

反応プロセス工学特論

前期木曜1限、

田川 智彦 教授

●本講座の目的およびねらい

具体的な化学反応プロセスについて、これを支援する反応工学の新展開について講述し、反応工学の将来的な展開や可能性についての理解を深める

- 達成目標
- 1) 触媒反応工学の体系を理解し応用できる。
 - 2) 反応分離工学の体系を理解し応用できる。
 - 3) 反応装置工学の体系を理解し応用できる。
 - 4) 反応場の工学の体系を理解し応用できる。

反応プロセス工学特論

●授業内容 前半

1. 講義概要の説明
2. プロセス開発と反応工学—
3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系
4. 反応分離工学の体系
5. 反応装置工学の体系
6. 反応場の工学とその体系
7. 中間試験
- 8 回目以降（後半）は小林敬幸准教授が担当

進化する反応工学

-持続可能社会に向けて-

-第3章反応装置工学

- 3.1 反応装置工学の新体系(筒井)
- 3.2 反応装置内の可視化(甲斐)
- 3.3 マイクロリアクター(草壁)
- 3.4 バイオリアクター(本多)
- 3.5 超臨界流体場(堀添)
- 3.6 非定常反応器(相田)

進化する反応工学 - 持続可能社会に向けて -

第3章 反応装置工学 (テキストp.96)

3.1 反応装置工学の新体系(筒井)

はじめに

反応装置は反応プロセスとしての性能
を必要な規模で実現する場



ナノレベルの分子挙動から
マクロスケールの流体现象までが複合



さまざまな反応工学的要素やシステムの
的手法の組合せが必須

表3.1-1 反応装置モデル

1) 反応速度論モデル

回分均一相モデルなど，反応は均質に同時に進むものとし，反応結果を時間の関数として表すもの．連続反応操作，滞留時間分布，反応装置・反応場特有の速度論的制約などは考慮しない．

2) 滞留時間分布モデル

連続反応装置における滞留時間分布と反応結果の関係を表すもの．

Plug Flow Model, Perfect Mixing Model, 槽列(CSTR)Model, Dispersion Modelなど．基本的に**均一流体**を扱うもので，均質な反応性を仮定し，平均流と拡散現象を考慮．

3) 複合速度論モデル

反応装置における混相状態や触媒構造などに起因する**移動速度と反応速度**など，**複合した速度過程**を考慮して，反応場における現象と反応結果の関係を表すもの．気泡塔や流動層におけるTwo Phase Model(律速過程や総括反応速度の考え方が導かれる)．

触媒細孔内拡散と反応を考慮したモデル(Thiele数を指標とした反応速度を解析，拡散律速の概念)．

表3.1-1 反応装置モデル

1) 反応速度論モデル

回分均一相モデルなど，反応は均質に同時に進むものとし，反応結果を時間の関数として表すもの．連続反応操作，滞留時間分布，反応装置・反応場特有の速度論的制約などは考慮しない．

2) 滞留時間分布モデル

連続反応装置における滞留時間分布と反応結果の関係を表すもの．

Plug Flow Model, Perfect Mixing Model, 槽列 (CSTR) Model, Dispersion Modelなど．基本的に**均一流体**を扱うもので，均質な反応性を仮定し，平均流と拡散現象を考慮．

表3.1-1 反応装置モデル

3) 複合速度論モデル

反応装置における混相状態や触媒構造などに起因する**移動速度と反応速度など**, **複合した速度過程**を考慮して, 反応場における現象と反応結果の関係を表すもの.

気泡塔や流動層における**Two Phase Model**(律速過程や総括反応速度の考え方が導かれる).

触媒細孔内拡散と反応を考慮したモデル(Thiele数を指標とした反応速度を解析, 拡散律速の概念).

表3.1-1 反応装置モデル

1) 反応速度論モデル

回分均一相モデルなど，反応は均質に同時に進むものとし，反応結果を時間の関数として表すもの．連続反応操作，滞留時間分布，反応装置・反応場特有の速度論的制約などは考慮しない．

2) 滞留時間分布モデル

連続反応装置における滞留時間分布と反応結果の関係を表すもの．

Plug Flow Model, Perfect Mixing Model, 槽列(CSTR)Model, Dispersion Modelなど．基本的に**均一流体**を扱うもので，均質な反応性を仮定し，平均流と拡散現象を考慮．

3) 複合速度論モデル

反応装置における混相状態や触媒構造などに起因する**移動速度と反応速度**など，**複合した速度過程**を考慮して，反応場における現象と反応結果の関係を表すもの．気泡塔や流動層におけるTwo Phase Model(律速過程や総括反応速度の考え方が導かれる)．

触媒細孔内拡散と反応を考慮したモデル(Thiele数を指標とした反応速度を解析，拡散律速の概念)．

表3.1-1 反応装置モデル

1) 反応速度論モデル

2) 滞留時間分布モデル

単純化された反応速度論モデルや滞留時間分布モデルは簡便ではあるが、律速となる現象や、触媒や反応システムの機能化などを表現することはできない。

3) 複合速度論モデル

複合速度論モデルは反応や拡散といった異なる速度過程が複合された場としてとらえるもので、反応に対する律速過程や混相の流動・輸送現象の影響について考察が可能となる。

反応装置工学:

単純なモデル論→反応場における現象や構造にもとづく理論

与えられた触媒を特定の反応装置で用いたときの反応結果を予測する→

さまざまな現象との相互作用を活用, 機能を付与することで新たな効果を生み出す創造的な工学

これからの反応プロセスは, 持続可能な社会の構築に向けて, 飛躍的な性能向上と機能の付与が求められている. そのためには, 反応プロセスを反応現象, 分子移動現象, 反応操作やシステム化の協働作用(シナジー)の場としてとらえ, これまでにない高い反応性や選択性, あるいは機能性を実現していく必要がある.

シナジー効果

触媒設計，流動・接触状態の制御，能動的反応操作などを**統合した反応装置工学**が不可欠.

律速現象や平衡論的制約を越えた高い反応性を得るための，**新たな反応工学手法やコンセプト**が必要となるろう.

本章: 反応装置工学の新しいコンセプトや測定手法，マイクロリアクター，バイオリアクター，超臨界流体場の反応，非定常反応器などの**新たなアプローチとその展開**

本節: 流動層リアクターにおける**シナジー構造**と温度スイング非定常操作による**ゼオライト細孔内反応の制約克服**.

3. 1. 3流動層リアクターにおける反応工学的 シナジー効果 p. 98

表3.1-2 流動層反応プロセスの開発例

- 1942 FCCプロセス
- 1945 無水フタル酸
- 1960 アクリロニトリル合成プロセス
- 1968 ポリエチレン気相重合プロセス
- 1970 無水マレイン酸プロセス: **ブテン留分の酸化**
- 1983 ポリプロピレン気相重合プロセス
- 1984 α -クレゾール, 2,6-キシレノール併産プロセス
- 1996 ライザー型無水マレイン酸プロセスの開発:
格子酸素を用いた非アエロビク酸化
- 1998 メタノールのアンモ酸化プロセス
Direct contact zoneを活用した選択性向上
- 2003 気相法カプロラクタム合成プロセス: **硫酸フリーBeckmann転移**
- 2004 MTO(Methanol to olefin)プロセスの開発
- 2005 オレフィン併産FCCプロセス確立 : **ダウンナーリアクター**
- 2005 プロパン法アクリロニトリルプロセス確立: **アルカン酸化法の確立**

Direct contact zone

触媒反応用流動層では平均径50～60 μm の微粒子(Geldart¹)の分類のA粒子)が多く用いられている。このような粒子は流動性がよく数cm程度の小気泡が分散し、0.3m/s以上の高流速では、**気泡が存在する濃厚相(Dense bed)**の上方に**触媒粒子がガス中に分散した希薄相(Direct contact zone)**が形成される。この希薄相での触媒粒子とガスの接触効率は高く、ダイレクトコンタクト状態であると考えられている²。また、高流速条件では**Dense bed内にもダイレクトコンタクト粒子がある程度存在する**と考えられている。

流動層リアクターでの接触反応機構

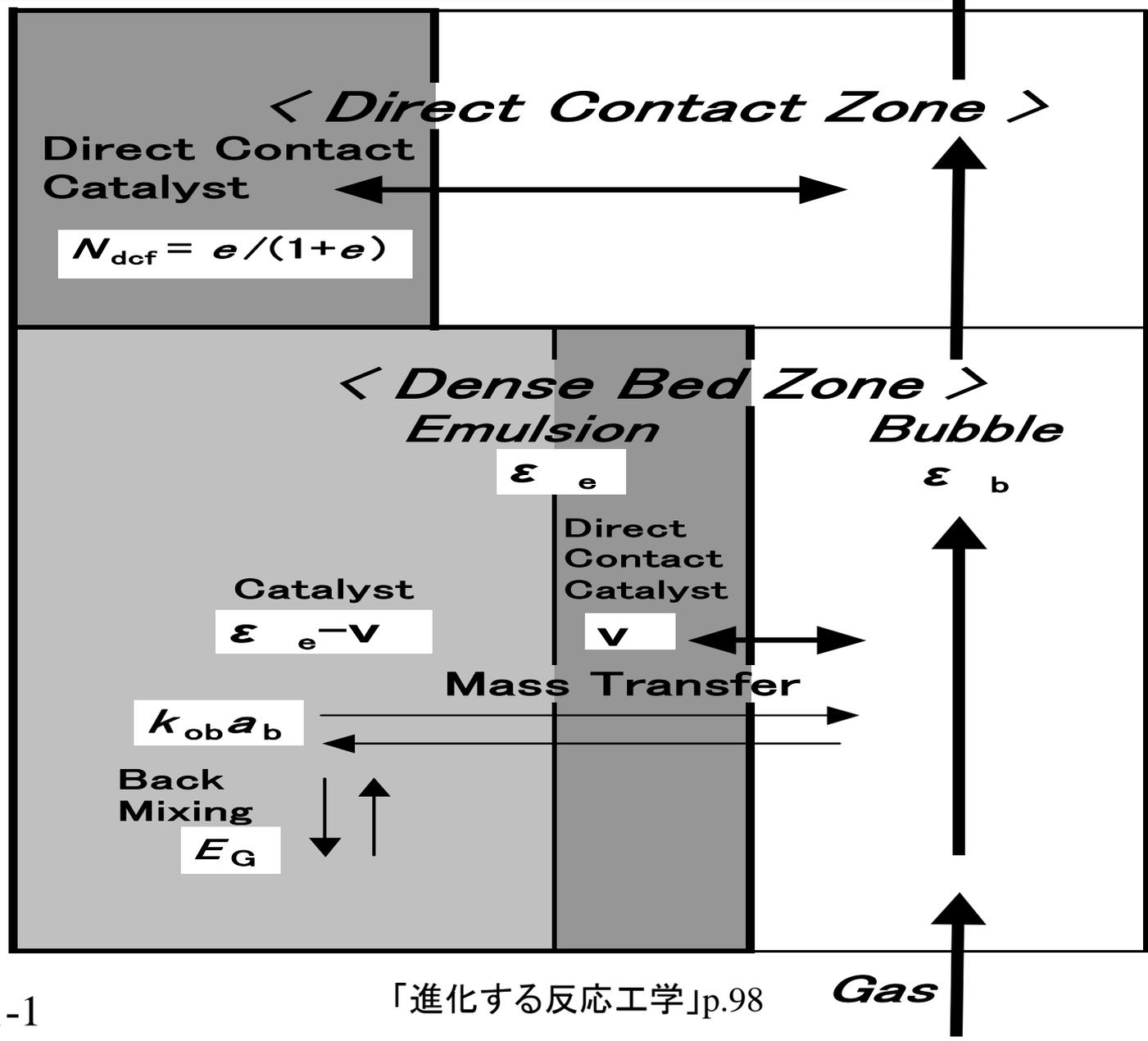


Figure 3.1-1

3. 1. 3 流動層リアクターにおける反応工学的シナジー効果

工業反応プロセスの多くは逐次反応であり、目的とする生成物はその中間生成物であることが多い。このような多くの現象が複合した流動層反応装置において反応性や中間生成物選択性を高めるために、流動接触状態制御、触媒設計、装置設計をいかに行えばよいのだろうか。また、流動層特有のメリットを保持しつつ、反応装置としての最大性能（たとえば最大選択性）はどこまで高められるであろうか。この問いに答えるためには、流動層反応における反応工学的パラメータとその支配機構およびシナジー効果を明らかにする必要がある。

非定常操作によるゼオライト細孔内反応の制約克服

テキストp103

ZSM-5細孔内で、メタノールを用いてナフタレンあるいは2-メチルナフタレンの位置選択的メチル化を行う反応があり、ジメチルナフタレンの10種類の異性体のうち高機能性ポリマーの原料として有用な2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)や2,7-ジメチルナフタレン(2,7-DMN)を選択的に合成することが可能。

反応温度を上げてても、転化率が10 – 20%にとどまり、それより高い転化率がどうしても得られなかった⁸⁻¹⁰。

→反応分子とほぼ等しいサイズの細孔内では拡散が遅く、そのため、反応速度が大きく抑制される：

拡散律速の典型であり、転化率の向上は困難

Figure 3.1-4

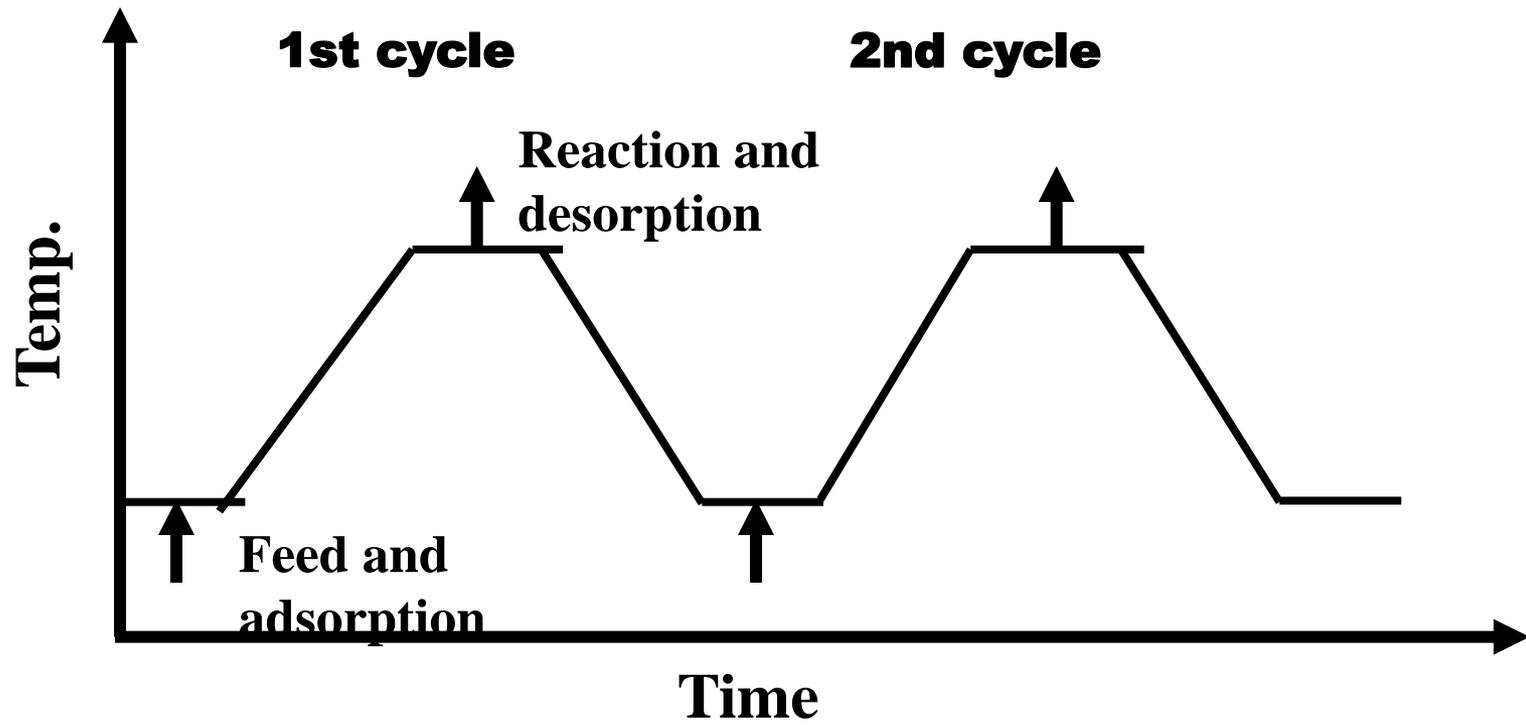
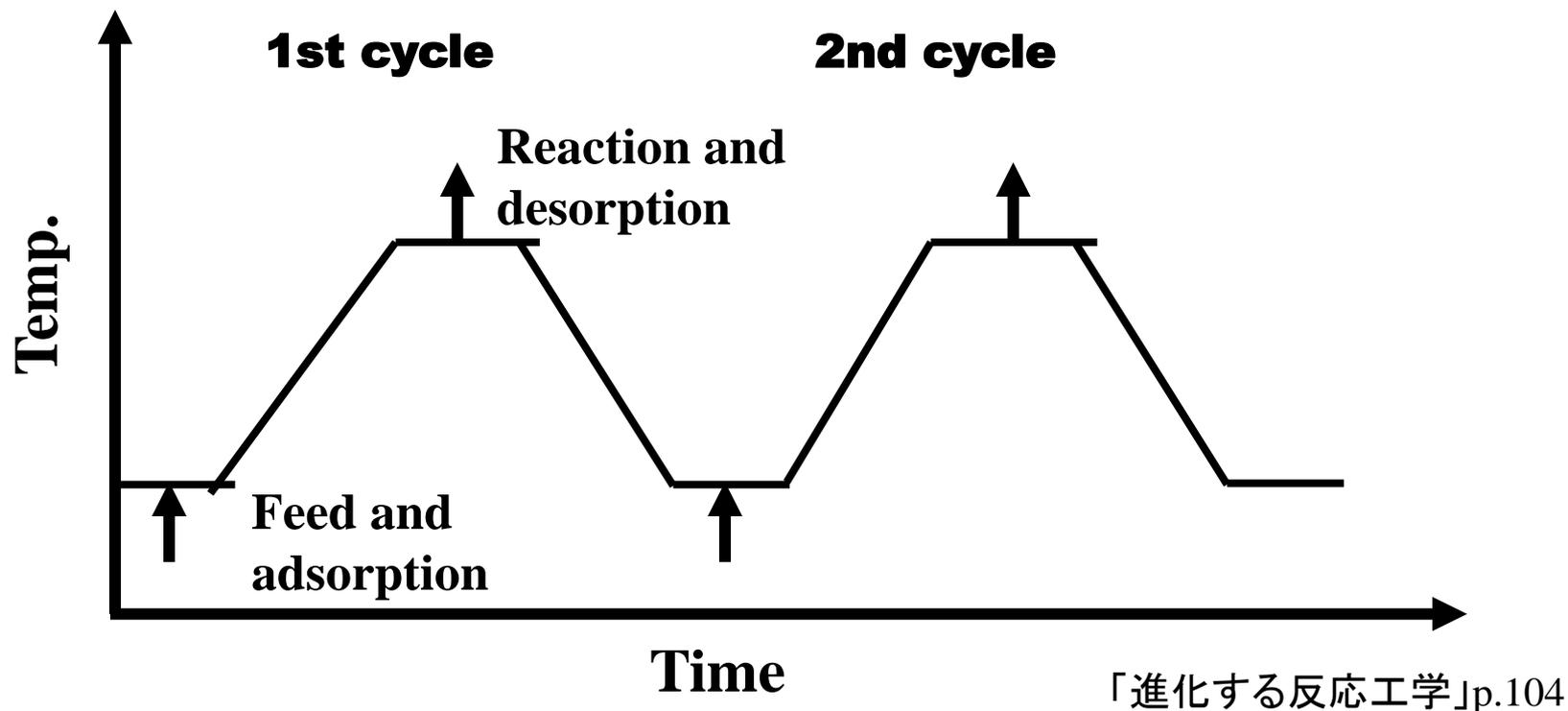
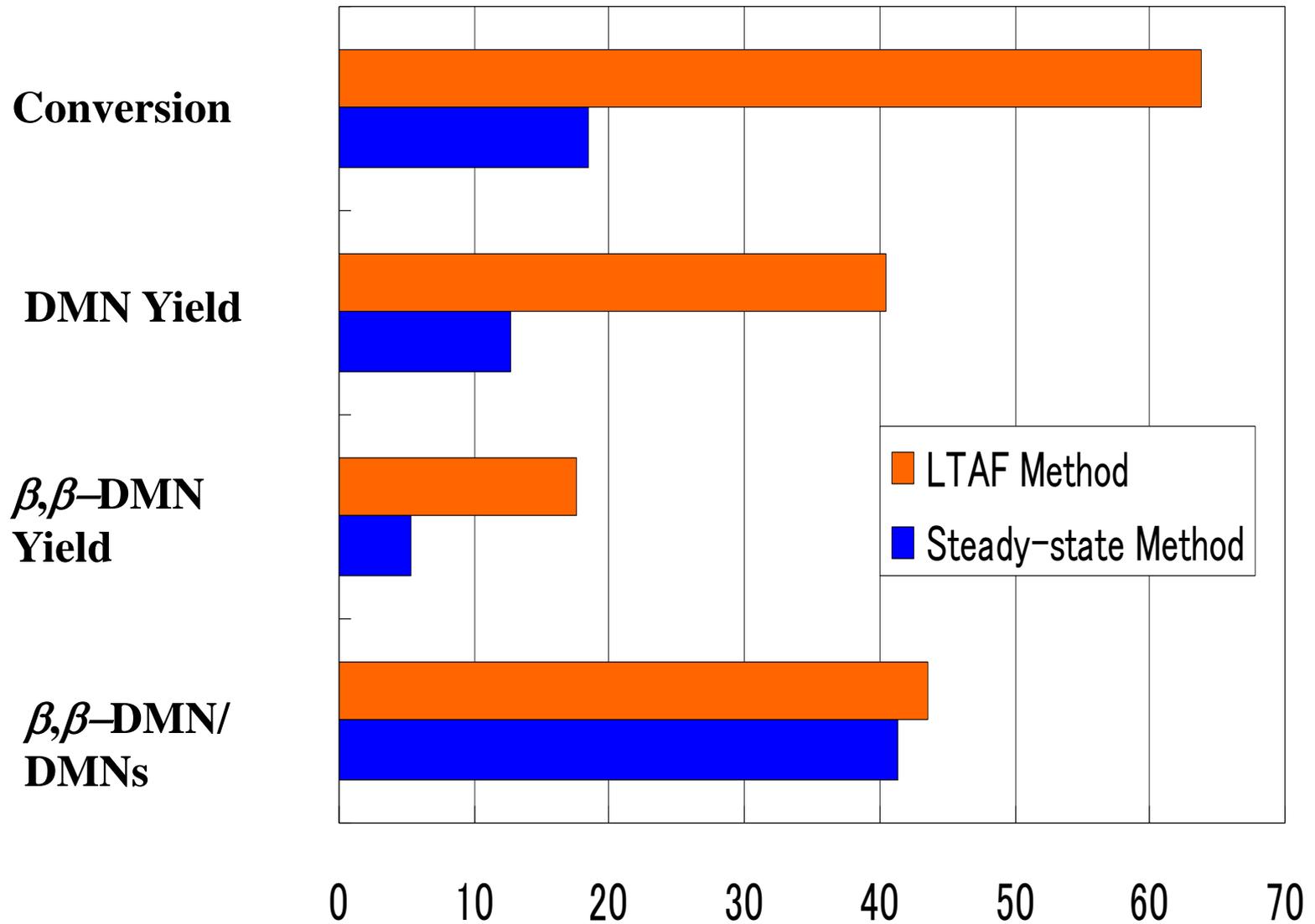


Figure 3.1-4



LTAF : Low Temperature Adsorption and Flush法¹¹⁾は、反応が進まない低い温度で反応物をZSM-5内に吸蔵させ、次に原料供給を止めた状態で昇温し、細孔内での吸蔵物の反応と生成物の脱着を行わせる、非定常反応法である(図3.1-4)。この低温での吸蔵と昇温による反応・脱着を繰り返す新たな反応法

Figure 3.1-5



LTAF : Low Temperature Adsorption and Flush法

3倍以上の80%近い転化率を得ることができた。

メタノールの副反応が大きく抑制され、メタノールのメチル化への選択率が3~4倍向上した。

このドラスティックな効果は、従来の定常状態での触媒反応ではなく、原料分子の細孔内への吸蔵とその反応を別個に、また異なる条件で行うことで得ることができる。定常状態の反応では、拡散と反応が同じ温度で同時に行われるため、メタノールとメチルナフタレンの拡散速度の差により細孔内に不均一な濃度分布が定常的に生成すると考えられる。これに対し、LTAF法では低温吸蔵操作により細孔内に均一かつ高濃度のメタノール、メチルナフタレン組成を形成させるため、昇温後にメチル化反応を選択的に行わせることができるものと考えられる。

触媒構造や、分子の移動速度と反応速度を考慮して、反応の場を制御するという、能動的な反応操作が転化率や選択性などの反応特性を大きく変化させて、すぐれた反応プロセス性能を実現することができる。

また、温度スイング非定常反応操作は、従来の定常操作では常識であった拡散律速の制約を克服するものであった。

進化する反応工学

-持続可能社会に向けて-

-第3章 反応装置工学

- 3.1 反応装置工学の新体系
- 3.2 反応装置内の可視化
- 3.3 マイクロリアクター
- 3.4 バイオリアクター
- 3.5 超臨界流体場
- 3.6 非定常反応器

進化する反応工学

- 持続可能社会に向けて -

第3章 反応装置工学 (テキストp.135)

3.6 非定常反応器 (相田)

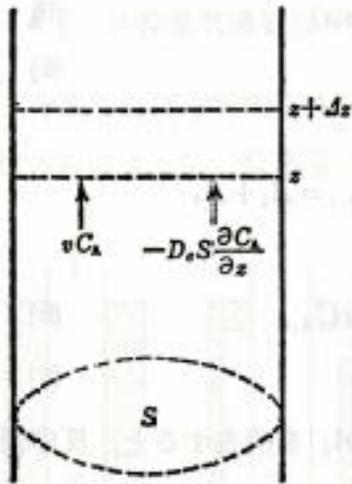


図 4.7 逆混合のあるときの物質収支

図 4.7 に示すように流体流通による vC_A と、逆混合による $-D_e S(\partial C_A/\partial z)$ の和となる。同様の量が $z+\Delta z$ から出ていくので、素体積 $S\Delta z$ での A の物質収支は次式で与えられる。

$$\left[vC_A - D_e S \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_z - \left[vC_A - D_e S \frac{\partial C_A}{\partial z} \right]_{z+\Delta z} - (-R_A) S \Delta z = \left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \right) S \Delta z$$

左辺の角括弧に付けた添字は、括弧内の量がそれぞれその添字が示す位置においての量であることを意味する。微分の定義によって、

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} [(x_{z+\Delta z} - x_z)/\Delta z] = (\partial x/\partial z)$$

であるので、物質収支式の $\Delta z \rightarrow 0$ の極限をとれば、次の関係式が得られる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(v C_A - D_e \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - (-R_A) \quad (4-16)$$

$u \equiv v/S$ と置くと、 u は空塔基準の速度、すなわち空塔速度 (superficial velocity) である。反応による体積変化が無視できるときは、 v および u は一定である。定常状態では左辺が 0 となり、このとき偏微分は常微分となるので、

$$D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} - u \frac{dC_A}{dz} - (-R_A) = 0 \quad (4-17)$$

となる。これは軸方向の逆混合を考慮に入れたときの管形反応器の解析および設計の基礎式である。この式は、反応速度 R_A が 0 次か 1 次するときには解析的に解くことができる。

背景

逆混合がある場合の流通管型反応器の設計式 (半径方向の拡散は考えない均一系の扱い)

非定常反応器

プロセス強化 : (Process Intensification: PI)

化学プラント全体の効率向上 →

システムの縮小化・簡略化に効果

持続可能社会達成のためには不可欠な
コンセプトである。

PI → さまざまなアプローチ : その一つに非
定常反応器

3.6.2 非定常の定義

非定常状態:

操作変数または状態関数が時間に対して一定でない状態

周期的濃度変動操作 → これは連続操作ではなく不連続的な操作であり、**オイラーの視点**から見た非定常操作

循環流動層 → 全体としては連続プロセス (**オイラーの視点**: 定常プロセス, **ラグランジュの視点**: 流れる固体粒子から見ると非定常状態)。

非定常の定義をラグランジュの視点まで広げて考える。技術的には大きな違いがあるが、両者は本質的に同じ

触媒反応と非定常状態 p.136

表3.6.1 触媒反応プロセスにみられる非定常状態

	効果	時定数
必然的な非定常状態		
プロセスのスタートアップ・シャットダウン	—	時間～日
触媒の経時劣化	—	秒～年
反応物の経時変化	±	秒～年
自動車排ガスの変動	±	秒

意図的な非定常状態		
周期的濃度変動操作	+	秒～分
流路反転操作(Flow Reversal)	+	秒～分
流動層等の反応操作	+	秒～時間

分析手法としての非定常状態		
パルス反応器等		～秒
周波数応答法		<秒
TAP (Temporal Analysis of Product)反応器		<秒

非定常反応器の分類 p.136

表3.6.2 非定常反応器の分類

反応器の種類	非定常な操作変数・状態関数
平衡論的改善（反応分離による選択性・転化率の向上）	
パルスクロマト反応器 ^{2,3)}	反応物濃度
向流移動層クロマト反応器 ^{2,3)}	触媒粒子位置
向流擬似移動層クロマト反応器 ^{2,3)}	流路
圧力スウィング反応器 ^{1,2)}	圧力
速度論的改善（スループット向上）	
周期的濃度変動操作反応器 ^{1,4)}	反応物濃度
トラップ反応器 ²⁾	流路
平衡論的および速度論的改善	
流路反転反応器 ^{1,5)}	流路
循環流動層反応器 ⁶⁾	触媒粒子位置
温度スウィング反応器 ²⁾	温度
その他および複合効果	
スプレーパルス反応器 ¹⁾	液供給流量
流量変動トリクルベッド反応器 ⁷⁾	液供給流量
温度・圧力スウィング反応器 ²⁾	圧力と温度
温度・流路変動反応器 ²⁾	流路と温度

非定常反応器の分類 1

表3.6.2 非定常反応器の分類 1

反応器の種類	非定常な操作変数・状態関数
平衡論的改善(反応分離による選択性・転化率の向上)	
パルスクロマト反応器 ^{2,3)}	反応物濃度
向流移動層クロマト反応器 ^{2,3)}	触媒粒子位置
向流擬似移動層クロマト反応器 ^{2,3)}	流路
圧カスウィング反応器 ^{1,2)}	圧力

非定常反応器の分類 2

表3.6.2 非定常反応器の分類 2

反応器の種類	非定常な操作変数・状態関数
速度論的改善(スループット向上)	
周期的濃度変動操作反応器 ^{1,4)}	反応物濃度
トラップ反応器 ²⁾	流路
平衡論的および速度論的改善	
流路反転反応器 ^{1,5)}	流路
循環流動層反応器 ⁶⁾	触媒粒子位置
温度スウィング反応器 ²⁾	温度

非定常反応器の分類 3

表3.6.2 非定常反応器の分類 3

反応器の種類	非定常な操作変数・状態関数
その他および複合効果	
スプレーパルス反応器 ¹⁾	液供給流量
流量変動トリクルベッド反応器 ⁷⁾	液供給流量
温度・圧カスウィング反応器 ²⁾	圧力と温度
温度・流路変動反応器 ²⁾	流路と温度

周期的濃度変動操作 p.137

基本的には充填層流通系の反応器: 等温, 等圧条件化での均一相モデルおよび不均一相モデルを用いた場合の物質収支式はそれぞれ式(3.6.1), (3.6.2)

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.1)$$

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} - k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) \quad (3.6.2(a))$$

$$\rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.2(b))$$

なお, 境界条件は下記のとおりである.

$$\text{at } x=0, \quad D_x \frac{d}{dx} (C_i) \Big|_{0+} = \frac{F}{A} (C_i|_{0+} - C_i|_{0-})$$

$$C_i|_{0-} = (C_i)_0 \quad \text{for } n\tau \leq t < s(n+1)\tau$$

$$C_i|_{0-} = 0 \quad \text{for } s(n+1)\tau \leq t < (n+1)\tau$$

$$\text{at } x=L, \quad \frac{dC_i}{dx} = 0$$

「進化する反応工学」p.137

C は濃度, q は吸着濃度, t は時間, x は軸方向距離, F は体積流量, r は反応速度, ε_t は触媒層全体の空隙率, ρ_b は触媒バルク密度, D_x は軸方向拡散係数, A は反応管断面積, ν は量論係数, k_m は物質移動係数, a_m は物質移動面積, K は吸着平衡定数, τ は変動周期, s はスプリット, L は反応器長さを示す. i と n は自然数.

周期的濃度変動操作

アンモニア合成, SO_2 酸化, CO酸化反応:

変動条件下での時間平均転化率が平均定常条件における転化率を上回る報告.

また一部の反応では, 定常状態での最適反応条件結果を上回ることも報告されており, PIが達成されている.

触媒表面の複雑な動力学が原因:

均一モデルでは不十分 → 不均一モデルが必要

触媒表面だけでなく, 触媒粒子内や反応器内の濃度分布が時間によって変化 → 条件によってはこれらが定常では得られない状態になっていることが変動操作による成績向上の原因であると示唆.

クロマト反応器 p.138

クロマト反応器:

固定層を用いたパルスクロマト反応器

(PCR: Pulsed Chromatographic Reactor),

向流移動層クロマト反応器

(MBR: Moving Bed Reactor),

向流擬似移動層クロマト反応器

(SMBR: Simulated Moving Bed Reactor)

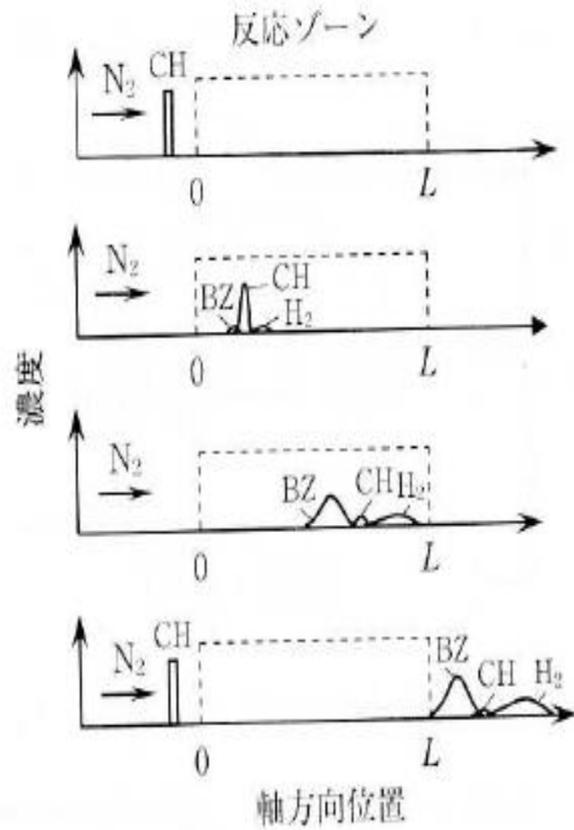
等温・等圧であればPCRとSMBRの物質収支式は式

(3.6.1)または(3.6.2) (SMBRの場合は境界条件が異なる).

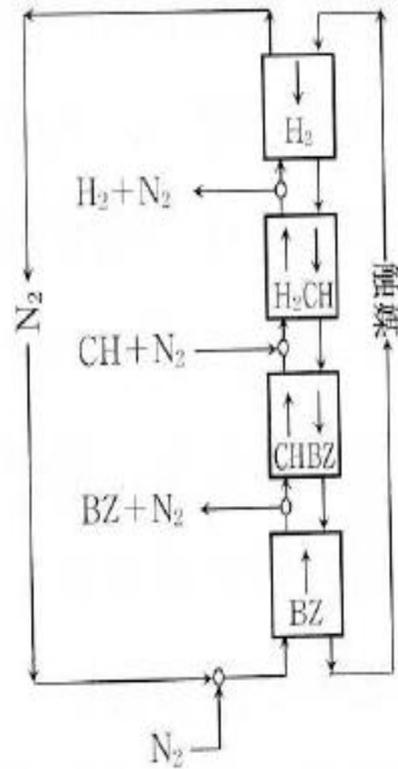
MBRの場合は固相の対流項が必要で, 均一相モデルで

は式(3.6.3)のように, 不均一相モデルの場合は式(3.6.4)

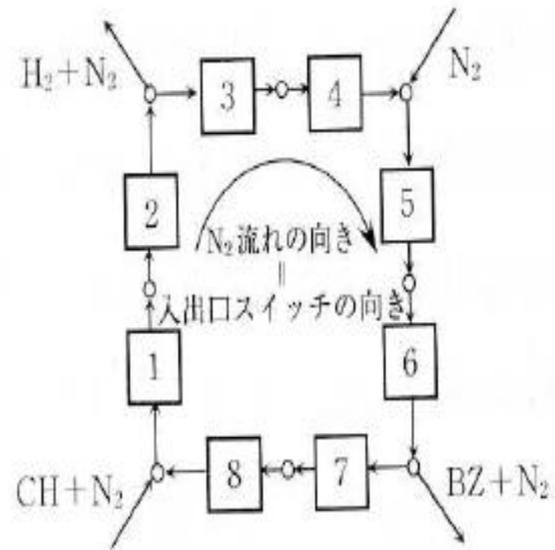
のようになる.



(a) PCR



(b) MBR



(c) SMBR

図 3.6.1 各種クロマト反応器の概念図. CH はシクロヘキサン, BZ はベンゼンを示す.

クロマト反応器

クロマト反応器:

固定層を用いたパルスクロマト反応器

(PCR: Pulsed Chromatographic Reactor),

向流移動層クロマト反応器

(MBR: Moving Bed Reactor),

向流擬似移動層クロマト反応器

(SMBR: Simulated Moving Bed Reactor)

等温・等圧であればPCRとSMBRの物質収支式は式

(3.6.1)または(3.6.2) (SMBRの場合は境界条件が異なる).

MBRの場合は固相の対流項が必要で, 均一相モデルで

は式(3.6.3)のように, 不均一相モデルの場合は式(3.6.4)

のようになる.

クロマト反応器

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.1)$$

$$\varepsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} - k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) \quad (3.6.2(a))$$

$$\rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.2(b))$$

$$0 = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} + U_s \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial x} + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.3)$$

$$0 = D_x \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{A} \frac{\partial C_i}{\partial x} - k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) \quad (3.6.4(a))$$

$$0 = U_s \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial x} + k_m a_m \rho_b \left(C_i - \frac{q_i}{K_i} \right) + \rho_b \nu_i r \quad (3.6.4(b))$$

「進化する反応工学」p.137,138

ここで、 U_s は固相移動速度を示す。注意すべきなのは、MBRでは物質収支式において蓄積項が0であり、式の上では非定常ではないが、これはオイラーの固定座標系で考えているからである。

クロマト反応器

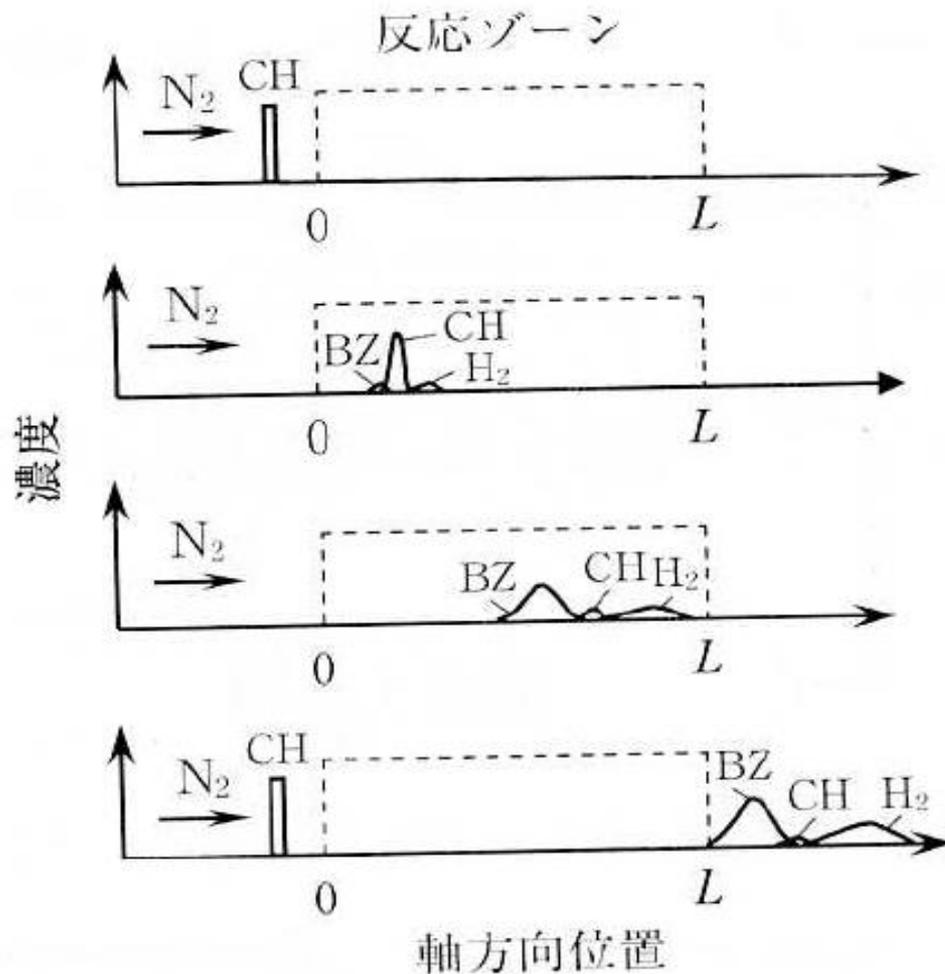
クロマト反応器のコンセプト:

平衡論的制約: 生成物の一つを反応フロントから除去

図3.6.1: シクロヘキサンの脱水素を例としたときの各種クロマト反応器の概念図

Pt/Al₂O₃などの貴金属触媒、 ΔG が正なので転化率はわずか数%. Pt/Al₂O₃に対する吸着力の差: シクロヘキサンをパルスで導入することによって反応フロントでは正反応が起こりつつ、クロマト分離も起こる. すなわち、吸着力の弱い水素がキャリアガスによってより早く、吸着力が中間であるシクロヘキサンがそれに続き、最も強いベンゼンがもっとも遅く移動する(図3.6.1(a)). これにより反応フロントでは常に非平衡状態が保たれ、高い転化率を実現できる(PCR). シクロヘキサンの移動速度と同じ速度で触媒をキャリアガスに対して向流で移動させると、シクロヘキサンの濃度分布曲線は停止する. 水素はキャリアガスに乗って塔頂から、一方ベンゼンは触媒に吸着した形で塔底から得られる(図3.6.1(b)). シクロヘキサンを反応器中央から供給すれば、連続操作が可能になる(MBR). 固体を実際に移動させるのには困難を伴うので固体は移動させず、それに相当する速度で気体の入出口を切り替えて移動させていくのがSMBRである(図3.6.1(c)). これにより高い転化率と分離効率を一つの分離反応器で行うことが可能であり、高度なPIが達成されているといえよう.

クロマト反応器



(a) PCR 「進化する反応工学」p.139

クロマト反応器のコンセプト:

平衡論的制約: 生成物の一つを反応フロントから除去

図3.6.1: シクロヘキサンの脱水素

Pt/Al₂O₃などの貴金属触媒、 ΔG が正なので転化率はわずか数%.

Pt/Al₂O₃に対する吸着力の差: シクロヘキサンをパルスで導入すること

によって反応フロントでは正反応が起こりつつ、クロマト分離も起こる.

すなわち、吸着力の弱い水素がキャリアガスによってより早く、吸着力が

中間であるシクロヘキサンがそれに続き、最も強いベンゼンがもっとも遅く

移動する(図3.6.1(a)). これにより反応フロントでは常に非平衡状態が

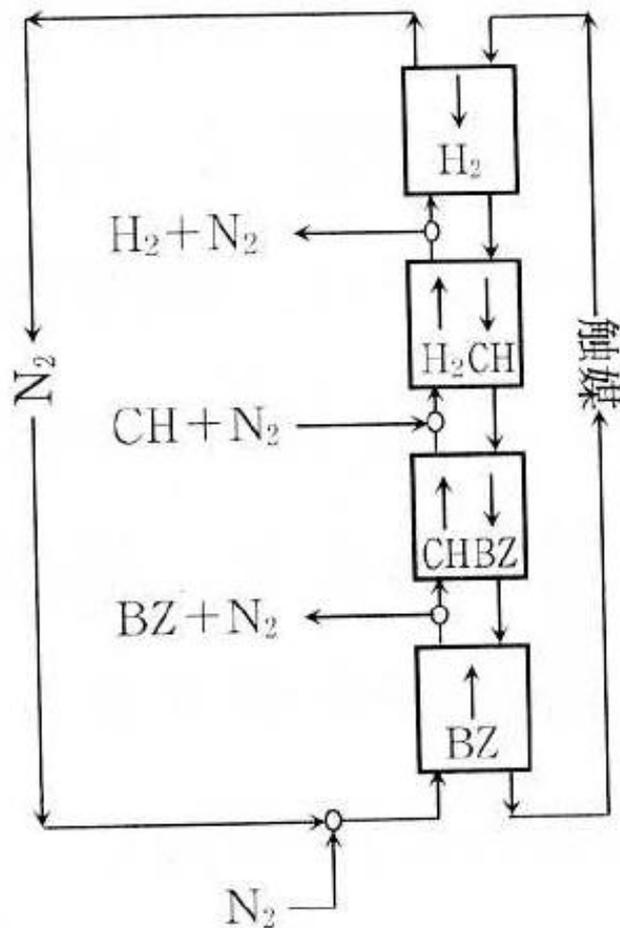
保たれ、高い転化率を実現できる(PCR).

クロマト反応器

クロマト反応器のコンセプト:

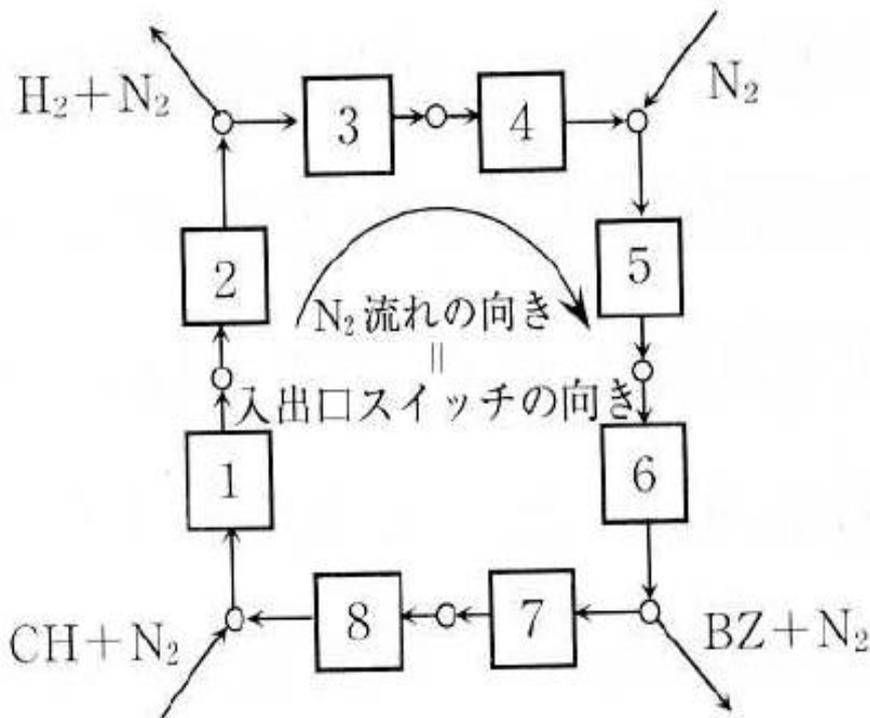
平衡論的制約: 生成物の一つを反応フロントから除去

図3.6.1: シクロヘキサンの脱水素を例としたときの各種クロマト反応器の概念図
Pt/Al₂O₃などの貴金属触媒、 ΔG が正なので転化率はわずか数%. Pt/Al₂O₃に対する吸着力の差: シクロヘキサンをパルスで導入することによって反応フロントでは正反応が起こりつつ、クロマト分離も起こる. シクロヘキサンの移動速度と同じ速度で触媒をキャリアガスに対して向流で移動させると、シクロヘキサンの濃度分布曲線は停止する. 水素はキャリアガスに乗って塔頂から、一方ベンゼンは触媒に吸着した形で塔底から得られる(図3.6.1(b)). シクロヘキサンを反応器中央から供給すれば、連続操作が可能になる(MBR).



(b) MBR 「進化する反応工学」p.139

クロマト反応器

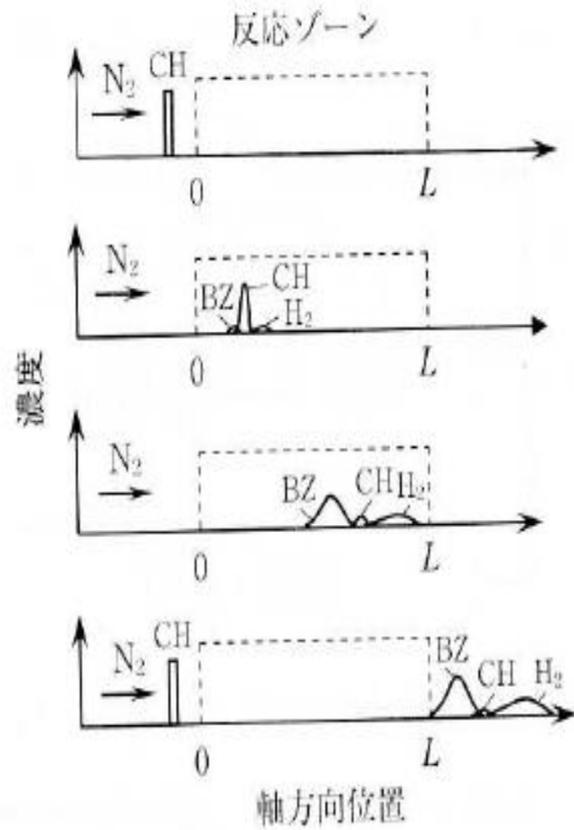


クロマト反応器のコンセプト:

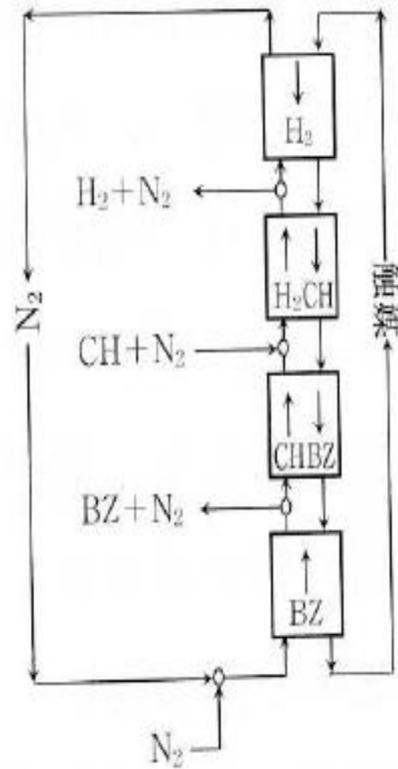
平衡論的制約: 生成物の一つを反応フロントから除去

図3.6.1: シクロヘキサンの脱水素を例としたときの各種クロマト反応器の概念図

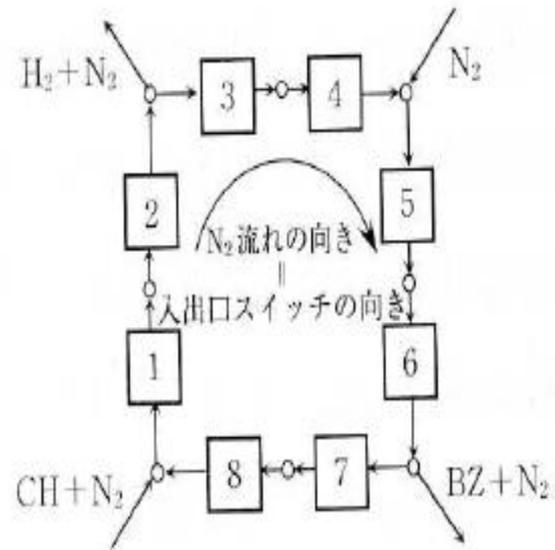
Pt/Al₂O₃などの貴金属触媒、 ΔG が正なので転化率はわずか数%. Pt/Al₂O₃に対する吸着力の差: 固体を実際に移動させるのには困難を伴うので固体は移動させず、それに相当する速度で気体の入出口を切り替えて移動させていくのがSMBRである(図3.6.1(c)). これにより高い転化率と分離効率を一つ分離反応器で行うことが可能であり、高度なPIが達成されているといえよう.



(a) PCR



(b) MBR



(c) SMBR

図 3.6.1 各種クロマト反応器の概念図。CH はシクロヘキサン，BZ はベンゼンを示す。

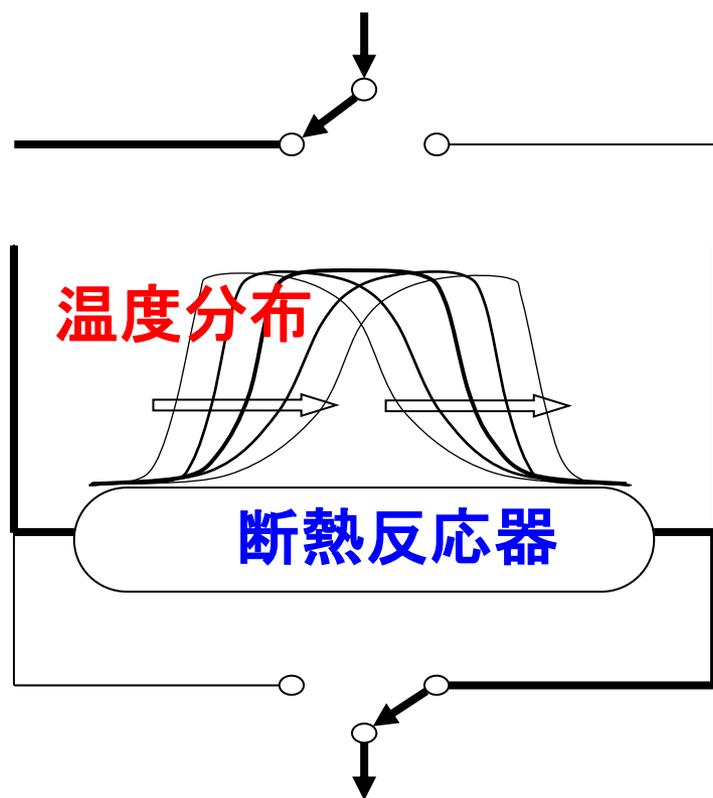
流路反転反応器 p.139

(RFR: Reactor with Flow Reversal)

可逆発熱反応では、速度論的には高温が有利だが、平衡論的には低温が有利である。通常このような条件を達成するためには固定層流通系反応器に内部熱交換器を搭載し、反応器中央部では温度が高く、出口では温度が低いという理想的な条件を作ることができる。ただし、この場合、交換器から得られる熱を有効利用しなければならない。RFRは一定周期で断熱応器の流れの向きを反転させるものである。これは、**気相の流れによる軸方向物質移動に比べ、軸方向熱移動のほうが遅い**、という性質を用いている。触媒を蓄熱材にした熱交換型反応器と考えても良い。

流路反転反応器

(RFR: Reactor with Flow Reversal)



反応ガスが反応器に入ると、加熱された触媒上で反応が始まり、**温度が上昇**する。加熱された気体は下流の低温の触媒と熱交換し、自分自身は冷却されて排出される。一定時間後に反応器入口が冷却され、出口が加熱されたときに入口・出口を切り替える。これを繰り返す。この操作によって、時間平均の温度分布は内部熱交換器を用いたときと同じように、中央で高く、両端で低いという理想的な状態になる。反応熱を反応物の加熱のために効率よく使い、外に熱を逃がさない有効な手法であり、高度なPIが実現されている。

図3.6.2 流路反転反応器の概念図

流路反転反応器

(RFR: Reactor with Flow Reversal)

RFRはもともと可逆発熱反応の一つであるSO₂の酸化反応について開発されたが、不可逆発熱反応である揮発性有機物質(VOC)の燃焼除去についてもすでに実用化されている。これは、比較的濃度が低いVOCをより確実に除去するために反応器内部に熱を蓄積することにより重きをおいている。最近ではメタンの自熱供給部分酸化による合成ガスの製造への応用も試みられている。これにはホットスポットの発達を抑える効果も期待されている

吸着型反応器を例に

(反応、触媒、吸着剤の組み合わせで選択)

反応と吸着の同一場、同時操作

吸着剤が飽和した後の再生操作

脱離操作: 圧カスイング (PSA 反応器)

温度スイング (TSA 反応器)

クロマト反応器、擬似移動層反応器

反応除去: 反応ガスのパルス

再生塔付流動層反応器

水素吸蔵型PSA 性能の向上

水素吸蔵型PSA反応器による脱水素反応の促進を例に
既存の触媒、既存の水素吸蔵合金の利用

水素の除去による反応促進：平衡制約条件の解除

操作温度が高い
水素分圧が低い

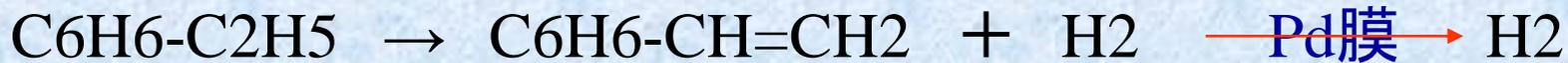


既存の水素吸蔵合金の限界

新しい条件下で水素を吸蔵する材料の開発

性能の向上

パラジウム膜反応器によるエチルベンゼン脱水素の促進を例に



既存の鉄系触媒の利用(高温、大量のスチームによる希釈)

水素の除去による反応促進: 平衡制約条件の解除

同一条件で、反応率を向上させる
スチーム(希釈ガス)を低減する
反応温度を低減する

炭素質析出による劣化

新しい条件下での(コーキングによる)劣化防止

鉄触媒に貴金属の助触媒を添加する

具体例 PSA反応器

表1 PSA反応器の実験的検討例

反 応	触 媒	吸着剤
$2\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	13Xzeolite
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	CrO ₂ /Al ₂ O ₃	K,Y-Zeolite
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	工業用改質触媒	ハイドロタルサイト
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	Ni系触媒	ハイドロタルサイト
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	工業用シフト触媒	Na,X-zeolite
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{-CH}_3 + 3\text{H}_2$	Pt/Al ₂ O ₃	粘土系吸着剤
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt触媒	MS-5A
$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	Pt/Al ₂ O ₃	CaNi ₅
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	Zn-ZSM-5	Mg系合金
$2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$	Zn-ZSM-5	Ti微粒子

具体例 PSA反応器

表2 脱水素反応促進のための水素吸蔵材料の探索

温度K	反応	触媒	水素吸蔵材料	
			有効	無効
423	シロキサン → アルケン	Pt- Al ₂ O ₃	CaNi ₅	FeTi
			LaNiAl	FeMnTi
			Mg ₂ Cu	Mg ₂ Ni
573	n-アルケン → 芳香族	Zn- ZSM5	Mg ₂ Cu	MgLaNi
			Mg ₂ Ni	CaMgNi
			Mg ₅₁ Zn	
			CeMg ₁₂	
773	プロパン → 芳香族	Zn-ZSM5	Ti 微粉	Ti粒子
			Ta 微粉	

LaNiAl; LaNi_{4.7}Al_{0.3}, FeMnTi; Fe_{0.9}Mn_{0.1}Ti,
MgLaNi; Mg_{2.2}La_{0.8}Ni, CaMgNi; CaMg_{1.8}Ni_{0.5}

8 具体例 PSA反応器

PSA反応器の概要と、脱水素反応系への応用例

この反応器の特徴を活かすことのできる反応系を設定し、その条件下で理想的に動作する吸着剤と触媒を設計することが不可欠。両者の分子レベルでのハイブリッド化も課題。

このため材料工学、触媒工学、反応工学の幅広い知識を集約せねばならない。

結 言

他にも重要な非定常反応器は多くある。

循環流動層反応器：流動層操作により重要なポイントがある。

圧カスウィング反応器：水素吸蔵合金を使った例。

吸着反応系：温度と圧力はどちらも重要なファクターだが、反応速度や平衡に与える影響が同等ではない。ある範囲では温度が、別の範囲では圧力が優位なファクターに変化するという意味で興味深い²⁾。

流路と温度を同時に変動させる反応器は、吸着という発熱過程で生じた熱を別のカラムの触媒の再生に使うものである²⁾。

まだまだ多くの有効な組み合わせがあり、今後も新規の非定常反応器が報告されるであろう。

反応プロセス工学特論第11回
進化する反応工学
- 持続可能社会に向けて -

第3章 反応装置工学 (テキストp.112)

3.3 マイクロリアクター(草壁)

マイクロリアクターとは Honnickeによれば

固体基盤上にマイクロテクノロジーのプロセスによって作製された化学反応用の3次元構造体であり、チャンネルまたはセルの幅（直径または厚み）が $500\ \mu\text{m}$ 以下であるフローまたはセミバッチシステム。

（すべてマイクロスケールでなくて良い；

たとえば、長さがcmスケールでも可）

検索上の注意

昔はmmの管型反応器をマイクロリアクターと呼ぶ

はじめに 1 p.112

化学合成による物質生産

大量生産 → スケールメリットによる省エネルギー
→ 大量の廃棄物による環境負荷

単純な反応装置のマイクロ化 → エネルギー浪費

マイクロリアクターを用いて化学反応を精密に制御することができれば目的生成物の収率を上げることができ、副生成物の少ない環境調和プロセスとなる。

はじめに 2

マイクロリアクターのメリット

後段の分離プロセスの簡略化 → 省エネルギー化

マイクロ化 → 必要なときに必要な量だけを安全に
生産するオンデマンド, オンサイト合成

(大規模化学プラント事故 → 周辺環境に深刻な影響)

マイクロリアクター → リアクターを集積化する
ナンバリングアップ

(従来のプロセス開発 → 数段階のスケールアップ)

実験装置と実機とは同一構造なので開発段階での省
エネルギー化が図られる。

マイクロリアクターの特徴

単位体積あたりの表面積が大きい

流れが層流である

装置・流路形状の特異性と自由度

北森武彦ら編: マイクロ化学チップの技術と応用, p.87, 丸善(2004)

3.3.2 マイクロリアクター内の移動現象

単位体積あたりの表面積が大きい → 伝熱に大きく影響
体積 V [m³], 密度 ρ [kg/m³], 比熱 C_p [J/(kgK)]のリアクター
伝熱量 Q [J/s]で Δt 秒間加熱して, 温度が ΔT [K]上昇.

$$\rho V C_p \Delta T = Q \Delta t \quad (3.3.1)$$

伝熱量 $Q \propto$ 表面積 S [m²] \times 周囲とリアクターの温度差 $(T - T_w)$

伝熱速度 $\Delta T / \Delta t$ は

$$\Delta T / \Delta t = (S/V) [h(T - T_w) / (\rho C_p)] \quad (3.3.2)$$

ここに, h は伝熱係数[W/(m²K)]である.

マイクロ化 → 単位体積あたりの表面積 (S/V) が増大,
伝熱速度が増大する.

実験用あるいは工業用反応器の比表面積が通常100-1000 m²/m³

マイクロリアクターの比表面積は10,000-50,000 m²/m³.

高い伝熱速度を利用して熱交換型マイクロリアクターの開発.

3.3.2 マイクロリアクター内の移動現象

円管内層流における物質移動係数→Sieder-Tate式

$$Sh = (kd/D) = 1.86(du\rho/\mu)^{1/3}(\mu/(\rho D))^{1/3}(d/L)^{1/3} \quad (3.3.3)$$

物質移動係数 k [m/s] = 拡散係数 D [m²/s] / 境膜厚 δ [m] : $k = D/\delta$

$$(d/(2\delta)) = 0.93(d^2u/(DL))^{1/3} \quad (3.3.4)$$

マイクロリアクターの流路径 d [m]は小 → $d/2\delta < 1$

境膜の厚さの意味がなくなる.

例えば液体として20°Cの水が流れる系で:

拡散係数 D : 10^{-9} m²s⁻¹, 流路長 L : 0.1 m, 流速 u : 0.1 m/s ~ 1 m/s.

層流条件 ($Re < 2300$) を満足するのは

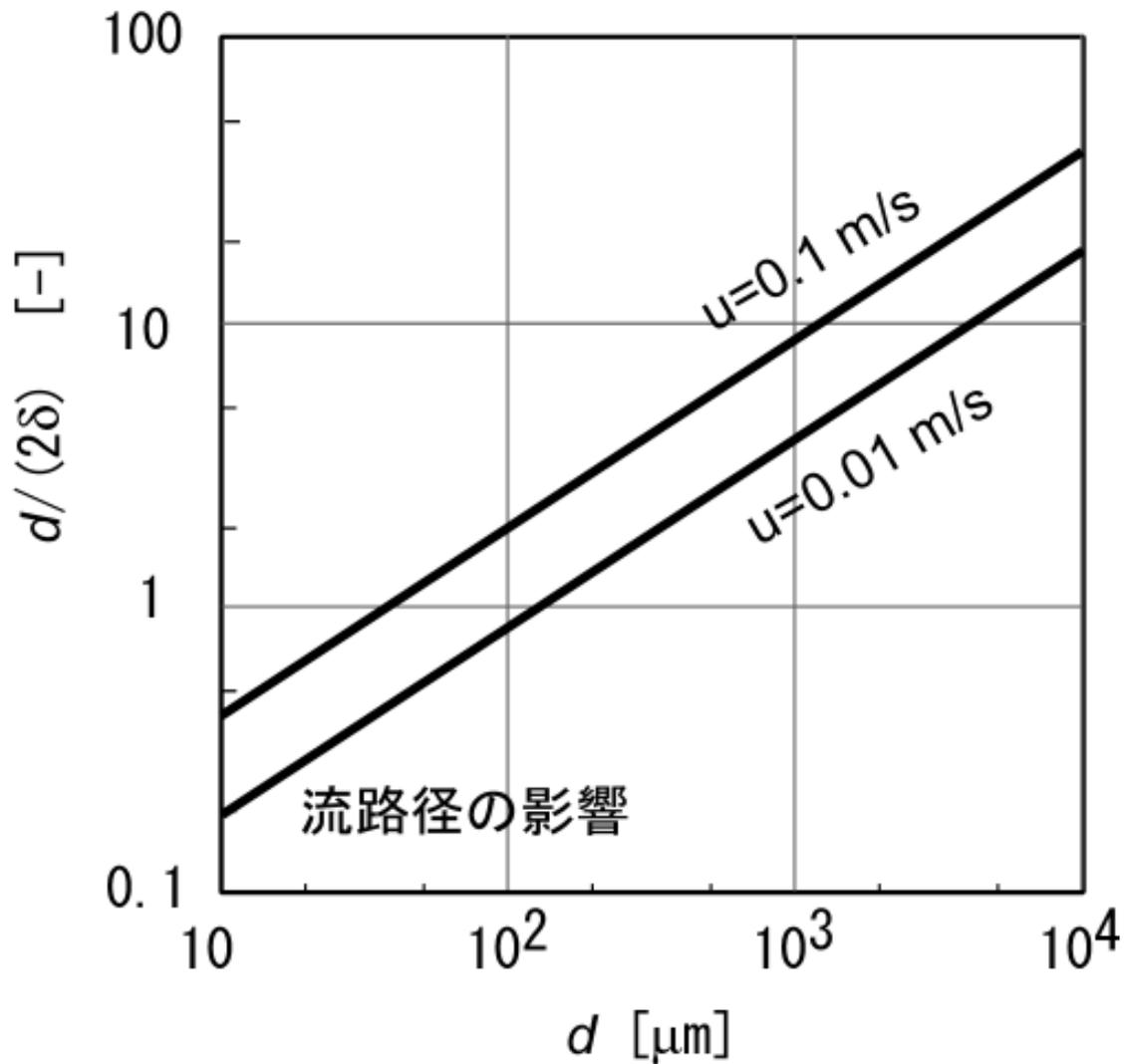
流速 u が0.01 m/sでは流路径 d が23 cmまで,

流速 u が0.1 m/sでは流路径 d が2.3 cmである.

そこで, これらの条件で(3.3.4)式を用いて計算した

d と $d/(2\delta)$ との関係を図3.3.1に示す.

3.3.2 マイクロリアクター内の移動現象



P.114 図3.3.1

3.3.2 マイクロリアクター内の移動現象

この流速条件では流路径が約 $100\ \mu\text{m}$ で $d/(2d) < 1$ となり, その条件では物質移動係数 k は流路径が小さくなるほど大きくなる. 伝熱係数とのアナロジーが成り立つとして $Sh=3.66$ とすると流路径が $10\ \mu\text{m}$ では物質移動係数 $k=(3.66D/d)=3.66 \times 10^{-4}\ \text{ms}^{-1}$ となり, 直径 0.1m の円管で同じ物質移動係数を実現するには Re は 10^6 以上とする必要がある.

流体が気体の場合に拡散係数 D を $10^{-5}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$ と仮定して同様の計算をすると, 流速を $1\ \text{m/s}$ では流路径約 $1\ \text{mm}$ で $d/(2d) < 1$ となる. マイクロチャネル内の伝熱速度に関する実験結果の報告ではマクロな円管の相関式とは差異があるとの報告が多い²⁾.

3.3.2 マイクロリアクター内の圧力損失

圧力損失は増大.

円管内層流の圧力損失($\Delta P/L$): 次式 (ハーゲン-ポアズイユの式)

$$\Delta P/L = 32\mu u/d^2 \quad (3.3.5)$$

20°Cの水: 0.01 m/s

直径100 μm のチャネルでは圧力損失は32 kPa/mであり、
直径を10 μm にすると圧力損失は3200 kPa/mとなるので、
10 cmのチャネルに水を流すだけでも3.2気圧

20°Cの空気: 1 m/s

直径10 μm のチャネル: 圧力損失は5760 kPa/mとなる.

マイクロリアクターとして利用する場合に
直径10 μm 以下のチャネルは実用的ではない.

3.3.2 マイクロリアクター内の圧力損失

チャンネル径 d のマイクロリアクター

粒子径 d_p の粒子からなる充填層反応器の圧力損失の比

$$\begin{aligned}(\Delta P/L)_P/(\Delta P/L)_M &= [150((1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3)(\mu u/d_p^2)]/[32\mu u/d^2] \\ &= 4.7((1-\varepsilon)^2/\varepsilon^3)(d_p/d)^2 \quad (3.3.6)\end{aligned}$$

空間率 ε が0.5で、 $d_p=0.5d$ として考えると、
充填層反応器にすることで**圧力損失は約5倍大きくなる**。

チャンネル内に固体粒子を充填すると圧力損失が大、伝熱も低：
チャンネル壁面に触媒を固定化した構造体触媒が用いられる。

→ マイクロリアクターの設計を行うには、
管型反応器としての取り扱いをすればよい。

3.3.2 マイクロリアクター内の移動現象

マクロな管型反応器(体積 V)

空間率 ε 、固体触媒粒子(密度 ρ): $W(=\rho(1-\varepsilon)V)$ kg **充填**

成分A: $F_{A0}(=vC_{A0}$:モル流量)で供給,

触媒質量基準の反応速度 r_{Am} [$\text{mol}(\text{kg}\text{-触媒})^{-1}\text{s}^{-1}$]: (Aの1次反応),

空間時間(V/v)と反応率 x_A との関係: 装置形状の影響はない.

$$k(V/v) = -[1/(\rho(1-\varepsilon))]\ln(1-x_A) \quad (3.3.7)$$

マイクロリアクター: (体積 V , 直径 d): **壁面被覆触媒**

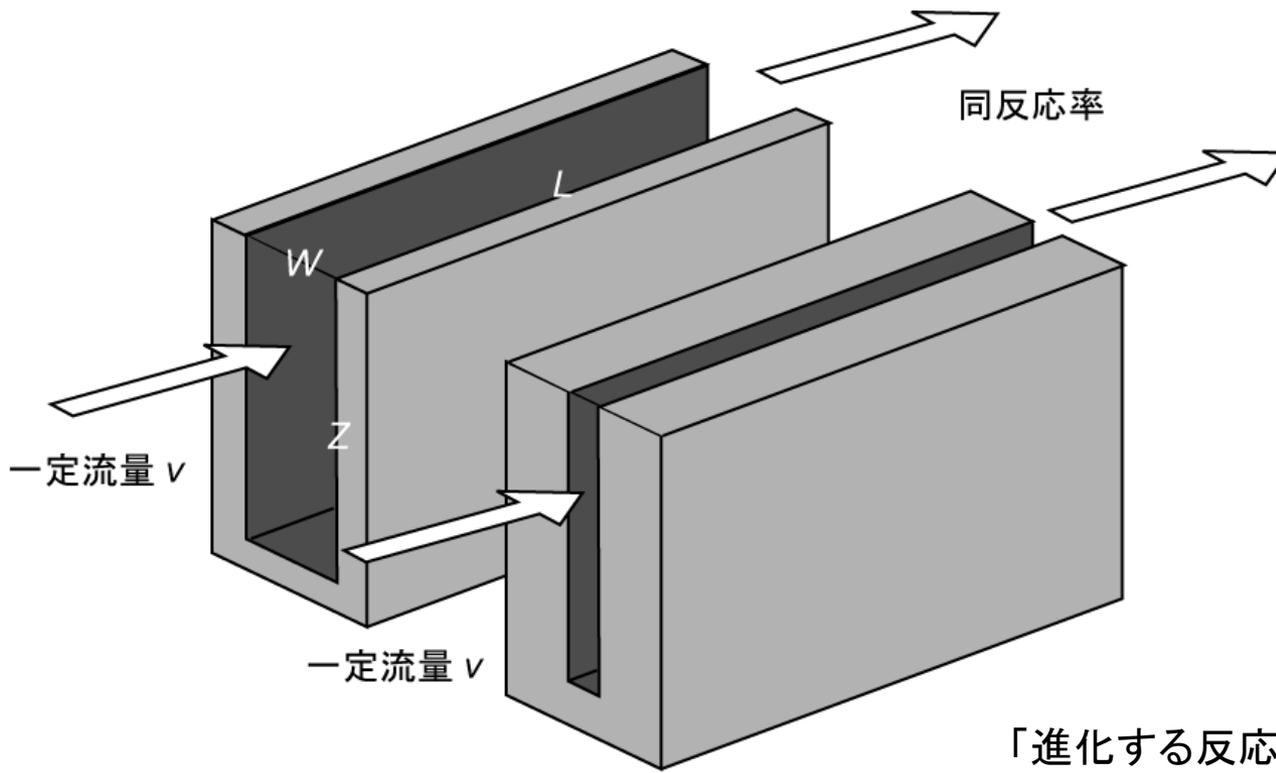
成分A: $F_{A0}(=vC_{A0}$:モル流量)

触媒表面基準の反応速度 r_{As} [$\text{mol}(\text{m}^2\text{-触媒})^{-1}\text{s}^{-1}$]: Aの1次反応

反応率 x_A は次式:

$$k(V/v) = -(d/4)\ln(1-x_A) \quad (3.3.8)$$

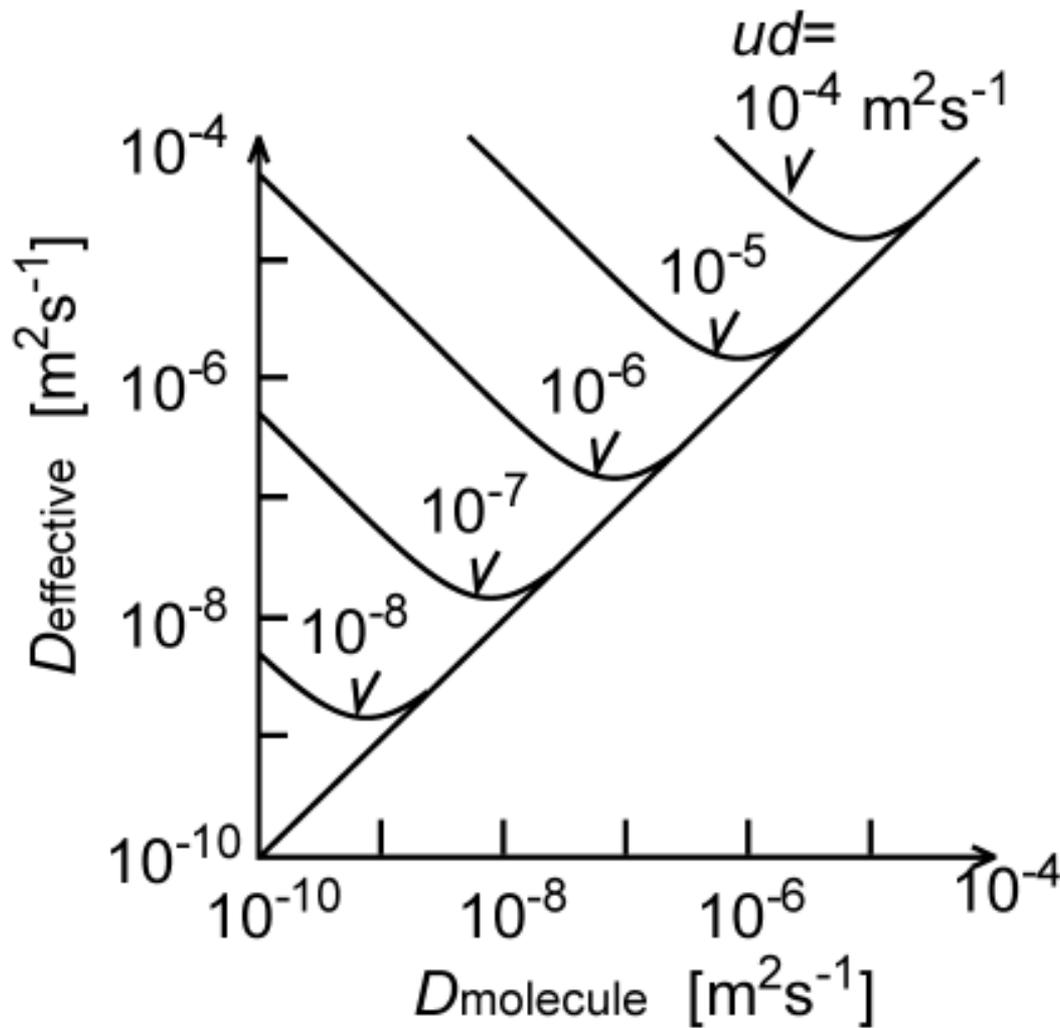
空間時間(V/v)が同じであれば径が小さい反応器ほど反応率は高くなるので、マイクロ化が有利



「進化する反応工学」p.116

深さ Z と長さ L が一定:幅 w をもつマイクロリアクター,
 側面に触媒を被覆 $\rightarrow k(V/v) = -(w/2)\ln(1-x_A)$ (3.3.9)

v が一定のとき, 反応容積 $V(=wZL)$ は流路の幅 w に比例
 幅 w を変化させても流量 v が一定であれば反応率は変化しない.
幅を狭くして反応流体を高速で供給する操作が可能.



有効拡散係数と分子拡散係数

$$D_e = D_{\text{molecule}} + \frac{u^2 d^2}{192 D_{\text{molecule}}} \quad (3.3.10)$$

有効拡散係数を小さくする →

液体の分子拡散係数が $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ のとき ud を $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 以下に

リアクターの径 d が $100 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ では u を $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ 以下.

この流速は物質合成を目的とした場合には現実的ではない.

3.3.3 マイクロリアクターの設計

物質生産を目的としたマイクロリアクター:

マルチチャンネル化やリアクターの集積化など, **これまでの反応工学では経験のない方法論**を開発する必要.

流路形状や流路壁面の微細構造を自由に設計できるので, 原料の迅速で高分散混合を可能にする**マイクロミキサー**が数多く開発 → 反応率の向上や高分子合成では重合度の制御.

マクロな反応器では物質や熱移動速度に限界があるので, 周期的な操作ができないが, **熱交換型マイクロリアクター**では**高速の温度周期操作**が可能となり, 反応成績が向上する

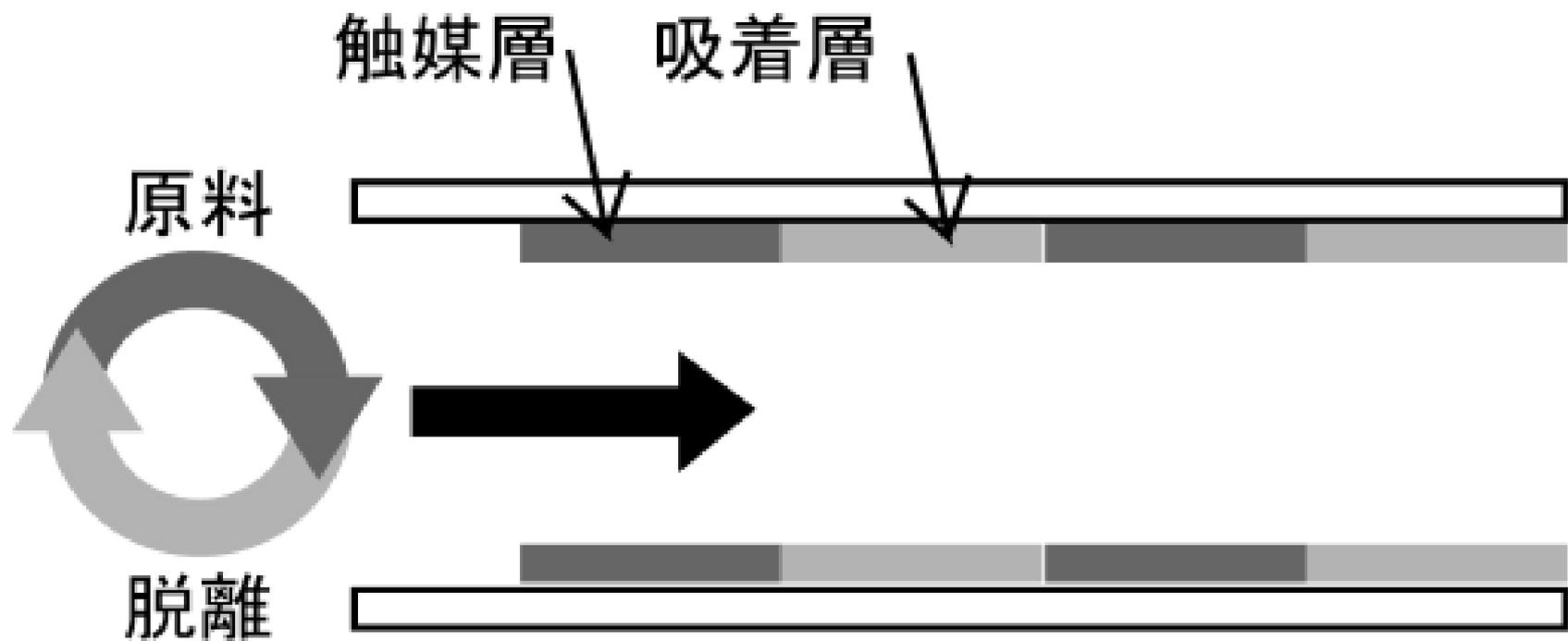


図3.3.4 反応分離型マイクロリアクター

触媒反応や酵素反応:

反応速度がLangmuir型: **生成物阻害**

図3.3.4に示すように器壁に触媒層と吸着層を交互に被覆したマイクロリアクターに原料と脱着可能な流体を周期的に供給すれば、反応分離型反応器となり、反応成績の向上が可能。

3.3.3 マイクロリアクターの設計

界面張力や大きな比表面積を利用 →
液液系, 気液系などの不均相マイクロリアク
ター

マイクロリアクターは形状が複雑 →
設計を行う際に**数値流体力学計算(CFD)**は強
力なツールとして働き, 測定が困難な流速分布
や温度分布が明らかになり, マイクロ化特有の
新しい知見を見出すことも多い.

3.3.3 マイクロリアクターの設計

個々に開発されたマイクロリアクターについて数値流体計算を行い、その流体、熱および物質移動特性を明らかにすることは盛んに行われている

反応器の最適化やプロセスデザインなどについては未成熟な分野である。得られた知見を体系化して利用しやすいマイクロ反応工学を構築することが必要である。