[Regular Paper]

CFD Analysis and Design of Multi-tubular Membrane Reactor for Dehydrogenation of Cyclohexane

Kenichi MIMURA, Naoki YOSHIDA, Takafumi SATO, and Naotsugu ITOH*

Dept. of Material and Environmental Chemistry, Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto, Utsunomiya 321-8585, JAPAN

(January 7, 2010)

Various R & D projects related to the use of hydrogen as a fuel are ongoing all over the world. Hydrogen storage and transport systems using chemical hydrides such as cyclohexane and methylcyclohexane, which have comparatively large contents of hydrogen exceeding 6 wt%, are of special interest. To recover high purity hydrogen from such chemical carriers, the palladium membrane reactor is expected to be more efficient than the conventional fixed bed type of equilibrium reactor. Therefore, scale-up development from the single membrane tube to the multi-tube type is important in terms of increasing the productivity for practical applications. A computational fluid dynamics (CFD) model for analyzing and designing a multi-tube type of palladium membrane reactor was developed, which considered the three dimensional mass and heat transfer for the dehydrogenation of cyclohexane occurring in the catalyst-packed bed. Simulation results were in good agreement with experimental data. In addition, the developed model could be used for further simulations such as improvement of the reactor performance by increasing the diameter of the membrane tube. The CFD model will be applicable to investigate the internal phenomena and quantitatively evaluating the reactor performance, and will be very useful for testing novel ideas, and scale-up and optimization of the membrane reactor design.

Keywords

Computational fluid dynamics, Membrane reactor, Palladium membrane, Dehydrogenation, Hydrogen

1. 緒 言

水素は次世代のクリーンエネルギーとして期待されているが、燃料ガスである水素の輸送と貯蔵をどのように行うかは重要な課題となっている。仮に水素を液化して貯蔵する場合、大気圧下では20 K以下の超低温を必要とする。したがって、水素の輸送・貯蔵を容易かつ効率的に行える手法の開発が望まれており、様々な検討が行われている。その中で、シクロヘキサン（沸点80.7℃）やメチルシクロヘキサン（沸点101℃）のような液体有機媒体（有機ハイドライド）を用いた方法も、以下のような視点から有望とされている。

- (1) メタルハイドライドに比較して、非常に高い水素貯蔵率を有する（3 wt%に対してシクロヘキサンは7.1 wt%）。
- (2) 脱水素反応での生成物であるベンゼン（トルエン）は、再度水添することによりシクロヘキサン（メチルシクロヘキサン）に再生できることから、水素の輸送・貯蔵に対する循環型のシステムを構築することが可能である。
- (3) 有機ハイドライドは常温では液体であるので取扱いが容易である。
- (4) 炭化水素を原料とした水蒸気改質プロセスでは、水素を得るためにCO₂を並産するが、脱水素プロセスではCO₂を発生

しないことから、水素ステーションに適用すればCO₂の発生を抑制できる。

こうした長所がある一方で、シクロヘキサン類の脱水素反応は平衡反応であるため、転化率は熱力学的に規制される。このような反応に対して、反応場に水素選択性の高い膜を組み合わせる、いわゆるメンブレンリアクターを適用すると脱水素反応を著しく促進できることが知られている。パラジウムは、特異的な水素選択性を持ち、非常に広い温度範囲で比較的高い水素透過能を有するため、最も優れた水素分離膜材料の一つと考えられている。実際に、シクロヘキサンの脱水素反応に対するパラジウムメンブレンリアクターの動作原理と実証が報告されている¹⁾。

水素の膜透過の駆動力を大きくするには、反応側の水素分圧を透過側より十分大きくする必要がある。このため、透過側圧力は通常大気圧以下とされることが多い。反応側を高圧にすれば、膜透過の駆動力は増すが、逆に平衡転化率は小さくなってしまうので、過度の高圧化は転化率の低下を招くことになる。このように、メンブレンリアクターは複合型反応器であり、通常の固定層反応器に比べて、操作条件を含めて多くの設計パラメーターを持つので、できるだけ高転化率で多量の水素が得られるようにするには、これらのパラメーターを最適化する必要がある。それには、メンブレンリアクターの数学モデルを構築することが重要である。多くの研究者により、メンブレンリアクターの数学モデルが提案されている^{2)–10)}。これらの多くは、

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: itoh-n@cc.utsunomiya-u.ac.jp

Fig. 1 Cross-sectional View of the Multi-tubular Palladium Membrane Reactor

簡単な形状（2重管）に対する1次元または擬1次元モデルで、リアクター内の流れはピストンフローと仮定され、化学種の保存式は1次元、エネルギー保存式は1次元または2次元として扱われている。De Falco ら^{9),10)}や Tiemersma ら¹¹⁾によって、円筒座標系2次元モデルが提案されているが、これらのモデルを多管式メンブレンリアクターのように、より複雑な3次元形状に拡張することは容易ではない。本報で対象とする多管式メンブレンリアクターは、Fig. 1に示すように、形状の対称性を考慮しても、単純な形状で近似することは容易ではなく、1次元または2次元モデルの適用は困難である。

CFD（Computational Fluid Dynamics: 数値流体力学）の手法が3次元流動解析技術として発達してきており、様々な工学分野で利用されている。したがって、複雑系の多管式メンブレンリアクターの解析・設計へ適用する場合にも有力な手段となると考えられる。

本研究では、CFD手法に触媒層や膜分離の熱物質移動を組み込んだメンブレンリアクターのシミュレーションモデルの開発とその妥当性の実証を行うことを目的とする。まず、開発したモデルを用いて多管式のメンブレンリアクターによるシミュレーションを行い、シクロヘキサンの脱水素実験結果と比較することにより、モデルの妥当性を検証する。次に、このモデルを用いた多管式メンブレンリアクターの性能向上に対する検討例を示し、開発したCFDモデルがメンブレンリアクターの内部で起こっている現象の理解や設計の最適化に対して有用であることを示す。

2. 実験装置および方法

本研究で対象とする多管式メンブレンリアクターの概略図をFig. 1に示した。反応器は、外筒の長さが220 mm、内径70.3 mmで、外径25.4 mmの内筒（熱供給用として設計）が中心軸に沿って挿入された構造となっている。触媒は直径3.2 mm、高さ3.6 mmの0.5 wt%Pt/Al₂O₃円柱状ペレットで、内筒と外筒の間の環状部分に充填されている。また、6本の膜管が触媒充填層内に均等に配置されている。膜管は、長さ

100 mm、外径3 mmの α -Al₂O₃多孔質支持体上にCVD法によりパラジウム（膜厚5 μm）を形成したものを使用した¹²⁾。触媒層の長さは110 mmで、軸方向に3箇所熱電対が挿入されており、触媒層の温度が測定できるようになっている。反応器は外筒の外側に巻いたテープ状ヒーターにより加熱され、外筒の金属表面温度を測定し、加熱制御を行っている。また、今回の加熱方式では、内筒の壁面からのヒートロスが生じるので、それを抑えるために断熱材で覆った。

多管式メンブレンリアクターを組み込んだ実験装置図をFig. 2に示す。原料のシクロヘキサンは、シリンジポンプにより予熱管へ送られ、加熱蒸発してメンブレンリアクターへ供給される。脱水素反応により生成した水素は、6本のパラジウム膜を透過し回収される。反応側と透過側の圧力は、それぞれ背圧制御弁と真空圧制御ポンプにより所定圧に保った。反応側と透過側の流量は、石けん膜流量計と積算式ガスメーターにより計測し、生成物組成はガスクロマトグラフにより分析して求めた。

3. 多管式メンブレンリアクターの数値解析モデル

本研究で開発したメンブレンリアクターの数値解析モデルの詳細を以下に示す。商用のCFDコードの一つであるStar-CD v3.2を用い、工学的に汎用性が高く他の商用CFDコードへも移植可能なモデルを開発することを目的とした。

3.1. 基礎式

反応側と透過側に対して、触媒層や膜部分での熱および物質移動に関する保存関係を表す基礎式をTable 1 a)にまとめた。ここでは、定常状態での各成分の濃度、温度、圧力分布のシミュレーションを行った。なお、実験条件の範囲では、反応器内での流速は十分小さく層流領域であるため、乱流モデルの適用は行わなかった。

基礎式において S で表されたソース項すなわち反応や透過に伴う生成・消失量を示す項については、Table 1 b)に示した式によって算出した。膜を通した運動量の移動は小さく無視できるものとして、運動量のソース項 $S_{u,1}$ と $S_{u,2}$ はゼロとした。また、

Fig. 2 Experimental Apparatus

連続式、エネルギー保存式、化学種保存式における各ソース項は、膜の反応側と透過側で $S_{m,1} = -S_{m,2}$, $S_{h,1} = -S_{h,2}$, $S_{C,1,i} = -S_{C,2,i}$ を満足する。 $S_{m,1}$, $S_{m,2}$ は、膜透過量を示し、各化学種の膜透過量の合計と等しく、 $S_{h,1}$, $S_{h,2}$ は膜透過に伴うエネルギー移動を示す。 $S_{C,1,i}$, $S_{C,2,i}$ は触媒層での反応による各化学種の生成・消失と膜透過による各化学種の物質移動の合計を示す。

3.2. 触媒反応速度式および触媒充填層での熱と物質移動

触媒層には、CFD コードで用意されている多孔質体モデル (Porous medium model) を適用し、ユーザーサブルーチンにより以下のような反応や熱および物質移動を表す関係式の組込みを行った。

3.2.1. 触媒反応速度式

シクロヘキサンの脱水素反応に対する以下の触媒反応速度式として Eq. (1)¹³⁾ を用いた。

1) 反応式

2) 反応速度式

$$r_v = \frac{k_r \left(K_P \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{H}_2}^3} - P_{\text{C}_6\text{H}_6} \right)}{\left(1 + K_D K_P \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{H}_2}^3} \right)} \quad (\text{mol/m}^3\text{-bed}\cdot\text{s}) \quad (2)$$

ここで、 k_r は反応速度定数、 K_P は圧平衡定数、 K_D はベンゼンの吸着平衡定数であり、次式で与えられている。

$$k_r = 0.223 \exp\left(-\frac{4270}{T}\right) \quad (\text{mol/m}^3\text{-bed}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$$

$$K_P = 5.06 \cdot 10^{35} \exp\left(-\frac{26490}{T}\right) \quad (\text{Pa}^3)$$

$$K_D = 2.03 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{6270}{T}\right) \quad (1/\text{Pa})$$

3.2.2. 触媒充填層内の熱移動

触媒充填層における伝熱は、国井ら^{14),15)} による固体粒子充填層の有効熱伝導度モデルによれば、その有効熱伝導度 λ_{eff} (W/

m·K) は Eq. (3) により計算される。

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda} = \frac{\lambda_{\text{eff}}^0}{\lambda} + (\alpha\beta) \cdot \text{Pr} \cdot \text{Re}_p \quad (3)$$

$$\text{Re}_p = \frac{d_p \mu \rho}{\mu}, \quad \text{Pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda}, \quad (\alpha\beta) = -0.298 \left(\frac{d_p}{d_i} \right) + 0.126$$

λ_{eff}^0 (W/m·K) は流れのない場合の固体粒子充填層の有効熱伝導度を示し、Eq. (4) により計算される。

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}^0}{\lambda} = \varepsilon \left(1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda} \right) + \frac{1 - \varepsilon}{\frac{1}{h_{rs} d_p} + \frac{2}{3} \frac{\lambda}{\lambda_s}} \quad (4)$$

$$h_{rv} = \frac{0.227}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-e}{e}} \left(\frac{T}{100} \right)^3, \quad h_{rs} = 0.227 \frac{e}{2-e} \left(\frac{T}{100} \right)^3 \quad (\text{W/m}^2\cdot\text{K})$$

Eq.(4)中の Φ は $\frac{\lambda_s}{\lambda}$ の関数で、国井ら¹⁴⁾ により与えられている。

本モデルでは、図中のラインを $\frac{\lambda_s}{\lambda}$ の多項式で近似し使用した。

3.2.3. 触媒充填層内の物質移動

固体粒子充填層の有効拡散係数を与える実験的相関式¹⁶⁾ によれば、有効拡散係数 D_{eff} (m²/s) は Eq. (5) により計算される。

$$\frac{1}{\text{Pe}_r} = \frac{0.4}{(\text{Re}_p \text{Sc})^{0.8}} + \frac{0.09}{\left(1 + \frac{10}{(\text{Re}_p \text{Sc})} \right)} \quad (5)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D}, \quad \text{Re}_p = \frac{\rho u d_p}{\mu}, \quad \text{Pe}_r = \frac{u d_p}{D_{\text{eff}}}$$

3.2.4. 触媒充填層内の圧力損失

触媒充填層の圧力損失の計算には Ergun 式¹⁷⁾ を用いた。

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = -\frac{150 \mu (1-\varepsilon)^2 u}{\varepsilon^3 d_p^2} - \frac{1.75 \rho (1-\varepsilon) u^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (\text{Pa/m}) \quad (6)$$

CFD コードの多孔質体モデルでは、Table 1 の (ii), (iii) 式に示すように、圧力損失を空塔速度の2次式で近似する。

Table 1 Modeling for the Multi-tubular Membrane Reactor

a) Governing equations		
	Reaction side	Permeation side
Mass	$\nabla \cdot (\rho_1 u_1) = S_{m,1}$ (i)	$\nabla \cdot (\rho_2 u_2) = S_{m,2}$ (x)
Momentum	1) Catalyst bed region $\nabla \cdot P_1 = -K u_1$ (ii) $K = \alpha u_1 + \beta$ (iii) 2) Other region $\nabla \cdot (\rho_1 u_1 u_1) = -\nabla P_1 + \nabla \cdot (\mu_1 \nabla u_1) + S_{u,1}$ (iv)	$\nabla \cdot (\rho_2 u_2 u_2) = -\nabla P_2 + \nabla \cdot (\mu_2 \nabla u_2) + S_{u,2}$ (xi)
Energy	1) Catalyst bed region $\nabla \cdot (\rho_1 u_1 h_1) = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T_1) + S_{h,1}$ (v) 2) Other region $\nabla \cdot (\rho_1 u_1 h_1) = \nabla \cdot (\lambda_1 \nabla T_1) + S_{h,1}$ (vi) $h_1 = \sum_i m_{1,i} \left(h_{f,i} + \int_{298}^{T_1} C_{p,i} dT \right)$ (vii)	$\nabla \cdot (\rho_2 u_2 h_2) = \nabla \cdot (\lambda_2 \nabla T_2) + S_{h,2}$ (xii) $h_2 = \sum_i m_{2,i} \left(h_{f,i} + \int_{298}^{T_2} C_{p,i} dT \right)$ (xiii)
Species	1) Catalyst bed region $\nabla \cdot (\rho_1 m_{1,i} u_1) = \nabla \cdot (D_{\text{eff},i} \rho_1 \nabla m_{1,i}) + S_{C,1,i}$ (viii) 2) Other region $\nabla \cdot (\rho_1 m_{1,i} u_1) = \nabla \cdot (D_{1,i} \rho_1 \nabla m_{1,i}) + S_{C,1,i}$ (ix)	$\nabla \cdot (\rho_2 m_{2,i} u_2) = \nabla \cdot (D_{2,i} \rho_2 \nabla m_{2,i}) + S_{C,2,i}$ (xiv)
b) Description for the source terms		
	Reaction side	Permeation side
Mass	1) Adjacent cell to membrane $S_{m,1} = \sum_i S_{C,1,i}$ (kg/m ³ s) 2) Other region $S_{m,1} = 0$ (kg/m ³ s)	1) Adjacent cell to membrane $S_{m,2} = -S_{m,1}$ (kg/m ³ s) 2) Other region $S_{m,2} = 0$ (kg/m ³ s)
Momentum	$S_{u,1} = 0$ (N/m ³)	$S_{u,2} = 0$ (N/m ³)
Energy	1) Catalyst bed $S_{h,1} = S_{m,1} \cdot h_1$ (W/m ³) 2) Adjacent cell to membrane $S_{h,1} = S_{m,1} \cdot h_1$ (W/m ³) 3) Other region $S_{h,1} = 0$ (W/m ³)	1) Adjacent cell to membrane $S_{h,2} = -S_{h,1}$ (W/m ³) 2) Other region $S_{h,2} = 0$ (W/m ³)
Species	1) Catalyst bed $S_{C,1,i} = R_i \cdot M w_i \cdot 1000$ (kg/m ³ s) $R_{C_6H_{12}} = -r_v$ (mol/m ³ s) $R_{C_6H_6} = r_v$ (mol/m ³ s) $R_{H_2} = 3r_v$ (mol/m ³ s) 2) Adjacent cell to membrane $S_{C,1,i} = -J_i \cdot \frac{A_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} \cdot M w_i \cdot 1000$ (kg/m ³ s) 3) Other region $S_{C,1,i} = 0$ (kg/m ³ s)	1) Adjacent cell to membrane $S_{C,2,i} = -S_{C,1,i}$ (kg/m ³ s) 2) Other region $S_{C,2,i} = 0$ (kg/m ³ s)

Eq. (6) と (ii), (iii) 式を比較することにより, α , β は以下のようになる。

$$\alpha = \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2 d_p^2} \quad (8)$$

3.3. 膜透過機構のモデル化手法

膜部分は, 熱伝導のある固体壁として取り扱い, 膜透過による熱と物質移動は, 基礎式中のソース項に組み込みを行った。以下に, 膜透過機構のモデル化手法を述べる。

(1) まず, 膜部分のセル (メッシュとも呼ばれる) を作成する

時に, 膜に隣接する反応側と透過側のセルが1対1になるように規則正しく作成する。つまり, **Fig. 3** に示すように, 膜をはさんだ反応側セル (i-cell) と透過側セル (j-cell) が1対1になるようにセルを作成する。

(2) 次に, 反応側セル (i-cell) と透過側セル (j-cell) のセル番号の対応表をあらかじめ作成する。それによって, 膜に隣接する反応側と透過側のセルの圧力, 温度, 組成から膜透過流量の計算を容易にできる。

(3) 基礎式に対し, 膜透過量に相当する熱と物質移動量を反応側セルから取り出し, 透過側セルに加えるという操作により膜透過現象を表す。

Fig. 3 Model for Mass and Heat Transfer through the Membrane

Table 2 Permeation Rate Parameters

Species	Parameter for Eqs. (9) and (10) ⁽¹³⁾
H ₂	$P_{mH_2} = 2.44 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{1830}{T}\right)$
C ₆ H ₁₂	$P_{mC_6H_{12}} = 0.0$
C ₆ H ₆	$P_{mC_6H_6} = 0.0$

こうした手順をユーザーサブルーチン中にすべて記述することにより、基礎式の反復収束計算を効率的に進めることができる。膜の透過流束は、水素については分圧の0.5次、その他のガスについては1次で表される。

$$\text{水素: } J_i = K_{m,i} (P_{1,i}^{0.5} - P_{2,i}^{0.5}) \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}) \quad (9)$$

$$\text{水素以外: } J_i = K_{m,i} (P_{1,i} - P_{2,i}) \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}) \quad (10)$$

$$K_{m,i} = \frac{P_{m,i}}{l_m}$$

透過流束式中のパラメーターを Table 2 に示す。ここでは、水素以外の透過係数 $P_{m,i}$ をゼロとおいたが、多孔質膜の場合には、その性能値を使えば本モデルによる計算が可能である。膜を通した熱の移動量は、各化学種の透過量に各化学種のエンタルピーを乗じ算出した。

4. 多管式メンブレンリアクターの CFD モデル

Fig. 4 に多管式メンブレンリアクターの解析モデル図を示す。これは、Fig. 1 に示した多管式メンブレンリアクターの実験装置の寸法に基づいて3次元でモデル化したものである。6本の膜管は軸対称に配置されているので、1本の膜管のみを含む6分の1の3次元対称モデルとすることも可能と考えられるが、反応側の出口ノズルが1箇所となっており、偏流による反応器内の非対称性も考慮する必要があるので、3次元のフルモデルとして作成した。モデルの総セル数は140,000セル（反応側：107,000セル、透過側：33,000セル）である。Fig. 5 に使用した境界条件を示す。外筒と内筒は温度既知の加熱壁とし、実測の温度に設定した。

5. シクロヘキサンの脱水素シミュレーション

5.1. シミュレーション結果

多管式メンブレンリアクターのシミュレーションを行った。Table 3 にその実験条件と実験結果を、Fig. 6 に Case 21 ~ Case

Fig. 4 CFD Model of the Multi-tube Membrane Reactor

Fig. 5 Boundary Conditions

23のシクロヘキサン転化率に対するシミュレーション結果と実験結果の比較を示す。Fig. 6 より、シミュレーション結果は実験での測定誤差範囲内で実験結果と良好に一致することが確認された。

Fig. 7 に Case 21 における触媒層軸方向断面の温度分布、濃度分布を示す。他の条件でも分布の傾向は類似の結果が得られた。

本反応器の場合、前述したように反応側出口ノズル位置の非対称性により反応器内の分布に偏りが生じる可能性が予想されたが、Fig. 7 より触媒層と膜透過領域の分布は対称性が高いことが分かった。これは、触媒層の圧力損失が十分大きく、出口ノズル位置が触媒層内の流れに与える影響が小さいためである。この結果より、シミュレーションの目的によっては6分の1の軸対称3次元モデルも用いることができ、計算時間の大幅な短縮が可能と考えられる。また、濃度分布から見て、原料入口ノズル直下にある触媒層（内筒の上部）は、温度が低く反応器性能に対する寄与が小さい可能性があることが分かった。

Figs. 8 と 9 に、Case 21 における触媒層軸方向の平均温度分布と平均濃度分布をそれぞれ示す。平均温度と平均組成は軸方向各位置での半径方向断面内の平均値である。

温度は触媒層入口部分で吸熱反応により若干低下した後、上昇を開始するが、温度上昇は触媒層の中間位置付近から低下傾向になる（Fig. 8）。これは、Fig. 7 の反応器中心断面の温度分布図より、触媒層後半の温度低下の原因は保温（断熱）が不十分なことによる内筒からのヒートロスであることが推測され

Table 3 Experimental Conditions and Results for Cyclohexane Dehydrogenation Using the Multi-tubular Palladium Membrane Reactor

Case		Case 21	Case 22	Case 23	Case 24	Case 25
1) Reaction side						
Inlet temperature	[°C]	300	300	300	300	300
Inlet pressure	[bar (abs.)]	2	2	2	2.5	3
Liquid feed rate	[ml/min]	2.20	1.80	1.55	2.10	2.10
Feed composition						
C ₆ H ₁₂	[vol%]	100	100	100	100	100
2) Permeation side						
Pressure	[bar (abs.)]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3) Heating condition						
Shell wall temperature	[°C]	340	340	340	340	340
Inner pipe wall	[°C]	300	300	300	300	300
4) C ₆ H ₁₂ conversion						
Experiment	[%]	80	83	89	76	74
Simulation	[%]	79.7	85.2	89.9	77.4	75.4
5) Permeation H ₂						
Experiment	[Nm ³ /min]	800	733	702	788	782
Simulation	[Nm ³ /min]	801	755	718	804	811

Fig. 6 Simulation Results for Cyclohexane Dehydrogenation Using the Multi-tubular Palladium Membrane Reactor

Fig. 8 Temperature Profile along the Catalyst Bed for Case 21

Fig. 7 Temperature and Concentration Contour Maps in the Longitudinal Plane for Case 21

る。

一方、Fig. 9の軸方向の濃度分布を計算した結果より、脱水素反応は触媒層入口付近で急激に進み、その後は膜からの水素透過と熱供給に応じて、徐々に反応が進むことが分かる。触媒層内での水素濃度分布は、どのケースでも触媒層軸方向に対して比較的平坦な分布となっており、シクロヘキサンの転化率

Fig. 9 Concentration Profile along the Catalyst Bed for Case 21

が高くなる条件ほど（たとえば Case 23）、触媒層内の平均的な水素濃度が低くなる。これより、水素透過量を増加させれば、シクロヘキサンの転化率はさらに向上するはずである。Fig. 10に、Case 21における触媒層軸方向の各位置における半径方向断面の温度分布、Fig. 11に触媒層軸方向の各位置における半径方向断面の水素の濃度分布を示す。断面図の下は膜管先端（触媒層入口から 10 mm 位置）からの距離を示す。

半径方向の断面の温度分布は、軸方向のどの位置でも内筒付近で最も低く外筒で最も高い傾向となっている。膜管を中心とした温度分布は対称とはなっていないが、膜管近傍の温度差は大きくはなく、各断面内での最高温度と最低温度の差は 20～

Fig. 10 Temperature Contour Maps of Several Transverse Planes for Case 21

Fig. 11 Hydrogen Concentration Contour Maps of Several Transverse Planes for Case 21

30 K 程度となっている (Fig. 10)。これは、内筒が加熱されておらず、かつ保温材で覆っているもののヒートロスが生じているためである。これより、内筒の断熱性能の向上や積極的な加熱により反応器の性能が向上する可能性が示唆される。

半径方向の断面の水素濃度分布は、膜管と膜管の間で低く、膜管位置より内側で低く、外側で高い傾向となっており、膜管を中心とした周辺の水素濃度分布は対称とはなっていない (Fig. 12 a))。この原因として、温度分布の不均一性の影響と膜管位置の影響が考えられる。温度分布の不均一性の影響は、断面内の内側と外側で温度に偏りがあるために膜管の外側と内側での水素発生量が異なり、膜管回りの水素濃度分布に偏りを生じさせると考えられる。一方、膜管位置より外側部分の触媒層体積が内側部分の体積の1.6倍大きく、膜管の外側に面した部分での水素透過が内側より相対的に大きくなっていることが、膜管回りの水素濃度分布に偏りが生じると考えられる。上記二つの原因の影響を確認するために、Case 21 に対して触媒層の温度を 310°C の等温とした場合のシミュレーションを実施し、半径方向断面内の水素濃度分布を比較した。その結果を Fig. 12 b) に示す。図は、膜管先端から 20 mm (触媒層入口から 30 mm) 位置の膜管周辺の水素濃度分布を拡大して示したものである。図中の数字は水素のモル分率を示す。

Fig. 12 より、等温とした場合の膜管周辺の水素濃度分布は、

Fig. 12 Hydrogen Concentration Contour Maps for Non Isothermal and Isothermal Conditions of Case 21 (transverse plane at 20-mm distance from the membrane tube head)

膜管を中心にはほぼ対称な分布になることが分かった。これより、水素濃度分布の内側と外側の偏りには温度分布の不均一性の影響が大きく、偏りを改善するためには膜管位置の最適化よりも断面内の温度分布を均一化の方が効果的であるという結論が得られた。

5.2. CFD モデルによる性能向上の検討

多管式メンブレンリアクターの CFD シミュレーションを行い、実験結果をほぼ説明できるモデルを作成することができた。その中で、反応器への熱供給の改善や膜面積の増加により反応器の性能を向上させることが可能であることが示唆された。そこで、開発した CFD モデルを用いて、性能向上の検討を定量的に行い、以下に結果を示す。

5.2.1. 内筒の断熱性向上と加熱

シミュレーションによる結果より、内筒からのヒートロスが触媒層の温度分布に影響を与えていることが分かった。特に、触媒層後半で温度が低下していることにより、シクロヘキサンの転化率の上昇傾向が鈍化していると考えられる。これを改善するために、内筒を完全に断熱にしたケース (Case 31) と内筒を外筒と同じ温度に加熱したケース (Case 32) のシミュレーションを行った。Table 4 に各ケースの条件とシクロヘキサン転化率と水素透過量のシミュレーション結果を示す。また、Fig. 13 に Case 21, Case 31, Case 32 の触媒層軸方向の温度分布を示す。平均温度は軸方向各位置での半径方向断面内の平均値である。

Fig. 13 より、Case 31 では触媒層後半部分の温度が上昇し、Case 32 では温度が全体的に 10 K 程度上昇することが確認され、シクロヘキサン転化率も向上する結果が得られた。この結果より、メンブレンリアクターの性能をさらに向上させるには、外部からの熱供給を効率良く行う方法を検討することが重要であることが分かった。また、Case 32 では、半径方向の断面内の温度分布、水素濃度分布は、膜管を中心とした対称な分布に近づくことも確認でき、Fig. 12 で示した傾向に対応する結果になっている。

5.2.2. 触媒量の削減

Fig. 7 中の温度分布を表す図より、原料入口ノズル直下にある触媒層 (内筒の真上の部分) は温度が低く反応器に性能に対する寄与が小さいと考えられるため、内筒を断熱とした Case 31 に対して、この部分の触媒を削除し、内筒をさらに深く挿入した形状でのシミュレーションを行った (Case 33)。その結

Table 4 Conditions Selected for Improving the Reactor Performance by the CFD Model

Case		Case 31	Case 32	Case 33	Case 34
Study		No heat loss from inner pipe wall for Case 21	Heating for inner pipe wall for Case 21	Catalyst reduction for Case 31	Membrane tube diameter 6 mm for Case 21
1) Reaction side					
Inlet temperature	[°C]	300	300	300	300
Inlet pressure	[bar (abs.)]	2	2	2	2
Liquid feed rate	[mL/min]	2.20	2.20	2.20	2.20
Feed composition					
C ₆ H ₁₂	[vol%]	100	100	100	100
2) Permeation side					
Pressure	[bar (abs.)]	0.1	0.1	0.1	0.1
3) Heating condition					
Shell wall temperature	[°C]	340	340	340	340
Inner pipe wall	[°C]	adiabatic	340	adiabatic	300
4) C ₆ H ₁₂ conversion					
Simulation (Case 21: 79.7%)	[%]	84.7	92.4	84.7	94.9
5) Permeation H ₂					
Simulation (Case 21: 800)	[NmL/min]	840	954	840	1154

Fig. 13 Temperature Profiles along the Catalyst Bed for Case 21, Case 31, and Case 32

果を Table 4 に示す。シクロヘキサンの転化率や水素透過量は Case 31 とほとんど同じ結果が得られ、原料入口ノズル直下にある触媒層は削除可能であることが定量的に確認された。

5.2.3. 膜管径（面積）の拡大

水素透過能力の向上策として膜面積を拡大することが最も効果的であるが、ここでは Case 21 に対して膜管の外径を 3 mm から 6 mm に拡大した場合のシミュレーションを実施した（Case 34）。その結果を Table 4 に示す。これより、シクロヘキサンの転化率も水素透過量も大幅に向上することが分かった。これは、膜管のサイズを 6 mm に大きくしても、触媒層体積の減少は 4% 程度で、接触時間はやや減少するものの、膜面積が 2 倍になることにより水素透過量も増加し、脱水素反応が生成物側にシフトしたことによるものである。

6. 結 論

パラジウムメメンレンリアクターは、水素輸送・貯蔵媒体として有望とされているシクロヘキサンの脱水素反応の転化率を向上させ、また同時に、高純度の水素を分離回収することができる反応器として工業的な実用化が期待されている。それには、水素製造能力を増大させることが必要だが、多管式メメンレン

リアクターはそのための反応器形式の候補の一つと考えられる。

本報では、CFD（Computational Fluid Dynamics: 数値流体力学）手法に触媒層や膜分離の熱物質移動を組み込んだ多管式メメンレンリアクターのシミュレーションモデルの開発を行った。そのモデルを用いてシクロヘキサンの脱水素シミュレーションを行い、実験結果と比較したところシミュレーション結果は実験結果と良好に一致し、モデルの妥当性が検証された。また、メメンレンリアクターの内部で起こっている現象の理解や設計の最適化に対して有用であることを示した。

次に、このモデルを用いた多管式メメンレンリアクターの性能向上策の検討を行い、伝熱部の拡大と膜管径の増大がシクロヘキサン転化率と水素回収率の向上に効果的であるとの知見が得られた。

謝 辞

本研究は、NEDO 事業「水素安全利用技術」の一部として三菱化工機(株)の佐藤希氏、谷口浩之氏、加藤秀晴氏との共同研究として実施した。ここに感謝の意を表す。

Nomenclatures

A_{Cell}	: area of cell adjacent to membrane	[m ² /cell]
C_p	: specific heat	[J/kg · K]
D	: molecular diffusion coefficient	[m ² /s]
D_{eff}	: effective diffusion coefficient of catalyst bed	[m ² /s]
d_p	: catalyst equivalent diameter	[m]
d_t	: reactor equivalent diameter	[m]
e	: emissivity of catalyst bed	[-]
h	: enthalpy	[J/kg]
h_f	: heat of formation	[J/kg]
J	: permeation rate	[mol/m ² · s]
M_w	: molecular weight	[kg/kmol]
m	: mass fraction of species	[wt/wt]
P	: pressure	[Pa]

P_m	: hydrogen permeation coefficient through Pd membrane	[mol/m ² ·s·Pa ^{0.5}]
$P_{1,i}$	: reaction-side partial pressure of component i	[Pa]
$P_{2,i}$	: permeation-side partial pressure of component i	[Pa]
r_v	: reaction rate	[mol/m ³ ·bed·s]
S_C	: source term for species mass conservation equation	[kg/m ³ ·s]
S_h	: source term for energy conservation equation	[W/m ³]
S_m	: source term for mass conservation equation	[kg/m ³ ·s]
S_u	: source term for momentum conservation equation	[N/m ³]
T	: temperature	[K]
t_m	: average Pd membrane thickness	[m]
u	: velocity or specific velocity in the catalyst bed	[m/s]
V_{cell}	: volume of cell adjacent to membrane	[m ³ /cell]
< Greeks >		
ε	: porosity of catalyst bed	[—]
ΔL	: length of catalyst bed	[—]
ΔP	: pressure drop of catalyst bed	[Pa]
Φ	: effective coefficient with heat transfer	[—]
λ	: thermal conductivity	[W/m·K]
λ_{eff}	: effective thermal conductivity of catalyst bed	[W/m·K]
λ_{eff}^0	: effective thermal conductivity without flow of catalyst bed	[W/m·K]
λ_s	: thermal conductivity of catalyst	[W/m·K]
μ	: viscosity	[Pa·s]
ρ	: density	[kg/m ³]
< Subscripts-superscripts >		
1	: reaction side	
2	: permeation side	
i	: species i	

References

- 1) Itoh, N., Tamura, E., Hara, S., Takahashi, T., Shono, A., Satoh, K., Namba, T., *Catal. Today*, **82**, 119 (2003).
- 2) Itoh, N., *AIChE J.*, **33**, 1576 (1987).
- 3) Barbieri, G., Di Maio, F. P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2121 (1997).
- 4) Kim, J. H., Choi, B. S., Yi, J., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 760 (1999).
- 5) Basile, A., Paturzo, L., Lagana, F., *Catal. Today*, **67**, 65 (2001).
- 6) Assabumrungrat, S., Suksomboon, K., Praserttham, P., Tagawa, T., Goto, S., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **35**, 263 (2002).
- 7) Nair, B. K. R., Harold, M. P., *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 6616 (2006).
- 8) Smit, J., Bekink, G. J., van Sint Annaland, M., Kuipers, J. A. M., *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 1251 (2007).
- 9) De Falco, M., Di Paola, L., Marrelli, L., Nardella, P., *Chem. Eng. J.*, **128**, 115 (2007).
- 10) De Falco, M., Nardella, P., Marrelli, L., Di Paola, L., Basile, A., Gallucci, F., *Chem. Eng. J.*, **138**, 442 (2008).
- 11) Tiemersma, T. P., Patil, C. S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J. A. M., *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1602 (2006).
- 12) Itoh, N., Akiha, T., Sato, T., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **33**, 211 (2007).
- 13) Itoh, N., Wu, T., *J. Membrane Sci.*, **124**, 213 (1997).
- 14) Kunii, D., Smith, J. M., *AIChE J.*, **6**, 71 (1960).
- 15) Yagi, S., Kunii, D., *AIChE J.*, **3**, 373 (1957).
- 16) Itoh, N., Xu, W. C., Haraya, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 197 (1994).
- 17) Ergun, S., *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 89 (1952).

要 旨

シクロヘキサン脱水素用多管式メンブレンリアクターの CFD 解析と設計

味村 健一, 吉田 直樹, 佐藤 剛史, 伊藤 直次

宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻, 321-8585 宇都宮市陽東7-1-2

水素社会の実現に向け、水素関連の様々な開発が行われている。その中で、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンなど有機ハイドライドが6 wt%を超える比較的大きな水素貯蔵量を有することから、それらを用いた水素の貯蔵・輸送システムが広く注目され研究が行われている。それらの脱水素には、固定層型平衡反応器に比較して高効率かつ高純度の水素回収が可能なパラジウムメンブレンリアクターの適用が有力な候補として挙げられており、実用的にはさらなるスケールアップが求められ、多管式メンブレンリアクターへの展開が期待される。本研究では、CFD (Computational Fluid Dynamics: 数値流体力学) の手

法に触媒層や膜分離の熱物質移動を組み込んだ多管式メンブレンリアクターのシミュレーションモデルの開発を行った。それによるシクロヘキサンの脱水素シミュレーションを行い、実験結果と比較したところ両者は良好に一致し、モデルの妥当性が検証された。さらに、この多管式メンブレンリアクターの性能向上が膜管径の拡大によって可能なことをモデル計算から予測した。以上、本モデルは反応器内部で起こっている現象の可視化による理解や設計の最適化に対して有用であることを示した。