定圧3成分系気液平衡データの熱力学的 検討について*

山 田 幾 穂**・野 村 治 美***

§1. は じ め に

気液平衡関係は実測にすることがもっとも望ましいが、過熱、または熱損失による分縮などの装置的な問題、温度および圧力などの測定誤差、組成決定のための分析誤差などは実測にあたって必ず起こりうるものであり、かりに前述の諸因子の誤差を最少にとどめたととしても、蒸発にあたっての飛沫同伴は大なり小なり必ず発生するなめ、完全な気液平衡関係の測定は不可能に近いといってもよい。したがって実測された値がどの程度信頼しうるものかを検討してみる必要があり、現在はこれが習慣となっている。もともとこの習慣を最初に説いたのは Herington¹⁾ であり、最近、van Ness²⁾, Adler³⁾, Broughton⁴⁾ らによって各方面からこれに関する研究が活発におこなわれてきた。したがって現在2成分系に関する検討にはこと欠くような不便はないが、反面、3成分以上の系に関する検討例は少なく、Herington⁵⁾ および Broughton⁴⁾ の報告のみにとどめている。しかしながらこれらの報告はいずれも厳密には定温系を基礎とした式であり、定圧系への一般的な適用にあたってはなお問題が残されている。しかし Broughton⁴⁾ の方法は任意の多成分系に拡張できるというところに妙味があり、また2成分系について、かりに Herington¹⁾ の方法で実測値が熱力学的に不健全であるという判定が下されたとしても、スチル因子 s を

$$s = \frac{\log(\alpha_{ij})_{\text{obs}}}{\log(\alpha_{ij})_c} \quad (1)$$

と定義することによって、実測された $(\alpha_{ij})_{\text{obs}}$ が補正され、信頼できないとされた実測値を活用しうるような点で有用な存在となっている。

しかし、計算された s の値のばらつきがある一つの系でどの程度まで許容しうるものかについては未だ十分ではなく、また、ある成分が不揮発性物質である場合の適用に対してはなお検討の余地が残されているものと思わ

れる****。

他方、Broughton⁴⁾ の方法は(1)式に示した $(\alpha_{ij})_c$ の決定にあたって、Margules 3-suffix の式を引用しているが、これを3成分以上の系に拡張する場合、筆者らの一人山田がさきに指摘したように、3成分定数の決定に若干の煩雑さが残されていた⁹⁾。

そこで、本報では、まず2成分系に関する Herington の結果、文献⁹⁾ に示された2成分定数を基礎として、第3成分の濃度が一定である場合の定圧3成分系気液平衡データを系が構成するすべての2成分系の組み合わせによって熱力学的に検討する方法を与え、さらに、抽出蒸留操作でしばしばみられ、しかも Broughton の言及しなかった第3成分が不揮発性成分である場合についての適用例を述べるものである。

§2. 熱力学基礎式の誘導および3成分系 気液平衡データの熱力学的健全性に 関する判定について

一般に、3成分系の過剰自由エネルギー F_{123}^E は以下のように与えられる。

$$\frac{F_{123}^E}{RT} = x_1 \ln r_1 + x_2 \ln r_2 + x_3 \ln r_3 \quad (2)$$

ここで、(2)式を全圧 π および x_3 を一定にして、 x_1 で微分すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{F_{123}^E}{RT} \right)_{\pi, x_3} &= \ln r_1 + \ln r_2 \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} + x_1 \left(\frac{\partial \ln r_1}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} \\ &\quad + x_2 \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} + x_3 \left(\frac{\partial \ln r_3}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここで $(\partial x_2 / \partial x_1)_{\pi, x_3} = -1$ 、さらに Ible⁶⁾ の関係を3成分系に拡張し、(3)式の第3項以下の和に対して

$$\begin{aligned} x_1 \left(\frac{\partial \ln r_1}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} + x_2 \left(\frac{\partial \ln r_2}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} + x_3 \left(\frac{\partial \ln r_3}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} \\ = \frac{\Delta H_{123}}{KT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} \end{aligned} \quad (4)$$

を適用し、(3)式を整理すれば

$$\ln \frac{r_1}{r_2} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{F_{123}^E}{RT} \right)_{\pi, x_3} + \frac{\Delta H_{123}}{RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{\pi, x_3} \quad (5)$$

* 昭和36年5月9日受理

** 名古屋工業大学工業化学科

*** 日本揮発油株式会社

**** Broughton⁴⁾ の報告中、

$$\sum_i (T \log Z_{ik})_{\text{obs}} dx_i = (s-1) \sum_i (dx_i) T \log \alpha_{ik} \quad (21)$$

において、 $\alpha_{ik}^0 = P_i / P_k$ であり、もし、 $P_i \rightarrow 0$ であれば、 $\log \alpha_{ik}^0 \rightarrow -\infty$ となる。

となる。ここで、 H_{123} , H_1° , H_2° , H_3° をそれぞれ混合物および純成分の分子エンタルピーとおけば ΔH_{123} は

$$\Delta H_{123} = H_{123} - (x_1 H_1^\circ + x_2 H_2^\circ + x_3 H_3^\circ) \quad (6)$$

で与えられる。むしろ定温系では $\partial T = 0$ 、したがって (5) 式の右辺第 2 項は消えて Herington の結果と一致する⁵⁾。

いま、 $x_1 = 0$ から $x_1 = 1 - x_3$ の間で (5) 式を積分すれば以下ようになる。

$$\begin{aligned} & \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 \\ &= \left[\frac{F_{123}^\circ}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} + \int_0^{1-x_3} \left(\frac{\Delta H_{123}}{RT^2} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right) dx_1 \end{aligned} \quad (7)$$

さて、 ΔH_{123} および T はあきらかに x_1 の関数であり、これを理論的あるいは実験的に正しく表現することは困難である。しかし、かりに $|\Delta H_{123}|$ の最大値を $|\Delta H_{123}|_{\max}$ 、 T の最小値を $T_{\min}$ とおけば、(7) 式右辺第 2 項の積分は容易ではないが、以下のようにして制限を設定することは可能となる。

$$\begin{aligned} & \left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^\circ}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| \\ &= \left| \int_0^{1-x_3} \left(\frac{\Delta H_{123}}{RT^2} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{T, x_3} dx_1 \right| \\ &\leq \int_{T_{1-3}^\circ}^{T_{2-3}^\circ} \frac{|\Delta H_{123}|}{RT^2} dT < \frac{|\Delta H_{123}|_{\max}}{RT_{\min}^2} |\theta| \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 θ は x_3 を一定としたときの系の最大沸点差であり、共沸点を形成しない系では、2~3 および 1~3 の 2 成分系の沸点をそれぞれ T_{2-3}° および T_{1-3}° とおくことによって

$$|\theta| = |T_{2-3}^\circ - T_{1-3}^\circ| \quad (9)$$

で与えられ、最低共沸点 $T_{\infty, \min}$ および最高共沸点 $T_{\infty, \max}$ を有する系では

$$\theta = T_{2-3}^\circ - T_{\infty, \min}, \quad \theta = T_{\infty, \max} - T_{1-3}^\circ \quad (10)$$

によって与えられる。なお、 $T_{\min}$ は最低沸点共沸系にかぎり $T_{\min} = T_{\infty, \min}$ となり、他はすべて $T_{\min} = T_{1-3}^\circ$ となる。

さて、(8) 式において、 $\int_0^{1-x_3} \ln(r_1/r_2) dx_1$ は $\ln(r_1/r_2)$ vs. x_1 のプロットを図積分することによって求められ、 $[F_{123}^\circ/RT]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3}$ は

$$\left[\frac{F_{123}^\circ}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} = \left[\frac{F_{13}^\circ}{RT} \right]_{T_{1-3}^\circ} - \left[\frac{F_{23}^\circ}{RT} \right]_{T_{2-3}^\circ} \quad (11)$$

となるから、2 成分系によって決定することができる。ところが、 $|\Delta H_{123}|_{\max}$ を 3 成分系の実測値から決定することは煩雑で望めそうもない。さきに述べた Herington¹⁾ はベンゼン-シクロヘキサン系など 15 系におよぶ 2 成分系に対して

$$\frac{|\Delta H_{ij}|_{\max}}{|F_{ij}^\circ|_{\max}} \leq 2.9 < 3.0 \quad (12)$$

の関係を実験的に確めた。この関係を $x_3 \approx 0$ の場合の 3 成分系に適用すれば、 $|F_{123}^\circ|_{\max} \approx |F_{12}^\circ|_{\max}$ 、 $|\Delta H_{123}|_{\max} \approx |\Delta H_{12}|_{\max}$ となり、(12) 式を適用することによって、 $|\Delta H_{123}|_{\max} < 3|F_{123}^\circ|_{\max}$ 、したがって

$$\left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^\circ}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| < \frac{3|F_{123}^\circ|_{\max}}{RT_{\min}^2} |\theta| \quad (13)$$

となる。したがって x_3 を一定として (2) 式および $|F_{123}^\circ|_{\max}$ を決定すれば計算の煩雑さはさておき気液平衡データの熱力学的検討は可能となる。

さて、(13) 式は $x_3 \approx 0$ の条件において成立する関係であるが、いま任意の x_3 の一定値に対して適用する場合について考察を進めてみよう。Scatchard⁷⁾ は ΔH_{123} に対して次式を与えた。

$$\Delta H_{123} = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} \quad (14)$$

したがって

$$|\Delta H_{123}|_{\max} \leq |\Delta H_{12}|_{\max} + |\Delta H_{23}|_{\max} + |\Delta H_{31}|_{\max} \quad (15)$$

ここで、(12) 式の関係を用いて (15) 式の右辺に適用すれば

$$|\Delta H_{123}|_{\max} \leq 3(|F_{12}^\circ|_{\max} + |F_{23}^\circ|_{\max} + |F_{31}^\circ|_{\max}) \quad (16)$$

となる。ここで $|F_{ij}^\circ|_{\max}$ は 3 成分系 i, j, k において k を一定とし、 i, j のみから作られる過剰自由エネルギーの最大値とする。

さきに述べた Broughton⁴⁾ は s の計算に Margules 3-suffix の式⁸⁾ を適用したが、3 成分定数の決定が煩雑であるから本報では $|F_{ij}^\circ|$ に対して便宜上、筆者らのうち、山田および共同研究者によって誘導された“分子三角配置” 0 次近似法の式を適用する⁹⁾。

$$F_{12}^\circ = x_1^2 x_2 w_{112} + x_1 x_2^2 w_{122} \quad (17\text{-}a)$$

$$F_{23}^\circ = x_2^2 x_3 w_{223} + x_2 x_3^2 w_{233} \quad (17\text{-}b)$$

$$F_{31}^\circ = x_3^2 x_1 w_{331} + x_3 x_1^2 w_{311} \quad (17\text{-}c)$$

ここで

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (18)$$

いま、 x_3 を一定として $|F_{ij}^\circ|_{\max}$ の値が、 $x_i^2 x_j w_{ijj}$ の曲線または直線を追跡することによってどのように変化するかを考察してみよう。

(17-a) 式において、 $x_1^2 x_2 w_{112}$ vs. x_1 および $x_1 x_2^2 w_{122}$ vs. x_1 は w_{ijj} の値によって Fig. 1 における (a)~(c) のごとくなる。ここで $|F_{12}^\circ|_{\max}$ が最大となる場合は Fig. 1 における (a) および (c) で、いずれの場合についても次式を満足する。

$$|F_{12}^\circ|_{\max} < \frac{4}{27} (1-x_3)^2 (|w_{112}| + |w_{122}|) \quad (19)$$

また $|F_{12}^\circ|_{\max}$ が最少となる場合は Fig. 1 における

(b) であり, $w_{122} < 0$ においては

$$|F_{12}|_{\max} \geq \frac{1}{27}(1-x_3)^2(|w_{112}|+|w_{122}|) \quad (20)$$

となる。いま

$$\frac{4}{27}(1-x_3)^2(|w_{122}|+|w_{122}|) \equiv (f_{12})_{\max} \quad (21)$$

と置換すれば, (19) 式および (20) 式より, $|F_{12}|_{\max}$ のとりうる範囲は次式で与えられる。

$$\frac{(f_{12})_{\max}}{4} \leq |F_{12}|_{\max} < (f_{12})_{\max} \quad (22)$$

他方, $|F_{13}|_{\max} + |F_{23}|_{\max}$ は x_3 が一定であるから, Fig. 2 における (a)~(g) の $x_2^2 x_3 w_{ijk}$ vs. x_1 のプロットから以下のような考察をすることができる。つまり, $|F_{13}|_{\max} + |F_{23}|_{\max}$ が最大となる場合は, Fig. 2 における (a) または (b) であり, いずれにしても $|w_{ij}|$ がおたがいに桁違いになるほどの大きい差がないかぎり, $\{|OA|+|OB|\}$ または $\{|PC|+|PD|\}$ のいずれか大きい方の値を越えることはない。したがって

$$\begin{aligned} & \{|F_{13}|_{\max} + |F_{23}|_{\max}\} \\ & < \{(1-x_2)^2 x_3 |w_{RR3}| + (1-x_3) x_2^2 |w_{R33}|\} \quad (23) \\ & (R: 1 \text{ or } 2) \end{aligned}$$

また同様に, $|F_{13}|_{\max} + |F_{23}|_{\max}$ が最少値をとる場合は, Fig. 2 における (g) であり, $\{|OA| \sim |OB|\}$ または $\{|PC| \sim |PD|\}$ のいずれか大きい方の値がこれに相当する。

$$\begin{aligned} & \{|F_{13}|_{\max} + |F_{23}|_{\max}\} \\ & \geq \{(1-x_3)^2 x_3 |w_{RR3}| - (1-x_3) x_2^2 |w_{R33}|\} \quad (24) \\ & (R: 1 \text{ or } 2) \end{aligned}$$

いま,

$$(1-x_3)^2 x_3 |w_{RR3}| + (1-x_3) x_2^2 |w_{R33}| \equiv (f_{13,23})_{\max} \quad (25 \cdot a)$$

$$|(1-x_3)^2 x_3 |w_{RR3}| - (1-x_3) x_2^2 |w_{R33}|| \equiv (f_{13,23})_{\min} \quad (25 \cdot b)$$

と置換すれば, (22) 式, (23) 式, (24) 式より

$$\begin{aligned} & \frac{(f_{12})_{\max}}{4} + (f_{13,23})_{\min} \\ & \leq |F_{12}|_{\max} + |F_{23}|_{\max} + |F_{31}|_{\max} \\ & < (f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max} \quad (26) \end{aligned}$$

が与えられる。

さて, 3 成分系において $|F_{12}|_{\max} + |F_{23}|_{\max} + |F_{31}|_{\max}$ の値を直接実験的に追跡することは至難であり, できれば $|F_{123}|_{\max}$ に変換することが望ましい。3 成分系の F_{123} は先に示した文献⁹⁾ により,

$$\begin{aligned} F_{123} = & (x_1^2 x_2 w_{112} + x_1 x_2^2 w_{122}) + (x_2^2 x_3 w_{223} + x_2 x_3^2 w_{233}) \\ & + (x_3^2 x_1 w_{331} + x_3 x_1^2 w_{311}) + 2 x_1 x_2 x_3 w_{123} \quad (27) \end{aligned}$$

または,

$$F_{123} = F_{12} + F_{23} + F_{31} + 2 x_1 x_2 x_3 w_{123} \quad (28)$$

Fig. 1 Various types of $x_1^2 x_3 w_{ijk}$ vs. x_1 at $x_3 = \text{const}$ ($i, j = 1, 2$)

となる。ここで x_3 は一定であるから, (28) 式の最終項は $x_1 = x_2$, すなわち $(1-x_3)/2$ で最大値をとることがわかる。いま w_{123} に対して

$$w_{123} = \frac{1}{4}(w_{112} + w_{122} + w_{223} + w_{233} + w_{331} + w_{311}) \quad (29)$$

を仮定すれば⁹⁾, (26) 式および (27) 式より $|F_{123}|_{\max}$ は次のような範囲で与えることができる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4}(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\min} + \rho\tau \\ & < |F_{123}|_{\max} < (f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max} + \rho\lambda \quad (30) \end{aligned}$$

ここで,

$$\rho \equiv \frac{1}{8}(1-x_3)^2 x_3 \quad (31)$$

Fig. 2 Various types of $x_j^2 x_k w_{jkk}$ vs. x_1 at $x_3 = \text{const}$ ($j=1,2, k=3$)

$$\tau \equiv |w_{112} + w_{122} + w_{223} + w_{233} + w_{331} + w_{311}| \quad (32)$$

$$\lambda \equiv |w_{112}| + |w_{122}| + |w_{223}| + |w_{233}| + |w_{331}| + |w_{311}| \quad (33)$$

いま

$$\phi_A \equiv \frac{\frac{1}{4}(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\min}}{(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max} + \rho\lambda} \quad (34\cdot a)$$

$$\phi_B \equiv \frac{(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max}}{\frac{1}{4}(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\min} + \rho\tau} \quad (34\cdot b)$$

とおけば、(26) と (30) 式より次式が成立する。

$$\phi_A < \frac{|F_{12}^*|_{\max} + |F_{23}^*|_{\max} + |F_{31}^*|_{\max}}{|F_{123}^*|_{\max}} < \phi_B \quad (35\cdot a)$$

または

$$\phi_A |F_{123}^*|_{\max} < |F_{12}^*|_{\max} + |F_{23}^*|_{\max} + |F_{21}^*|_{\max} < \phi_B |F_{123}^*|_{\max} \quad (35\cdot b)$$

ここで、 $|F_{123}^*|_{\max}$ を求めてみよう。いま (7) 式右辺の第2項は実際問題としてかなり小さな値であるから便宜的にこれを無視すれば近似的に次式を与える。

$$\int_0^x \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} dx_1 = \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=x} \quad x \leq 1-x_3 \quad (36)$$

x_3 が一定の3成分系定圧気液平衡データを用いて $\ln \frac{\tau_1}{\tau_2}$ vs. x_1 をプロットすれば通常 Fig. 3 のようになる。

いま

$$\text{面積 AMO} \equiv X, \text{面積 BNO} \equiv Y \quad (37)$$

とおけば、 $|F_{123}^*|_{\max}$ は以下のように与えられる。

i) $X > Y$ または $Y > X > \frac{Y}{2}$ のときは、 $|F_{123}^*|_{\max}$ は $x=k$ において成立し

$$|F_{123}^*|_{\max} = (RT)(X) \quad (38)$$

ii) $\frac{Y}{2} > X$ のときは、 $|F_{123}^*|_{\max}$ は $x=(1-x_3)$ において成立し

$$|F_{123}^*|_{\max} = (Y-X)(RT) \quad (39)$$

したがって、(8) 式、(15) 式、(35・b) 式、(38) 式および (39) 式より次の範囲が考えられる。

$$\left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| \leq 3\phi_A \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40 \cdot a)$$

$$3\phi_A \frac{S}{T_{\min}} |\theta| < \left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| \leq 3\phi_C \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40 \cdot b)$$

$$3\phi_C \frac{S}{T_{\min}} |\theta| < \left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| \leq 3\phi_B \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40 \cdot c)$$

$$\left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| > 3\phi_B \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40 \cdot d)$$

ここで ϕ_C は次式において

$$\frac{\frac{1}{4}(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\min}}{\frac{1}{4}(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\min} + \rho r} = u_1 \quad (41 \cdot a)$$

$$\frac{(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max}}{(f_{12})_{\max} + (f_{13,23})_{\max} + \rho \lambda} = u_2 \quad (41 \cdot b)$$

u_1 または u_2 のいずれか大きい方の値をとる。また S は X または $|Y-X|$ のいずれかであり、いずれをとるかは前述の i) および ii) に示したごとく、 X または Y の大きさによってきめられる。

(40・a) 式～(40・d) 式において、筆者らは Table 1 のような結論を下すことにする。

なお、 ϕ_A , ϕ_B , ϕ_C をいずれも 1 に等しいと考えた場合は (13) 式となり、Herington の結果に一致する⁵⁾。

§ 3. 第 3 成分が不揮発性の場合における (40・a)～(40・d) 式の適用例について

$[F_{123}^*/RT]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3}$ の値については、すでに (11) 式によって示したごとくであり、 $[F_{13}^*/RT]_{T_{1-3}^*}$ および $[F_{23}^*/RT]_{T_{2-3}^*}$ はむしろ 2 成分系に関する (1) 式によって求めることができる。しかし

$$r_i = \frac{\pi y_i}{P_i x_i} \quad (41)$$

によってもわかるように、不揮発性成分に対しては、 $P_i \approx 0$, $y_i \approx 0$, したがって $y_i/P_i \rightarrow$ 不定となるため、 r_i を直接実験によって求め、文献⁹⁾に示したように 1 組の r に関する実測値から w_{ij} を求めて $[F_{ij}^*/RT]_{T_{i-j}^*}$, ϕ_A , ϕ_B および ϕ_C を計算することはできない。この場合揮発性成分に着目すれば、 $y \approx 1$, したがって $r_i = \pi/P_i x_i$ となるから、与えられた x_i において沸点を測定して P_i を求め、文献⁹⁾に示したところの

Fig. 3 $\ln \frac{r_1}{r_2}$ vs. x_1 in a ternary system ($x_3 = \text{const}$)

Table 1 Final appraisal of the method for testing the thermo-dynamical consistency of data on vapor-liquid equilibrium in ternary system under the constant pressure

Case	Appraisal
Eq. (40-a)	Consistent
Eq. (40-b)	Approximately consistent
Eq. (40-c)	Probably not consistent
Eq. (40-d)	Inconsistent

$$\frac{RT \ln r_i}{x_j^{-2}} = 2(w_{ij} - w_{ijj})x_i + w_{ijj} \quad (42)$$

を適用し、 $(RT \ln r_i)x_j^{-2}$ vs. x_i のプロットより w_{ij} および w_{ijj} を求めれば (40・a) 式～(40・d) 式の適用が可能となる。

ここで、2 成分原系として *iso*-プロパノール-ベンゼン系、ベンゼン-*n*-ヘプタン系のそれぞれに不揮発性第 3 成分として前者に *di* エチレングライコール、ナフタレン、後者にクレゾール、 α -ナフトールを加えた 3 成分系気液平衡データの検討を試みてみよう。なおこれらのデータはすでに筆者らの一人山田および共同研究者によって発表されたものであり¹⁰⁾、原系に対しては Table 2 および Table 3、各 3 成分系に対しては Table 4～7 に示した。

まず、原系の $\log r_1/r_2$ vs. x_1 は Fig. 4～5 のごとくなり、Herington の方法によって検討をおこなえば、Table 8 のごとくなり、 $D < J$ のベンゼン-*n*-ヘプタン系に対しては健全、 $D - J < 10.0$ のベンゼン-*iso*-プロパノール系に対しては熱力学的に不健全ではなからうという結果をえた。なお、 D は $x_3 = 0$ とした場合、(37) 式に示した X および Y から求めることができ、 J は次式により

Table 2 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzene (1)-*iso*-Propanol (2) system

x_1	y_1	t	x_1	y_1	t
0.047	0.165	80.3	0.498	0.573	71.7
0.092	0.267	78.5	0.549	0.575	71.6
0.141	0.350	76.7	0.600	0.590	71.5
0.192	0.405	75.2	0.652	0.599	71.6
0.243	0.442	74.2	0.722	0.603	71.8
0.294	0.490	73.3	0.809	0.635	72.4
0.345	0.512	72.3	0.860	0.662	73.2
0.396	0.527	72.2	0.910	0.715	74.6
0.448	0.554	71.9	0.960	0.787	76.5

Table 3 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzen (1)-*n*-Heptane (2) system

x_1	y_1	t	x_1	y_1	t
0.040	0.036	97.0	0.600	0.720	84.1
0.101	0.215	95.8	0.650	0.748	83.0
0.149	0.285	94.0	0.701	0.783	82.1
0.200	0.364	92.0	0.720	0.790	81.8
0.250	0.425	91.7	0.750	0.805	81.3
0.301	0.475	90.6	0.800	0.845	81.0
0.400	0.570	87.8	0.849	0.880	80.8
0.499	0.650	86.2	0.900	0.920	80.5

Table 4 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzen (1)-*iso*-Propanol (2)-*di*-ethyleneglycol (3) system

x_1	x_3	y_1	t	x_1	x_3	y_1	t
0.040	0.096	0.155	82.8	0.037	0.179	0.170	84.8
0.032	0.096	0.260	81.2	0.060	0.177	0.242	83.7
0.167	0.095	0.415	77.9	0.086	0.173	0.315	82.2
0.265	0.094	0.494	75.8	0.157	0.172	0.437	79.2
0.348	0.095	0.558	74.7	0.242	0.172	0.518	77.0
0.451	0.093	0.582	73.8	0.387	0.175	0.600	75.4
0.510	0.096	0.616	73.7	0.538	0.173	0.637	75.7
0.570	0.094	0.628	73.3	0.580	0.173	0.660	75.8
0.647	0.094	0.642	74.5	0.664	0.174	0.715	76.8
0.729	0.095	0.680	75.3	0.707	0.174	0.736	77.6
0.822	0.096	0.773	77.6	0.746	0.175	0.829	78.3
0.866	0.096	0.815	79.2	0.786	0.175	0.897	79.8

$$\frac{100(X-Y)}{X+Y}=D \quad \frac{150[\theta]}{T_{\min}}=J \quad (43)$$

とそれぞれ与えられる。

いま

$$\ln \frac{r_1}{r_2} = \ln \alpha_{12} - \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (44)$$

とおき、各3成分系につき、 $\ln \alpha_{12}$ vs. x_1 、 $\ln P_1/P_2$ vs. x_1 を示せば Fig. 6~11のごとくなる。また、不揮発性成分との2成分系における $(RT \ln r_i)(x_j^{-2})$ vs. x_1 は Fig. 12のごとくなり、各系の2成分定数および (11) 式の $[F_{123}^{\circ}/RT]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3}$ を (2) 式によって計算するための $\ln r_i$ の沸点による実測値および (42) 式による計算値との比較は Table 9 に示したごとくよく一致した。

Table 5 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzene (1)-*n*-Heptane (2)-Cresol (3) system

x_1	x_3	y_1	t	x_1	x_3	y_1	t
0.045	0.100	0.095	98.4	0.048	0.050	0.100	98.0
0.090	0.101	0.170	97.5	0.095	0.050	0.186	96.8
0.135	0.100	0.250	96.6	0.143	0.050	0.270	95.6
0.180	0.100	0.305	95.7	0.190	0.050	0.320	94.6
0.225	0.099	0.367	94.7	0.238	0.049	0.360	93.2
0.315	0.099	0.467	92.6	0.333	0.050	0.480	90.7
0.360	0.099	0.515	91.5	0.380	0.049	0.520	89.6
0.450	0.101	0.592	89.7	0.475	0.049	0.615	87.5
0.495	0.100	0.630	89.1	0.523	0.049	0.640	86.6
0.540	0.100	0.670	88.6	0.570	0.050	0.647	85.7
0.630	0.101	0.745	86.7	0.665	0.050	0.760	84.2
0.675	0.100	0.785	85.9	0.713	0.050	0.790	83.3
0.689	0.100	0.792	85.6	0.727	0.050	0.801	83.1
0.752	0.100	0.854	84.4	0.793	0.050	0.850	82.6
0.792	0.100	0.888	83.8	0.836	0.049	0.890	82.1
0.855	0.099	0.952	83.2	0.903	0.059	0.954	81.8

Table 6 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzen (1)-*n*-Heptane (2)- α -Naphthol (3) system

x_1	x_3	y_1	t	x_1	x_3	y_1	t
0.049	0.025	0.102	98.0	0.536	0.024	0.660	86.7
0.098	0.025	0.188	97.0	0.585	0.025	0.700	85.9
0.146	0.025	0.255	96.5	0.683	0.024	0.760	83.9
0.195	0.025	0.325	94.7	0.780	0.025	0.826	82.8
0.293	0.025	0.435	92.5	0.878	0.025	0.913	81.4
0.341	0.025	0.490	91.0	0.926	0.025	0.953	81.2
0.488	0.025	0.620	88.0				

Table 7 Data on vapor-liquid equilibrium in Benzene (1)-*iso*-Propanol (2)-Naphthalen (3) system

x_1	x_3	y_1	t	x_1	x_3	y_1	t
0.100	0.091	0.206	82.2	0.600	0.091	0.582	74.8
0.200	0.091	0.350	79.6	0.700	0.091	0.609	75.4
0.300	0.091	0.444	77.6	0.800	0.091	0.660	76.5
0.350	0.091	0.480	76.8	0.900	0.091	0.755	78.4
0.400	0.091	0.508	76.1	0.950	0.091	0.840	79.7
0.550	0.091	0.570	74.3				

Table 8 Consistency of activity coefficients in binary system

Systems	D	J	
Benzene- <i>n</i> -Heptane	0.59	7.63	$D < J$
Benzene- <i>iso</i> -Propanol	8.19	4.71	$D - J < 10.0$

ここで Table 5 に与えたデータの検討例を示してみよう。まず $x_3=0.05$ の場合について述べる。

2成分系に関する (2) 式および Table 9 より

$$\left[\frac{F_{123}^{\circ}}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_1}$$

Fig. 4 $\log \frac{r_1}{r_2}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*n*-Heptane (2) system

Fig. 5 $\log \frac{r_1}{r_2}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*iso* Propanol (2) system

Fig. 8 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*iso* Propanol (2)-Naphthalen (3) system ($x_3=0.084$)

Fig. 9 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*n* Heptane (2)- α Naphthol (3) system ($x_3=0.025$)

Fig. 6 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*n* Heptane (2)-Cresol (3) system ($x_3=0.05$)

Fig. 10 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*iso* Propanol (2)-*di* Ethylenglycol (3) system ($x_3=0.095$)

Fig. 7 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*n*-Heptane (2)-Cresol (3) system ($x_3=0.100$)

Fig. 11 $\ln \frac{P_1}{P_2}$, $\ln a_{12}$ vs. x_1 in Benzene (1)-*iso* Propanol (2)-*di* Ethylenglycol (3) system ($x_3=0.174$)

$$= [(0.95)(0.00532) + (0.05)(0.3118)] \\ - [(0.95)(0.0071) + (0.05)(1.7908)] \\ = -0.0756$$

Fig. 6 より, $X=0.0641$, $Y=0.1501$

$$\therefore X - Y = -0.0860$$

$$\therefore \left| \int_0^{1-x_3} \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_3} \right| = 0.0104 \quad (45 \cdot a)$$

Table 9 の 2 成分定数を適用し, (21) 式より

$$(f_{12})_{\max} = \frac{1}{4} (0.95)^3 \{340 + 180\} = 66.05$$

(I)	n-Heptance (1) - α -Naphtol(2)
(II)	n-Heptane (1) -Cresol (2)
(III)	iso-propanol(1) -di-ethylenglycol(2)
(IV)	iso-propanol(1) -Naphthalen(2)
(V)	Benzene (1) -Naphthalen (2)
(VI)	Benzene (1) -Cresol(2)
(VII)	Benzene (1) - α -Naphtol(2)

Fig. 12 Correlations of Eq. (42) for binary systems

Table 9 Values of w_{ij} , $\ln \tau_{i,obs}$ and $\ln \tau_{i,calc}$

System	w_{ij}	w_{ij}	x_1	$\ln \tau_{i,calc}$	$\ln \tau_{i,obs}$	$(\ln \tau_i)_{av}$	$\ln \tau_{i,calc}$
Benzene (i) -Cresol (j)	-960	377	{ 0.05 0.10	{ 0.00561 0.02043	{ 0.00502 0.01967	{ 0.00532 0.0200	{ 0.3118 0.1253
n-Heptane (i) -Cresol (j)	1030	1520	{ 0.05 0.10	{ 0.00661 0.02571	{ 0.00753 0.02694	{ 0.0071 0.02633	{ 1.7908 1.5491
Benzene (i) - α -Naphtol (j)	-1000	270	0.025	0.0013	0.0019	0.00161	0.2789
n-Heptane (i) - α -Naphtol (j)	-470	1698	0.025	0.0032	0.0032	0.0032	2.0427
Benzene (i) -Naphthalen (j)	-330	-40	0.084	0.0021	0.0021	0.0021	-0.1032
iso-Propanol (i) -Naphthalen (j)	-820	1005	0.084	0.0251	0.0253	0.0252	0.8286
Benzene (i) -Diethylenglycol (j)	910*	1960*	{ 0.095 0.174	{ 0.0359 0.1136	{ 0.0362 0.1139	{ 0.0360 0.1137	{ 2.0407 1.5376
iso-Propanol (i) -Diethylenglycol (j)	150	187	{ 0.095 0.174	{ 0.028 0.089	{ 0.0033 0.0088	{ 0.0030 0.0088	{ 0.2072 0.1659
Benzene (i) n-Heptane (j)	340	180					
Benzene (i) iso-Propanol (j)	1026	659					

* Calculated by liquid-liquid equilibrium data¹⁰⁾

(25·a) 式より

$$\begin{aligned} (f_{13,23})_{\max} &= (0.95)^2(0.05)|1030| + (0.95)(0.10)^2|1520| \\ &= 50.06 \end{aligned}$$

(25·b) 式より

$$\begin{aligned} (f_{13,23})_{\min} &= |(0.95)^2(0.05)|1030| - (0.95)(0.10)^2|1520| \\ &= 42.85 \end{aligned}$$

(31)~(33) 式より

$$\rho\lambda = \frac{1}{8}(0.95)^2(0.05)(4407) = 24.84$$

$$\rho\tau = \frac{1}{8}(0.95)^2(0.05)(2487) = 14.02$$

したがって

$$\phi_B = \frac{66.05 + 50.06}{\frac{66.05}{4} + 42.85 + 24.84} = 1.380$$

ここで $T_{\min} = 355.0$, $|\theta| = 16.2$ を与えれば

$$\frac{3\phi_B|X-Y|\cdot|\theta|}{T_{\min}} = \frac{(3)(1.380)(0.0860)(16.2)}{355.0} = 0.0162 \quad (45\cdot b)$$

$$u_1 = \frac{\frac{66.05}{4} + 42.85}{\frac{66.05}{4} + 42.85 + 14.02} = 0.809$$

$$u_2 = \frac{66.05 + 50.06}{66.05 + 50.06 + 24.84} = 0.824$$

Table 10 Summary of experimental results

System	X	Y	J*	ϕ_A	ϕ_C	ϕ_B	
Table 5 $x_2=0.05$	0.0641	0.1501	0.0104	—	0.0097	0.0162	Eq. (40·c)
Table 5 $x_2=0.10$	0.0258	0.1769	0.0040	0.0080	—	—	(40·a)
Table 2.9b	0.0522	0.1425	0.0446	—	—	0.0275	(40·d)
Table 2.9c	0.2557	0.3544	0.0002	0.0065	—	—	(40·a)
Table 4 $x_2=0.095$	0.3940	0.3220	0.0420	—	0.0255	0.0514	(40·c)
Table 4 $x_2=0.174$	0.3900	0.1989	0.1297	—	—	0.0641	(40·d)

$$J^* = \left| \int_0^{1-x_2} \ln \frac{r_1}{r_2} dx - \left[\frac{F_{123}}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_2} \right|$$

したがって $u_1 < u_2$

$$\therefore \frac{3\phi_C |X-Y| \cdot |\theta|}{T_{\min}} = \frac{(3)(0.824)(0.0860)(16.2)}{355.0} = 0.0967 \quad (45\cdot c)$$

(45·a)~(45·c) 式より, (40·c) 式を満足するから, この系のデータは熱力学的に不健全ではなからうということになる。

他の系についても全く同様に計算でき, 最終結果は一括して Table 10 に示した。

§4. 結 言

はじめに述べたように 3 成分系気液平衡データの検討は 2 成分系に較べて煩雑であり, 既往の報告も数少なく決して十分ではなかった。本報では, 3 成分系混合エンタルピーに Scatchard の方法および

$$\{| \Delta H_{ij} |_{\max} / |F_{ij}|_{\max} \} < 3.0$$

という Herington の結果に基礎をおき, $|F_{ij}|_{\max}$, (11) 式による $[F_{ijk}^*/RT]_{ik}^{jk}$ に対して文献⁹⁾で示した“分子三角配置” 0 次近似法を適用して第 3 成分のモル分率が一定である場合の定圧 3 成分系気液平衡データの熱力学検討に関する方法を与え, (40a)~(40·d) 式のそれぞれの場合について Table 1 のような結論をえた。

さらに, ペンゼン-iso プロパノール, ペンゼン-n-ヘプタン系を原系として不揮発性第 3 成分を加えた 3 成分系気液平衡データに対して適用例を示し Table 10 のような結果をえた。

Nomenclatures

D: determined by Eq. (43)

F: free energy

$'F$: determined by Eqs. (17·a)~(17·c)

$(f_{12})_{\max}$: determined by Eq. (21)

$(f_{13,23})_{\max}$: determined by Eq. (25·a)

$(f_{13,23})_{\min}$: determined by Eq. (25·b)

H: enthalpy

ΔH : mixing enthalpy

J: determined by Eq. (43)

P: vapor pressure

R: gas constant

S: X or Y-X

s: still factor

T: temperature °K

t: temperature °C

u: determined by Eqs. (41·a)~(41·b)

w_{ij} : binary constant

X: area determined by Eq. (37)

x: molar fraction in liquid phase

Y: area determined by Eq. (37)

y: molar fraction of gas phase

α : relative volatility

γ : activity coefficient

θ : temperature difference

λ : determined by Eq. (33)

ρ : determined by Eq. (31)

τ : determined by Eq. (32)

π : total pressure

ϕ_A : determined by Eq. (34·a)

ϕ_B : determined by Eq. (34·b)

ϕ_C : u_1 or u_2

Subscripts

1, 2, …, i, j, k, … kind of components

Literature cited

- 1) Herington, E. F.: *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457 (1951)
- 2) van Ness, H. C. et al.: *A. I. Ch. E. J.*, **5**, 209 (1959)
- 3) Adler, S. B. et al.: *ibid.*, **6**, 104 (1960)
- 4) Broughton, D. B. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 838 (1955)
- 5) Herington, E. F.: *Research (London) Suppl.*, **41**, 6 (1950)
- 6) Ible, N. V. et al.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 120 (1953)
- 7) Scatchard, G. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3721 (1952)
- 8) Perry, J. H.: “Chem Engr's Handbook” 3rd Ed., p. 529, McGraw Hill
- 9) Yamada, I. et al.: *Chem. Eng. (Japan)*, **25**, 158 (1961)
- 10) Yamada, I. et al.: *Bull. Nagoya Inst. Technology*, **290** (1960)

On the Method of Testing the Thermodynamical Consistency of Data on Ternary Vapor-Liquid Equilibrium in Isobaric System

I. Yamada* and H. Nomura**

Based on the assumptions given below, the authors have given methods for testing thermodynamical consistencies of the data on the equilibrium in isobaric ternary vapor-liquid system in which the third component is non-volatile and of constant concentration. First, $|F_{ij}^*|_{\max}$ and $[F_{ijk}^*/RT]_{i=0}^{i=1-h}$ are calculated by the zeroth approximation.⁹⁾ Secondly, the ternary mixing enthalpy is obtained by Scatchard's method⁷⁾ as shown by Eq. (14). Lastly, $|dH_{ij}|_{\max}/|F_{ij}^*|_{\max}$ are determined by Herington's relation⁵⁾ as given by Eq. (12).

The final relations in terms of excess free energies and activity coefficients are given as follows:

$$\left| \int_0^{1-x_2} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_2} \right| \leq 3\phi_A \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40\cdot a)$$

$$3\phi_A \frac{S}{T_{\min}} |\theta| < \left| \int_0^{1-x_2} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_2} \right| \leq 3\phi_C \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40\cdot b)$$

$$3\phi_C \frac{S}{T_{\min}} |\theta| < \left| \int_0^{1-x_2} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_2} \right| \leq 3\phi_B \frac{S}{T_{\min}} |\theta| \quad (40\cdot c)$$

$$3\phi_B \frac{S}{T_{\min}} |\theta| < \left| \int_0^{1-x_2} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \left[\frac{F_{123}^*}{RT} \right]_{x_1=0}^{x_1=1-x_2} \right| \quad (40\cdot d)$$

For the above relations the authors have given the following conclusions with respect to thermodynamical consistencies of vapor-liquid equilibrium data.

Case	Conclusions
Eq. (40·a)	consistent
Eq. (40·b)	approximately consistent
Eq. (40·c)	probably not consistent
Eq. (40·d)	inconsistent

In several ternary systems which are shown by Table 4~Table 7, the final conclusions can be given by Table 10.

* Nagoya Institute of Technology.

** Nippon Kihatsuyu Co. Ltd.