

固定層触媒反応器内の 3 次元反応流解析と最適な触媒粒子形状の探索

Particle-resolved CFD Simulations for Fixed-bed Reactors and Particle Shape Optimization

- 山中拓己, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: yamanaka.takumi@kki.kobelco.com
 松岡寛和, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: matsuoaka.hirokazu@kki.kobelco.com
 村田裕紀, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: murata.yuki@kki.kobelco.com
 足立渉, (株)コベルコ科研, 高砂市荒井町新浜 2-3-1, E-mail: adachi.wataru@kki.kobelco.com
 山下岳史, (株)コベルコ科研, 高砂市荒井町新浜 2-3-1, E-mail: yamashita.takeshi@kki.kobelco.com
 馬場亮平, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: baba.ryohei@kki.kobelco.com
 宮崎隼司, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: miyazaki.kanji@kki.kobelco.com
 高岸洋一, (株)コベルコ科研, 神戸市西区高塚台 1-5-5, E-mail: takagishi.yoichi@kki.kobelco.com
 Takumi YAMANAKA, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe Hirokazu MATSUOKA, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe
 Yuki MURATA, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe
 Wataru ADACHI, Kobelco Research Institute, Inc., 2-3-1, Niihama, Arai-cho, Takasago
 Takeshi YAMASHITA, Kobelco Research Institute, Inc., 2-3-1, Niihama, Arai-cho, Takasago
 Ryohei BABA, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe
 Kanji MIYAZAKI, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe
 Yoichi TAKAGISHI, Kobelco Research Institute, Inc., 1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe

We proposed a novel scheme to identify an optimal catalyst particle shape for fixed-bed reactors using particle-resolved computational fluid dynamics. This scheme was applied to a fixed-bed catalytic reactor that triggered a methanation reaction. First, a basic reaction flow model was developed, and it was confirmed that the predicted pressure drop agreed with the experimental equation. Next, using this model, reaction flow simulations were performed for 266 different fixed-bed structures, and pressure losses and CH₄ yields are calculated for each structure. Then, a database associating the structure parameters and the calculated parameters is constructed. Finally, from the correlation analysis of this database and the calculation of the Pareto solution, the factors needed to optimize the fixed-bed structure were derived.

1. 緒言

固定層触媒反応器は原料ガスを触媒粒子（触媒が担持された担体）の充填層に流通させて反応させる装置である。この装置は扱いやすさから広く活用されており、とくに大きな吸熱反応・発熱反応の場合、温度を均一に制御することが難しい。そこで反応器内の温度分布と、温度やガス組成・流量に対応した反応挙動を予測するために、数値解析を用いたアプローチが広く研究されてきた⁽¹⁾。従来は触媒粒子形状の影響を運動量損失として取り扱い、管軸方向の温度・濃度分布を考慮する 1 次元モデルが一般的であったが、近年では 1 つ 1 つの触媒粒子形状を忠実に再現した 3 次元モデル⁽²⁾⁽³⁾の研究が盛んである。これらの研究により、触媒粒子の 3 次元形状が反応器内部の現象に大きく影響することが明らかになったが、触媒粒子形状の最適化に着目した研究は少ない。そこで本研究では、メタネーション反応（CO₂ から CH₄ への変換）を対象とし、触媒粒子形状の最適化スキームの確立を目的とする。はじめに触媒粒子充填層の流れ場を再現する流体解析モデルを検討し、圧力損失の実測値と計算結果を比較してモデルの妥当性を検証する。検討した流体解析モデルに基づき、各化学種の拡散と化学反応を考慮した反応流解析モデルを構築する。モデルから触媒粒子形状と反応器性能（圧力損失、収率）を関連付けるデータベースを構築し、最適な触媒粒子形状を探索する。

2. 計算方法

Fig. 1 に示すように、固定層触媒反応器内部は気体領域と触媒粒子領域に大別される。触媒粒子は、細孔を有する担体（Al₂O₃）に触媒金属（Ni）が均一に担持された粒子を想定する。また、気体は原料と生成物の 5 種のガス（CO₂, H₂, CH₄, H₂O, CO）の混合物と

し、定常流れを想定した。

2. 1. 気体の流動モデル

気体領域を対象に流れ場を計算する。気体は非圧縮性流体と想定する。気体領域内の流れ場と圧力場は、次式に示す連続の式と非圧縮性ナビエ・ストークス方程式に基づいて算出される。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [\rho \mathbf{I} + \mu \{\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T\}] \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{u} は流速ベクトル、 ρ は気体密度 [kg m⁻³]、 p は圧力 [Pa]、 \mathbf{I} は単位行列、 μ は静粘性係数 [Pa·s] である。本計算では定常流かつ層流を想定し、乱流モデルは使用しない。また、既報⁽²⁾⁽³⁾を参考に触媒粒子内部の流れ場は考慮せず、気体と触媒粒子との界面は壁面とみなし、滑り無し条件を与える。

2. 2. 化学種の移流・拡散モデル

流動モデルと異なり、触媒粒子領域、気体領域いずれについても化学種の濃度場を計算する。触媒粒子内はナノ細孔を通じて化学種が拡散すると想定する。

各化学種の濃度場は、次式に示す移流・拡散方程式に基づいて算出される。

$$\text{気体領域: } \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = 0 \quad (3)$$

$$\text{触媒粒子領域: } \nabla \cdot \mathbf{j}_i = R_i \quad (4)$$

ここで、 i は化学種を示す添字、 \mathbf{j}_i は化学種 i の拡散流束ベクトル [kg m⁻² s⁻¹]、 ρ は混合気体の密度 [kg m⁻³]、 \mathbf{u} は流速ベクトル [m s⁻¹]、 ω_i は化学種 i の質量分率、 R_i は化学種 i の化学反応に伴う生成/消費量 [kg m⁻³ s⁻¹] である。

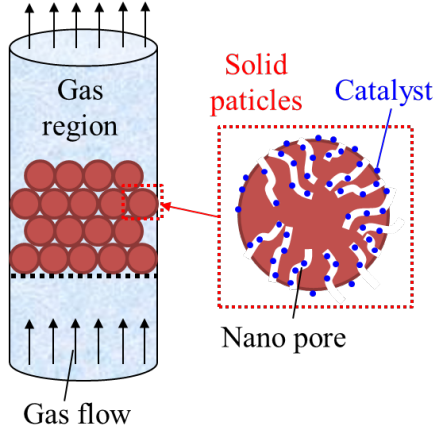


Fig. 1 Schematic view of the fixed-bed reactor.

各化学種の拡散流束は平均混合モデルを用いて、次式で算出される。

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_i \nabla \omega_i - \rho \omega_i D_i \frac{\nabla M_n}{M_n} + \rho \omega_i \sum_k \frac{M_i}{M_n} D_k \nabla x_k \quad (5)$$

ここで、 $M_n = (\sum_i \omega_i / M_i)^{-1}$ は混合気体の平均モル質量 [kg mol^{-1}]、 x_i は化学種 i のモル分率である。

D_i は化学種 i の拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] であり、次式で算出される。

$$\text{気体領域: } D_i = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (6)$$

$$\text{触媒粒子領域: } D_i = \left(\frac{1}{D_i^m} + \frac{1}{D_i^k} \right)^{-1} \quad (7)$$

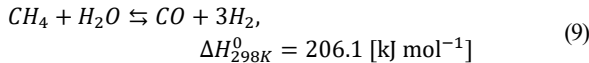
$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{i,k}}}, \quad D_i^k = \frac{\lambda_{path}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{M_i}} \quad (8)$$

ここで、 $D_{i,j}$ は化学種 i と化学種 j の相互拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]、 λ_{path} は平均自由行程 [m]、 R は気体定数 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]、 T は温度 [K] である。本研究では、相互拡散係数 $D_{i,j}$ は既報⁽¹⁾ を参考に入力した。平均自由行程は $\lambda_{path} = 100 [\text{nm}]$ とした。

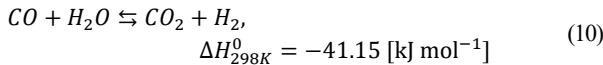
2. 3. 化学反応

触媒粒子内部では、以下に示す 3 つの化学反応⁽⁴⁾ が生じると仮定する。

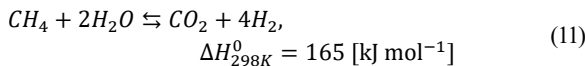
- 水蒸気改質反応 (Steam Reforming, SR)



- 水性ガスシフト反応 (Water Gas Shift, WGS)



- グローバル水蒸気改質反応 (Global Steam Reforming, GSR)



LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) の式に基づき、反応速度は次式で記述される⁽⁴⁾。

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right) / \text{DEN}^2 \quad (12)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) / \text{DEN}^2 \quad (13)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) / \text{DEN}^2 \quad (14)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2} \quad (15)$$

ここで、 r_1 、 r_2 、 r_3 は反応速度 [$\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$] (kg_{cat} は触媒重量)、添字 1-3 は各化学反応 (1:SR, 2:WGS, 3:GSR)、 p_i は各ガス種の分圧 [Pa] である。

k_1 、 k_2 、 k_3 は反応速度定数であり、次式で算出される⁽⁴⁾。

$$k_1 = 3.771 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-28879[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{0.5} \text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (16)$$

$$k_2 = 5.43 \times 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-8074.33[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{-1} \text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (17)$$

$$k_3 = 8.96 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-29336.1[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{0.5} \text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (18)$$

K_{CO} 、 K_{H_2} 、 K_{CH_4} 、 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ は吸着定数であり、次式で算出される⁽⁴⁾。

$$K_{\text{CO}} = 8.23 \times 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{8497.71[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{-1}] \quad (19)$$

$$K_{\text{H}_2} = 6.12 \times 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{9971.13[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{-1}] \quad (20)$$

$$K_{\text{CH}_4} = 6.64 \times 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{4604.28[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{-1}] \quad (21)$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.77 \times 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-10666.35[\text{K}]}{T}\right) [\text{Pa}^{-1}] \quad (22)$$

K_1 、 K_2 、 K_3 は平衡定数であり、次式で算出される⁽⁴⁾。

$$K_1 = 1 \times 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-26830[\text{K}]}{T} + 30.114\right) [\text{Pa}^2] \quad (23)$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{4400[\text{K}]}{T} - 4.036\right) [-] \quad (24)$$

$$K_3 = K_1 \times K_2 [\text{Pa}^2] \quad (25)$$

以上の式から、化学反応に伴う各ガス種の生成消失量 $R_i [\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ は次式で算出される。

$$R_{\text{H}_2} = \rho_{\text{cat}} (3r_1 + r_2 + 4r_3) M_{\text{H}_2} \quad (26)$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{cat}} (-r_1 - r_2 - 2r_3) M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (27)$$

$$R_{\text{CH}_4} = \rho_{\text{cat}} (-r_1 - r_3) M_{\text{CH}_4} \quad (28)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{cat}} (r_2 + r_3) M_{\text{CO}_2} \quad (29)$$

$$R_{\text{CO}} = \rho_{\text{cat}} (r_1 - r_2) M_{\text{CO}} \quad (30)$$

2. 4. 離散化方法と使用ソフトウェア

本研究では有限要素法に基づき、式(1)-(4)に示した偏微分方程式を離散化し、近似解を求める。これを実行するツールとして、汎用有限要素法ソフトウェア COMSOL Multiphysics™ 6.1 を使用した。

2. 5. データベース構築と最適な触媒粒子形状の探索

本研究では 2. 1 - 2. 4 節に記載した反応流解析モデルを活用し、既報⁽⁵⁾⁽⁶⁾に基づいて最適な構造パラメータを探索した。具体的な手順を以下に示す。

ステップ 1 反応流解析の実行とデータベース構築

- 構造パラメータと探索範囲を決定する
- 探索範囲内の様々な構造パラメータにおいて反応流解析を実行する

(iii) 計算結果を抽出し、データベースを構築する

ステップ2 データベースの分析と最適構造に必要な条件の推定

- (iv) 重要度分析を実行し、重要度の高い構造パラメータを特定する
- (v) パレート解となる構造（最適構造）と標準構造を比較し、最適構造に必要な条件を推定する

ステップ1において、データ水準数の分だけ繰り返し反応流解析を実行する必要がある。したがって、1回あたりの反応流解析の計算コストを可能な限り低減することが望ましい。そこで、本研究では Fig. 2 に示すように、充填層の一部を切り取った代表構造を対象とした計算モデルとした。反応器直径が十分大きく、充填層内の流れ場が流動方向に均一であることを想定した。

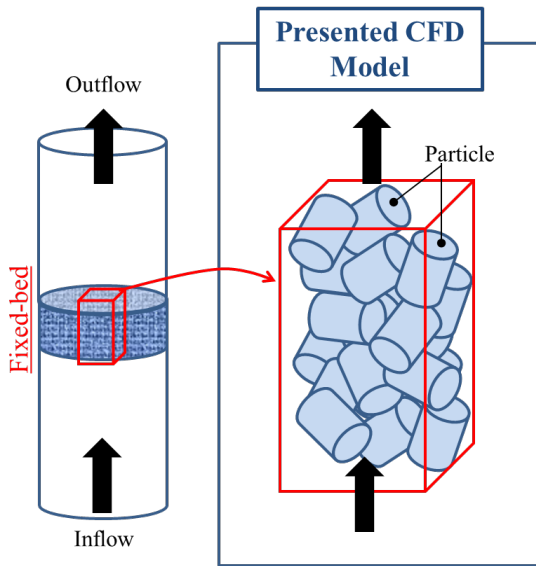


Fig. 2 Image figure of the calculation model.

において流れ場の周期性が崩れる。 N が大きき充填層が長いほど、この影響は低減されると考えられる。なお、球粒子同士の点接触を防ぐため、モデル上の粒子直径を1%縮小した（中心座標はそのまま、 $d'_p = 0.99d_p$ ）。

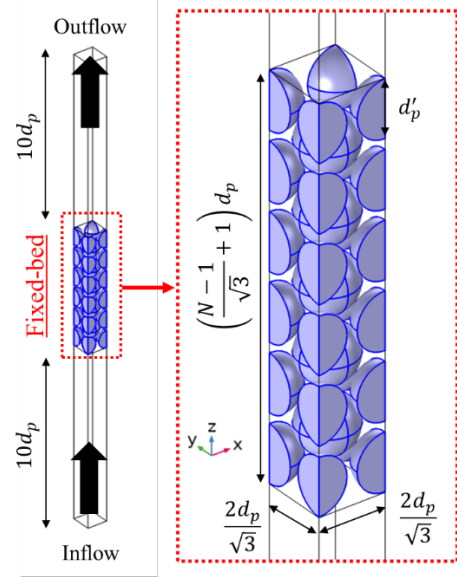


Fig. 3 Overview of the model shape for this CFD simulation.

球粒子と気体領域との境界には壁面条件（滑り無し条件）、流れに垂直方向の境界には対称条件を与えた。流入境界には空塔速度 U を与え、流出境界は相対圧力 0[Pa] を与えた。入力パラメータを Table 1 に示す。これらのパラメータは固定層触媒反応器の典型的な設計、運用条件、および典型的な気体特性を想定して決定された。

Table 1 Input parameters for the flow simulation.

Parameter	Symbol	Value
Gas density	ρ	1.0 [kg m ⁻³]
Gas viscosity	μ	1.0×10 ⁻⁵ [Pa s]
Particle diameter	d_p	10 [mm]
Porosity	ε	0.405
Superficial velocity	U	0.01 - 0.1 [m s ⁻¹]
Particle Reynolds number	Re_p	25 - 250

3. 気体の流動モデルの妥当性検証

3. 1. 球粒子充填層

球粒子充填層内の流動現象で生じる圧力損失は古くから研究され、多くの実験式が提案されている。ここでは、一般的に用いられる Ergun の式の⁷⁾を採用し、数値シミュレーションの予測値と比較して妥当性を検討した。

流れ場を特徴づける粒子レイノルズ数 Re_p は次式で表される。

$$Re_p = \frac{\rho U d_p}{\mu \varepsilon} \quad (31)$$

ここで、 ρ は気体密度 [kg m⁻³]、 U は空塔速度（みかけの流速） [m s⁻¹]、 d_p は粒子直径 [m]、 μ は静粘性係数 [Pa·s]、 ε は空隙率である。 Re_p が小さいほど層流に近づき、大きいほど完全乱流に近づく。

Ergun の式は次式で表される⁷⁾。

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} U + 1.75 \frac{\rho(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} U^2 \quad (32)$$

ここで、 ΔP は圧力損失 [Pa]、 L は充填層の長さ [m] である。右辺の第一項が層流効果、第二項が乱流効果を表すとされる。

数値シミュレーションの実行に必要な球粒子充填層のモデル形状を構築した。ここでは、体心立方格子構造を想定した理想的な球粒子充填層とした。モデル形状 Fig. 2 に示す。Fig. 3 において、球粒子を Z 方向に積み上げる回数を変数 N で定義した。この計算モデルでは充填層の最も流入境界側、および最も流出境界側

計算メッシュの検討

$N = 11$ のモデル形状に基づき、計算メッシュを検討した。テトラメッシュ（四面体メッシュ）をベースとし、球粒子と気体領域との境界付近には境界層メッシュを生成した。境界層メッシュの層数を 5 とした場合の計算メッシュを Fig. 4 に示す。この計算メッシュの総要素数は約 52 万である。境界層メッシュの層数を増加すると速度境界層の解像度が向上し、圧力損失が正確に予測された。一方で、層数を増加するとメッシュ要素数が増加に伴い計算コストが増加した。したがって、ここでは圧力損失の実測との差異を抑える最小層数を求めた。層数 1-5 の 5 通りの計算メッシュを構築し、各要素数を Table 2 に示す。

Table 2 .Number of elements for each case.

Number of boundary layers	Number of elements
1	246,312
2	271,693
3	297,044
4	322,293
5	515,494

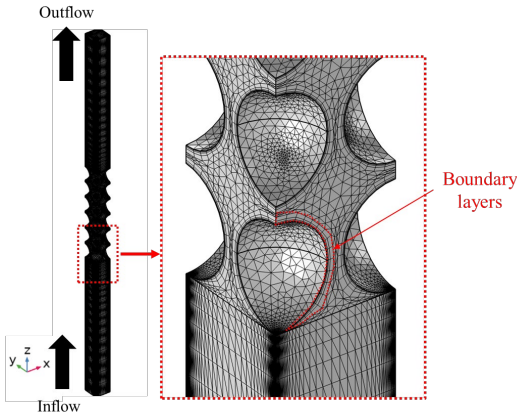


Fig. 4 Overview of the calculational meshes for this CFD simulation.

Fig. 5 に、各メッシュにおける空塔速度と単位長さ当たりの圧力損失予測値の関係を示す。境界層メッシュの層数が大きいほど、圧力損失の予測値は小さくなり、Ergun の式と良好に一致した。また、4 層と 5 層の予測値はほぼ一致した。これは、境界層を 4 層以上とすることで、速度境界層を解像するために十分であると解釈される。空塔速度が 0.1[m s⁻¹]において、予測値と Ergun の式との誤差を Table 3 にまとめる。4 層の差異は 7%、5 層の差異は 8%であり、良好に一致した。なお、3 層で Ergun の式との差異が小さい理由はモデル化に伴う誤差と速度境界層の解像度不足に伴う誤差が偶然相殺されたためと考えられる。

以上の検討から、境界層 4 層が妥当と判断された。

- ● - - CFD Mesh(1 layer) - ● - - CFD Mesh(2 layers)
- ● - - CFD Mesh(3 layers) - ● - - CFD Mesh(4 layers)
- ● - - CFD Mesh(5 layers) ——— Ergun's Eq.

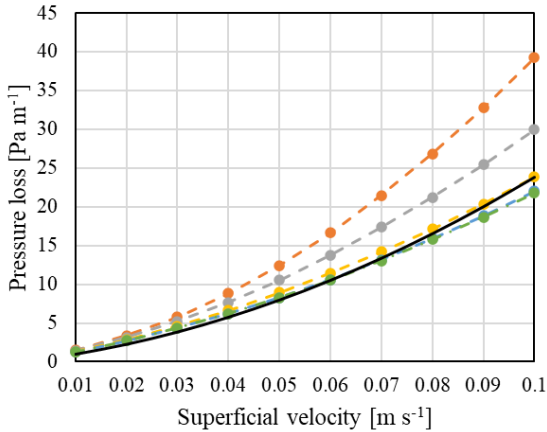


Fig. 5 Comparison of CFD results and Ergun equation.

Table 3 Difference between Ergun's equation and CFD results.

Case	Pressure loss [Pa m ⁻¹]	Difference from Ergun's eq.
Ergun eq.	23.78	-
1 layer	39.24	65%
2 layers	29.95	26%
3 layers	23.84	0%
4 layers	22.01	7%
5 layers	21.76	8%

4. 球充填構造における最適形状探索

4. 1. 構造パラメータの探索範囲と球充填構造構築

3. 1 節では体心立方格子構造を想定した理想的構造としたが、より実際に近いランダム充填構造を想定して、球充填の最適形状を探索した。直方体領域 25×25×50[μm³]、1 ボクセル当たり 0.5[μm] のボクセル領域に対し、粒子のランダムパッキング処理を行った。Z+方向から Z-方向へランダム生成された粒子が降下する処理を繰り返し、粒子が Z+方向境界 (高さ 50[μm]) に到達した時点で処理を終了した。ランダム生成される粒子の粒径は正規分布に基づいて決定した。正規分布のパラメータである平均粒径、標準偏差は Table 3 に示す範囲内で一様乱数を用いて決定した。上記の処理には、GeoDictTM のモジュール GrainGeoTM を用いた。

Table 3 Structure parameter ranges for the flow simulation.

Parameter	Value
Average particle diameter	5–13 [mm]
Standard deviation	1×10 ⁻⁴ –3 [mm]

4. 2. 反応流解析の実行とデータベース構築

4. 1 節に示した方法にて 266 通りの球充填構造を構築した。さらに、Z-方向、Z+方向にそれぞれ 100μm の助走区間領域を生成し、テトラメッシュをベースとして計算メッシュを構築した。また、3. 1 節における検討から境界層を 4 層生成した。266 通りの球充填構造を用いて、Table 4 に示す典型的な混合気体の流入条件においてそれぞれ反応流解析を実行した。

Table 4 Inlet gas parameters for the reacting flow simulation.

Parameter	Value
Temperature	400 [°C]
Absolute pressure	0.1 [MPa]
Mole fraction of CO ₂	20 %
Mole fraction of H ₂	80 %
Mole fraction of CH ₄	0 %
Mole fraction of H ₂ O	0 %
Mole fraction of CO	0 %
Density	0.186 [kg m ⁻³]
Space velocity	2000 [h ⁻¹]
Inlet velocity	0.0694 [m s ⁻¹]

各反応流解析の計算結果から次式を用いて CH₄ の収率 Y_{CH_4} を求める。

$$Y_{CH_4} = \frac{j_{CH_4, outlet}^M}{j_{CO_2, inlet}^M} \quad (33)$$

ここで、 $j_{CO_2, inlet}^M$ は流入境界の CO₂ モル流束 [mol m⁻² s⁻¹]、 $j_{CH_4, outlet}^M$ は流出境界の CH₄ モル流束 [mol m⁻² s⁻¹]である。

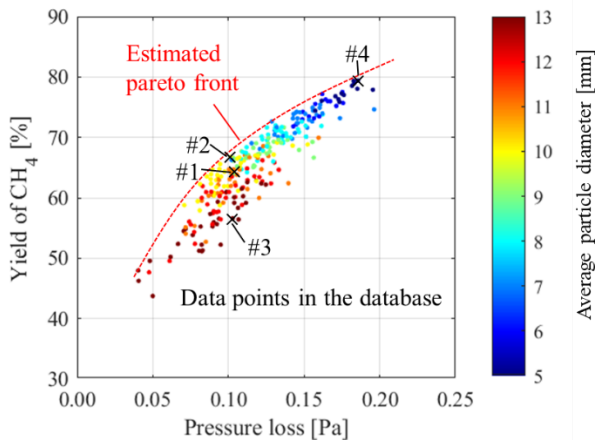
構築したデータベースを Table 5 に示す。また、データベースにおける圧力損失と収率の散布図を Fig. 6 に示す。プロット点は平均粒径に応じて色を付けている。散布図において左上側であるほど圧力損失が小さく、収率が高い。すなわち、最も左上側の集団がパレート解となり、推測されるパレートフロントを赤点線で示した。

パレート解となる平均粒径は必ずしも小さい値ではなく、探索範囲である 5–13[mm]いずれも存在する。ただし、平均粒径が小さいほどバラつきが小さくなり、パレートフロントに近づく頻度が高い。また、パレートフロントが非線形であることも重要な点

である。圧力損失が 0.1[Pa]以下に比べて、0.1[Pa]以上となると傾きが緩やかになり、粒径を小さく設計しても収率上昇より圧力損失上昇の影響が強くなることが示唆された。

Table 5 Database constructed by 266 reaction flow simulations.

No.	Structure parameters		Output parameters	
	Average particle diameter [mm]	Standard deviation [mm]	Pressure loss [Pa]	Yield of CH ₄
1	6	1.10	0.164	0.763
2	11	0.902	0.0823	0.595
3	5	0.175	0.183	0.789
4	9	1.51	0.113	0.666
5	11	2.81	0.113	0.614
6	10	2.28	0.0810	0.579
7	13	2.92	0.0704	0.545
8	7	1.72	0.146	0.732
9	12	2.91	0.0475	0.477
:	:	:	:	:
266	8	0.696	0.126	0.705

Fig. 6 Scatter plot for pressure losses and yields of CH₄.

4. 3. データベースの分析

圧力損失と CH₄の収率に対する各構造パラメータの相関係数を計算し、Fig. 7に示す。構造パラメータとして、充填構造内の粒子の表面積（総和）と充填率の算出値を加えた。圧力損失と収率の傾向は類似しており、この2変数の相関係数は0.916であることから相関性が高いといえる。2変数は平均粒径に対して強い負の相関がある。これは平均粒径が小さいほど表面積が大きくなり、気体と粒子の接触界面が増えるためと考えられる。実際、表面積に対する相関係数は約0.9であり、強い正の相関を持つことがわかる。一方で、標準偏差や充填率に対しては比較的弱い負の相関となる。しかしながら、標準偏差に対する相関係数の絶対値が収率の方が高く、圧力損失の2倍となる点は興味深い。このことから、充填構造に対する感度は収率の方が比較的高く、粒度分布のバラツキの影響を受けやすいことが示唆された。また、充填率に対する相関が弱いという点も興味深く、充填率よりも粒子形状の方が圧力損失や収率に大きな影響を与えることが示唆された。

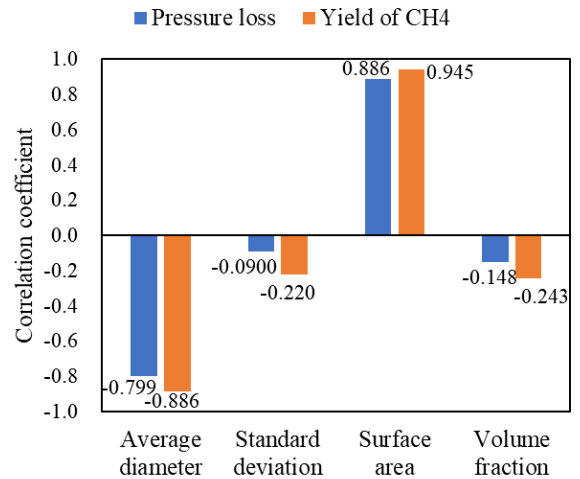


Fig. 7 Correlation coefficients for structure parameters and output parameters.

4. 4. 各充填構造の計算結果比較と考察

Table 6に示す4つの構造（#1—#4）のデータに着目する。#1は構造パラメータを乱数範囲の平均値（平均粒径9[mm]、標準偏差1.50[mm]）とした標準構造である。#1の圧力損失0.10[Pa]に近いデータにおいて、#2が最も収率が高い（パレート解）構造であり、#3が最も収率が低い構造である。#4は全データで最も収率が高い構造である。Fig. 6には散布図におけるこれらのデータの位置を示している。Fig. 8に#1—#4の各構造の外観図を示す。

中央断面における CH₄ モル濃度分布を Fig. 9 に、CH₄ 生成速度分布を Fig. 10 に示す。矢印で示すように、上流側の触媒粒子表面付近において CH₄ の生成速度が速く、気体中へ CH₄ が拡散することが分かる。すなわち、粒子内拡散より反応速度が速い。#4 では粒径が小さく、比較的粒子内で均一に反応することから反応効率が高いと考えられる。#3 の濃度分布では X 方向の偏りが大きく、これは触媒粒子の配置が X+方向に偏るためである。粒径が大きく表面積が小さいにもかかわらず、#1 や #2 と圧力損失がほぼ同じである理由も配置の偏りにあると考えられる。また、#1 では粒度分布の標準偏差が大きく粒径がバラつくことから、上流側に粒径の大きい粒子が配置されたために僅かに #2 の方が収率が高くなったと考えられる。

以上のことから、圧力損失を一定に保ちながら収率を向上するには、粒子を均一に分散して配置しつつ、上流付近に径の小さい粒子を配置することが効果的と考えられる。

Table 6 Four representative data extracted from the database.

#	Structure parameters		Output parameters	
	Average particle diameter [mm]	Standard deviation [mm]	Pressure loss [Pa]	Yield of CH ₄
1	9	1.50	0.104	0.640
2	10	0.0167	0.1049	0.667
3	13	1.09	0.103	0.566
4	5	0.0113	0.186	0.794

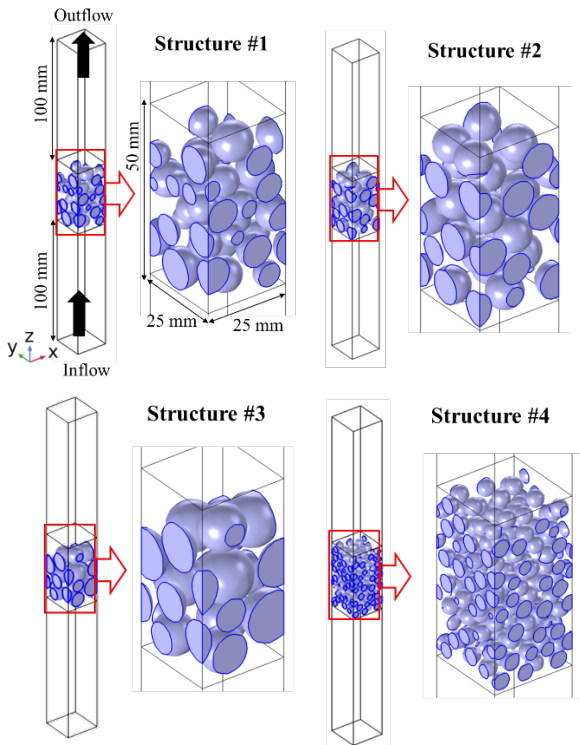


Fig. 8 Overview of the model shape for four representative structure.

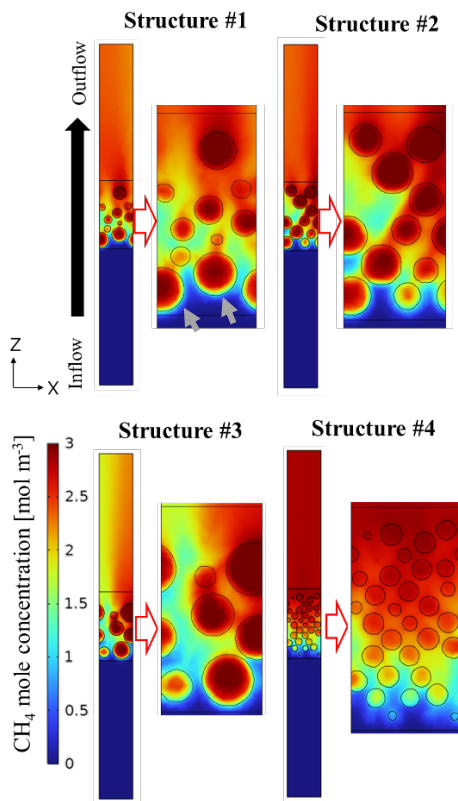


Fig. 9 CH₄ mole concentration distribution in Y-directional center cross section.

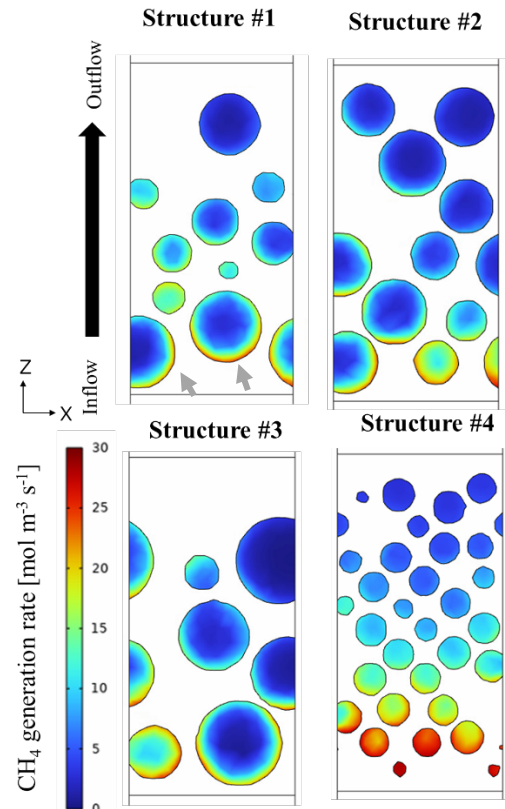


Fig. 10 CH₄ generation rate distribution in Y-directional center cross section.

5. 球以外の触媒粒子形状最適化に向けた取り組み

4章までの反応流解析モデルでは触媒粒子形状を球と仮定した。一方で、表面積を増やすために円柱、穴あき円柱などの形状も採用される²⁾。我々は4章までに示したスキームが球以外の形状最適化にも適用可能であると考え、今後の研究ではこれを実証する予定である。ただし、一般に球以外では空塔速度と圧力損失の関係が Ergun の式に従わないと考えられるため、計算モデルの検証には実験データが不可欠である。本章では、球以外の充填構造に対する圧力損失の測定について記載する。

5. 1. 測定方法

Fig. 11 に粒子の外観を示す。粒子の形状は円筒、穴あき円筒に加え、検証のために球を用いた。Fig. 12 に実験装置のフローを示す。密充填とするため、装置へ粒子投入後に約200回タップした。気体流動の偏りを低減するため、粒子充填層の上流側に整流層を配置した。また、気体流量を制御するために整流層の上流にマスフローコントローラを配置した。

以下に測定条件を示す。

流通ガス：空気

反応器内径：42[mm]、充填高さ：60[mm]

触媒粒子：形状違い3種 材料：アルミナ (Al₂O₃)

- ・球 (粒径3 [mm])、
- ・円筒 (直径2[mm]、高さ8[mm])、
- ・穴あき円筒 (直径5[mm]、高さ5[mm]、内径2[mm])

温度：25[°C]、圧力：1[atm]

ガス流量：0.5–10[NL/min]

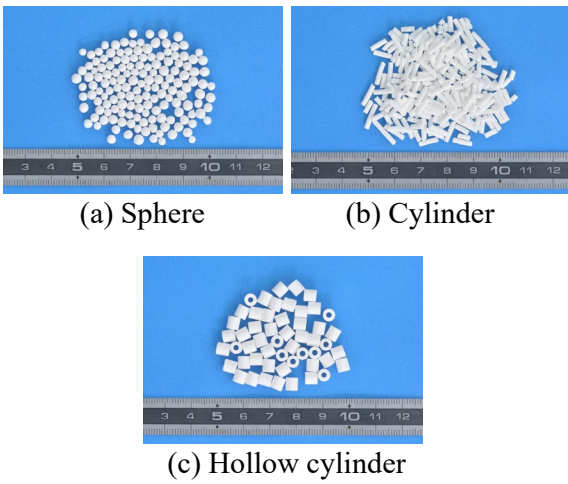


Fig. 11 Appearance of pellets.

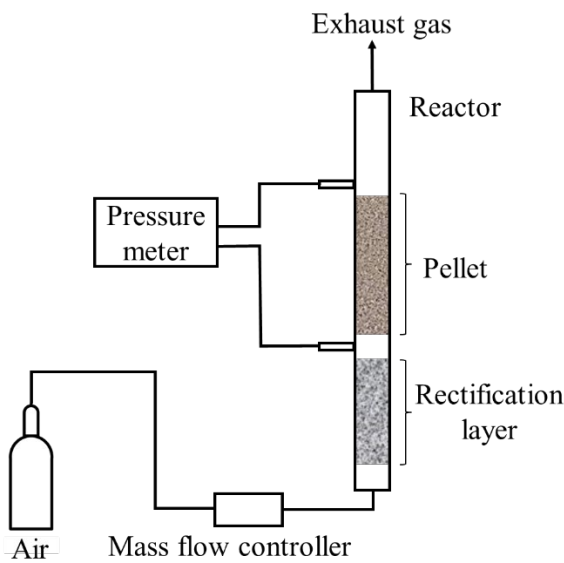


Fig. 12 Pressure measurement system flow.

5. 2. 測定結果

各ペレットにおける圧力測定の結果および Ergun の式 (式 32) を適用した結果を Fig. 13–Fig. 15 に示す。なお、円筒および穴空き円筒に対する Ergun の式の適用は、ペレット単体の体積が同等の球を仮定した。

球形状の測定結果は Ergun の式と良く一致した。また、円筒および穴空き円筒形状については、最大流量の測定結果においてそれぞれ約 9%、約 76%、Ergun の式との差が確認でき、どちらも実測値の方が Ergun の式よりも圧力損失が高い傾向にあることが確認された。これは、円筒や穴空き円筒の方が球形状よりも表面積が大きいことから、表面で生じる気体の運動量損失が増加するためと考えられる。表面積は穴空き円筒が最も高く、Ergun の式との差が大きい。以上のことから、当初の予想通り球以外の形状では Ergun の式との差異が大きくなることを確認した。

今後の研究において、提案したスキームを球以外の形状最適化へ適用する場合、計算モデル検証のために上記のデータを活用する予定である。

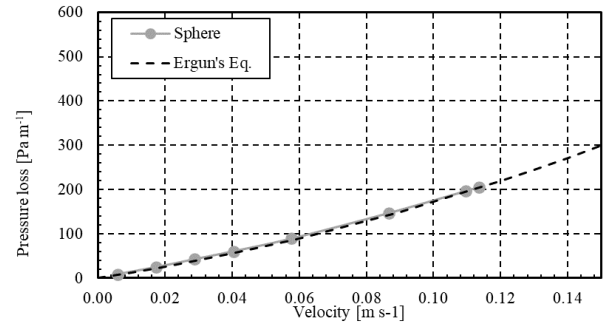


Fig. 13 Comparison of experimental results in sphere with Ergun's equation.

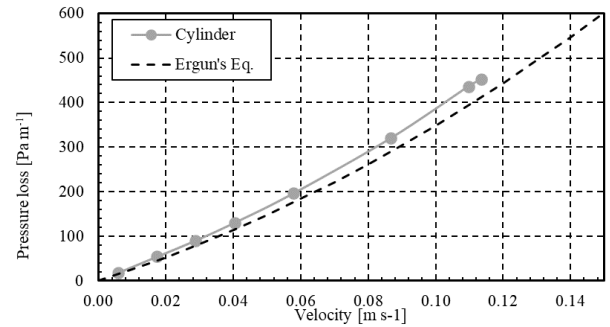


Fig. 14 Comparison of experimental results in cylinder with Ergun's equation.

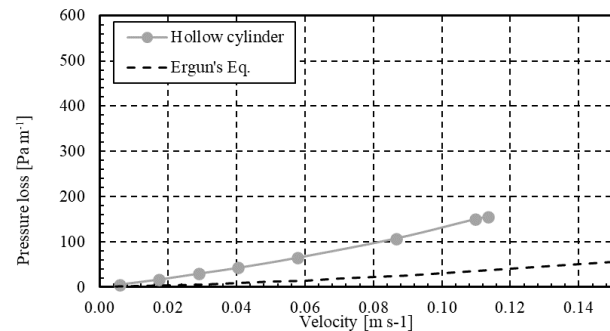


Fig. 15 Comparison of experimental results in hollow cylinder with Ergun's equation.

6. 結言

固定層触媒反応器の触媒粒子形状を最適化する新たなスキームを提案した。メタネーション反応を対象とし、球触媒粒子を充填した反応器内で生じる気体流動、各化学種の拡散、化学反応を考慮した反応流解析モデルを構築した。このモデルを活用して、266 通りの充填構造に対する反応流解析を実行し、圧力損失と収率を算出してデータベースを構築した。

データベースの相関分析から、以下が示唆された。

- 圧力損失と CH₄ の収率の傾向は類似する
- 圧力損失と CH₄ の収率は平均粒径や表面積に強い相関を持つ
- 圧力損失と CH₄ の収率は粒度分布の標準偏差や充填率との相関が比較的弱い
- 充填率よりも粒径など粒子形状の方が圧力損失や CH₄ の収率に大きな影響を与える
- 粒度分布の標準偏差について、CH₄ の収率との相関係数は圧力損失の 2 倍であり、粒度分布のバラつきの影響を受けやすい

標準構造や最適構造の計算結果を比較し、以下が示唆された。

- ・上流側の触媒粒子表面付近において CH_4 の生成速度が速く、気体中へ CH_4 が拡散する
- ・触媒粒子配置の偏りが大きい場合、流れ場や CH_4 の濃度分布の偏りが大きくなり、圧力損失が増加傾向となる
- ・圧力損失を一定に保ちながら収率を向上するには、粒子を均一に分散して配置しつつ、上流付近に径の小さい粒子を配置することが効果的と考えられる

球以外の形状最適化に対して提案スキームを適用することを想定し、計算モデル検証に向けて圧力損失の測定を行った。その結果、以下が確認された。今後の研究において、計算モデル検証のためにこれらのデータを活用する予定である。

- ・粒子が球である場合、圧力損失の測定値は Ergun の式と良好に一致する
- ・粒子が円筒、穴あき円筒である場合、圧力損失の測定値は Ergun の式より高い値となる
- ・上記は表面積増加に伴う気体運動量損失増加のためと考えられる

参考文献

- (1) Krammer A., Peham M. and Lehner M., “2D heterogeneous model of a polytropic methanation reactor”, *Journal of CO2 Utilization*, 62 (2022), 102059.
- (2) Shi Y., Chen H., Chen, W., Ye G., Qu J., Li J., Zhou X. and Duan X., “Effects of particle shape and packing style on ethylene oxidation reaction using particle-resolved CFD simulation”, *Particuology*, 82 (2023), pp. 87-97.
- (3) Karthik G. M. and Vivek V. B., “A computational approach for the selection of optimal catalyst shape for solid-catalysed gas-phase reactions”, *React. Chem. Eng.*, 5 (2020), pp. 163-182.
- (4) Sheu W., Chang C. and Chen Y., “Transient reaction phenomena of sorption-enhanced stream methane reforming in a fixed-bed reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022), pp. 4357-4374.
- (5) Takagishi Y., Yamanaka T. and Yamaue T., “Machine Learning Approaches for Designing Mesoscale Structure of Li-Ion Battery Electrodes”, *Batteries*, 5 (2019), 54.
- (6) Yamanaka T., Takagishi Y. and Yamaue T., “A Framework for Optimal Safety Li-ion Batteries Design using Physics-Based Models and Machine Learning Approaches”, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020), 100516.
- (7) Ergun, S., “Fluid Flow through Packed Columns”, *Chemical Engineering Progress*, 48 (1952), pp. 89-94.