

3. 反応パラメータの実時間非線形最適化と測定予測*

大塚輝人**, 水谷高彰**, 韓 宇燮***, 藤本康弘**

3. Real Time Optimization of Reaction Parameter and Measurement Prediction*

by Teruhito OTSUKA**, Takaaki MIZUTANI**,
Ou-Sup HAN*** and Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract : The most important thing for safety is “precise prediction”. But experiment under exactly same condition is impossible for almost all case. Therefore, various extrapolation is used for estimation. And factor of safety is also adopted without any explanation.

The problems are, data acquisition and analysis are not performed on the same process-plant and in real-time. Now a days, computers become faster and faster. They will allow to solve such problems.

In this study, real-time optimization was carried out with BFGS method that can converge to optimum rapidly. The modified algorithm of BFGS hessian update is also reported. Cause getting inverse hessian with BFGS has some numerical unstability, the modified algorithm can calculate update hessian numerically stable and inverse matrix quite easily.

The experiment was performed with 20L bench scale batch plant. Acetic acid anhydride and ethanol esterification reaction was chosen for thermal run-away model reaction. Only reactor temperature was measured and second order reaction equation and Newton type heat transfer were assumed.

The results are summarized as follows;

- 1) When uncertain parameter is included in the model, the optimization makes it appropriate. Therefore prediction can be going on.
- 2) The parameters are dynamically fit by using onsite measurement data. The data extrapolation has better match than ordinary static fitting.
- 3) The variables in the system can be easily gotten without direct measurement.
- 4) When the constants in the system slightly or suddenly changed, the optimized value is following such change automatically.

Keywords; Reaction parameter, Real time optimization, Measurement prediction, BFGS, Agee-Turner

1. はじめに

災害を避けるためにもっとも必要なものは「正確な予測」である。現在に至るまで、その予測を行うためのデータ収集の試みが多々行われてきた。しかしながら、それらデータは限られた条件下で集められているため、実際のプラント等に適用するために

は理論に基づいた外挿を行い、さらには大きな安全率を取ることが必要であった。

一方、プラントシミュレーションは、プラント運転状況を決定するためのアセスメント手法としてのみならず、運転員を養成するための訓練プラントの運転を模擬するためにも使われ、災害予測手法としてのプラントシミュレーションへの要望は日々高ま

* 平成 13 年 11 月 26 日 第 34 回安全工学研究発表会において一部発表。

** 化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

*** 科学技術振興事業団重点研究支援協力員 Supporting Staff Priority Research, Japan Science and Technology

りつつある。

プラントシミュレータが危険側の予測を行った場合に運転員自身が考えることは無論重要なことではあるが、近年では原因、対策の手法も出力できるようリスクアセスメント手法も研究されている。

しかしながら、それらの研究においてプラントシミュレータの精度の検証はなされておらず、また、プラントシミュレータの動きを実プラントに合わせて最適化する手法も検討されてはいない。

そこで本研究では、近年のコンピュータの高速化を受けて可能になった大規模な非線形最適化手法を用い、反応パラメータを実際の測定データから実時間内で推定し、データの今後の推移を正確に予測する手法を開発することを目的とした。

2. モデルと最適化手法

2.1 モデル

本研究では無水酢酸とエタノールのエステル化をモデルの反応として、以下の微分方程式

$$\frac{dT_R}{dt} = \frac{\tau S}{C}(T_J - T_R) + \frac{QV}{C}A \exp\left(-\frac{E}{k_B T_R}\right) z_1 z_2 \quad (1)$$

$$\frac{dz_1}{dt} = \frac{dz_2}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E}{k_B T_R}\right) z_1 z_2 \quad (2)$$

- T_R : 反応器内の温度
 T_J : 反応器内を包むジャケットの温度
 S : 反応器壁面積
 τ : 包括熱伝達率
 Q : 単位量あたりの反応熱
 V : 体積
 C : 熱容量
 A : 頻度因子
 E : 活性化エネルギー
 k_B : ボルツマン定数
 z_1 : 無水酢酸濃度
 z_2 : エタノール濃度
 t : 時間

を置き、この微分方程式を古典的Runge-Kutta法で積分を行うことにより温度変化の推移を得る。この得られた温度変化の推移と実測値との誤差を非線形最適化手法のBFGS法によって反応パラメータを更

新し、極小化した。反応パラメータとして扱ったものは、頻度因子、活性化エネルギー、容器温度、熱伝達率、反応熱、無水酢酸初期濃度、エタノール初期濃度、初期反応器内温度の9つである。体積と器壁の面積は最適化に関して、反応熱と熱伝達率と相補的であるため、同時には最適化が行えない。そこで、体積と器壁の面積は適当な定数であるとして扱った。

2.2 BFGS法とHessian行列の更新アルゴリズム

BFGS法は以下の式で表される。

$$S_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k \quad (3)$$

$$y_k = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k) \quad (4)$$

$$\mathbf{H}_{k+1} S_k = y_k \quad (5)$$

$$\mathbf{H}_{k+1} = \mathbf{H}_k - \frac{\mathbf{H}_k S_k S_k^\dagger \mathbf{H}_k}{S_k^\dagger \mathbf{H}_k S_k} + \frac{y_k y_k^\dagger}{S_k^\dagger y_k} \quad (6)$$

$$\mathbf{x}_{k+2} = \mathbf{x}_{k+1} - \alpha \mathbf{H}_{k+1}^{-1} \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) \quad (7)$$

\mathbf{x} : 最適パラメータ (ベクトル)

f : 被最適化関数 (スカラー)

\mathbf{H} : update hessian (行列)

α : 次元探索パラメータ

セカント条件と呼ばれる (5) により、 \mathbf{H}_k は2階微分、すなわちhessianを近似する行列である。更新式 (6) がBFGS法の特徴であり、この式から \mathbf{H}_{k+1} が非負定値行列であれば、 \mathbf{H}_{k+1} も非負定値となることが示せる。二階微分が負の固有値を持つと、非最適化関数は鞍部点を持つことになり極小値を持たないことになるため、これは重要な性質である。多パラメータ最適化を行列 \mathbf{H}_{k+1} と α を用いて一パラメータ最適化問題にし、直線探索で極小を与える α を決定する。その後、パラメータベクトル \mathbf{x}_{k+2} を (7) により更新して、同じ手順を繰り返す。 \mathbf{H}_k の初期値としては通常、数値微分か、単位行列を用いる。

ここで更新式 (6) を以下の二段に分けることを考える。

$$\mathbf{H}'_{k+1} = \mathbf{H}_k - \frac{\mathbf{H}_k S_k S_k^\dagger \mathbf{H}_k}{S_k^\dagger \mathbf{H}_k S_k} \quad (8)$$

$$\mathbf{H}_{k+1} = \mathbf{H}'_{k+1} + \frac{y_k y_k^\dagger}{S_k^\dagger y_k} \quad (9)$$

実は一段目の更新を終えた時点で、行列 \mathbf{H}'_{k+1} の行列式は後に示すように 0 になる。このことは、行列の数値計算において精度を確保するのに必要な条件数が 0 となり、この行列に関する演算が有効数字 0 桁に落ち込む可能性があることを意味する。そのため、数値誤差により前記の非負定値性が破られるこ

とがある。実用的には、その場合update hessianを初期値にクリアすることで回避する。また、BFGS法には逆行列に対する更新アルゴリズムもあり、(7)の直線探査で逆行列が必要になるため、プログラムとしての実装上は、逆行列を更新した方が容易ではある。しかしながら、前記の理由でそのままの演算では精度が確保できないことが知られている。

本研究ではHessianの更新を数値的に安定にするためにLD分解*を用いた。分解された下三角行列、対角行列を今回改良したアルゴリズムとAgee-Turner法によるアルゴリズムの二段により更新した。

二段に分けた更新は、基本的に $\mathbf{P} = \mathbf{Q} + \mathbf{c}\mathbf{g}\mathbf{g}^\dagger$ と同様な式であるが、係数 c が正と負であるため異なるアルゴリズムを用いる必要がある。以下 $\mathbf{Q} = \mathbf{L}'\mathbf{D}\mathbf{L}$ と分解されていると仮定する。 \mathbf{D} に対する演算に注意すれば非負定値性は保たれる。

2.2.1 二段目の更新

Agee-Turner法は、 $\mathbf{g}_n = \mathbf{g}$, $c_n = c$ として、 $\mu = n \dots 2$ に対して漸化的に、 \mathbf{Q} の分解要素、 \mathbf{L} と \mathbf{D} を以下の手順で更新して行く手法である。

$$d'_\mu = d_\mu + c_\mu g_\mu^2 \quad (10)$$

$$g_{v, \mu-1} = -g_\mu L_{\mu v} + g_{v\mu} \quad 1 \leq v < \mu \quad (11)$$

$$L'_{\mu v} = L_{\mu v} + \frac{c_\mu g_\mu L_{\mu v} g_{v, \mu-1}}{d'_\mu} \quad 1 \leq v < \mu \quad (12)$$

$$c_{\mu-1} = c_\mu d_\mu / d'_\mu \quad (13)$$

d'_μ : 行列 \mathbf{D}' の μ 番対角成分

$g_{v\mu}$: ベクトル \mathbf{g}_μ の v 要素

最後に $d'_1 = d_1 + c_1 g_{1,1}^2$ とする。 \mathbf{L}' と \mathbf{D}' が求める \mathbf{P} のLD分解である。(10), (13) により d'_μ の非負値性が保証されている。

(9) の場合はこの方法を用いれば良い。

2.2.2 一段目の更新

(8) の場合は $\mathbf{g} = \mathbf{D}\mathbf{L}\mathbf{s}_k$ とすることで、 $c = -1$ で $\mathbf{L}'(\mathbf{D} + \mathbf{c}\mathbf{g}\mathbf{g}^\dagger)\mathbf{L}$ の形となる。そこで、 $\mathbf{D} + \mathbf{c}\mathbf{g}\mathbf{g}^\dagger$ の部分のみを考える。Agee-Turner法により、(10) ~ (13) にしたがって、

$$d'_\mu = d_\mu + c_\mu g_\mu^2 \quad (14)$$

$$L''_{\mu v} = \frac{c_\mu g_\mu g_{v\mu}}{d'_\mu} \quad 1 \leq v < \mu \quad (15)$$

$$c_{\mu-1} = c_\mu d_\mu / d'_\mu \quad (16)$$

とすることが考えられるが、(14) が $c = -1$ により正值-正值となるため、非負定値性が保証されなくなる。

そこで (14) をもちいて (16) から d'_μ を消去して整理すれば、

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_{\mu-1}} &= \frac{d_\mu + c_\mu g_\mu^2}{c_\mu d_\mu} \\ &= \frac{1}{c_\mu} + \frac{g_\mu^2}{d_\mu} \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。ここから、

$$\begin{aligned} a_1 = -1/c_1 &= -\frac{1}{c_n} - \sum_{\mu=2}^n \frac{g_\mu^2}{d_\mu} = \mathbf{s}_k^\dagger \mathbf{H}_k \mathbf{s}_k - \sum_{\mu=2}^n \frac{g_\mu^2}{d_\mu} \\ &= \frac{g_1^2}{d_1} \end{aligned} \quad (18)$$

したがって $d'_1 = 0$ となる。つまりこの時点で全体の行列式、条件数が0になってしまう。

ここで逆に

$$\mathbf{b}_1 = (g_1, 0, \dots)^\dagger \quad (19)$$

$$L'_{1\mu} = \delta_{1\mu} \quad (20)$$

からはじめることを考える。 $\delta_{1\mu}$ はクローネッカーのデルタで $\mu = 1$ の時のみ 1 で他は 0 となる記号である。以下 \mathbf{L} を含めて考え、 $\mu = 2 \dots n$ に対して漸化的に

$$a_\mu = a_{\mu-1} + g_\mu^2 / d_\mu \quad (21)$$

$$d'_\mu = d_\mu \alpha_{\mu-1} / \alpha_\mu \quad (22)$$

$$b_{v\mu} = b_{v, \mu-1} + g_\mu L_{\mu v} = \sum_{\lambda=1}^{\mu} g_\lambda L_{\lambda v} \quad 1 \leq v < \mu \quad (23)$$

$$\begin{aligned} L'_{\mu v} &= \sum_{\lambda=1}^n L''_{\mu \lambda} L_{\lambda v} \\ &= L'_{\mu v} - \frac{g_\mu}{\alpha_\mu d'_\mu} \sum_{\lambda=1}^{\mu-1} g_\lambda L_{\lambda v} \\ &= L'_{\mu v} - \frac{g_\mu b_{v, \mu-1}}{\alpha_{\mu-1} d'_\mu} \quad 1 \leq v < \mu \end{aligned} \quad (24)$$

と計算してやれば、 \mathbf{L}' と \mathbf{D}' が求める \mathbf{P} のLD分解となる。(21), (22) により d'_μ の非負値性が保証されている。この方法を用いることで、(8) を安定に更新することができる。

以上の二つのアルゴリズムを用いてHessianを数値的に安定に更新でき、かつ、得られたHessianが $\mathbf{L}'\mathbf{D}\mathbf{L}$ 形になっているため、(7) も

$$\mathbf{L}'\mathbf{a} = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) \quad (25)$$

$$\mathbf{D}\mathbf{b} = \mathbf{a} \quad (26)$$

$$\mathbf{L}\mathbf{c} = \mathbf{b} \quad (27)$$

の各々を解けば良いことになる。 \mathbf{L} はLD分解の性質

* UD分解とも言う。同様な方法にLR分解, LU分解, Choleski (チョレスキあるいは、コレスキ) 分解などもあるが平方根の計算が入るので一般的にはLD分解の方が速い。

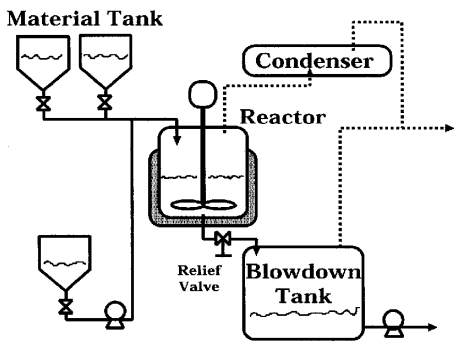


Fig. 1 Schematic view of 20L-batch-plant.
20Lベンチスケールバッチプラント模式図

Table 1 Initial condition.
初期条件

量	無水酢酸 5 L + エタノール 10 L + 10 %硫酸 2 L
温度	25 °C ~ 40 °C
速度論諸定数	RC-1 の一時近似による
比熱, 容量	純物質の単純和
伝熱面積	反応器を円筒形として近似して容量から 推定
熱伝達係数	水による実験と容量からの推定

から対角項1の下三角行列であるので、各々の連立一次方程式は容易に解くことができ、直線探索の方向を決定できる。

直線探索については囲い込みと、二次関数にフィットさせることで探索を行い、一定回数以上の探索で十分な極小値が得られなかった場合には黄金分割法に切り替えて有限時間で最適値から閾値以内に抑えるようにした。

3. 実験と結果

実験にはFig. 1の20Lベンチスケールバッチプラントを用い、エタノール10L、無水酢酸5Lを導入後、温度が一定になるのを待って10%硫酸水溶液2Lを加えて反応を開始させた。初期条件はTable 1のとおり。

測定は5秒毎に、反応器内の温度をPCにより読み出し記録した。測定点が所定点数を越えてからパラメータの最適化を行い、5秒が経過して新たなデータが得られた時点で一旦最適化計算を打ち切り、予測を行った。しかる後、最適化のために参照するデータ列を1データ分シフトし、再度最適化という手順を繰り返した。

Fig. 2は測定データ20点を参照して行った場合の予測値の推移である。予測された値と、実測値を比べやすいように重ねた。たとえばPrediction(100sec)はプロットされた時間から100秒前に予測された値である。

モデルで定数とみなしている反応器を包むジャケットの温度や比熱などが完全な定数ではなく、時間変化してしまうため、予測値は予測時間が長ければ長いほど悪くなって行く。100秒前予測の440秒付近や、75秒前予測の410秒あたりでカーブが曲がっているのは、実際の環境の変化が、温度推移に影響を与え、温度推移のずれを拾って計算モデルの修

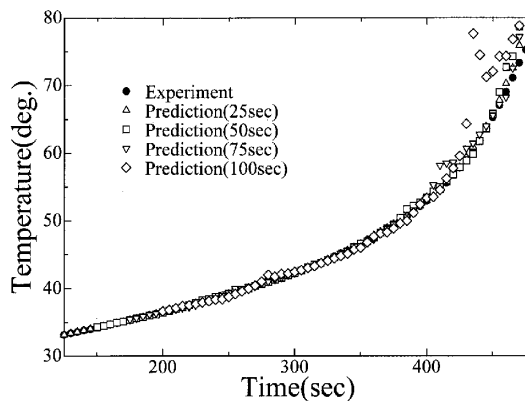


Fig. 2 Comparison between experiment and prediction (run-away).
実測値と予測値の比較 (暴走: 開始温度 28.8°C, ジャケット設定温度 30°C)

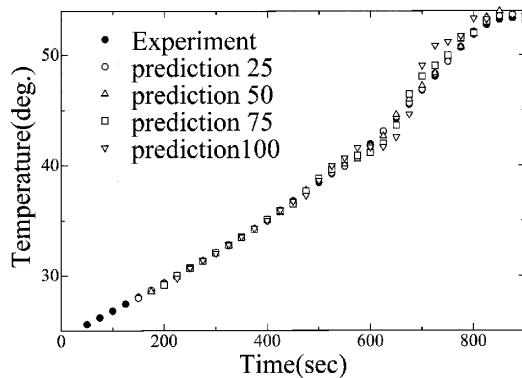


Fig. 3 Comparison between static prediction and real-time prediction (stay).
静的予測と実時間予測の比較 (不暴走: 開始温度 24.4°C, ジャケット設定温度 25°C)

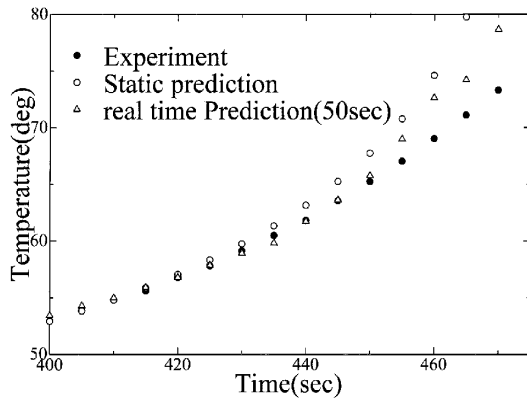


Fig. 4 Comparison between static prediction and real-time prediction.
 静的予測と実時間予測の比較（開始温度28.8℃，ジャケット設定温度30℃政敵予測は，初期条件を開始温度34.1℃ジャケット設定温度35℃の実験結果をもちいて最適化した諸定数を上記条件に適用して計算）

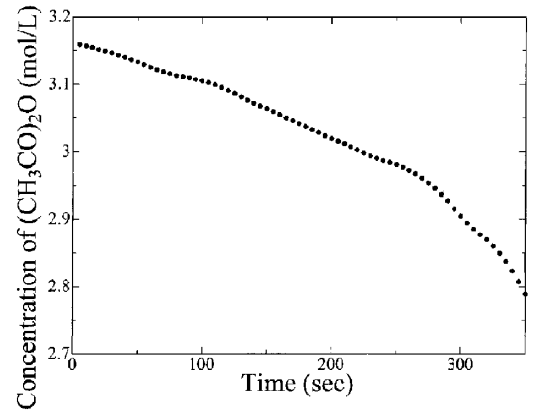


Fig. 5 Acetic acid anhydrid concentration profile
 無水酢酸濃度の時間推移の計算値（開始温度28.8℃，ジャケット設定温度30℃）

正を行っているため，修正にタイムラグが出ている結果である。75 秒前のものはうまく修正されたが，100 秒前のものは修正が間に合わず反応が終了していることが分かる。

Fig. 3 はジャケット温度を 5℃ほどさげて，反応が暴走する前に温度上昇が終了する場合の記録である。温度の下降場面においても，最適化は十分働く。ただし，温度降下速度が，放熱項のみで十分説明できる場面に至ると，反応物量や発熱量，頻度因子，活性化エネルギーらは不定となるため計算不能に陥る場合もある。この計算の不具合を解決するには，反応物量と比熱の関係などを導入してやる必要があるだろう。

Fig. 2 に比して，ばらつきが大きいように思われるが，後に述べるようにFig. 3 では途中で冷却器が作動したため，そのジャケット温度変動を吸収し切れなかった結果と思われる。

Fig. 4 はFig. 2 と同一条件で静的予測を行ったものである。静的予測には，あらかじめ別の測定で得ておいたデータを入力し計算したものである。実時間予測は初期条件をそのまま入力。予測の幅を短くすればさらにこの静的予測と実時間予測の精度の差は広がる。

また，当然計算においては，各々の量の時間推移を追うことができる。本研究の場合における温度のような測定値の他に，Fig. 5 のように濃度などの有意な値を取り出すことも容易である。

実際の測定時に外部変数に大きな変動が起こった

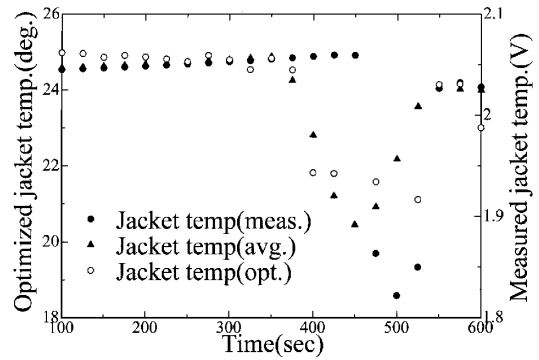


Fig. 6 Comparison between optimized jacket temperature and measured temperature.
 最適化されたジャケット温度と測定値の比較（開始温度24.4℃，ジャケット設定温度25℃）

場合がFig. 6 に示されている。この例では，ジャケット温度が上昇したために，冷却器が働き冷却用タンクの温度が急激に変化した場合を示している。装置の仕様からジャケットに流れる水温を直接読み取れず，間接的な出力であったため，キャリブレーションができず，ジャケット温度の測定値は電圧でのみ与えられている。

実際の温度変化は急激に立下り，再度急激に立ち上がる階段型の関数であるが，計算では，測定点に渡って定数とみなしているのので，比較すべきはその計測時間に対する平均値である。Fig. 6 に示された最適化された値 (opt.) と測定値の平均値 (avg.) において，絶対値の比較は意味をなさないが，傾向，すなわち立ち下がった時間，再度立ちあがった時間

に関しては非常に良い一致を見ている。

4. まとめ

本研究の手法の利点は

- 1) 不確定要素があっても、実測値に合わせて修正できるので予測が可能
 - 2) パラメータを実際の実験時にダイナミカルに修正、最適化していくため、予測値が非常によく合う
 - 3) 測定していないものの推測が可能
 - 4) モデルで定数とみなしているものの変動を簡単に考慮できる
- の4点が挙げられる。

また、今後の課題として、

- 1) 反応次数の広汎化
 - 2) 濃度測定などの組み合わせに対する最適化手法の開発
 - 3) 運転状況変更の反映
 - 4) quench予測
- などが考えられるが、計算機速度と反応速度との兼ね合いなどを考慮しつつ、順次実現して行きたい。

参考文献

- 1) 大塚輝人，水谷高彰，韓宇燮，藤本康弘，化学プロセスの爆発危険性評価手法の開発 - 反応パ

ラメータの実時間非線形最適化と測定予測 - ，第 34 回安全工学研究発表会講演予稿集，2001.

- 2) Jung Chul Suh, Sangbum Lee, EnSup Yoon, J.Loss Prev. Process Ind., Vol.10,pp113-126 (1997).
- 3) Jung Chul Suh,Sangbum Lee, EnSup Yoon, J.Loss Prev. Process Ind.,Vol.10, pp127-134 (1997).
- 4) 貞永明弘，大戸照夫，Sami Pekka Lamberg，島田行恭，鈴木和彦，第 34 回安全工学研究発表会講演予稿集，2001.
- 5) 上博，大戸照夫，Sami Pekka Lamberg，島田行恭，鈴木和彦，第 34 回安全工学研究発表会講演予稿集，2001.
- 6) たとえば藤田宏，今野浩，田邊国土，岩波講座応用数学 9 最適化法，岩波書店，1994
- 7) 片山 徹，応用カルマンフィルタ，朝倉書店，1981.
- 8) G.J.Bierman, Factorization methods for discrete sequential estimation, Academic Press, Inc., 1977.
- 9) 大塚輝人，自己発熱性物質の経時温度変化予測手法の開発，第 30 回安全工学研究発表会講演予稿集，1997.

(平成 14 年 8 月 26 日受理)