

カリウムによるマグネシア粉体材料の表面改質

菅野 亨, 的場 栄樹, 小林正義

Surface Reforming of MgO Powder Material by doping Potassium

by Tohru KANNO, Shigeki MATOBA, Masayoshi KOBAYASHI

(Received September 25, 1992)

Abstract

The dependence of the reactivity of OH on the surface or in the bulk of MgO on the chemical and physical properties of the material was studied, with emphasis on the three parameters ;

- (1) Solidification of MgO particles
- (2) Properties of adsorption of CO and CO₂
- (3) Change in the Mechanism of a Catalytic reaction

Furthermore, the effect of doping Potassium onto MgO surface on its properties was investigated by observing the behavior of adsorption and desorption of CO, CO₂ and OH.

緒 言

粉体及び粒状材料の表面性質の制御・改質は、食品、セメント、肥料、触媒等の種々材料を取り扱う上で重要な問題の一つである。本報告では、塩基性金属酸化物である MgO 表面上あるいはバルク内に存在する OH の反応性に着目し、その MgO 材料への物理的・化学的特性への影響について、粒子の固結化、CO、CO₂吸着特性、そして触媒反応メカニズム変化をパラメーターとして検討した。更に、セラミック材料における焼結材、そして代表的な触媒及び助触媒の一つであるアルカリ金属のカリウムを導入したサンプルについて、CO、CO₂、OH の吸脱着特性を測定し、カリウム修飾による表面改質効果を調べた。



図1 水酸化マグネシアのXRDピーク強度と水中吸着率が相関する様子、2図

実験方法

使用したサンプルを表. 1 に示す。

MgO 肥料	マグネサイト鉱石を粉碎→800~900°C, 空气中で焼成→ バインダーを加え造粒(数mm径)→50~120°Cで乾燥		
MgO メルク社 or 和光純薬社	水により懸濁, 乾固 600°C, 空气中 12時間程度焼成	S350	前処理温度: 350°C (水和表面)
		S800	前処理温度: 800°C (脱水表面)
K-MgO	KOH あるいは KNO ₃ 水溶液, 添加量は 1 wt %		

表 1 本研究で使用したサンプル

閉鎖系の真空排気装置の略図を図 5 に示す。

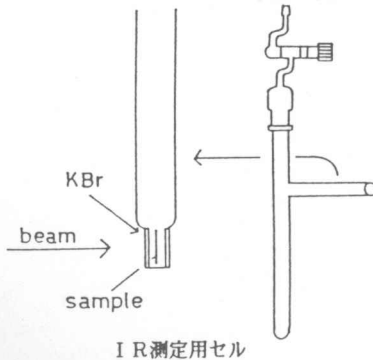
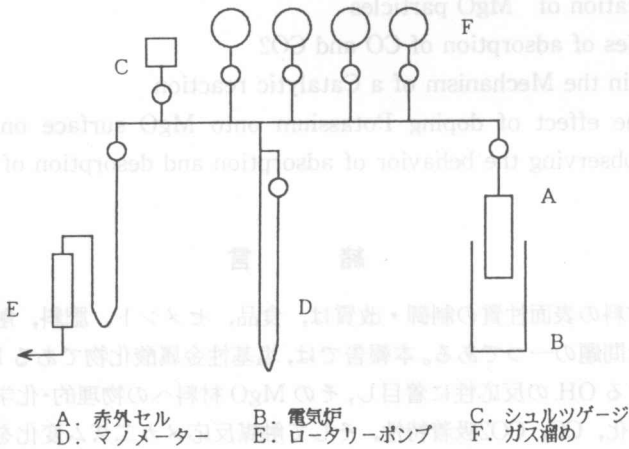


図 5 閉鎖系真空排気装置及びセル

IR 測定用セルはAに装着し、ロータリーポンプにより系内は真空排気される。このときセル中のサンプルは、電気炉中で熱処理される。系内の真空度については、Cのシュルツゲージにより確認(10のマイナス3乗のオーダーの真空度)し、水銀拡散ポンプに切替えた。サンプルの前処理時間は3時間とし、セル中へのガスの導入については、系に標準ガスサンプルを取りつけてDの水銀マンオメーターにより導入する量を決定した。またIRは、通常透過法(Shimadzu. FT-IR8000)により測定し、直径20mmのディスクに加圧成型したものを、サンプルとして用いた。

TPD及びCO-N₂O反応挙動の追跡は、常圧固定床流通式管型反応器(長さ:L=50cm, 内径:d=0.6cm)を使用し、重量0.3~63gの範囲内で種々サンプルを詰め、内径0.1cmの熱電対を挿入したものをを用いて行なった。

コンピューターシミュレーションについては、ルンゲ・クッタ法を用いてNEC製PC-8000mkIIにより解析した。

結果及び考察

1. 表面OHと粉体特性の相関性に関する物理、化学的解析

1-1. MgO肥料の崩壊性

MgO肥料は、通常バインダーを用いて数mm程度の大きさのものに造粒するが、品質の保持・管理という面で、固結化という大きな問題がある。そこで、この原因を明らかにするため数種類の粒状肥料サンプルのXRDパターンを測定し、水中崩壊率との関係を調べてみた。その結果を図1に示す。縦軸は、水酸化マグネシウムによる $2\theta=38.0^\circ$ ($d=2.37\text{\AA}$)のXRDシグナル相対強度、横軸は水中崩壊率(%)である。図に示すように、水酸化マグネシウム量が多いほど、崩壊率が低下するという結果が得られた。すなわち、表面OHとMgOとの反応によりMg(OH)₂が形成され、それがMgO肥料固結化の主たる原因となっていることを示唆している。このようにMgO肥料の崩壊性に対して、サンプル中のOH含量が重要な因子であることが明らかになった。

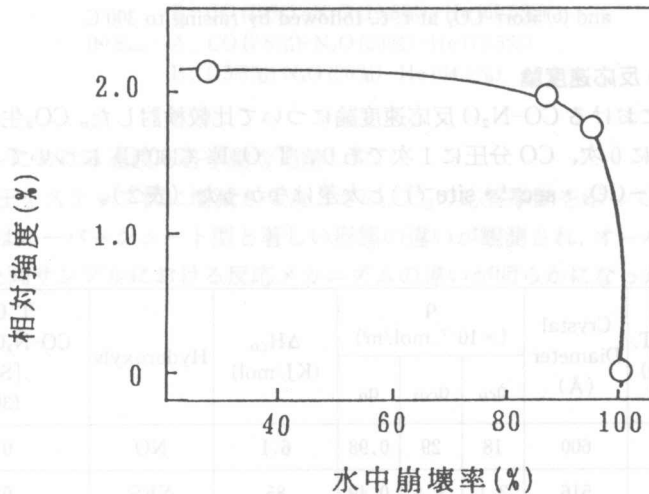


Fig.1 水酸化マグネシウムのXRDピーク強度と水中崩壊率の関係

1-2. CO, CO₂ 吸着特性

図2. (a), (b)に S₃₅₀, S₈₀₀上へ CO あるいは CO₂ を接触させたときの IR スペクトルを示す。S₈₀₀では CO, CO₂とも主吸着種としてカーボネート種が観測された。一方, S₃₅₀においては, 表面 OH との反応により CO ではフォーマート, CO₂はバイカーボネートを形成する。また, これら吸着種の熱安定性の序列はカーボネート>バイカーボネート>フォーマートであり, 別の実験により300°Cにおける排気処理によってフォーマートのピークは30分以内に消失すること, 同温でカーボネートは安定に存在することが分かっている。

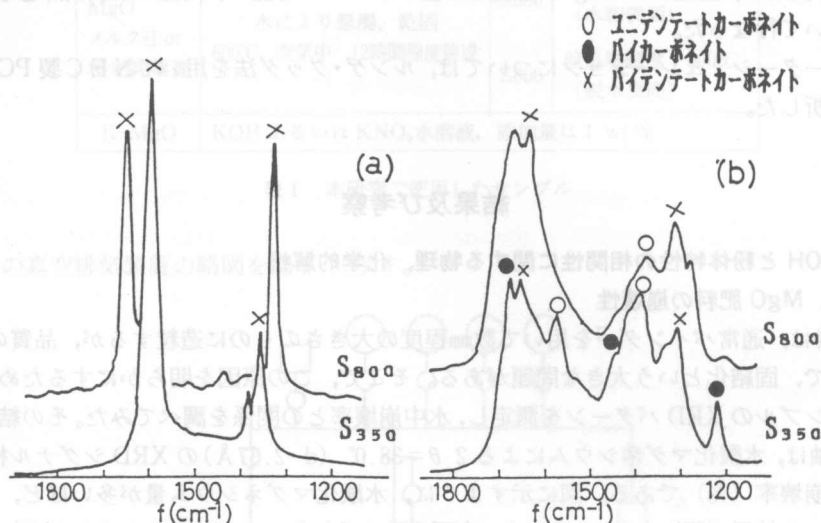


Fig.2. IR spectra after exposure of the S₃₅₀ and S₈₀₀ to (a) 10 torr-CO and (b) 5 torr-CO₂ at r.t., followed by raising to 300 °C.

Fig.2 IR spectra after exposure of the S₃₅₀ and S₈₀₀ to (a) 10 torr-CO and (b) 5 torr-CO₂ at r. t., followed by raising to 300°C.

1-3. CO-N₂O 反応速度論

次に, S₃₅₀, S₈₀₀における CO-N₂O 反応速度論について比較検討した。CO₂生成速度は, 両サンプルとも N₂O 分圧に 0 次, CO 分圧に 1 次であり, T. O. F. (300°C) についても S₃₅₀では 0.012, S₈₀₀では 0.006 (個-CO₂・sec⁻¹・site⁻¹) と大差はなかった (表 2)。

	B. E. T. (m ² /g)	Crystal Diameter (Å)	q (×10 ⁻⁷ , mol/m ²)			ΔH _{co} (KJ/mol)	Hydroxyls	T. O. F of CO-N ₂ O reaction [Sec ⁻¹] (300°C)
			q _{co}	q _{co2}	q _o			
S ₈₀₀	25	600	18	29	0.98	6.1	NO	0.006
S ₃₅₀	28	516	3.1	2.4	0.49	85	YES	0.012

Table. 2 Chemical and physical properties of MgO dehydrated at 350°C (S₃₅₀) and 800°C (S₈₀₀)

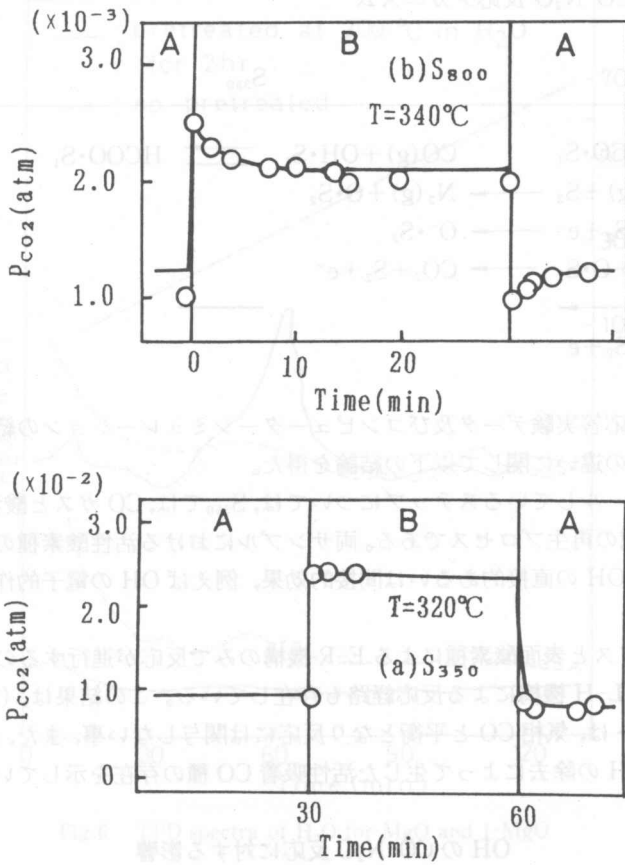


Fig.3 Comparison of the response curves of CO₂ on S₃₀₀ and S₃₅₀.

(a) S₃₅₀ : A; CO (4.4%) -N₂O (20.6%) -He (69.5%)

B; CO (10%) -N₂O (19.8%) -He (69.5%)

(b) S₃₀₀ : A; CO (7.5%) -N₂O (20%) -He (72.5%)

B; (15.5%) N₂O (20%) -He (64.5%)

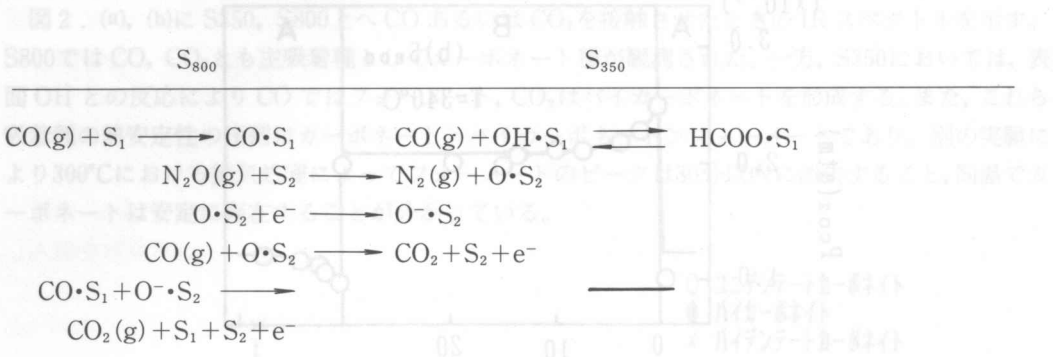
次に両サンプルにおける過渡応答挙動を追跡した。

図3は、CO分圧をステップ状に増減させたときのCO₂の応答挙動を示している。S₃₅₀(a)では瞬時応答、S₃₀₀(b)ではオーバーシュート型と著しい形態の違いが観測され、オーバーオール速度論では見えなかった両サンプルにおける反応メカニズムの違いが明らかになった。

結 論

本研究では、マグネシア粉体材料の表面改質にカリウムを用いた。改質後の材料は、CO₂分圧をステップ状に増減させたときのCO₂の応答挙動を示している。S₃₅₀(a)では瞬時応答、S₃₀₀(b)ではオーバーシュート型と著しい形態の違いが観測され、オーバーオール速度論では見えなかった両サンプルにおける反応メカニズムの違いが明らかになった。

S₃₅₀, S₈₀₀上の CO-N₂O 反応メカニズム



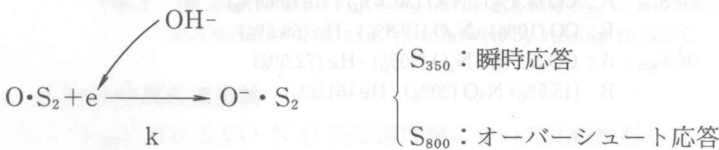
そこで、他の過渡応答実験データ及びコンピューターシミュレーションの結果から、両サンプルの反応メカニズムの違いに関して以下の結論を得た。

(1) 反応をコントロールしているステップについては、S₃₅₀では、CO ガスと酸素種との表面反応、S₈₀₀では、活性酸素種の再生プロセスである。両サンプルにおける活性酸素種の相対的速度の違いの一因として、表面 OH の直接的あるいは間接的効果、例えば OH の電子的作用の有無を考慮することができる。

(2) S₃₅₀では、CO ガスと表面酸素種による E-R 機構のみで反応が進行するのに対し、S₈₀₀では、吸着 CO が関与する L-H 機構による反応経路も存在している。この結果は、(1)の IR で観測した S₃₅₀上のフォーマートは、気相 CO と平衡となり反応には関与しない事、また、S₈₀₀による L-H 経路の発現は、表面 OH の除去によって生じた活性吸着 CO 種の存在を示している。

OH の CO-N₂O 反応に対する影響

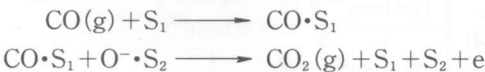
(1) OH⁻の電子供与性 (過渡応答形態の違い)



$kS_{350} \gg kS_{800}$

(2) OH の除去による L-H 経路の発現

OH 除去により



2. カリウム添加による表面改質

次に、MgO と K 添加 MgO (以後 K-MgO) における OH, CO, CO₂吸着挙動を調べた。

(1) H₂O を導入後、He 流中で TPD 実験を行なった。MgO では特徴的な H₂O 脱離ピークが観測

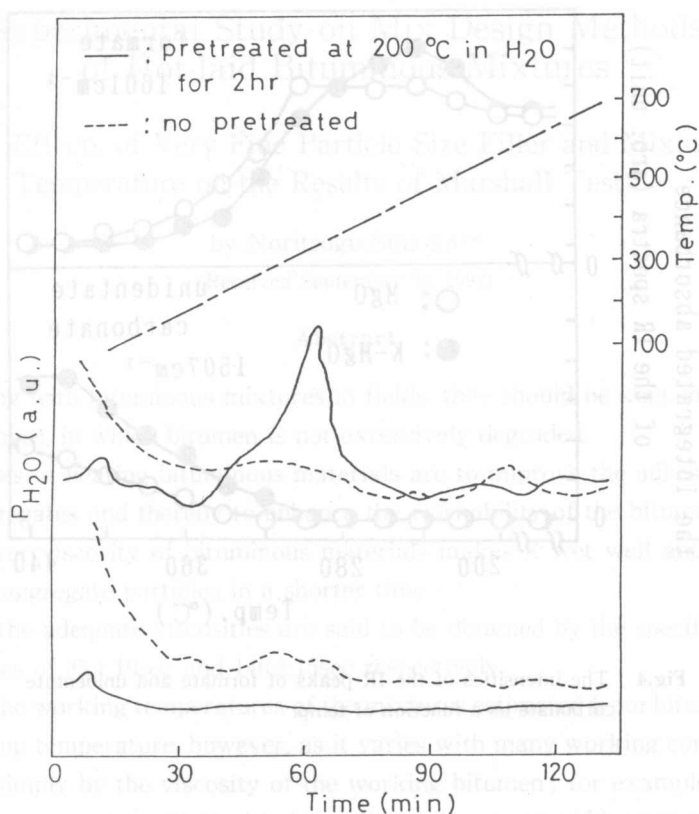


Fig.6 TPD spectra of H_2O for MgO and J-MgO

されるのに対し、K-MgOでは認められなかった(図6)。

(2)また、MgOで観られた CO_2 とOHの反応によるバイカーボネート種(図2, (a))は、K-MgOでは観測されなかった。

これら(1),(2)の結果は、K添加により表面OH量and/orその性質が変化していることを示唆するものである。

(3)次に、 H_2O 処理後、 CO を導入し昇温したときの、フォーマート分解及び、それに伴うユニデンテートカーボネート生成挙動を図4に示す。ここで縦軸は、IR実験による吸収強度の相対値、横軸は温度である。その結果、カリウムの添加によりフォーマート分解開始温度が $20\sim 60^\circ C$ 余り低下し、ユニデンテートカーボネートのピーク強度もK-MgOの方が大きい。すなわち、カリウムはフォーマート分解及びユニデンテートカーボネート生成経路の進行速度を増加させていることが示唆された。

結 論

(1)MgOパルク中あるいは表面上に存在するOHは、粒状肥料の崩壊性、 CO 、 CO_2 吸着特性、及び、 $CO-N_2O$ 反応メカニズム等を制御する重要な因子の一つである。

(2)Kの添加により、表面OHの量and/or性質が変化しフォーマート分解が促進された。これ

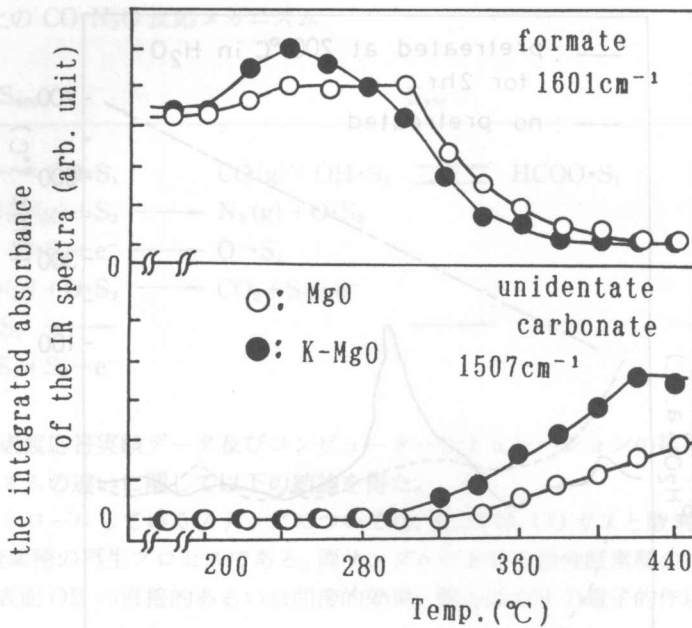


Fig.4 The intensities of the IR peaks of formate and unidentate carbonate as a function of temp.

らの結果は、アルカリ金属添加が MgO 材料の物理的・化学的性質を制御する有益な一手段となりうることを示している。

参考文献

- 1) 小野瀬貴信：“計算機シミュレーション法による接触反応解析 -ZnO, MgO-” 卒業論文, 1987年
- 2) 飛騨俊秀：“MgO による CO-N₂O 反応の過渡応答” 卒業論文, 1982年
- 3) 及川伸一：“酸化マグネシウム上での吸着 CO と吸着 CO₂ の相互作用” 卒業論文, 1984年
- 4) 大橋秀実：“酸化マグネシウム表面の多様性と触媒反応特性” 修士論文, 1989年
- 5) A. Zecchina, G. Spote, S. Coluccia and E. Guglielminotti : J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 80, 1875(1984)
- 6) Yasuyuki Konishi, Toshio Katagiri, Shuichi Yasui, Yoshinori Nakanishi, Tohru Kanno : Memoirs of the Kitami Institute of Technology, 18 No.1, 45(1986)
- 7) Y. Konishi, T. Kanno, S. Oikawa, T. Hida, and M. Kobayashi : Memoirs of the Kitami Institute of Tech., 18, No.2, 195 (1987)
- 8) Guglielminotti, Coluccia, Garrone, Cerrute and Zecchina : J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1) 75, 96(1979)