

流動触媒層の流動性に及ぼす エマルション相ガスの体積減少速度の影響

通山恵一*、甲斐敬美**、高橋武重**

Effect of The Volume Reduction Rate of Emulsion-phase Gas on The
Fluidization Quality of Fluidized Catalyst Beds

Kei-ich TORIYAMA, Takami KAI and Takeshige TAKAHASHI

The fluidization quality severely decreased when the reaction involving a decrease in the gas volume was carried out in a fluidized catalyst bed. In the present study, we carried out the hydrogenation of carbon dioxide in a transparent column to observe the bed behavior. We used relatively large particles as fluidized catalysts. The emulsion phase of the fluidized bed with these particles does not expand when we found that the fluidization quality decreased with increasing reaction rate and finally the defluidization occurred even when the relatively large particles were used as the catalysts. We studied the effects of the reduction rate of gas volume on the fluidization behavior. The criterion for the stable operation could be successfully given by the reduction rate of gas volume due to reactions. This criterion is useful to determine the operating conditions to establish good fluidization

Keywords: fluidized catalyst bed, volume decrease, defluidization, fluidization quality

1. 緒言

流動触媒層において体積が変化するような反応を行う場合、体積変化を考慮したモデルが必要となる¹⁻⁴⁾。体積が減少する場合には、モデルにおいては気泡体積や気泡頻度の減少という形で整理されるが、このような反応を流動触媒層で行うと、触媒層の流動化状態が極めて悪化する^{5, 6)}。チャンネリングやスラッシングが起こり、さらに状態が悪化すると、層内の触媒粒子が大量に装置外に飛散するなど、操作上の大きな問題となる。層内の圧力変動からチャンネリングやスラッシングの発生を推測することはできるが、発生のタイミングを予測することはできない。

ガス体積減少による非流動化現象の発生原因としては、次のようなことが考えられる。触媒粒子層の

良好な流動性は、エマルション相の膨張に依存するにもかかわらず、反応によってエマルション相内のガス体積が減少し、この減少分を気泡からのガス補給で補充することができない場合には、エマルション相の凝集によって流動化し難くなり、気泡が正常に上昇することができなくなる。したがって、このような反応系において、反応速度が高いほど、また量論関係と希釈ガスの割合に依存する体積の減少割合が大きいほど、この現象は顕著になると考えられ、実験によっても確認されている⁵⁾。微粉粒子の流動層は流動化時にエマルション相が膨張し、そのためにガス体積減少の影響を受けやすくなると考えられる⁷⁻¹⁰⁾。一方、粒子径や密度がやや大きく、エマルション相があまり膨張しないような粒子であれば、体積減少の影響を受けにくくなるとも予想される。そこで、本研究では流動触媒層に使う触媒粒子としては、比較的エマルション膨張率の小さな触媒を使用して二酸化炭素の水素化反応を行った。さらに、反応速度と最大体積減少率のみでなく、反応によって体積が収縮する速度（体積収縮速度）をパラメー

2005年8月31日受理

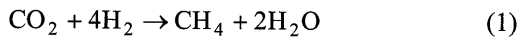
* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

タとして、流動化状態との関係について検討を行った。

2. 実験

本実験では Eq.(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。



原料ガスは希釈ガスを含まないが、水素と二酸化炭素の供給比 α を変化させ、反応が完全に進行した場合の最大体積比 η を変化させて実験を行った。Eq.(2) に示すように η は α のみの関数であり、定圧条件において反応が完全に進行したときのガス体積と反応前のガス体積の比 η で表す。この変数は α が 4 以上であるか以下であるかによって、すなわち限定反応成分が二酸化炭素であるか水素であるかによって定義式が異なる。本研究では $\alpha > 4$ の条件でのみ実験を行った。この場合、 η は Eq.(2) のように定義される。

$$\eta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (2)$$

二酸化炭素のメタン化反応において希釈ガスを使用しない場合の α と η の関係を Fig.1 に示す。量論比 ($\alpha = 4$) で供給した場合は $\eta = 0.6$ であり、この時

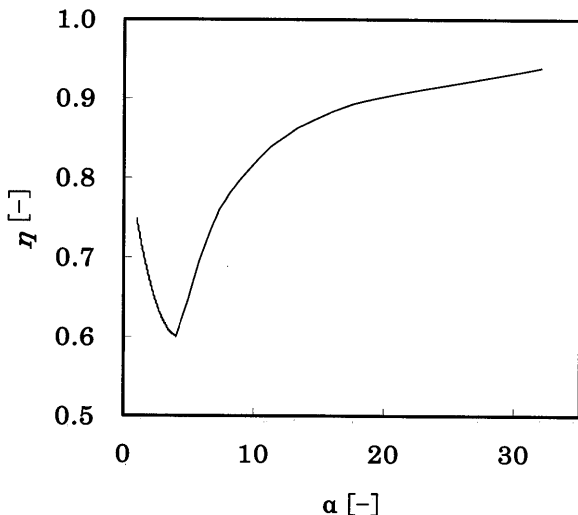


Fig. 1 Relationship between α and η .

の η の値がもっとも小さくなる。

反応器として、目視観察が行えるよう内径 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あり、任意の温度に加熱することができる。径の異なる 4 種類のガラスビーズ

を充填した層によって原料ガスは分散された。使用した触媒は $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、平均粒径は 120 μm であった。静止層高はおよそ 0.4 m とした。

触媒は Ni および La の硝酸塩水溶液をアルミナ粒子に含浸した後、250 $^{\circ}\text{C}$ において 2 時間焼成し、300 $^{\circ}\text{C}$ において 2 時間水素還元することによって活性化した。流動化ガスの空塔速度は 40 – 60 mm s^{-1} とした。反応温度を変化させることで反応速度を変化させた実験を行った。また同様の実験条件において、層内中央に外径 3 mm の垂直管（ステンレス鋼製）1 本を上部から挿入した実験を行った。

流動状態の目視観察とともにビデオカメラでの撮影を行い、Bed Collapse 法¹¹⁾によりエマルション相当高さを求めた。また、圧力センサーを垂直管の上部出口に設置し、層下部の圧力を測定し、接続されたコンピュータにより解析することで、層内の圧力変動を求めた。

3. 結果と考察

3.1 反応温度と流動性

流動化状態は反応条件によって大きく変わる。量論比で原料を供給し、温度を 180 $^{\circ}\text{C}$ から上昇させて反応速度を上げていくと、220 $^{\circ}\text{C}$ 付近からエマルション相の動きが鈍くなり、時折チャンネルングの発生が確認された。さらに温度が高くなると、エマルション相が静止した後、長さ 0.2 m 程度の塔径大の粒子塊が発生し、流動化ガスによって塔内を持ち上げられるという現象が観察された。粒子塊は 230 $^{\circ}\text{C}$ においては塔内を上昇する間にその下部から崩壊したが、それより高い温度では崩れることなく塔上部まで達したため、原料ガスの供給を停止した。

Fig.2 には粒子が非流動化状態になって粒子塊を生成し、塔内を持ち上げられる様子を示す。各フレームの長さ 13 cm である。6 s 後には塊の底部から崩壊している様子がわかる。粒子塊の長さは 0.2 m 程度であり、層高 0.2 m 付近で非流動化が始まったと考えられる。

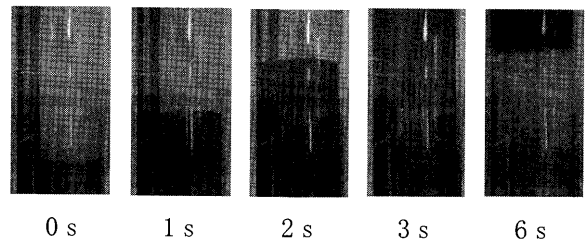


Fig.2 The particle agglomerate lifted up through the column.

Fig.3 は原料を量論比で供給したときの層内の圧力変動を示したものである。180 $^{\circ}\text{C}$ においては安定した圧力変動が見られるが、250 $^{\circ}\text{C}$ では圧力変動の

振幅が非常に大きい。この大きな振幅はスラッシングおよび粒子塊の発生を意味する。特に 6 s 以降に観察される圧力損失の上昇は粒子塊が発生して塔内部を上昇しているときのパターンである。すなわち圧力変動を測定することによって、非流動化の発生を知ることができる。

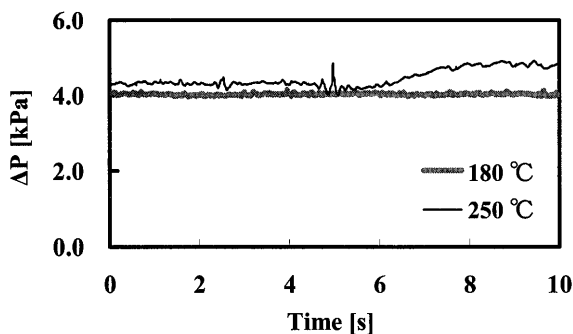


Fig. 3 Pressure fluctuation when the bed was fluidized.

反応温度を 180 °C から 250 °C まで変化させたときの CO_2 の反応率を Fig. 4 に示す。 α が 3.9 のとき、200 °C 前後で流動状態に異常が起こり始めた。さらに 220 °C に達するとチャンネリングの発生が見られ、240 °C 以上では粒子塊の断続的な発生が確認された。 α が 8.8 のときにも、250 °C においては同様の現象が観察された。一方、 α が 37 と大きく水素リッチになると、250 °C においても良好な流動化状態が保たれたままであった。これは反応に関与しない水素ガスが希釈ガスの役割を果たすことによって、

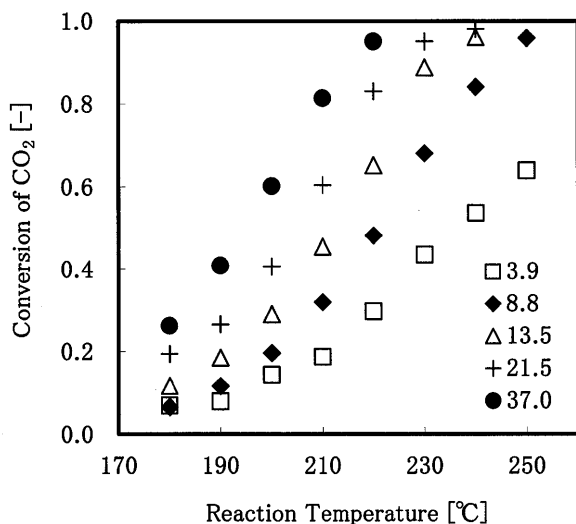


Fig. 4 Relationship between reaction temperature and conversion of CO_2 .

反応による体積減少の影響が小さくなるためである。

3.2 収縮速度

反応温度を変化させることによって、反応速度は変化する。反応速度を表すために、見かけ 1 次の反応速度定数 k を CO_2 の反応率 x_A から算出した。流動性の悪化は反応速度が高くなると起こる。これは反応速度が高くなることによってガス体積の減少速度も大きくなるためである。そのため、流動化状態と体積変化速度の関係を調べた。体積変化速度は次のように定義される。

$$r_c = \varepsilon_A \frac{dx_A}{dt} \quad (3)$$

このパラメータの値が負の時は反応によって体積が減少する。ここで ε_A は反応完了時における全物質質量増加量を反応開始時の全物質質量で除したパラメータである。

今、エマルション相内にガス濃度が均一な領域を考える。この領域を通してのガスの移動がない場合には、回分式反応器としての解析が可能となり、次式が得られる。

$$kt = (1 + \varepsilon_A) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \varepsilon_A x_A \quad (4)$$

Eqs.(3)-(4)から Eq.(5)が導出される。ただし、 $x_A \neq 1$ とする。

$$r_c = k \varepsilon_A \frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon_A x_A} \quad (5)$$

r_c の値は反応率によって変化する。そのため $x_A = 0$ での体積収縮速度を求めて、流動性の指標とすることにした。

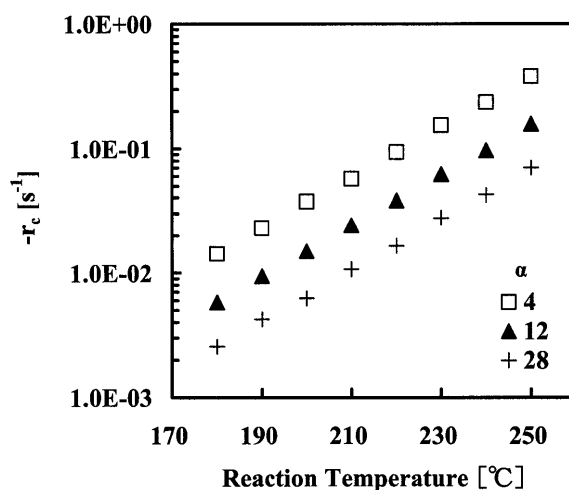


Fig. 5 Effect of reaction temperature on gas volume contraction rate.

$$-r_c = -k\varepsilon_A \quad (6)$$

Fig.5 は反応温度と体積収縮速度 $-r_c$ の関係を表す。体積収縮速度は反応温度に対して指数関数的な関係をもつ。同じ温度においては、 α の値が小さくなるほど、体積収縮速度も大きくなる(ただし $\alpha \geq 4$)。温度が 230 °C で $\alpha=4$ の時と同じ体積収縮速度を持つ温度は、 $\alpha=12$ の場合には 250 °C となる。

また Fig.6 に Bed Collapse 法により測定した、反応によるエマルション相の収縮の変化を示す。 $\alpha=3.9$ である。本実験で使用した触媒は流動化してもほとんどエマルションが膨張しない。このことは図の中の水素で流動化した場合の結果からもわかる。

反応が起きる状態で温度が高くなると、エマルション相が静止状態よりも収縮していることがわかる。

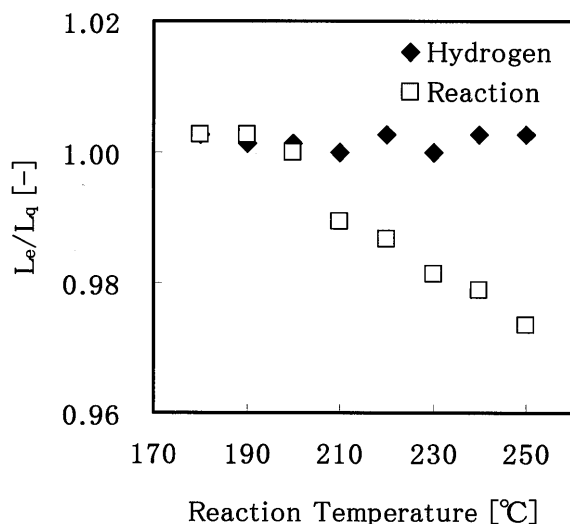


Fig.6 Effect of reaction on the emulsion phase voidage measured by Bed collapse method.

3.3 流動状態の評価

流動状態を評価するために、流動状態を A (good fluidization)、B (poor fluidization) および C (defluidization) の三つの領域に区分した。A はコールドモデルでも観察されるような通常の流動化状態、B は時折、チャンネリングが発生するような状態で、C は層の非流動化が起き、継続的にチャンネリングが観察されたり、層の上部が非流動化状態となり粒子塊が塔内を持ち上げられるような状態である。すなわち流動触媒層を定常的に安定に運転するためには、B および C の状態を避けるような条件で操作する必要がある。

Figs.7(a)および(b)に体積収縮速度($-r_c$)および最大体積比(η)をインデックスとした場合の流動状態を示す。(a)は内挿物のない場合、(b)は垂直管1本を挿入した場合の結果である。収縮速度の小さい範

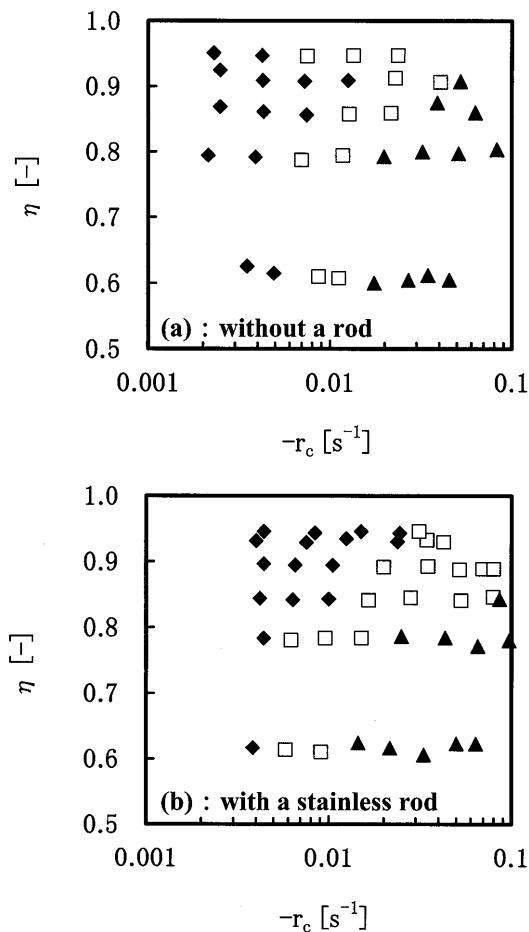


Fig.7 Evaluation of fluidization quality. We used η and $-r_c$ to draw the fluidity map.

◆:A、□:B、▲:C

围では最大体積比の大小に依らず、常に良好な流動状態が保たれた。体積収縮速度が大きくなると次第に流動状態が悪化し、 0.01 s^{-1} を超えると非流動化を起こす可能性が高くなることがわかる。この実験条件においては最大体積比の影響はあまり見られなかった。最大体積比は間接的な因子であり、直接影響を及ぼすのはエマルション相内ガスの収縮速度であるためと考えられた。

層内に垂直管を内挿した場合も、 η が小さい時の収縮速度に関しては、何も挿入しない場合と同じような影響を与える。一方、最大体積比が90%以内の範囲では、垂直管を挿入すると、収縮速度が小さくても比較的良好な流動状態を維持した。Fig. 7 から、いずれのケースにおいても、体積収縮速度を 0.01 s^{-1} よりも小さく保つことは、良好な流動状態を達成するための必要条件と考えられる。

3.4 流動化ガス速度の影響

Fig.8 は空塔ガス速度を変えた場合の結果である。流動状態 A が流動状態 B に遷移するとき、および流動状態 B から流動状態 C に遷移するときの体積収縮速度 $-r_c^*$ を示している。空塔ガス速度が小さい場合、流動状態 B の領域が広く、流動状態 C つまり非流動化が起こるときの体積収縮速度が大きくなっている。これはガス速度が小さい場合には、分散器直上の粒子混合が激しい領域で反応が進行して、

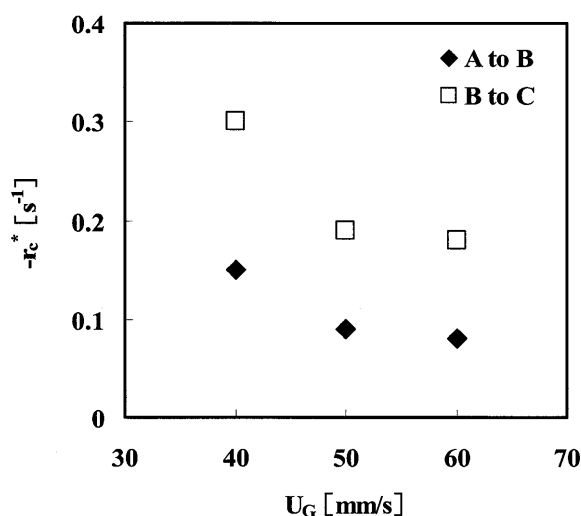


Fig. 8 Effect of gas velocity on fluidization quality.

流動層の本体部分では、原料濃度が低くなり反応速度ひいては体積収縮速度が小さくなるために、非流動化が起きにくいと考えられる。

4. 結言

流動触媒層において二酸化炭素の水素化反応を行うと、条件によって層の非流動化現象が観察された。これは反応によりガス体積が減少し、エマルション相が収縮するためと考えられた。本研究では、A 粒子であってもエマルション相がほとんど膨張しないような触媒粒子を使用した。このような物性の粒子であっても、非流動化の現象が観察された。このときエマルション相は静止状態よりも収縮していると考えられる。つまり、良好な流動化を維持できないような状態である。また、非流動化現象が起きる条件を体積収縮速度によって表すことができた。ただし、この時の境界は垂直管を内挿した場合とそうでない場合によって異なっていた。垂直管を挿入すると、収縮速度がある程度大きくても最大体積比を大きく保てば、非流動化を避けることができた。ガス速度が大きい条件では、比較的低い温度でも層の流動性が悪化した。

Nomenclature

k	apparent reaction rate constant [s ⁻¹]
L_e	equivalent height of emulsion phase [m]
L_q	height of settled bed [m]
$-r_c$	gas volume contraction rate [s ⁻¹]
t	time [s]
U_G	superficial gas velocity at inlet of reactor [m s ⁻¹]
x_A	conversion of carbon dioxide [-]
α	molar ratio of H ₂ to CO ₂ in feed gas [-]
ΔP	pressure drop [kPa]
ε_A	$=\eta-1$ [-]
η	ratio of gas volume at $x_A=1$ to at $x_A=0$ [-]

References

- 1) Abba, I. A., J. R. Grace, H. T. Bi, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 4797-4807 (2002)
- 2) Tafreshi, Z. M., K., Opoku-Gyamfi, A., Adesina,, *Can. J. Chem. Eng.*, **78**, 815-826 (2000)
- 3) Shiau, C. Y., C. J. Lin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **56**, 295-303 (1993)
- 4) Kai T. and S. Furusaki, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1317-1319 (1984)
- 5) Kai, T., K. Nishie, T. Takahashi and M. Nakashima, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **30**, 256-261 (2004)
- 6) Kai, T. and S. Furusaki., *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 335-339 (1987)
- 7) Formisani, B., R. Girimonte and G. Pataro, **125**, 28-38 (2002)
- 8) Kai, T., A. Iwakiri and T. Takahashi, *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 282-286 (1987)
- 9) Abrahamsen, A. R. and D. Geldart, *Powder Technol.*, **26**, 47-55 (1980)
- 10) Morooka, S., M. Nishinaka and Y Kato, *Kagaku Kogaku*, **37**, 485-490 (1973)
- 11) Rietema, K., *Proc. Int. Symp. on Fluidization*, pp. 154-163 (1967)