複雑な反応系の速度パラメータ推定

伊 沢 広 純・井 上 博 愛

東京大学工学部 化学工学科

緒 言

反応速度式の解析にあたって、従来幾つかの反応機構を想定して速度式を導き、どれが最もよく実験結果を満足するか比較検討して、妥当な反応機構を推定する方法がとられてきた^{1,2)}。工業的な有機化学反応では、原料物質の転化率も大きく、多種の生成物を生ずる場合が少なくない。このような場合に、実験データから最も妥当な複合反応系の反応のネットワーク(反応径路)を決定し、さらに各反応の速度式を得ることは、実際上ほとんど不可能に近い。通常一組あるいは2~3の組の反応径路を仮定して、実験データから各反応の速度式が決定される。

このような取り扱いでも、速度式が線型でない場合、必ずしも正確な統計的取り扱いが行われているとはいえない。

本報では、一般的な複合反応が進行している系の解析によって、その反応径路および反応速度式、反応次数を統計的に推定する方法を明らかにできたので、その手順および実際の複合反応の実験データの解析例とを報告する。対象とする系は、一つの化学種が反応によって複数個の生成物を並発的に生じ、それらの生成物がさらに逐次並発的に反応する反応のネットワークから成る。

1. 化学量論式と複合反応速度の推定

m 個の反応が進行し、原系および生成系を含めて、 n 個の化学種が関与する系は次式で表される。

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ij} I_i = 0 \quad (j=1, 2, \dots, m) \quad (1)$$

α_{ij} は j 番目の反応における I_i 成分の化学量論係数である。 α_{ij} を要素とする行列 α の階数を q とすれば、Eq. (1) のうちで、1次独立な式が q 個であることを示す。これを1から q までとすると、当然他の反応式は、これらの独立な式の1次従属として表現される。

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ij'} I_i = \sum_{j=1}^q a_{jj'} \left(\sum_{i=1}^n \alpha_{ij} I_i \right) \quad (j'=q+1, q+2, \dots, m) \quad (2)$$

q 個の化学種に関する各反応の速度の総和が実験から得られれば、 q 個の独立な反応の速度を求めることができる。 α のうち、 $q \times q$ の独立な要素からなる行列を α_{qq} で表し、 q 個の化学種に関する各反応の速度の総和を要素とする縦ベクトルを Q_q 、 q 個の独立な反応の速度を要素とする縦ベクトルを r_q^0 とすれば、

$$r_q^0 = \alpha_{qq}^{-1} Q_q \quad (3)$$

したがって、逆マトリックス α_{qq}^{-1} を求めれば、速度ベクトル r_q^0 の得られることはよく知られているが、 $m > q$ の場合は十分に検討されているとはいえない。

$m > q$ の場合は、実際の複合反応は m 個の反応から成っているので、各反応の速度は Eq. (2) を考慮して、次式で与えられる。

$$r_j^0 = r_j + a'_{j,q+1} r_{q+1} + a'_{j,q+2} r_{q+2} + \dots + a'_{j,m} r_m \quad (j=1, 2, \dots, q) \quad (4)$$

したがって、得られた r_q^0 から各反応の速度を分離するために、Eq. (4) のほかに $(m-q)$ 個の式を必要とする。すなわち $(m-q)$ 個の反応の速度を個別に実験で求めるか、あらかじめ仮定する必要がある。このようにして得られた r_j を対応する温度と各成分の濃度、流速などの関数形で表せば、各反応の速度式が得られることになる。

しかしながら、実用上種々の問題点を含む。それらを列举すると、(1) m の大きい場合、 $(m-q)$ 個の反応速度を求めることは困難な場合の多いこと、(2) 最も実験値に近い反応速度の組が得られるまで、仮定した反応速度式のパラメータにつき試行錯誤を繰り返すことは、膨大な計算時間を必要とし、実際上不可能な場合も生ずること、(3) 仮定した反応で無視しうほど小さい速度を持つものが含まれると、Eqs. (3), (4) を解くことが困難となること、などである。これらの難点があるために、通常の解析においては、反応径路およびその速度式を仮定した上での取り扱いがほとんどである。ここでは、上述の取り扱いとは別の進め方で、反応径路および速度式を決定する手法を開発した。すなわち、複合反応系をまず生成物を一まとめにして取り扱う形で、総括の単純反応とみなし、反応速度式を求める。順次、生成物を取り出して、反応径路を複雑にし、反応径路とそれに含まれる各反応の速度式を求めていくものである。このようにすれば、各ステップでの $(m-q)$ は小さい値に保たれ、前述の難点はほとんど解決される。またこの取り扱いでは、途中のステップで解析をうち切っても、それまでの反応径路と各速度式は求められているので、工学的に意味のあるものが残る。

Freundlich 型反応速度式は Boudart らも指摘しているように、触媒反応において重要である^{2,3,5)}ばかりでなく、対数をとることにより、温度に関するパラメータを含めて線型化され、反応器の動特性、安定性、操作条件の決定など、実用面でも簡便かつ有用である。このよう

な重要性と取り扱いの容易さに着目して、この形の数式について解析を進めた。Freundlich 型反応速度式は、 i 成分の全データの平均濃度を $\bar{C}_i$ 、平均温度を $\bar{T}_0$ とし、

$$R_j = k_{0j} \exp\{-(E_{0j}/R_0)(1/T_0 - 1/\bar{T}_0)\} \prod_{i=1}^l (C_i/\bar{C}_i)^{x_{ij}} \quad (5)$$

で表されるから、対数をとれば、パラメータにつき線型化される。各測定値をそれぞれの平均値で割った値を対象とするのは、測定値の重みを等しくするためと、さらに温度の場合、iteration の途中での振動を小さくするのに有利なためである。ここで l は速度式に考慮されるべき化学種の総数である。

$$R_j' = \ln R_j = \ln k_{0j} + \sum_{i=1}^l x_{ij} \ln(C_i/\bar{C}_i) - (E_{0j}/R_0)(1/T_0 - 1/\bar{T}_0) \quad (6)$$

実験データから得られる反応速度 $r_j = dC_{ij}/d\tau$ の対数を

$$r_j' = \ln r_j \quad (7)$$

とすれば、残差 2 乗和

$$\phi_j' = \sum_{h=1}^s (R_{jh}' - r_{jh}')^2 \quad (s: \text{データの数}) \quad (8)$$

を目的関数として、これに最小 2 乗法を適用すれば、Eq. (8) の極値を得る条件から k_{0j} 、 E_{0j} 、 x_{ij} を求めることができる。

得られた数値の信頼限界を知る必要がある。対数変換されたデータ群が正規分布するとみなせるかどうか議論もある⁶⁾が、ここでは、正規分布に基づく Student 分布を用いた。推定値を一般的に b_{ij} で表すと、信頼限界は

$$b_{ij} - t_{1-\alpha'/2} S_y \sqrt{c_{ii}} \leq \beta_{ij} < b_{ij} + t_{1-\alpha'/2} S_y \sqrt{c_{ii}} \quad (9)$$

ここで、 α' は危険率で、 S_y は Student 分布関数 t の自由度 ν と次式で関連する。

$$\nu = s - l - 2 \quad (10)$$

$$S_y = \sqrt{\phi_j'/\nu} \quad (11)$$

また、 c_{ii} は次の c マトリックスの対角要素である。

$$c = (X^T X)^{-1} \quad (12)$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 \ln(C_{11}/\bar{C}_1) \cdots \ln(C_{1l}/\bar{C}_l) \{1/R_0(1/T_{01} - 1/\bar{T}_{01})\} \\ 1 \ln(C_{21}/\bar{C}_1) \cdots \ln(C_{2l}/\bar{C}_l) \{1/R_0(1/T_{02} - 1/\bar{T}_{02})\} \\ \vdots \\ 1 \ln(C_{s1}/\bar{C}_1) \cdots \ln(C_{sl}/\bar{C}_l) \{1/R_0(1/T_{0s} - 1/\bar{T}_{0s})\} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Eq. (9) で β_{ij} の両辺が正と負の値なら、そのパラメータの推定値を零としてもよいであろう。

2. 速度パラメータを推定する一般的方法

最小 2 乗法と Eq. (9) を用いた複合反応系に対する速度パラメータの推定方法をステップごとに以下に挙げる。ここでは、原料 1 より種々の中間生成物を経て、

最終生成物 2 が生成する系を対象としよう。

(1) 実験データから、各成分の反応速度（以後、総括反応速度と呼ぶ） P_i を求める。実験データが積分反応器から得られたものなら、数値微分などの方法で得られる。

(2) 原料 1 と最終生成物 2 の総括反応速度式 R_1 、 R_2 のパラメータをまず推定する。この系は容易にわかるように、 $(m-q)$ の問題は消え、一義的に実験値より速度が得られる。

$$r_i = |P_i| \quad (i=1, 2) \quad (14)$$

として、対数を取り、最小 2 乗法を使えば各パラメータの推定値を得ることができる。これらのベクトル r_i 、 P_i は r_q^0 、 Q_q とは異なり、実験データから得られた r_i 、 P_i のすべてを要素とするベクトルである。中間生成物はまとめて Q とすれば、その総括反応速度は、

$$P_q = \sum_{i=3}^l P_i \quad (15)$$

で、

$$r_q = r_1 - r_2 \quad (16)$$

の対数に同様に最小 2 乗法を適用して、速度式 R_q を求めることができる。ここで

$$\phi = \sum_j \sum_{h=1}^s (R_{jh} - r_{jh})^2 \quad (j=1, 2, Q) \quad (17)$$

を計算し、 $\phi_1 = \phi$ とする。

(3) 関与する成分は上と同一とし、原料から最終生成物に直接至る反応の速度式を推定する（以後 R_{AB} で A から B に至る反応の速度式あるいは速度を表すことにする）。この場合、 $m=3$ 、 $q=2$ だから $m-q=1$ 個の

$$r_{1q}' = \ln(-P_1 - R_{12}) \quad (18)$$

$$r_{q2}' = \ln(P_2 - R_{12}) \quad (19)$$

に最小 2 乗法を適用して R_{1q} 、 R_{q2} を求めることができ、Eq. (17) より ϕ を計算できる。この ϕ を ϕ_2 とする。Simplex 法、Newton-Raphson 法、Marquart 法などの非線型最小 2 乗法を適用して、 R_{12} のパラメータについて iteration を行い、 ϕ_2 の最小値を得れば、全反応の速度パラメータが決められる。Eq. (6) の信頼限界は、Eq. (9) と同様の意味で、次式で与えられる。

$$R_{jh}' - t_{1-\alpha'/2} S_{y_j}^* \leq \lambda_{jh} < R_{jh}' + t_{1-\alpha'/2} S_{y_j}^* \quad (20)$$

$$S_{y_j}^* = S_y \sqrt{X_j^T c X_j} \quad (21)$$

したがって、実験誤差、または P_{jh} の標準偏差を ε_j とすれば、

$$\exp(R_{jh}' + t_{1-\alpha'/2} S_{y_j}^*) < \varepsilon_j \quad (22)$$

または、

$$\phi_{2\min} \geq \phi_1 \quad (23)$$

なら、反応 R_j は複合反応系内で無視してもよいとみなせる。

(4) 次に反応物に最も近い中間生成物（原料からの

反応の自由エネルギー変化の最小であることがそれを知る目安となろう) 3 をとり出し、この成分のまわりの反応の速度式のパラメータを推定する。他の中間生成物はまとめて Q' とする。ここで、 $m=6, q=3$ であるが、

たとえば、仮定する速度式を R_{13}, R_{32} とすれば、

$$r_{3Q'} = -P_3 + R_{13} - R_{32} \quad (24)$$

$$r_{1Q'} = -P_1 - R_{13} - R_{12} \quad (25)$$

$$r_{Q'2} = P_3 - R_{12} - R_{31} \quad (26)$$

の対数に最小 2 乗法を使って、 $R_{3Q'}, R_{1Q'}, R_{Q'2}$ を得る。 $j=1, 2, 3, Q'$ として Eq. (17) から計算される ϕ を ϕ_3 とすれば、 R_{13}, R_{32} のパラメータにつき $\phi_{3\min}$ (ϕ_3 の最小値) を得るまで非線型最小 2 乗法による iteration を行えば、最適の速度式が各反応につき推定される。このステップでも、Eqs. (22), (23) と同様な関係が成立する反応は除く。実際の複合反応系では、 $R_{32}, R_{3Q'}$ のすべてが有意である場合は比較的少ない。 $R_{32}, R_{3Q'}$ のどれか一つの反応を無視してステップ (3) と同様に他の二つの反応速度式 $R_{1Q'}, R_{Q'2}$ のパラメータを決め、それぞれの $\phi_{\min}$ を計算し、 $\phi_{\min}$ が最小の場合の反応系を採用することで済むことも少なくない。

(5) さらに成分 3 に次いで原料からの反応の自由エネルギー変化の小さい反応の生成物 4 を取り出し、この成分のまわりの反応の速度式のパラメータを推定する。成分 3, 4 以外の中間生成物をまとめて Q'' とする。ステップ (4) の後半と同様に無視しうる反応を探し、もしなければ、ステップ (4) の前半と同様の操作を行う。 $m=10, q=4$ だが、 R_{13}, R_{12}, R_{32} は求められているから

三つの反応に対応する速度式を仮定すればよい。以上のような操作を全成分を網羅するまで繰り返す。このようにして、複合反応系を妥当な幾

つかの単純な反応の組み合わせに分解し、その速度式を Freundlich 型で統計的に定めることができる。この方法では各ステップにおいて、反応のネットワーク中の各成分の周りの反応に関する ϕ を最小にするようにパラメータを推定しているため、得られた推定値は収束していると考えられる。

また、ステップ (5) における反応のネットワークを一度に解こうとすれば、 $m-q=6$ 個の速度式のパラメータにつき非線型最小 2 乗法を適用しなければならないが、この取り扱い方では仮定する速度式の数が少ないことがわかるであろう。

一般に、反応の速度式がすべて Freundlich 型であるとは限らず、反応の機構に応じて、いろいろな型の式が

存在しうる。この統計的処理によって得られた Freundlich 型の速度式が、直接反応機構に対応したものと速断できないことはもちろんで、反応次数が極端に複雑な場合も得られよう。この場合には後述する例で示すように、また、Golikeri の理論解析⁴⁾、Vrvaski らのオルトトルアルデヒドの酸化反応の速度解析⁹⁾で指摘しているように、他の反応速度式の温度依存性などが濃度項で表現されているとも考えられる。したがって、複雑な Freundlich 型速度式の得られている反応を、それぞれ単独に、他の速度式に基づく統計処理を行えば、より妥当な式を得ることもできるであろう。また、Freundlich 型の速度式に生成物の濃度項が含まれ、特にその次数が負の場合に、生成物濃度が零である反応器入口では、その式は発散するので用いることができず、原料濃度のみの関数である速度式を用いる必要がある。そのためにたとえば、生成物濃度が小さい反応初期では、生成物 k および j について

$$\frac{dC_k}{dC_j} = \frac{k_k \prod_{i=1}^l C_i^{x_{ik}}}{k_j \prod_{i=1}^l C_i^{x_{ij}}} \doteq \frac{C_k}{C_j} \quad (27)$$

が近似的に成立するので、これらの式を使い反応速度式中に含まれる生成物濃度を原料濃度で置き換えるか、または、3-(1) で初期反応速度が得られているので、それらを原料濃度だけの式で表し、初期の非常に短い時間だけ用いればよい。なお本方法は、反応のネットワーク中の各反応の方向および関与する化学種を仮定あるいは決定できない系には使えない。

3. 適用例

前報で行った著者らのパラキシレンの接触酸化反応の実験データ⁷⁾に上述の方法を適用した例を各ステップごとに示す。反応に関与する成分をパラキシレン (X), トルアルデヒド (T), テレフタルアルデヒド (D), 酸素 (O), 炭酸ガス (C), トルイル酸その他の成分 (E) とした。反応温度は充填層反応器の実測温度分布の平均値を用いた。温度変化、キシレンおよび酸素濃度の変化、空間速度の変化の影響を調べた 80 組の実験データを組み込んだ。全データの濃度と温度の平均値は次のようになった。

$$\bar{C}_X = 5.210 \times 10^{-8}, \bar{C}_T = 2.079 \times 10^{-8}, \bar{C}_D = 1.634 \times 10^{-8}, \bar{C}_O = 2.836 \times 10^{-7}, \bar{C}_E = 1.617 \times 10^{-8}, \bar{C}_C = 6.175 \times 10^{-6} \text{ mol/cc}, \bar{T}_0 = 400.7^\circ\text{C}.$$

(1) 熱力学的に可能な反応経路は図のようになる。

$m=10, q=4$ (キシレンからの併発反応の数), $l=5$ で一度に非線型最小 2 乗法で求めようとすれば $m-q=6$ 個の反応に対応する速度式の

パラメータにつき iteration を行わなければならない。

(2) 実験結果はすべて、転化率または収率と空間時

Table 1 Estimated parameters of the overall rate equations, R_X and R_C

Parameter	R_X		R_C	
	Estimated value	$t_{1-(1/2)\alpha} S_y \sqrt{c_{ii}}$	Estimated value	$t_{1-(1/2)\alpha} S_y \sqrt{c_{ii}}$
$k_0 \times 10^8$ [mol/cc·sec]	6.9687		67.4415	
$\ln(k_0)$	-16.4792	0.0247	-14.2094	0.0188
x_X [-]	0.9428	0.0274	0.0405	0.0208
x_T [-]	0.1036	0.1407	0.1918	0.1067
x_D [-]	0.2189	0.1271	0.2674	0.0964
x_C [-]	0.6063	0.1026	-0.1531	0.0779
x_E [-]	-0.9609	0.0886	0.3452	0.0572
x_O [-]	0.5270	0.1008	0.5538	0.0765
E_0 [kcal/mol]	24.534	3.128	9.574	2.374
ϕ^1	0.8818		0.5078	
Sum of squares of residuals $\phi = 3.641 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec) ²				

Table 2 Estimated parameters of the rate equations R_{XC} , R_{XQ} and R_{QC}

Parameter	R_{XC}	R_{XQ}	R_{QC}
	Estimated value	Estimated value	Estimated value
$k_0 \times 10^8$ [mol/cc·sec]	7.8210 (7.8080)	6.3604	63.2291
$\ln(k_0)$	-16.3639	-16.5706	-14.2739
x_X [-]	1.0005	0.9368	0.0040
x_T [-]	-0.0014	0.1502	0.6874
x_D [-]	-0.0014	0.2551	0.2891
x_C [-]	-0.0018	0.6457	0.0873
x_E [-]	-0.0005	-1.0566	-0.1119
x_O [-]	0.5010	0.5094	0.4938
E_0 [kcal/mol]	11.590 (11.558)	25.139	12.798
ϕ^1	0.0205	0.9158	0.0910
Sum of squares of residuals $\phi = 0.8178 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec) ²			

Table 3 Estimated parameters of the rate equation R_{XT} , R_{TC} , R_{XQ} , R_{QC} (R_{DC}) and R_{TQ}

Parameter	R_{XT}	R_{TC}	R_{XQ}	R_{QC} (R_{DC})	R_{TQ}
	Estimated value	Estimated value	Estimated value	Estimated value	Estimated value
$k_0 \times 10^8$ [mol/cc·sec]	5.1697 (5.4411)	33.5257 (35.9433)	5.8228	30.2498 (28.5596)	0.00681
$\ln(k_0)$	-16.7779	-14.9084	-16.6589	-15.0112	-23.4105
x_X [-]	0.9227 (0.9733)	0.0002	0.8125	0.0004	0.0003
x_T [-]	0.7636 (0.6992)	0.9995	-0.4570	-0.0012	1.0047
x_D [-]	0.0306 (-0.0007)	-0.0007	0.8709	1.0508	-0.0012
x_C [-]	0.5138 (0.6397)	0.0010	0.1680	-0.0012	-0.0014
x_E [-]	-1.0872 (-1.1186)	-0.0005	-0.5157	0.0005	-0.0007
x_O [-]	0.4764 (0.4937)	0.5003	0.4712	0.4995	0.5004
E_0 [kcal/mol]	17.662 (19.275)	7.295 (7.279)	20.255	11.981 (12.603)	7.543
ϕ^1	1.435		1.7195	0.6262	16.2216
Sum of squares of residuals $\phi = 0.7109 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec) ³					

間との関係で得られているので、各成分の総括の反応速度を求めるためには、これらの関係の微係数を計算しなければならない。この例では多項式による平滑化を実験値に施し、Whitaker ら^{6,10)} が用いたのと同様の数値微分法を使った。

(3) 原料成分 X と最終生成物 C だけを考慮して、X の減少速度および C の生成速度に Freundlich 型速度式を仮定して、それぞれのパラメータを最小 2 乗法で求めた。得られたパラメータの推定値と危険率 α' を 0.05 とした信頼限界を Table 1 に示す。X の反応速度式の反応次数のうちで、Eq. (9) から x_T が零とおけることがわかる。ここで、 $\phi_1 = 3.641 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec)²。

(4) 次に系を一段詳しくして、X→Q(C を除く全生成物)、Q→C および X→C の三つの反応に分ける。 R_{XC} に対応する速度式のパラメータにつき非線型最小 2 乗法(ここでは、Simplex 法)を適用して、それらの式のパラメータを決定した(この際 R_{XQ} , R_{QC} のパラメータについては線型最小 2 乗法が使える)。結果を Table 2 に示す。このステップで $\phi_2 = 0.818 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec)² だから、Eq. (23) が成り立たず、X から直接 C に至る

反応は有意とみなせる。また、 R_{XC} の濃度依存性をみると $\alpha' = 0.05$ の範囲内で、

$$R_{XC} = k_{0XC} \exp\{-E_{0XC}/R_0(1/T_0 - 1/T)\} \times (C_X/\bar{C}_X)(C_O/\bar{C}_O)^{0.5} \quad (28)$$

で表せることがわかる。Eq. (28) を使って、iteration をやり直して得た k_{0XC} , E_{0XC} の値を Table 2 の括弧内に示す。

(5) 次に Q 中より原料に最も近い生成物 T (原料からの反応でその自由エネルギー変化の最も小さい生成物)を分離して、そのまわりの反応 R_{XT} , R_{XQ} , R_{TQ} , R_{TC} , R_{QC} の速度式につき検討する。 R_{XT} と R_{TC} のパラメータにつき Simplex 法を使ってそれらすべての速度式を決定した。結果は Table 3 のようになる。ここで R_{TQ} が無視して、 R_{TC} は、

$$R_{TC} = k_{TC}(C_T/\bar{C}_T)(C_O/\bar{C}_O)^{0.5} \quad (29)$$

で表せることがわかる。T が反応して C のみを生成するとして Eq. (29) を用いたときの k_{0TC} , E_{0TC} の値を括弧内に示す。他の反応の速度パラメータもこの場合に相当する。 R_{QC} のパラメータの推定値をみると、その中に E が含まれていないので、E から C に至る反応が無

Table 4 Estimated parameters of the rate equations R_{XD} , R_{XE} and R_{EC}

Parameter	R_{XD} Estimated value	R_{XE} Estimated value	R_{EC} Estimated value
$k_0 \times 10^8$ [mol/cc·sec]	4.5825 (4.5126)	1.5715 (1.6222)	0.000108
$\ln(k_0)$	-16.8984	-17.9687	-25.2507
x_X [-]	0.7869 (0.7820)	0.9666	0.1158
x_T [-]	-0.2059 (-0.2025)	-0.0054	0.9040
x_D [-]	1.1213 (1.1129)	-0.0093	-0.6055
x_C [-]	0.3748 (0.3620)	-0.0038	-0.0017
x_E [-]	-0.9956 (-0.9866)	0.0082	0.1988
x_O [-]	0.4985 (0.4945)	0.4945	-0.1778
E_0 [kcal/mol]	20.304 (20.022)	20.563 (20.563)	19.512
ϕ^1	1.7132 (1.6527)	0.4081	107.145
Sum of squares of residuals $\phi = 0.6506 \times 10^{-14}$ (mol/cc·sec) ²			

視でき、 R_{DC} が、

$$R_{DC} = k_{DC}(C_D/\bar{C}_D)(C_O/\bar{C}_O)^{0.5} \quad (30)$$

で表現されることが予想される。

(6) ステップ (5) と同様に T に次いで原料からの反応の自由エネルギー変化の小さい生成物 D のまわりの反応につき検討すると、 R_{DE} と R_{EC} が無視でき、 R_{DC} は Table 3 の $R_{Q'C}$ と同一で、Eq. (30) で表せ、 R_{XE} が

$$R_{XE} = k_{XE}(C_X/\bar{C}_X)(C_O/\bar{C}_O)^{0.5} \quad (31)$$

で表現されることがわかる、結果を Table 4 に示す。以

上の取り扱いによって、この複合反応系に含まれている反応は左図のようになり、それぞれの速度式が求められた (R_{XC} (Table 2), R_{XT} , R_{TC} , R_{DC} (Table 3), R_{XD} , R_{XE} (Table 4))。これらの速度式は大部分非常に整った形を持っており、前報における複合反応系の速度解析と比較してみると、 R_{XT} , R_{XD} を除く他の反応は、速度式の形もその係数もよく一致していることがわかる⁷⁾。 R_{XT} と R_{XD} のみ Freundlich 型速度式の係数は複雑であり、他の速度式の方がより適切な形を与えることが予想される。前報で用いた van Krevelene 型の速度式を Freundlich 型に変換するとそのパラメータは Tables 3 と 4 の括弧で示される値となり、本報で示した反応次数とよく一致していることがわかる。このことは本報における反応速度式の求め方の妥当性を示すとともに、得られた Freundlich 型速度式からより適切な速度式の形を選ぶことが明らかにされた。

結 言

多種の化学種が関与する複雑な反応系で、実用上重要である Freundlich 型反応速度を用いて、反応経路および反応次数をあらかじめ仮定することなく、統計的処理

のみによって膨大な非線型最小 2 乗法による計算を行わずに比較的簡単に求められることを示した。この取り扱いの中で、反応速度式の中における無視しうるパラメータを統計的に除くことができるばかりでなく、複合反応系の中で、どの反応が除けるかも知ることが可能である。さらに、得られた Freundlich 型反応速度式の複雑さから、他の形の速度式に変換して、より適切な反応速度式を求めうる可能性も明らかにされた。

Nomenclature

- a = coefficient of linear combination in Eq. (2) [-]
- a' = coefficient of linear combination in Eq. (4) [-]
- b = estimated parameter
- C = concentration [mol/cc]
- $\bar{C}$ = average concentration [mol/cc]
- c = matrix defined by Eq. (12)
- c_{ii} = diagonal elements of C
- E_0 = activation energy [cal/mol]
- I = chemical species
- k = reaction rate constant [mol/cc·sec]
- k_0 = frequency factor [mol/cc·sec]
- l = number of chemical species taken part in a Freundlich type equation [-]
- m = number of chemical reaction [-]
- n = number of chemical species contained in a reaction system [-]
- P_i = observed overall reaction rate for i -th chemical species [mol/cc·sec]
- P = vector made from P 's [mol/cc·sec]
- Q = vector made from overall reaction rates of various chemical species at certain time [mol/cc·sec]
- q = rank of a [-]
- R_j = calculated reaction rate or rate equation for j -th reaction path [mol/cc·sec]
- R = vector made from R 's [mol/cc·sec]
- R_0 = gas constant [cal/mol·°K]
- r = observed reaction rate for a particular reaction path [mol/cc·sec]
- r^0 = observed reaction rate for independent reaction paths [mol/cc·sec]
- r^0 = vector made from r^0 's [mol/cc·sec]
- s = number of groups of data [-]
- S_y = sample standard deviation defined by the Eq. (11)
- S_y^* = standard deviation defined by the Eq. (21)
- T_0 = reaction temperature [°K]
- $\bar{T}_0$ = average reaction temperature [°K]
- t = Student- t distribution function [-]
- X = matrix defined by Eq. (13)
- x = reaction order with respect to a chemical species [-]

α	= stoichiometric factor	[—]
α'	= significance level	[—]
$\mathbf{a}$	= matrix made from α 's	[—]
β	= parameter	
ϵ	= standard deviation of P	[mol/cc·sec]
λ	= logarithms of reaction rate by an empirical model	
ϕ	= sum of squares of residuals	
ν	= degree of freedom	[—]
τ	= time	[—]
<Superscripts>		
l	= logarithms	
$'$	= logarithms of r or R	
T	= transpose of a matrix	
<Subscripts>		
C	= carbon dioxide	
D	= terephthalaldehyde	
E	= toluic acid and etc.	
h	= h -th data	
i	= i -th component	
j	= j -th reaction	

O	= oxygen
Q, Q', Q''	= a group of intermediates
T	= p -tolualdehyde
x	= p -xylene

Literature cited

- 1) Aika, K. and A. Ozaki: *J. Catalysis*, **13**, 232 (1969)
- 2) Boudart, M.: *AIChE J.*, **2**, 62 (1956)
- 3) Boudart, M.: *AIChE J.*, **18**, 465 (1972)
- 4) Golikeri, S.V. and D. Luss: *AIChE J.*, **18**, 277 (1972)
- 5) Haulsey, Jr. G.D.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 2038 (1963)
- 6) Himmelblau, D.M.: "Process Analysis by Statistical Methods", John Wiley & Sons, Inc. (1970)
- 7) Izawa, H. and H. Inoue: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 230 (1974)
- 8) Juusola, J. A., R.F. Man and J. Downie: *J. Catalysis*, **17**, 106 (1970)
- 9) Vrvaski, T. and W.K. Mathews: *J. Catalysis*, **5**, 125 (1966)
- 10) Whitaker, S. and R.L. Pigford: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 185 (1960)

(1974年4月25日受理)

Parameter Estimation in a Complex Reaction System

Hirozumi Izawa and Hakuai Inoue

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo

For the estimation of kinetic parameters of a complex reaction system from experimental data, a non-linear least square method has been applied so far to treat all of the data. However, the procedure sometimes brings about numerous troubles, and needs a long computation time with fruitless iteration.

In this paper, the authors present a new statistical treatment to elucidate the reaction scheme and to evaluate their kinetic parameters.

In this treatment the overall rates of conversion of a key reactant and of the production of an appropriate final product are first analyzed statistically and their lumped rate equations and kinetic parameters are determined.

Next, a more detailed reaction scheme is assumed; the reaction paths between the reactant, the final products, and the remains (all the other products treated as one group), and the rate equations and kinetic parameters of the individual reaction paths are estimated. Then an intermediate product is separated from the remains and a more refined reaction scheme is established.

These procedures are repeated until all of the detailed reaction scheme of the system and the kinetic parameters are definitely fixed.

In this treatment, all the reaction rates are assumed to be of the Freundlich type for convenience in statistical procedure.

This statistical treatment is less time-consuming than the former method, and is more advantageous in discovering and removing the insignificant reaction paths and negligible dependences on components in rate equations.

The detailed steps and techniques are discussed and an application to the experimental data of p -xylene oxidation is described as an example.