

修正Marquardt法を用いたUNIQUAC式による液液平衡の相関法について

KATAYAMA, Hirotake / 片山, 寛武

(出版者 / Publisher)

法政大学計算科学研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of Computational Science Research Center, Hosei University / 法政大学計算科学研究センター研究報告

(巻 / Volume)

14

(開始ページ / Start Page)

15

(終了ページ / End Page)

20

(発行年 / Year)

2001-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00024909>

修正 Marquardt 法を用いた UNIQUAC 式による液液平衡の相関法について

片山 寛武

法政大学工学部物質化学科

液液平衡の相関には通常 UNIQUAC または NRTL 式が使用されているが、そのパラメーターの決定には液液平衡特有の工夫が必要である。ここでは筆者が開発した修正 Marquardt 法を用いた非線形最小二乗法によるパラメーターの決定法を解説した。

1. はじめに

液液平衡は溶剤抽出による成分分離のための基礎物性として必要であるが、気液平衡に比べて推算が困難である場合が多い。したがって今でも一番信頼できるのは実測値と言うことになる。

溶剤抽出の計算では、一昔前までは、三角図上に実測値をプロットして、滑らかな相平衡図を作成した。そしてこの図上で作図計算（理論段数、操作条件による必要溶剤量の計算等）を行ってきた。今でも教科書には作図計算が掲載されている。これは学生が抽出操作の原理を理解するのに便利なためである。

しかしながら計算機の発達により、液液抽出の計算も、他の化学工学の計算と同様に、実用上は作図計算から数値計算へと変わってきている。数値計算の方が正確で便利場合が多い。工業的には溶剤抽出は単独で使用される場合はほとんどなく、通常蒸留のような他の操作と組合わせて使用される。したがって他の操作との組み合わせからも、数値計算の方が望ましい。

抽出計算を行うためには、液液平衡の実験結果を式化することが必要になり、幾つかの相関式が提案されている。そして現在最も多く使われているのは、UNIQUAC 式と NRTL 式である。ところがほとんどの場合、論文には、相関結果しか掲載されていない。その結果をそのまま使用するだけならこれでも良いかもしれないが、自分で相関するとすると意外と工夫が必要である。さらに掲載されている相関精度が驚くほど悪い時がある。実験データを見て、もっと良く相関できるはずなのにどうして、こんなに実験値との一致が悪いのだろうかと思うことがある。そうすると自分で計算しなければならなくなる。また化学工学の大会でも旨く収束しなかったと云うことを聞いたことがある。

本報告は、今までに筆者が作成し、実際に使用してきた相関方法を、より詳しく述べたものである。

2. 液液平衡の原理

2つの相が平衡にあるとき、それぞれの相（' と "）の成分 i のフガティ \hat{f}_i は等しいことから、

$$\hat{f}_i = (\gamma_i x_i f_i)' = (\gamma_i x_i f_i)'' \quad (1)$$

と表される。ここで γ_i は成分 i の活量係数、 x_i は成分 i のモル分率で、 f_i は純成分 i のフガシィ係数である。 f_i は温度 T と圧力 P の関数であるが、平衡の時には各相

の T, P は等しいので $f_i' = f_i''$ となる。したがって式 (1) は以下のように書かれる。

$$(\gamma_i x_i)' = (\gamma_i x_i)'' \quad (2)$$

活量係数 γ_i を表す式として、液液平衡の場合は現在 UNIQUAC 式か NRTL 式が主に使用されている。どちらの式でも計算の仕方は同じであるから、以下では UNIQUAC 式について説明する。NRTL 式については、Appendix に示した。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_{j=1}^N \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right) \right\} \quad (5)$$

ここで

$$\tau_{ij} = \exp(-U_{ij}/T) \quad (6)$$

$$U_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})/R \quad (7)$$

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_i r_i x_i \quad (8)$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_i q_i x_i \quad (9)$$

$$l_i = (z/2)(r_i - q_i) + r_i + 1 \quad (10)$$

z は配位子数で 10 とする。さらに r_i と q_i は分子の構造パラメーターで分子構造から決められる無次元の定数である。その値は [1], [2] に記載されている。またその求め方は [3] に示されている。 $(u_{ij} - u_{ii})$ または U_{ij} が UNIQUAC パラメーターで実験値から求められるものである。その単位はそれぞれ J/mol および K である。

U_{ij} の数は、2 成分系では、 U_{12} と U_{21} の 2 個であるが、3 成分系では U_{12} 、 U_{21} 、 U_{23} 、 U_{32} 、 U_{31} および U_{13} の 6 個になる。さらに 4 成分系では実に 12 個になる。

3. 液液平衡の計算

3.1 2 成分系の液液平衡の計算

2 成分系の液液平衡の計算は以下の 3 段階よりなる。
B1. 実験の各点から対応した (U_{12} 、 U_{21}) を求める。そして U_{ij} (U_{12} と U_{21}) と T との関係をプロットして、実験式を作成する。
B2. この実験式を使用して液液平衡の計算を行う。
B3. さらにこの式を利用してプレートポイントを求める。

3.2 3 成分系の液液平衡の計算

つぎに 3 成分系の計算も以下の 3 段階がある。
T1. 2 成分系の **B1** で U_{ij} (U_{12} と U_{21}) は既に求められたので、残りの 4 定数を求める。このときデータのバラツキが大きい場合は、事前に実験データをグラフ用紙にプロットし平滑化しておくが良い。そして定数決定の計算には、平滑化したデータを使用する。生データそのものを使用したのでは、実験値のばらつきが、定数決定に大きく影響する恐れがある。
T2. 得られた 6 定数を使用して、 T (温度) 一定で与えられた混合物の組成 (混合物が完全に溶け合うと仮定したときの組成、即ち既知組成) に対する、共役組成を計算する。この場合、既知組成は、第 1、2 の二成分系の平衡組成の中間点と、3 成分の頂点の 2 点を結ぶ直線上にとると良い。

T3. さらにその温度のプレートポイントを計算する。
 当然 3 成分系の方が 2 成分系より複雑であるが、計算手順はほとんど変わらない。3 成分系の **T2** については小島の本[4]に掲載されているので、私はそれを少し手直ししたものを使用している。それに対して **T1** と **T3** の計算手順はどこにも詳しく解説されていない。したがって本報告では、筆者が作成した **T1** と **T3** のプログラムについて解説する。特に **T1** の計算では、この計算特有の工夫が必要である。この計算の困難さにより、極端に精度の悪い相関結果しか得られていない文献もしばしば見られる。

4. 3 成分の U_{ij} (4 定数) の求め方 (T1 の計算)

筆者は、Marquardt[5]法を修正して、次の目的関数を最小にすることによって、 U_{ij} を求めている。

$$\text{Obj} = \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^{NN} W_i \left(x_{p,i,k,\text{exp}} - x_{p,i,k,\text{calcd.}} \right)^2 \rightarrow \text{minimum} \quad (11)$$

ここで p は相の数で 2 液相であるから $p = 1, 2$ である。 i は成分の数で 3 成分であるから $i = 1 \sim 3$ である。 k は平滑化したデータの数で $k = 1 \sim NN$ (通常 $NN = 7 \sim 12$) である。 W_i は重み因子で、通常はどの成分もすべて 1 であるが、2 液相領域が小さい時、微量成分の重みを適宜 1 より大きくする。

$x_{1,i,k,\text{exp}}$ と $x_{2,i,k,\text{exp}}$ の 2 つの組成の中間点の組成を取る。するとこの点に平衡な計算上の共役組成は、もし U_{ij} が既知であれば、**T2** と同様な計算プログラムにより求められる。これが ($x_{1,i,k,\text{calcd}}$ と $x_{2,i,k,\text{calcd}}$) である。同様にデータの数だけ計算して、実験値 ($x_{1,i,k,\text{exp}}$ と $x_{2,i,k,\text{exp}}$) との差の二乗を取ったものが、目的関数 (Obj) の値である。問題は U_{ij} の初期値の選び方である。いいかげんな値を選んだのでは収束しない。Newton-Raphson 法では収束しない。当然 U_{ij} の初期値は出来るだけ収束値に近い方が良い。ところが 4 個もの定数の大きさを見当ける手立てがない。

筆者が開発した計算手順を以下に示す。

[1] U_{ij} は U_{23} 、 U_{32} 、 U_{31} と U_{13} の 4 個であるから、今後これらをそれぞれ U_1 、 U_2 、 U_3 および U_4 と記すことにする。まず U_m ($m=1, 4$) の初期値を仮定し、この U_m に対する液組成 $x_{p,i,k}$ の傾き ($\partial x_{p,i,k} / \partial U_m$) を求める。その値は

$$U_m = U_m \pm \Delta U_m \quad (12)$$

のときの、2 つの $x_{p,i,k}$ を求め、これを $2 / \Delta U_m$ で除して求める。その際 $\Delta U_m = 0.010$ で良いことが分かった。

[2] ついで

$$a_{m,n} = \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^{NN} W_i \times \frac{\partial x_{p,i,k}}{\partial U_m} \cdot \frac{\partial x_{p,i,k}}{\partial U_n} \quad (13)$$

($m, n = 1 \sim 4$) を求める。

さらに以下の値を求める。

$$F_m = \sum_{p=1}^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^{NN} W_i \left(x_{p,i,k,\text{exp}} - x_{p,i,k,\text{calcd.}} \right) \left(\frac{\partial x_{p,i,k}}{\partial U_m} \right) \quad (14)$$

[3] ついで、筆者の提案した以下の修正 Marquardt 式:

$$\left(A + \lambda |a_{1,1}| I \right) \Delta \tau = F \quad (15)$$

により、4 次元ベクトル (その成分 U_1 、 U_2 、 U_3 および U_4) の値を求める。ここで A は 4×4 次元のマトリックスで、その成分は $a_{m,n}$ である。 I は 4×4 の単位マトリックスである。 F は 4 次元のベクトルで、その成分は F_m である。 $|a_{1,1}|$ は $a_{m,n}$ ($m, n = 1$) の絶対値である。は、非線形最小二乗法の繰り返し計算を収束させるための、調節パラメータである。試行の結果その値は 0.010 の一定値で良いことが分かった。

Marquardt の原式は以下のようなものである。

$$\left(A + \lambda I \right) \Delta \tau = F \quad (16)$$

この式ではパラメーター λ の設定が困難である。筆者のプログラムで式 (16) を使用したときには収束しなかった。式 (15) と (16) は小さな違いのように見えるが、繰り返し計算の中では著しく異なってくる。後者では A の大きさに応じて λ の値を適切に決めが必要になるが、事実上このことは不可能であった。それに対して前者の式では、マトリックス A の成分の中から代表成分

として $a_{1,1}$ が選ばれ、 γ はその値との比として位置づけられている。このため $\gamma = 1$ で一定値で収束したものと扱われる。

[4] ついで

$$= + \quad (17)$$

より修正したベクトル Δx を求めて、[1]に戻り、[1]~[4]の計算を繰り返す。5~6回の繰り返しで Obj の値が急速に一定値に近づき、後はゆっくり変化する。20回ほど繰り返したら計算を止める。

最後に得られた (x_1, x_2, x_3) および (x_4) を式(6)により U_{ij} に変換する。

5. 3成分系のプレートポイント(P点)の求め方 (T3の計算)

5.1 P点の熱力学的検討

P点とは2つの相の組成が等しくなる点である。 $(x_1) = (x_2)$ となるので、式(2)の条件からでは計算できない。この点を求めるためには、別の条件が必要になる。その条件はP点の熱力学的検討から得られる。理想溶液の無次元自由エネルギー g^{ideal} は次のようである。

$$g^{\text{ideal}} (= \Delta G^{\text{ideal}} / RT) = \sum_i x_i \ln x_i \quad (18)$$

ここで G^{ideal} は理想溶液 1モルあたりの混合自由エネルギー (J/mol) である。

さらに過剰自由エネルギー g^E は次のようである。

$$g^E (= \Delta G^E / RT) = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (19)$$

ここで G^E は実在の溶液 1モルあたりの過剰自由エネルギー (J/mol) である。

したがって、実在溶液 1モルあたりの無次元混合自由エネルギー g は

$$g (= g^E + g^{\text{ideal}}) = \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i \quad (20)$$

と表される。ここで $\ln \gamma_i = a_i$ と置き、 a_i を成分 i の活量と呼んでいる。

一方 UNIQUAC 式では g^E をつぎのように表している。

$$g^E = g_c^E + g_r^E \quad (21)$$

さらに g_c^E と g_r^E は、それぞれ配位子の項と残余項で以下のように表されている。

$$g_c^E = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (22)$$

$$g_r^E = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (23)$$

したがって無次元混合自由エネルギー g を UNIQUAC 式で表すと、式(21)に式(18)を加えて

$$g = g^{\text{ideal}} + g_c^E + g_r^E \quad (24)$$

と表される。

P点の条件として、 g の組成に対する勾配がゼロ (g が最小) の条件より、次式が導かれている[6]。

$$D(x_1, x_2) = G_{11} \times G_{22} - (G_{12})^2 = 0 \quad (25)$$

$$D^*(x_1, x_2) = (\partial D / \partial x_1) G_{22} - (\partial D / \partial x_2) G_{12} = 0 \quad (26)$$

ここで $G_{11} = g^2 / x_1^2$, $G_{22} = g^2 / x_2^2$ および $G_{12} = g^2 / x_1 x_2$ である。さらに式(26)中の D / x_1 と D / x_2 の項の中に、3階微分の $G_{111}, G_{112}, G_{122}$ および G_{222} の項が含まれている。

U_{ij} が与えられると、式(25)と(26)の連立方程式を求めれば、P点の組成 (x_1 と x_2) が得られる。この方程式を Newton-Raphson 法により求めると、その繰り返し計算中に、 $G_{1111}, G_{1112}, G_{1122}, G_{1222}$ および G_{2222} の4階微分の項も含まれる。

問題となるのは、微分の項をどのようにして求めるかである。式(24)を x_1 と x_2 について何回も微分するのは非常に複雑であり、実際上不可能であるので、筆者は微分の項を以下のような差分法で求めた。事実 Novak ら [6] が導いた UNIQUAC 式の2成分系に関する $g^E_{111} (= g^E / x_1^3)$ 式中には誤りがある。

5.2 式(25)と(26)中の微分項の計算

1回微分の項は

$$G_{11} = \{ g(x_1+h_1, x_2) - g(x_1-h_1, x_2) \} / 2h_1 \quad (27)$$

G_{22} は上の式で $x_1 \rightarrow x_2, h_1 \rightarrow h_2$ とした式である。

2回微分の項は

$$G_{11} = \{ g(x_1+h_1, x_2) - 2g(x_1, x_2) + g(x_1-h_1, x_2) \} / h_1^2 \quad (28)$$

$$G_{12} = \{ [g(x_1+h_1, x_2+h_2) - g(x_1+h_1, x_2-h_2)] / 2h_2 - [g(x_1-h_1, x_2+h_2) - g(x_1-h_1, x_2-h_2)] / 2h_2 \} / 2h_1 = \{ g(x_1+h_1, x_2+h_2) - g(x_1+h_1, x_2-h_2) - g(x_1-h_1, x_2+h_2) + g(x_1-h_1, x_2-h_2) \} / 4h_1 h_2 \quad (29)$$

G_{22} は式(28)で $x_1 \rightarrow x_2, h_1 \rightarrow h_2$ とした式である。

3回微分の項は

$$G_{111} = \{ g(x_1+2h_1, x_2) - 2g(x_1+h_1, x_2) + 2g(x_1-h_1, x_2) - g(x_1-2h_1, x_2) \} / 2h_1^3 \quad (30)$$

G_{222} は式(30)で $x_1 \rightarrow x_2, h_1 \rightarrow h_2$ とした式である。

$$G_{112} = \{ [g(x_1+h_1, x_2+h_2) - 2g(x_1, x_2+h_2) + g(x_1-h_1, x_2+h_2)] / h_1^2 - [g(x_1+h_1, x_2-h_2) - 2g(x_1, x_2-h_2) + g(x_1-h_1, x_2-h_2)] / h_1^2 \} / 2h_2 = \{ g(x_1+h_1, x_2+h_2) - 2g(x_1, x_2+h_2) + g(x_1-h_1, x_2+h_2) - g(x_1+h_1, x_2-h_2) + 2g(x_1, x_2-h_2) - g(x_1-h_1, x_2-h_2) \} / 2h_1^2 h_2 \quad (31)$$

G_{122} は式(32)で $x_1 \rightarrow x_2, h_1 \rightarrow h_2$ とした式である。

4回微分の項は

$$G_{1111} = \{ g(x_1+2h_1, x_2) - 4g(x_1+h_1, x_2) + 6g(x_1, x_2) - 4g(x_1-h_1, x_2) + g(x_1-2h_1, x_2) \} / h_1^4 \quad (32)$$

G_{2222} は式(32)で $x_1 \rightarrow x_2, h_1 \rightarrow h_2$ とした式であり、

$$G_{1112} = \{ g(x_1+2h_1, x_2+h_2) - 2g(x_1+h_1, x_2+h_2) + 2g(x_1-h_1, x_2+h_2) - g(x_1-2h_1, x_2+h_2) - g(x_1+2h_1, x_2-h_2) + 2g(x_1+h_1, x_2-h_2) - 2g(x_1-h_1, x_2-h_2) + g(x_1-2h_1, x_2-h_2) \} / 4h_1^3 h_2 \quad (33)$$

G1222 は式(33)で x_1 x_2 , h_1 h_2 とした式である。

$$G1122 = \{ g(x_1+h_1, x_2+h_2) - 2g(x_1+h_1, x_2) + g(x_1+h_1, x_2-h_2) - 2g(x_1, x_2+h_2) + 4g(x_1, x_2) - 2g(x_1, x_2-h_2) + g(x_1-h_1, x_2+h_2) - 2g(x_1-h_1, x_2) + g(x_1-h_1, x_2-h_2) \} / h_1^2 h_2^2 \quad (34)$$
 である。

繰り返し計算は、 $h_1=h_2=0.0010$ で行い、
 $ABS(D) + ABS(D^*) < 0.001$
 となったとき収束したとみなした。

6. 相関例

筆者らによって、NRTL および UNIQUAC 式を用いて、メタノール-ヘプタン-1, 3 ジオキソラン、メタノール-ヘプタン-1, 4 ジオキサンおよびメタノール-ヘプタン-テトラヒドロピラン系の液液平衡の相関が行われている。[7]

さらに UNIQUAC 式を用いて、2-プロパノン-グリセリン-メタノール、2-ブタノン-グリセリン-エタノールおよび 2-ブタノン-グリセリン-2-プロパノール系[8]についてと、メタノール-シクロヘキサ-1,3 ジオキソランとメタノール-シクロヘキサ-1,4 ジオキサン系[9]についての相関が行われている。さらにまだ published されていないが、メチルホルムアミドとキシレン (o-, m-, p-) エチルベンゼン、スチレンの相平衡にもこのプログラムは使用されている。たくさんの使用例を通じて、筆者の開発した計算プログラムは既に完成したものになっている。

筆者の今までの経験では、NRTL 式による相関と UNIQUAC 式のそれとの間に優劣はなく、相関精度はほとんど同じである。両相関式での計算結果に差がある文献が時折見られるが、それは T1 の計算がうまく行われなかったか、 i_j の設定値が良くなかったからである。 i_j の値をどのように決めたら良いかについては、DEHEMA で編纂された気液平衡や液液平衡データ ([1] と [2]) の相関例や、それを要約した Walas の解説 [10] が参考になる。

Fig.1 に 2-ブタノン(1) - グリセリン(2) - メタノール(3)系の 283.15K における液液平衡の相関結果を示した。

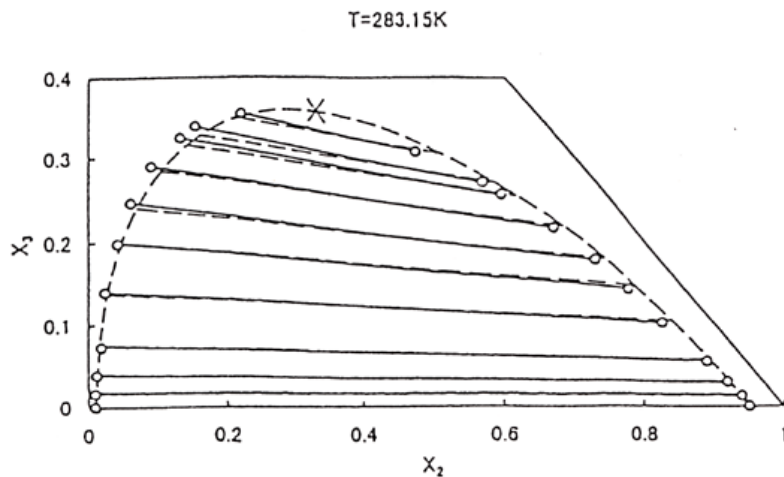


Fig.1 Correlation result of the system 2-butanone(1)-glycerol(2)-methanol(3)

この図で 印は実験点であり、実線は実験の対応点

を結んだものである。そしてこの実線とほぼ重なって引

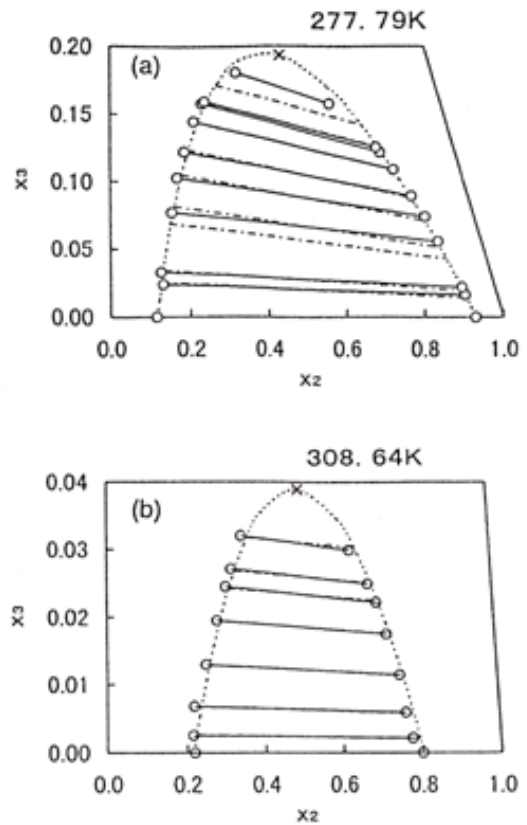


Fig.2 Correlation result of the system methanol(1)-cyclohexane(2)-1,3-dioxolane(3)

かれた点線が UNIQUAC 式で相関した対応線である。さらに点線で丸く引かれドーム状の曲線は、計算された 3 成分系の相互溶解度曲線である。

また ×印は、計算上の P 点を示している。5 章では独立変数として x_1 と x_2 で記したが、実際に計算するときには x_2 と x_3 を選ぶようにした方がよい。この図から精度良く相関されていることが分かる。このときの UNIQUAC 定数 U_{12} , U_{21} , U_{23} , U_{32} , U_{31} および U_{13} は、それぞれ 308.2, 136.7, 365.1, -151.2, -198.5, および 404.4K である。このときの実験値と計算値の標準偏差は 0.91% である。

Fig.2 にメタノール(1)–シクロヘキサン(2)–1,3 ジオキソラン(3)系の 277.79 と 308.64 K における相関結果を示した。Fig.2(a), (b) とともに旨く相関されていることが分かる。特に Fig.2(b) は 2 液相領域が小さく、第三成分 (ここでは 1,3 ジオキソラン) が小さいので、式(11)中で $w_3 = 500$, $w_1 = w_2 = 1.0$ として計算した。即ち w_3 に 500 の重みを付けた。 $w_1 = w_2 = w_3 = 1.0$ で相関しても、目的関数 Obj を最小にする定数 U_{ij} が得られるが、その場合対応線の勾配は右上がりとなり、実験値と逆になってしまう。対応線の勾配まで一致させるためには、 w_3 に重みをつけることが必要になる。この時の定数 U_{ij} は文献[9]に記してある。

Appendix

NRTL 式では成分 i の活量係数 γ_i を次のように表している。

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^N G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (\text{A-1})$$

ここで

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{A-2})$$

$$\tau_{ij} = U_{ij} / T \quad (\text{A-3})$$

$$U_{ij} = (g_{ij} - g_{ii}) / R \quad (\text{A-4})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (i \neq j), \quad \alpha_{ii} = 0$$

$$g_{ij} \neq g_{ji} \quad (i \neq j)$$

$$(U_{ij} = U_{ji} \quad (i = j) \quad U_{ii} = 0)$$

ここで $(g_{ij} - g_{ii})$ と $(g_{ji} - g_{ii})$ または U_{ij} と U_{ji} が、 i, j 2 成分についての 2 個の NRTL パラメーターである。そしてその単位はそれぞれ J/mol および K である。 τ_{ij} は i, j 2 成分の無次元の第 3 パラメーターで、0.20 ~ 0.47 の値で、予め与えて置く。従って U_{ij} と U_{ji} が求める値になる。その数は、2 成分系では U_{12} と U_{21} の 2 個であるが、3 成分系では U_{12} , U_{21} , U_{23} , U_{32} , U_{31} および U_{13} の 6 個である。

さらにこの式での無次元化した過剰自由エネルギー g^E は

$$g^E = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^N G_{ji} x_j} \right] \quad (\text{A-5})$$

と表されている。

使用記号

本文中で説明しなかった記号を以下に示す。

N = number of component

NN = number of data

R = gas constant [J/mol·K]

T = temperature [K]

x_i = liquid mole fraction of i -component [-]

<Subscripts>

i = component i

j = component j

exp = experimental

calcd. = calculated

<Superscripts>

C = combinatorial part

E = Excess molar

R = residual part

参考文献

- [1] Sorensen, J.M. and W. Arlt, "Liquid-liquid Equilibrium Data Collection," Chemistry Data Series, Vol. V, part 1-3, DEHEMA, Frankfurt/Main (1979 and 1980).
- [2] Macedo, E.A. and P. Rasmussen, "Liquid-liquid Equilibrium Data Collection - Supplement 1," Chemistry Data Series, Vol. V, part 4, DEHEMA, Frankfurt/Main (1987).
- [3] Fredenslund, A. and J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC - a Group Contribution Method," p.31-50, Elsevier, Netherlands (1977)
- [4] 小島和夫, "化学技術者のための熱力学", p.247-251, 培風館, 1996.
- [5] 中川徹, 小柳義夫, "最小二乗法による実験データの解析", p.99-110, 東京大学出版会, 1991.
- [6] Novak, J.P., J. Matous and J. Pick, "Liquid-liquid Equilibria," Elsevier, p. 27-33 and 288,

- 1987.
- [7] Katayama, H. and M. Ichikawa, "Liquid-liquid Equilibria of Three Ternary Systems: Methanol-Heptane Including 1,3-Dioxolane, 1,4-Dioxane and Tetrahydropyran in the Range of 253.15 to 303.15 K," J. Chem. Eng. Japan, 28, p.412-418, 1995.
- [8] Katayama, H., T. Hayakawa and T. Kobayashi, "Liquid-liquid Equilibria of Three Ternary Systems: 2-Propanol-Glycerol-Methanol, 2-Butanone-Glycerol-Ethanol, and 2-Butanone-Glycerol-2-Propanol in the Range of 283.15 to 303.15 K," Fluid Phase Equilibria, **144**, p.157-167, 1998.
- [9] Katayama, H. "Liquid-liquid Equilibria of Two Ternary Systems: Methanol-Cyclohexane Including 1,3-Dioxolane or 1,4-Dioxane in the Range of 277.79 - 308.64 K," Fluid Phase Equilibria, **164**, p.83 - 95, 1999.
- [10] Walas, S.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering," p.203, Butterworth, Stoneham, MA, USA (1985).

キーワード

液液平衡の相関、UNIQUAC 式、NRTL 式、修正 Marquardt 法

.....

Summary

Correlation of Liquid-liquid Equilibria for Binary and Ternary Components with UNIQUAC equation using Marquardt Method Proposed

Hirotake Katayama
Department of Materials Chemistry, Hosei University

UNIQUAC or NRTL equation has been usually used to correlate experimental results of liquid-liquid equilibria for binary and ternary components, however, in deciding the parameters of the equation some particular techniques are needed. This report explained the techniques using Marquardt method, which was modified by the author.

Keywords

Correlation of Liquid-liquid Equilibria, UNIQUAC Equation, NRTL Equation, Marquardt Method Modified