併発反応を伴う逐次反応系の最大原理による最適化

(昭和39年9月1日受理)

松山 久義・西村 肇・矢木 栄*

併発反応を伴う逐次反応系において、反応物の転化率に対する中間生成物の収率を最大にすることを目的として、最適温度制御を求めた。反応の例としては、エチレンの酸化反応を取り上げ、反応速度式は、加納・金塚¹⁾の提案したものを、温度の上限は 300°C、下限は 200°C とし、Pontryagin の最大原理によって計算した。

その結果、最適温度制御、および、その時のエチレン、エチレンオキシドの量は、図1に示すようなものになった。図2では、250°C、280°C で等温操作を行なった場合と、最適制御を行なった場合との、エチレンの転化率に対するエチレンオキシドの収率を比較した。図3には、同じく、選択率を比較した。計算には、OKITAC 5090 を用い、演算時間9分を要した。

1 緒 言

化学プロセスの最適化問題の中でも、反応器の最適操作・最適設計に関するものは、非常に興味のある問題である。それは、他のプロセスが、多くは発散型であって、操作・設計の限界点に、最適点が一致する場合が多いからである。ここでは、併発反応を伴う逐次反応

をとり上げ、反応物の転化率に対する中間生成物の収率を最大にすることを目的として、最適温度制御を求める。実際の反応としては、エチレンの酸化反応を用いる。実現できる温度の上限は 300°C、下限は 200°C とする。

最適問題を解く手法には、変分法、Dynamic Programming、Pontryagin の最大原理などがある。変分法は、制御量に制限条件がある場合には無力であり、その場合は、Dynamic Programming か、最大原理を用いなければならない。この両者のいずれが有力であるかは、一概にはいえないが、この問題のように、終端時間が指定されていない場合には、最大原理の方が有力である。

最大原理そのものについてや、それに使われている述語の説明は、他の文献²⁾に譲って省略する。

2 併発反応を伴う逐次反応系の最適化

2.1 問題の Formulation

次のような反応系を考え、目的生成物はBであるとする。

すべての反応を一次反応とし、A, B の量を x, y とすると、次のような反応速度式が得られる。

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2)x \quad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_3y \quad (3)$$

反応速度定数はアレニウスの式によって、

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \\ k_2 &= k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \\ k_3 &= k_{30} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &E_1: \text{活性化エネルギー} \\ &(E_2 < E_1 < E_3 \text{ とする}) \\ &k_{10}: \text{頻度因子} \end{aligned}$$

で表わされるものとする。制御量として、温度 T の代りに、

$$u = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

をとると、

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= u \\ k_2 &= au^\alpha \\ k_3 &= bu^\beta \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \alpha &= \frac{E_2}{E_1} & a &= \frac{k_{20}}{k_{10}^\alpha} \\ \beta &= \frac{E_3}{E_1} & b &= \frac{k_{30}}{k_{10}^\beta} \end{aligned}$$

のように表わしうる。故に (2), (3) 式は次のように変形される。

$$\frac{dx}{dt} = -(u + au^\alpha)x \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = ux - bu^\beta y \quad (5)$$

反応器の材質、安全性、冷却方法などの理由で、温度には、上限、下限があり、 $T_* \leq T \leq T^*$ のような制限条件を持っている。上記のような変換によって得られた新しい制限量 u についても、制限条件 $u_* \leq u \leq u^*$ が存在し、 T_* には u_* が、 T^* には u^* が対応する。

$x=1$ の状態から反応を行ない、 $x=x_T$ における y の値を最大にすることが目的であるから、目的関数には、

$$J = y(t_2) - y(t_1) \quad (\text{ここでは } y(t_1) = 0 \text{ とする}) \quad (6)$$

をとる。ここで、 t_1, t_2 は、 $x=1, x=x_T$ となる時刻を示す。

以上の式について、最大原理を適用し、 J を最大にするような最適制御 $u(t)$ を見つけようとするわけである。

2.2 最適化のための計算

まず、補助変数 ψ_x, ψ_y を次式で定義する。

$$\frac{d\psi_x}{dt} = (u + au^\alpha)\psi_x - u\psi_y \quad (7)$$

$$\frac{d\psi_y}{dt} = bu^\beta\psi_y \quad (8)$$

Hamiltonian は、

$$H = -(u + au^\alpha)x\psi_x + (ux - bu^\beta y)\psi_y \quad (9)$$

最大原理により、最適制御 u は、 H を最小にし、また、終端

* Hisayoshi MATSUYAMA, Hajime NISHIMURA, Sakae YAGI 東京大学工学部化学工学科：東京都文京区本富士町。

1) 加納、金塚、工化 61, 1157 (1958)。

2) 例えば、L. S. Pontryagin, et al., "The Mathematical Theory of Optimal Processes" John Wiley & Sons, Inc, New York (1962)。

間が指定されていないので、各時刻で H は恒等的に 0 にならなければならない。故に、最適制御 u は、

$$\frac{\partial H}{\partial u} = -(1 + \alpha u^{\alpha-1})x\psi_x + (x - b\beta u^{\beta-1})\psi_y = 0 \quad (10)$$

を満足する u か、または、 $u = u_*$ 、 $u = u^*$ の内のいずれかである。さらに、 u は

$$H = -(u + \alpha u^{\alpha})x\psi_x + (ux - b\beta u^{\beta}y)\psi_y = 0 \quad (11)$$

を満足しなければならない。

計算の都合で次のような変数を導入する。

$$\varphi = \frac{\psi_x}{\psi_y} \quad (12)$$

$$z = \frac{y}{x} \quad (13)$$

これらの変数は、次のような微分方程式を満足する。

$$\frac{d\varphi}{dt} = u + (u + \alpha u^{\alpha} - b\beta u^{\beta})\varphi \quad (14)$$

$$\frac{dz}{dt} = u + (u + \alpha u^{\alpha} - b\beta u^{\beta})z \quad (15)$$

これらの変数を導入すると、(10) 式より、

$$1 - b\beta u^{\beta-1}z - (1 + \alpha u^{\alpha-1})\varphi = 0 \quad (16)$$

(11) 式より、

$$1 - b\beta u^{\beta-1}z - (1 + \alpha u^{\alpha-1})\varphi = 0 \quad (17)$$

以上の 2 式より、

$$z = \frac{a(1-\alpha)}{b(\beta-1)u^{\beta-\alpha} + ab(\beta-\alpha)u^{\beta-1}} \quad (18)$$

この式は、(10) 式を満足する u が H を最小にするような区間における、 z と u の関係を表わしている。

(18) 式を t で微分して、(15) 式に代入すると、

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{f(u)} \quad (20)$$

ただし、

$$f(u) = \frac{a(1-\alpha)(\beta-1)(\beta-\alpha)}{\{(\beta-1)u^{\beta-\alpha} + a(\beta-\alpha)u^{\beta-1}\}\{b(\beta-1)u^2 + a(1-\alpha)u^{\alpha-\beta+2}\}}$$

ここで、終端時間が指定されていないことに注意しよう。このため、微分方程式を t 軸上で考えることは不利で、制御量 u 軸上で議論した方が有利であることがわかる。

反応速度式から化学的に推論して、B の量が小さい間は高温の方が有利で、B の量が、ある程度より大きくなると、低温の方が有利であることがわかる。すなわち、初めの内は、 $u = u^*$ が最適で、やがて、(10) 式を満たす u が最適になり、さらに反応が進むと、 $u = u_*$ が最適となる。切換点は、(10) 式を満たす u が、 u^* または u_* に一致する点である。最初の切換点を $t = \theta_1$ とすると、 $0 \leq t \leq \theta_1$ の範囲では、 $u = u^*$ であるから、(14)、(15) 式は積分できて、

$$x(t) = \exp\{-(u^* + \alpha u^{*\alpha})t\} \quad (21)$$

$$z(t) = \frac{1 - \exp\{-(u^* + \alpha u^{*\alpha} - b\beta u^{*\beta})t\}}{1 + \alpha u^{*\alpha-1} - b\beta u^{*\beta-1}} \quad (22)$$

$t = \theta_1$ における x, z の値を x_1, z_1 とすると、上の 2 式から、

$$x_1 = \exp\{-(u^* + \alpha u^{*\alpha})\theta_1\} \quad (23)$$

$$z_1 = \frac{1 - \exp\{-(u^* + \alpha u^{*\alpha} - b\beta u^{*\beta})\theta_1\}}{1 + \alpha u^{*\alpha-1} - b\beta u^{*\beta-1}} \quad (24)$$

一方、 z_1 は (18) 式からも与えられ、

$$z_1 = \frac{a(1-\alpha)}{b(\beta-1)u^{*\beta-\alpha} + ab(\beta-\alpha)u^{*\beta-1}} \quad (25)$$

故に切換点は、

$$\theta_1 = -\frac{1}{u^* + \alpha u^{*\alpha} - b\beta u^{*\beta}} \times \ln \left\{ 1 - \frac{a(1-\alpha)(1 + \alpha u^{*\alpha-1} - b\beta u^{*\beta-1})}{b(\beta-1)u^{*\beta-\alpha} + ab(\beta-\alpha)u^{*\beta-1}} \right\} \quad (26)$$

で与えられる。

(10) 式を満足する u が最適である範囲については、微分方程式を u 軸上で考えた方がよい。(4)、(20) 両式より、

$$\frac{dx}{du} = (u + \alpha u^{\alpha})f(u)x \quad (27)$$

$u = u^*$ で、 $x = x_1$ であるから、

$$x = x_1 \exp \left\{ \int_{u^*}^u (u + \alpha u^{\alpha})f(u)du \right\} \quad (28)$$

また、(20) 式を積分すると

$$t = \theta_1 - \int_{u^*}^u f(u)du \quad (29)$$

第 2 の切換点 θ_2 は、この式から

$$\theta_2 = \theta_1 + \int_{u^*}^{u^*} f(u)du \quad (30)$$

で与えられる。 $t = \theta_2$ における x, z の値を x_2, z_2 とすると、

$$x_2 = x_1 \exp \left\{ - \int_{u^*}^{u^*} (u + \alpha u^{\alpha})f(u)du \right\} \quad (31)$$

$$z_2 = \frac{a(1-\alpha)}{b(\beta-1)u^{*\beta-\alpha} + ab(\beta-\alpha)u^{*\beta-1}} \quad (32)$$

$t \geq \theta_2$ では、

$$x = x_2 \exp\{-(u_* + \alpha u_*^{\alpha})(t - \theta_2)\} \quad (33)$$

$$z = \frac{1 - \exp\{-(u_* + \alpha u_*^{\alpha} - b\beta u_*^{\beta})(t - \theta_2)\}}{1 + \alpha u_*^{\alpha-1} - b\beta u_*^{\beta-1}} \quad (34)$$

以上の計算で、切換点 θ_1, θ_2 、最適制御 $u(t)$ 、最適軌跡 $x(t)$ 、 $y(t)$ が求められる。

2.3 数値計算

加納、金塚の求めた反応速度式は、257°C において、

$$r_1 = 3.9457 \times 10^{-2} P_1 P_2^{1/2} - 0.6694 \times 10^{-2} P_3 \quad \text{mol C}_2\text{H}_4 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot (\text{g-cat})^{-1}$$

$$r_2 = 0.6694 \times 10^{-2} P_3 + 4.3062 \times 10^{-2} P_1 P_2 \quad \text{mol C}_2\text{H}_4 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot (\text{g-cat})^{-1}$$

ここで、

r_1 : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の増加速度、 r_2 : CO_2 の増加速度、 P_1 : C_2H_4 の分圧 (atm)、 P_2 : O_2 の分圧、 P_3 : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の分圧。

活性化エネルギーは、

反応条件は、加納、金塚の場合と全く同じと考え、Feed には、4.5% のエチレンを空気に混合したものを用いるものとする。酸素の分圧は、0.2 atm で一定と考えて、(5)、(5) 式の形にまとめると、

$$\alpha = 0.7857, \quad \beta = 2.8274,$$

$$a = 2.52588 \times 10^{-1}, \quad b = 1.75492 \times 10^5,$$

となる。温度の上限、下限は、

$$T^* = 300^\circ\text{C}, \quad T_* = 200^\circ\text{C}$$

とすると、

$$u^* = 2.62886 \times 10^{-3} \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot (\text{g-cat})^{-1}$$

$$u_* = 1.16133 \times 10^{-4} \text{ mol C}_2\text{H}_4 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot (\text{g-cat})^{-1}$$

となる。

図1 接触時間（または充填層長さ）に対する最適制御・最適軌跡
a: 温度, b: C_2H_4 , c: C_2H_4O

図2 250°C, 280°C の等温操作と、最適制御の場合との比較
a: 最適温度制御, b: 250°C, c: 280°C

図3 等温操作と、最適制御の場合との選択率の比較
a: 最適温度制御, b: 250°C, c: 280°C

以上の数値を代入して計算を行なうと、

$$\theta_1 = 5.860 \text{ hr} \cdot \text{g-cat/mol } C_2H_4$$

$$\theta_2 = 4384 \text{ hr} \cdot \text{g-cat/mol } C_2H_4$$

となり、最適制御 $u(t)$ 、最適軌跡 $x(t), y(t)$ は、図1に示したようになる。

図1の最適制御を行えば、エチレンの転化率に対するエチレンオキシドの収率は、他のいかなる温度制御を行なった場合よりも大きい。図2では、250, 280°C で等温操作を行なった場合と、最適制御を行なった場合との、エチレンの転化率に対するエチレンオキシドの収率を比較した。図3には、同じく、選択率を图示した。

計算には、OKITAC 5090 を用い、演算時間9分を要した。

3 考 察

併発反応を伴う逐次反応系の最適温度制御は、単純な二逐次反応において、ある時間経過した時の中間生成物の収率を目的関数とした場合の最適温度制御に類似している。しかし、単純な逐次反応系においては、反応物の転化率に対する中間生成物の収率を目的関数とした場合は、二つの反応の活性化エネルギーの大小に応じて、温度の上限のみをとるか、下限のみをとるかの両極端しかありえない。

エチレンの酸化反応自体については、すでに多くの研究がなされており、反応速度式も、種々の形のもの提案されている。ここでは、加納、金塚³⁾の反応速度式を用い、空気過剰の条件で、擬一次反応と見なして最適化を行なった。

著者らは、併発反応を伴う逐次反応系としてエチレンの酸化反応を考えたわけであるが、反応の mechanism について、他の説をとれば、最適化の結果も当然異なってくる。Слинько ら^{4,5)}は、

のように、エチレンオキシドの酸化反応を無視して、反応速度式を

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_2) \frac{1-x}{1+ax}, \quad (a > 0)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \frac{1-x}{1+ax} \quad \text{ただし, } x: C_2H_4 \text{ 転化率} \\ y: C_2H_4O \text{ 収率}$$

として、最適温度制御を計算している。ただし、反応を開始してから、ある転化率、選択率になるまでの時間を最小にすることを目的としている。その結果は、エチレンの転化率の小さい間は低温にしておき、次第に温度を上げてゆくのが最適制御となる。目的関数を著者らの場合と同じにとれば、二つの反応の活性化エネルギーの大小に応じて、温度の上限のみをとるか、下限のみをとるかが最適制御となる。著者らの得た結果とは、非常に異なるわけであるが、どちらが正しいかは、計算の出発点となっている反応の機構が、どちらが正しいかにかかっている。

ここでは、反応物の転化率に対する中間生成物の収率を目的関

3) 加納・金塚, 工化 61, 1157 (1958).

4) М. Г. Слинько, Я. М. Вуждан, В. С. Весков, И. Д. Емельянов, Кинетика и Катализ 3, 143 (1962).

5) Ю. М. Воллин, Г. М. Островский, М. Г. Слинько, Кинетика и Катализ 4, 760 (1963).

数とし、(6)式において、 $t_2 - t_1$ を explicit に与えないので、 $H=0$ という条件が加わって、微分方程式を取扱いやすい形に変形できた。しかし、目的関数を、反応開始時からある時間後の中間生成物の収率にとり、終端時間を指定してやると、この問題を解析的に解くことはできなくなり、全計算を計算機に委ねなければならない。

最適制御 $u(t)$ を求める時、反応速度式から化学的に考えて、 y が小さい間は $u=u^*$ 、 y が十分大きくなってからは $u=u_*$ 、その中間では、(12)式を満足する u が最適であると推論した。しかし、これは、補助変数 ψ_x, ψ_y についての議論を詳細に行なえば、数学的に導かれる結論である。ここでは、定性的な議論だけで、後の計算には十分であったので、煩雑さを避けて省略した。

充填層における半径方向の着目ガス成分の質量速度分布の制御操作

(昭和 39 年 8 月 31 日 受理)

河 野 尚 志*

移動層反応装置において、固体粒子とガスを、向流に送入する場合、固体粒子は反応器の底部に適当な引出し装置を設け、装置の半径方向にはほぼ均一な質量速度で、反応帯を通過させることができるが、流通する気相は、半径方向に速度分布を生じる。

反応帯において、反応する着目ガス成分の質量速度分布が存在すると、安定した定常操作がむづかしく、反応率の低下の原因となる。

本報においては、充填層の所定の周辺壁のスリットから、不活性ガスを吹込み、周辺壁近くの着目ガスの濃度を減少させて、半径方向の着目ガスの質量速度分布を制御し、その均一化をはかる方法について、設計計算の基本的な問題を検討した。

すなわち適当な仮定により、簡略化された数学的モデルに基づいて、解析解を導出し、実験結果と比較検討した。解析結果と実験結果は、かなり良好に一致している。

本報においては、反応を起こさせないで、ガスの速度分布と濃度分布とを組合せて、質量速度分布を制御する場合について論じたが、実際の移動層反応装置においては、反応工学的検討をあわせて考慮すべきであろう。

1 緒 言

充填層において、層内を流通する気相が速度分布を起こすのは、半径方向に空間率の分布が存在するため¹⁾と考えられる。

気相について、半径方向に質量速度分布ができることは、充填層を流通する気相の特性として避けがたいので、周辺壁の所定の位置から不活性ガスを吹込み、壁近傍の着目ガスの濃度を低くして、着目成分のモル流量の均一化をはかる。

本報においては、始めに充填層を流通する気相の半径方向の速度分布を測定し、これを現在までに報告されている結果と比較

し、この結果を1次式で近似した。図1に示すように、周辺壁より不活性ガスを吹込む場合、反応器の軸方向の各高さにおける不活性ガスの半径方向の濃度分布を、操作条件から算出する解析方法を導き、実験結果と比較検討し、解析結果が実験結果をよく表わしていることを認めた。これらの解析方法を用いて、着目成分の反応帯における質量速度分布の制御方法を検討した。移動層式焼成炉の場合のように、周辺壁近傍の気相の速度がかなり大きな場合についても、検討を行なった。

2 解 析 方 法

2.1 気相の半径方向の速度分布についての定数の性質

a) 半径方向の速度分布が1次式で近似できる場合(図2a)

通常の充填層を流通する気相の速度分布は、(1)式でほぼ近似できる。

図1 充填層の周辺壁のスリットから、不活性ガスの吹込みを示す模型図

図2 気相の質量速度分布、 $\psi \sim \xi$ のモデル

a: 通常の場合, b: 周辺部の空間率が大きい場合

* Hisashi KONO 宇部興産(株式会社)中央研究所: 山口県宇部市。

1) D. Lamb, R. H. Wilhelm, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 2, 173 (1963).