パラメーター偏差の最適温度操作におよぼす影響について*

高 松 武一郎**・橋 本 伊 織**

吉 田 総 夫**

京都大学工学部

緒 言

可逆反応を扱う反応操作に関するパラメーターは、理論的に推定できるわずかな例を除いては、実際には、実験的に決定されるのが普通である。理論的、実験的不完全さばかりでなく、実験条件が実装置の場合と異なるということからも、実験的に求められた活性化エネルギーなどのパラメーターは、実際の設計、操作を考察する段階で当然偏差を含んでいると考えねばならない。しかしこれらのパラメーター偏差が反応装置の最適設計、操作にどのような影響を与えるものか、またその影響を避けるには、どのような設計、操作を行うべきかといった問題に対する考察は、これまでほとんどみられなかった。本報では、著者らは、アレニウス型の単純反応について、新しく定義された濃度変数を導入するとともに、反応を規定する独立なパラメーター群を導入し、それらの偏差が管型反応装置の最適温度操作におよぼす影響の大きさについて考察した。この場合 (1) パラメーター群の最適管長への影響 (2) 絶対偏差の2つの取り扱いの方法を示し、反応操作と関連させて考察した。パラメーター変動の考察にあたって、よく用いられる感度解析の方法は、各々のパラメーター変動の影響を独立に求め、2つ以上のパラメーターの同時変動の場合は、それぞれのパラメーター変動の影響の和を取るのが普通である。これは、パラメーター変動が小さい場合に近似できる方法で、パラメーター変動が大きい場合には、誤差が大きくなる事が予想される。ここでは、2つのパラメーターが同時に変動する場合について感度解析の様な近似的なものではなく厳密な計算を行った。

1. 反応速度の表わし方

取り扱い反応形式は

$$\sum_{j=1}^s \alpha_j A_j = 0 \quad (1)$$

* <Effects of Parameter Deviations on the Optimum Temperature Operation>

Received on January 11, 1968

1967年11月化学工学協会第6回総合シンポジウムにて講演発表

** Takeichiro Takamatsu, Iori Hashimoto, and Fusao Yoshida (Dept. of Sanit. Eng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan)

で表わされる単純反応とする。ここで $\alpha_j < 0$, $\alpha_j > 0$ はそれぞれ反応物質、生成物質の化学量論的係数であり、 A_j は j 番目の反応種を示す。簡単のために $\sum_{j=1}^s \alpha_j = 0$, つまり反応に伴う体積変化はないものとする。なお体積変化の生じる場合は、以下で用いる濃度を体積単位としないで質量単位にすればよい。

アレニウス型の反応速度は、一般につきのように表わされる。

$$r = \frac{1}{\alpha_j} \frac{dC_j}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \prod_{j=1}^s C_j^{\beta_j} - k_0' e^{-\frac{E'}{RT}} \prod_{j=1}^s C_j^{\gamma_j} \\ = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \prod_{j=1}^s C_j^{\beta_j} \left(1 - \frac{k_0'}{k_0} e^{-\frac{E'-E}{RT}} \prod_{j=1}^s C_j^{\gamma_j - \beta_j} \right) \quad (2)$$

ここでパラメーター群をつぎのように定める。

$$\frac{E'-E}{R} = -\frac{\Delta H}{R} = a [^\circ\text{K}], \quad \ln \frac{E'}{E} = b, \quad \ln \frac{k_0'}{k_0} = c \quad (3)$$

可逆発熱反応 ($E' > E$) とすると $a > 0$, $b > 0$ であり、 b , c は無次元数である。パラメーター c は、正負を取りうるが、一般に多くの化学反応において頻度因子 k_0 の対数が増せばこれに比例して活性化エネルギー E も増すことが経験的に知られている (補償効果) から発熱反応の場合 $c > 0$ とみなしてよい。

つぎに新しい濃度変数 x を導入する

$$x = \ln \prod_{j=1}^s C_j^{\gamma_j - \beta_j} = \sum_{j=1}^s (\gamma_j - \beta_j) \ln C_j \quad (4)$$

変数変換を行なうと

$$r_x = dx/dt = r \sum_{j=1}^s \frac{\alpha_j (\gamma_j - \beta_j)}{C_j} \quad (5)$$

平衡定数は

$$K(T) = k/k' = k_0/k_0' \exp \{ -(E-E')/RT \} \\ = \exp (a/T - c) \quad (6)$$

となり、新濃度変数 x による反応速度式に対応する式は Eq. (2), (5) から

$$r_x = dx/dt = k_0 g(x) f(x, T) \quad (7)$$

ここで

$$g(x) = \prod_{j=1}^s C_j^{\beta_j} \sum_{i=1}^s \frac{\alpha_i (\gamma_i - \beta_i)}{C_i} \quad (8)$$

$$f(x, T) = \left(1 - \frac{e^x}{K(T)} \right) \exp \left(-\frac{1}{e^b - 1} \cdot \frac{a}{T} \right) \quad (9)$$

である。Eq. (8) は Eq. (1) で示される反応形式の特殊性

Table 1 Forms of $g(x)$ and relations between new concentration and conversion

reaction form	(1) $A_3-A_1=0$	(2) $A_3+A_4-A_1-A_2=0$	(3) $A_3+A_3-2A_1=0$	(4) $2A_3-A_1-A_2=0$
reaction order	$\beta_1=1, \beta_2=0,$ $r_1=0, r_2=1$	$\beta_1=\beta_2=1, \beta_3=\beta_4=0$ $r_1=r_2=0, r_3=r_4=1$	$\beta_1=2, \beta_2=\beta_3=0$ $r_1=0, r_2=r_3=1$	$\beta_1=\beta_2=1, \beta_3=0$ $r_1=r_2=0, r_3=2$
$g(x)$	$1+e^{-x}$	$2C_{A_0}'e^{-x/2}$	$2C_{A_0}'e^{-x/2}$	$4C_{A_0}'e^{-x/2}$
definition of conversion η	$C_{A_1}=C_{A_0}'(1-\eta)$ $C_{A_2}=C_{A_0}'\eta$	$C_{A_1}=C_{A_2}=C_{A_0}'(1-\eta)$ $C_{A_3}=C_{A_4}=C_{A_0}'\eta$	$C_{A_1}=C_{A_0}'(1-\eta)$ $C_{A_2}=C_{A_3}=\frac{1}{2}C_{A_0}'\eta$	$C_{A_1}=C_{A_2}=C_{A_3}'(1-\eta)$ $C_{A_3}=2C_{A_0}'\eta$
η	$\frac{e^x}{1+e^x}$	$\frac{e^{x/2}}{1+e^{x/2}}$	$\frac{2e^{x/2}}{1+2e^{x/2}}$	$\frac{\frac{1}{2}e^{x/2}}{1+\frac{1}{2}e^{x/2}}$

reaction form	(5) $A_2-A_1=0$	(6) $A_2-A_1=0$	(7) $A_3+A_4-A_1-A_2=0$
reaction order	$\beta_1=2, \beta_2=0$ $r_1=0, r_2=1$	$\beta_1=1, \beta_2=0$ $r_1=0, r_2=2$	$\beta_1=\beta_2=1, \beta_3=\beta_4=0$ $r_1=r_2=0, r_3=r_4=1$
$g(x)$	$e^{-x}\sqrt{1+4C_{A_0}'e^x}$	$\sqrt{1+4C_{A_0}'e^{-x}}$	$2C_{A_0}'\sqrt{ne^{-x}+\left(\frac{n-1}{2}\right)^2}, n\geq 1$
definition of conversion η	$C_{A_1}=C_{A_0}'(1-\eta)$ $C_{A_2}=C_{A_0}'\eta$	$C_{A_1}=C_{A_0}'(1-\eta)$ $C_{A_2}=C_{A_0}'\eta$	$C_{A_1}=C_{A_0}'(1-\eta), C_{A_2}=C_{A_0}'(n-\eta)$ $C_{A_3}=C_{A_4}=C_{A_0}'\eta$
η	$1+\frac{1-\sqrt{1+4C_{A_0}'e^x}}{2C_{A_0}'e^x}$	$\frac{-1+\sqrt{1+4C_{A_0}'e^{-x}}}{2C_{A_0}'e^{-x}}$	$\frac{(n+1)/2-\sqrt{\left(\frac{n-1}{2}\right)^2+ne^{-x}}}{1-e^{-x}}$

を表現するものであり、濃度と反応次数、化学量論係数に関係し、温度には関係しない。Eq.(9) はアレニウス型反応速度の単純反応 Eq.(1) の一般性を表示するものであって濃度と温度に共に関係する。 $g(x)$ の具体的な形を種々の場合について Table 1 に示す。ここで Case (1)~(6) は反応物質の初期濃度が化学量論係数に対応する組成比の場合で Case (7) は Case (2) の場合と同様の反応であるが組成比が Case (2) と異なる場合である。Case (1), (2) の場合について従来使われている転化率 η と新濃度変数 x との関係を Fig. 1 に示した。 x の領域は $(-\infty, \infty)$ であるが、Case (2) について言うと、 $x = -7$ で $\eta = 0.03$, $x = 7$ で $\eta = 0.97$ であるから実際には、 x は $(-7, 7)$ の領域で計算すれば充分である。なお計算の精度についても、転化率の小さいところと大きいところでは、 x の方が精度が良くなることがわかる。

Fig. 1 x vs. η

2. 最適操作条件と平衡条件

単純反応の場合の最適温度操作条件は $\partial r / \partial T = 0$ の条件と同値であるから Eq.(2) から

$$\frac{\partial r}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \cdot k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \prod_{j=1}^s C_j^{\beta_j} \left(1 - \frac{E'}{E}\right) \cdot \frac{k_0'}{k_0} e^{-\frac{E'-E}{RT}} \prod_{i=1}^s C_i^{r_i - \beta_i} = 0 \quad (10)$$

前述のパラメーター新変数 x を用いて書き直すと、上式より最適状態での温度と濃度の関係は

$$\text{最適温度操作条件} \quad T_m = \frac{a}{b+c+x_m} \quad (11)$$

となり T_m vs. x_m は直角双曲線の関係で表わされる。この曲線を今後最適温度操作曲線と呼ぶことにする。この場合、 $T > 0$ の条件より最適状態での濃度 x_m は $x_m > -(b+c)$ の領域しか許されない。なお $x < -(b+c)$ の領域では温度無限大が最適温度になる。

最適温度操作条件での反応速度は Eq.(7), (9), (11) から

$$\hat{r}_x = k_0 g(x_m) (1 - e^{-b}) \exp\left(-\frac{b+c+x_m}{e^b - 1}\right) \quad (12)$$

となる。ここで $x_m > -(b+c)$ である。つぎに平衡条件

Fig. 2 Graphical representation of the optimal design for a tubular reactor with a given upper bounded temperature

は、 $r=0$ であるから Eq.(2) より

$$\text{平衡条件} \quad T_0 = \frac{a}{c+x_0} \quad (13)$$

となり、 T_0 vs. x_0 も直角双曲線で表わされ、これを平衡曲線と呼ぶことにする。Eq.(11), (13) からアレウス型で表わされる一般的な単純反応では T vs. x 座標において最適温度操作曲線は平衡曲線を x 軸方向に $b=\ln E'/E$ だけ左に移動した曲線と一致することがわかる。

3. 最適管長が解析的に求まる場合 ならびに等温操作との比較

$t=z/u$ とおくと押し出し流れの管型反応操作は Eq.(2) あるいは Eq.(7) で表示できる。それで今後は t を管長を表わす変数とも考えることにする。Eq.(7) から

$$\theta(x_f) = \int_{x_0}^{x_f} \frac{dx}{k_0 g(x) f(x, T)} \quad (14)$$

となる。ここで $\theta(x_f)$ は出口濃度 x_f を得るに要する管長を線速度で割った値である。

3.1 正逆1次反応 $A_2-A_1=0$ の場合 ($E'/E=2$)

Table 1 と Eq.(7) から反応速度は

$$r_x = k_0(1+e^{-x}) \left(1 - \frac{e^x}{K(T)}\right) \exp\left(-\frac{1}{e^b-1} \cdot \frac{a}{T}\right) \quad (15)$$

となり、最適温度操作条件での反応速度は、Eq.(12) から

$$\hat{r}_x = k_0(1-e^{-b})(1+e^{-x_m}) \exp\left(-\frac{b+c+x_m}{e^b-1}\right) \quad (16)$$

となる。これは一般に求積は不可能であるが $e^b=E'/E=2$ の場合は積分できる。積分の下限は前述のごとき x_m の実際的な最適範囲から $x_0=-(b+c)$ とする。Eq.

(14), (16) より

$$(k_0/4e^c) \cdot \hat{\theta}(x_f) = e^{x_f} - \ln(1+e^{x_f}) - e^{x_0} + \ln(1+e^{x_0}) \quad (17)_1$$

$x_0=-(b+c)$ は普通 -4 より以下の値であるから*

$$e^{x_0} - \ln(1+e^{x_0}) \approx 0$$

とおけて

$$(k_0/4e^c) \cdot \hat{\theta}(x_f) \approx e^{x_f} - \ln(1+e^{x_f}) = \eta_f / (1-\eta_f) + \ln(1-\eta_f) \quad (17)_2$$

となる。

さて実際の見地から温度に上限のある場合が多いが、最適温度がこれをこえる場合には上限の温度で等温操作を行なうのが最適条件であるからつぎに等温操作の場合を考察しよう。この場合は、Eq.(15) を用いて、 $x_0=-\infty$ とすると Eq.(14) の結果は、

$$k_0\theta(x_f) = \frac{K}{K+1} \exp\left(\frac{1}{e^b-1} \cdot \frac{a}{T}\right) \ln\left|\frac{1+e^{x_f}}{1-e^{x_f}/K}\right| \quad (18)$$

$T=a/(b+c+x_f)$ つまり与えられた x_f に対して最適温度操作曲線の交点における温度**をとるとすると

$$k_0\theta(x_f) = \frac{1}{1+e^{-(b+c+x_f)}} \exp\left(\frac{b+c+x_f}{e^b-1}\right) \ln\left(\frac{1+e^{x_f}}{1-e^{-b}}\right) \quad (19)$$

となる。

3.2 正逆2次反応 $A_3+A_1-A_1-A_2=0$ の場合

Table 1 の Case (2) と Eq.(7) から

$$r_x = 2k_0C_{A_0}'e^{-x/2} \left(1 - \frac{e^x}{K(T)}\right) \exp\left(-\frac{1}{e^b-1} \cdot \frac{a}{T}\right) \quad (20)$$

となり最適条件下では

$$\hat{r}_x = 2k_0C_{A_0}'(1-e^{-b}) \exp\left(-\frac{b+c+x_m}{e^b-1} - \frac{x_m}{2}\right) \quad (21)$$

となる。 $(x_0=-(b+c), x_f)$ の領域で積分して、 $\exp\{(e^b+1)x_0/2(e^b-1)\} \approx 0$ と見なすと

$$k_0C_{A_0}'\hat{\theta}(x_f) = \frac{e^b}{1+e^b} \exp\left(\frac{b+c}{e^b-1} + \frac{e^b+1}{2(e^b-1)} \cdot x_f\right) \quad (22)$$

となる。これから $\ln\theta(x_f)$ vs. x_f は勾配 $\delta=(e^b+1)/2(e^b-1)$ の直線関係になることがわかる。

つぎに等温反応操作の場合は、Eq.(20) を $(-\infty, x_f)$ の領域で積分して、 $T=a/(b+c+x_f)$ を代入すると

$$2k_0C_{A_0}'\theta(x_f) = \exp\left(\frac{b+c}{e^b-1} + \frac{b}{2}\right) + \frac{e^b+1}{2(e^b-1)} \cdot x_f \ln\left|\frac{e^{b/2}+1}{e^{b/2}-1}\right| \quad (23)$$

となる。この場合も最適条件下での Eq.(22) と同様に

* 反応熱、活性化エネルギーの実測値の例や頻度因子の計算値については、セミュノフ著化学反応論(岩波)上巻 p.5~7 や Walas 著化学技術者のための反応工学(丸善) p.16, 24 を参照。

** x_f に対して等温反応操作の最適温度は、この温度よりも少し上にある。

$\ln \theta(x_f)$ vs. x_f も勾配 δ の直線になることがわかる。

以上の関係を用いて、温度に上限がある場合の最適管長を図から求めることができる。この一例を Fig. 2 に示す。たとえば上限温度が T^* ならば Fig. 2 に示したように T^* から x 軸に平行線を引いて最適温度操作曲線との交点 A から垂線をおろして、最適温度条件、等温操作条件での曲線 $\ln \theta$ vs. x のそれぞれとの交点を B, C とするならば任意の出口濃度 x_f^D に必要な最適管長は

$$\theta = \hat{\theta}_D - \hat{\theta}_C + \theta_B \quad (24)$$

となる。何故ならば上限温度が T^* であるから A 点までは温度 T^* の等温操作が最適条件であり、それ以後は、最適温度操作曲線上の温度操作が最適となる。だから濃度 x^A までに必要な管長は θ_B (等温操作) であり x^A から x_f^D までに必要な管長は $\hat{\theta}_D - \hat{\theta}_C$ (最適温度操作) となるから、全管長は Eq.(24) になる。

4. パラメーター群が偏差を持つ場合の考察

4.1 最適温度操作条件下でのパラメーター群の最適管長への影響

パラメーター群 a, b, c が何らかの方法によって、ある値に見積もられることにより、反応速度式と最適温度操作曲線が定まり、最適管長を求めることができる。この場合にパラメーター群の異なった値に対して最適管長がどの程度変化するかを見積もることが、この節での考察である。この影響を求めるために、これまでに展開してきた新濃度変数 x に基づく速度式を用いる。

各パラメーターに対して Eq.(14) の θ の偏導関数をとって、最適温度操作条件 $T_m = a/(b+c+x_m)$ を代入すると、結果はつぎのようになる。

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial a} = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial b} = -\frac{e^b}{(e^b-1)^2} \int_{x_0}^{x_f} \frac{b+c+p}{\hat{r}_p} dp + \frac{1}{\hat{r}_{x_0}} \quad (26)$$

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial c} = \frac{\hat{\theta}}{e^b-1} + \frac{1}{\hat{r}_{x_0}} \quad (27)$$

ここで $\hat{r}_p$ は $\hat{r}_x$ の表現式の中で変数 x を p でおきかえた式であり $\hat{r}_{x_0}$ は $x=x_0$ を代入した式である。Eq.(25) は最適条件下での反応速度 Eq.(16) がパラメーター a を含まないことから明らかである。このことは、反応速度に制限のない場合、最適管長が $a = -\Delta H/R$ つまり反応熱に無関係に定まることを示している。

$$\frac{e^b-1}{\hat{\theta} \hat{r}_{x_0}} \ll 1$$

の条件のもとでは Eq.(27) は

$$\frac{\partial \ln \hat{\theta}}{\partial c} = 1/(e^b-1) \quad (28)$$

となり、 $\ln \hat{\theta}$ vs. c は勾配 $1/(e^b-1)$ の直線関係になる。Eq.(26), (27) から容易にわかるように

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial b} < 0, \quad \frac{\partial \hat{\theta}}{\partial c} > 0 \quad (29)$$

である。つまり E'/E が増すほど $\hat{\theta}$ は減少し、 k_0'/k_0 が

Fig. 3 Graphical representation of the optimal length for a tubular reactor with parameters of $\hat{b}$, $\tilde{c}$ and variable x^*

増加するほど $\hat{\theta}$ も大きくなる。これは、両方とも逆方向の反応速度の大きさが増すほど大きな $\hat{\theta}$ が必要になることと同じことである。

以上の関係特に Eq.(28) を用いてパラメーターの任意の値での $\hat{\theta}(x_f)$ を簡単に求める方法を明らかにしよう。Fig. 3 (A) は $\ln \hat{\theta}$ vs. b の関係にある特定値 $c=c^*$, $x_f=x^*$ として図示したもので、Fig. 3 (A) から求めたい値 x^* , $\hat{b}$ の $\hat{\theta}^*$ を求め、Fig. 3 (B) に示すように $(c^*, \ln \hat{\theta}^*)$ を通り勾配 $1/(e^b-1)$ の直線を引き、求めたい $\tilde{c}$ での縦座標 $\tilde{\theta}$ が求める管長となる。つまり $\hat{b}$, $\tilde{c}$ での最適管長は $x_f=x^*$ では $\hat{\theta}=\tilde{\theta}$ となる。Fig. 4 (A), (B) に正逆 1 次反応の場合について最適管長とパラメーターとの計算結果を示す。

Eq.(26) からわかるように $\partial \ln \hat{\theta} / \partial b$ は x_f を含んでおり、 x_f が大きいほど小さくなる。つまり b の増加に対して与えられた x_f が大きいほど $\hat{\theta}$ の減少する傾向が大きくなることを示している。同様にパラメーター c が大きくなるほど $\partial \ln \hat{\theta} / \partial b$ は小さくなり与えられた c が大きいほど b の増加に対する $\hat{\theta}$ の減少する傾向は大きくなる。これに対して $\partial \ln \hat{\theta} / \partial c$ は Eq.(28) から x_f に無関係であり b にのみ依存している。与えられた b が大きいほど c の増加に対して $\hat{\theta}$ の増加する傾向は小さくなる。(Fig. 3, 4 参照)

4.2 最適温度操作条件下での絶対偏差

一般に与えられた反応において、真値 $\hat{a}$, $\hat{b}$, $\hat{c}$ が存在しそれに対して反応速度式ならびに最適温度操作曲線が定まるはずである。ところが実際に得られたパラメーターが真値に対して偏差を含んだ値 a, b, c の場合、これから得られた最適温度操作曲線は真のものと異なる。もしこの偏差を含んだパラメーターによって求められた最適温度操作曲線に沿って運転操作した場合に真の場合に比べて、与えられた出口濃度を得るに必要な管長がどれだけ長くなるかということがここでいう絶対偏差の意味で

Fig. 4 Calculation of optimal length for a first order reversible reaction in a tubular reactor

ある。パラメーター偏差の指標として

$$a = \hat{a}(1+l), \quad b = \hat{b}(1+m), \quad c = \hat{c}(1+n) \quad (30)$$

で定義する l, m, n を用いる。すると偏差を含んだ最適温度操作曲線（以下では見掛けの最適曲線と呼ぶ）の式は

$$\frac{T}{\hat{a}} = \frac{1+l}{b+c+x} \quad (31)$$

となる。

さて 4・1 の場合と同様に $\theta(x_f)$ の各パラメーターに対する偏導関数を調べてみよう。この場合真値 $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ は定数とみなさなければならない。結果は、

$$\frac{\partial \theta}{\partial m} = \frac{\hat{b}}{(e^{\hat{b}}-1)(1+l)} \int_{x_0}^{x_f} \frac{1}{\hat{r}_p} \cdot \frac{1-e^{\hat{b}+p/K}}{1-e^{p/K}} \cdot dp - \frac{\hat{b}}{\hat{r}_{x_0}} \quad (32)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial n} = \frac{\hat{c}}{(e^{\hat{b}}-1)(1+l)} \int_{x_0}^{x_f} \frac{1}{\hat{r}_p} \cdot \frac{1-e^{\hat{b}+p/K}}{1-e^{p/K}} \cdot dp - \frac{\hat{c}}{\hat{r}_{x_0}} \quad (33)$$

となる。

Eq.(32), (33) から

$$\frac{\partial \theta}{\partial b} = \frac{1}{\hat{b}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial m} = \frac{1}{\hat{c}} \frac{\partial \theta}{\partial n} = \frac{\partial \theta}{\partial c} \quad (34)$$

となり、これはパラメーター b, c の偏差の管長 θ への影響が等しいことを示している。これから b, c をまとめて一つのパラメーターと見なすことができる。またこのことは T vs. x 座標において見掛けの最適曲線の $T \rightarrow \infty$ の漸近線 $x = -(b+c)$ は、真の最適曲線の漸近線 $x = -(\hat{b}+\hat{c})$ から $(\hat{b}m+\hat{c}n)$ だけ左に移動したのと同じすることからも容易にわかる。

特別な場合として $l=0$ の場合は $K(x) = \exp(b+\hat{c}n+x)$ となって Eq.(32) は条件 $\hat{b}/\theta \hat{r}_{x_0} \cong 0$ のもとで

$$\frac{\partial \ln \theta}{\partial m} = \frac{\hat{b}}{e^{\hat{b}}-1} \cdot \frac{1-e^{-(\hat{b}m+\hat{c}n)}}{1-e^{-(\hat{b}+\hat{c}n)}} \quad (35)$$

となる。Eq.(35) はパラメーター a に偏差がない場合、 b, c の偏差の影響は x_f に無関係になることを示している。

絶対偏差の指標として真の最適曲線上の操作に比べて見掛けの最適曲線上の操作を行なった場合の相対的な管長増加を示すものをとる。

$$\sigma(x_f) = \frac{\theta(x_f) - \hat{\theta}(x_f)}{\hat{\theta}(x_f)} \times 100 (\%) \quad (36)$$

と定義する。すべてのパラメーターが偏差を持たないときのみ $\sigma(x_f) \cong 0$ で $\sigma(x_f)$ の値が大きくなるほど真の最適条件からずれていることを表わす。

Eq.(35) で $n = (\hat{b}/\hat{c})m'$ において $(m+m')$ をあらためて m とすると

変数分離型で求積可能となり、 $l=0$ の場合の $\sigma(x_f)$ は x_f に無関係に

$$\sigma = \left[\frac{(e^{\hat{b}}-1) \exp\{\hat{b}m/(e^{\hat{b}}-1)\}}{e^{\hat{b}}-e^{-\hat{b}m}} - 1 \right] \times 100 \quad (37)$$

となる。正逆 1 次反応についての数値計算の結果を Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。Fig. 5 は l をパラメーターとして σ vs. m の関係を示した。 $l=0$ の場合は Eq.(37) を用いて求められる。Fig. 6 は l vs. m 座標上で $\sigma = \text{一定}$ の等高線を示す。図から明かなようにほとんど完全な直線をなしている。特に l, m に偏差があっても $\sigma \cong 0$ (点線で示す) になる領域が存在することがわかる。またこれから l の偏差の影響は m に比べて大きいことがわ

Fig. 5 σ vs. m for various parameter l
[first order reversible reaction $A_2-A_1=0$
 $b=1.0$, $c=6.0$, $x_f=0$]

かる。Fig. 7 は σ vs. x_f の関係を示している。これから $l \neq 0$ の場合、 x_f が大きいほど σ は増加することがわかる。以上の関係から明らかなように反応速度パラメーターの同定に際しては、パラメーターの一つ一つの影響だけを考慮するだけでは不十分であって、パラメーター群全体としての影響を考えなければならないことである。その場合、パラメーターの測定精度のようなものは各々異なっているとしてもよいこと、逆に言うと単に一つのパラメーターの精度がよくても偏差の指標 σ が大きくなりうることに起ること、そのためどのパラメーターを精度よく測定する必要があるかということが検討されねばならない。上述の結果はその一例を示したものである。

以上でパラメーター群が偏差を持つ場合の考察を終えるが、最後にここで取り扱った2通りの方法と反応装置の設計との関連を述べてみよう。最適反応装置を設計する場合、実験その他から得られたデータからパラメーター群の値を決めると、それらについて最適条件における必要な管長を見積もることができる。そしてパラメーター群の値として別な値を仮定すると、それについて再び最適管長が計算できる。このようにしてパラメーター群の最適管長への影響を調べたのが4.1の観点である。一方4.2の絶対偏差は、パラメーター群から得られた見掛けの最適曲線上で操作した場合、真の最適曲線上での操作に比べて必要な管長がどれだけ長くなるかということである。これは真値が一般に不明であるから求めることはできない。しかし考え方としてパラメーターに偏差がある場合に反応操作を行った時に真の最適値からどの程度ずれるかということは重要である。ここでは実際のデータから見掛け上最適な反応装置の設計を行なった場合、データの精度から設計変数にどれだけの余裕をもた

Fig. 6 l vs. m for various index σ
[first order reversible reaction $A_2-A_1=0$
 $b=1.0$, $c=6.0$, $x_f=0$]

Fig. 7 σ vs. x_f for various parameter l , m
[first order reversible reaction $A_2-A_1=0$
 $b=1.0$, $c=6.0$]

さなければならないかという目安を与えるであろう。

結 論

単純反応におけるアレニウス型の反応速度に対して、理想条件としての最適温度操作が出来るという仮定のもとに著者らによって導入されたパラメーター a , b , c および新濃度変数 x を用いて、偏差を一般的に取り扱った。新濃度変数に対応するあらたな反応速度式を導びくことによって、最適温度操作曲線と平衡曲線との関係が直角双曲線として相互に関連づけられて表現できた。またそれによって偏差を取り扱うのが容易となり、正逆2次反応の場合については解析的な取り扱いができた。そして偏差の指標 σ の等高線が l vs. m 線図上でほとんど完全な直線関係になることがわかった。

Nomenclature

A_j	= j -th chemical species	[—]	s	= number of chemical species present	
a, b, c	= parameter defined by Eq.(3)		t	= time or z/u =length of reactor/velocity	[hr]
C_j, C_A	= concentration of A_j	[kmol/m ³]	T	= absolute temperature	[°K]
C'_{A0}	= reactant concentration when product don't present	[kmol/m ³]	x	= new concentration defined by Eq.(4)	
E	= energy of activation of forward reaction	[kcal/kmol]	α_j	= stoichiometric coefficient of A_j	[—]
E'	= energy of activation of back reaction	[kcal/kmol]	β_j	= order of forward reaction with respect to A_j	[—]
$-ΔH$	= heat of reaction	[kcal/kmol]	γ_j	= order of back reaction with respect to A_j	[—]
k_0	= frequency factor of forward reaction		η	= conversion	[—]
k'_0	= frequency factor of back reaction		$\theta(x_f)$	= total length of reactor/velocity, required when final concentration is x_f	[hr]
K	= equilibrium constant		$\sigma(x_f)$	= deviation from optimality given by Eq.(36)	[%]
l, m, n	= parameter defined by Eq.(30)	[—]	Suffixes		
r	= rate of reaction	[kmol/m ³ ·hr]	e	= equilibrium condition	
r_x	= rate of reaction defined by new concentration variable		f	= leaving or final condition	
R	= gas constant	[kcal/kmol·°K]	m	= optimal condition	
			$\wedge$	= optimal condition or true value	

Literature cited

- 1) Aris, R.: Introduction to the analysis of chemical reactors
Prentice-Hall Inc.
- 2) Aris, R.: *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 32 (1966)
- 3) Aris, R., Ray, W.H.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **5**, 478 (1966)

寄 書

液 滴 生 成 時 の 有 効 表 面 積 に つ い て*

村 田 芳 治**・石 坂 弘 子**

東京農工大学工学部 化学工学科

従来から生成時における物質移動の研究では、生成中の液滴の形状が Fig. 1 のように刻々変化するにもかかわらずこれを球とみなし、その表面がすべて有効表面積であるとして取扱ってきた。

本研究では液滴が生成してから t 時間後すなわち年齢 t における液滴の有効表面積 A とそれと同じ体積を有する球の有効表面積 A_s との比 α を実験的に検討した。

* <The Effective Area of Drops During their Formation>
Received on April 2, 1968

** Yoshiharu Murata, Hiroko Ishizaka (Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei Tokyo)

† 液滴が分離した瞬間でもノズル上に分散液が残り、これが既に次の液滴を形成しているが、ここでは分離した瞬間を年齢 $t=0$ と定義した。

実験方法と実験結果

Table 1 に示す実験条件で生成時間を変えて液滴を生成させ、これを 16mm 高速度撮影機で撮影し、それを解折用映写機でスクリーン上に拡大して、長軸 l およびその 4 等分点における径 r_1, r_2, r_3, r_4 を求めた。つぎに液滴を回転体とみなし、その母線 $f(x)$ を Eq.(1) の 4 次式で近似すると、有効表面積は Eq.(2) で求められる。

$$f(x) = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 \quad (1)$$

$$A = 2\pi \int_0^l f(x) \sqrt{1 + f'(x)^2} \cdot dx \quad (2)$$

上記の 5 つの測定点から Eqs.(1), (2) を用い電算機によ

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

水平、垂直固液混相流動について（都田昌之、今野宏卓、齊藤正三郎、前田四郎、化学工学、33、67～73（1969））
42.5 mm 水平管および 30.2 mm 垂直管（アクリル）を用い、ガラス粒子（0.5～30 mm）を液流速 0.6～3.0 m/sec、粒子濃度 0～10%で送り、その圧損、流体速度分布を調べた。また垂直管について、単一粒子および混相流の粒子速度を測定した。水平管における付加圧損は、粒子と管壁の摩擦および粒子の浮遊エネルギーの和で示され、一方垂直管においては、粒子のホールドアップで表わされた。流体速度分布は粒子の物性、濃度、流速に影響される。単一粒子速度は流速が小なる時は流体の平均流速よりも小であるが、流速が大きくなるにつれてそれは逆転する。また同じような現象が混相流の粒子速度においても認められた。

食品冷凍への Neumann 問題の応用（小森友明、平井英二、化学工学、33、74～79（1969））
円柱状モデルの相変化を伴う熱伝導問題を解くことには一部の実験例をのぞいて非常にむずかしいといわれている。ここには円柱状食品の冷凍における凍結面移動問題の近似解と実験値を示したが、これらは非常によく一致するので円柱状食品の温度分布、凍結速度を知るにあたってこの近似解は十分適用できるものと思われる。

簡単な形状をした非平面戸葉による定圧戸過についての研究（吉岡直哉・上田光三郎・平尾禎三、化学工学、33、80～85（1969））
円筒、球、回転楕円体などの非平面形状の戸葉による定圧戸過方程式を非圧縮性ケークの仮定のもとに直交曲線座標系を用いて求め、これを戸葉内容積をケークが充満するまでの時間 θ_M 、それまでの戸液量 Q_M および無次元化戸材抵抗 β を用いると戸液量 Q と戸過時間 θ の関係は $\theta/\theta_M = f(Q/Q_M, \beta)$ の形の式にまとめられた。 CaCO_3 スラリーによる実験結果はこの理論とかなりよく一致した。

パラメーター偏差の最適温度操作におよぼす影響について（高松武一郎・橋本伊織・吉田総夫、化学工学、33、86～92（1969））
単純反応についてアレニウス型の反応速度を用いて最適温度操作におよぼすパラメーター偏差の影響について考察した。 $-JH, R, E, k$ のような通常のパラメーターのある関数である新しいパラメーター a, b, c 及び新しく定義された濃度変数 x を用いることによって最適温度操作曲線と平衡曲線とが T vs. x 座標上で直角双曲線として一般的に表現され、偏差を取り扱うのが容易となった。なお偏差の最適管長への影響を2つの見地から考察し正逆1次反応の場合について最適操作からの偏差の管長への影響を図示した。

<寄 書>

液滴生成時の有効表面積について（村田芳治、石坂弘子、化学工学、33、92～94（1969））
液滴生成時の形状変化を高速度撮影で解析し、年令時間 t における液滴の有効表面積 A とそれと同じ体積を有する球の有効表面積 A_s の関係を検討して、次の関係式を得た。

$$a = \frac{A}{A_s} = (1.01 + 0.2 d_N) \left(\frac{t}{t_f} \right)^{-0.05}$$