

A218

気相触媒流動層反応器をモル数減少反応へ適用するための
操作方法についての検討(鹿大院理工) (学)古川光伸・(正)甲斐敬美*・(正)中里勉・
(石川島プラントエンジ) (正)中島充幸

緒言 量論的にモル数が減少する反応を流動触媒層で行うと、反応の進行によりエマルション相のガス体積が減少し、粒子が重力と釣り合うだけの抗力を得られなくなる。その結果として、エマルション相の空隙率が減少し、気泡がスムーズに上昇できなくなるため非流動化が起こる。

我々はモル数減少反応である CO_2 の水素化反応を内径 50 mm の流動層反応器で行い、流動層内部の観察を行った結果、運転条件によっては、Fig.1 のように触媒粒子群が固定層の塊となって持ち上げられる現象を確認した¹⁾。

1950 年代に米国の Brownsville における FT 合成プロセスの開発が失敗に終わっており²⁾、良好な流動化が達成できなかった原因として、反応進行によるガス体積減少が大きく影響していると考えている。

モル数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、工業的な流動層プロセスにおいても、モル数減少を伴うものがあるため、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意義がある。

CO_2 の水素化反応をモデル反応とした研究で、一方の原料ガスを二段(底部+層内部)に分けて供給することにより流動性が改善されることを報告した³⁾。反応ガスが別々に供給できない場合には、一方のガスを過剰にするか、希釈ガスを混ぜることによって、非流動化現象を避けた操作ができると考えられる。しかし、これまで非流動化現象が起きる境界について明らかにされていない。そこで本研究では、非流動化が起きる境界条件を定量的に明らかにし、非流動化を避けた操作方法を検討した。

実験 触媒は平均粒径 53.6 μm 、嵩密度 604 kg/m^3 の 20wt%-Ni/La₂O₃/Al₂O₃ 触媒を使用し、反応条件は、静止層高 0.4 m、入口ガス空塔速度 0.05 m/s、モル流量比 ($\alpha = \text{H}_2/\text{CO}_2$) 4 ~ 20、反応温度 170 ~ 250 とした。

また、反応管は、内径 0.05 m、長さ 1.2 m のガラス製カラムを使用した。反応管は透明な発熱体をコーティングして温度コントロールしており、反応管内部の流動状態を観察することが出来る。

結果と考察 流動状態を評価するためのパラメータとして、ガス体積減少速度(r_c^*)とガス体積比(η^*)に注目した。 r_c^* は単位時間あたりの体積減少割合を表し、 η^* 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。

反応管入口における r_c^* と η^* およびその時の流動状態を Fig.2 に示す。A は良好な流動化状態、B はチャネリングによる流動性の低下が見られる状態、C は非流動化が起きる状態を表す。この図から反応器入口におけるパラメータの値が $\eta^* < 0.82$ 、 $r_c^* > 0.02$ となる条件において非流動化が起きることが分かる。

反応温度と反応ガスの組成

が決めれば、反応器入口に対応する点はこの図の中に 1 点決まる。層の中をガスが上昇すると反応が進み、その点から r_c^* は 0 へ向かって小さくなり、 η^* は 1 に近づく線上を移動する。この軌跡が非流動化が起きる領域を通らないように操作をすることによって、非流動化を避けることができる。

反応ガス供給段階において水素を過剰に供給すると、 η^* が大きくなり、軌跡の始点を非流動化域から外すことで、安定な流動化状態が達成できる。

引用文献

- 1) Kai, T. et al., *AIChE J.* **52**, 3210-3215 (2006).
- 2) 化学工学協会編, “流動層反応装置-工業化の実際と新技術”, 14-21, 1987, 化学工業社.
- 3) Kai, T. et al., *J.Chem.Eng.Japan*, accepted..

* Tel & Fax: 099-285-8361,
e-mail: t.kai@cen.kagoshima-u.ac.jp

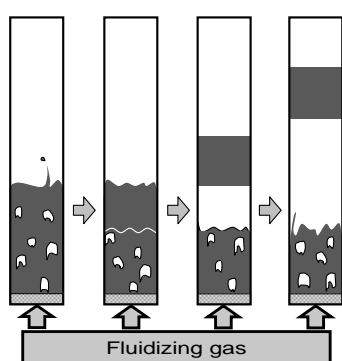


Fig.1 Time series schematic picture of the formation of defluidized part.

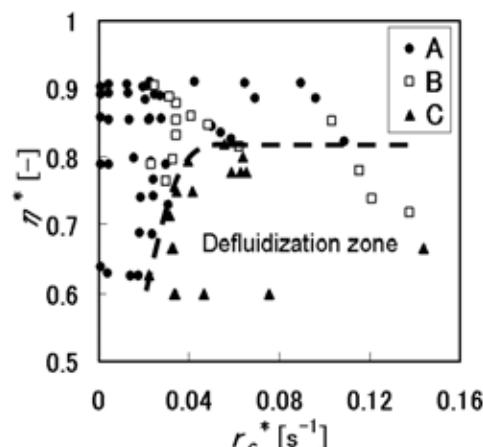


Fig.2 Effect of the gas volume reduction rate and the gas volume ratio on the fluidization quality.