

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5784548号
(P5784548)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015.9.24)

(24) 登録日 平成27年7月31日 (2015.7.31)

(51) Int. Cl.			F I		
BO1J	19/24	(2006.01)	BO1J	19/24	A
BO1J	29/40	(2006.01)	BO1J	29/40	Z
GO1N	30/72	(2006.01)	GO1N	30/72	A
GO1N	30/06	(2006.01)	GO1N	30/06	Z

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-132680 (P2012-132680)	(73) 特許権者	392013224 フロンティア・ラボ株式会社 福島県郡山市菜根一丁目8番14号
(22) 出願日	平成24年6月12日 (2012.6.12)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2013-255882 (P2013-255882A)	(72) 発明者	渡辺 忠一 福島県郡山市菜根一丁目8番14号 フロンティア・ラボ株式会社内
(43) 公開日	平成25年12月26日 (2013.12.26)	審査官	関根 崇
審査請求日	平成26年2月21日 (2014.2.21)		
特許法第30条第2項適用 学会名: 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis 開催日: 平成24年 5月 22日、23日			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒反応シミュレーション装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の筒状体と、該第1の筒状体の周囲に配設された第1の加熱手段とを備え、該第1の筒状体に供給された試料を該第1の加熱手段により加熱して気相成分を生成させる気相成分生成手段と、

該第1の筒状体の下流側に接続された第2の筒状体と、該第2の筒状体の周囲に配設された第2の加熱手段と、該第2の筒状体の内部に配設された触媒とを備え、該気相成分を該触媒に接触させて触媒反応を行う触媒反応手段と、

該第1の加熱手段による該試料の加熱と、該第2の加熱手段による該触媒の加熱とを独立に制御する加熱制御手段と、

該触媒反応による反応生成物を検出する検出手段と、

該触媒反応手段と該検出手段とに接続され該反応生成物を該触媒反応手段から該検出手段に案内する案内手段とを備える触媒反応シミュレーション装置であって、

前記第1の筒状体と前記第2の筒状体とを接続する接続部材と、該第2の筒状体と前記第2の加熱手段とを支持する支持部材とを備え、

該接続部材は内部に形成され該第1の筒状体と該第2の筒状体とを連通する管路と、両端の内周面に該管路に連通して形成され該管路より大径のナット部とを備え、上流側の該ナット部に該第1の筒状体の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第1の筒状体が着脱自在とされる一方、下流側の該ナット部に該第2の筒状体の上流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第2の筒状体が着脱自在とされ、

該支持部材は該第2の筒状体が挿通される貫通孔と、上流側端部の外周面に該貫通孔に連通して形成され該貫通孔より大径のナット部とを備え、該ナット部に該第2の加熱手段の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着され、該第2の加熱手段が着脱自在とされることにより、

該第2の筒状体は該第1の筒状体との接続を解除自在かつ該第2の加熱手段から脱離自在に備えられ、該触媒はガラス管からなるカートリッジに充填されて該第2の筒状体内に交換自在に収容されることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【請求項2】

請求項1記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記加熱制御手段は、前記第2の加熱手段により前記触媒を複数の異なる温度に加熱し、それぞれの温度で触媒反応を行わせることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

10

【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記気相成分と反応する反応気体を前記触媒反応手段に供給する反応気体供給手段を備えることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【請求項4】

請求項1～請求項3のいずれか1項記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記触媒反応による反応生成物を選択的に前記案内手段に導入する選択的導入手段を備えることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【請求項5】

20

請求項1～請求項4のいずれか1項記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記案内手段は前記反応生成物を未分離で前記検出手段に案内する不活性チューブ又は該反応生成物を成分毎に分離して該検出手段に案内する分離カラムであることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【請求項6】

請求項5記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記不活性チューブにより案内される未分離の前記反応生成物の定性分析を行う第1の検出手段と、前記分離カラムにより案内される前記反応生成物の各成分の質量を検出する第2の検出手段とを備えることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【請求項7】

30

請求項5又は請求項6記載の触媒反応シミュレーション装置において、前記反応生成物の濃度が前記分離カラムにおける分離に不十分であるときに、該反応生成物を冷却して該分離カラムに捕捉することにより濃縮する濃縮手段を備えることを特徴とする触媒反応シミュレーション装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒反応シミュレーション装置に関する。

【背景技術】

【0002】

40

触媒は、大規模な装置に組み込む前に、その挙動に関する各種操作要素の効果が明らかにされている必要がある。そこで、新しい触媒の挙動を速やかに明らかにする技術は、当業者にとって大きな関心事である。

【0003】

近年、燃料の燃焼、燃焼排ガスの浄化、有機合成等の分野で用いられている各種の触媒について、触媒反応のメカニズム、反応生成物等の解析を行って触媒の評価を行う触媒反応シミュレーション装置の開発が行われている。前記触媒反応シミュレーション装置として、例えば、ジェット燃料を加熱炉内に配設した触媒に接触させて反応させ、その反応生成物をガスクロマトグラフ装置により分離し、質量分析計により検出するようにした装置が知られている（例えば、非特許文献1参照）。

50

【 0 0 0 4 】

前記触媒反応シミュレーション装置では、まず、試料となる燃料をポンプ装置により定圧で汲み出し、導管を介してオープンに送入する。前記オープン内には、石英管が配設されており、前記燃料は該石英管内で加熱されることにより気化し、該石英管内に配設された触媒に接触することにより化学反応（触媒反応）を起こす。前記化学反応による反応生成物は、前記石英管から導管を介して取出され、キャピラリーカラムを備えるガスクロマトグラフ装置に送入される。

【 0 0 0 5 】

前記生成物は、前記キャピラリーカラムにより成分毎に分離され、分離された各成分は導管を介して質量分析計に供給され、その質量が検出される。そして、前記質量分析計で検出された各成分の質量を解析することにより、前記触媒反応に関する知見を得ることができる。

10

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 Xiangsheng Nie, . et.al, . "DEVEROPMENT OF ON-LINE GC/MS MONITORING TECHNIQUES FOR HIGH PRESSURE FUEL CONVERSION PROCESSES", [online], Center for Micro Analysis and Reaction Chemistry, University of Utah, [平成 2 4 年 5 月 1 6 日 検索], インターネット<URL:http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol38-4.pdf>

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、前記従来の装置では、気化した成分が石英管内に配設された触媒に接触して触媒反応を起こすときに、該石英管はオープン内に配設されて加熱されるようになっている。従って、前記従来の装置では、前記触媒反応時の温度を精密に制御することが難しく、温度条件の相違による触媒の挙動に関する知見を得ることが難しいという不都合がある。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、かかる不都合を解消して、簡略な装置構成で、触媒反応時の温度を精密に制御して、温度条件の相違による触媒の挙動に関する知見を得ることができる触媒反応シミュレーション装置を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

かかる目的を達成するために、本発明の触媒反応シミュレーション装置は、第 1 の筒状体と、該第 1 の筒状体の周囲に配設された第 1 の加熱手段とを備え、該第 1 の筒状体に供給された試料を該第 1 の加熱手段により加熱して気相成分を生成させる気相成分生成手段と、該第 1 の筒状体の下流側に接続された第 2 の筒状体と、該第 2 の筒状体の周囲に配設された第 2 の加熱手段と、該第 2 の筒状体の内部に配設された触媒とを備え、該気相成分を該触媒に接触させて触媒反応を行う触媒反応手段と、該第 1 の加熱手段による該試料の加熱と、該第 2 の加熱手段による該触媒の加熱とを独立に制御する加熱制御手段と、該触媒反応による反応生成物を検出する検出手段と、該触媒反応手段と該検出手段とに接続され該反応生成物を該触媒反応手段から該検出手段に案内する案内手段とを備える触媒反応シミュレーション装置であって、前記第 1 の筒状体と前記第 2 の筒状体とを接続する接続部材と、該第 2 の筒状体と前記第 2 の加熱手段とを支持する支持部材とを備え、該接続部材は内部に形成され該第 1 の筒状体と該第 2 の筒状体とを連通する管路と、両端の内周面に該管路に連通して形成され該管路より大径のナット部とを備え、上流側の該ナット部に該第 1 の筒状体の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第 1 の筒状体が着脱自在とされる一方、下流側の該ナット部に該第 2 の筒状体の上流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第 2 の筒状体が着脱自在とされ、該支持部材は該

40

50

第2の筒状体が挿通される貫通孔と、上流側端部の外周面に該貫通孔に連通して形成され該貫通孔より大径のナット部とを備え、該ナット部に該第2の加熱手段の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着され、該第2の加熱手段が着脱自在とされることにより、該第2の筒状体は該第1の筒状体との接続を解除自在かつ該第2の加熱手段から脱離自在に備えられ、該触媒はガラス管からなるカートリッジに充填されて該第2の筒状体内に交換自在に収容されることを特徴とする。

【0010】

本発明の触媒反応シミュレーション装置によれば、前記気相成分生成手段で前記試料を加熱することにより生成した気相成分を、前記触媒反応手段で触媒に接触させて触媒反応を行わせる。このとき、前記気相成分生成手段における前記気相成分生成時の温度条件と、前記触媒反応手段における前記触媒反応時の温度条件とを、第1、第2の両加熱手段によりそれぞれ独立に制御することができる。また、前記第2の加熱手段は前記第2の筒状体の周囲に配設されているので、前記加熱制御手段の制御に対応して、前記触媒を所望の温度に加熱することができる。

10

【0011】

従って、本発明の触媒反応シミュレーション装置によれば、前記触媒反応時に前記第2の加熱手段により加熱される触媒の温度を、前記加熱制御手段により精密に制御することができると共に、容易に変更することができる。そして、前記触媒反応の反応生成物を前記案内手段を介して前記検出手段に導き、該検出手段で検出された該反応生成物の解析を行うことにより、温度条件の相違による触媒の挙動に関する知見を得ることができる。

20

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置によれば、前記触媒を交換自在とすることにより、触媒の相違による反応生成物の相違を容易に知ることができ、それぞれの触媒の作用を解析することができる。このとき、本発明の触媒反応シミュレーション装置では、前記第2の筒状体と第1の筒状体との接続を解除し、該第2の筒状体を前記第2の加熱手段から脱離させることにより、前記触媒が充填されているカートリッジが交換可能になるので、該触媒の交換を容易に行うことができる。

前記第2の筒状体と第1の筒状体との接続を解除し、該第2の筒状体を前記第2の加熱手段から脱離させるために、本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記第1の筒状体と前記第2の筒状体とを接続する接続部材と、該第2の筒状体と前記第2の加熱手段とを支持する支持部材とを備え、該接続部材は内部に形成され該第1の筒状体と該第2の筒状体とを連通する管路と、両端の内周面に該管路に連通して形成され該管路より大径のナット部とを備え、上流側の該ナット部に該第1の筒状体の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第1の筒状体が着脱自在とされる一方、下流側の該ナット部に該第2の筒状体の上流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着されて、該第2の筒状体が着脱自在とされ、該支持部材は該第2の筒状体が挿通される貫通孔と、上流側端部の外周面に該貫通孔に連通して形成され該貫通孔より大径のナット部とを備え、該ナット部に該第2の加熱手段の下流側端部の外周面に形成されたボルト部が螺着され、該第2の加熱手段が着脱自在とされている。

30

【0014】

本発明の触媒反応シミュレーション装置において、前記加熱制御手段は、前記第2の加熱手段により前記触媒を複数の異なる温度に加熱し、それぞれの温度で触媒反応を行わせることが好ましい。この結果、本発明の触媒反応シミュレーション装置では、それぞれの温度における触媒の作用を解析し、温度条件の相違による触媒の挙動に関する知見を得ることができる。

40

【0016】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置において、前記気相成分生成手段が第1の筒状体と、該第1の筒状体の周囲に配設され該第1の筒状体に供給された試料を加熱する第1の加熱手段とを備え、前記触媒反応手段が該第1の筒状体に接続され不活性金属管からなる第2の筒状体と、該第2の筒状体の周囲に配設された第2の加熱手段と、該第2

50

の筒状体の内部に配設された触媒とを備えるとき、前記第2の筒状体は前記第1の筒状体との接続を解除自在に備えられると共に、前記第2の加熱手段から脱離自在に備えられ、前記触媒はガラス管からなるカートリッジに充填されて該第2の筒状体内に交換自在に収容されることが好ましい。

【0017】

前記構成を備える本発明の触媒反応シミュレーション装置では、前記第2の筒状体と第1の筒状体との接続を解除し、該第2の筒状体を前記第2の加熱手段から脱離させることにより、前記カートリッジが交換可能になる。従って、前記構成を備える本発明の触媒反応シミュレーション装置によれば、前記触媒の交換を容易に行うことができる。

【0018】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記気相成分と反応する反応気体を前記触媒反応手段に供給する反応気体供給手段を備えることが好ましい。本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記反応気体供給手段を備えることにより、前記気相成分と該反応気体供給手段から供給される反応気体との触媒反応における反応生成物の解析を行うことができる。

【0019】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記触媒反応による反応生成物を選択的に前記案内手段に導入する選択的導入手段を備えることが好ましい。本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記選択的導入手段を備えることにより、前記触媒反応の条件等に対応して任意の反応生成物を選択的に前記案内手段に導入することができ、該案内手段を介して前記検出手段で検出することができる。

【0020】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置において、前記案内手段は、前記反応生成物を未分離で前記検出手段に案内する不活性チューブであってもよく、又は該反応生成物を成分毎に分離して該検出手段に案内する分離カラムであってもよい。前記不活性チューブによれば、前記反応生成物をそのまま未分離の状態直接前記検出手段に案内することができ、該検出手段により該反応生成物の分析を行うことができる。また、前記分離カラムによれば、前記反応生成物を成分毎に分離して前記検出手段に案内することができ、該反応生成物を構成する個々の成分の分析を行うことができる。

【0021】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記案内手段が前記不活性チューブと前記分離カラムとを備えるときに、前記不活性チューブにより案内される未分離の前記反応生成物の定性分析を行う第1の検出手段と、前記分離カラムにより案内される前記反応生成物の各成分の質量を検出する第2の検出手段とを備えることが好ましい。このとき、本発明の触媒反応シミュレーション装置によれば、第1の検出手段で前記反応生成物の定性分析を行いつつ、同時に第2の検出手段で前記反応生成物の各成分の質量を検出することができる。

【0022】

また、本発明の触媒反応シミュレーション装置において、前記反応生成物の濃度が前記分離カラムにおける分離に不十分であるときに、該反応生成物を冷却して該分離カラムに捕捉することにより濃縮する濃縮手段を備えることが好ましい。本発明の触媒反応シミュレーション装置は、前記触媒反応の反応生成物の濃度が希薄であって、前記分離カラムにおける分離に不十分である場合には、選択的に前記気相成分濃縮手段を用いて、該反応生成物を冷却して該分離カラムに捕捉することにより、該反応生成物の濃度を高めることができ、分析精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の触媒反応シミュレーション装置の第1の実施形態の構成を示すシステム構成図。

【図2】本発明の触媒反応シミュレーション装置の第2の実施形態の構成を示すシステム

10

20

30

40

50

構成図。

【図3】本発明の触媒反応シミュレーション装置の第3の実施形態の構成を示すシステム構成図。

【図4】(a)は本発明の触媒反応シミュレーション装置の第3の実施形態の要部を拡大して示す説明的断面図、(b)は(a)の部分側面図。

【図5】図4に示す管状接続部材の構成を示す説明的断面図。

【図6】本発明の触媒反応シミュレーション装置における各実施形態の第1の変形例の構成を示すシステム構成図。

【図7】本発明の触媒反応シミュレーション装置における各実施形態の第2の変形例の構成を示すシステム構成図。

【図8】本発明の触媒反応シミュレーション装置における各実施形態の第3の変形例の構成を示すシステム構成図。

【図9】エタノール蒸気をゼオライト触媒に接触させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム。

【図10】反応炉の設定温度と不活性ステンレス管内の温度分布との関係を示すグラフ。

【図11】(a)はエタノール蒸気をゼオライト触媒に反応させて得られた成分の検出結果を示す全イオンクロマトグラム、(b)は該成分の検出結果を示す選択イオンクロマトグラム。

【図12】(a)は図11(a)に示された平坦部に対応する成分のクロマトグラム、(b)は該クロマトグラムのピーク面積と反応炉の温度との関係を示すグラフ。

【図13】(a)は反応炉の温度を200に5分間維持した後、500に昇温したときに、エタノール蒸気をゼオライト触媒に反応させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム、(b)はその部分拡大図。

【図14】(a)は反応炉の温度を200に5分間維持し、500に昇温して2分間維持した後、再び200に5分間維持してから500に昇温しときに、エタノール蒸気をゼオライト触媒に反応させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム、(b)はその部分拡大図。

【図15】グリセリン蒸気を水素ガスと共にゼオライト触媒に接触させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム。

【図16】グリセリン蒸気を水素ガスと共にモリブデン系触媒に接触させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム。

【図17】セルロースを加熱して得られた気相成分を水素ガスと共にゼオライト触媒に接触させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム。

【図18】セルロースを加熱して得られた気相成分を水素ガスと共にモリブデン系触媒に接触させて得られた成分の検出結果を示すクロマトグラム。

【発明を実施するための形態】

【0024】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0025】

まず、本発明の第1の実施形態の触媒反応シミュレーション装置1aについて説明する。図1に示すように、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1aは、試料導入部2と、試料導入部2から導入された試料を加熱して気相成分を生成させる気相成分生成手段としての加熱炉3とを備えている。加熱炉3は、導入部4を介して気相成分を案内する案内手段としての分離カラム5に接続されており、分離カラム5は検出部6に接続されている。

【0026】

試料導入部2は、例えば試料カップ21aに収容された試料を加熱炉3に導入する試料導入口22を備えている。試料導入口22にはキャリアガス導管23が接続されており、キャリアガス導管23の他方の端部は開閉弁24を介してキャリアガス源25に接続されている。また、キャリアガス導管23からは、試料導入口22と開閉弁24との間から反

10

20

30

40

50

応ガス導管 2 6 が分岐されており、反応ガス導管 2 6 は開閉弁 2 7 を介して反応ガス源 2 8 に接続されている。反応ガス源 2 8 は、一酸化炭素、水素、窒素等の前記試料と反応する反応ガスを、反応ガス導管 2 6 を介して選択的に試料導入口 2 2 に供給する。

【 0 0 2 7 】

加熱炉 3 は、石英ガラス製の筒状体 3 1 を上下方向に備え、筒状体 3 1 は上方で試料導入口 2 2 に接続されると共に、下方で導入部 4 に接続されている。筒状体 3 1 は、下部に触媒層 3 2 を備え、触媒層 3 2 の上方に設けられた空間 3 3 を介して試料導入口 2 2 に接続されている。触媒層 3 2 は、筒状体 3 1 の下部にガラス繊維等の気相成分を透過することができる材料からなる栓（図示せず）を配設すると共に、該栓の上にゼオライト触媒、パラジウム系触媒、モリブデン系触媒等の粒子又は活性炭等の担体に担持させた各種触媒を充填することにより形成することができる。触媒層 3 2 の上には、ガラス繊維等の気相成分を透過することができる材料からなる栓（図示せず）が配設される。

10

【 0 0 2 8 】

また、加熱炉 3 は、筒状体 3 1 の外周側を囲繞して備えられた加熱手段としてのヒーター 3 4 と、ヒーター 3 4 のさらに外周側に巻回された冷却管 3 5 とを備えている。ヒーター 3 4 は、外部に設けられた加熱制御手段としての制御装置 7 により制御されて、筒状体 3 1 を加熱する。また、冷却管 3 5 は、制御装置 7 により冷却水等の冷媒が流通されることにより、ヒーター 3 4 及び筒状体 3 1 を迅速に冷却することができる。

【 0 0 2 9 】

導入部 4 は、上方から筒状体 3 1 の下端部が挿入されると共に、下方からは分離カラム 5 の端部が筒状体 3 1 の下端部に対向する位置に挿入されている。導入部 4 の上部からは、開閉弁 4 1 を備えるスプリットベント管 4 2 が導出されており、下部には開閉弁 4 3 を備える不活性ガス導管 4 4 が接続されている。

20

【 0 0 3 0 】

導入部 4 は、筒状体 3 1 から導入される気相成分の一部をスプリットベント管 4 2 から放出し、或いは不活性ガス導管 4 4 から窒素ガス等の不活性ガスを導入し、該気相成分を該不活性ガスと共にスプリットベント管 4 2 から排出することができる。この結果、導入部 4 は、前記気相成分の選択的導入手段として作用する。

【 0 0 3 1 】

分離カラム 5 は、例えばキャピラリーカラムであり、オープン 5 1 内に收容されている。また、分離カラム 5 は、その上流側に前記気相成分を捕捉して濃縮する濃縮装置 5 2 a を備えている。濃縮装置 5 2 a は液体窒素が貯留されたジュワー瓶 5 3 を備え、ジュワー瓶 5 3 は分離カラム 5 の上流部分が浸漬自在となっている。

30

【 0 0 3 2 】

検出部 6 は、オープン 5 1 の外部に隣接して設けられ、四重極質量分析計等の検出器 6 1 を備えている。検出器 6 1 には、分離カラム 5 の下流端が接続されている。

【 0 0 3 3 】

制御装置 7 は、例えば、ヒーター 3 4 を加熱して昇温させる際の昇温速度等がプログラムされたソフトウェアを記憶しているパーソナルコンピュータを用いることができる。また、制御装置 7 は、開閉弁 2 4 , 2 7 , 4 1 , 4 3 の作動の制御、オープン 5 1 の温度制御、検出器 6 1 の制御及び検出結果の記憶、解析等を一元的に行うものであってもよい。

40

【 0 0 3 4 】

次に、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 a の作動について説明する。

【 0 0 3 5 】

触媒反応シミュレーション装置 1 a では、まず、制御装置 7 によりキャリアガス導管 2 3 の開閉弁 2 4 が開弁され、キャリアガス源 2 5 からのヘリウム等のキャリアガス流通下に、試料が試料導入口 2 2 から、触媒層 3 2 の上方の空間 3 3 に導入される。前記試料は、固体又は高粘度の液体の場合には試料カップ 2 1 a に收容して空間 3 3 に導入することができ、低粘度の液体の場合には、試料カップ 2 1 a に代えてマイクロシリンジ等により空間 3 3 に導入するようにしてもよい。

50

【 0 0 3 6 】

前記試料が空間 3 3 に導入されたとき、筒状体 3 1 は、制御装置 7 に制御されたヒーター 3 4 により該試料から気相成分が生成する温度以上の温度に加熱されている。この結果、前記試料が空間 3 3 で気化又は熱分解し、得られた気相成分は前記キャリアガスにより触媒層 3 2 に案内され、触媒層 3 2 で触媒に接触することにより、触媒反応が起きる。このとき、筒状体 3 1 は、制御装置 7 に制御されたヒーター 3 4 により所望の温度に加熱されており、該温度で前記触媒反応を起こさせることができる。

【 0 0 3 7 】

前記触媒反応は、前記試料から得られた気相成分が前記触媒に接触して、他の成分に変化するものであってもよく、該気相成分が該触媒の存在下、一酸化炭素、水素、窒素等の反応ガスと反応するものであってもよい。前記一酸化炭素、水素、窒素等の反応ガスは、制御装置 7 により、反応ガス導管 2 6 の開閉弁 2 7 を開弁して、選択的に触媒層 3 2 に導入することができる。

10

【 0 0 3 8 】

次に、前記触媒反応による生成した反応生成物は、前記キャリアガスにより導入部 4 に案内される。このとき、導入部 4 では、制御装置 7 によりスプリットベント管 4 2 の開閉弁 4 1 を開弁することにより、前記反応生成物の一部をスプリットベント管 4 2 から放出し、分離カラム 5 に導入される該反応生成物の量を制御してもよい。分離カラム 5 は、導入部 4 に挿入される筒状体 3 1 の下端部に比較してはるかに細径であるので、それ自体流体抵抗として作用し、開閉弁 4 1 を開弁するだけで前記反応生成物の一部をスプリットベント管 4 2 から容易に放出することができる。

20

【 0 0 3 9 】

また、このとき、制御装置 7 により不活性ガス導管 4 4 の開閉弁 4 3 を開閉することにより、前記反応生成物のうち所望の成分のみを分離カラム 5 に導入することができる。即ち、開閉弁 4 3 を開弁し、不活性ガス導管 4 4 から前記反応生成物よりも多量の不活性ガスを供給すると、前記のように分離カラム 5 が流体抵抗として作用するので、該反応生成物は該不活性ガスに伴われてスプリットベント管 4 2 から放出される。従って、前記反応生成物が分離カラム 5 に導入されることを阻止することができる。また、開閉弁 4 3 を開弁し、前記不活性ガスの供給を停止すれば、前記反応生成物が分離カラム 5 に導入される。

30

【 0 0 4 0 】

次に、前記反応生成物は、分離カラム 5 により個々の成分に分離される。本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 a は、分離カラム 5 により分離された個々の成分を四重極質量分析計等の検出器 6 1 で検出することにより、前記反応生成物のクロマトグラム又は、パイログラムを得ることができる。尚、前記パイログラムとは、保持時間に対応して検出されたイオン強度を示すものである。

【 0 0 4 1 】

また、前記反応生成物は、その濃度が希薄であって、前記分離カラムにおける分離に不十分であるときには、分離カラム 5 の上流側に設けられた濃縮装置 5 2 a により濃縮されてもよい。濃縮装置 5 2 a は、液体窒素が貯留されたジュワー瓶 5 3 に分離カラム 5 を浸漬して冷却することにより、分離カラム 5 のジュワー瓶 5 3 に浸漬された部分に前記反応生成物をトラップして濃縮することができる。分離カラム 5 をジュワー瓶 5 3 から取り出すと、トラップされた前記反応生成物はオープン 5 1 内の雰囲気により加熱されて再び気化し、分離カラム 5 により個々の成分に分離される。

40

【 0 0 4 2 】

前記試料の分析が終了したならば、制御装置 7 はヒーター 3 4 を停止すると共に、冷却管 3 5 に冷媒を流通させることによりヒーター 3 4 及び筒状体 3 1 を冷却し、次の分析を準備する。

【 0 0 4 3 】

次に、本発明の第 2 の実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 b について説明する

50

。図2に示すように、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1bは、筒状体31が触媒層32を備えず、図示しない触媒を備える試料カップ21bを用いることを除いて図1に示す触媒反応シミュレーション装置1aと全く同一の構成を備えている。そこで、触媒反応シミュレーション装置1bにおいて、触媒反応シミュレーション装置1aと同一の構成には同一の符号を付し、詳細な説明を省略する。前記触媒は、粘着性のある液体試料又はセルロース等の固体試料と均一に混合されて試料カップ21bに収容される。

【0044】

本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1bによれば、触媒反応シミュレーション装置1aの場合と全く同一にして前記キャリアガスが流通され、該キャリアガス流通下、固体又は高粘度液体の試料が試料カップ21bに収容されて、筒状体31に導入される。このとき、筒状体31は、制御装置7に制御されたヒーター34により該試料から気相成分が生成する温度以上の温度に加熱されている。この結果、前記試料は筒状体31内で気化又は熱分解し、得られた気相成分が直ちに試料カップ21b内の触媒層と接触することにより、触媒反応が起きる。

10

【0045】

本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1bによれば、触媒反応シミュレーション装置1aの場合と全く同一にして、前記触媒反応の反応生成物の分析を行うことができ、検出器61によりクロマトグラム又はパイログラムを得ることができる。

【0046】

また、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1bによれば、前記試料に触媒を混合するか否かで、該触媒の有無による反応生成物の差を知ることができ、触媒の性能を容易に検討することができる。また、このとき、制御装置7により所定のプログラムに従ってヒーター34を加熱して昇温させ、温度に対する反応生成物の変化を知ることができ、前記触媒の活性温度を検討することができる。

20

【0047】

次に、本発明の第3の実施形態の触媒反応シミュレーション装置1cについて説明する。図3に示すように、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置1cは、試料導入部2と、試料導入部2から導入された試料を加熱して気相成分を生成させる気相成分生成手段としての加熱炉3と、該気相成分を触媒に接触させて触媒反応を行う触媒反応手段としての反応炉8とを備えている。反応炉8は、導入部4を介して気相成分を案内する案内手段としての分離カラム5に接続されており、分離カラム5は検出部6に接続されている。

30

【0048】

試料導入部2は、例えば試料カップ21aに収容された試料を加熱炉3に導入する試料導入口22を備えている。試料導入口22にはキャリアガス導管23が接続されており、キャリアガス導管23の他方の端部は開閉弁24を介してキャリアガス源25に接続されている。

【0049】

加熱炉3は、石英ガラス製の筒状体31を上下方向に備え、筒状体31は上方で試料導入口22に接続されると共に、下方で反応炉8に接続されている。また、加熱炉3は、筒状体31の外周側を囲繞して備えられた加熱手段としてのヒーター34と、ヒーター34のさらに外周側に巻回された冷却管35とを備えている。ヒーター34は、外部に設けられた加熱制御手段としての制御装置7により制御されて、筒状体31を加熱する。また、冷却管35は、制御装置7により冷却水等の冷媒が流通されることにより、ヒーター34及び筒状体31を迅速に冷却することができる。

40

【0050】

反応炉8は、筒状体としての不活性ステンレス管81を上下方向に備え、不活性ステンレス管81は上方で筒状体31に連通して接続されると共に、下方で導入部4に接続されている。不活性ステンレス管81は内部に触媒層82を備えている。触媒層82は、筒状体81の下部にガラス繊維等の気相成分を透過することができる材料からなる栓(図示せず)を配設すると共に、該栓の上にゼオライト触媒、パラジウム系触媒、モリブデン系触

50

媒等の粒子又は活性炭等の担体に担持させた各種触媒を充填することにより形成することができる。触媒層 8 2 の上には、ガラス繊維等の気相成分を透過することができる材料からなる栓（図示せず）が配設される。

【 0 0 5 1 】

また、反応炉 8 は、不活性ステンレス管 8 1 の外周側を囲繞して備えられた加熱手段としてのヒーター 8 3 と、ヒーター 8 3 のさらに外周側に巻回された冷却管 8 4 とを備えている。ヒーター 8 3 は、制御装置 7 により制御されて不活性ステンレス管 8 1 を加熱する。

【 0 0 5 2 】

反応炉 8 では、不活性ステンレス管 8 1 に代えて石英製の筒状体を用いることもできるが、不活性ステンレス管 8 1 は不活性金属からなり石英に比較して熱伝導性に優れているので、ヒーター 8 3 を制御装置 7 により制御することにより触媒層 8 2 の温度をより精密に制御することができる。

【 0 0 5 3 】

また、冷却管 8 4 は、制御装置 7 により冷却水等の冷媒が流通されることにより、ヒーター 8 3 及び不活性ステンレス管 8 1 を迅速に冷却することができる。

【 0 0 5 4 】

また、不活性ステンレス管 8 1 の上部には、反応ガス導管 2 6 が接続されており、反応ガス導管 2 6 は開閉弁 2 7 を介して反応ガス源 2 8 に接続されている。反応ガス源 2 8 は、一酸化炭素、水素、窒素等の前記試料と反応する反応ガスを、反応ガス導管 2 6 を介して選択的に不活性ステンレス管 8 1 に供給する。

【 0 0 5 5 】

導入部 4 は、上方から不活性ステンレス管 8 1 の下端部が挿入されると共に、下方からは分離カラム 5 の端部が不活性ステンレス管 8 1 の下端部に対向する位置に挿入されている。導入部 4 の上部からは、開閉弁 4 1 を備えるスプリットベント管 4 2 が導出されており、下部には開閉弁 4 3 を備える不活性ガス導管 4 4 が接続されている。

【 0 0 5 6 】

導入部 4 は、不活性ステンレス管 8 1 から導入される気相成分の一部をスプリットベント管 4 2 から放出し、或いは不活性ガス導管 4 4 から窒素ガス等の不活性ガスを導入し、該気相成分を該不活性ガスと共にスプリットベント管 4 2 から排出することができる。この結果、導入部 4 は、前記気相成分の選択的導入手段として作用する。

【 0 0 5 7 】

分離カラム 5 は、例えばキャピラリーカラムであり、オープン 5 1 内に收容されている。また、分離カラム 5 は、その上流側に前記気相成分を捕捉して濃縮する濃縮装置 5 2 a を備えている。濃縮装置 5 2 a は液体窒素が貯留されたジュワー瓶 5 3 を備え、ジュワー瓶 5 3 は分離カラム 5 の上流部分が浸漬自在となっている。

【 0 0 5 8 】

検出部 6 は、オープン 5 1 の外部に隣接して設けられ、四重極質量分析計等の検出器 6 1 を備えている。検出器 6 1 には、分離カラム 5 の下流端が接続されている。

【 0 0 5 9 】

制御装置 7 は、例えば、ヒーター 3 4 , 8 3 を加熱して昇温させる際の昇温速度等がプログラムされたソフトウェアを記憶しているパーソナルコンピュータを用いることができる。また、制御装置 7 は、開閉弁 2 4 , 2 7 , 4 1 , 4 3 の作動の制御、オープン 5 1 の温度制御、検出器 6 1 の制御及び検出結果の記憶、解析等を一元的に行うものであってもよい。

【 0 0 6 0 】

また、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 c は、図 4 に示すように、加熱炉 3 と反応炉 8 とオープン 5 1 とが互いに着脱自在とされていることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

このとき、図 4 (a) 及び図 4 (b) に示すように、オープン 5 1 は、その上面に立設

10

20

30

40

50

された1対の板状接続部材54, 54を備えており、板状接続部材54, 54はそれぞれその上端縁に開口する1対のU字状溝部55a, 55bを備えている。

【0062】

反応炉8は、1対の板状接続部材54, 54間に跨設される側面視コ字状の跨設部材85を備えており、跨設部材85は水平方向に延在して板状接続部材54, 54間の空間を閉蓋する水平部材851と、水平部材851の両端から垂下された脚部材86、86とを備えている。脚部材86は回動自在に取着された1対のボルト861a, 861bを備えており、板状接続部材54の内面側に接した状態で、ボルト861a, 861bの軸部を板状接続部材54のU字状溝部55a, 55bに挿入することにより、板状接続部材54に取り付けられる。そして、ボルト861a, 861bを締め付けることにより、ボルト861a, 861bの頭部と脚部材86との間に板状接続部材54を挟持して固定する。

10

【0063】

また、反応炉8は、水平部材85を貫通する支持部材852を備えており、支持部材852は不活性ステンレス管81が挿通される貫通孔853と貫通孔853の両端に設けられた袋ナット部854a, 854bとを備えている。支持部材851は、袋ナット部854aに、ヒーター83の下端部に設けられたボルト部831が螺合されることにより、ヒーター83を支持する。不活性ステンレス管81には、ガラス管の内部に充填された触媒により触媒層82が形成されているカートリッジ821が収容されている。

【0064】

また、支持部材852は、袋ナット部854bを導入部4の上端部に設けられたボルト部45に螺合することにより、導入部4と接続される。導入部4は、下端部に設けられたボルト部46を分離カラム5の先端に設けられた袋ナット56に螺合することにより、分離カラム5と接続される。尚、図4では、導入部4のスプリットベント管42及び不活性ガス導管44は省略して示している。

20

【0065】

また、反応炉8は、水平部材851の側端縁に立設された側壁部材87と、側壁部材87の上端縁から水平方向に延出され水平部材851に対向する天面部材88とを備えており、天面部材88の上面には、オープン51の板状接続部材54, 54と同様の構成を備える1対の板状接続部材89, 89が立設されている。1対の板状接続部材89, 89は、それぞれその上端縁に開口する1対のU字状溝部891a, 891bを備えている。

30

【0066】

加熱炉3は、反応炉8の跨設部材85と同様の構成を備える跨設部材36を備えており、跨設部材36は水平方向に延在して板状接続部材89, 89間の空間を閉蓋する水平部材361と、水平部材361の両端から垂下された脚部材37, 37とを備えている。脚部材37は回動自在に取着された1対のボルト371a, 371bを備えており、板状接続部材89の内面側に接した状態で、ボルト371a, 371bの軸部を板状接続部材89のU字状溝部891a, 891bに挿入することにより、板状接続部材89に取り付けられる。そして、ボルト371a, 371bを締め付けることにより、ボルト371a, 371bの頭部と脚部材37との間に板状接続部材89を挟持して固定する。

【0067】

また、加熱炉3は、水平部材36を貫通する支持部材362を備えており、支持部材362は筒状体31が挿通される貫通孔363と貫通孔363の両端に設けられた袋ナット部364a, 364bとを備えている。支持部材362は、袋ナット部364aに、ヒーター34の下端部に設けられたボルト部341が螺合されることにより、ヒーター34を支持する。

40

【0068】

また、加熱炉3は、筒状体31と不活性ステンレス管81とを接続する管状接続部材365を備えており、管状接続部材365の反応炉8側の端部は、反応炉8の天面部材88に穿設された貫通孔部881に挿入されている。管状接続部材365は、加熱炉3側の端部外周面に設けられたボルト部366aを袋ナット部364に螺合することにより支持部

50

材 3 6 2 と接続される。また、管状接続部材 3 6 5 は、反応炉 8 側の端部外周面に設けられたボルト部 3 6 6 b を、貫通孔部 8 8 1 に挿入される不活性ステンレス管 8 1 の端部に設けられた袋ナット 8 1 1 に螺合することにより不活性ステンレス管 8 1 と接続される。このとき、不活性ステンレス管 8 1 と管状接続部材 3 6 5 との間には O リング 8 1 2 が配設されることにより気密性が保持されている。

【 0 0 6 9 】

尚、管状接続部材 3 6 5 には、図示しない反応ガス導管 2 6 が接続されている。

【 0 0 7 0 】

管状接続部材 3 6 5 は、図 5 に示すように、加熱炉 3 側に支持部材 3 6 2 と接続する第 1 接続部 3 6 7 a を備えると共に、反応炉 8 側に不活性ステンレス管 8 1 と接続する第 2 接続部 3 6 7 b を備え、第 1、第 2 接続部 3 6 7 a, b は管継手 3 6 8 により連結されている。第 1 接続部 3 6 7 a は、加熱炉 3 側の端部外周面にボルト部 3 6 6 a を備えると共に、反対側の端部外周面にボルト部 3 6 9 a を備えている。また、第 2 接続部 3 6 7 b は、反応炉 8 側の端部外周面にボルト部 3 6 6 b を備えると共に、反対側の端部外周面にボルト部 3 6 9 b を備えている。

10

【 0 0 7 1 】

また、管継手 3 6 8 は、回動自在とされた袋ナット 3 7 0 a, b を両端に備え、加熱炉 3 側の端部に備えられた袋ナット 3 7 0 a が第 1 接続部 3 6 7 a のボルト部 3 6 9 a に螺合され、反応炉 8 側の端部に備えられた袋ナット 3 7 0 b が第 2 接続部 3 6 7 b のボルト部 3 6 9 b に螺合される。この結果、管継手 3 6 8 により、第 1 接続部 3 6 7 a と第 2 接続部 3 6 7 b とが接続される。

20

【 0 0 7 2 】

尚、加熱炉 3 及び反応炉 8 は、オープン 5 1 の上面に立設されたハウジング (図示せず) 内に収容されている。

【 0 0 7 3 】

図 4 及び図 5 に示す構成では、まず、前記ハウジングを取り外し、加熱炉 3 の脚部材 3 7 に装着されたボルト 3 7 1 a, b を緩めると共に、不活性ステンレス管 8 1 の袋ナット 8 1 1 を緩めて管状接続部材 3 6 5 と不活性ステンレス管 8 1 との接続を解除する。そして、加熱炉 3 を支持部材 3 6 2 及び管状接続部材 3 6 5 と共に、反応炉 8 の板状接続部材 8 9 の U 字状溝部 8 9 1 a, b に沿って上方に移動させることにより、反応炉 8 から加熱炉 3 を取り外すことができる。

30

【 0 0 7 4 】

次に、反応炉 8 の脚部材 8 6 に装着されたボルト 8 6 1 a, b を緩めると共に、導入部 4 のボルト部 4 5 を緩めて支持部材 8 5 2 と導入部 4 との接続を解除する。そして、反応炉 8 を支持部材 8 5 2 と共に、オープン 5 1 の板状接続部材 5 4 の U 字状溝部 5 5 a, b に沿って上方に移動させることにより、オープン 5 1 から反応炉 8 を取り外すことができる。

【 0 0 7 5 】

このようにすることにより、反応炉 8 から不活性ステンレス管 8 1 を取り外し、不活性ステンレス管 8 1 の内部に収容されているカートリッジ 8 2 1 を取り出すことができる。そこで、カートリッジ 8 2 1 に充填される触媒を変えて、それぞれ異なる触媒からなる触媒層 8 2 を備える複数のカートリッジ 8 2 1 を準備しておき、カートリッジ 8 2 1 を交換することにより、容易に触媒の交換を行うことができる。

40

【 0 0 7 6 】

次に、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 c の作動について説明する。

【 0 0 7 7 】

触媒反応シミュレーション装置 1 c では、まず、制御装置 7 によりキャリアガス導管 2 3 の開閉弁 2 4 が開弁され、キャリアガス源 2 5 からのヘリウム等のキャリアガス流通下に、試料が試料導入口 2 2 から、筒状体 3 1 に導入される。前記試料は、固体又は高粘度の液体の場合には試料カップ 2 1 a に収容して筒状体 3 1 に導入することができ、低粘度

50

の液体の場合には、試料カップ 2 1 a に代えてマイクロシリンジ等により筒状体 3 1 に導入するようにしてもよい。

【 0 0 7 8 】

前記試料が導入されたとき、筒状体 3 1 は、制御装置 7 に制御されたヒーター 3 4 により該試料から気相成分が生成する温度以上の温度に加熱されている。この結果、前記試料が筒状体 3 1 内で気化又は熱分解し、得られた気相成分は前記キャリアガスにより反応炉 8 の不活性ステンレス管 8 1 に案内される。

【 0 0 7 9 】

不活性ステンレス管 8 1 には触媒層 8 2 が備えられているので、不活性ステンレス管 8 1 に案内された前記気相成分が触媒層 8 2 で触媒に接触することにより、触媒反応が起きる。このとき、不活性ステンレス管 8 1 は、制御装置 7 に制御されたヒーター 8 3 により所望の温度に加熱されており、該温度で前記触媒反応を起こさせることができる。

【 0 0 8 0 】

前記触媒反応は、前記試料から得られた気相成分が前記触媒に接触して、他の成分に変化するものであってもよく、該気相成分が該触媒の存在下、一酸化炭素、水素、窒素等の反応ガスと反応するものであってもよい。前記一酸化炭素、水素、窒素等の反応ガスは、制御装置 7 により、反応ガス導管 2 6 の開閉弁 2 7 を開弁して、選択的に不活性ステンレス管 8 1 に導入することができる。

【 0 0 8 1 】

本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 c によれば、加熱炉 3 と独立に反応炉 8 が設けられており、反応炉 8 は加熱炉 3 のヒーター 3 4 とは別のヒーター 8 3 により加熱される。従って、本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 c では、加熱炉 3 における前記気相成分生成時の温度条件と、反応炉 8 における前記触媒反応時の温度条件とを、ヒーター 3 4 , 8 3 によりそれぞれ独立に制御することができる。また、反応炉 8 は、熱伝導性に優れた不活性ステンレス管 8 1 を備えているので、ヒーター 8 3 を制御装置 7 により制御することにより前記触媒反応時の温度をより精密に制御することができる。

【 0 0 8 2 】

次に、前記触媒反応による生成した反応生成物は、前記キャリアガスにより導入部 4 に案内される。このとき、導入部 4 では、制御装置 7 によりスプリットベント管 4 2 の開閉弁 4 1 を開弁することにより、前記反応生成物の一部をスプリットベント管 4 2 から放出し、分離カラム 5 に導入される該反応生成物の量を制御してもよい。分離カラム 5 は、導入部 4 に挿入される筒状体 3 1 の下端部に比較してはるかに細径であるので、それ自体流体抵抗として作用し、開閉弁 4 1 を開弁するだけで前記反応生成物の一部をスプリットベント管 4 2 から容易に放出することができる。

【 0 0 8 3 】

また、このとき、制御装置 7 により不活性ガス導管 4 4 の開閉弁 4 3 を開閉することにより、前記反応生成物のうち所望の成分のみを分離カラム 5 に導入することができる。即ち、開閉弁 4 3 を開弁し、不活性ガス導管 4 4 から前記反応生成物よりも多量の不活性ガスを供給すると、前記のように分離カラム 5 が流体抵抗として作用するので、該反応生成物は該不活性ガスに伴われてスプリットベント管 4 2 から放出される。従って、前記反応生成物が分離カラム 5 に導入されることを阻止することができる。また、開閉弁 4 3 を開弁し、前記不活性ガスの供給を停止すれば、前記反応生成物が分離カラム 5 に導入される。

【 0 0 8 4 】

次に、前記反応生成物は、分離カラム 5 により個々の成分に分離される。本実施形態の触媒反応シミュレーション装置 1 c は、分離カラム 5 により分離された個々の成分を四重極質量分析計等の検出器 6 1 で検出することにより、前記反応生成物のクロマトグラム又は、パイログラムを得ることができる。

【 0 0 8 5 】

また、前記反応生成物は、その濃度が希薄であって、前記分離カラムにおける分離に不

10

20

30

40

50

十分であるときには、分離カラム 5 の上流側に設けられた濃縮装置 5 2 a により濃縮されてもよい。濃縮装置 5 2 a は、液体窒素が貯留されたジュワー瓶 5 3 に分離カラム 5 を浸漬して冷却することにより、分離カラム 5 のジュワー瓶 5 3 に浸漬された部分に前記反応生成物をトラップして濃縮することができる。分離カラム 5 をジュワー瓶 5 3 から取り出すと、トラップされた前記反応生成物はオープン 5 1 内の雰囲気により加熱されて再び気化し、分離カラム 5 により個々の成分に分離される。

【0086】

前記試料の分析が終了したならば、制御装置 7 はヒーター 3 4 , 8 3 を停止すると共に、冷却管 3 5 , 8 4 に冷媒を流通させることにより、ヒーター 3 4 , 8 3 、筒状体 3 1 及び不活性ステンレス管 8 1 を冷却し、次の分析を準備する。

10

【0087】

前記各実施形態では、導入部 4 と検出部 6 とを分離カラム 5 により接続するようにしているが、図 6 に第 1 の変形例として示すように不活性チューブ 9 により接続するようにしてもよい。この場合には、前記触媒反応の反応生成物が分離されることなく、そのまま検出器 6 1 で検出されることになり、発生ガス分析 (Evolved Gas Analysis) の結果として、該反応生成物のサーモグラムを得ることができる。また、このようにすることにより、前記触媒反応をリアルタイムでモニタリングすることができる。

【0088】

また、図 7 に第 2 の変形例として示すように、分離カラム 5 と不活性チューブ 9 との両方を備え、分離カラム 5 により分離された個々の成分を検出する第 1 の検出器 6 1 a と、不活性チューブ 9 により案内される反応生成物を検出する第 2 の検出器 6 1 b とを備えるようにしてもよい。各検出器 6 1 a , 6 1 b としては、前記各実施形態と同一の四重極質量分析計等を用いることができる。

20

【0089】

図 7 に示す変形例では、検出器 6 1 b により前記触媒反応をリアルタイムでモニタリングしつつ、該触媒反応の反応生成物を分離カラム 5 により個々の成分に分離し、検出器 6 1 a により検出することができる。従って、例えば、検出器 6 1 b により前記触媒反応をリアルタイムでモニタリングしつつ、導入部 4 を前記反応生成物の選択的導入手段として用いることにより、該反応生成物の所望の成分のみを分離カラム 5 に導入することもできる。

30

【0090】

また、前記各実施形態では、濃縮装置 5 2 a として液体窒素が貯留されたジュワー瓶 5 3 に分離カラム 5 を浸漬するようにしているが、図 8 に第 3 の変形例として示すように、分離カラム 5 の上流側の一部を囲繞する外套管 5 7 と、冷媒噴射ノズル 5 8 を備える濃縮装置 5 2 b を備えていてもよい。冷媒噴射ノズル 5 8 は、外套管 5 7 に直交するように備えられ、導管 5 9 を介して冷媒源 6 0 から供給される冷媒を外套管 5 7 内の分離カラム 5 に噴射して冷却することにより、この部分に前記反応生成物をトラップして濃縮することができる。前記冷媒としては、例えば液体窒素を用いることができる。

【0091】

次に、本発明の実施例について説明する。

40

【実施例】

【0092】

〔実施例 1〕

本実施例では、図 3 に示す触媒反応シミュレーション装置 1 c において、触媒層 8 2 にゼオライト触媒 (Z S M - 5) を用いた。そして、キャリアガス導管 2 3 から供給されるキャリアガスとしてのヘリウムの流通下、マイクロシリンジを用いて加熱炉 3 にエタノールを連続的に供給した。

【0093】

加熱炉 3 は 4 0 ~ 9 0 0 の範囲の温度に設定することができ、本実施例では制御装置 7 によりヒーター 3 4 を制御して加熱炉 3 の温度を 2 5 0 として、前記エタノールを気

50

化させた。

【0094】

生成したエタノール蒸気を、キャリアガスにより反応炉8に案内し、不活性ステンレス管81に備えられている触媒層82に接触させ、前記ゼオライト触媒により触媒反応させた。反応炉8は100～900の範囲の温度に設定することができ、本実施例では制御装置7によりヒーター83を制御して反応炉8の温度をまず100とし、次いで300に上昇させた。

【0095】

このとき、分離カラム5に代えて、図4に示す不活性チューブ9を用いて、発生ガス分析を行った結果をサーモグラムとして図9(a)に示す。図9(a)から、反応炉8の温度が100の間は質量電荷比(以下、 m/z と略記する)45の物質が多く検出されるが、経時的に減少し、代わって m/z :28の物質と m/z :18の物質とが検出されるようになることがわかる。また、反応炉8の温度が300になると、 m/z :28の物質と m/z :18の物質とが多く検出されるようになり、 m/z :45の物質は痕跡量となることがわかる。

10

【0096】

前記 m/z :45の物質はエタノールであり、 m/z :28の物質はエチレン、 m/z :18の物質は H_2O である。前記サーモグラムから、100では前記触媒反応がほとんど進行せず、300で該触媒反応が進行してエタノールがジエチルエーテルを経て、エチレンと H_2O とに変化するものと推定することができる。

20

【0097】

次に、図9(a)のサーモグラムの領域Aと領域Bとに当たる部分をそれぞれ導入部4において、選択的に分離カラム5に導入すると共に、濃縮装置52aにより濃縮した後、分離カラム5により分離された成分を検出器61で検出した。得られた結果をクロマトグラムとして図9(b)に示す。

【0098】

図9(b)から、領域Aでは H_2O とエタノールとジエチルエーテルとが検出される一方、領域Bではエチレンと H_2O とが検出されており、前記サーモグラムから得られた推定の裏付けを得ることができることが明らかである。

【0099】

次に、エタノール蒸気を触媒層82に接触させ、反応炉8の温度をまず100とし、次いで300に上昇させたときに得られる全ての成分を分離カラム5に導入し、分離された成分を検出器61で検出した。得られた結果をクロマトグラムとして図9(c)に示す。

30

【0100】

図9(c)から、エチレンと H_2O とエタノールとが検出されていることがわかる。前記エタノールは、反応炉8の温度が100である間に分離カラム5に導入されたものと考えられ、エチレンと H_2O とは最終生成物と考えられる。また、ジエチルエーテルは300の温度でエチレンと H_2O とに変化するため、検出されないものと考えられる。

【0101】

〔実施例2〕

本実施例では、図3に示す触媒反応シミュレーション装置1cにおいて、まず、実施例1と全く同一にしてエタノールを加熱炉3に供給して気化させ、得られたエタノール蒸気を触媒層82に接触させた。このとき、本実施例では、反応炉8の温度を60から500まで段階的に昇温させ、それぞれの温度における反応生成物の解析を行った。

40

【0102】

次に、触媒反応シミュレーション装置1cにおける反応炉8の設定温度と不活性ステンレス管81内の温度分布との関係を図10に示す。図10において、縦軸の数値は、不活性ステンレス管81の上端部からの長さを示し、触媒層82は40～110mmの範囲に設けられている。図10から、触媒反応シミュレーション装置1cにおける反応炉8によ

50

れば、触媒層 8 2 の中心部の温度を設定温度と略一致させることができ、触媒層 8 2 の温度を精密に制御できることが明らかである。

【 0 1 0 3 】

次に、エタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させた後、最初の 1 0 分間で反応炉 8 の設定温度を 6 0 から 1 0 0 に昇温させ、その後は 1 0 分間毎に 5 0 ずつ段階的に昇温させた。前記反応炉 8 の温度の上昇は、制御装置 7 のプログラムに従って行った。また、このとき、触媒層 8 2 の温度は、図 1 0 に示すように反応炉 8 の設定温度と十分に一致している。

【 0 1 0 4 】

前記温度条件下にエタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させて得られた成分を分離カラム 5 に導入し、分離された成分を検出器 6 1 で検出した。得られた結果を、全イオンクロマトグラム (TIC, Total Ion Chromatogram) として図 1 1 (a) に示す。また、 H_2O^+ 、 $C_2H_4^+$ 、 $C_2H_5OH^+$ 、 $(C_2H_5)_2O^+$ 、 $C_7H_8^+$ の各イオンについてのイオン毎の選択イオンクロマトグラム (Selected Ion Chromatogram) を図 1 1 (b) に示す。

10

【 0 1 0 5 】

図 1 1 (a) , (b) から、エタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させた後の 4 0 分間、2 0 0 までの温度範囲で、 $C_2H_5OH^+$ に対応するエタノールが、 $(C_2H_5)_2O^+$ に対応するジエチルエーテルとなることがわかる。また、その後、ジエチルエーテルの脱水素を経て H_2O^+ に対応する H_2O と $C_2H_4^+$ に対応するエチレンが生成し、さら

20

【 0 1 0 6 】

従って、触媒反応シミュレーション装置 1 c によれば、触媒反応時の触媒層 8 2 の温度を精密に制御して、それぞれの温度における触媒の作用を解析し、温度条件の相違による触媒の挙動に関する知見を得ることができることが明らかである。

【 0 1 0 7 】

次に、図 1 1 (a) の全イオンクロマトグラムにおいて、各温度領域における平坦部の 3 0 秒間に当たる領域をサンプリングしたクロマトグラムを図 1 2 (a) に示す。また、検出された成分の図 1 2 (a) におけるピーク面積と、反応炉 8 の温度との関係を図 1 2 (b) に示す。尚、図 1 2 (b) において、各成分のピーク面積は 10^7 倍されている。

30

【 0 1 0 8 】

図 1 2 (b) から、前記触媒反応において、エチレンを得るための最適温度は 2 5 0 ~ 3 0 0 の範囲であることがわかる。従って、触媒反応シミュレーション装置 1 c によれば、触媒反応における最適温度を解析することができることが明らかである。

【 0 1 0 9 】

〔実施例 3〕

本実施例では、図 3 に示す触媒反応シミュレーション装置 1 c において、まず、実施例 1 と全く同一にしてエタノールを加熱炉 3 に供給して気化させ、得られたエタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させた。このとき、本実施例では、反応炉 8 の温度を、まず、2 0 0 に 5 分間維持した後、5 0 0 に昇温し、反応生成物の解析を行った。

40

【 0 1 1 0 】

前記温度条件下にエタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させて得られた成分を分離カラム 5 に導入し、分離された成分を検出器 6 1 で検出した。得られた結果を、図 1 3 (a) に示す。また、図 1 3 (a) におけるエタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させてから 2 分後以降の部分を 4 0 倍に拡大して図 1 3 (b) に示す。

【 0 1 1 1 】

図 1 3 (a) , (b) から、反応炉 8 の温度が 2 0 0 の間に、エチレン、 H_2O 、 $iso-C_4'$ 、 $2-C_4'$ 、 $2-C_6'$ 等の成分が検出されると共に、反応炉 8 の温度が 5 0 0 に昇温された後のエタノール蒸気を触媒層 8 2 に接触させてから 7 ~ 8 分後の領域にブロードなピークが検出されることがわかる。前記ブロードなピークのマススペクトル

50

を図13(c)に示す。

【0112】

図13(c)から、前記ピークは m/z :18の物質と m/z :25~28の物質によるものであることがわかる。ここで、 m/z :18の物質は H_2O であり、 m/z :25~28の物質はエチレンである。

【0113】

次に、前記ブロードなピークが検出される理由を検証するために、反応炉8の温度を、まず、200に5分間維持した後、500に昇温して2分間維持し、この間にエタノール蒸気を触媒層82に接触させて得られた成分を濃縮装置52aにより分離カラム5の上流側にトラップした。次に、反応炉8の温度を再び200に戻して5分間維持した後、500に昇温し、反応生成物の解析を行った。

10

【0114】

前記条件下に濃縮装置52aによりトラップされた成分を熱脱着させて分離カラム5に導入し、分離された成分を検出器61で検出した。得られた結果を、図14(a)に示す。また、図14(a)における反応炉8の温度を再び200に戻してから2分後以降の部分に40倍に拡大して図14(b)に示す。

【0115】

図14(a),(b)から、反応炉8の温度を200に戻してから5分間に、エチレン、 H_2O 、 $2-C_6H_6$ 、ベンゼン等の成分が検出されると共に、反応炉8の温度が500に昇温された後にはトルエン、キシレン等の成分が検出されるが、反応炉8の温度を200に戻してから7~8分後の領域(図13(a),(b)のエタノール蒸気を触媒層82に接触させてから7~8分後の領域に相当)には、全くピークが認められないことがわかる。

20

【0116】

図13,14から、図13(a),(b)のエタノール蒸気を触媒層82に接触させてから7~8分後の領域に現れるブロードなピークは、反応炉8の温度が200の間に触媒層82に吸着されたエチレンと、 H_2O とが、反応炉8の温度が500に昇温されることにより熱脱着されたものと推定することができる。

【0117】

一方、図14(a),(b)では、200に5分間維持した後、500に昇温して2分間維持し、この間にエタノール蒸気を触媒層82に接触させて得られた成分を濃縮装置52aにより分離カラム5の上流側にトラップしている。従って、最初に200に5分間維持した間に触媒層82に吸着された成分も、続く500に2分間維持した間に熱脱着され、分離カラム5の上流側にトラップされているものと考えられる。

30

【0118】

この結果、反応炉8の温度を再び200に戻して5分間維持した後、500に昇温しても触媒層82から熱脱着される成分はなく、従って図14(a),(b)では、図13(a),(b)におけるブロードなピークが検出されないものと考えられる。

【0119】

従って、触媒反応シミュレーション装置1cによれば、図13,14に示すように、夾雑物と思われるピークについても解析することができることが明らかである。

40

【0120】

〔実施例4〕

本実施例では、図3に示す触媒反応シミュレーション装置1cにおいて、キャリアガス導管23から供給されるキャリアガスとしてのヘリウムの流通下、高粘度の液体試料としてのグリセリンを試料カップ21aに収容して、加熱炉3に供給した。

【0121】

本実施例では制御装置7によりヒーター34を制御して加熱炉3の温度を300として、前記グリセリンを気化させた。次に、生成したグリセリン蒸気をキャリアガスにより反応炉8に案内すると共に、反応ガス導管26を介して反応ガス源28から水素ガスを供

50

給して、グリセリン蒸気と共に不活性ステンレス管 8 1 に備えられている触媒層 8 2 に接触させ、触媒反応させた。

【 0 1 2 2 】

このとき、本実施例では制御装置 7 によりヒーター 8 3 を制御して反応炉 8 の温度を 200 とした。次に、前記温度条件下にグリセリン蒸気及び水素ガスを触媒層 8 2 に接触させて得られた成分を分離カラム 5 に導入し、分離された成分を検出器 6 1 で検出した。

【 0 1 2 3 】

ここで、触媒層 8 2 にゼオライト触媒 (Z S M - 5) を用いたときに得られた結果を、全イオンクロマトグラムとして図 1 5 に示す。また、図 1 5 の保持時間 0 ~ 4 分の領域を拡大して図 1 5 中の上段に示す。

10

【 0 1 2 4 】

また、触媒層 8 2 にモリブデン系触媒を用いたときに得られた結果を、全イオンクロマトグラムとして図 1 6 に示す。また、図 1 6 の保持時間 0 ~ 3 分の領域を拡大して図 1 6 中の上段に示す。

【 0 1 2 5 】

図 1 5 からは、グリセリンに対する水素添加生成物として、エタン、プロパン、水、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の化合物が検出されることがわかる。一方、図 1 6 からは、グリセリンに対する水素添加生成物として、前記化合物に加え、さらにブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、メチルシクロペンタン、p - メチルピフェニル等の化合物が検出されることがわかる。

20

【 0 1 2 6 】

従って、図 1 5 , 1 6 から触媒の相違による反応生成物の相違を容易に知ることができる。

【 0 1 2 7 】

〔 実施例 5 〕

本実施例では、図 3 に示す触媒反応シミュレーション装置 1 c において、キャリアガス導管 2 3 から供給されるキャリアガスとしてのヘリウムの流通下、固体試料としてのセルロースを試料カップ 2 1 a に収容して、加熱炉 3 に供給した。

【 0 1 2 8 】

本実施例では制御装置 7 によりヒーター 3 4 を制御して加熱炉 3 の温度を 450 とし、前記セルロースを熱分解させた。次に、生成した気相成分をキャリアガスにより反応炉 8 に案内すると共に、反応ガス導管 2 6 を介して反応ガス源 2 8 から水素ガスを供給して、該気相成分と共に不活性ステンレス管 8 1 に備えられている触媒層 8 2 に接触させ、触媒反応させた。

30

【 0 1 2 9 】

このとき、本実施例では制御装置 7 によりヒーター 8 3 を制御して反応炉 8 の温度を 200 とした。次に、前記温度条件下に前記気相成分及び水素ガスを触媒層 8 2 に接触させて得られた成分を分離カラム 5 に導入し、分離された成分を検出器 6 1 で検出した。

【 0 1 3 0 】

ここで、触媒層 8 2 にゼオライト触媒 (Z S M - 5) を用いたときに得られた結果を、全イオンクロマトグラムとして図 1 7 に示す。また、図 1 7 の保持時間 0 ~ 4 分の領域を拡大して図 1 7 中の上段に示す。

40

【 0 1 3 1 】

また、触媒層 8 2 にモリブデン系触媒を用いたときに得られた結果を、全イオンクロマトグラムとして図 1 8 に示す。また、図 1 8 の保持時間 0 ~ 3 分の領域を拡大して図 1 8 中の上段に示す。

【 0 1 3 2 】

図 1 7 からは、セルロースを熱分解させて得られた気相成分に対する水素添加生成物として、エタン、水、トルエン、キシレン等の化合物が検出されることがわかる。一方、図 1 8 からは、セルロースを熱分解させて得られた気相成分に対する水素添加生成物として

50

、前記化合物に加え、さらにプロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、ナフタレン、p - メチルピフェニル等の化合物が検出されることがわかる。

【 0 1 3 3 】

従って、図 1 7 , 1 8 から触媒の相違による反応生成物の相違を容易に知ることができる。

【 0 1 3 4 】

実施例 4 , 5 から、触媒反応シミュレーション装置 1 c によれば、触媒層 8 2 の触媒を替えることにより触媒の相違による反応機構の相違や反応生成物の相違についても容易に解析することができることが明らかである。

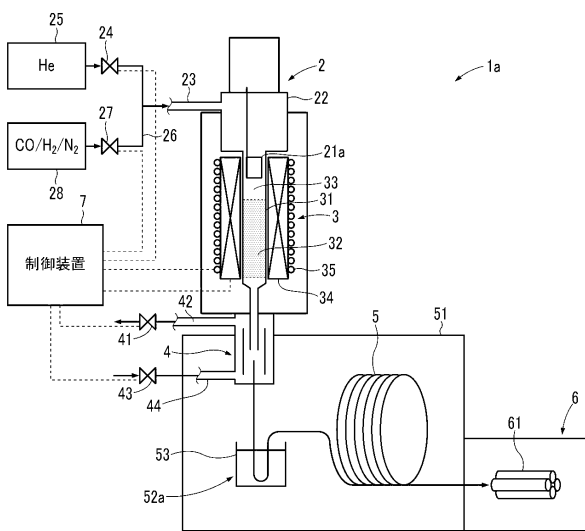
【 符号の説明 】

【 0 1 3 5 】

1 a , 1 b , 1 c ... 触媒反応シミュレーション装置、 3 ... 加熱炉、 4 ... 導入部、 5 ... 分離カラム、 6 ... 検出部、 7 ... 制御装置、 8 ... 反応炉、 9 ... 不活性チューブ。

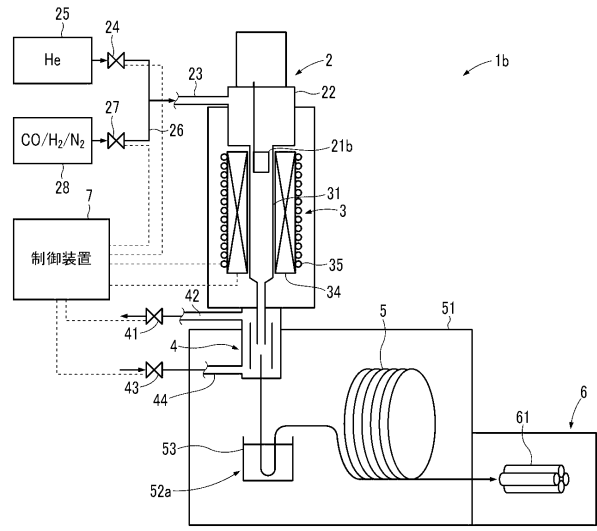
【 図 1 】

FIG.1

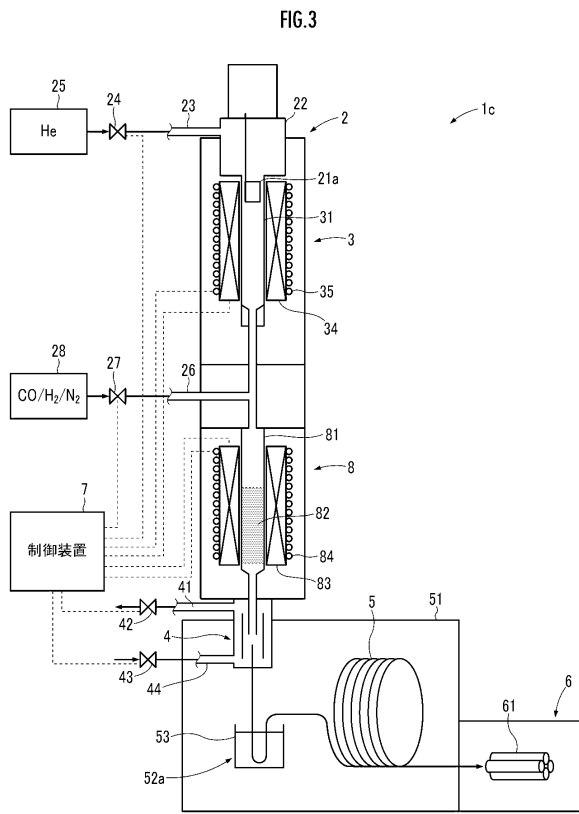


【 図 2 】

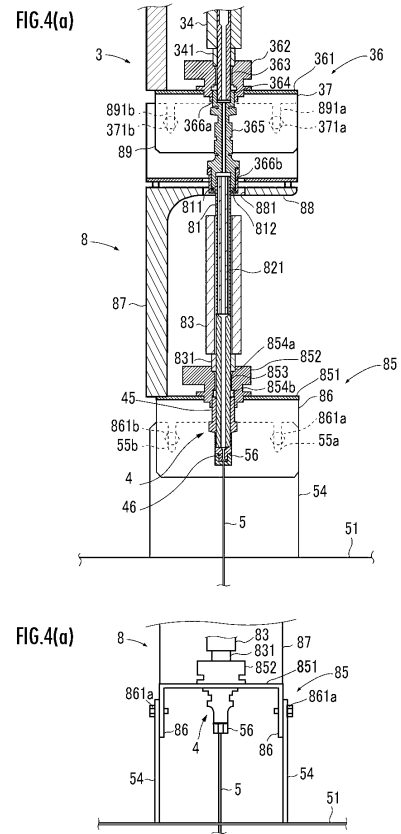
FIG.2



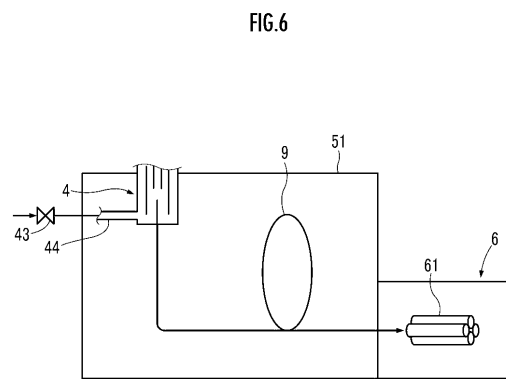
【 図 3 】



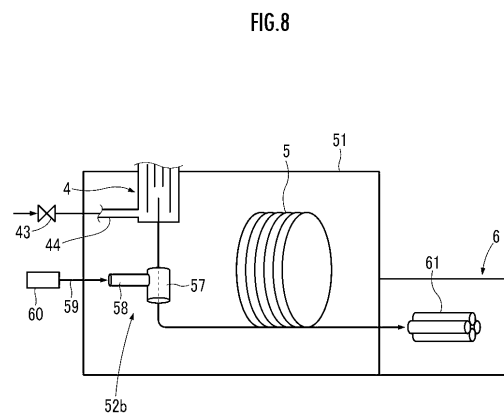
【 図 4 】



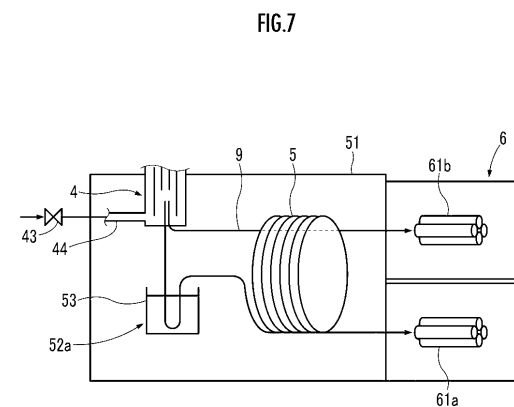
【 図 6 】



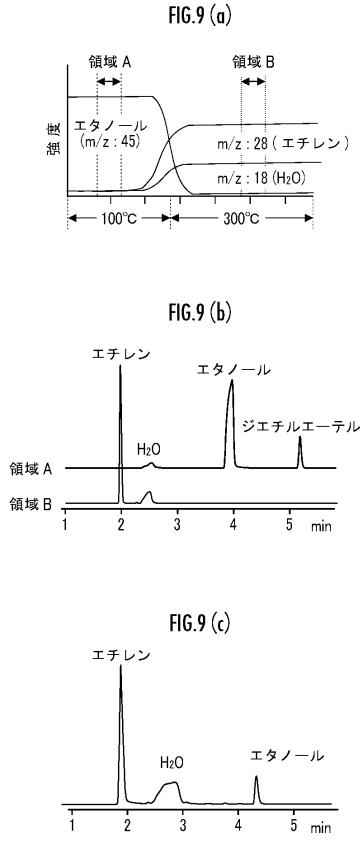
【 図 8 】



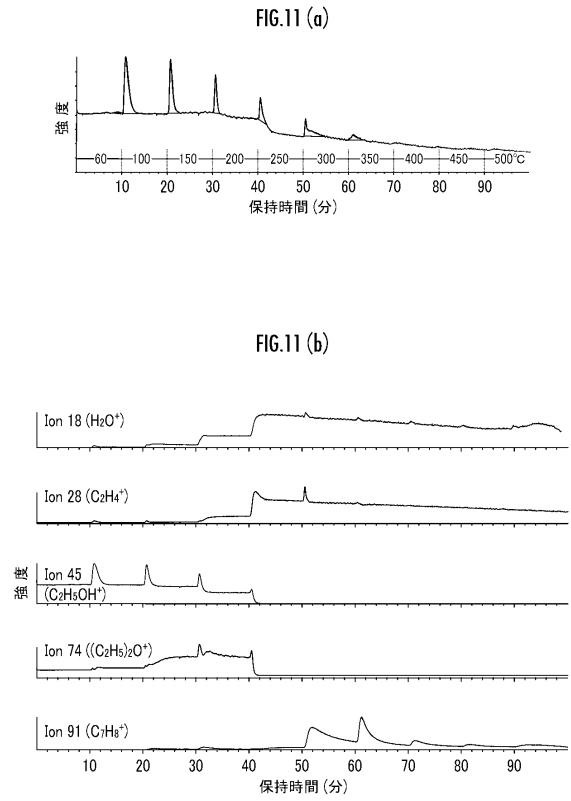
【 図 7 】



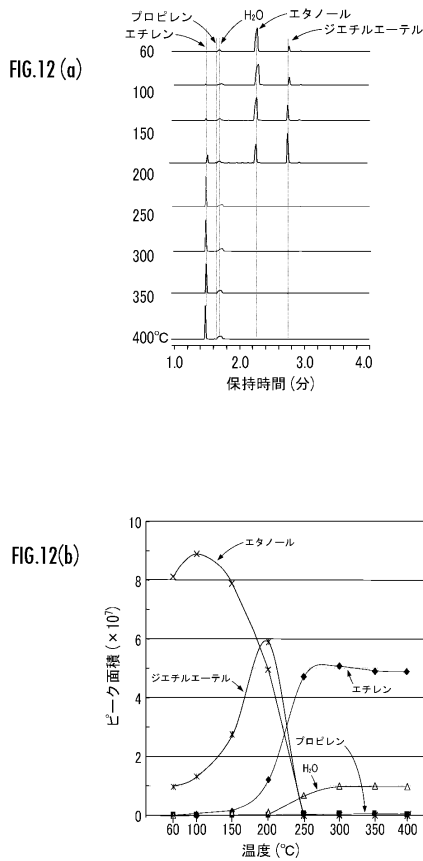
【 図 9 】



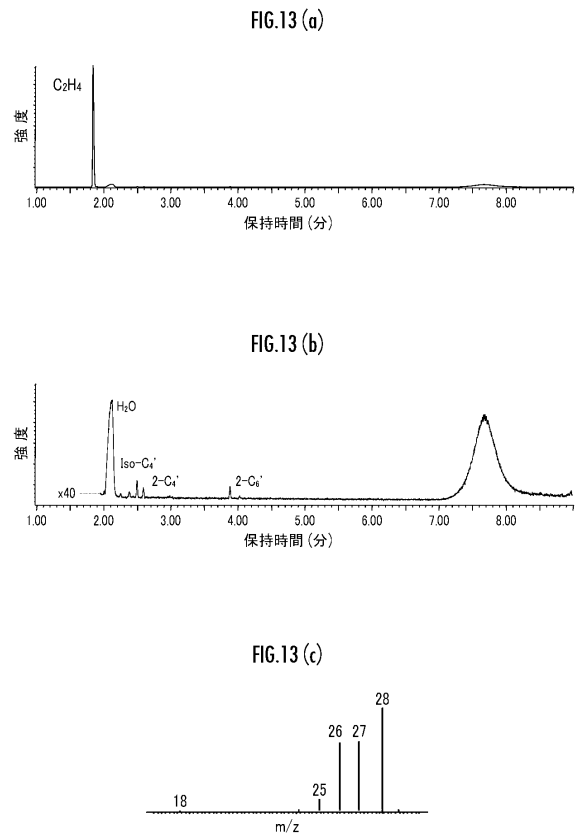
【 図 1 1 】



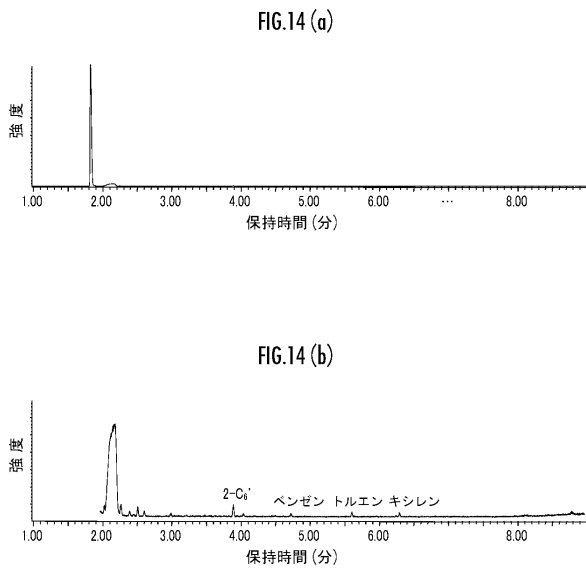
【 図 1 2 】



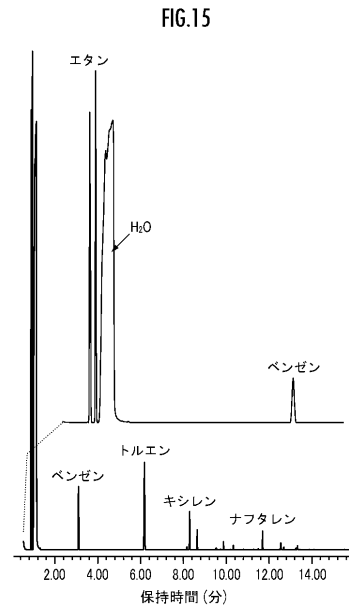
【 図 1 3 】



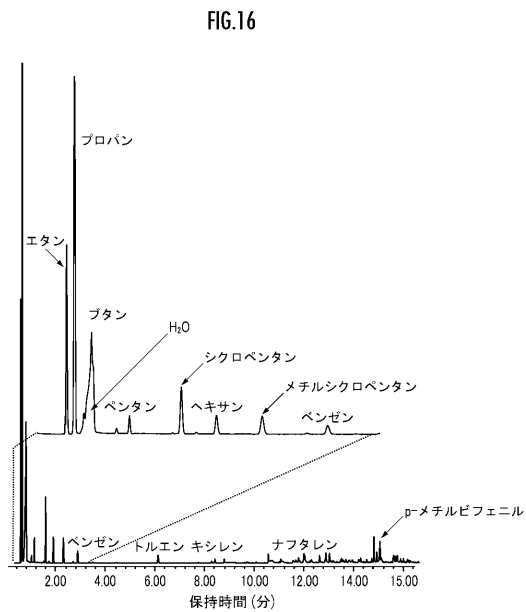
【 図 1 4 】



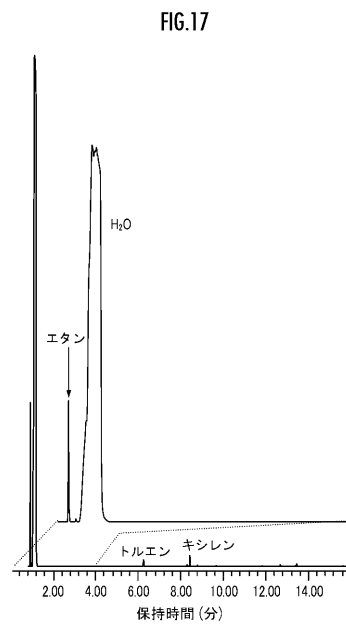
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

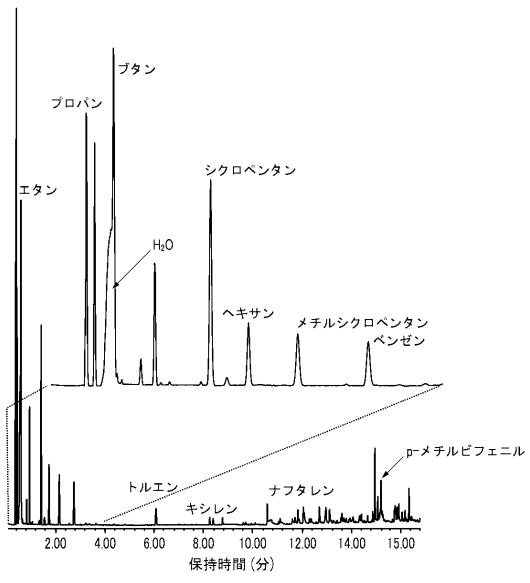


【 図 1 7 】



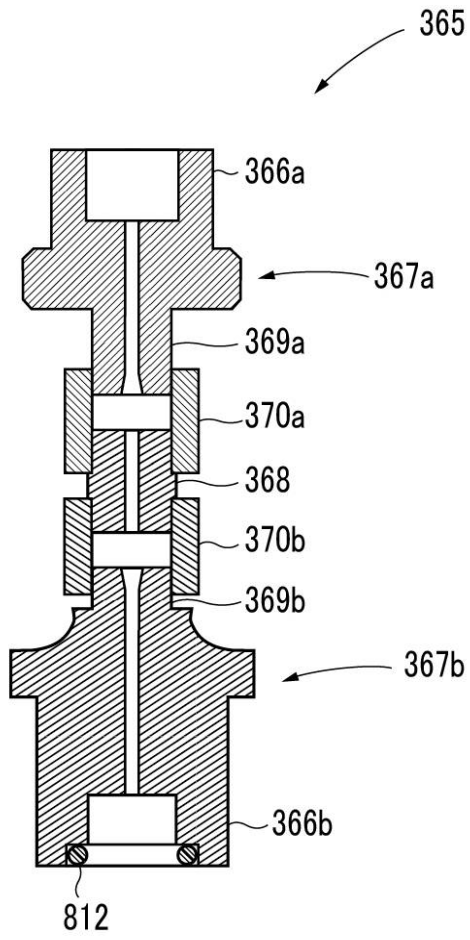
【 図 18 】

FIG.18



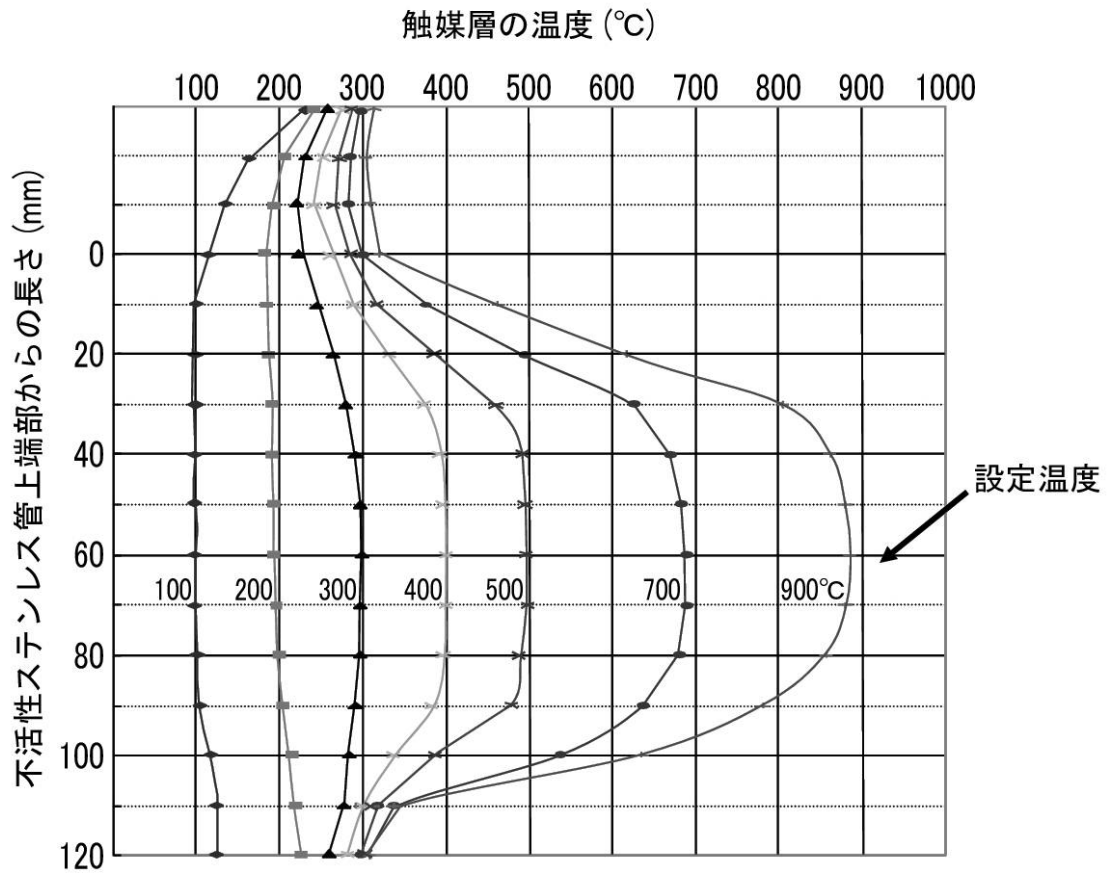
【 図 5 】

FIG.5



【 図 1 0 】

FIG.10



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-319006(JP,A)
実開昭63-111934(JP,U)
特開2000-042367(JP,A)
特開2004-316987(JP,A)
特開2009-066520(JP,A)
特開2000-171449(JP,A)
特開2011-043385(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 19/00 - 19/32
B01J 21/00 - 38/74
B01J 8/00
B01D 53/88
G01N 30/00