

# エタノールの水蒸気改質反応測定のための恒温サンプリングボックスの製作

伊藤 伸一

筑波大学数理物質科学等技術室

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

## 概要

エタノールの水蒸気改質反応を行うための実験装置に、標準状態で液体となるエタノールや水が液化しないよう気化したままサンプリングできる装置を製作・設置した。このサンプリングボックスは、350～390 K の任意の温度で一定となるよう温度調節器によりリボンヒーターを制御した。この装置により、エタノール、水などが安定的に分析できるようになった。

**キーワード：**エタノール水蒸気改質反応、水素製造、アセトアルデヒド製造、強い金属・担体相互作用 (SMSI)、強い金属・酸化物相互作用 (SMOI)

## 1. はじめに

地球温暖化や石油資源の枯渇問題の解決策として燃料電池自動車の実用化が話題となっている。固体高分子形燃料電池は水素を燃料とするが、その水素は工業的には炭化水素やメタノール、エタノールなどの水蒸気改質反応で得ることができる<sup>[1, 2]</sup>。最近では、エタノールが石油資源と違い、温室効果ガスの排出がないことから、最適な水素の原料として注目されている<sup>[3, 4]</sup>。そのうえ、エタノールの脱水素反応では、水素のほかにアセトアルデヒドが生成する。アセトアルデヒドもまたさまざまな化学品の原料となるものである<sup>[5]</sup>。エタノールは、バイオエタノールとして、米やトウモロコシ、糖類などを発酵させて得ることができるが、これらの原料は食糧として重要である。しかし、何らかの理由で食べられなくなったもの（たとえば汚染された米など）を発酵させてエタノールを得ることはできる。実際、食べられなくなったパンを発酵させエタノールを生成したという研究例が報告されている<sup>[6, 7]</sup>。石油資源に頼らず、再生可能なエネルギーあるいは炭素質として有用である。以上のことから、筆者はエタノールの水蒸気改質反応についての技術開発をテーマとしてきた<sup>[8, 9]</sup>。エタノールの水蒸気改質反応装置は、生成物を分析するためのガスクロマトグラフが装備されており、このガスクロマトグラフには常温で液化してしまうエタノールや水を 370 K あるいはそれ以上の温度に保持して気化させたまま分析できるサンプリングバルブが内蔵してあった。ところが、実験装置を移動した際に故障してしまった。しかも、製造年月日が古いことからメーカーの有償による修理依頼もできないことがわかった。そこで、あらたなガスクロマトグラフを設置したが、生成物を気化させたまま、サンプリングできる仕掛けがないために、製作することになった。本報告では、サンプリングバルブを恒温に保持できるボックスをガスクロマトグラフに取り付けた結果、十分な機能を発揮することができたので報告する。

## 2. 装置の概要

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。

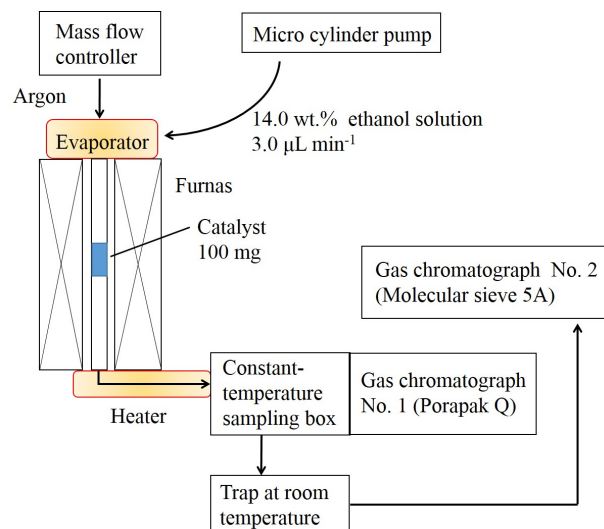


Fig. 1 The outline of the apparatus for steam reforming of ethanol.

バイオエタノールの代わりにモデル反応液として 14wt% エタノール水溶液をマイクロシリンジポンプにより気化器に導入する。気化器にはキャリアガスとしてマスフローコントローラーにより流量制御されたアルゴンガスが供給され ( $18 \text{ mL min}^{-1}$ )、気化したエタノールと水は反応管へ送られる。触媒層を通過し、反応生成物と未反応物 (エタノールと水) はリボンヒーターにより保温されたパイプを通りサンプリングボックスへ送られる。サンプリングボックスには温度を一定に保つため、温度調節器で温度制御できるリボンヒーターと 6 方バルブが組み込まれている。サンプリングボックスから出た反応生成物 (未反応物も含む) は、室温トラップを経てもう一台のガスクロマトグラフへ導かれる。この室温トラップの役割は、室温で液化する水やエタノールを捕捉し、室温では気体のままの状態である水素、アセトアルデヒドなどを通過させ次段階で分析するためである。

Fig. 2 には 6 方バルブの仕組みについて示した。6 方バルブは、6 つのポートがあるバルブで、レバーを 60 度回転させることにより、内部の配管が切り替わるものである。分析の待機中では、バルブを Filling up の状態にしておく。反応ガスは 6 方バルブ内を通り、サンプリング管 (1.0 mL になるように長さを決めておく) を通ったのち再び 6 方バルブ内

をってから排気される。ガスクロマトグラフ (G.C.) 本体からのキャリアガスを 6 方バルブへ導入し、インジェクションポートを経由して検出器へ送る。この状態で、反応ガスは常にサンプリング管を満たしている。分析するときには、このバルブのレバーを 60 度回すと、Sampling の状態になる。反応ガスは、6 方バルブに入るが直ちに排気される。一方、ガスクロマトグラフのキャリアガスは 6 方バルブに入るとサンプリング管を経由して再び 6 方バルブ内に入ってから検出器へ送られる。このとき、サンプリング管に満たされていた 1.0 mL の反応ガスはキャリアガスによって、検出器へ送られ分析される。この仕掛けのよいところは、正確な量のガスの分析が繰り返し行えるという点である。

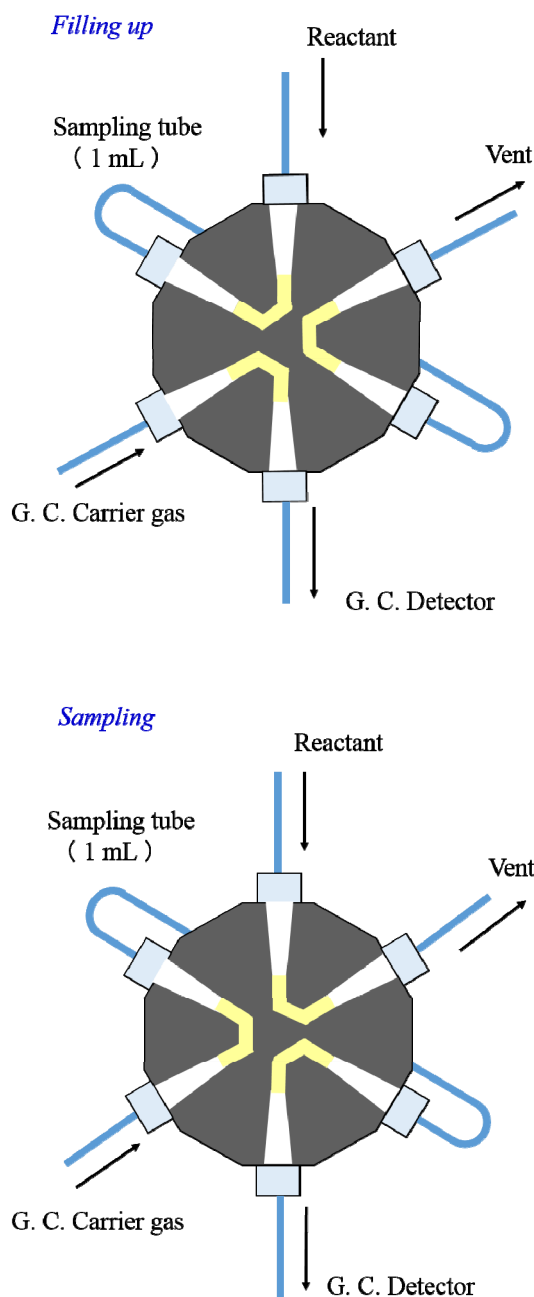


Fig. 2 The mechanism of the six ports valve.

### 3. 装置の製作

今回の製作に用いた主なものは次の通りである。

6 方バルブは島津製作所のもので、一般用である (ガスサンプルコック、201-35011-05)。高温用もあるが高価であることと、370 K 前後で使用するの、一般用で問題ない。

アルミボックスはサイズ 120 × 150 × 200 mm で市販のものを購入し加工した (タカチ、MB-23)。

加熱、保温のための温度調節器は K タイプ熱電対付き HAKKO, FINE THERMO DG2-100 とリボンヒーター、20 × 1500 mm、200 W である。温度調節器は ON-OFF 式であることから、100 V にそのままつなぐと温度調節器が ON になった時にパワー全開となってしまう、温度のドリフトが大きくなりすぎるので出力電圧を制御するためのサイリスタ電力調整器を接続して使用した (松永製作所、PCN-105)。

Fig. 3 に 6 方バルブをアルミボックスに取り付けているところを示した。アルミボックスはコの字型に折り曲げたアルミ板からできており、2 つのパーツを合わせることで箱になる。Fig. 3(a) は 1 つのパーツに 6 方バルブを取り付けた様子である。Fig. 3(b)に示したように、6 方バルブの配管周りにリボンヒーターを巻き付けて、さらにその上からアルミホイルを巻きつけて温度のムラがないようにした。

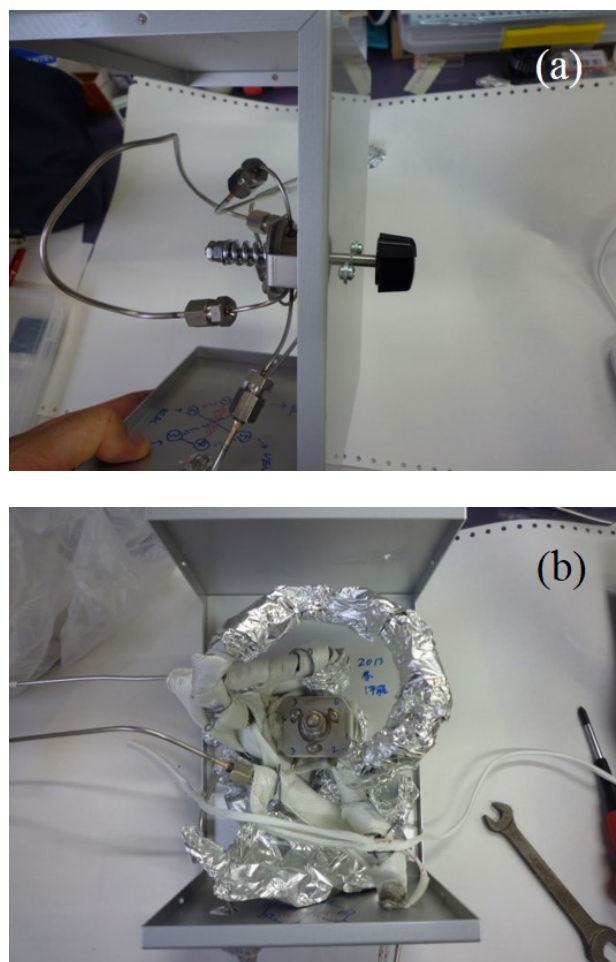


Fig. 3 The constant-temperature sampling box.

(a) the 6 ports valve was fixed in the box, (b) a heater was wound on the 6 ports valve.

Fig. 4 に、サンプリングボックスをガスクロマトグラフ側面に取り付けた状態を示した。島津製作所のガスクロマトグラフ GC-8A は、左側面に穴が開いており、キャリヤガス配管を外に引き出すことができるので、この穴を利用してサンプリングガスの導入をすることができる。



Fig. 4 The constant-temperature sampling box was connected to the gas chromatograph.

#### 4. 測定結果

この恒温サンプリングボックスを設置し、エタノール水溶液を気化させガスクロマトグラフで分析した結果の一例を Fig. 5 に示した。反応器から恒温サンプリングボックスまでの配管はリボンヒーターで保温し、恒温サンプリングボックスの温度は 350 K であった。ガスクロマトグラフによる分析条件は次の通りである。

分析カラム : Porapak Q、2 m  
カラム槽温度 : 393 K  
インジェクションポート・検出器温度 : 413 K  
キャリヤガス : アルゴン、30 mL min<sup>-1</sup>  
検出器カレント : 60 mA

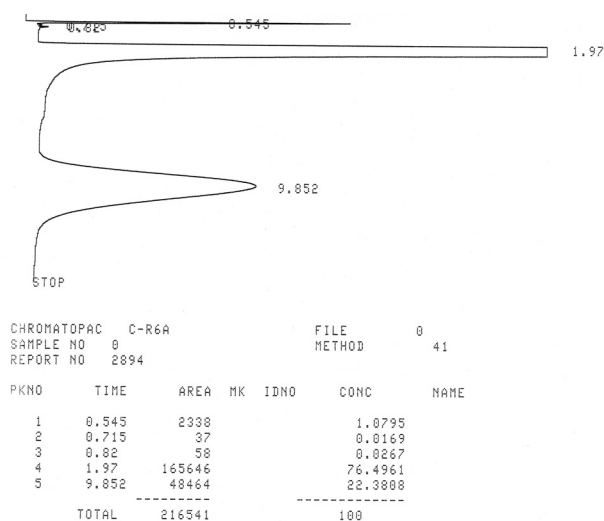


Fig. 5 A chromatogram of a sampling for steam reforming of ethanol.

クロマトグラム中の TIME は分析開始時からピークまでの時間（カラムの保持時間）で、それぞれ次の物質が検出された。

0.545 min: 水素ならびに一酸化炭素  
0.715 min: メタン  
0.820 min: 二酸化炭素  
1.970 min: 水  
9.852 min: エタノール

カラムの保持時間が 0.545 分のところでは、水素と一酸化炭素が同時に検出されているが、これはカラム充填剤の Porapak Q の性質によるもので、分離できない。そのため、水素と一酸化炭素は別のもう一組の分析器で分析したが、その結果については今回は割愛した。水のピークはチャート紙上で振り切れているが、実際に検出器の限界を超えてはおらず、その面積は問題なく計算されている。また、保持時間が 5 分ほどのところにわずかにベースラインが盛り上がっていることがわかる。これは、エタノールが脱水素反応することで生成したアセトアルデヒドによるものである。この場合は、微量であったため、ほとんどトレースレベルであった。クロマトグラムを見てわかることは、エタノールや水、あるいはそのほかの生成物がきれいに分析できていることである。また、繰り返しの分析でも再現性がよいことがわかった。その様子を Fig. 6 に示した。ある反応温度一定の条件で、エタノールの分析を行った結果である。検出されたエタノールのピーク面積は、およそ 7600 から 8000 の間でほぼ一定である。

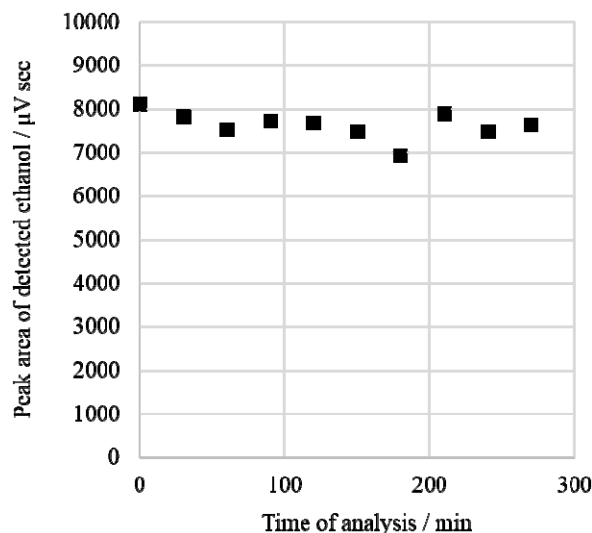


Fig. 6 The stability of ethanol detection by a gas chromatograph equipped with the constant-temperature sampling box.

#### 5. おわりに

今回の報告では、実験装置全体ではなく装置の一部について取り上げた。以前から筆者は教育・研究の質の高さを維持するためのいくつかの重要な事柄のうち、技術職員による技術の提供についてフットワークの良さが大切であるということを訴えてきて

いる。今回の製作は科研費奨励研究を行う上でのものであった。実は、作業時間や製作費用の面であまり大きな仕事ではなかった。費用については、6 方バルブが 4 万円と少しの金額であったが、全体で 7 ～8 万円程度であった。このようなノウハウを日頃から検討し身に着けておくことで、他の業務を行う際には参考になることもあると考えている。また、今回の成果を発表することで他の技術者の参考になれば幸いである。

## 6. 謝辞

今回の製作は、筆者が取り組んできたエタノールの水蒸気改質反応の実験装置ならびに触媒の開発の中で行ったものである。その過程において、ご支援、ご指導を賜りました筑波大学数理物質系、中村潤児教授ならびに近藤剛弘准教授に深く感謝申し上げます。本発表を行うにあたり、また、日頃から技術職員の活動にご理解をいただいております物質工学域長、小島誠治教授ならびに数理物質科学等技術室長、喜多英治教授に感謝申し上げます。今回の製作については、その一部は科研費奨励研究（25915005）のご支援をいただきました。感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] S. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Catal. Commun.* 4 (2003) 499.
- [2] Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A267* (2004) 9.
- [3] J. P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman, *Appl. Catal. B39* (2002) 65.
- [4] R. M. Navarro, M. C. Álvarez-Galván, M. C. Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B55* (2005) 229.
- [5] S. M. de Lima, A. M. Silva, U. M. Graham, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F. B. Noronha, *Appl. Catal. A352* (2009) 95.
- [6] C. G. Alonso, A. C. Furtado, M. P. Cantão, O. A. A. dos Santos, N. R. C. Fernandes-Machado, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3333.
- [7] M. Melikoglu, C. S. K. Lin, C. Webb, *Biochem. Eng. J.* 80 (2013) 76.
- [8] S. Ito, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 12 (2010) 157.
- [9] 伊藤伸一、筑波大学技術報告、31 (2011) 1.

## Construction of a constant-temperature sampling box for an apparatus of steam reforming of ethanol

Shin-ichi Ito

Graduate School of Pure and Applied Sciences, Technical Service Office for Pure and Applied Sciences,  
University of Tsukuba,  
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

A constant-temperature sampling box was constructed to avoid liquefaction of ethanol and water in an experimental apparatus in analyses of steam reforming of ethanol. The sampling box was connected to a gas chromatograph. It was controlled to keep at 350-390 K with a thermal controller and a heater. The analyses of ethanol and water were successfully carried out.

**Keywords:** Steam reforming of ethanol, hydrogen production, acetaldehyde production, Strong metal-support interaction (SMSI), Strong metal-oxide interaction (SMOI).