

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：10102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420783

研究課題名(和文) プロピレンの吸着による固体塩基の表面性質評価

研究課題名(英文) Base strength evaluation of solid base by temperature-programmed desorption using propylene as probe

研究代表者

松橋 博美 (Matsubishi, Hiromi)

北海道教育大学・教育学部・教授

研究者番号：70192341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：炭化水素(プロパン、プロピレン、イソブタン、イソブテン)をプローブとする昇温脱離で、塩基強度評価を行った。ヘリウム気流下で炭化水素を143 Kで吸着させ、1 K/minで昇温した。773 Kで活性化したCaOでは、脱離ピーク温度はプロパン、イソブタン、プロピレン、イソブテンで172 K、193 K、206 K、228 Kとなったことから、プロピレンと塩基点との間に酸塩基的な相互作用があると結論した。プロピレンをプローブとした昇温脱離で、脱離の活性化エネルギーで主な固体塩基の塩基強度を評価した。

研究成果の概要(英文)：Base strength of solid base was evaluated by applying a temperature-programmed desorption using hydrocarbons (propane, propylene, isobutene, and isobutene). Adsorption of hydrocarbons on CaO, which was activated by heating at 773 K for 2h, was performed at 143 K, and temperature increasing rate was 1 K/min in He stream. Peak temperatures of each hydrocarbons were 172 K, 193 K, 206 K, and 228 K for propane, propylene, isobutene, and isobutene, respectively. This result indicates that these was an acid-base like interaction between hydrocarbons and base sites. The strength of this acid-base like interaction was evaluated as an activation energy of desorption of propylene.

研究分野：化学

キーワード：昇温脱離 固体塩基 プロピレン

1. 研究開始当初の背景

以前より、酸化マグネシウムやアルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属担持金属酸化物、アミノ基を導入したメソポーラスシリカなど、多くの固体塩基触媒が報告されている。これらの固体塩基の塩基強度と塩基量の測定には、 CO_2 がプローブ分子として使用されている。しかし多くの場合 CO_2 と塩基点との相互作用は、表面の O^{2-} との化学反応を経て CO_3^{2-} を形成する化学反応であるため、その使用には限界がある。例えば MgO 表面では、塩基点と CO_2 の相互作用ではなく、 CO_3^{2-} の生成に関わる物性値が測定される。塩基点と CO_2 の相互作用の強さを昇温脱離で測定しようとするれば、炭酸塩の分解温度が測定され、 CO_2 の吸着熱は炭酸塩の生成熱となる。

申請者は、固体酸の表面の酸点と不活性ガスが相互作用を持つことから、アルゴンをプローブ分子とする酸強度の測定法を考案し、昇温脱離のピーク温度から計算される脱離の活性化エネルギーと、室温付近での吸着から吸着熱を測定し、これらが固体酸の酸強度および酸量評価に有用であることを発表した。(①-③)特に吸着熱の測定は、一般的な吸着量測定装置で簡単な操作で実施できる点に特徴がある。さらにアルゴンに加え、窒素分子もプローブ分子として使用可能で、窒素は特にルイス酸に強く吸着することを示し、酸の種類も区別できることを示した。

アルゴンや窒素の吸着熱による酸強度の研究成果は、適当なプローブ分子があれば、固体表面の塩基点についても塩基強度および塩基量の測定が可能であることを示している。アルゴンや窒素はそれ自身には全く塩基性がなく、正に分極した酸点によって分極が誘起され、酸塩基的な相互作用を持つようになり、その相互作用は水素結合であるとされている。この観点から、塩基点のプローブ分子としては非常に酸性の弱いプロトンを持つ分子が適当であると言える。

これまでに、 CO_2 の他に CHCl_3 がプローブとして報告されているが(④)、 CHCl_3 の pka は13.6で、アルドール反応が進行するアセトンの pka が20であることを考慮すると、酸性が強すぎると言える。このような観点から、塩基に対しほとんど不活性なプロピレン ($pka = 35$)が有力な候補となる。また、塩基強度の低い固体塩基に関しては、アセチレン ($pka = 25$)の使用が考えられる。

2. 研究の目的

プロピレンはプローブ分子として有力であるが、これに加えてプロパン、イソブタン、イソブテンについて検討する。これらをプローブとする固体塩基の塩基強度評価は、比較的の不活性な分子を使用し、かつ室温以下の温度で行うことから、プローブ分子、表面とも化学的変化をしないと予想できる。また、これまでによく知られた簡便な装置および操作で実施できる点に特徴がある。本研究の特

徴は、これまでに知られていなかったプローブ分子を用いて、簡便な脱離操作(昇温脱離, Temperature-Programmed Desorption, 以下 TPD)で表面の塩基量および塩基強度の測定を試みることにある。TPDでは、昇温速度の変化による脱離ピークの温度変化から脱離の活性化エネルギーが求められ、脱離量は塩基点数に相当する。

本計画では、プロピレンなどの炭化水素の TPDにおけるプローブ分子としての有用性が明らかにした後に多くの固体塩基に適用し、触媒活性などとの関連を明らかにし、測定法として確立することを目的とした。

3. 研究の方法

プローブ分子としてプロパン、プロピレン、イソブタン、イソブテンをプローブ分子とし、 CaO を中心に各種固体塩基について TPD を測定し、酸塩基的な相互作用を示す物質を特定する。 CaO は塩基触媒反応に高い活性を示す固体塩基であるが、空气中 1173 Kでの加熱により活性を失う。活性および不活性な CaO での TPD プロファイルと比較し、これらが大きく異なれば、その分子が酸塩基的な相互作用により吸着していることが確かめられる。

アルカリ土類金属酸化物上の塩基点は数種類あることが知られている。温度や雰囲気といった活性化条件を変えると、TPDのプロファイルが変化することから、一つのピークに複数のサイト由来の脱離ピークが含まれていることが予想された。強い酸塩基的な相互作用による吸着分子の脱離が最も高温側に現れていると考えられることから、プローブ分子の吸着温度を変えることにより、弱い相互作用の脱離ピークを除き、酸塩基的な相互作用による吸着分子の単一のピークを得ることを検討した。

脱離の活性化エネルギーを求める方法として、Andersonの式を用いる方法(⑤)と、Amenomiyaの式を用いる方法(⑥)がある。前者は、単一の TPD プロファイルから脱離の活性化エネルギーを求めることが可能であるが、TPD プロファイルを等間隔で分割するため測定点ではないデータを必要とする欠点がある。後者は、昇温速度を変化させて数種類の TPD プロファイルからピーク頂点を求め、これらのデータのプロットから活性化エネルギーを求める方法であるが、昇温速度を変化させて多数のデータを取らなければならないという欠点がある。本報告では、Amenomiyaの式を用いる方法のみ記載する。

4. 研究成果

本実験で用いた実験装置を Fig.1 に示す。実験装置は、キャリアガス中にプローブ分子をパルス状に注入し、触媒層に送入して、液体窒素でプローブ分子をトラップすることで吸着させた。昇温して脱離してきたガスは、そのままガスクロマトグラフへ導入されるようにした。キャリアガスには He を用

いた、反応管には、直径 6 mm の石英管を使用した。

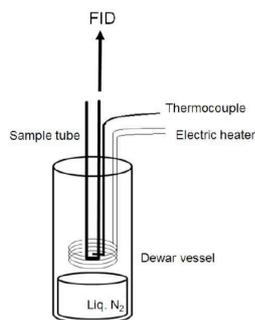


Fig. 1 An outline of TPD apparatus.

試料としてあらかじめ粒径を 32-50 mesh にそろえた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた。前処理として、活性化後に 10.0 mg となるように量りとった試料を吸着管につめ、流量を 30 ml/min にした He 気流中に保持し 2 時間 773 K で活性化した。加熱は電気炉により行い、試料の温度は熱電対を吸着管に密着させ測定した。電気炉を外し、デュワー瓶に入れた液体窒素を用いて触媒を 143 K で一定にした。シリンジでプローブ分子 0.02 ml を導入し吸着させ、さらに同温度で排気した。その後 133 K まで温度を下げ、昇温速度を 1 K/min として 273 K まで昇温した。プローブ分子としてプロピレン、プロパン、イソブタン、イソブテンを用いた。脱離した炭化水素は水素炎イオン化検出器 (FID) により検出した。

各種炭化水素の TPD プロファイルを図 2 に示す。

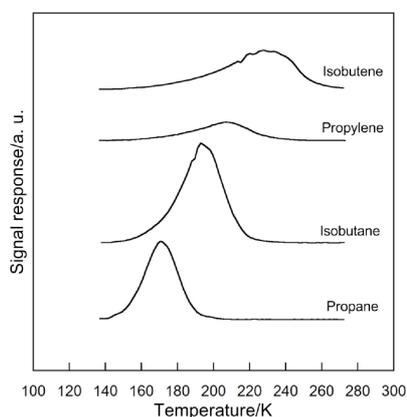


Fig. 2 TPD profiles of propane, propylene, isobutene, and isobutene on CaO.

ガスクロマトグラフに用いられる炭化水素分離用の強極性カラムにおける保持時間は一般的に、プロパン、プロピレン、イソブタン、イソブテンの順に長くなることが知られている。これはプローブ分子の極性と関係しているといえる。プローブ分子の極性による表面との双極子相互作用のみが TPD のピーク温度に反映していれば、保持時間と脱離

温度の序列は同順となるはずであるが、結果は異なっている。プロピレンのピーク温度が高いことから、塩基点との間の酸-塩基的な相互作用が関わっていると言える。

前処理として、He 気流中に保持し 2 時間 1173 K で活性化させた酸化カルシウムを用いてプロピレン-TPD の測定を行った。この温度で活性化した CaO は不活性である。結果を図 3 に示す。

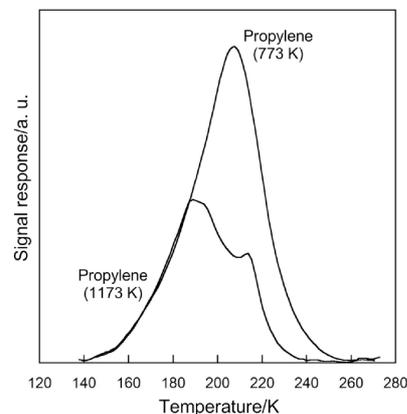


Fig. 3 TPD profiles of CaO samples activated at 773 K and 1173 K.

プローブをプロピレンとした場合のみ、TPD プロファイルは大きく変化し、高温側の脱離が大きく減少した。以上の結果より、プローブ分子としてプロピレンが優れている事が明らかとなった。

次に、773 K で活性化した CaO にプロピレンの吸着温度を 183 K, 193 K, 203 K, 213 K, 223 K と変えて行った昇温脱離の結果を示す。

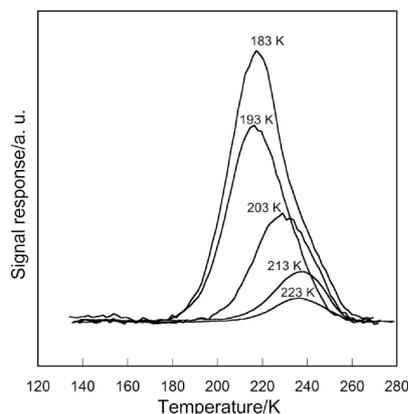


Fig. 4 Effect of adsorption temperature on shape of TPD profile on CaO.

Fig. 4 の横軸は時間を温度に変換したもの、縦軸は検出器からの信号強度である。183-203 K の吸着温度範囲から得られた脱離ピークは徐々に高温側へ移動していった。これは、吸着温度を上げていくことにより、低温側で脱離する弱い相互作用のピークがなくなったためピーク全体が高温側に移動していると考えられる。さらに吸着温度を上げ、

213 K と 223 K で吸着させた脱離ピークは 239 K 一定となった。またピークの高さは減少した。脱離温度が同一であることから、単一の吸着サイトからの脱離であるということがいえ、ピークの高さの減少からは、吸着温度の上昇による吸着量の減少があったことを表している。最も高温で得られたピークが触媒活性を反映しているピークであると考えられ、これだけを取り出す事に成功した。

以上の実験で得られた条件で、MgO, Al₂O₃/MgO, ハイドロタルサイトを焼成して得た MgO-Al₂O₃ について、Amenomiya の式を用いる方法で脱離の活性化エネルギーを比較した。

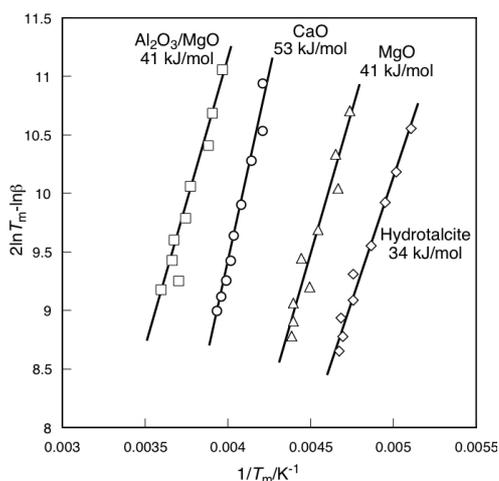


Fig. 5 Amenomiya plots of various solid bases for calculation of activation energy of dsorption.

塩基触媒反応のジアセトンアルコールの逆アルドール反応の活性は、下の順序である。CaO>MgO>Al₂O₃/MgO> MgO-Al₂O₃ (Hydrotalcite) 活性化エネルギーは、

CaO>MgO=Al₂O₃/MgO> MgO-Al₂O₃

となり、MgO と Al₂O₃/MgO が同じであること以外は一致した。Al₂O₃/MgO は、MgO の表面を Al₂O₃ で被覆した触媒で (7), 活性点の強さは MgO と同じで被覆したことで活性点数が減少していることが考えられる。そのように考えると、活性化エネルギーが同じ値で活性が異なることが説明できる。

以上の結果より、固体塩基の塩基強度をプロピレン-TPD より得られる脱離の活性化エネルギーで評価することが可能である事が明らかとなった。

<引用文献>

- ① H. Matsushashi and K. Arata, *Chem. Commun*, **2000**, 387.
- ② H. Matsushashi, T. Tanaka, and K. Arata, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9669 (2001).
- ③, H. Matsushashi and K. Arata, *Catalysis Surveys from Asia*, **10**, 1 (2006).
- ④ H. Sylvia, H. Knözinger., *J. Mol.*

Catal., **141**, 117 (1999).

⑤ D. A. Anderson, E. S. Freeman, *J. Polymer Sci.*, **54**, 253 (1961).

⑥ R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).

⑦ H. Matsushashi, *Top. Catal.*, **52**, 828 (2009).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3件)

①固体塩基としての酸化マグネシウム, 松橋博美, 日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会 (招待講演) 2016 年 7 月 23 日, 北海道室蘭市

②炭化水素をプローブとする昇温脱離による固体塩基の塩基強度評価, 松橋博美, 三栖紗也香, 相馬拓弥, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 17 日, 三重県津市

③炭化水素-TPD による固体塩基評価の検討, 三栖紗也香・松橋博美, 化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会, 2015 年 1 月 27 日, 北海道札幌市

[その他]

ホームページ等

現在準備中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松橋 博美 (MATSUHASHI Hiromi)

北海道教育大・教育学部函館校・教授

研究者番号: 7 0 1 9 2 3 4 1