

化学反応器に現れる非線形現象に関するトピックス

名古屋大学工学部 松原正一

(Masakazu Matsubara)

化学反応器はその構造に関しても、また関与する物質および触媒の態様に関しても、きわめて簡単なものから複雑なものまで多岐にわたっている。関与する物質は気体または液体の単一の相をなしている場合と気体・液体・固体の二つ以上の相が混在している場合とがあり、あとの場合には流動化状態・懸濁液状態（スラリー）・乳化状態（エマルジョン）なども含まれる。複雑な場合については、精度の良いモデルを作ること自体が困難であるため非線形現象の解析も簡単でないが、簡単な場合については精度の良いモデルを容易に作ることができて、これに力学系の理論の諸成果を適用すると反応器の設計および運転に関して有用な多くの情報を得ることができる。過去においては力学系の理論の進歩と化学反応器への応用との間には著しい時間遅れが見られたが、最近ではそれはかなり短縮されている。しかし後者が前者に影響を及

ばすには程遠い現状であると言ってよからう。

ここでは筆者が過去10数年の間に関心を持ち、あるいは若干の研究を行なったトピックスから二つを選んで紹介する。

1 卓火と消火

卓火 (ignition) と消火 (extinction) は発熱反応が起きている反応器においてしばしば見られる跳躍現象であり、燃焼炎において見られるものは古くからよく知られている。

1.1 CSTRの場合

十分攪拌されている連続運転の反応器を連続攪拌槽反応器 (continuous stirred tank reactor) といい、CSTRと略記する。反応の進行は温度に強く依存するため温度調節は反応器の運転においてきわめて重要であるが、CSTRではジャケット (外套) あるいはコイル状配管に熱媒または冷媒を流すことによって温度調節を行なうことが多い。いま1次発熱反応 $A \rightarrow B$ が起こるものとする、数学モデルは物質および熱の収支をとることによって次のようになる。

$$V \dot{c}_A = q (c_{A5} - c_A) - V r_A \quad (1a)$$

$$c_p \rho V \dot{T} = Q_f - Q_r \quad (1b)$$

ここで

$$r_A = k e^{-E/RT} C_A \quad (2)$$

$$Q_g = (-\Delta H) V k e^{-E/RT} C_A \quad (3a)$$

$$Q_r = c_p p q (T - T_f) + U a (T - T_j) \quad (3b)$$

C_A : Aの濃度, T : 絶対温度, V : 容積, q : 流量,
 U : 総括伝熱係数, a : 伝熱面積, Q_g : 単位時間当り
 発熱量, Q_r : 単位時間当り除熱量

平衡点では次の関係が成立つ。

$$C_A = \frac{C_{Af}}{1 + V k e^{-E/RT} / q} \quad (4a) \quad Q_g = Q_r \quad (4b)$$

$$Q_g = \frac{(-\Delta H) V k e^{-E/RT} C_{Af}}{1 + V k e^{-E/RT} / q} \quad (5a)$$

$$Q_r = (c_p p q + U a) T - (c_p p q T_f + U a T_j) \quad (5b)$$

Q_g , Q_r はともに T の関数であって, 図 1.1 に示すように
 両者は 1~3 個の交点を持つ。いま q を一定値に保ち, 冷媒
 流量を変化させることによって U を変化させるものとしよう。

このとき Q_g 曲線は動かないが, Q_r 直線は点 $(T_j, c_p p q \cdot (T_j - T_f))$ のまわりに回転する。図において IME 上の点
 (両端は除く) に対応する平衡点は鞍形点であり, OLI お
 よび EH Q_g 上の点に対応するものは安定または不安定な結
 節点または渦状点であり, リミットサイクルが分岐すること
 もある。いま OLI および EH Q_g 上の点に対応する平衡点

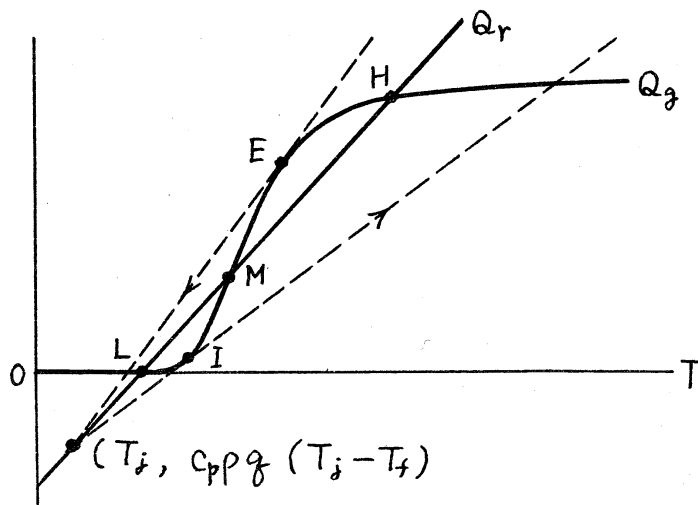


図 1. 1

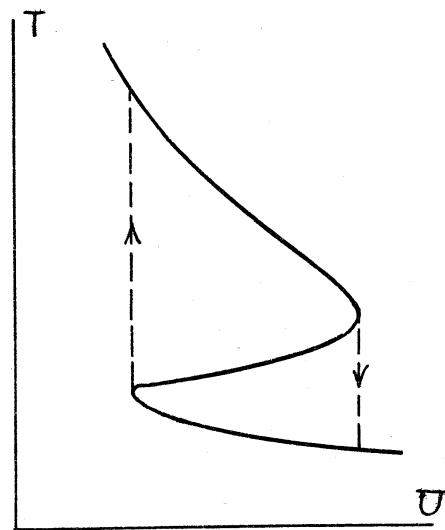


図 1. 2

は安定であるとする、点 I で着火、E で消火が起こり、T と U の関係は図 1.2 に示すようなヒステリシスを示すことになる。

次に U を一定に保って q を変化させてみよう。この場合には Q_r 直線は定常 ($T_f, U_a (T_f - T_f)$) のまわりに回転するが、 Q_g 曲線も同時に変化する。 q を減少させると Q_r 直線は時計方向に回転し、 Q_g 曲線は下方に向かって縮小する。

Q_r が十分大きいとき交点は L のみであるが、 Q_r の回転が Q_g の縮小に比べて速いと、 Q_r が点 E を追越して交点は L, M, H の 3 個になる。 Q_r がさらに I をも追越せば、T 対 q 曲線は図 1.3 (a) の型になるが、 Q_g の縮小が加速されて逆に Q_r が点 E に追抜かれれば (b) の型になる。この場合に現れる孤立したループは *isola* と呼ばれている。状態を本体曲

線上から *isola* 上に連続的に移すには, q だけでなく T をも適当に連続的に変化させればよい. Q_r が点 E を追越し, 追抜かれた後に再び E を追越し, 続いて I をも追越すと (c) の型になる. ほかにも (d), (e), (f) などの場合も現われることが明らかにされている.⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ なおこの現象に関する数理解析が特異点理論を用いてなされている.⁽⁴⁾

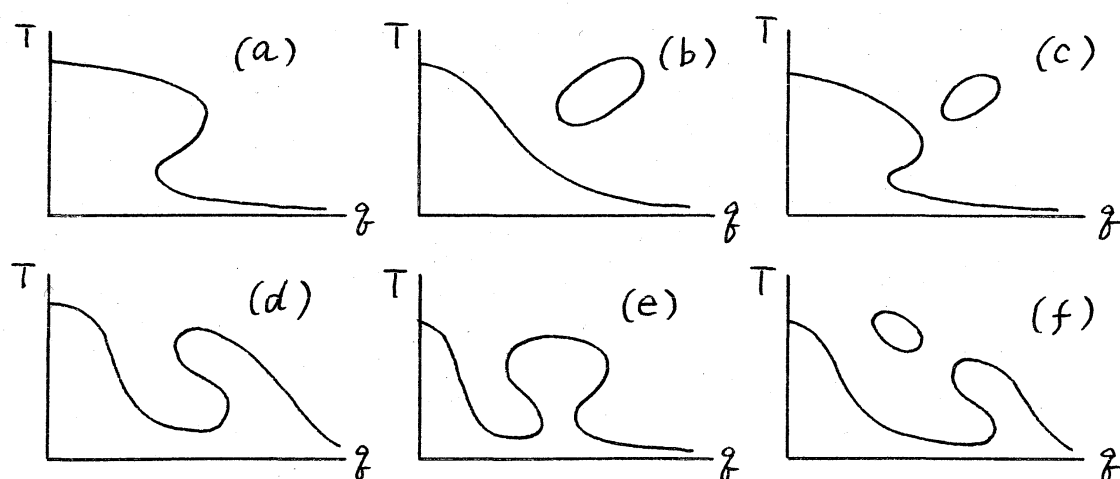


図 1.3

反応が非 1 次であっても単一の場合の様相は 1 次の場合と大差ないが, 複数の反応が起こる場合には可能な平衡点の個数が増加して現象はもっと複雑になる.

着火・消火現象は熱的安定性に関連するものであるが, 一定温度で運転される等温反応器においては濃度安定性に関連して同様の跳躍現象が起こることがある.⁽⁵⁾ 等温反応の CST R の数学モデルは式 (1a) であり, 平衡点では次の関係が成

立つ.

$$M_f = M_c \quad (6)$$

$$M_f = q(C_{Af} - C_A) \quad (7a) \quad M_c = V r_A(C_A) \quad (7b)$$

M_f , M_c は単位時間当りの成分 A の供給量, 消費量である.
触媒反応の場合には $r_A(C_A)$ がたとえば次のような形をとる.

$$r_A = \frac{k C_A}{(1 + K C_A)^2} \quad K: \text{触媒の吸着平衡定数} \quad (8)$$

このとき M_f と M_c の関係は図 1.4 に示すようになり, 1~3 個の交点を持つ. q を変化させるとき M_c 曲線は変化せず, M_f 直線は定実 $(C_{Af}, 0)$ のまわりに回転するから, 着火・消火現象と似た跳躍現象が起こる.

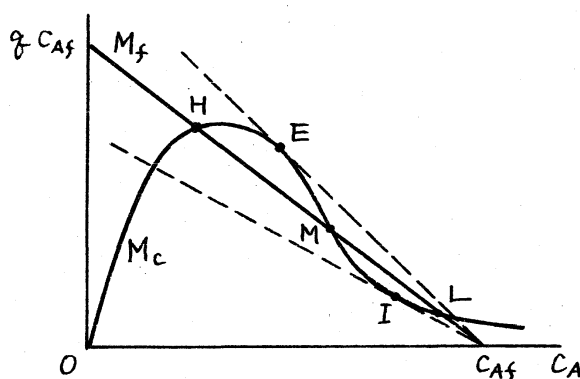


図 1.4

微生物反応器も普通等温条件で運転されるが, 増殖速度は基質濃度の関数であって, やはり同様の濃度安定性に関する跳躍現象が現われる.

1.2 反応の暴走と反応器設計

着火は運転条件や環境条件の変化によって起こるが, 反応が急に激しくなるために温度や圧力の急上昇を伴う. このよ

うな現象は反応の暴走 (runaway) と呼ばれ、反応器の重大事故の原因の一つに挙げられる。事故防止の観点からは暴走の可能性がないように反応器を設計することが望まれるが、そのためには運転効率を犠牲にせざるを得なくなり、省エネルギー・省資源の観点からは望ましくない設計になってしまう。したがって両者のバランスを考えたトレードオフが必要になるが、次のような段階が考えられる。

1) 開ループ制御状態において大域漸近安定な唯一の平衡点が存在するように設計する。

2) フィードバック制御によって希望の平衡点が大域漸近安定化されるように設計する。

3) 局所安定な平衡点の状態では運転するが、その安定領域がなるべく広くするように設計する。

1) の設計ではパラメータがどのように変化しても平衡点が唯一であることが望ましいが、一般にはパラメータ空間のある部分集合においてのみ唯一となるから、暴走の可能性が全くないことにはならない。2) のように設計すると制御系の故障によって開ループ状態になると、反応の暴走が起こる可能性がある。3) のような設計の場合には大きい外乱が加わるだけで反応の暴走に至る可能性がある。

CSTRに関しては平衡点が唯一であるための条件、フィ

ードバック制御による平衡点の安定化, Liapunov の直接法による局所安定な平衡点の安定領域の検討などについて数多くの研究がなされてきているが, ここでは平衡点の唯一性の条件についてごく簡単に触れるにとどめる.

式 (1), (2), (3) で記述されるシステムにおいて変動の可能性のあるパラメータは q , U , T_c , T_j , C_{Af} である. 反応が発熱反応である限り, 平衡点が唯一であるためにはこれらのパラメータ値がパラメータ空間のある部分集合の中になければならぬ. しかし吸熱反応の場合には $(-\Delta H) < 0$ であるために Q_g 曲線が単調減少となるから, 平衡点は常に唯一である. このことは反応次数が 1 以外の場合でも成立つ. ただし二つの吸熱反応が同時に起こる場合には平衡点の唯一性は保証されなくなることが明らかにされている.⁽⁶⁾

1.3 管形反応器の場合

1 次発熱反応 $A \rightarrow B$ が起こっている管形反応器の数学モデルは次のようになる.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_A}{\partial z} - k e^{-E/RT} C_A \quad (9a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{(-\Delta H)}{c_p \rho} k e^{-E/RT} C_A - \frac{U}{c_p \rho} \frac{2}{r} (T - T_w) \quad (9b)$$

$$v_{CAf} = v_{CA}(t, 0) - D \frac{\partial c_A(t, 0)}{\partial z}, \quad D \frac{\partial c_A(t, l)}{\partial z} = 0 \quad (10a)$$

$$v_{Tf} = v_T(t, 0) - \frac{k}{c_p \rho} \frac{\partial T(t, 0)}{\partial z}, \quad \frac{k}{c_p \rho} \frac{\partial T(t, l)}{\partial z} = 0 \quad (10b)$$

ただし流れに垂直な断面内での流速・濃度・温度は均一であるものと仮定した。また D は拡散係数, $k/(c_p \rho)$ は熱拡散係数であるが, 分子拡散によるもののほかに乱流拡散によるものを含んでいる。なお T_w は管壁温度, r は管の半径である。このシステムの挙動は物質および熱の拡散が大きくなるにつれて CSTR のそれに近づく。したがって無限次元状態空間内に複数の安定および不安定な平衡点が見られて, 着火や消火も起こる。

物質および熱の拡散が無視できる栓流 (ピストン流れ) の場合には入口境界条件は $c_{Af} = c_A(t, 0)$, $T_f = T(t, 0)$ となるため平衡点は唯一に存在するから今まで考えたような意味の着火・消火は起こらない。この場合には流れによって運ばれていく流体の微小部分は他の部分と物質交換を行なわないから回分反応器とみなすことができる。このような微小回分反応器の容積を ΔV , 伝熱面積を Δa とすると, その数学モデルは次のように書くことができる。

$$(\Delta V) \dot{c}_A = (\Delta V) k e^{-E/RT} c_A \quad c_A(0) = c_{Af} \quad (11a)$$

$$c_p \rho (\Delta V) \dot{T} = Q_f - Q_r \quad T(0) = T_f \quad (11b)$$

$$Q_g = (-\Delta H)(\Delta T) k e^{-E/RT} C_A \quad (12a)$$

$$Q_r = U(\Delta a)(T - T_w) \quad (12b)$$

$C_{A3} > C_{A1} > C_{A2} > \dots$ であるものとする, $Q_g(C_A, T)$ 曲線と $Q_r(T)$ 直線との関係は図 1.5 に示すようになる. C_A が C_{A1} および C_{A2} になったとき両者はそれぞれ点 I および E で接している. はじめ Q_g は点 P_0 の値をとり, $Q_g > Q_r$ であるから T が上昇し反応速度はしだいに増加する. $C_A = C_{A1}$ になったときの Q_g が点 I の値よりやや大きい P_1 の値に達しているとする, 以後 Q_g は急速に大きくなるため着火に似た状態となり T は急上昇する. それに伴って C_A は急速に小さくなるが, $C_A = C_{A2}$ になったときの Q_g が P_2 の値であるとする, 以後 Q_g は急速に小さくなるため消火に似た状態となり,

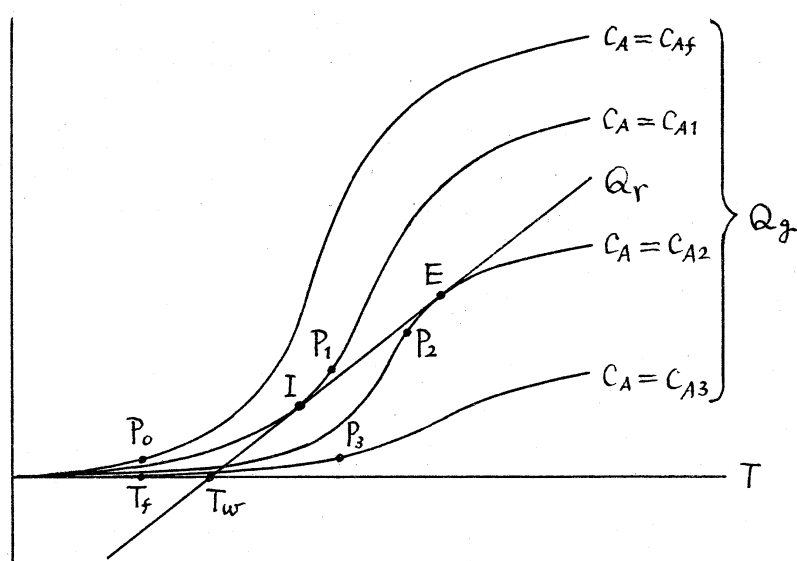


図 1.5

り, T は急降下して点 P_3 の状態になる. このように流れとともに運ばれていく微小回分反応器において着火と消火が相次

いで起こる結果として反応器内の温度分布は1個のパルスを持ったものとなる。しかしこのようなパルスはいつでも現われるというわけではなくて、たとえば図1.5において T_w が小さくなると Q_r 直線は左方に平行移動するから Q_g 曲線が Q_r 直線にはじめて接するときの温度が低く、着火は起ら

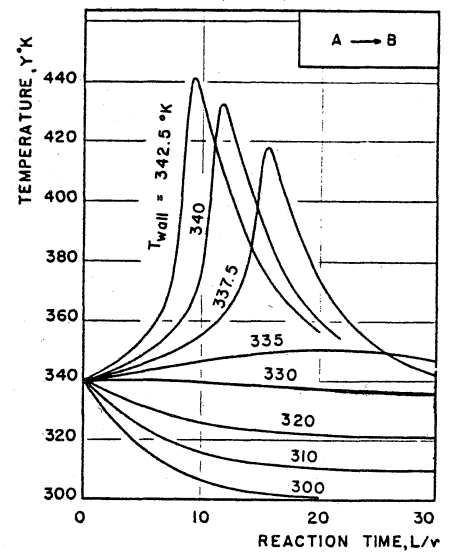


図1.6

ない。このような意味の着火はパラメータのごくわずかな変化によって急に発生することが早くから知られていてパラメータ敏感性 (parametric sensitivity) と呼ばれている。図1.6に一例を示す。⁽⁷⁾

触媒が充填されている管形反応器を固定層触媒反応器 (fixed-bed catalytic reactor) という。気相反応の場合には触媒の比熱は気体のそれの1000倍くらいであるため温度の変化は濃度の変化に比べて1000倍くらい遅くなる。そのため物質の拡散は熱の拡散と比べて無視することができ、かつ物質収支方程式は擬定常状態にあるとみなすことができる。このような場合に入力条件を変化させると着火によって生じている温度パルスは反応器内を上流または下流に向って伝播

する現象が知られている。このような温度パルスの伝播の場合にパルスの中、高さおよび両者の比は変化するが、形状は保存されると言われている。⁽⁸⁾⁽⁹⁾

2 CSTRの周期制御

CSTRはこれを一つの定常状態の近傍に保つように運転するのが普通であるが、これを一つの周期状態の近傍に保つような運転を用いると運転効率などが向上し、ひいては省資源・省エネルギーに寄与しうる場合があることが知られている。⁽¹⁰⁾ そのためには原料流量・製品流量・冷媒（または熱媒）流量などを周期的に変化させて強制振動を起せばよいが、最適周期制御はバンバン形になる場合が多い。制御変数を u とし、これに制約条件 $u_* \leq u \leq u^*$ が課されているものとする、バンバン周期制御は次のようになる。

$$u(t) = \begin{cases} u^* & k\tau \leq t \leq (k+\nu)\tau \\ u_* & (k+\nu)\tau \leq t \leq (k+1)\tau \end{cases} \quad (13)$$

$$k=0, 1, 2, \dots; \quad 0 \leq \nu \leq 1$$

CSTRの動的挙動を記述する微分方程式である状態方程式とシステムとしての性能を表わす目的関数がともに制御変数に関して線形であることが多いが、そのような場合の最適制御は制約領域の境界値のみをとるバンバン形になることが多い

いのである。

CSTRにバンバン周期制御を加えると一般に複数個の安定または不安定な周期状態が現れるが、その周期は一般に $m\tau$ ($m=1, 2, \dots$) となる。しかしほかに概周期状態やカオス状態が現れる場合もある。これらの現象は力学系の理論から当然のことではあるが、周期制御に関連して注目されるようになったのは近年のことであって、⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾ それ以前には大域漸近安定な唯一の τ -周期状態のみが現れる場合だけが研究された。筆者らは近年開ループバンバン周期制御のままでは不安定な周期状態が最適になる場合がありうること、⁽¹²⁾ およびそれがリレーフィードバックを用いて大域漸近安定化できること ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ を明らかにした。

開ループ最適バンバン周期制御を決定するためには制御パラメータ τ , ν の空間において探索を行なう必要があるが、パラメータ空間において解の分岐が起こると探索が困難になる。したがって最適化計算に先だって分岐集合の構造を明らかにしておく必要がある。このような観点から筆者らは最近 τ - ν パラメータ空間における分岐集合を求めるためのシミュレーション計算を試みた。⁽¹⁶⁾ 以下にその結果の概要を紹介する。

2.1 パラメータ空間の境界における分岐

一般の周期制御は複数個の制御変数を周期変化させるものとなるが、ここでは単一の制御変数のみを周期変化させるものとし、そのような変数として $u = \bar{U}a / (c_p \rho g)$ を選んだ。ただし g は一定値に保ち、冷媒（または熱媒）流量の周期変化によって $\bar{U}$ を周期変化させるものとした。パラメータ空間は図 2.1 に示すような半無限帯状領域 $\{(\tau, \nu) \mid 0 \leq \tau < \infty, 0 \leq \nu \leq 1\}$ となる。このパラメータ空間の境界上での制御と解は次のようになる。

1) $\nu = 0$: $u(t)$ は定常制御 u_* となり、一般に複数個の平衡点とリミットサイクルが現れるが、 τ には無関係であるから分岐は生じない。

2) $\nu = 1$: $u(t)$ は定常制御 u^* となり、解にフリエは 1) と同様になる。

3) $\tau \rightarrow \infty$: $u(t)$ は u_* と u^* に無限にゆっくりと切換ええられるため、両者に対応する平衡点あるいはリミットサイ

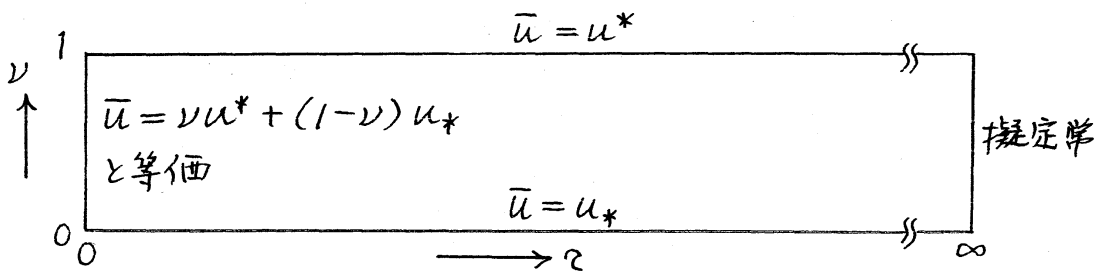


図 2.1

クルに交互に切換わる擬定常状態になる。

4) $\tau = 0$: $u(t)$ は u_* と u^* に無限に速く切換えられるため緩和制御 (relaxed control) と呼ばれる超関数になる。ところが CSTR の状態方程式は u に関して線形であるためにこの緩和制御は定常制御 $\nu u^* + (1-\nu)u_*$ と等価になることが知られている。したがって一般には複数の平衡点とリミットサイクルが現れ、 ν の変化に伴って分岐が起こる。

定常制御 $u(t) = \bar{u}$ を受ける CSTR における平衡点およびリミットサイクルの分岐については従来かなりよく研究されているから、パラメータ空間の境界における解は比較的容易に調べることができる。そして境界 $\tau = 0$ 上における解の分岐の様相を調べると内部における分岐をある程度推測することが可能と存するであろう。したがって境界における分岐を調べることから始めるのが得策と存するのである。

2.2 例 1

はじめに式 (1), (2), (3) で記述されるシステムすなわち単一の 1 次発熱反応の場合について固定パラメータを適当に選んでシミュレーションを行なってみた。状態空間は 2 次元 (状態変数は C_A , T の 2 個) であるから、よく知られているように双曲形周期点は次の 4 種類に限られる。

S形 (${}_0$ PD形) : 完全安定

U形 (${}_2$ PD形) : 完全不安定

D形 (${}_1$ ND形) : 直接不安定

I形 (${}_1$ NI形) : 逆不安定

また式 (1), (2), (3) は対称性を持っていないから, これらの双曲形周期点の間で起こる分岐の基本的な型は次のようになる.⁽¹⁷⁾

T形 : (T_{11}) $\phi \rightleftharpoons S + D$, (T_{12}) $\phi \rightleftharpoons U + D$

I形 : (I_{11}) $S \rightleftharpoons I + 2S^2$, (I_{12}) $U \rightleftharpoons I + 2U^2$

(I_{21}) $I \rightleftharpoons S + 2D^2$, (I_{22}) $I \rightleftharpoons U + 2D^2$

H形 : (H_{11}) $S \rightleftharpoons U + ICC$, (H_{12}) $U \rightleftharpoons S + ICC$

ここで ϕ は解の消滅, ICC は不変閉曲線を表わし, S^2 , U^2 , D^2 は分岐によって解の周期が2倍になることを意味している. またT形は接線分岐, I形は熊手形分岐, H形はHopf分岐である.

$u_* = 0$, $u^* = 5$ に選んで定常制御 $\bar{u} \in [0, 5]$ に対する平衡点とリミットサイクルを調べたところ図 2.2 に示すようになった. 図において x_2 は平衡点またはリミットサイクルの無次元温度であり, 後者については最大値を示してある. また $\bar{u} = \nu u^* + (1-\nu)u_*$ の関係を満す ν の値をも示してある. 図中の点 α , β , γ ではそれぞれ T_{11} , T_{12} , H_{11} 形分岐が起

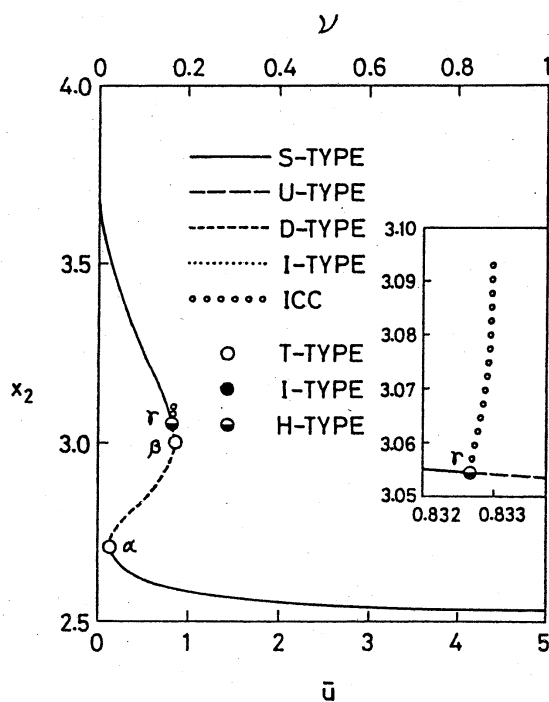


図 2.2

こっているから、これらの点に対応するパラメータ空間の境界 $\tau = 0$ 上の点から、これらの分岐の分岐集合の曲線がその内部に向って延びているはずである。

図 2.3 に示すように境界 $\tau = 0$ から出発した T_{11} 形と T_{12} 形分岐の曲線は $\tau \approx 6$ 付近で出会い、そこで消滅している。また H_{11} 形分岐の曲線は $\tau \approx 5$ 付近

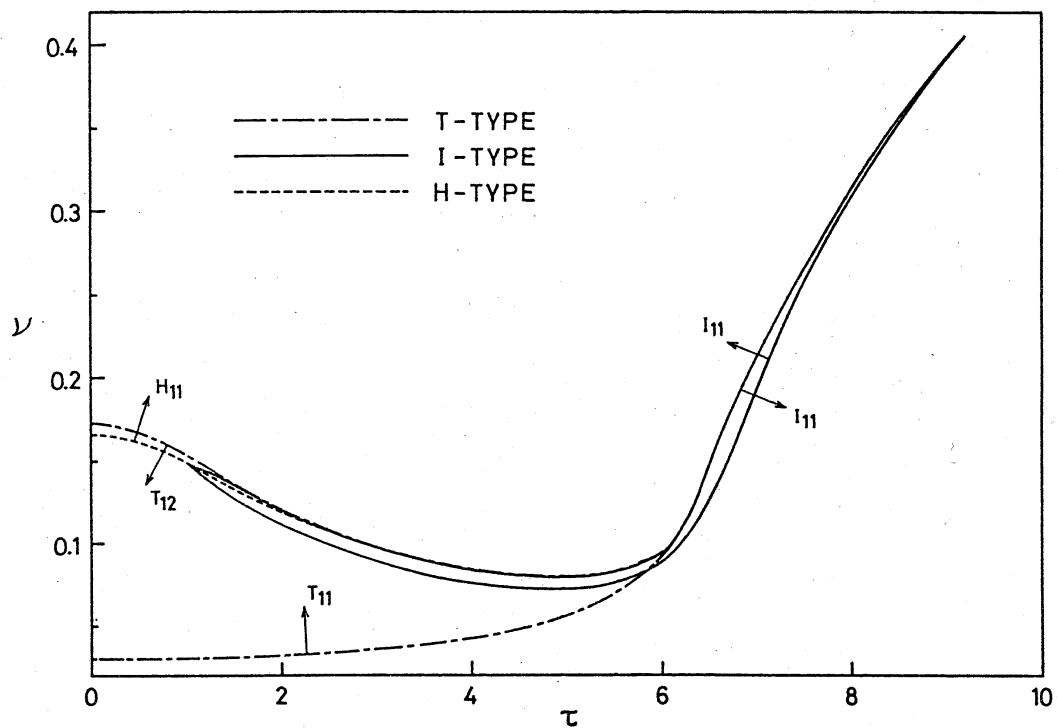


図 2.3

で T_{12} 形分岐のそれと出会い，そこで消滅している．図中にはさらに I 形分岐のカモメ状閉曲線が見られるが，その内部と近傍にはきわめて複雑な分岐が生じており，図 2.4 と 2.5 にそのスケッチが示してある．カモメ状閉曲線の内部の 2ヶ所に周期倍領域 (period doubling region) が存在し，その内側にカオス領域が存在している．この二つの周期倍領域と

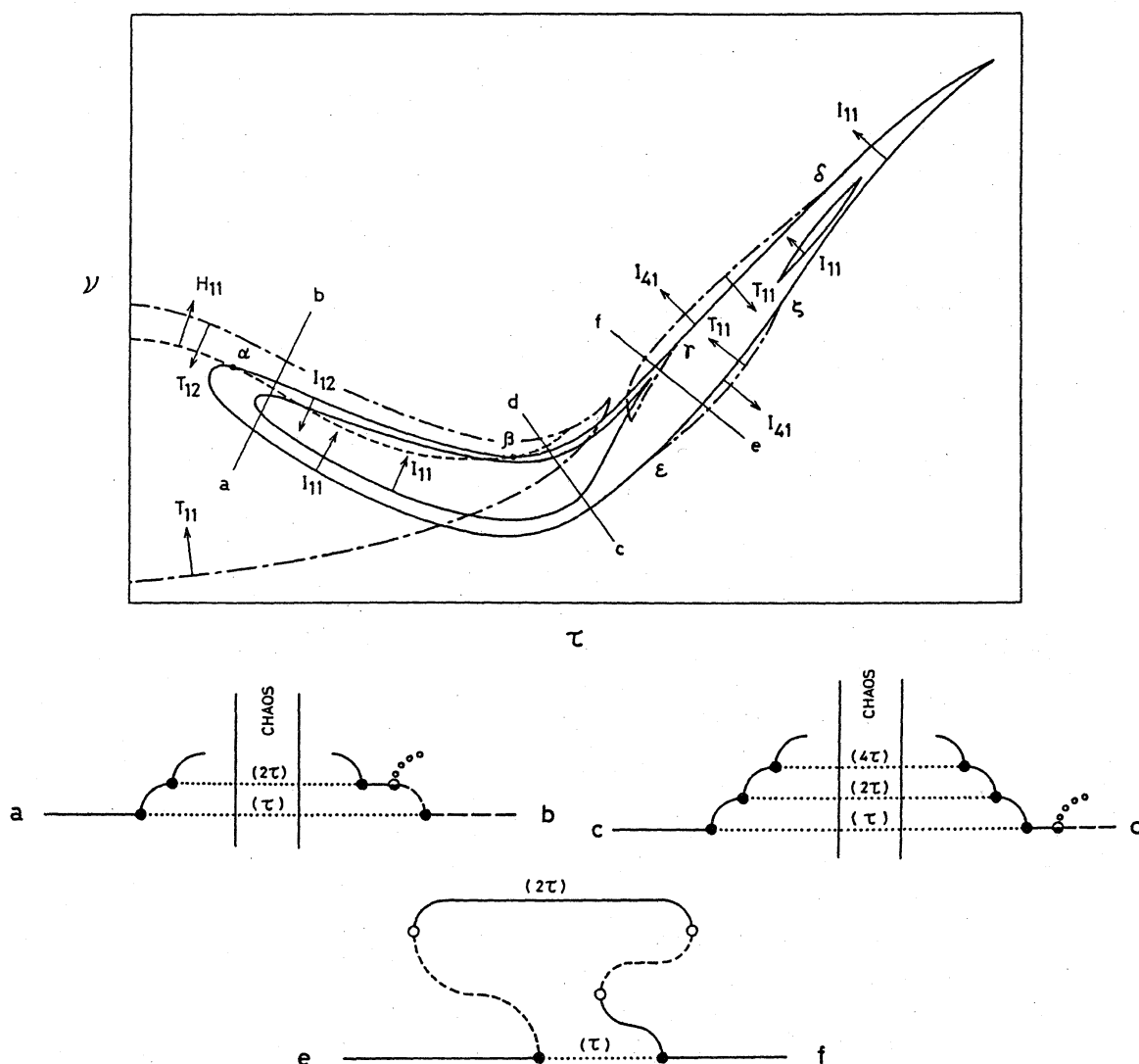


図 2.4

とほぼ重なって $3 \cdot 2^k$ -周期解 ($k=0, 1, 2, \dots$) の系列が存在しているが, 図 2.5 はその小さい方の領域に存在するもののスケッチである. これらの周期倍領域では 5-周期解も観測されたので, $5 \cdot 2^k$ -周期解, $7 \cdot 2^k$ -周期解, ... などの系列が存在することも確かであると考えられるが, シミュレーションによって調べ尽くすことを不可能である.

境界 $\tau=0$ 上のリミットサイクル出現区間の延長上に複雑な分岐構造が現れる点に注目すべきであろう

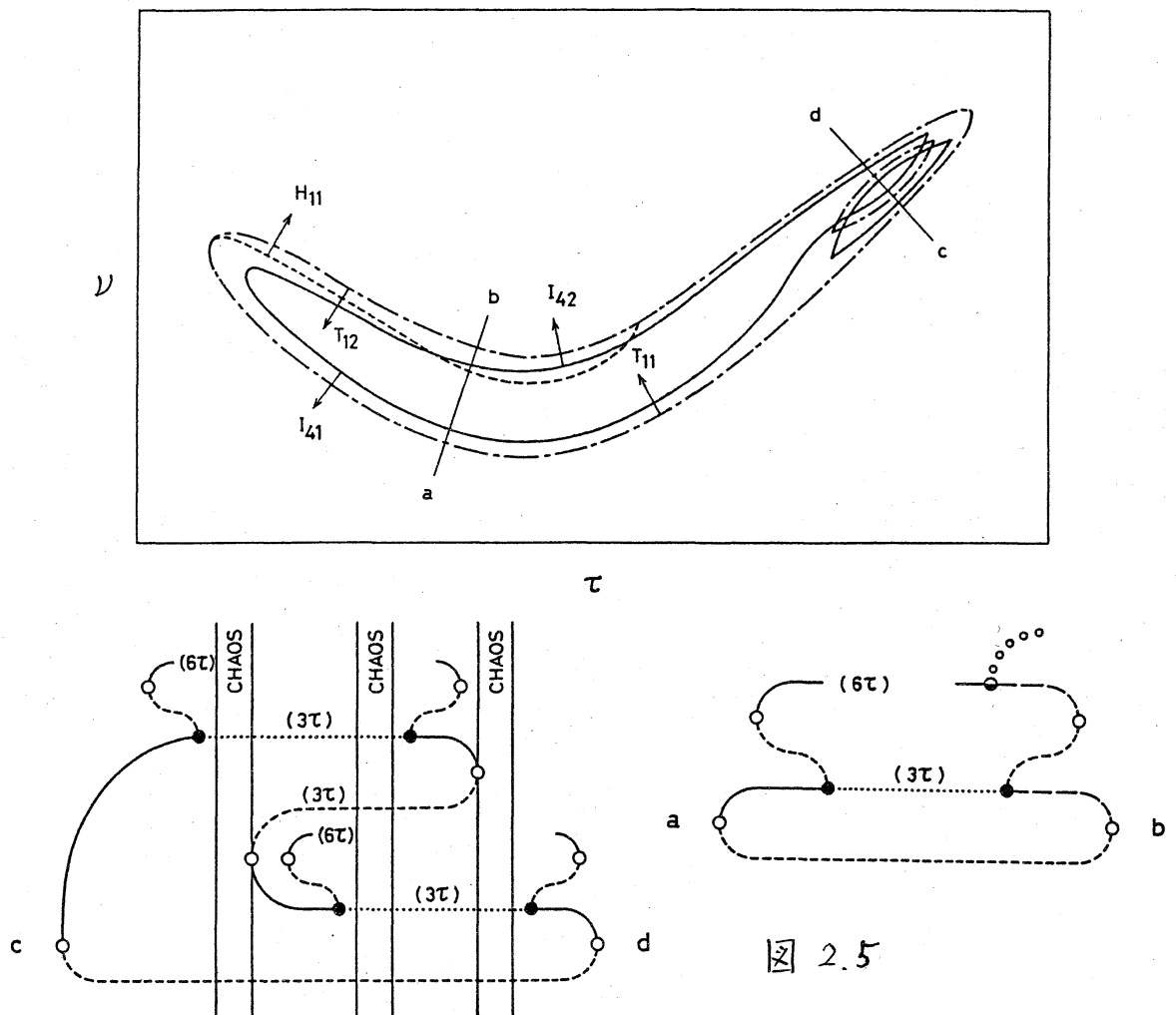


図 2.5

2.3 例2

並発反応 $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ が起こっていて, B が希望製品, C が廃棄物の場合について分岐構造を調べた後, A から B への転化率 J を最大にする最適バンバン周期制御を求めてみた. 状態変数としては C_A , T の二つを考えればよいので状態空間はやはり2次元である.

図 2.6 に定常制御に対する平衡点とリミットサイクルを示してあるが, 点 α , β で H_{11} 分岐が生じている. 図 2.7 に分岐構造を示してあるが, 境界 $\tau = 0$ 上のリミットサイクル出現区間から概周期解領域が内部に延びており, その先には I 形分岐の閉曲線が現れている. しかし周期倍

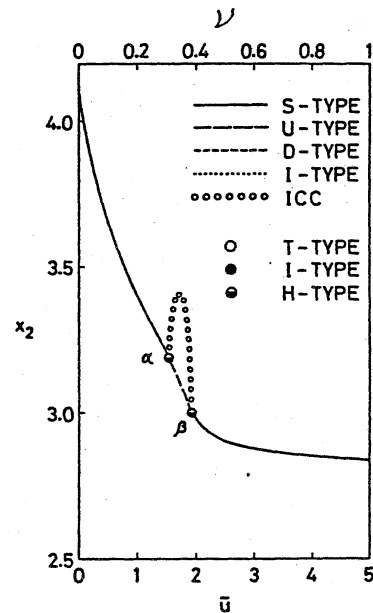
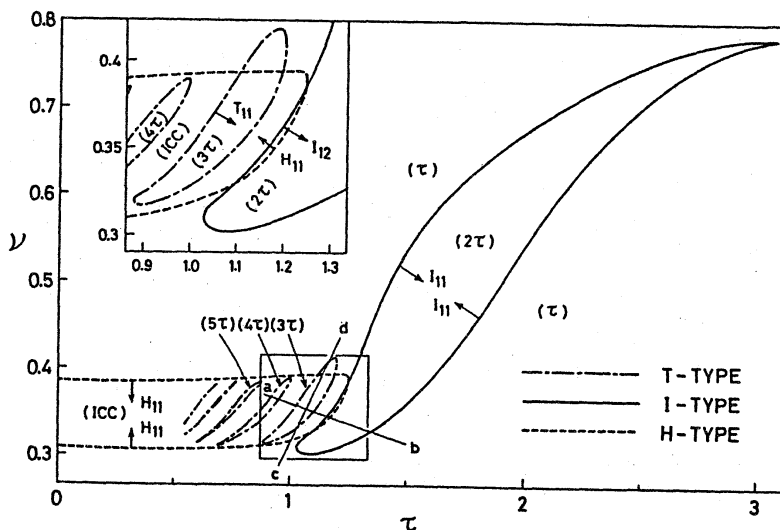
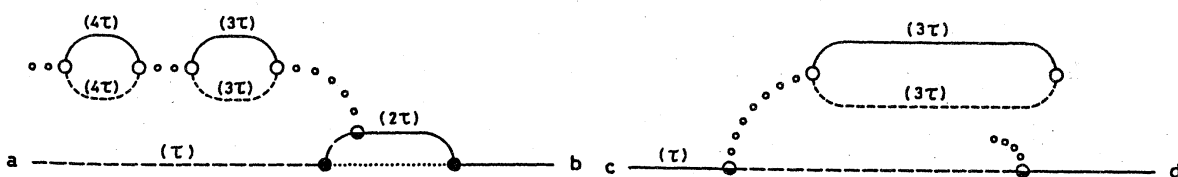


図 2.6



期解領域が内部に延びており, その先には I 形分岐の閉曲線が現れている. しかし周期倍

図 2.7



領域は発見できなかった。なお概周期解領域の内部には分岐調波共振によるものとみられる多くの周期解領域が T_n 分岐によって生じている。図

2.8 に $\nu = 0.35$ に固定したときの J と τ との関係を示してある。最適バンバン周期解は U 形の τ -周期解であって $\tau = 0.825$, $\nu = 0.335$, $J = 0.1952$ となったが、最適定常状態

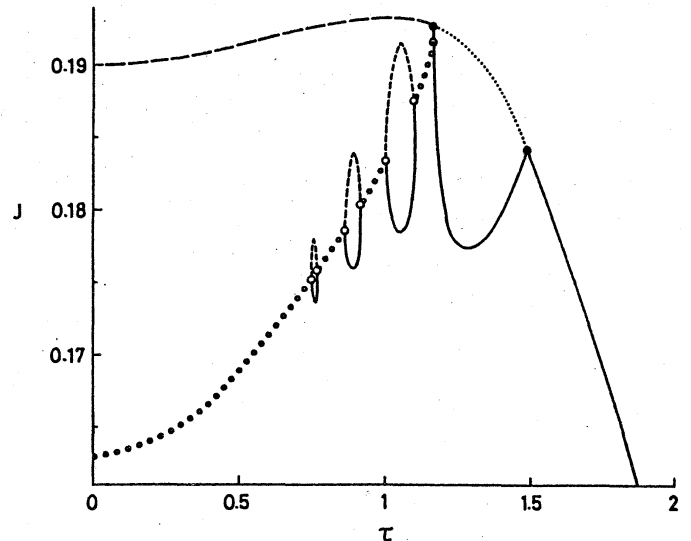


図 2.8

に対しては $\bar{\omega} = 1.699$, $J = 0.1917$ であって、わずかながら改善がみられる。この改善率は二つ以上の制御変数を周期変化させるとかなり大きくなることが期待できる。最適バンバン周期解は U 形であるから開ループ制御のままでは不安定であるが、リレーフィードバックを用いると容易に安定化できることが確かめられた。なお開ループ制御のままでは安定な解のうちで J を最大にするものは概周期解であり、これに対しては $\tau = 1.055$, $\nu = 0.327$, $J = 0.1936$ となった。

2.4 例 3

逐次反応 $A \rightarrow B \rightarrow C$ が起こる場合について調べてみた。状

状態変数としては C_A , C_B , T を考える必要があり, 状態空間は 3 次元になる. 選んだ固定パラメータ値に対して, 境界 $\tau=0$ 上にリミットサイクル区間が存在し, しかもリミットサイクルの周期倍現象とそれに伴うカオスの出現が見られた. したがってこれらの内部への延長として 2nd 周期 ICC (概周期解) およびカオスが発生することは当然であるが, 図 2.9 に $\tau=0.05$ の場合の 1, 2, 4 周期 ICC とカオスのストレンジアトラクタを示す.

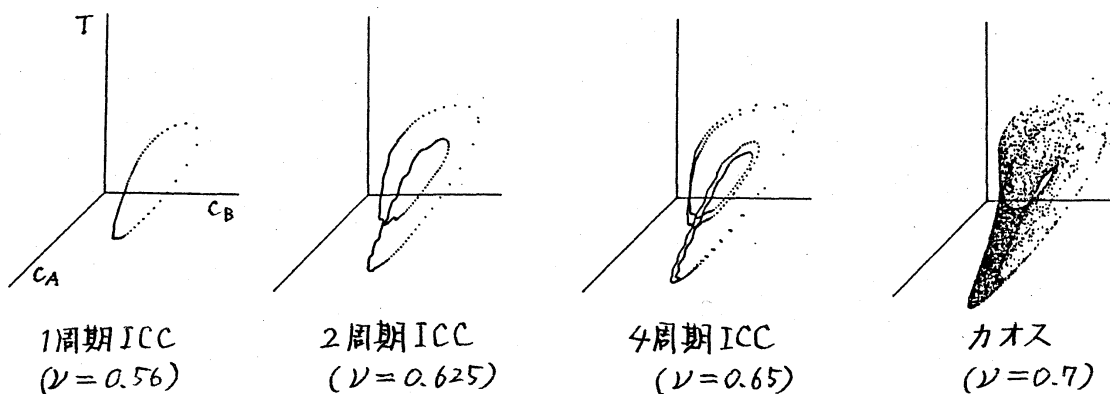


図 2.9

参考文献

- (1) A. Uppal and W. H. Ray : Chem. Engng Sci., 31, 205 (1976)
- (2) V. Balakotaiah and D. Luss : Chem. Engng Commun., 13, 111 (1981)
- (3) V. Balakotaiah and D. Luss : ibid., 19, 185 (1982)
- (4) M. Golubitsky and B. L. Keyfitz : SIAM J. Math. Anal., 11, 316 (1980)
- (5) T. Matsuura and M. Kato : Chem. Engng Sci., 22, 171 (1967)

- (6) D. Luss : Modelling of Chemical Reaction Systems (ed. K. H. Ebert, P. Deuflhard and W. Jäger), Springer, 305 (1981)
- (7) O. Bilous and N. R. Amundson : AIChE J., 2, 117 (1956)
- (8) G. Padberg and E. Wicke : Chem. Engng Sci., 22, 1035 (1967)
- (9) E. D. Gilles and U. Epple : Modelling of Chemical Reaction Systems (ed. K. H. Ebert, P. Deuflhard and W. Jäger), Springer, 312 (1981)
- (10) 松原, 西村, 渡辺, 小野木 : 計測と制御, 20, 576 (1981)
- (11) D. Sinčić and J. E. Bailey : Chem. Engng Sci., 32, 281 (1977)
- (12) M. Matsubara and K. Onogi : IEEE Trans. Automat. Contr., AC-23, 1111 (1978)
- (13) M. Matsubara and K. Onogi : ibid., AC-23, 1005 (1978)
- (14) K. Onogi and M. Matsubara : ibid., AC-24, 730 (1979)
- (15) K. Onogi and M. Matsubara : Chem. Engng Sci., 34, 1009 (1980)
- (16) 松原, 渡辺, 長谷川 : 信学技報, NLP 82-41, 27 (1983)
- (17) 川上, 小林 : 信学論 (A), J63-A, 753 (1980)