

B-AD-026

昇温脱離測定 (NH<sub>3</sub>-TPD) —脱離エネルギー・吸着熱の評価—

## 概要

酸型ゼオライトはその表面にある酸性点がその触媒作用に大きな影響を与えます。この酸性点の強度と量を知ることは、酸型ゼオライトの評価には欠かせない物となっています。この物性を知る方法としては熱量計とアンモニア TPD が用いられてきています。しかし熱量測定には熟練を要し、また触媒試料の前処理温度の決定が難しいことから、市販の自動昇温脱離装置を用いることにより手軽にその酸強度と酸量並びに吸着熱が求めることが可能になってきました。

昇温脱離測定(Temperature Programmed Desorption)は 1963 年に雨宮と Cvetanovic によって最初に提案されました<sup>1)</sup>。TPD はあらかじめ決められた条件にて吸着質を平衡吸着させ、その後一定昇温を行い、熱エネルギーが予め吸着した分子の吸着エネルギーを上回った時にその分子は脱離することが知られています。表面から脱離した分子はキャリアガスにより運ばれ検出器により定量されます。検出器としては熱伝導度検出器 (TCD) や質量分析機計 (MS) などが用いられます。雨宮らは表面への吸着が均一であり再吸着や拡散が無視できる場合、昇温速度と活性化エネルギーが下記の式で表されるとしました<sup>2)</sup>。

$$\log\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{2.303RT_p} + \log\left(\frac{E_d A_0}{RC}\right) \quad (1)$$

- T<sub>p</sub> : 脱離ピーク温度 (K)  
 β : 昇温速度 (K/min.)  
 E<sub>d</sub> : 脱離エネルギー (kJ/mol)  
 A<sub>0</sub> : 吸着量  
 C : 定数 (脱離速度に関連)

昇温速度を変化させると脱離ピーク温度がシフトします。log (T<sub>p</sub><sup>2</sup>/β) を 1/T<sub>p</sub> に対してプロットすると直線関係が得られその傾きより脱離エネルギー (E<sub>d</sub>) が求まります。また再吸着が自由に起こる場合、同じプロットにて吸着熱 ΔH が求められるとしました<sup>2)</sup>。

また村上・丹羽らは雨宮らの式を不十分とし次式を提案しました。

$$\ln(T_p) - \ln\left(\frac{A_0 W}{F}\right) = \frac{\Delta H}{RT_p} + \ln\left(\frac{\beta(1-\theta)^2(\Delta H - RT_p)^2}{P^0 \exp(\Delta S/R)}\right) \quad (2)$$

- W : サンプル重量 (g)  
 F : 実流量 (ml/min.)  
 θ : ピーク温度における被覆率  
 P<sub>0</sub> : 常圧

この式はピーク温度が接触時間だけではなく、酸量にも影響されることを示し W/F を変化させるとピーク温度が変化することを示しています。ln(Tp)-ln(A0W/F)を 1/Tp に対してプロットすると直線関係が得られその傾きより吸着熱 ( $\Delta H$ ) を求めることができます。

## 実験

1. TPD 測定で、昇温速度を変えて JRC-Z5-25H の脱離エネルギー( $E_d$ )を兩宮式により算出。

装置 : BELCATII  
 サンプル : JRC-Z5-25H  
 サンプル重量 : 0.04949 g (全測定同じサンプル使用)  
 キャリアガス流量 : He 30sccm

### 前処理プログラム

使用ガス	min	目標温度
0:He	50	500
0:He	60	500
0:He	40	100
0:He	10	100
4:NH3	30	100
0:He	5	100

### 測定プログラム

TCD 安定待ち時間	20 min
目標温度	500 °C
昇温速度	2, 5, 10, 15 °C/min
目標温度保持時間	30 min

2. TPD 測定でサンプル重量を変えて JRC-Z5-25H の吸着熱( $\Delta H$ )を村上・丹羽式により算出。

装置 : BECATII  
 サンプル : JRC-Z5-25H  
 サンプル重量 : 0.03522g, 0.03761g, 0.04293g, 0.06825 g  
 キャリアガス流量 : He 30sccm

### 前処理プログラム

使用ガス	min	目標温度
0:He	50	500
0:He	60	500
0:He	40	100
0:He	10	100
4:NH3	30	100
0:He	5	100

## 測定プログラム

TCD 安定待ち時間	20 min
目標温度	600 °C
昇温速度	10 °C/min
目標温度保持時間	30 min

## 結果

## 1. 雨宮式による脱離エネルギー計算結果

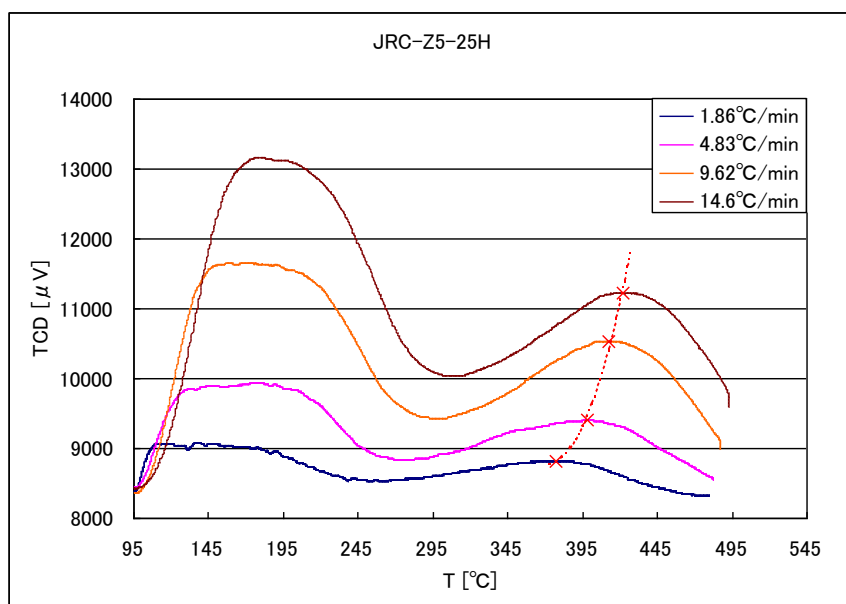


図1 昇温速度の変化による JRC-Z5-25H の TPD 曲線

表1 数値データ

昇温速度(°C/min)	サンプル重量	ファイル名	ピーク温度	$\log(T_p^2/\beta)$	$1/T_p$	$\log(W/F)+3$
2.00	0.04949	030507-1	377	4.8516527	0.002653	-0.159225
5.00	0.04949	030508-2	398	4.50079614	0.002513	-0.173031
10.00	0.04949	030508-1	412	4.22979443	0.002427	-0.181997
15.00	0.04949	030509-1	422	4.07453364	0.00237	-0.18829

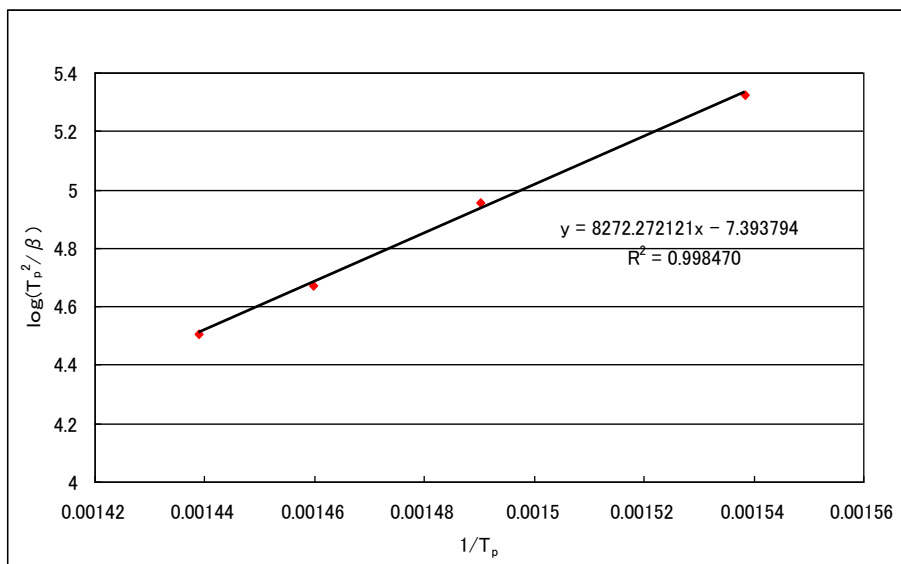


図2 雨宮式

$$E_d = 8272.27 \times 2.303 \times R \quad R=8.31 \text{ J/mol}$$

$$\text{脱離エネルギー}(E_d) = 158 \text{ kJ/mol}$$

## 2. 村上・丹羽式による吸着熱計算結果

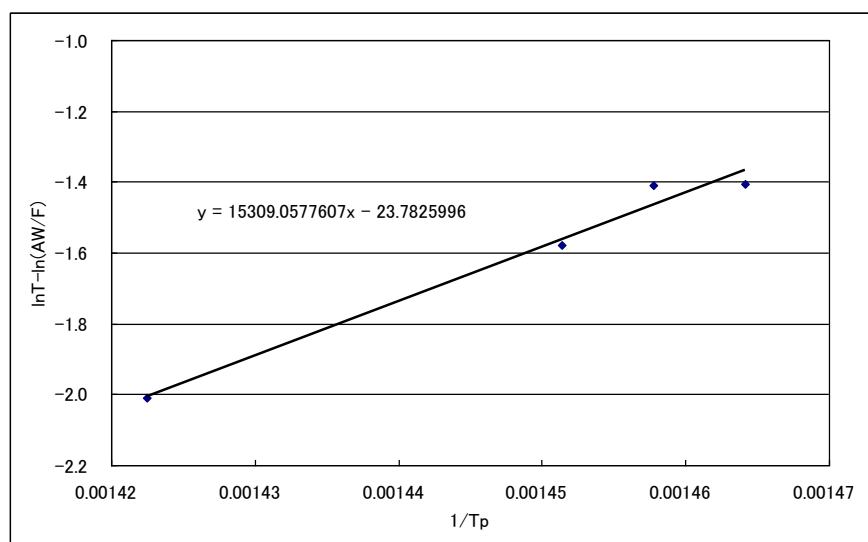


図3 村上・丹羽式

表2 数値データ

S/N	サンプル重量	Tp/K	log(W/F)+3	1/Tp	F/ml	A <sub>0</sub> /mmol・g <sup>-1</sup>
CATII	0.03522	683	-0.33	0.00146	75.05	0.990
CATII	0.03761	686	-0.30	0.00146	75.38	0.938
CATII	0.06825	703	-0.054	0.00142	77.26	0.990
CATII	0.04293	689	-0.25	0.00145	75.71	0.981

吸着熱の算出

$$\Delta H = 15309.0578 \times R \quad R=8.31 \text{ J/mol}$$

$$\underline{\text{吸着熱}(\Delta H) = 127 \text{ kJ/mol}}$$

#### 参考文献

- 1) Amenomiya, Y. and Cvetanovic, R.J., J. Phys. Chem., 67, 144 (1963).
- 2) Cvetanovic, R.J. and Amenomiya, Y., Advan. Catal., 17, 103 (1967).
- 3) Sawa, M., Niwa, M. and Murakami, Y., Zeolites. 10, 307 (1990).
- 4) 岩本正和、“固体触媒のキャラクタリゼーション”, 触媒講座 3, 152, 講談社 (1985).
- 5) 丹羽、触媒, 33, 249 (1991).

文責：仲井 和之・中村 薫