

## 化学工業における数値計算

三井東圧化学 宮原 晃中

## 1. はじめに

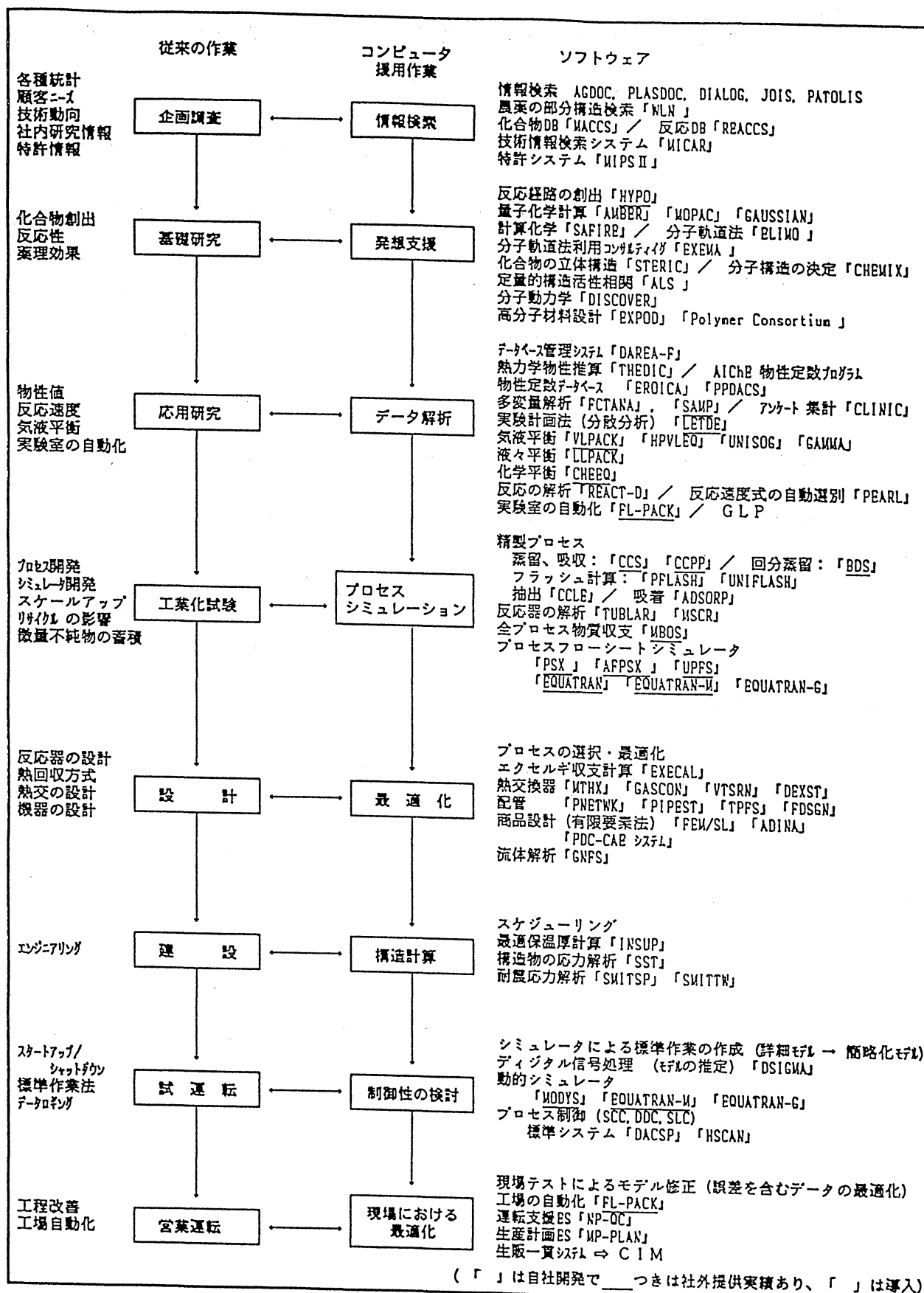
化学工業で出会う数値計算は非線形性が強く、それらの概要については既に述べた<sup>1), 2)</sup>ので参考にされたい(表1)。ここでは非線形連立方程式の解法をめぐるいくつかの問題を提起したい。ここでは問題を簡単にするために物質収支についてのみ問題視しているが、実際には熱収支の式も入り一層複雑なものとなる。

一般に装置を設計する問題(設計問題、シミュレーションではモデリング)と装置を使って操作する問題(操作問題)に大別される。更に操作問題の一部かもしれないが安定に制御する問題(制御問題)もある。しかし、非定常な現象を扱う常微分方程式の問題になるので、ここではこれ以上言及しない。式で記すと

$$f(x, D) = 0 \quad (1.1)$$

となる。ここに $x$ は流量等状態変数であり、 $D$ は装置のパラメータ、又は物性パラメータ等である。温度、圧力などは $x$ に入れられることが多いが、 $D$ に入れて考えた方がよい場合もあるので時と場合による。上記の設計問題は $x$ を与えて $D$ を求めるものであり、実験データから物性値パラメータ、塔

表1 研究開発とシステム工学



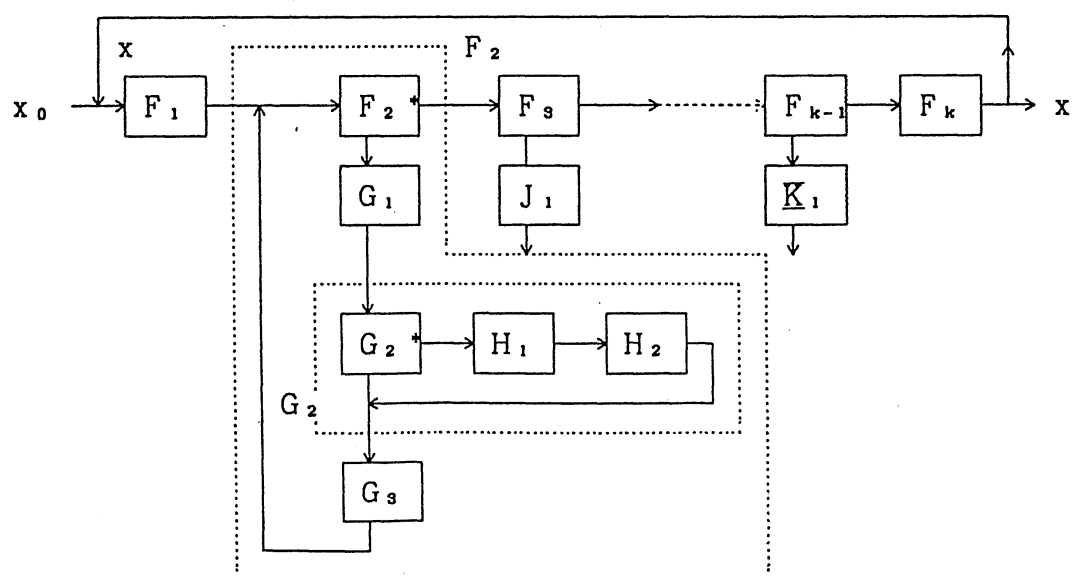
の段数などを求めることに相当する。一方、 $D$ を与えて $x$ を解くのが操作問題である。

さてここで問題の規模にも触れなければならない。一般に化学工場では多くの装置を順次操作して目的の製品を得る。その様子は(1.2)のように表現できる。

$$x = F_k (F_{k-1} \cdots F_2 (F_1 (x + x_0)) \cdots) \quad (1.2)$$

ここに $x_0$ は与えられたベクトル、 $x$ は未知ベクトルで要素数は2～20、一般に10位と考えておいてよい。 $k$ は装置の数であり(図1)、 $k=10\sim 20$ 位と考えられる。 $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_{k-1} \cdots$ などはそれ自身がそれぞれ非線形連立方程式である。また何重にも入れ子関係になっている。それらの2、3の例を以下で述べる。

図1 プロセスフローの図



それぞれが非線形方程式であるから解を得た段階で誤差を伴っているので厳密には (1.2) 式は

$$x = F_k (F_{k-1} \cdots F_2 (F_1 (x + x_0, \varepsilon_1), \varepsilon_2) \cdots), \\ \varepsilon_{k-1}, \varepsilon_k) \cdots \quad (1.3)$$

のように書かなければならない。 $\varepsilon$  もベクトルであることは入れ子関係から容易に想像できよう。

図1のような問題を解くことを Flowsheeting と言っており、Evans<sup>3)</sup> の解説がある。また、非線形連立方程式の解法につき Sargent<sup>4)</sup> がレビューしている。

ついでに述べると (1.2) のような式を微分することは余程の僥倖に恵まれない限り不可能である。その上、多くの式ではある種の制限条件の下での微分を要求される。例えば (後述の)  $m$  成分 NTRL 式は

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_i} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{i=1}^m G_{ij} x_i} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{i=1}^m G_{ij} x_i} \right) \quad (1.4)$$

を  $x_1 + x_2 + \cdots + x_m = 1$  の条件下で  $x_i$  に関し微分することになる。

## 2. 1 変数方程式の解法

(1.3) 式で述べたように関係する変数が多いこととそれらが誤差を含んでいるので数値微分もやりにくい。幸いなこと

にある変数は上、下限 (b, a) の間に必ず解があり、関数は連続である (単調とは限らない) ことが判っている場合が多い。

〔例 1〕フラッシュ計算

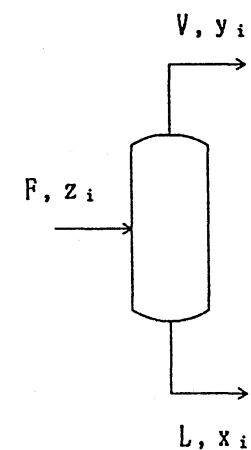
平衡の式  $y_i = K_i x_i \cdots \cdots$  (ex. 1.1)

物質収支  $F z_i = V y_i + L x_i$   
(ex. 1.2)

の式  $F = V + L$

$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n z_i = 1$  (ex. 1.3)

簡単のため  $K_i$  は与えられている



$i = \text{成分番号}$

ものとする。

( $i=1, \cdots n$ )

これらより

$$L = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{1 + K_i \left( \frac{1-L}{L} \right)} \equiv f(L) \quad (\text{ex. 1.4})$$

とする。  $n = 3$ 、

$n = 7$  の場合

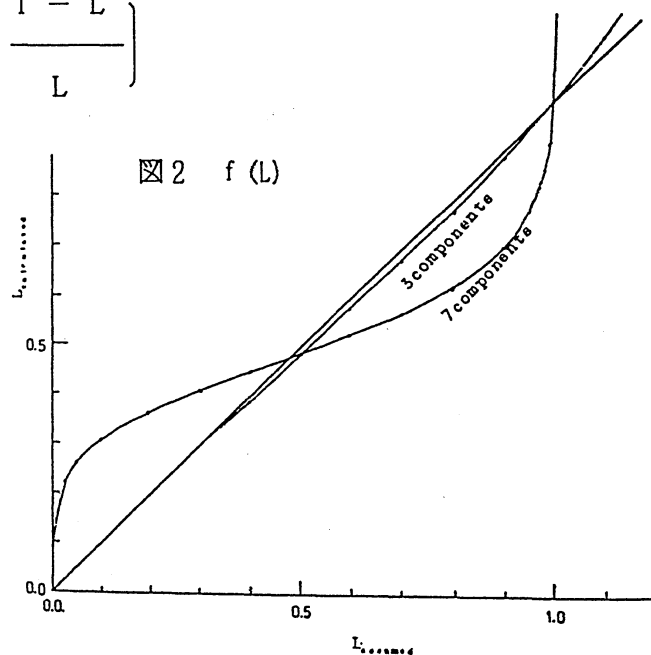
( $F = 1$ ) を図

2 に示す ( $L$  を

与えて  $f(L)$  を

計算)。ここで

解は  $0 \leq L \leq 1$



にあることが事前に判っているのであるが、このように 3 根が現れてしまう。この問題の解は 3 成分系で  $L = 0.25489$ 、7 成分系で  $L = 0.47577$  であるが、問題によっては  $L = 0$  または  $L = 1$ （いずれの場合も  $0 < L < 1$  の解は出ない）が解であることもある。〔例終〕

〔例 1〕では  $L$  の 1 変数問題であり、この場合は滑らかな関数であるが、一般には関数の形はよく判っていないことが多い。1 変数方程式の解法は上記の条件（上下限既知、連続、入れ子）が成立するとき、regula falsi がしばしば用いられるが、悪条件に出会うことが多く、反復回数が多くなる。そこで修正 Hamming 法<sup>6)</sup>を考案した。しかし、現在は 2 次式近似も用いる方法<sup>7)</sup>を使用している（このプログラムは大きなメモリーを要し、現在のところ一長一短あり）。

なお、本質的には多変数の反復のはずであるが、これを 1 変数の問題に変換している方法もある（Holland の  $\theta$  法）<sup>8)</sup>。ここで 1 変数反復の場合のプログラミングとして、ループ型プログラムを提案している<sup>9)</sup>。これは（ $Y =$  目的の計算式）の他にループ内での必要な情報（初期値）などを与えると収束解を探すものである。

### 3. 多変数方程式の解法

多変数非線形方程式の解法には

表2 ループ型プログラム

## ループ型プログラムの使用法

```

DIMENSION DMY(10)
-----

-----

KONT = 0
X.   = Xの初期値
STP  = 最初うごかうXの中
CHE  = 収束のチェック
YC   = Yの目的値
ITRMX= 反復の最大数
DO 400. I=1, ITRMX
Y = 目的の計算式
CALL サブルーチン
IF (NT.GE.2) GO TO 500 (収束のチェック)
400 CONTINUE
      未収束
      500 CONTINUE

```

ループ内に必要な情報

CALL サブルーチン (最適化の場合)

ループ

(収束手法, 等高線, RKG の場合)

正常に収束か (NT=2), 異常 (NT≠2) が発生した。

## (a) 多重ループ型

## (b) 同時ループ型

が考えられ前者については regula falsiなどを多重に用いる。

その時ループ型プログラムではプログラミングが極めて容易である特徴がある。一般に同時ループ型が用いられる。

$$x = F(x) \quad (3.1)$$

を解くものとしよう。  $x_k$  のまわりで

$$y_k = F(x_k)$$

$$x_{k+1} = x_k + G(y_k - x_k) \equiv H(x_k) \quad (3.2)$$

と表現できる。  $G$  の選び方には

I 直接代入法（同時代入法、線形では Gauss-Jordan 法）

D Wegstein 法

（ $d_{ii}$  は  $x_i$  に対する 1 変数 Wegstein 法から決定）

$$\left[ I - \frac{F(x_k)}{x} \right]^{-1} \quad \text{Newton-Raphson 法}$$

$G$  は加速マトリックス（Forcing Matrix）と呼ばれるが、このままでは発散することが多い。そこで抑制係数（dumping factor）を導入して

$$x_{k+1} = x_k + \alpha G(y_k - x_k) \quad (3.3)$$

とすることが多い（ $0 < \alpha < 1$ ）。

さて (3.1) は

$$x_{k+1} = A x_k + b \quad (3.4)$$

と近似できる。ここに

$$A = \frac{\partial F(x)}{\partial x} \bigg|_{x=x_k}, \quad b = F(x_k) - A x_k \quad (3.5)$$

さて、(3.1) の解を  $x_s$  とすると

$$x_{k+1} - x_s = A(x_k - x_s) \quad (3.6)$$

$$x_s = (I - A)^{-1} b \quad (3.7)$$

が成立する。初期ベクトル  $x_0$  は  $A$  の固有ベクトル  $z_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) を用いて

$$x_k - x_s = A^k(x_0 - x_s) = \sum_{j=1}^n c_j \cdot z_j \cdot \lambda_j^k \quad (3.8)$$

と表せる。 $c_j$  は  $x_0$  により決定する。

$A$  の固有値を  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  とし、 $|\lambda_1| > |\lambda_2| > \dots > |\lambda_n|$  とすると  $k$  が充分大きいと (3.8) の  $j = 2$ ,  
 $\dots$  は無視できて

$$x_k - x_s = c_1 z_1 \lambda_1^k \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta x &\equiv x_{k+1} - x_k \\ &= (x_{k+1} - x_s) - (x_k - x_s) \\ &= c_1 z_1 (\lambda_1 - 1) \lambda_1^k \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\therefore \frac{|\Delta x_k|}{|\Delta x_{k-1}|} = |\lambda_1| \quad (3.11)$$

$\lambda_1$  が実数の場合、その符号は  $\Delta x_k$  と  $\Delta x_{k-1}$  が同符号か異符号かで決める。

$$\begin{aligned} \frac{x_{k-1} - x_s}{\Delta x_k} &= \frac{1}{\lambda_1 - 1} \\ \therefore x_{k-1} &= x_k - \Delta x_k / (1 - \lambda_1) \\ & \quad (x_s \approx x_{k+1}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

実際には  $A$  は  $x$  の関数であり、 $k$  が大きくても (3.9) は完全には成立しない。そこで相次ぐ  $\lambda_1$  の比が 1 に充分近くなると

$$\left| \frac{\lambda_1^{(k)}}{\lambda_1^{(k-1)}} - 1 \right| < \varepsilon \quad (3.13)$$

が成立し、(3.12)式で  $x_k$  を修正し、(3.13)式が成立しなければ (加速しない普通の) (3.1) による反復をする。

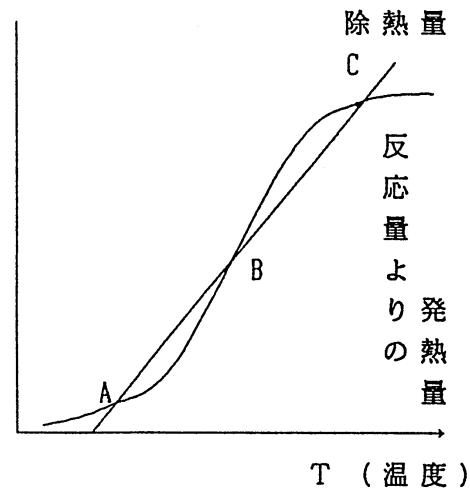
$|\lambda_1| < 1$  でなければ本法は成功しないが、 $|\lambda_1| \approx 1$  でも  $|\lambda_1| < 1$  ならば強力な方法といえる。ただし、 $\varepsilon$  の選択を慎重に行わなければならない。

以上は DEM (Dominant Eigenvalue Method)<sup>11)</sup> である。さらに反復時、 $\lambda_1$  以外の固有値も使うとより情報を有効活用していることになる。この種の方法に GDEM (Generalized DEM)<sup>12)</sup> がある。

#### 4. 複数個 (組) の解のある問題

旧くから反応については複数組の解が知られていた。図において A、B、C が解であり、A、C は安定な解 (特に制御しなくても落ちついて操業できる)、C は不安定な解で、制御して初めて実現でき

図3 反応器の除熱



る。これらのレビューは Razonら<sup>13)</sup> を見られたい。

この他反応槽が完全混合槽でそれが直列に複数個つながっているときも、複数組の解の存在が議論されている。<sup>12)</sup> 後述の反応の例にでるが、物理的には単一解の存在が証明され

ていても方程式を解くと見かけ上複数の解が得られることもある（しかし濃度が負になりにはせの解とすぐ判明する）。

先に例1でみたように方程式の変形の仕方によっては複数组の解が現れることもある。化学工業で複数组の解の現れる問題についてのレビューはSeiderらを参照されたい。<sup>16)</sup>

一般にモデリングの段階で複数组の解が得られることが多かったが、現在はシミュレーションの段階でも（例えば蒸留）複数组の解が報告されている。

蛇足であるが、この他偏微分方程式を関数の級数解として解くとき

$$x = \alpha \tan x, \quad \alpha > 0$$

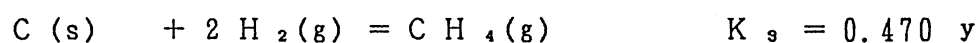
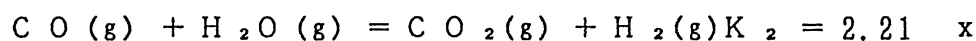
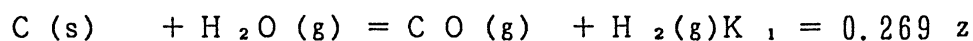
の解を（理論上は無数個を）求めるような場合もある。この解を多数求めていくとxの末尾が1ビットちがっても

$$|x - \alpha \tan x| < \varepsilon \ll 1 \text{ を満たさなくなる。しかし解の式}$$

にこのxを用いても何ら支障のない場合も経験した。

## 5. 反応平衡

〔例2〕次の反応の反応平衡組成を求める。



平衡におけるモル数を、

$$H_2O = 1 - x - z$$

$$H_2 = x - 2y + z$$

$$CO_2 = x$$

$$CO = -x + z$$

$$CH_4 = y$$

とすると、合計  $= 1 + z - y$

全圧 1atm として

$$K_1 = \frac{(z-x)(x-2y+z)}{(1-x-z)(1-y+z)} = 0.269$$

$$K_2 = \frac{x(x-2y+z)}{(z-x)(1-x-z)} = 2.21$$

$$K_3 = \frac{y(1-y+z)}{(x-2y+z)^2} = 0.470$$

計算にあたって

$$f_1 = (z-x)(x-2y+z) - K_1(1-x-z)(1-y+z)$$

$$f_2 = x(x-2y+z) - K_2(z-x)(1-x-z)$$

$$f_3 = y(1-y+x) - K_3(x-2y+z)^2$$

とすれば  $f_1 = f_2 = f_3 = 0$  なる  $x$ 、 $y$ 、 $z$  を求めること

になる。

解は

$$\begin{cases} x = 0.25224 \\ y = 0.09378 \\ z = 0.45681 \end{cases}$$

しかし一見解のような

$$\begin{cases} x = 0.223924 \\ y = 0.565464 \\ z = 0.102895 \end{cases}$$

も  $f_1 = f_2 = f_3 = 0$  を満足する。しかし、

$$x - 2y + z < 0$$

になり物理的意味のない解である。〔例終〕

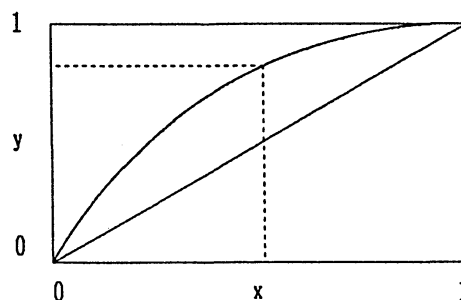
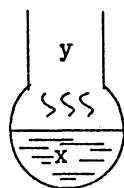
この問題は  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の代数方程式に変形できる特殊な場合であり、何組の解（数式の解ではあるが、物理的解ではない）があるか判るケースである。

なおこの種の問題には極めて効率的な解法が考案され実用化されている。<sup>17)</sup>

## 6. 気液平衡式

気液平衡とは次の  $x$  と  $y$  の関係である。

## 気液平衡



$$P_1 x_1 \gamma_1 + P_2 x_2 \gamma_2 = \Pi$$

$P_i$  :  $i$  成分の蒸気圧

$\Pi$  : 全圧

$x_i$  :  $i$  成分の液組成

$\gamma_i$  :  $i$  成分の活量計数 (Wilson式、NRTL式などで表現)

$i$  成分の組成  $x_i \rightarrow 0$  のときの  $\gamma_i$  を  $\gamma_i^0$  と記す

$$y_i : P_i x_i \gamma_i / \Pi$$

ここで  $x$  と  $y$  とが異なることを利用して成分分離 (例えば水とアルコール) を行う。ここで  $\gamma_i$  はよく利用される 2 成分系の Wilson 式で

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

NRTL式で

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

と表される。多成分系については例えばNRTL式では(1.4)のようになる。<sup>18)</sup> なお、気液平衡全般についてはWalas<sup>19)</sup>を参照されたい。

これらの式で数値計算上問題になるのは $x_i$ 、 $\tau_i$ が与えられてパラメータ $(\Lambda_{12}, \Lambda_{21})$ 、 $(\tau_{12}, \tau_{21})$ を求めるモデリングの段階である。これらを実行するには

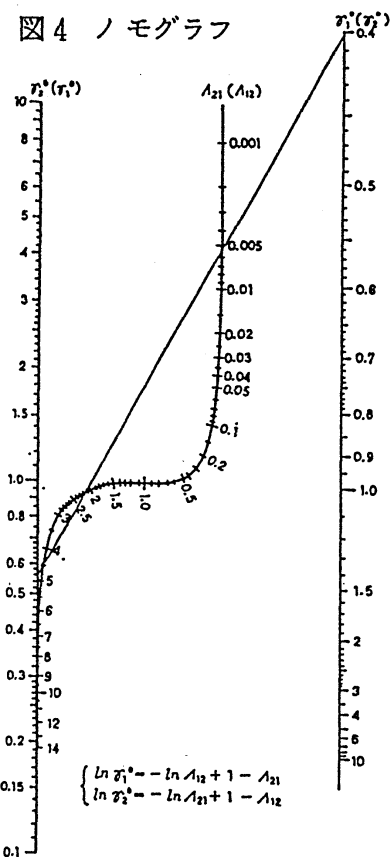
(1)  $x_i = 0$  , における $\tau_i$  (これを $\tau_i^0$ と記す) を与えられたとき。<sup>20), 21)</sup>

(2)  $x_i$  における $\tau_1$ 、 $\tau_2$  が与えられたとき。<sup>22), 23)</sup>

(3)  $x_1 (< 0.5)$  における $\tau_1$  と  $x_2' (< 0.5)$  における $\tau_2$  が与えられたとき。<sup>22)</sup>

(4) 多数のデータ ( $x_i$  の多数組) における $\tau_1$ 、 $\tau_2$  から非線形最小自乗法で求める。<sup>24), 25)</sup>

非線形最小自乗法で自乗和を $(\Lambda_{12}, \Lambda_{21})$ 、 $(\tau_{12}, \tau_{21})$ の平面に等高線として描くと $(\tau_1, \tau_2)$ の組によっては多峰であることを示すことがある。<sup>24), 25)</sup> これは少数のデータか



らの複数组の解を暗示する。事実(1)の $r_1^0$ を用いたノモグラフ<sup>20)</sup>によると3組の解があるケースが見て取れる (Wilson式)。またNRTL式について $r_1^0$ を表す式

$$\ln r_1^0 = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (6.1)$$

$$\ln r_2^0 = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (6.2)$$

を $(\tau_{12}, \tau_{21})$ の平面にプロットすると図のようになる

( $T_{12} = \alpha_{12} \tau_{12}$ 、 $T_{21} = \alpha_{12} \tau_{21}$ としてプロット)。切べんに相当する所は $r_1^0$ 、 $r_2^0$ によって決まる。 $r_1^0$ 、 $r_2^0$ の値の関係によっては図のように両曲線が1回しか交わらない。1回交わり、1回接する。3回交わるケースが出てくる (これ以外のケースはない)。これから複数组の解があることが判る (実際には(6.1)、(6.2)の辺々を $\alpha_{12}$ 倍してある)。

さてここで両曲線が接する条件を求めると

$$\left[ \frac{dT_{12}}{dT_{21}} \right]_{\text{eq(6.1)}} \cdot \left[ \frac{dT_{21}}{dT_{12}} \right]_{\text{eq(6.2)}} = 1 \quad (6.3)$$

を得る。(6.3)は例えばGeometric method<sup>26)</sup>で解くことができる。(6.3)の解から $(r_1^0, r_2^0)$ のどの範囲が

$(\tau_{12}, \tau_{21})$ のどの範囲にmappingされるかが理解できる。

Wilson式でも同様に(6.3)相当式を得る。

Wilson式

図5 NRTL式(1)

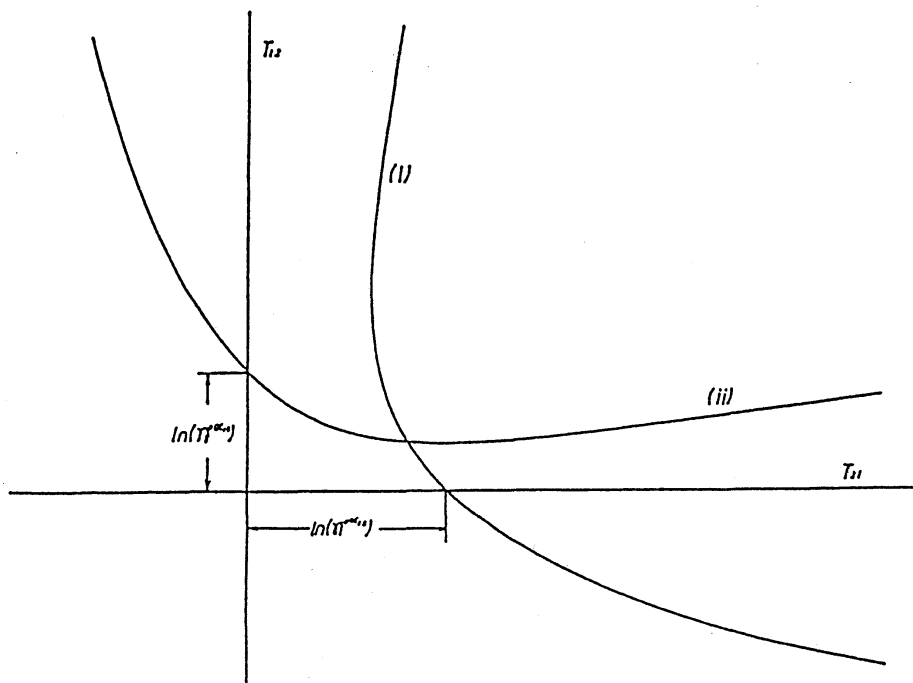
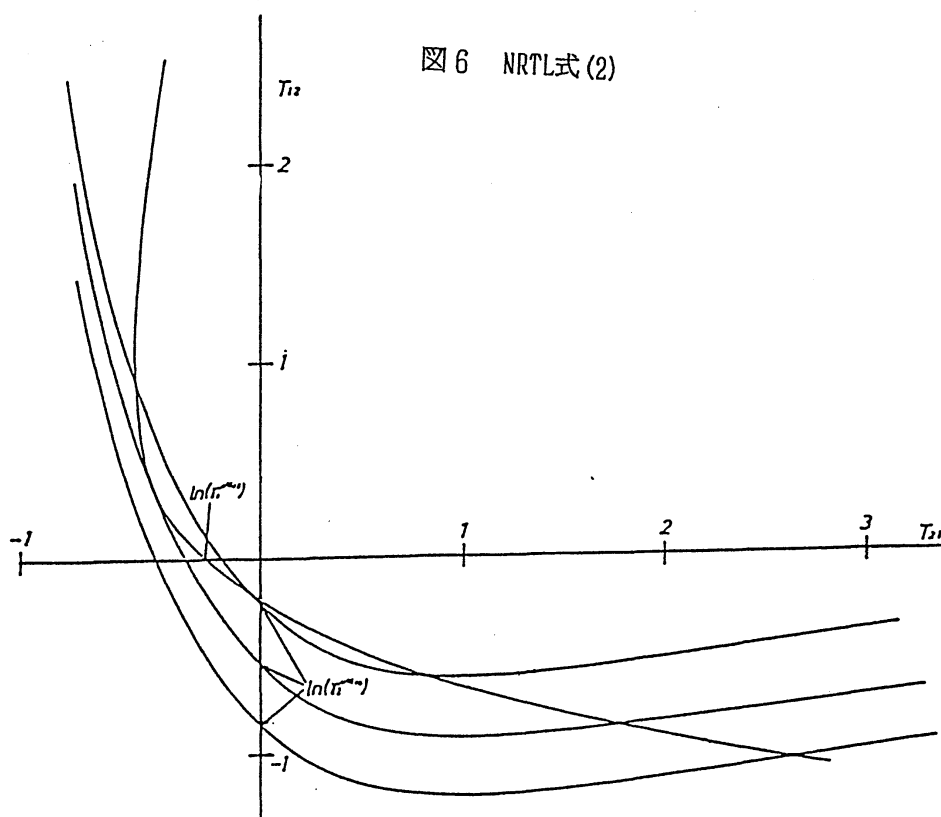


図6 NRTL式(2)



$$\frac{1}{c} \ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (6.4)$$

$$\frac{1}{c} \ln r_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right) \quad (6.5)$$

$$(6.4) \text{ より } \frac{d\Lambda_{21}}{d\Lambda_{12}} = - \left( \frac{x_2 + \Lambda_{21}x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right)^2 \Lambda_{12} \quad (6.6)$$

$$(6.5) \text{ より } \frac{d\Lambda_{12}}{d\Lambda_{21}} = - \left( \frac{x_1 + \Lambda_{12}x_2}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)^2 \Lambda_{21} \quad (6.7)$$

重根を持つ条件は

$$\left( \frac{d\Lambda_{21}}{d\Lambda_{12}} \right)_{\text{eq}(6.6)} \cdot \left( \frac{d\Lambda_{12}}{d\Lambda_{21}} \right)_{\text{eq}(6.7)} = 1 \quad (6.8)$$

となる。

(2) のケースについては NRTL 式  $x_1 = 0.5$  について考えてみよう。

$$\ln r_2 = \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{1 + G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(1 + G_{21})^2} \quad (6.9)$$

$$\ln r_1 = \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{1 + G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(1 + G_{12})^2} \quad (6.10)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{ij})$$

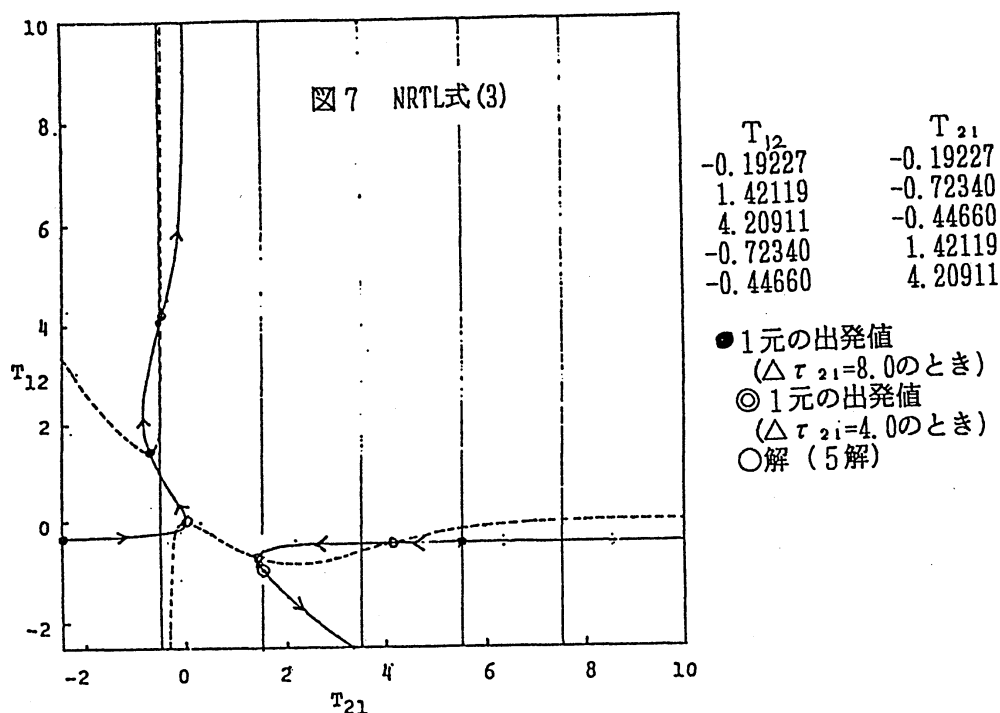
式を変形すると、

(6.9) - (6.10) × G<sub>12</sub> :

$$G_{12} = \frac{\ln r_2 - \frac{\tau_{21} G_{21}}{(1 + G_{21})^2}}{\ln r_1 - \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(1 + G_{21})}} \quad (6.11)$$

式は  $G_{12} = f(G_{21})$  の形をしている。そこでこれを  $T_{12}$ 、 $T_{21}$  ( $T_{ij} = \alpha_{12} \tau_{ij}$ ) の平面にプロットすると ( $r_1^{\alpha_{12}} = 0.9$ 、 $r_2^{\alpha_{12}} = 0.9$ ) 図のようになる。これより 6 組の解のあることが判る。しかし  $T_{12} = T_{21} = 0$  なる解は元の (6.9)、(6.10) を満たしていない。これは式の変形の際にまぎれこんだものである。

なお Wilson 式についても 5 組の解のあることが判明している。いずれの式 (Wilson、NRTL) においても ( $\Lambda_{12}$ 、 $\Lambda_{21}$ )



or  $(\tau_{12}, \tau_{21})$  から  $(r_1, r_2)$  への mapping がどのようにされるか判っている。

ところで、どの組が物理的に正解かは熱力学の要請する所から決まり NRTL で複数組ある場合には  $\tau_{12} + \tau_{21} < 0$ 、Wilson 式の場合には  $\Lambda_{12} \cdot \Lambda_{21} > 0$  がそれぞれ相当することも判明している (いずれも幸いなことに 1 組しかない)。

## 7. 蒸留

蒸留は化学工業で一番よく利用される分離法である。蒸留計算法については広瀬<sup>27)</sup>を参照されたい。ここでは Feed を D と B に分離するものとする。

後で述べる EQUATRAN-M による記述を図 8 に示す。

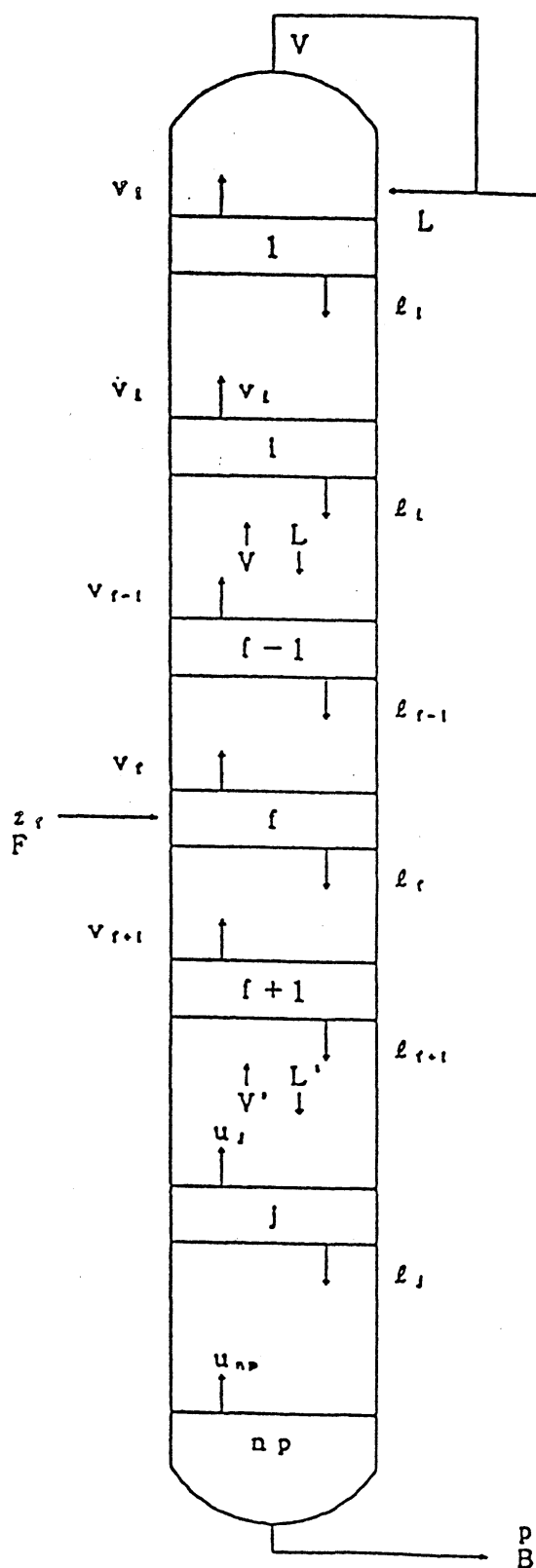


图8 蒸馏塔

/\* 塔 頂 \*/

$$v_1/V = d/D$$

$$V = (R+1) \cdot D$$

$$L = R \cdot D$$

$$F = D \cdot B$$

/\* 提 縮 部 \*/

$$v_i = l_{i-1} + d$$

$$(i=2 \sim n_r)$$

$$v_i/V = K_i \cdot l_i/L$$

$$(i=1 \sim n_r - 1)$$

/\* Feed Plate \*/

$$v_{nr}/V = K_{nr} \cdot l_{nr}/L'$$

$$F \cdot z_f + v_{nr+1} + l_{nr-1} = v_{nr} + l_{nr}$$

$$L' = L + q \cdot F$$

/\* 回 收 部 \*/

$$V' + B = L'$$

$$v_i/V' = K_i \cdot l_i/L'$$

$$(i=n_r+1 \sim n_p-1)$$

$$v_i + b = l_i$$

$$(i=n_r+1 \sim n_p)$$

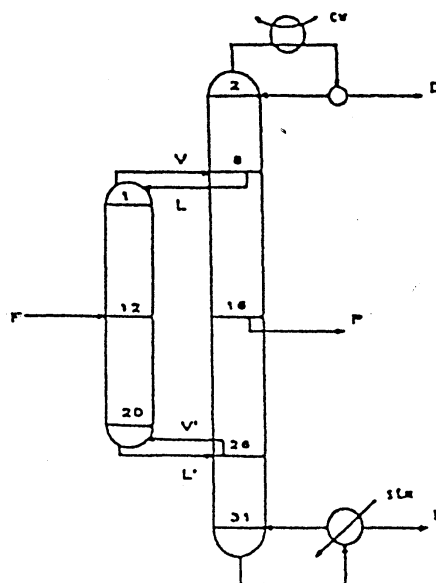
/\* 塔 底 \*/

$$v_{np}/V' = K_{np} \cdot b/B$$

$$l_{np} = b$$

さて、近年蒸留に複数組の解（図 8 のような塔ではなく図 9 のような塔などがあるが）が見つかり、<sup>28)</sup>、<sup>29)</sup> これらは Continuation Method によって求められている。事実、同方法の化学工学分野への適用のレビュー

図 9 Petlyuk 塔



ーが Seydel らによって既になされている。<sup>30)</sup> その他にも Continuation Method は多くの者が研究しており、<sup>31)</sup>、<sup>32)</sup>、<sup>33)</sup> その蒸留への適用も盛んである。<sup>34)</sup>、<sup>35)</sup>

複数組の解が実際に運転できるものであるかどうか（操作上の安定解か、又は制御をうまくやると経済的に運転できる解か）についての研究はまだないようである。

## 8. EQUATRAN

非線形連立方程式では充分近い（ということは解いて見て初めて判る）初期値からスタートして Newton-Raphson 法を用いれば収束することはよく知られている。したがって、初期値の研究は大切な研究である。もう一つのアプローチは仮定する変数を取りかえて見ることである。この場合プログラミングが大変更になることもしばしばである。そこでプログラ

ミングを完全自動化しようとしたのがEQUATRAN (EQUation TRANslator) である。<sup>36), 37), 38), 39)</sup> 社内使用15年を経っており、充分実用になっている。これらの使用例については文献2)、37)を参照されたい。またそのアルゴリズムなどについては小口<sup>36), 40)</sup>の解説等を参照されたい。

## 9. おわりに

以上複数組 (multiplicity) の解のある化学関連の問題について述べて来た。これらは今後も益々研究が盛んになるであろう。現にAIChE. J. や Chem. Eng. Sci. には多くの研究が発表され続けているのである。<sup>41)~48)</sup>

## 【引用文献】

- 1) 宮原: コンピューター Ⅱ No. 12 P. 49 (1985)
- 2) 宮原他: ケミカルエンジニアリング30 No. 8 (1985) - 33 No. 5 (1988)
- 3) L. B. Evans: Advances in Process Flowsheeting Systems, R. S. H. Mah et al ed. Foundation of Computer-Aided Chemical Process Design AIChE P. 425-469 (1981)
- 4) R. W. H. Sargent: A Review of Methods for Solving Nonlinear Algebraic Equations, R. S. H. Mah et al ed. Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design AIChE P. 27-76 (1981)
- 5) 榎トボックス: 技術計算用数学手法コース 2. 繰り返し計算法

- P. 74 (1972)
- 6) 宮原ら:化学工学 37 No 9 P. 953 (1973)
  - 7) G. E. Forsythe, M. A. Malcolm, C. B. Moler: Computer Method  
for Mathematical Computations, Prentice-Hall P. 156  
(1977)
  - 8) C. D. Holland: Multicomponent Distillation, Prentice-  
Hall (1963)
  - 9) トボックス: FORTRAN 活用法 (1972)
  - 10) 宮原: 数値解析システム 於筑波 1985. 5. 31
  - 11) O. Orback et al: Can. J. Chem. Eng. 19 P. 509 (1971)
  - 12) C. M. Crowe: Presented to the 74 National Meeting  
AIChE New Orleans, March 11-15 (1973)
  - 13) L. F. Razon & R. A. Schmitz : Chem. Eng. Sci. 42 No 5  
P. 1005-1047 (1987)
  - 14) 三増、綾部、大野、伊藤: 化学工学 31 No 12 P. 1225  
(1967)
  - 15) F. Vanzeggeren and S. H. Storey: "The Computation of  
Chemical Equilibria" Cambridge Univ. Press (1970)
  - 16) W. D. Seider, D. D. Brengel and A. M. Provost: Ind. Eng.  
Chem. Res. 29 P. 805 (1990)
  - 17) 中本肇 C & A Seminar 7 60 (1975)

- 18) J. Gmehling & U. Onken: Vapor-Liquid Equilibrium Data  
Collection 1 Part1 Aqueous-Organic Systems,  
DECHEMA (1977)
- 19) S. M. Walas: Phase Equilibria in Chemical Engineering  
Butterworth Publ. (1985)
- 20) K. Miyahara et al: J. Chem. Eng. Japan 3 No 2 P. 157  
(1970)
- 21) 宮原ら: 化学工学 35 No 12 P. 1347 (1971)
- 22) 宮原ら: 化学工学 38 No 2 P. 129 (1974)
- 23) 宮原: 技術計算用数学手法コース 補遺 P. 6 (1973)
- 24) 宮原ら: 化学工学 37 No 10 P. 1015 (1973)
- 25) 宮原ら: 化学工学 37 No 10 P. 1049 (1973)
- 26) 篠原能材 Publ. RIMS, Kyoto Univ. 8 (1972/73) P. 13-  
42
- 27) 広瀬泰雄: コンピュータによる蒸留計算法の基礎 培風館 (1975)
- 28) C. R. Chavez, J. D. Seader, T. L. Wayburn, IEC Fundam 25  
P. 566 (1986)
- 29) W-J. Lin, J. D. Seader, T. L. Wayburn, AIChEJ 33 No 6  
P. 886 (1987)
- 30) R. Seydel & V. Hlavacek: Chem. Eng. Sci. 42 No 6 P. 1281  
(1987)

- 31) W.C. Rheinboldt: SIAM J. Numer. Anal. 17 No 2 April  
P. 221 (1980)
- 32) C. Den Heijer & W.C. Rheinboldt: SIAM J. Numer. Anal.  
18 No 5 Oct. P. 925 (1981)
- 33) M. Kuno & J. D. Seider: Ind. Eng. Chem. Res. 27 P. 1320  
(1988)
- 34) G. D. Byrne & L. A. Baird: Comput. Chem. Eng. 9 No 6  
P. 593 (1985)
- 35) T. L. Wayburn & J. D. Seader: Comput. Chem. Eng. 11 No 1  
P. 7 (1987)
- 36) 小口 梧 郎 : 日 経 コ ン ピ ュ ー タ 1985. 9. 30 P. 207-223
- 37) 三井東圧化学EQT研究会: EQUATRAN-M入門 省エネルギーセンター  
(1987)
- 38) EQUATRAN-M パンフレット
- 39) EQUATRAN-G パンフレット
- 40) 小口 梧 郎 : 日 本 応 用 数 理 学 会 誌 No 2 (1991) (投稿予定)
- 41) J. Pita, V. Balakotaiah, D. Luss: AIChEJ. 35 No 3 (1989)
- 42) M. C. Colantoni, J. Moisl, A. Desages, J. Romagnoli: Chem.  
Eng. Sci. 44 No 3 P. 595 (1989)
- 43) K. H. Byeon, I. J. Chung: Chem. Eng. Scia 44 No 8 P. 1735  
(1989)

- 44) A. K. Adebekun, K. M. Kwalik, F. J. Schork: Chem. Eng. Sci.:  
44 No 10 P. 2269 (1989)
- 45) H. K. D. Hsuen, S. V. Sotirchos: Chem. Eng. Sci. 44 No 11  
P. 2639&2653 (1989)
- 46) F. Stroh, J. Pita, V. Balakotaiah, D. Luss: AIChEJ. 36 No 3  
P. 397 (1990)
- 47) J. Adaje, M. Sheintuch: Chem. Eng. Sci. 45 No 5 P. 1331  
(1990)
- 48) C. T. Liou, Y. S. Chien: AIChEJ. 36 No 6 P. 951 (1990)