに当っては、事前に文献データを図示して、曲線の型からバラツキの多いもの、明らかにミスプリントと思われるもの、成分の和が 1 ± 0.005 から外れるものは除いた。

3. 計 算 方 式

3-1 計算式

平沼-Wilson式¹¹⁾

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ki} \Lambda_{ki} \right) - \sum_{i=1}^n (x_i \alpha_{ik} \Lambda_{ik} / \sum_{j=1}^n x_j \alpha_{ij} \Lambda_{ij}) + \ln \left(\sum_{i=1}^n x_i \alpha_{ki} \right) + \sum_{i=1}^n (x_i \alpha_{ik} / \sum_{j=1}^n x_j \alpha_{ij}) \quad (1)$$

LEMF式¹⁰⁾

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

$$G_{ji} = \exp(\tau_{ji}) \quad (3)$$

3-2 定数探索法

多元定数探索法として安定した収束が得られるMarquardt法を使用し、次に示す目的関数が最小になるようにした。

すなわち、互いに平衡にある液相 x'_j 中の成分組成 (x'_1, x'_2, x'_3) と液相 x''_j 中の成分組成 (x''_1, x''_2, x''_3) は活量係数を γ_j とすると

$$x'_1 \gamma'_1 = x''_1 \gamma''_1, x'_2 \gamma'_2 = x''_2 \gamma''_2, x'_3 \gamma'_3 = x''_3 \gamma''_3 \quad (4)$$

であるから、その差の平方和の総和を目的関数とした。

$$O.F. = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j=1}^n (x'_j \gamma'_j - x''_j \gamma''_j)^2 \right] \quad (5)$$

3-3 初期値の設定

平沼-Wilson式は Λ_{ki} ($k=i$ のとき、 $\Lambda_{ki}=1$)の外に、非溶解成分について2個の α_{ki} (他の7個は、 $\alpha_{ki}=1$)が加わるため、定数探索は面倒になる。すなわち、 α_{ki} が1以上の値と想定されるが、これらの初期値として計8個の探索を行っても、目的関数の性質上、 α_{ki} が0に接近し、定数は決定できない。このため、長時間の演算を必要とするが、非溶解成分に関係する2個の α_{ki} を仮定し、 Λ_{ki} について探索を行い、目的関数が最小になったものを最適値とした。本報では、1.0から1.5までの範囲で、0.05間隔に、2個の α_{ki} を組み合わせ、系について総計121個の計算を行った。

一方、LEMF式の τ_{ji} は-から+にまたがる数値のため、初期の設定値によって収束にバラツキができるので、+の狭い範囲で安定した収束が見られる G_{ji} を未知定数とした。 G_{ji} は5程度までの値で、2.5が安全であり、収束後に(3)式より τ_{ji} ($j=i$ のとき、 $\tau_{ji}=0$)を求めた。

3-4 溶解度曲線とプレイトポイント

溶解度曲線は混合物の仕込組成 x_i^F を仮定し、この混合物が2液相に分離し、平衡に達したときの

両相の組成を平衡関係式を使用して求めることである。これらの試行計算の手順などは、極く一般的な相平衡の参考書¹⁶⁾などに紹介されているので本報では省略する。

しかしながら、これらの方法で適当な仕込組成を仮定して対応点を求め、溶解度曲線を描いても、本報のような滑らかな曲線は得られない。そこで、FIG. 1に示した方法により仕込組成点を推定することにした。意図は出来る限り対応線の中点を予測し、この点を支点として両端の求めるべき組

成を任意に動けるようにし、満足のゆく試行が出来るようにした。すなわち、前回求めた対応点の中点から垂直方向にDY移動した点を通る前回の対応線と同一勾配の直線と、中点を通る法線との交点◎をXF(J)とし、更に、'相と'相の組成について、それぞれ前々回及び前回に求めた2点を通る直線上に前回求めた点より2点間の距離だけ延長した点を次回の対応点の組成の出発値、Y1(J)及びY2(J)、とすると、試行計算回数が著しく短縮でき、しかも滑らかな曲線を描けること

```

1      SUBROUTINE URETRY (DY,STAR,STAE,LP)
2      COMMON /BLN/NK,NDATA,MDATA
3      COMMON /BLY/YR(75,3),YE(75,3)
4      DIMENSION Y1(3),Y2(3),G1(3),G2(3),XF(3)
5      Y1(1)=0.
6      Y1(3)=STAR
7      Y1(2)=1.-(Y1(1)+Y1(3))
8      Y2(1)=0.
9      Y2(3)=STAE
10     Y2(2)=1.-(Y2(1)+Y2(3))
11     PH=0.5
12     DO 600 I=1,MDATA
13     A=(Y1(1)-Y2(1))/(Y1(3)-Y2(3))
14     AX=(Y1(3)+Y2(3))/2.
15     AY=(Y1(1)+Y2(1))/2.
16     XF(3)=(A*AY+AX-A*Y1(1)+Y1(3)*A**2-A*DY)/(A**2+1.)
17     XF(1)=A*XF(3)+Y1(1)-A*Y1(3)+DY
18     IF (I.EQ.1) XF(1)=0.
19     XF(2)=1.-(XF(1)+XF(3))
20     IF (I.LE.2) GO TO 310
21     DO 300 J=1,NK
22     Y1(J)=2.*YR(I-1,J)-YR(I-2,J)
23     Y2(J)=2.*YE(I-1,J)-YE(I-2,J)
24     310 CONTINUE
25     WRITE (6,320) I,(Y1(J),J=1,NK),(XF(J),J=1,NK),(Y2(J),J=1,NK)
26     320 FORMAT (1H ,10X,'I=',I2,3(5X,3F10.6))
27     IF (A.LE.0.)
28     -CALL ULOPTX (XF,Y2,Y1,G2,G1,PH,SX2,SX1,1.E-7,KTRY)
29     IF (A.GT.0.)
30     -CALL ULOPTX (XF,Y1,Y2,G1,G2,PH,SX1,SX2,1.E-7,KTRY)
31     IF (Y1(3).GT.Y2(3)) GO TO 610
32     IF (KTRY.EQ.1) GO TO 610
33     IF (PH.LE.0..OR.PH.GE.1.) GO TO 610
34     DO 560 J=1,NK
35     YR(I,J)=Y1(J)
36     YE(I,J)=Y2(J)
37     560 IF (LP.LT.0) GO TO 590
38     WRITE (6,580) I,KTRY,PH,(XF(J),J=1,NK)
39     -,(Y1(K),K=1,NK),(G1(K),K=1,NK),SX1
40     -,(Y2(K),K=1,NK),(G2(K),K=1,NK),SX2
41     580 FORMAT (1H0,1X,I2,14,F7.4,1X,1H1,3F7.4,1X,1H1,
42     -3F9.6,1X,1H1,3F9.4,1X,1H1,F11.7/1H ,39X,
43     -3F9.6,1X,1H1,3F9.4,1X,1H1,F11.7)
44     590 IF (ABS(Y1(3)-Y2(3)).LE.DY) GO TO 620
45     600 CONTINUE
46     610 MDATA=I-2
47     CALL UPOINT
48     RETURN
49     620 MDATA=I-1
50     CALL UPOINT
51     RETURN
52     END

```

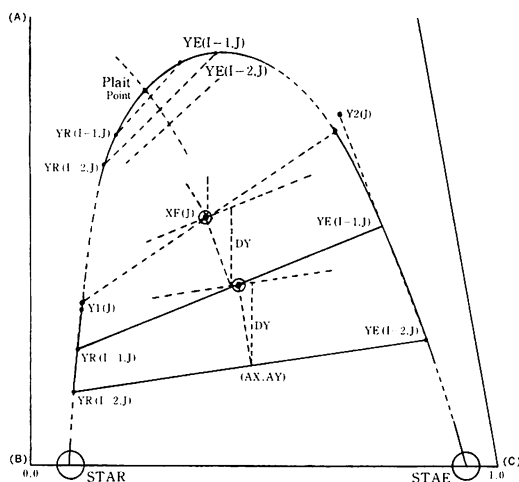


FIG. 1 仕込組成 $XF(J)$ とプレートポイントの推定図
(図中の記号はプログラムの記号と同じ)

がわかった。この手順をプログラムにしたのがサブルーチンURETRYである。引数のDYは滑らかな曲線を画くために必要な配列YRとYEの数に係わる数値で、予想されるプレートポイントの成分Aのモル分率を50（約50点前後の対応点を得るため、30点のときは30とする）で除したもので、更に、STAR及びSTAEは対応点を計算するための開始点で、予想される成分Cの数値であり、いずれも概数である。ルーチン名ULOPTXは先に述べた対応点を求める名称である。

次に、プレートポイントの推算はFIG. 1の上部に示したように、下部から求めた対応点の最後の3点を使用して推算した。すなわち、溶解度曲線上の4点を通る2次曲線と、対応線の中点の3点を結ぶ2次曲線の交点をプレートポイントとした。これがルーチン名UPOINTである。

4. 計算結果

最適化のために選定した25系の対応線データの中で、平沼-Wilson式の α_{ki} が1.5以上と推定されるもの、LEMF式の定数が異常なもの、及び文献データが不備と思われるものを除き、2式の結果が対比できる9系についてTAB. 1に示した。表中の成分を示す1, 2, 3はA, B, Cに対応し同意であり、絶対残差平均のRは“相, Eは”相を示す。

また、TAB. 1の中から3系を選びX-Yプロッターに出力した。FIG. 2は平沼-Wilson式、

FIG. 3はLEMFの結果である。図と表から、平沼-Wilson式の精度がLEMF式に較べて格段によいことがわかった。2式ともプレートポイントに近づくほど誤差が大きくなる傾向が見られる。

5. ま と め

抽出の操作及び設計計算に平沼-Wilson式とLEMF式を使用する目的で、対応線データの最適化を行ったが、今回選定した9系については、2式ともプレートポイント附近を除けば、非常に良い精度でデータに対する再現性が得られることがわかった。実際の計算ではプレートポイント附近の値は殆んど使用されることがないので、2式とも有効に利用できると思う。より高い精度が要求されるときは、予めデータを補間してデータ数を多くすることも必要であろう。

なお、今回の最適化では、3成分が互いに或る程度溶解する系を選定したが、特定の成分が殆んど溶解せず、溶解度曲線が稜線に接近するような系では、活量係数が非常に大きくなり、コンピュータの演算有効桁に影響が出てくる。特に、平沼-Wilson式では、非溶解成分の α_{ki} の値が5程度まで予想され、初期値の設定などを含めて、今後の検討課題である。

しかし、本報の最適化の手順とプログラムは単に、抽出の操作及び設計問題の解法だけでなく、実測及び文献データの確認、更に、データの補間及び推定にも有効に利用できると思う。

終りに、本報をまとめるにあたり御指導と御助言を賜った本校工業化学科平沼充安教授に心からお礼申し上げます。

〔付記〕

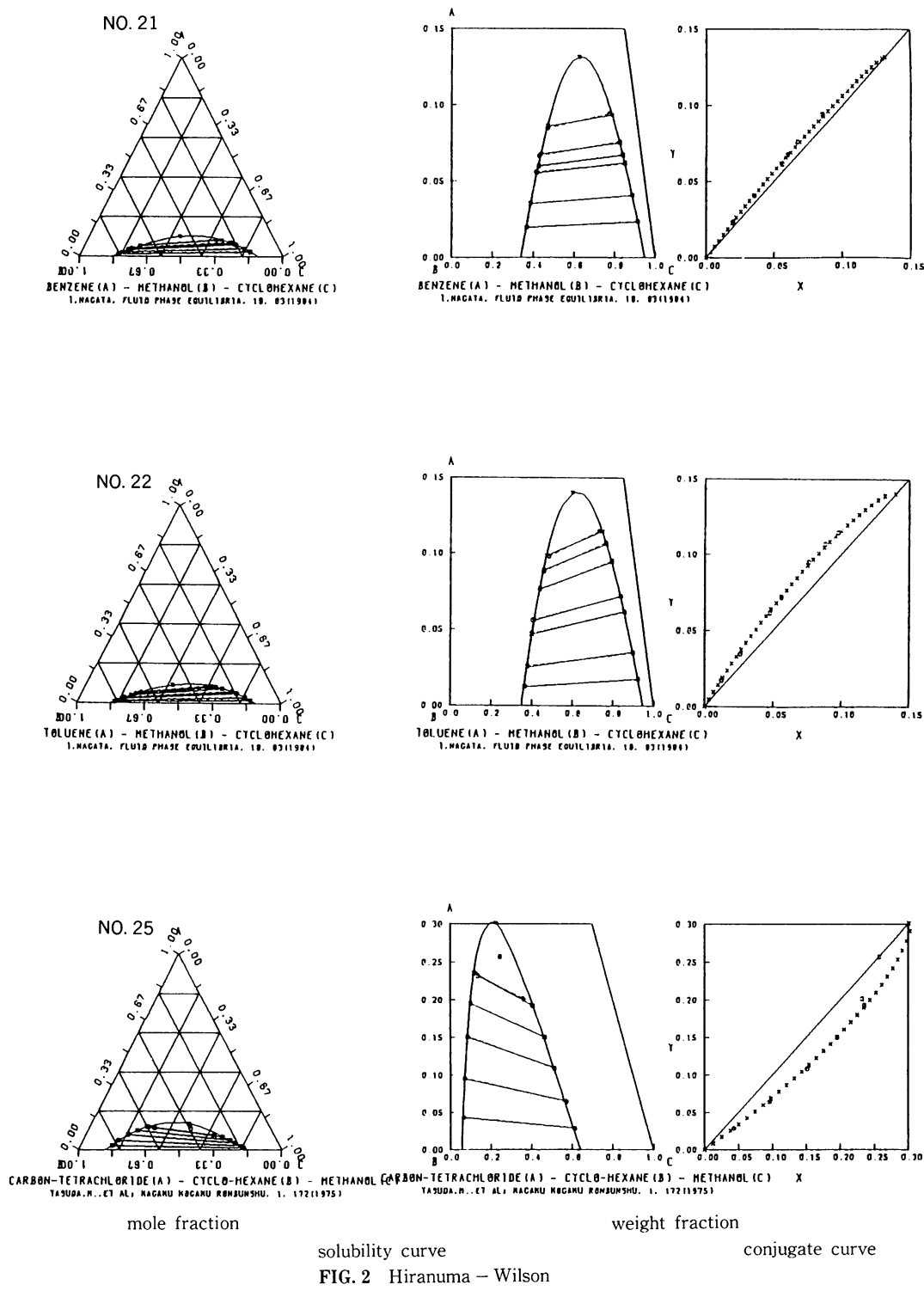
この計算には北海道大学大型計算機センターHITAC M-280 Hを利用しました。

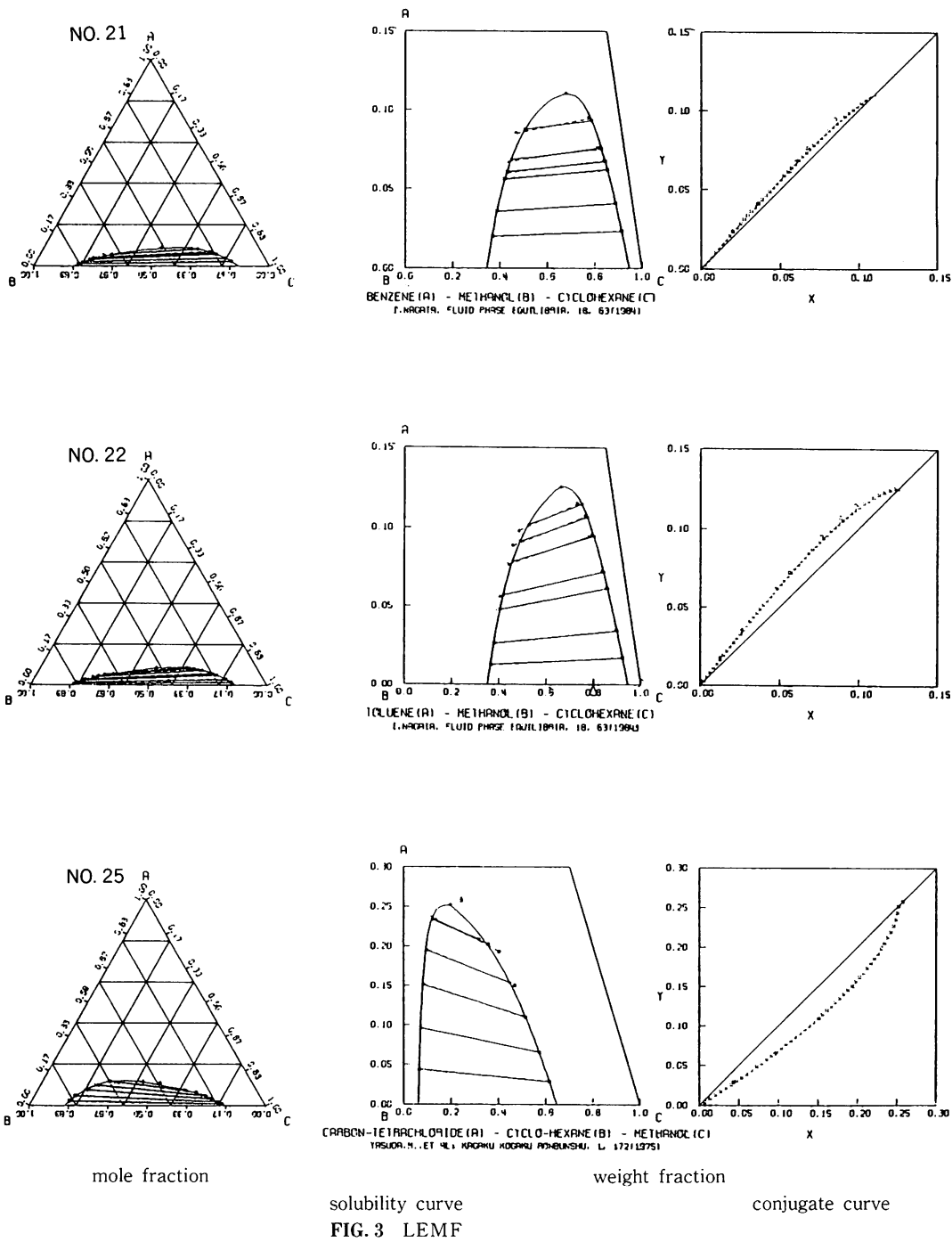
TAB. 1 ESTIMATION OF TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM

--- HIRANUMA-WILSON ---

--- LEMF ---

NO.= 1 ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - NITRO-METHANE(C) A.E.,SKRZEC,N.F.,MURPHY,IND,ENG,CHEM,146,2245(1954) (TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 26,7 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,25$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.69153	0.15886	PHASE A	B	C	1	0.0	-0.31856	-0.83695	PHASE A	B	C		
2	0.61850	1.00000	0.03687	R	0.0013	0.0026	0.0017	2	0.36795	0.0	1.03574	R	0.0030	0.0060	0.0030
3	1.53943	0.04950	1.00000	E	0.0016	0.0010	0.0020	3	0.76969	0.91383	0.0	E	0.0045	0.0064	0.0109
NO.= 4 ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - FURFURAL(C) A.E.,SKRZEC,N.F.,MURPHY,IND,ENG,CHEM,146,2245(1954) (TIE LINE = 8 TEMPERATURE = 26,7 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,40$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.53088	0.01307	PHASE A	B	C	1	0.0	-2.06671	-3.10005	PHASE A	B	C		
2	0.26155	1.00000	0.01645	R	0.0007	0.0032	0.0027	2	1.06042	0.0	1.16539	R	0.0039	0.0148	0.0112
3	2.46345	0.23917	1.00000	E	0.0007	0.0019	0.0023	3	0.93518	0.64162	0.0	E	0.0038	0.0072	0.0106
NO.=11 FORMIC-ACID(A) - WATER(B) - PROPYLENE-CARBONATE(C) TERUYA,K.,ET AL,KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU,1,NO.3,291(1975) (TIE LINE = 10 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,15$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.08485	0.12586	PHASE A	B	C	1	0.0	-1.91307	-3.49236	PHASE A	B	C		
2	0.33475	1.00000	0.01813	R	0.0005	0.0074	0.0069	2	0.98768	0.0	1.05564	R	0.0013	0.0145	0.0132
3	1.77967	0.18601	1.00000	E	0.0008	0.0121	0.0126	3	0.82105	0.63133	0.0	E	0.0015	0.0092	0.0097
NO.=12 ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - PROPYLENE-CARBONATE(C) TERUYA,K.,ET AL,KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU,1,NO.3,291(1975) (TIE LINE = 14 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,15$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.26720	0.06566	PHASE A	B	C	1	0.0	-1.78745	-2.90368	PHASE A	B	C		
2	0.12526	1.00000	0.01744	R	0.0007	0.0093	0.0096	2	1.03051	0.0	1.05716	R	0.0012	0.0213	0.0208
3	0.81157	0.18257	1.00000	E	0.0008	0.0103	0.0111	3	1.14753	0.67243	0.0	E	0.0013	0.0147	0.0151
NO.=16 ACETIC-ACID(A) - WATER(B) - FURFURAL(C) BUSEIJOYOSU,VOL.1,TAB.6-15(A),MARUZEN(1963) (TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,25$		$\alpha(3,2)=1,05$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.46290	0.06918	PHASE A	B	C	1	0.0	-1.87338	-3.13829	PHASE A	B	C		
2	0.32794	1.00000	0.01256	R	0.0004	0.0065	0.0063	2	1.06551	0.0	1.15970	R	0.0067	0.0297	0.0235
3	2.39255	0.20531	1.00000	E	0.0006	0.0023	0.0020	3	1.14407	0.73199	0.0	E	0.0063	0.0125	0.0149
NO.=17 PROPIONIC-ACID(A) - WATER(B) - FURFURAL(C) BUSEIJOYOSU,VOL.1,TAB.6-15(B),MARUZEN(1963) (TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,20$		$\alpha(3,2)=1,05$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	0.83163	0.04045	PHASE A	B	C	1	0.0	-1.16299	-0.53129	PHASE A	B	C		
2	0.12652	1.00000	0.00985	R	0.0037	0.0169	0.0134	2	1.12654	0.0	1.14758	R	0.0091	0.0213	0.0122
3	2.49479	0.20652	1.00000	E	0.0020	0.0064	0.0051	3	1.10244	0.76901	0.0	E	0.0077	0.0113	0.0129
NO.=21 BENZENE(A) - METHANOL(B) - CYCLOHEXANE(C) I,NAGATA, FLUID PHASE EQUILIBRIA, 18, 83(1984) (TIE LINE = 6 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,35$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	0.56222	2.44896	PHASE A	B	C	1	0.0	0.62879	-0.11399	PHASE A	B	C		
2	0.47424	1.00000	0.18603	R	0.0007	0.0055	0.0053	2	0.56144	0.0	0.87024	R	0.0011	0.0146	0.0138
3	0.46130	0.08235	1.00000	E	0.0007	0.0035	0.0038	3	0.24215	0.90364	0.0	E	0.0008	0.0040	0.0044
NO.=22 TOLUENE(A) - METHANOL(B) - CYCLOHEXANE(C) I,NAGATA, FLUID PHASE EQUILIBRIA, 18, 83(1984) (TIE LINE = 7 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,30$		$\alpha(3,2)=1,50$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	1.51199	0.64100	PHASE A	B	C	1	0.0	1.45489	0.78507	PHASE A	B	C		
2	0.14665	1.00000	0.22779	R	0.0006	0.0055	0.0056	2	0.66063	0.0	0.86815	R	0.0018	0.0211	0.0195
3	7.19134	0.18317	1.00000	E	0.0006	0.0040	0.0043	3	0.22054	0.90355	0.0	E	0.0004	0.0072	0.0075
NO.=25 CARBON-TETRACHLORIDE(A) - CYCLO-HEXANE(B) - METHANOL(C) YASUDA,M.,ET AL,KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 1, 172(1975) (TIE LINE = 7 TEMPERATURE = 25,0 DEG,C WEIGHT FRACTION)															
$\alpha(2,3)=1,05$		$\alpha(3,2)=1,00$													
$\Delta(K,I)$				ABS.RESIDUAL MEAN		$\tau(J,I)$		ABS.RESIDUAL MEAN							
				COMPONENT				COMPONENT							
I,K= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3		I,J= 1	2	3	
1	1.00000	0.45193	0.18808	PHASE A	B	C	1	0.0	-0.31658	0.48279	PHASE A	B	C		
2	0.92388	1.00000	0.04013	R	0.0013	0.0038	0.0047	2	0.07769	0.0	0.89152	R	0.0007	0.0033	0.0034
3	0.16626	0.05244	1.00000	E	0.0024	0.0111	0.0136	3	0.67516	0.47228	0.0	E	0.0034	0.0156	0.0186





参 考 文 献

- 1) M. Margules Sctzber. Akad. Wiss Math. naturu Klasse (II) 104, 1243 (1895)
- 2) J. J. Van Laar, Z. Phys. Chem. Soc. 57, 1805 (1935)
- 3) K. Wohl, Trans. An. Inst. (Chem. Eng. 41, 218 (1945)
- 4) Wilson, G. M., J. Am. Chem. Soc. 86, 127 (1964)
- 5) Scott, R., J. Chem. Phys., 25, 193 (1956)
- 6) Renon, H. and J. M.. Prausnitz, AIChE J. 14, 135 (1968)
- 7) Fredenslund, A., R. L. Jones and J. M. Prausnitz, ibid 21, 1086 (1975)
- 8) Abrams, D. S. and J. M. Prausnitz, AIChE J. 21, 116 (1975)
- 9) Tochigi, K. and K. Kojima, J. Chem. Eng. Japan, 9, 267 (1976)
- 10) Marina, J. M. and D. P. Tassios, I. E. C. Proc. Des. Dev. 12, 67 (1973)
- 11) Hiranuma, M., I. E. C. Fundam. 22, 364 (1983)
- 12) 例えば, 平田光穂ら, 気液平衡データ, 4 頁 (1975) 講談社
- 13) 芳賀敏郎, 回帰分析と主成分分析, 204 頁, (1980) 日科技連
- 14) 新田友茂, 分離技術, 13, No. 3, 42 (1983)
- 15) 宇野克志, 分離技術, 9, No. 4, 37 (1979)
- 16) 例えば, 小島和夫, プロセス設計のための相平衡, 127 頁 (1977) 培風館

(昭和 59 年 11 月 28 日受理)