

触媒反応プロセスのスケールアップ： 気固系リアクターを例に

福原 長寿

1. はじめに

触媒反応プロセスの構築では、目的反応の候補となる触媒材料をミリ～センチメートル規模の小型リアクターでその特性を評価することから始まり、最終的には商業プラントによる製品生産を目指す。表1に、触媒開発から製品生産に至るまでの開発ステージとその際の反応器サイズや触媒量をだまかにまとめたが、スケールアップでは当初の小型リアクターによる評価で排除できた物理的要素（物質拡散や伝熱、機械的強度など）が、サイズアップに伴って重要な検討項目となることはよくある。すなわち、触媒活性と選択性の化学的要素だけではなく、触媒形状の最適化による物質・熱移動の促進や、大量充填を想定した触媒材料の強度向上、そして触媒特性や反応場特性を考慮したりリアクター様式の選択（固定層、移動層、流動層）など、触媒本来の機能性を設計目標に合わせて引き出す検討が必要となる。

表1 スケールアップにおける反応器のサイズ

開発ステージ	反応器のサイズ
基礎研究 触媒の選択 反応性評価 物性評価	小型リアクター ～100 ml (触媒：～g)
開発研究 その1 システム構築 システム評価 課題の抽出	ラボスケール ～L (触媒：～数十g)
	ベンチスケール 数L～ (触媒：～kg)
開発研究 その2 システム改善 データ解析 設計方針検討	パイロットスケール ～m ³ (触媒：～数十kg)
	セミ商業スケール ～数m ³ (触媒：数十kg～t)
エンジニアリング プラント設計と建設、 運転条件の検討、安全対策	商業スケール 数m ³ ～ (触媒：数t～)
プラント運転 目標生産、保安と保全	



Scale-up of Catalytic Reaction Process: An Example for Gas-solid Reactor
Choji FUKUHARA (正会員)
1987年 東北大学大学院工学研究科博士課程
前期化学工学専攻修了
現在 静岡大学大学院工学領域 教授
連絡先：〒432-8561 浜松市中区城北3-5-1
E-mail fukuhara.choji@shizuoka.ac.jp

2021年2月9日受理

今回の特集では、触媒化学プロセスのスケールアップに関する実際の事例とその際の手法について紹介される。そこで、本稿ではそのスタート記事として、固体触媒充填型反応器による気固系リアクターのスケールアップに関する反応工学的な取扱いの方法や、物質移動と熱移動に焦点を当てたポイントを概説する。その後、そのポイントに留意した触媒開発とその反応装置のラボレベルへのスケールアップについて、著者の研究例から紹介する。

2. 触媒反応器のスケールアップでの留意点

基礎研究における触媒探索では、気固系の小型リアクターとして円管形の触媒充填型反応器が汎用される。反応器の容積はおよそ100 ml以下、触媒量はgレベル以下である。原料ガスと触媒の接触向上と反応熱の影響削減のため、触媒層を不活性な石英砂で希釈することもよくある。

今、この小型リアクターをラボリアクターにスケールアップすることを想定し、反応器体積を1 mlから1 Lに増加させることを考える。例としては、半径を10倍に、反応器長さを10倍にする場合である。小型リアクターとラボリアクターの反応ガスの滞在時間を同じにするためには、基本的に1,000倍のガス体積で原料を供給することになるが、ここで注意が必要である。すなわち、100倍の断面積の増加と1,000倍のガス体積の増加からガスの線速度は10倍に増える。そのため、供給ガスの Re 数は100倍（直径が代表径のとき）になるので、例えば小型リアクターにおいて $Re = 100$ の層流状態で評価した触媒性能が、ラボリアクターでは $Re = 10,000$ の乱流状態となる。層流状態と乱流状態では物質拡散と伝熱状態が違うため、触媒反応器の性能が異なってくる。

また、円管形の触媒充填型反応器では、外部との熱エネルギーの交換が反応器の側壁面を介しておこなわれるため、大きな熱エネルギーの移動を伴う反応を扱う場合、スケールアップ時には熱の制御に注意を払わなければならない。すなわち、触媒層体積を1 mlから1 Lにスケールアップするとき、10倍の半径と10倍の反応器長さにするこ

で反応器の側壁面の面積は100倍に増える。しかし、触媒反応場の体積も1,000倍に増加するので、反応の進行に係わる熱エネルギーの移動は1,000倍となる。結局のところ熱伝達速度は1/10倍となり、例えば大きな発熱エネルギーを伴う場合に熱除去の速度が追いつかず、ラボリアクター内にホットスポットが発生することとなる。単純な幾何学的相似のスケールアップでは対応できない。

3. 反応器のスケールアップの法則と方法

先の二つの例は、触媒反応器内の物質移動や熱移動に関した変化（以下、モード・パターンの変化と称す）で引き起こされる問題である。反応器のスケールアップでは、モード・パターンの変化に留意して設計することが大切である。

工業装置のスケールアップについては、山口の成書¹⁾が詳しく解説している。その中で、一般的に広く受け入れられているスケールアップ則²⁾として、以下が挙げられている。

①せん断速度が一定

$$u/L = \text{constant} \quad (\text{層流の場合})$$

②単位体積あたりの所要動力が一定

$$\rho u^2/L^3 = \text{constant} \quad (\text{乱流の場合})$$

③滞留時間が一定

$$L/u = \text{constant}$$

ここで、 u は速度、 L は代表長さ、 ρ は流体密度である。工業装置の形状や操作条件に応じて、①～③の項目に留意しながらスケールアップすることとなる。

そして、触媒反応器のスケールアップにおいては、器内の物質移動と熱移動のモード・パターンを無次元数などから把握することが大切である。表2に触媒反応器に係わる

表2 物質移動と熱移動の把握に係わる無次元数

無次元数	表現するモード・パターン
レイノルズ数 $Re = \frac{d u \rho}{\mu}$... 慣性力/粘性力	流動パターン
ペクレ数 $Pe = \frac{uL}{D}$... 拡散流束/物質移動流束	濃度パターン
$Pe = \frac{uL}{\alpha}$... 拡散流束/熱移動流束	伝熱パターン
チャーレ数 $Th = R \sqrt{\frac{k}{D}}$... 反応速度/物質移動流束	濃度パターン
ダンケラー数 $Da = k\tau$... 反応速度×滞在時間	濃度パターン

d : 代表径, u : 速度, ρ : 密度, μ : 粘度, D : 拡散係数, α : 熱拡散係数, L : 触媒層長, k : 速度定数, R : 触媒径, τ : 滞在時間

表3 移動に係わる無次元数

無次元数	表現する移動特性
シュミット数 $Sc = \frac{\nu}{D}$	運動量拡散/物質拡散
プラントル数 $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$	運動量拡散/熱拡散
ルイス数 $Le = \frac{\alpha}{D}$	熱拡散/物質拡散

ν : 運動量拡散係数, D : 拡散係数, α : 熱拡散係数

表4 境膜内移動に係わる無次元数

無次元数	表現する境膜内の移動特性
シャーウッド数 $Sh = \frac{L}{\delta_m}$	代表長さ/物質移動の境膜厚み
ヌッセルト数 $Nu = \frac{L}{\delta_h}$	代表長さ/熱移動の境膜厚み

L : 代表長さ, δ_m : 物質移動厚み, δ_h : 熱移動厚み

無次元数を、表3には反応器内における物質移動と熱移動に係わる無次元数を示した。また、粒子状の固体触媒を充填した反応器の場合、粒子表面上の境膜内の移動特性も重要であり、それに係わる無次元数を表4に示した。

触媒反応器における反応物の濃度や器内温度の挙動は、反応に係わる物質収支式と熱収支式、運動量収支式を連立させ、その解によって表現することになる。このとき、表2～4に挙げた無次元数(対象系によってはその他の無次元数も必要)を使ってそれぞれの収支式を整理することで、実験室レベルからのスケールアップ時においても、そのモード・パターンが整合するように設計することができる。なお、各収支式に係わる化学反応項はその精度が重要であり、高精度な反応速度式の採用はスケールアップ時の適切な予測に繋がる。

4. 物質と熱の収支式による特性予測

大きな熱エネルギーの移動を伴う反応を触媒反応器でおこなう場合、その特性をシミュレーションによって予測し、課題点を反応システムのスケールアップに反映する。

シミュレーションの例を次に示す。図1は、円管形の触媒充填反応器(8 mmφ×100 mm長)でメチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応($C_7H_{14} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$, $\Delta H^0 = 205 \text{ kJ/mol}$)を実施したときの反応率と器内温度分布のシミュレーション結果である³⁾。反応に係わる物質収支式と熱収支式を連立させた数値解で表現している。入口温度と壁面温度は300℃で一定、ガス流速は100～400 ml/min(Re 数: 30～120)

である。ガス流速 100 ml/min ($Re = 30$) では出口転化率がほぼ 100% となっているにもかかわらず、入口付近にコールドスポットが発生していることが器内温度の等高線図から分かる。これは、MCHの脱水素反応が大きな吸熱を伴う反応であることに起因する。そして、このコールドスポットはガス流速の増加に伴って出口方向に発達していき、流速 400 ml/min ($Re = 120$) で器内温度は設定温度 300℃ から大きく低下した熱供給不足の状態となっている。ガス処理量の増加に対して熱供給が追いつかず、出口転化率は低下している。反応器のスケールアップにおいては、触媒反応場の伝熱性を高めて、反応条件の変化に対応する工夫が必要となることが分かる。

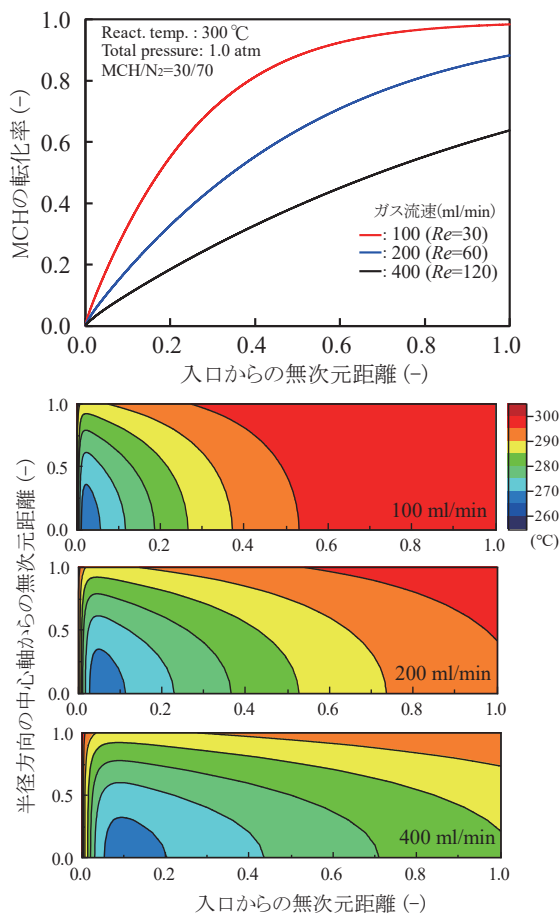


図1 円管形反応器によるMCH脱水素のシミュレーション

また、図2は円管形の触媒充填反応器(8 mmφ×100 mm長)によるCO₂のメタン化反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$) のシミュレーションである³⁾。入口と壁面温度は300℃で一定、ガス流速は100~400 ml/min (Re 数: 40~160) である。大きな発熱を伴うメタン化反応では、ガス流速で多少の違いがあるものの、入口付近における反応の立ち上がりがとても速く、出口ではいずれの条件も約90%の転化率である。入口付近での速い反応の立ち上がりと呼応して、この領域ではホットスポットが形成されているこ

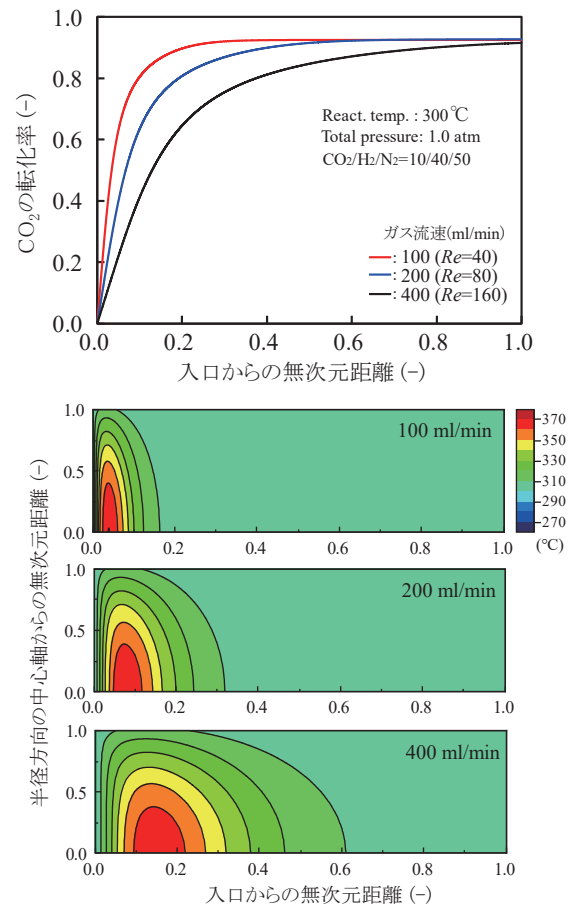


図2 円管形反応器によるメタン化反応のシミュレーション

とが等高線図から分かる。そして、ガス流速の増加によってこのホットスポットが後方に成長していく様子も窺える。メタン化反応では、設定温度を数度上げただけでホットスポットの温度が700℃近くまで上昇することもシミュレーションから予測されている⁴⁾。大きな発熱エネルギーを伴う反応の制御を適切に実施するために、反応場の除熱の工夫は重要である。

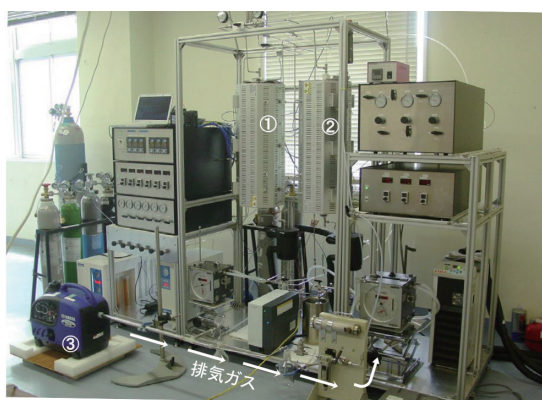
このように、小型リアクター内の物質と熱移動に関する課題点を予測し、設計しようとする反応システムのスケールアップ時にその解決を図る工夫を施すことになる。

5. 構造体触媒によるラボスケールのメタネーション装置

ラボスケールの例を次に示す。現在、産業プロセス排出ガス中のCO₂からメタン化反応でCH₄に資源化することが注目されている。一般的には排出ガス中のCO₂をアミン系溶液で分離・濃縮するプロセスが提案されるが、もし排ガスを脱硫・脱硝後にO₂やN₂、COが混在したままメタン化できれば、CO₂の分離・濃縮は不要となり処理設備のプロセス強化になる。しかし、メタン化原料のH₂はO₂と燃焼反応を起こすので、触媒充填型反応器では図2のような器内

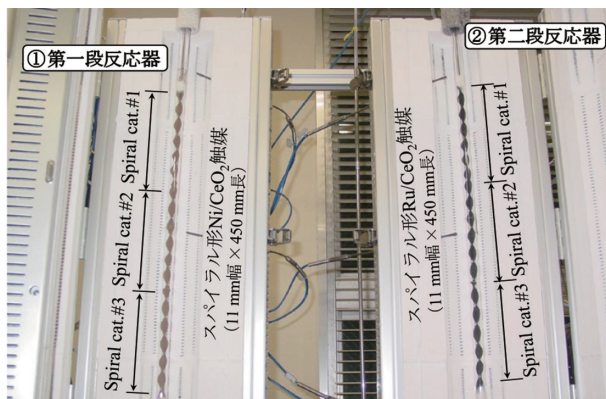
温度上昇がさらに加速し、反応の暴走や触媒失活に繋がる。

著者は、大きな温度上昇と原料の大量処理が想定される反応場では、優れた伝熱性と低い圧力損失を持つ構造体触媒が適すると考えている^{5,6)}。図3は構築したラボスケールの排ガス処理装置であり、二連式のリアクター内に構造体触媒(スパイラル形, 11 mm幅×450 mm長, Ni/CeO₂とRu/CeO₂成分をAl基材上に付着, 図4)が設置してある⁷⁾。この装置で、小型発電機(0.9 kW, 空冷4サイクル50 c.c.)からの排ガス2.5 L/min(CO₂:CO:N₂=11:5:84 vol%)とH₂:2.4 L/min, O₂:240 ml/min(4.7 vol%)を供給してメタン化反応を実施した。ガス供給の総S.V.は5,600 h⁻¹であり、触媒と供給ガスの接触時間は0.6秒以下の高速状態である。通常の触媒充填型反応器では、圧力損失の増大と除熱の点から反応場の制御が難しい条件である。しかし、スパイラル形構造体触媒を装備した本装置は、設定温度150~200℃で約80~90%のメタン化率(CO₂とCOのトータル分)を示した。そして、O₂によるH₂燃焼が併発しているので外部加熱のない室温域でもメタン化反応が駆動し、約62%のメタン化率であった。いずれの条件でも反応は暴走することなく、高い性能で機能した。



① 第一段反応器 ② 第二段反応器 ③ 小型発電機(50 c.c.)

図3 発電機排気ガスのメタン化処理装置(ラボスケール)



第二段反応器出口からの排ガス中[CO₂+CO]の削減率: 90% (at 200℃), 80% (at 150℃), 64% (at 100℃), 62% (at 25℃)

図4 メタン化装置内に設置したスパイラル形構造体触媒

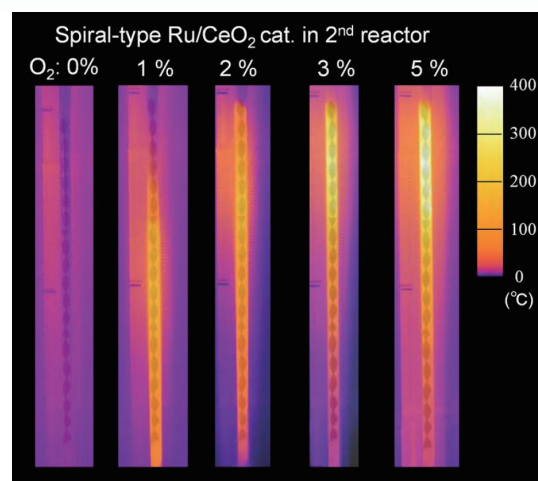


図5 室温作動のメタン化における触媒場の温度(赤外線カメラ)

また図5は、室温域で作動するメタン化反応において、ガス量5 L/min (CO₂:H₂:O₂:N₂=8.6:33.5~41.5:1~5:44.9 vol%)中のO₂量を変えたときのスパイラル形Ru/CeO₂触媒の温度状態を赤外線カメラで観察した結果である。O₂供給により反応場の温度が上昇し、高いO₂濃度ほど入口付近でメタン化が進行している。しかし、5 vol%-O₂でも最大の温度上昇は約400℃であり、大きな発熱を伴う反応系が制御されている。高い伝熱性と低い圧力損失を持つ構造体触媒を装備した本装置は、大きな熱移動と原料の大量処理を伴う反応のスケールアップにおいて、その特性が十分に発揮されている。

6. おわりに

本稿では気固系触媒反応器のスケールアップの簡単な概説を述べたが、他の化学装置や詳細なスケールアップ法については成書をご覧いただきたい。昨今の資源・エネルギー問題に鑑み、化学装置のスケールアップは、環境保全・環境負荷軽減に配慮した対応が求められる。これまでとは異なる観点での設計が必要となろう。簡単ではないスケールアップではあるが、化学工学的対処法をベースとすることは基本であり、この分野の学術的知見を今後も集積していく必要がある。化学工学の新たな魅力が展開していくことを期待したい。

参考文献

- 1) 山口由岐夫:スケールアップの化学工学,丸善出版(2019)
- 2) 定方正毅:燃焼装置のスケールアップ,燃料協会誌,64(5),312-320(1985)
- 3) 山崎,福原ら:化学工学会第84年会,PE337(2019)
- 4) Schlereth, D. and O. Hinrichsen: Chem. Eng. Res. Des., 92(4), 702-712(2014)
- 5) Fukuhara, C. et al.: Appl. Cat. A: Gen., 492, 150-200(2015)
- 6) Fukuhara, C. et al.: J. CO₂ Utilization, 24, 210-219(2018)
- 7) 福原ら:第50回石油・石油化学討論会,2A11(2020)