

# 続連載「EQUATRAN-M」技術計算用 方程式解法言語

(Ⅲ)

## EQUATRAN-Mの反応解析への適用

須藤 精一\*  
佐渡友秀\*\*  
宮原 晃中\*\*\*

第1回<sup>1)</sup>、第2回<sup>2)</sup>とEQUATRAN-Mの主要な拡張機能である作図機能、常微分方程式の解法機能について解説した。今回はそれらの機能を利用した、反応解析への適用例を紹介する。反応装置はすべての化学プロセスで中枢の位置を占め、慎重な運転が行われている。それだけに、実測データに基づく反応の解析、反応器の設計、さらに運転方法の検討が重要である。反応の問題の多くは常微分方程式あるいは偏微分方程式で表されるが、それに関する汎用システムは少く、それぞれの反応について個別対応をしているのが現実であろう。その点、EQUATRAN-Mの解法機能とモデル変更に対する柔軟性を活かすと、反応の問題はEQUATRAN-Mの恰好の適用分野といえる。

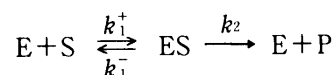
### 1. 反応追跡(等温反応の解析)

反応追跡は反応パラメータの推定と並んで、反応解析では最も基本的かつポピュラーな問題である。

〈例題Ⅲ.1: 酵素反応の濃度変化<sup>3)</sup>〉

酵素Eが基質Sと複合体ESをつくり、さらにこれが分解して生成物Pとなる次の反応(Michaelis-Menten反応)が回分式反応器中

で行われているとき、各成分濃度の経時変化を求めよ。



ここで、酵素の初期濃度 $C_{e0}=5$ 、基質の初期濃度 $C_{s0}=10$ とし、 $k_{+1}=0.5$ 、 $k_{-1}=0.1$ 、 $k_2=0.5$ (任意の単位)とする。

次に、基質が酵素に対して過剰に存在する場合には、ある期間において複合体の濃度が近似的に一定となり、その濃度は次式で与えられることを確かめよ。たとえば、基質の初期濃度 $C_{s0}=200$ として計算してみよ。

$$C_{es}=C_{e0}C_s / \left( \frac{k_{-1}+k_2}{k_{+1}} + C_s \right) \quad (\text{Ⅲ-1})$$

解) 時間を $t$ 、各成分の濃度を $C_e$ 、 $C_s$ 、…等で表すとき、各成分の濃度変化は次の微分方程式で表される。

$$dC_e/dt = (k_{-1}+k_2)C_{es} - k_{+1}C_eC_s \quad (\text{Ⅲ-2})$$

$$dC_s/dt = k_{-1}C_{es} - k_{+1}C_eC_s \quad (\text{Ⅲ-3})$$

$$dC_{es}/dt = k_{+1}C_eC_s - (k_{-1}+k_2)C_{es} \quad (\text{Ⅲ-4})$$

$$dC_p/dt = k_2C_{es} \quad (\text{Ⅲ-5})$$

これらを直接解いてもよいが、 $C_{e0}=0$ 、 $C_{p0}=0$ としてEおよびSとPについての物質収支から得られる次式

$$C_e + C_{es} = C_{e0} \quad (\text{Ⅲ-6})$$

$$C_s + C_{es} + C_p = C_{s0} \quad (\text{Ⅲ-7})$$

\* Seiichi sudo 三井東圧化学(株)システム部 主務

\*\* Hideo Sadotomo 三井東圧化学(株)システム部 主席部員

\*\*\* Koreatsu Miyahara 三井東圧化学(株)システム部 部長

表Ⅲ-1 例題Ⅲ.1のリスト

```

1: /* 酵素反応の濃度変化
2:      k1p      k2
3:      E + S <---> ES --> E + P
4:      k1m      */
5:
6: VAR  k1p=0.5      "正反応の速度定数"
7:      ,k1m=0.1     "逆反応の速度定数"
8:      ,k2 =0.5     "反応速度定数"
9:      ,Ce0 = 5     "酵素Eの初期濃度"
10:     ,Cs0         "基質Sの初期濃度"
11:     ,Cp          "生成物Pの濃度"
12:     ,Ces        "複合体ESの濃度"
13:
14:     Ce' = (k1m+k2)*Ces - k1p*Ce*Cs
15:     Cs' = k1m*Cs - k1p*Ce*Cs
16:
17:     Ce + Ces      = Ce0
18:     Cs + Ces + Cp = Cs0
19:
20:     Cescal = Ce0*Cs / ((k1m+k2)/k1p+Cs)
21:
22:     Ce # Ce0
23:     Cs # Cs0
24:
25:     INTEGRAL t[0,10] STEP 0.2 BY RKV
26:     TREND Ce,Cs,Cp,Ces,Cescal STEP 1
27:     INPUT Cs0
28:     OUTPUT1 t,Ce,Cs,Ces,Cp STEP 0.2
    
```

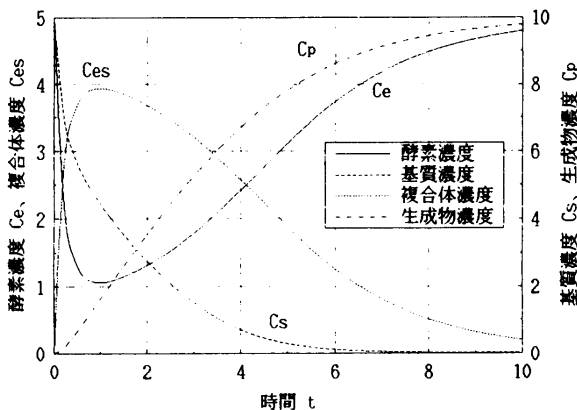
表Ⅲ-2 例題Ⅲ.1 ( $C_{s0}=200$ ) の計算結果  
/\* 酵素反応の濃度変化

[ 入力データ ]					
Cs0 = 200 : 基質Sの初期濃度					
t	1:Ce	2:Cs	3:Cp	4:Ces	5:Cescal
0	5.000000	200.0000	0	0	4.970179
1.000000	0.03096239	192.5714	2.459611	4.969038	4.969036
2.000000	0.03136276	190.9873	4.944031	4.968637	4.968634
3.000000	0.03181997	187.6036	7.428248	4.968150	4.968221
4.000000	0.03219855	185.1199	9.912255	4.967801	4.967797
5.000000	0.03263450	182.6366	12.39605	4.967365	4.967362
6.000000	0.03308075	180.1535	14.87982	4.966919	4.966915
7.000000	0.03354649	177.6706	17.36297	4.966454	4.966450
8.000000	0.03401078	175.1879	19.84608	4.965989	4.965984
9.000000	0.03450000	172.7055	22.32895	4.965500	4.965499
10.00000	0.03499548	170.2234	24.81158	4.965005	4.964999

を(Ⅲ-2)、(Ⅲ-3)式の2つの微分方程式と連立して解くことにしよう。

この問題を解くためのリストが表Ⅲ-1である。リストでは式をそのまま書いているので特に説明はいらないと思う。 $C_{e0}$ 、 $C_{s0}$ は初期濃度である。20行目の $C_{escal}$ は(Ⅲ-1)式による複合体濃度の計算値でもある。 $C_{s0}=10$ のときの計算結果をグラフ表示したものが図Ⅲ-1である。

表Ⅲ-2には $C_{s0}=200$ のときの計算結果を示した。 $C_s \gg C_e$ のときには、複合体の生成反応が非常に速く、初期に急激に進むが、分解反応は遅く律速となり、複合体濃度は近似的に一定と見なせるようになる。それが(Ⅲ-1)式で表されることが表Ⅲ-2から確認できよう。



図Ⅲ-1 酵素反応の濃度変化

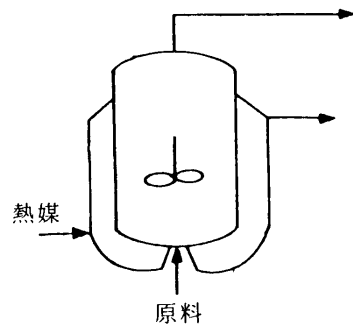
さて、ここでひとつ注意すべきことは、 $C_s \gg C_e$ の場合のように、変化速度の大きく異なる変数が混在する系(このような系をStiffな系という)では、安定に計算を続けるためには積分きざみをかなり小さくとらなければならないということである。 $C_{s0}=200$ の場合には、固定きざみのRunge-Kutta法では、きざみを0.025程度に小さくしないと解が発散してしまう。そこでリストでは、INTEGRAL文のBY項でRKV(可変きざみのRunge-Kutta法)を指定している。こうすれば、きざみは自動的に調節され、安定かつ精度良い解を得ることができる。

## 2. 連続攪拌槽型反応器

連続攪拌槽型反応器(CSTR)は反応時間を長くとることができ、また完全混合状態が実現しやすいので、化学工業で最も広く用いられる型の反応器である。CSTRの基礎方程式は常微分方程式の初期値問題として表される。

〈例題Ⅲ.2: 連続攪拌槽型反応器の解析<sup>6)</sup>〉

CSTR内で次式で表される1次反応が起こるとき、反応器内の濃度、温度の経時変化を調べよ。



$$r = k e^{-E/RT} C \quad (Ⅲ-8)$$

計算に必要な数値は表Ⅲ-3に示す。

表Ⅲ-3 例題Ⅲ-2の計算条件

反応容積	$V=2000 \text{ cm}^3$
原料供給量	$F=10 \text{ cm}^3/\text{s}$
反応速度定数	$k=7.86 \times 10^{12} \text{ 1/s}$

活性化エネルギー  $E=22500$  cal/mol  
 気体定数  $R=1.987$  cal/mol $\cdot$ °C  
 反応物密度  $\rho=1$  g/cm $^3$   
 $\rho$  比熱  $C_p=1$  cal/g $\cdot$ °C  
 反応熱  $\Delta H=-10000$  cal/mol  
 伝熱係数  $UA=1.356$  cal/s $\cdot$ °C  
 熱媒体温度  $T_w=350$  K  
 原料温度  $T_0=300$  K  
 原料濃度  $C_0=5 \times 10^{-6}$  mol/cm $^3$

解) 反応容積一定として, 反応器の物質および熱収支から次式が成立する.

$$V(dC/dt) = F \cdot C_0 - F \cdot C - V \cdot r \quad (III-9)$$

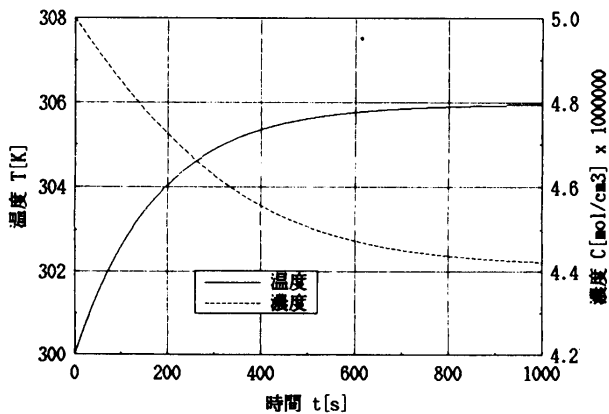
$$V\rho C_p(dT/dt) = F\rho C_p(T_0 - T) + (-\Delta H)V \cdot r - UA(T - T_w) \quad (III-10)$$

ここで,  $C$  は濃度 [mol/cm $^3$ ],  $T$  は反応物温度

表III-4 例題III.2のリスト

```

1: /* 連続攪拌槽型反応器の解析 */
2:
3: VAR V = 2000      " 反応器容積 [cm3] ..
4:   ,F = 10        " 原料供給量 [cm3/s] ..
5:   ,k = 7.86E12   " 反応速度定数 [1/s] ..
6:   ,E = 22500     " 活性化エネルギー [cal/mol] ..
7:   ,rho = 1       " 反応物密度 [g/cm3] ..
8:   ,cp = 1       " 反応物比熱 [cal/g°C] ..
9:   ,dH = -10000  " 反応熱 [cal/mol] ..
10:  ,UA = 1.356    " 伝熱係数 [cal/s°C] ..
11:  ,T =           " 反応物温度 [K] ..
12:  ,Tw = 350     " 熱媒体温度 [K] ..
13:  ,T0 = 300     " 原料温度 [K] ..
14:  ,C =          " 濃度 [mol/cm3] ..
15:  ,C0 = 5E-6    " 原料濃度 [mol/cm3] ..
16:  ,R = 1.987    " 気体定数 [cal/mol°C] ..
17:
18:  r = k*exp(-E/R/T)*C
19:  V*dC' = F*C0 - F*C - V*r
20:  V*rho*cp*T' = F*rho*cp*(T0 - T) - dH*V*r - UA*(T - Tw)
21:
22:  C # C0
23:  T # T0
24:
25:  C6 = C * 1E6
26:  INTEGRAL t[0,1000] STEP 10
27:  TREND T,C STEP 100
28:  OUTPUT1 t,T,C6 step 10
  
```



図III-2 連続攪拌槽型反応器の解析

[K],  $t$  は時間 [s] である. 簡単のため反応開始前の濃度, 温度は原料と同じく  $C_0$ ,  $T_0$  に保たれていたとすれば, 初期条件は

$$C(0) = C_0, T(0) = T_0 \quad (III-11)$$

となる.

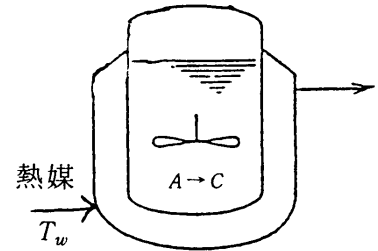
リストを表III-4に示した. 18~20行目が(III-8)~(III-10)式に対応し, 初期条件は22, 23行目で与えられている. 計算結果をグラフ表示したものが図III-2である. 時間の経過と共に定常値に落ち着いていく様子がわかる.

### 3. 回分反応器

回分操作は多銘柄を少量生産する場合などに採用され, 槽型反応器が用いられるのが通常である. この型式はやはり常微分方程式の初期値問題として表現される.

〈例題III.3: 回分反応の反応時間<sup>7)</sup>〉

$A \rightarrow C$  なる  
 液相反応を図  
 のような回分  
 反応器を用い  
 て行ふ. すな  
 わち, 内径  $D$



$= 0.8$  m の攪拌槽に原料  $A$  を  $F = 500$  kg 仕込み,  
 槽外壁を常に  $T_w = 613$  K に保って反応させる.  
 反応率が95%になる反応時間を求めよ. 本反  
 応は1次反応であり, 反応速度は次式で与え  
 られる.

$$-r_A = 3.228 \times 10^{13} e^{-E/RT} C_A \quad [\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$$

ここで,  $C_A$  は  $A$  の濃度 [mol/m $^3$ ],  $T$  は温度  
 [K],  $E$  ( $= 4.447 \times 10^4$ ) は活性化エネルギー  
 [cal/mol] である. その他の数値は表  
 III-5に示す.

表III-5 例題III.3の計算条件

反応熱  $\Delta H = 14990$  cal/mol (吸熱)  
 反応液密度  $\rho = 900$  kg/m $^3$   
 $\rho$  比熱  $C_p = 5.995 \times 10^2$  cal/kg $\cdot$ K  
 $A$  の分子量  $M_A = 385 \times 10^{-3}$  kg/mol  
 総括伝熱係数  $U = 125.1$  cal/m $^2$  $\cdot$ s $\cdot$ K  
 気体定数  $R = 1.987$  cal/mol $\cdot$ K

解) 非等温回分反応器に対しては、物質収支、熱収支から次の2式が成立する。

$$C_{A0}(dx_A/dt) = -r_A \quad (III-12)$$

$$V\rho C_p(dT/dt) = V(-\Delta H)(-r_A) + UA_{rea}(T_w - T) \quad (III-13)$$

ここで、 $C_{A0}(= \rho/M_A)$ はAの初期濃度 [mol/m<sup>3</sup>]、 $x_A$ は反応率 [-]、 $V$ は反応容積 [m<sup>3</sup>]、 $A_{rea}$ は伝熱面積 [m<sup>2</sup>]、 $T$ は反応液温度 [K]、 $t$ は時間 [s] である。槽内の液深さを  $H$  [m] とすると伝熱面積は概略次式で表される。

$$A_{rea} = \pi DH + \pi D^2/4 \quad (III-14)$$

与えられた反応率に達する時間を求めるには、

(III-12)、(III-13)式を変形して、反応率  $x_A$  を独立変数とする微分方程式に書き換えておくのがよい。すなわち、

$$\frac{dt}{dx_A} = \frac{C_{A0}}{(-r_A)} \quad (III-15)$$

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{C_{A0}(-\Delta H)}{\rho C_p} + \frac{C_{A0}UA_{rea}}{V\rho C_p} \cdot \frac{T_w - T}{(-r_A)} \quad (III-16)$$

とする。これを、初期条件

$$x_A = 0 \text{ で } t = 0, T = T_w \quad (III-17)$$

のもとで、 $x_A = 0.95$ まで積分すればよい。

リストと計算結果を表III-6に示した。計算の結果、反応率が95%になるのに要する時間は約33.1minで、そのときの温度は601.1Kである。

図III-3に反応率と温度の経時変化を示した。この反応は吸熱反応で、初期に反応が急激に進行するため温度が下がるが、温度の低下と濃度の減少に伴って反応速度が低下し、槽壁から熱の供給が効いて温度は上昇に転ずる。このため、温度のカーブは図に示されるように極小値をもつ形となる。

表III-6 例題III.3のリストと計算結果

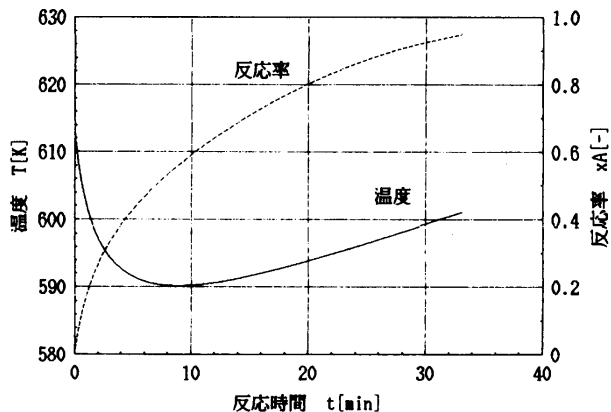
```

1: /* 回分反応の反応時間
2: 反応 A --> C */
3:
4: VAR t "時間 [s]"
5: .tmin = t/60 "時間 [min]"
6: .E = 4.447E4 "活性化エネルギー [cal/mol]"
7: .dH = 14990 "反応熱(吸熱) [cal/mol]"
8: .ro = 900 "密度 [kg/m3]"
9: .cp = 5.995E2 "比熱 [cal/kg.K]"
10: .R = 1.987 "気体定数 [cal/mol.K]"
11: .MA = 385E-3 "Aの分子量 [kg/mol]"
12: .CA "Aの濃度 [mol/m3]"
13: .xA "Aの反応率 [-]"
14: .CA0 = ro/MA "Aの初期濃度 [mol/m3]"
15: .Area "伝熱面積 [m2]"
16: .F = 500 "原料仕込量 [kg]"
17: .T "反応液温度 [K]"
18: .Tw = 613 "反応器壁温 [K]"
19: .V = F/ro "反応器容積 [m3]"
20: .H "槽内液高さ [m]"
21: .U = 125.1 "総括伝熱係数 [cal/m2.s.K]"
22: .D = 0.8 "反応器内径 [m]"
23:
24: H = V/(_pi*D^2/4)
25: Area = _pi*D*H + _pi*D^2/4
26:
27: -rA = 3.228E13*EXP(-E/R/T)*CA
28: CA = CA0*(1-xA)
29: t' = CA0/(-rA)
30: T' = CA0*(-dH)/(ro*cp) + CA0*U*Area/(V*ro*cp)*(Tw-T)/(-rA)
31:
32:
33: t # 0 : T # Tw
34:
35: INTEGRAL xA[0,0.95] STEP 0.05
36: OUTPUT xA,tmin,CA,T
37: OUTPUT1 xA,tmin,T STEP 0.05

```

/\* 回分反応の反応時間

計算結果	値	単位
xA	0.95	Aの反応率 [-]
tmin	33.088627	時間 [min]
CA	116.883117	Aの濃度 [mol/m <sup>3</sup> ]
T	601.093456	反応液温度 [K]



図III-3 回分反応時間

## 4. 管型反応器

反応時間が短く、反応熱が大きいときには管型反応器がよく用いられる。管型反応器内の流れに対して、触媒粒子等の存在が濃度、温度分布にどう影響するかによっていくつかの反応器モデルが考えられる。

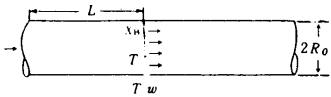
### 4.1 押し出し流れモデル

管径が管長に比して圧倒的に小さければ、反応流体は押し出し流れ(ピストンフロー)と見なすことができよう。

#### 〈例題III.4：押し出し流れモデル<sup>4)</sup>〉

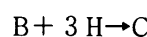
外部熱交換

式の固定層触媒反応器を用



いて、ベンゼンの水素化反応によるシクロヘキサン合成を行う。押し出し流れモデルにより、軸方向の反応率と温度の分布を求めよ。ここで次のようなデータが与えられている。

(a)反応速度式



$$r = \frac{kK_H^3 K_B^3 p_H^3 p_B}{(1 + K_H p_H + K_B p_B + K_C p_C)^4} \quad (\text{III-18})$$

ここで、

$$k = 3.214 \times 10^6 \exp(-6093/T)$$

$$K_H = 1.044 \times 10^{-12} \exp(7805/T)$$

$$K_B = 8.769 \times 10^{-11} \exp(5640/T) \quad (\text{III-19})$$

$$K_C = 5.650 \times 10^{-10} \exp(4481/T)$$

で、 $p$  は分圧 [Pa],  $k$  [mol/kg·s],  $K$  [1/Pa] は吸着平衡定数,  $T$  は温度 [K],  $r$  は反応速度 [mol/kg·s], 添字 B はベンゼン, H は水素, C はシクロヘキサンである。

(b)操作条件および物性定数

表III-7に示す。

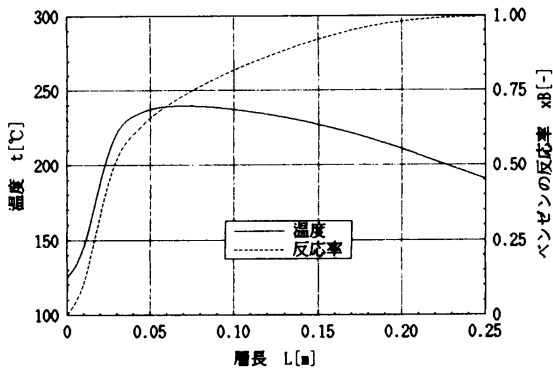
表III-7 操作条件および物性定数

全圧	$p_t = 126.6 \text{ kPa}$
反応管径	$R_o = 0.025 \text{ m}$
壁温	$T_w = 373.15 \text{ K}$
質量速度	$G = 0.1753 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$
ベンゼンに対する水素の流量比	$\theta_H = 30$
反応管入口ベンゼンモル分率	$y_{B0} = 0.323$
反応物平均分子量	$M_{av} = 4.47 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$
反応管入口ガス温度	$T_o = 398.15 \text{ K}$
触媒層密度	$\rho_B = 1200 \text{ kg/m}^3$
反応物平均比熱	$C_p = 1.740 \text{ kcal/kg} \cdot \text{K}$
反応熱	$\Delta H = -49.25 \text{ kcal/mol}$
総括伝熱係数	$h_o = 18.04 \text{ cal/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$

解) 拡散を無視した管型反応器の解析モデルは次式で表される。

$$-G y_{B0} (dx_B/dL) + r \rho_B M_{av} = 0 \quad (\text{III-20})$$

$$-G c_p (dT/dL) - 2h_o (T - T_w)/R_o + r \rho_B (-\Delta H) = 0 \quad (\text{III-21})$$



図III-4 押し出し流れモデル

表III-8 例題III.4のリスト

```

1: /* 管型反応器の解析 (押し出し流れモデル)
2:   ベンゼン 水素 シクロヘキサン
3:   B + 3H --> C */
4:
5: VAR pH,pB,pC "分圧 [Pa]"
6:   ,k "速度定数 [mol/kg*s]"
7:   ,KH,KB,KC "吸着平衡定数 [1/Pa]"
8:   ,T "温度 [K]"
9:   ,t =T-273.15 "温度 [°C]"
10:  ,r "反応速度 [mol/kg*s]"
11:  ,Pt =126.6E3 "全圧 [Pa]"
12:  ,roB=1200 "触媒層密度 [kg/m3]"
13:  ,RO =0.025 "反応管径 [m]"
14:  ,cp =1.740E3 "反応物平均比熱 [cal/kg*K]"
15:  ,Tw =373.15 "壁温 [K]"
16:  ,dH =-49.25E3 "反応熱 [cal/mol]"
17:  ,G =0.1753 "質量速度 [kg/m2*s]"
18:  ,ho =18.04 "総括伝熱係数 [cal/m2*s*K]"
19:  ,th =30 "ベンゼンに対する水素の物質流量比"
20:  ,yB0=0.0323 "反応管入口ベンゼンモル分率"
21:  ,xB "ベンゼンの反応率 [-]"
22:  ,Mav=4.47E-3 "反応ガス平均分子量 [kg/mol]"
23:  ,TO =398.15 "反応管入口ガス温度 [K]"
24:  ,L "触媒層長 [m]"
25:
26:
27: /* 反応速度 */
28:   r = k*KH^3*KB^3*pH^3*pB / (1+KH*pH+KB*pB+KC*pC)^4
29:
30:   k = 3.214E6 *exp(-6093/T)
31:   KH = 1.044E-12*exp(7805/T)
32:   KB = 8.769E-11*exp(5640/T)
33:   KC = 5.650E-10*exp(4481/T)
34:   pH = Pt*(th-3*xB)/(1+th-3*xB)
35:   pB = Pt*(1-xB)/(1+th-3*xB)
36:   pC = Pt*xB/(1+th-3*xB)
37:
38: /* 微分方程式 */
39:   -G*yB0*xB' + r*roB*Mav = 0
40:   -G*cp*T' - 2*ho/RO*(T-Tw) + r*roB*(-dH) = 0
41:
42:   xB # 0
43:   T # TO
44:
45:   TREND xB,t STEP 0.01
46:   INTEGRAL L[0.0,25] STEP 0.01
47:   OUTPUT L,xB,t STEP 0.01

```

ここで、 $x_B$  はベンゼンの反応率 [-],  $L$  は触媒層長 [m] である。初期条件は

$$L = 0 \text{ で } x_B = 0, T = T_o \quad (\text{III-22})$$

で、これも常微分方程式の初期値問題である。

リストを表III-8に示した。積分範囲は  $L = 0.25$  までとした。また、計算結果として得られた温度と反応率の分布をグラフ表示したものが図III-4である。

#### 4.2 軸方向拡散を伴うモデル

流れ方向の拡散を考慮したモデルで、この場合は常微分方程式の2点境界値問題となる。

〈例題III.5: 軸方向拡散がある場合<sup>8)</sup>〉

軸方向拡散がある場合の管型反応器内の濃度および温度分布を求めよ。ただし、反応速度  $r$  は、濃度  $C$ , 温度  $T$  として次式で与えられる。

$$r = kC^2$$

$$k = k_o \exp(-E/RT)$$

ここで、 $E$ は活性化エネルギー、 $R$ は気体定数である。

解) 軸方向拡散を考慮した反応器の解析モデルは、次の無次元化した式で表される。

$$\frac{d^2c}{dl^2} - P_{eM} \frac{dc}{dl} - P_{eM} R(c, t) = 0 \quad (III-23)$$

$$\frac{d^2t}{dl^2} - P_{eH} \frac{dt}{dl} - P_{eH} \beta R(c, t) = 0 \quad (III-24)$$

ここで、 $l$  ( $=L/L_0$ :  $L$ は入口からの距離、 $L_0$ は管長)は無次元長さ、 $c$  ( $=C/C_f$ :  $C_f$ は原料濃度)は無次元濃度、 $t$  ( $=T/T_f$ :  $T_f$ は原料温度)は無次元温度である。また、 $P_{eM}$  ( $=L_0 u/D$ :  $u$ は流速、 $D$ は拡散係数)、 $P_{eH}$  ( $=\rho C_p \mu L_0/\lambda$ :  $\rho$ は密度、 $C_p$ は比熱、 $\lambda$ は熱伝導度)はペクレ数、 $\beta$  ( $=\Delta H_r/\rho C_p T_f$ :  $\Delta H_r$ は反応熱)は無次元反応熱、 $R(c, t)$ は無次元反応速度で次式で表される。

$$R(c, t) = Kc^2 \quad (III-25)$$

$$K = K_0 \exp(\gamma - \gamma/t)$$

上式で、 $\gamma$  ( $=E/RT_f$ )は無次元活性化エネルギー、 $K_0$  ( $=(k_0 L_0 C_f/u) \exp(-\gamma)$ )は無次元の速度定数である。境界条件は

$$l=0 \text{ で } \begin{cases} dc/dl = P_{eM}(c-1) \\ dt/dl = P_{eH}(t-1) \end{cases} \quad (III-26)$$

$$l=1 \text{ で } dc/dl = dt/dl = 0 \quad (III-27)$$

与えられる。

この問題は境界条件が両端で与えられている(2点境界値問題)。本例題は非線形なので一方の端で、他端で与えられている数だけの条件を仮りに設定して初期値問題として解き、他端での条件を満たすまで仮定値を修正するという方法(Shooting Method)をとる。仮定値の修正法にはいくつか考えられるが、Newton-Raphson法を用いると次のような手順が構成できる。

- ①  $l=0$ での濃度、温度 ( $c_0, t_0$ と書く)を仮定する。
- ② 初期値問題として(III-23)、(III-24)式を解く。
- ③  $l=1$ における  $c'$  ( $=dc/dl$ )、 $t'$  ( $=dt/dl$ )は  $c_0, t_0$ の値により決まるので、これを  $F(c_0, t_0)$ 、 $G(c_0, t_0)$ と書くと、終端での条件(III-27)式は

$$F(c_0, t_0) (\equiv c'(1)) = 0$$

表III-9 例題III.5のリスト

```

1: /* 管型反応器の解析 (軸方向拡散モデル) */
2:
3: VAR c          "無次元濃度"
4: , t          "無次元温度"
5: , c0         "無次元原料濃度"
6: , t0         "無次元原料温度"
7: , l          "無次元長さ"
8: , Gam = 17.6 "無次元活性化エネルギー"
9: , Bet = -0.056 "無次元反応熱"
10: , K0 = 3.36  "無次元反応速度定数"
11: , PeM = 2    "ペクレ数"
12: , PeH = 2    "ペクレ数"
13: /* 反応速度 */
14: K = K0*exp(Gam-Gam/t)
15: /* 主方程式 */
16: c'' - PeM*c' - PeM*K*c^2 = 0
17: t'' - PeH*t' - PeH*Bet*K*c^2 = 0
18: /* 随伴方程式 */
19: x'' - PeM*x'
20: y'' - PeM*y' (K^2*c*x + K*c^2*Gam/t^2*z) = 0
21: z'' - PeM*z' (K^2*c*y + K*c^2*Gam/t^2*w) = 0
22: w'' - PeM*w'
23: z'' - PeH*z'
24: w'' - PeH*w' (K^2*c*x + K*c^2*Gam/t^2*z) = 0
25: w'' - PeH*w' (K^2*c*y + K*c^2*Gam/t^2*w) = 0
26: /* 初期条件 */
27: c # c0 ; c' # PeM*(c0-1)
28: t # t0 ; t' # PeH*(t0-1)
29: x # 1 ; x' # PeM
30: y # 0 ; y' # 0
31: z # 0 ; z' # 0
32: w # 1 ; w' # PeH
33: /* Newton-Raphson法による初期仮定値の修正 */
34: c0new = c0 - (F*Gt-Ft*G)/(Fc*Gt-Ft*Gc)
35: t0new = t0 - (Fc*G-F*Gc)/(Fc*Gt-Ft*Gc)
36:
37: F = c' ; Fc = x' ; Ft = y'
38: G = t' ; Gc = z' ; Gt = w'
39:
40:
41: INTEGRAL l[0,1] STEP 0.1 BY* RK4
42: TREND c,t,x,w STEP 0.1
43: INPUT c0,t0
44: OUTPUT F,G,c0new,t0new

```

表III-10 例題III.5の計算結果  
/\* 管型反応器の解析 (軸方向拡散モデル) \*/

[ 入力データ ]				
	1:c	2:t	3:x	4:w
c0	0.5800588	1.023517	1.0000000	1.0000000
t0	1.023517	1.023517	1.287086	1.204345
0	0.5800588	1.023517	1.0000000	1.0000000
0.1000000	0.5040249	1.027775	1.287086	1.204345
0.2000000	0.4417905	1.031260	1.791947	1.417455
0.3000000	0.3907145	1.034121	2.603378	1.636657
0.4000000	0.3487736	1.036469	3.851335	1.854264
0.5000000	0.3144722	1.038390	5.722985	2.055401
0.6000000	0.2867701	1.039942	8.485171	2.214806
0.7000000	0.2650352	1.041159	12.51629	2.292085
0.8000000	0.2490260	1.042056	18.35241	2.224590
0.9000000	0.2389080	1.042623	26.75546	1.916506
1.0000000	0.2353115	1.042825	38.81742	1.221672
[ 計算結果 ]				
F	0.0001235674			
G	-2.592843E-006			
c0new	0.5800588			
t0new	1.023517			

$$G(c_0, t_0) (\equiv t'(1)) = 0 \quad (III-28)$$

と表せる。そこで(III-28)式を満足させる  $c_0, t_0$ を求めるのにNewton-Raphson法を適用し、

$$\begin{aligned} \text{新 } c_0 &= c_0 - \frac{F(\partial G/\partial t_0) - (\partial F/\partial t_0)G}{(\partial F/\partial c_0)(\partial G/\partial t_0) - (\partial F/\partial t_0)(\partial G/\partial c_0)} \\ \text{新 } t_0 &= t_0 - \frac{(\partial F/\partial c_0)G - F(\partial G/\partial c_0)}{(\partial F/\partial c_0)(\partial G/\partial t_0) - (\partial F/\partial t_0)(\partial G/\partial c_0)} \end{aligned} \quad (III-29)$$

と仮定値を修正する。

④(Ⅲ-28)式が満たされるまで①-③を繰り返す。

$\partial F/\partial c_o$ などの偏微分の求め方については脚注に記した。上の手順のうち①-③はEQUATRAN-Mにより処理されるので、繰り返し計算のためには(Ⅲ-29)式で計算された新 $c_o$ 、新 $t_o$ を新しい入力値として人間が与えてやればよい。GOコマンドを使えばこの反復が容易に行える。

①-③を行うためのリストを表Ⅲ-9に示した。また、 $K_o=3.36$ 、 $\beta=-0.056$ 、 $\gamma=17.6$ で、 $P_{eM}=P_{eH}=2$ のときの計算結果を表Ⅲ-10に示した。この結果は $c_o$ 、 $t_o$ の初期仮定値としてそれぞれ0.5、1から出発し、5回の反復により収束したものである。

#### 4.3 半径方向拡散を考慮したモデル

温度効果の大きい反応では、半径方向の温度、濃度分布が予測できる詳細モデルが望まれる。このモデルは2次元の偏微分方程式として表される。

〈例題Ⅲ.6：半径方向拡散モデル<sup>5)</sup>〉

例題Ⅲ.4と同じ問題を半径方向拡散のみを考慮して解け。追加データは、管長 $L_{max}=0.45\text{m}$ 、有効熱伝導 $k_e=0.1803\text{cal/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ 、壁境膜伝熱係数 $h_o=31.05\text{cal/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ である。また、有効拡散係数 $D_e$ についてはペクレ数 $P_e=ud_p/D_e=12.63$ の関係が与えられている。ここで、 $u$ は流速[m/s]、 $d_p$ (=0.003)は触媒粒子径[m]である。

(脚注)

$F$ と $G$ の偏微分 $\partial F/\partial c_o$ 、 $\partial F/\partial t_o$ 、 $\partial G/\partial c_o$ 、 $\partial G/\partial t_o$ の値を求めるため、次の4つの補助関数を導入する。

$$x=\frac{\partial c}{\partial c_o}, y=\frac{\partial c}{\partial t_o}, z=\frac{\partial t}{\partial c_o}, w=\frac{\partial t}{\partial t_o} \quad (\text{Ⅲ-30})$$

これを用いると(Ⅲ-23)、(Ⅲ-24)式から $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $w$ に対する2階常微分方程式(随伴方程式)が得られる。独立変数 $l$ による微分を'で表すと、

$$\begin{aligned} x''-P_{eM}x'-P_{eM}(2Kcx+Kc^2(\gamma/t^2)z) &=0 \\ y''-P_{eM}y'-P_{eM}(2Kcx+Kc^2(\gamma/t^2)w) &=0 \\ z''-P_{eM}z'-P_{eM}\beta(2Kcx+Kc^2(\gamma/t^2)z) &=0 \end{aligned} \quad (\text{Ⅲ-31})$$

解)半径方向拡散を考慮した管型反応器の解析モデルは次式で表される。

$$-\frac{\partial T}{\partial x}+\kappa\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\alpha r=0 \quad (\text{Ⅲ-33})$$

$$-\frac{\partial f}{\partial x}+\delta\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial f}{\partial y}\right)+\beta r=0 \quad (\text{Ⅲ-34})$$

境界条件は

$$x=0 \text{で } T=T_o, f=0 \quad (\text{Ⅲ-35})$$

$$y=0 \text{で } \partial T/\partial y=\partial f/\partial y=0 \quad (\text{Ⅲ-36})$$

$$y=1 \text{で } -\kappa\partial T/\partial y=\kappa h(T-T_w) \quad (\text{Ⅲ-37})$$

で与えられる。ここで、 $f$ は反応率[-]、また、 $x$ (= $L/R_o$ )は無次元層長[-]、 $y$ は無次元の半径方向座標[-]、 $\kappa=k_e/Gc_pR_o$ 、 $\alpha=(-\Delta H)R_o/Gc_p$ 、 $\delta=D_e/ur_o=d_p/R_oP_e$ 、 $\beta=\rho_B M_{av}R_o/Gy_{Bo}$ 、 $h=h_oR_o/k_e$ であり、他の変数の意味は例題Ⅲ.4と同様である。

EQUATRAN-Mの常微分方程式の解法機能を利用して解くために(Ⅲ-33)、(Ⅲ-34)式を半径方向に差分化する。すなわち、半径方向に $n$ 分割し、中心を第1層( $i=1$ )、管壁を第 $n+1$ 層( $i=n+1=N$ )とする。軸方向に単位長さを取り、第 $i$ 層( $2\leq i\leq n$ )の内外の幅 $\Delta y$ の微小体積における熱収支を考えることにより、(Ⅲ-33)式は次のように差分化できる。

$$\begin{aligned} -T'_i\cdot 2\pi y_i\Delta y+\kappa\left(\frac{T_{i+1}-T_i}{\Delta y}\cdot 2\pi y_{i+1/2}\right. \\ \left.-\frac{T_i-T_{i-1}}{\Delta y}\cdot 2\pi y_{i-1/2}\right)+\alpha r_i\cdot 2\pi y_i\Delta y=0 \end{aligned} \quad (\text{Ⅲ-38})$$

ここで、'は $x$ による微分、添字 $i\pm 1/2$ は第 $i$ 層と第 $i+1$ 層の中心を意味する。管中心( $i=1$ )、

$$w''-P_{eM}w'-P_{eM}\beta(2Kcx+Kc^2(\gamma/t^2)w)=0$$

となる。境界条件は(Ⅲ-26)、(Ⅲ-27)、(Ⅲ-30)式から、

$$\begin{aligned} x(0)=1, x'(0)=P_{eM} \\ y(0)=0, y'(0)=0 \\ z(0)=0, z'(0)=0 \\ w(0)=1, w'(0)=P_{eM} \end{aligned} \quad (\text{Ⅲ-32})$$

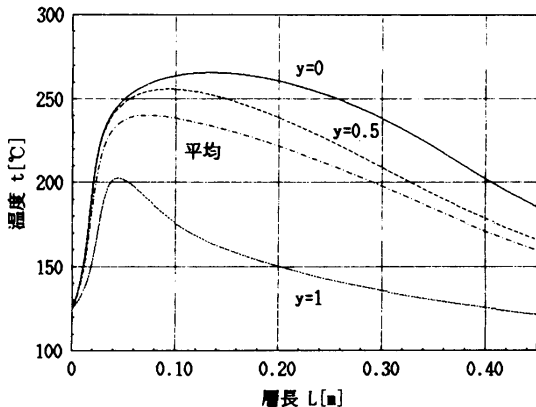
となる。この随伴方程式は初期値問題となるので、主方程式(Ⅲ-23)、(Ⅲ-24)式と連立して解けば、 $\partial F/\partial c_o$ 、 $\partial F/\partial t_o$ 、 $\partial G/\partial c_o$ 、 $\partial G/\partial t_o$ が $x'(1)$ 、 $y'(1)$ 、 $z'(1)$ 、 $w'(1)$ として求まる。

表Ⅲ-11 例題Ⅲ.6のリスト

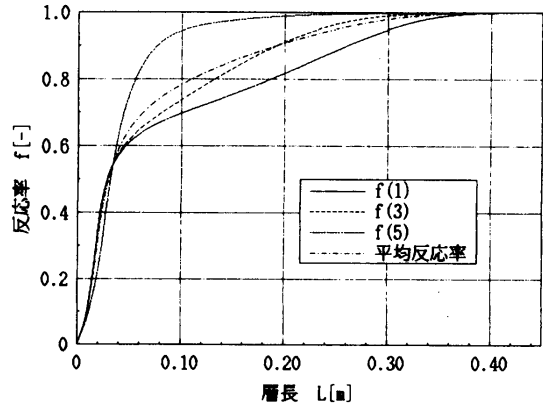
```

1: /* 管型反応器の解析 (半径方向拡散モデル)
2:   ベンゼン 水素 シクロヘキサン
3:   B + 3H --> C */
4:
5: LOCAL n=4,M=n+1
6: VAR pH(N),pB(N),pC(N) "分圧 [Pa]"
7:   ,y(N) "無次元半径方向位置 [-]"
8:   ,k(N) "吸着平衡定数 [mol/kg·s]"
9:   ,KH(N),KB(N),KC(N) "吸着平衡定数 [1/Pa]"
10:  ,T(N) "温度 [K]"
11:  ,t(N)=T-273.15 "温度 [°C]"
12:  ,f(N) "反応率 [-]"
13:  ,r(N) "反応速度 [mol/kg·s]"
14:  ,RO = 0.025 "反応管径 [m]"
15:  ,h0 = 31.05 "総括伝熱係数 [cal/m²·s·K]"
16:  ,Lmax = 0.45 "反応管長 [m]"
17:  ,ke = 0.1803 "有効熱伝導度 [cal/m·s·K]"
18:  ,dp = 0.003 "触媒粒子径 [m]"
19:  ,Pe = 12.63 "触媒粒子径基準ペクレ数 [-]"
20:  ,Pt =126.8E3 , roB=1200 , cp=1.740E3
21:  ,dH =-49.25E3 , G =0.1753 , yB0=0.0323
22:  ,th =30 , T0=398.15 , Nav=4.47E-3
23:  ,Tw=373.15
24:  dy = 1 / n
25:  y(2:N) = dy+y(1:n) ; y(1) = 0
26:  Alp = roB*(-dH)*RO/G/cp
27:  Bet = roB*Nav*RO/G/yB0
28:  Del = dp/RO/Pe
29:  Kap = ke/G/cp/RO
30:  h = h0*RO/ke
31: /* 反応速度 */
32:  r = k*KH^3*KB*pH^3*pB/(1+KH*pH+KB*pB+KC*pC)^4
33:  k = 3.214E6 *EXP(-6093/T)
34:  KH = 1.044E-12*EXP(7805/T)
35:  KB = 8.769E-11*EXP(5640/T)
36:  KC = 5.650E-10*EXP(4481/T)
37:  pH = Pt*(th-3*f)/(1+th-3*f)
38:  pB = Pt*(1-f)/(1+th-3*f)
39:  pC = Pt*f/(1+th-3*f)
40: /* 熱収支 */
41:  -T'(1)*(dy/2)^2 + Kap*(T(2)-T(1))
42:    + Alp*r(1)*(dy/2)^2 = 0
43:  -T'(2:n)*y(2:n)*dy
44:    +Kap*((T(3:n)-T(2:n))/dy*(y(3:n)+y(2:n))/2
45:    -(T(2:n)-T(1:n-1))/dy*(y(2:n)+y(1:n-1))/2)
46:    + Alp*r(2:n)*y(2:n)*dy = 0
47:  -T'(N)*y(N)*dy/2 - Kap*(h*(T(N)-Tw)*y(N)
48:    + (T(N)-T(n))/dy*(y(N)+y(n))/2)
49:    + Alp*r(N)*y(N)*dy/2 = 0
50: /* 物質収支 */
51:  -f'(1)*(dy/2)^2 + Del*(f(2)-f(1))
52:    + Bet*r(1)*(dy/2)^2 = 0
53:  -f'(2:n)*y(2:n)*dy
54:    +Del*((f(3:n)-f(2:n))/dy*(y(3:n)+y(2:n))/2
55:    -(f(2:n)-f(1:n-1))/dy*(y(2:n)+y(1:n-1))/2)
56:    + Bet*r(2:n)*y(2:n)*dy = 0
57:  -f'(N)*y(N)*dy/2
58:    - Del*(f(N)-f(n))/dy*(y(N)+y(n))/2
59:    + Bet*r(N)*y(N)*dy/2 = 0
60:
61:  T # T0 ; f # 0
62:  tm = SUM(t)/(N) ; fm =SUM(f)/(N)
63:
64:  xmax = Lmax/RO
65:  L = x*RO
66:  INTEGRAL x[0,xmax] STEP 0.2
67:  TREND L,f(1),fm,t(1),tm STEP 1
68:  OUTPUT1 L,f(1),f(3),f(N),fm
69:    ,t(1),t(3),t(N),tm STEP 0.2

```



図Ⅲ-5 半径方向拡散モデル (温度分布)



図Ⅲ-6 半径方向拡散モデル (反応率分布)

壁面 ( $i=N$ ) では境界条件 (Ⅲ-36), (Ⅲ-37) 式を考慮して,

$$-T'_1 \cdot \pi y_{3/2}^2 + \kappa \cdot \frac{T_2 - T_1}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{3/2} + \alpha r_1 \cdot \pi y_{3/2}^2 = 0 \quad (Ⅲ-39)$$

$$-T'_N \cdot 2\pi y_N \frac{\Delta y}{2} + \kappa \left\{ -h(T_N - T_w) \cdot 2\pi y_N - \frac{T_N - T_{N-1}}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{N-1/2} \right\} + \alpha r_N \cdot 2\pi y_N \frac{\Delta y}{2} = 0 \quad (Ⅲ-40)$$

と差分化できる。同様に (Ⅲ-34式) を差分化すると,

$$-f_i \cdot 2\pi y_i \Delta y + \delta \left( \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{i+1/2} - \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{i-1/2} \right) + \beta r_i \cdot 2\pi y_i \Delta y = 0 \quad (Ⅲ-41)$$

$$-f'_1 \cdot \pi y_{3/2}^2 + \delta \frac{f_2 - f_1}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{3/2} + \beta r_1 \cdot \pi y_{3/2}^2 = 0 \quad (Ⅲ-42)$$

$$-f'_N \cdot 2\pi y_N \frac{\Delta y}{2} - \delta \frac{f_N - f_{N-1}}{\Delta y} \cdot 2\pi y_{N-1/2} + \beta r_N \cdot 2\pi y_N \frac{\Delta y}{2} = 0 \quad (Ⅲ-43)$$

となる。以上の式は  $x$  についての  $2(n+1)$  ( $=2N$ ) 本の常微分方程式であり, (Ⅲ-35) 式の初期条件のもとに解くことができる。

リストを表Ⅲ-11に示した。半径方向の分割数  $n$  は LOCAL 文で指定し, 変更が容易にできるようにした。24, 25行目は半径方向座標  $y_i$  と  $\Delta y$  の定義, 32~39行目は反応速度で, 例題Ⅲ.4のリス



ト表Ⅲ-8中のものと式は同じであるが、 $r$ 、 $T$ 、 $k$ 、 $KH$ 等は1次元配列で半径方向の各層 ( $i=1 \sim N$ ) での反応速度を計算するものである。

$n=4$ のときの結果のグラフを図Ⅲ-5、Ⅲ-6に示した。結果は文献<sup>5)</sup>とほぼ一致しており、この程度の分割数でも充分であることがわかる。

今回は、EQUATRAN-Mの反応解析の代表的な問題への適用について解説した。積分機能を利用することにより、常微分方程式の初期値問題はもちろ、2点境界値問題さらには偏微分方程式で表されるような問題も、EQUATRAN-Mにより比較的簡単に解けることが理解されよう。

なお、今回はとりあげなかったが、化学平衡の計算例については前連載第3回<sup>9)</sup>にある。

今回は、制御とダイナミックシミュレーション

を中心とした問題への適用について解説する予定である。

#### 参考文献

- 1) 佐渡友，宮原：ケミカルエンジニアリング，Vol.32，No.10，p.69 (1987)
- 2) 佐渡友，宮原：ケミカルエンジニアリング，Vol.32，No.11，p.62 (1987)
- 3) 化学工学協会編：BASICによる化学工学プログラミング，p.159，培風館 (1985)
- 4) 同上，p.149
- 5) 同上，p.172
- 6) L. Lapidus：Digital computation for chemical engineers，p.113，McGraw-Hill (1962)
- 7) 橋本：反応工学，p.150，培風館 (1979)
- 8) B. A. フィンレイソン著，鷲津他訳：重みつき残差法と変分原理，p.127 (1974)
- 9) 須藤，佐渡友，宮原：ケミカルエンジニアリング，Vol.30，No.10，p.67 (1986)