

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月14日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360389

研究課題名（和文） 次世代合成燃料製造プロセスにおける流動層反応装置の強化と最適化

研究課題名（英文） Intensification and Optimization of Fluidized Bed Reactor for Production of Liquid Fuels for the Next Generation

研究代表者

甲斐 敬美 (KAI TAKAMI)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00177312

研究成果の概要（和文）：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。これは反応がおきるエマルジ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ために起きる。非流動化を避けて安定な操作をするには、反応ガスを不活性ガスで希釈する方法が有効である。また、反応原料の一方を過剰に供給することによっても同じ効果が得られる。本研究においては、希釈ガスの流動化改善に対する効果について、二酸化炭素の水素化反応によって定量的に解析した。流動性に対する影響を表す二つのパラメータによって示される非流動化域を避けた運転をすることによって、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）：Liquid fuel production from synthesis gas is accompanied with a decrease in gas volume. Defluidization occurs when the reaction involving a decrease in gas volume are carried out in a fluidized catalyst bed. One method to improve fluidization quality is to supply an inert gas with reactant gases: similar effect can be obtained by supplying an excessive amount of one of the reactants. In the present study, the effect of a diluted reactant gas on fluidization quality is quantitatively analyzed by performing CO<sub>2</sub> hydrogenation in a fluidized catalyst bed. Stable operation can be established by operating the fluidized bed to avoid the conditions contained in the defluidization zone using two parameters that influence fluidization quality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
年度			
年度			
2009年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	11,800,000	3,540,000	15,340,000

研究分野：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

合成ガスからの炭化水素合成反応ではガス体積が減少する。この反応によってガソリン成分を製造する場合には、大きな発熱反応であるために、流動層反応器が適している。しかし、この反応は量論的にモル数が減少する反応であり、流動触媒層で反応を行うと、流動状態が極めて悪化し、非流動化が起きることがある。これは、反応の進行によりエマルジョン相のガス体積つまりエマルジョン相内のガス速度が減少し、粒子が重力と釣り合うだけの抗力を得られなくなるためである。局所的に流動化されない領域ができると、気泡がスムーズに上昇できなくなり、気泡とエマルジョン相間のガス交換ができず、さらにエマルジョン相内でのガス流量低下が周辺に及び最終的に非流動化状態に至ると思われる。

反応によるガス体積減少による非流動化はこの半世紀の間、正しく認識されていたとは思われない。FCCプロセスの成功後、1940年後半に、米国のBrownsvilleでFT合成プロセスの開発が開始された。このプロセスはさまざまな問題の解決に時間を消費しているうちに、中東で大油田が発見され、経済的に成立しなくなり短い操業は1956年に停止された。問題のひとつに非流動化もあったと考えられている。FT合成は反応ガス体積が約1/3になる反応であり、反応進行によるガス体積減少による影響は極めて大きく、これを原因とした非流動化が起きていたのではないかと考えられる。

ガス体積減少による非流動化は、流動層の原理を考えると宿命的な欠点と考えられる。しかし、FT合成反応のみでなく、多くの工業的に重要な化学反応は体積減少を含むため、このような反応に対しても、流動性を良好に保つ条件や操作方法を明らかにすることは大きな意義がある。

## 2. 研究の目的

我々は、二つのパラメータを指標として流動状態をマップとしてすでに表した。パラメータの一つはガス体積減少速度であり、もう一方はガス体積比である。ガス体積減少速度は、単位時間あたりの相対的な体積減少割合を表し、ガス体積比は反応が完全に進行するとどれだけ体積が小さくなるかを表すパラメータである。

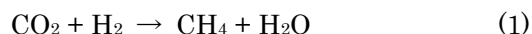
パラメータの値は、反応ガスの成分と温度で決まる。温度が高いと反応速度も高くなり、体積減少速度も大きくなる。ガス体積比はそのときのガス組成のみによって決まる値である。反応速度は層入口から位置が高くなるに従い、小さくなる。同じ反応率を得られる範囲で反応速度の高さ方向分布を小さくすることによって、非流動化

を避けるため、反応ガスのひとつの原料を分割して供給することを試みた。

反応ガスを不活性なガスで希釈することによって、反応器入口でのガス体積比を1に近づけることによっても非流動化を避けることが可能である。反応ガスが複数である場合には、いずれかの成分を過剰に供給することでも同じ効果が得られる。本研究においては、工業的に望ましい反応率が得られるような領域において、非流動化を避けて安定な操作を行うために、このような領域でも安定な操作が可能となることを明らかにすることが目的である。

## 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。



供給ガスは、水素と二酸化炭素のみの混合ガスであり、不活性ガスによる希釈は行っていない。この反応を量論比の水素と二酸化炭素を原料としておこなうと、反応器入口におけるガス体積比 $\eta$ は0.6となる。

触媒は、平均粒径 56  $\mu\text{m}$ 、層嵩密度 600  $\text{kg/m}^3$  の 20 wt% -Ni/10wt%  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した。反応条件は、入口ガス空塔速度 0.05  $\text{m s}^{-1}$ 、静止層高 0.1–0.4 m、原料ガスの水素と二酸化炭素のモル比は 4–20、反応温度 433–533 K とした。

反応装置を図1に示す。流動層反応器には、内径 0.05 m、長さ 1.2 m のガラス製カラムを使用した。反応管の外表面には透明な発熱体がコーティングされておりヒーターとして機能させられる。実験における反応温度においては、反応管内部表面での流動状態を観察することが出来た。出口のガス組成はガスクロマトグラフによって分析し、反応率を求めた。

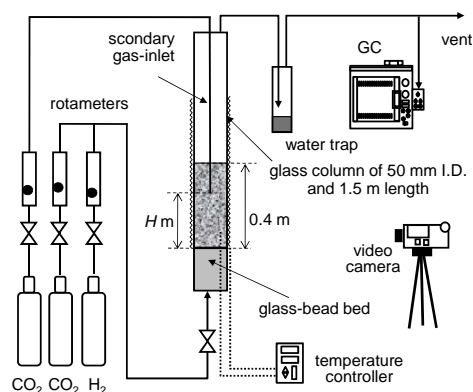


図1 流動層反応装置

#### 4. 研究成果

図2には  $\text{CO}_2$  反応率に及ぼす原料ガス中の希釈ガスの割合の影響を示す。この場合は、希釈ガスとして原料の一つである水素を使用した。希釈ガスの割合が高くなると、 $\text{CO}_2$  反応率は大きくなった。これは、反応速度の濃度依存性が  $\text{CO}_2$  よりも水素に対して大きいためである。希釈ガスがない場合(量論比)には温度が高くなると非流動化が頻繁に起きたため、反応率の測定ができなかった。非流動化が起きてもその頻度が低い場合には、流動化している間に反応率を測定した。図中の波線よりも上側の条件では非流動化が起きた。希釈ガスが少なくなるほど、また反応温度が高くなるほど流動性が悪化していることが分かる。反応温度が 483 K で希釈ガスがない場合には、反応率は 20% 程度と低いが、このような条件でも非流動化は起きた。一方、希釈ガスのモル分率が 70% を越えた条件においては、反応率が 100% 近くなくても非流動化は起きなかった。

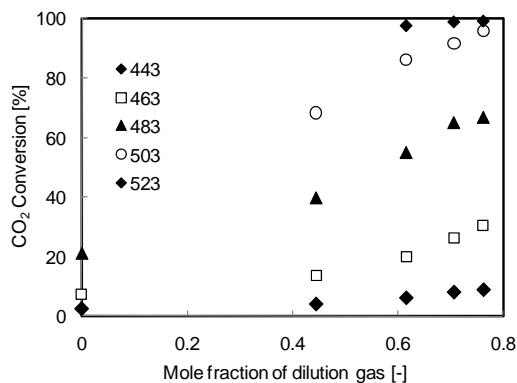


図2 二酸化炭素反応率と流動性に対する希釈ガスモル分率の影響

図3には先に述べた2つのパラメータを使った流動化状態のマップを示す。A は良好な流動化、B はチェンネリングの発生、C は非流動化の発生したことを示す。各プロットは反応器入口でのパラメータの値を示す。

希釈ガスのモル分率が大きくなると、ガス体積比  $\eta$  も大きくなる、反応温度が高くなると、反応速度も大きくなり、体積減少速度  $-r_v$  も大きくなる。図では、 $-r_v$  が  $0.02 \text{ s}^{-1}$  より大きく、 $\eta$  が 0.85 より小さいときに非流動化が起きやすくなることが分かる。たとえ  $-r_v$  が  $0.02 \text{ s}^{-1}$  よりも大きくなっても、 $\eta$  が 0.85 より大きな場合には非流動化は起きにくい。一方、 $-r_v$  を  $0.02 \text{ s}^{-1}$  より小さくできれば、非流動化を避けた運転が可能となる。しかし、温度を下げることによって  $-r_v$  を小さくした場合には、反応率も低くなる。この図は、反応器入口のパラメータの値を示しているが、流動層の高さ方向

の位置において、この条件をほぼ満足できるように条件を制御できれば流動性の改善が期待できる。

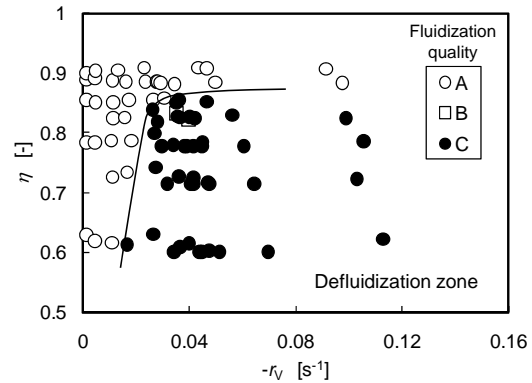


図3 二つのパラメータを使った流動性を表すマップ

反応器高さ方向にパラメータの値は変化していく。希釈ガスのモル分率を変えた場合の各反応条件についての操作線を図4に示す。各線上に反応器入口でのパラメータの値を示している。黒丸は非流動化が起きた条件で、白丸は非流動化が観察されなかった条件である。入口と出口の値を結ぶ曲線が流動層内での高さ方向のパラメータの値の変化を示す。実線部分のもう一方の端は実験結果から得られた反応器出口での値を示す。点 P<sub>1</sub> は 503 K で原料を量論比で供給した時の結果である。

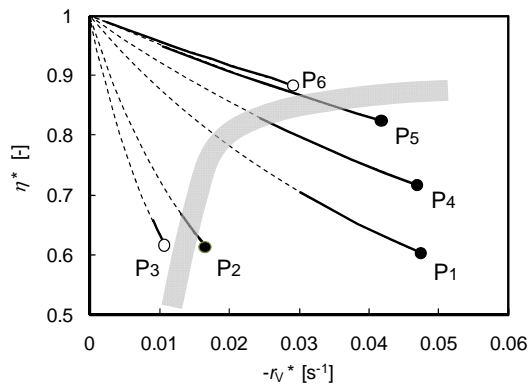


図4 操作線に対するガス希釈の効果

反応温度を下げた場合には反応器入口でのガス体積比  $\eta$  が 0.6 のまま、点 P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>、P<sub>3</sub> のように、体積減少速度の初期値が小さくなる。点 P<sub>3</sub> の条件においては非流動化域を避けることができるが、温度が低いため反応率は低く、実用性がない。一方、希釈ガスを多く供給した場合には、点 P<sub>1</sub>、P<sub>4</sub>、P<sub>5</sub>、P<sub>6</sub> のように  $\eta$  の値が高くなり、点 P<sub>6</sub> に至っては非流動化域にかからずに操作できることが分

かる。反応速度がどのように濃度に依存するかによるが、本研究の系においては希釈ガスを多く供給した場合でも、反応速度の大幅な減少はなく、反応率は高くなった。その結果、反応率が 90% を越える条件でも非流動化は起きなかった。また、入口の条件が非流動化域に入っている場合でも、すぐにこの領域から抜け出せる場合には、非流動化は起きなかった。この点については後で考察する。

図 3 から分かるように、体積減少速度  $-r_v$  が大きくなると非流動化域にはいることが分かる。体積減少速度は反応速度に比例するので、温度が高くなると  $-r_v$  も高くなる。量論比で原料ガスを供給した場合の温度と非流動化が起きる頻度について測定した。層内に非流動化した固定層が出現してガスによって持ち上げられても、多くの場合はその下部から崩壊した。図 5 に示すように温度が高くなると非流動化域が出現する頻度も高くなった。図には示していないが、温度が高いほど崩壊せずに上昇する固定層の発生も多くなった。

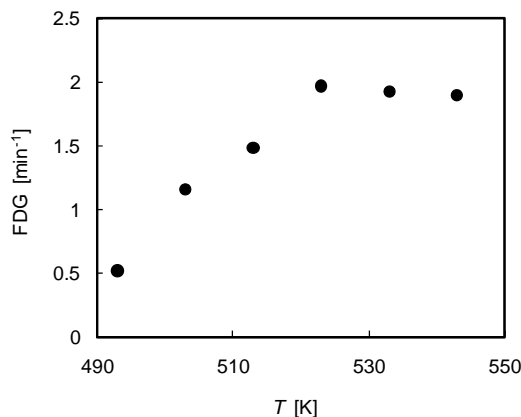


図 5 非流動化の発生頻度 (frequency of defluidization generate: FDG) に対する温度の影響

固定層ができる場合の層が分断される位置については高さ 0.2 m の位置が多いことをすでに述べた。図 6 には層が分断された位置の分布を表す。入口ガスは水素と二酸化炭素が量論比で供給されている。高さ 0.18 から 0.28 m の間で分断される確率は約 60% であった。層内の位置が高くなると、原料ガスの濃度は低くなるので、反応速度は高さ方向に小さくなっていく。したがって、層の上部では体積減少速度も小さいため、この位置で層が分断される可能性は小さい。

層が分割される位置は層底部から 0.2 m 付近であったので、初期の層高を変化させたときの流動状態変化について調べた。図 7 には初期

水素モル分率が量論比の場合での非流動化域となる領域を示す。静止層高が低くなることもない、非流動化が起きない領域が広がることが分かる。反応温度および供給ガスの組成が同じであれば、層高が異なっても反応器入口での反応速度、ひいては体積減少速度や体積比は等しいはずである。しかし、静止層高が 0.1 m のときには非流動化は観察されなかった。

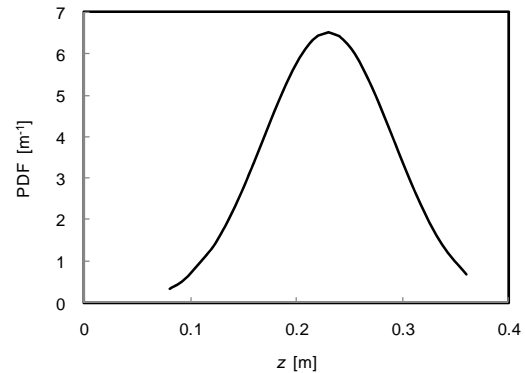


図 6 層が分割する位置の確率分布関数

層が分割される位置は層底部から 0.2 m 付近であったので、初期の層高を変化させたときの流動状態変化について調べた。図 7 には初期水素モル分率が量論比の場合での非流動化域となる領域を示す。静止層高が低くなることもない、非流動化が起きない領域が広がることが分かる。反応温度および供給ガスの組成が同じであれば、層高が異なっても反応器入口での反応速度、ひいては体積減少速度や体積比は等しいはずである。しかし、静止層高が 0.1 m のときには非流動化は観察されなかった。

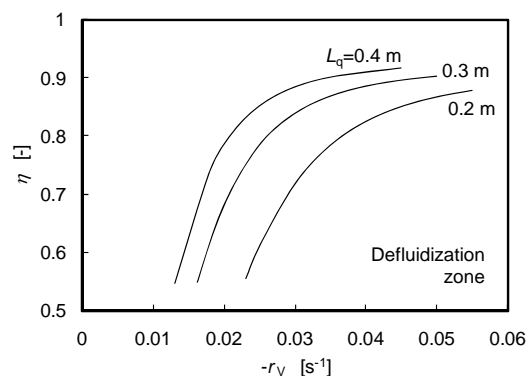


図 7 層高を低くすることによる非流動化域の縮小

層高を変化させたときの出口での反応率を図 8 に示す。静止層高が高いほど、 $\text{CO}_2$  反応率は大きくなるが、それにもない非流動化も起きやすくなっているように思われる。しかし、静止層

高 0.1 m、反応温度 523 K の場合は、CO<sub>2</sub> 反応率が高いにもかかわらず、良好な流動状態を示した。反応器入口付近での体積減少速度は層高が 0.4 m であれば、非流動化域に含まれる。層高が低い場合に非流動化が起きない理由は、分散板上 0.1 m の領域では乱れが大きく、ガス交換速度も大きく、エマルション相の良好な流動状態が保たれるためと考えられる。

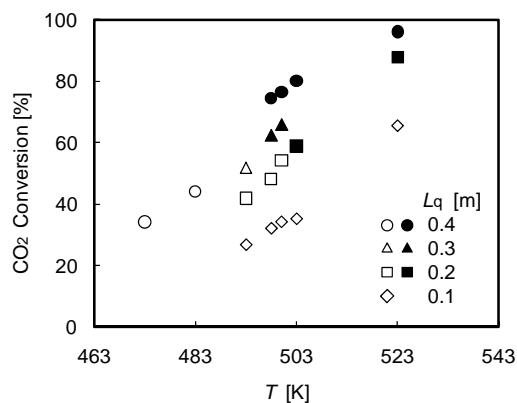


図8 二酸化炭素反応率に対する層高の影響

図9には、図3の点 P<sub>5</sub> の条件での結果(温度が 503 K、希釈ガスの割合は 55%)について、任意の高さにおける体積減少速度 $-r_v^*$ の変化を示す。静止層高は 0.4 m である。この条件では非流動化が観察されている。図の曲線は入口の条件と出口の反応率から推算した計算値である。また、固定層と異なり流動層の場合には気泡が通過するため、実際にはそれぞれの高さにおいて反応速度は変動していると思われ、図の値は時間平均の値となる。すでに述べたように体積減少速度が約  $0.02 \text{ s}^{-1}$  を越えると非流動化を引き起こす可能性が高くなった。図に示されるように層表面近傍において、 $-r_v^*$ は  $0.01 \text{ s}^{-1}$  まで低下しており、これに加えガス体積比 $\eta^*$ は、0.9 を越えているので、層上部で非流動化が起きる可能性は低い。また、層底部ではガスが分散されて供給されており、層内の乱れも大きく、局所的に非流動化状態になりつつある領域はすぐに破壊されるために、非流動化域が成長しないと考えられる。その結果、 $-r_v^*$ がまだ大きく、乱れの効果が小さくなった高さ、つまり 0.2 m 付近で発達した非流動化域によって層が分断される確率が高くなると考えられる。

また、図4の点 P<sub>1</sub> の場合は、図から分かるように、非流動化域に実線が含まれており、すべての位置において、非流動化が起きる可能性がある。この場合も、層下部では非流動化の前駆体が壊され、層が固定層になるまで成長することはない。層の上部は非流動化が起きる条件であるが、高さとともに層の乱れは小さくなり、前駆体の

破壊ができなくなった位置で、非流動化が拡大して、層高が 0.2 m 付近で層が二分されることが多くなる。したがって、層の上部で層が二分される可能性は低い。

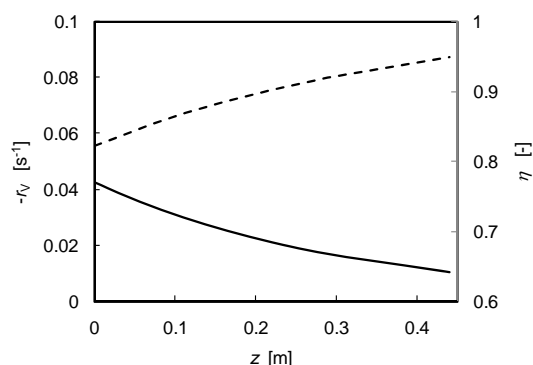


図9 ガス体積比とガス体積減少速度の反応器内軸方向分布

## 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 5 件)

①松村彰洋, 甲斐敬美, 中里勉, 中島充幸, 体積減少を含む反応における未反応ガスリサイクルによる非流動化の防止, 化学工学論文集, 査読有, 印刷中, 2012

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/kakoronbunshu/-char/ja>

②T.Kai, M.Furukawa, T. Nakazato, M.Nakajima, Prevention of defluidization by gas dilution for reactions involving gas-volume reduction, Chem. Eng. J., 査読有, 166, 1126-1131, 2011  
DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.045

③T.Kai, M.Furukawa, T.Nakazato, T.Tsutsui, K. Mizuta, M. Nakajima, Analysis of fluidization quality of a fluidized bed with staged gas feed for reactions involving gas-volume reduction, AIChE J., 査読有, 56, 2297-2303, 2010  
DOI: 10.1002/aic.12169

[学会発表] (計 1 2 件)

①A.Matsumura, T. Kai, T.Nakazato, M. Nakajima, Calculation of operating conditions of fluidized catalyst bed with gas recycle for reactions involving gas-volume reduction, The 1st Int. Symp. on Multiscale Multiphase Process Eng., October 6, 2011, kanazawa.

②松村彰洋, 甲斐敬美, 中里勉, 中島充幸, 体積減少を含む反応における未反応ガスリサイクルによる非流動化の防止, 第17回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 2011年11月22日, (愛知).

③甲斐敬美, 古川光伸, 中里勉, 中島充幸, 体積減少を含む反応におけるガス希釈による非流動化の防止, 第16回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 2010年12月6日, (新潟).

④古川光伸, 甲斐敬美, 中里勉, 中島充幸, 体積減少反応をともなう場合の流動層反応器での流動性向上のための操作条件, 第15回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 2009年12月10-11日, (鹿児島).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

甲斐 敬美 (KAI TAKAMI)  
鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：00177312

### (2) 研究分担者

中里 勉 (TSUTOMU NAKAZATO)  
鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：30323330