

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820388

研究課題名(和文)テイラーフロー型気液固触媒反応器における周期変動効果の発現

研究課題名(英文)Effect of periodic unsteady condition in the Taylor flow reactor for the gas-liquid-solid catalytic reaction

研究代表者

堀江 孝史(Horie, Takafumi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20513550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：気液固触媒反応に利用されるトリクルベッド反応器に周期的液供給変動操作を適用した際の成績改善に着目し、同原理に基づいて細管内気液交互流であるテイラーフロー(スラグフロー)を応用した。内壁が多孔質アルミナのアルミニウム管にパラジウムを担持させて構造体触媒(固)とし、水素(気)と α -メチルstyレン(液)を供給してテイラーフローを発生させ、水素化を行った。触媒表面の液膜厚みが周期的に薄くなり、律速段階である気体の液中物質移動が促進され、みかけの反応速度は大幅に増加した。さらに、反応管内部での液膜面積の増加によって成績が向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Based on the principle of the yield improvement by the periodic operation for trickle bed reactors generally employed for gas-liquid-solid catalytic reactions, Taylor flow (Slug flow), alternate two-phase flow generated in a tube, was applied for hydrogenation of α -methylstyrene (AMS) on the structured catalyst. It was palladium supported on alumina inner wall of an aluminum tube. The rate limiting step of this reaction is the mass transfer of hydrogen from gas phase to the catalyst surface through AMS film. When Taylor flow was generated in the tube reactor, the thickness of the liquid film on the catalyst wall became thinner periodically. The mass transfer of hydrogen was promoted, and as a result the apparent reaction rate was improved drastically. In addition, it was found out that the more the lateral area of gas slugs became, the higher the conversion of AMS could be obtained.

研究分野：工学

キーワード：テイラーフロー スラグフロー 気液固触媒反応 水素化 構造体触媒 周期的変動操作 非定常 プロセス強化

1. 研究開始当初の背景

多くの気液固触媒反応に利用されるトリクルベッド反応器は、気体と液体を同時に固体触媒充填層に供給し、触媒表面を覆う液相中を気体が移動して触媒に到達し、反応が起こる。しかし、液相中の気相の物質移動律速であり、定常操作ではある一定反応速度で限界を迎える。一方、触媒反応の効率を向上させる有力な手法のひとつに周期的変動操作がある。本系において、間欠的に液相供給を停止させることで固体表面の液膜を周期的に薄くし、物質移動を促進して反応速度を向上させる手法が報告されている。さらに、Taylor flow (Segmented flow, Slug flow) が特殊な流動場として注目を集めている。細い管内 (マイクロ・ミリチャンネル) に、混じり合わない2液を供給することで2相が乖離した状態の流れ (スラグ) を管内に形成する。たとえば、スラグ内の循環流を利用した物質移動促進効果が得られ、抽出や反応など多くの系に適用されている。本研究では、気液固の3相反応である α -メチルスチレン (AMS) の水素化を対象とし、パラジウム触媒を内壁に塗布した反応管を用いて気液の Taylor flow を応用した。

2. 研究の目的

トリクルベッド反応器 (α -メチルスチレンの水素化) の周期的液供給変動操作による成績改善に着目し、さらなる効率向上を目指して Taylor flow を応用する。液供給を間欠的に行うと固体触媒表面の液膜が周期的に薄くなり、律速段階である気体の液中物質移動を促進する。そこで、触媒を内壁に塗布した反応管内に Taylor flow を発生させ、触媒表面に周期的液膜厚み変化 (図 1) を起こし、定常操作でありながら変動効果を得る。また、管径がミリサイズで精密な流動・温度制御が可能なることから、充填層型に比べさらなる成績向上が見込める。最終的には、変動効果の要因を明らかにするための現象解析を行う。

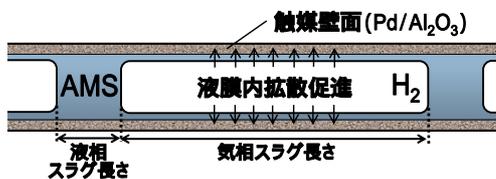


図 1 Taylor flow を利用した AMS の水素化反応の液膜内物質移動促進

3. 研究の方法

(1) トリクルベッド反応器の周期操作

トリクルベッド反応器、すなわち触媒充填層を用いた際の反応成績について、定常操作と周期操作の2種の操作の比較を行い、周期

操作の成績改善の要因を調べた。ここでの周期操作は、液相である α -メチルスチレン (AMS) の供給を間欠的に停止する操作をいう。なお、気相の水素は定常的に供給する。実験装置の概略を図 2 に示す。固体触媒は、含浸法を用いて粒径約 3 mm の Pd/Al₂O₃ (0.5 wt% Pd 担持) を調製し、内径 15.4 mm のガラス製反応器に充填して用いた。さらに、触媒と同粒径のガラスビーズでプレパッキング及びポストパッキングを行った。実験装置は循環型の液相回分式装置である。液供給時間と非液供給時間を合わせて 1 周期 (τ) とし、1 周期における液供給時間の割合をスプリット (S) と定義した。

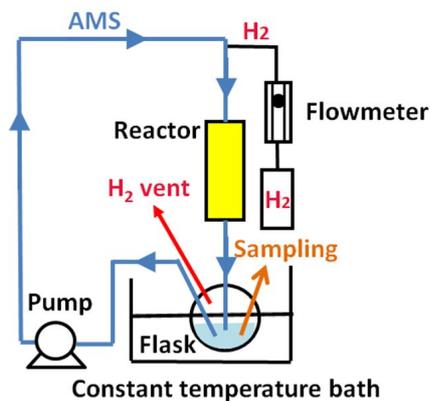


図 2 反応装置概略 (反応器への原料供給: 水素連続供給, AMS 循環供給)

(2) Taylor flow 反応器

長さ 300 mm、内径 4 mm のアルミニウム管の内壁を陽極酸化し、多孔質アルミナを形成させた。さらに、含浸法を用いて内壁を Pd/Al₂O₃ 触媒とし、反応器として用いた。また、図 3(a) に示す通り、周囲にジャケットを設置し、恒温水を供給して反応温度を制御した。実験装置は、図 2 と同様であり、反応器は水平に設置した。水素は連続的に供給し、AMS は循環する回分式装置である。反応器への原料供給は三方ジョイントを用いて気液が Taylor flow を形成するようにした。スラグの拡大写真を図 3(b) に示す。



図 3 (a) 内壁アルミナに加工したアルミニウム反応管 (ガラス製ジャケット付) と (b) 反応器供給前の Taylor flow 写真

(3) 微粒子を添加した Taylor flow の物質移動促進効果

Taylor flow による液膜厚みの周期変動効果以外にも、気液間の物質移動が促進されることによってみかけの反応速度の向上をもたらす可能性があることから、Taylor flow の気液物質移動について調査した。また、上述のように固体触媒を壁面に固定した気液固触媒反応系以外にも固体触媒粒子を液相に分散させる場合も存在することから、粒子分散系についても調査した。微粒子が気液界面に擾乱を与えることで、さらなる物質移動促進効果が得られると予想される。ミリサイズのガラス管に空気と非多孔質シリカを分散させた水を供給して Taylor flow を形成させ、気液物質移動係数を測定した。

4. 研究成果

(1) トリクルベッド反応器の周期操作

定常操作および変動操作における AMS の転化率（目的生成物のクメン選択率はほぼ 100%）の経時変化を図 4 に示す。 $\tau=20$ min, $S=0.5$ の変動操作における 120 min での転化率は定常操作（40）と比べて約 5 倍程度の向上が得られた。非液供給時は触媒表面上に保持された液膜は薄くなり、さらに時間の経過と共に揮発する。そのため、気相（水素）の拡散距離が短くなり、反応が促進されたと考えられる。

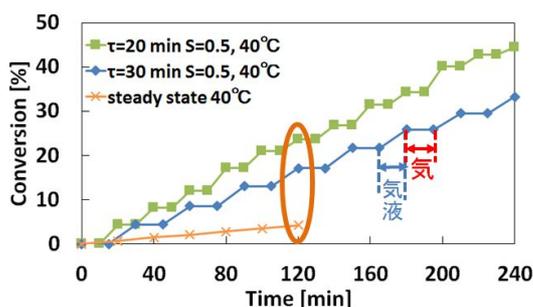


図 4 トリクルベッド反応器を用いた際の定常操作と周期操作の AMS 転化率経時変化

次に、触媒層温度の時間変化を図 5 に示す。非液供給期間開始後、発生した反応熱が触媒層に蓄積されて温度上昇した。これにより反応速度が上がったことも、転化率向上の要因の一つである。また、最高温度に到達してから液供給が始まるまでの期間は反応がほぼ起こっていないと推測される。

非液供給時には気相の水素のみが反応器内を流通しているが、水素は熱容量が小さいため、反応器内の熱を除去することができず、充填層は局所的な過加熱を起こしてしまう。このため、触媒の劣化や反応の不安定化を引き起こす点が問題である。

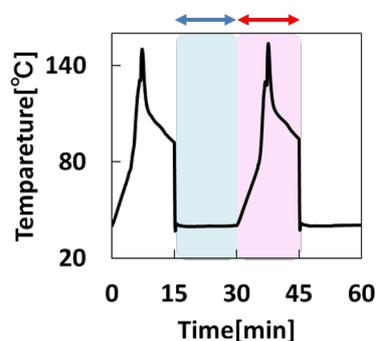


図 5 トリクルベッド反応器の周期操作（間欠的液供給時）の充填層内部温度経時変化（ $\tau=30$, $S=0.5$ ）

(2) Taylor flow 反応器

水素流量を $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ で一定として AMS 液流量を変化させた場合と、水素を飽和させた AMS のみを供給して Taylor flow を形成させない場合について、AMS の転化率経時変化を図 6 に示す。すべての条件において Taylor flow の形成が反応速度上昇に寄与したことがわかる。次に、Taylor flow 形成条件と比較すると、液体流量が低いほど反応速度は上昇した。これは液体流量が下がると、薄い液膜を持つ気体スラグが長くなり、液膜面積が増加したためと考えられる。なお、ジャケット付のアルミニウム反応管を用いることで、充填層で問題となっていた過加熱の状態が回避され、反応温度は一定に保たれることも明らかとなった。

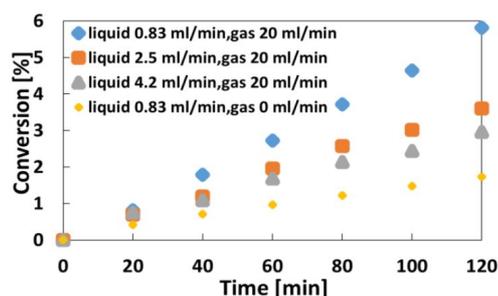


図 6 Taylor flow 形成条件における気液流量比（気体流量固定）を変化させた際の AMS 転化率経時変化および連続流れ条件の比較

各条件での気液スラグ長さ比は高速度カメラの測定により、流量に依存せず、気液流量比に依存することがわかった。そこで、気液流量比を揃えて全流量を変化させた実験を行った（図 7）。この場合、液膜の面積は同じであるが、線速度が大きくなっている。液スラグ中に生じる循環流によって、気液間の物質移動が促進し、AMS 中の水素濃度が上昇した可能性が考えられるが、AMS 転化率にはわずかな違いしか与えなかった。

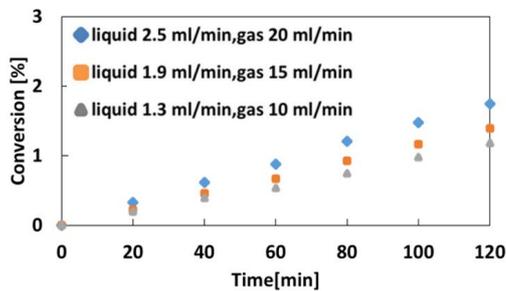


図7 Taylor flow 形成条件における気液流量比（気体流量固定）を固定し，全流量（線速度）を変化させた際の AMS 転化率経時変化（liquid : gas=1 : 6）

次に，Taylor flow 触媒反応器内の物質移動モデルから算出した物質移動容量係数 k_{GSAGS} ， k_{GLAGL} ， k_{LSALS} による解析を行い，図8に示した．順に，気相スラッグの側面から液膜を通り固体表面への，気相スラッグから液相スラッグへの，液相スラッグに溶解した気相の固体表面への物質移動容量係数に対応する． k_{LSALS} は， k_{GLAGL} に比べて非常に小さかった．線速度が上昇すると液相スラッグ内の循環流速は大きくなり，液相スラッグへの気体の溶解速度は上昇するが，液相中に溶解した水素の固体表面への拡散が律速であるため，反応速度への影響は小さかったと考えられる．一方，流量比が大きくなると反応速度は大幅に向上している．このとき，流量比が大きいほど，気相スラッグは長くなり， k_{GSAGS} は増加した．気相スラッグと管内壁の間に生じる液膜部において，気体が固体触媒表面に対して直接拡散することから，気相スラッグが長くなる（＝液膜面積が大きい）ほど，反応速度が向上したと考えられる．

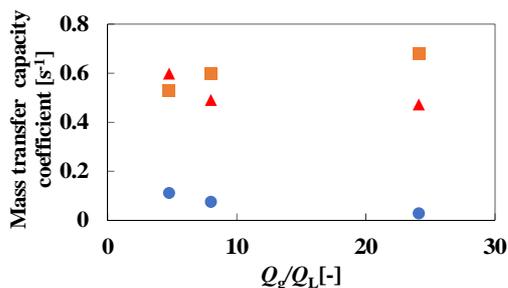


図8 各気液流量比における物質移動モデルから算出した物質移動容量係数（ \bullet : k_{GSAGS} ， \square : k_{GLAGL} ， \triangle : k_{LSALS} ）

以上より，これまで制御が困難であったトリクルベッド反応器の周期操作による成績改善を，精密かつ安定的に行う有力な手法が提案できた．また，化学工学の分野において世界的な注目を集めるプロセス強化手法の新たな提案となる．今後，充填層との比較および，さらなる効率化，実プロセス化に向けた検討が要求される．

（3）微粒子を添加した Taylor flow の物質移動促進効果

粒径 $2.5 \mu m$ のシリカ粒子を添加し，粒子濃度を变化させた場合の液側物質移動係数 k_L について気液流量比を一定（スラッグ長さはほぼ一定）として比較した（図9）．流量の増加によって k_L がすべての条件で増加した．これは，線速度増加によって液スラッグ内の循環流速が大きくなり，気液間物質移動が促進されたためである．また，粒子濃度 $C_p = 0$ と比較すると，どの条件においても粒子添加により k_L が増加した．これは粒子が循環流により界面へ衝突し，境界厚みを乱すためと推測される．濃度増加による k_L の向上は，粒子の界面への衝突頻度の増加によるものである．また，高濃度において k_L の上昇幅が減少したことから，界面近傍の粒子濃度が飽和に近づき，擾乱が与えられにくくなったためと考えられる．同様に，粒子濃度一定で粒径を变化させた際にも k_L が向上した．これは，粒子による境界の乱れが粒径増加とともに増加したためである．

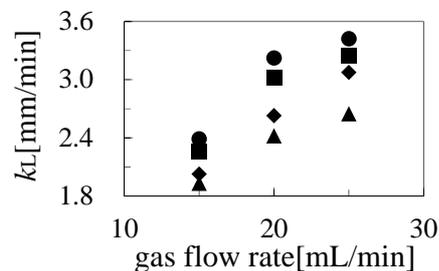


図9 粒子濃度 C_p が物質移動係数 k_L に与える影響（ $d_p=2.5 \mu m$ ，気液流量比 $\alpha=0.4$ ， \bullet : $C_p=4.0$ ， \square : $C_p=2.0$ ， \diamond : $C_p=1.0$ ， \triangle : $C_p=0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計4件）

- 1) K. Hirai, T. Horie, K. Taniya, N. Kumagai, Y. Ichihashi, N. Ohmura, M. Sakurai, H. Matsumoto, K. Matsuda, "Process Intensification of a Trickle Bed Reactor with Taylor flow," *Proceedings of The International Symposium on Design, Operation & Control of Chemical Processes (PSE Asia)* (2016), 査読無
- 2) H. Masuda, T. Horie, R. Hubacz, M. Ohta, N. Ohmura, "Numerical Analysis of the Flow of Fluids with Complex Rheological Properties in a Couette-Taylor flow Reactor," *Theoretical and Applied Mechanics Japan*, Vol. 63, pp.25-32, (2015) 査読有
DOI:10.11345/nctam.63.25

- 3) 今駒 博信, 河野 和宏, 瀧 紘, 堀江 孝史, “Fick 型塗膜の固有乾燥速度とその推定” 化学工学論文集, 41 巻, 6 号, pp. 387-391 (2015) 査読有
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.41.387
- 4) 今駒 博信, 竹中 啓, 河野 和宏, 堀江 孝史, “材料温度変化法を用いた塗膜の赤外線乾燥速度の測定” 化学工学論文集, 40 巻, 1 号, pp.1-6, (2014) 査読有
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.40.50

〔学会発表〕(計 10 件)

- 1) 平井 健太, 岩村 勇希, 増田 勇人, 熊谷 宜久, 堀江 孝史, 大村 直人, “スラッグフロー触媒反応器内の物質移動が反応に及ぼす効果”, 化学工学会第 81 年会, 2016 年 3 月 14 日, 関西大学(大阪)
- 2) 岩村 勇希, 平井 健太, 増田 勇人, 熊谷 宜久, 堀江 孝史, 大村 直人, “微粒子を含むテイラーフローのガス吸収に関する研究”, 第 18 回化学工学会学生発表会, 2016 年 3 月 5 日, 福岡大学(福岡)
- 3) 平井 健太, 堀江 孝史, 大村 直人, “スラッグフローを用いた気液固反応プロセスの強化”, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 10 日, 北海道大学(北海道)
- 4) [招待講演] 堀江 孝史, “ミリスケールの流通式反応器を利用したプロセス開発”, 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会, 第 29 回公開講演会(第 67 回研究会)講演&展示, 2015 年 7 月 10 日, 大阪科学技術センター(大阪)
- 5) 瀧 紘, 河野 和宏, 今駒 博信, 堀江 孝史, “塗膜乾燥速度に及ぼす基材の影響”, 化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 20 日, 芝浦工業大学(東京)
- 6) 平石 一博, 平井 健太, 熊谷 宜久, 堀江 孝史, 大村 直人, “トリクルベッド反応器を用いた α -メチルスチレン水素化の周期変動操作”, 化学工学会第 46 回秋季大会, 2014 年 9 月 17 日, 九州大学(福岡)
- 7) 平石 一博, 尾澤 侑亮, 熊谷 宜久, 堀江 孝史, 大村 直人, “ α -メチルスチレンの水素化における周期変動効果”, 第 16 回化学工学会学生発表会, 2014 年 3 月 1 日, 大阪府立大学(大阪)
- 8) 河野 和宏, 堀江 孝史, 今駒 博信, “異種基材塗膜乾燥速度の推定法”, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 17 日, 岡山大学(岡山)
- 9) 尾澤 侑亮, 榎本 亜由美, 堀江 孝史, 大村 直人, “V-Mg-O 触媒上でのプロパン酸化脱水素の周期的濃度変動操作”, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山大学(岡山)
- 10) Y. Ozawa, T. Horie, N. Ohmura, “Periodic Operation of Oxidative Dehydrogenation of Propane on

V-Mg-O Catalysts,”9th World Congress of Chemical Engineering, 18th – 23rd, Aug., pp. 431, 2013, ソウル(韓国)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/eng-cx9/gyoseki/Horie.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

堀江 孝史 (TAKAFUMI HORIE)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20513550

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし