

B 3次元充填構造を考慮した触媒反応器内の数値シミュレーション

温室効果ガスの排出削減が喫緊の世界的課題となる中、CO₂再利用(カーボンリサイクル)技術は、直接的な排出削減に加えて燃料への変換が可能であることから近年特に注目されている¹⁾。カーボンリサイクルはCO₂の分離回収、貯蔵などさまざまな技術で構成されるが、再利用可能な燃料物質へと変換する触媒反応の高効率化が、これらリサイクルプロセス確立におけるキーテクノロジーとして活発な開発が行われている。

一般に、触媒反応器内では温度や圧力、濃度に依存する各種反応が起こることから、素反応を正確に予測するとともに副反応を抑制し、高い効率で目的とする反応生成物を得る触媒層を設計する必要がある。これまで、化学反応・流体・温度解析を相互に連成した数値シミュレーションが活用され、ガス温度や流量が反応効率に与える影響が考察されてきた²⁻³⁾。しかしながら、多くのモデルは単純化のため充填構造が均質であると仮定しているため、3次元構造における詳細な反応、流れ、温度分布の予測が困難であった。

本稿ではペレット触媒の3次元充填構造を考慮した、固定層触媒反応器の化学反応、流動、伝熱連成モデルを構築し、ペレットサイズに対する感度解析を実施した事例を紹介する。



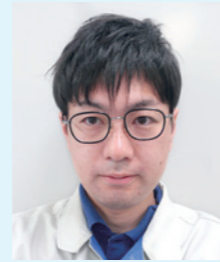
技術本部
計算科学センター

ばば
馬場 亮平



技術本部
計算科学センター

やまなか
山中 拓己



技術本部
計算科学センター

たかぎし
高岸 洋一



技術本部
高砂事業所
化学分析センター

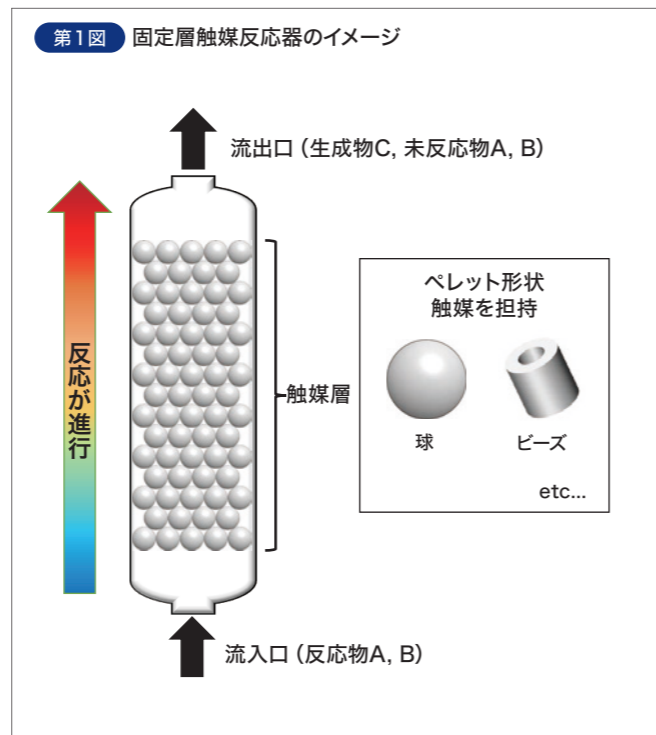
やました
山下 岳史

B-1 固定層触媒反応器

触媒は化学反応に関与する物質と弱く結合して中間体を形成する作用を有し、触媒上ではエネルギーが低い状態での中間体の分解や、他の物質との反応が起こり、目的とする生成物を得ることができる。ここで、触媒自体は反応の前後で変化せず、反応の活性化エネルギーを下げることができるため、反応が進行しやすくなる。

固定層触媒反応器とは、触媒を充填した容器内に原料を流通させ、化学反応によって目的とする生成物を得る装置である。第1図に固定層触媒反応器のイメージを示す。流通式であるため連続運転が可能であり、低コストでの運用が可能であるなどの特徴が挙げられる。しかし、大きな吸熱/発熱反応に対する熱マネジメントや副反応の抑制が必要であり、さらに原料に含まれる不純物や副反応による触媒劣化への対応が必要であるなどの課題がある。

目的とする生成物を高効率で生産するためには、反応器内での現象の予測、すなわち、最適な反応場の形成を実現する触媒種の選定(形状、担体、活性種、助触媒)や、ミクロの領域での熱物質収支の把握、触媒劣化メカニズムの把握と対策など、多様な観点からの解析と最適化が求められる。



B-2 解析方法

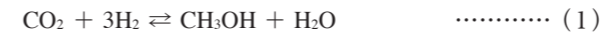
2.1 解析モデル

本解析では、第2図に示すように反応器内に充填したペレット形状をモデル化した。反応器の形状は管型とし、触媒ペレットの形状は球体を想定した。ここでは、一例として、二酸化炭素(CO₂)と水素(H₂)からメタノール(CH₃OH)を生成する反応を想定した。また、ペレットサイズの違いが生成効率に与える影響を調べるため、ペレット半径を1mm、0.75mm、0.5mmとしてモデルを計3水準構築した。

2.2 支配方程式

本解析では、反応器内の濃度場、温度場、流れ場の挙動を予測するため、化学反応、物質の輸送、熱伝導方程式、ナビエ・ストークス方程式を解く。

以下に化学反応式を示す。



化学反応速度は、以下で仮定した。

$$r = k_f [\text{CO}_2] [\text{H}_2]^3 - k_r [\text{CH}_3\text{OH}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k_f = A_f (T/T_{ref}) \exp(-E_f/R_g T) \quad \dots\dots\dots (3)$$

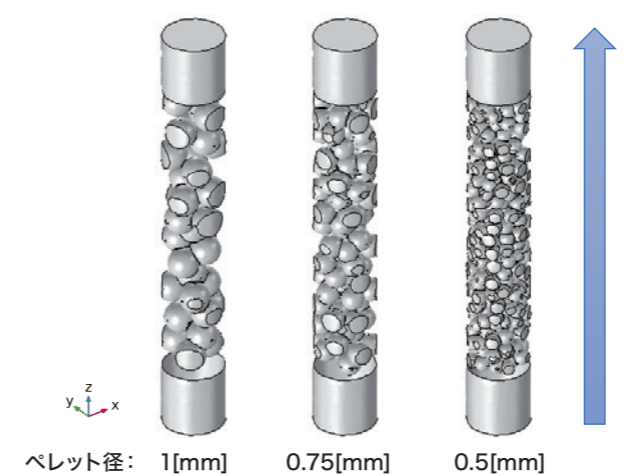
$$k_r = k_f/K_{eq} \quad \dots\dots\dots (4)$$

r は反応速度、 k_f 、 k_r は順方向と逆方向の反応速度定数、 A_f 、 T 、 E_f 、 R_g 、 K_{eq} はそれぞれ頻度因子、温度、活性化エネルギー、気体定数、平衡定数を表す。

熱伝導方程式は以下で表される。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad \dots\dots\dots (5)$$

第2図 解析モデル



ここで、 ρ は密度、 C_p は比熱、 k は熱伝導率、 T は温度である。ナビエ・ストークス方程式および連続の式は、以下で表される。流れ場は予め定常計算を実施した結果を他と連成解析している。

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 ρ は密度、 p は圧力、 \mathbf{I} は単位行列、 \mathbf{u} は流速を表す。移流拡散方程式は以下で表される。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = r_i \quad \dots\dots\dots (8)$$

D は拡散、 c は濃度、添え字*i*は各物質の化学種である。

2.3 解析条件

解析条件を第1表に示す。反応器の入口には温度境界を設定し、反応器の入り口からCO₂およびH₂のガスが流入する。流入したガスはペレットを介して化学反応を起こしCH₃OHを生成する。入口のガス温度は210°Cを想定した。なお、原料と触媒との中間体の反応は直接モデル化せず、化学反応は総括反応として計算した。各種パラメータは典型的な系と値を想定して計算を行った²⁾。解析は、汎用有限要素法ソルバCOMSOL Multiphysics™ ver.5.6をもちいて行った。

第1表 解析条件

	(a)	(b)	(c)
ペレット径(半径)	1mm	0.75mm	0.5mm
充填率	48.6%	52.8%	59.4%
入口温度	210°C		

B-3 解析結果

第3図に十分な時間経過後のメタノールの濃度分布(モル分率)を示す。また、第4図には中央断面上の分布を示す。流入口から流れる原料が触媒を介して反応し、メタノールが生成される様子が確認できる。ペレットが小さくなるに従って流出口のメタノールの生成量は増加する傾向が確認できた。第5図にペレット半径と流出口の平均のメタノールの濃度との関係を示す。縦軸はメタノールのモル分率を表しており、以下で定義した。

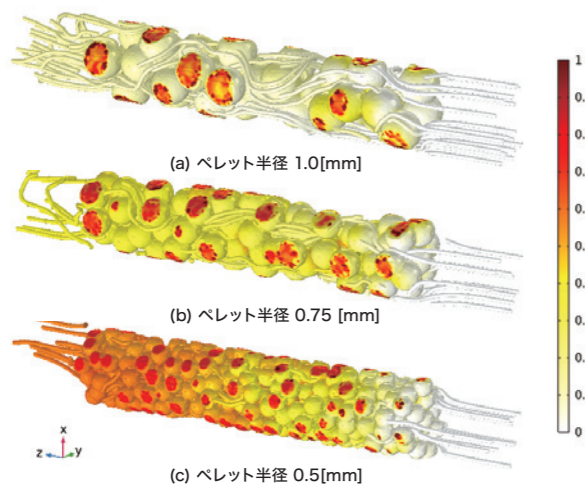
$$x_{CH_3OH} = \frac{c_{CH_3OH}}{c_{tot}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

x_{CH_3OH} はメタノールのモル分率、 c_{CH_3OH} はメタノールの濃度、 c_{tot} は各濃度の総和を表している。 x_{CH_3OH} が高いほどメタノールが生成されているため本モデルでは効率化の指標とした。球状のペレットサイズが小さくなるほど反応の効率は増加しており、ペレットサイ

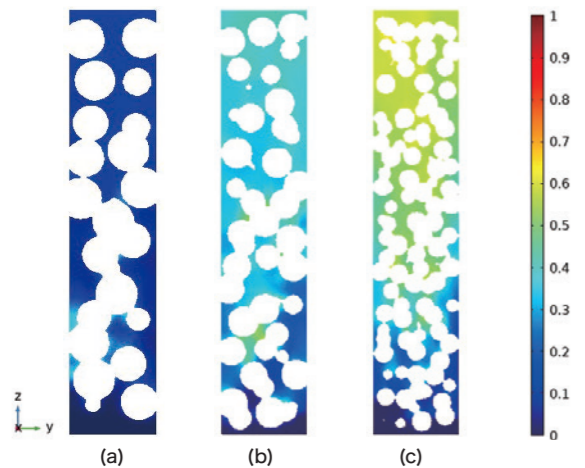
ズを半分にするとメタノールの濃度は約4倍となっていた。ペレットが小さくなると反応器の体積中におけるペレットの表面積は増加する。これは原料とペレットが反応する面積が増えることであるため、ペレットが小さくなるに従ってメタノールの生成量は増加傾向にあると考えられる。

第6図および第7図に中央断面上(yz平面)および面方向の断面(xy平面)に対して入口速度で規格化した高さ方向の流入速度の分布を示す。それぞれの分布は、深さ方向の断面に沿って非常に不均一な流れとなっている。壁面近傍や充填構造との間で非常に速い流れが形成されており、淀みや渦が発生する領域があることが確認できた。

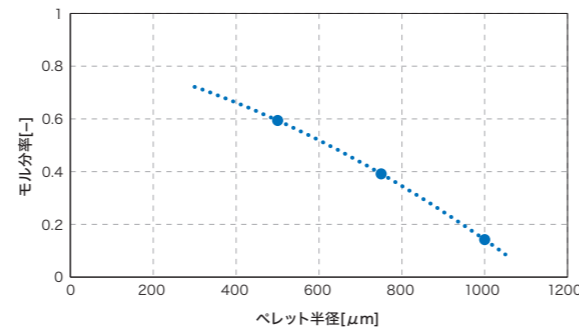
第3図 メタノールの濃度分布



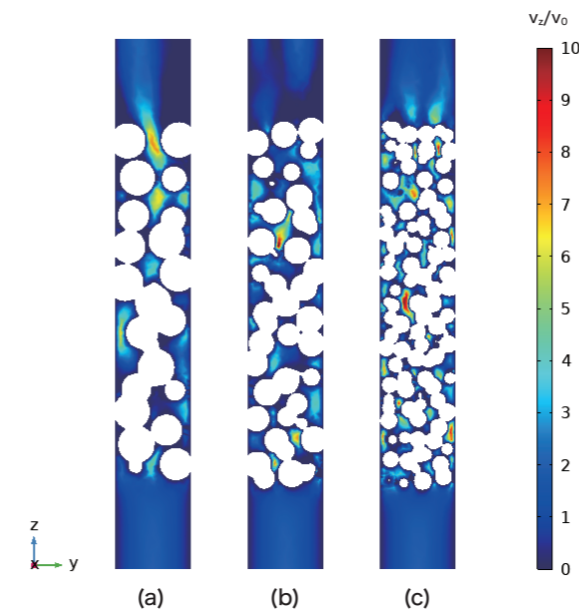
第4図 中央断面上におけるメタノールの濃度分布



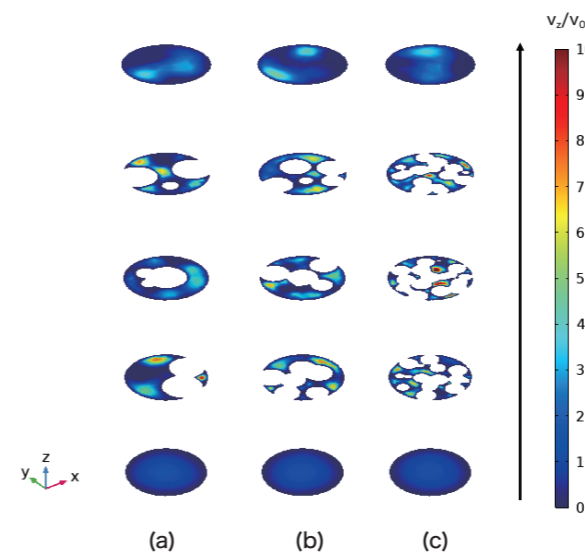
第5図 ペレット半径とメタノールの濃度との関係



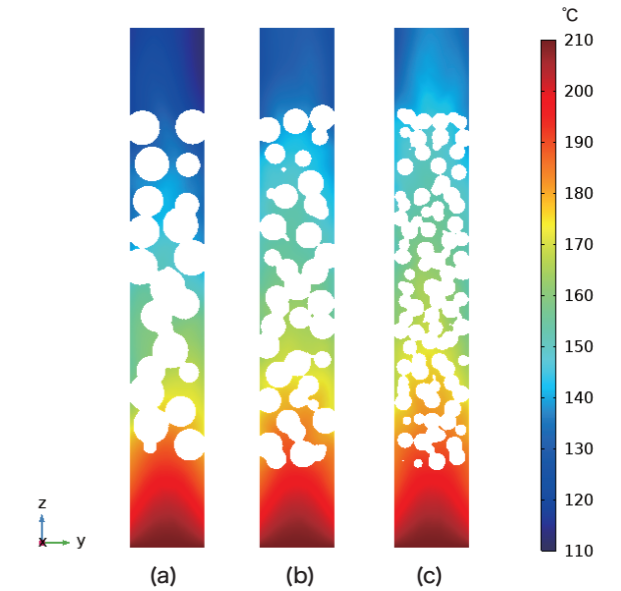
第6図 中央断面上における入口速度で規格化した高さ方向の流入速度の分布



第7図 入口速度で規格化した高さ方向の流入速度の分布(xy平面)



第8図 中央断面上における温度分布



第8図に中央断面上での温度分布を示す。各流出口の平均温度は(a)、(b)、(c)それぞれ117.4℃、127.9℃、133.1℃であり、ペレットの半径が大きい方が入口温度(210℃)からの減少が大きい傾向となった。それぞれのペレットの充填率は(a)<(b)<(c)の順で大きくなっているため反対にガスの流れる流路(空隙)は(a)

>(b)>(c)の順で大きくなる。つまり、ガスは(a)が最も多く流れている。本モデルではガスの熱容量はペレットよりも小さい。そのためガスによる熱拡散により出口付近の温度が他と比較して低くなっていると考えられる。

本稿では固定層触媒反応器の三次元充填構造を対象とし、化学反応、流動、伝熱連成モデルを提案した。また、メタノールの化学反応を例として球状のペレットに対する感度解析を実施した事例を紹介した。ペレットサイズを小さくすると反応器の体積中におけるペレットの表面積が増加することから、ペレットサイズが小さくなるに従ってメタノールの生成量は増加傾向にあると考えられる。流速分布は壁面や充填構造との間で非常に速い流れが形成されており、淀みや渦が発生する領域があることが確認できた。流出口の温度はペレットサイズの違いにより異なっており、ペレットが大きい方が流出口での温度低下が大きかった。これは反応器内を流れるガス量が多く、また熱容量がペレットよりも低い関係から流出口の温度が低い傾向となったためと考えられる。

ここではメタノールの生成を例として紹介したが、他の化学反応や触媒にも同様に適用が可能である。また、本技術の応用としてスケールアップした触媒反応器への適用、保持構造と流れ方向を考慮した触媒反応器への適用やシステムシミュレーションへの組み込みが期待される。

参考文献 *1) 地球温暖化対策計画, 環境省, <https://www.env.go.jp/earth/211022/honbun.pdf>, (参照 2021-12-10)
 *2) Bayu Sari Adji et al., IJERT, Vol.12, 12, p2592 (2019).
 *3) M. Shahrokhi et al., Chem Eng Sci, 60, p4275 (2005).