

●昇温反応法による固体触媒のキャラクタリゼーション

TN461

Characterization of Catalysts by Temperature Programmed Reaction Method

[概要]

固体触媒表面における反応は、表面にある活性点に反応物が吸着することにより進行します。活性点における反応温度特性を理解することは、活性点の温度依存性や性能を発現する触媒組成などを考察する上で重要です。

昇温反応法 (TPR) は試料に反応ガスを流通させながら連続昇温し、表面吸着分子の反応性や試料表面の酸化還元特性などを評価する手法で、反応ガスや反応後の生成ガスの量変化を温度の関数として記録します。複数のガスを同時に流通させることにより、触媒が反応する実際の環境に近い条件で吸着、反応、脱離を行えることが大きな利点です。

当社では、TPR 測定の検出器に質量分析計を用いており、反応ガスと生成ガスを同時に検出できます。加えて、水蒸気を反応ガスとする試験やマイナス温度域を含む広範な温度範囲での試験も可能です。

昇温反応法には、酸化還元特性の評価に用いられる昇温還元法 (TPReduction) や昇温酸化法 (TPO) があります。担持金属触媒や金属酸化物触媒において、活性金属種の化学状態や酸化還元特性の知見は触媒活性や寿命を向上させるための重要な情報となります。

TPReduction 測定では、一般に還元性ガスとして水素が用いられます (H₂-TPReduction 測定)。水素気流中で試料を昇温することにより、試料が還元され水が生成します。この時の水素の消費量は還元サイト数に比例し、消費温度は還元されやすさの尺度になることから、試料の還元特性を評価することができます。

ガスを酸素に変えることで、試料の酸化特性を評価することも可能です (TPO 測定)。H₂-TPReduction 測定と相補的に考察することで、触媒表面の酸化還元特性の情報を得ることができます。

昇温反応法 (TPR: Temperature Programmed Reaction)

昇温還元法 (TPReduction: Temperature Programmed Reduction)

昇温酸化法 (TPO: Temperature Programmed Oxidation)

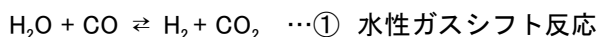
【事例 1】水性ガスシフト反応触媒の活性評価

当社では濃度を調整した水蒸気を安定に導入できるようにし、水蒸気を反応ガスとする試験が可能です。

試験例として、水性ガスシフト反応 (①) に用いられる Cu/Al₂O₃ 系触媒について、CO、H₂O、He ガスをスチーム/カーボン比=2 で混合した雰囲気下での TPR 測定結果を示します (図 1)。

Cu/Al₂O₃ では 650°C 付近、Cu/ZnO/Al₂O₃ では 450°C 付近で反応ガスの消費が最大となり、触媒の組成によって最大活性を発現する温度域が異なることが示されました。

①の反応において H₂ と CO₂ の生成量は等モル量ですが、両試料ともに H₂ よりも CO₂ が多く生成していることから、CO の不均化反応 (②) も進行している可能性を示唆します。



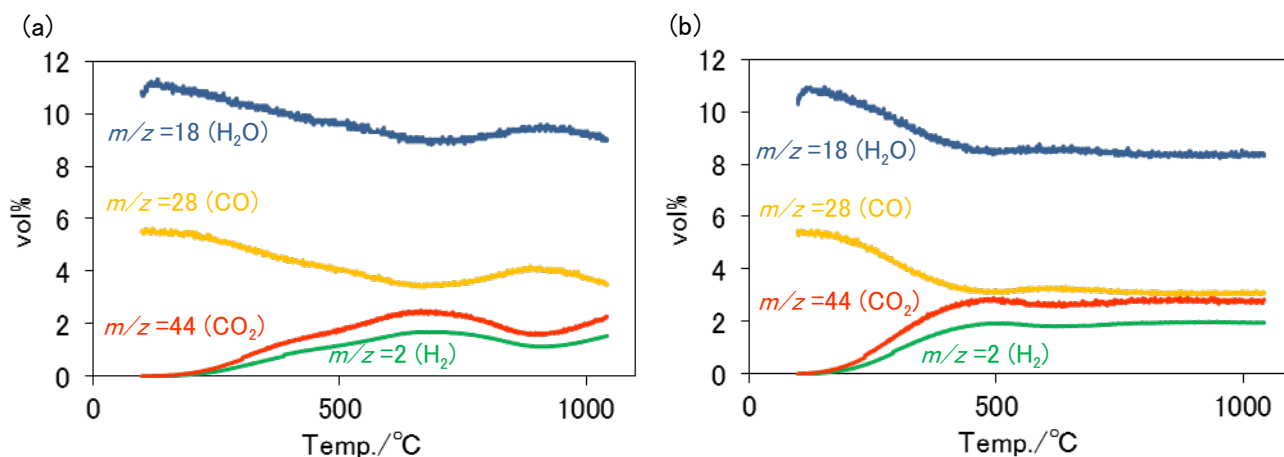


図1 各種触媒のTPRスペクトル (a) Cu/Al₂O₃, (b) Cu/ZnO/Al₂O₃

【事例2】 貴金属触媒の還元特性評価

アルミナ等の酸化物担体に白金やパラジウム等の貴金属粒子を担持させた触媒は、室温で大気にさらされると、貴金属粒子が酸化される場合があります。逆に、還元雰囲気中に担持触媒が置かれると、室温付近あるいはそれ以下の温度域で還元されます。したがって、この担持触媒の還元特性を評価するためには、室温より低い温度域からH₂-TPReduction測定を行う必要があります。当社では、クライオ機能を付加した電気炉を導入し、-100°Cから測定することが可能です。また、検出器に質量分析計を用いていますので、水素の消費と還元反応に伴い生成する水を同時に検出できます。

図2, 3にPdO/Al₂O₃とPdO/CeO₂-ZrO₂のH₂-TPReduction測定結果を示します。PdO/Al₂O₃では、PdO/CeO₂-ZrO₂より低い温度からパラジウムの還元に伴う水素の消費と水の生成が認められ、担体の違いがパラジウムの還元特性に影響を与えていることを示唆します。

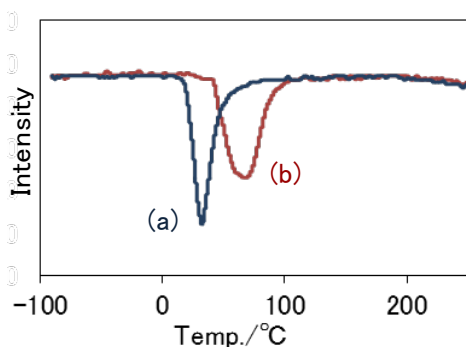


図2 PdO/担体の水素 (m/z=2) 消費
(a) PdO/Al₂O₃, (b) PdO/CeO₂-ZrO₂

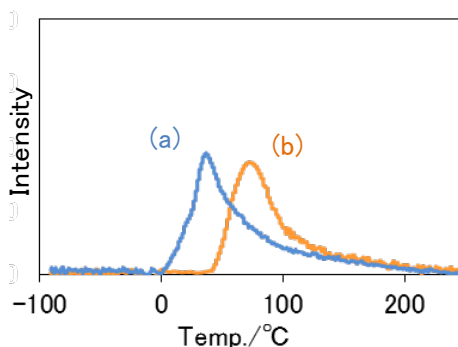


図3 PdO/担体の水 (m/z=18) 生成
(a) PdO/Al₂O₃, (b) PdO/CeO₂-ZrO₂

表1 PdO/担体の還元特性

担体	ピーク温度 / °C	H ₂ 消費量 / mmolg ⁻¹
Al ₂ O ₃	34	0.45
CeO ₂ -ZrO ₂	66	0.49

【関連分析】

固体触媒の酸・塩基性測定 (昇温脱離法 (TPD 法))

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn136.pdf>