化学反応装置の安全操作領域[†] —発熱反応と吸熱反応が併発する場合—

李 相録*・櫻田榮一**

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

発熱反応と吸熱反応が併発する完全混合型反応装置の定常状態の数およびそれらの安定性は、両反応の熱的特性および操作条件によって大きく変化する。本研究では、発熱反応と吸熱反応の反応熱と反応速度定数との積の和を表す関数の形状を6種類に分類し、それぞれの場合について位相面図上での状況点の軌跡が垂直および水平となる2本の等傾曲線の位置関係から定常状態の数を、また両等傾曲線で区切られる領域での軌跡の進行方向から各定常状態の安定性を判別する簡易法を確立した。この方法を応用することによって、発熱反応と吸熱反応が併発する反応操作の計画および設計に先立って、定常状態の存在する領域および各定常状態の安定性の概略を知ることができる。反応装置の安全操作領域を予測することが出来る。

緒 言

化学反応器を所定の温度に保つために、一般には反応器に付属する熱交換器によって温度制御する方式が採用されている。これに対して、発熱反応が目的でその温度制御のために吸熱反応を併発させる場合（アルコールの酸化脱水素反応と脱水素反応、アルコールの脱水反応と分解反応）、吸熱反応が目的でその熱エネルギー供給のために発熱反応を併発させる場合（炭化水素の熱分解反応と酸化反応）等のように同一反応器内で発熱反応と吸熱反応を併発させることによって反応器温度を制御することがある。

このような発熱反応と吸熱反応を組み合わせた反応操作の計画、設計にあたっては、まず定常状態の存在する領域およびその数ならびに各定常状態の安定性の判別が必要となる。定常状態の安定性については、これまでに多くの研究があるが（Balakotaiah and Luss, 1982; Luss and Chen, 1975; Michelsen, 1977; Pikios and Luss, 1979）、いずれも反応速度および反応熱に関するパラメータの組み合わせを詳細に分類して、その安定性の判別が議論されている。しかし、これらの手法は厳密性を追及するあまり、実際の反応操作の計画、設計にあたって採用するには余りにも煩雑すぎる。

そこで、本研究では発熱および吸熱反応の反応熱と反応速度定数との積の和で表される関数に着目して、この関数の形状を分類し、それぞれの場合について位相面上での状況点の軌跡が垂直および水平となる2本の等傾曲線の位置関係から定常状態の数、存在領域及び安定性を判別する簡易法を確立した。さらに、それらの情報にもとづいて発熱反応と吸熱反応が併発する反応装置の安全操作領域を決定する方法を開発した。

1. プロセス方程式

流通式完全混合型反応装置において発熱反応と吸熱反応が併発するとき、非定常状態での物質収支および熱収支はEqs. (1), (2) によって表わすことができる。ただし、発熱、吸熱反応はともに一次反応であるとする。なお、これらの収支関係は押し出し流れ型反応装置についても、反応率が低い場合あるいはリサイクルの多い場合にも近似的に成り立つ。

$$VdC_A/dt = FC_{A0} - FC_A - V(k_1 + k_2)C_A \quad (1)$$

$$C_P \rho V dT/dt = C_P \rho F T_0 - C_P \rho F T + V[(-\Delta H_1)k_1 + (-\Delta H_2)k_2]C_A \quad (2)$$

ここで、 C_A : Aの濃度、 T : 温度、 t : 時間、 F : 流量、 V : 容積、 k_1 : 反応速度定数、 $(-\Delta H_1)$: 反応熱、 C_P : 比熱、 ρ : 密度である。また、 $i=1$ を発熱反応、 $i=2$ を吸熱反応とすると、 $(-\Delta H_1) > 0$ 、 $(-\Delta H_2) < 0$ となる。

Eqs. (1), (2) は次のように書くことができる。

$$dC_A/d\tau = C_{A0} - C_A - X(T)\theta C_A = f_1(C_A, T) \quad (3)$$

$$dT/d\tau = T_0 - T + Y(T)\theta C_A = f_2(C_A, T) \quad (4)$$

[†] 1995年7月4日受理：化学工学会第60年会（大阪，1995年3月）にて発表

^{††} 〒560 豊中市待兼山町1-3

* 韓国東亜大学校工科大学化学工学科

** 韓国昌原大学校工科大学工業化学科

Fig. 1 Isoclines ($dT/dC_A=\infty$) in C_A vs T phase plane

ここで、 $\tau=t/\theta$, $\theta=V/F$, $X(T)=k_1+k_2$, $Y(T)=\alpha_1 k_1+\alpha_2 k_2$, $\alpha_i=(-\Delta H_i)/C_p \rho$ である。

2. 位相平面

Eqs.(3), (4) から τ を消去すると、

$$dT/dC_A = [T_0 - T + Y(T)\theta C_A] / [C_{A0} - C_A - X(T)\theta C_A] \quad (5)$$

Eq.(5) の解が位相平面上での状況点の軌跡を表わす。

位相平面上での $dT/dC_A=\infty$, すなわち $dC_A/d\tau=0$ となる等傾曲線は、つぎのようになり、

$$C_A = C_{A0} / [1 + X(T)\theta] \quad (6)$$

また、 $dT/dC_A=0$, すなわち $dT/d\tau=0$ となる等傾曲線は、つぎのようになる。

$$C_A = (T - T_0) / Y(T)\theta \quad (7)$$

Eq.(6) は定常状態における物質収支を表わす式 $f_1(C_A, T)=0$ であり、Eq.(7) は同じく熱収支を表わす式 $f_2(C_A, T)=0$ であるので、Eqs.(6), (7) が表わす両等傾曲線の交点は定常状態 (C_{AS}, T_S) を表わすことになる。

3. 定常状態の数

反応速度定数がアレニウスの式で表わされるとすると、 $X(T)=k_{10}\exp(-E_1/RT)+k_{20}\exp(-E_2/RT)$ であり、 $T=0$ において $X=0$, $T=\infty$ において $X=k_{10}+k_{20}$ となるので、 $X(T)$ はつねに正で T について単調に増加する。したがって、 $dT/dC_A=\infty$ となる等傾曲線は、Eq.(6) からわかるように T について単調に減少する曲線となる。これを Fig.1 に示す。

これに対して、 $Y(T)$ は T に対して複雑な変化をするため $dT/dC_A=0$ となる等傾曲線の形状はいろいろに変化する。そこで、 $Y(T)$ の形をつぎの6種類に分類する。

- (A) $Y(T)$ はつねに正であり、単調に増加する。
- (B) $Y(T)$ はつねに正であり、極大点がある。
- (C) T が低い範囲では $Y(T)$ が正であり極大点があるが、 T が高い範囲では $Y(T)$ が負となる。

Fig. 2 Classification of $Y(T)$ curves

Fig. 3 Classification of isoclines ($dT/dC_A=0$) on C_A vs T phase plane

あるが、 T が高い範囲では $Y(T)$ が負となる。

- (D) $Y(T)$ はつねに負であり、単調に減少する。
- (E) $Y(T)$ はつねに負であり、極小点がある。
- (F) T が低い範囲では $Y(T)$ が負で極小点があるが、 T が高い範囲では $Y(T)$ が正となる。

この6種類の $Y(T)$ の例を Fig.2 に示す。また、それそれぞれに対応する $dT/dC_A=0$ となる等傾曲線の曲型的な形を C_A 対 T 位相平面上に描いたのが Fig.3 である。ここで、 $Y(T)=0$ となる T を T^* で表わすと、 $Y(T^*)=0$ である。反応装置へ供給される原料の状態を $(C_{A0},$

Tabel 1 Classification of $Y(T)$ curves and number of steady states

$Y(T)$ curves of Fig. 2	Region of temperatures in which steady states exist	Number of steady stated
A	$T_0 < T_s$	3
B	$T_0 < T_s$	3
C-1	$T_0 < T_s < T^*$	3
C-2	$T^* < T_s < T_0$	1
D	$T_s < T_0$	1
E	$T_s < T_0$	1
F-1	$T_s < T_0 < T^*$	3
	$T_s < T_0 < T^*$ and $T_0 < T^* < T_s$	3
F-2	$T_s < T^* < T_0$ and $T^* < T_0 < T_s$	3

T_0) とすると, $dT/dC_A = \infty$ の等傾曲線の形状は C_{A0} によって, また $dT/dC_A = 0$ の等傾曲線の形状は T_0 によって変化するので両等傾曲線の交点の数は変化する. **Table 1** には, それぞれの場合について交点の最大数を示してある.

4. 定常状態の安定性

位相平面上 (C_A 対 T) で, $dT/dC_A = \infty$ および $dT/dC_A = 0$ となる等傾曲線はそれぞれ $dC_A/d\tau$ および $dT/d\tau$ が正あるいは負となる領域の境界線となっている.

$dT/dC_A = \infty$ ($dC_A/d\tau = 0$) となる等傾曲線については, $X(T)$ がつねに正で T に対して単調増加するので, C_A は単調に減少し, その等傾曲線の右側では $dC_A/d\tau < 0$ であり, 左側では $dC_A/d\tau > 0$ となる.

これに対して, $dT/dC_A = 0$ ($dT/d\tau = 0$) となる等傾曲線については, $Y(T)$ の正, 負によって $dT/d\tau$ の正, 負が異なってくる. $Y(T)$ が正の領域では, その等傾曲線の上側で $dT/d\tau > 0$, 下側で $dT/d\tau < 0$ となるが, $Y(T)$ が負の領域では, その等傾曲線の上側で $dT/d\tau < 0$, 下側で $dT/d\tau > 0$ となる. これらの関係から, 両等傾曲線の交点である定常状態の近傍での状況点の軌跡の形状を推定すると **Fig. 4** のように 6 種類が考えられる. それぞれの図中の $\rightarrow$ は両等傾曲線で区切られている領域における状況点の進行方向 (勾配) を表わしている. また, $\rightarrow$ は状況点が $dT/dC_A = \infty$ となる等傾曲線上を動くとしたときの進行方向 (状況点は $dT/dC_A = \infty$ となる等傾曲線を水平に横切るなのでその方向) を, 等傾曲線まわりの $dT/d\tau$ の正, 負にもとづいて判定したものである.

Fig. 4 中で, (a) および (f) の場合には安定な結節点であり, (c), (d) および (e) の場合には鞍形点 (不安定) であり, (b) の場合には安定あるいは不安定な渦点である

Fig. 4 Stability of steady states and classification of trajectories

(Appendix 参照).

5. 安全操作領域

安全操作領域とは, 位相面上で状況点の軌跡のすべてが, この領域の外に出ることなく目標とする安定な定常状態へ向かうような領域を指し, 状況点がこの領域内に存在する限り特に外部から制御を加えなくても反応器内の状態を所定の濃度・温度範囲内に保持することができる (Kunugita and Lee, 1990).

Fig. 4(a) および (f) の場合には定常状態が安定な結節点であるので, 位相面上のいずれの領域 (ただし, 他の $dT/dC_A = 0$ および ∞ となる等傾曲線を越えない範囲で) から出発した軌跡も図中の $\rightarrow$ の方向に進み安定な定常状態に近づく.

Fig. 4(b) の場合に定常状態が安定であれば, 定常状態の高濃度 (右側) で $dT/dC_A = 0$ となる等傾曲線を上から下へ垂直方向に横切る軌跡はすべて定常状態へ近づく. したがって, $dT/dC_A = 0$ となる等傾曲線を上から下へ横切る温度を許容上限温度以下にしておけば, 非定常状態においても反応器内の温度がその温度以上になることはない. しかし, 軌跡が $dT/dC_A = 0$ となる等傾曲線を横切る温度をあまり高くすると, 目標とする定常状態より低い温度の他の安定な定常状態へ軌跡が向かうことがあるので, 注意しなければならない.

6. 数値例

van der Vaart ら (van der Vaart and van der Vaart, 1991) は発熱反応であるメタノールの脱水反応

に吸熱反応であるメタノールの分解反応

Fig. 5 Example of $Y(T)$ curves

Fig. 6 Example of isocline ($dT/dC_A=0$)

を組み合わせることによる管型反応器の sensitivity の変化を解析している。この文献中の両反応についてのパラメータの値を参考にして、つぎのような数値の場合についてシミュレーションを行なった。なお、原報ではメタノールの脱水反応は 2 次反応となっているが、ここでは擬 1 次反応で近似した。

$$\alpha_1 = 1.1641 \times 10^1 \quad \alpha_2 = -1.1326 \times 10^2$$

$$k_{10} = 1.1 \times 10^{16} \quad k_{20} = 2.3 \times 10^{24}$$

$$E_1/R = 1.4196 \times 10^4 \quad E_2/R = 2.2916 \times 10^4$$

Fig. 5 に $Y(T)$ の概形を示す。 $Y(T)$ は T の低い領域では正であり極大点を持ち、 T の高い領域では負となる。 T^* は 406.84 K である。**Fig. 6** に C_A 対 T 位相平面上の $dT/dC_A=0$ となる等傾曲線 (図中では $dT/dr=0$) の $T_0 \leq T \leq T^*$ の領域を示す。この図から、この場合の定常状態は最大 3 点であると予想される。**Fig. 7** に $dT/dC_A=0$ となる (図中では $dT/dr=0$) 等傾曲線と $dT/dC_A=\infty$ となる等傾曲線 (図中では $dC_A/dr=0$) の交点 (定常状態) の中で最も温度の高い定常状態を示す。ここで、 S_{31} ($C_{AS}=5.0514$, $T_S=385.42$) は $C_{A0}=10.83$, $T_0=340$ のとき、 S_{32} ($C_{AS}=4.8117$, $T_S=386.45$) は $C_{A0}=$

Fig. 7 Intersections of 2 isoclines ($dT/dC_A=\infty, 0$) and stability of steady states

(a) Unstable steady state

(b) Stable steady state

Fig. 8 Example of trajectory on C_A vs T phase plane

10.90, $T_0=340$ のときの定常状態を表す。**Appendix** 中の Eqs(A-4), (A-5) で示される p , q の値は、 S_{31} では $p=-0.0331$, $q=0.3899$ となり、 S_{32} では $p=0.1426$, $q=0.8888$ となっている。なお、図中の $p=0$ および $q=0$ の曲線は、それぞれ p および q の正負の境界線であり、各曲線の下側で p あるいは q が正となる。したがって、 $C_{A0}=10.83$ のときの定常状態 S_{31} は不安定であるが、 $C_{A0}=10.90$ とすると $dC_A/dr=0$ となる等傾曲線が上へ移動して、 $dT/dr=0$ となる等傾曲線との交点が右下へ移動して S_{32} となり、この定常状態は安定にすることが

できる。定常状態 S_{31} および S_{32} の近傍での状況点の軌跡を描いたのが Fig. 8(a) および (b) である。 S_{31} は不安定な渦点であり、 S_{32} は安定な渦点であることがわかる。なお、 Fig. 8(b) において、 $dT/dC_A=0$ となる等傾曲線上の $T=389.0$ 以下の領域から出発する状況点の軌跡はすべて S_{32} に向かうが、 $T=390.0$ から出発する状況点の軌跡は S_{32} に向かわず、 S_{32} より温度の低い安定な定常状態へ向かうことがわかる。すなわち、 S_{32} についての安全操作領域は、 $dT/dC_A=0$ となる等傾曲線上で T が 386.45 K 以上、 389.0 K 以下の領域である。

結 言

発熱反応と吸熱反応が併発する完全混合型反応装置について、定常状態の数、存在領域および安定性を判別する簡易法を開発した。まず、発熱反応と吸熱反応の反応熱と反応速度定数との積の和を表わす関数の形状を 6 種類に分類し、それぞれの場合について位相面上での状況点の軌跡が垂直および水平となる 2 本の等傾曲線を求める。つぎに、両等傾曲線の相対的な位置関係から、両曲線の交点（定常状態）の存在する領域および交点の数を求める。そして、両等傾曲線で区切られる領域での軌跡の進行方向から、定常近似法にもとづいて各定常状態の安定性を判別する。さらに、この方法で得られた情報から発熱反応と吸熱反応が併発する化学反応装置の安全操作領域を予測することができる。

〔謝 辞〕 本研究を行なうにあたって、著者の一人(李相録)が韓国教育部・学術振興財団の国費教授海外派遣研究（共同研究）計画によって派遣されたことに感謝します。また、研究にあたって種々ご助言をいただいた大阪大学基礎工学部化学工学科駒澤勲教授に感謝します。

Appendix

EqS. (3), (4) を定常状態 (C_{AS} , T_S) の近傍で線形化近似すると、

$$d\Delta C_A/d\tau = a_{11}\Delta C_A + a_{12}\Delta T \quad (\text{A-1})$$

$$d\Delta T/d\tau = a_{21}\Delta C_A + a_{22}\Delta T \quad (\text{A-2})$$

ここで、

$$\Delta C_A = C_A - C_{AS}$$

$$\Delta T = T - T_S$$

$$a_{11} = \partial f_1 / \partial C_A = -(1 + X(T_S))\theta$$

$$a_{12} = \partial f_1 / \partial T = -X'(T_S)\theta C_{AS}$$

$$a_{21} = \partial f_2 / \partial C_A = Y(T_S)\theta$$

$$a_{22} = \partial f_2 / \partial T = -1 + Y'(T_S)\theta C_{AS}$$

$$X'(T_S) = dX(T_S)/dT$$

$$Y'(T_S) = dY(T_S)/dT \text{ である。}$$

このときの特性方程式はつぎのような 2 次方程式となる。

$$\lambda^2 + p\lambda + q = 0 \quad (\text{A-3})$$

ここで、

$$p = -(a_{11} + a_{22}) \quad (\text{A-4})$$

$$q = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (\text{A-5})$$

したがって、線形化近似法にもとづくと、ある定常定常状態が安定であるためには、 $p > 0$ 及び $q > 0$ が必要かつ十分な条件となる。

これに対して、 Fig. 4 において採用した定常近似法ではつぎのような考えにもとづいて安定性を判別している。物質収支は定常状態にあると仮定すると、

$$0 = f_1(C_A, T) \quad (\text{A-6})$$

これを C_A について解き、熱収支式に代入すると、

$$dT/d\tau = f_2(T) \quad (\text{A-7})$$

ある定常状態の近傍で、状況点が $dT/dC_A = \infty$ の等傾曲線上を、時間の経過とともに定常状態へ近づくと、

$T > T_S$ において、 $dT/d\tau < 0$ 、すなわち $f_2 < 0$ 、 $T < T_S$ において、 $dT/d\tau > 0$ 、すなわち $f_2 > 0$ 。

このことは、

$$(df_2/dT)_S = (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})/a_{11} < 0$$

ここで、 $X(T_S)$ 及び θ はつねに正であるので、 a_{11} はつねに負となる。したがって、 $(df_2/dT)_S < 0$ となるのは、 $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = q > 0$ のときである。

したがって、 Fig. 4 における安定性の判別によって不安定 ($q < 0$) であると判定された定常状態は必ず不安定であるが、安定 ($q > 0$) であると判定された定常状態が不安定 ($p < 0, q > 0$) である場合もありうる。

Nomenclature

C_A	= concentration of reactant A	[mol/dm ³]
C_P	= specific heat	[J/(kg·K)]
E_i	= activation energy	[J/mol]
F	= volumetric flow rate of feed	[dm ³ /s]
k_i	= reaction rate constant	[s ⁻¹]
k_{0i}	= pre-exponential factor	[s ⁻¹]
p	= defined by Eq. (A-4)	[-]
q	= defined by Eq. (A-5)	[-]
R	= gas constant	[J/(mol·K)]
T	= temperature	[K]
T^*	= temperature defined by $Y(T^*) = 0$	[K]
t	= time	[s]
V	= volume of reactor	[dm ³]
$X(T) = k_1 + k_2$		[s ⁻¹]
$Y(T) = \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2$		[m ³ ·K/(mol·s)]

$-\Delta H_i$	= heat of reaction	[J/mol]
$\alpha_i = -\Delta H_i / C_P \rho$		[m ³ ·K/mol]
$\theta = V/F$		[s]
ρ	= density	[kg/m ³]
$\tau = t/\theta$		[-]

<Subscripts>

0 = referring to feed

1=referring to exothermic reaction
2=referring to endothermic reaction
S=referring to steady state

Literature cited

- Balakotaiah, V. and D. Luss; "Exact Steady State Multiplicity Criteria for Two Consecutive or Parallel Reactions in Lumped-Parameter Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 433-445 (1982)
- Kunugita, E. and S. R. Lee; "Safe Operating Region for Liquid-Phase Acylation," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 1162-1166 (1990)
- Luss, D. and G. T. Chen; "Steady State Multiplicity of Lumped Parameter Systems in Which Two Parallel Chemical Reactions Occur," *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1483-1495 (1975)
- Michelsen, M. L.; "Steady State Multiplicity of Lumped Parameter Systems with Two Parallel Reactions," *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 454-456 (1977)
- Pikios, C. A. and D. Luss; "Steady-State Multiplicity of Lumped-Parameter Systems in Which Two Consecutive or Two Parallel Irreversible First-Order Reactions Occur," *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 919-927 (1979)
- van der Vaart, D. R. and H. R. van der Vaart; "Use of a Second Endothermic Reaction to Desensitize a Tubular Reactor," *AIChE J.*, **37**, 225-232 (1991)

Safe Operating Region of Chemical Reactors in Which Exothermic and Endothermic Reactions Proceed Simultaneously

Sang-Rok Lee* and Eiichi Kunugita**

Department of Chemical Engineering, Osaka University, Toyonaka 560

Key Words: Chemical Reactor, Safe Operating Region, Steady State, Multiplicity, Stability, Isocline, Trajectory, Endothermic Reaction, Exothermic Reaction, Operating Condition

Steady states of a complete mixing type reactor in which exothermic and endothermic reactions proceed simultaneously vary considerably, depending on the thermal characteristics of the reactions and operating conditions of the reactor.

In this study, a simplified method to predict multiplicity and stability of steady states is established. Shapes of a function defined as the sum of products of heat of reaction and reaction rate constant are classified into 6 types, and a number of steady states are predicted based on the relation of location between 2 isoclines on which trajectories are horizontal and vertical. The stability of steady states is determined based on the directions of trajectories in each region separated by 2 isoclines.

By making use of the method, outlines of the region in which steady states exist, stability of steady states, and also safe operating region can be predicted.

* Department of Chemical Engineering Dong-A University

** Department of Chemical Engineering Chang won University