

昇温脱離法によるヘテロポリ酸の酸性質評価法の改良

加 藤 昌 俊
佐 野 則 道

Improvement of the TPD Method for Estimating Acidic Property of Heteropolyacids

Masatoshi KATO
Norimichi SANO

Acidic Property of heteropolyacids (HPA) is usually determined by the temperature-programmed desorption (TPD) method, but it is often difficult to estimate the acidic property accurately by the conventional TPD method because of the decomposition of HPA and ammonia as a probe molecule upon heating. However, these problems have been successfully solved by setting appropriate pretreatment temperatures and removing decomposed gas selectively. The validity of the improved TPD method as a means to estimate acidic sites quantitatively was confirmed by the measurement of several HPA reagents.

1. はじめに

ヘテロポリ酸（以下、HPA）は2種以上の酸素酸の縮合によって生ずる高分子の無機酸素酸の総称である。代表的な HPA であるドデカタンゲストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) の構造を Fig. 1 に示した¹⁾。PO₄ 四面体の周りに12個の WO₆ 八面体が酸素を共有して配位した構造をとっている。このポリアニオンの構造は Keggin 構造とよばれており、HPA の代表的な1次構造である。またポリアニオンと対カチオン及び結晶水などから構成される3次元配列は2次構造とよばれる^{2,3)}。

近年、HPA はメタクロレインの酸化によるメタクリル酸（メタクリル酸は透明性、耐候性とも優れた特性を持つメタクリル酸メチル樹脂の原料である。）の合成に有用な触媒として研究開発が盛んである⁴⁾。これは HPA が触媒機能として重要な酸と酸化剤の両機能を併せ持ち、さらに構成元素を選ぶことによって、これらの性質を制御できることに関係している。HPA を含む触

媒、特に酸化触媒において、酸性質と酸化還元特性は触媒反応と密接に関連する性質であり、これらに関する知見は触媒を開発していく課程で重要な情報となる。

ところで触媒の酸性質の評価には、一般に昇温脱離 (temperature programmed desorption, TPD) 法が用い

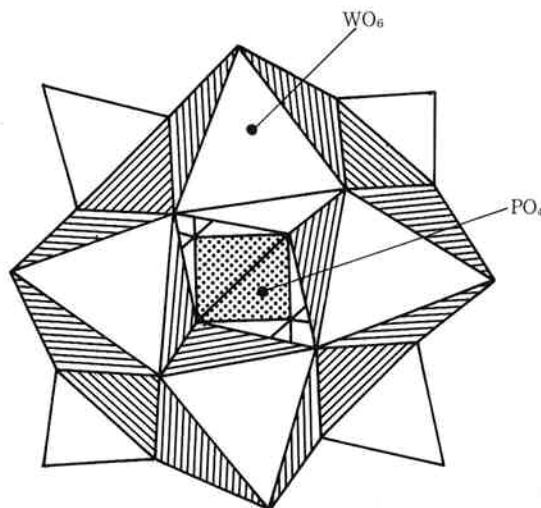


Fig. 1 Keggin structure of $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.

られている⁵⁾。この方法は、触媒にアンモニア等の塩基性物質（プローブ分子と呼ぶ）を化学的に吸着させ、ついで比較的ゆっくりと昇温を行い各温度における吸着物質の脱離量を測定することにより、酸の強度および量を定量するものである。

Fig. 2 に一般的な TPD 装置の概略図を示す。この装置は、試料セル、ヒーター、熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector, TCD)、ポンプおよびこれらをつなぐガラス流通管から構成されている。試料セルの中で以下に述べる前処理、アンモニア吸着、昇温脱離を行う。昇温時に脱離するアンモニアはヘリウム等のキャリアガスによって TCD へ送られ排気される。TPD の測定手順を Fig. 3 (a) に示す。また、各段階における試料の状態を Fig. 4 に示す。前処理段階では真空排気および加熱によって酸点の清浄化を行う。この段階では主に吸着水等が脱離する。次の吸着段階ではアンモニアの吸着および物理吸着アンモニアの除去を行う。昇温脱離段階では、キャリアガス流通下化学吸着アンモニアの脱離を行う。昇温脱離の段階において横軸に温度、縦軸に脱離量（検出器の応答）をプロットした図形は TPD スペクトル（クロマトグラム）と呼ばれる (Fig. 3 (b))。この TPD スペクトルにおいて吸着分子の脱離温度が酸強度に、また脱離量が酸量にそれぞれ対応し、TPD スペクトルを用いて酸性質の定性的および定量的な評価ができる。従って、TPD 法によって酸量の定量を行う場合、昇温過程において触媒の分解および吸着物質の分解が生じないことが望ましい。

しかし、斉藤らは TPD 法を HPA に適用し、HPA の酸点が Keggin 構造の分解温度付近まで存在していることを示唆している⁶⁾。また、筆者は昇温時に吸着分子（アンモニア）の分解が起こるといふ知見を得ている⁷⁾。

今回、これらの分解によって生ずるガスを選択的に吸

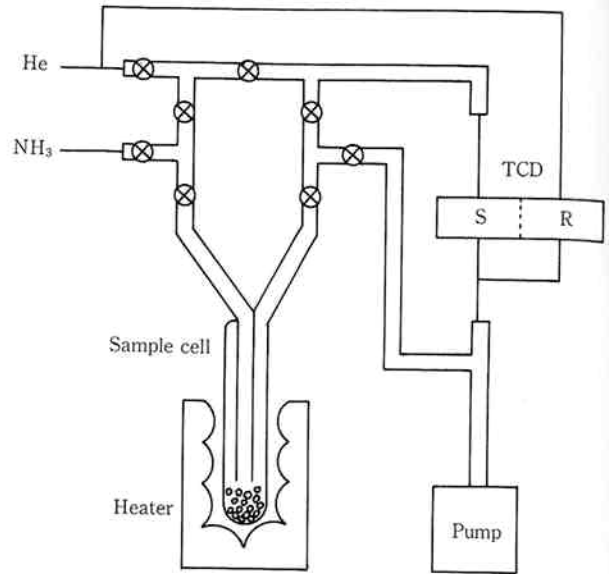


Fig. 2 Apparatus of an ordinary TPD measurement.

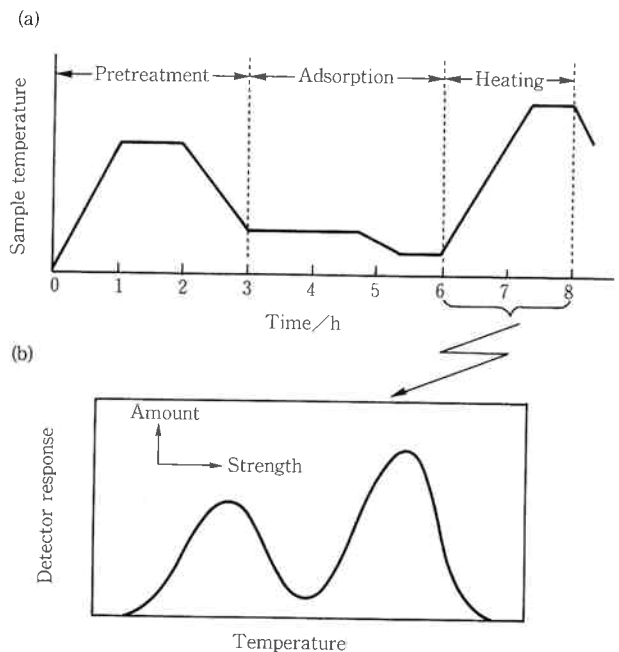


Fig. 3 The method of TPD measurement: (a) temperature diagram and (b) TPD spectrum.

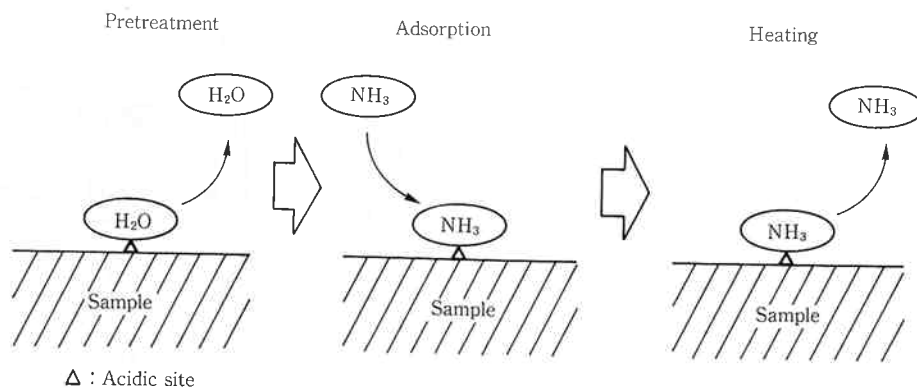


Fig. 4 Schematic models of the TPD measurement.

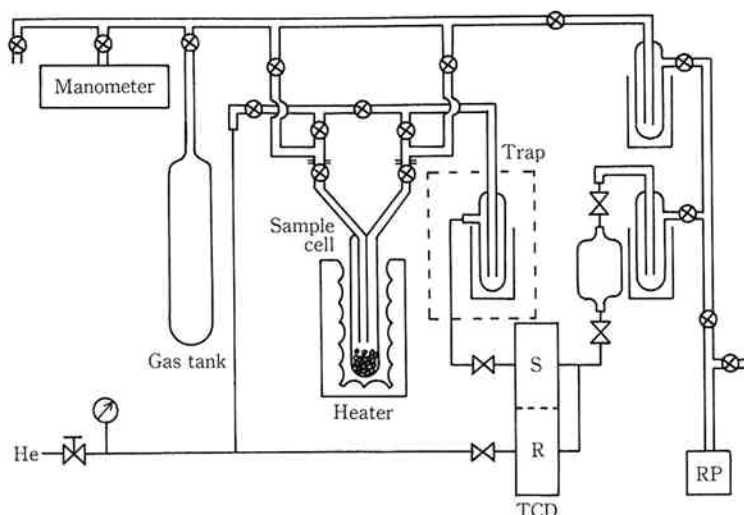


Fig. 5 Apparatus of the TPD measurement.

収するトラップを設置することにより、HPAの酸性質の定量的評価法を確立したので報告する^{6),8)}。

2. 分 析

(1) 試 料

HPAの試薬としてドデカモリブドリン酸(3-)水和物($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)、ドデカモリブドケイ酸(4-)水和物($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)、ドデカタングストリン酸(3-)水和物($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)、ドデカタングステイ酸(4-)水和物($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (日本無機工業化学)を使用した。

(2) 装置及び測定条件

今回用いたTPD装置(幕張理化学硝子製作所)の構成図をFig. 5に示す。試料セルとTCDの間(Fig. 5破線内)のトラップは今回の改良により新たに設置したものである。アンモニアの吸着は吸着圧力が安定する(吸着平衡状態)まで行い、物理吸着アンモニアの除去はキャリアガスを流し、ベースが安定するまで行った。昇温脱離によって得られた各時間における温度、脱離量から温度対脱離量のTPDスペクトルを出力するために、データ処理装置としてC-R4A(島津製作所)を用いた。以下に前処理、吸着、昇温の各段階における操作条件を示す。

前 処 理 : 60 min

吸 着 : NH_3 (100 torr*), 80°C
(吸着平衡まで)

キャリア : He (30 cm³/min, 50 torr*)

昇 温 : 30~700°C (10°C/min)

*: 1 torr = 133.22 Pa

吸着水の脱離温度および分解温度の測定には TG/

DTA (セイコー電子工業 TG/DTA 220) を使用した。

測定条件を以下に示す。

測定範囲 : 30~800°C

昇温速度 : 1°C/min

雰囲気気 : N_2 (250 ml/min)

HPAのKeggin構造の確認にはFT-IR(日本電子JIR-100)を使用した。測定条件を以下に示す。

測定法 : KBr透過法

測定範囲 : 4000~400 cm⁻¹

分解能 : 4 cm⁻¹

3. 結果と考察

(1) TPD法の改良点

今回のTPD法の改良点は前処理温度の設定方法および分解成分の除去法にある。

(1) 前処理温度の設定

前処理温度は触媒(HPA)が分解しない範囲で吸着水などが完全に除去できる温度が望ましい。ドデカモリブドリン酸のTG/DTA測定結果をFig. 6に示す。Fig. 6のDTAの結果より分解温度は419°C付近であること、TGの結果より350°C以上で吸着水は完全に除去できることがわかった。またIRスペクトル(Fig. 7)より390°C以上ではモリブドリン酸の分解により酸化モリブデンが生成することがわかった。以上の結果からドデカモリブドリン酸の前処理温度を380°Cに設定した。他のHPAについても同様にTG/DTA, IRスペクトルによって前処理温度を設定した。

(2) HPAのTPD測定

HPAのTPD測定を行う上で問題となるのは、昇温脱離時のアンモニアおよびHPAの分解である。

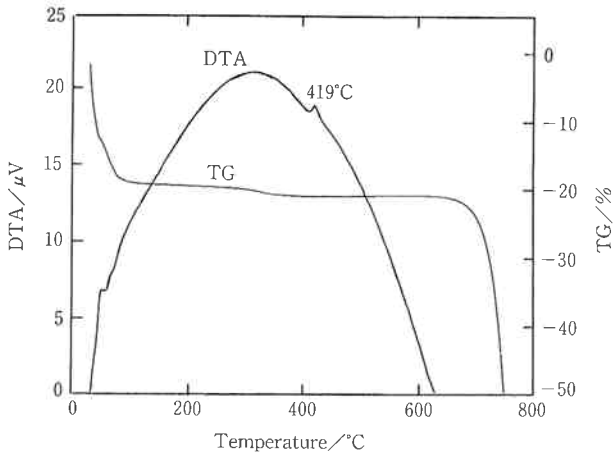
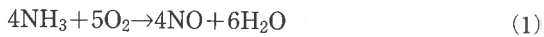


Fig. 6 TG/DTA curves of $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$.

1) アンモニアの分解

アンモニアを吸着させた HPA の TG/MS 分析より、脱離成分としてアンモニア以外に水および一酸化窒素を確認している。これより(1)式によりアンモニアが HPA 上の酸素によって酸化されるものと思われる。



(1)式においてアンモニアと一酸化窒素は分解前後でモル数は変わらない。また TCD における検出感度はほぼ等しいことを確認している⁹⁾。従って分解によって生じる水を選択的に除去できれば問題は解決される。本法では水の除去対策として検出器の前にトラップを導入することを検討した。TPD 測定時における系内の水、アンモニア、一酸化窒素の沸点は計算上 38°C, -77°C, -170°C である¹⁰⁾ ことからドライアイス-エタノール (-72°C) をトラップ剤として使用した。

なお、TPD 系内において、ドライアイス-エタノ-

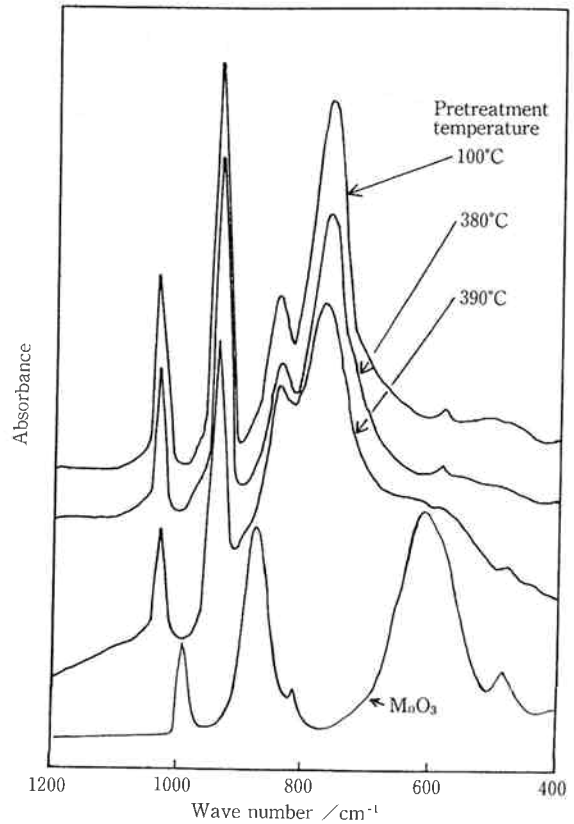


Fig. 7 IR spectra of $H_3PMo_{12}O_{40}$.

ルトラップを使用した場合、アンモニアと一酸化窒素は補集されず、水は昇温時においても完全に補集されることを実験的に確認している。

2) HPA の分解

Fig. 8 にトラップ有り、トラップ無しの場合についてのモリブドリン酸の TPD ブランク (アンモニア未吸着) 測定結果を示す。トラップ無しの場合の鋭いピークはモリブドリン酸の分解成分と考えられるが、トラップ

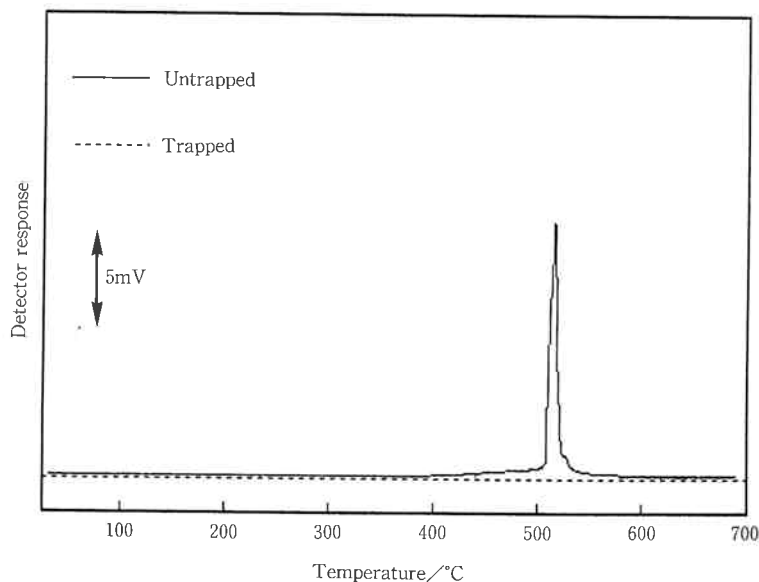


Fig. 8 TPD blank spectra of $H_3PMo_{12}O_{40}$.

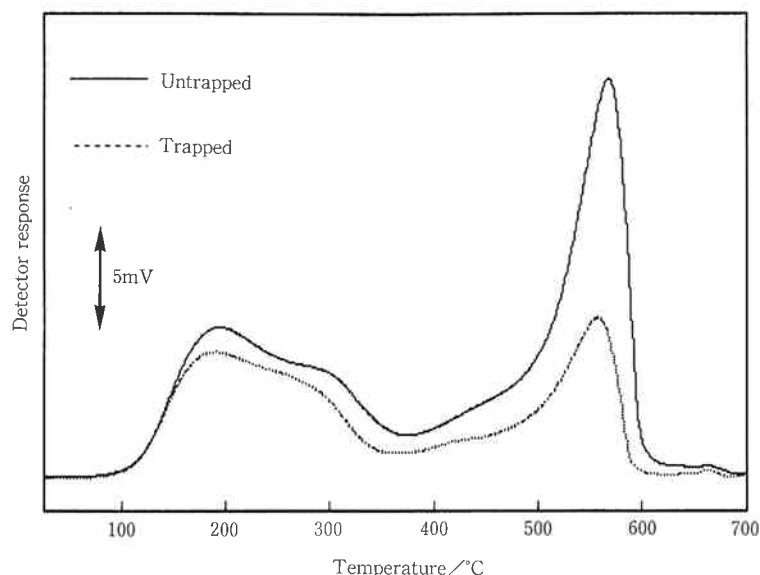
Fig. 9 TPD spectra of $H_3PMO_{12}O_{40}$.

Table 1 Acidic-site amount of heteropoly acids.

Sample	Acidic-site amount $10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$		Obsd/Calcd
	Obsd ^{a)}	Calcd ^{b)}	
$H_3PMO_{12}O_{40}$	18	13	1.4
$H_4SiMO_{12}O_{40}$	17	17	1.0
$H_3PW_{12}O_{40}$	8	9	0.9
$H_4SiW_{12}O_{40}$	12	12	1.0

a) Obtained by the TPD method.

b) Based on basicities.

をつけることによりこの分解成分が完全に除去できることがわかる。

3) モリブドリン酸の TPD スペクトル

Fig. 9 に従来の測定法 (トラップ無し) および改良法 (トラップ有り) によるモリブドリン酸の TPD スペクトルを示す。トラップを使用することにより、特に高温側の脱離量が減少していることがわかる。この減少分はアンモニアの分解によって生成する水とモリブドリン酸の分解成分に相当する。

〔2〕 試薬による酸量評価

改良を行った TPD 法によって 4 種類の HPA 試薬の酸量を測定した。Table 1 に酸量の実測および計算結果を示す。ここで計算値とはヘテロポリアニオンの塩基数に相当するアンモニアが吸着した場合の酸量 (理論酸量) である。TPD による測定値、計算による理論酸量の比は 0.9~1.4 であった。このことから、吸着アンモニア量を正しく測定していることが確認できた。

以上、TPD 装置へのドライアイス-エタノールトラップを導入することにより、HPA の分解、アンモニア

の分解の問題は解決され、従来、定性的にしか評価できなかった HPA の酸性質の測定が定量的にも測定可能となった。

4. ま と め

TPD 法による HPA の酸性質測定法の改良によって、従来詳細な評価がされていなかった HPA の酸性質が分解温度まで測定できるようになり、定量的評価が可能となった。これによって TPD 法は HPA 系の酸化触媒の酸性質にも応用できるようになった。この改良を行った TPD 法をメタクリル酸合成触媒に適用し、酸性質と触媒組成および触媒性能との関連が見いだされている。

文 献

- 1) 御園生誠, 奥原敏夫, 水野哲孝; "表面", **23**(2), 1 (1985)
- 2) 御園生誠, 奥原敏夫; *PETROTEC*, **4**(9), 831 (1981)
- 3) 植島陸男, 常木英明, 清水 昇; "表面", **24**(10), 50 (1986)
- 4) 清水 昇, 植島陸男, 和田正大; "触媒", **30**(7), 555 (1988)
- 5) 土屋 晋; "触媒", **21**, No. 2 (1979)
- 6) 斉藤吉則, 安部 裕, 新山浩雄, 越後谷悦朗; "日本化学会誌" (1)25, (1986)
- 7) 加藤昌俊; "新大協和石油化学四日市研究所年報" **3**, 191 (1990)
- 8) 加藤昌俊, 佐野則道; "第21回中部化学関係学協会

支部連合秋期大会予稿集”，(1990)
9) 日本化学会編；“化学便覧(基礎編Ⅱ)”，改定3版，
71，丸善(1984)

10) 日本化学会編；“化学便覧(基礎編Ⅱ)”，改定3版，
112，丸善(1984)



著 者
氏名 加 藤 昌 俊
Masatoshi KATO
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
高分子研究所
第三研究室
副主任研究員



著 者
氏名 佐 野 則 道
Norimich SANO
入社 昭和63年10月1日
所属 研究本部
石油化学研究所
MAプロジェクトチーム
副主任研究員