

# Agilent 3000マイクロガスクロマトグラフを使用した数秒間での燃料電池改質ガスの解析 アプリケーション

燃料電池、石油化学

## 著者

Michael Feeney、Paul Larson、およびBill Wilson  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808-1610  
USA

## 要約

触媒改質装置によって生成されるガスの組成を迅速かつ正確に測定することは、新しい燃料電池設計の開発や最適化にとって重要です。マイクロガスクロマトグラフと高分解能カラムを使用したガスクロマトグラフィを使用すると、90秒以内に燃料電池ガスの完全な分析ができます。リアクタの出力にガスクロマトグラフを直接接続することによって、触媒の新しい処方や、改質装置の操作の最適化を含む改質装置設計の性能評価に貴重な情報が提供されます。

## はじめに

燃料電池は、さまざまな用途に、これまでよりもクリーンで効率的な電力を供給することが可能です。固定、輸送、および携帯電力アプリケーションでは、燃料電池は、世界的に電力供給の方法を大きく変える次の技術として有望です。小規模な新興企業から多国籍石油企業や自動車企業まで、さまざまな研究機関が数十億ドルを投資して燃料電池を開発し、商用化しています。

水素燃料の効率的な使用が実現されるまでは、炭化水素に基づく燃料がエネルギーの主な源泉になります。天然ガス、プロパン、ガソリン、およびディーゼルなどの炭化水素燃料は、通常は燃料電池システム内部で水素に改質されます。陽子交換膜(PEM)燃料電池では、燃料として水素が必要です。溶解炭酸塩や固体酸化物などの一部の燃料電池技術では、最初に燃料を水素に改質する必要はありませんが、供給燃料の化学的な前処理はやはり効果的です。

燃料電池システムの概略図を図1に示します。供給燃料は、最初に処理されて、ほとんどすべての燃料電池システムの触媒毒となる硫黄含有化合物が取り除かれます。次に、脱硫された燃料は、水素と一酸化炭素に改質されます。高温燃料電池では、これらのいずれのガスも温度上昇時に燃料源となるため、これ以上の処理は不要です。PEMなどの低温燃料電池では、一酸化炭素(CO)レベルをppmレベルに下げた後から燃料電池スタックに導入する必要があります[1]。COはPEMの貴金属触媒に対する触媒毒になるため、ほとんどのシステムで10ppm未満でなければなりません。質量バランスとシステム効率を計算するために、燃料電池スタックの出力ガスを測定する必要があります。これらのサブシステム間の各インタフェース(アスタリスクで示す)では、重要で有益な化学測定の情報を知ることができます。



Agilent Technologies

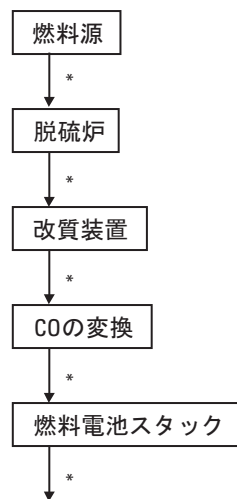


図1. 燃料電池の概略図

化学測定の必要性は、燃料電池の設計、試験、および製造の分野に広がっています。コストの削減、設計の最適化、およびコンポーネントとサブシステムの統合のために、燃料ガスの組成をシステム全体で測定する必要があります。目的のターゲット化合物は燃料電池技術によって異なりますが、通常は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素、および硫黄化学種です。濃度範囲は、分析対象物質に応じてppmレベルから100%までになります。

さまざまなコストと機能でこれらの測定を実行できる各種の技術があります。非分散赤外などの分光器技術は、いくつかの燃料ガス成分の測定に有効です。質量分光計は、それよりも広い範囲の分析対象物質をリアルタイムに近い速度で、しかもさらに低い分析対象物質濃度で測定できますが、コストは高くなります。マイクロガスクロマトグラフは、優れた感度、安定性、線形性、および速度を幅広い範囲の分析対象物質について示します。一般に、リアルタイムの遷移を測定する必要がないアプリケーションでは、低コストで使用できます。

Agilent 3000マイクロGCは、最先端のクロマトグラフィコンポーネントと設計を使用して、信頼性が高い正確な燃料電池ガス組成測定を行います。高速の独立したクロマトグラフィチャンネルを使用することにより、Agilent 3000マイクロGCは燃料電池ガスの構成成分を90秒以内に分離し、定量できます。このアプリケーションノートでのAgilent 3000マイクロGCの性能確認では、その利点を具体的に説明しています。このアプリケーションノートでは、炭化水素改質装置に関連する代表的な製品ガスに注目していますが、Agilent 3000マイクロGCは、天然ガス、プロパン、液化石油ガス(LPG)などの供給ガス炭化水素燃料も特定できます。

## 実験

### 使用した装置

Agilent 3000マイクロGCは、サンプルの一部分を並行して最適に分析する独立したクロマトグラフチャンネルで構成されており、各チャンネルは、注入デバイス、分離カラム、検出器からなります。たとえば、Molecular sieveチャンネルは、水素、酸素、窒素、メタン、および一酸化炭素などの無機ガスを分離し、定量します。

3タイプのインジェクタ(固定ボリュウム、可変ボリュウム、バックフラッシュ)を、必要な測定に応じて使用できます。固定ボリュウムインジェクタは、もっとも精度レベルが高く、代表的なピーク面積精度の相対標準偏差(RSD)は0.1%です。固定ボリュウムインジェクタは、再現性と精度が非常に重要な天然ガスのカロリー測定などのアプリケーションに使用されます。可変ボリュウムインジェクタでは、微量分析用の最大のインジェクションボリュウムが可能です。燃料電池改質装置ストリーム中の微量一酸化炭素などのアプリケーションは、可変ボリュウムインジェクタを使用して実行できます。バックフラッシュインジェクタは、望ましくない、または有害な可能性がある分析対象物質と分析カラムとの接触を最小限に抑えます。

バックフラッシュインジェクタは次のように動作します。バックフラッシュインジェクタには2本のカラムを使用します。短い前処理用カラムの一端をインジェクタに取り付け、もう一端をバックフラッシュバルブの1つのポートに接続します。次に、分析カラムへの注入口をバックフラッシュバルブの2番目のポートに接続します。注入中に、キャリアガスはバックフラッシュバルブではなく、インジェクタを通じて供給されます。サンプルは前処理用カラムに入り、バックフラッシュバルブまで進みます。目的の分析対象物質が前処理用カラムから溶出されると、キャリアガスの供給がインジェクタからバックフラッシュバルブに切り替わります。目的の分析対象物質が分析カラムから溶出する間に、Molecular sieve上の水など、前処理用カラム上の不要な分析対象物質はインジェクタを通じてバックフラッシュされます。このために、分析カラムが「クリーン」な状態に維持され、システムのキャリブレーションの有効期間が延長されます。可変および固定ボリュウムインジェクタは確かに燃料電池分析を実行できますが、バックフラッシュインジェクタで同じ分析を行う場合よりも頻繁に分析カラムの熱クリーニングを行う必要があります。

0m秒の注入時間で実行すると、Agilentバックフラッシュインジェクタは固定ボリュームインジェクタと同様に動作します。注入時間を長くすると、前処理用カラムに導入されるサンプル量が増え、インジェクタは可変ボリュームインジェクタと同様に動作します。この後者の操作モードを使用すると、システムの検出限界が向上します。すべてのチャンネルが、ppmレベルの測定が可能なマイクロ熱伝導度検出器を採用しています。

ここで説明する実験では、2種類のチャンネルを使用しました。マイクロGCの構成を表1に示します。最初に含まれるのは、Molecular sieveとバックフラッシュインジェクタです。次は、PLOT Uカラムとバックフラッシュインジェクタです。この2番目のチャンネルは、二酸化炭素の分離と定量用に使用しました。動作条件を次の表2に示します。

表1. マイクロGCの構成

チャンネルA	
カラム:	Molesieve 5A、10m、0.32mm
キャリアガス:	アルゴン
インジェクタ:	バックフラッシュ1μL
チャンネルB	
カラム:	PLOT U、8m、0.32mm
キャリアガス:	ヘリウム
インジェクタ:	バックフラッシュ1μL

表2. マイクロGCの機器条件

チャンネルA	
サンプル注入口温度:	110°C
インジェクタ温度:	90°C
カラム温度:	100°C
サンプリング時間:	10または15秒間
インジェクション時間:	0~200m秒
実行時間:	180秒間
カラム圧力:	30psi
カラム流速:	2.2mL/分
バックフラッシュ時間:	5.1秒間
チャンネルB	
サンプル注入口温度:	110°C
インジェクタ温度:	90°C
カラム温度:	60°C
サンプリング時間:	10または15秒間
インジェクション時間:	0~200m秒
実行時間:	180秒間
カラム圧力:	30psi
カラム流速:	2.2mL/分
バックフラッシュ時間:	5.1秒間

## サンプル

標準は、DCG Partnership (4170 A. Main, Pearland, TX 77581)、Spectra Gases, Inc (Alpha, NJ)、およびScott Specialty Gases (Plumsteadville, PA)から購入しました。その組成を表3に示します。

表3. サンプルの組成

成分	DCG 標準番号1	DCG 標準番号2	Spectra 番号296	Scott 番号297	Scott
H <sub>2</sub>	40.000	49.957		1.00	10.00
O <sub>2</sub>	0.101	0.0172	0.001		
N <sub>2</sub>	39.972	35.083	0.750	99.00	90.00
CH <sub>4</sub>	0.502	4.982			
CO	0.101	0.00496	0.001		
CO <sub>2</sub>	19.234	9.956	0.001		
He			99.247		

その他の水素濃度は、Agilent 6890 EPCチャンネルを使用し、水素ガストリームと窒素ガストリームを混合して作成しました[2]。

## キャリアガス

99.999グレードのヘリウムを社内のシステムから供給しました。グレード5.0のアルゴンはKeen Gas Supply (Wilmington, DE)から購入しました。

## 結果と考察

図2に、代表的な燃料電池改質装置ガスの分離が70秒以内に行われたことを示します。最初のチャンネル(Molecular sieve)では、水素、酸素、窒素、メタン、および一酸化炭素が分離されました。使用したキャリアガスはアルゴンです。2番目のチャンネル(PLOT Uカラム)では二酸化炭素が分離され、キャリアガスとしてヘリウムを使用しました。

キャリアガスは、熱伝導率検出器(TCD)システムで重要な役割を果たしているため、このパラメータについて詳細に調べました。マイクロGC用のキャリアガスを選択する場合は、線形性、感度、ピーク形状などの重要ないくつかのポイントを考慮する必要があります。ほとんどのルーチンアプリケーションでは、ヘリウムをキャリアガスとして選択します。水素を除けば、ヘリウムは熱伝導率が最も高く、その他のすべての分析対象物質に対する感度も最高です。

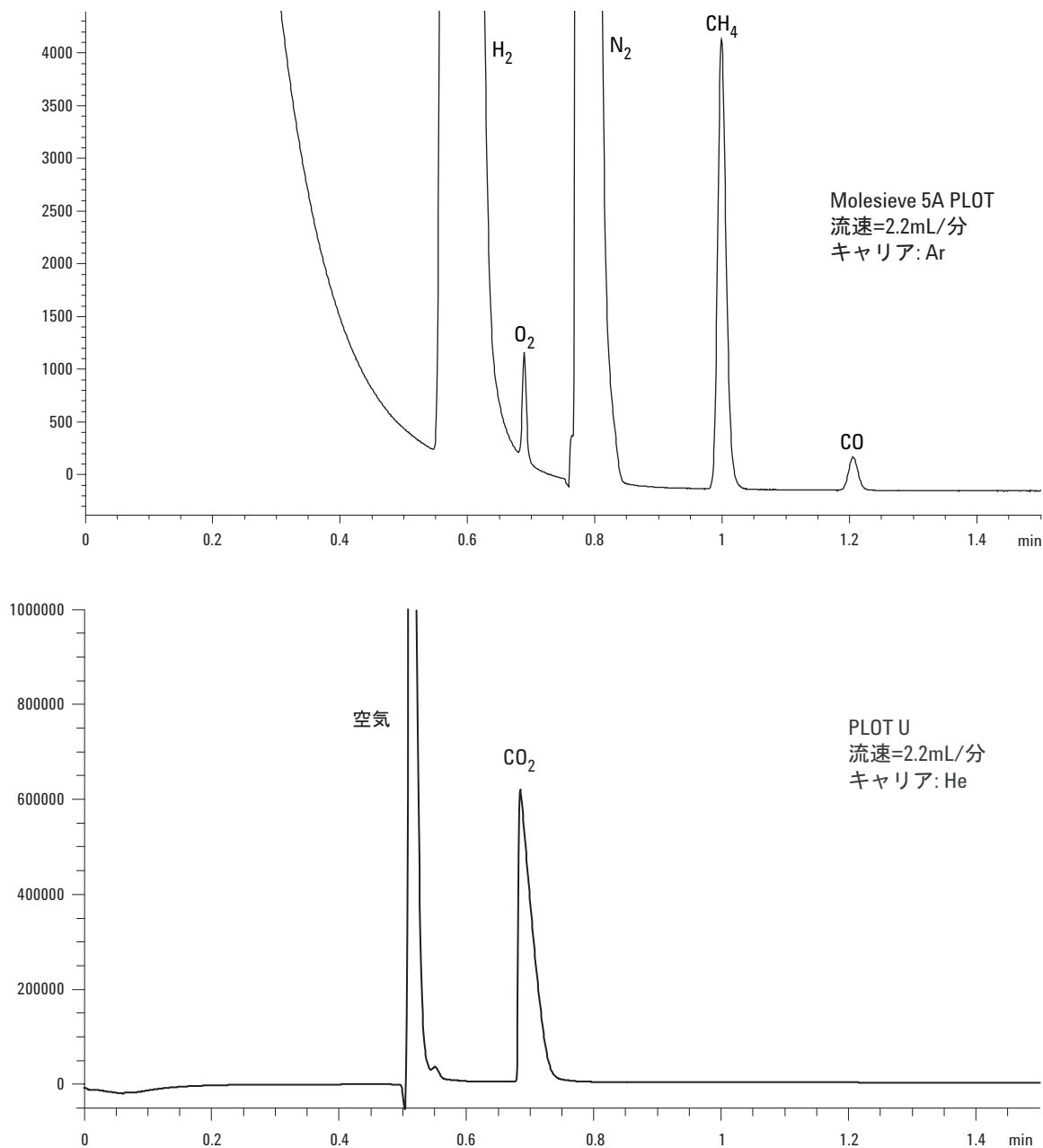


図2. 代表的な燃料電池改質装置ガスの分離と検出

ただし、ヘリウム中の水素測定には問題があります。ヘリウム中に約5～10モル%の水素が含まれる場合、水素のピークは負から正に変化します。このために、この濃度領域での定量は困難です。10～100モル%の濃度では、負の水素ピークは簡単かつ正確に定量できます。水素についてもっとも広い範囲で線形性

と最高の感度を得るためには、キャリアガスとしてアルゴンが推奨されます。水素の線形性と一酸化炭素の感度を使用した燃料電池アプリケーションのキャリアガスの比較により、それぞれの利点と欠点が表示されます。

25m秒間の注入時間を使用したアルゴンおよびヘリウムキャリアガス中の水素の線形性プロットを図3に示します。同様のレスポンススケールにするために、ヘリウムキャリアガスのプロットを10倍にしてあることに注意してください。予想通り、アルゴンの方が線形性能が高く、水素に対する感度が高いことがわかります。100%におけるわずかなカーブは、サンプル粘度の変化によるものです。水素濃度100%近くでサンプルの粘度が大きく変化するため、注入量がわずかに変化しています。注入時間0m秒を使用したアルゴンキャリアガスの3番目のカーブ

(同様のスケールを得るために3倍したレスポンス)では、固定量のサンプルをシステムに導入しています。この注入量は、キャリアガスやサンプル粘度に依存しないため、プロットは100モル%まで線形です。ヘリウムをキャリアガスとして使用した場合にも同様の結果が得られます。さらに、アルゴンは水素に対する最高の感度を示しています。これは、アルゴンの傾きが最大であることから明確にわかります。これは線形性プロットの最大のレスポンス係数を意味します。

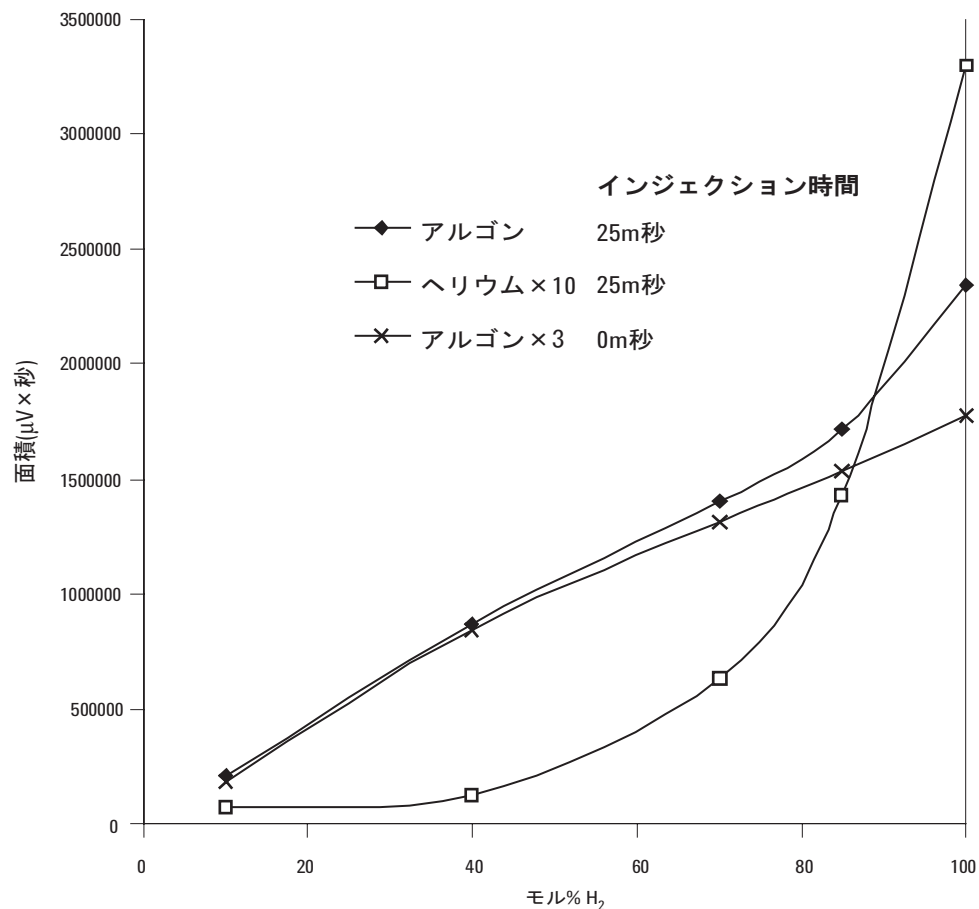


図3. 異なるキャリアガスと注入時間を使用した水素の線形性プロット

アルゴンは水素についてはもっとも高い感度を示していますが、これは燃料電池のほかの分析対象物質に対しては当てはまりません。低温燃料電池のもっとも重要な分析対象物質はおそらく一酸化炭素でしょう。改質プロセスによって生じるこの天然の副産物は、白金などの貴金属触媒に対する可逆的な触媒毒です。『National Labs Fuel Cell Review '98』[1]に記載されている試験によると、100ppmの過渡的な一酸化炭素スパイクが電池出力を15分間で90%低下させる可能性があることがわかっています。ほとんどの一酸化炭素変換システムは、定常状態条件でCOレベルを50ppm以下に抑えるように設計されています。したがって、測定ツールは、この低いレベルまで信頼性の高い測定ができなければなりません。希望の感度を得るためには、キャリアガスとしてヘリウムが推奨されます。

ヘリウムをキャリアガスとして使用し、200m秒のバックフラッシュ注入を使用した10ppmのCO燃料電池試験のガス分析を図4に示します。優れたS/N比が得られています。

キャリアガス、注入時間、および検出器感度の関数として、一酸化炭素の最小検出レベルを表4に示します。

表4. 一酸化炭素の最小検出レベル

注入時間 (m秒)	検出器 感度	ヘリウム ppm	アルゴン ppm
0	標準	9.7	170
50	標準	2.7	26
0	高	10	140
50	高	1.3	21

ヘリウムの方がCOの検出限界が低く、アルゴンの感度はヘリウムよりも1桁ほど低くなっています。明らかに妥協が必要です。最高の水素性能を得るためには、Molecular sieveチャネルでアルゴンキャリアガスを使用する必要があります。最高の一酸化炭素性能を得るためには、ヘリウムをキャリアガスと

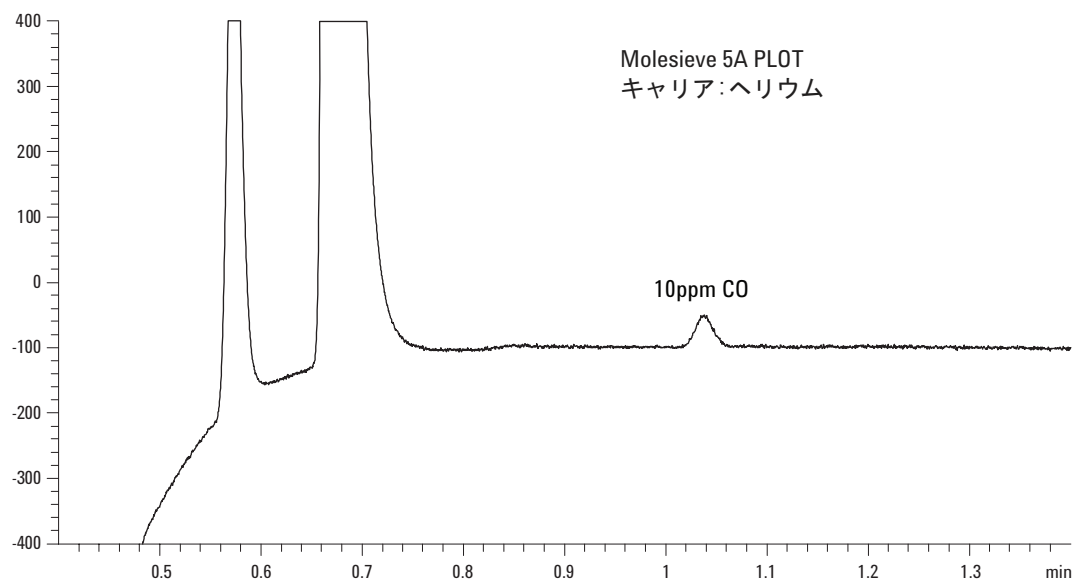


図4. 200m秒のバックフラッシュ注入を使用した10ppmのCO

して選択します。できるかぎり最高の性能を得るためには、別のアプローチによるソリューションが必要です。3チャンネル装置では、2つのチャンネルに、アルゴンおよびヘリウムキャリアガスを使用したMolecular sieveが含まれ、3番目のチャンネルに、ヘリウムキャリアガスを使用したPLOT Uカラムが含まれます。新しい3〜4チャンネルバージョンの3000マイクロGCは、もっとも厳しい性能条件に対応できるようにこのような多様性を備えています。

## 再現性と安定性

測定ツールを評価するための2つの基本的な測定基準として、実行間の再現性と長期安定性があります。表5に、ピーク面積(n=10)の相対標準偏差を注入時間の関数として示します。

表5. ピーク面積のRSD

キャリア	サンプル	0 m秒	25 m秒	50 m秒	100 m秒	200 m秒
アルゴン	10% H <sub>2</sub>	0.16	0.27	0.47	0.30	0.61
ヘリウム	0.1% CO	0.37	0.22	0.12	0.09	0.56

すべての注入時間で優れた精度が得られます。広い分析対象物質濃度で、RSDは通常は1%未満であり、その多くは0.5%未満です。

安定性試験では、10ppm CO/7500 ppm N<sub>2</sub>の標準を使用して機器をキャリブレーションし、さまざまなサンプルを使用して各種の条件で機器を試験しました。2セットのデータ間で、複数のメソッドを使用し、機器のガス構成を変化させました。2か月後、元の機器構成を再び確立し、キャリブレーションサンプルを実行して安定性を評価しました。2か月の調査期間の開始時点と終了時点におけるピーク面積の平均と標準偏差、および平均リテンションタイム(RT)を表6に示します。注入時間は50m秒間でした。一酸化炭素の結果を表6に示します。

表6. 一酸化炭素に関する機器の長期安定性

日付	平均RT (分)	平均面積	面積の標準偏差
9/21	1.164	24.66	1.07
11/28	1.156	25.16	1.76

リテンションタイムは0.7%シフトしましたが、通常のリテンションタイムウィンドウでピークを簡単に識別できます。面積のシフトは1面積カウント未満で、統計的にはこの結果は分析の実験誤差範囲内です。

## 結論

Agilent 3000マイクロGCは、燃料電池システムのガス成分について正確で信頼性の高い化学分析を実行できます。Agilent 3000マイクロGCの速度、感度、および安定性により、燃料電池研究者、燃料電池コンポーネントメーカー、および燃料電池システムインテグレータは燃料電池の設計を最適化できます。Agilentマイクロガスクロマトグラフは、一度構成すると、燃料電池の開発に役立つ強力なツールとなります。

## 参考文献

1. T. Zawodzinskiその他、『Tolerance to CO and Optimized Operation on Reformate, Fuel Cells for Transportation, National Laboratory Annual Progress Report』、1998年
2. R. FirorおよびB. Quimby、『Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph: Low Level Sulfur Detection』、Agilentアプリケーションノート、出版番号5988-2465EN、2001年4月

## 詳細な情報

製品とサービスの詳細については、当社のWebサイト[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)にアクセスしてください。燃料電池ガス分析の詳細については、[www.agilent.com/chem/fuelcells](http://www.agilent.com/chem/fuelcells)にアクセスしてください。

Agilentは、本書に含まれる誤りや、本書の提供、性能、または使用に関連する偶発的または結果的な損傷については責任を負いません。

この出版物の情報、記述、および仕様は予告なく変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2002

Printed in the USA  
2002年2月28日  
5988-5296JAJP



**Agilent Technologies**