

●窒素酸化物、硫黄酸化物の吸着評価

TN427

Evaluation of Adsorption / Desorption Properties of NO and SO₂

[概要]

工場等から排出される燃焼排ガスや自動車排ガスには NO_x、SO_x と表される窒素酸化物、硫黄酸化物が含まれます。これらは生体や環境に悪影響を及ぼし、特に硫黄分は工業的には触媒毒となる可能性があります。そこで、これらの成分に対する材料の吸着特性を評価することが重要となります。

昇温脱離 (TPD) 法は試料を昇温することにより生じるガスを測定する手法です。予めプローブガスを試料に吸着させることによって、脱離温度や脱離量から吸着力や吸着量を評価することが可能です。プローブガスに NO_x、SO_x の成分である一酸化窒素 (NO)、二酸化硫黄 (SO₂) を用いて吸着特性を評価した事例を示します。

[事例 1] 活性炭の NO 吸着

炭素材料は古くから吸着材として利用されてきました。炭素材料の持つ吸着特性は、表面細孔構造や含酸素官能基の存在によって発現しています。単に吸着材としてのみならず、表面特性を活かして触媒担体や電池材料としても利用されています。

二種類の活性炭に、ヘリウム (He) 希釈した NO と酸素 (O₂) を流通したのち、NO および二酸化窒素 (NO₂) の昇温脱離スペクトルを取得しました (図 1、表 1)。NO 脱離量は活性炭 A の方が大きいことが示されますが、約 250°C でほとんど脱離してしまいます。一方、活性炭 B の方が高温で NO が脱離しており、活性炭 A に対して相対的に NO との相互作用は大きいといえます。

活性炭 A では 120°C 前後で NO₂ が脱離していることが確認できます。吸着した NO の一部が活性炭上で酸化したものと考えられます。He 希釈した NO のみを流通したのち、同様に取得した脱離量を表 2 に示しました。NO および NO₂ の脱離は認められず、吸着量そのものが非常に小さいといえます。NO の吸着に際しては O₂ の存在が重要であることが示唆されます。

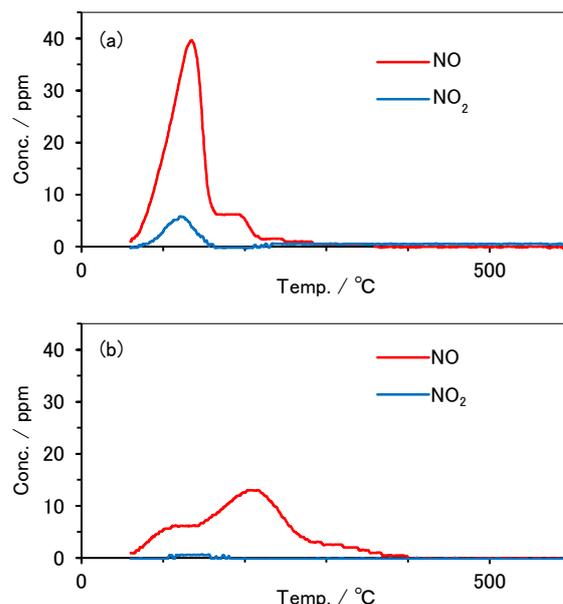


図 1 NO/O₂/He 流通した場合の昇温脱離スペクトル (a) 活性炭 A、(b) 活性炭 B

表 1 NO/O₂/He 流通した場合の昇温脱離量

| 試料 | 脱離量 (x 10 ⁻⁶ mol/g) | |
|-------|--------------------------------|-----------------|
| | NO | NO ₂ |
| 活性炭 A | 47 | 8 |
| 活性炭 B | 34 | 0.5 |

表 2 NO/He 流通した場合の昇温脱離量

| 試料 | 脱離量 (x 10 ⁻⁶ mol/g) | |
|-------|--------------------------------|-----------------|
| | NO | NO ₂ |
| 活性炭 A | < 0.01 | < 0.01 |
| 活性炭 B | < 0.01 | < 0.01 |

[事例 2] 金属担持触媒の SO₂ 吸着

触媒によってさまざまな反応が進行するときには、吸着種が分子吸着することによって活性化します。金属担持触媒では金属、あるいは担体へ吸着種が吸着します。この活性点に強固に吸着する成分は触媒反応を阻害するため、吸着特性を評価することが重要となります。

金属担持触媒に条件を変えて SO₂/He を流通させたのち、昇温脱離スペクトルを観測しました（図 2、表 3）。SO₂ 濃度あるいは総 SO₂ 量によって脱離スペクトルが大きく変化していることが分かります。特に、条件④では 600℃以上で脱離する SO₂ 量が多く、脱離に要するエネルギーが相対的に大きくなっていることがうかがえます。これらの脱離成分は、物理吸着 SO₂、各種化学吸着 SO₂、硫酸イオンなどに由来すると考えられます。累積 SO₂ 吸着量、あるいは吸着時の分圧によって吸着様式が変化することが示唆されます。

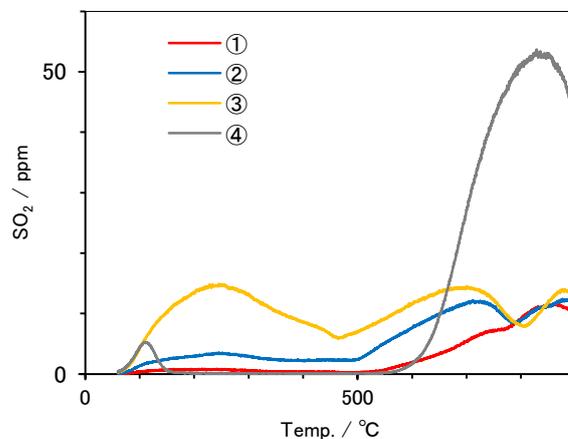


図 2 金属担持触媒の SO₂/He 流通した場合の SO₂ 昇温脱離スペクトル

表 3 SO₂ 吸着条件および脱離量

| 条件 | 流通 SO ₂ 濃度 (ppm) | 総 SO ₂ 流通量 (mL) | SO ₂ 脱離量 (mL) |
|----|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| ① | 20 | 0.03 | 0.02 |
| ② | 20 | 0.06 | 0.04 |
| ③ | 50 | 0.3 | 0.11 |
| ④ | 100 | 0.3 | 0.10 |

試料量、吸着温度、通気流速は同一。

[関連分析]

固体触媒の酸・塩基性測定：<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn136.pdf>