

連続晶析プロセスのシミュレーション  
と安定化制御

1998 年

内藤清嗣

# 目次

1. 緒論	6
1.1 晶析プロセスの概要	6
1.2 モデル化とシミュレーションに関する既往の研究	10
1.3 CSD の制御に関する既往の研究	12
1.4 本研究の目的と内容	13
参考文献	16

## 第1編 連続晶析プロセスのシミュレーション

2. 連続晶析プロセスのシミュレーションにおける有限差分法と特性曲線法の比較	23
2.1 緒言	23
2.2 有限差分法と特性曲線法	25
2.2.1 一階偏微分方程式の特性曲線	25
2.2.2 有限差分法の問題点	27
2.2.3 特性曲線法	29
2.3 特性曲線法による連続晶析プロセスのシミュレーション	31
2.3.1 連続晶析プロセス	31
2.3.2 結晶成長速度が粒径に依存する場合	31
2.4 オープンループ系での比較	33
2.4.1 メッシュ依存性	34
2.4.2 数値解の比較検討（その1）	36
2.5 離散型制御系での比較	37
2.5.1 離散型制御のための特性曲線法	37

2.5.2 数値解の比較検討（その2）	39	4.2.1 DTB 型連続晶析器のモデル	73
2.6 結言	47	4.2.2 外部加熱器のモデル	76
使用記号	48	4.3 外部加熱器における微小結晶の溶解現象	79
参考文献	49	4.3.1 操作条件、パラメータ値の設定	79
		4.3.2 微小結晶溶解量への影響	81
3. 時間刻みを一定にした移動ノード による特性曲線法	50	4.4 CSD の安定化制御	86
3.1 緒言	51	4.5 結言	93
3.2 移動ノードによる特性曲線法	52	使用記号	95
3.2.1 従来の特曲線法	52	参考文献	97
3.2.2 ノード消去法	54		
3.3 シミュレーション結果とその考察	55	5. マルチループ制御による CSD の安定化制御	98
3.3.1 計算条件	55	5.1 緒言	98
3.3.2 時間刻みの検討	58	5.2 連続晶析プロセスのモデル	99
3.3.3 規則 1	60	5.3 CSD の振動現象	99
3.3.4 規則 2	62	5.4 制御系の選定	102
3.3.5 規則 3	64	5.5 CSD の安定化制御の結果および考察	104
3.3.6 消去規則の比較	66	5.5.1 微小結晶抜き出し流量に対する制約がない場合	105
3.4 結言	67	5.5.2 微小結晶抜き出し流量に対する制約がある場合	107
使用記号	68	5.6 結言	112
参考文献	69	使用記号	114
		参考文献	116
第 2 編 連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御		6. 総論	117
4. 外部加熱器における微小結晶の溶け残りが CSD の安定化制御へ与える影響	71	6.1 本研究の総論	118
4.1 緒言	71	6.2 今後の検討課題	120
4.2 連続晶析プロセス	73		

Appendix. 1 連続晶析プロセスのモデル	123
A.1.1 モデル化における仮定	123
A.1.2 分級のモデル化	126
A.1.2.1 微小結晶抜き出し	127
A.1.2.2 製品抜き出し	127
A.1.3 晶析現象のモデル化	128
A.1.3.1 核生成速度式	128
A.1.3.2 結晶成長速度式	129
A.1.4 初期状態のモデル式	130
A.1.5 ポピュレーションバランス式	130
A.1.6 過飽和度収支式	131
A.1.6.1 結晶の物質収支式	131
A.1.6.2 塩（溶質と結晶）の物質収支式	132
A.1.6.3 全物質（溶液と結晶）の物質収支式	132
A.1.6.4 熱収支式	133
A.1.6.5 外部加熱器（微小結晶溶解装置）	133
A.1.6.6 式変形	134
使用記号	139
参考文献	141
Appendix. 2 過飽和度収支式の導出（外部加熱器で微小結晶の溶け残りがある場合）	142
A.2.1 結晶の物質収支式	142
A.2.2 塩（溶質と結晶）の物質収支式	142
A.2.3 全物質（溶液と結晶）の物質収支式	143
A.2.4 熱収支式	143
A.2.5 式変形	144
使用記号	148

参考文献	149
------	-----

Appendix. 3 一階偏微分方程式の数学的特徴	150
A.3.1 準線形一階偏微分方程式	150
A.3.2 特性曲面	151
A.3.3 特性曲線	153
使用記号	155
参考文献	156

本論文に関する著者の発表論文	157
----------------	-----

謝辞	158
----	-----

# 第1章

## 緒論

### 1.1 晶析プロセスの概要

溶液や融液からの晶析は、工業界で使用されているもっとも古い分離・精製プロセスの一つである。晶析によって、多成分の溶液や融液から、その液とは異なる組成の結晶化した固相が得られる。晶析は、蒸留と比較すると低いエネルギー消費でかなり高純度な製品を製造することが可能であるという点で優れている。さらに、晶析は適度なプロセス状態で行われ、化学変化を起こしやすい物質も含む広い範囲の製品を得ることができる。

晶析の経済的重要性は、計り知れないものがある[1]。晶析は、塩化カリウム（化学肥料）、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム（化学肥料）のような無機物、アジピン酸（ナイロンの合成原料）、p-キシレン（ポリエステル合成原料）、ペンタエリスリトール（塗料）のような有機物の大量生産のために、大規模な連続操作で行われている。小規模なものでは、アスパルテーム（甘味料）、L-セリン（アミノ酸）、L-アスコルビン酸（ビタミン C）といった高純度な精製化学製品や薬品を得るために、バッチ操作で晶析が行われている。

晶析の主な推進力は、溶解している成分が結晶化する速度を決定する液相、つまり母液の過飽和度であり、母液は存在する結晶の成長や新しい核の生成によって固相へと転移する。過飽和は、溶媒を蒸発や冷却することによって起こすことができる[2,3]。多くの溶液、または懸濁液の晶析では物質移動が支配的であり、融液の晶析では熱移動が支配的となる[4]。したがって、融液晶析は溶液晶析に比べかなり速い

成長速度が得られる。

結晶製品は、固相の結晶、溶解している結晶原料や溶媒を含んだウエットなスラリーで得られ、結晶製品の品質は、主に形状、純度、結晶粒径分布（Crystal Size Distribution, CSD）で表される。例えば、不純物である固相や母液が包含物として結晶格子の中に存在する割合が、製品結晶の純度を決定する。一般に、結晶中の不純物の割合は、晶析で得られた結晶を原材料とするプロセスにおいて、望ましくない副製品が生成することを防ぐために、規定の値を超えてはいけない。

製品結晶の CSD は非常に重要である。なぜなら、顧客は結晶の破壊特性、流動特性や溶解速度といった結晶の特性に関して高い品質を要求し、それらの特性は、直接 CSD に関係しているからである。さらに、分級器の操作性やシックナー、遠心分離器、乾燥器といった下流の他の固液分離装置の性能は、CSD に影響を受け、バルクの貯蔵や輸送に関しても、CSD や形態の影響を受ける。例えば、乾燥している結晶の輸送性は結晶が固まるため低く、これは、微小結晶の密度や結晶中の母液の含有密度が非常に高いときに必ず起こる問題である。CSD がスラリーやバルクの結晶の特性へ与える影響について、多くの例が Randolph ら[5]によって述べられている。

工業界での広範囲な利用と長い間の経験に関わらず、晶析プロセスの操作はまだ困難なものとなっている。なぜなら、純度、形態、CSD といった製品仕様が、不安定性、つまりプロセス自身の周期振動や外乱、製品市場の変化に伴う負荷や設定値変更のため、プラントのスタートアップからシャットダウンまでの間に大きく変化してしまうからである。現在、なお頻繁に起こっている晶析操作における問題点として、以下のことが挙げられる。

## I. 晶析器内部での結晶の付着

ファウリングまたはスケーリングと呼ばれるこの現象は、製品結晶の一部が晶析器内に残ることから、収率を低下させてしまい、周期的なシャットダウンや晶析器の持続的な除去が必要になる。ファウリングは、懸濁液中の循環する結晶の浸食作用によって押さえられ、一方、母液の過飽和度が大きいと促進されてしまう[6, 7]。

## II. 晶析プロセスのスタートアップとシャットダウン

多くの連続晶析器では、晶析器内部の付着する塩の除去や清掃を目的とした他の保守管理のため、頻繁にシャットダウンをしなければならない。スタートアップからシャットダウンまでの晶析プロセスの運転時間は、プロセスの状態や晶析すべき物質により2日間から数ヶ月間へといろいろ変化する。また、スタートアップとシャットダウンにおいて、結晶製品のオフセットが生じてしまう。

## III. 望ましくない成分の蓄積

多くの工業界のプラントでは、母液は固体を分離した後、晶析器へリサイクルされるが、この場合、核生成や成長速度に影響を与える溶解している不純物の蓄積が起こってしまう。このため、周期的または連続の母液の排出が必要になる。

## IV. フィード成分の変化

フィード成分の変化は核生成や成長に影響を与え、その結果、CSD、結晶の形態、純度の変化が起こってしまう。

## V. 種晶の不適切な粒径分布

この問題は、分級した結晶を種晶として用いるバッチ晶析プロセスでしばしば起こる。種晶の不適切な粒径分布によって、最終のCSDがオフスペックになってしまうことがある。

## VI. 熱供給の失敗

主に熱供給の失敗によって、製品結晶の収率が減ったり、CSDが変化してしまう。

## VII. 製品抜き出しの失敗

製品抜き出し流れで結晶が詰まることによって、製品抜き出しを失敗することがあり、これによって、CSDも変化してしまう。

## VIII. 温度変化

温度変化は、真空ポンプの不調、季節や昼夜の外温変動により起こる。温度変化によって、収率と晶析の熱力学が変化してしまう。

## IX. すすぎ水の注入

すすぎ水は、晶析器内部に付着する塩を除去したり、詰まったラインや遠心分離器の結晶を溶解させるために注入される。すすぎ水の注入により、結晶が溶解する局地的に過飽和でない所が生じ、製品結晶の収率が減ったり、CSDが変化する。

さらに、工業界で使用されている多くの連続晶析プロセスの重大な問題点として、緩やかなCSDの振動現象がある。この現象は、晶析に固有の物理的フィードバック機構により起こり、初めにRandolphら[8]が、この現象の研究を始めている。周期的なCSDの振動により、製品結晶の中に微小結晶が大量に存在してしまうことがあり、これは、下流の固液分離プロセスに問題を引き起こす。

上述したこれらの多くの問題により、工業界で使用されている晶析プロセスでは、製品結晶の損失や収率の低下が起こる。ここ20年間の原料コスト、エネルギーコストの増加、環境の改善や製品品質の向上に対する要求、世界規模での化学会社間の競争の激化に伴い、工業界、大学の研究者たちは、これらの工業界の晶析プロセスで起こっている操作上の問題の解決に積極的に取り組まざるを得なくなった。こ

これらの問題の一部分は、装置設計を改善したり、例えば、結晶の付着を防ぐことができる他の装置材料を使用することにより解決するであろう。しかしながら、多くの問題は予想できず、また、しばしば世相の変化によってもたらされる。このため、経済的、安全上の制約を満たして、プロセスの状態を改善できるコントローラ、さらに、周期的振動を押さえることができるフィードバックコントローラが必要となる。

## 1.2 モデル化とシミュレーションに関する既往の研究

晶析プロセスのモデル化の研究は広く行われてきたが、プロセスの状態量が分布しているという特性、晶析の熱力学に関することが基本的な研究課題であった。晶析をモデルで表現するためには、連続相（空間や粒径など）に分布している結晶のポピュレーションを表すことができる方法が必要であるが、一般の分布相系を表現するために発達した数学的方法として、ポピュレーションバランスモデルがある。Tsuchiya ら[9]、Eakman ら[10]、Ramkrishna[11~14]は、この方法を微生物、Hidy と Brock[15]、Friedlander[16]、Hidy[17]は、エアロゾルのポピュレーションに適用している。Rawling と Ray[18~21]は、エマルジョンの重合化をポピュレーションバランスモデルで表現し、その有効性を述べている。このポピュレーションバランスの概念は、Hulburt と Katz[22]、Randolph と Larson[23]によって晶析分野に紹介され、晶析プロセスのモデル化に広く受け入れられた[24~26]。

いわゆる、晶析缶内は完全混合で結晶は晶析缶内で分級されず抜き出されることを想定した MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 晶析器[27]が、多くの研究者によって研究されている。この系では、結晶のポピュレーションバランス式である時間に関する一次の偏微分方程式をモーメント式に変換できる。このモーメント式は、低次の連立常微分方程式であり、簡単にシミュレーションできる。70

年から 80 年代にかけて、この MSMPR モデルによるモーメント式を用いて、核生成や結晶成長に関する経験的パラメータ推定の研究が多く報告されている[5, 28~31]。Randolph[32]は、晶析プロセスのダイナミクスを核生成則中の経験的パラメータの関数として調べている。このように、いくつかの点で MSMPR モデルによるモーメント式は晶析プロセスの解析において有効であったが、プロセスの物理現象をより正確に表現するには不十分である。なぜなら、MSMPR モデルによるモーメント式では、微小結晶や製品結晶の抜き出しにおける分級や結晶成長速度、二次核生成の複雑な粒径依存性といったより精密なプロセス構造を表現するのに限界が存在するからである。

近年、さらに詳細なプロセスモデルが、多くの研究者によって提案されており、晶析プロセスのモデリングに関しては詳しいレビューがある[33]。1984 年にオランダの Delft 工科大で UNIAC と呼ばれる連続晶析プロセスの研究プロジェクトが始まっている。多くの、特に連続晶析プロセスのダイナミクスに関する研究の欠点として、信頼性が高くロバストな測定器や実験装置がないことによって、実験データに基づき同定されたモデルの妥当性が検討されていない点が挙げられた。そこで、この研究プロジェクトの主な目的は、工業界で用いられている晶析器に適用すべきセンサとアクチュエータを含めた制御系の設計と実験による評価であった。そして、理論かつ実験による晶析プロセスのモデル化とオンライン測定システムの設計が行われ、研究成果としては、製品分級器を含めた物理モデルの構築と実験による同定、前方光散乱法による CSD のオンライン測定を可能にする自動サンプリング測定システムの構築が挙げられる[34, 35, 37, 39]。

De Worf ら[35]、Tsuruoka と Randolph ら[36]、Eek ら[37,38]、Meadhara ら[39]は、粒径に関する微分項に有限差分スキームを使用して、ポピュレーションバランス式を集中化し、シミュレーションを行っている（線の方法）。この方法はモーメント法に比べて柔軟性があり、分級された微小結晶や製品結晶の抜き出しや結晶成長速度の粒径依存性を組み込みことができる。また、モーメント法では CSD のモーメント

の情報しか得られず、CSDの詳細な形状はわからないのに対して、有限差分法ではCSDの詳細な形状が得られる。しかし、有限差分法によるモデル式は高次で、制御設計のために用いるのには困難であった。そこで、De WorfとVan Den Hof[40]は、制御設計に使用しやすい低次のモデルを直接、得られるシステム同定の使用を提案している。WitkowskiとRawlings[41]、Rawlingsら[42]は、ポピュレーションバランス式を有限の連立常微分方程式に変換するため、直交多項式を使用し、バッチ晶析器の実験で得られたデータから推定パラメータの信頼幅を出す方法を示している。

### 1.3 CSDの制御に関する既往の研究

制御に関する研究では、CSDの制御の問題について多くなされてきたが、Randolphら[43~45]が、この研究のパイオニアである。彼らは、塩化カリウムを製造する連続晶析プロセスの安定化と外乱除去が、微小結晶を破壊する速度を操作量、微小結晶、または核の個数密度を被制御量とする簡単な出力フィードバック制御で可能であることを示した。近年、Randolph[46]は、この制御系に関する特許を取得している。Rohani[47]は、微小結晶を破壊するライン中の微小結晶の濃度を被制御量とする似たような制御系を述べており、苛性カリを製造する20ℓの晶析器で実験を行っている。このように、バッチ晶析器の最適制御を含めて多くの制御系が提案されている[48~53]。

しかしながら、信頼性が高くロバストな装置がなかったため、安定化制御のコントローラの実験による評価は報告されていなかった。さらによいモデルがないために、可制御性の評価という重要な点が無視や省かれていた。しかし、近年、Eekら[37, 38, 54]は、測定器を含めたプラント装置固有の限界を考慮して達成可能な制御性能を評価し、測定器では経済的かつ操作上の視点から、どれが一番優れているか、どのような結晶粒径の範囲を測定すべきか、どのぐらいモデルの正確

さや複雑さが、ダイナミックモデルを用いたコントローラ的设计のために必要かといった点について検討を行っている。

純度と結晶の形態のモデル化と制御に関する研究は、CSDのそれに比べてかなり遅れている。結晶の純度と形態の制御は、精製化学製品や薬品を製造する晶析プロセスにおいて非常に重要であることは言うまでもないが、さらに、通常の晶析においても重要になってきた。Klug[55]は、たとえ少量の不純物でも結晶成長、核生成、結晶形態に劇的な影響を与える可能性があることを示した。また、不純物(媒晶剤)が存在することによって結晶成長速度が速くなる。この分野の現在の主な研究課題は、不純物が存在するときの結晶形態の予測とプロセスの操作条件による結晶不純度の変化についてである[56~60]。

以上、まとめると、現在も理論的モデル化と制御に関する晶析の文献は出続けて、CSDの制御に関する研究はかなり進展した。それにも関わらず、あまり実際の工業界の連続晶析プロセスに適用されていないのが実情であり、多くの晶析プロセスでは、まだ操作量を一定値に保って晶析を行っている[61]。蒸留塔におけるプロセス制御分野の進歩と比較すると、晶析プロセスにおける制御はかなりの遅れをとっている[62]。

### 1.4 本研究の目的と内容

従来、連続晶析プロセスのモデル化やCSDの安定化制御が「アート」と呼ばれていたのは、晶析のメカニズムがまだ十分には分かっておらず、実験室規模ではなく、プラント規模で直接使用可能な制御系がないためである。前者に関しては、現在、1.2節で述べたように連続晶析プロセスのダイナミクスを十分に表現できる詳細なモデルが提案されている。しかし、シミュレーションを行うために、ポピュレーションバランス式を有限差分法で解くのが一般的であるが、その方法の妥当性に関しては十分な検討がなされていない。後者に関しては、

今まで提案されてきた CSD の安定化制御では、実用上必ず生じる操作量に対する制約条件が無視されているためである。また、操作量に対する制約条件がある場合に有効であると考えられる多変数制御に関する研究はほとんどない。

そこで、本研究では、始めに連続晶析プロセスのシミュレーションに関する研究として、有限差分法とポピュレーションバランス式のような一階偏微分方程式を解くのに有効であると考えられる特性曲線法を比較し、さらに、特性曲線法を拡張した新しいシミュレーション法を提案することによって、連続晶析プロセスのシミュレーション法について検討する。次に、連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御に関する研究として、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを構築し、そのモデルを用いて、実用上必ず生じる操作量に対する制約条件について検討する。さらに、操作量に対する制約条件を考慮して、CSD の安定化制御について従来法と提案するマルチループ制御法を比較検討する。

本論文では、大きく分けて2編に分かれている。

第1編は、連続晶析プロセスのシミュレーションに関する研究である(第2、3章)。

第2章では、使い方が簡単なことから広く利用されているが、数値拡散が生じてしまう有限差分法と余り使われていないが、一階偏微分方程式を解くのに適している特性曲線法を用いて、連続晶析プロセスのシミュレーションを行う。その際、通常の特曲線を拡張し、通常の特曲線では不可能だった離散型制御系のシミュレーションが行えるようにする。そして、特性曲線法と有限差分法による数値解を比較し、制御系設計や制御性能評価に与える影響について検討する。その結果、有限差分法を使った場合の最適ゲインや最適応答は、特性曲線法のそれらと明らかな違いがあることを示す。

第3章では、さらに、第2章で有効性を述べた特性曲線法を連続晶析プロセスのシミュレーションに適するように改良する。晶析プロセ

スのシミュレーションでは、CSD と過飽和度の経時変化を計算するが、過飽和度のダイナミクスは CSD のそれに比べて速いので、過飽和度のダイナミクスに合わせて計算の時間刻みを決定しなければならない。しかし、従来の特性曲線法では、時間刻みの幅は粒径方向のメッシュサイズで決まるが、計算ステップ毎に変化してしまい、過飽和度の経時変化をうまくシミュレーションできない場合が考えられる。また、結晶成長速度が時間変化項と粒径依存項の積で表されている場合にしか適用できない。そこで、これらの欠点をなくすために改良した時間刻みを一定にした移動ノードによる特性曲線法を提案し、その有効性について検討する。

第2編は、連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御に関する研究である(第4、5章)。

第4章では、微小結晶の溶解を考慮した外部加熱器のモデルを構築し、外部加熱器での微小結晶の溶け残りが CSD の安定化制御に与える影響について検討する。外部加熱器が付いている等温蒸発式の DTB 型連続晶析器では、微小結晶抜き出し流量を上げすぎると、外部加熱器において微小結晶が溶けにくくなり、溶解する微小結晶の量が逆に減少してしまうことがある。このため、微小結晶抜き出し流量に上限値を設ける必要があり、既往の研究で提案されている微小結晶抜き出し流量を操作量とする SISO 制御系では、CSD をうまく安定化できない場合があることを示す。

第5章では、まず、詳細な物理モデルに基づいて、スタートアップ時の CSD の振動現象を解析することにより、安定化制御に有効な被制御量および操作量を選択する。そして、シミュレーションによって制御性能について比較検討し、実際に工業界で使用されている連続晶析プロセスにおいて考えられる微小結晶抜き出し流量に厳しい制約がある場合には、従来から提案されている微小結晶ポピュレーション密度を微小結晶抜き出し流量で制御する SISO 制御系と、大きな結晶の3次モーメントを晶析器からの抜き出し流量で制御する制御系とを統合したマルチループ制御系が有効であることが示す。

## 参考文献

- [1] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, USA (1987)
- [2] Nyvlt, J.; Design of crystallizers, CRC Press Inc., Florida, USA (1982)
- [3] Kind, M. and A. Mersmann; "On Supersaturation during Mass Crystallization from Solution," *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 50-62 (1990)
- [4] Ulrich, J.; "Melt Crystallization," Handbook of Industrial Crystallization, Myerson, A. S. ed., p. 151-163, Butterworth-Heinemann, Boston, USA (1993)
- [5] Randolph, A. D. and M. A. Larson; Theory of Particulate Processes, 2nd Ed., Academic Press, New York, USA (1988)
- [6] Van Wijk, L. A.; "Incrustation Reduction Industrial Crystallizers," Proc. 12 symposium on industrial crystallization, Z. H. Rojkwski, ed., p. 5.061-5.062. Warasaw, Poland (1993)
- [7] Vendel, M. and A. C. Rasmuson; "Initiation Mechanisms of Incrustation," Proc. 12 symposium on industrial crystallization, Z. H. Rojkwski, ed., p. 5.049-5.060. Warasaw, Poland (1993)
- [8] Randolph, A. D., J. R. Beckman and Z. I. Kralievich; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part I. Experimental and Theoretical Study of Cycling in a Potassium Chloride Crystallizer," *AIChE J.*, **23**, 500-510 (1977)
- [9] Tsuchiya, H. M., A. G. Fredrickson and R. Aris; "Dynamics of Microbial Cell Populations," *Adv. Chem. Eng.*, **6**, 125-206 (1966)
- [10] Eakman, J. M., A. G. Fredrickson and H. M. Tsuchiya; "Statistics and Dynamics of Microbial Cell Populations," *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **62**, 37-49 (1966)
- [11] Ramkrishna, D.; "Solution of Population Balance Equations," *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1136-1139 (1971)
- [12] Ramkrishna, D.; "On Problem-Specific Polynomials," *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1362-1365 (1973)
- [13] Ramkrishna, D.; "Statistical Models of Cell Populations," In Advance in Biochemical Engineering, T. K. Ghose, A. Fiechter and N. Blakebrough, eds, p. 1 (1979)
- [14] Ramkrishna, D.; "The Status of Populations," *Rev. Chem. Eng.*, **3**, 49-95 (1985)
- [15] Hidy, G. M. and J. R. Brock; "The Dynamics of Aerocolloidal Systems," Pergamon, New York, USA (1970)
- [16] Friedlander, S. K.; Smoke, Dust, and Haze: Fundamental of Aerosol Behavior, Wiley, New York, USA (1977)
- [17] Hidy, G. M.; Aerosols: An Industrial and Environmental Science, Pergamon, Orlando, USA (1984)
- [18] Rawling, J. B. and W. H. Ray; "Emulsion Polymerization Reactor Stability: Simplified Model Analysis," *AIChE J.*, **33**, 1663-1667 (1987)
- [19] Rawling, J. B. and W. H. Ray; "Stability of Continuous Emulsion Polymerization Reactor: a Detailed Model Analysis," *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2767-2777 (1987)
- [20] Rawling, J. B. and W. H. Ray; "The Modelling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors: Part I Model Formulation and Sensitivity to Parameters," *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 237-256 (1988)
- [21] Rawling, J. B. and W. H. Ray; "The Modelling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors: Part II Comparison with Experimental Data from Continuous Stirred Tank Reactors," *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 257-273 (1988)
- [22] Hulburt, H. M. and S. Katz; "Some Problems in Particle Technology, A Statistical Mechanical Formulation," *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 555-574 (1964)
- [23] Randolph, A. D. and M. A. Larson; "Transient and Steady State Size Distributions in Continuous Mixed Suspension Crystallization," *AIChE J.*,

- 8, 639-645 (1962)
- [24] Rudd, D. F. A.; "A Generalization of the Residence Time Concept," *Can. J. Chem. Eng.*, **40**, 197-202 (1962)
- [25] Curl, R.; "Dispersed Phase Mixing: I Theory and Effect in Simple Reactors," *AIChE J.*, **9**, 175 (1963)
- [26] Behnken, D., J. Horowitz and S. Katz; "Particle Growth Processes," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 212-216 (1963)
- [27] Randolph, A. D.; "The Mixed Suspension, Mixed Product Removal Crystallizer Design," *AIChE J.*, **11**, 424-430 (1965)
- [28] Garside, J.; "Industrial Crystallization from Solution," *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 3-26 (1985)
- [29] Mersmann, A., R. Sangl, M. Kind and J. Pohlisch; "Attrition and Secondary Nucleation in Crystallizers," *Chem. Eng. Technol.*, **11**, 80-88 (1988)
- [30] Tavare, N. S.; *Industrial Crystallization*, Plenum Press, New York, USA (1995)
- [31] Mersmann, A.; "Interaction Between Blances, Processes, and Product Quality," *Crystallization Technology Handbook*, A. Mersmann, ed, p. 79-213, Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1995)
- [32] Randolph, A. D., G. L. Beer and J. P. Keener; "Stability of the Class II Classified Product Crystallizer with Fines Removal," *AIChE J.*, **33**, 583-591 (1987)
- [33] Rawling, J. B., S. M. Miller and W. R. Witkowski; "Model Identification and Control of Solution Crystallization Porcesses: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1275-1290 (1993)
- [34] De Wolf, S., A., J. Jager, H. J. M., R. A. Eek, and O. H. Bosgra; "Derivation of State-Space Models of Continuous Crystallizers," In Proc. 2nd IFAC Symp. On Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation Columns, and Batch Processes, Maastricht, The Netherlands (1989)
- [35] Tsuruoka, S. and R. A. Randolph; "State Space Representation of the Dynamic Crystallizer Population Balance: Application to CSD Controller Design," *AIChE Symp. Ser.*, **83**, 104-109 (1987)
- [36] Jager, J., S. de Wolf, H. J. M. Kramer, B. Scarlett, and E. J. de Jong; "Effect of Scale of Operation on CSD Dynamics in Evaporative Crystallizers," *AIChE J.*, **37**, 182-192 (1991)
- [37] Eek, R. A.; *Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers*, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)
- [38] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)
- [39] Meadhra, R. O., H. J. M. Kramer and G. M. Van Rosmalen; "Model for Secondary Nucleation in a Suspension Crystallizer," *AIChE J.*, **42**, 973-982 (1996)
- [40] De Wolf, S. and P. M. J. Van Den Hof; "Identification of a Pilot Plant Crystallization Process with Output Error Methods," *Identification and System Parameter Estimation*, IFAC Symposia Series, No. 3, Sel. Papers 9th IFAC/IFORS Symp., C. Banyasz and L. Keviczky, eds., p. 133-138. Budapest, Hungary (1992)
- [41] W. R. Witkowski and J. B. Rawling; "Modelling and Control of Crystallizers," In Proc. of the 1987 American Control Conf., Minneapolis, MN (1987)
- [42] Rawling, J. B., W. R. Witkowski and J. W. Eaton; "Control Issues Arising in Population Balance Models," In Proc. of the 1989 American Control Conf., Pittsburg, PA (1989)
- [43] Randolph, A. D., J. R. Beckman and Z. I. Kralievich; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part II. Simulated Control of Crystal Size Distribution," *AIChE J.*, **23**, 510-520 (1977)
- [44] Randolph, A. D. and E. T. White; "Some Attempts at CSD Control Utilizing Online Measurement of Nucleation Rate," *Industrial*

- Crystallization 81., S. J. Jancic and De Jong E. J., eds, Morth-Holland Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands (1981)
- [45] Randolph, A. D., L. Chen and A. Tavara; "Feedback Control of CSD in a KCl Crystallizer with Fines Dissolving," *AIChE J.*, **33**, 583-591 (1987)
- [46] Randolph, A. D.; "Method and Apparatus for Crystallization Process Control," U. S Patent 5, 124, 265, (1992)
- [47] Rohani, S.; "Dynamic Study and Control of Crystal Size Distribution (CSD) in a KCl Crystallizer," *Can. Journ. Chem. Eng.*, **64**, 112-116 (1986)
- [48] Anshus, B. E. and E. Ruckenstein; "On the Stability of a Well Mixed Isothermal Crystallizers," *J. Poly. Chem.*, **28**, 501-513 (1973)
- [49] Epstein, M. A. F. and L. Sowul; "Phase Space Analysis of Limit Cycle Development in CMSMPR Crystallizers Using Three-Dimensional Computer Graphics," *AIChE Symp. Ser.*, **76**, 6-17 (1980)
- [50] Ishii, T. and A. D. Randolph; "Stability of the High Yield MSMRP Crystallizers with Size-Dependent Growth Rate," *AIChE J.*, **26**, 507-510 (1980)
- [51] Jerauld, G. R., Y. Vasatis and M. F. Doherty; "Simple Conditions for the Appearance of Sustained Oscillations in Continuous Crystallizers," *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1673-1681 (1983)
- [52] Rawling, J. B., C. W. Sink and S. Miller; "Control of Crystallization Processes," Handbook of Industrial Crystallization, Myerson, A. S. ed., p. 179-207, Butterworth-Heinemann, Boston, USA (1993)
- [53] Miller, S. M. and J. B. Rawling; "Model Identification and Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers," *AIChE J.*, **40**, 1312-1327 (1994)
- [54] Eek, R. A., H. A. A. Pouw and O. H. Bosgra; "Design and Experimental Evaluation of Stabilizing Feedback Controllers for Continuous Crystallizers," *Powder Technology*, **82**, 21-35 (1995)
- [55] Klug, D. L.; "The Influence of Impurities and Soluents on

- Crystallization," Handbook of Industrial Crystallization, Myerson, A. S. ed., p. 65-86, Butterworth-Heinemann, Boston, USA (1993)
- [56] Clydesdale, G., R. Doherty and K. J. Roberts; "HABIT-A Program for Predicting the Morphology of Molecular Crystals," *Comput. Phys. Commun.*, **64**, 311-328 (1991)
- [57] Doherty, R., K. J. Roberts and E. Dowty; "MORANG-A Computer Program Designed to Aid in the Determinations of Crystal Morphology," **51**, 423-430 (1988)
- [58] Meenan, P., K. J. Roberts, J. N. Sherwood and K. R. Yuregir; "Understanding and Controlling the Crystal Morphology of Some Ionic," *Powder Technol.*, **65**, 219-225 (1991)
- [59] Myerson, A. S.; "Crystallization Research in the 1990s: An Overview," In Crystallization as Separation Process, A. S. Myerson and K. Toyokura, eds, p. 1-15, American Chemical Society, Washington, DC, USA (1990)
- [60] Myerson, A. S. and M. Saska; "Calculation of Crystal Habit and Solvent-Accessible Areas of Sucrose and Adipic Acid Crystals," In Crystallization as Separation Process, A. S. Myerson and K. Toyokura, eds, p. 55-71, American Chemical Society, Washington, DC, USA (1990)
- [61] Randolph, A. D.; "CSD Dynamics, Stability, and Control," *AIChE Symp. Ser.*, **76**, 1-5 (1980)
- [62] Skogestad, S. and M. Morari; "LV-Control of High-Purity Distillation Column," *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 33-48 (1987)

## 第1編

### 連続晶析プロセスのシミュレーション

## 第2章

# 連続晶析プロセスのシミュレーションにおける有限差分法と特性曲線法の比較

### 2.1 緒言

連続晶析プロセスから得られる製品結晶の結晶粒径分布 (Crystal Size Distribution, CSD) は、数時間の周期を持った持続振動を示すことが知られている。CSD は品質の重要な指標の一つであることから、この振動を抑制する制御系の重要性は古くから認識されており、多くの論文が発表されている。この問題に関する過去の研究では、一階偏微分方程式で表される CSD そのものの挙動を表すモデルをシミュレーションする代わりに、分布の 0 次から 3 次モーメントの挙動のみに着目した連立常微分方程式 (モーメント式) をもとに考察を行っているものが多い。モーメントに注目したこのアプローチは、工業界で実際に使用されている連続晶析器に近い R-z 晶析器の安定性解析に適している[1]。この R-z 晶析器は、晶析缶内は完全混合で結晶は晶析缶内で分級されず抜き出されることを想定した MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 晶析器に、ある大きさ以下の微小結晶を抜き出したのち加熱し溶解させ、液をリサイクルする外部加熱器とある大きさ以上の結晶を製品結晶として抜き出す製品分級器を付けた晶析器である (Fig.2-1)。

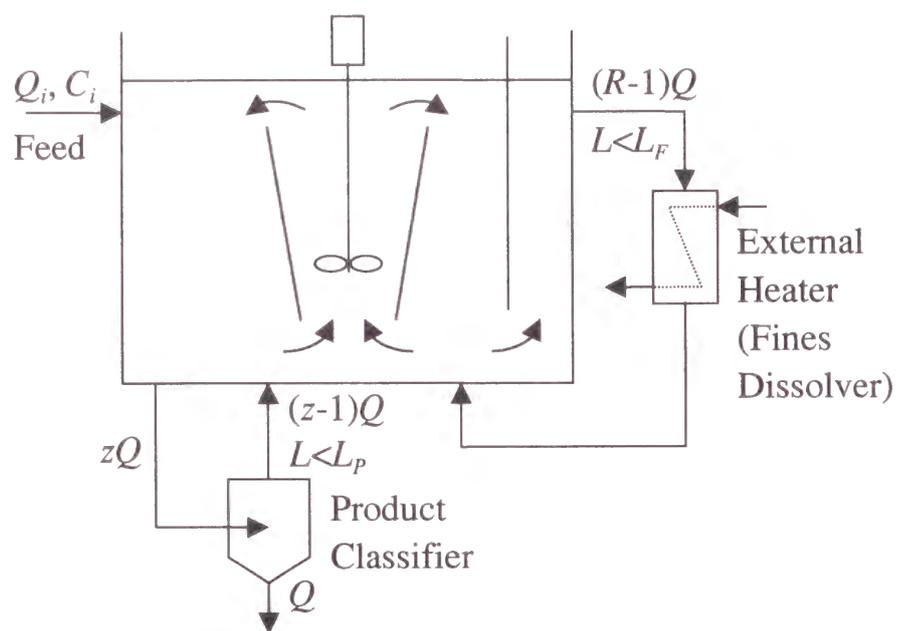


Fig.2-1 Idealized model of R-z (fines dissolve/classified product) crystallizer

一方、モーメント法では、次のような欠点を持っている。

- ・MSMPR モデルによるモーメント式では、微小結晶や製品結晶の抜き出しにおける分級や結晶成長速度、二次核生成の複雑な粒径依存性といったより精密なプロセス構造を表現できない。
- ・制御系の評価などを行う場合に、被制御変数としてCSDのモーメント以外を考慮することができない。

以上の理由から、モーメントの挙動ではなく、CSD そのもののシミュレーションに基づいた検討が望まれている。

ここで注意を要するのは、CSDの挙動を表すモデルが一階偏微分方程式である点である。このため、偏微分方程式の数値解法として多用される有限差分法を使って一階偏微分方程式の数値計算を行うと、数

値拡散と呼ばれる計算誤差が生じ、真の解とは明らかに異なる計算結果が得られてしまう場合がある[2, 3]。

数値拡散の問題のない数値解法としては、特性曲線法がある。Randolph と Larson [4]は、結晶成長速度が粒径依存性をもたない場合について、特性曲線法を用いた連続晶析プロセスのシミュレーションアルゴリズムを示している。しかし、結晶成長速度は粒径依存性を通常持つため、一般の連続晶析プロセスシミュレーションにこのアルゴリズムを適用することはできない。また、特性曲線法で制御シミュレーションを行う際に問題となるのは、時間刻みが計算ステップ毎に変化するため、離散型の制御動作をとりいれにくいという点である。

本章では、有限差分法の問題点を述べたのち、特性曲線法を結晶成長速度に粒径依存性がある場合、および離散型制御を行う場合にも使えるよう拡張した結果を示す。まず、特性曲線法と有限差分法を使って得られたオープンループでのシミュレーション結果を比較することで、数値拡散が数値解に与える影響を評価し、連続晶析プロセスのシミュレーションに特性曲線法を使う効果について検討する。さらに、有限差分法を使って離散型制御系を設計した場合に得られる最適ゲインと、特性曲線法のそれとを比較し、制御性能への影響を明らかにする

## 2.2 有限差分法と特性曲線法

### 2.2.1 一階偏微分方程式の特性曲線

まず、一階偏微分方程式の解に関わりの深い特性曲線について説明するため、次式で表されるもっとも単純な例に注目する。なお、一階偏微分方程式の数学的特徴については Appendix.3 に詳細に記述する。

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + G \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (2-1)$$

この方程式は、初期分布  $n(x, 0)$  が形を変えずに  $x$  軸の正方向に速度  $G$  で進む様子を表す。従って、この解は、次式で定義される直線上で一定の値をもつ。

$$\frac{dx}{dt} = G \quad \text{i.e.,} \quad x - Gt \equiv \eta = \text{const} \quad (2-2)$$

ここで、 $\eta$  は定数である。事実、Fig.2-2 のような座標系を考えると、Eq.(2-1) は次式のように変形できる。

$$\left. \frac{dn(x(t), t)}{dt} \right|_{\eta=\text{const}} = 0 \quad (2-3)$$

Eq.(2-2) で定義される直線は特性曲線と呼ばれる。Eq.(2-3) を見ると、Eq.(2-1) が特性曲線上の数値の変化を表す無数の常微分方程式に書換えられることが分かる。このことは、複数の特性曲線間の数値が互いに影響を及ぼし合わないことも意味している。

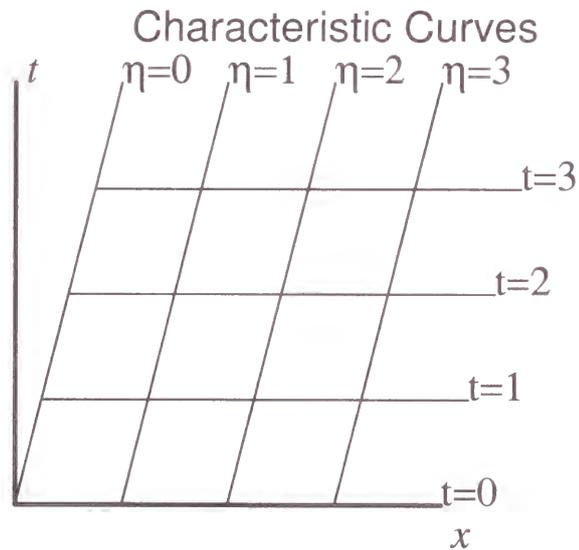


Fig.2-2 Coordinate along characteristic curves

### 2.2.2 有限差分法の問題点

有限差分法の問題点を明らかにするため、例として  $G=0.5$ 、初期条件  $n(x, 0)=0$ 、境界条件  $n(0, t)=1$  の場合について Eq.(2-1) の解を考えてみる。この解析解は  $x=0$  に発生したステップが、速度 0.5 で右に進む様子を表すため、時刻  $t=1$  での解析解は Fig.2-3 に示すようにステップ状となる。この数値解を  $x$  に関する微分項を後退差分、 $t$  に関する微分項を前進差分して得られる有限差分法を使って求めてみると、解析解ではステップ状であった部分が平滑化されて S 字曲線を描いている。このように数値解に見かけ上現れるこの拡散効果は、数値拡散とよばれる。

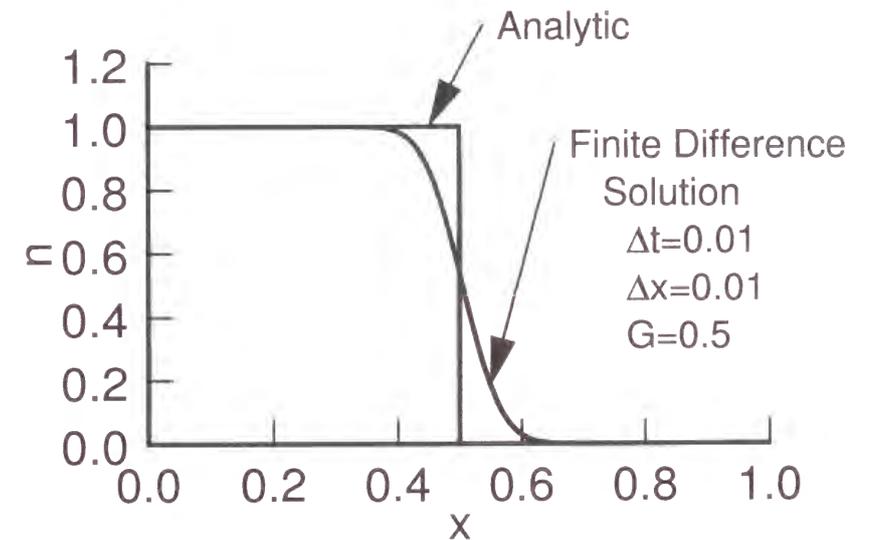


Fig.2-3 Solution of Eq.(2-1) obtained with finite difference scheme

この数値拡散の生じる原因について考えてみる。Eq. (2-1)を有限差分法によって解く場合、次式で表される双曲型偏微分方程式の数値解の安定条件を満たすようメッシュを決定すると、メッシュと特性曲線の関係は Fig.2-4 のようになる。

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \leq G \quad (2-4)$$

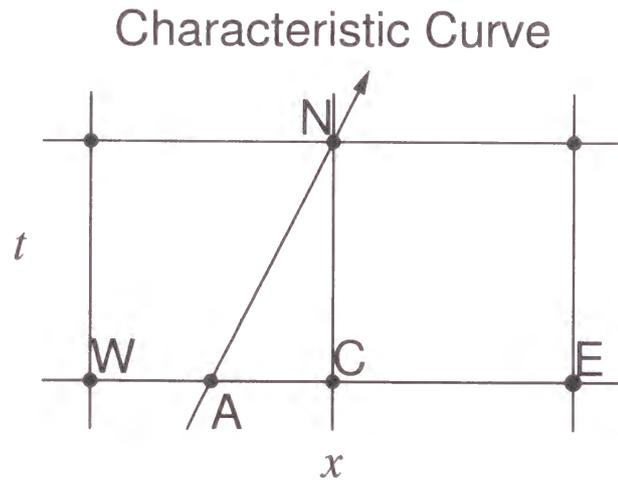


Fig.2-4 Characteristic curve and mesh for finite difference scheme

特性曲線の性質から、解析的には N 点の値は図の A 点に等しくなければならないが、A 点にはノードがないため、N 点の正確な値を求める事は出来ない。x に後退差分、t に前進差分を用いた場合にどのような値が N 点に代入されるかを調べるために差分式を変形すると、次式が得られる。

$$n(N) = n(C) - G \frac{n(C) - n(W)}{\Delta x} \Delta t \quad (2-5)$$

$$= \frac{(\Delta x - G\Delta t)n(C) + (G\Delta t)n(W)}{(G\Delta t) + (\Delta x - G\Delta t)} \quad (2-6)$$

ここで、n( )は、( )内で表すノード上の n を表している。Eq.(2-6)は、C

点と W 点を直線補間した数値が N 点に代入されていることを意味している。数値がこのように直線補間されると分布の曲率が下がるため、得られる数値解は解析解よりもより滑らかになる。これが数値拡散の原因である。

また、後退差分法よりも近似次数の高い中心差分法なども、一階偏微分方程式のシミュレーションに不適である点も注意を要する。上述したように、Eq.(2-1)は x 軸の右方向に分布が移動してゆく様子を表しているが、中心差分による差分式は次式で表される。

$$n(N) = n(C) + \frac{n(E) - n(W)}{2\Delta x} \Delta t \quad (2-7)$$

Eq.(2-7)は、E 点を使って、それよりも上流にある N 点を決定する式になっている。今回対象とした CSD の時間変化を表すモデルに適用した場合、これは大きな結晶の数が成長によって将来のより小さな結晶の数に影響を与えることを意味し、物理現象と明らかに矛盾している。

### 2.2.3 特性曲線法

特性曲線法では、特性曲線上の数値がノード上をうまく伝わってゆけるように配慮し、Fig.2-5 に示すようなメッシュを作成する。このようなメッシュは、次式を満足するようにメッシュの大きさを選ぶと得られる。

$$G = \Delta x / \Delta t \quad (2-8)$$

## Characteristic Curve

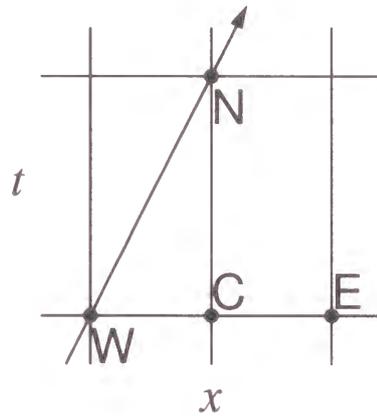


Fig.2-5 Mesh best suited to the characteristic curve

時間とともに速度  $G$  が変化する場合には、Eq.(2-8)が成立するようメッシュの大きさを  $G$  に合わせて変化させなくてはならない。シミュレーション中に  $\Delta x$  を変更するのは困難であるため、時間刻み  $\Delta t$  を各時刻において、 $\Delta t = \Delta x / G$  によって決定してゆくことで、Eq.(2-8)を満足させる[4]。

特性曲線法に基づいて差分式を求める際には、Eq.(2-3)に示されるように、特性曲線上に沿った時間微分が意味を持つことに留意する必要がある。すなわち、有限差分法のように時間微分項と距離微分項を別々に離散化するのではなく、 $\partial n / \partial t + G \partial n / \partial x$  をまとめて、 $dn / dt|_n$  と考えて離散化する。例えば Eq.(2-1)の差分方程式は、次式のようになる。

$$\frac{n(N) - n(W)}{\Delta t} = 0 \quad (2-9)$$

## 2.3 特性曲線法による連続晶析プロセスのシミュレーション

### 2.3.1 連続晶析プロセス

工業界で実際に使用されている連続晶析プロセスでは、晶析缶内で大きな結晶を壁や他の結晶に衝突させ、摩耗させることで二次核を発生させているため、大きな結晶の見かけの成長速度は小さな結晶のそれに比べ遅い。このほか種々の原因によって、晶析缶内の結晶成長速度は通常、粒径依存性を持つ。近年、Eek らは Appendix.1 の Fig.A1-1 に示す構造の DTB (Draft Tube Baffle) 型連続晶析プロセスについて、成長速度の粒径依存性を取り入れたモデル式を実験データから同定している[5]。このモデルの詳細については、Appendix.1 に示す。このモデルで CSD の時間変化を表すポピュレーションバランス式は、一階偏微分方程式であり、次式のように表現される。

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + G_e(x,t) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} = f(n,x,t) \quad (2-10)$$

ここで、 $t$  は時間、 $x$  は粒径、 $n(x,t)$  は大きさ  $x$  の結晶のポピュレーション密度、 $G_e(x,t) = G_k(t)G_x(x)$  は結晶成長速度を表している。また  $f(n,x,t)$  は微小結晶抜き出しおよび製品抜き出し等の効果を表す項である。

### 2.3.2 結晶成長速度が粒径に依存する場合

結晶成長速度が粒径に依存する Eq.(2-10)の特性曲線は、複雑に曲がる。この場合、一般には特性曲線の動きに合うような規則的なメッシュを発生させることはできず、各時刻において粒径方向のメッシュ位置を変更するなどして、特性曲線の変化に適應する必要がある。

しかし、Eek らが同定したモデルのように、結晶成長速度が時間依存

項と粒径依存項の積である場合には、前節で述べたような特性曲線法が適用できる形にポピュレーションバランス式を変換することができる。この変換法を以下に示す。

結晶成長速度の粒径依存性を除くため、次式で定義される新しい独立変数  $s$  を導入し、 $x$  軸をスケールリングする。

$$G_x(x) \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial s} \quad \text{i.e.,} \quad \frac{ds}{dx} = \frac{1}{G_x(x)} \quad (2-11)$$

このとき、 $n$  がポピュレーション密度であることから、 $n(x,t)dx = n(s,t)ds$ 、すなわち  $n(x,t)G_x(x) = n(s,t)$  に注意すると、Eq.(2-10)は次式のように変形できる。

$$\frac{\partial n(s,t)}{\partial t} + G_k(t) \frac{\partial n(s,t)}{\partial s} = g(n,s,t) \quad (2-12)$$

ここで、 $g(n,s,t)$  は、微小結晶抜き出しや製品抜き出し等の効果を粒径  $x$  ではなく、変数  $s$  を使って表した項である。この式の成長速度を表す項は時間依存項  $G_k(t)$  のみであるため、2.2 節で述べた特性曲線法で数値計算することができる。

以上の考え方に基づいてシミュレーションを行うには、各  $s$  の値に対して  $x$  の値を計算するサブルーチンなどが必要となる。しかし、以上と等価な以下のアルゴリズムを使うと、この様な計算を避け、 $t$  と  $x$  を独立変数としたままで計算することができる。

Eq.(2-8)を成長速度式に適用すると、次式が得られる。

$$G_k(t)G_x(x) = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (2-13)$$

結晶成長速度が  $t$  のみの関数と  $x$  のみの関数の積であることから、この式は次式のように変数分離できる。

$$\Delta t G_k(t) = \frac{\Delta x}{G_x(x)} \quad (2-14)$$

Eq.(2-14)の分離定数を  $\alpha$  とおくと、結晶成長速度の時間依存項と時間刻み、粒径依存項と粒径方向の刻みを関係づける次式で表される 2 つの式が得られる。

$$\frac{\Delta x}{G_x(x)} = \alpha, \quad \Delta t G_k(t) = \alpha \quad (2-15)$$

これらは、 $\Delta x$  の大きさは粒径依存項のみから、 $\Delta t$  は時間依存項のみからそれぞれ決定できる事を示している。まず、シミュレーション開始時に、次式を用いて  $x$  方向のメッシュを生成する。

$$x_{i+1} - x_i = \alpha G_x(x_i) \quad (2-16)$$

ここで、 $x_i$  は、 $x$  軸方向の  $i$  番目のノードにおける粒径を表している。そして、次式を用いて各時刻において時間刻みを決定してゆくことで、特性曲線に合ったメッシュが作られる。

$$\Delta t = \alpha / G_k(t) \quad (2-17)$$

このとき、Eq.(2-11)と Eq.(2-15)の第 1 式を比較すると分かるように、 $\alpha$  は  $\Delta s$  に相当している。従って、Eq.(2-15)によって  $x$  軸方向の刻み幅を決めることは、 $s$  軸上に一定間隔の刻み幅を与えることと等価である。

## 2.4 オープンループ系での比較

ここでは、Eek らが同定したモデルに基づき、連続晶析プロセスを有限差分法、および特性曲線法によってシミュレーションし、得られた解を比較することで、数値拡散が解に及ぼす影響を明らかにする。CSD の初期値としてはロージン・ラムラー分布を用いた。モデルパラメータには Eek の論文[5]の実験 1 のデータを用い、製品分級の無い場合をシミュレーションした (Appendix.1 の Tables A1-1~A1-3)。

## 2.4.1 メッシュ依存性

有限差分法のメッシュ依存性を調べるため、時間刻みを 0.1 分とし、粒径方向の区分数を変化させてシミュレーションを行った。ただし粒径範囲は 0~1850  $\mu\text{m}$  で一定とした。それぞれの区分数で得られた 3 時間後の CSD の様子を Fig.2-6 に示す。

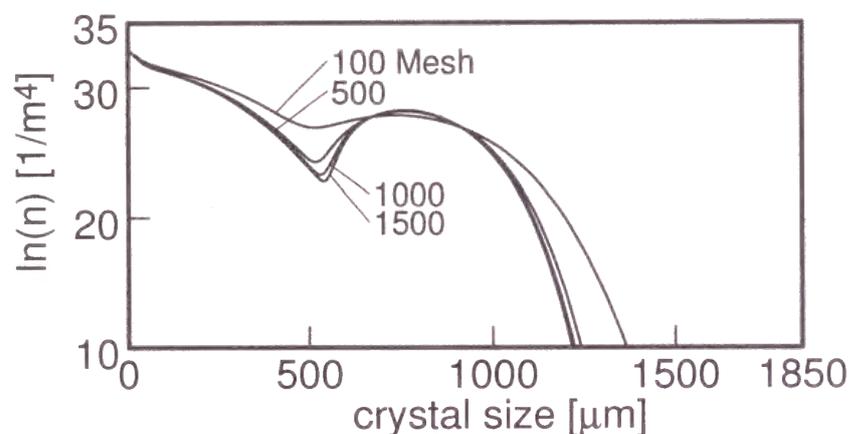


Fig.2-6 Mesh dependence of finite difference solution

Fig.2-6 を見ると、粒径 550  $\mu\text{m}$  あたりに極小値があるが、これはシミュレーション開始時に粒径 0 に発生する不連続な点が結晶の成長と共に図の右側に移動して生じたものである。メッシュを少なくするとこの谷の部分の深くなっているのは、数値拡散によって不連続な部分がスムージングされたことによるものである。Fig.2-6 を見ると、有限差分法による数値解が強いメッシュ依存性を示すことが分かる。

次に特性曲線法のメッシュ依存性を調べた結果を Fig.2-7 に示す。このアルゴリズムでは、メッシュを Eq.(2-15)から発生させるので、 $\alpha$  の値とメッシュ数によってシミュレーションされる計算範囲が決まる。

ここではいずれのメッシュ数においても一定の粒径範囲のシミュレーションが行えるよう、Table 2-1 に示すような  $\alpha$  とメッシュ数を用いた。

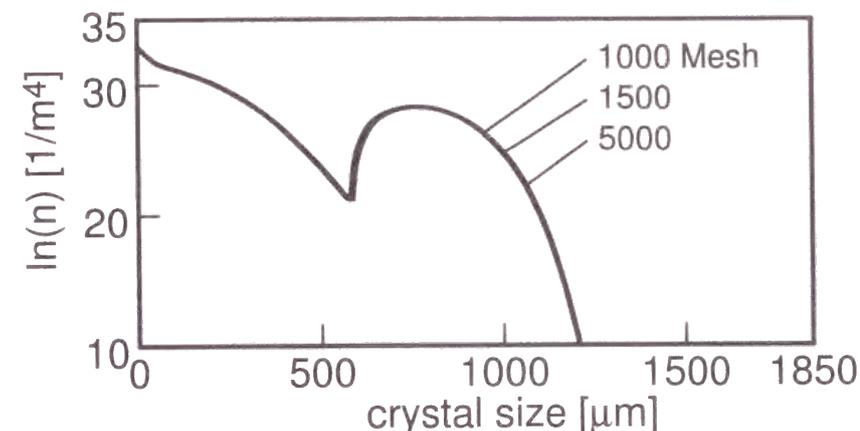


Fig.2-7 Mesh dependence of the method of characteristics

Table 2-1 Simulation conditions for the method of characteristics

$\alpha$	Number of Mesh	Simulated Interval [ $\mu\text{m}$ ]
$1.0 \times 10^{-5}$	1000	0~1806
$6.7 \times 10^{-6}$	1500	0~1806
$1.0 \times 10^{-6}$	5000	0~1806

Fig.2-7 を見ると、それぞれの条件での計算結果には大きな違いが見られず、特性曲線法はメッシュ依存性が非常に小さいことがわかる。

また、特性曲線法のメッシュ数を 500 以下とすると不安定な解が得られた。一定の粒径範囲を少ないメッシュ数でシミュレーションするには、 $\alpha$  を大きくとる必要があり、それに伴い時間刻みも Eq.(2-17)によって大きくなる。このような原因により、比較的早いダイナミクスをもつ過飽和度の動きをうまくシミュレーションできなくなり、解が

不安定となる。

## 2.4.2 数値解の比較検討（その1）

有限差分法と特性曲線法から得られる解の違いを検討するため、両アルゴリズムから得られた3時間後と10時間後のポピュレーション密度分布をFig.2-8に示す。いずれの計算法においても、メッシュ数は1000とした。

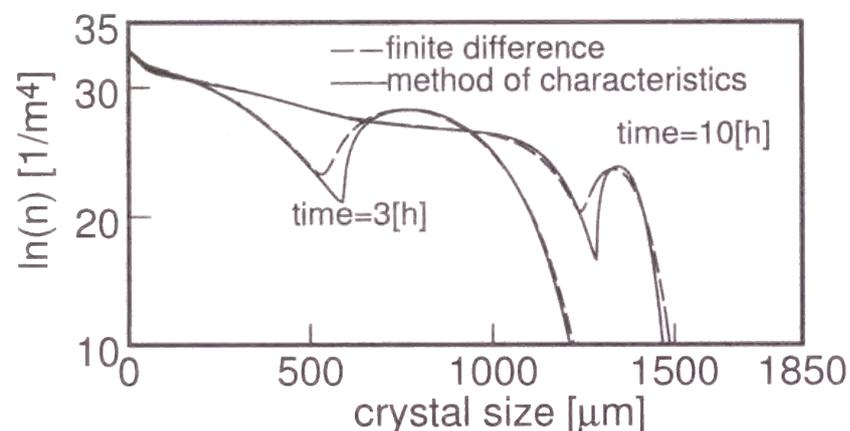


Fig.2-8 Comparison of numerical solutions

Fig.2-8を見ると、CSDが結晶の成長と共に図の右側へ動いていく様子が分かる。Fig.2-6では、メッシュ数を1000から1500に増やしてもシミュレーション結果に大きな差がみられない。よって、メッシュ数を1000とすることで正確なシミュレーションが行われているように見えるが、Fig.2-8では、特性曲線法と比較すると明らかな差異が認められる。この違いは最大で約20倍にまで達している。有限差分法の計算をメッシュ数1000から1500に増やして行ったが、解を特性曲線法の計算結果に近づけることはできなかった。曲率の大きな極小値の近くで

両者の違いが大きいことから、これが有限差分法の解に現れる数値拡散に起因するものであることが分かる。以上から、有限差分法による連続晶析プロセスの数値解は、数値拡散による誤差が大きいことが明らかとなった。

有限差分法において、時間刻みを大きくしたり、メッシュ数を増やしたりして、Eq.(2-8)の条件が満たされるようにすると、数値拡散の影響が抑えられ、数値解を特性曲線法による解に近づけることができる。しかし、単にメッシュを細かくしただけでは、特性曲線法と同じ解を得ることはできない。この理由は、差分方程式の違いである。特性曲線法では1つの特性曲線上のノードしか差分方程式に含まれないのに対し、有限差分法ではそれ以外の点が含まれるため、特性曲線に沿わない方向に数値の影響が伝わってしまう。

さらに、結晶成長速度が時間と粒径に依存することにも注意が必要である。このために、一定の刻み幅を用いる有限差分法では、計算対象となる粒径と時間の範囲すべてにおいてEq.(2-8)を成立させることはできない。近似的にEq.(2-8)が成立するようなメッシュを発生させても、Eq.(2-8)は双曲型偏微分方程式の数値解の安定限界となっているため、結晶成長速度が変化すると、数値が不安定となる恐れがある。

以上から、連続晶析プロセスの挙動を正確にシミュレーションするには、特性曲線法によるアルゴリズムが欠かせないと結論される。

## 2.5 離散型制御系での比較

### 2.5.1 離散型制御のための特性曲線法

離散型制御のシミュレーションでは、一定の時間間隔で変数の読みだし、変更をおこなう必要がある。しかし、特性曲線法では時間刻みをステップ毎に変更してゆくため、サンプリングとシミュレーション

の時刻が一致することはない。ここでは、この問題を解決するアルゴリズムを示す。

Fig.2-9 に示すように、次の時間ステップの間に制御のためのサンプリング時刻が存在する場合を考える。

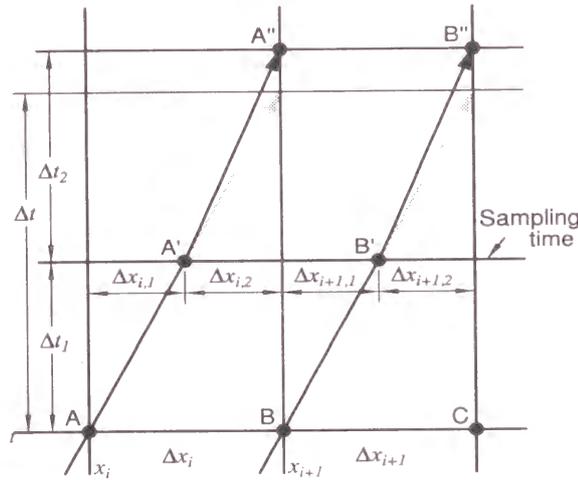


Fig.2-9 Method of characteristics for digital control simulation

このとき、時刻  $t$  で計算される時間刻みを  $\Delta t$ 、現時刻から制御のためのサンプリング時刻までの時間を  $\Delta t_1$  とする。まず時間ステップ  $\Delta t_1$  だけ積分を行い、サンプリング時刻を表す線上の  $A'$  点、 $B'$  点での値を求める。そして  $A'$  点を通る特性曲線が次の  $x$  方向のメッシュに到達するように  $\Delta t_2$  を決定する。このとき制御動作によって結晶成長速度が変わり、特性曲線の傾きが変化することを考慮に入れて決定する必要がある。まず、特性曲線法を利用していることから、次式が成立する。

$$\frac{\Delta x_{i,1}}{G_x(x_i)} = \Delta t_1 G_k(t), \quad (2-18)$$

$$\frac{\Delta x_{i,2}}{G_x(x_i + \Delta x_{i,1})} = \Delta t_2 G_k(t + \Delta t_1) \quad \forall i \quad (2-19)$$

また、粒径依存項  $G_x(x)$  が各メッシュ区間で一定であるとすると、次

式が全てのメッシュ区間で成立する。

$$\frac{\Delta x_{i,1} + \Delta x_{i,2}}{G_x(x_i)} = \frac{\Delta x_i}{G_x(x_i)} = \alpha \quad \forall i \quad (2-20)$$

以上、Eqs.(2-18)~(2-20)を組み合わせれば、次式が得られる。

$$\Delta t_1 G_k(t) + \Delta t_2 G_k(t + \Delta t_1) = \alpha \quad (2-21)$$

Eq.(2-21)を解けば、 $\Delta t_2$  が計算できる。このとき、 $\Delta t_1 G_k(t)$  および  $G_k(t + \Delta t_1)$  の値が全ての範囲で同じ値をとるので、上式から求まる  $\Delta t_2$  も全てのメッシュ上で同じ値となる。この性質のため、特性曲線がステップの途中で折れ曲がっても、 $\Delta t_2$  ステップの積分によって全ての特性曲線が次のノードに同時に到達するため、以降の計算を通常通り行うことができる。

## 2.5.2 数値解の比較検討（その2）

ここでは分散型制御の行われている連続晶析プロセスをシミュレーションした場合に現れる両アルゴリズムの違いについて検討する。

Beckman と Randolph は微小粒子のポピュレーション密度を微小粒子抜き出し流量によって操作する制御系を提案している[1]。この制御系は多くの研究者によってその有効性が確かめられている。本研究でも同じ制御系を考え、被制御量として  $70 \mu\text{m}$  でのポピュレーション密度を採用し、微小粒子抜き出し流量を操作量として採用する。

ここでは、定常状態にある連続晶析プロセスが外乱を受けた時に、CSD が持続振動に陥ること無く、CSD を安定に保つ制御系について考えた。CSD の安定化を目的としているのでコントローラとしては P 制御を用いた。比例ゲインを様々変化させて制御系が外乱を除去する様子をシミュレーションし、ISE（被制御量の偏差の二乗和）で評価した外乱除去性能と比例ゲインとの関係に着目した。シミュレーション時間は、40 時間とし、サンプリング間隔は 5 分とした。モデルパラメー

タは Eek の論文[5]の実験 1 と呼ばれるデータで製品分級を考慮したものを用いた (Appendix.1 の Tables A1-1~A1-3)。

CSD が振動する場合には、比較的 stiff な過飽和度が激しく振動するため、シミュレーションには小さな時間刻みを使わなくてはならない。このため特性曲線法の  $\alpha$  は小さくとり、メッシュ数も大きくして計算を行う必要がある。ここでは特性曲線法はメッシュ 6000、 $\alpha = 5 \times 10^{-7}$ で行った。このとき計算の対象となる粒径の範囲は  $0 \sim 1551 \mu\text{m}$ であった。このシミュレーションでは粒径の大きな粒子があまり発生しないので、粒径範囲が狭くなることは問題ではない。

外乱としては、以下の二種類を想定した。

### I. 加熱量の外乱

定常状態にあるプロセスの加熱量が 30 分間だけ、定常値の 80%となる場合を想定する。

### II. 製品抜き出しの外乱

連続晶析プロセスの製品抜きだしラインは、固体が付着したり、閉塞したりするので、抜きだしラインを止めて、洗浄する必要がある。ここでは、プロセスが定常状態にある時に抜きだしラインが 30 分間止まる場合を想定する。

これらの外乱を除去する最適なコントローラゲインをそれぞれ特性曲線法と有限差分法を用いたシミュレーションによって求めた。このときの比例ゲインと評価値の関係をそれぞれ Figs.2-10, 2-11 に示す。

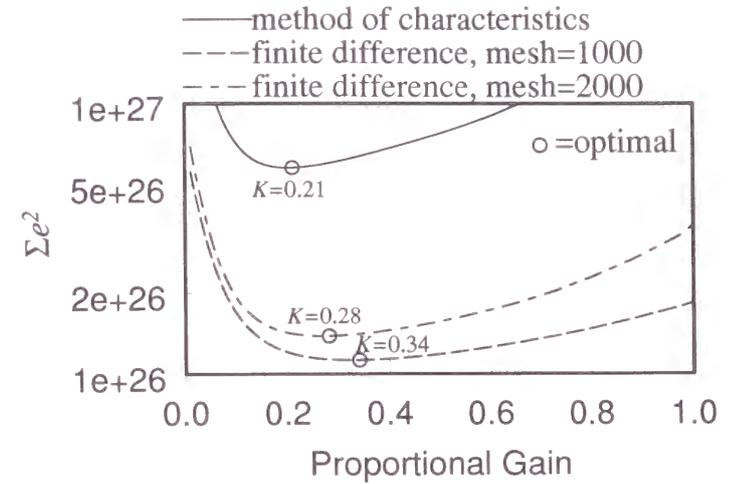


Fig.2-10 Comparison of optimal gains (heat duty change)

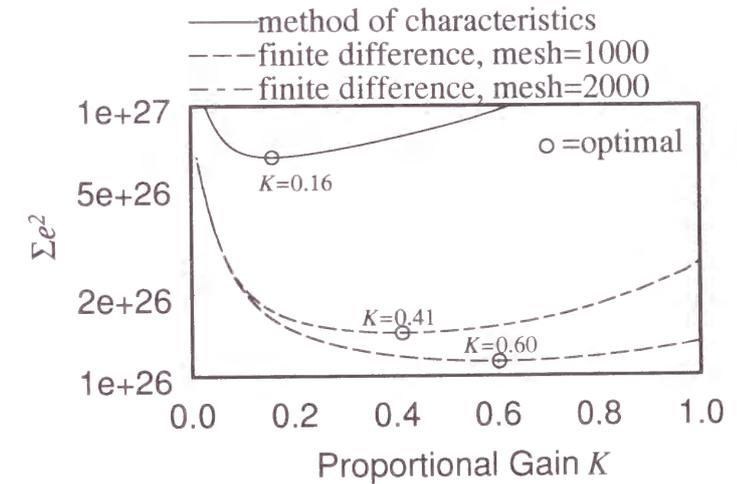


Fig.2-11 Comparison of optimal gains (product flow blockage)

Figs.2-10, 2-11 を見ると、数値拡散の影響のため、特性曲線法から求まる ISE は有限差分法のそれよりもかなり大きいことが分かる。また、求まる最適ゲインを比較すると、有限差分法でメッシュ数が少ないと特性曲線法から求まる数値から離れていくことが分かる。また、製品抜き出しの外乱の場合では、メッシュ 2000 を用いても、有限差分法から得られるゲインは、特性曲線法から得られるゲインの約 3 倍もの値と大きく異なってしまう (Fig.2-11)。

この違いが有意なものかを調べるため、特性曲線法と有限差分法、それぞれで得られた最適ゲインを用いて、それぞれの方法でシミュレーションを行ったときの応答を Figs.2-12, 2-13 に示す。さらに、特性曲線法と有限差分法、それぞれで得られた最適ゲインを用いて、特性曲線法でシミュレーションを行ったときの応答を Figs.2-14, 2-15 に示す。

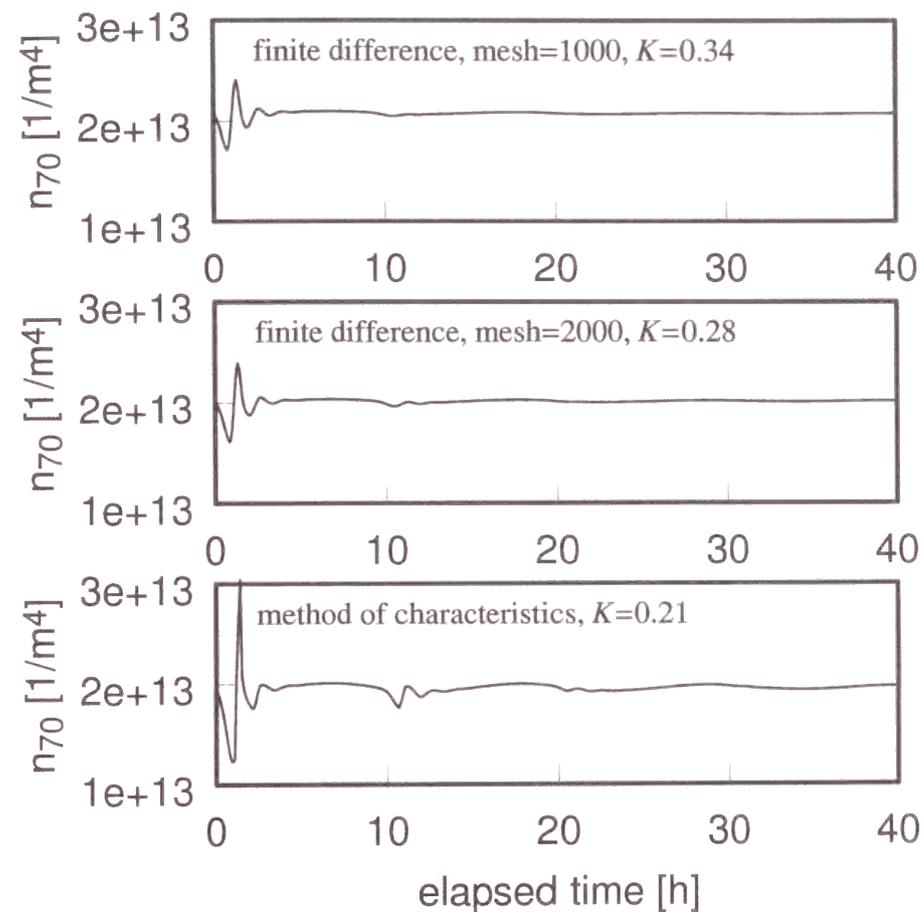


Fig.2-12 Comparison of optimal responses (heat duty change)

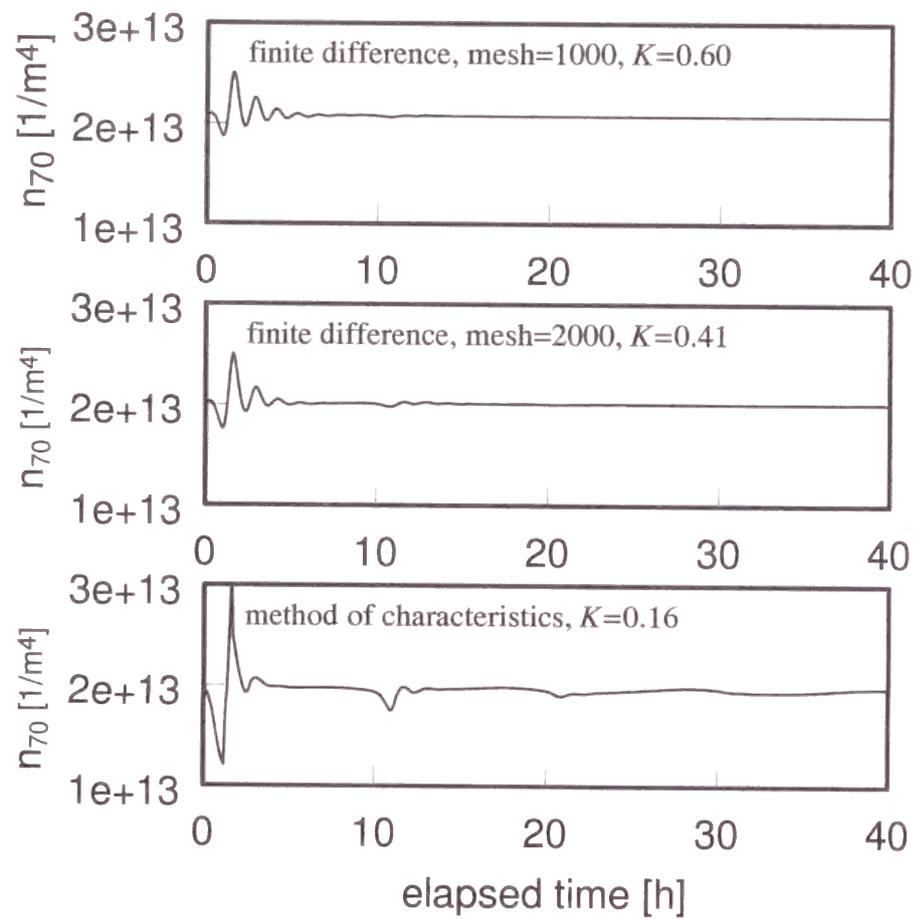


Fig.2-13 Comparison of optimal responses (product flow blockage)

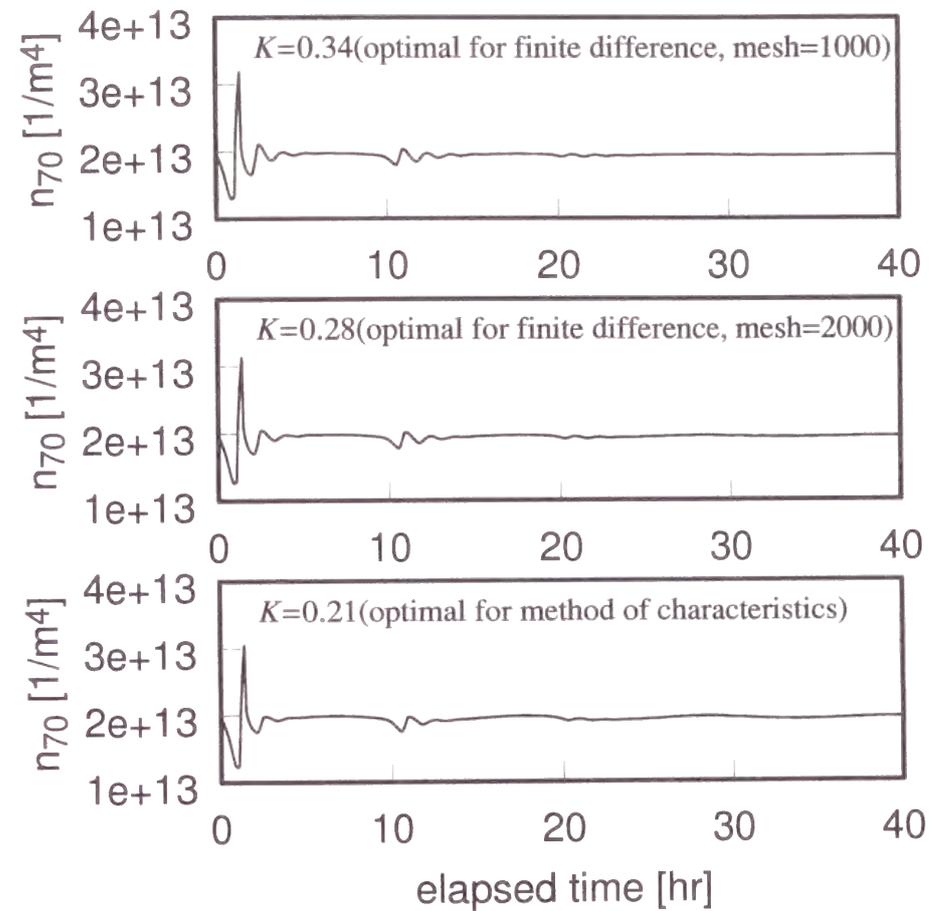


Fig.2-14 Crystallizer response simulated by method of characteristics using optimal gains obtained with various numerical schemes (heat duty change)

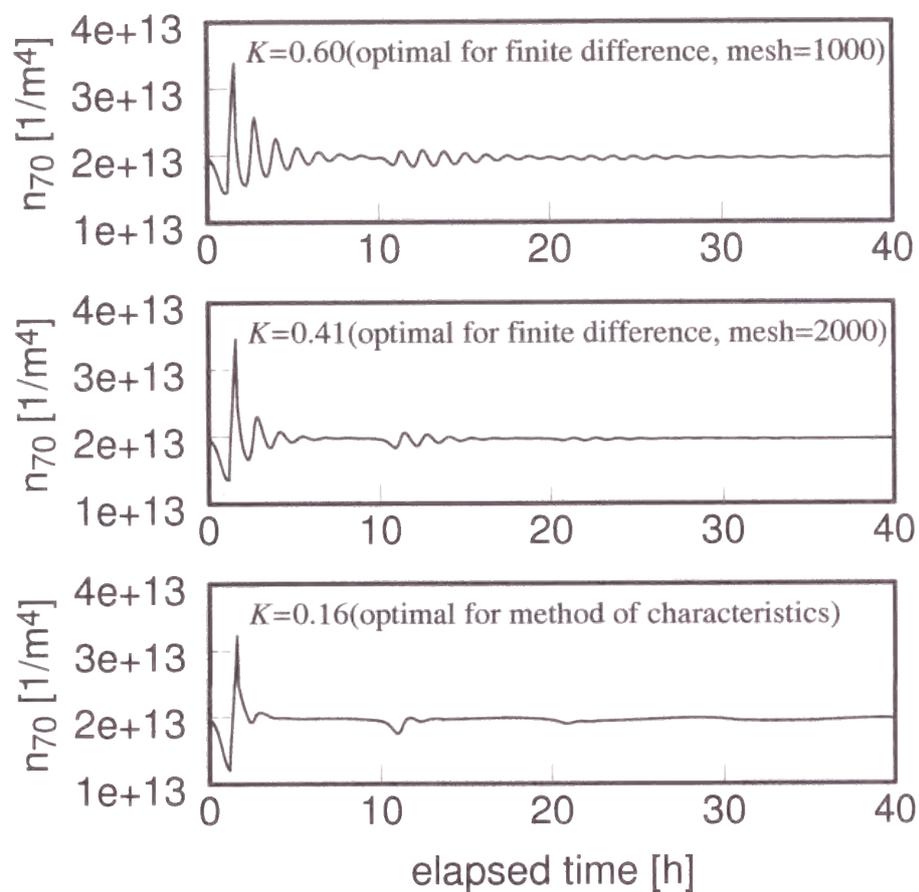


Fig.2-15 Crystallizer response simulated by method of characteristics using optimal gains obtained with various numerical schemes (product flow blockage)

Figs.2-12, 2-13 に示すように、特性曲線法では最初に大きな振動が見られるが、有限差分法ではこれが見られない。この原因は2.4節で述べたように、有限差分法ではCSDの変化が小さめに求められてしまうため

である。また、Figs.2-14, 2-15 に示すように、有限差分法から得られた比例ゲインによる制御系では、特性曲線によって求められた最適応答よりも振動が大きくなっている。これは有限差分法では真の最適ゲインに近い解が得られておらず、制御性能の評価には特性曲線法による検討が欠かせないことを意味している。

## 2.6 結言

結晶成長速度が粒径依存性を持つ場合、特性曲線が複雑に曲がるため通常の方法によって連続晶析プロセスをシミュレーションするのは困難である。本研究では、特性曲線法を拡張し、結晶成長速度が粒径依存項と時間依存項の積で表されている場合のシミュレーションが可能なアルゴリズムを開発した。さらに、分散型制御のシミュレーションができるよう、任意の時刻に計算ステップが置けるように拡張した。

有限差分法と特性曲線法を使ってオープンループでの連続晶析プロセスのシミュレーションを行い、有限差分法の解に生じる数値拡散の問題を検討した。有限差分法の解は、数値拡散のため著しいメッシュ依存性を示したが、特性曲線法によって得られた解はメッシュ依存性を示さなかった。そして、これら2つのアルゴリズムから得られる数値解には明らかな違いが見られた。

有限差分法による分散型制御系のシミュレーションでは、応答の様子が特性曲線法と異なるほか、最適な制御性能をしめす比例ゲインにも違いが見られた。このことから、有限差分法では閉ループの挙動を十分に表現できていないことが明らかになった。特性曲線法は有限差分法よりも正確な数値解が得られるので、制御性能を確かめたりする場合には特性曲線法によるシミュレーションに利点がある。

## 使用記号

$f$ = function	
$G$ = velocity	[m/s]
$G_k$ = kinetic crystal growth rate	[m/s]
$G_L$ = length-dependent crystal growth rate	[-]
$G_e$ = effective crystal growth rate	[m/s]
$g$ = function	
$n$ = population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$s$ = independent variable	[m]
$t$ = time	[s]
$x$ = crystal size	[m]
Greek letters	
$\alpha$ = separation constant	[-]
$\eta$ = constant	[-]

## 参考文献

- [1] Randolph, A. D., J. R. Beckman and Z. I. Kralievich; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part I. Experimental and Theoretical Study of Cycling in a Potassium Chloride Crystallizer," *AIChE J.*, **23**, 500-510 (1977)
- [2] Finlayson, B. A.; Numerical Methods for Problems with Moving Fronts, Ravenna Park, Seattle, USA (1992)
- [3] Schiesser, W. E.; The Numerical Method of Lines; Integration of Partial Differential Equations, Academic Press, San Diego, USA (1987)
- [4] Randolph, A. D. and M. A. Larson; Theory of Particulate Processes, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, USA (1988)
- [5] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. Van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)

## 第3章

# 時間刻みを一定にした移動ノードによる特性曲線法

### 3.1 緒言

化学産業界では、DCS が普及したことにより、一定の時間間隔で制御動作を加える離散型制御が多用されている。一般に設計された制御系は、実装される前に計算機上のシミュレーションによってその性能が評価されるが、離散型制御系をもつ連続晶析プロセスを評価するための数値計算法は、次の条件を満たさなくてはならない。

第一に、離散型制御の動作が表現できるよう一定の時間間隔で数値の計算ができることである。第二に、一階偏微分方程式で表される結晶粒径分布 (Crystal Size Distribution, CSD) の動特性が正しく再現できることである。過去の研究においては、一階偏微分方程式を直接、シミュレーションする代りに、その0次から3次までのモーメントを状態変数とする連立常微分方程式を求めて数値計算する方法 (モーメント法) がよく行なわれていた。しかし、この方法では、成長速度が粒径依存性を持つ場合や、分級抜きだしのある連続晶析プロセスを対象とした場合が扱えないなどの理由から、CSD の動特性を表す偏微分方程式が、有限差分法によって解かれるようになった。しかし、その偏微分方程式が双曲型であることから、有限差分法によって得られる数値解は数値拡散による誤差が非常に大きく、制御性能が正しく評価できないことが示されている。

そこで、双曲型偏微分方程式に適した特性曲線法による数値計算法

が重要となっている[1, 2]。Randolph と Larson[3]は、特性曲線法に基づいてメッシュの大きさおよび差分式を求める方法を示し、成長速度が粒径依存性を持たない場合の計算法を述べている。このアルゴリズムでは、時間方向の刻み幅  $\Delta t$  と粒径方向の刻み幅  $\Delta x$  が、 $G = \Delta x / \Delta t$  の関係を満たすような大きさに決定される。ここで  $G$  は結晶成長速度である。結晶成長速度には時間依存性があるため、この関係を常に成立させるためには、結晶成長速度の変化に合わせて  $\Delta t$  を変化させなくてはならない。このため、この方法では一定の時間間隔で制御動作を加える離散型制御系を備えた連続晶析プロセスをシミュレーションすることはできない。第2章では、このアルゴリズムを拡張し、離散型制御系のシミュレーションを考慮した計算法を提案した。しかし、この方法は、離散型制御動作を行なうための特殊なアルゴリズムを要するほか、結晶成長速度が時間変化項と粒径依存項の積で表されている場合にしか適用できない。

本章では、時間刻みを一定とし、ノードの位置を時間とともに変更してゆく (移動ノード) アルゴリズムに注目する。これは特性曲線法的一种であるため、数値拡散を全く示さないほか、結晶成長速度の粒径依存性をもつ場合のシミュレーションも可能である一方で、計算が進むにつれてノード数が増え、計算負荷が増大する欠点がある。そこで、これを連続晶析プロセスのシミュレーションに適用した場合について、計算負荷の軽減に最も有利なノード消去則について考察する。

## 3.2 移動ノードによる特性曲線法

### 3.2.1 従来の特性曲線法

ここでは、次式で表される CSD の時間変化を CSD の時間変化を表すポピュレーションバランス式を例にとり、従来の特性曲線法を簡単に説明した後、時間刻みを一定にした移動ノードによる特性曲線法を説明する。

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + G_e(x,t) \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + f(n,x,t) = 0 \quad (3-1)$$

ここで、 $t$  は時間、 $x$  は粒径、 $n(x,t)$  は大きさ  $x$  の結晶のポピュレーション密度、 $G_e(x,t)$  は結晶成長速度、 $f(n,x,t)$  は結晶の抜き出しをそれぞれ表している。

通常の方法では、まず、ある規則によって  $x$  方向のメッシュを発生させておく。次に Fig.3-1 (a) のように、あるノードを通る特性曲線が隣のノードまでに達する時間  $\Delta t$  を、成長速度  $G_e$  を使って各時刻において求め、これをその時刻での時間刻みとして採用する。一次近似による差分の場合、A' での値を次の差分式から求める。

$$n(A') = n(A) - f(n,x,t) \Big|_A \Delta t \quad (3-2)$$

ここで、 $n()$  は、 $()$  内で表すノード上の  $n$  を表している。

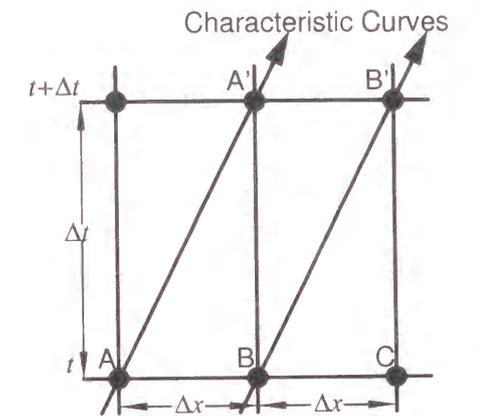
移動ノードによる計算方法は、Fig.3-1 (b) に示されるように、時間刻み  $\Delta t$  の間に結晶が成長した分だけ、各ノードが代表する粒径を移動させることで、特性曲線の動きをとらえる方法である。このため、各時刻において各ノードの結晶ポピュレーション密度と、そのノードが示す粒径を求めなくてはならない。

この計算開始時には、初期分布が表せるように各ノードを配置し、各ノードのポピュレーション密度を求め、 $\Delta t$  を与える。各時刻におい

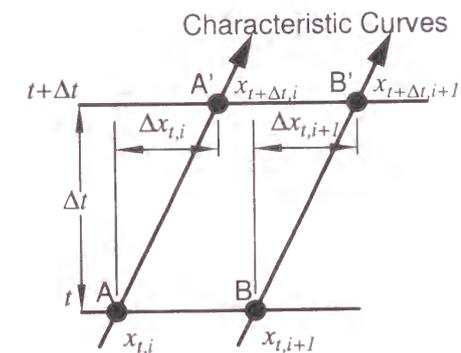
て、結晶ポピュレーション密度を Eq.(3-2) によって計算する。これと同時に  $\Delta t$  の間の結晶成長量に合わせて、次式を用いてノードが表している粒径を更新する。

$$x_{t+\Delta t,i} = x_{t,i} + \Delta x_{t,i} = x_{t,i} + G_e(x_{t,i},t) \Delta t \quad (3-3)$$

ここで、 $x_{t,i}$  は、時刻  $t$  において結晶核のポピュレーション密度を表すノードから数えて  $i$  番目のノードの粒径を表している。また、核のポピュレーション密度を表すノードを各時間ステップに一つずつ発生させることも必要である。



(a) Conventional method of characteristics



(b) method of characteristics by moving nodes

Fig.3-1 Mesh for the method of characteristics

この特性曲線法は、時間刻みを自由に決定できるので、離散型制御系のシミュレーションが容易に行えるという利点をもつ。また、第2章で述べたアルゴリズム（以下、旧来法と呼ぶ）は、結晶成長速度が時間依存項と粒径依存項の積で表現された結晶成長速度を持つ系にしか適用できないという制約があったが、この方法ではこの制約が無く、より一般的な系のシミュレーションに用いることができる。

その一方で、旧来法ではノードが結晶ポピュレーション密度のデータのみをもっていれば良かったのに対し、移動ノードによる方法ではポピュレーション密度と粒径の2つのデータを保持しなくてはならないほか、成長量を計算することも必要となるので、ノードあたりの計算負荷は増大する。さらに、計算が進むに連れてノード数が増加してゆくため、シミュレーションしようとする時間の2乗に比例してCPU時間が長くなる。これは、連続晶析プロセスの制御性能評価を行うために長い期間をシミュレーションするとき、重大な問題となる。このため、何かの規則を設けて、計算結果に影響しないノードを少しずつ消去してゆく必要がある。

### 3.2.2 ノード消去則

ノード消去則は移動ノードアルゴリズムの最も大事な要素の一つである。これは、ノード消去則が適切でない場合、計算負荷が軽減できないほか、計算誤差も大きくなるためである。しかし、消去しても計算結果に影響を与えないようなノードをどのように見つけるかは難しい問題である。本研究では、適当と考えられる以下の3つのノード消去則を使ってシミュレーションを行ない、有効性を比較した。

#### I. 規則1

打ち切り粒径  $x_{cut}$  よりも大きな結晶を表すノードを消去する。大きな結晶は製品結晶として抜き出されるため、晶析缶内の存在量が小さく

無視できると考えられるからである。

#### II. 規則2

ポピュレーション密度の値が打ち切りポピュレーション密度  $n_{cut}$  以下になったノードを消去する。

#### III. 規則3

両隣のノードまでの距離が、共に打ち切り距離  $\Delta x_{cut}$  以下となったノードを消去する。結晶成長速度は粒径が大きくなるに従って単調減少してゆくため、十分な時間が経過した後は、粒径の大きな部分に多くのノードが集積する。粒径の小さい部分では、比較的粗いノードで分布を表現しているため、分布の一部だけを細かいノードで表現しても精度の向上は期待されない。以上のような理由から、ノードが密集しすぎないように、隣のノードとの距離が短いものを消去する方法が考えられる。

## 3.3 シミュレーション結果とその考察

### 3.3.1 計算条件

3つのノード消去則の有効性を調べるため、シミュレーションによる検討を行なった。今回、シミュレーションに用いた連続晶析プロセスのモデルは Eek ら[4, 5]が同定したモデル（Appendix.1）である。シミュレーションで用いた操作条件、使用したパラメータ値は Eek らが用いたもの（Appendix.1の Tables A1-1～A1-3）と等しいものとした。このモデルの定常状態での様子を Fig.3-2 に示す。シミュレーションには、DEC Alpha-500MHz を用いた。

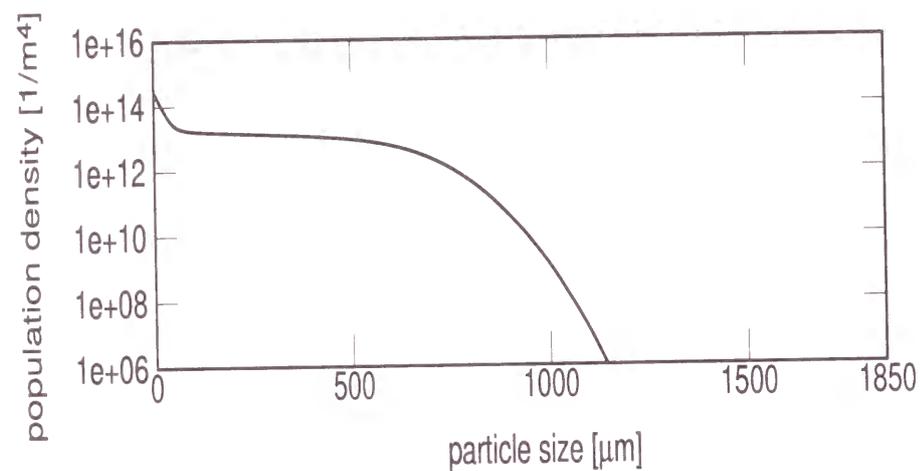


Fig.3-2 Steady state of crystal size distribution

この連続晶析プロセスの初期分布がある粒径分布に従うと仮定して、20 時間の変化の様子を旧来法によってシミュレーションした。その結果得られた過飽和度  $\Delta C$  と製品結晶の質量平均径  $x_{50}$  の経時変化を Fig.3-3 に示す。この計算には 170 s を要した。

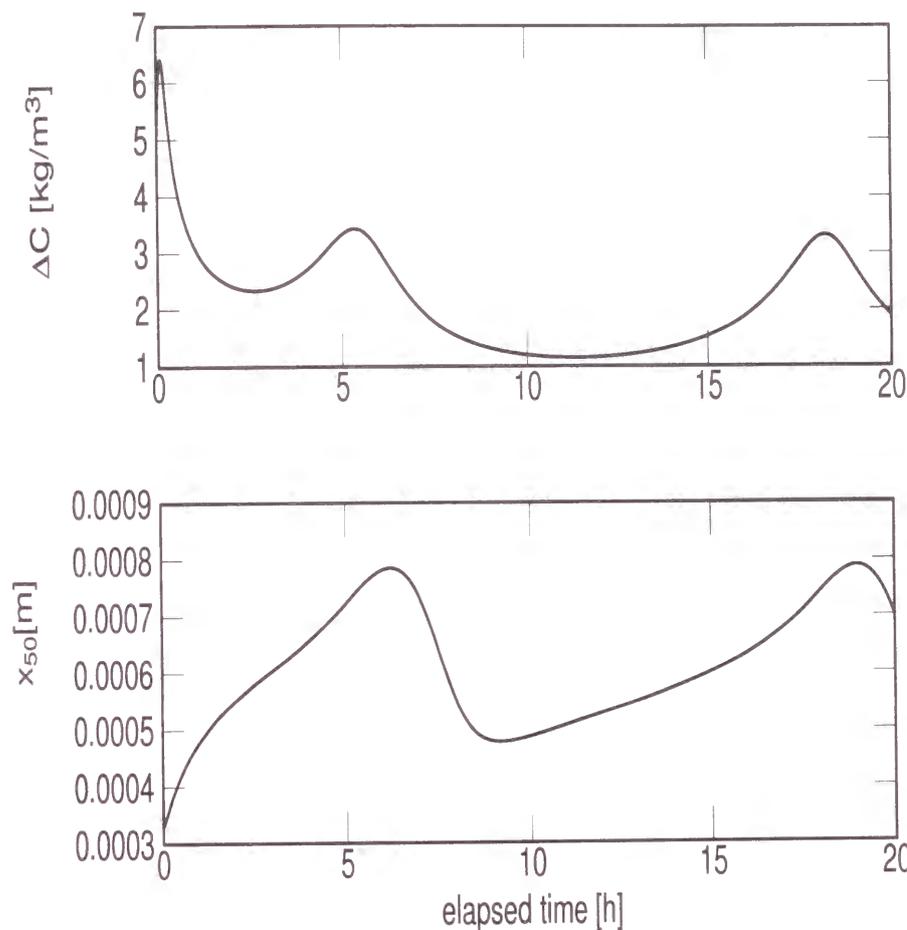


Fig.3-3 Simulation results obtained with fixed  $\Delta x$  algorithm

Fig.3-3 から、過飽和度と製品結晶の質量平均径がそれぞれ、およそ  $2 \text{ kg/m}^3$ 、および  $600 \mu\text{m}$  を中心にして振動していることが分かる。

### 3.3.2 時間刻みの検討

比較のための計算に用いる時間刻みを決定するため、ノードを消去しない条件で計算を行なった。時間刻みを30秒、12秒、6秒、3秒として計算を行ない、30秒の計算結果からの差をFig.3-4に示す。Fig.3-4の縦軸 $\delta(\Delta C)$ 、 $\delta(\Delta x_{50})$ は、それぞれ時間刻みを30秒で計算したときの過飽和度、製品結晶の質量平均径の値からの差を、横軸は経過時間を示している。初期条件は $1\mu\text{m}$ 間隔においた1500のノードを使って表現した。Fig.3-4の縦軸は、さきほど求めた変化幅の $\pm 1\%$ を示すようにした。時間刻みを6秒から3秒に短くしても、計算結果はあまり変化していない。さらに、時間刻みを6秒として得られた計算結果は旧来法によるものと良く一致していた。このため、時間刻みを6秒とした計算で十分正確な数値解が得られていると判断し、以下のノード消去則の比較では、時間刻みを6秒とする。

また、時間刻みを6秒として、ノード消去を行なわなかった場合のCPU時間は、840秒であり、ノード数も計算開始時の9倍の13500に達していた。

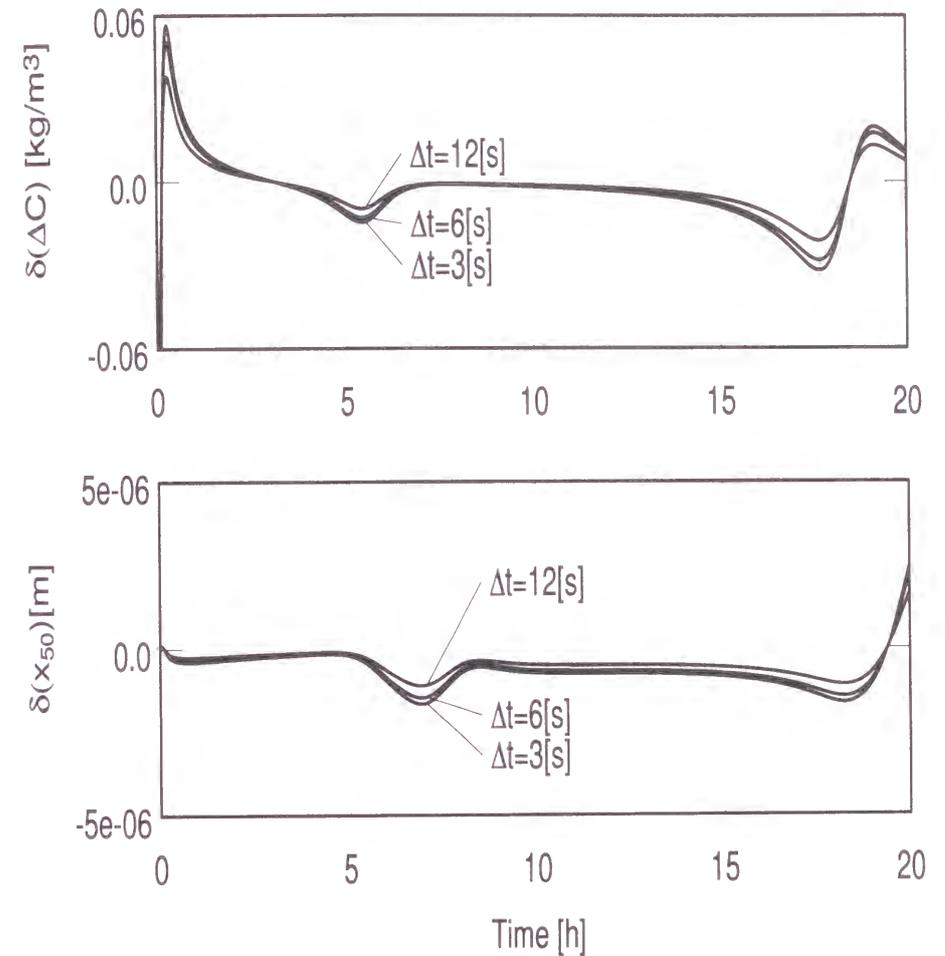


Fig.3-4 Dependence of solutions on step size for time

### 3.3.3 規則 1

規則 1 によるノード消去の効果を調べた。過飽和度と製品結晶の質量平均径について、打ち切り粒径を変化させて規則 1 による計算を行った場合に得られた値とノードを全く消去しない場合に得られた値のとの差を Fig.3-5 に示す。ただし、それぞれを  $e(\Delta C)$ 、 $e(x_{50})$  と表す。Fig.3-5 を見ると、質量平均径の最大値が現れる時刻 7 時間付近から (Fig.3-3)、質量平均径の計算誤差が非常に大きくなっていることが分かる。この理由は、質量平均径の最大値の現れる時刻では、打ち切り粒径付近のノード上においてもポピュレーション密度が大きくなっているためである。Fig.3-5 から、計算誤差を小さくするには、打ち切り粒径を  $1050 \mu\text{m}$  以上とする必要があることが分かる。Table 3-1 に、規則 1 を使ったシミュレーションに要した CPU 時間、 $e(\Delta C)$ 、 $e(x_{50})$  の二乗和を示す。Table 3-1 を見ると、打ち切り粒径が  $1050 \mu\text{m}$  以上では、670 秒以上の CPU 時間が必要であることが分かる。

Table 3-1 Simulation results (Rule 1)

$x_{cut} [\mu\text{m}]$	1100	1050	1000
CPU time [s]	693	674	656
$\sum e(\Delta C)^2$	$1.2\text{e-}7$	$7.5\text{e-}5$	$1.1\text{e-}2$
$\sum e(x_{50})^2$	$6.1\text{e-}13$	$2.2\text{e-}10$	$1.7\text{e-}8$

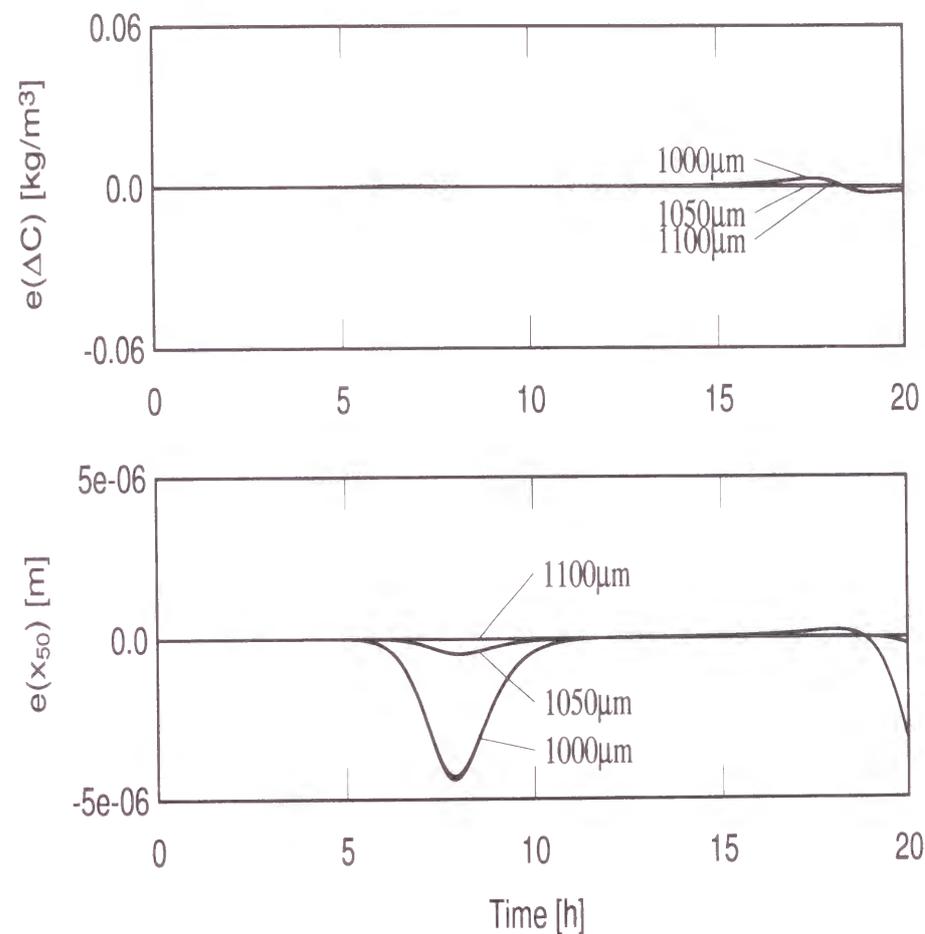


Fig.3-5 Simulation error caused by deleting nodes using Rule 1

### 3.3.4 規則 2

次に、規則 2 によるノード消去の効果を調べた。ノード消去を行わずに得られた数値解と、規則 2 による計算結果との差を Fig.3-6 に示す。Fig.3-6 を見ると、打ち切りポピュレーション密度を大きくすると製品結晶の質量平均径の差は時刻 8 時間付近に加え、計算開始時にも大きくなっていることが分かる。これは、打ち切りポピュレーション密度が大きいと、製品結晶の CSD を表現するのに必要な粒径範囲のノードまで消去してしまうためである。時刻 5 時間付近で過飽和度の誤差が大きくなった原因は、2 次モーメントに大きな影響を与える中ぐらいの大きさ（800  $\mu\text{m}$  程度）の粒径の結晶を表すノードが消去され、過飽和度の消費量の計算に誤差が生じたためである。

Fig.3-6 から、打ち切りポピュレーション密度を  $10^{10} \text{ 1/m}^4$  とした場合には、計算誤差が 1% 以上に達している。この場合の計算には、打ち切りポピュレーション密度を  $10^9 \text{ 1/m}^4$  以下とする必要がある。

Table 3-2 に、規則 2 を使ったシミュレーションに要した CPU 時間、 $e(\Delta C)$ 、 $e(x_{50})$  の二乗和を示す。Table 3-2 を見ると、打ち切りのポピュレーション密度が  $10^9 \text{ 1/m}^4$  以下では、610 秒以上の CPU 時間が必要であることが分かる。

Table 3-2 Simulation results (Rule 2)

$n_{cut} [1/\text{m}^4]$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$
CPU time [s]	642	610	578
$\sum e(\Delta C)^2$	$5.2\text{e-}5$	$5.1\text{e-}3$	$1.8\text{e-}1$
$\sum e(x_{50})^2$	$9.1\text{e-}12$	$7.4\text{e-}10$	$5.1\text{e-}8$

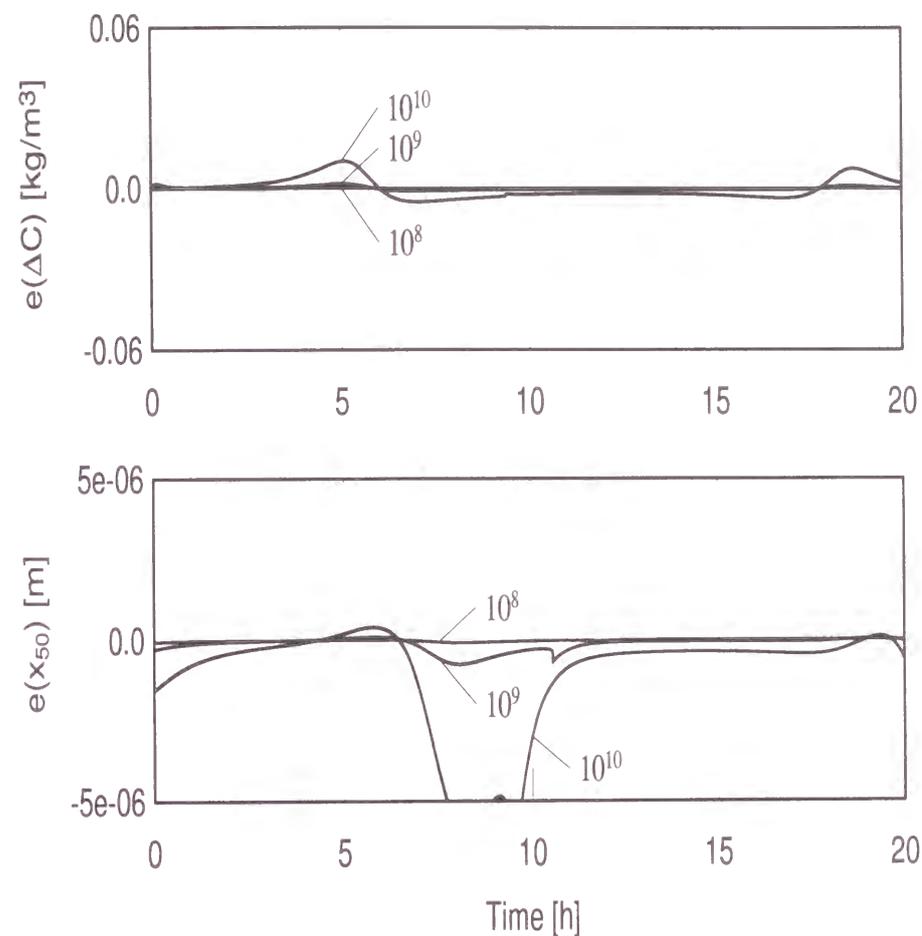


Fig.3-6 Simulation error caused by deleting nodes using Rule 2

### 3.3.5 規則3

最後に、規則3によるノード消去の効果を調べた。規則3の場合における同様の比較を Fig.3-7 に示す。Fig.3-7 を見ると、打ち切り距離を大きくとっても打ち切りのない場合との誤差が小さいことが分かる。Table 3-3 に、規則3を使ったシミュレーションに要した CPU 時間、 $e(\Delta C)$ 、 $e(x_{50})$  の二乗和を示す。Table 3-3 を見ると、打ちきり距離が  $0.5 \mu\text{m}$  では、誤差がほとんどみられないにも拘らず、CPU 時間が  $1/3$  に短縮されていることが分かる。 $1.0 \mu\text{m}$  とすると、旧来法とほぼ同じ時間で計算が完了しており、 $0.1\%$  の誤差が許されれば、打ちきり距離を  $2.0 \mu\text{m}$  とすることで、旧来法の半分の時間で計算できることが分かる。

Table 3-3 Simulation results (Rule 3)

$\Delta x_{cut} [\mu\text{m}]$	0.1	0.5	1.0	2.0
CPU time [s]	725	273	137	71
$\Sigma e(\Delta C)^2$	$1.0\text{e-}5$	$1.5\text{e-}4$	$8.9\text{e-}3$	$9.1\text{e-}2$
$\Sigma e(x_{50})^2$	$5.5\text{e-}14$	$2.4\text{e-}12$	$5.4\text{e-}11$	$3.4\text{e-}10$

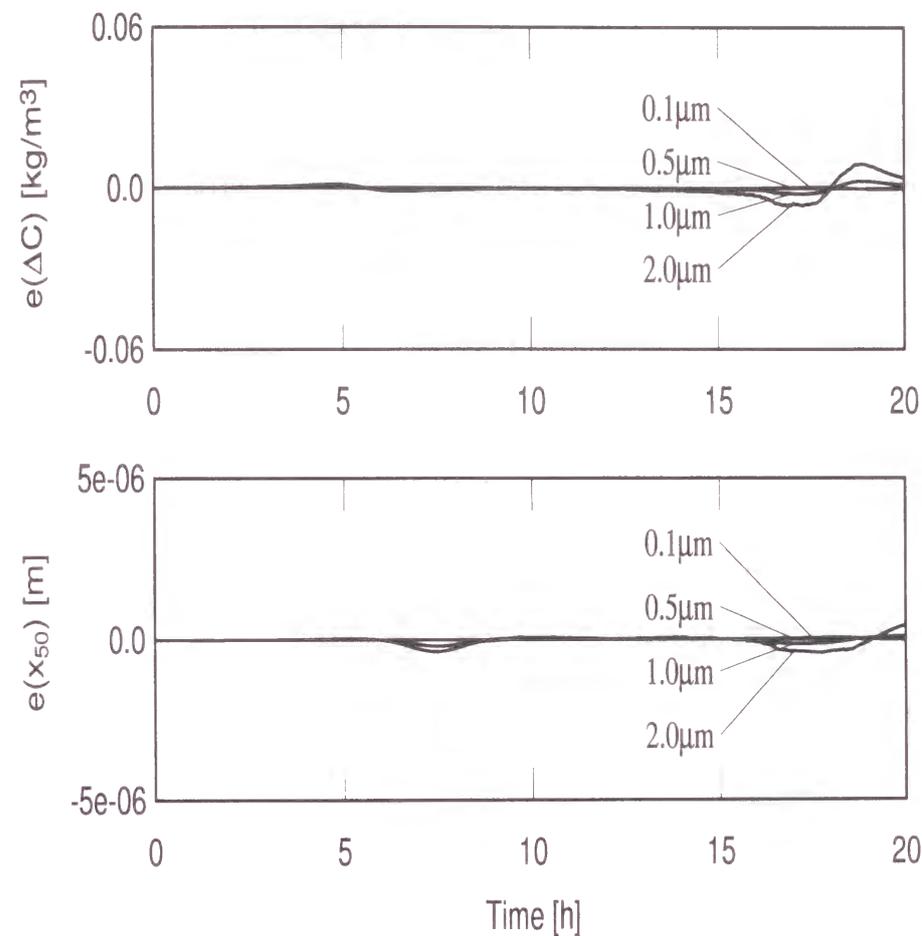


Fig.3-7 Simulation error caused by deleting nodes using Rule 3

### 3.3.6 消去規則の比較

以上の計算結果からも、規則 3 による計算を使えば、正確な計算結果が短時間のうちに得られることが明らかとなった。規則 1 や 2 が規則 3 に劣る理由は、CPU 時間とともにノード数が増加してゆくからである。Fig.3-8 に計算終了時のノード位置を示す。これは、小さい粒径を表すノードから順に数えて 100 個毎のノードの位置を示している。

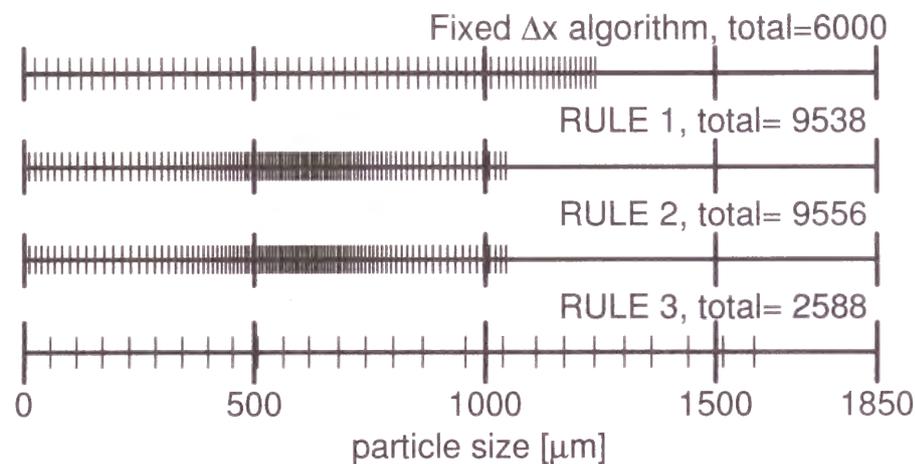


Fig.3-8 Distribution of nodes at the end of simulation

規則 1 では、打ち切り粒径  $1050 \mu\text{m}$ 、規則 2 では打ち切りポピュレーション密度  $10^9 \text{ 1/m}^4$ 、規則 3 では、打ち切り距離  $0.5 \mu\text{m}$  をそれぞれ用いた場合の計算結果である。Fig.3-8 に示すように、旧来法では結晶成長速度の下がる  $1000 \mu\text{m}$  以上の粒径範囲でノードが密集しており、この部分に多くの CPU 時間が使われていた。規則 1 および 2 では、この部分のノードが消去されているが、粒径  $600 \mu\text{m}$  付近にノードが密集しており、計算終了時のノード数が 9000 を超えている。

ノードが局所的に密集する原因は、発生するノードの間隔が結晶成

長速度に依存しているためである。すなわち、過飽和度の低下によって結晶成長が遅くなると、核（粒径 0）があまり成長しないうちに、次のノードが粒径 0 の位置に発生するため、ノード間隔も短くなる。計算終了時に粒径  $600 \mu\text{m}$  付近にある結晶は、過飽和度が 12 時間付近で最小値を取っている時に発生したものである。

### 3.4 結言

分散型制御系の連続晶析プロセスのシミュレーションが行なえるよう、時間刻みを一定にした移動ノードアルゴリズムによる特性曲線法に注目した。結晶粒径、ポピュレーション密度、ノード間の距離に着目した 3 つのノード消去則を使用してシミュレーション結果を比較した。精度を落とすことなく計算負荷を下げるには、ノード間隔に基づく消去則が最も有利であることが示された。

この時間刻みを一定にしたアルゴリズムを使うと、分散型制御系の連続晶析プロセスのシミュレーションだけでなく、複数の CSD のシミュレーションを同期させることもできる。そのため、複数の CSD 間の情報交換も可能となり、コンパートメントモデルなどのシミュレーションにも応用できる。

## 使用記号

$C$ = concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_s$ = saturation concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta C = C - C_s$ = supersaturation	[kg/m <sup>3</sup> ]
$e$ = error	
$f$ = function	
$G_e$ = effective crystal growth rate	[m/s]
$n$ = population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$n_{cut}$ = cutoff population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$t$ = time	[s]
$x$ = crystal size	[m]
$x_{50}$ = mass mean diameter	[m]
$x_{cut}$ = cutoff size	[m]
$\Delta x_{cut}$ = cutoff distance	[m]

### Greek letters

$\Delta$ = difference operator
$\delta$ = difference operator of error
$\Sigma$ = sum operator

## 参考文献

- [1] Finlayson, B. A., Numerical Methods for Problems with Moving Fronts, Ravenna Park (1992)
- [2] Schiesser, W. E., Numerical Method of Lines, Academic Press (1987)
- [3] Randolph, A. D. and M. A. Larson, Theory of Particulate Processes, Academic Press (1988)
- [4] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)
- [5] Eek, R. A.; Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)

## 第2編

### 連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御

## 第4章

# 外部加熱器における微小結晶の溶け残りが GSD の安定化制御へ与える影響

### 4.1 緒言

現在、多くの工業プラントにおいて、Fig.4-1 に示すような等温蒸発式の DTB (Draft Tube Baffle) 型連続晶析器が使用されている。DTB 型連続晶析器は、晶析缶、外部加熱器 (微小結晶溶解装置)、製品分級器から構成され、溶液を外部加熱器で加熱し、蒸発させることによって晶析缶内の過飽和度を上げ、結晶を析出、成長させる。晶析缶内での核生成は、攪拌によっておこる衝突や摩耗による二次核生成が支配的である。また、過飽和度を上げるために、重力沈降を利用して分級された微小結晶は、外部加熱器へ送られ (微小結晶抜き出し流れ)、溶解された後、晶析缶へリサイクルされる。成長した結晶は、重力沈降を利用した分級脚と呼ばれる製品分級器で分級され、製品として取り出される。

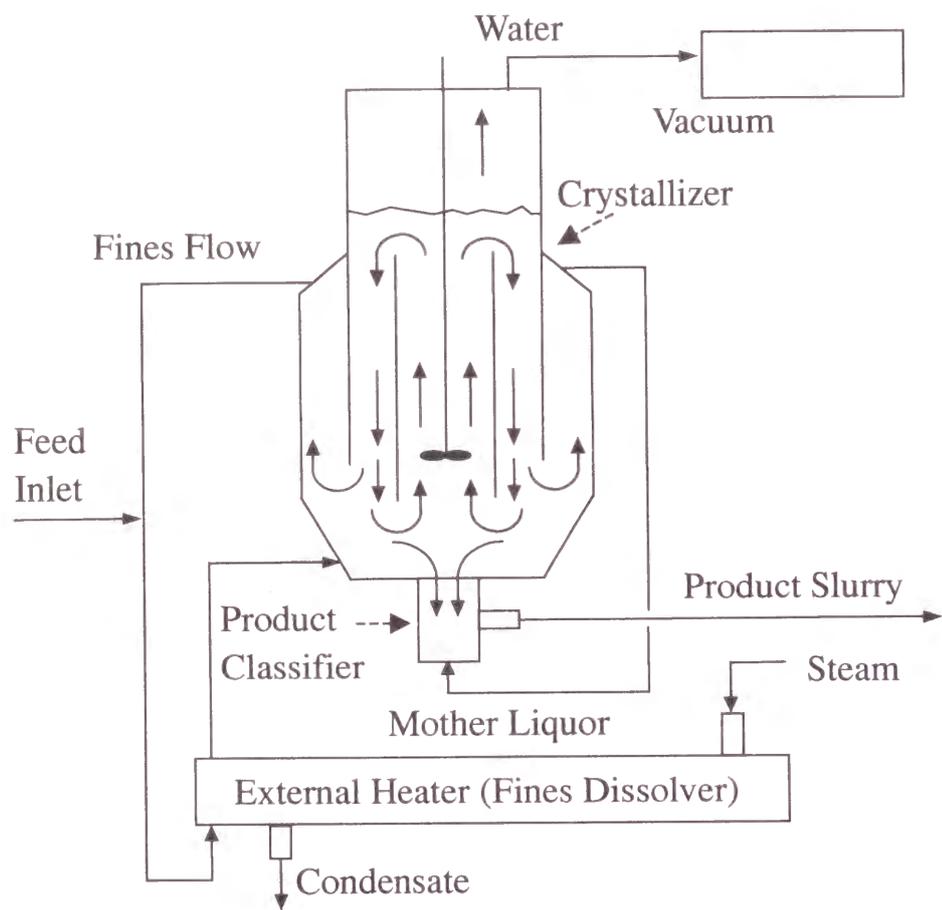


Fig.4-1 Industrial DTB (draft tube baffle) crystallizer

DTB 型連続晶析器に関する既往の研究においては、外部加熱器で微小結晶はすべて溶解すると仮定されている。しかし、微小結晶抜き出し流量が変化するとき、外部加熱器での温度上昇や滞留時間は変化するため、操作条件によっては必ずしも外部加熱器で微小結晶がすべて溶解するとは限らず、溶け残りが生じる場合がある。したがって、DTB 型連続晶析器の正確な挙動を解析するためには、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを構築する必要がある。

DTB 型連続晶析器では、結晶粒径分布 (Crystal Size Distribution, CSD)

がしばしば周期振動し、一定の平均粒径を持った製品結晶を得ることは困難な場合がある[1]。これは工業界において重大な問題となっており、CSD の安定化制御の実用化が強く望まれている。CSD の安定化制御に関する既往の研究でも、外部加熱器で微小結晶はすべて溶解すると仮定され、溶解する微小結晶の量は、微小結晶抜き出し流量を操作することで容易に調整できることが前提になっている。しかし、現実では外部加熱器で微小結晶の溶け残りが生じる場合があり、これが CSD の安定化制御にどのように影響するかを明確にしておく必要がある。

現実の DTB 型連続晶析器の外部加熱器における微小結晶の溶け残りの影響を検討するには、できるだけ実機に近いモデルを採用する必要がある。また、モデル中のパラメータ値についても、実験から導出されたものを用いることが望ましい。このような観点から本研究では、実験によってモデルパラメータが報告されている Eek ら[2~4]が用いた DTB 型連続晶析器 (Appendix.1 の Fig.A1-1) を考察の対象とする。そして、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを構築し、そのモデルを組み込んだ DTB 型連続晶析器の詳細な動的モデルを作成する。さらに、作成したモデルを用いて、シミュレーションによって外部加熱器での微小結晶の溶け残りが CSD の安定化制御に与える影響について考察する。

## 4.2 連続晶析プロセス

### 4.2.1 DTB 型連続晶析器のモデル

Eek らは、Fig.4-2 に示すような外部加熱器と製品分級器を有するパイロットプラント (容積は 970 l) の DTB 型連続晶析器を用いて硫酸を製造する実験を行い、この晶析プロセスをモデル化している。

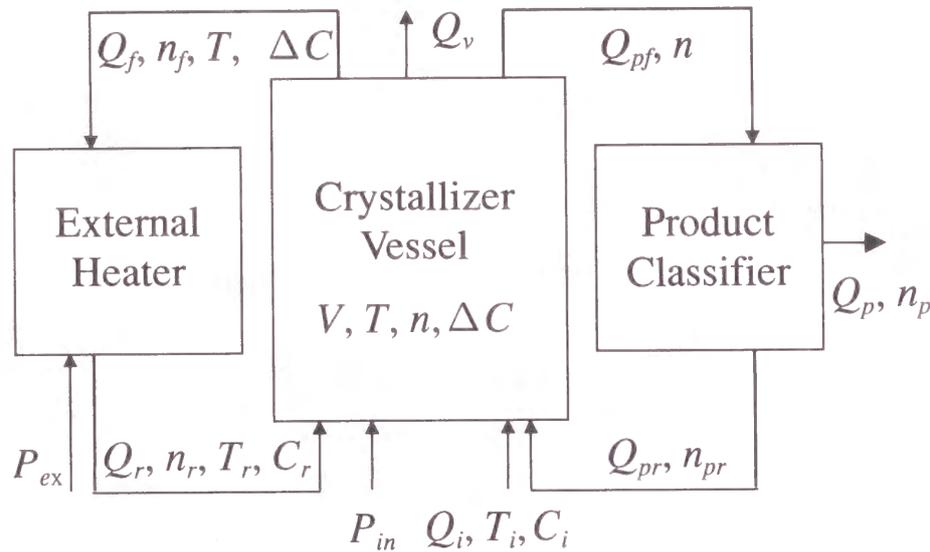


Fig.4-2 Block scheme of suspension crystallizer, equipped with fines and product removal systems

本研究では、外部加熱器の詳細なモデルをEekのモデルに組み込むために、Appendix.1の仮定のうち仮定(13), (14)を除外した。この場合、Appendix.1で記述した製品分級器を含めた晶析缶のモデルのうち、以下に示すCSDのポピュレーションバランス式、過飽和度収支式が異なる式となる。また、外部加熱器のモデルについては4.2.2節で詳細に記述する。

・ポピュレーションバランス式

CSDのポピュレーションバランス式は、次式で表される。

$$V \frac{dn(x,t)}{\partial t} + V \frac{\partial G_e(x, \Delta C(t))n(x,t)}{\partial x} + Q_f(t)n_f(x,t) - Q_r(t)n_r(x,t) + Q_p(t)n_p(x,t) = 0 \quad (4-1)$$

ここで、 $V$ は晶析器の体積、 $n$ ,  $n_r$ ,  $n_f$ ,  $n_p$ は、それぞれ晶析缶内、外部加熱器出口内、外部加熱器入口内、製品結晶のCSD、 $\Delta C$ は過飽和度、 $G_e$ は有効結晶成長速度、 $Q_r$ ,  $Q_f$ ,  $Q_p$ は、それぞれ外部加熱器出口での懸濁液流量、微小結晶抜き出し流量、製品抜き出し流量である。

・過飽和度収支式

結晶、塩（溶質と結晶）および全物質（溶液と結晶）の物質収支式と熱収支式から、次の過飽和度収支式が得られる。この過飽和度収支式の導出方法については、Appendix.2に記述する。

$$V \epsilon(n(x,t)) \frac{d\Delta C(t)}{dt} = \left[ -Q_p(t) - Q_f(t) + Q_r(t) \left[ 1 - \epsilon_r(n_r(x,t)) \right] + \frac{\Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x,t))}{\rho_c} \right] \Delta C(t) + Q_r(t) \epsilon_r(n_r(x,t)) C_r(t) + k_{c1} Q_p(t) + k_{c2} Q_f(t) + k_{c3} Q_r(t) \left[ 1 - \epsilon_r(n_r(x,t)) \right] + k_{c4} Q_r(t) \epsilon_r(n_r(x,t)) + k_{c5} Q_r(t) \left[ 1 - \epsilon_r(n_r(x,t)) \right] T_r(t) + k_{c6} Q_r(t) \epsilon_r(n_r(x,t)) T_r(t) + k_{c7} P_{in}(t) + k_{c8} \frac{\Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x,t))}{\rho_c} \quad (4-2)$$

ここで、 $k_{c1}, \dots, k_{c8}$ は晶析器の動的特性から計算された定数、 $\epsilon$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_r$ は、それぞれ晶析缶からの抜き出し、微小結晶抜き出し流れ内、外部加熱器出口内の空間率、 $P_{in}$ は晶析缶内への加熱熱量、 $\rho_c$ は結晶密度、 $T_r$ は外部加熱器出口の温度である。変数 $\Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x,t))$ は、懸濁液中に存在している結晶への結晶材質の付着による過飽和度の減少を表している。

## 4.2.2 外部加熱器のモデル

ここでは、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを構築する。Fig.4-2 に示すように外部加熱器への入力は、微小結晶抜き出し流量  $Q_f$ 、微小結晶の CSD  $n_f$ 、晶析缶内の温度  $T$ 、過飽和度  $\Delta C$  の 4 変数で、外部加熱器からの出力は流量  $Q_r$ 、CSD  $n_r$ 、温度  $T_r$ 、溶質濃度  $C_r$  の 4 変数で特徴づけられる。外部加熱器のモデルを導出するにあたって、以下のことを仮定した。

- (15)DTB 型連続晶析器の外部加熱器は管型熱交換器とし、管内は押し出し流れとする。
- (16)外部加熱器出口の CSD のダイナミクスは、晶析缶内の CSD のダイナミクスにくらべて非常に速いので、外部加熱器内は擬定常状態である。
- (17)外部加熱器内での温度変化の幅は小さく、その範囲での硫酸を含む溶液および硫酸の結晶密度の温度依存性は低いので、溶液および結晶密度は外部加熱器内の温度変化に関わらず、一定とする。さらに、外部加熱器内での溶質濃度の変化は小さいので、溶液密度は溶質濃度の変化に関わらず、一定とする。
- (18)外部加熱器への加熱熱量は、一定とする。
- (19)外部加熱器に流入する結晶は微小結晶であり、Appendix.1 の Eq.(A1-15)の結晶溶解（または成長）速度式の粒径依存項はほとんど効いてこない。よって、結晶溶解（または成長）速度の粒径依存性はないものとする。
- (20)外部加熱器内の微小結晶の溶解や成長を考える上では、外部加熱器内の溶質濃度の変化はないものとする。外部加熱器に流入するスラリー濃度はかなり低いので、溶質濃度の変化量は、外部加熱器内の温度上昇による飽和濃度の変化量に比べて小さい。したがって、溶質濃度の変化が微小結晶の溶解や成長に与える影響は無視できる。

(21)(20)と同様に、外部加熱器内の微小結晶の溶解や成長を考える上では、懸濁液の流量は外部加熱器内で一定とみなす。なぜなら、外部加熱器に流入するスラリー濃度はかなり低く、溶解しても体積変化はほとんどないからである。

仮定(15)～(21)をもとに、外部加熱器出口の CSD  $n_r$  を求める式を導出する。外部加熱器内の結晶溶解（または成長）速度式  $G_{ex}$  は、次式で与えられる。

$$G_{ex} = \frac{dx}{d\tau} = p_6 [C_{ex} - C_s] \begin{cases} p_6 = p_{6+} & C_{ex} - C_s > 0 \\ p_6 = p_{6-} & C_{ex} - C_s \leq 0 \end{cases} \quad (4-3)$$

ここで、 $C_{ex}$  は外部加熱器内の溶質濃度で、仮定(20)より外部加熱器入口の溶質濃度  $C$  に等しい。また、 $C_s$  は硫酸の飽和濃度を表している。 $C_{ex} - C_s > 0$  のとき結晶は外部加熱器内で成長し、逆に  $C_{ex} - C_s < 0$  のとき溶解する。速度定数  $p_6$  は、成長時と溶解時では異なった値をとり、Jagerら[5]は、溶解の速度定数の方が成長の速度定数より大きくなることを報告している。 $\tau$  は外部加熱器内で経過した時間を表している。

Eq.(4-3)中の硫酸の飽和濃度の計算には、次式のような温度に関する二次の相関式を用いた。

$$C_s = a_1 T_{ex}^2 + a_2 T_{ex} + a_3 \quad (4-4)$$

ここで、 $a_1 \sim a_3$  は定数であり、硫酸の物性により決定される。また、 $T_{ex}$  は外部加熱器内の温度を表している。

仮定(17), (18), (20)の物性、流量、加熱熱量が変化しないという仮定より、外部加熱器内の温度は、次式のように入口から出口へ向けて直線的に上昇していくことが導出できる。

$$T_{ex} = a_4 \tau + a_5 \quad (4-5)$$

ここで、 $a_4, a_5$  は定数である。

外部加熱器に微小結晶が入ってから、その微小結晶の溶解が始まる

までに要する時間  $\tau_2$  は、 $C_{ex}-C_s=0$  で与えられる  $\tau$  に関する二次方程式 (Eqs.(4-4), (4-5)を用いて導出される) の正の解である。また、外部加熱器の滞留時間  $\tau_1$  は、次式で与えられる。

$$\tau_1 = V_r / Q_f \quad (4-6)$$

ここで、 $V_r$  は外部加熱器の体積である。

Eq.(4-3)を時間 0 から滞留時間  $\tau_1$  まで積分すれば、微小結晶の粒径の変化量  $\Delta x$  が次式のように求まる。

$$\Delta x = p_{6+} \int_0^{\tau_3} [C_{ex} - C_s] d\tau + p_{6-} \int_{\tau_3}^{\tau_1} [C_{ex} - C_s] d\tau \quad (4-7)$$

ここで、 $\tau_3 = \min(\tau_1, \tau_2)$  である。Eq.(4-7)で求まる  $\Delta x$  を使うと、外部加熱器出口でのポピュレーション密度は次式で表すことができ、外部加熱器出口での CSD  $n_r$  が求まる。

$$n_r(x) = n_f(x - \Delta x) \quad (4-8)$$

以上の計算では、外部加熱器出口での溶質濃度、流量を一定としているので、溶解した結晶の量が無視され物質収支が合わなくなる。そこで、上で求めた外部加熱器出口での CSD を用いて、外部加熱器出口での溶質濃度、流量を物質収支式から、以下のように求める。

外部加熱器における塩 (溶質と結晶) の物質収支式より、次式が得られる。

$$\left[ \varepsilon_r C_r + [1 - \varepsilon_r] \rho_c \right] Q_r = \left[ \varepsilon_f C + [1 - \varepsilon_f] \rho_c \right] Q_f \quad (4-9)$$

ここで、 $\varepsilon_r$ 、 $\varepsilon_f$  は、それぞれ外部加熱器出口と入口における懸濁液の空間率であり、 $\rho_c$  は結晶密度である。さらに、外部加熱器における全物質 (溶液と結晶) の物質収支式より、次式が得られる。

$$\left[ \varepsilon_r \rho + [1 - \varepsilon_r] \rho_c \right] Q_r = \left[ \varepsilon_f \rho + [1 - \varepsilon_f] \rho_c \right] Q_f \quad (4-10)$$

ここで、 $\rho$  は溶液密度である。

Eqs.(4-9), (4-10)を解くことにより、外部加熱器出口での溶質濃度  $C_r$ 、

流量  $Q_r$  が求まる。また、外部加熱器の出口温度  $T_r$  は、Eq.(4-7)に  $\tau_1$  を代入すると求まる。

## 4.3 外部加熱器における微小結晶の溶解現象

### 4.3.1 操作条件、パラメータ値の設定

今回、シミュレーションで用いた操作条件、使用したパラメータ値のうち、本研究で新たに設定したものをそれぞれ Tables 4-1, 4-2 に示す。その他のシミュレーションで用いた操作条件、使用したパラメータ値は Eek らが用いたもの (Appendix.1 の Tables A1-1~A1-3) と等しいものとした。

Table 4-1 Operation Condition

External heat	35 kW
External heater volume	60 l

Table 4-2 Parameters

Parameter	Description	Value
$p_{6+}$ [m <sup>4</sup> /(kg · s)]	Growth rate in external heater	$1.0 \times 10^{-8}$
$p_{6-}$ [m <sup>4</sup> /(kg · s)]	Dissolution rate in external heater	$2.0 \times 10^{-7}$

本研究では、定常時で外部加熱器の出口温度が 60°C、滞留時間が一分になるように外部加熱器への加熱熱量、外部加熱器の体積を決定した。外部加熱器内の結晶成長速度定数の値は、晶析缶内の結晶成長速度定数の値と等しいとしたが、結晶溶解速度定数の値に関しては正確

なデータがなかった。緒言でも述べたが、現実の晶析プロセスでは、微小結晶抜き出し流量の操作条件によっては必ずしも外部加熱器で微小結晶がすべて溶解するとは限らず、溶け残りが生じる場合がある。本研究の目的は、この現象が CSD の安定化制御へ与える影響について考察することであり、この現象がシミュレーションでも現れるように結晶溶解速度定数の値を決定し、結晶成長速度定数の値の 20 倍とした。この値は、微小結晶抜き出し流量が 1.0 l/s (定常値) のとき、外部加熱器で微小結晶がスラリー量に換算して約 90%溶解する値であり、Fig.3 に示すように、微小結晶の粒径は約  $80 \mu\text{m}$  ( $= \Delta x$ ) 減少する。なお、結晶溶解速度定数の値を結晶成長速度定数の値の 5 倍とした場合、微小結晶抜き出し流量が 1.0 l/s のとき、微小結晶はスラリー量に換算して約 50%しか溶解しなくなる。逆に 100 倍とした場合、微小結晶抜き出し流量が 2.0 l/s のときでも、約 80%溶解する。

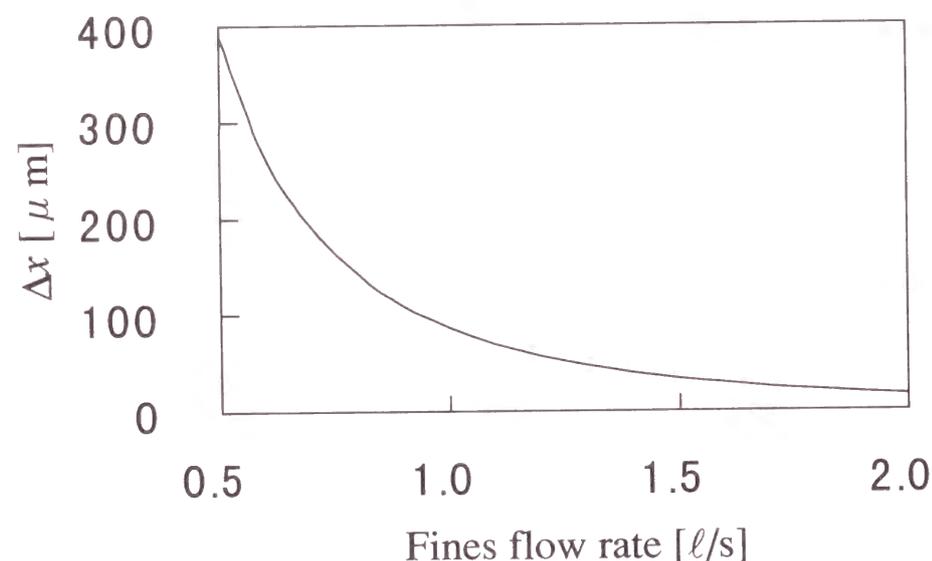


Fig.4-3 Amount of dissolution in terms of diameter

### 4.3.2 微小結晶溶解量への影響

微小結晶抜き出し流量を変化させると晶析缶内の CSD や過飽和度も変化し、その結果、微小結晶抜き出し流れ中の CSD や過飽和度も変化してしまう。したがって、外部加熱器での微小結晶の溶け残りが、連続晶析プロセスにどのような影響を与えるかを検討するにあたって、プロセス全体を同時に考える前に、外部加熱器のみに着目し、DTB 型連続晶析器から切り離して、微小結晶抜き出し流量や過飽和度が外部加熱器での微小結晶の溶解現象に与える影響をまず解析する。

4.2 節で述べたモデルより定常状態における外部加熱器入口の CSD と過飽和度を求め、それを外部加熱器への基準入力状態とした。以後、このときの過飽和度を  $\Delta C_0$  ( $= 1.87 \text{ kg/m}^3$ ) と表す。そして、微小結晶抜き出し流量、過飽和度を変化させ、外部加熱器での微小結晶溶解量を調べ、外部加熱器における微小結晶の溶解現象の特徴を検討する。入力過飽和度が異なる 3 ケース ( $0.5\Delta C_0$ ,  $\Delta C_0$ ,  $2.0\Delta C_0$ ) について、微小結晶抜き出し流量が外部加熱器における微小結晶の溶解量に与える影響を調べた。Fig.4-4 は、縦軸に  $Q_f(1 - \epsilon_f) - Q_r(1 - \epsilon_r)$ 、横軸に微小結晶抜き出し流量をとった図であり、微小結晶抜き出し流量、過飽和度の変化に伴う外部加熱器での微小結晶の溶解の様子を表す。

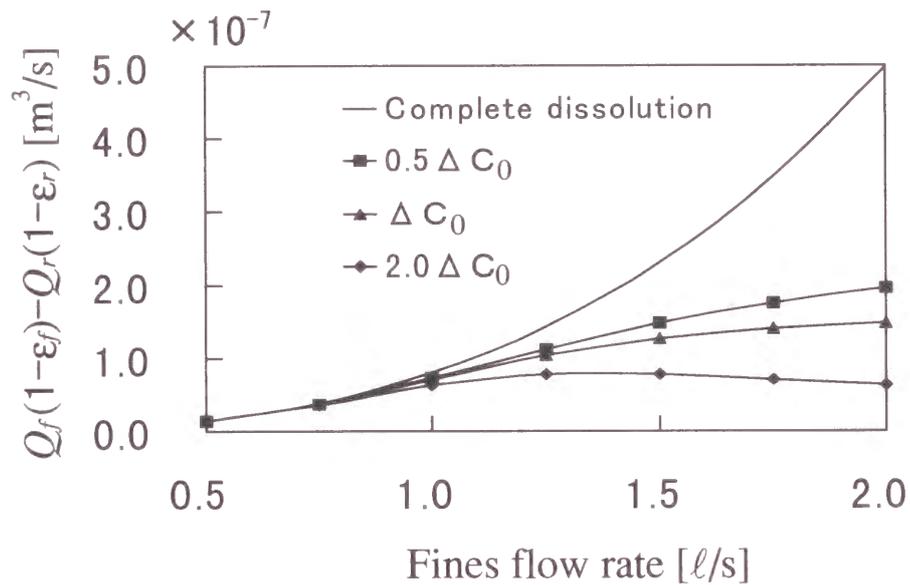


Fig.4-4 Dissolution rate of fine crystals

$Q_f(1-\varepsilon_f) - Q_r(1-\varepsilon_r)$ は、外部加熱器によって単位時間あたりに溶解する微小結晶の量を表している。既往の研究における仮定である微小結晶抜き出し流量、過飽和度の値に関わらず、外部加熱器で微小結晶がすべて溶解する場合 ( $p_6=\infty$ のとき、つまり、すべての微小結晶で  $n_r=0$ ) の結果を合わせて、Fig.4-4 に示す。Fig.4-4 を見ると、外部加熱器で微小結晶がすべて溶解する場合は、微小結晶抜き出し流量が上がるにつれて、溶解する微小結晶の量も増えている。また、微小結晶抜き出し流量が上がるにつれて微小結晶抜き出しの分級効率 (Appendix.1 の Eq.(A1-7)) も変化し、大きな微小結晶も晶析缶内から抜き出されやすくなるため、溶解する微小結晶の増加量も増えている。一方、外部加熱器における微小結晶の溶解現象を考慮した場合、過飽和度が高いときほど、溶解する微小結晶の量は減少する。これは、微小結晶抜き出し流量が上がるにつれて、晶析缶内から抜き出される微小結晶の量は上昇するが、逆に外部加熱器の出口温度は下がり滞留時間も短くな

り、微小結晶が溶解しにくくなるためである。特に過飽和度が  $\Delta C_0$  の 2 倍のとき、溶解する微小結晶の量には極大値が存在し、微小結晶抜き出し流量を上げすぎると逆に溶解する微小結晶の量は減少してしまう。

Fig.4-5 にオープンループにおける微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量  $1-\varepsilon_f$  と晶析缶内の過飽和度の経時変化を示す。さらに、Fig.4-6 に定常時の晶析缶内の CSD、微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量が最大のとき (経過時間が 19 時間) と最小のとき (経過時間が 28 時間) の CSD、Fig.4-7 に結晶成長による溶質の消費に関係する全結晶の有効表面積 (Appendix.1 の Eq.(A1-22) の右辺の積分項) の経時変化を示す。

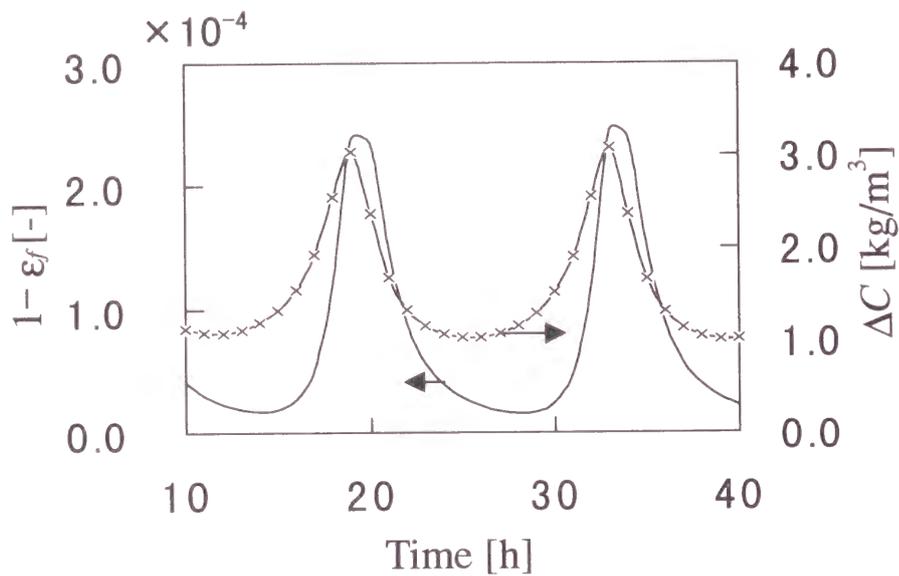


Fig.4-5 Changes in  $1 - \epsilon_f$  and  $\Delta C$  (open-loop)

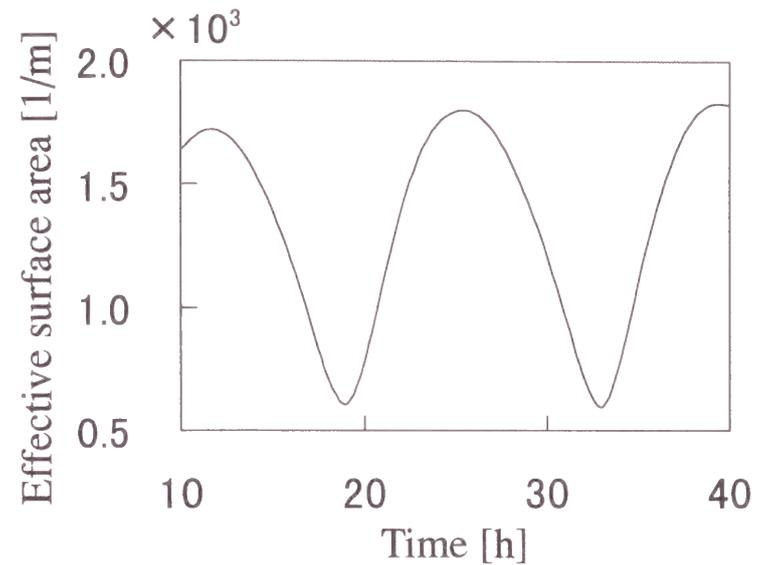


Fig.4-7 Changes in effective surface area

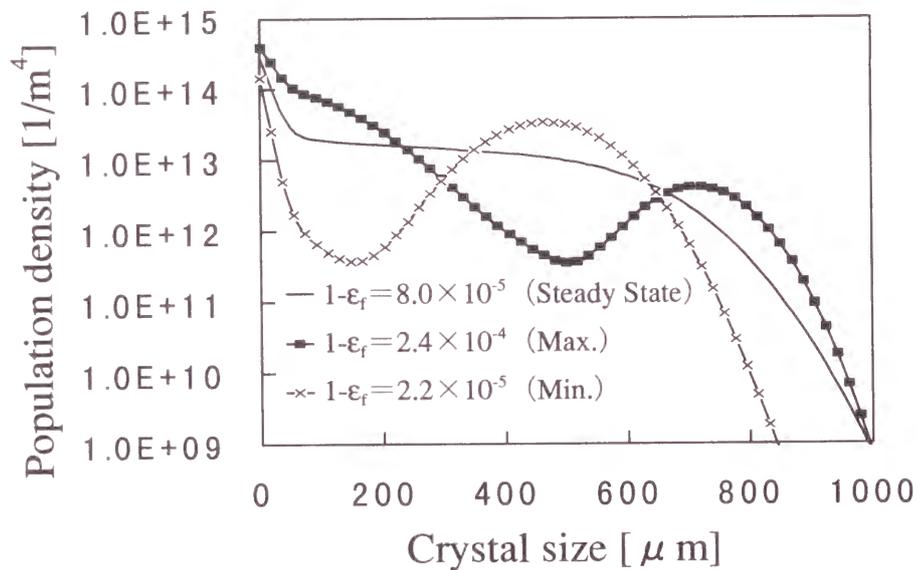


Fig.4-6 Changes in Crystal Size Distribution

Fig.4-5 を見ると、微小結晶の量と過飽和度は時間経過に伴い周期振動し、両者は似たような動きをしていることが分かる。この晶析プロセスでは、二次核生成が支配的である。したがって、Fig.4-6 の微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量が最大するとき（経過時間が 19 時間）の CSD のように、定常値より微小結晶の量が多いときは、母結晶である粗大結晶の量も多いときである。このとき、Fig.6-7 に示すように、全結晶の有効表面積は小さく、結晶成長による溶質の消費量も小さい。その結果、微小結晶の量が多いときは晶析缶内の過飽和度も高くなっていると考えられる。

次に、微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量の変化が、外部加熱器での微小結晶の溶解現象に与える影響について検討する。ただし、上述したように、微小結晶の量と過飽和度は強い相関を持っているので、オープンループでのシミュレーションで得た微小結晶の量が最小のときと最大のときの CSD と過飽和度を外部加熱器の入力状態とした。

この二つの入力状態に対して、微小結晶抜き出し流量を変化させ、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量を調べた結果を Fig.4-8 に示す。Fig.4-8 を見ると、微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量が最小のときと異なり、最大のときは微小結晶抜き出し流量を上げすぎると逆に溶解する微小結晶の量は減少してしまうのが分かる。これは、Fig.4-4 に示したように、過飽和度が高いときほど微小結晶は溶解しにくくなるためだと考えられる。

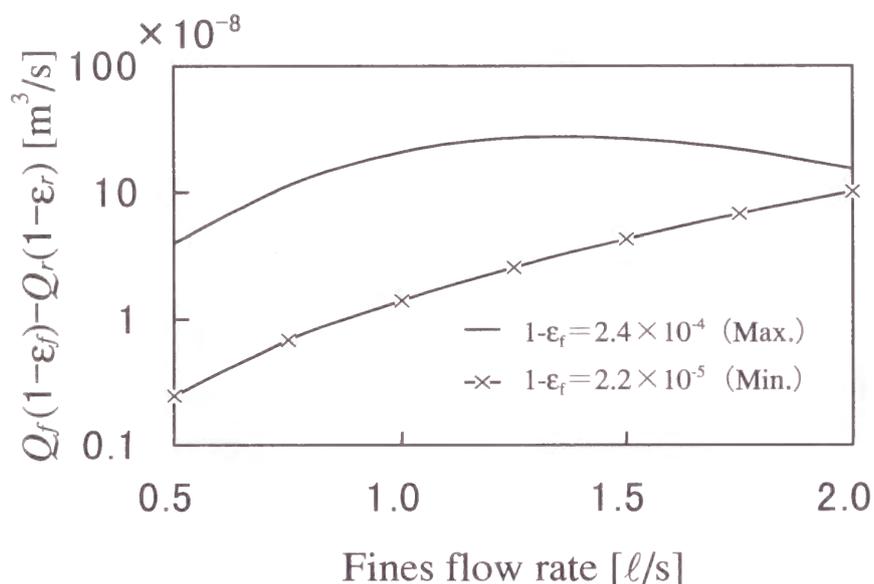


Fig.4-8 Dissolution rate of fine crystals for two typical cases

#### 4.4 CSD の安定化制御

ここでは、外部加熱器での微小結晶の溶け残りが CSD の安定化制御にどのような影響を与えるかについて検討する。晶析缶内の微小結晶は、時間経過に伴い大きな結晶へ成長していくので、微小結晶のポピュレーション密度の変動は、それより大きな結晶のポピュレーション

密度の変動へと伝播していく。したがって、微小結晶のポピュレーション密度を安定させれば、自動的に CSD 全体も安定する。しかし、微小結晶のポピュレーション密度は各粒径に対して分布している状態量であり、操作変数の個数は有限なので、微小結晶のポピュレーション密度そのものを被制御量とすることは困難である。そこで、微小結晶のポピュレーション密度に関連する物理量である微小結晶の個数、ある粒径における微小結晶のポピュレーション密度、微小結晶の量などを被制御量として採用することが考えられる。また、これらの被制御量を制御できる操作量としては、微小結晶を溶解させる外部加熱器へ懸濁液を送る微小結晶抜き出し流れの流量をとることができる。

本研究では、CSD の安定化制御として、微小結晶の量を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量とした SISO 制御系を考えた。この場合、微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量を被制御量とすることも可能であるが、2 節で述べたように、微小結晶抜き出し流量が変化すると微小結晶抜き出しの分級効率も変化し、それに伴い微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量も変化してしまう。よって、微小結晶抜き出し流れ中の微小結晶の量を被制御量とするのは適当でない。そこで、晶析缶にバイパスを設け、分級効率を一定に保つために一定流量で晶析缶内の懸濁液を循環させ、その液中の微小結晶の量を被制御量とした。今回、CSD の安定化に重点をおいているので、コントローラは比例動作のみとした。また、比例ゲインは制御開始時刻から 30 時間後までの ISE (被制御量の偏差の二乗和) が最小になるようにチューニングし、この時間内で晶析缶内の CSD が安定しない場合は現実的に CSD を安定化させることはできないと判断した。ただし、制御はスタートアップ開始時刻から 10 時間後に開始した。このように、微小結晶のポピュレーション密度に関連する物理量を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量とする SISO 制御系は、CSD の安定化制御においてよく利用されている [2, 3, 6, 7]。

晶析缶内の微小結晶の量が多く、微小結晶抜き出し流量を増加させなければならないときは、過飽和度も定常値より高く、ますます外部

加熱器で微小結晶が溶けにくい状態になっている。したがって、このような状況下では、微小結晶抜き出し流量を増加させても一概に微小結晶の溶解量が増加するとは言えない。そこで、微小結晶抜き出し流量（定常時では 1.0  $l/s$ ）の操作範囲の下限値を 0.5  $l/s$  で固定し、上限値を 1.1~2.0  $l/s$  まで 0.1  $l/s$  刻みで変更させ各々の場合での最小の ISE を求め、上限値を変化させたときの影響を調べた。各上限値に対して、得られた最小の ISE をプロットした図を Fig.4-9 に示す。

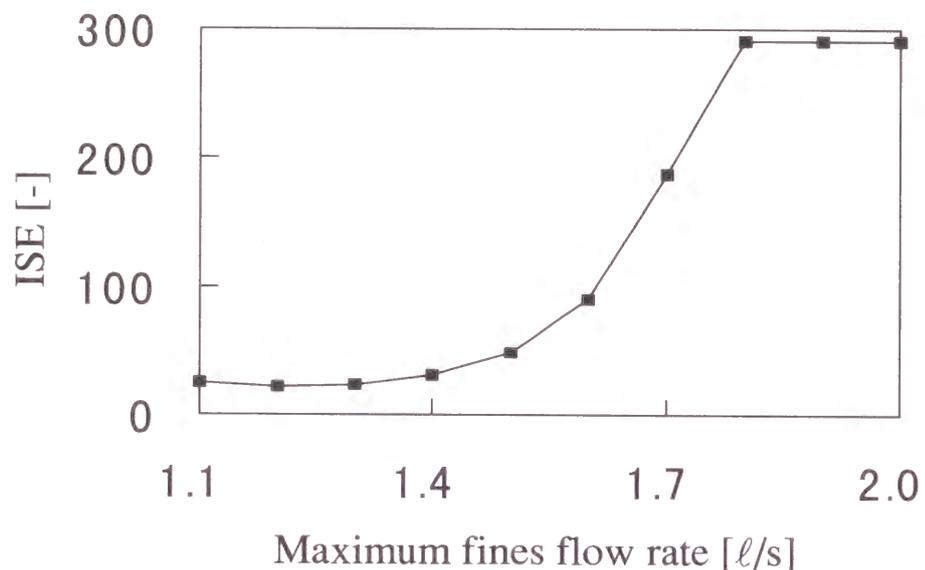


Fig.4-9 ISE of measured slurry density

Fig.4-9 に示すように、微小結晶抜き出し流量の操作範囲の上限値が 1.8  $l/s$  以上するとき、ISE は同じ値を取っている。上限値が 1.8  $l/s$  のときの被制御量である微小結晶の量、操作量である微小結晶抜き出し流量の経時変化を Fig.4-10 に示す。

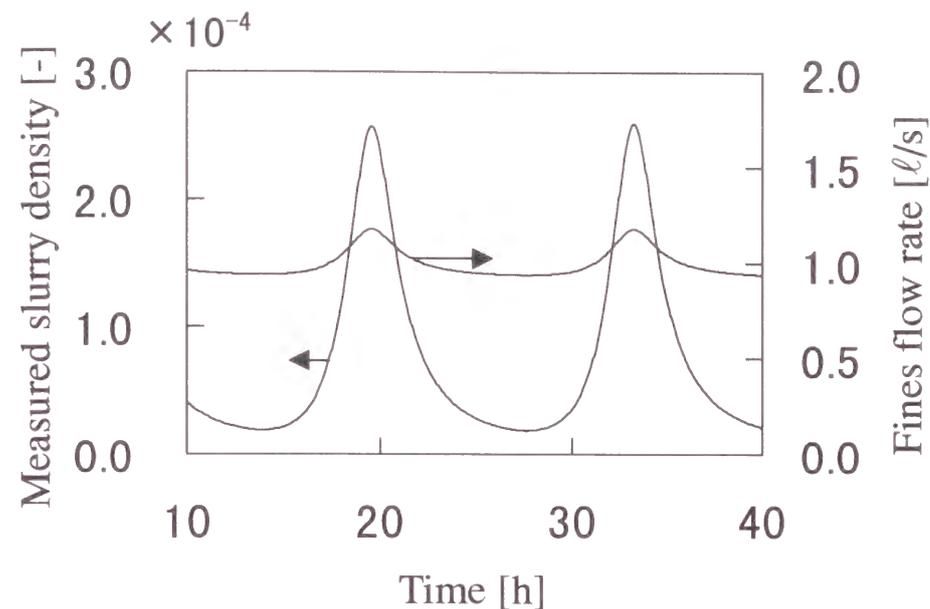


Fig.4-10 Changes in measured slurry density and fines flow rate ( $Q_f$ :0.5-1.8  $l/s$ )

Fig.4-10 に示すように、上限値が 1.8  $l/s$  以上では CSD を安定化させることはできない。上限値を 1.8  $l/s$  以上にしても、最適な比例ゲインを用いたときの微小結晶抜き出し流量は 1.8  $l/s$  以上にならないため、上限値が 1.8  $l/s$  以上での ISE は同じ値となる。このときの ISE の値は、オープンループでの値とほぼ同じである。また、上限値が 1.7  $l/s$  以下では CSD を安定化させることはできるが、一概に微小結晶抜き出し流量を増加させればよいわけではなく、上限値が 1.2  $l/s$  のとき、ISE は最小となっている。上限値が 1.2  $l/s$  のときの被制御量である微小結晶の量、操作量である微小結晶抜き出し流量の経時変化を Fig.4-11 に示す。

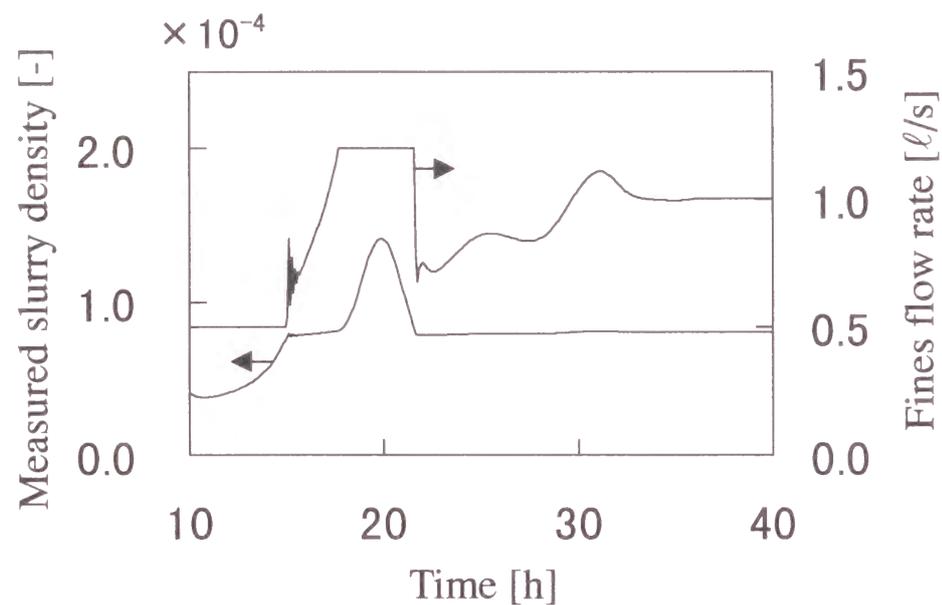


Fig.4-11 Changes in measured slurry density and fines flow rate  
( $Q_f:0.5-1.2 \text{ l/s}$ )

外部加熱器における微小結晶の溶解現象を考慮した場合との比較のため、既往の研究の仮定である微小結晶抜き出し流量、過飽和度の値に関わらず、外部加熱器で微小結晶がすべて溶解する場合についても、CSDの安定化制御のシミュレーションを行った。微小結晶抜き出し流量の操作範囲の上限値に対して、得られた最小のISEをプロットした図をFig.4-12に示す。

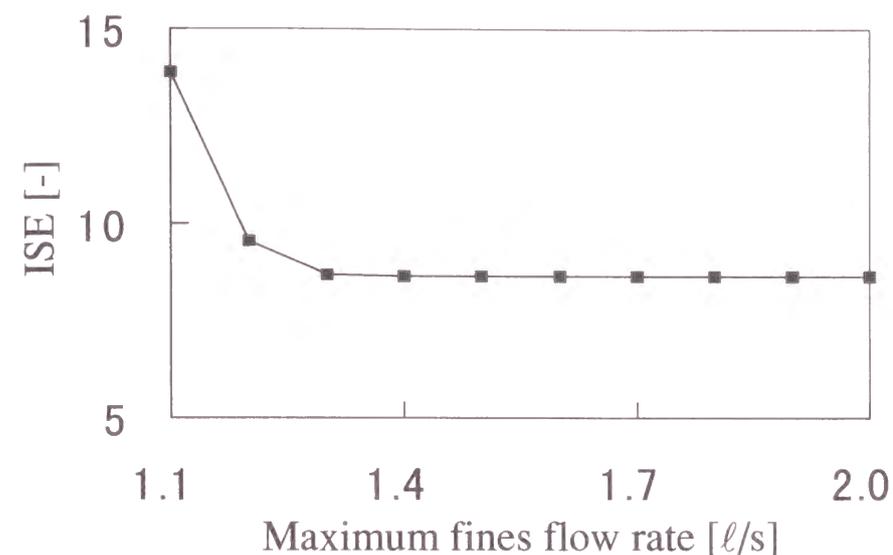


Fig.4-12 ISE of measured slurry density (complete dissolution)

Fig.4-12に示すように、外部加熱器における微小結晶の溶解現象を考慮した場合と異なり、上限値が大きくなるほどISEは小さくなり、上限値が1.4 l/s以上のとき、ISEは等しく、かつ最小となっている。上限値が1.4 l/sのときの被制御量である微小結晶の量、操作量である微小結晶抜き出し流量の経時変化をFig.4-13に示す。Fig.4-13に示すように、最適な比例ゲインのときの微小結晶抜き出し流量は1.4 l/s以上にならないため、上限値が1.4 l/s以上でのISEは同じ値となる。

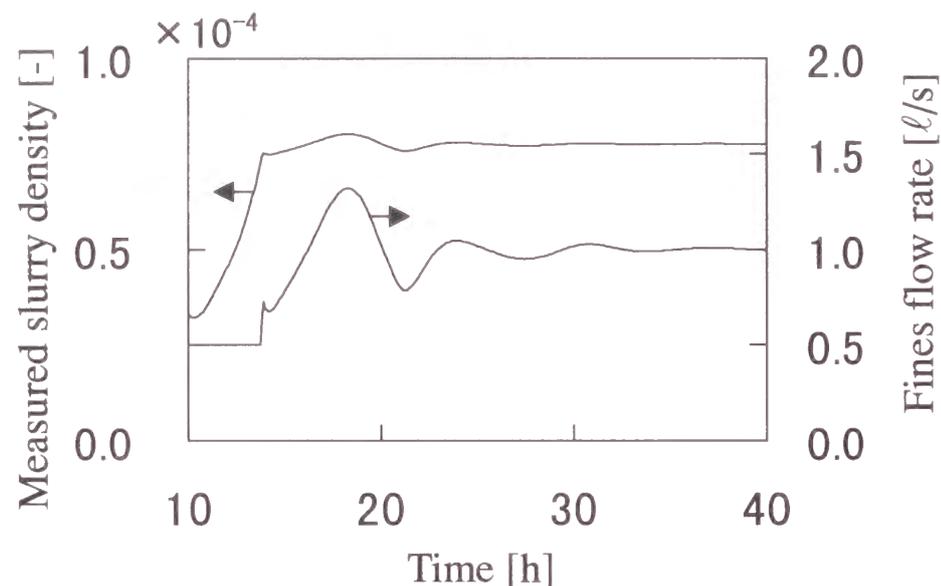


Fig.4-13 Changes in measured slurry density and fines flow rate  
( $Q_f$ :0.5-1.4 ℓ/s) (complete dissolution)

上述したように、今回使用した SISO 制御系は、微小結晶の量が定常値より大きければ微小結晶抜き出し流量を操作して、それを減らし、小さければ増やして定常値に落ち着かせる制御系である。したがって、少なくとも微小結晶抜き出し流量を大きくしたとき、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量が、定常時の微小結晶抜き出し流量 (1.0 ℓ/s) にしたときより大きいことが必要になる。4.3 節で述べたように、微小結晶抜き出し流量が大きくなると、外部加熱器入口と出口間での温度上昇の幅が小さくなり、滞留時間も短くなることから、微小結晶は溶けにくくなる。その結果、微小結晶抜き出し流量を上げすぎてしまうと、かえって、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量は、定常時の微小結晶抜き出し流量にしたときより減少してしまう恐れがある。それならば、どの範囲までなら、それが起きないかが問題となるが、晶析缶内の CSD と過飽和度の状態によ

り単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量は変化してしまうので、微小結晶抜き出し流量の上限値を明確に決定することは難しい。しかし、少なくともオープンループでの運転において、微小結晶の溶け残りが最も生じやすいとき (缶内の微小結晶の量が多く、過飽和度が高いとき)、最大の微小結晶抜き出し流量での微小結晶の溶解量が定常時の溶解量より減少しないように、微小結晶抜き出し流量の上限値を決定しておけばよい。したがって、Fig.4-5 に示したオープンループでの微小結晶の量の経時変化で、微小結晶の量が最大するとき (経過時間が 19 時間) の CSD と過飽和度を外部加熱器への入力状態として、微小結晶抜き出し流量を変化させ、外部加熱器での微小結晶溶解量を調べれば (Fig.4-8)、微小結晶抜き出し流量の上限値の見当がつく。Fig.4-8 に示すように、微小結晶抜き出し流量が約 1.7 ℓ/s 以上になると、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量は定常時より減少するので、CSD を安定化できる微小結晶抜き出し流量の上限値は約 1.7 ℓ/s と考えられる。また、約 1.2 ℓ/s までは微小結晶抜き出し流量の増加に伴い単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量も増加するので、この範囲で制御を行えば一番よいと考えられる。これらの知見は、Fig.4-9 に示した結果と一致している。

## 4.5 結言

本研究では、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを組み込んだ DTB 型連続晶析器のモデルを構築した。そして、そのモデルを用いて、外部加熱器での微小結晶の溶け残りが DTB 型連続晶析器内の CSD の安定化制御に与える影響について検討した。

外部加熱器において微小結晶の溶け残りが生じない場合、通常考えられるように、微小結晶抜き出し流量を上げれば、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量は増加する。しかしながら、微小結晶の溶け残りが生じる場合、微小結晶抜き出し流量を上げすぎる

と、単位時間あたりに外部加熱器で溶かされる微小結晶の量が減少する場合があることをシミュレーションで明らかにした。このような現象は、過飽和度が高いとき顕著に表れるが、晶析缶内の微小結晶の量が多いとき、過飽和度も高くなる。よって、CSD の安定化制御を考える際には、微小結晶の溶け残りの影響を考慮する必要がある。

DTB 型連続晶析器における CSD の安定化制御において、これまで提案されてきた SISO 制御系では、外部加熱器での微小結晶の溶け残りのため、CSD の安定化制御がうまくいかない場合があることを示した。その場合、CSD の安定化制御が可能な微小結晶抜き出し流量の操作範囲が存在することを明らかにした。そして、この操作範囲および制御の評価を最適にする操作範囲は、オープンループでの被制御量の経時変化の結果から推測可能であることを示した。微小結晶抜き出し流量の操作範囲に厳しい制約を設けたことによる制御性能の悪化を改善するためには、次章で述べるマルチループ制御や、晶析缶内の CSD と過飽和度を用いて最適な微小結晶抜き出し流量を決定する非線形制御が有効となるであろう。

## 使用記号

$a$	= constant	
$B$	= secondary nucleation rate	[1/(m <sup>3</sup> · s)]
$C$	= concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_s$	= saturation concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta C$	= $C - C_s$ = supersaturation	[kg/m <sup>3</sup> ]
$G_i$	= kinetic crystal growth rate	[m/s]
$G_x$	= length-dependent crystal growth rate	[-]
$G_e$	= effective crystal growth rate	[m/s]
$h$	= removal probability function	[-]
$k_c$	= physical constant	
$k_v$	= volume-based crystal shape factor	[-]
$m_{B3}$	= third moment of large crystals	[-]
$n$	= population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$p$	= empirical parameter	
$P$	= power input	[kW]
$Q$	= flow rate	[m <sup>3</sup> /s]
$t$	= time	[s]
$T$	= temperature	[K]
$V$	= volume of crystallizer vessel	[m <sup>3</sup> ]
$x$	= crystal size	[m]
$x_c$	= cut-size	[m]
Greek letters		
$\varepsilon$	= void fraction	[-]
$\rho$	= density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	= residence time	[s]
$\Psi_2$	= contribution of growth-rate balances	[kg/s]

### Subscripts

0 = left boundary of spatial domain

$c$  = solid phase (crystals)

$ex$  = external

$f$  = related to removal system

$i$  = input flow

$in$  = internal

$p$  = related to product removal

$pf$  = feed of product removal system

$pr$  = return product removal system

$r$  = return fines removal system

$v$  = vapor

### 参考文献

- [1] Randolph, A. D., J. R. Beckman and Z. I. Kralievich; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part I. Experimental and Theoretical Study of Cycling in a Potassium Chloride Crystallizer," *AIChE J.*, **23**, 500-510 (1977)
- [2] Eek, R. A.; Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)
- [3] Eek, R. A., H. A. A. Pouw and O. H. Bosgra; "Design and Experimental Evaluation of Stabilizing Feedback Controllers for Continuous Crystallizers," *Powder Technology*, **82**, 21-35 (1995)
- [4] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)
- [5] Jager, J., S. de Wolf, H. J. M. Kramer, B. Scarlett, and E. J. de Jong; "Effect of Scale of Operation on CSD Dynamics in Evaporative Crystallizers," *AIChE J.*, **37**, 182-192 (1991)
- [6] Beckman, J. R. and A. D. Randolph; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part II. Simulated Control of Crystal Size Distribution," *AIChE J.*, **23**, 510-520 (1977)
- [7] Rohani, S.; "Dynamic Study and Control of Crystal Size Distribution (CSD) in a KCl Crystallizer," *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 112-116 (1986)

## 第5章

### マルチループ制御によるCSDの安定化制御

#### 5.1 緒言

連続晶析において、核生成速度と結晶成長速度の間に強い相関がある場合、結晶粒径分布（Crystal Size Distribution, CSD）が振動し、安定して製品を取り出すことが困難になることが知られている。また、工業界で通常、使用される外部加熱器と製品分級器を有する連続晶析プロセスでは、核生成速度と結晶成長速度との間の相関が弱い場合でもCSDの振動現象が見られる。

Randolphら[1]は、連続晶析器に外部加熱器と製品分級器が付いたシステム構造がCSDの振動を引き起こす原因であることを理論的に示した。そして、CSDの安定化をはかるため、結晶核ポピュレーション密度を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量としたSISO制御系を提案した。

一方、現在までに提案されている晶析プロセスのモデルの多くは、核生成速度に経験的べき乗則を利用し、結晶成長速度の粒径依存性を無視したモデルやこのモデルをモーメント法で集中定数化したモデルであった。前者では、現実プロセスのCSDの動特性を表現するには不正確であり、後者はさらにCSDの分布に関する情報が不十分となるので、制御系の構築に利用するに満足できるモデルではなかった。しかし、近年、Eekら[2]は核生成速度、結晶成長速度のモデルを詳細化し、晶析プロセスの動特性を正確に表現できるモデルを同定し、このモデルを用いれば、シミュレーションベースでの制御系の検討が十分可能であることを示した。

既往の研究において、晶析プロセスの動特性を正確に表現できるモデルを利用した多変数制御に関する研究はほとんどなく、わずかにEekら[3]による製品分級器を持たない晶析器に対する研究が見られる程度である。また、実用上必ず生じる操作量に対する制約条件がある場合を考慮した研究は皆無である。本研究では、詳細なモデルを利用して、シミュレーションにより連続晶析プロセスにおけるCSDの振動現象を解析する。CSDは分布をもつ状態量であるため、CSDそのものを被制御量とすることはできない。そこで、CSDを代表可能な指標の選択方法および、その指標に基づくCSDの安定化制御について検討する。さらに、操作量に対する制約条件を考慮して、従来法と提案するマルチループ制御を比較検討する。

#### 5.2 連続晶析プロセスのモデル

今回、シミュレーションに用いた連続晶析プロセスのモデルはEekら[4]が同定したモデル（Appendix.1）である。シミュレーションで用いた操作条件、使用したパラメータ値はEekらが用いたもの（Appendix.1のTables A1-1～A1-3）と等しいものとした。

#### 5.3 CSDの振動現象

CSDの振動現象が如何にして起こるかを調べるために、5.1節で記述した連続晶析プロセスのモデルを用いてオープンループでのシミュレーションを行った。晶析器内のCSDのスタートアップ開始時間からの経時変化をFig.5-1に示す。

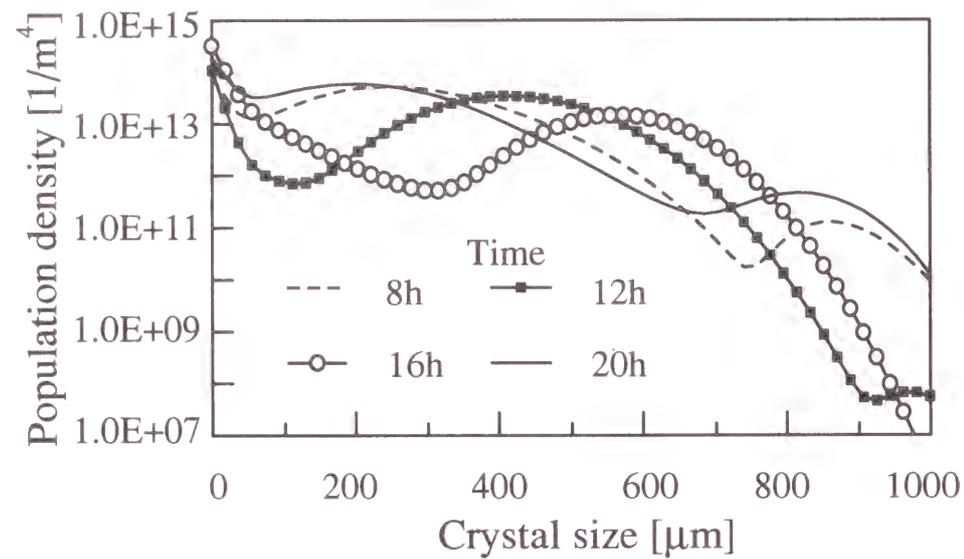


Fig.5-1 Changes in CSD (open-loop)

Fig.5-1から、生成した核が時間が経過するにつれて大きな結晶に成長していく様子がよく分かる。次に晶析に関する物理量（結晶の空間率  $(1-\varepsilon)$ 、結晶核ポピュレーション密度  $n(x=x_0)$ 、核生成速度  $B$ 、過飽和度  $\Delta C$ ）の経時変化をFig.5-2に示す。なお、Fig.5-2中の各物理量は、平均が0で分散が1になるように正規化してある。

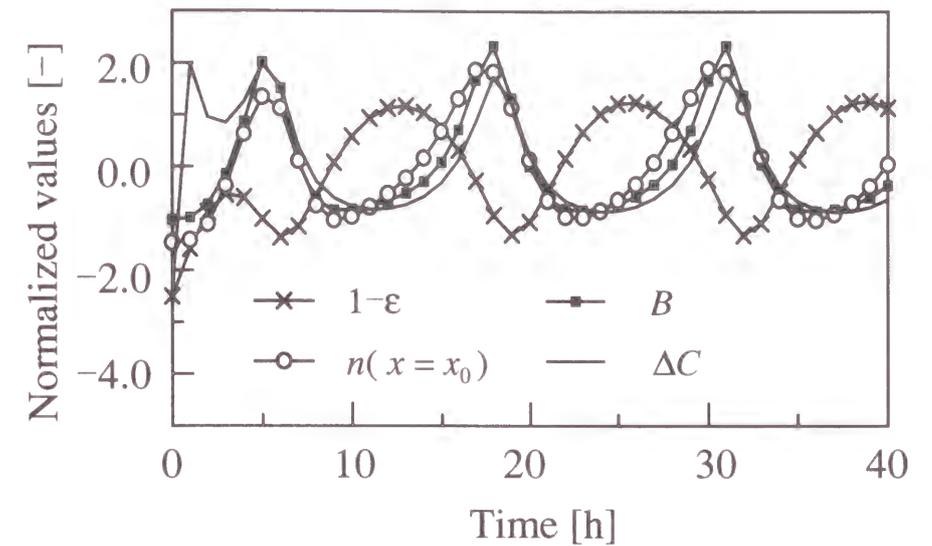


Fig.5-2 Time response of some characteristic variables (open-loop)

Fig.5-2から、結晶の空間率の変化に5時間ぐらい遅れて核生成速度が変化しているのが分かる。これは、核生成速度に影響を与える結晶の粒径はかなり大きいので、結晶の空間率が大きなきはまだ大きな結晶の個数は少なく、だいぶ遅れて増加していくためである。さらに、過飽和度は、結晶核ポピュレーション密度の経時変化に少し遅れて似たような挙動を示していることも分かる。これは、結晶核ポピュレーション密度が増加するとそれだけ溶解する結晶個数も増加するので、その結果、過飽和度は増加し、逆に結晶核ポピュレーション密度が減少するとそれだけ溶解する結晶個数も減少するため、結果として過飽和度が減少することに起因している。

## 5.4 制御系の選定

CSDの安定化をはかる際、CSDは分布関数であるので、そのまま被制御量にすることはできず、CSDの分布特性を集中化した代替変数を被制御量に選ぶ必要がある。Figs.5-1, 5-2に示すように微小結晶ポピュレーション密度の振動が、時間経過に伴い大きな結晶のポピュレーション密度の振動へと伝播していく。このことから、微小結晶ポピュレーション密度の振動を抑えれば、大きな結晶のポピュレーション密度の振動は自動的に抑えられ、その結果、CSDは安定すると考えられるので、微小結晶ポピュレーション密度を被制御量の一つとして選択した。また、大きな結晶の3次モーメントの振動を抑えることにより核生成速度の振動は抑えられ、その結果、間接的に微小結晶のポピュレーション密度の振動も抑えられるので、大きな結晶の3次モーメントを第二の被制御量として選んだ。

操作量としては、微小結晶抜き出し流量、連続晶析器からの抜き出し流量が考えられる。これは、微小結晶抜き出し流量、連続晶析器からの抜き出し流量を操作することによって、それぞれ微小結晶のポピュレーション密度、大きな結晶のポピュレーション密度が瞬時に影響を受けるからである。したがって、CSDを安定化するための制御方法として以下に挙げる3種類の制御方法を検討した。

- ① 微小結晶ポピュレーション密度 $n_f$  (今回は粒径 $70\mu\text{m}$ におけるポピュレーション密度) を被制御量、微小結晶抜き出し流量 $Q_f$ を操作量としたSISO制御系 (従来法)
- ② 大きな結晶 (今回は粒径 $700\mu\text{m}$ 以上) の3次モーメント $m_{B3}$ を被制御量、連続晶析器からの抜き出し流量 $Q_{pf}$ を操作量としたSISO制御系
- ③ 上記の二つを組み合わせたマルチループ制御系

②および③の制御系が新しく提案する制御系である。③のマルチル

ープ制御系のブロック線図をFig.5-3に示す。Fig.5-3中で $C_1$ ,  $C_2$ はそれぞれ、制御系①および②のコントローラを表している。 $P$ は晶析プロセスを表している。プロセスからの出力としてCSDが得られるが、CSDは分布関数 (無限次元) なので、CSDをフィルタ $F_1$ によって一次元の微小結晶ポピュレーション密度へ、フィルタ $F_2$ によって一次元の大きな結晶の3次モーメントへ変換している。また、①および②のSISO制御系のブロック線図は、Fig.5-3中のそれぞれ上および下のループで表される。

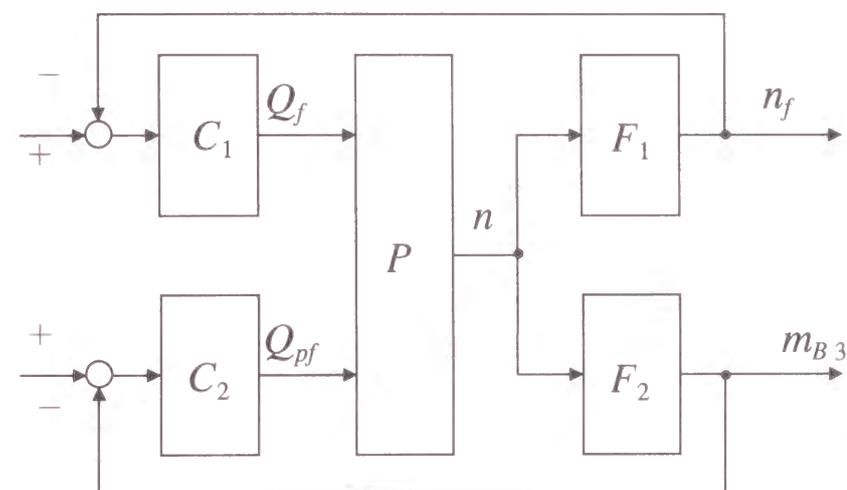


Fig.5-3 Block diagram of multi-loop control system

Beckmanら[5]は、結晶核ポピュレーション密度を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量としたSISO制御系を提案している。しかし、結晶核ポピュレーション密度を被制御量とした場合、微小結晶抜き出し流量を操作すると、結晶核ポピュレーション密度は逆応答を示す。したがって、Eekら[6]は、結晶核ポピュレーション密度は被制御量に向かないとし、逆応答を示さない大きさの微小結晶ポピュレーション密度を被制御量とする制御系を提案している。ただし、ある程度大きな微小結晶のポピュレーション密度を被制御量とすると、今度は応答が大

きな遅れが生じてしまうという問題が起こる。

## 5.5 CSDの安定化制御の結果および考察

①, ②, ③の制御系のいずれの場合も、コントローラは分散型P制御である。今回、スタートアップにおけるCSDの安定化に重点をおいているので、コントローラはP制御で十分である。①および②の制御系におけるPコントローラの比例ゲインは、スタートアップ開始時刻から40時間後までのISE（被制御量の偏差の二乗和）が最小になるようにシミュレーションにより決定した。

5.1節で記述したようにAppendix.1のFig.A1-1のパイロットプラントでは、熱は晶析器本体と外部加熱器に別々に加えられ、加熱熱量は全体で一定になるよう操作されている。したがって、微小結晶抜き出し流量が変化しても、外部加熱器に加える熱量を調節することにより、外部加熱器からリサイクルされる液の温度を一定に保つことができる。一方、工業プラントでの晶析器においては、Eekらが使用した晶析器と異なり、晶析器本体は加熱せず、すべての熱が外部加熱器のみに供給されている場合が多い。このような晶析プロセスでは、微小結晶抜き出し流量が変化したとき、外部加熱器からリサイクルされる液の温度を一定に保つことはできない。したがって、微小結晶抜き出し流量が少ないと温度が上昇して管内で沸騰を引き起こし、また、流量が多いと結晶が部分的にしか溶けなくなってしまうので、微小結晶抜き出し流量の操作範囲に厳しい制約が課せられるのが通常である。そこで、この点を考慮して微小結晶抜き出し流量の操作範囲に制約がない場合とある場合におけるCSDの安定化制御について検討した。

### 5.5.1 微小結晶抜き出し流量に対する制約がない場合

まず、スタートアップにおけるCSDの安定化制御の例として、③のマルチループの制御系での晶析器内のCSDの経時変化をFig.5-4に示す。Fig.5-4を見ると、時間が経過するにつれてCSDが安定していくのが分かる。

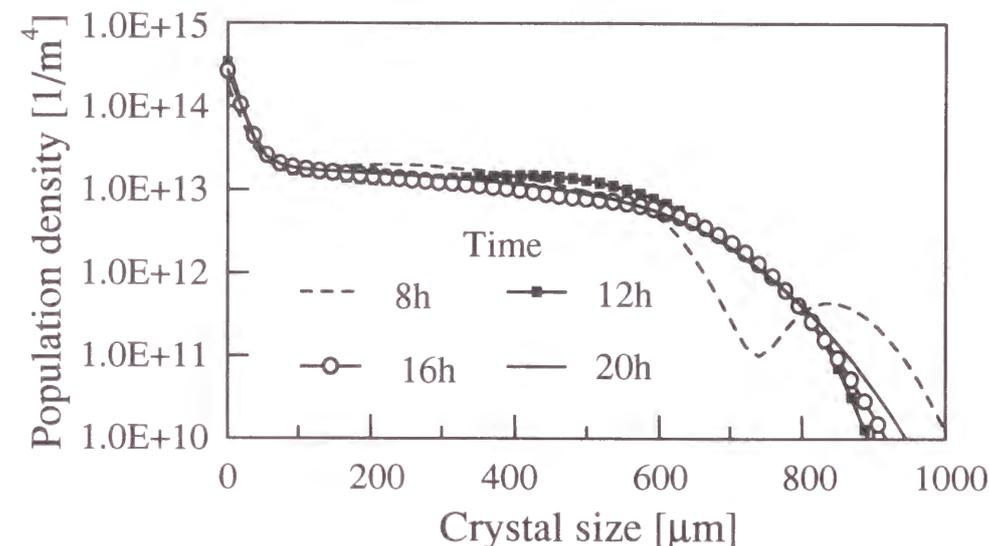


Fig.5-4 Changes in CSD (③)

このときの晶析器内のCSDの体積基準平均粒径（CSDの4次モーメントを3次モーメントで割った値）、過飽和度の経時変化をそれぞれFigs.5-5, 5-6に示す。

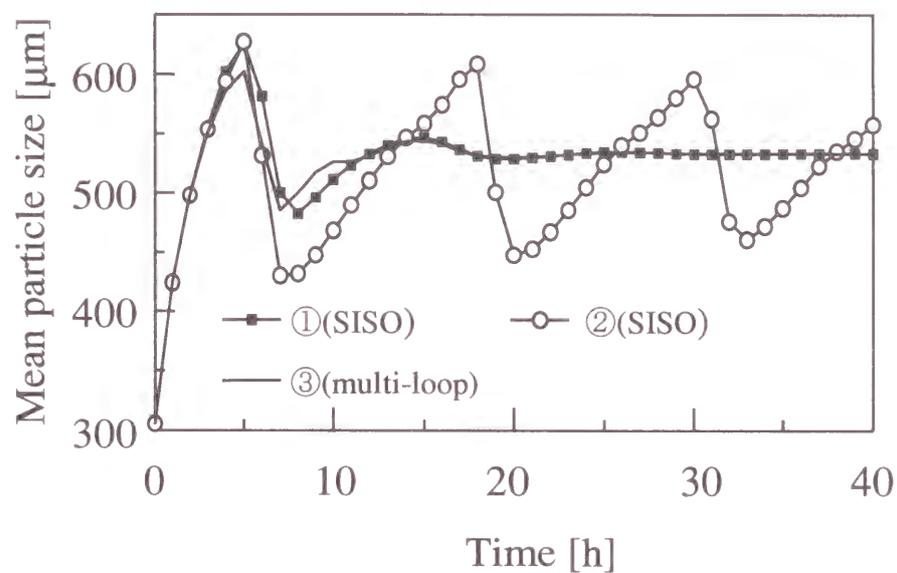


Fig.5-5 Changes in mean crystal size

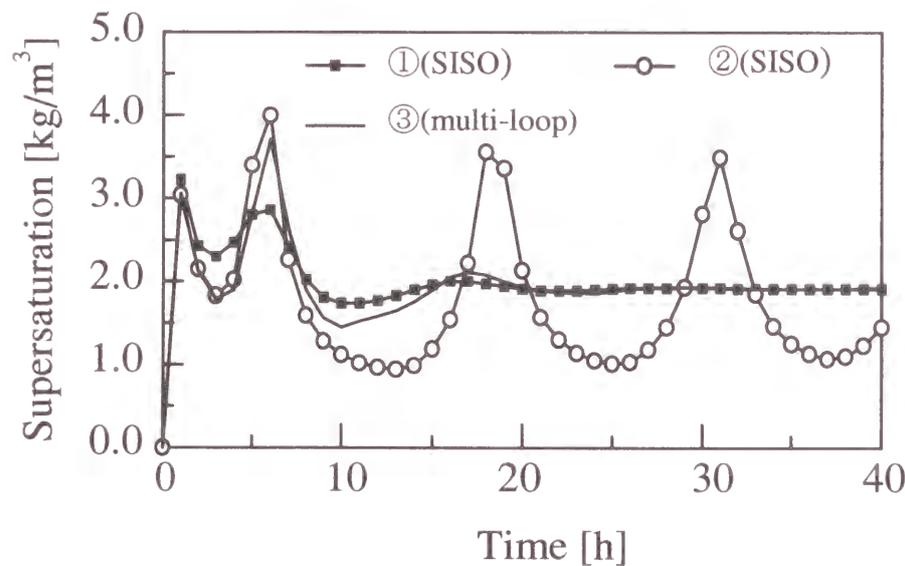


Fig.5-6 Changes in supersaturation

Figs.5-4, 5-5に示すように、平均粒径の経時変化を見ることで、CSD全体の経時変化の安定性を判断できる。つまり、平均粒径が安定すればCSD全体も安定している。そこで、今後はCSDの安定性を判断するために、平均粒径の経時変化を見ることとする。Fig.5-5を見ると、①のSISO制御系と③のマルチループ制御系の制御性能の違いはほとんどない。

②の制御系では、十分にはCSDを安定化できなかった。結晶核ポピュレーション密度は、Appendix.1のEq.(A1-20)で示すように核生成速度と結晶成長速度（つまり過飽和度）により決まる。したがって、核生成速度を一定にしても過飽和度が制御できていない（Fig.5-6）ため、結果として結晶核ポピュレーション密度を安定化できないと考えられる。

### 5.5.2 微小結晶抜き出し流量に対する制約がある場合

微小結晶抜き出し流量の制約条件として、0.7~1.3 l/sの流量変化が許容される場合と0.9~1.1 l/sの流量変化しか認められない場合の①および③の制御系の制御性能を調べた。スタートアップにおけるCSDの安定化制御の結果として、平均粒径の経時変化をFig.5-7に示す。また、①のSISO制御系における被制御量と操作量の経時変化をFigs.5-8に、③のマルチループ制御系における被制御量と操作量の経時変化をFigs.5-9およびFigs.5-10に示す。

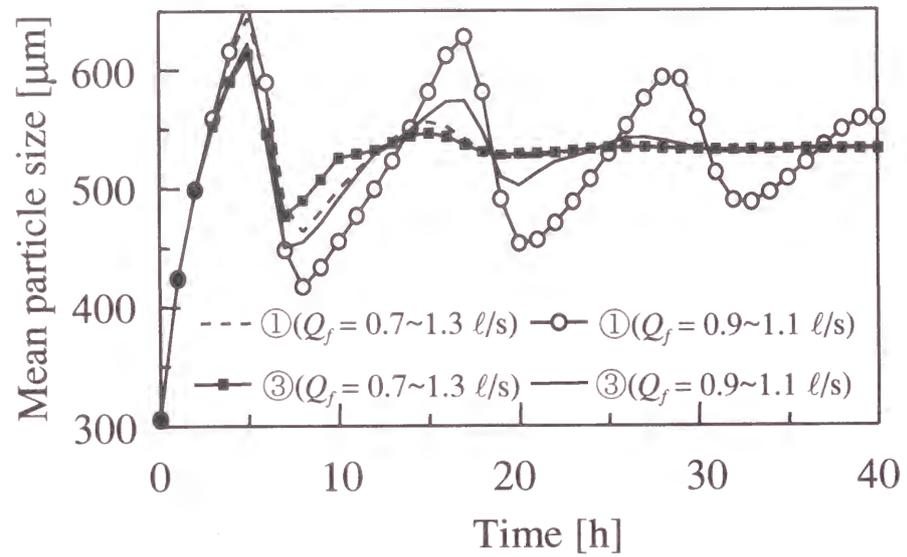


Fig.5-7 Changes in mean crystal size (constraints)

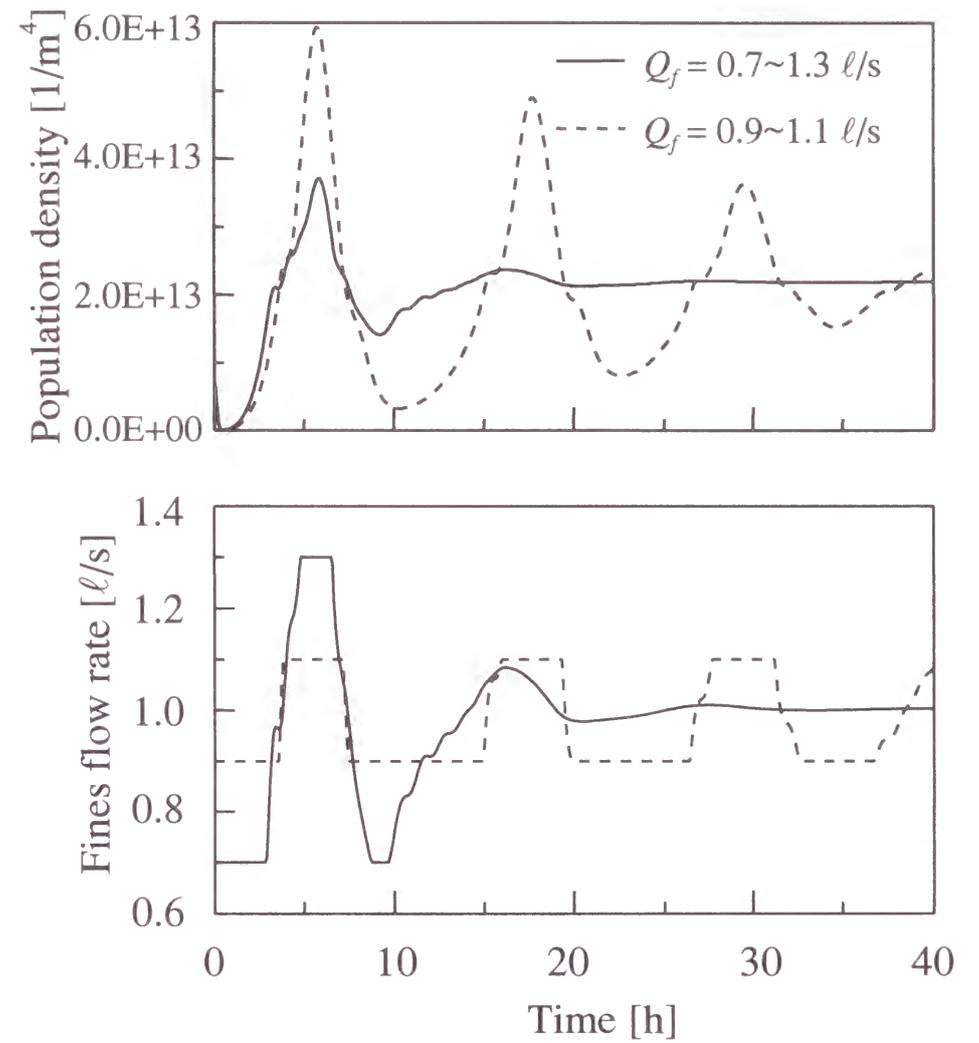


Fig.5-8 Changes in fines population density and fines flow rate (①)

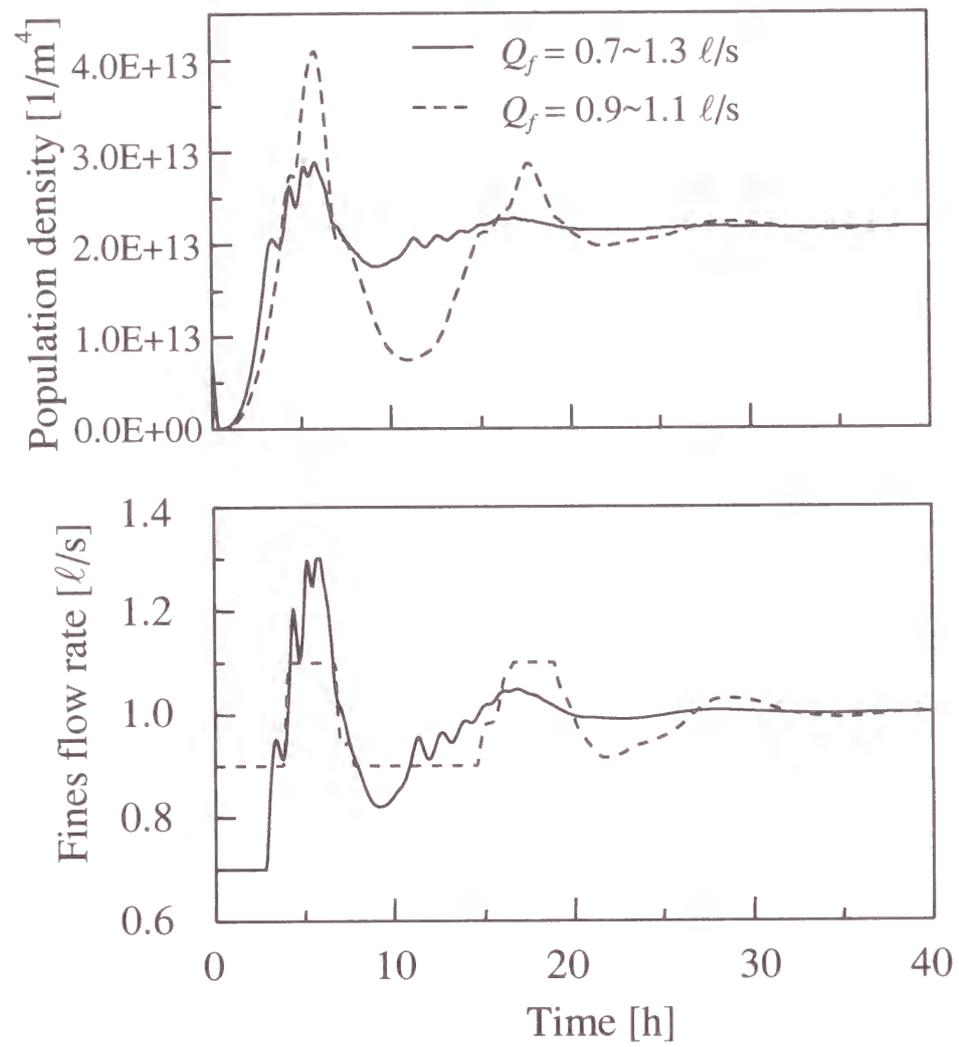


Fig.5-9 Changes in fines population density and fines flow rate (③)

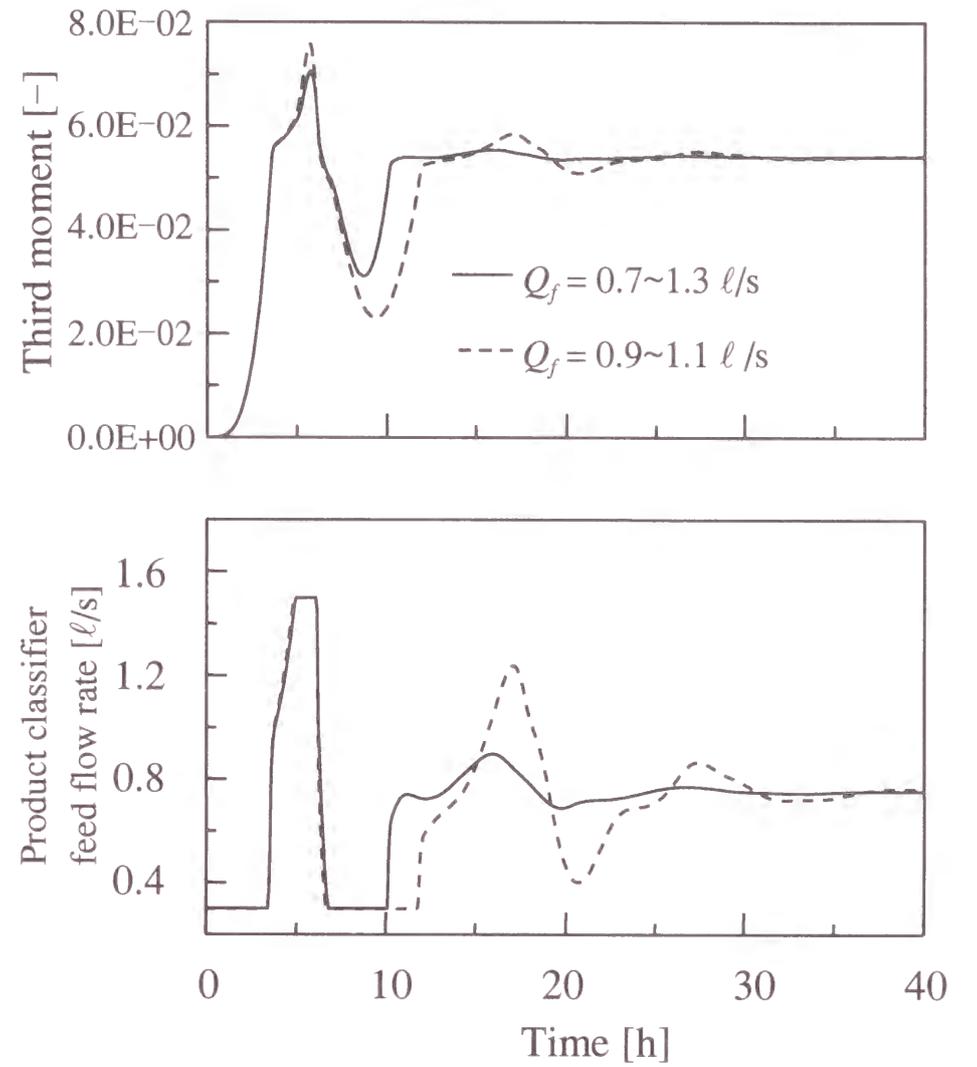


Fig.5-10 Changes in third moment and product classifier feed flow rate (③)

Fig.5-7を見ると、流量制約が厳しくない場合 (0.7~1.3 l/s)、①のSISO制御系と③のマルチループ制御系の制御性能の違いはあまりない。しかし、流量制約が厳しい場合 (0.9~1.1 l/s)、①のSISO制御系に比べ③のマルチループ制御系は、CSDの振動を良く抑えているのが分かる。①のSISO制御系では十分にはCSDを安定化できていないが、③のマルチループ制御系では安定化できている。③のマルチループの制御系では、連続晶析器からの抜き出し流量を操作することによって晶析器内の核生成速度の振動を抑えられるために、微小結晶ポピュレーション密度の変化は、①のSISO制御系に比べて小さくなる。その結果、CSDの振動も小さく抑えることができる。

今回、従来の微小結晶ポピュレーション密度を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量としたSISO制御系で、操作量の変更範囲に厳しい制約条件が付加されていて、CSDの安定化制御が困難な場合でも、大きな結晶の3次モーメントを被制御量、連続晶析器からの抜き出し流量を操作量とする制御系を付加的に使用することによって、CSDの安定化の制御性能を向上させることが可能であることが明らかとなった。

## 5.6 結言

本研究ではCSDの安定化制御を考え、CSDの振動現象を解析することにより、従来から提案されている微小結晶ポピュレーション密度を被制御量、微小結晶抜き出し流量を操作量としたSISO制御系に、大きな結晶の3次モーメントを被制御量、連続晶析器からの抜き出し流量を操作量とする制御系を付加したマルチループ制御系を提案した。

新しく提案したマルチループ制御系と従来のSISO制御系について、シミュレーションにより制御性能を比較した。実際に工業界で使用されている連続晶析プロセスにおいて考えられる微小結晶抜き出し流量に厳しい制約がある場合には、提案した制御法が有効であることが確認できた。

本研究では、Eekらが同定した外部加熱器と製品分級器を有するDTB型晶析器による硫安製造プロセスを対象とした。しかし、外部加熱器と製品分級器を有するDTB型晶析器で、かつ、攪拌による二次核生成が支配的な晶析プロセスであるなら、核生成速度は大きな結晶の3次モーメントの変化に影響を受けるので、新しく提案したマルチループ制御系は有効であると考えられる。

## 使用記号

$B$ = secondary nucleation rate	[1/(m <sup>3</sup> · s)]
$C$ = concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_s$ = saturation concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta C = C - C_s$ = supersaturation concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$G_k$ = kinetic crystal growth rate	[m/s]
$G_x$ = length-dependent crystal growth rate	[-]
$G_e$ = effective crystal growth rate	[m/s]
$h$ = removal probability function	[-]
$k_c$ = physical constant	
$k_v$ = volume-based crystal shape factor	[-]
$m_{B3}$ = third moment of large crystals	[-]
$n$ = population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$p$ = empirical parameter	
$P$ = power input	[kW]
$Q$ = flow rate	[m <sup>3</sup> /s]
$t$ = time	[s]
$T$ = temperature	[K]
$V$ = volume of crystallizer vessel	[m <sup>3</sup> ]
$x$ = crystal size	[m]
$x_c$ = cut-size	[m]
Greek letters	
$\gamma$ = flow split factor	[-]
$\rho$ = density	[kg/ m <sup>3</sup> ]
$\epsilon$ = void fraction	[-]
$\Psi_2$ = contribution of growth-rate balances	[kg/s]

## Subscripts

$0$ = left boundary of spatial domain
$c$ = solid phase (crystals)
$ex$ = external
$f$ = related to removal system
$ff$ = feed of fines removal system
$i$ = input flow
$in$ = internal
$l$ = liquid phase
$p$ = related to product removal
$pf$ = feed of product removal system
$pr$ = return product removal system
$r$ = return or recycle of fines and product
$v$ = vapor

## 参考文献

- [1] Randolph, A. D., J. R. Beckman and Z. I. Kralievich; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part I. Experimental and Theoretical Study of Cycling in a Potassium Chloride Crystallizer," *AIChE J.*, **23**, 500-510 (1977)
- [2] Eek, R. A., H. A. A. Pouw and O. H. Bosgra; "Design and Experimental Evaluation of Stabilizing Feedback Controllers for Continuous Crystallizers," *Powder Technology*, **82**, 21-35 (1995)
- [3] Eek, R. A. and O. H. Bosgra; "Multivariable Control of a Continuous Crystallization Process Using Experimental Input-Output Models," Preprint of DYCORD+'95, 305-310, Helsingor, Denmark (1995)
- [4] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)
- [5] Beckman, J. R. and A. D. Randolph; "Crystal Size Distribution Dynamics in a Classified Crystallizer: Part II. Simulated Control of Crystal Size Distribution," *AIChE J.*, **23**, 510-520 (1977)
- [6] Eek, R. A.; Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)

## 第6章

### 総論

#### 6.1 本研究の総論

晶析は、工業界で使用されているもっとも重要かつ古い分離・精製プロセスの一つであるにも関わらず、同じ分離・生成プロセスである蒸留塔におけるプロセス制御分野の進歩と比較すると、その制御はかなりの遅れをとってしまっている。なぜなら、晶析は、その特性からプロセスの動的モデルが偏微分方程式で表される分布定数系として取り扱わなければならない、さらに実験室規模ではなく現実のプラントで使用可能な制御系がなかったからである。前者に関しては、連続晶析プロセスの動特性をシミュレーションできるために、一階偏微分方程式で表されるポピュレーションバランス式を正確に解ける方法について検討する必要がある。後者に関しては、今まで提案されてきた CSD の安定化制御では実用上必ず生じる操作量の操作範囲の制約条件が無視されており、また、操作範囲の制約条件がある場合に有効であると考えられる多変数制御に関する研究はほとんど皆無なので、それらの検討を行う必要がある。

そこで、本論文では、このような必要性から連続晶析プロセスの動特性を正確にシミュレーションできる方法、および連続晶析プロセスにおいて、実用上必ず生じる操作量の操作範囲の制約条件を考慮した CSD の安定化制御に関して検討を行った。

本論文では、大きく分けると2つの編で構成されている。

第1編は、連続晶析プロセスのシミュレーションに関する研究である(第2、3章)。

第 2 章では、一階偏微分方程式のシミュレーションに適した数値解法である特性曲線法を拡張し、結晶成長速度が粒径依存項と時間依存項の積で表される場合に使用可能な、晶析プロセスシミュレーションアルゴリズムを開発した。さらに、離散型制御のシミュレーションができるよう、任意の時刻に計算ステップが置けるように拡張した。偏微分方程式の数値計算によく用いられる有限差分法と開発した特性曲線法を使って、オープンループでの晶析プロセスモデルのシミュレーションを行い、計算結果を比較した。有限差分法では、解が強いメッシュ依存性を示したのに対し、特性曲線法では、メッシュ数を変えても同一の解が得られた。また、これら 2 つの計算法を使って得られる解の間には明らかな違いが見られたため、有限差分法による数値解は数値拡散による大きな誤差を含むことが明らかとなった。有限差分法による離散型制御系のシミュレーションでは、応答の様子が特性曲線法と異なるほか、最適な制御性能をしめす比例ゲインにも違いが見られた。このことから、有限差分法では閉ループの挙動を十分に表現できていないことが明らかになった。特性曲線法は有限差分法よりも正確な数値解が得られるので、制御性能を確かめたりする場合には特性曲線法によるシミュレーションに利点があることがわかった。

第 3 章では、第 2 章で提案した特性曲線法による連続晶析プロセスのシミュレーションをさらに柔軟性があるものにするため、時間刻みを一定としノードの位置を時間とともに変更してゆく（移動ノード）アルゴリズムに注目した。これは特性曲線法の一つであり、数値拡散を全く示さないほか、結晶成長速度が粒径依存項と時間依存項に分離できない場合でもシミュレーションが可能である。しかしながら、一方で計算が進むにつれてノード数が増え、計算負荷が増大する欠点がある。そこで、これを連続晶析プロセスのシミュレーションに適用した場合について、計算負荷の軽減に最も有利なノード消去則について検討した。その結果、精度を落とすことなく計算負荷を下げるには、ノード間隔に基づく消去則が最も有利であることがわかった。

第 2 編は、連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御に関する研

究である（第 4、5 章）。

第 4 章では、微小結晶の溶解現象を考慮した外部加熱器のモデルを構築し、そのモデルを用いて微小結晶の溶け残りが CSD の安定化制御に与える影響について検討した。通常、DTB 型連続晶析器のモデル化や CSD の安定化制御に関する研究では、外部加熱器で微小結晶はすべて溶解すると仮定されている。しかしながら、現実の DTB 型連続晶析器では、微小結晶の溶け残りが生じる場合がある。その結果、微小結晶抜き出し流量を上げすぎると、外部加熱器において微小結晶が溶けにくくなり、溶解する微小結晶の量が逆に減少してしまうことがわかった。このため、これまで提案されてきた微小結晶抜き出し流量を操作量とする SISO 制御系では、CSD をうまく安定化できない場合があり、安定化させるためには、微小結晶抜き出し流量に上限値を設ける必要があることを示した。また、オープンループのシミュレーション結果から、この上限値を推定可能であることを示した。

第 5 章では、詳細な物理モデルに基づいて、スタートアップ時の CSD の振動現象を解析することにより、CSD の持続的振動を抑制するために必要な CSD の安定化制御に有効な被制御量および操作量を選択した。なぜなら、CSD は分布関数であるため、直接そのものを被制御量とすることはできないからである。そして、シミュレーションによって制御性能について比較検討した結果、従来から提案されている微小結晶ポピュレーション密度を微小結晶抜き出し流量で制御する SISO 制御系と、大きな結晶の 3 次モーメントを晶析器からの抜き出し流量で制御する制御系とを統合したマルチループ制御系が有効であることがわかった。さらに、このマルチループ制御系が操作量に対する制約条件が存在する場合にも効果的に機能することを確認した。

## 6.2 今後の検討課題

近年、化学プロセスの省エネルギー化、高品質化といった要求が高まるに応じ、分布定数系の制御が重要となってきた。そのためには、連続晶析プロセスを具体的な対象とした「分布定数系のプロセスを対象としたオペレーションシステム」の開発が必要不可欠である。連続晶析プロセスを研究対象とすると、プロセスシステム工学の視点から、以下に示すようなモデリング、制御、最適化に関する問題が挙げられる。

### I. モデリング

#### ・物理モデルの構築（偏微分方程式による表現）

一般に晶析プロセスでは、結晶化させたい物質の物性、不純物の有無、装置構造、攪拌翼の回転数や加熱熱量といった操作条件の違いによって核生成や結晶成長の機構が異なるものとなる。したがって、対象とする連続晶析プロセスに合わせて、その動特性を表現できる物理モデルを構築する必要がある。

#### ・運転データに基づくパラメータ同定

上で述べたように、晶析現象のメカニズムは非常に複雑なものなので、構築した晶析プロセスの物理モデルには、パラメータを含んだ形にならざるを得ない。そこで、対象とする連続晶析プロセスの動特性を正確に表しているモデルを得るためには、実際の運転データに基づいたパラメータの同定法に関して検討する必要がある。

#### ・正確なシミュレーション（特性曲線法の利用）

同定した連続晶析プロセスのモデルは、偏微分方程式を含んだものとなる。以下に述べる制御、最適化の検討を行う上では、そのモデルの動特性を正確にシミュレーションできることが不可欠であり、シミュレーション法の検討が必要である。

### II. 制御

#### ・安定化制御（被制御量と操作量の選択）

CSD は分布をもつ状態量であるため、CSD そのものを被制御量とすることはできない。そこで、CSD を代表可能な指標の選択方法および、実際に工業界で使用されている連続晶析プロセスにおいて考えられる操作量の制約条件を考慮した CSD の安定化制御について検討する必要がある。

### III. 最適化

#### ・最適操作量条件の導出（定常状態解析）

所望の製品結晶の品質（CSD や平均粒径など）を得るためには、上で述べた連続晶析プロセスの動的モデルの時間変化項を無視した静的モデルを用いて最適な操作条件を探索し、決定することが重要になる。さらに、外乱がプロセスに与える影響を調べるために、操作量の変化が製品結晶の品質へいかなる影響を与えるかについて検討する必要がある（感度解析）。

#### ・最適な操作手順の導出（スタートアップ）

一般に連続晶析プロセスのダイナミクスは非常に遅いので、スタートアップ時に大量のオフスペックが生じる可能性がある。そこで、CSD の持続振動現象を抑え、かつ CSD を最短時間で所望の定常値へ落ち着かせるために、スタートアップ時の最適な操作手順を検討することが必要である。

本論文では、このうち連続晶析プロセスのシミュレーション方法、および連続晶析プロセスにおける CSD の安定化制御に関して、一定の成果が得られた。今後は、本研究で得られた知見に上述した他のテーマについての研究によって得られる知見を補完していくことによって完成される「分布定数系のプロセスを対象としたオペレーションシステム」によって、現在ではまだ不十分である連続晶析プロセスによって製造される製品結晶の高機能化、高品質化が可能になるであろう。

## Appendix 1

### 連続晶析プロセスのモデル

#### A. 1.1 モデル化における仮定

Eek らは、Figs.A1-1, A1-2 に示すような外部加熱器と製品分級器を有するパイロットプラント (容積は 970 l) の DTB 型連続晶析器を用いて硫酸を製造する実験を行い、この晶析プロセスをモデル化している[1, 2]。この DTB 型連続晶析器は、晶析缶、外部加熱器、製品分級器から構成されている。一般の連続晶析器では、加熱する場所は外部加熱器のみであるが、この DTB 型連続晶析器では、熱は晶析缶 ( $P_{in}$ ) と外部加熱器 ( $P_{ex}$ ) の両方に加えられている。また、製品分級器はふるい式の装置で、ふるい上の結晶は製品として抜き出され、ふるい下の結晶は晶析缶へリサイクルされる。Eek らは、以下の仮定のもとに、この DTB 型連続晶析器のモデル式を導出した。

- (1) 晶析缶内の懸濁液の体積  $V$  は一定である。つまり、体積  $V$  はフィード流量  $Q$  によって一定値に制御されている。また、晶析缶内は完全混合である。
- (2) フィードは結晶を含まず、その温度は一定である。
- (3) 結晶の凝集は、初期 CSD の形成時を除いて起きない。
- (4) 蒸気流れは塩や結晶を含まない。
- (5) 晶析缶内の圧力は一定で、沸点上昇は無視する。
- (6) 晶析缶内で生成する結晶核の粒径は 0 とする。
- (7) 結晶成長速度は粒径と過飽和度の関数で表され、同じ粒径の結晶は同じ成長速度を持つ。

- (8) 製品分級器のホールドアップはなしとする。
- (9) 微小結晶抜き出しの分級効率は粒径と微小結晶抜き出し流量の関数、製品抜き出しの分級効率は粒径の関数で表されるものとする。
- (10) 晶析缶内に種晶は仕込まず、初期CSDは一次核生成とその凝集により形成される。
- (11) 溶液密度は、溶質濃度に依存せず一定である。
- (12) 微小結晶抜き出しラインにおいて、輸送によるむだ時間は無視する。
- (13) 外部加熱器出口の温度 $T_r$ は、 $P_{ex}$ により一定値に制御されている。また、 $P_{in}$ を調節することによって、全加熱熱量 $P_{tot} (=P_{in}+P_{ex})$ は一定に保たれている。
- (14) 外部加熱器で微小結晶はすべて溶解する。

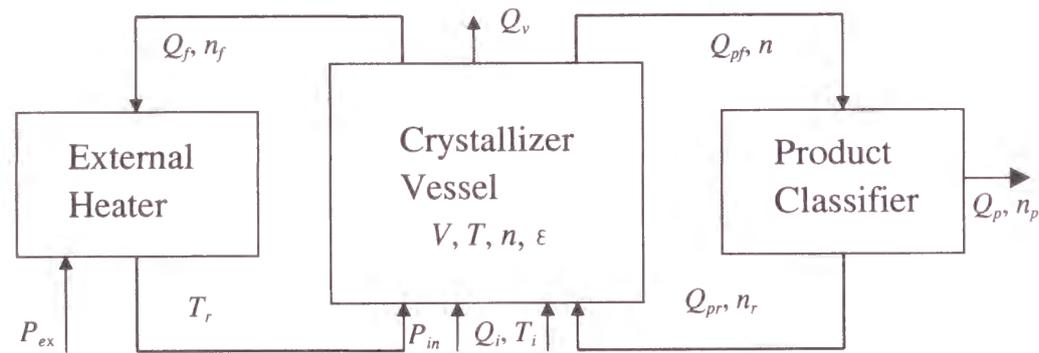


Fig.A1-1 Block scheme of suspension crystallizer, equipped with fines and product removal systems

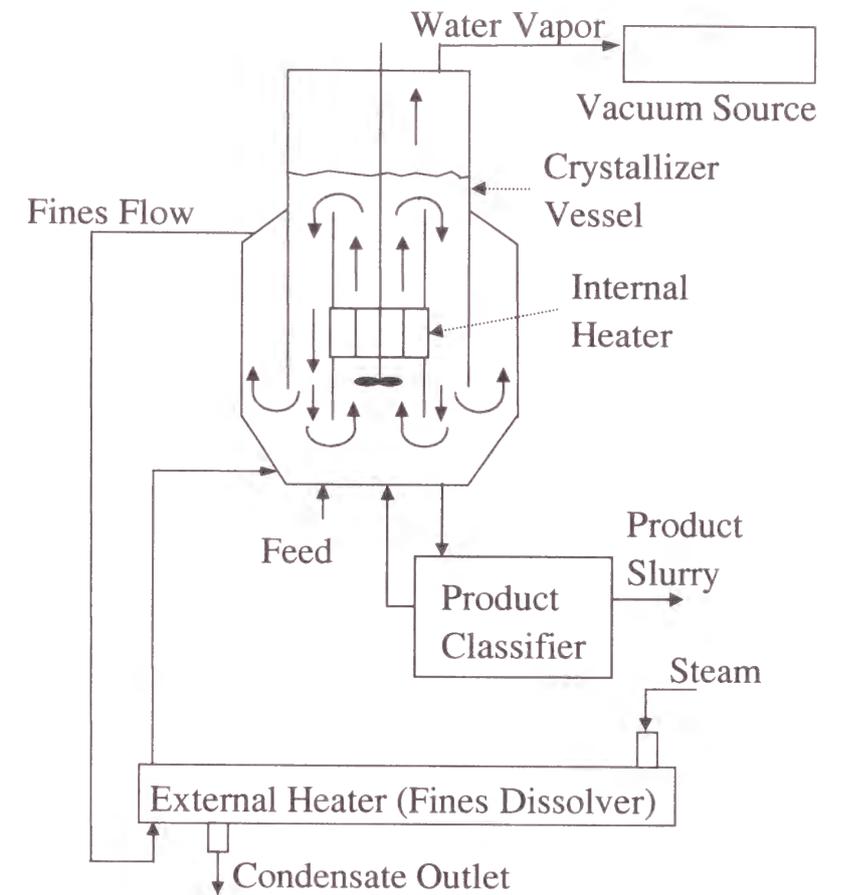


Fig.A1-2 Schematics of a draft tube baffle (DTB) crystallizer

## A. 1. 2 分級のモデル化

Fig.A1-3 で表されるような微小結晶抜き出しシステムと製品抜き出しシステムにおける分級機構のモデル化を行う。

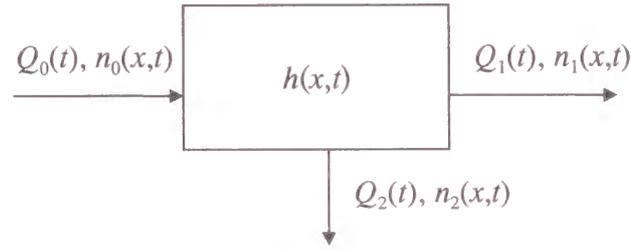


Fig.A1-3 Schematic drawing of a particle size classifier

分級器の固相、液相の物質収支式は、次式で表される。

$$Q_0(t)[1 - \varepsilon_0(n_0(x,t))] = Q_1(t)[1 - \varepsilon_1(n_1(x,t))] + Q_2(t)[1 - \varepsilon_2(n_2(x,t))] \quad (\text{A1-1})$$

$$Q_0(t)\varepsilon_0(n_0(x,t)) = Q_1(t)\varepsilon_1(n_1(x,t)) + Q_2(t)\varepsilon_2(n_2(x,t)) \quad (\text{A1-2})$$

一方、CSD の収支式は、次式で表すことができる。

$$[1 - h(x,t)]Q_0(t)n_0(x,t) = Q_1(t)n_1(x,t) \quad (\text{A1-3})$$

$$h(x,t)Q_0(t)n_0(x,t) = Q_2(t)n_2(x,t) \quad (\text{A1-4})$$

ここで、 $Q$  は流量、 $n$  はポピュレーション密度、 $h$  は晶析器から抜き出される粒径  $x$  の結晶の抜き出し率、 $\varepsilon$  は空間率を表しており、次式で与えられる。

$$\varepsilon(n(x,t)) = 1 - k_v \int_0^\infty n(x,t)x^3 dx \quad (\text{A1-5})$$

ここで、 $k_v$  は体積基準の晶析形状係数である。

### A. 1. 2. 1 微小結晶抜き出し

微小結晶抜き出し流れ中の CSD は、Eq.(A.1-4)より、次のように表される。

$$n_f(x,t) = \frac{Q_{ff}(t)}{Q_f(t)} h_f(x, x_c(Q_f(t))) n(x,t) \quad (\text{A1-6})$$

ここで、 $n_f$ 、 $n$  は、それぞれ微小結晶抜き出し流れと晶析器内のポピュレーション密度関数、 $Q_f$  は微小結晶抜き出し流量、 $Q_{ff}$  は分級区間に入ってくる流量を表している。微小結晶抜き出し効率関数  $h_f$  は次の非線形 2 パラメータ関数で表す。

$$h_f(x, x_c(Q_f(t))) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x}{x_c(Q_f(t))}\right)^{p_{f2}}} \quad (\text{A1-7})$$

ここで、カットサイズ  $x_c$  は、晶析器から取り出される確率が 50% である結晶の粒径と定義され、Stokes の関係から沈降速度を計算することで、次のようになる。

$$x_c(Q_f(t)) = \sqrt{p_{f1} Q_f(t)} \quad (\text{A1-8})$$

ここで、 $p_{f1}$  は粘度による定数係数（温度依存性あり）である。

### A. 1. 2. 2 製品抜き出し

製品抜き出しには、機械的な分離器、重力を利用した分離器、遠心分離器などがある。これらの機器では、製品の CSD は微小結晶抜き出

し効率関数と似たような式で計算できる。

$$n_p(x,t) = \frac{Q_{pf}(t)}{Q_p(t)} h_p(x,t) n(x,t) \quad (\text{A1-9})$$

ここで、 $Q_p$ は製品結晶の抜き出し流量、 $Q_{pf}$ は晶析缶からの抜き出し流量を表している。

そして、製品抜き出しにおける分級は、次式のような分級の一般的なモデルで表現できる。

$$h_p(x) = \frac{p_{p3} + (1 - 2p_{p3}) \left( \frac{x}{p_{p1}} \right)^{p_{p2}}}{1 + (1 - 2p_{p3}) \left( \frac{x}{p_{p1}} \right)^{p_{p2}}} \quad (\text{A1-10})$$

この関数には、3つのパラメータがある。カットサイズが $p_{p1}$ 、インパーフェクションが $p_{p2}$ 、オフセットが $p_{p3}$ である。以上より、微小結晶抜き出しと製品抜き出しの分級に関するパラメータは、次のようになる。

$$\theta_C = \left\{ \left\{ p_{f1}, p_{f2} \right\}, \left\{ p_{p1}, p_{p2}, p_{p3} \right\} \right\} \quad (\text{A1-11})$$

### A. 1. 3 晶析現象のモデル化

#### A. 1. 3. 1 核生成速度式

核生成速度式は次のように表わされる。

$$B(n(x,t), \Delta C(t)) = p_3 \left[ \int_{p_4}^{\infty} n(x,t) x^{p_5} dx \right]^{p_1} \Delta C(t)^{p_2} \quad (\text{A1-12})$$

ここで、 $p_1, \dots, p_5$ はパラメータ、過飽和度は $\Delta C(t) = C(t) - C_s$ 、 $C$ は溶質濃度、 $C_s$ は溶質の飽和濃度を表している。この関数は粒径 $x > p_4$ の範囲のCSDと核生成の間に物理的フィードバックループが存在していることを表している。

#### A. 1. 3. 2 結晶成長速度式

結晶成長速度は、次に与えられる有効成長速度式で定義される。

$$G_e(x, \Delta C(t)) = G_k(\Delta C(t)) G_x(x) \quad (\text{A1-13})$$

関数 $G_k$ は母液の過飽和による結晶の成長速度を表しており、広く受け入れられているパラメータ式は次のようである。

$$G_k(\Delta C(t)) = p_6 \Delta C(t)^{p_7} \quad (\text{A1-14})$$

関数 $G_x$ は、結晶の成長遅れの効果を表している。この関数は、次の式で定義される、単純で経験的なS字曲線として選ばれる。

$$G_x(x) = 1 - \frac{x^{p_8} (x_e^{p_8} + x_a^{p_8})}{x_e^{p_8} (x^{p_8} + x_a^{p_8})} \quad (\text{A1-15})$$

ここで、 $x_a$ は屈曲点、 $x_e$ は最大結晶粒径を表しており、各々未知のパラメータ $p_9$ と $p_{10}$ でパラメータ化されている。以上より、晶析現象のモデル化に関するパラメータは、次のようになる。

$$\theta_K = \{ p_1, \dots, p_{10} \} \quad (\text{A1-16})$$

微小結晶抜き出し効率関数 $h_f$ 、製品抜き出し効率関数 $h_p$ 、成長速度関数 $G_x$ の例をFig.A1-4に示す。ただし、パラメータ値はTables A1-2, 3に載せた値を用いている。

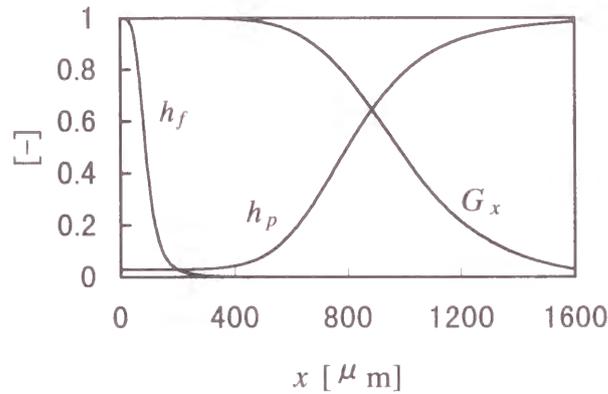


Fig.A1-4 Examples of classification functions  $h_f$  and  $h_p$  and the growth rate function  $G_x$

### A. 1. 4 初期状態のモデル式

初期状態  $n_s(x, t = t_0, \theta_s)$  は、次式で表されるロジック・ラムラー分布で近似する。

$$n_s(x) = p_{11} p_{12} p_{13} (x^{p_{12}-1}) \exp(-p_{11} x^{p_{12}}) \quad (\text{A1-17})$$

$$\theta_s = \{p_{11}, p_{12}, p_{13}\} \quad (\text{A1-18})$$

ここで、パラメータベクトル  $\theta_s$  は、初期分布の位置、広がり、高さに関する三つの未知のパラメータを含んでいる。

### A. 1. 5 ポピュレーションバランス式

晶析のポピュレーションバランス式は、次式の一階偏微分方程式で表される。

$$V \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} + V \frac{\partial G_e(x, \Delta C(t)) n(x, t)}{\partial x} + Q_f(t) \gamma_f h_f(x, x_c(Q_f(t))) n(x, t) + Q_p(t) \gamma_p h_p(x) n(x, t) = 0 \quad (\text{A1-19})$$

ここで、 $\gamma_f = \frac{Q_{ff}}{Q_f}$ 、 $\gamma_p = \frac{Q_{pf}}{Q_p}$ 、 $V$  は晶析器の体積である。

境界条件は、次式で与えられる。

$$n(x_0, t) = B(n(x, t), \Delta C(t)) / G_e(x_0, \Delta C(t)) \quad (\text{A1-20})$$

そして、パラメータ化された初期条件  $n_s(x, t = t_0, \theta_s)$  は、Eq.(A1-17) で与えられる。

## A. 1. 6 過飽和度収支式

結晶、塩（溶質と結晶）および全物質（溶液と結晶）の物質収支式と熱収支式から、過飽和度収支式が得られる。

### A. 1. 6. 1 結晶の物質収支式

結晶の物質収支式は、次式で表される。

$$V \frac{d}{dt} \left[ \left[ 1 - \varepsilon(n(x, t)) \right] \rho_c \right] = -Q_f(t) \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x, t)) \right] \rho_c - Q_p(t) \left[ 1 - \varepsilon_p(n_p(x, t)) \right] \rho_c + \Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x, t)) \quad (\text{A1-21})$$

ここで、 $\varepsilon$ 、 $\varepsilon_f$ 、 $\varepsilon_p$  は、それぞれ晶析缶、微小結晶抜き出し流れ、製品抜き出し流れ中の空間率、 $\rho_c$  は結晶密度である。変数  $\Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x, t))$  は、懸濁液中に存在している結晶への結晶材質の付着による過飽和度の減少を表しており、次式で表される。

$$\Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x, t)) = 3\rho_c k_v V G_k(\Delta C(t)) \int_0^\infty G_x(x) x^2 n(x, t) dx \quad (\text{A1-22})$$

### A. 1. 6. 2 塩（溶質と結晶）の物質収支式

塩（溶質と結晶）の物質収支式は、次式で表される。

$$\begin{aligned} V \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x, t)) C(t) + [1 - \varepsilon(n(x, t))] \rho_c \right] = \\ Q_i(t) C_i(t) - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x, t)) C(t) + [1 - \varepsilon_f(n_f(x, t))] \rho_c \right] \\ - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x, t)) C(t) + [1 - \varepsilon_p(n_p(x, t))] \rho_c \right] + Q_r(t) C_r(t) \quad (\text{A1-23}) \end{aligned}$$

ここで、 $Q_i$ はフィード流量、 $C$ ,  $C_r$ ,  $C_i$ は、それぞれ晶析缶内、外部加熱器出口、フィードの溶質濃度を表している。

### A. 1. 6. 3 全物質（溶液と結晶）の物質収支式

全物質（溶液と結晶）の物質収支式は、次式で表される。

$$\begin{aligned} V \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x, t)) \rho + [1 - \varepsilon(n(x, t))] \rho_c \right] = \\ Q_i(t) \rho_i - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x, t)) \rho + [1 - \varepsilon_f(n_f(x, t))] \rho_c \right] \\ - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x, t)) \rho + [1 - \varepsilon_p(n_p(x, t))] \rho_c \right] \\ + Q_r(t) \rho_r(t) - Q_v(t) Q_v(t) \quad (\text{A1-24}) \end{aligned}$$

ここで、 $Q_v$ は蒸発量、 $\rho$ ,  $\rho_r$ ,  $\rho_i$ は、それぞれ晶析缶内、外部加熱器出口、フィードの溶液密度を表している。

### A. 1. 6. 4 熱収支式

熱収支式は、次式で表される。

$$\begin{aligned} VT \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x, t)) \rho c_{pl} + [1 - \varepsilon(n(x, t))] \rho_c c_{pc} \right] = Q_i(t) \rho_i c_{pi} T_i \\ - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x, t)) \rho c_{pl} + [1 - \varepsilon_f(n_f(x, t))] \rho_c c_{pc} \right] T \\ - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x, t)) \rho c_{pl} + [1 - \varepsilon_p(n_p(x, t))] \rho_c c_{pc} \right] T \\ - Q_r(t) \rho_r(t) c_{pr} T_r - Q_v(t) \rho_v H_v - P_{in}(t) \quad (\text{A1-25}) \end{aligned}$$

ここで、 $T$ ,  $T_r$ は、それぞれ晶析缶内の温度および外部加熱器出口の温度、 $\rho_v$ は蒸気密度、 $H_v$ は蒸発潜熱、 $c_{pl}$ ,  $c_{pc}$ ,  $c_{pr}$ はそれぞれ、晶析缶内の溶液、結晶、外部加熱器出口の溶液の比熱容量を表している。

### A. 1. 6. 5 外部加熱器（微小結晶溶解装置）

外部加熱器での溶液と溶質濃度の物質収支式は、それぞれ次式で表される。

$$Q_r(t) \rho_r(t) = Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(t) \rho + [1 - \varepsilon_f(t)] \rho_c \right] \quad (\text{A1-26})$$

$$Q_r(t) C_r(t) = Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(t) C(t) + [1 - \varepsilon_f(t)] \rho_c \right] \quad (\text{A1-27})$$

外部加熱器での熱収支式は、次式で表される。

$$P_{ex}(t) = Q_f(t) \xi [T_r - T] \quad (\text{A1-28})$$

ここで、 $\xi$ は溶液の体積基準の比熱である。

### A. 1. 6. 6 式変形

Eqs.(A1-21), (A1-23), (A1-27)より、次式で表される溶質濃度の物質収支式が得られる。

$$V\epsilon(n(x,t))\frac{dC(t)}{dt} = Q_i(t)C_i + Q_f(t)[\rho_c - C(t)][1 - \epsilon_f(n_f(x,t))] - Q_p(t)C(t) - \frac{\rho_c - C(t)}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) \quad (A1-29)$$

この式中で、 $Q_i$ が未知変数であるので、次に塩および全物質の物質収支式、熱収支式を使って解き出す。

Eqs.(A1-21), (A1-24)より、次式が得られる。

$$\rho_i Q_i(t) = Q_p(t)\rho + Q_v(t)\rho_v + Q_f(t)[\rho - \rho_c][1 - \epsilon_f(n_f(x,t))] - \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) \quad (A1-30)$$

この式中で、 $Q_i$ ,  $Q_v$ が未知変数である。

一方、Eqs.(A1-21), (A1-25), (A1-26), (A1-28)より、次式が得られる。

$$\rho_v H_v Q_v(t) = P_{tot} - Q_f(t)\xi[T_r - T] + Q_f(t)[\epsilon_f(n_f(x,t))[\rho - \rho_c] + \rho_c]c_{pr}T_r + Q_i(t)\rho_i c_{pi}T_i - Q_p(t)\rho c_{pl}T - Q_f(t)\rho c_{pl}T + T\frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c}[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}] \quad (A1-31)$$

この式中で、 $Q_i$ ,  $Q_v$ が未知変数である。

Eqs.(A1-30), (A1-31)から、 $Q_i$ について解き出すと次式が得られる。

$$\rho_i \frac{H_v - c_{pi}T_i}{H_v} Q_i(t) = Q_p(t)\rho + Q_f(t)[\rho - \rho_c][1 - \epsilon_f(n_f(x,t))] - \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))$$

$$+ \frac{1}{H_v} \left[ P_{tot} - Q_f(t)\xi[T_r - T] + Q_f(t)[\epsilon_f(n_f(x,t))[\rho - \rho_c] + \rho_c]c_{pr}T_r - Q_p(t)\rho c_{pl}T - Q_f(t)\rho c_{pl}T + T\frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c}[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}] \right] \quad (A1-32)$$

Eq.(A1-32)をEq.(A1-29)に代入して整理すると、次式で表される溶質濃度の収支式が得られる。

$$V\epsilon(n(x,t))\frac{dC(t)}{dt} = \frac{C_i H_v}{\rho_i [H_v - c_{pi}T_i]} \left[ Q_p(t)\rho + Q_f(t)[\rho - \rho_c][1 - \epsilon_f(n_f(x,t))] - \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) + \frac{1}{H_v} \left[ P_{tot} - Q_f(t)\xi[T_r - T] + Q_f(t)[\epsilon_f(n_f(x,t))[\rho - \rho_c] + \rho_c]c_{pr}T_r - Q_p(t)\rho c_{pl}T - Q_f(t)\rho c_{pl}T + T\frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c}[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}] \right] + Q_f(t)[\rho_c - C(t)][1 - \epsilon_f(n_f(x,t))] - Q_p(t)C(t) - \frac{\rho_c - C(t)}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) \right] \quad (A1-33)$$

Eq.(A1-33)を整理すると、次式で表される過飽和度収支式が得られる。

$$V\varepsilon(n(x,t))\frac{d\Delta C(t)}{dt} = \left[ -Q_p(t) - Q_f(t) \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] + \frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c} \right] \Delta C(t) + k_{c1}Q_p(t) + k_{c2}Q_f(t) \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] + k_{c3}Q_f(t) + k_{c4} \frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c} + k_{c5}P_{tot} \quad (\text{A1-34})$$

ここで、 $k_{c1}, \dots, k_{c5}$  は定数であり、それぞれ次式で与えられる。

$$k_{c1} = k_7\rho - k_7k_8k_9 - C_s \quad (\text{A1-35})$$

$$k_{c2} = k_7k_3 - k_3k_7k_8k_{11} + \rho_c - C_s \quad (\text{A1-36})$$

$$k_{c3} = k_7k_8 \left[ -k_{10} + k_{11} \left[ k_3 + \rho_c \right] - k_9 \right] \quad (\text{A1-37})$$

$$k_{c4} = k_7k_8 \quad (\text{A1-38})$$

$$k_{c5} = -k_7k_3 + k_1k_7k_8T - \rho_c + C_s \quad (\text{A1-39})$$

ここで、 $k_0, \dots, k_{11}$  は定数であり、それぞれ次式で与えられる。

$$k_0 = H_v - c_{pi}T_i \quad (\text{A1-40})$$

$$k_1 = \rho c_{pl} - \rho_c c_{pc} \quad (\text{A1-41})$$

$$k_2 = H_v \quad (\text{A1-42})$$

$$k_3 = \rho - \rho_c \quad (\text{A1-43})$$

$$k_7 = \frac{C_i k_2}{\rho_i k_0} \quad (\text{A1-44})$$

$$k_8 = \frac{1}{k_2} \quad (\text{A1-45})$$

$$k_9 = \rho c_{pl} T \quad (\text{A1-46})$$

$$k_{10} = \xi [T_r - T] \quad (\text{A1-47})$$

$$k_{11} = c_{pr} T_r \quad (\text{A1-48})$$

過飽和度の初期値は、厳密には測定できないので 1 としている。しかし、結晶の成長に対する過飽和度の経時変化はかなり速いので、CSD の経時変化に対して初期値の過飽和度の誤差の影響は少ない。

この連続晶析プロセスのモデルは、時間  $t$  について一次の非線形分布定数系であり、このモデルにおける状態変数は、CSD (ポピュレーション密度関数)  $n$  と過飽和度  $\Delta C$  である。未知のモデルのパラメータは、 $\theta = \{\theta_s, \theta_k, \theta_c\}$  とまとめられる。

Eek らは、パイロット晶析器から得られた実験データにより未知のモデルパラメータを推定している[1, 2]。その操作条件を Table A1-1、パラメータ推定の際、一定に固定したパラメータを Table A1-2、推定したパラメータを Table A1-3 に載せる。

Table A1-1 Set-point values for local PID controllers

Fines flow rate	1.0 l/s
Total heat	120 kW
Product classifier feed flow rate	0.75 l/s
Product flow rate	0.215 l/s
Stirrer speed	350 rpm
Temperature of fines flow	60°C
Temperature of vessel	50°C
Temperature of input flow	55°C
Vessel volume	970 l

Table A1-2 Values of kinetic parameters kept constant during parameter estimation

Parameter	Description	Value
$p_2[-]$	Power supersaturation nucleation	0.0
$p_6[\text{m}^4/(\text{kg} \cdot \text{s})]$	Constant factor growth rate	$1.0 \times 10^{-8}$
$p_7[-]$	Power supersaturation growth	1.0
$p_{10}[\text{m}]$	Final size attrition	$1850 \times 10^{-6}$

Table A-3 Estimated parameter values

Parameter	Description	Value
$p_{11}[\text{m}]$	Cut-size fines classifier	$0.232 \times 10^{-5}$
$p_{12}[\text{s/m}]$	Efficiency fines classifier	4.68
$p_1[-]$	Power moment nucleation	0.76
$p_3[]$	Constant factor nucleation	$2.92 \times 10^8$
$p_4[\text{m}]$	Lower bound nucleation	$674 \times 10^{-6}$
$p_5[]$	Number moment nucleation	2.76
$p_8[-]$	Efficiency attrition	5.97
$p_9[\text{m}]$	Initial size attrition	$1191 \times 10^{-6}$
$p_{11}[-]$	Location of initial CSD	$5.83 \times 10^8$
$p_{12}[-]$	Width of initial CSD	2.41
$p_{13}[1/\text{m}^3]$	Height of initial CSD	$0.46 \times 10^{10}$
$p_{p1}[\text{m}]$	Cut-size product classifier	$800 \times 10^{-6}$
$p_{p2}[-]$	Imperfection	6.0
$p_{p3}[-]$	Offset	$2.92 \times 10^{-2}$

## 使用記号

$B$ = secondary nucleation rate	$[1/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$
$C$ = concentration	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$C_s$ = saturation concentration	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$\Delta C = C - C_s$ = supersaturation	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$c_p$ = specific heat	$[\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$
$G_k$ = kinetic crystal growth rate	$[\text{m}/\text{s}]$
$G_x$ = length-dependent crystal growth rate	$[-]$
$G_e$ = effective crystal growth rate	$[\text{m}/\text{s}]$
$H_v$ = specific enthalpy of vapor	$[\text{kJ}/\text{kg}]$
$h$ = removal probability function	$[-]$
$k_c$ = physical constant	$[\ ]$
$k_v$ = volume-based crystal shape factor	$[-]$
$m_{B3}$ = third moment of large crystals	$[-]$
$n$ = population density	$[1/\text{m}^4]$
$p$ = empirical parameter	$[\ ]$
$P$ = power input	$[\text{kW}]$
$Q$ = flow rate	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$t$ = time	$[\text{s}]$
$T$ = temperature	$[\text{K}]$
$V$ = volume of crystallizer vessel	$[\text{m}^3]$
$x$ = crystal size	$[\text{m}]$
$x_c$ = cut-size	$[\text{m}]$

### Greek letters

$\Delta$ = difference operator	
$\gamma$ = flow split factor	$[-]$
$\varepsilon$ = void fraction	$[-]$

$\rho$ = density	[kg/ m <sup>3</sup> ]
$\theta$ = empirical parameter vector	
$\Psi_2$ = contribution of growth-rate balances	[kg/s]
$\xi$ = specific heat	[kJ/(m <sup>3</sup> · °C)]

#### Subscripts

0 = left boundary of spatial domain

$c$  = solid phase (crystals)

$ex$  = external

$f$  = related to removal system

$ff$  = feed of fines removal system

$i$  = input flow; initial condition

$in$  = internal

$l$  = liquid phase

$p$  = related to product removal

$pf$  = feed of product removal system

$pr$  = return product removal system

$r$  = return fines removal system

$v$  = vapor

#### 参考文献

- [1] Eek, R. A.; Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)
- [2] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)

## Appendix. 2

### 過飽和度収支式の導出（外部加熱器で微小結晶の溶け残りがある場合）

結晶、塩（溶質と結晶）および全物質（溶液と結晶）の物質収支式と熱収支式から、過飽和度収支式が得られる。

#### A. 2. 1 結晶の物質収支式

結晶の物質収支式は、次式で表される。

$$V \frac{d}{dt} \left[ \left[ 1 - \varepsilon(n(x,t)) \right] \rho_c \right] = -Q_f(t) \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] \rho_c - Q_p(t) \left[ 1 - \varepsilon_p(n_p(x,t)) \right] \rho_c + Q_r(t) \left[ 1 - \varepsilon_r(n_r(x,t)) \right] \rho_c + \Psi_2(G_e(x, \Delta C(t)), n(x,t)) \quad (\text{A.2-1})$$

#### A. 2. 2 塩（溶質と結晶）の物質収支式

塩（溶質と結晶）の物質収支式は、次式で表される。

$$V \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x,t)) C(t) + \left[ 1 - \varepsilon(n(x,t)) \right] \rho_c \right] = Q_i(t) C_i(t) - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x,t)) C(t) + \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] \rho_c \right] - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x,t)) C(t) + \left[ 1 - \varepsilon_p(n_p(x,t)) \right] \rho_c \right]$$

$$+ Q_r(t) \left[ \varepsilon_r(n_r(x,t)) C_r(t) + \left[ 1 - \varepsilon_r(n_r(x,t)) \right] \rho_c \right] \quad (\text{A2-2})$$

#### A. 2. 3 全物質の物質収支式

全物質（溶液と結晶）の物質収支式は、次式で表される。

$$V \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x,t)) \rho + \left[ 1 - \varepsilon(n(x,t)) \right] \rho_c \right] = Q_i(t) \rho_i - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x,t)) \rho + \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] \rho_c \right] - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x,t)) \rho + \left[ 1 - \varepsilon_p(n_p(x,t)) \right] \rho_c \right] + Q_r(t) \left[ \varepsilon_r(n_r(x,t)) \rho_r + \left[ 1 - \varepsilon_r(n_r(x,t)) \right] \rho_c \right] - Q_v(t) Q_v(t) \quad (\text{A2-3})$$

#### A. 2. 4 熱収支式

熱収支式は、次式で表される。

$$VT \frac{d}{dt} \left[ \varepsilon(n(x,t)) \rho c_{pl} + \left[ 1 - \varepsilon(n(x,t)) \right] \rho_c c_{pc} \right] = Q_i(t) \rho_i c_{pi} T_i - Q_f(t) \left[ \varepsilon_f(n_f(x,t)) \rho c_{pl} + \left[ 1 - \varepsilon_f(n_f(x,t)) \right] \rho_c c_{pc} \right] T - Q_p(t) \left[ \varepsilon_p(n_p(x,t)) \rho c_{pl} + \left[ 1 - \varepsilon_p(n_p(x,t)) \right] \rho_c c_{pc} \right] T + Q_r(t) \left[ \varepsilon_r(n_r(x,t)) \rho c_{pr} + \left[ 1 - \varepsilon_r(n_r(x,t)) \right] \rho_c c_{pc} \right] T_r - Q_v(t) \rho_v H_v - P_{in}(t) \quad (\text{A2-4})$$

## A. 2.5 式変形

Eqs.(A2-1), (A2-2)から溶質の物質収支式が得られる。

$$V\varepsilon(n(x,t))\frac{dC(t)}{dt} = Q_i(t)C_i - Q_f(t)C(t) - Q_p(t)C(t) - \frac{\rho_c - C(t)}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) + Q_r(t)\left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]C(t) + Q_r(t)\varepsilon_r(n_r(x,t))C_r(t) \quad (\text{A2-5})$$

この式で、 $Q_i(t)$ が未知変数であるので、次に塩および全物質の物質収支式、熱収支式を使って解き出す。Eqs.(A2-1), (A2-3)から、次式が得られる。

$$\rho_i Q_i(t) = Q_p(t)\rho + Q_v(t)\rho_v + Q_f(t)\rho - Q_r(t)\varepsilon_r(n_r(x,t))\rho_r - Q_r(t)\left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\rho - \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) \quad (\text{A2-6})$$

Eq(A2-1), (A2-4)から、次式が得られる。

$$\rho_v H_v Q_v(t) = P_{in}(t) + Q_r(t)\left[\varepsilon_r(n_r(x,t))\rho_r c_{pr} + \left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\rho_c c_{pc}\right]T_r + Q_i(t)\rho_i c_{pi} T_i - Q_p(t)\rho c_{pl} T - Q_f(t)\rho c_{pl} T + Q_r(t)\left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\left[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}\right]T + T\frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c}\left[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}\right] \quad (\text{A2-7})$$

Eqs.(A2-6), (A2-7)から  $Q_i(t)$ を消去すると、次式が得られる。

$$\rho_i \frac{H_v - c_{pi} T_i}{H_v} Q_i(t) = Q_p(t)\rho - Q_r(t)\varepsilon_r(n_r(x,t))\rho_r - Q_r(t)\left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\rho + Q_f(t)\rho - \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t)) + \frac{1}{H_v}\left[P_{in}(t) + Q_r(t)\left[\varepsilon_r(n_r(x,t))\rho_r c_{pr} + \left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\rho_c c_{pc}\right]T_r - Q_p(t)\rho c_{pl} T - Q_f(t)\rho c_{pl} T + Q_r(t)\left[1 - \varepsilon_r(n_r(x,t))\right]\left[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}\right]T + T\frac{\Psi_2(G_e(x,\Delta C(t)),n(x,t))}{\rho_c}\left[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}\right]\right] \quad (\text{A2-8})$$

Eq.(A2-8)を Eq.(A2-5)に代入し整理すると、Eq.(4-2)が得られる。

ただし、Eq.(4-2)中の定数  $k_{c1}, \dots, k_{c8}$  は、次式で表される。

$$k_{c1} = \frac{\rho C_i [H_v - c_{pi} T]}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} - C_s \quad (\text{A2-9})$$

$$k_{c2} = \frac{\rho C_i [H_v - c_{pi} T]}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} - C_s \quad (\text{A2-10})$$

$$k_{c3} = \frac{C_i}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \left[ -H_v \rho + \left[\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}\right] T \right] + C_s \quad (\text{A2-11})$$

$$k_{c4} = -\frac{H_v C_i \rho_r}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \quad (\text{A2-12})$$

$$k_{c5} = \frac{C_i \rho_c c_{pc}}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \quad (\text{A2-13})$$

$$k_{c6} = \frac{C_i \rho_r c_{pr}}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \quad (\text{A2-14})$$

$$k_{c7} = \frac{C_i}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \quad (\text{A2-15})$$

$$k_{c8} = \frac{C_i}{\rho_i [H_v - c_{pi} T_i]} \left[ H_v [\rho - \rho_c] + [\rho c_{pl} - \rho_c c_{pc}] T \right] - \rho_c + C_s \quad (\text{A2-16})$$

## 使用記号

$C$ = concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_s$ = saturation concentration	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta C = C - C_s$ = supersaturation	[kg/m <sup>3</sup> ]
$c_p$ = specific heat	[kJ/(kg · °C)]
$G_i$ = kinetic crystal growth rate	[m/s]
$H_v$ = specific enthalpy of vapor	[kJ/kg]
$k_c$ = physical constant	
$n$ = population density	[1/(m <sup>3</sup> · m)]
$P$ = power input	[kW]
$Q$ = flow rate	[m <sup>3</sup> /s]
$t$ = time	[s]
$T$ = temperature	[K]
$V$ = volume of crystallizer vessel	[m <sup>3</sup> ]
$x$ = crystal size	[m]
Greek letters	
$\varepsilon$ = void fraction	[-]
$\rho$ = density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Psi_2$ = contribution of growth-rate balances	[kg/s]

#### Subscripts

$f$  = related to removal system

$i$  = input flow

$in$  = internal

$p$  = related to product removal

$pf$  = feed of product removal system

$r$  = return fines removal system

$v$  = vapor

#### 参考文献

- [1] Eek, R. A.; Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers, Ph.D.Thesis, Delft Univ. of Tech., The Netherlands (1995)
- [2] Eek, R. A., S. Dijkstra and G. M. van Rosmalen; "Dynamic Modeling of Suspension Crystallizers, Using Experimental Data," *AIChE J.*, **41**, 571-584 (1995)

## Appendix. 3

### 一階偏微分方程式の数学的特徴

#### A. 3.1 準線形一階偏微分方程式

物理、工学、応用数学などの分野の問題を数式で表すとき、その中に一階偏微分方程式やその解が含まれることが多い。ここでは、ラグランジュの特性曲線の方法を使って一階偏微分方程式の解を求める方法について記述する。

まず、 $u$  は独立変数  $x, y$  の関数とし、次の型の一階偏微分方程式を考える。

$$P(x,y,u)\frac{\partial u}{\partial x} + Q(x,y,u)\frac{\partial u}{\partial y} = R(x,y,u) \quad (\text{A3-1})$$

$P, Q, R$  は  $x, y, u$  の関数でしかも  $u$  の微分は含まないものとする。Eq.(A3-1)の型の方程式を準線形一階偏微分方程式と言う。線形一階偏微分方程式は準線形一階偏微分方程式の特別な形、すなわち、 $P, Q$  が  $x, y$  のみの関数であって、 $R$  は  $u$  については1次以下の項のみを持つ場合である。したがって、線形一階偏微分方程式の一般の型は、次式のように書ける。

$$P(x,y)\frac{\partial u}{\partial x} + Q(x,y)\frac{\partial u}{\partial y} = R_0(x,y) + R_1(x,y)u \quad (\text{A3-2})$$

Eq.(A3-2)は、 $u$  のべき乗に1つの  $u$  の偏導関数を掛けた項すなわち  $u^2u_x, u^2u_y, u^2$  などのような非線形な項を含んでもよい。偏導関数に関して非線形な項  $u_x^2, u_xu_y$  などを含む式を非線形方程式と呼ぶ。このような非線形な項を含む偏微分方程式にラグランジュの方法を適用した場合、準線形な方程式に適用したときとは様子が異なってくる。だから、非

線形一階偏微分方程式と準線形一階偏微分方程式とは区別して考える。

#### A. 3.2 特性曲面

一般の準線形一階偏微分方程式 Eq.(A3-1)が与えられるとき、それから自然に解曲面

$$f(x,y,u) = 0 \quad (\text{A3-3})$$

が決まり、逆に解曲面が与えられると自然に準線形一階偏微分方程式が決まる。Eq.(A3-3)を見ると任意の2つの変数の値が与えられたとき、3番目の変数の値は決まってしまうから、この式は曲面の方程式と見ることができる。Eq.(A3-3)において、 $u$  を  $x, y$  の関数と見て解いたものを Eq.(A3-1)に代入したとき符号が成り立てば、曲面 Eq.(A3-3)は Eq.(A3-1)の解曲面という。今、 $u$  が Eq.(A3-1)の解であるとして、 $f$  の満たす微分方程式を作ってみる。

まず、Eq.(A3-3)の全微分をとると、次式が得られる。

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial u}du = 0 \quad (\text{A3-4})$$

さらに  $u$  を独立な変数  $x, y$  の関数と見ると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial u} \left[ \frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy \right] \\ &= \left[ \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} \right] dx + \left[ \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} \right] dy = 0 \end{aligned} \quad (\text{A3-5})$$

Eq.(A3-5)は合成関数の微分を使って、等式  $f[x,y,u(x,y)]=0$  を微分して直接得ることもできる。 $x, y$  は独立な変数だから、Eq.(A3-5)が成り立つためには  $dx, dy$  の係数はそれぞれ0とならなければならない。このことから次の2つの等式が得られる。

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad (\text{A3-6})$$

$u$  について解けるという仮定から、 $\partial f / \partial u \neq 0$  だから、Eq.(A3-6)の 2 式は  $u$  の偏導関数について解くことができ、次式が得られる。

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial u}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial f / \partial y}{\partial f / \partial u} \quad (\text{A3-7})$$

こうして得られた  $u_x, u_y$  を Eq.(A3-1)に代入して整理すると、次式で表される  $f$  についての偏微分方程式が得られる。

$$P(x,y,u)\frac{\partial f}{\partial x} + Q(x,y,u)\frac{\partial f}{\partial y} + R(x,y,u)\frac{\partial f}{\partial u} = 0 \quad (\text{A3-8})$$

これは、最初の微分方程式 Eq.(A3-1)を  $u$  の代わりに解曲面の式  $f$  を使って表した物にほかならない。 $f$  のグラジエントは

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \mathbf{k} \quad (\text{A3-9})$$

と表される。ここで、 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  は通常のそれぞれ  $x, y, z$  方向の単位ベクトルである。次のベクトル  $\mathbf{V}$

$$\mathbf{V}(x,y,u) \equiv P(x,y,u)\mathbf{i} + Q(x,y,u)\mathbf{j} + R(x,y,u)\mathbf{k} \quad (\text{A3-10})$$

を考える。 $P, Q, R$  は  $x, y, u$  の関数だから Eq.(A3-10)は空間の各点  $(x, y, u)$  にベクトル  $\mathbf{V}(x, y, u)$  を対応させている。このため  $\mathbf{V}$  をベクトル場と呼ぶ。Eq.(A3-9)と Eq.(A3-10)を合わせて考えると Eq.(A3-8)は、次のように  $\mathbf{V}$  と  $\nabla f$  の内積の形に表すことができる。

$$\mathbf{V} \cdot \nabla f = 0 \quad (\text{A3-11})$$

$\nabla f$  は曲面  $f = \text{定数}$  に直交するベクトルを与えるベクトル場で、Eq.(A3-11)から  $\mathbf{V}$  は各点で  $\nabla f$  に直交している。したがって、 $\mathbf{V}$  は各点で曲面  $f = \text{定数}$  の接ベクトルを与えていること、その特別な場合として  $f=0$  の接ベクトルを与えていることが分かる。このことは Eq.(A3-1)の解曲面は、 $\mathbf{V}$  の積分曲線すなわち、接線が  $\mathbf{V}$  に平行な曲線を用いて表すことができることを示している。このような積分曲線を Eq.(A3-1)の特性曲線とよぶ。

### A. 3. 3 特性曲線

幾何学的な解釈から特性曲面を構成して Eq.(A3-1)の一般の解を求める方法を導くことができる。 $\mathbf{r}$  は 3 次元空間  $(x, y, u)$  の位置ベクトルとする。デカルト座標  $x, y, u$  を用いてこの位置ベクトルを

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + u\mathbf{k} \quad (\text{A3-12})$$

と表す。ここで、 $x, y, u$  はパラメータ  $t$  の関数とする。このとき  $\mathbf{r}$  も  $t$  の関数となる。

$$\mathbf{r}(t) = x(t)\mathbf{i} + y(t)\mathbf{j} + u(t)\mathbf{k} \quad (\text{A3-13})$$

$t$  が連続的に変化するにつれて  $\mathbf{r}(t)$  は空間の曲線を描く。この曲線の接ベクトルは、Eq.(A3-13)を  $t$  について微分すると得られ次式で表される。

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{dx}{dt}\mathbf{i} + \frac{dy}{dt}\mathbf{j} + \frac{du}{dt}\mathbf{k} \quad (\text{A3-14})$$

パラメータ  $t$  が時間を表しているときには、この接ベクトルはこの曲線に沿う動きの  $\mathbf{r}(t)$  における速度を表す。ここで、 $\mathbf{r}(t)$  はベクトル場  $\mathbf{V}$  の積分曲線だと仮定しよう。このことは Eq.(A3-14)の接ベクトルが Eq.(A3-10)と等しいと仮定することと同等である。すなわち、

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{dx}{dt}\mathbf{i} + \frac{dy}{dt}\mathbf{j} + \frac{du}{dt}\mathbf{k} = P\mathbf{i} + Q\mathbf{j} + R\mathbf{k} \quad (\text{A3-15})$$

この等式は  $\mathbf{V}$  の積分曲線の定義と見ることもできる。Eq.(A3-15)のベクトルの独立な座標成分をそれぞれ等しいとおくと、特性曲線のデカルト座標成分は次の等式を満たすことが分かる。

$$\frac{dx}{dt} = P, \quad \frac{dy}{dt} = Q, \quad \frac{du}{dt} = R \quad (\text{A3-16})$$

これを用いて、Eq.(A3-8)を次のように書くことができる。

$$\frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial u} \frac{du}{dt} = 0 \quad (\text{A3-17})$$

この式の左辺を  $f$  の  $t$  に対する全微分と見ると、 $f$  に関する微分方程式

Eq.(A3-8)は簡単に

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (\text{A3-18})$$

と表せる。このことから特性曲線の特徴の 1 つ、特性曲線は準線形一階偏微分方程式にとって最も自然な座標系を与えるということが分かる。この自然なと言う意味は特性曲線を座標にとると準線形一階偏微分方程式は最も簡単な形に表すことができるという意味である。

残っているのは、特性曲線をどのようにして決定するかという問題だけである。Eq.(A3-16)から  $dt$  を消去すると、3つの等式は次のようにまとめることができる。

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q} = \frac{du}{R} \quad (\text{A3-19})$$

Eq.(A3-19)の解は特性曲線であり、次の3つのうち任意の2つの独立な常微分方程式を解けば決定できる。

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q}, \quad \frac{dx}{P} = \frac{du}{R}, \quad \frac{dy}{Q} = \frac{du}{R} \quad (\text{A3-20})$$

このように、ベクトル場  $\mathbf{V}$  の積分曲線を使って Eq.(A3-1)を書き直して、偏微分方程式を解くことを 2 つの独立な常微分方程式を解くことに帰着させることができる。

## 使用記号

$f$  = function

$i$  = unit vector

$j$  = unit vector

$k$  = unit vector

$P$  = function

$Q$  = function

$r$  = position vector

$R$  = function

$t$  = parameter

$u$  = function

$\mathbf{V}$  = vector

$x$  = independent variable

$y$  = independent variable

## 参考文献

- [1] D.ヴィーデンスキー 著・小林 英恒 訳; Mathematica偏微分方程式, アジソン-ウエスト・トッパン (1994)
- [2] 神部 勉; 理工学者が書いた数学の本 偏微分方程式, 講談社 (1987)

## 本論文に関する著者の発表論文

### 1) 論文誌掲載論文

- [1] 内藤清嗣, 外輪健一郎, 加納学, 長谷部伸治, 橋本伊織; “連続晶析プロセスにおける結晶粒径分布の安定化制御” 化学工学論文集, **24**, 318-323 (1998)
- [2] 外輪健一郎, 内藤清嗣, 加納学, 長谷部伸治, 橋本伊織; “晶析プロセスシミュレーションにおける特性曲線法と有限差分法の比較” 化学工学論文集, **24**, 665-669 (1998)
- [3] 内藤清嗣, 外輪健一郎, 加納学, 長谷部伸治, 橋本伊織; “DTB型連続晶析器の安定化制御—外部加熱器における微小結晶溶け残りの影響—” 化学工学論文集 投稿中

### 2) 国際会議発表論文

- [4] Sotowa, K-I., K. Naito, M. Kano, S. Hasebe and I. Hashimoto; “Application of Method of Characteristics to Crystallizer Simulation and Comparison with Finite Difference for Controller Performance Evaluation,” Preprint of 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems, p. 98-103, June 8-10, Corfu, Greece (1998)
- [5] Sotowa, K-I., K. Naito, M. Kano, S. Hasebe and I. Hashimoto; “Simulation Algorithms for Crystallization Processes under the Influence of Digital Controllers,” Proc. International Symposium on Industrial Crystallization, Sep 21-25, Tianjin, China (1998)

## 謝辞

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻のプロセスシステム工学研究室にお世話になってから、はや5年が過ぎました。その間、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 橋本伊織先生には、研究はもちろんのこと公私にわたって多くの御教授、御鞭撻をいただき、心から厚く御礼申し上げます。また、本研究を御理解いただき、本論文を作成する上で、多くの有益な御助言をいただいた同教授 荻野文丸先生、東谷公先生に心から感謝いたします。

物事の捉え方、特に論理的ものの考え方や文章の書き方について多くのことを勉強させていただいた同助教授 長谷部伸治先生には大変お世話になり、心から感謝しております。また、本研究を進めるにあたって、第一編の研究では日本学術振興会研究員 外輪健一郎先生、第二編の研究では助手 加納学先生に多くの適切な御指導、御助言をいただき、心から感謝しております。皆様のおかげで、本論文をまとめることができました。さらに、全体ゼミなどの活発な討論を通して、貴重な御意見をいただいた助手 野田賢先生をはじめ、多くの御協力、御支援をいただいた研究室の皆様、特に同じ晶析グループの一員である博士後期課程在籍中の濱村隆史氏に心から感謝いたします。

博士後期課程で一緒であった谷口智氏には、コンピュータや LAN の管理で大変お世話になり、心から感謝いたします。また、研究も含めてお互いに叱咤激励しあった同期である北島禎二氏に、心から感謝いたします。三菱化学株式会社 石川昭男氏、別役仁氏、竹田浩伸氏には、研究を進めていく上で非常に参考になった実機の晶析プロセスにおけるオペレーションの問題点について、多くのことをお教えいただき、心から感謝しております。

最後に、私のわがままである大学院で研究を続けることを許してくださり、多くの御支援をしてくださった両親と兄に心から感謝いたします。