

高温ガス反応試験の紹介

則定 和志^{*1} 江部 郁仁^{*2}
Norisada Kazushi Ebe Fumito

当社では幅広い分野について、実験室規模での高温ガス反応試験を実施している。ここでは、“高温ガス反応試験”の中から触媒性能評価試験、ガス吸着試験および熱重量示差熱測定 (TG-DTA) を紹介する。触媒性能評価試験からは分解率の計測、ガス吸着試験では吸着破過曲線の作成による吸着量の計測、熱重量示差熱測定 (TG-DTA) では酸化・還元サイクルによる試料重量の変化量の計測について紹介する。

キーワード: 高温反応、触媒、ガス吸着、熱分解、ガスクロマトグラフ (GC)、熱重量示差熱測定 (TG-DTA)

1. はじめに

当社ではエネルギー、環境分野を中心として幅広い分野の実験室規模での試験を受託・実施している⁽¹⁾。近年、各種ガスを高温環境下で触媒等の固体と反応させ、発生するガスをガスクロマトグラフ (以下、GC と称する) 等で分析、反応性を評価する試験 (当社では、高温ガス反応試験と称している) が増加傾向にある。高温ガス反応試験に分類される試験としては、「触媒性能評価試験」、「吸着試験」および「熱重量示差熱測定 (TG-DTA)」等が挙げられる。

触媒性能評価試験には、触媒による特定成分の分解試験、または合成試験がある。分解試験では、排ガス中の有害成分である硫化水素、硫化カルボニル、一酸化炭素、一酸化窒素の分解率計測を実施している。ここでは、触媒による一酸化窒素分解率の計測について紹介する。

ガス吸着試験では、さまざまな模擬排ガスを用いて硫化水素、二酸化硫黄、塩化水素、塩素、フッ素、アンモニアの吸着性能評価試験を実施してき

た。ここでは、吸着破過曲線作成による触媒表面への二酸化硫黄吸着量の計測について紹介する。

最後に、熱重量示差熱測定 (TG-DTA) からは、試料の酸化・還元による重量変化の計測について紹介する。

2. 触媒性能評価試験 (一酸化窒素の分解率測定)

脱硝触媒を用いて、一酸化窒素分解能を評価した事例を紹介する。

2.1 試料および装置

(1) 試料

試料には粉末状の脱硝触媒を用いた。試料外観を図 1 に示す。

(2) 装置の概要

装置の概要を図 2 に示す。

反応前のガス (以下、原料ガスと称する) として、5%の一酸化窒素ガス (アルゴンバランス) を用いた。

反応管は石英管 (外径 6 mm、内径 4 mm) とし、触媒を約 20 mg 充填、加熱には管状炉を用いた。

*1: 計測事業部 化学・環境部 福浦グループ 博士 (工学)

*2: 計測事業部 化学・環境部 福浦グループ

反応温度は、温度制御装置に接続した熱電対を反応管出口側から挿入、触媒層近傍の温度を測定し制御した。

反応後のガス（以下、反応管出口ガスと称する）は、GCへ導入し一酸化窒素濃度を測定した。



図1 試料外観（脱硝触媒）

2.2 試験

今回は 500℃における触媒性能を評価した。

反応管内の温度が 500℃に到達し安定するまではアルゴンガスを供給した。温度が安定した後、原料ガスに切り換え反応を開始させた。

反応管出口ガスを GC に導入し、触媒で分解されずに残留した一酸化窒素濃度を測定した。

※原料ガスの一酸化窒素濃度も事前に GC で測定した。

GC の主な分析条件を表 1 に示す。

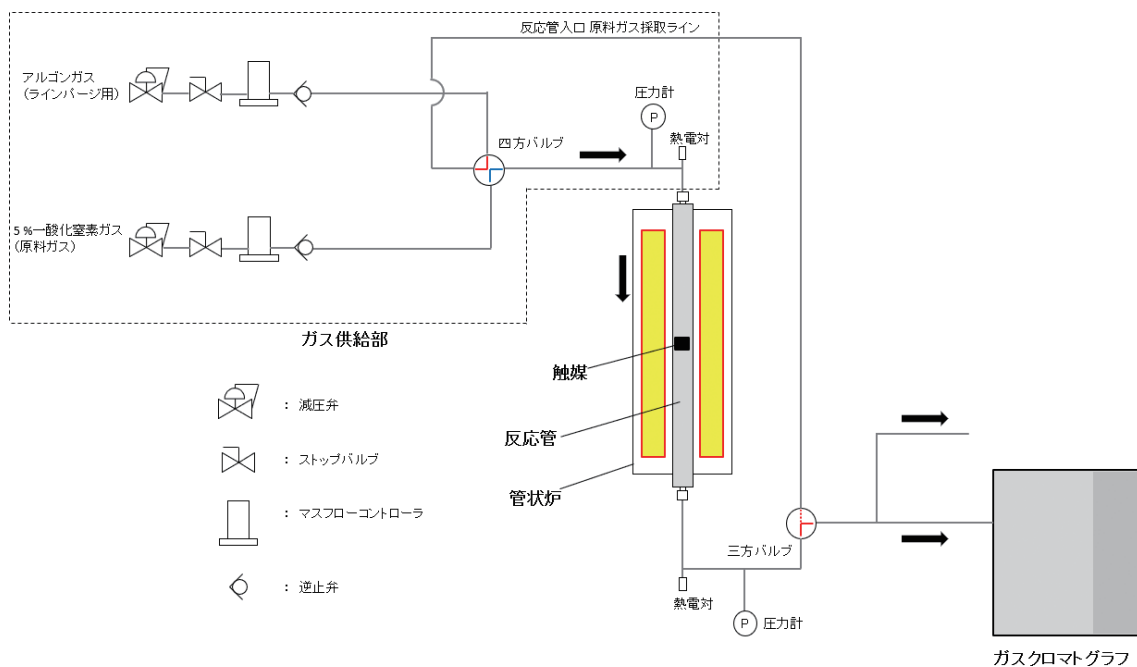


図2 触媒性能評価試験装置概要図

表 1 GC の主な分析条件

項目	値
検出器	熱伝導度検出器（以下、TCD と称す）
カラム	SUS カラム
充填剤	モレキュラーシーブ 13X
キャリアガス	アルゴン

2.3 結果

原料ガスおよび反応管出口ガスの GC クロマトグラムを図 3 に示す。本図において縦軸はピーク強度 (μV)、横軸は分析開始からの経過時間 (分) を示す。クロマトグラムの結果より、一酸化窒素が脱硝触媒によって減少したことがわかる。原料ガス (5%一酸化窒素含有) と、反応管出口ガスの一酸化窒素のピーク面積から、反応管出口ガス中の一酸化窒素濃度を求めた結果を表 2 に示す。

表 2 の結果と次式により一酸化窒素の分解率を算出した。

$$\text{分解率} = (5.0 - 0.1) / 5.0 \times 100 = 98\%$$

今回は粉末状態の触媒の性能評価試験について紹介したが、ペレット状や成型済みの触媒の他、フィルター等に担持された状態での試験が可能である。また、ガス濃度についても、除去または分解の対象となるガスと不活性ガスを混合し、任意

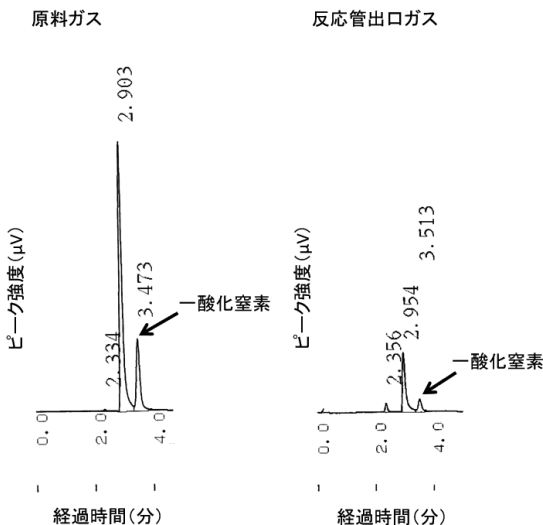


図 3 GC のクロマトグラム

表 2 原料ガスおよび反応管出口ガス中の一酸化窒素濃度

試料	一酸化窒素 (%)
原料ガス	5.0
反応管出口ガス	0.1

の濃度に調整することで幅広い条件での試験が可能である。

3. ガス吸着試験

脱硫装置充填剤を用いて二酸化硫黄の吸着量を測定した事例について紹介する。

原料ガスに含まれる二酸化硫黄の充填剤への吸着により有害成分が生成された事象について、二酸化硫黄吸着量を吸着破過曲線の作成により測定した。

3.1 試料および装置

(1) 試料

試料にはハニカム状の充填剤を用いた。試料外観を図 4 に示す。

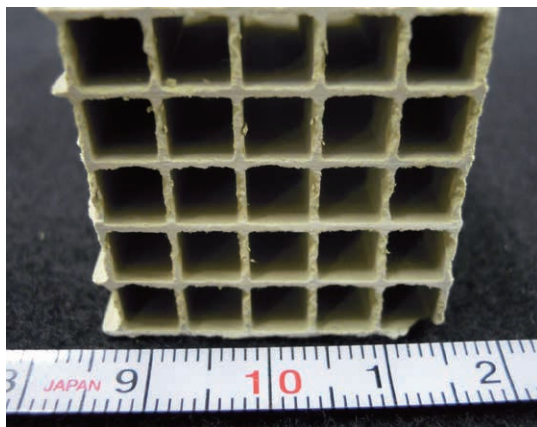


図 4 試料外観 (充填剤)

(2) 装置

装置の概要を図 5 に示す。

原料ガスとして、300 ppm の二酸化硫黄ガス (ヘリウムバランス) を用いた。

反応管は石英管 (外径 25 mm、内径 23 mm) とし、充填剤を設置、加熱には管状炉を用いた。

反応温度は、温度制御装置に接続した熱電対を反応管出口側から挿入、充填剤近傍の温度を測定

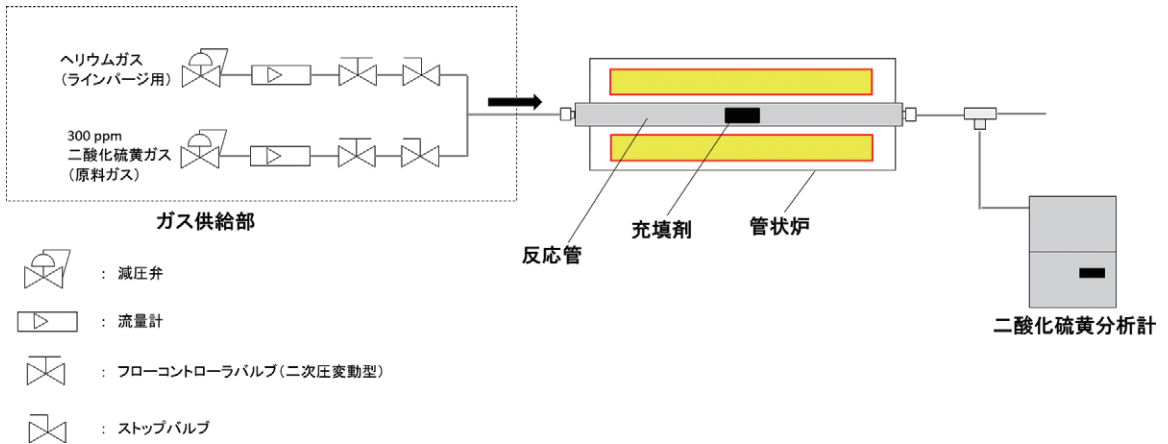


図5 ガス吸着試験装置概要図

し制御した。

反応管出口ガスは、二酸化硫黄分析計へ導入し1秒間に1点の速度で連続的に測定した。

3.2 試験

今回は室温から 10℃ /min で 300℃ まで昇温させ、反応管出口ガス中の二酸化硫黄濃度が、原料ガス中の二酸化硫黄濃度とほぼ一致する（吸着破過点）まで試験を行った。

3.3 結果

反応管出口ガス中の二酸化硫黄濃度の経時変化（吸着破過曲線）を図6に示す。

図6の吸着破過曲線と次式より、充填剤に対する二酸化硫黄の吸着量を算出した。

吸着量 (mL) = 充填剤への二酸化硫黄供給量
 - 反応管出口からの二酸化硫黄排出量
 充填剤への二酸化硫黄供給量は次式にて算出した。

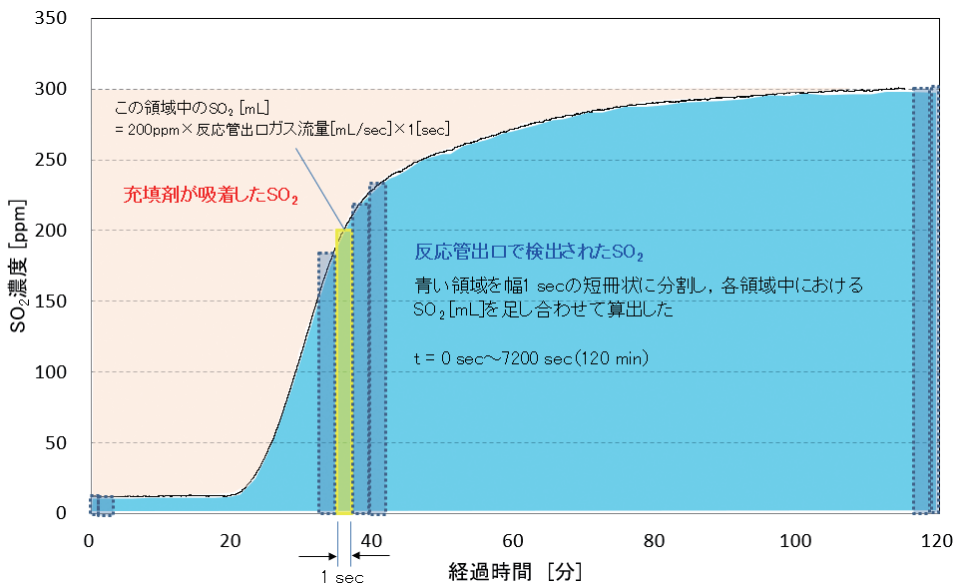


図6 反応管出口ガス中の二酸化硫黄濃度の経時変化

充填剤への二酸化硫黄供給量 (mL)

$$= \text{原料ガス中の二酸化硫黄濃度 (300 ppm)} \times \text{原料ガス流量 (2000 mL/min)} \times \text{試験時間 (120 min)}$$

一方、反応管出口からの二酸化硫黄排出量は次式にて算出した。

反応管出口からの二酸化硫黄排出量 (mL)

$$= C_0 \text{ ppm} \times \text{反応管出口ガス流量 mL/sec} \times 0.5 \text{ sec} \\ + C_1 \text{ ppm} \times \text{反応管出口ガス流量 mL/sec} \times (1.5 \text{ sec} \\ - 0.5 \text{ sec})$$

$$+ C_2 \text{ ppm} \times \text{反応管出口ガス流量 mL/sec} \times (2.5 \text{ sec} \\ - 1.5 \text{ sec})$$

...

$$+ C_{7199} \text{ ppm} \times \text{反応管出口ガス流量 mL/sec} \\ \times (7199.5 \text{ sec} - 7198.5 \text{ sec})$$

$$+ C_{7200} \text{ ppm} \times \text{反応管出口ガス流量 mL/sec} \times 0.5 \text{ sec}$$

※ C_t : 試験開始 t 秒 (sec) 後における反応管出口ガス中の二酸化硫黄濃度 ppm

※原料ガス中の二酸化硫黄の濃度が 300 ppm と十分に低いことから、反応管出口ガス流量は原料ガス流量と等しいとみなして計算した。

最後に次式により吸着量を体積 (mL) から重量 (mg) へと変換した。

$$\text{吸着量 (mg)} = 64.07 \text{ (g/mol)} \times \text{吸着量 (mL)} \\ / 22.4 \text{ (L/mol)}$$

今回は吸着破過曲線を作成しガス吸着量を求めた試験について紹介したが、反応管出口ガスを吸収液に回収後、イオンクロマトグラフ等の各種分析装置を用いて定量するなど、使用するガスや試験条件に応じたガス吸着試験が可能である。

4. 熱重量示差熱測定 (TG-DTA)

固体試料は、酸化時は発熱により体積が膨張する一方、還元時には吸熱により体積が収縮する。ここでは、試料の高温環境下における酸化・還元反応の繰り返しに対する耐久性を、重量変化から評価した事例を紹介する。

4.1 試料および装置

(1) 試料

試料には粉末状の酸化鉄を用いた。試料外観を図7に示す。



図7 試料外観 (酸化鉄)

(2) 装置

酸化・還元による試料の重量変化量の計測には、熱重量示差熱測定装置 (TG-DTA2000S、ブルカー社製) を使用した。外観を図8に示す。

酸化反応時のキャリアガスは空気、還元反応時のキャリアガスは 15% 一酸化炭素ガス (窒素バランス) を使用した。



図8 TG-DTA2000S 外観

4.2 試験

【酸化反応および基底状態 (0 mg) の設定】

試料を装置にセットし、空気 (酸化ガス) を供給しながら、900℃まで昇温させ一定時間安定させた。この時の試料重量を基底状態 (0 mg) とした。

【還元反応】

キャリアガスを空気から 15%一酸化炭素ガス (還元ガス) に切換え、試料重量が安定した時点で試料重量の減少量を計測した。

以後、キャリアガスを還元ガスから酸化ガスに交互に切換えつつ試料重量の増減を計測した。

4.3 結果

熱重量示差熱測定 (TG-DTA) 結果を図 9 に示す。縦軸は重量、横軸は試験開始からの経過時間を示す。キャリアガスを空気 (酸化ガス) から 15%一酸化炭素ガス (還元ガス) に切換えると、試料が還元されて (酸素が二酸化炭素として脱離) 試料重量が減少した。キャリアガスを再び空気 (酸化ガス) に

切換えると、試料が酸化されて試料重量がほぼ基底状態 (0 mg) まで増加した。

今回、熱重量示差熱測定 (TG-DTA) を用いた高温環境下での酸化・還元反応の繰り返しに対する試料の耐久性を評価した事例を紹介した。試験サイクル数の増加に伴い、試料重量の変化量に減少傾向が認められれば、酸化・還元反応の繰り返して試料表面の変化によるものと判定した。熱重量示差熱測定 (TG-DTA) に用いた試験後の試料は、回収後 SEM-EDS 等の分析に用いることも可能であるため、微量の試料で複数の分析を実施するのに都合が良い。また、キャリアガスを変更することで、さまざまな反応に伴う試料の状態変化を調べることが可能である。

5. まとめ

高温ガス反応試験の実施例として、一酸化窒素の分解率測定 (触媒性能評価試験)、触媒表面に対する二酸化硫黄の吸着量計測 (ガス吸着試験) および試料の酸化・還元による重量変化の計測 (熱重

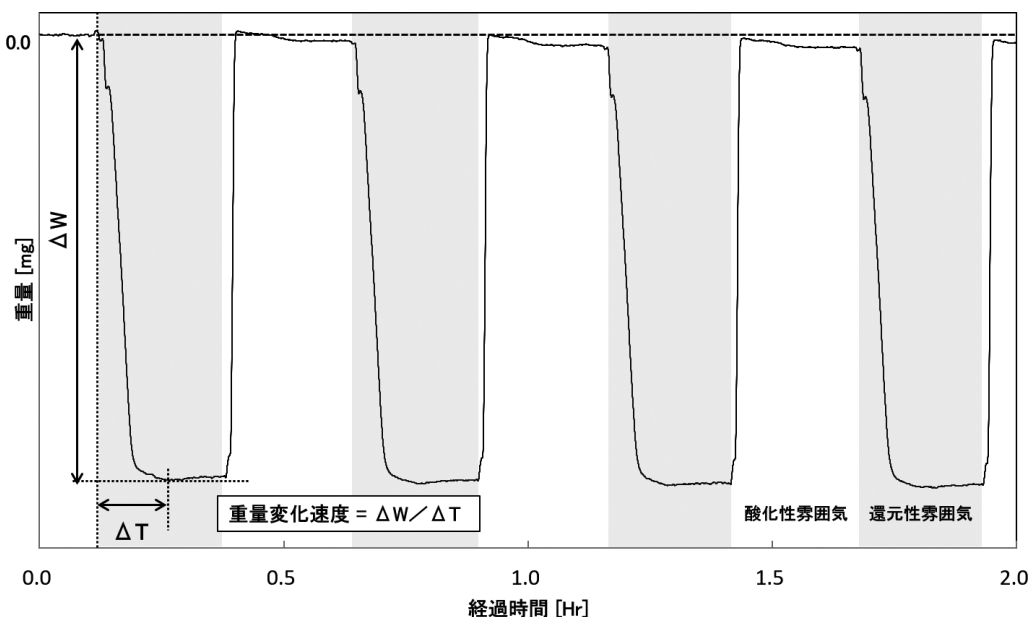


図 9 熱重量示差熱測定 (TG-DTA) 結果のチャート

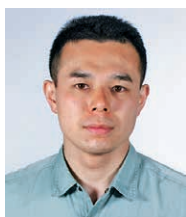
量示差熱測定 (TG- DTA)) について紹介した。

特に触媒性能評価試験については汎用型触媒性能評価試験装置を製作し、さまざまな触媒の性能評価試験に対応できるようにしている⁽²⁾。

当社では上記以外にも高分子化合物、金属化合物等の分解性、腐食性、耐久性等、触媒に限らず高温環境下でのガスを媒体とする各種反応試験を実施しているが、今後もさまざまな反応条件（ガス種、ガス流量、温度、圧力等）や試料形態に柔軟に対応できるよう体制を強化していく。

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
- (2) 則定和志、茂田潤一：触媒性能評価技術、IIC REVIEW、No.57、2017/04、pp.36-41



計測事業部
化学・環境部 福浦グループ
博士(工学)

則定 和志

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



計測事業部
化学・環境部
福浦グループ

江部 郁仁

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