



ORIST

Technical Sheet

No. 22-05

昇温脱離測定による固体の酸性および塩基性の評価

キーワード：昇温脱離測定、固体酸、固体塩基

はじめに

化学品プロセスでは、酸や塩基を触媒として用いる反応が数多くあります。例えば、硫酸や水酸化ナトリウム水溶液などの液体の酸や塩基は安価であるため、実際のプロセスに広く用いられています。

一方で、固体酸や固体塩基と呼ばれる、液体の酸、塩基と類似した触媒作用を示す固体も存在します。特に、固体酸および固体塩基は反応系中に溶解しないため、生成物からの分離・回収が容易であり、また加熱や減圧などの脱着処理を行うことで再利用できるという利点があります。これらの材料の酸点および塩基点は発現する性質に大きく影響するため、その強度や量を知ることは重要です。

弊所(和泉センター)では2019年に「触媒・吸着剤評価装置¹⁾」を導入しました。本装置では、様々な測定法によって触媒材料や吸着剤などの表面特性を評価できます。本稿では、酸性ガスである二酸化炭素(CO₂)や塩基性ガスであるアンモニア(NH₃)を用いた昇温脱離(TPD: Temperature Programmed Desorption)測定による固体酸および

固体塩基の評価原理と測定・解析例をご紹介します。

CO₂-TPD、NH₃-TPD について

図1に TPD 測定の原理図を示します。最初に、酸点もしくは塩基点上に吸着した不要なガスを除去するために、不活性ガス(ヘリウム、アルゴンなど)を流しながら、サンプルを高温で前処理します。次に、固体酸には塩基性ガスである NH₃、固体塩基には酸性ガスである CO₂を流しながら、各試料の酸点もしくは塩基点にガスを吸着させます。最後に、不活性ガスを流しながらサンプルを昇温し、サンプル表面に吸着させたガスを脱離させます。昇温中に脱離したガスの量を定量し、温度に対してプロットすることで最終的に TPD スペクトルが得られます。

TPD スペクトルからは二つの情報を得ることができます。一つ目の情報は酸点もしくは塩基点の強さです。脱離ガスの量が最大に達する温度が TPD スペクトルからわかります。この温度が高いほど、より

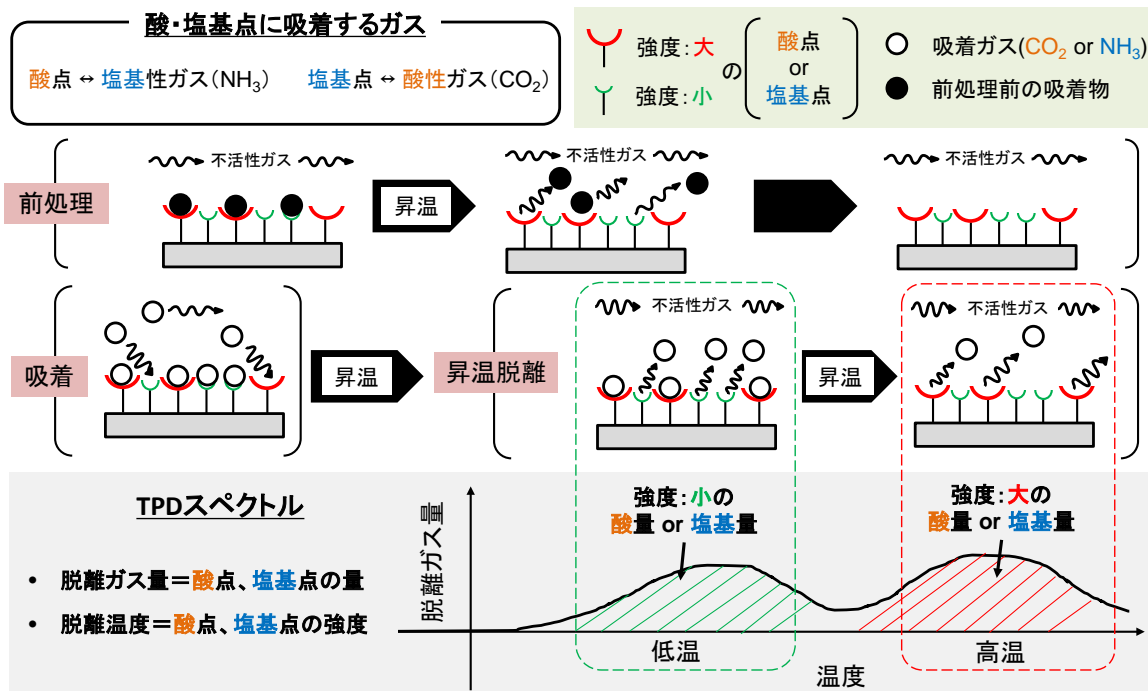


図1 TPD 測定の原理

強い酸点もしくは塩基点からガスが脱離したことを示します。二つ目の情報は酸点もしくは塩基点の量です。TPD スペクトルのピーク面積は脱離ガスの量に対応しており、この脱離ガスの量は酸点もしくは塩基点の量とみなすことができます。

本装置の仕様

本装置は試料加熱に用いる電気炉、ガスおよび蒸気導入ユニット、ガスの流量を制御するマスフローコントローラー、ガスを検出する熱伝導度検出器やオンラインガス質量分析計で構成されています¹⁾。温度、ガス種および流量を設定した測定シーケンスを組み合わせることで、吸着破過、触媒反応、昇温脱離測定などを全自動で行うことができます。

固体酸・固体塩基の測定および解析例

代表的な固体酸として MFI ゼオライト (ZSM-5)、固体塩基として酸化マグネシウム (MgO) をそれぞれ使い、NH₃-TPD 測定と CO₂-TPD 測定を行いました。

図 2 に固体酸である MFI ゼオライトの NH₃-TPD スペクトルを示します。2 本の脱離ピークが観測され、ピーク温度はそれぞれ 208 °C と 439 °C でした。高温側のピーク (*h*-ピーク) は酸点に吸着した NH₃ に対応しています。一方、低温側のピーク (*l*-ピーク) は酸点への吸着ではない可能性があります²⁾。なお、試料の妥当な酸性質を把握するためには、*l*-ピークの影響を除去する必要があります。

NH₃-TPD 測定において、*l*-ピークの影響を除く方法として水蒸気処理があります²⁾。水蒸気処理とは、試料に NH₃ を吸着させた後、水蒸気を導入する処理のことを指し、これによって酸点以外に吸着した NH₃ を H₂O に置換することができます。実際に水蒸気処理を行ったところ、図 2 に示すように、*h*-ピークは保持したまま、*l*-ピークのみ消失しました。この結果から *l*-ピークは酸点以外に吸着した NH₃ であることが確認できました。また、酸点上に吸着した NH₃ の総脱離量を装置付属の解析ソフトにより計算すると、0.84 mmol g⁻¹ となりました。

次に、図 3 に示す固体塩基である MgO の CO₂-TPD スペクトルを見ていきます。MgO は 100 °C 以上の温度領域で複数の塩基点が混在して現れることが知られています³⁾。図 3 から、複数のピークが重なったブロードなスペクトルが得られました。なお、解析ソフトを用いた計算の結果、塩基点上に吸着した CO₂ の総脱離量は 0.31 mmol g⁻¹ となりました。

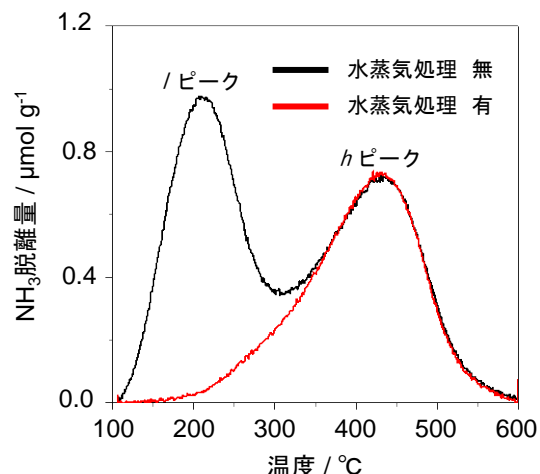


図 2 MFI ゼオライトの NH₃-TPD スペクトル

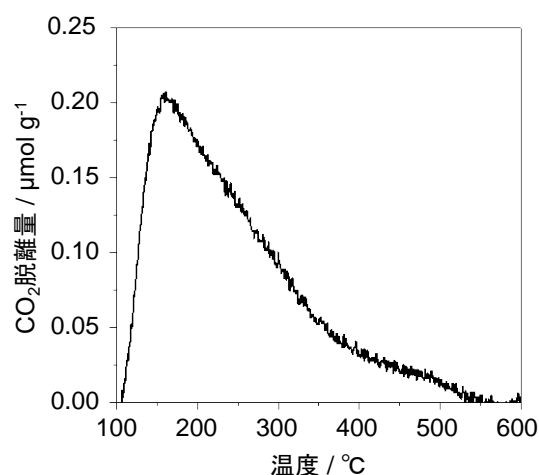


図 3 酸化マグネシウムの CO₂-TPD スペクトル

最後に

本稿では、TPD 法を用いた固体表面の酸性および塩基性の評価方法について紹介しました。TPD 測定では昇温速度や前処理・吸着・脱離の温度、ガスの流速など、様々な条件を自在に変更可能です。ご利用に際しましては、是非一度ご相談ください。皆様のご利用をお待ちしております。

引用

- 1) 大阪産業技術研究所テクニカルシート No.21-01 「ガス流通下における吸着特性評価」
- 2) 片田直伸, 丹羽幹, 触媒, **42**, 218 (2000)
- 3) 松橋博美, 辻秀人, 触媒, **46**, 36 (2004)