二変数非線形連立方程式の一解法[†]

山田幾穂・洪原憲*・森 秀樹
中尾智津・劉芳芝

名古屋工業大学工学部 応用化学科^{††}

強い非線形性を持つ連立方程式

$$\begin{cases} f(x, y) = 0 & (1) \\ g(x, y) = 0 & (2) \end{cases}$$

を解くにあたり、i) x または y の何れか一つの初期値を用い、Eqs.(1), (2) をそれぞれ 1 変数方程式として交互に解く逐次代入法、ii) x または y の二つの初期値を用いる 2 変数 Regula-falsi 法、iii) x, y のそれぞれ 1 個、計 2 つの初期値と解析的微分形を用いる Newton-Raphson 法、など、それぞれ一長一短の特徴を持つ数値解法^{1,2)}が知られてきた。ここでは i) と同様ただ 1 個の初期値から出発し、解析的微分形を用いることのない簡明なアルゴリズムを持つ解法を示し、数値例によってその有用性を考察する。

解 法

ここに提出する解法の要点は、収束の段階で逐次修正される Eqs.(1), (2) の部分的直線の交点の集積点に解が存在するというものである。

初期手順

Fig. 1 に示すように、 x の初期値 $\hat{x}$ を Eqs.(1), (2) に与え、それぞれについて y を計算し、 $\hat{y}_f, \hat{y}_g$ とする。そして、 $\hat{x}$ を次式で求める。

$$\hat{x} = \hat{x} + (\hat{y}_f - \hat{y}_g) \quad (3)$$

$\hat{x}$ を再び Eqs.(1), (2) に与え、同時に $\hat{y}_f, \hat{y}_g$ を求める。そして、 x の近似解 $\hat{x}$ が AC, BD の交点に存在するものとし、これを次式で算出する。

$$\hat{x} = \frac{(\Delta \hat{y}_f - \Delta \hat{y}_g) \hat{x} - (\hat{y}_f - \hat{y}_g)(\hat{x} - \hat{x})}{\Delta \hat{y}_f - \Delta \hat{y}_g} \quad (4)$$

$$\text{ただし、} \Delta \hat{y}_p = \hat{y}_p^{n+1} - \hat{y}_p^n \quad (p=f, g)$$

一般ルーチン

$\hat{x}$ を $\hat{x}$ とおきかえ、従来の Wegstein 法と同様これを繰り返すことにより解を得ること (2 変数 Wegstein 法 I) は、勿論可能であるが、 $\hat{x}$ から $\hat{x}$ の計算を時間短縮の目的で省略し、 $\hat{x}$ ($\nu \geq 3$) の計算を次式

$$\hat{x} = \frac{(\Delta \hat{y}_f^{\nu-2} - \Delta \hat{y}_g^{\nu-2}) \hat{x}^{\nu-2} - (\hat{y}_f^{\nu-2} - \hat{y}_g^{\nu-2})(\hat{x}^{\nu-1} - \hat{x}^{\nu-2})}{\Delta \hat{y}_f^{\nu-2} - \Delta \hat{y}_g^{\nu-2}} \quad (\nu \geq 3) \quad (5)$$

で算出し、次式に示す収束判定条件

$$|\hat{x}^{\nu+1} - \hat{x}| < \epsilon \quad (\nu \geq 2) \quad (6)$$

を満足するまで続ける。本解法は、 $\nu \geq 3$ において Eq.(3) の計算を省略していることから前報に示した修正 Wegstein 法³⁾の 2 変数への拡張版であり、2 変数 Wegstein 法 (II) と呼ぶ。

本解法で、Eq.(1) に x を与え、 y が得られないとき、Eqs.(1), (2) とともに x と y を置換すればよい。Eqs.(4), (5) の分母が 0 となった場合、Eqs.(1), (2) の $x \sim y$ 関係は部分的に平行となり、この初期値では解が得られず、初期値を変更しても同様な関係が生じれば解は存在しない。

計算例

[例題 1] ある固体触媒の存在のもとで、大気圧下においてトルエン (2) がベンゼン (1) と *o*-キシレン (3) との間に化学平衡に達している仮想液相可逆トランス化反応を考える。当初トルエンの 100 モルがある容器に仕

込まれたとし、平衡に達したときの正常沸点と気液の組成を求めよ。ただし、各成分の蒸気圧の算出に必要な K - 値 K_i° は Antoine 型、反応速度式 k_1, k_2 は Arrhenius 型

Fig. 1 Schematic diagram of convergence pattern

[†] 1992年10月21日受理

^{††} 〒466 名古屋市昭和区御器所町

* 韓国化学技術院 KAIST

Table 1 Physical properties for examples

Antoine constants ²⁾			
component	A_i^*	B_i	C_i
Benzene	4.0248	1211.03	220.79
Toluene	4.0738	1344.80	219.48
<i>o</i> -Xylene	4.1181	1474.68	213.64
Enthalpy for vapor component			
	$\alpha_{1,i}^V$	$\alpha_{2,i}^V$	$\alpha_{3,i}^V$
Benzene	74260	-124.84	0.22875
Toluene	54167	75.39	0.05858
<i>o</i> -Xylene	49940	80.14	0.09113
Enthalpy for liquid component			
	$\alpha_{1,i}^L$	$\alpha_{2,i}^L$	$\alpha_{3,i}^L$
Benzene	7637	44.90	0.14603
Toluene	10413	65.52	0.15131
<i>o</i> -Xylene	-834	80.52	0.16733
Rate constants for reaction			
$k_1 = 41364 \exp(-37977/RT)$			
$k_2 = 15372 \exp(-32755/RT)$			
$R = 8.3144 \text{ [J/K mol]}$			
*: Transformed to dimensionless value			

で相関されるものとし、それぞれの定数を **Table 1** に示す。

[解] いまベンゼン、*o*-キシレンの生成量を α モルとすれば x_i は次式で与えられる。

$$x_1 = x_3 = \frac{\alpha}{100} \quad (8)$$

$$x_2 = \frac{(100-2\alpha)}{100} \quad (9)$$

反応速度式より平衡時において次式が成立する。

$$f(t, \alpha) = k_1 \left(\frac{100-2\alpha}{100} \right)^2 - k_2 \left(\frac{\alpha}{100} \right)^2 \quad (10)$$

一方、沸点計算式は次式で与えられる。

$$g(t, \alpha) = \sum K_i^\circ x_i - 1 = 0 \quad (11)$$

これよりEqs. (10), (11) の2元連立方程式を解くことになる。 $t \rightarrow x, \alpha \rightarrow y$ と置き、 $t = 110^\circ\text{C}$ とし、前報³⁾の解法で得た $\dot{y}_p (p=f, g)$ および収束過程を **Table 2** に示す。ただし、2つの解法に対し、 $\rho (=0, 1)$ の初期手順は共通しているが、2変数修正Wegstein法では一般ルーチンにおいてこれを省略しているため、計算時間が短縮された。

[例題 2] ベンゼン(1)～トルエン(2)の2成分系の飽和蒸気($y_{F1}=0.5, y_{F2}=0.5, V_F=200 \text{ mol/hr}$)が 20°C の*o*-キシレン(3) 100 mol/hr と理想段で接触している。理想段を去る気液の流量、組成および温度を求めよ。ただし、 K_i° の算出に必要なAntoine型の定数とエンタルピーの算出に必要な定数Table 1に与えられている。

[解] 全成分、成分物質収支およびエンタルピー収

Table 2 Calculation result for example 1

Two variables Wegstein(I)					
ν	ρ	$\hat{t} = x$	$\hat{\alpha}_f = y_f$	$\hat{\alpha}_g = y_g$	
1	0	110.000	29.554	9.967	
	1	129.587	30.034	-44.687	
2	0	103.042	29.371	34.987	
	1	97.425	29.218	58.281	
3	0	103.387	29.407	29.846	
	1	103.948	29.394	31.508	
4	0	104.502	29.411	29.413	
	1	104.500	29.410	29.423	
5	0	104.503	29.410	29.417	
	1	104.502	29.410	29.413	
6	0	104.503	29.410	29.410	
	1	104.503	29.410	29.410	
Two variables Modified Wegstein(II)					
1	0	110.000	29.554	9.967	
	1	129.587	30.034	-44.687	
ν	ρ	$\hat{t} = x$	$\hat{\alpha}_f = y_f$	$\hat{\alpha}_g = y_g$	
2	-	103.041	29.371	34.987	
3	-	104.897	29.421	27.936	
4	-	104.510	29.410	29.386	
5	-	104.503	29.410	29.410	
6	-	104.503	29.410	29.410	
7	-	104.503	29.410	29.410	
Final results					
$t = 104.5 [^\circ\text{C}], \alpha = 29.41 \text{ [mol]}$					
time ratio: (II)/(I) = 0.683					

支式は次式に与えられる。

$$V + L = Z \quad (12)$$

$$Vy_i + Lx_i = z_i \quad (13)$$

$$VH + Lh = ZH_Z \quad (14)$$

ここでEqs. (12)～(14)の右辺はそれぞれ流入項を示す定数であり、気液のエンタルピーには加成性が成立するものとし、純成分のエンタルピーは温度の2次関数によって相関されるものとする。

$$H = \sum_{i=1}^M y_i (\alpha_{1,i}^V + \alpha_{2,i}^V T + \alpha_{3,i}^V T^2) \quad (15)$$

$$h = \sum_{i=1}^M x_i (\alpha_{1,i}^L + \alpha_{2,i}^L T + \alpha_{3,i}^L T^2) \quad (16)$$

Eqs. (12), (13) より L を消去し気液平衡関係

$$y_i = K_i^\circ x_i \quad (i = 1 \sim M) \quad (17)$$

を用い、Eq. (13) を x_i について整理すれば次式を得る。

$$x_i = \frac{z_i}{V(K_i^\circ - 1) + Z} \quad (18)$$

さらにEq. (18)の総和をとれば次式を得る。

$$f(V, T) = \sum_{i=1}^M \frac{z_i}{V(K_i^\circ - 1) + Z} - 1 = 0 \quad (19)$$

Eq. (14) も Eq. (12) を用いて L を消去して整理すると次式を得る。

$$g(V, T) = V(H - h) + Zh - ZH_z = 0 \quad (20)$$

Eqs. (19), (20) を V, T について連立させ, $\hat{V} \rightarrow \hat{x}$, $\hat{T} \rightarrow \hat{y}$ と置き換えれば解を得ることができ, Eq. (18) より x_i を, そして Eq. (17) より y_i を求めることができる. 各解法の収束過程および最終解を Table 3 に示す. なお, ρ の意味は [例題 1] と同様である. 参考のため Newton-Raphson 法による収束過程も示したが, 2 変数修正 Wegstein 法より解の迅速性にやや劣り, 加えてヤコビヤンマトリックスの導出に煩雑さがある. 総じて 2 変数修正 Wegstein 法の有用性が理解されよう.

Nomenclature

A, B, C = Antoine constants [—]

α = coefficient of correlative equation of enthalpy [—]

K_i° = ratio of component vapor pressure to operation pressure [—]

k = reaction rate constant [s⁻¹]

L = rate of total molar liquid flow [mol/s]

t = temperature [°C]

V = rate of total molar vapor flow [mol/s]

x = mole fraction in liquid [—]

y = mole fraction in vapor [—]

α = mass of generation by reaction [mol]

ν = iteration number [—]

ρ = inner iteration number for two variables Wegstein [—]

< Subscript >

i = component

< Superscripts >

L = liquid

V = vapor

Literature cited

- 1) Lapidus, L.; "Digital computation for Chemical Engineers", p.287 Mc Graw-Hill Book Co., (1962)
- 2) Yamada, I.; "Kagaku Kogaku no tameno Suteiki-sanho", pp.32-36, Maki Syoten, (1981)

Table 3 Calculation results for example 2

Two-variable Wegstein (I)					
ν	ρ	$\hat{V} = x$	$\hat{t}_f = \hat{y}_f$	$\hat{t}_g = \hat{y}_g$	
1	0	200.000	116.221	78.468	
	1	237.753	118.497	67.320	
2	0	93.834	109.339	103.432	
	1	99.741	109.726	101.993	
3	0	74.724	108.092	108.334	
	1	74.481	108.076	108.399	
4	0	75.452	108.139	108.139	
	1	75.452	108.139	108.139	
5	0	75.453	108.139	108.138	
	1	75.454	108.139	108.138	
6	0	75.451	108.139	108.139	
	1	75.451	108.139	108.139	
Two-variable Modified Wegstein (II)					
1	0	200.000	116.221	78.468	
	1	237.753	118.497	67.320	
ν	ρ	$\hat{V} = x$	$\hat{t}_f = \hat{y}_f$	$\hat{t}_g = \hat{y}_g$	
2	—	93.834	109.339	103.432	
3	—	75.055	108.112	108.245	
4	—	75.469	108.140	108.134	
5	—	75.451	108.139	108.139	
6	—	75.451	108.139	108.139	
7	—	75.451	108.139	108.139	
Newton-Raphson (III)					
ν	V	t			
0	200.000	80.000			
1	244.907	129.567			
2	-65.710	115.255			
⋮					
18	75.451	108.139			
Final results					
$V = 75.451$ [mol/h], $t = 108.139$ [°C]					
x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
.25589	.34478	.39932	.56380	.29926	.13694
time ratio: (II)/(I) = 0.698 (III)/(I) = 0.947					

- 3) Yamada, I., Won-Hi Hong, H. Mori, C. Nakao, Fang-Zhi Liu; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 18, 741-743 (1992)

A Method for Solving Two-Variable Simultaneous Nonlinear Equations

Ikuho Yamada, Won-Hi Hong*, Hideki Mori, Chizu Nakao
and Fang-Zhi Liu

Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of
Technology, Nagaya 466

Key Words : Numerical Solution, Iterative Method, Bubble Point Calculation at Chemical Equilibrium, Calculation for Quenching

A numerical method has been proposed for solving strongly nonlinear simultaneous equations with two variables by improving the Wegstein method for one variable. The features of the proposed method are i) to use only an initial value, ii) to provide stability of the solution with simplicity of algorithm, and iii) to reduce the C.P.U. time required. The superiority of this method is demonstrated by two sample calculations, bubble point at chemical equilibrium and a quenching.

* Korea Advanced Institute of Science and Technology

Si単結晶面におけるベンゼンおよびピリジンの吸着[†] — 偏光解析法による吸着層厚みの測定 —

神吉達夫・浅野 強・財津国央・陳 永展*

姫路工業大学工学部 産業機械工学科^{††}

緒 言

結晶構造の明確な固体表面を対象としての吸着平衡関係や分子配向など吸着特性を明らかにすることは、触媒能、表面反応、分子識別能など機能発現の要因である吸着質と表面の相互作用を明らかにする上で重要である。しかし、活性面が微小な表面での吸着特性を実験的に評価するとなると、容積法や重量法など従来の方法では対応できない。近年、FTIRやRaman分光法などの光学的手法が界面の特性評価の手段として適用されているが、吸着量や表面濃度などの定量に対しては必ずしも有力な方法とは云えない。吸着量を定量するには、吸着層の厚みに直接目を向ける方がより適切であると考えられる。

本研究では、吸着質の表面濃度の測定手段の確立を目的として、偏光解析法に着目し、シリコン単結晶面にお

けるベンゼンおよびピリジンの吸着層厚みの測定を試みた。吸着層厚みが被覆率と比例関係にあるとして吸着平衡特性を考察し、その結果に基づいて飽和単分子層の厚み、吸着質占有面積および吸着熱を推定した。また、分子種による吸着層厚みの差異について、紫外発光やRamanスペクトルに基づく既往の結果^{1,9)}との対応関係についても考察した。

1. 偏光解析の原理

偏光した光が界面に入射すると、界面の光学的特性を反映して偏光状態の異なる光が反射される。この特性を利用すると、界面における吸着物質の膜厚みや屈折率など光学定数を測定することが可能となる^{3,10)}。今、入射面に平行な入射光の電場の振動成分を $\bar{E}_{pi}$ 、垂直な振動成分を $\bar{E}_{si}$ とすると、それぞれの反射光の振動成分 $\bar{E}_{pr}$ 、 $\bar{E}_{sr}$ は次式で関係づけられる。

$$\bar{E}_{pr} = \bar{R}_p \bar{E}_{pi}, \quad \bar{E}_{sr} = \bar{R}_s \bar{E}_{si} \quad (1a, b)$$

分子は表面で局在しておりステップ状の層を形成しているものと考えられる。しかし、入射光束が分子占有面積

[†] 1992年11月5日受理；化学工学会第24回秋季大会（名古屋，1991年10月），同浜松大会（静岡，1992年11月）にて発表

^{††} 〒671-22 姫路市書写2167

* 花王(株) 情報科学研究所