

触媒性能評価技術

則定 和志^{*1} 茂田 潤一^{*2}
Norisada Kazushi Shigeta Jun-ichi

触媒とは、“特定の化学反応の反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しないもの”と言われ、反応や目的に応じて多種多様な触媒が開発されている。実用化に当たっては触媒の性能を評価する試験が必要となるが、そのためには触媒の種類に応じた試験装置を組み立てて実施しなければならないのが現状である。そこで、多くの触媒に対応できる試験装置の開発を目指して検討を行ってきた。その結果、効率良く、多成分ガスの分析が可能となるだけでなく、各種触媒の性能評価試験に対応できる装置を作製することができたので、ここにその一端を報告する。

キーワード：触媒、ガスクロマトグラフ、性能評価、ガス連続計測

1. はじめに

触媒とは「反応速度を増加させる効果を示し、反応終了時に反応前と同じ状態で存在しうる物質をいう」とされている。触媒が固体であり、反応物が液相または気相のものを不均一触媒（固体触媒）と言い、自動車エンジンの排ガス浄化や、火力発電所の脱硝などにおいて使用されている。触媒は反応前後で同じ状態で存在する物質とされるが、実際には粒度が粗大化して比表面積が減少する粉体焼結（シンタリング）および硫黄等による被毒により変質する。そのため、触媒の性能評価と併せて触媒の劣化の原因を調査するためのさまざまな試験・分析が行われている。それらの試験の一つとして触媒性能評価試験があり、この試験は実際の使用条件を模擬した環境で触媒を使用し、性能および劣化状況を調査するものである。

これら試験を実施するに際し、例えば天然ガス

（メタン）から水素を取り出すための改質触媒評価では、窒素（ N_2 、分子量 28）と一酸化炭素（CO、分子量 28）のように質量が等しい成分が存在すると計測できない、といった課題がある。このような場合、試料ガスをサンプリングバッグに捕集し、ガスクロマトグラフを用いてバッチで分析していた。しかし、この手法は、長期の連続試験に対して非常に多くの時間と労力を必要とする。さらに、極微量の大気混入による影響を無視できる分析、という前提条件が必要である。そのため、新規の触媒試験装置にガスクロマトグラフを組み合わせ、試料ガスのサンプリングおよび分析を自動で実施できる試験装置の開発を試みた。

その結果、一酸化炭素（分子量 28）と窒素（分子量 28）のような、分子量が等しい成分の混合ガスに対する効率的な分析が可能となった。さらに、各種触媒の性能評価試験に対応できる装置を作製することができたので、ここにその一端を報告する。

*1：計測事業部 化学環境部 福浦グループ

*2：フェロー 博士（学術） 環境計量士（濃度関係）

2. 装置仕様の検討

2.1 装置構成

装置の構成を図1に示す。本図に示すように、装置はガス供給部、管状炉、ガスサンプリング部およびガスクロマトグラフから構成される。

2.2 ガス供給部

ガス供給部は独立した4系統のラインから流量を調整した高純度ガスまたは標準ガスを供給し、これらを混合させて原料ガスを調製する。各ガスの流量はマスフローコントローラを用いて調整される。本装置において想定する原料ガスの最大流量は1L/minとした。バランスガスとして使用可能なガス種は、空気、窒素、アルゴンおよび炭酸ガスで、調整可能な流量は0.02～2L/minである。添加ガスとして使用可能なガス種は空気、窒素、アルゴン、炭酸ガス、メタンおよびプロパンで、調整可能な流量は、4～500mL/minおよび2～200mL/minとした。水素およびヘリウムも添加ガスとして使用可能で、調整可能な流量は4～

500mL/minである。

マスフローコントローラの保護のため、各マスフローコントローラの出口に逆止弁を設置した。各マスフローコントローラから出た原料ガスはSUS製のボールを充填したガス混合部を通り、混合・均一化される。ガス混合部はリボンヒータで、最大250℃程度まで加熱可能である。

2.3 管状炉

管状炉は縦型と横型があり、縦型の方がガスは炉内を均一に流れるため、縦型の管状炉を選定した。触媒の試験は800℃以下で実施されることが多いため、最高使用温度800℃の管状炉も検討したが、長期の連続運転を考慮して、性能に余裕がある最高使用温度1000℃のタイプを選定した。

反応管の材料はSUSとした。スウェージロック継ぎ手は、取り外しを数回行うと消耗してリークが発生するので、反応管とガス供給ラインは、VCR継ぎ手で接続した。VCR継ぎ手は、SUS製のパッキンを使い捨てにすることで、継ぎ手自身を消耗させず、繰返しの取り外しが可能である。

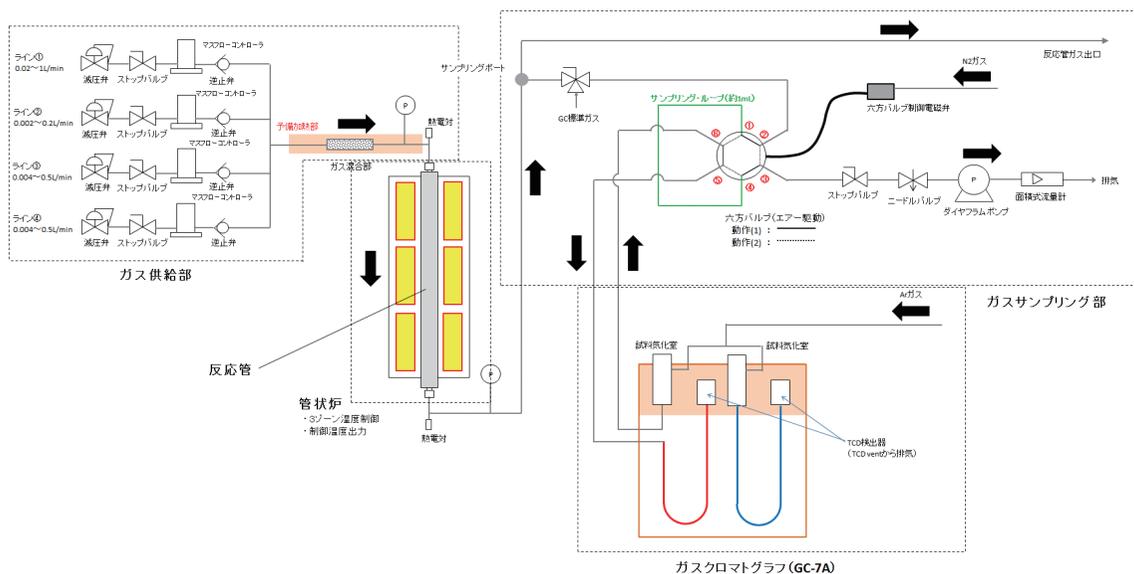


図1 触媒性能評価装置構成図

熱電対を挿入できるように、反応管の出入口にユニオン・ティーを設置した。ただし、反応管は試験条件に合わせ、石英製反応管を作製して使用することもできる。

触媒の上流と下流の圧力を計測するため、反応管の出入口に圧力計を設置した。この圧力計は、接ガス部がステンレス製であり、耐食性に優れている。触媒性能評価試験において、水蒸気を入れる場合、ガス中にミストが存在するが、このような環境においても使用可能である。

2.4 ガスサンプリング部

ガスサンプリング部は、標準ガスと試料ガスを取り込むラインを切替える三方バルブ、試料ガスを採取する六方バルブ、試料ガスを吸引するポンプおよび流量計で構成されている。

六方バルブは、エア駆動タイプを選定した。六方バルブのサンプリング・ループ体積は、約 1mL とした。

ダイヤフラムポンプで試料ガスを吸引し、面積式流量計で流量を 100mL/min に調整する。試験のガス流量が 1L/min であれば、この系にガス吸引量が 500mL/min である既存の NO_x 計、CO 計および SO₂ 計などの連続ガス分析装置を 1 台接続できる。

2.5 ガスクロマトグラフ

六方バルブで採取したガスはガスクロマトグラフに導入され、水素、酸素、窒素、メタンおよび一酸化炭素の分析を行う。分析所要時間は約 5 分である。カラムの充填剤はモレキュラーシーブ 13X を使用した。キャリアガスは水素を分析するため、アルゴンを使用する。

本装置はパックドカラムのガスクロマトグラフを使用するため、分析条件の変更が容易である。例えば、分析対象が低級炭化水素の場合は、カラ

ムの充填剤をスクワラン 2% に変更すれば良い。また、二酸化炭素の場合は、カラムの充填剤をポラパック Q に変更すれば良い。ガスクロマトグラフの分析データは専用のデータ記録器に記録される。

3. 作製した装置

装置本体の設置面積は 1140×1250mm であり、これにガス供給のボンベスタンドを加えたものが設置面積となる。装置外観を図 2 に示す。



図 2 触媒性能評価装置外観

4. 装置の性能検証

4.1 ガス分析の再現性の確認

サンプリング部から標準ガス（1%水素、2.6%酸素、40%窒素、5%メタンおよび5%一酸化炭素 アルゴンベース）を吸引して、検量線を作成した。次に標準ガスの吸引と分析を繰り返し5回行い各結果に対して作成した検量線を基に濃度を算出した。分析条件を次に示す。

<分析条件>

カラム : 3.2m パックドカラム(モレキュラーシーブ 13X 充填)
 キャリアガス : 70mL/min 高純度アルゴン(G1)
 検出器 : 熱伝導度検出器 (TCD)
 試料気化室温度: 120℃
 カラム槽温度 : 70℃
 検出器温度 : 120℃

4.2 ガス分析の再現性結果

ガス分析の再現性の確認の結果を表1に示す。表に示したピーク面積は、1回目の検量線作成のための分析結果 (No.1) および連続5回分析結果 (No.2～No.6) である。ピーク面積の平均値、標準偏差およびCV値 (※1) (%) は、計6回の分析結果から算出した。表に示すように、CV値は0.4%以下となった。

なお、表に示したNo.2～No.6の各成分の濃度

(%) は、標準ガスの各成分の濃度と、No.1の分析結果を基に作成した検量線から算出した。濃度 (%) の平均値、標準偏差およびCV値 (%) は、No.2～No.6の計5回の分析結果から算出した。

※1: CV値 (Coefficient of Variation: 変動係数) とは、標準偏差を算術平均で割った値で、相対的なばらつきを表す。一般的に10%を超えるとばらつきが大きいとみなす。

5. 触媒性能試験の一例

本装置を用いた活性炭による有機溶剤の吸着破過試験を紹介する。この試験では、有機溶剤を所定の濃度で触媒となる活性炭に供給するために、定量性のあるシリンジポンプを採用した。

5.1 試験方法

この試験に使用した装置の概要を図3に示す。有機溶剤を含む窒素ガスを活性炭捕集管内に供給した。活性炭捕集管出口の有機溶剤濃度をガスクロマトグラフにて連続測定して、活性炭による有機溶剤の破過曲線を求めた。有機溶剤はシリンジポンプを用いてキャリアガス（高純度窒素ガス、200mL/min）中に気化させて調製した。吸着試験は室温で実施した。測定条件を次に示す。

<測定条件>

有機溶剤 : 1.5μL/min ヘキサン/アセトン
 混合溶液

表1 ガス分析の再現性の確認結果

No	ピーク面積					濃度(%)				
	水素	酸素	窒素	メタン	一酸化炭素	水素	酸素	窒素	メタン	一酸化炭素
1	131589	38874	418578	153100	50283	1.00	2.60	40.00	5.00	5.00
2	131142	38934	417647	152737	50383	1.00	2.60	39.91	4.99	5.01
3	130806	38850	416613	152270	50414	0.99	2.60	39.81	4.97	5.01
4	130635	38790	416047	152069	50568	0.99	2.59	39.76	4.97	5.03
5	130165	38808	414951	151647	50625	0.99	2.60	39.65	4.95	5.03
6	129825	38656	413909	151286	50696	0.99	2.59	39.55	4.94	5.04
平均値	130694	38819	416291	152185	50495	0.99	2.60	39.74	4.96	5.03
標準偏差	522	101	1451	560	135	0.0040	0.0068	0.1387	0.0183	0.0134
CV値(%)	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3

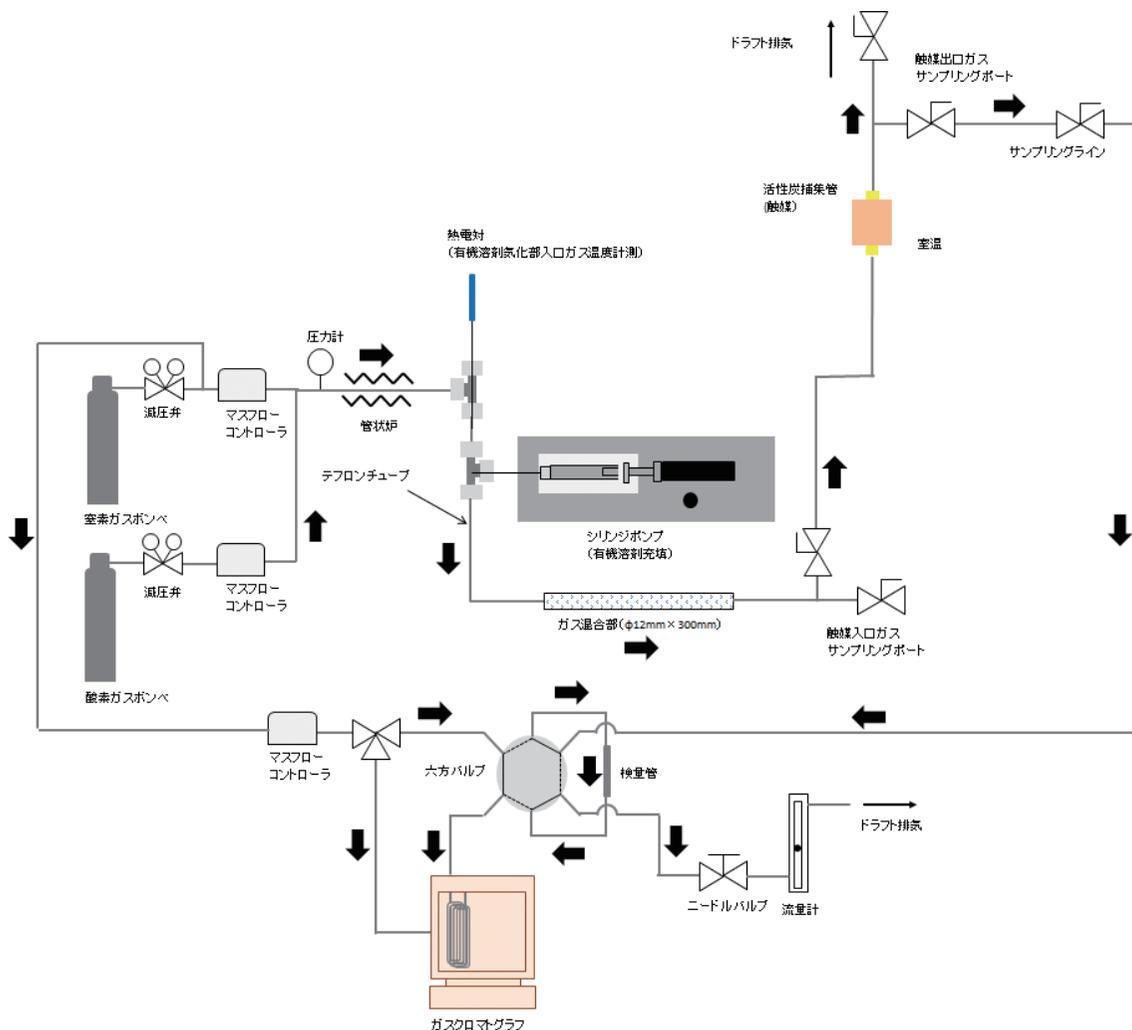


図3 有機溶剤用試験装置構成図

活性炭 : 作業環境測定用活性炭捕集管
(粒径 800 μ m)

カラム : ガラス製パックドカラム (充填
剤は PEG20M)

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (FID)

試料気化室温度 : 200 $^{\circ}$ C

カラム温度 : 100 $^{\circ}$ C

検出器温度 : 200 $^{\circ}$ C

活性炭捕集管出口におけるヘキサンとアセトンの濃度が、原料ガス中のこれらピーク面積 (濃度) に等しくなった時点で、吸着試験終了とした。

5.2 試験結果および考察

試験結果を図4に示す。縦軸は出口ガス中の有機溶剤のピーク面積を、横軸は時間を示す。アセトンの吸着時間は約30分を要したのに対し、ヘキサンのそれは90分と明らかにアセトンとヘキサンでは吸着特性が異なることがわかる。ヘキサンの方が、破過するまでに時間を要したことから活性炭に対する吸着能力(捕獲量)が高いことがわかる。

有機溶剤を定量的に気化させて、一定濃度で触媒(活性炭)に供給することができることを確認

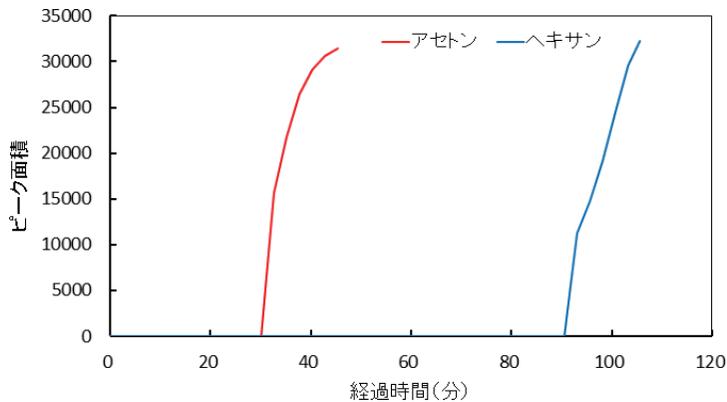


図4 活性炭の吸着破過曲線

した。本装置では、いくつかの部品、機器を組み合わせるにより、ガスだけでなく液体に対しても幅広く対応できるようになった。

6. まとめ

本装置を用いることにより、広範囲の温度雰囲気、発生したガスを効率良く分析することができ、目的とするガスによる安全性、反応（生成・分解・吸着・改質）性、劣化挙動等について評価することができるようになった。

また、本装置は触媒だけでなく、各種試料（断熱材、高分子化合物、添加剤等）にも、試験方法

を工夫することで対応が可能であることから、広範囲な分野での反応性評価試験に活用できるものとする。

なお、当社では触媒のほか高温雰囲気下で使用する各種製品の安全性、耐久性、腐食性に関する試験⁽¹⁾も実施してきており、今後とも触媒性能評価試験（含む高温反応試験）を通じて、さまざまな分野のニーズに応えられるよう努めていきたい。

参考文献

- (1) 則定和志：高温加熱反応試験、IIC REVIEW、No.47、2012/04、pp.31-36



計測事業部
化学環境部
福浦グループ
則定 和志

TEL. 045-791-3516
FAX. 045-791-3541



フェロー
博士（学術）
環境計量士（濃度関係）
茂田 潤一

TEL. 03-6404-6615
FAX. 03-6204-6044