

(論文)

触媒粒子形状を考慮した固定層触媒反応器のモデリング

高岸洋一^{*1}(博士(理学))・松岡寛和^{*1}・馬場亮平^{*1}・山下岳史^{*2}

Modeling of Fixed-bed Catalytic Reactor Considering Pellet Particle Geometry

Dr. Yoichi TAKAGISHI・Hirokazu MATSUOKA・Ryohei BABA・Takeshi YAMASHITA

要旨

2030年ネットゼロ達成へ向けて、CO₂を再利用可能な燃料物質へと変換する固定層触媒反応器の高効率化が求められている。これまで、触媒層を均質体とみなした化学反応・流体・温度を考慮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。これに対し、近年ペレットサイズ、形状に対する感度解析や最適化を目的として、それに必要なペレット触媒の3次元充填構造を考慮した連成モデルを提案している。本稿では、メタノール合成およびメタン合成を対象としたシミュレーションモデルの構築および圧力損失・反応効率を両立する多目的最適化の事例を紹介する。

Abstract

To achieve net-zero emissions by 2030, the efficiency of fixed-bed catalytic reactors that convert CO₂ into reusable fuel substances must be improved. Hitherto, numerical simulations considering chemical reactions, fluids, and temperature, treating the catalyst layer as a homogeneous body, have been utilized. These simulations have examined the impact of gas temperature and flow rate on reaction efficiency. Recently, coupled models that consider the 3D filling structure of pellet catalysts have been proposed for sensitivity analysis and optimization of the pellet size and shape. This paper introduces a case study on the construction of a simulation model for methanol synthesis and methane synthesis, as well as multi-objective optimization aiming both to deal with pressure loss and achieve reaction efficiency.

検索用キーワード

固定相触媒反応器, メタン合成, メタノール合成, ペレット触媒, シミュレーション, 最適化

まえがき = 温室効果ガス排出の削減が急務である現在、二酸化炭素 (CO₂) を燃料に変換可能なカーボンリサイクル技術が注目されている¹⁾。カーボンリサイクルは、CO₂の分離・回収、貯蔵などの様々な技術を含むが、とくにメタンやメタノールなど再利用可能な燃料へ変換する触媒反応の効率化技術は、リサイクルプロセス確立のための鍵となる技術として活発な研究が行われている。

触媒反応器内では、温度、圧力、濃度に依存する多様な反応が生じるため、副反応を抑制し、目的とする反応生成物を高い効率で得るための触媒層の設計が必要である。これまで、化学反応・流体・温度解析を統合した数値シミュレーションが利用され、ガス温度や流量が反応効率に与える影響が検討されてきた。しかしながら、単純化のため充填構造を均質体に近似したモデルが使用される場合が多く^{2)~4)}、3次元充填構造内の詳細な反応、流れ、温度分布の予測が困難であった。

これに対し、近年ペレットサイズ、形状に対する感度解析や最適化を目的として、それに必要なペレット触媒の3次元充填構造を考慮した連成モデルを提案している。本稿では、メタノール合成およびメタン合成を対象とした固定層触媒反応器の化学反応、流動、伝熱の連成モデルの構築事例をそれぞれ紹介する。さらに、ペレットサイズや形状に対する感度解析、圧力損失と反応効率

を両立させる多目的最適化の事例についても報告する。

1. 固定層触媒反応器を用いた燃料ガス合成

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。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、a) 大きな吸熱/発熱反応に対する熱マネジメントが必要、b) 副反応の抑制、c) 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といった課題がある。

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a) 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)、b) ミクロの領域での熱物質収支の把握、c) 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。

2. 反応器内のメタノール合成シミュレーション

図1(a)に示すような反応器内に充填した典型的な固定層触媒を対象とし、ペレット形状を考慮した3次元のメタノール合成シミュレーションモデルを構築した。反応器の形状は管型、触媒ペレット形状は球体を仮定し

*1(株)コベルコ科研 計算科学センター *2(株)コベルコ科研 化学分析センター

た。ここでは、二酸化炭素 (CO₂) と水素 (H₂) からメタノール (CH₃OH) の生成反応, 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それぞれ想定した。反応器内の全てのペレット粒子サイズは等しいと仮定した。ここでは、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、粒子サイズの異なる3ケースについて計算を実施し、結果を比較した(図1(b))。

2.1 計算方法

球形のペレット粒子を反応器内にランダムに配置し、充填構造を模擬した。ここでは、COガスからのメタノール合成反応 (CO + 2H₂ → CH₃OH), CO₂ガスからのメタノール合成反応 (CO₂ + 3H₂ → CH₃OH + H₂O) および逆シフト反応 (CO₂ + H₂ → CO + H₂O) をそれぞれ考慮した。ただし、中間体の反応は直接モデル化せず総括反応とした。

$$r_{CH_3OH} = k_1 P_{CO} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_1^{eq}} \left(\frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right) \right) \dots (1)$$

$$r_{CO_2} = k_2 P_{CO_2} \left(1 - K_2^{eq} \left(\frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right) \right) \dots (2)$$

$$k = A \exp(B/RT) \dots (3)$$

$$K^{eq} = 10^{(A/T-B)} \dots (4)$$

ここで、 r , k , K^{eq} , P はそれぞれ反応速度、反応速度定数、平衡定数、分圧であり、添字は反応生成物の化学種を表す。試用した各種パラメータは典型的な値を用いた(表1)^{4), 5)}。反応器内の濃度場、温度場、流れ場を予測するため、化学反応、物質の輸送、熱伝導方程式、ナビエ・ストークス方程式の非定常連成解析を行った。解析条件を表2に示す。反応器入口には温度および流入速度境界を設定し、CO₂およびH₂のガスを流入させた。計算にはCOMSOL MultiphysicsTM ver.5.6を採用した。

2.2 計算結果

定常状態のメタノールの濃度分布 (モル分率)、中央断面上の分布を図2に示す。流入口から流れる原料ガスが触媒を介して反応し、メタノールが生成される様子が3次元情報として確認できる。また、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見られた。図3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。

$$x_{CH_3OH} = \frac{c_{CH_3OH}}{c_{tot}} \dots (5)$$

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。球状のペレットサイズが小さいほど反応効率は向上しており、反応器体積中のペレットの比表面積の影響と考えられる。この傾向は、従来型の均質化モデルを用いた既報と一致している⁵⁾。

中央断面上における定常ガス流速分布 (絶対値) を図4(a)に示す。なお、速度は入口速度で除することで無次元化している。ペレット触媒の充填構造の影響を受け、不均一な流れ場が形成されている。とくに、壁面近傍や狭窄(きょうさく)領域(図4矢印)で相対的に速

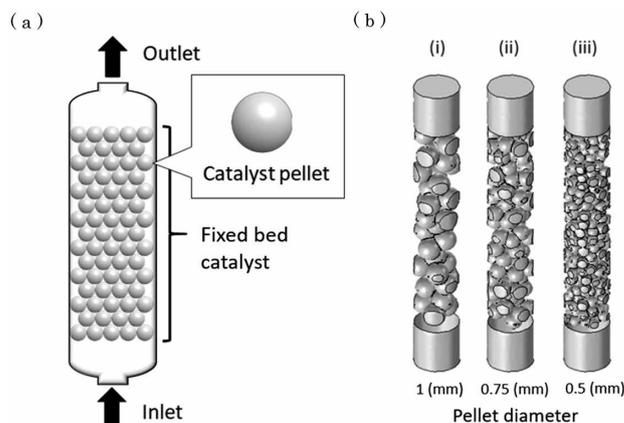


図1 (a) 固定層触媒反応器の概念図、(b) さまざまなペレットサイズにおけるモデル形状
Fig.1 (a) Schematic image of fixed bed catalytic reactor, (b) Model geometries with various pellet size

表1 反応速度パラメータ
Table 1 Kinetic parameters

	A (-)	B (-)
Kinetic constant k_1 (mol/kg s bar ²)	0.499	17,197
Kinetic constant k_2 (mol/kg s bar ²)	6.62×10^{-11}	124,119
Equilibrium constant K_1^{eq} (bar ⁻²)	3,066	10.592
Equilibrium constant K_2^{eq} (bar ⁻²)	2,073	2.029

表2 メタノール合成シミュレーションの条件
Table 2 Conditions in methanol synthesis simulations

	(i)	(ii)	(iii)
Pellet radius (mm)	1	0.75	0.5
Volume ratio of pellets (%)	48.6	52.8	59.4
Inlet temperature (°C)	210		

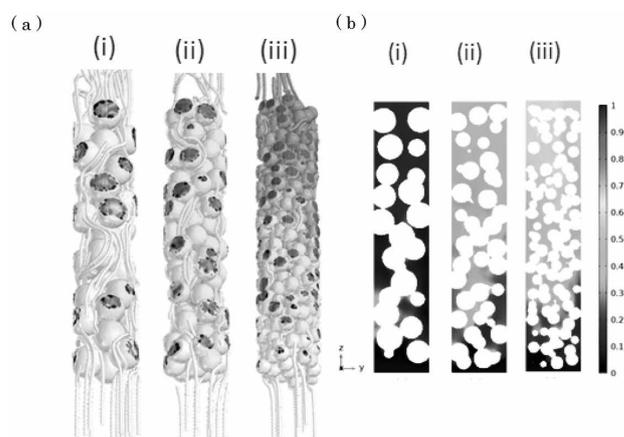


図2 シミュレーションにより予測した定常状態における反応器内のメタノール濃度
(a) 3次元ペレット表面、(b) 反応器断面
Fig.2 Simulated stationary methanol concentration
(a) Three-dimensions (pellet surface), (b) cross-section

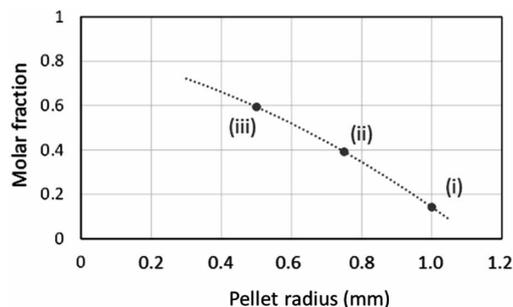


図3 シミュレーションによる反応器出口のメタノール平均濃度とペレット半径との関係

Fig.3 Relationship between simulated average methanol concentration on outlet plane and pellet radius

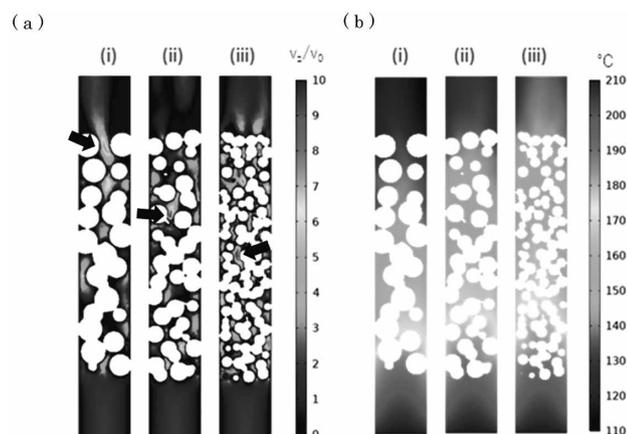


図4 シミュレーションにおける反応器断面における (a) 定常速度分布, (b) 定常温度分布

Fig.4 Cross section of (a) simulated static flow velocity, (b) simulated static temperature distributions

い流れが発生しており、よどみや渦が発生し得ることが示唆される。

図4 (b) は中央断面上での温度分布である。各流出口の平均温度は (i), (ii), (iii) 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。それぞれの空隙率は (i), (ii), (iii) の順で大きくなるため、ガス流量は (i) が最も多く、結果としてガスによる熱拡散により出口付近の温度が低くなったものと考えられる。

このように、反応器内のペレット触媒の3次元充填構造を考慮することで、反応場、流れ場、温度場の詳細な予測が可能となり、印加圧力や加熱温度だけでなく、ペレット形状や充填率などさまざまなパラメータの感度解析が可能となる。

3. メタン合成シミュレーション

メタネーション反応 (CO_2 から CH_4 への変換) を対象とした、触媒粒子形状の最適化スキーム構築を検討した。2章に記載と同様に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し、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たうえで、最適な触媒粒子形状を探索した。なお、ここでは粒子径が正規分布に従うと仮定し、粒子形状パラメータとして粒子径の平均および標準偏差に着目した。

3.1 計算方法

触媒粒子は2章と同様とし、気体は原料と生成物の5種のガス (CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O , CO) の混合物かつ定常流れを想定した。触媒粒子内部では、水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$), 水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), グローバル水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) をそれぞれ考慮した⁶⁾。なお、ここでは反応器内の触媒粒子充填密度が均一であると仮定し、2章の解析モデルの触媒領域の一部を切り出しモデル化した。これにより計算負荷の大幅削減が実現された。ただし、反応器の内壁近傍は充填率が不均一である場合が多いため、本モデルの適用範囲外となる。また、モデル領域を超えて湾曲する流れは考慮されないため、屈曲率が高い構造 (領域幅を超える粒子サイズ, 高充填率構造など) への適用には注意を要する。既報^{7), 8)}に基づき、以下の手順に沿って最適な形状パラメータ (粒子径の平均および標準偏差) を探索した。

- (Step-1) 探索範囲内の様々な形状パラメータにおいて反応流解析を実行する
- (Step-2) 計算結果を抽出し、データベースを構築する
- (Step-3) 重要度分析により重要度の高い形状パラメータを特定する
- (Step-4) パレート解となる構造を分析し、最適構造に必要な条件を推定する

3.2 計算結果

3.2.1 球充填構造データベース構築

直方体領域 $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の領域に対し、粒子のランダムパッキング処理⁶⁾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+方向境界に到達した時点で処理を終了した。生成される粒子径は正規分布に基づいて決定した。

構築したデータベースの一部を表3に示す。ここでは、平均粒子径の間隔の目安を0.5 mm程度とし、計266の構造を構築した。構造数が多いほどデータベースの質も向上するが、計算負荷との兼ね合いからこの構造数を決定した。また、一般に表面積が大きいほど反応量は増加するが、摩擦によるエネルギー損失などにより圧力損失も上昇する。すなわち、収率と圧力損失はトレードオフの関係にあると考えて良い。これらの散布図を図5に示した。なお、プロット点の色は平均粒径に対応している。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る。推測されるパレートフロントを点線で示した。

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 mm~13 mmの構造でそれぞれ存在する。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。この結果は、平均粒径が小さいほど反応表面積が大きく、効率的な反応が達成されやすいことを示している。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。触媒層における圧力損失が0.1 Pa以下に比べて、0.1 Pa以上では傾きが緩やかになっており、これ以上粒径を小

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を示している。最も表面積の大きい平均粒径5 mmの系において、出口におけるCO₂濃度が入り口の1/5程度の値であったことから、ガス種の供給がメタン合成反応を律速するためと考えられる。

3.2.2 データベースの分析

圧力損失とCH₄の収率に対する各形状パラメータの相関係数を計算した(図6)。なお、前項で考察したとおり、触媒層の表面積や充填率がこれらに影響すると予想されるため、形状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であることから裏付けられる。また、2変数ともに平均粒径に対して強い負の相関がみられる。これは平均粒径が小さいほど表面積が大きくなり、気体と触媒粒子間の接触界面が増えるためと考えられる。実際、表面積に対しての相関係数は約0.9であり、強い正の相関を持つことがわかる。いっぽうで、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。また標準偏差に対する相関係数の絶対値は収率の方が高くなる点は興味深い。充填構造に対する感度は収率の方が高く、粒度分布のパラッキの影響を受けやすいことが示唆される。この理由は次のように定性的に説明される。粒子径のばらつきは触媒表面積のばらつきをもたらす。触媒層の圧力損失の主要因が摩擦損失であると仮定すると、その値は層流では表面積にほぼ比例するだろう。いっぽう、収率はガス種の供給にも依存するため、表面積増加に伴う有効反応面積は漸減し、比例定数が低下する。

また、充填率に対しての相関が弱く、本解析では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可能性がある。ただし、ここで見られた傾向は計算条件範囲に限定されることに注意が必要である。非球体を含む粒子形状や粒子径範囲、想定する化学反応などによって個別に検討すべきであり、これらは今後の課題である。

表3 構築したメタン合成シミュレーション・データベース (一部)
Table 3 Database of methane synthesis simulations

#	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
:	:	:	:	:
266	8	0.696	0.126	0.705

むすび=本稿では、最近提案しているペレット触媒の3次元充填構造を考慮した連成モデルについて、メタノール合成およびメタン合成プロセスを例に、ペレットサイズ、形状に対する感度解析例を紹介した。本モデルにより、反応器内の反応場、流れ場、温度場の詳細な評価が可能となり、印加圧力や加熱温度に加えて、ペレット形状や充填率などさまざまなパラメータの感度解析が可能となる。また、シミュレーション結果のデータベース化および分析により、反応器設計における重要な指標である圧力損失や収率などのパレート解の探索が可能となることが示された。ただし、本稿で紹介した反応流解析モデルでは、メタノール合成、メタン合成いずれも触媒粒子形状を球と仮定したが、すでに新技術として表面積を増やすために円柱、穴あき円柱などの形状も実用化されている。今回構築したスキームを球以外の形状最適化にも適用可能であると考え、今後はこれを実証する予定である。

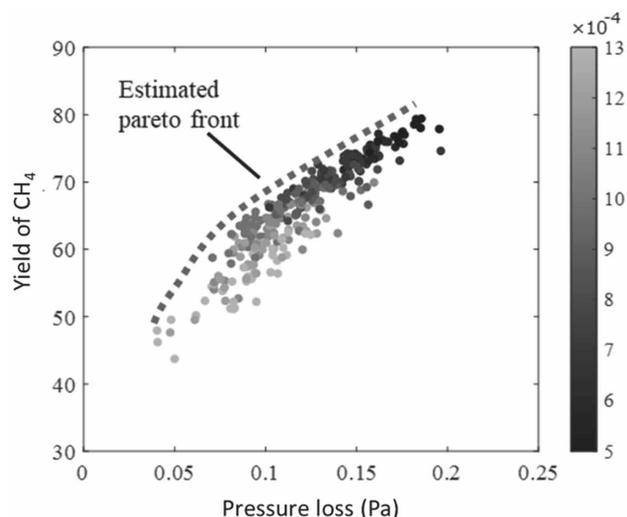


図5 シミュレーションのデータに基づくメタン収率と圧力損失の関係
Fig.5 Simulated relationship between methane yield and pressure loss

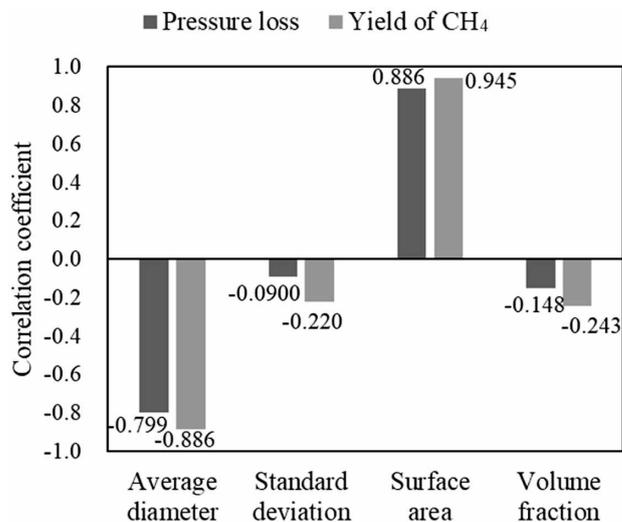


図6 シミュレーションのデータに基づく圧力損失とメタンの収率に対する各構造パラメータの相関係数

Fig.6 Simulated correlation coefficient of structural parameters for pressure loss and methane yield

参考文献

- 1) Y. Kato. Carbon Recycling for Reduction of Carbon Dioxide Emission from Iron-Making Process. ISIJ International. 2010, 50, 181-185.
- 2) J. Ahn et al. Development of Pilot-Scale CO₂ Methanation Using Pellet-Type Catalysts for CO₂ Recycling in Sewage Treatment Plants and Its Validation through Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling. Catalysts. 2021, 11, 1005.
- 3) A. Krammer, Peham et al. 2D heterogeneous model of a polytropic methanation reactor, Journal of CO₂ Utilization. 2022, 62, 102059.
- 4) B.S.Adji et al. Simulation of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation in a Packed Bed Reactor Using COMSOL Multiphysics, International Journal of Engineering Research and Technology. 2019, 12, 12, 2592-2599.
- 5) M. Shahrokhi et al. Modeling, simulation and control of a methanol synthesis fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science. 2005, 60 4275 - 4286.
- 6) W. Sheu et al. Transient reaction phenomena of sorption-enhanced stream methane reforming in a fixed-bed reactor. International Journal of Hydrogen Energy. 2022, 47, 4357.
- 7) Y. Takagishi et al. Machine Learning Approaches for Designing Mesoscale Structure of Li-Ion Battery Electrodes. Batteries. 2019, 5, 54.
- 8) T. Yamanaka et al. A Framework for Optimal Safety Li-ion Batteries Design using Physics-Based Models and Machine Learning Approaches. J. Electrochem. Society. 2020, 167, 100516.