

ガス一斉分析技術の確立

牛木龍二・恩田紘樹

Establishment of simultaneous analysis technology of gases

Ryuji USHIKI, Koki ONDA

水素 (H_2)、二酸化炭素 (CO_2) および微量の一酸化炭素 (CO) 混合ガスの一斉分析を目的として、熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ (TCD-GC)、メタナイザーおよび水素炎イオン化検出器型ガスクロマトグラフ (FID-GC) を組み合わせた分析装置を設計、試作した。また試作した装置の性能を評価するために、改質ガスを模擬したガス (H_2 : 69.8%、 CO_2 : 20.2%、 CO : 10.0ppm、 CH_4 : 10.2ppm) を分析したところ、定量性良く分析できた。このことから微量の CO を含むガスを一斉分析できることが示唆された。

キーワード：一斉分析、改質ガス、一酸化炭素、メタナイザー

In this study, the integrated apparatus composed of TCD-GC and FID-GC with methanizer was designed and constructed to simultaneous analyze of hydrogen, carbon dioxide and trace level carbon monoxide mixed gas. And then, simulated reformed gas containing 70% of H_2 , 2% of CO_2 and 10ppm of CO could be measured quantitatively by this apparatus. This result suggested that gas mixture containing CO at ppm level could be simultaneous analyzed by using the designed apparatus in this study.

Keywords : simultaneous analyze, reformed gas, carbon monoxide, methanizer

1 はじめに

家庭用燃料電池システムの改質器(FPS)では、まず都市ガスやLPGの水蒸気改質により水素(H_2)を生成する。このとき副生する一酸化炭素(CO)は燃料電池の白金電極を被毒するため、水蒸気改質の後段で CO 変成 ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$) および選択酸化 ($2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$)により 10ppm 以下にまで低減する。このため、FPS の性能評価には ppm オーダーの CO を含む水素リッチガス組成の定量分析が不可欠である。

一般的に H_2 、 CO 、 CO_2 などの無機ガス分析には熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ(TCD-GC)が用いられるが、TCD-GCでは ppm オーダーの CO を定量分析することは困難である。一方、微量 CO を定量分析する場合、 CO をメタネーション反応 ($CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$) によりメタン (CH_4) に変換した後、水素炎イオン化検出器型ガスクロマトグラフ (FID-GC) により分析

する方法が知られている¹⁾。これらのことから水素リッチガス中の H_2 および CO_2 は TCD-GC で定量分析し、ppm オーダーの CO はメタナイザーで CH_4 に変換し、FID-GC で定量分析できると考えられる。さらに TCD-GC、メタナイザーおよび FID-GC を組み合わせ一斉分析できれば、水素リッチガス組成を正確に定量分析ができるものと考えられるが、その実施例は無かった。そこで本研究では、TCD-GC、メタナイザーおよび FID-GC を組み合わせたガス一斉分析装置を設計・試作し、その性能を評価したので報告する。

2 実験

2.1 ガス一斉分析装置

本研究で作製したガス一斉分析装置は、図1のように試験ガスをまず TCD-GC に導入し、 H_2 や CO_2 を定量分析する。その後 TCD-GC からの出口ガスをメタナイザーに

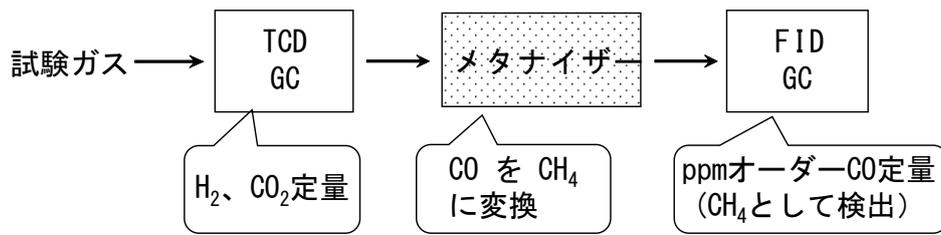


図1 本研究のガスー斉分析のフロー

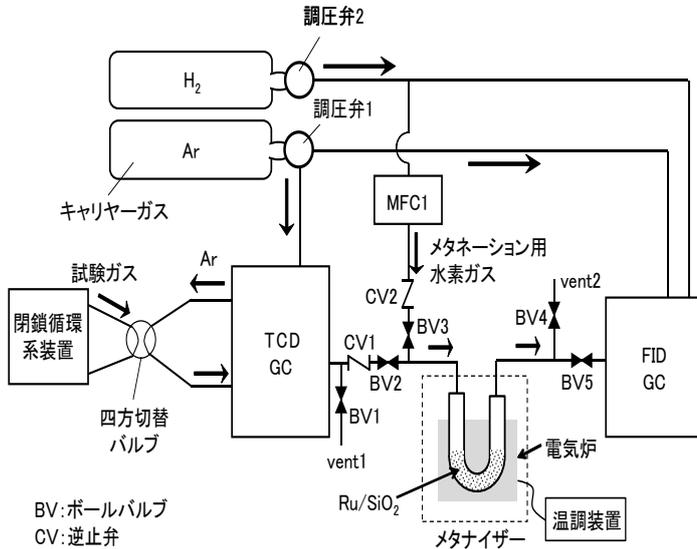


図2 ガスー斉分析装置の設計模式図

導入し、ppm オーダーの CO を CH₄ に変換後、FID-GC により CO を定量分析する。

ガスー斉分析装置の設計模式図を図2に示す。配管には外径 3.17mm(内径 2.17mm)のジーエルサイエンス製 SUS316 配管を用い、調圧弁1 および2 にはユタカ製 GF1-2516-RS1-V および GF2-2506-LN-V、ボールバルブ(BV) には swagelok 製 SS-41GS2、逆止弁(CV)には swagelok 製 SS-2C-10、マスフローコントローラー1 (MFC1) にはコフロック製 MODEL8500 を用いた。メタナイザー部には外径 6.35mm(肉厚 1mm)のジーエルサイエンス製 SUS316 配管を用い、後述の Ru/SiO₂ 前駆体 0.5g を充填した。またメタナイザー部の加熱には 0.6kW の電気炉を用い、温調装置 (FP93-8P-90-0600、シマデン製) を用いて温度制御した。H₂ および CO₂ の検出は Unibeads C(60~80mesh)を充填した 3mmφ×2m のカラムを取付けた熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ(TCD-GC)(GC-8A、島津製作所製)により行い、また CH₄ の分析には水素炎イオン化検出器型ガスクロマトグラフ (FID-GC)(GC-14B、島津製作所製)を用いた。

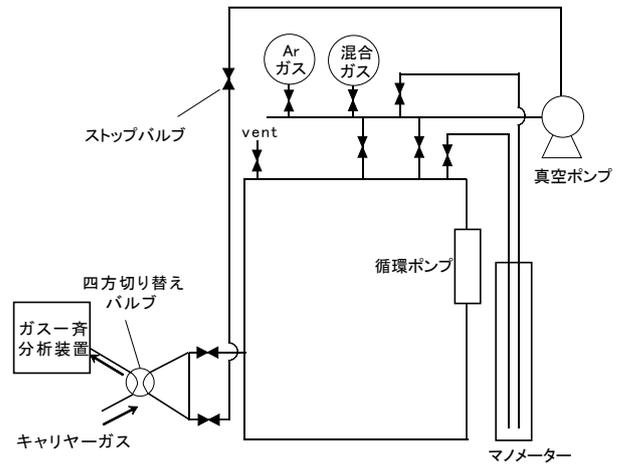


図3 閉鎖循環系装置

2.2 Ru/SiO₂ 触媒の調製

本研究ではメタネーション反応に高い活性を示し、かつ炭素析出が起こりにくい Ru を SiO₂(Silica Gel60、比表面積 410m²/g、Merck 製)に担持した触媒 (Ru/SiO₂) を使用した。Ru/SiO₂ の詳細な調製方法を以下に示す。SiO₂ を電気炉(FO-300、ヤマト科学製)で 500 °C で 2 時間焼成した。仕上がり試料重量基準で Ru が 2wt.% 含有されるよう、塩化ルテニウム(III)・n 水和物 (RuCl₃・nH₂O、和光純薬製)をイオン交換水に溶解させ、塩化ルテニウム水溶液を調製した。この水溶液を予め焼成した所定量の SiO₂ に含浸させ、1 時間静置した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、80°C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥して、200ml の 7%アンモニア水に室温で 1 時間浸漬した。その後、200ml のイオン交換水で 5 回洗浄し 80°C で乾燥して SiO₂ 担持 Ru 触媒(Ru/SiO₂)の前駆体を得た。Ru/SiO₂ 触媒 0.5g をガスー斉分析装置のメタナイザー部の触媒床に設置後、調圧弁1 を開けてアルゴン (Ar) を TCD-GC に導入し、TCD-GC の MFC で流量を

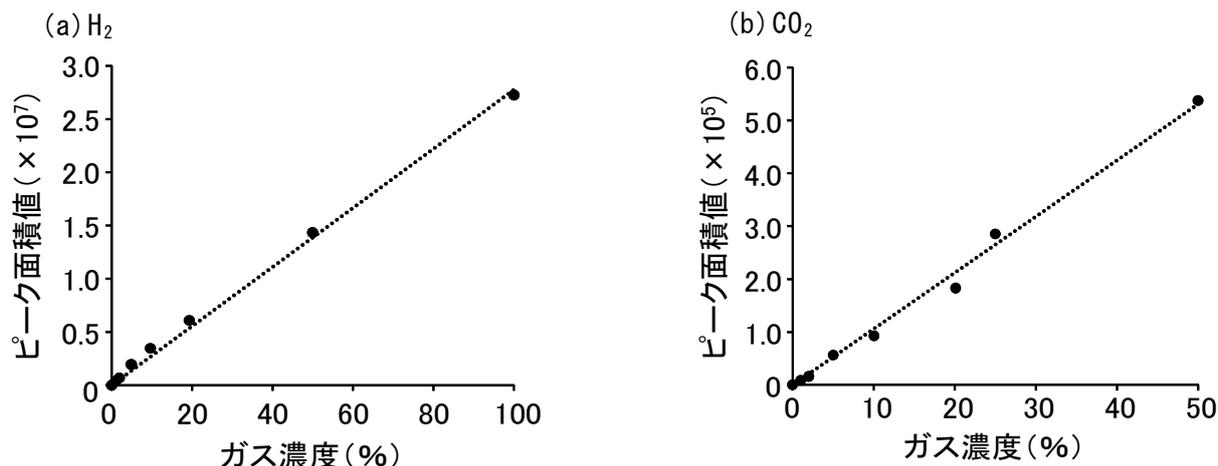


図4 TCD-GCにおけるH₂(a)およびCO₂(b)の検量線

30ml/minに制御しながらBV1、BV3およびBV5は閉じ、BV2およびBV4を開け、メタナイザー部にArを導入し、vent2よりガスを排気させながら、触媒床を電気炉を用いて室温から500°Cに昇温し、1時間保持し、Ru/SiO₂触媒を活性化した。

2.3 模擬ガスの調製

燃料電池へ導入する水素リッチガスの組成を模擬したガスを調製するため、図3に示すような閉鎖循環系装置（系内容積154ml）を用いて調製した。まずCOおよび内部標準としてCH₄を所定量導入した後、COおよびCH₄濃度が共に100ppmとなるようにArを導入して、系内圧力を50Torrとした。その後、H₂を350Torr、CO₂を100Torrそれぞれ導入して、H₂リッチガス（以下模擬ガス、H₂: 69.8%、CO₂: 20.2%、CO: 10.0ppm、CH₄: 10.2ppm）を調製した。

2.4 分析

閉鎖循環系装置に測定ガスを所定量導入し、必要に応じてArで希釈した後、四方切替バルブによりガス一斉分析装置へ導入した。この時、ガス導入時間は1分とした。測定ガスはTCD-GCを通過した後、メタナイザーにおいてCOやCO₂はCH₄に変換され、FID-GCに入る。TCD-GCおよびFID-GCのカラムオープン温度は80°C、キャリアーガスにはArを用いた。メタナイザー部の触媒床は350°Cとし、メタネーション用水素はMFC1で5ml/minで制御し導入した。なお、試験ガスの導入量は水銀柱マンメーターによる系内圧力値から算出した。

3 結果および考察

3.1 ガス一斉分析装置を用いたH₂、CO₂の定量分析

都市ガスを水素源とした家庭用燃料電池システムにおける改質ガスには主にH₂およびCO₂がそれぞれ概ね75%および10%程度含有される²⁾。このような%オーダーのH₂およびCO₂の検量線を作成するため、閉鎖循環系内のH₂濃度が100、50、20、10、5、2および1%となるようにH₂およびArを導入し、系内圧力を500Torrとした後、ガス一斉分析装置に供した。その結果、図4(a)に示すようにH₂濃度とTCD-GCによるピーク面積との間には良好な直線性が得られ、その相関係数は0.997だった。同様にCO₂濃度がそれぞれ50、25、20、10および5%となるように、CO₂およびArを導入し、ガス一斉分析装置に供した場合も図4(b)に示すようにCO₂濃度とTCD-GCによるピーク面積との間には良好な直線性が得られ、その相関係数は0.990だった。このように、FPSから出てくる%オーダーのH₂およびCO₂は、ガス一斉分析装置で定量分析できることが示唆された。

3.2 微量CO分析

ガス一斉分析装置におけるppmオーダーのCO分析の可否について検討するため、まず閉鎖循環系内にてCH₄濃度が50、10、5および3ppm(2.1×10⁻¹、4.2×10⁻²、2.1×10⁻²および1.2×10⁻²μmol相当)となるようにCH₄およびArを導入し、系内圧力を500Torrとした後、ガス一斉分析装置に供

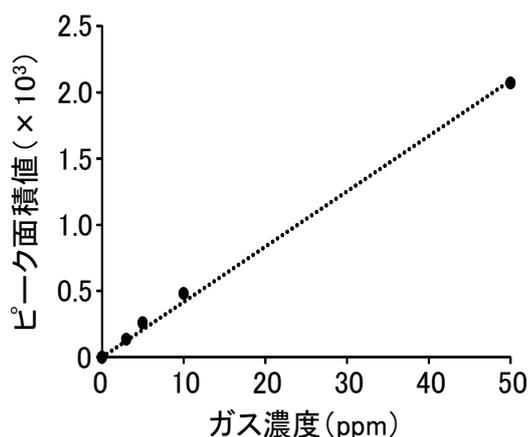


図5 FID-GCにおけるCH₄の検量線

したところ、図5に示すように系内CH₄濃度とFID-GCにより得られたピーク面積との相関係数は0.998を示し、高い相関性が見られた。このようにFID-GC分析ではppmオーダーのCH₄の定量分析が可能なが示された。

次に、CO濃度が50、10、5および3ppmとなるように閉鎖循環系内にCOおよびArを導入し、系内圧力を500Torrとした後、ガス一斉分析装置に供したところ、TCD-GCではCOは検出限界以下だったのに対し、FID-GCではCOのメタネーションによって変換されたと思われるCH₄のピークが検出された。またFID-GCにおけるCH₄の検量線から、CO由来のCH₄量を算出したところ、それぞれ 2.0×10^{-1} 、 4.6×10^{-2} 、 2.3×10^{-2} および $1.4 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$ であり、閉鎖循環系に導入したCO量とほぼ一致した。このことから、ppmオーダーのCOもメタナイザーによりCH₄に変換することでFID-GCにより定量分析できることが示唆された。

3.3 模擬ガスの一斉分析

本研究のガス一斉分析装置を用いることで%オーダーのH₂、CO₂、ppmオーダーのCOを一斉分析できることが示唆されたため、§2.3記載の方法により調製した模擬ガスをガス一斉分析装置で分析した。その結果、TCD-GCではH₂およびCO₂のピークが見られ、図4(a)および(b)に示した検量線よりH₂およびCO₂濃度はそれぞれ70.7および20.4%だった。一方、FID-GCでは図6に示すようにCOのメタネーションによって生成したCH₄のピークが見られ、そ

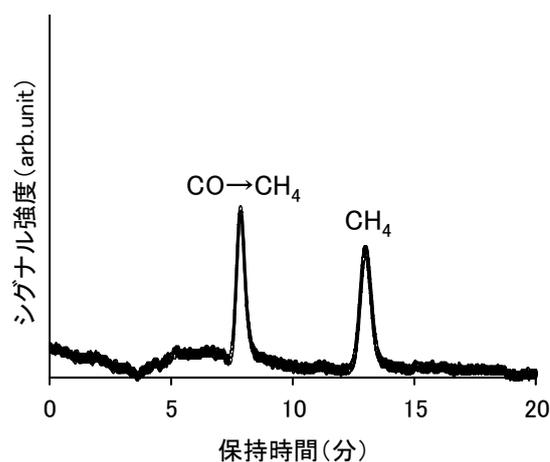


図6 模擬ガスのFID-GC分析で得られたクロマトグラム

の面積値は模擬ガス中に内部標準として10.2ppm添加したCH₄のピーク面積値と概ね一致し、さらに図5の検量線よりCO濃度は10.3ppmだった。このように、本研究で作製したガス一斉分析装置により分析したガス濃度と模擬ガスの組成は良く一致した。以上のことから、ppmオーダーのCOを含有する模擬ガスを定量性良く一斉分析できたことが示唆された。

4 まとめ

- (1) ガス一斉分析装置を設計、作製した。
- (2) 本研究で設計、作製したガス一斉分析装置を用いることで、%オーダーのH₂、CO₂およびppmオーダーのCOを定量分析できた。
- (3) 模擬ガス (H₂: 69.8%、CO₂: 20.2%、CO: 10.0ppm、CH₄: 10.2ppm) はガス一斉分析装置を用いて一斉分析できた。

以上のことから、FPSから出てくる%オーダーのH₂、CO₂およびppmオーダーのCOは、本研究により作製したガス一斉分析装置を用いることで一斉分析できることが示唆された。

文献

- 1) 渡邊卓朗, 加藤健次, 前田恒昭, 分析化学, Vol.62, No.3, (2013)
- 2) 藤木広志, 水素エネルギーシステム, Vol.37, No.1(2012)