



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	複合反応を行う管型反応装置における最適温度分布決定法 : 酸化エチレン製造工程を例として
Author(s)	小林, 晴夫; Kobayashi, Haruo; 荒井, 深 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 373-385
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40724
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_373-386.pdf



複合反応を行う管型反応装置における 最適温度分布決定法

—— 酸化エチレン製造工程を例として ——

小林 晴 夫
荒 井 深

A New Method for Optimizing the Temperature Profile in a Tubular Reactor

Haruo KOBAYASHI
Fukashi ARAI

Abstract

A new simplified method is proposed to determine the optimal temperature profile for the complex chemical reaction in a tubular flow reactor.

Distribution of the temperature along the axis can be represented approximately by the curve either of exponential or second degree which is characterized solely by two or three parameters contained in the function. Therefore, the computational procedure can be reduced to find the adequate combination of these parameters to maximize the objective function, the yield of desired product or selectivity.

This method provides easier way than that of dynamic programming without introducing any serious errors and can even afford the information on the sensitivity of the reaction performance to the change of optimal temperature distribution.

This method may be specially useful in the case of complex reactions.

反応装置における最適化の問題は、Aris¹⁾らによる Dynamic Programming の適用などによって、近年急速に発展して来た。D.P. 法には最適化の問題を非常に一般的に解くことができ、かつ計算試行回数を減らしうるという長所がある。

しかしながら、D.P. 法によったとしても、複合反応の系においては、なほその計算が膨大になることが多い。さらに、実際の設計および操作に対して、得られた最適条件を活用する場合に、最適条件からずれた時に反応の変化がどうなるかを知る必要があるが、D.P. 法ではこの変化を直接知ることができないという欠点も持っている。このように、D.P. 法は複合反応系への適用、あるいは動的最適設計の観点からすると、必ずしも最も適当な最適化法といい得ない場合が多い。

以上のような事情から、本報では D.P. 法の欠点を解決する実用的な最適化法を開発し、

これをD.P.法と比較したのち、酸化エチレン製造工程に適用し、現在まだ行なわれていない温度分布の最適化制御を用いることによりいかに反応成績の改良が期待できるかという点について検討を行なう。

1. 最適化法の検討

1.1. D.P.法の適用について

エチレン直接酸化法による酸化エチレンの製造工程において、一定の空間速度で出口での酸化エチレン濃度を最大にするための軸方向の最適温度分布を求めるという問題を考えてみよう。今、これにD.P.法を適用すると、多段決定の問題として、管型反応装置を R 段の完全混合槽列をもって表わし、各段に入る状態量(この場合は濃度ベクトル)を n ケ、各段における操作量(この場合は温度)を m ケ用意し、 R 段の各段での最適操作量の組合わせを求めることができる。この場合に、もし全くの試行錯誤法で求めるとすると a^{nm} 回の計算試行回数を必要とするのに対し、D.P.法を用いると $\{(R-1)b^n+1\}a^m$ (ただし、 a, b はある大きすぎない数)の試行回数ですむが¹⁾、計算精度をある程度あげるためには、 R, m, n の数は大きくしなければならないためその試行回数は、なほ非常に多くなる。一方、その計算時間短縮のため、 R, m, n の数をある大きさ以下にしたとすると、その結果として得られた答の精度は非常に悪いものとなる。すなわち、この問題のように、 R, m, n それぞれ大きくなるような場合には、先にのべたように計算時間および結果の精度の点から考えてD.P.法の適用は必ずしもよい方法とはいえない。さらに、先に指適したように、最適温度分布附近での反応の安定性については、D.P.法は直接答えを与えない。

1.2. 新しい最適化法について

1.2.1. 温度の分布状態の表現法 エチレン部分酸化のような発熱反応の場合には、実際の熱交換型の管型反応装置内での軸方向の温度分布は、一般に中高の放物線状になる。又このような反応での最適温度分布は、入口附近で高く、のち出口に向って指数関数的に低下する形になることが予想される。

このような温度分布を定量的に表現する一つの簡便法として、管型反応装置を適当な幅のいくつかの区分にわけ、各区分の温度を直線で近似するという折線近似の概念も用いることが出来るが、特に最適化計算の場合には、なほ計算が複雑になることは、避けられない。

以上のことから、管型反応装置全長の温度分布を表現する簡便法として、その分布を例えば、一次関数、二次関数、指数関数などの比較的簡単な関数型を用い、距離の関数とし、その関数に含まれる係数を適当に決めることによって、近似的に表現するという方法をとることにする。関数型およびその係数の値を適当に決めれば、かなりの精度で温度分布を表わしうるばかりでなく、最適化などの計算を非常に簡単にすることができる。

1.2.2. 最適温度分布の決定 1.2.1. で述べたように、あらかじめ適当な関数型をきめておき、その関数に含まれるいくつかの係数の適当な組合わせで管内温度分布を近似表現すると、最適温度分布を求めることは、目的関数（例えば、先の例で出口酸化エチレン濃度）を最大とするような、係数の組合わせを決定することに還元される。すなわち、目的関数を最大とする R 段の各段の最適温度を求めるといういわゆる多段決定の問題を、関数に含まれるいくつかの係数などをパラメーターとしてその最適組合わせを求めるという多変数決定の問題に変換することになる。今、パラメーターが2ケであり、それぞれ m ケ、 n ケの値を用意して、全くの試行錯誤法で最適化の計算を行なうとしても、計算試行回数は、 Rmn にすぎないから、 R 、 m 、 n の数を増加し、計算精度をあげることが僅かな計算時間で行なうことができる。又、多変数決定の問題を解く際に、よく利用される Box の最大傾斜法などを適用することによっても、その計算時間をさらに短縮させることも可能である。

1.2.3. 最適温度分布よりずれた場合の反応成績の変動の表現 ある操作条件における管型反応装置での安定性を表現するのに、Amundson²⁹ らは次のような方法を用いた。すなわち、今、装置入口における原料組成、流量、壁温、総括伝熱係数などのパラメーターを一定にしておき、例えば入口温度を T_0 としたときと、 $T_0 + \Delta T$ とした時とで定常状態における出口収率に、どのような変化が起るか、云いかえれば、一般に反応系が一つのパラメーターの変化に対して、どの程度敏感であるかを定常偏差として知り、これによって安定度を表現しようとするものである。実際の反応装置の操作では、温度分布は制御の問題のため、ある程度の幅をもつことが多いと考えられるので、その際の反応率さらに選択率がどのように変化するかを知ることが大切なことである。

エチレン酸化反応のような複合反応では、温度分布がある場合は、その平均温度が同じでも、その分布の様子が異なれば、反応率および選択率はかなり大きく変わるので、平均温度を一つのパラメーターとして、先の感度の概念を適用することはできない。しかし、温度分布を適当な関数型中のいくつかの係数の適当な組合わせで表現しておき、その係数をパラメーターとして、上の Amundson らの概念を適用すれば、ある操作条件での反応の反応率および選択率が、あるパラメーターを変化させ時に、どれほど敏感に変化するかを知り安定性について検討を行なうことができる。この方法は、D.P. 法に比し計算がより簡単であり、動的最適化を行なうことができる点で、先に指適した D.P. 法の欠点を補うことができる

以上が、我々の提案する最適化法の概要であるが、今この手法を、かりに「分布近似法」と呼ぶことにする。この概念は、単に管型反応装置の温度分布ばかりでなく、一般に分布系に適用しうる性質のものである。

1.2.4. 具体例による D.P. 法と「分布近似法」の比較 Aris¹³ は、 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ なる逐次反応を例として、中間生成物 B の収率を最大とする最適温度分布を D.P. 法によって求めている。

その際の条件および最大収率を Table 1 に示す。

今、この問題を、我々の「分布近似法」を用いて解き、両者を比較する。この計算の基礎は次に示す。

i) 温度分布を表わす関数型を指数関数とし、無次元化距離 $x=L/L_0$ における無次元化温度 $\alpha=k_{10} \exp(-E_1/RT)$ を次のように表す。

$$\alpha = \alpha_{\min} + (\alpha_{\max} - \alpha_{\min}) \exp[-a(x-b)]$$

ii) 管型反応装置を R ケの完全混合槽列で表わす。滞留時間 θ の際の、一ケの槽であの平均滞留時間は、 $Z=\theta/R$ 、である。又 i 番目の槽の入口からの無次元化距離 x_i は、 $x_i=(i-1/2)Z/\theta$ 、であり、無次元化温度はある a 、 b について α_i で上式により表わされる。

iii) 送入される流体は、はじめ A のみを含みその濃度を C_{A0} であり、 A 、 B の濃度は、これを基準とした無次元化濃度で表わされる。 $B=C_B/C_{A0}$ 、 $A=C_A/C_{A0}$ 。初期条件は、 $A=1.0$ 、 $B=0$ である。

iv) i 番目の完全混合槽についての反応関係式は、 $k_{2i}=\beta_i$ とすると、

$$A_i = A_{(i-1)} / (1.0 + \alpha_i Z)$$

$$B_i = (B_{i-1} + A_i \alpha_i Z) / (1.0 + \beta_i Z)$$

であるから、ある a 、 b のときの出口における B の収率 B_R は先の初期条件を用い、 $i=1$ より R まで繰返し計算を行なうことにより与えられる。

v) 電子計算機を用いての計算にあたっては、1 回は $R=50$ とし、 a は $0.2 \sim 70$ までの 20 ケ、 b は $0 \sim 0.26$ までの 15 ケを用意し、各 a 、 b の組み合わせの際の B_R を記憶させてから比較を行ない、最大の B_R 、又その際の a 、 b の値、さらに、最適組み合わせ前後の a 、 b および、その際の B_R と全部で 9 ケの組み合わせをタイプさせるようプログラムを形成した。

種々な θ について「分布近似法」により求めた最大収率と D.P. 法のそれとの比較は、Table 1 に示してある。ここで注目すべきことは、「分布近似法」で得られた最大収率が、Aris が D.P. 法で求めた結果が、 $\theta=2$ 場合を除き、大きくなっている点である。このことは、D.P. 法で計算回数が極端に大きくなることを避けるために、段数、操作量数、状態量数がある程度小さくしたためそれぞれの区分の大きさが粗となったため誤差が入り、真の最大値を見逃していったことを意味する。すなわち、この例では「分布近似法」が計算が簡単なばかりでなく、その精度においても D.P. 法より優れていることが示されている。

Table 1. Comparison of D. P. and Our Method

θ_{sec}	$B_{\text{max}} (\%)$	
	D. P. (Aris)	Our Method
2.0	30	29.35
4.0	37	37.03
6.0	41	41.88
8.5	45	46.07
12.0	48	49.02

$$\text{system: } A \xrightarrow{(a)} B \xrightarrow{(\beta)} C$$

$$\text{conditions: } k_2 = 5k_1^2, 0.1 \leq k_1 \leq 0.4$$

$$\text{objective function: } B_R = C_{BR}/C_{A0}$$

最適温度分布附近での安定性を最適 a , b 前後の B_R もも記録させることにより示した例が Table 2 である。この場合、 B_R の値はほとんど同じであることから、最適温度分布附近の安定性はよいと判断される。このような、 R 50 ケ、 a 20 ケ、 b 15 ケの場合に計算を行ない且つタイプ終了までに要した時間は、日立

HIPAC-103 で 18 分程度であった。このような安定性に関する知見を DP. 法で得ようとするとき、各段の操作量の変化の仕方を如何にして決めるか、又計算結果を如何にして表現するかなどの点で、問題があり、難しいであろう。

Table 2. Stability of Reaction in the neighborhood of the optimum condition

$$\theta = 2 \text{ (sec)}$$

$$\alpha = 0.1 + 0.3 \exp[-a(x-b)]$$

$$B_R$$

$b \backslash a$	1.25	1.50	1.75
0.08	29.31	29.34	29.24
0.10	29.28	29.35	29.29
0.12	29.24	29.34	29.32

2. 管型反応装置内でのエチレン酸化反応に対する「分布近似法」の適用

2.1. エチレン酸化反応の速度式

この反応は、工業的にも重要なものであり種々のプロセスが工業化されているが、触媒としては全て銀触媒を主体として用いており、実際の操業成績は、一回通過のエチレンの反応率は 25~50% で、選択率 55~65%⁴⁾ とほぼ似た結果が得られている。

先に加納³⁾ は、珪藻土を担体とする触媒につき、銀含量が 16.65~30% の間では、反応成績に差がないことを確かめ、銀含量 16.65% の触媒を用い、入口エチレン濃度 4.5% (他は空気) の場合について、次の反応速度式を与えている。

酸化エチレンの生成速度:

$$r_1 = 7.499 \times 10^6 \exp(-9920/T) P_{C_2H_4} P_{O_2}^{1/2} - 1.43 \times 10^{15} \exp(-20874/T) P_{C_2H_4O}$$

[mole C₂H₄ converted to C₂H₄O/g-catalyst/hr]

炭酸ガスの生成速度:

$$r_2 = 1.43 \times 10^{15} \exp(-20874/T) P_{C_2H_4O} + 1.971 \times 10^2 \exp(-4340/T) P_{O_2} P_{C_2H_4}$$

[mole C₂H₄ converted to CO₂/g-catalyst/hr]

P : 各成分々圧

T : 絶対温度

初め 100 mole の原料ガス (4.5% C₂H₄, 95.5% 空気) について、その中のエチレンが酸化エチレンへ X 割合、炭酸ガスへ Y 割合だけ転化した際の全体のモル数は $(100 - 2.25 X)$ となるが、 $100 \gg 2.25 X$ であるので、全体のモル数変化は無視しうるとすると、各成分々圧は次式で与えられる。

$$P_{C_2H_4} = 4.5 [1 - (X + Y)] / 100$$

$$P_{O_2} = [(20.06)(0.955) - (2.25X + 13.5Y)] / 100$$

$$P_{C_2H_4O} = 4.5X / 100$$

したがって、 τ_1 , τ_2 はこの関係を用いて、 X , Y の関係として表わすことができる。この反応速度式は、実際の操業範囲では、実験値とよい一致を示しているのので、以下この加納の速度式を用いる。

2.2. 温度分布がある場合の反応

2.2.1. 温度分布を直線で表わした場合について 今、温度分布の反応に対する効果のおおよその知識を得るため、温度が直線的に上がる場合、下がる場合、等温の場合について考える。この場合、温度分布は次式で表わされる。

$$y = a(x - 0.5) + y_{av}$$

ここで x および y は、次の如く考えられる無次元化距離および温度である。

$$y = (T - T_l) / (T_u - T_l)$$

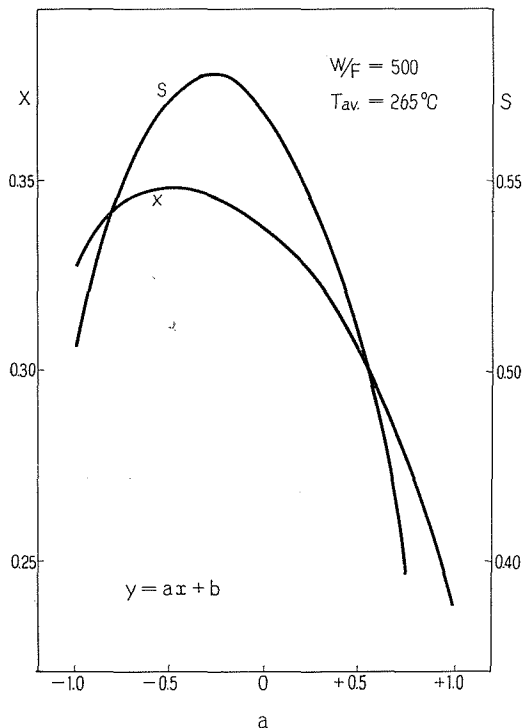


Fig. 1 a. The effect of temperature gradient on ethylene oxidation. ($W/F = 500$ g-cata./g-mole C_2H_4/hr ; $T_{av} = 265^\circ C$)

X: Fraction of C_2H_4 converted to C_2H_4O
 Y: Fraction of C_2H_4 converted to CO_2
 S: Selectivity ratio $X/(X+Y)$

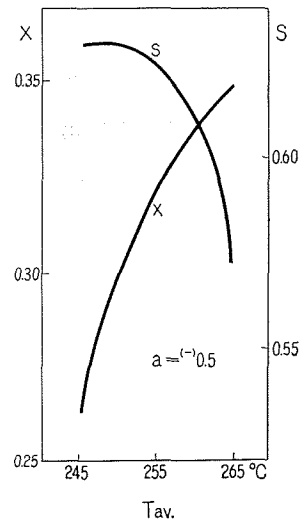


Fig. 1 b. The effect of average temperature on ethylene oxidation. ($a = (-)0.5$)

$$y_{av} = (T_{av} - T_l) / (T_u - T_l)$$

$$x = L/L_0$$

T_u : 基準最高温度 T_l : 基準最低温度 T_{av} : 距離平均温度

L_0 : 全触媒層長 L : 入口からの距離

このようにきめれば、最高・最低温度は、次の式で表わされる。

$$T_{max} = T_l + (T_u - T_l)(0.5|a| + y_{av})$$

$$T_{min} = T_l + (T_u - T_l)(-0.5|a| + y_{av})$$

今、実際の工業反応条件は 200~300°C の間にあることを考慮して、基準温度をそれぞれ、 $T_u = 290^\circ\text{C}$ 、 $T_l = 220^\circ\text{C}$ 、ときめる。又、管型反応装置は、先の 1.2.4. の場合のように、50 段の完全混合槽列をもって近似し、入口よりの距離はその槽の中心点で代表させる。

今、 a は $-1.0 \sim 1.0$ の範囲で 0.25 きざみに 9 ケ、 T_{av} は 245, 255, 265°C の 3 ケを用意しこの二つのパラメーターの組合せで温度分布を表現し、その際の反応に対する影響を、 W/F [g-catalyst/g-mole $\text{C}_2\text{H}_4/\text{hr}$] 500 および 1000 について調べた。この計算結果の例を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。 $W/F = 500$ における平均温度 265°C、および $W/F = 1000$ における平均温度

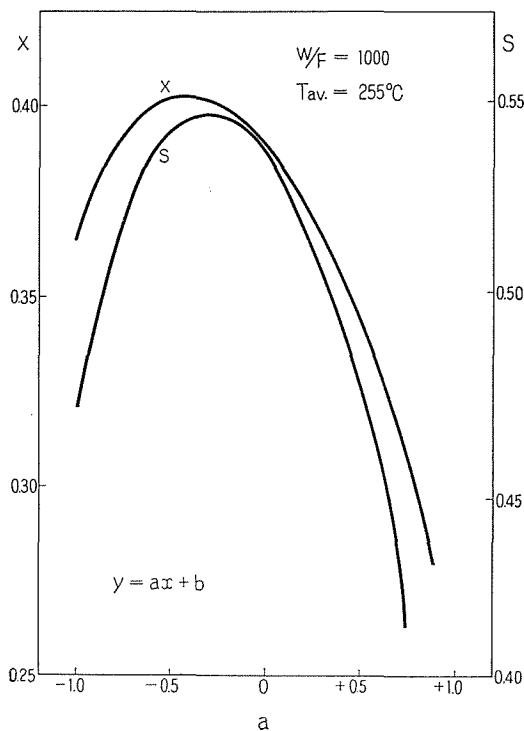


Fig. 2 a. The effect of temperature gradient on ethylene oxidation. ($W/F = 1000$, $T_{av} = 255^\circ\text{C}$)

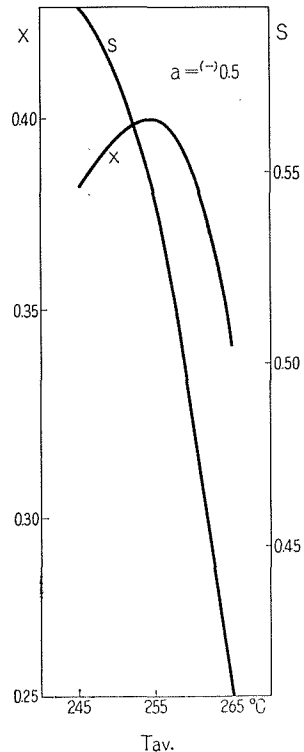


Fig. 2 b. The effect of average temperature on ethylene oxidation. ($a = -0.5$)

255°C は、それぞれの条件で等温操作した場合、実際の操業成績である選択率 55% 程度以上を満足し、かつ酸化エチレンの出口濃度を最も大きくする温度に相当する。

Fig. 1 a および 2 a に共通して云えることは、同じ平均温度であっても、温度分布の様子が異なると、酸化エチレンへの転化率 X 、および選択率 $S(=X/(X+Y))$ は非常に異なり、等温操作の場合 ($a=0$) を基準として考えると、温度が入口より出口に向って距離に関して直線的に上昇する場合 ($a>0$) は、転化率 X 、選択率 S ともに減少し、その傾向は、温度勾配が大きい (a 大) となるほど著しい。又、温度が直線的に降下する場合 ($a<0$) は、等温操作の場合よりも、転化率、選択率ともに大きくなる勾配の範囲が存在し、その中で転化率あるいは選択率を最大とする勾配が存在することが示されている。このことは、入口より出口に向って適当に温度を下げることにより、等温操作以上の成績をあげうることを意味するから重要なことである。

Fig. 1 b および 2 b は、それぞれの W/F で酸化エチレンへの転化率最大とする温度降下の勾配の場合について、平均温度を変えた場合の転化率および選択率の変化を示したもので、Fig. 1 a および 2 a と合わせ用いることにより、温度を直線的に変える場合の最適温度分布近傍の yield surface を知ることができる。

2.2.2. 最適温度分布の決定 2.2.1. の計算の結果、入口より出口に向って適当に温度を下げるができるならば、エチレンの酸化エチレンへの転化率および選択率を等温操作の場合よりも大きくすることができることが解ったので、温度分布を指数減少関数で表現し、その中に含まれるパラメーターの適当な組合わせを求めることにより、最適温度分布を決定し、最適組合わせのパラメーターの値で、一つのみを変化させたときの転化率および選択率の変化を調べることにより、最適温度分布近傍の yield surface を知りうる。

今、目的関数は、出口でのエチレンの酸化エチレンへの転化率 X とする。温度分布は、

$$y = \exp[-a(x-b)]$$

$$y = (T - T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min}), \quad T_{\min} = 220^\circ\text{C}$$

で表わされ、この中に含まれる最適化のためのパラメーターとしては、 T_{\max} 、 a および b の 3 種である。管型反応装置は、1.2.4. および 2.2.1. の場合と同様、50 ケの完全混合槽列で表わし、又 i 番目の槽の代表無次元化距離 x 、および無次元化温度 y の決め方も、先と同様にして行なうこととする。用意する各パラメーターの個数は、 T_{\max} は 275~290°C で 5°C きざみに 4 ケ、 b は 0~0.10 で 0.02 きざみに 6 ケ、 a は 0.5~20.0 の間で 10 ケとした。 a が小さい範囲では、温度はほぼ直線的に降下する形になる。

$W/F=500$ および 1000 の場合について求めた最適温度分布を、Fig. 3 a および Fig. 4 a に示す。

$W/F=1000$ の場合の最適温度分布 (Fig. 4 a) での最高温度 T_{\max} は 280°C であり； $W/F=500$ の場合 (Fig. 4 a) の T_{\max} の値 290°C より低く、かつ温度分布の傾斜は、前者の方が急で

ある。

酸化エチレンの生成速度を大にする意味では温度を高くした方がよいが、これは同時に副反応である炭酸ガスへの反応速度をも大きくし、エチレン濃度を無駄に低下させるので以後の酸化エチレン生成反応に不利になる。又、触媒層入口付近で生成した酸化エチレンの一部は、更に触媒層を通過する間に次の副反応で炭酸ガスに転化してしまう。したがって、入口付近で酸化エチレンを多く生成させることは必ずしも有利ではない。このことは W/F が大となるほど顕著となる。以上のことを考慮すれば W/F の大きい方が最適温度分布を求めた場合、入口付近にある最高温度が W/F の小さい時に比し低くかつ温度もより急に降下させる必要があることが、定性的に理解出来るであろう。

例えば、亜硫酸ガスの酸化反応のような単純反応の場合には、出口 SO_3 濃度を最大とするような最適温度分布を求めるには、我々の行なったように N ヶの完全混合槽列で管型反応装置を近似表現した場合は、各段の温度は、それぞれ各段の出口 SO_3 濃度を最大とするよう、1

$W/F=500$ [g-catalyst/g-mole C_2H_4 /hr]
 $T_{max}=290^\circ C$
 $T_{min}=220^\circ C$

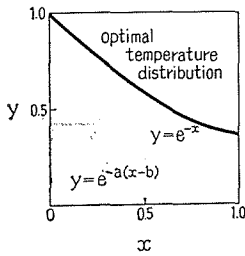


Fig. 3 a. The optimal temperature profile to maximize X at $W/F=500$.

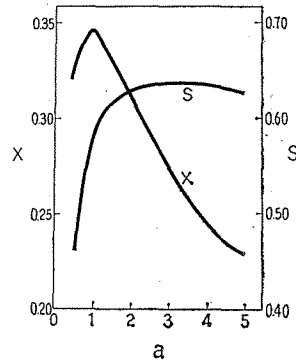


Fig. 3 b. The effect of value of a on ethylene oxidation. ($b=b_{opt.}=0$, $T_{max}=(T_{max})_{opt.}=290^\circ C$)

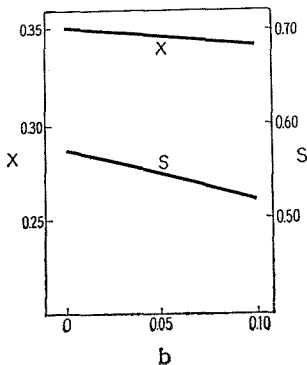


Fig. 3 c. The effect of value of b on ethylene oxidation. ($a=a_{opt.}=1.0$, $T_{max}=(T_{max})_{opt.}=290^\circ C$)

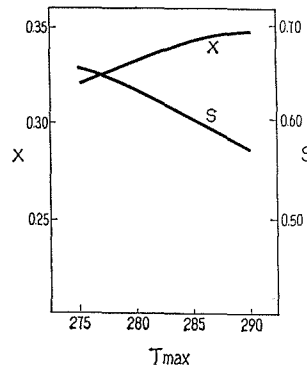


Fig. 3 d. The effect of maximum temperature on ethylene oxidation. ($a=a_{opt.}=1.0$, $b=b_{opt.}=0$).

$$W/F = 1000 \text{ [g-catalyst/g-mole } C_2H_4/\text{hr]}$$

$$T_{\max} = 280^\circ\text{C}$$

$$T_{\min} = 220^\circ\text{C}$$

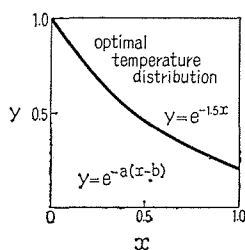


Fig. 4 a. The optimal temperature profile to maximize X at $W/F = 1000$.

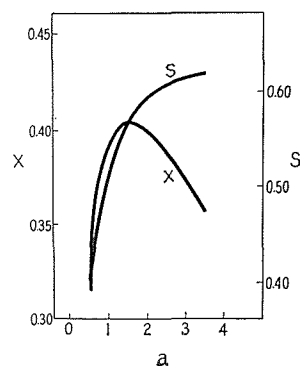


Fig. 4 b. The effect of value of a on ethylene oxidation. ($b = b_{\text{opt.}} = 0$, $T_{\max} = (T_{\max})_{\text{opt.}} = 280^\circ\text{C}$)

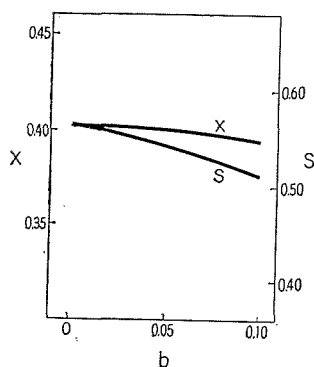


Fig. 4 c. The effect of value of b on ethylene oxidation. ($a = a_{\text{opt.}} = 1.5$, $T_{\max} = (T_{\max})_{\text{opt.}} = 280^\circ\text{C}$)

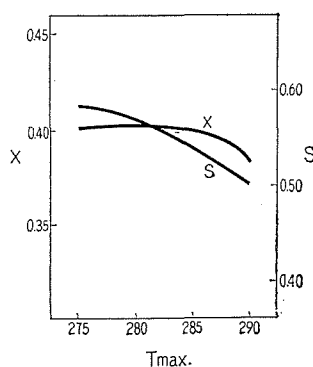


Fig. 4 d. The effect of maximum temperature on ethylene oxidation. ($a = a_{\text{opt.}} = 1.5$, $b = b_{\text{opt.}} = 0$)

段目から順次 N 段まで決定していけば、反応器全体の反応率も最高になり、その時の最適温度分布もこれから決定される。

これに対して、複合反応の場合は上にのべたように、各段での中間生成物出口濃度を最大にするよう入口から順次温度条件を決定して行くことは、必ずしも最も有利な温度分布を求めることにならない。この点は、複合反応系が単純反応系の場合と決定的に異なる点であり、そのために単純反応系に適用されていた従来の最適化法を用いることはできない。

この最適温度分布にした場合の、エチレンの酸化エチレンへの転化率 X は、例えば Fig. 3 b および Fig. 4 b で示されるように、かなり大きな向上を示す。すなわち、 $W/F = 500$ で先の 2.2.1. のべたような最適温度である 265°C で等温操作したとき、転化率 X は 33.6% であるのに対し、ここで求めた最適温度分布を与えるよう操作した場合には 34.9% と 1.3% 大きく、これは相対的には約 4% の向上である。しかも、選択率も等温操作の場合の 56.8% に比し、57.1% とわずかながら向上する。 $W/F = 1000$ でも、最適温度 255°C で等温操作した場合の酸化エ

チレンへの転化率 38.9%, 選択率 53.8% がそれぞれ, 40.0%, 56.4% となり, その向上の相対的な割合は, それぞれ約 3% および 5% となる。

これらの最適温度分布よりずれた場合の反応成績の変化を, その際の 3 つのパラメーターの値, すなわち, $W/F=500$ では, $T_{\max}=290^{\circ}\text{C}$, $a=1.0$, $b=0$, $W/F=1000$ では, $T_{\max}=280^{\circ}\text{C}$, $a=1.5$, $b=0$, で他の 2 つをそのままにしておき, 一つのパラメーターを変えた時の酸化エチレンへの転化率 X , および選択率 S の変化で表わしたのが, Fig. 3 b, 3 c, 3 d, Fig. 4 b, 4 c, 4 d である。 T_{\max} , a , b のうち, 実際の操作で, どれが一番注意すべきパラメーターであるかは, これら諸図に表わされているような, その値のある幅の変化によって, 反応成績がどれほど敏感に変わるか, 又実際に起りうる変化の幅は, どの程度かの判断から決定することができる。

以上の最適化では, エチレンの酸化エチレンへの転化率を最大とするという立場から行なったが, 実際の工程では, 循環方式を採用しているものもある。その場合には, 目的関数が異なってくるが, これを最大とする最適温度分布を求めることは, 上の手法で同様に容易に行なうことができる。

今, 等温操作の場合の, 転化率はほぼ同じとしておき, 選択率を向上させプロセス全体での酸化エチレン収率を向上させることの可能性を考えてみよう。この場合, Fig. 3, 4 では酸化エチレンへの転化率 X の他, 選択率 S も示されているから, これを利用する。

$W/F=500$ の場合, Fig. 3 b より, $y=\exp(-2x)$, $T_{\max}=290^{\circ}\text{C}$, の時, 転化率 X は, 33.6% と, 265°C 等温操作の場合とはほぼ同じであり, かつ選択率は 56.8% から 63.0% と約 6% も大きく, 相対的には約 11% の向上になることがわかる。又, $W/F=1000$ の場合も, Fig. 4 b より, $y=\exp(-1.8x)$, $T_{\max}=280^{\circ}\text{C}$ の場合に, 255°C 等温操作の際の転化率 38.9% に比し, 40.0% とわずかに増加し, かつ選択率は 53.8% が 58.0% と約 4% 大きく, 相対的に約 8% 向上しうることが示されている

2.2.3. 熱交換型反応装置における温度分布の場合について 2.2.2. のように, 入口より出口に向かって, 適当な温度降下を与えることにより, 酸化エチレンへの転化率あるいは選択率を, かなり大幅に向上させることは, 将来の反応装置の設計および操作に対して一つの示唆を与えるものとして興味がある。しかし, 現在は熱交換型反応装置が用いられており, 中高の温度分布を示す。このような温度分布が反応成績に対してどのような影響を与えるかを知らかつ最適温度分布はどのようなものかを次に検討する。

今, この目的のために, 温度分布を, 二次関数により近似表現すると, 次のように表わされる。

$$y = -a(x-b)^2 + y_{\max}$$

$$y_{\text{av.}} = \int_0^1 y dx = -\frac{a}{3} + ab - ab^2 + y_{\max}$$

$$y_{av.} = (T_{av.} - T_l) / (T_u - T_l)$$

$$y_{max} = (T_{max} - T_l) / (T_u - T_l)$$

$$T_u = 290^\circ\text{C}, \quad T_l = 220^\circ\text{C}$$

関数中に含まれるパラメーターは、 a 、 b 、 $T_{av.}$ の3種である。 a は0~3.0の5ヶ、 b を0.25~0.75の3ヶ、 $T_{av.}$ は255、265°Cの2ヶを用意し、先の諸計算と同様な手法を用い計算を行なった。 $W/F=500$ についての計算結果をFig. 5およびFig. 6に示す。

Fig. 5 a および Fig. 5 b で、 $T_{av.}=265^\circ\text{C}$ の場合には、 a 、 b が異なると、すなわち温度分布の幅および最高温度を示す位置が異なると、反応成績は非常に異なり、 a 、 b 共に小さなほど、すなわち温度分布の幅が小さく、最高温度を入口近くにするほど、酸化エチレンへの転化

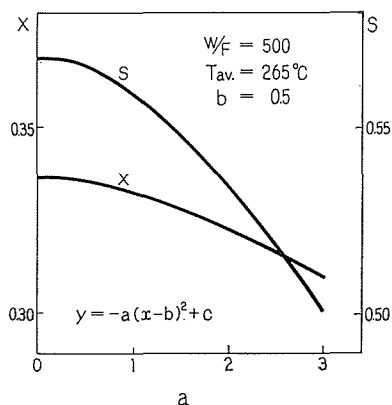


Fig. 5 a. The effect of value of a on ethylene oxidation.
($W/F=5000$, $b=0.5$)
 $T_{av.}=265^\circ\text{C}$

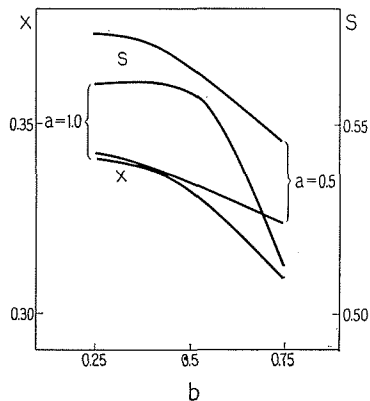


Fig. 5 b. The effect of value of b on ethylene oxidation.
($a=0.5, 1.0$)

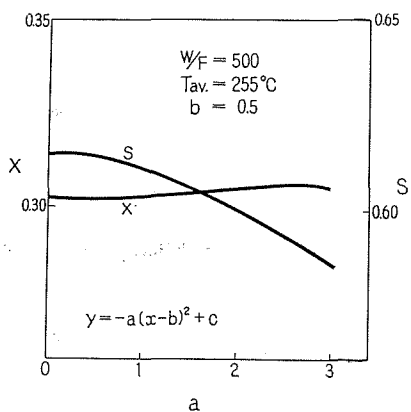


Fig. 6 a. The effect of value of a on ethylene oxidation.
($W/F=1000$, $b=0.5$)
 $T_{av.}=255^\circ\text{C}$

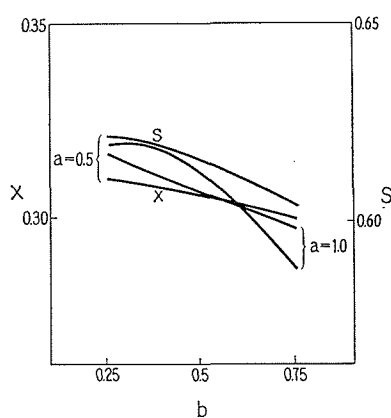


Fig. 6 b. The effect of value of b on ethylene oxidation.
($a=0.5, 1.0$)

率および選択率がよくなることが示されている。これに対し、Fig. 6 a および Fig. 6 b の $T_{av.} = 255^\circ\text{C}$ の場合は、少しく異なり、 a が大きくなり、すなわち温度分布の幅は大きくなっても、転化率の点ではわずかながら良くなる。又選択率は下がるが、その下がり方は $T_{av.} = 265^\circ\text{C}$ のときに比して小さい。今、選択率 60~62% で操業しようとする、 $b=0.5$ では、すなわち中央で温度が一番高い場合、 $a=2$ まで許される。この時の最高温度は 267°C 、最低温度 232°C 、温度幅 35°C に相当する。

いずれの場合でも、温度分布の幅を小さくし、最高温度を入口付近にもっていく方が、選択率および酸化エチレンへの転化率の点から望ましい。

む す び

管型反応装置の軸方向の温度分布を、適当な関数を用いて近似表現し、その関数の中に含まれる係数などをパラメーターとして、目的関数を最大とする最適組合わせを見出すという「分布近似法」を發展させ D.P. 法と比較し、さらにエチレン酸化反応への適用例を示した。この方法は、計算精度を落すことなく、迅速に計算が行なえること、最適温度分布近傍での yield surface についての知見が容易に与えられることが特徴であり、これらの点で D.P. 法より実用上優れている。

Nomenclature

- F : feedrate of ethylene g-mole-hr⁻¹
 P : partial pressure atm
 S : selectivity ratio = $X/(X+Y)$
 T : temperature °K or °C
 T_l : lower limit of temperature as a measure
 T_u : upper limit of temperature as a measure
 T_{min} : permissible minimum temperature
 T_{max} : permissible maximum temperature
 $T_{av.}$: distance-averaged temperature
 W : weight of catalyst g
 X : fraction of ethylene converted to ethylene oxide
 Y : fraction of ethylene converted to carbon dioxide
 x : dimensionless distance = L/L_0
 y : dimensionless temperature = $(T - T_l)/(T_u - T_l)$ or $(T - T_{min})/(T_{max} - T_{min})$

Reference

- 1) R. Aris: "The Optimal Design of Chemical Reactors", 15, 152 (1961), Academic Press.
- 2) O. Bilous and N. R. Amundson: A. I. Ch. E. Journal 1, 513 (1955)
- 3) 加納久雄: 「エチレンの接触的部分酸化によるエチレンオキシドの製造に関する研究」, 191 (1960), 北海道大学学位論文.
- 4) M. Sittig: "Combining Oxygen and Hydrocarbon for Profit", 140 (1962) Gulf Publishing Co.