



## 触媒充填層の伝熱特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 寺田, 義弘, 秋吉, 亮, 向井田, 健一, 渡辺, 治夫 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3554">http://hdl.handle.net/10258/3554</a>

# 触媒充填層の伝熱特性

寺田義弘・秋吉 亮  
向井田健一・渡辺治夫

## Studies on the Heat Transfer Characteristics in Catalyst Packed Bed

Yoshihiro Terada, Makoto Akiyoshi, Kenichi Mukaida  
and Haruo Watanabe

### Abstract

Variation of temperature distributions in a fixed bed catalytic reactor on a hydrogenation of benzene were investigated.

Results obtained were as follows:

- 1) In a conventional fixed bed reactor packed with Nickel-Silica alumina pelleted catalyst (27.3 wt % Ni contained), it was found that an observed temperature distributions in the bed almost coincided with a calculated one using Yagi-Kunii's relationships for heat transfer coefficient and Smith's finite difference equation.
- 2) An observed temperature difference between catalyst pellet and fluid had good agreement with Yoshida-Hougen's one.
- 3) As in Fig. 13, using several combinations of this catalyst with inactive packings such as Raschig ring, unusual shift of the temperature distributions were observed.
- 4) In order to remove the exothermic reaction heat, a catalyst was made consisting with Nickel deposited on a silica precipitated chemically on Aluminium wire surface. Temperature in the bed was evenly distributed because of good thermal conductivity of this new catalyst.

### 1. 緒 言

固体触媒による気相接触反応は、石油化学その他の化学工業プロセスにおいて重要な役割を果している。これらの反応プロセスを工業化する場合、反応速度、熱収支、物質収支および触媒特性等の基礎的反應操作条件のデータを知ることが重要であり、これ等のデータをもとに反応特性に応じた合理的なプロセス、反応条件の決定、反応装置の型式と材質の選定および反応器設計を行なうことができる。

気相接触触媒反応を工業的に行なう場合、触媒充填層内にかなりの温度分布が生起するため、触媒充填反応器設計のため充填層内の伝熱特性を知ることが必要になる。

本報では、シリカ・アルミナ・ニッケル触媒によるベンゼンの水素化反応をとりあげ、触媒物性値、反応速度式、熱および物質移動、流体混合、圧力損失、有効熱伝導度、壁部伝熱係数

などの基礎データを算出し、合わせて触媒充填層内の温度分布および触媒そのものの温度を測定した結果を計算値と比較検討して触媒反応器設計のための基礎的知見を得ることを目的とした。

## 2. 実験装置

### 2-1 フロー・ダイアグラム

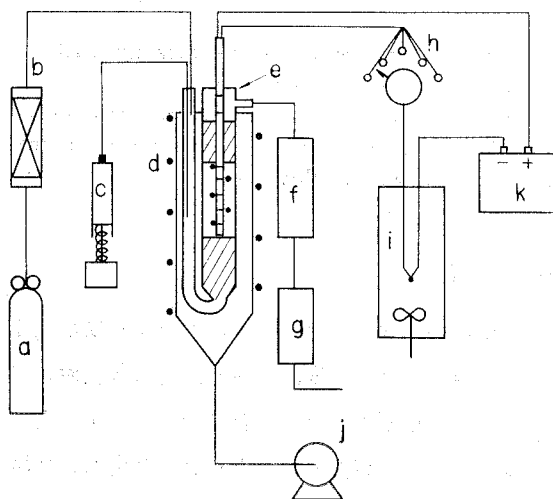
実験装置の概要を Fig. 1 に示す。水素ガスは、脱酸素塔で微量の酸素を、またモレキュラシーブ、シリカゲル充填塔で脱水される。ベンゼン（関東化学製特級）は、定速モータで注射器によって予熱管を通り反応管に導かれる。反応管の加熱浴には流動層を用い、熱媒体には M-S アルミナ粒子を用いた。反応生成物は、リービッヒ冷却器を通り氷点に冷却されたトラップに導かれ残留ガスとベンゼン、シクロヘキサンに分離される。ベンゼン、シクロヘキサンは、ガスクロマトグラフィーにて充填剤 D.O.P を用いて分析を行なった。

### 2-2 反応管

積分型反応管は内径 2.25 cm, 3.55 cm, 長さ 42 cm のガラス製である。

触媒充填層内の温度は 0.32φ mm の絶縁被膜処理を行なった銅-コンスタンタン熱電対にて測定した。熱電対は Fig. 2 に示した様な構造を持っており、管軸方向に 6 点、半径方向に 9 点の計 15 点で測定できる。測定された層内温度は、全てガス温度であって触媒自体の温度ではない。

そこで、触媒にドリルで 2φ mm の孔をあけて熱電対の先端を埋め込んで触媒そのものの温度を測定した。触媒充



- |                                |                        |
|--------------------------------|------------------------|
| a: H <sub>2</sub> Gas cylinder | g: Ice trap            |
| b: Gas purifier                | h: Rotary switch       |
| c: Feeder                      | i: Isothermal air bath |
| d: Electric heater             | j: Air pump            |
| e: Reactor tube                | k: Recorder            |
| f: Water trap                  |                        |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

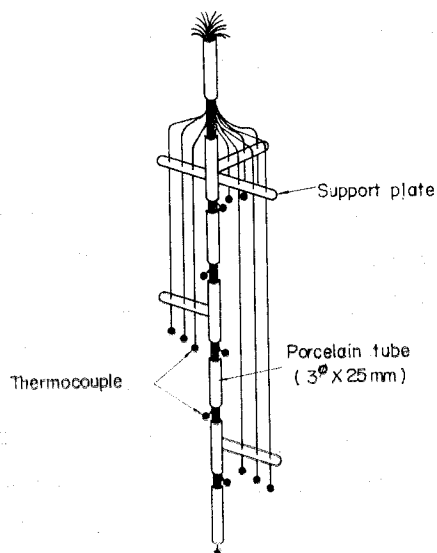


Fig. 2. Detail of themodetector

充填層内の温度は、標準恒温槽内の熱電対と反応管内の熱電対の示度による温度差を電位差として記録計に記録される。管軸方向、半径方向の温度は多点切替えスイッチによって各点毎に記録できる。

### 2-3 触媒調製

水沢化学製のアルミナおよびシリカヒドロゲルをボールミルに入れ、硝酸ニッケル水溶液を加えて混練し脱水後湿式成型したものを使用触媒とし、風乾後3時間300°Cで焼成し、反応時の水素流量中250°Cで3時間還元して試料とした。作成触媒のNi含量は、23.7 wt%であり、粒径2φ×2および4.1φ×4.1 mmの2種類である。

## 3. 実験方法

反応管の底部から15 cmの高さにランヒリングを充填して、これを予熱層としその上にガラスウールをつめ、触媒支持スクリーンとしてステンレス網を用いた。触媒充填方法は、不規則充填であるが、空隙率を出来るだけ一定にするためにバイブレーターを用い、振動させながら充填した。触媒層高は、9~15 cmまでの範囲内で変化させた。

反応は、流動浴温を所定の温度に設定して30~40分間安定化させた後に開始される。反応開始後20分程度で定常状態に達するので試料採取を20分以後10分間隔で2回トラップから注射器を用いて採取し、それら2個の試料の分析値の平均をもって転化率を計算した。温度測定は、反応開始後25~35分の10分間に2回以上測定してその平均をとった。

反応率が高く、したがって層内に大きな温度分布が形成されている場合には、標準恒温槽の温度を上昇させて出来るだけ測定可能な電位差内で測定できるように調節する。流動浴温度は、±1°Cで制御できるので層内温度測定時の浴温を変動のないように合わせて調節しなければならない。

## 4. 実験結果と考察

### 4-1 反応速度式の解析

一般に、水素化反応では水素の吸着が反応の律速段階とされており、反応速度は水素濃度項に大きく依存する。越後谷ら<sup>5)</sup>は、反応速度を水素分圧に1次とし流通法の基礎式を用いて反応速度式を提出しており、本研究においては水素とベンゼンのモル比を使用して同様な仮定のもとに速度式を導くことが出来る。

$$r_c = K_c C_H = K_H \frac{a-3x}{1+a-3x} \quad (a = F_H/F_B \text{ モル比}) \quad (1)$$

流通法の基礎式は

$$\frac{W}{F} = y_0 \int_0^x \frac{dx}{r_c} \quad \left( y_0 = \frac{F_B}{F_B + F_H} = \frac{1}{a+1} \right) \quad (2)$$

式(2)を積分し、式(1)を代入すれば

$$K_H = \frac{F}{W} \left[ \frac{1}{a+1} x + \frac{1}{3(a+1)} \ln \frac{1}{1 - \frac{3}{a} x} \right] \quad (3)$$

Fig. 3に転化率に対する反応温度の影響を示した。ベンゼンの水素化反応は180°C前後で最大になり、前後では減少している。越後谷ら<sup>5)</sup>が指摘している様に、水素とベンゼンのモル比  $a$  が10以上の場合には、近似的に  $K_H(W/F) \approx x/a$  となることが本研究においても確認されており、したがってベンゼンに対する水素モル比の大きい場合には、0次反応として整理出来る。

#### 4-2 外部拡散抵抗の影響

反応ガスの質量速度が小さい場合、触媒粒子表面の境膜が抵抗となってその境膜拡散が全反応を支配する。この境膜拡散の影響を調べるために反応温度、原料ガス組成を一定にしてガス流速のみを変化させた場合の転化率を測定した。その結果を Fig. 4に示した。 $Re_p$  が2以上では境膜拡散の影響は現われていない。この条件下に吉田・Hougenら<sup>1)</sup>の方法によって流体ガスと触媒表面の分圧降下を求めると1%以下であることが認められた。実験は、この流速 ( $Re_p=2$ ) 以上の条件下で行なった。

触媒充填層内の圧力損失については、Kozeny-Carmanの式によって求められる。

$$\Delta P = \frac{180}{g_c} \frac{u L_0 u}{(\phi_s \cdot dp)^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (4)$$

#### 4-3 充填層内の流体混合

装置内で流体はある程度の混合作用を受けつつ流れている。この混合作用が平均流と直角方向に起これば器壁に向う拡散流束と濃度分布とが影響を受けるわけで、充

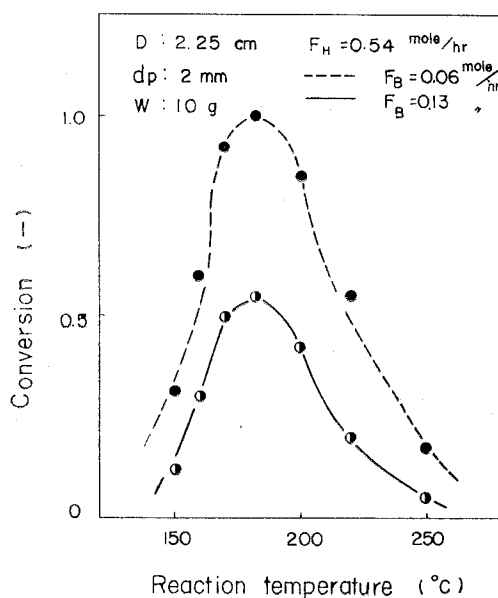


Fig. 3. Effect of temperature on Conversion

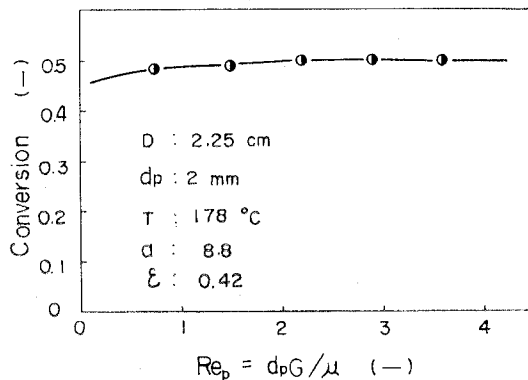


Fig. 4. Examination of external diffusion resistance

充填層内での半径方向の熱および物質の拡散はこの現象に密接に関係している。工業反応装置内の流体混合は、物質移動に関する軸方向ペクレ数  $Pe_t (=d_p u/D_t)$  と管長  $L$ 、粒径  $d_p$  による  $(L/d_p)$  との積の逆数によって  $D_t/ud_p$  なる無次元数で表現される。この値は、0 (押し出し流れ) から  $\infty$  (逆混合) までの値をとる。通常の実験条件下で流体が気体の場合には、 $D_t/ud_p$  の値は 0.5~0.8 の間にありほぼ一定であるので、管型流通式不均一系触媒反応において  $d_p/L$  の値を 0.05 ( $D_t/ud_p \approx 0.03$ ) 以下、あるいはペクレ数が 2 以上の条件で実験を行なうことが必要となる。

4-4 充填層内の伝熱特性値

触媒を反応管に充填した系についての有効熱伝導度  $K_e$ 、壁部伝熱係数  $h_w$ 、軸方向有効熱伝導度  $K_{ez}$  の値は、それぞれ流れによらない機構と流れによる機構の和として国井・Smith<sup>2)</sup>、矢木・国井<sup>3)</sup> の方法によって次の様にまとめられた。

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_e}{K} &= 0.76 + 0.11 Re Pr, & \frac{d_p h_w}{K_g} &= 1.97 + 0.05 Re Pr \\ \frac{K_{ez}}{K_g} &= 0.76 + 0.80 Re Pr & (K_g: \text{Thermal conductivity of gas}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

4-5 触媒充填反応器内の温度分布

触媒充填反応器内の温度分布を測定するにあたり、外部境膜拡散抵抗のない、圧力損失の小さく充填層内流体が *plug flow* であると近似できる条件下でベンゼンの水素化反応を行なわせた。触媒充填層内の軸方向および半径方向の温度分布の一例を Fig. 5 に示した。触媒層軸方向の温度分布は、層入口 ( $L/L_0=0$ ) から少し入った層高位置 ( $L/L_0=0.3\sim 0.4$ ) において最高温度 (*hot spot*) を示し、層出口 ( $L/L_0=1.0$ ) に向って次第に減少して行く。また半径方向の分布については、中心軸 ( $r/r_0=0$ ) で最高温度を示し管内壁部 ( $r/r_0=1.0$ ) で最も低くなる。

触媒充填層内の温度分布の測定法として、保護管を用いたサーミスターによるか、熱電対を用いる方法がある。しかし、前者を用いるとき充填層内にかなりの温度分布が形成されている場合には保護管自体が温度分布を持つことになり、真の温度を測定できない。このことはベンゼンの水素化反応を、ア

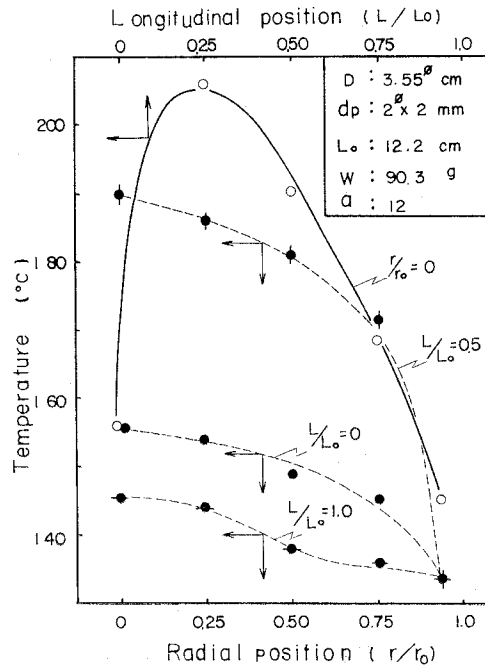


Fig. 5. Temperature distribution in packed bed

ルミナ担体ニッケル触媒で行なわれた時の軸方向温度分布測定値が、銅-コンスタンタン熱電対による測定値より  $5\sim 6^\circ\text{C}$  小さい値を示すことからわかる。保護管を用いる測定の欠点として以上の他に、測定地点の温度にサーミスターが平衡温度を示すのに時間がかかりすぎることもある。以上のような点から、反応温度条件内 ( $100\sim 250^\circ\text{C}$ ) に適合した銅-コン熱電対を用いて温度を測定することとした。

触媒充填層内の温度分布の特性をみるために、次の様な因子による影響を調べた。

- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| (1) 転化率変化による温度分布      | (4) 管径変化による温度分布       |
| (2) 流量 (流速) 変化による温度分布 | (5) 触媒層高変化による温度分布     |
| (3) 粒径変化による温度分布       | (6) 触媒粒子-流体間の温度差と温度分布 |

#### 4.5-1 転化率変化

操作条件の一定な条件下での転化率変化による温度分布を Fig. 6 に示した。

一定な操作条件下では、転化率の減少にともなって層内温度が低下し、形成される温度分布は低温域に降下して行く。この傾向は、軸方向のみならず半径方向の温度分布についてもみられた。また、転化率の高低による各々の温度分布曲線には相似性が成立しており、転化率が非常に小さい場合を除けばほぼ同形曲線で表わすことができた。

以上の知見から、転化率の変動は温度分布曲線形を直接変える因子ではなく、発熱量にだけ関係しており熱移動、物質移動のメカニズムを変えるものではないことが判った。

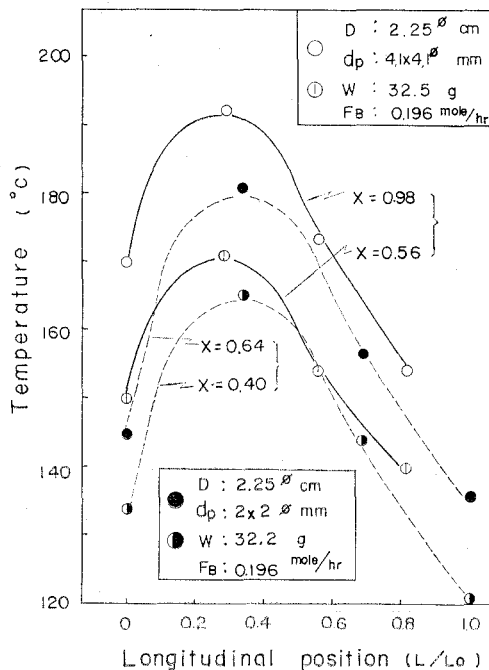


Fig. 6. Effect of conversion

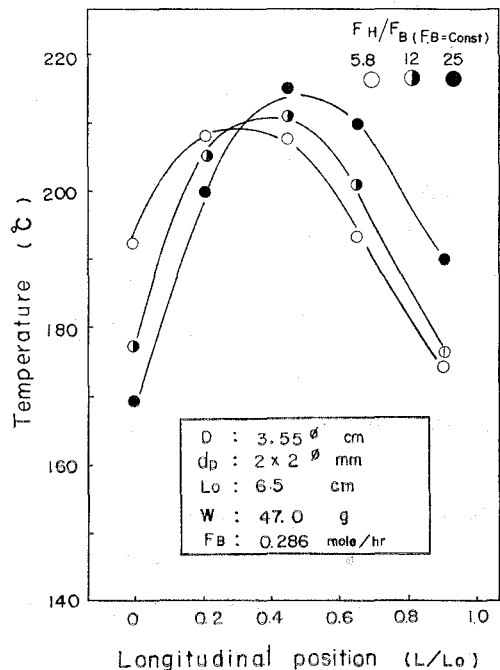


Fig. 7. Effect of flow rate

4.5-2 流量 (流速) 変化

フィード・ガス中のベンゼン濃度を固定して水素濃度を変えた場合の流量変化による温度分布を Fig. 7 に示した。

水素流量が増大するにつれて層入口濃度は低下し、hot spot および層出口温度の上昇をみた。このことは、水素流量の増加にともなって流体の除熱効果が増大することにより、層入口温度が低下するものと思われ、同時に hot spot および層出口温度の上昇は、流量増加によって層入口での生成物濃度の低下が引き起こされ、このため層出口方向で反応がより進行することに基づくものと考察される。

一方、水素濃度を固定してベンゼン濃度を変えた場合についても同様な結果が得られ、流量変化による顕著な影響があることが判った。

4.5-3 粒径変化

粒径による影響をみるために管径  $D$  を2種類変えることとした。粒径変化の影響をみることは、充填層内の空隙率変化による影響をみることと同一なことであり、その結果を Fig. 8 に示した。粒径が2 mm, 4.1 mm の触媒については、明瞭な差異はなく、ただ粒径の大なる程入口・出口温度が上昇することが確められた。このことは空隙率の大きいもの程、温度分布曲線はゆるいカーブを描くことを示しており、熱移動の点から考察すれば4.5-6で述べる粒子一流体間の温度差によってその理由付けをすることができよう。つまり、粒径の増大(空隙率の増大)に伴い粒子一流体間の温度差が大きくなり、流体ガス温度は次第に平均化された温度となってガス温度測定による温度分布曲線

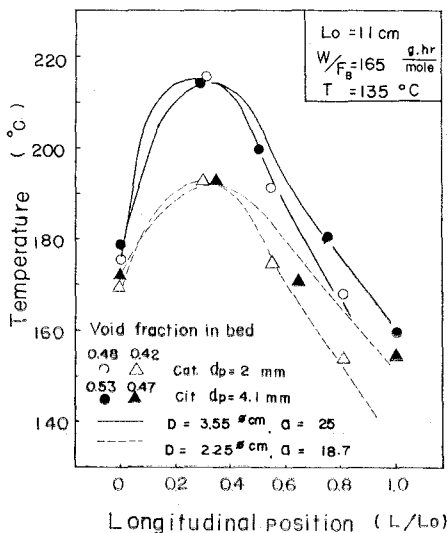


Fig. 8. Effect of particle diameter

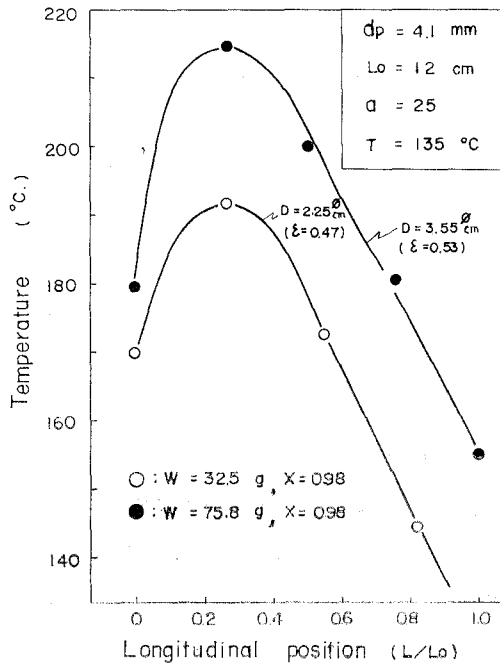


Fig. 9. Effect of reactor diameter



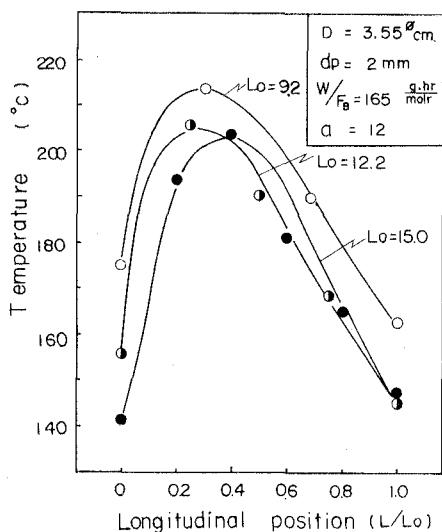
は直線に近い形をとることになろう。粒径が大きくなるに従って触媒そのものの内部に大きな温度分布が形成され、ガス温度の温度分布は消滅させられる。

#### 4.5-4 管径変化

空隙率は粒径を変化させることによってだけでなく、逆に粒径を一定にして管径を変えることによって変化させることができる。この結果を **Fig. 9** に示した。結果は、*hot spot* の出現位置に変化はなく、反応管径の大きい程最高温度および層出口、入口温度が高くなることを示しており、管壁を通しての熱移動の難易に起因することが判った。管径の小さい方が壁部伝熱係数が大きいので、管壁を通してより冷却され形成される温度分布は、低温側へずれて形成されるものと考察できる。

#### 4.5-5 層高変化

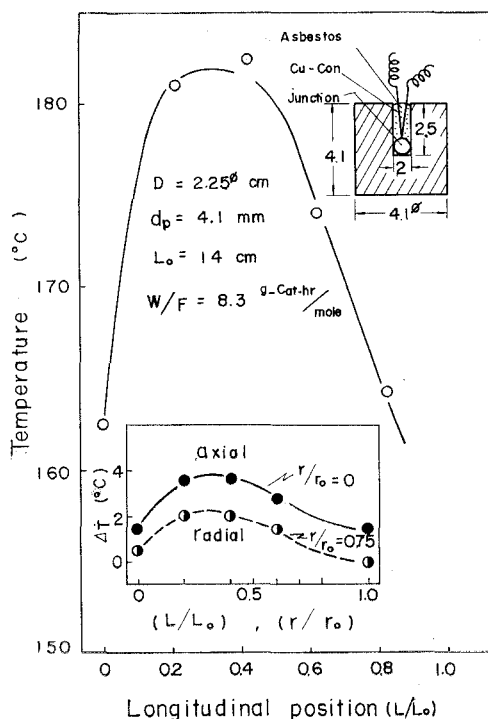
触媒量  $W$  に対し原料ガス流量  $F$  を一定にした場合、層高変化(触媒量変化)による温度分布についての結果を **Fig. 10** に示した。レイノルズ数  $Re_p$  が 10 以下では、層高の低い程高温域に温度分布が形成されることが観察され  $W/F$  を一定にただけでは形成される温度分布は一定にならない。しかし、 $Re_p \gg 10$  の高流速において各層高での *hot spot* が重なり、温度分布が互に近似することを確かめた。



**Fig. 10.** Effect of packed bed depth

#### 4.5-6 触媒粒子と流体間の温度差

触媒粒子と流体間の温度差の有無は単に層の真の温度を知るために必要なことではなく、温度差の存在による触媒作用の変化、例えば触媒有効係数、半融 (*sintering*) による触



**Fig. 11.** Temperature difference between catalyst particle and fluid

媒劣化等による触媒反応機構そのものへの影響、設計のための反応器の安定性の問題として重要なことである。したがって、触媒反応器内の特性を知るうえに粒子と流体間の温度差の有無、および温度差の度合を確かめることが必要である。

Fig. 11 に触媒粒子と流体間の温度差  $\Delta T$  を触媒に熱電対の先端を埋め込んで測定した結果を示した。この時のガス温による温度分布を比較のために同時に示した。温度差  $\Delta T$  は、ガス温による温度分布に比例して層高位置 ( $L/L_0$ ) が 0.2~0.4 の触媒において最大になることが観察された。この傾向は、層高を変化させても変らなかった。粒子と流体間の温度差は、 $W/F$  一定の条件下では流速の大きい程、つまり層高の大きいもの程小さく明らかに流体による除熱効果の影響を受けていることが判った。また粒径の大きいもの程温度差は大きく、4.1 mm の触媒は 2 mm の触媒の 2~3 倍大きな温度差を示した。吉田・Hougen ら<sup>1)</sup> による方法を用いてこの条件下での温度差を推算すると、実測温度差の平均値と良い一致を示すことが判った。また、本実験条件内では温度差は高々 4.0°C であったので、触媒と流体間の温度差を無視できることを確かめた。

#### 4-6 有限差分法による計算<sup>4)</sup>

充填層内の熱収支式は、有効熱伝導度  $K_e$  および流体比熱  $C_p$  が層内で一定であると仮定できる場合、次のような偏微分形で表現される (半径方向をも考慮された基礎式)。

$$-GC_p \left( \frac{\partial t}{\partial L} \right) + K_e \left( \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (6)$$

同様に、物質収支式は転化率  $x$  を使用して表現される。

$$-u \left( \frac{\partial x}{\partial L} \right) + D_e \left( \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (7)$$

固体触媒反応装置では、これら式 (6), (7) に反応によって生成あるいは消失するエネルギー項および物質項をつけ加えねばならない。これらをつけ加えて整理すれば、

熱収支式 (温度分布式)

$$\frac{\partial t}{\partial L} = \frac{K_e}{GC_p} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) - \frac{(\Delta H) \rho_B r_c}{GC_p} \quad (8)$$

物質収支式 (濃度分布式)

$$\frac{\partial x}{\partial L} = \frac{D_e}{u} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) - \frac{M_{av} \rho_B r_c}{G y_0} \quad (9)$$

触媒充填層の設計基礎式 (8), (9) を用いるにあたり次の条件のもとに差分変換する。

仮 定

- 1) 流体は *plug flow* である。
- 2) 粒子一流体間の温度差は無視できる。
- 3) 反応中のモル数変化は無視できる。
- 4) 層内の圧力変化は無視できる。
- 5) 触媒および流体の物性は一定である。

## 境界条件

- 1) 管中心軸  $r=0$ :  $\partial t/\partial r = \partial x/\partial r = 0$
- 2) 管 壁  $r=r_0$ :  $\partial x/\partial r = 0$ ,  $-K_e \partial t/\partial r = h_w(t-t_w)$
- 3) 管 入 口  $L=0$ :  $x=0$ ,  $t=t_0$

## 変 換

- 1) 半径を  $n$  等分する:  $r = n\Delta r$
- 2) 層高を  $k$  等分する:  $L = k\Delta L$
- 3) 半径方向の温度変化:  $\Delta_r t = t_{n+1,k} - t_{n,k}$
- 4) 管軸方向の温度変化:  $\Delta_L t = t_{n,k+1} - t_{n,k}$
- 5) 半径方向の2階差分:  $\Delta_r^2 t = (t_{n+1,k} - t_{n,k}) - (t_{n,k} - t_{n-1,k})$

これ等の関係を用いて差分形に整理すると各々の式は次式で表現される。

$$t_{n,k+1} = t_{n,k} + \frac{\Delta L K_e}{(\Delta r)^2 G C_p} \left[ \frac{1}{n} (t_{n+1,k} - t_{n,k}) + (t_{n+1,k} - 2t_{n,k} + t_{n-1,k}) \right] - \frac{(\Delta H) \rho_B \Delta L r_c}{G C_p} \quad (10)$$

$$x_{n,k+1} = x_{n,k} + \frac{\Delta L D_e}{(\Delta r)^2 u} \left[ \frac{1}{n} (x_{n+1,k} - x_{n,k}) + (x_{n+1,k} - 2x_{n,k} + x_{n-1,k}) \right] + \frac{M_{av} \rho_B \Delta L r_c}{G y_0} \quad (11)$$

式(4), (10), (11)を用いて層内の温度分布を求めることができる。Table 1 に用いたデータを示した。比熱  $C_p$  は水素比熱に近似し、反応速度定数は微分反応法で求め、温度の関数として

$$\ln K_B = -\frac{16,600}{RT} + \frac{12.6}{R} \quad (12)$$

と表現できた。

これらのデータを用いて、実測温度分布と比較したところ計算値は、実測温度分布と良い一致を示すことが判った。その結果を Fig. 12 に示した。分割数は軸方向に 40、半径方向に 3 の計 120 個のセルによって計算を進めた。実測結果は、触媒層入口付近で反応熱の影響を受けて急激な温度上昇を示しており、層内温度分布を推定するにあたり特に注意しなければならない。このような反応熱による影響は、低流速において特に著しく、流れによらない熱移動が流れによる熱移動の数倍も大きく寄与することは式(5)の有効熱伝導度式からも判ることである。また温度分布の特性として層高変化の項で考察される様に、操作条件を一定としても温

Table 1. Data used in calculation

$t_w$	[°C]	178
$G$	[kg/m <sup>2</sup> ·hr]	78
$r_c$	[mole/g·cat·hr]	$2.39 \times 10^{-3}$
$L_0$	[m]	0.155
$\rho_B$	[kg/m <sup>3</sup> ]	877
$K_e$	[kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C]	0.226
$h_w$	[kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C]	260
$\Delta H$	[kcal/g·mole]	52.4
$D_e$	[m <sup>2</sup> /hr]	0.072
$u$	[m/hr]	180

度分布は同一とならないことから熱移動に関しては *scale up* しにくいことが理解される。この点で、基礎式そのものを解くだけでは実測温度分布を精度よく推定することはむずかしく、境界条件とくに触媒層入口付近の半径方向をも含めた過渡的温度分布の移行を考慮する必要がある事が、本研究によって明らかにされた。

4-7 触媒充填反応器の安定性

発熱反応を工業的にこなう場合、層内温度ができるだけ均一であることが望まれる。時に併発反応等、転化率および選択率がある狭い温度域で限定される場合には反応熱を種種の操作で調整しなければならない。その様な操作例として、1) 転化率の低いところで操作する、2) 反応器自体に良伝熱性材料を用いる、3) 触媒層を全体的にあるいは局部的に金属粒子などで希釈して除熱又は熱を分散させる方法等がある。しかし、1), 2) の方法は実際上限界のある条件であって余り発展性を期待できない。3) の方法は触媒劣化防止の点でも、

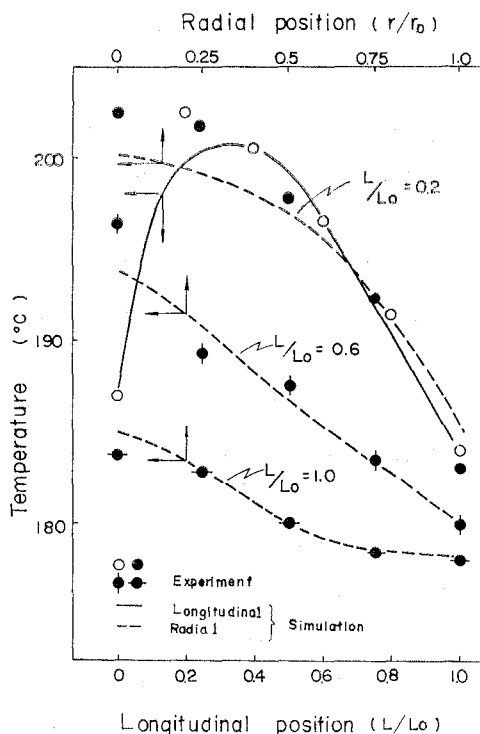


Fig. 12. Comparison of experimental and calculated temperature distribution

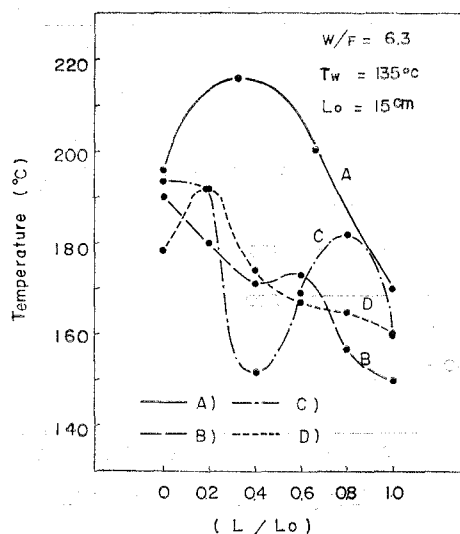


Fig. 13. Temperature distribution for different packing method

除熱効果を加減できることなどの点で有効な方法であると思われる。

本研究では、希釈粒子にランヒリング ( $3.15\phi \times 3.5$  mm) を用い、触媒粒径 4.1 mm のものについて層高、 $W/F$  一定の条件で充填方法を種々変えた場合の温度分布を調べた。その結果を Fig. 13 に示した。図中の D) 型反応器では、触媒層高位置 ( $L/L_0$ ) 0~0.8 をランヒリング 1 個に対し触媒 1 個の割合に希釈したにもかかわらず、hot spot が出現しており、層出口付近の触媒は殆んど反応していないことを示した。B), C), D) 型いずれをとっても全く希釈しない A) 型反応器の温度分布よりも  $20^\circ\text{C}$  も低くなっており、希釈による効果をみる事が出来る。除熱効果が最も現われているのは B) 型 (多段型) 反応器であり、熱分散効果が最も良好なものは D) 型反応器であることが実験結果から認められた。D) 型反応器で最も層内温度差が小さいと認められたので、この特性に着目して触媒粒径を小さくし、希釈粒子の代りに細い金属棒を用いて触媒層にさし込むことによっても同様の特性を期待できよう。触媒粒径 0.105~0.177 mm のアルミ担体ニッケル触媒層 ( $1.8\phi \times 5$  cm) にアルミニウム金属棒 ( $0.5\phi \times 50$  mm) を差し込んで、そのアルミ棒本数と温度分布の変化過程を調べた。アルミ棒は、ランダムに触媒層に差し込まれているが、偏りのないように挿入している。その結果を Fig. 14 に示した。測定は、中心軸方向の温度分布のみに関して行なった。結果は、全触媒量に対してアルミ棒体積が 10% 以上で層内温度分布は均一になることを示しており、明らかにアルミ棒による反応熱分散効果が大きく現われることが認められた。この際の熱分散は、触媒粒子およびアルミ棒の接触面を通しての伝導伝熱によるものであると考えられるので、触媒粒径の大きい場合又はアルミ棒径の大きい場合には、均一な熱分散を得るための必要アルミ棒体積は増加することになる。このことは、D) 型反応器から得られる結果からも支持されよう。このような知見から、触媒そのものに熱分散作用を持たせた金属芯付線状触媒を本研究室で開発した。この触媒は、金属芯として鉄、アルミ線を用いたもので、 $70\sim 90^\circ\text{C}$  ケイ酸ナトリウム溶液中にて加水分解反応を行なわせ、金属芯上に化成したシリカ・アルミナ被膜に合浸法により Pd, Ni, Pt 等を分散担持して製造される。金属芯付線状触媒は反応時において、数百本の束

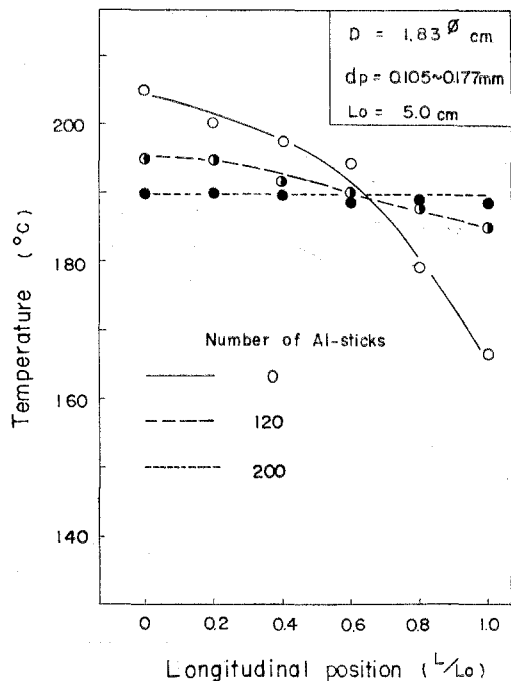


Fig. 14. Effect of Al-stick

として反応管内に挿入される。この時の温度分布は期待された通り均一分散された。従来のシリカ・アルミナ系の低熱伝導度触媒に対し、線状触媒を用いることにより良伝熱性触媒を製造できることが確められた。

## 5. 結 言

触媒充填層内の温度分布を知るにあたり、矢木・国井らの方法による層内伝熱特性値の推算値は、実際の伝熱特性を説明し得ることが確められた。触媒粒子—流体間の温度差推算のための吉田・Hougen の式、温度分布の解法としての有限差分法の信頼性を検討したところ、実測値と良い一致を示しいずれも工学的精度の点から十分信頼性のある式であることが確かめられた。

触媒充填層内の温度分布を減少させるための有効な方法として不活性粒子を用いた希釈型反応器が最適であることが判った。その応用の一つとして、触媒の形状構造およびその製造法に独特の工夫のされた金属芯付線状触媒は、高熱伝導性触媒として層内の温度分布をなくすることが確認され、触媒の具備条件に一つの示唆を与えるものであると考えられる。

(昭和 47 年 5 月 20 日受理)

## Nomenclature

$a$ :	Molecular ratio ( $=F_H/F_B$ )	
$d_p$ :	Catalyst particle diameter	[m]
$D$ :	Reactor diameter	[m]
$De$ :	Effective diffusivity	[m <sup>2</sup> /hr]
$D_l$ :	Longitudinal dispersion coefficient	[m <sup>2</sup> /hr]
$F$ :	Total feed rate	[g-mole/hr]
$F_H, F_B$ :	Feed rate of Hydrogene, Benzene	[g-mole/hr]
$G$ :	Mass velocity of feed gas	[kg/m <sup>2</sup> ·hr]
$\Delta H$ :	Heat of reaction	[kcal/g-mole]
$h_w$ :	Heat-transfer coefficient at reactor-wall	[kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C]
$k_e$ :	Effective thermal conductivity	[kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C]
$L$ :	Longitudinal distance measured from entrance	[m]
$L_0$ :	Catalyst bed depth	[m]
$r$ :	Radial distance measured from center	[m]
$r_0$ :	Radius of Reactor	[m]
$r_c$ :	Catalytic rate of reaction	[mole/g-cat·hr]
$t_g$ :	Temperature of feed gas	[°C]
$t_w$ :	Temperature of reactor-wall	[°C]
$u$ :	Linear velocity	[m/hr]
$W$ :	Weight of catalyst	[g]
$x$ :	Conversion	[—]

$y_0$ : Mole-fraction in feed stream [—]

$\mu$ : Viscosity

$\epsilon$ : Porosity

#### Reference

- 1) F. Yoshida, D. Ramaswami and O. A. Hougen: A. I. Ch. E. Journal, **8**, 5 (1962).
- 2) D. Kunii and J.M. Smith: A. I. Ch. E. Journal, **6**, 97 (1960).
- 3) S. Yagi and D. Kunii: A. I. Ch. E. Journal, **13**, 273 (1957).
- 4) J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics, N. Y. (1956), McGraw-Hill
- 5) 越後谷・豊田・森川: 化学工学, **32**, 364 (1968).