

平成21年3月30日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560767

研究課題名 (和文) 次世代合成燃料製造のための新規触媒反応装置の操作条件最適化

研究課題名 (英文) Optimization of Operating Conditions of a New Fluid-Bed Catalytic Reactor to Produce Liquid Fuels for the Next Generation

研究代表者

甲斐 敬美 (KAI TAKAMI)

鹿児島大学・工学部・教授

研究者番号：00177312

研究成果の概要：一酸化炭素と水素からガソリンを製造するような反応は体積が減少する反応であり、このような反応を流動触媒層反応器で行うと、体積減少により非流動化が起きて安定な操作が不可能となる。本研究ではモデル反応として二酸化炭素の水素化反応を行い、安定な操作が行える方法について反応器モデルと実験によって検討した結果、一方の原料である二酸化炭素を2段に分割して供給することによって、非流動化を避けることができることを明らかにした上で、二段目の供給位置やガスの分割比について、最適な操作条件を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度			
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：反応工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応装置、流動層、燃料合成、固体触媒反応、水素化、体積変化、非流動化、流動化停止

1. 研究開始当初の背景

流動触媒反応器において、モル数(定圧では体積)が減少する二酸化炭素の水素化反応を行うと、流動化状態が著しく悪化する。反応の進行にともないエマルジョン相内のガスが消費され、それに相当するガスが気泡からの補給によって完全に補填されない場合には、エマルジョン相内のガス速度が低下し、粒子の重力とガス速度による抗力のバランスが崩れ、局所的な非流動化状態が生じる。このような状態では、気泡が正常に塔内を上昇できなくなり、非流動化状態となった部分

は固定層として塔内部を供給ガスによって持ち上げられる。その結果、層内の触媒粒子が大量に装置外に飛散するなど操作上あるいは安全上の大きな問題が起きる。

工業的に有用な反応にも体積減少を伴う反応が多くある。一酸化炭素と水素から気固触媒系においてガソリン留分を合成する反応である Fischer-Tropsch 合成反応が典型的な例である。このような反応に対して流動層反応器を適切に利用できるようにするためにも、非流動化現象を回避するための方法を提案することは意義のあることと思われる。

ガスを分散供給することにより、流動化状態の改善が可能であることはこれまでの研究ですでに分かっているが、最適な操作条件については未だ不明である。

2. 研究の目的

本研究においては、単純な反応器モデルを使用して、ガス体積減少速度やガス体積比の軸方向分布を求め、二段目の供給位置や原料の分配比が流動性にどのような影響を及ぼすかについて検討を行う。ガス体積減少速度はある高さにおける気泡相およびエマルション相空隙の体積を基準にした相対的な体積の減少速度である。ガス体積比はある高さでの組成のガスが完全に反応した場合の体積とその高さの体積との比である。これらのパラメータから得られるマップにおいて操作線がどのような軌跡をとるかを調べることによって、流動性を評価した。

3. 研究の方法

本研究では式(1)に示す二酸化炭素の水素化によるメタン生成反応を行った。



実験に使用した装置を図1に示す。

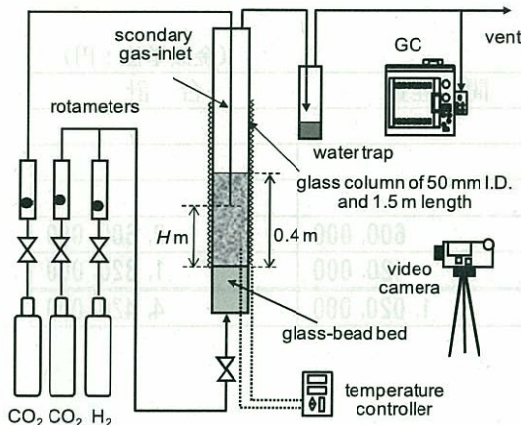


図1 流動層反応実験装置

原料ガスは希釈ガスを含まず、水素と二酸化炭素の供給モル比は量論比、すなわち 4:1 とした。反応器として、目視観察が行えるように内径 50 mm のガラス製カラムを使用した。カラム外壁には透明の抵抗体が塗布しており、任意の温度に加熱することができる。使用した触媒の平均粒径は 56 μm で、静止層高は 0.4 m とした。原料ガスの入り口における空塔速度はその反応温度において 0.05 m/s である。また、この値は最小流動化速度の 10 倍以上あり、反応によって体積が減少しても、空塔ガス速度が最小流動化速度を下回ることはない。水素は層底部のみから供

給して、流動化を行った。二酸化炭素は底部と二段目供給口の両方から供給した。二段目は外径 3 mm のステンレス鋼管を塔上部から層内に挿入して、この先からガスの供給を行った。供給したガスの組成は、一段目と二段目から供給した二酸化炭素をあわせると、量論比と等しくなり、 $\text{H}_2: \text{CO}_2 = 4:1$ である。

4. 研究成果

ガス体積減少速度は反応速度つまり温度とともに上昇する。したがって、温度が上がると流動性は低下する。図2は二段目からの二酸化炭素の供給の割合である分配比 R_D が 0.75 のときの二段目の位置 H と流動性との関係について示す。流動性は次の3つのカテゴリーに分類した。つまり、良好な流動状態を A、チャンネリングなど流動性が低下した場合を B、そして非流動化が起きた場合を C で表す。すべての供給位置において、温度上昇とともに流動性は低下していることが分かる。層底部からのみ原料ガスを供給した場合 ($H=0$ m) には 483 K において非流動化が観察された。

H [m]	0.3	A		B				
	0.2	A		B	C			
	0.1	A		C				
	0	A	B	C				
		463	473	483	493	503	513	523
		Temperature [K]						

図2 分配比が 0.75 のときの流動性に対する温度の影響

H [m]	0.3	A		B	C			
	0.2	A		B	C			
	0.1	A		B	C			
	0	A		B	C			
		463	473	483	493	503	513	523
		Temperature [K]						

図3 分配比が 0.5 のときの流動性に対する温度の影響

H [m]	0.3	A		B	C			
	0.2	A		B	C			
	0.1	A		B	C			
	0	A		B	C			
		463	473	483	493	503	513	523
		Temperature [K]						

図4 分配比が 0.25 のときの流動性に対する温度の影響

二段目の供給位置を高くすると、流動化状態は改善された。H=0.3 m の場合では、実験条件において非流動化は観察されなかった。層底部からのみ供給した場合の反応器入口でのガス体積比は 0.6 であるが、層底部からの二酸化炭素供給比率は 25% であるため、二段目供給位置よりも下部においては過剰の水素ガスが含まれ、この領域におけるガス体

積比は大きくなる。このことによって流動性の大きな低下は起こりにくくなると考えられる。したがって、この領域が広がると、流動性の改善効果が高くなる。また、二段目で残りの二酸化炭素が供給されたとしても、すでに生成ガスが存在するために、反応速度つまりガス体積減少速度はさほど大きくならない。

図3には $R_D=0.5$ 、図4には $R_D=0.25$ のときの結果を示す。二酸化炭素の分配比 R_D が大きくなると、流動性は改善される傾向が見られる。これらの結果から、層内のガス体積減少速度を低く保ち、ガス体積比をできるだけ1に近い値に保つことによって流動性の低下を防止できる。

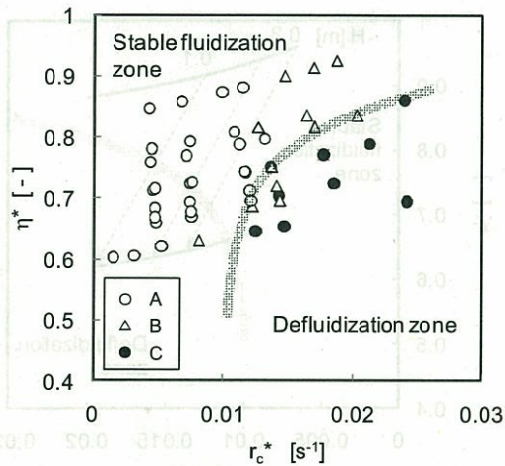


図5 流動化状態に対する体積減少速度と体積比の影響

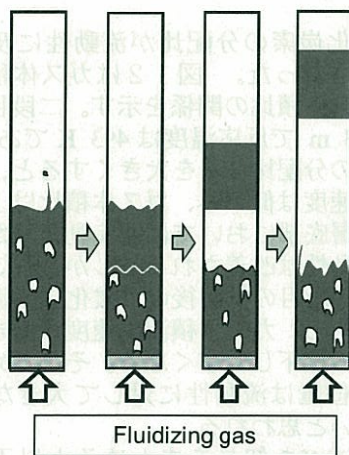


図6 非流動領域が持ち上げられる様子

図5には、層平均のガス体積減少速度とガス体積比を軸として、それぞれの条件における流動性を示す。ガス体積減少速度が 0.01 s^{-1} よりも大きく、ガス体積比が 0.8 よりも小さくなる領域では非流動化が起きる可能性が高いことが分かる。

層底部のみから原料ガスを供給した場合には、 483 K 以上になると図6に示すように非流動化が起きて粒子がガスによって塔内を持ち上げられる現象が観察された。

図7にはガス体積減少速度の軸方向分布の計算結果を示す。単純な管型反応器のモデルによって、実験による反応率を用いて総括の反応速度の軸方向分布を求めた。温度が 463 K のときには良好な流動性が観察された。この場合にはガス体積減少速度は全域で 0.01 s^{-1} であった。

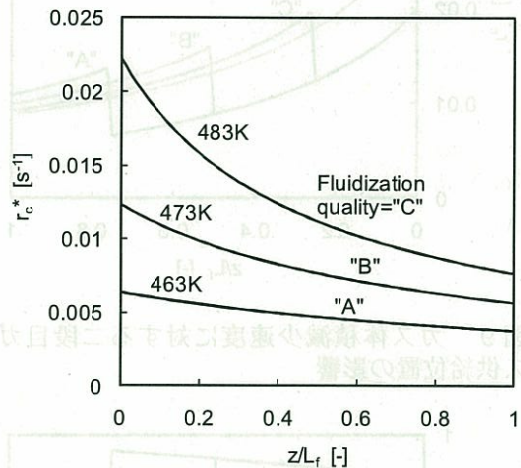


図7 反応ガスがすべて層底部から供給された場合の軸方向の体積減少速度の変化

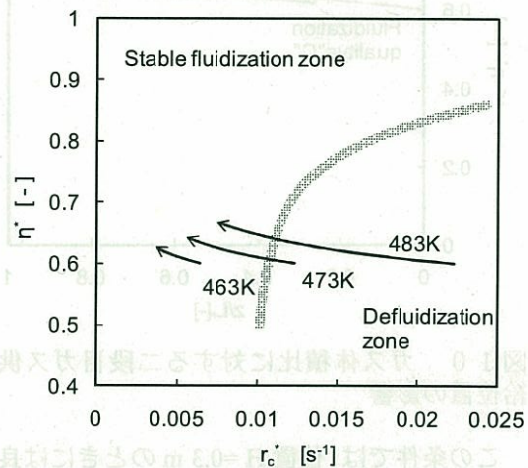


図8 反応ガスが層底部のみから供給された場合の操作線に対する温度の影響

図8にはガス体積減少速度とガス体積比から表される操作線を示す。反応開始時のガス体積比は温度が低くても変化せず、 0.6 である。しかし、ガス体積減少速度は温度の低下とともに小さくなるために、非流動化域からはずれて流動性は向上する。ただし、ガス速度や層高などの条件が同じであれば、反応率は低くなる。

すでに述べたように二段目のガス供給位

置を高くするほど流動性は改善された。図9には493 Kにおいて、供給位置を変化させた場合のガス体積減少速度の軸方向分布を示す。二酸化炭素の分配比は0.75と二段目からの供給が多い。

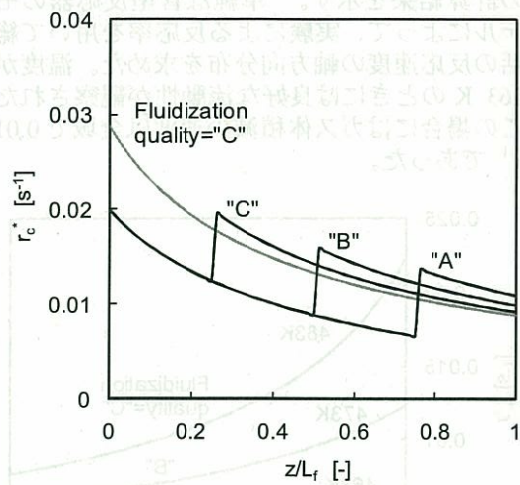


図9 ガス体積減少速度に対する二段目ガス供給位置の影響

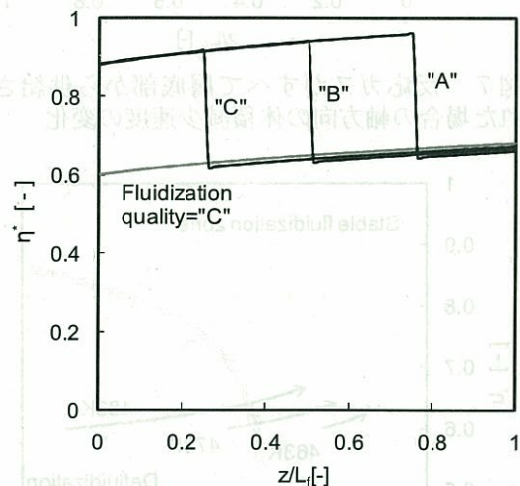


図10 ガス体積比に対する二段目ガス供給位置の影響

この条件では、位置 $H=0.3\text{ m}$ のときには良好な流動性が観察された。一方、 $H=0.1\text{ m}$ のときには非流動化が観察された。二段目の供給位置よりも下では二酸化炭素の濃度は低いので、ガス体積減少速度は少し低くなる。それでも、すべての場合において層底部ではガス体積減少速度は 0.01 s^{-1} を超えている。しかし、反応器入口でのガス体積比は図10に示すように0.88と高い。そのため、層底部において流動性の大きな低下は起きないと思われる。供給位置 H が 0.1 m の場合には、二段目の供給口から二酸化炭素を供給することによって、ガス体積減少速度は 0.12 から

0.20 s^{-1} へと上昇し、ガス体積比は 0.92 から 0.62 へ低下する。そのため、流動性は悪化して非流動化まで起きたと思われる。一方、 $H=0.3\text{ m}$ の場合には、ガス体積比は層の大部分で大きく保たれるために非流動化につながりにくい。二段目で二酸化炭素が供給された後もガス体積減少速度は 0.014 s^{-1} と低い。この条件では深刻な流動性の低下は起きないと思われる。

図11には操作線を示す。二段目の吹込位置が高くなると、安定領域での操作が長くなることと、二段目で二酸化炭素を追加供給して反応速度が高くなった場合も非流動化域にもどらないため、流動性がよくなると考えられる。

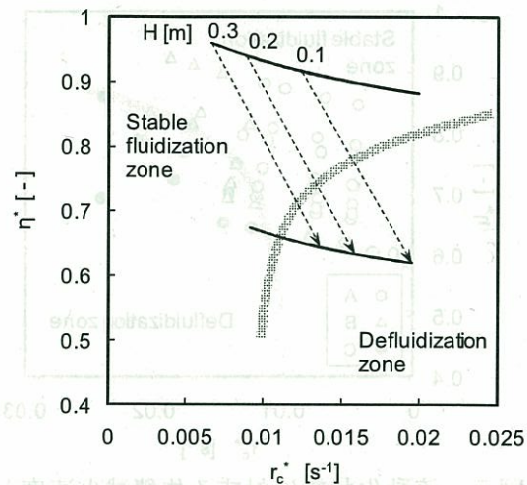


図11 温度 483 K における操作線に対する二段目ガス供給位置の影響

二酸化炭素の分配比が流動性に及ぼす影響は小さかった。図12はガス体積減少速度とガス体積比の関係を示す。二段目供給位置は 0.3 m で反応温度は 493 K である。二段目への分配比 R_D を大きくすると、ガス体積減少速度は低下し、ガス体積比は上昇するので、層底部においては非流動化域からはずれ、流動性は改善される。しかし、この場合には、二段目の供給後の二酸化炭素濃度が高くなるため、ガス体積減少速度が大きくなり、流動性が低下しやすくなる。そのため、二段目供給位置は流動性に対して大きな影響を与えないと思われる。

以上述べた知見をまとめると以下のようになる。流動触媒層において体積減少をとまなう二酸化炭素の水素化反応を行うと、流動化状態が悪化し、非流動化を起こした。原因はエマルジョン相のガス速度の低下によるものである。二酸化炭素の一部を二段目から供給することにより、流動化状態を改善できることが分かった。これは、層底部からの供給ガスの二酸化炭素濃度が低くなることに

よって、反応速度さらには体積減少速度が小さくなることに加え、水素が過剰に含まれることから、反応が進行して体積が収縮しても、大きな収縮にならないことで、局所的な非流動化が起こりにくくなるためである。特に、二段目の供給位置を高くするほど流動性はより改善された。単純な反応器モデルによって、体積減少速度と体積収縮比の軸方向分布および操作線を求めた。その結果、二段供給によって、操作線が非流動化域を回避できることが明らかとなった。

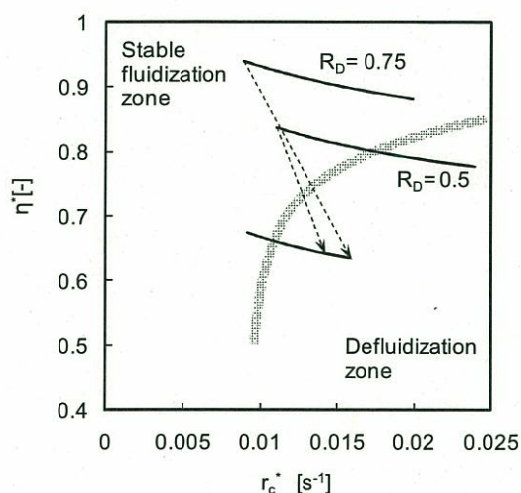


図 1.2 分配比を変えた場合の操作線の変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 甲斐敬美、通山恵一、高橋武重、中島充幸、流動触媒反応器における体積減少をとともなう反応による非流動化と内挿物による流動性の改善 化学工学論文集, 34, 351-358, 2008, 査読有
- ② T. Kai, J. Horinouchi, T. Nakazato, T. Tsutsui, T. Takahashi, M. Nakajima, Effects of increase in gas volume on the fluidization properties in fluidized bed reactors, *J. Chem. Eng. Japan*, 印刷中, 査読有
- ③ T. Kai, M. Furukawa, K. Toriyama, T. Nakazato, M. Nakajima, Defluidization caused by reactions involving a volume reduction in a fluidized catalyst bed and improvement of fluidity by multi-feeding, *J. Chem. Eng. Japan*, 印刷中, 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① T. Kai, J. Horinouchi, T. Nakazato, T. Takahashi, M. Nakajima, Improvement of fluidization quality of a fluidized catalyst bed by staged gas feed for reactions involving a gas volume reduction, *Int. Workshop on Process Intensification 2008*, 2008年10月17日, 東京
- ② T. Kai, J. Horinouchi, T. Nakazato, T. Takahashi, M. Nakajima, Effects of increase in gas volume on the fluidization properties in fluidized bed reactors, *20th Int. Symp. Chem. Reaction Eng.*, 2008年9月8日, 京都
- ③ M. Furukawa, T. Kai, K. Toriyama, T. Nakazato, M. Nakajima, Defluidization caused by reactions involving a volume reduction in a fluidized catalyst bed and improvement of fluidity by multi feeding, *1st Asian Conf. Innovative Ener. Environ. Chem. Eng.*, 2008年9月2日, 札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲斐 敬美 (KAI TAKAMI)
鹿兒島大学・工学部・教授
研究者番号: 00177312