変型冷ガス導入型多段反応操作の最適設計*

此 木 恵 三**

Optimization for Reaction Operation of Modified Cold Bypass Multistage Operation*

Keizo Konoki**

"Modified cold bypass operation" which the author has tentatively named, is called alien cold bypass operation in oversea literatures.

This operation specifies itself with those chemical equilibrium changes through the addition of a coolant. Optimization of this kind of operation is already reported by R. Aris in his book²⁾. However, his method was through dynamic programming.

The author derived here an optimization theory for the same through analytical procedures, which saves much labor in the trial and error in design calculation.

The author divided modified cold bypass operations into two divisions for the convenience of analysis.

- 1) Pure modified cold bypass (special)
- 2) Hybrid modified cold bypass (more general)

Optimization conditions for several conceivable cases were derived. These necessary conditions are expected to be applicable in the designing of multistage reaction operation.

よれば試誤の回数は著しく減ずる。なおここで取扱う反応は単純反応である。

1. 緒 言

著者はいままで最適反応操作設計法に関するいくつかの報告を発表してきたが、ここでは変型冷ガス導入型多段反応操作設計法について報告する。著者は以前に冷ガス導入型多段反応操作¹⁾について取扱ったが、これは段間に予熱されない冷ガスを導入し中間々接冷却と同様の効果を狙うものである。しかし、工業反応装置を広く見渡すと冷ガスを導入することにより平衡が変化している場合が多いのに気がつく。たとえば水性ガス転化反応で温度を下げるために水を注入することが多いし、SO₂酸化で空気を段間に導入するなどはその例である。このように反応関与成分の一つでかまたは全くの第三物質で冷却する方式を変型冷ガス導入型と名付けよう。

このような反応操作の設計法についてはすでに R. Aris²⁾の報告がある。これは Dynamic Programming による方法であるが、そのために試誤の回数が非常に多い。著者はここに解析的な計算法を提示するが、これに

2. 理 論

変型冷ガス導入型反応操作の最適化条件を求めるに際し理解の都合上次の二つに分けて考える。もちろん a. は b. の特殊なケースである。

a. 純粋変型冷ガス導入型

系の最初のガス温度が規定されており、従ってすべての段の最適入口温度が冷ガスの導入によって得られる場合

b. 混合変型冷ガス導入型

この型式の操作では冷ガスの導入による冷却と通常の間接冷却による方式とが混在している。

a. の場合の実例を Fig. 1 に示した。これは Grande Paroisse 方式による天然ガス分解装置の CO 転化装置で、過熱器から出てきた分解ガスは増湿器で注水により冷却され、転化反応に適した温度まで下げられる。転化装置は二段転化で中段の冷却も注水で行なわれる。すなわち過熱器から出てくるガスの温度と組成を一定とすれば典型的な純粋変型冷ガス導入型に属する。b. の場合

* Received on September 6, 1962

** 東洋エンジニアリング(株) Toyo Engineering Co.

Fig. 1 Example of pure modified cold bypass multistage operation (natural gas cracking and conversion by Grande Paroisse process)

Fig. 2 Example of hybrid modified cold bypass multistage operation
A (oxidation of SO_2)
B (CO conversion)

Fig. 3

の実例を Fig. 2 A, B に示した。A は接触 SO_2 酸化装置で、第 1 段の入口温度は出口反応ガスとの熱交換により定め、後は段間に空気を導入して最適温度を維持する。ただ、この型では第 1 段に適当な温度が温度の比較的低い出口反応ガスとの熱交換では得られない場合が多い。このような場合はたとえば Fig. 2B のように段間の冷却を利用する場合がある。これはやはり CO 転化装置の一例である。

次におのおの場合の最適化を温度制限のない場合とある場合に分けて論じてみよう。

(1) 純粋変型冷ガス導入型

反応操作線図を Fig. 3 に示す。すなわち最初的气体を T_0 とし、入口ガス F に対し FS_1 なる冷ガスを加えて温度 T_1 まで下げ第 1 段に投入する。入口ガスに対

し x_1 反応物が生成したところで、 $F(S_2 - S_1)$ なる冷ガスをさらに投入、温度を T_1' から T_2 まで冷却する。以上の操作を繰返し最後に x_n 反応したガスを得るものとする。いま x_n を与えられるものとすれば独立操作変数として

$$S_1, S_2, \dots, S_{n-1}, S_n$$

$$x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$$

の $(2n-1)$ コで十分である。

S_i をこのように選ぶと、すべての S_i は相互に全く独立になる。さらにこの系は添加物 S と通常の状態変数 x, T の三つの自由度を持っているが、最初の系の状態（つまり $x=0$ で $T=T_0$ ）が決まっているから S_i と x を決めると系の状態が完全に定まってしまう。いま仮りに $x=x^0$ としたとき $T=T^0$ と決まるとすると、断熱操作においては、

$$T = T^0 + m(S_i, x)(x - x^0)$$

となる。したがって一般には i 段の反応速度 r_i は

$$r_i = r_i(x, S_i, T)$$

であるが、純粋変型冷ガス導入型操作では

$$r_i = r_i[x, S_i, T(x, S_i)]$$

となる。

さて総 n 段の単位原料流量速度当りの必要触媒量 Z は

$$Z \left(\equiv \frac{W}{F} \right) = \sum_{i=1}^n Z_i = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{dx}{r_i} \quad (1)$$

で表わされる。

1.1 温度制限のない場合

さて目的関数を Z として、これを最少にする条件を温度制限がないとして求めてみよう。この場合には Z が独立変数 S_i, x に対し unimodal であると仮定して多くの場合差支えない。

S_i による極値: S_i の変動は i 段にしか及ばないから上に導いた様に r_i が S_i 及び S_i の関数である T の関数であるとして

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial S_i} &= \int_{s_{i-1}}^{s_i} \left(\left[\frac{\partial}{\partial S_i} \left(\frac{1}{r_i} \right) \right]_T \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{r_i} \right) \right]_{S_i} \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right) \right) dx \\ &= \int_{s_{i-1}}^{s_i} \Psi_i dx = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

x_i による極値:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \int_{s_{i-1}}^{s_i} \frac{dx}{r_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \int_{s_i}^{s_{i+1}} \frac{dx}{r_{i+1}} = 0 \\ \therefore [r_i]_{s=s_i} &= [r_{i+1}]_{s=s_i} \end{aligned} \quad (3)$$

すなわち中間々接冷却の場合とよく似た (2) および同じ (3) を得る。

1.2 温度制限のある場合 次に温度制限 $T \leq T^*$ が課せられる場合を考える。中間々接冷却の場合はこの取扱いをうける条件として

$$\int \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{r} \right) dx < 0 \quad (4)$$

であったが、この操作では少し様子が違う。というのは高温というのは冷ガスが少ないということであり平衡に変化があるということである。すなわち、本操作では条件式は次のようになる。

$$\int_{s_{i-1}}^{s_i} \Psi_i dx > 0 \quad (5)$$

このような領域を H' 型領域と名付けよう。これに対し通常の領域を M' 型とする。このような H' 型領域では、最適操作は常に各段の出口温度 T_i' が、常に最高許容温度 T^* でなければならない。というのは一定の x_{i-1} および x_i で S_i を減らすと Z_i が (5) によって減じ、つまり温度は高ければ高いほどよいということになるからである。出口温度が常に T^* ということになると x_i と S_i とは独立でなくなってくる。いま x_i と S_i との関係求めてみよう。

$$T_i(S_i) + \int_{s_{i-1}}^{s_i} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ad.} dx = T^* \quad (6)$$

これを x_i で微分し、その際 $\partial T / \partial x$ を S_i の関数と考え、

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_i}{\partial S_i} \frac{dS_i}{dx_i} + \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ad.} \right]_{s=s_i} \\ + \left[\int_{s_{i-1}}^{s_i} \frac{\partial}{\partial S_i} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] \frac{dS_i}{dx_i} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

微分の順序を変えて

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S_i} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right) \\ \therefore \left[\frac{\partial T}{\partial S_i} + \int_{s_{i-1}}^{s_i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right) dx \right] \frac{dS_i}{dx_i} &= 0 \end{aligned}$$

$$= - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ad.} \right]_{s=s_i}$$

ところが

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial S_i} + \int_{s_{i-1}}^{s_i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right) dx &\equiv \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right)_{s=s_i} \\ \therefore \frac{dS_i}{dx_i} &= - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{ad.} \right]_{s=s_i} / \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right)_{s=s_i} \equiv \phi_{s=s_i} \end{aligned} \quad (8)$$

したがって x_i による偏微分は行なえて

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{S_i} + \left(\frac{\partial Z}{\partial S_i} \right)_{S_i} \left(\frac{dS_i}{dx_i} \right) \\ &= \left[\frac{1}{r_i} \right]_{s=s_i} - \left[\frac{1}{r_{i+1}} \right]_{s=s_i} \\ &\quad + \phi_{s=s_i} \int_{s_{i-1}}^{s_i} \Psi_i dx = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

(9) 式も中間々接冷却の場合の式とよく似ている。

1.3 温度制限のある場合とない場合の混在領域

1.1, 1.2 でそれぞれ温度制限のない場合とある場合における最適化操作について論じたが、実際の反応操作設計では両者が混在する場合が多い。つまり反応初期には高温温度制限型 (H' 型) があらわれ、反応が進むにつれて温度制限を受けない型 (M' 型) へ移行する。たとえば、 A という物質から C という物質に変える発熱可逆反応で C が全く存在しない反応初期を考えると逆反応は 0 であり、したがって温度が高ければ高いほどよい。つまり H' 型に属する。ところが反応終期を考えると C が相当な濃度に達するので逆反応も大きくなり化学平衡で決まる平衡温度が存在し、それ以上温度を上げることができない。つまりこの温度が T^* より低ければ反応速度は T について unimodal となり M' 型に属することになる。

このような結合領域における最適化は中間々接冷却の場合と同様に単に結合させればよいのであって

$$\begin{cases} (5) \text{ が成立つ } H' \text{ 型領域} \cdots (9) \text{ 及び } T_i' = T^* \\ (5) \text{ が成立たない } M' \text{ 型} \end{cases}$$

領域 $\cdots (2)$ 及び (3)

実際の場合の計算法については後述する。

これで純粋変型冷ガス導入型の最適化条件をすべての場合について得ることができた。次にこれを特殊な場合として含む混合変型冷ガス導入型の最適化について解析してみよう。

(2) 混合変型冷ガス導入型

実際の例としては非常に多いが以下にのべるように計算としては複雑になってくる。後で述べるように操作変数の変動に対し各段が独立でないことによる。

2.1 温度制限のない場合 (1) の場合と同じように unimodal な場合をまず取扱う。混合型では任意の

Fig. 4

Fig. 6

——ただし全部ではない—— T_i が自由に定められるのであるが、理解を容易にするために T_1 のみ自由選択可能な場合を最初に考察し、次に一般化するという方法をとる。なおここでいう自由に定めるというのは冷ガスを導入せずに勝手に温度を定めるの意である。

1° T_1 のみ自由選択可能な場合 純粋型では第1段の入口温度の選定は何の困難ももたらさなかった。第1段の入口温度も冷ガスの導入で得るため他の段には影響を与えなかったからである。ところが、 T_1 が自由選択になると事情が変ってくる。 T_1 の変化により2段以降の x と S と T との関係が変ってくるからである。反応操作線図を Fig. 4 に示す。 x_n を与えられるものとして、独立操業変数として

$$\begin{aligned} &T_1, -, \dots, -, \\ &-, S_2, \dots, S_{n-1}, S_n \\ &x_1, x_2, \dots, x_{n-1} \end{aligned}$$

をとる。これらによる極値を求めてみる。

T_1 による極値

$$\frac{\partial Z}{\partial T_1} = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial}{\partial T_i} \left(\frac{1}{r_i} \right) dx \cdot \frac{\partial T_i}{\partial T_1} = 0 \quad (10)$$

$\partial T_i / \partial T$ はさらに熱収支を計算することにより次のようにして表わされる。

Fig. 5

$$\begin{aligned} &\int_0^{T_1} C_{Pd}T + H_S(ADD) \cdot S_i + H_R(0) \quad (\dots \text{入熱}) \\ &= \int_0^{T_i} C_{Pd}T + S_i \int_0^{T_i} C_{Ps}dT + H_S(0) \cdot S_i \\ &\quad + H_R(x_{i-1}) \quad (\dots \text{出熱}) \quad (11) \end{aligned}$$

T_1 で微分すると

$$C_{P,T_1} = C_{P,T_i} \left(\frac{\partial T_i}{\partial T_1} \right) + C_{P,S,T_i} \left(\frac{\partial T_i}{\partial T_1} \right) S_i \quad (12)$$

$$\therefore \frac{\partial T_i}{\partial T_1} = \frac{C_{P,T_1}}{C_{P,T_i} + C_{P,S,T_i} S_i}$$

S_i による極値 (2) に同じ

x_i による極値 (3) に同じ

これで T_1 が自由選択の場合の最適化のための解析的条件を得たが、 T_1 の変動の影響が (10) で、明らかなように全段に及ぶため試誤の変数が純粋型より一つ増えることになる。これについては3. で詳述する。

2° 一般に $T_1, T_i, T_m, \dots$ が自由選択可能な場合。

この問題を研究するのに自由選択が二つ、つまり T_1 と T_{m+1} のみが自由選択としても一般性は失われないので、この場合について論じることとする。独立操業変数としては

$$\begin{aligned} &T_1, -, \dots, -, T_{m+1}, -, \dots, -, \\ &-, S_2, \dots, S_m, -, S_{m+2}, \dots, S_{n-1}, S_n \\ &x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_{n-1}, - \end{aligned}$$

反応操作線図を Fig. 5 に示した。

T_1, T_{m+1} による極値 (10) に同じであるが、ただし積分の和はおのおの $1 \sim m$, $m+1 \sim n$ に局限される。なぜならば $1 \sim m$ の段群と $m+1 \sim n$ の段群とは、相互に独立 (ただし後でべる S_m を除いて) であるからである。

$S_i (i \neq m)$ による極値 (2) に同じ。

S_m による極値 S_m の変化はそれ以降の全段に及ぶので、

$$\frac{\partial Z}{\partial S_m} = \int_{x_{m-1}}^{x_m} \psi_m dx + \sum_{i=m+1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial}{\partial S_m} \left(\frac{1}{r_i} \right) dx = 0$$

だけを考慮する必要がある。

2・2 温度制限のある場合 次に混合型で温度制限 $T \leq T^*$ が課せられる場合を考察する。2・1の場合と同じように

1° T_1 のみ自由選択可能な場合。反応操作線図を Fig. 6 に示した。独立操作変数としては、

$$T_1 (\rightleftharpoons x_1 \rightarrow S_1), S_2 (\rightleftharpoons x_2), \dots, S_{n-1} (\rightleftharpoons x_{n-1})$$

この場合の最適反応操作の条件は次のようになる。

- (1) すべての段の出口温度 T_i' は T^* に等しい。
- (2) $S_2, S_3, \dots, S_{n-1}$ による最適条件は (9) と同じ。
- (3) T_1 に対する条件は次の様になる。

T_1 が dT_1 変化したとき、 x_1 および $S_i (i=2, 3, \dots, n)$ が変化して $T_i' = T^*$ が維持されねばならないが、この場合各段の dS_i が変わってくると偏微分の作業が大変になる。いま仮りに、 dT_1 の変化があったときに、最終段の出口温度 $T_n' = T^*$ を維持するように dS_i を決めたとしよう。これは $T_i' (i=2, 3, \dots, n-1) = T^*$ が保証されていないことを意味しており、この場合の各段の出口温度の温度変化 dT_i' を計算してみよう。

第1段の入口と第 n 段の出口の間で熱収支をとり、 S_n の変化と T_1 の変化との関係を求める。(11) で $i=n$ とおき、 T_1 で微分すると (ただし $T_i = T^*$)

$$C_{P,T_1} = \left(H_S(0) + \int_0^{T^*} C_{Psd} T - H_S(ADD) \right) \left(\frac{\partial S_n}{\partial T_1} \right) \quad (14)$$

同様に任意の反応率 x の断面と入口との熱収支から、(ただし $T_i = T, x_{i-1} = x$)

$$C_{P,T_1} = \left(H_S(0) + \int_0^T C_{Psd} T - H_S(ADD) \right) \left(\frac{\partial S_i}{\partial T_1} \right) + (C_{P,T} + C_{PS,T} \cdot S_i) \frac{\partial T}{\partial T_1} \quad (15)$$

$\partial S_i / \partial T_1 = \partial S_n / \partial T_1$ であるから (15) の $\partial S_i / \partial T_1$ に (14) を代入すると

$$C_{P,T_1} \left[\int_T^{T^*} C_{Psd} T / \left(H_S(0) + \int_0^{T^*} C_{Psd} T - H_S(ADD) \right) \right] = [C_{P,T} + S_n \cdot C_{PS,T}] \frac{\partial T}{\partial T_1} \quad (16)$$

(16) 式は各段の出口の $T = T^*$ では $\partial T / \partial T_1 = 0$ 、すなわち温度変化がないことを意味している。つまり、これにより各段の dS_i を等しくとっても $T_i' (i=2, 3, \dots, n-1) = T^*$ が維持されることが証明されたわけである。したがって T_1 による Z の微分は次のようになる。

$$\frac{\partial Z}{\partial T_1} = \int_0^{x_1} \frac{\partial}{\partial T_1} \left(\frac{1}{r_1} \right) dx + \left(\frac{\partial x}{\partial T_1} \right)_{T=T^*} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)_{x=x_1}$$

$$+ \sum_{i=2}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{1}{r_i} \right) \left(\frac{\partial S_n}{\partial T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{r_i} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial T_1} \right) \right] dx = 0 \quad (17)$$

計算のとき、 $\partial S_n / \partial T_1$ 、 $\partial T / \partial T_1$ には (14)、(16) を使用すればよい。 $\int_T^{T^*} C_{Psd} T$ が $H_S(0) + \int_0^{T^*} C_{Psd} T - H_S(ADD)$ に比して無視できるときは (17) 式の $\partial T / \partial T_1$ は 0 とおいてよく計算は簡単になる。

たとえば水性ガス転化反応操作で冷ガスに水を使うとすると 1mol の水当り

$$\begin{aligned} \int_T^{T^*} C_{Psd} T &= (500 - 450)(9) = 450(\text{cal/mol}) \\ H_S(0) + \int_0^{T^*} C_{Psd} T - H_S(ADD) &= (18)(600) + (500)(9) - (18)(30) \\ &= 14760(\text{cal/mol}) \end{aligned}$$

(ただし $T^* = 500^\circ\text{C}$ 、冷却温度 50°C 、水温 30°C とした) この計算結果をみてみてもわかるように蒸発潜熱を冷却に利用するような場合には $\int_T^{T^*} C_{Psd} T$ はほとんど無視できる。

2° 混合型の一般型に温度制限がある場合。全く同様に扱えるが、次の諸点に注意する必要がある。

T_1 による極値 総和はすべての段に及ぶ。

$x_{m-1} (\rightleftharpoons S_m)$ による極値

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x_m} &= \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_{m+1}} \right)_{x=x_m} \\ &+ \phi_{x=x_m} \left[\int_{x_{m-1}}^{x_m} \psi_m dx + \sum_{i=m+1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial}{\partial S_m} \left(\frac{1}{r_i} \right) dx \right] = 0 \quad (18) \end{aligned}$$

2・3 温度制限のある場合とない場合の混在領域

1・3 と同じように混合型における場合の H' および M' 型の混在領域についてのべておこう。

- {(5) が成立つ H' 型領域……(9) を使用しかつ $T_i' = T^*$
- {(5) が成立たない M' 型領域……(2) 及び (3)}

この場合、 T_1 に関する必要条件は (17) でよいが、 M' 型領域では $T_i' \neq T^*$ であるから出口温度は変わってくる。 $\partial S_n / \partial T_1$ 、 $\partial T / \partial T_1$ には (14)、(16) をそれぞれ使用すればよい。 $n=2$ のときの取扱いは若干異なる。換言すれば、第1段の温度は自由選択で H' 型に属し、第2段の温度は冷ガス導入で M' 型という場合である。この場合は $\partial S / \partial T_1$ の決めようがないが次のようにしてやればよい。

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial T_1} &= \int_0^{x_1} \frac{\partial}{\partial T_1} \left(\frac{1}{r_1} \right) dx \\ &+ \left(\frac{\partial x_1}{\partial T_1} \right)_{T=T^*} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)_{x=x_1} \end{aligned}$$

Fig. 7 Starting net of cascade calculation for designing

$$+\left(\frac{\partial T_2}{\partial T_1}\right)\Big|_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial T_2} \left(\frac{1}{r_2}\right) dx = 0$$

第2の条件はもちろん(2)である。

3. 最適設計への応用

以上で目的関数を Z におき x_n が与えられた場合の最適反応操作の必要条件を得たが、これを十分条件と考えて最適反応操作設計に利用することができる。

(1) 純粋変型冷ガス導入型の設計 (H' および M' の混在型)

まず第1段の入口温度として T_{11} , T_{12} , T_{13} , …… を仮定する。

いま, T_{11} を出発点にとろう。 T_{11} を決めたことは T_0 が決っているから S_1 が決ってくることであり, したがって断熱操作線を引くことができる。これに沿って

$$\int_0^* \psi dx$$

を計算していき, 温度が T^* に達するのが早い, (2) が成り立つのが早い, を判定しながら進む。前者のケースであれば $T_1' = T^*$ に達したところで第1段の操作を止め, T_{21} の温度を (9) から求める。後者のケースであれば (2) が成立つところで第1段の操作を止め (3) により T_{21} を求める。このような操作を n 回くりかえし, x_{n1} を得る。これが所要反応率に一致するまで T_1 を変えて繰返す。

(2) 混合変型冷ガス導入型 (H' および M' の混在型)

この場合は若干面倒になる。まず第1段の入口温度を T_{11} , T_{12} , T_{13} , …… とする。おのおのについてさらに任意の出口温度を次のように仮定する。

$$T_{11} \cdots T_{111}', T_{112}'$$

$$T_{12} \cdots T_{121}', T_{122}', T_{123}', T_{124}'$$

Fig. 8 Searching of equal reaction rate point in case of coolant addition

$$T_{13} \cdots T_{131}', T_{132}', T_{133}', T_{134}'$$

ただし, T_{111}' などは Fig. 7 のように T^* を越えない範囲でとるものとする。いま仮りに T_{13} で計算を進めるものとしよう。 T_{131}' , T_{132}' , …… などを次の二つの群にわけける。

$$M' \text{ 型群 } T_{131}', T_{132}', \cdots, T_{135}'$$

$$H' \text{ 型群 } T_{136}'$$

M' 型群に属する操作点は T^* に達しないのであるから, M' 型に属するとして計算を進める。 H' 型群に属する点は H' 型に属するとして計算を進める。

M' 型群 $T_{131}', T_{132}', \cdots$ のおのおのから第2段の入口操作点を求める (Fig. 7)。つまり等反応速度点を低温側を求める。なければ計算しないでよい。 Fig. 7 の T_{131}' はこの例である。この場合, 注意すべき点は温度を下げていくのは冷ガスが入るために同時に組成の変化による化学平衡その他反応速度の変化も含むということである (Fig. 8)。

このようにして求めた T_{232} , T_{233} , T_{234} , …… からは純粋型と同様にして計算を進める。すなわち積分 ψ を計算し, T^* に達するのが早い, 積分が0になるのが早い, を判定しながら断熱線に沿って進む。このような計算を n 回繰返し, 得た x_n が所要反応率に一致するものがあればそれを選び出す (たとえば T_{234} など)。

H' 型群 積分 ψ を計算する。これが負であれば捨ててしまう。正であれば, この点から仮の2段入口温度 (たとえば Fig. 7 の T_{231} , T_{232} , T_{233} , ……) をきめて, 後は純粋型と同じように計算を進める。

この操作を n 回繰返し, おのおのの x_n を得たとし, このうち所要反応率に一致する T_{23} を選び出す。このようにして第1段の出発温度 T_{1i} について所要反応率に一致するのが H' および M' 群の中からおそらく

は必ず一つ——そして二つではない——見つかる。これが H' 群に属するか M' 群に属するかによって (17) または (10) を適用し満足するもの (おそらくは一つ) を選び出す。これは目的関数を Z とし x_n が与えられたときの最適操作条件を満足することは明らかである。

なお以上のべてきたのは反応関与成分の一つで冷却する場合であるが、全くの第三物質添加の場合にも適用しうる。もちろん、この場合反応速度に全然影響がなければ中間々接冷却と同様に扱えるのであるが、影響のあるものはこの影響を反応速度の中に前と同じように S の関数として入れていけば全く同様に扱える。第三物質の添

加は通常の定圧反応の場合、反応成分の分圧低下となるので、圧力が反応速度に影響ある場合は後者の場合に属すると考えてよい。

4. 結 言

著者は冷ガスの導入によって化学平衡が変化するような反応系の最適多段操作設計について考察し必要条件をうることができた。これらはまた実際設計にも応用することが可能であり、将来有益であると信じる。

Nomenclatures

C_P : heat capacity [cal/mol·°C]
 C_{Pc} is heat capacity of coolant at gaseous state
 F : total feed rate [mol/h]
 H : enthalpy [cal/mol]
 H_s means that of coolant. $H_s(ADD)$ means that of coolant when adding. $H_s(0)$ means that of coolant at the standard state. H_R is reaction enthalpy of reactant. $H_R(0)$ at null conversion and $H_R(x)$ at conversion x . Therefore $H_R(0) - H_R(x)$ is heat of reaction.
 r : rate of reaction [mol/cat·m³·h]
 r_i means rate of reaction at i -th stage (along adiabatic reaction path)
 S : quantity of coolant per unit feed rate [mol/mol]
 S : means quantity of coolant which is necessary

to cool the unit feed gas from the temperature arrived after conversion to x_{i-1} without coolant, down to T_i .
 T : temperature [°C]
 T_i denotes inlet temperature of i -stage
 T_i' denotes outlet temperature of i -stage
 x : conversion expressed in mole fraction based on inlet feed [mol/mol]
 Z : total catalyst volume per unit feed rate [cat·m³/mol/h]
 Z_i means catalyst volume of i -th stage per unit feed rate

Literature cited

- 1) Konoki, K.: *Chem. Eng. (Japan)*, **24**, 569 (1959)
- 2) Aris, R.: *The optimal design of chemical reactors*, 121

最 適 化 操 作

最適化操作といっても、実際にこれを設計に応用するにはいろいろ障害がある。筆者も実際設計に応用しているが理論的にわきれた設計はなかなかできないものである。本文にのべた型の多段反応操作でも理屈の上ではうまくいっているが、実設計では最適化以前の問題がいろいろある。まず大量のガスを少量の水で狭い空間の中で短時間にしかも均一に冷却することが至難なのである。通常温度分布を測ってみると非常にバラついているのが普通で、局部的に水が蒸発してガス流の中に水蒸気の流れができてることが多い。均一に分散する装

置も極端な急冷による熱応力で変形し、その上に触媒粉が落ちて無残な姿となる。もちろんこれらをできるだけ避けて、建設費、圧力低下を増さずに所期の能力を発揮できるように設計するのが技術であり経験である。この裏付けがないと最適化も無意味となる。さらに面倒なのは、触媒毒や活性低下のような問題をどのように扱うかということもある。これらが定量化できないうちは化学工学の中に“カン”、“腹芸”や“鉛筆をなめる”領域がかなり多く残りそうである。化学工学屋も未だ当分飯が食えそうである。

[此 木]