

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420819

研究課題名(和文)流動触媒層反応器の宿命的限界を突破するためのフィードフォワード制御システムの開発

研究課題名(英文)Development of feed forward control system of fluidized bed reactor to overcome the fatal possibility for defluidization

研究代表者

甲斐 敬美 (Kai, Takami)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：00177312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：反応によるモル数減少を伴う反応を流動層反応器で行うと、非流動化により安定な操作が不可能となる。これは反応によってエマルション相でのガス速度が最小流動化速度よりも小さくなることが原因である。本研究では二酸化炭素の水素化を流動層で行い、変動する圧力の平均、標準偏差、優勢周波数および周期性によって非流動化が起きやすい条件になったことを検知できることを示した。また、これらのインデックスにしきい値を設定し、その値を超えると温度やガス供給を停止することによって反応条件を非流動化域からシフトさせる自動制御を行った。これによって、非流動化の頻度やその程度を緩和し安定な操作が可能となることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：When the reaction involving gas volume reduction is performed in a fluidized catalyst bed, serious defluidization occurs. The reason is that the gas velocity in the emulsion phase becomes lower than the minimum fluidization velocity. The conditions that will cause defluidization (the defluidization region) could be detected by the on-line analysis of the average value, the standard deviation, the dominant frequency and the periodicity of fluctuations. In this study, hydrogenation of carbon dioxide was performed in a fluidized catalyst bed and the operation parameters were controlled to maintain good fluidization. When the values of indexes exceeded threshold values, the reaction conditions were changed to move from the defluidization region by decreasing the reaction temperature or stop the carbon dioxide supply. By controlling the reaction conditions, the frequency of occurrence of defluidization could be suppressed and the intensity of the defluidization could be reduced.

研究分野：化学工学

キーワード：流動層 反応装置 非流動化 自動制御 モル数減少 体積減少

## 1. 研究開始当初の背景

1940年代のFCCプロセス開発の成功以降、流動触媒層反応器はさまざまな触媒反応プロセスに利用されてきた。しかし、反応によってモル数が減少する反応を行うとエマルション相が凝集して、非流動化を起こすことが報告されている[1]。このような現象を生じる工業的な反応のひとつに Fischer-Tropsch 合成がある。この反応は、合成ガスからガソリン等の炭化水素を合成する反応であり、炭素数が8の場合には、完全に反応が進行するとモル数の和は36%にまで減少する。1950年代に米国で流動層を用いて、プロセス開発が行われた[2]。しかしながら、経済的な問題が発生してプロセスが停止されるまで、非流動化などの問題によって安定的な操作を確立することができなかった[3]。

このプロセスでの非流動化について、我々は、ガス体積が減少する反応であるために良好な流動性を達成することができなかつたと推測している。ガス体積の減少を伴う反応には多くの工業的にも有用なものも多く、この現象を制御することは、非常に重要と思われる。

非流動化を回避するための操作法について、一方の原料成分を量論比よりも過剰に供給することでガス体積減少の割合を小さくする方法[4]や一方の原料を底部と層中央部の二段に分けて供給することで反応速度を軸方向に分散させる方法[5]を提案した。さらに、反応速度を低く抑えて、体積減少速度を下げる方法(未反応分はリサイクルする必要がある)[6]や生成物を多く含むガスを分割してリサイクルする方法[7]も報告してきた。しかし、反応によるモル数減少そのものは変更できないため、なんらかの原因で非流動化が起きて流動性を損ねる危険性は潜在的に残っている。

これまでにも、圧力変動信号などを用いて流動挙動の異常を検知し、粒子付着による凝集や非流動化を予防することを目的とした研究は多く報告されている[8-10]。粒子の凝集は、コーティングやガス化・燃焼プロセスなどさまざまなプロセスで観察されて問題となっている。凝集を防止するための制御としては、層温度を変化させることや空塔ガス速度を増加させることなどにより、良好な流動状態が維持されることが報告されている[11]。これらの研究における非流動化は、粒子表面の変化などによる付着が原因であるのに対し、本研究で対象としている非流動化においては、エマルション相のガス速度が低下して粒子への抗力が不足することによって起きるため、この現象の前後で粒子表面そのものは変化しない。そのため、非流動化が起きる前に検知し、予防措置がとれるならば、流動層の安定した操作が可能になると考えられる。

これまでの研究においては、モデル反応として二酸化炭素のメタネーション反応を行い、流動状態を直接観察することで、非流動化が起こらない領域(良好な流動領域)と非流動化が起こりやすい領域(非流動化領域)を定めた[12]。これらの領域は二つのパラメータ、つまり、ガス体積減少速度とガス体積比で整理することができ

ることをこれまでに示してきた。

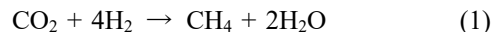
## 2. 研究の目的

本研究においては、上述の領域で圧力の変動パターンがどのように変化するかをCO<sub>2</sub>の水素化反応を行って調べた。さらに、圧力変動の信号を利用して非流動化の初期の段階での検知を迅速に行うことを目的として検討を行った。

さらに、二酸化炭素のメタネーション反応を行い、非流動化が起きる可能性がある条件を圧力損失信号より判断して、非流動化が発生する前に良好な流動領域にもどるように反応条件を制御することで、安定した流動状態を維持できることを実験的に確認することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本実験で行ったモデル反応の二酸化炭素メタネーションの反応式を示す。原料ガスの水素と二酸化炭素は量論比で供給し、反応させた。したがって、この反応が完全に進行すると、ガス体積が60%減少する。



流動層反応器には、内径0.05 m、長さ1.2 mのガラス製のカラムを使用した。触媒粒子は、平均粒径56 μm、層嵩密度480 kg m<sup>-3</sup>の20 wt% Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。反応条件は、入口ガス空塔速度0.05 m s<sup>-1</sup>、静止層高0.25-0.3 m、反応温度は508-523 Kとした。反応温度は分散層から5 cm上の触媒層中で測定した。反応管の外表面には透明な発熱体がヒーターとしてコーティングされており、反応管内部表面での流動状態の目視観察が可能である。

内径2 mmのステンレス管をその先端が分散層上3 cmに位置するようにカラム上方より挿入して、その管の上端には圧力プローブを接続した。プローブで検知したデータは、コンピュータに取り込んで解析した。サンプリング周波数は1000 Hzであった。

意図的に非流動化を起こしやすい条件で実験を行うため、反応器の設定温度は513 Kに設定した。また、流動性の回復の手段としては、反応温度を低下させた。これは、体積減少速度は反応速度とともに大きくなるため、温度を低下させると、単位時間に減少するガス体積(つまりはエマルション相ガス速度)を小さくできるためである。

0.6 s間の圧力損失信号をオンラインでコンピュータに取り込んで、そのデータから、平均圧力損失、自己相関関数を求めた。これから、圧力損失、優勢周波数および相関性を求めた。これらの指標が設定したしきい値を超えた場合には、操作条件が非流動化域からはずれる方向に制御を行った。本研究では、一方の反応物である二酸化炭素の供給停止および反応温度を下げるための層加熱の停止を行った。しきい値を超えない場合には設定温度になるように制御を継続した。0.6 s間

のデータを取り込んだ後に行う計算にかかる時間は約 0.4 s であった。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 良好な流動領域における流動特性

非流動化が起きない反応条件(良好な流動領域)での圧力変動パターンとその信号の連続ウェーブレット変換の結果を図 1 に示す。この図では、強度が高いほど濃い色で表される。

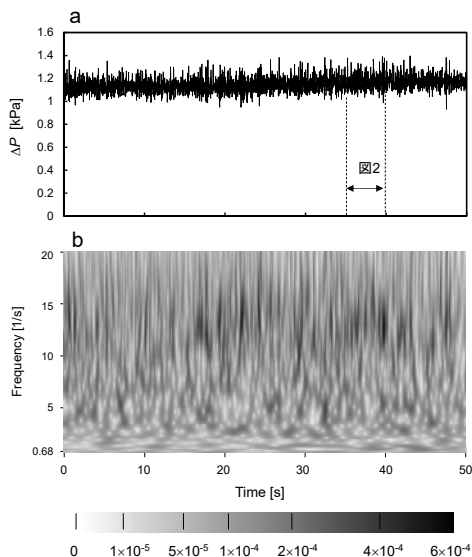


図 1 良好な流動化状態における圧力信号とそのウェーブレット変換の結果

圧力は常に変動しているが、平均圧力はほぼ一定で、良好な流動状態であった。この場合におけるウェーブレット変換の結果では、10–15 Hz の周波数領域で連続的に高い強度が確認された。このことは流動触媒層内を気泡がスムーズに上昇していることを示している。また、図 2 には図 1 の 35 s からの 5 s 間の圧力変動パターンとそのウェーブレット変換の結果を示す。図 2(a)の図で見られるピークの数から平均周波数を求めると約 14 Hz となった。

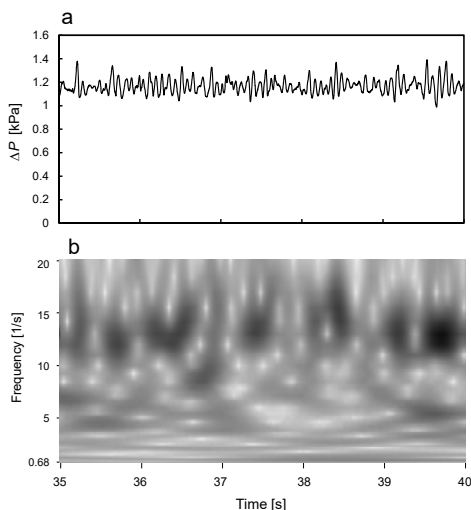


図 2 良好な流動化域での短い時間帯での圧力信号とウェーブレット変換の結果

##### 4.2 非流動化領域における流動特性

非流動化領域、つまり、非流動化が起こりやすい反応条件での圧力変動パターンとそのウェーブレット変換の結果を図 3 に示す。チャンネルリングが起こると圧力は減少する。また、エマルション相が収縮して、チャンネルも生成できないほどの状態になると、層の上部がガスによって持ち上げられる層リフティングが起こり、圧力は上昇した。図 3 (a)中で観察されるチャンネルリングや層リフティングに対応する圧力変化に対応して、ウェーブレット変換の図では、高周波数成分の強度が低くなり、低周波数成分の強度が強くなる傾向が見られる。このことは、エマルション相の収縮により、流動触媒層内の気泡の通り道が限定されることで、もともと別々の小さな気泡同士が合体して大きくなってしまふことを示している。

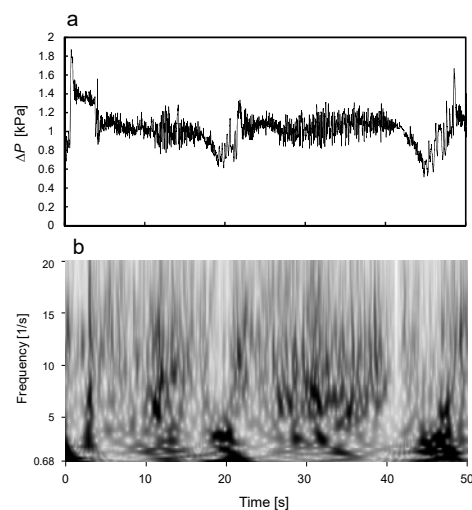


図 3 非流動化域での圧力信号とウェーブレット変換の結果

非流動化領域の条件下においては、常に非流動化が起こっているわけではなく、目視観察や平均圧力によると、層が十分に流動化している時間帯も多く存在した。この領域における流動特性を調べた。

非流動化領域においても流動化していた時間帯の 5 s 間の圧力変動パターンとそのウェーブレット変換の結果を図 4 に示す。平均圧力は安定しており、圧力変動の標準偏差からも良好な流動領域との違いを判断することはできなかった。しかし、ウェーブレット変換の結果を比較してみると、非流動化領域においては 10 Hz 以上の周波数領域の強度が低下して、周波数域も下がっていることがわかる。つまり、たとえ、目視観察や圧力変動パターンから層が十分に流動化しているように見える場合であっても、非流動化が起こりやすい状態であれば、圧力変動の周波数が若干低下することが分かった。また、変動の周期性も低いことが予測される。

以上の結果をまとめると、良好な流動領域においては、流動触媒層内の気泡はスムーズに上

昇しており、本研究で使用した触媒粒子においては、10–15 Hz の周波数領域で連続的にスペクトルが観察された。また、自己相関も高い周期性を示した。しかし、非流動化領域においては、目視観察や圧力変動パターンから層が十分に流動化しているように見える場合であっても、ウェーブレット変換の結果では 10 Hz 以上の周波数領域の強度が低下し、周期性も低下していた。つまり、良好な流動領域での流動状態とは明らかに異なる結果となった。非流動化領域では、チャンネルングと層リフティングがとどき発生するが、非流動化そのものがいつ起こるかを予測することは困難であった。ただし、流動触媒層でガス体積減少を伴う反応を行うときに、エマルション相の膨張率が低くなって、圧力変動信号の変化から非流動化を起こす可能性がある条件になっていることを検知できることが分かった。

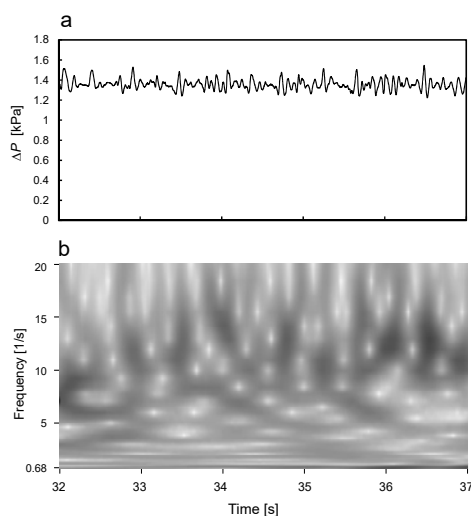


図 4 非流動化域の短い時間帯での圧力信号とウェーブレット変換の結果

#### 4.3 制御をしない場合の非流動化

反応温度 513 K の条件は非流動化領域に相当するが、この条件で、温度制御を行わずに 5 分間反応を行った結果の一部を図 5 に示す。

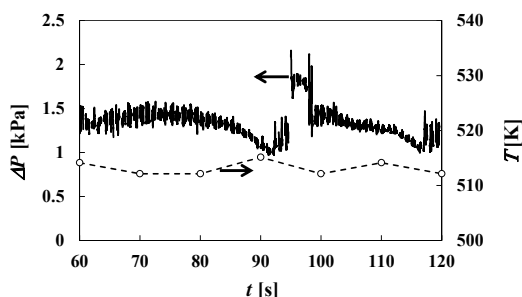


図 5 513K で温度制御した場合の圧力変化

平均圧力損失が減少している部分がチャンネルング、平均圧力損失が増加している部分が層リフティングの発生を示している。非流動化が発生しているときは、層の一部が流動化していないため、層内温度は均一ではなく分布が生じる。

そのため、温度を測定している部分よりも高温になる領域が発生しても、加熱を続けている場合があった。このような場合、非流動化から回復し層全体が流動化して、温度が均一になると設定温度よりも高くなっていたことが分かる。図 5 の 90 s 付近での温度上昇がこの現象に相当する。

制御をしなかった場合においても、常に非流動化が生じているわけではなく、目視観察や圧力損失信号から判断して、非流動化が起きていない時間も多く存在していた。図 6 にはこのような時間帯での圧力信号を示す。

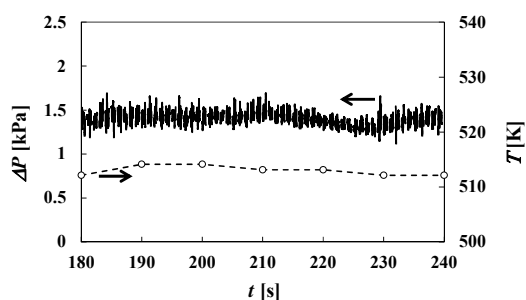


図 6 513 K の非流動化域における圧力変動のパターン

#### 4.4 反応ガスの停止による非流動化の制御

非流動化が起こる前には、平均圧力が減少もしくは増加することがある。このことから、オンラインで得られる圧力損失信号を用いて、平均圧力の変化から非流動化を検知し、二酸化炭素の供給のみを一時的に止めることによって、反応も止めて、反応条件を非流動化域の外にシフトさせることで流動状態の回復を試みた。図 7 にその結果を示す。図中の網かけ部分が非流動化を検知し、二酸化炭素の供給を止め、水素のみを供給した時間帯を示している。

層リフティングが発生する約 10 s 前に非流動化が起きる可能性が高いことを検知し、二酸化炭素の供給を止めて、非流動化を防止しようとした。しかし、層内で形成され始めていたエマルション相の収縮を解消することは困難であり、層リフティングの発生を防ぐことはできなかった。つまり、非流動化そのものを制御することは困難であることがわかった。また、非流動化が起きることを数秒前に検知できない場合も多い。

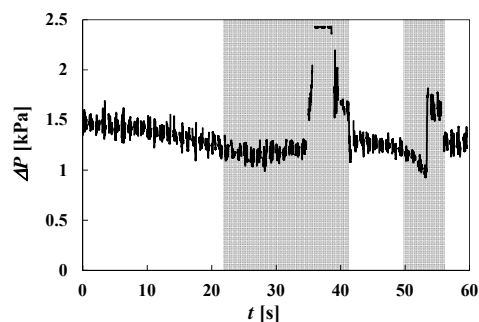


図 7 非流動化域で制御を行った場合の圧力変動パターン

#### 4.5 非流動化域からのシフトをするための制御

反応条件が非流動化領域の中に入っていることは圧力損失信号の自己相関関数や優勢周波数から検知することが可能である。そこで、平均圧力の減少による検知に加え、自己相関関数と優勢周波数による検知も行い、3つの指標のうち一つでも非流動化域の条件に達した場合は、反応器の加熱を停止し、反応温度を下げるように設定し、それ以外の場合には 513 K に調節するように設定した。

本研究では図 8 に示す自己相関関数が最初の極小値となったときの値を  $C_s$ 、そのときのタイムシフトから求めた優勢周波数を  $f_d$  として、以下の式によって流動性の異常を判断した。優勢周波数  $f_d$  は、図 8 中の  $\tau_{min}$  を 2 倍して逆数をとることで求められる ( $f_d = 1/2\tau_{min}$ )。

$$\Delta P < 1.2 \text{ kPa} \quad (2)$$

$$C_s > 0 \quad (3)$$

$$f_d < 10 \text{ Hz} \quad (4)$$

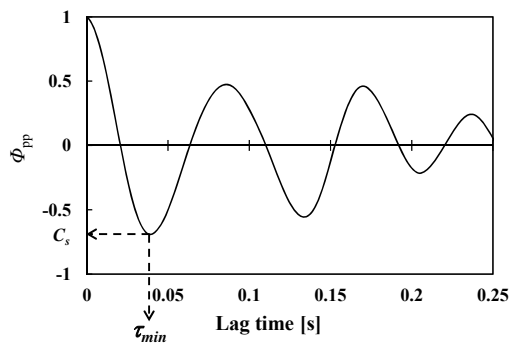


図 8 図 6 に示す信号の自己相関関数

非流動化領域の条件下において、実験を行いながらオンラインで圧力損失信号をコンピュータに取り込んで、0.6 s ごとに得られた自己相関関数と平均圧力の結果を式(2)–(4)の条件でチェックしながら、5 分間反応を行った。その結果の一部を図 9 に示す。

図 9(a)に示すように、制御を行った場合でも完全に非流動化を防ぐということは、不可能であった。しかし、非流動化が発生した場合でも、その状態から回復して流動化状態に戻るまでの時間は短くなった。

図 9(b)においては、120–145 s まで平均圧力が減少し、チャンネリングの前兆である層の一部の収縮が確認される。そこで、加熱を一旦止め、反応温度を少し下げることで反応速度を一時的に抑制した。それにより、モル数が減少する反応に伴ったガス体積の減少も抑制することができ、チャンネルを形成して非流動化が起こる前に良好な流動状態になるために必要な流量を確保することができた。その結果、層の一部の収縮を解消することができた。つまり、非流動化を未然に回避している場合も確認された。

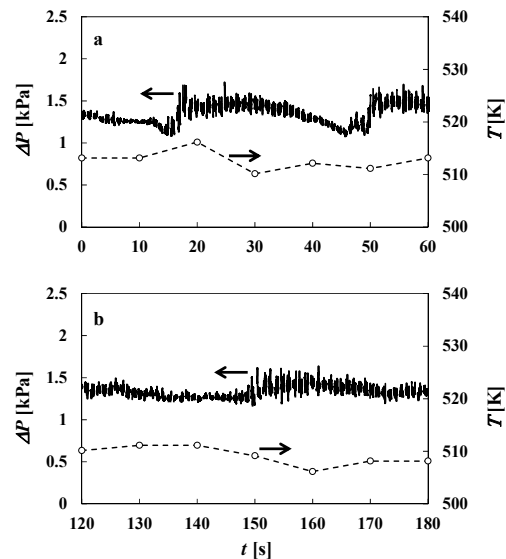


図 9 非流動化域における圧力変動のパターン

制御を行った実験では、非流動化を防ぐために温度を設定温度から下げた時間も存在し、全体で見ると、制御をしない場合よりも層の平均温度は 1.3 K 低かった。

制御を行った実験と制御を行わなかった実験を非流動化の発生頻度の観点から比較した。安定な流動状態における圧力損失信号は、制御をしない実験において安定していた部分を用いて決定した。

図 10 に示す圧力信号変化から圧力損失の平均  $\Delta P_{ave}$  と標準偏差  $\sigma$  を求め、次の式で示すように、平均値から  $\pm 2\sigma$  の範囲から圧力損失の値が外れた場合に非流動化が起きたと判断した。

$$\Delta P_{ave} - 2\sigma < \Delta P < \Delta P_{ave} + 2\sigma \quad (5)$$

この場合には式(5)より、安定な流動状態は  $1.168 \text{ kPa} < \Delta P < 1.598 \text{ kPa}$  に設定し、その領域よりも減少した場合をチャンネリングの発生、また、その領域よりも増加した場合を層リフティングの発生とした。

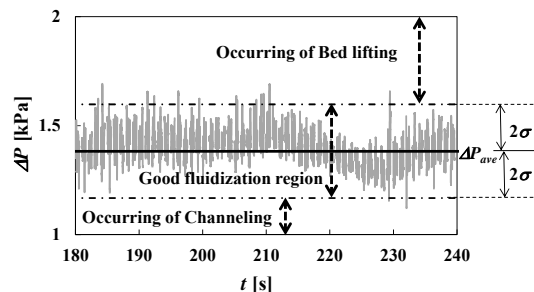


図 10 圧力損失の値からの流動性の決定

制御の有無のそれぞれにおいて、5 分間連続で体積減少を伴う反応実験を 5 回繰り返す、チャンネリングと層リフティングが発生した時間をもとに比較を行った。その結果を図 11 に示す。

制御をしなかった場合に比べ、制御を行った場合にはチャンネリングの発生割合、層リフティ

ングの発生割合のどちらにおいても低くなった。特に、チャンネルングの発生割合は制御を行うことで、大きく減少した。制御を行わない場合はチャンネルが形成して大きく成長しまった後にその部分が解消され始めるのに対し、制御を行った場合は、チャンネルが形成して成長する前に検知し、体積減少速度を低下させる操作を行っているため、チャンネルが形成される確率が低下し、形成してもより早く解消された。

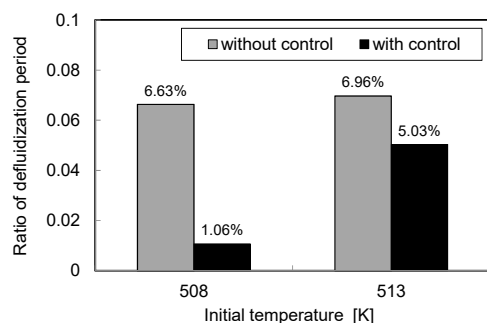


図 11 制御を入れた場合と入れない場合の非流動化の起きた割合

層リフティングにおいて、制御をしない場合には、流動化することができなくなった触媒層の塊が成長し、大きな塊となって持ち上げられていた。そのため、その塊が壊れるまでには長い時間がかかることがあった。それに対し、制御を行った実験では、持ち上げられる触媒層の塊が比較的小さい場合が多く、その塊が壊れるまでの時間も短くなった。

#### 4.6 結言

モル数減少を伴う反応である二酸化炭素の水素化反応を流動触媒層反応器で行い、圧力変動信号をオンラインで解析することによって、非流動化が起きやすい状態になっていることを検知した。圧力変動の優勢周波数や周期性を指標として、それらが設定したしきい値を超えたときに反応速度を低下させる、つまり、体積減少速度を下げる操作を行った。具体的には反応器への加熱を停止したり、一方の原料である二酸化炭素の供給を停止したりする方法である。制御を行うことによって、チャンネルングなどの非流動化の発生頻度を低下させることができた。ただし、非流動化の頻度が高い条件で反応を実施したため、完全に非流動化を防ぐということはできなかった。

#### 4.7 引用文献

- [1] Kai, T., S. Furusaki, *Chem. Eng. Sci.* **42**, 335–339 (1987).
- [2] Dry, M. E., *Catal. Today*. **71**, 227–241 (2002).
- [3] Squires, A. M., Proc. of Joint Meeting of Chem. Ind. and Eng. Soc. of China and American Inst. of Chem. Eng., Beijing, China, 322–353 (1982).
- [4] Kai, T., M. Furukawa, T. Nakazato, M. Nakajima, *Chem. Eng. J.* **166**, 1126–1131 (2011).

- [5] Kai, T., M. Furukawa, K. Toriyama, T. Nakazato, M. Nakajima, *J. Chem. Eng. Japan* **42**, 733–738 (2009).
- [6] Matsumura, A., T. Kai, T. Nakazato, M. Nakajima, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **38**, 272–277 (2012).
- [7] Kai, T., A. Matsumura, T. Nakazato, M. Nakajima, *Chem. Eng. J.* **215–216**, 671–677 (2013).
- [8] Nijenhuis, J., R. Korbee, J. Lensselink, J.H.A. Kiel, J.R. van Ommen, *Chem. Eng. Sci.* **62**, 644–654 (2007).
- [9] Babaei, B., R. Zarghami, R. Sotudeh-Gharebagh, *AIChE J.* **59**, 399–406 (2013).
- [10] Silva, C.A.M., M.R. Parise, F.V. Silva, O.P. Taranto, *Powder Technol.* **212**, 445–458 (2011).
- [11] van Ommen, J.R., M.-O. Coppens, C.M. van den Bleek, J.C. Schouten, *AIChE J.* **46**, 2183–2197 (2000).
- [12] Kai, T., K. Toriyama, T. Takahashi, M. Nakajima, *Stu. Sur. Sci. Catal.* **159**, 497–500 (2006).

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

① T. Kai, N. Tanaka, K. Mizuta, T. Nakazato, M. Nakajima, Pressure fluctuation analysis of the defluidization caused by a reaction involving gas-volume reduction in a fluidized catalyst bed, *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有, 48, 436-443, 2015 DOI: 10.1252/jcej.14we334

② 田中啓寛, 甲斐敬美, 水田敬, 中里勉, 中島充幸, 体積減少をとまなう反応を流動触媒層で行う場合の流動性制御, 第20回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム講演論文集, 査読なし, pp.81-84, 2014.

〔学会発表〕(計 1 2 件)

① 甲斐敬美, 田中啓寛, 中里勉, 水田敬, 中島充幸, 体積減少を伴う反応を流動触媒層で行う場合の流動性制御, 化学工学会第47回秋季大会, S115, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015.

② N. Tanaka, T. Kai, K. Mizuta, T. Nakazato, M. Nakajima, Application of wavelet transform for analysis of defluidization caused by the reaction involving gas-volume reduction, The 27th Int. Symp. Chem. Eng., OE-03, Kuala Lumpur (Malaysia), 2014.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

甲斐 敬美 (KAI TAKAMI)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号 : 00177312