

# 化学プラント用多管式反応器のスケールアップ技術の開発

## Development of Scale-up Technique of Multi-tubular Reactors for Chemical Plants

機械事業本部 永 井 英 彰<sup>\*1</sup>

広島製作所 山 本 誠<sup>\*2</sup>

技術本部 小 林 一 登<sup>\*3</sup>

多管式反応器のスケールアップと性能推算のため、当社が独自に開発した大型多管式リアクタシミュレータと充てん層シミュレータの概要を紹介し、その適用例をとおしてそれらの機能と有効性を述べる。大型多管式リアクタシミュレータは、反応器胴側と反応管側の流動・伝熱・反応を同時に解析できるため、管ピッチ、配列、バフフル板配置等の構造や運転条件の反応管性能に及ぼす影響を精度良く推定できる。また、充てん層シミュレータでは触媒層の触媒と流体を区別した二次元解析が可能となるため、反応管半径方向の詳細な反応特性の予測が可能となる。適用例として酸化反応器の解析例、新型メタノール合成塔の構造検討等を示す。

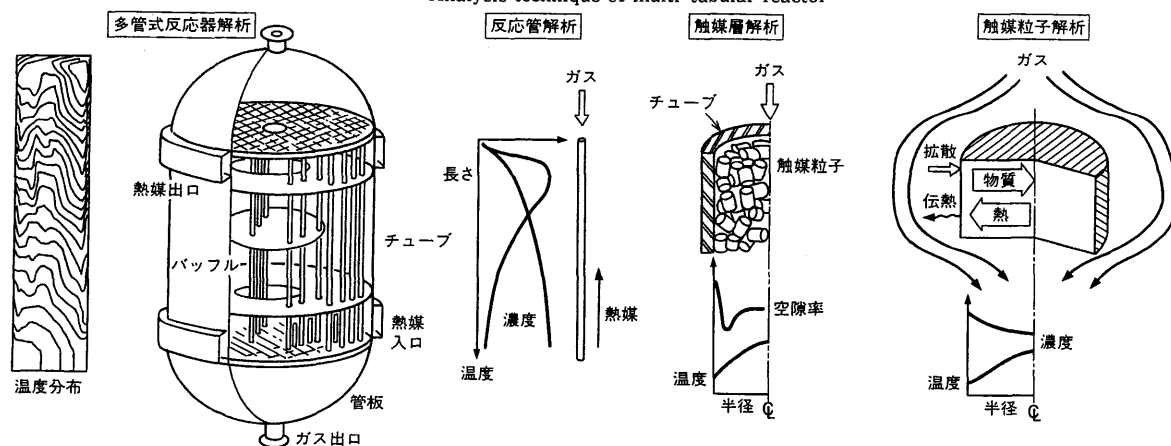
A simulation code for a large scale multi-tubular reactor and an analytical code for packed bed phenomena, developed by MHI, were introduced. The code for tubular reactors can conduct flow, heat transfer and reaction analyses in both the shell side and tube side of the reactor. The packed bed simulator can conduct 2-dimensional analysis in a catalyst bed of a tube. They are currently being used for scale up of the reactor and for precisely predicting performance.

### 1. ま え が き

化学プラントでは酸化エチレン合成やアクリル酸合成のように多管式反応器を用いて触媒反応を進める例が多い。多管式反応器

では、反応管内に触媒粒子を充てんし、管周囲に熱媒体を流して反応熱を除去あるいは供給しながら触媒層温度を制御している。このようリアクタで取扱う反応は反応熱が大きく、反応の温度依存性が高い。特に、一基当たり数千本以上の反応管を持つ大

表1 多管式反応器解析技術  
Analysis technique of multi-tubular reactor



項目	解析対象 モデル次元	多管式反応器		触媒層	触媒粒子
		胴側 2あるいは3	反応管側 1あるいは2	2	1あるいは2
利用分野	プロセス設計 (運転条件設定)	<ul style="list-style-type: none"> <li>●伝熱係数分布</li> <li>●温度分布</li> <li>●圧力損失</li> <li>●ホットスポット</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●性能ばらつき</li> <li>●出口組成、温度</li> <li>●ピーク温度</li> <li>●圧力損失</li> <li>●触媒劣化</li> <li>●流量</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●出口組成、温度</li> <li>●ピーク温度</li> <li>●圧力損失</li> <li>●触媒劣化</li> <li>●流量</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●半径方向温度分布</li> <li>●ホットスポット</li> <li>●反応暴走</li> <li>●触媒劣化</li> </ul>
	反応器設計 (形状決定)	<ul style="list-style-type: none"> <li>●バフフル位置、形状</li> <li>●チューブピッチ、配置、管径、長さ、本数</li> </ul>	●管径、長さ、本数	●管径	●管径 ●触媒粒子径
熱回収法		潜熱ケース	顕熱ケース		
解析プログラム		FIT-III		充てん層シミュレータ	
		大型多管式リアクタシミュレータ			

\*1 化学プラント技術センタープロジェクト部プロセスグループ主務

\*2 原動機・風力機械技術部プラント設計二課

\*3 広島研究所化学プラント研究推進室主務

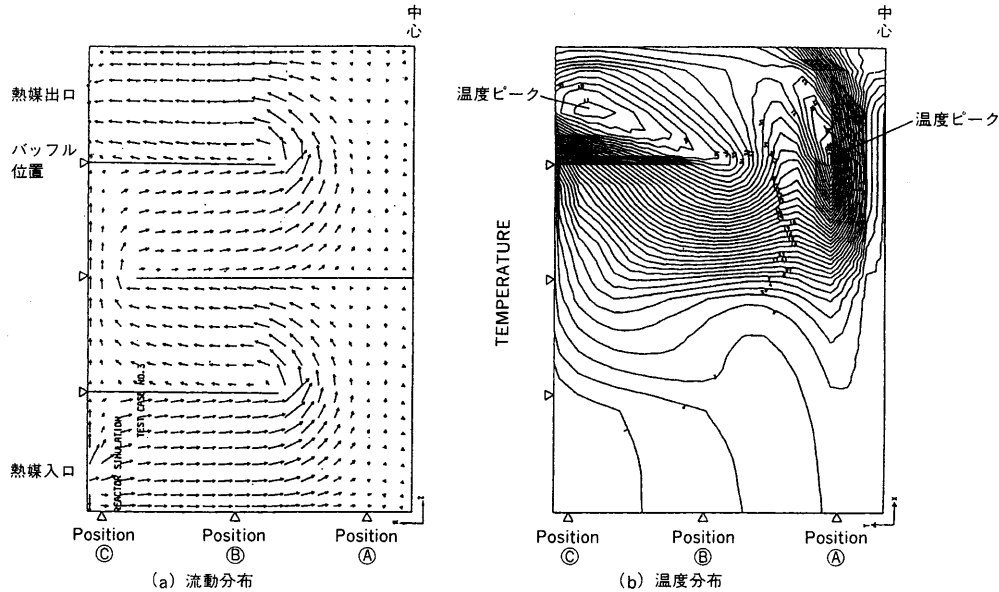


図1 多管式反応器の流動分布と温度分布の計算結果 多管式反応器胴側の熱媒の流れと温度分布を計算した結果の一例。代表チューブをA, B, Cで示す。  
Calculation results of flow pattern and temperature profile in multi-tubular reactor

表2 多管式反応器性能解析用計算条件

Calculation conditions of performance analysis of multi-tubular reactor

反応器の概要

<胴側>

寸法:  $\phi 4.2 \times H 3.03$  m  
バフフル: ディスク・ドーナツ3枚  
熱媒: 溶融塩 (入口 352 °C)

<反応管側>

寸法:  $O.D. 0.0296 \times I.D. 0.025 \times H 3.033$  m  
チューブ配置: pitch 0.0376 m 千鳥配列  
本数: 2200本

反応の概要

項目	1. 無水フタル酸合成反応	2. 無水フタル酸分解反応	3. o-キシレンの分解反応
反応式	$C_6H_4(CH_3)_2 + 3 O_2 \rightarrow C_6H_4C_2O_3 + 3 H_2O$	$C_6H_4C_2O_3 + \frac{15}{2} O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 2 H_2O$	$C_6H_4(CH_3)_2 + \frac{21}{2} O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 5 H_2O$
反応速度式	$R_1 = k_1 \cdot y_{AO} \cdot y_{O_2} \cdot (1 - x_A)$ $k_1 = \exp\left(-\frac{27000}{1.987 T} + 19.837\right)$	$R_2 = k_2 \cdot y_{AO} \cdot y_{O_2} \cdot x_A$ $k_2 = \exp\left(-\frac{31400}{1.987 T} + 20.86\right)$	$R_3 = k_3 \cdot y_{AO} \cdot y_{O_2} \cdot (1 - x_A)$ $k_3 = \exp\left(-\frac{28600}{1.987 T} + 18.97\right)$
	$y_{AO}$ : 入口でのo-キシレンモル分率 $y_{O_2}$ : 酸素モル分率 $x_A$ : o-キシレンの転化率 $x_B$ : 無水フタル酸の転化率 $T$ : 温度 (K)		

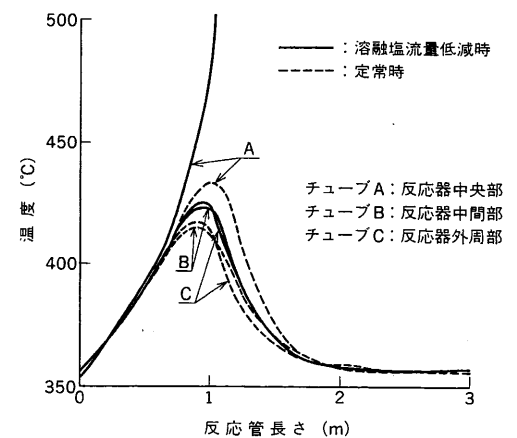


図2 反応管の温度分布 反応管の触媒層の温度分布の計算結果を示す。反応器中央部のチューブの温度分布が他より高くなっている。熱媒の流量が約5%低下した場合にはチューブAの温度は急上昇する。  
Temperature profile in catalyst tubes

型反応器においては、反応器の胴側内部での温度や流動分布の違いが反応管の反応成績へ大きな影響を及ぼす。このため、反応器の構造や運転条件を適正化するには異なる位置での反応管の温度や濃度分布を厳密に推定する技術が不可欠となる。

本報では、多管式反応器をスケールアップする場合の性能予測のために開発した大型多管式リアクタシミュレータと充てん層シミュレータの概要とその適用例を紹介する。

## 2. 多管式反応器解析技術の概要

多管式反応器の設計と性能予測に必要な解析技術とその適用範囲並びに利用方法を表1に示す。

多管式反応器をスケールアップする場合や大型反応器の性能を予測する場合には、反応管の寸法や配列、バフフル板の構成、位置等の構造データを反映しながら、胴側管群内の流動・伝熱と、反応管内での反応・流動・伝熱を同時に解析する必要がある。この解析では、反応器での反応管位置の違いによって反応成績がどのように異なるか、また、胴側の流動・伝熱が反応にどのように

影響を与えるかを推測することができる。

反応管一本の解析には、反応流体の流れ方向の温度と濃度変化を考慮し、流体と触媒粒子温度とが等しいと想定した一次元モデルか、あるいは、反応管の半径方向の温度と濃度分布を考慮した二次元モデルが広く利用されている。反応管が沸騰水で冷却される場合のように胴側の熱媒体の温度分布が断面内でほぼ一樣となる場合や小型で反応管本数の少ない場合の性能予測に適用できる。

触媒層での反応熱が大きい場合には、触媒粒子と流体の温度を区別して取扱う詳細な二次元解析が必要になる。この解析は反応管の半径方向の温度分布やホットスポットの予測に適用することができる。

さらに、この解析を触媒粒子の内部における反応物質の拡散速度に比べ反応速度が大きい場合や、燃焼反応のように反応速度、反応熱共に大きい場合には、触媒粒子内部での温度や濃度分布を予測し、触媒の劣化低減や触媒粒子の大きさの適正化に利用することも可能である。

当社は、汎用解析プログラムとして大型多管式リアクタシミュレータと充てん層シミュレータを開発し、表1に示すような範囲でそれぞれを利用している。

### 3. 大型多管式リアクタシミュレータ

#### 3.1 シミュレータの概要

このシミュレータは、反応器胴側の熱媒体の流動・伝熱の計算モデル、反応管側の反応・流動・伝熱の計算モデル及び胴側と反応管側の相互作用である熱移動を計算する伝熱インタフェースから構成される。胴側の解析プログラムは、当社が独自に開発した管群内の流動・伝熱計算用シミュレータ、FIT-IIIから成る。反応管側は、流体の流れ方向に関する一次元モデルを利用している。反応計算では、反応速度式をサブプログラムとして記述し、シミュレータへ接続し用いる。また、反応流体の物性は、物性データベースから読み込まれる。

反応計算は、反応器の断面方向内の数箇所から反応管を一本ずつ選定し、それら代表チューブに対して実行される。

#### 3.2 解析例

大型多管式リアクタシミュレータを用いて、無水マレイン酸合成反応器の性能計算を実施した例を以下に示す。主な計算条件を表2に示す。反応は  $\alpha$ -キシレンの部分酸化による無水フタル酸の合成で、表2に示すリアクタの反応管内<sup>(1)</sup>で生ずる発熱反応である。熱媒体である溶融塩は下部から供給され、反応ガスの流れはダウンフローである。代表チューブは、反応器の中央部A、中間部B及び外周部Cの3箇所からそれぞれ一本ずつ選定した。

図1に胴側の流動分布と温度分布を示す。図1から溶融塩は主にバッフルに沿ってジグザグに上昇しており、また、反応器の中央部に流れのよどんでいる領域が認められる。温度分布は反応管上部で最も発熱の大きい領域にピークが認められ、特に、反応器の中央部での温度分布が高くなっていることが分かる。この理由は、中央部で溶融塩がよどむ傾向にあり除熱が遅くなるためであると考えられる。

定常時と定常から溶融塩流量を5%低下させた場合の各代表チューブの温度分布を図2に示す。定常時には代表チューブBとCはほとんど同じ温度分布を示すが、Aの温度は全体にわたり高くなっている。また、溶融塩流量の減少に伴い代表チューブAでは温度が急激に上昇し、反応暴走の可能性があることを示している。このように、多管式反応器の胴側と反応管側を同時に解析することで、反応器のスケールアップに伴う反応管の挙動を推定し、内部構造の健全性を検証するとともに、より厳密な反応性能をシミュレートすることを可能としている。

### 4. 充てん層シミュレータ

#### 4.1 シミュレータの概要

このシミュレータは触媒反応器や吸着装置等の充てん層形式の装置設計の高精度化を図るため、充てん層の二次元非定常問題を対象とし、有限要素法に基づき構築されている。本シミュレータは、固体相と流体相を別々に取扱ひ、充てん層内の流動の定常解析、伝熱・拡散・反応の非定常解析及びそれらの複合解析が可能である。また、流体の浮力が関与する現象の解析にも適用可能である。

基本式を以下に示す。

##### ●流動式

$$\nabla(a_0(\nabla P + \Delta\rho_0 g M \nabla r)) = 0 \quad (1)$$

##### ●物質移動式

$$\varepsilon_b \frac{\partial(\rho_g x)}{\partial t} = -\nabla(\rho_g x V) + \nabla(\rho_g D \nabla x) + R \quad (2)$$

##### ●伝熱式

流体相

$$\varepsilon_b \frac{\partial(\rho_g C_g T_g)}{\partial t} = -\rho_g C_g V \nabla T_g + \nabla(K_g \nabla T_g) + A_h(T_s - T_g) \quad (3)$$

固体相

$$(1 - \varepsilon_b) \frac{\partial(\rho_s C_s T_s)}{\partial t} = \nabla(K_s \nabla T_s) + A_h(T_g - T_s) - (\Sigma \Delta H V) \quad (4)$$

#### 4.2 液相充てん層反応器の異常現象解析<sup>(2)</sup>

ここでは多管式反応器への適用例ではないが、充てん層シミュレータの機能を良く表すことができた例として、イソブテンを連続重合させるプロセス中の充てん層液相重合反応器の温度分布解析へ適用した結果を以下に示す。

この反応器では液の流れはダウンフローである。運転条件は圧力15~20 atm、入口温度80℃、液空塔速度0.2~0.3 cm/sであり、特に低流速で運転されている。図3に反応器で異常現象が生じたときの温度分布を示す。温度が一様に上昇するのではなく反応器の一方方向だけがほぼ一定の高温状態となっていた。

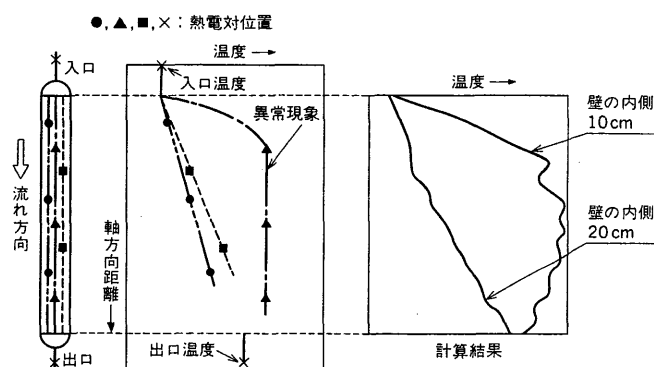


図3 液相重合反応器での温度分布異常と推算結果 異常現象が生じた時の温度分布とシミュレータによる現象推算結果を示す。  
Unusual temperature profile in liquid phase polymerization reactor and calculation result

この現象を解明するためにシミュレータを用いて温度分布、流動分布の時系列変化を推定した。図3には対流が十分に発達した後の高さ方向の温度分布も示す。対流が主に壁際で発生しているため、壁の内側10 cmの距離では反応器入口から急激に温度が上昇し、入口から数m以降は一定温度となっていることが分かる。壁の内側20 cmではほぼ直線的に温度が上昇する。反応器の熱電対は壁から約20 cmの距離に設置されており、半径距離に若干の違いはあるものの、この結果は現象を良く表現している。

#### 4.3 新型メタノール合成塔開発での適用例<sup>(3)</sup>

新型メタノール合成塔、スーパコンバータの開発に適用した例を示す。

図4にスーパコンバータの構造を示す。この反応器は二重管式の触媒反応管から成り、内管と外管の間の環状部に触媒を充てんし反応を進め、メタノール合成に伴う反応熱を反応管の周囲をボイラ水で冷却し、触媒層温度を制御する構造である。開発上の課題は、触媒層のピーク温度を触媒劣化が進行する温度以下に抑制

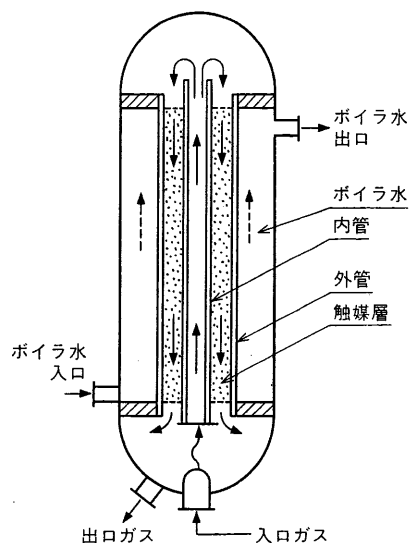


図4 新型メタノール合成反応器の概念  
反応器の縦方向の断面図で、原料ガスは二重管の内管で予熱後、触媒層でメタノールを合成し、ボイラ水で反応熱を除去する。  
Concept of new methanol synthesis reactor

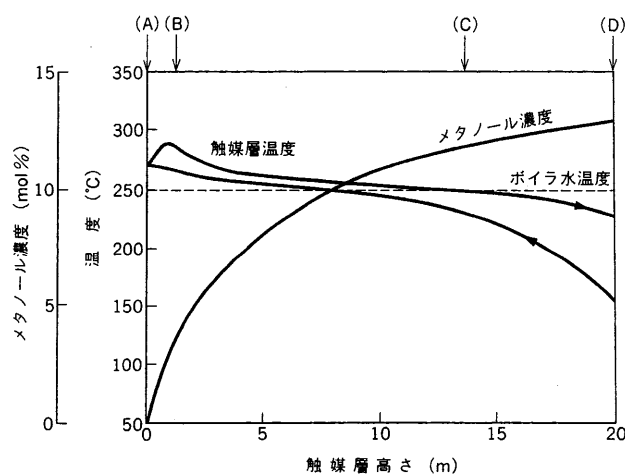


図5 一次元解析結果：メタノール濃度及び反応温度の分布  
触媒層の高さ方向の温度及び合成メタノール濃度の分布で、一次元解析により計算したもの。  
Results of one-dimensional analysis: profiles of methanol concentration and reaction temperature

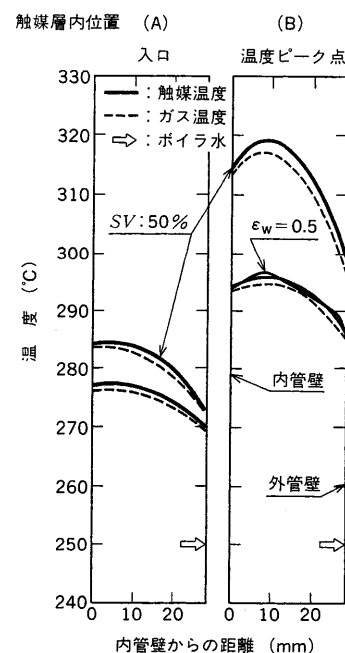


図6 触媒層内温度分布  
触媒層内の半径方向の温度分布を触媒層入口(A)、温度ピーク点(B)で示したもの。  
Temperature profiles in catalyst bed

しながら出口メタノール濃度をできるだけ高く保つことであった。

当社では、多管式反応器の解析技術を用いて、触媒層温度分布とメタノール濃度を予測しながら反応器の構造と運転条件を適正化した。

#### 4.3.1 一次元解析

充てん層シミュレータでの計算に先立ち、反応器の性能を一次元モデルで解析した。

使用した計算モデルでは、反応管側の反応・流動・伝熱と胴側の冷却水の伝熱を同時に計算している。性能予測した結果を図5に示す。図5から内管内をガスが上昇するにつれ加熱され、触媒層へ入り、触媒層の温度ピークが入口から約1 m程度の位置に生ずることが分かる。

#### 4.3.2 二次元解析

図5に示す(A)触媒層入口、(B)温度ピーク位置、(C)触媒層とボイラ水の温度が逆転する位置及び(D)触媒層出口の4箇所を解析対象とし、触媒層断面方向の温度分布を求めた。(A)及び(B)での解析結果を図6に示す。図6には空間速度(SV)が小さい場合(計算値SVの50%)の温度分布と、また、温度ピーク点では、管壁に沿うガスの偏流の効果も解析するため、管壁近傍の触媒層の空隙(くうげき)率( $\epsilon_w$ )をある等価値( $\epsilon_w=0.5$ )に設定した結果も示す。その結果、(1)ガスと触媒粒子との温度差は温度ピーク点で最大となるが、ただか数°Cであること、(2)ガス流量が計画値の50%に低下した場合には、温度ピーク点での最高温度が約300°C以上となること、(3)触媒層内の管壁に沿うガス偏流の温度分布に及ぼす影響は小さいこと等が推定できた。

以上の結果に基づきスーパーコンバータの構造や運転条件を定めた。この反応器は平成5年に生産量520 t/dの実証機によりメタノール生産運転を行い、従来の断熱型反応器に比べプラント総合熱効率が約10%改善されることが実証されている。

## 5. む す び

化学プラント用多管式反応器のスケールアップと性能予測のため、当社が独自に開発した大型多管式リアクタシミュレータと充てん層シミュレータの概要と適用例を紹介した。今後もこれらの解析技術を利用し、多管式反応器の信頼性向上、開発の効率化につなげて行きたい。

## 記 号

$A_h$ : 気固間伝熱容量係数	SV: 空間速度
$a_0$ : Ergun の式の係数	$r$ : 距離
$C_s$ : 固体(触媒)の比熱	$T_g$ : ガス温度
$C_g$ : ガス比熱	$T_s$ : 固体(触媒)温度
$D$ : 拡散係数	$t$ : 時間
$g$ : 重力加速度	$V$ : 反応速度
$H$ : エンタルピー	$v$ : 流体速度
$\Delta H$ : 発熱量	$x$ : モル分率
$K_g$ : ガスの有効熱伝導率	$\epsilon_b$ : 充てん層空隙率
$K_s$ : 固体(触媒)の有効熱伝導率	$\epsilon_w$ : 壁近傍の空隙率
$M$ : 流体の分子量	$\rho_g$ : 流体密度
$P$ : 圧力	$\rho_s$ : 粒子密度
$R$ : 反応量	

## 参 考 文 献

- (1) Froment, G. F., Ind. Eng. Chem., Vol.59 No.2 (1967) p.18
- (2) 津田ほか, 化学工学会第21回秋季大会研究発表講演要旨集(1988) p.301
- (3) 牧原ほか, 三菱重工技報 Vol.24 No.1 (1987) p.1