乾式微粒子分散複合化装置を利用した CeO₂ 微粒子と ZSM-5 ゼオライトの複合化

Mechanochemical Preparation of Compounded Particles of ZSM-5 Zeolite and Cerium Oxides Using Powder Composer

稲垣 怜史^{a*}, 林 俊祐^a, 山田 愛実^a, 福岡 拓也^a,
Satoshi Inagaki, Shunsuke Hayashi, Narumi Yamada, Takuya Fukuoka,
松本 昌之^a, 脇原 徹^b, 窪田 好浩^a
Masayuki Matsumoto, Toru Wakihara, Yoshihiro Kubota

Received 10 August 2016; Accepted 24 October 2016

Zeolites, crystalline porous aluminosilicates, are widely used as solid catalysts in various petroleum and petrochemical processes. Cerium oxide, CeO₂, is much useful catalyst for numerous organic reactions and environmental catalytic reactions due to its Lewis acid-base and redox properties. Therefore, mechanochemical preparation of compounded particles of micro-sized ZSM-5 zeolite and CeO₂ nanoparticles was investigated in this research. During the mechanochemical treatment by using a powder composer, the crystallinity of ZSM-5 zeolite was almost retained. Bead-milling treatment of CeO₂ agglomerates can be changed into highly dispersed CeO₂ nanoparticles, and the following mechanochemical treatment with ZSM-5 can successfully give the compounded particles. The compounded particles showed the catalytic activity originating from ZSM-5 zeolite to promote the catalytic cracking reactions of various hydrocarbons.

Keywords: Powder composer, Zeolites, CeO₂, Catalyst

1. 緒 言

ゼオライトは、多孔質結晶性アルミノケイ酸塩の総称である。この物質は結晶構造に由来する剛直かつ均一な大きさのマイクロ孔をもつことから、500~800 m²/g 程度の高い BET 表面積を示す。均一な大きさのマイクロ孔 (0.4~0.8 nm) はいわゆる分子ふるいとして機能する

ため、ゼオライトは吸着剤、膜分離材として実用されている。またゼオライトの構造を原子レベルでみると、SiO_{4/2} 四面体が三次元に規則的に連結した構造となっている。この規則構造の Si の一部が Al に置き換わると、電荷のアンバランスを解消するために、Si と Al に挟まれている O 原子近傍に陽イオンが配置する。この性質からイオン交換能が発現するため、イオン交換剤、触媒担体としても実用されている。さらに交換する陽イオンがプロトン (H⁺) であると、架橋型水酸基, [Si-O(H)-Al] を形成し、いわゆる Brønsted 酸点をもつこととなる。そのためプロトン型ゼオライトは固体酸触媒となり、主に石油精製・石油化学プロセスの触媒として幅広く活用されている。2016年8月現在、International Zeolite Association (IZA) に認定されているゼオライトの骨格構造は231種であり、1992年に85種を数えてからも年々、着実に新しい骨格構造が見出されてきている¹⁾。その中で固体酸触媒として工業的に実用されてい

a 横浜国立大学大学院 工学研究院 機能の創生部門/工学府 機能発現工学専攻
(〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)
Department of Materials Science and Engineering, Yokohama National University
(79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)

b 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)
Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo
(7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)

* 責任著者連絡先 inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

るゼオライト骨格の代表例は **FAU** と **MFI** である。

FAU 構造をもつゼオライトの例として ultra-stable Y ゼオライト (USY) が挙げられる。この USY は同一トポロジーをもつ Y 型ゼオライトを高温での水蒸気処理により、骨格に含まれる Al の一部を骨格外へ移動させることにより、水熱安定性を向上させた固体酸触媒である。USY が最も活躍する触媒反応プロセスは、流動接触分解 (fluid catalytic cracking, FCC) である。このプロセスでは主に減圧軽油などの重質な留分が原料油となり、固体触媒によりガソリン留分ないし LPG (liquefied petroleum gas) などの軽質留分へ変換される。FCC 触媒では、La, Ce などの希土類金属を USY ゼオライトに配合させることで、主活性成分であるゼオライト触媒の水熱安定性を向上させることができる。この USY の安定性を向上させる手法は、1960年代に Plank と Rosinski²⁾ によって最初に見出されて以来、今日に至るまで世界中の FCC プロセスのための触媒調製法³⁾ として重用されている。

MFI 構造を有するゼオライトの代表例は ZSM-5 ゼオライトである。このゼオライトは1972年に Mobil (現 ExxonMobil) より初めて報告され⁴⁾、その後、石油精製プロセスの主たる固体酸触媒として利用されてきている。特に FCC プロセスではプロピレン増産のためのアディティブとして ZSM-5 が添加されている。その他にも、**MFI** 骨格構造に由来する酸素10員環マイクロ孔による形状選択性を活かしたパラキシレンの高選択的製造 (Tatoray (UOP), MSTDP (ExxonMobil), Xylene-Plus (IFP/HRI) など)、Ag⁺ 修飾した ZSM-5 による低級オレフィンの選択的製造 (オメガプロセス (旭化成)) など、このゼオライトは工業的に幅広く利用されている。

一方、本研究で注目しているもう一つの無機材料である酸化セリウム (CeO₂) もまた、高い酸素貯蔵能を有するため固体触媒として有用である⁵⁾。例えば、自動車の排気ガスに含まれる NO_x および未燃の炭化水素成分は、三元触媒コンバーター内の CeO₂ と貴金属の働きにより、N₂, CO₂, H₂O へ変換されて無害化した後に大気環境へ放出される。酸化セリウムが酸化還元触媒として活用される要因は、Ce₂O₃ と CeO₂ という2種類の安定な酸化状態が存在し、なおかつ電子配置 4f¹ の Ce(III) と電子配置 4f⁰ の Ce(IV) の酸化・還元が比較的容易に起こることにある。このような挙動は、希土類金属の中ではセリウムのみに見られる特殊な挙動である。さらに酸化セリウム表面は、Lewis 塩基性と Lewis 酸性を併せもつことが知られている⁶⁾。このように酸-塩基特性と酸化・還元特性を兼ね備えている酸化セリウムは、非常

に多くの有機化学反応の固体触媒として適用可能である⁷⁾。さらに酸化セリウムが半導体であることに注目した画期的な触媒反応システムを提案している研究がある。石油資源の枯渇が訴えられ続けており、昨今ではシェールガスの主成分であるメタンを化学品原料に変換することが望まれている。現在、メタンから合成ガス (CO+H₂) を経由するメタノール合成や Fischer-Tropsch 法による炭化水素合成が行われているが、メタン直接転換の技術は研究段階である。その中で CeO₂ や Sr 修飾 La₂O₃ などの半導体性を有する固体触媒に電位を印加し、電気的エネルギーを利用してメタンの酸化カップリングを行う電場印加触媒反応系が提案されている^{8~12)}。これによって重要な石油化学原料であるエチレンを、メタンから低い外熱供給条件下にてワンパスで合成できる可能性を秘めている。

ゼオライト触媒への Ce 修飾処理も古くから研究され、前述の通り、FCC プロセスの工業触媒としても実用されている^{13~18)}。ゼオライト触媒粒子の外表面の活性点では、マイクロ孔内で形状選択性に由来して選択的に生じたターゲット分子が逐次的に反応し、選択率の低下を招いてしまう。これを防ぐために、例えばゼオライト粒子外表面に希土類元素を修飾することで外表面活性点を選択的に不活性化し、ターゲット分子への選択率の飛躍的な向上を達成した研究も知られている^{19~21)}。

このように化学修飾処理によるゼオライト触媒の高機能化が従来、進められてきているのに対して、我々の共同研究グループでは、セラミックス分野で多用されている粉体プロセス装置のゼオライトへの適用を試みている。例えば、ピーズミルによりミクロンオーダーのゼオライト粒子を粉碎し、再結晶化のための水熱処理を経ることで数十 nm のゼオライト微粒子を得ることに成功しており^{22~24)}、イオン交換剤、固体触媒^{25~28)} として優れた特徴を示すことも見出している。また最近では、本稿で取り上げる乾式微粒子分散・複合化装置 (powder composer) を用いて、ZSM-5 ゼオライト粒子の外表面近傍を非晶質化することで、メタノールによるトルエンのアルキル化でパラキシレンを優位に生成することができた²⁹⁾。これらの先行研究を踏まえて、本装置による CeO₂ 微粒子と ZSM-5 との複合粒子の調製を試みた成果を報告する。

2. 実験方法

本装置は、装置内のブレードが高速回転することにより粉同士を、粒子間および粒子-ブレード間に働かさ

Fig. 1 Typical SEM images of (a) parent ZSM-5 zeolite particles, and (b) CeO₂ nanoparticles

せることのできる装置である。例えば、既報によると Si₃N₄ 粒子の表面に TiO₂ を接合させることができる³⁰⁾。この複合粒子の透過型電子顕微鏡写真を見ると、TiO₂ と Si₃N₄ の格子が直接接合していることが明らかにされた。また Si₃N₄ 粒子表面上で TiO₂ 粒子の析出が起きていないとみえる箇所でも、ナノメートルオーダーの局所的な元素分析では Ti 原子が存在していた。これは TiO₂ が Si₃N₄ 粒子表面にこすりつけられ、原子レベルで接合していることが示唆されている。本研究では、母粒子には日揮触媒化成に委託合成した H⁺-ZSM-5 (Si/Al=15) を用いた。また子粒子には酸化セリウム微粒子 (関東化学) を用いた。それぞれの粒子の電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す。

粒子複合化装置としてノビルタミニ NOB-MINI (ホソカワミクロン) を用いた。この装置はブレードの回転速度 (最大 9000 rpm) を入力することで、装置に投入した粉体の量・性状などに応じて出力 (単位: W) を制御する。この出力とは粉体を処理する際の正味の消費電力であり、このうちのごく一部のエネルギーが複合化に寄与していると考えられる。装置の仕様上、最大 750 W 程度まで出力を上げることができる。また、ブレードと壁面の隙間は 1 mm となるように設計されており、ブレードが高速回転して粉体にせん断力がかかる際には発熱するため、壁面内部は中空になっており、そこに冷却水を循環させることで過度の発熱を抑えている。

ゼオライトを本装置で処理した事例がほとんどなかったため、まず CeO₂ を加えずに ZSM-5 粒子のみで試験的に処理を行った。この場合には、ZSM-5 の投入量を 7.5 g とし、回転速度 9000 rpm で 5~30 分間、処理した。

次に ZSM-5 に対して CeO₂ を複合化した粒子を得ることを目的とした。ここで、例えば 10 g の ZSM-5 に対して 4 g の CeO₂ を複合化した試料では、その質量比を $r (=0.4)$ と定義し、試料名として [CeO₂(0.4)/ZSM-5] と表記することとする。これには、(1) ZSM-5 を 6 g, CeO₂ を 1.2 g ($r=0.2$)、一回の処理 (9000 rpm で

30 分) で複合化する方法、(2) ZSM-5 を 8 g に対して、CeO₂ を 0.8 g ($r=0.1$) 加えて一度、複合化処理 (1000 rpm で 5 分, 続いて 9000 rpm で 10 分) を行い、ここから 0.5 g 程度サンプリングした後に、次いでさらに $r=0.1$ に相当する CeO₂ を加えて複合化処理 (条件は同一) をする、という作業を 4 回繰り返すことで、結果として $r=0.4$ となるように CeO₂ を段階的に複合化する方法、を検討した。

また今回用いた CeO₂ 微粒子は一次粒子の凝集体であったので、これのみをあらかじめビーズミル (アシザワ ファインテック) で解砕して CeO₂ 微粒子の分散液を得た。具体的には 8 g の CeO₂ と 60 g の純水を用いてスラリーを作成し、150~200 mL の純水をあらかじめ入れたビーズミル装置に投入し、アルミナビーズ (直径 300 μm) を用いて 60 分間、処理した。次に 8 g の ZSM-5 を内容積 100 mL のポリプロピレン製ボトルに入れ、そこに先の CeO₂ 分散液 (18.2 mg-CeO₂/g-slurry) を加えた。このとき、ZSM-5 に対して $r=0.1$ の CeO₂ 量となるように加える分散液の量 (約 44 g) を調整した。CeO₂ と ZSM-5 が混合しているけん濁液を超音波処理した後、80℃ に加熱したオープン内で乾燥して、CeO₂ と ZSM-5 の混合物を得た。この混合粉末を全量 (約 8.8 g)、粒子複合化装置に投入し、複合化処理 (1000 rpm で 5 分, 続いて 9000 rpm で 10 分) を行った。ここまでの操作を繰り返して、 $r=0.2, 0.3, 0.4$ に相当する CeO₂ を含む ZSM-5 粒子を調製した。このように湿式混合を経て、なおかつ複数回の複合化処理して得た試料を、[CeO₂/ZSM-5]_{Mwet} (multi step, wet process の略) と呼ぶこととする。一方、前述の (1), (2) の乾式の手法で得た試料をそれぞれ、[CeO₂/ZSM-5]_{Sdry}, [CeO₂/ZSM-5]_{Mdry} と呼ぶ (S は single step の略)。

比較のために含浸担持法での調製も実施した。内容積 100 mL ナスフラスコに 30 mL のエタノールを入れ、Ce(NO₃)₃・6H₂O を必要量 ($r=0.2$ または 0.5 に相当する CeO₂ 換算量) 溶解させ、ZSM-5 を 0.3 g 加えた。調製したけん濁液を 3 分間、超音波処理し、エバポレーターで蒸発乾固した後、回収した固体試料を 600℃ で 6 時間焼成して、Ce 修飾 ZSM-5 を得た。なお硝酸セリウムを 600℃ で加熱すると CeO₂ が得られることは既知である³¹⁾。

調製した試料のキャラクタリゼーションとして、粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (Ultima-IV (リガク)), 電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察 (JSM-7001F (日本電子), S-4800 (日立ハイテクノロジー)), レーザ回折式粒度分布測定 (SALD-7500nano (島津製作所)), 蛍光 X 線分光 (XRF) 測定 (JSX 3100R II (日本電子)),

Fig. 2 Time course of a rotational speed of blades in the powder composer and the power output
(a) without any powders, and (b) with ZSM-5 zeolite (7.5 g)

窒素吸脱着測定 (Autosorb-iQ (カンタクローム・インストルメンツ・ジャパン)) などを実施した。また固体酸触媒特性の評価として、常圧固定床パルス反応装置を用いてクメンおよび 1,3,5- トリイソプロピルベンゼン (TIPB) のクラッキングを行った。パルス反応装置では、マイクロシリンジに採取した少量の反応物をあらかじめ加熱してある触媒層に矩形波としてパルス導入することで触媒反応を進行させ、その生成物をガスクロマトグラフで検出して定性・定量を実施する。このパルス導入を繰り返し行うことで、触媒活性・選択性・寿命の段階的な変化を細かく追跡することが可能となる。具体的な触媒反応の実験操作については既報^{27, 29)} に準じて実施したのでここでは詳細を割愛する。

3. 結果と考察

3. 1 ZSM-5 ゼオライト粒子の粒子複合化装置による処理

CeO₂ と ZSM-5 ゼオライトの複合化処理の実施前に、ZSM-5 のみの本装置での処理を検討した。処理時のブレードの回転速度と測定される出力の時間変化を Fig. 2 に示す。粉体を投入せずにブレードを 9000 rpm で回転させると、約 80 W の出力が定常的に得られた。一方、ZSM-5 粉末を 7.5 g 投入して 9000 rpm で回転させた場合には約 480 W の定常的な出力となった。この値は前述の 80 W の出力より十分大きいので、粉体にせん断力がかかったと判断した。処理前後の試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。処理前の試料では MFI 骨格構造に由来する回折ピークのみが明瞭に見られた。処理後の試料でもピーク位置・強度にほとんど変化がなく、バルクとして結晶性が損なわれていないことがわかった。ZSM-5 ゼオライトは、おおよそ長辺 2.5 μm、短辺 0.6 μm、厚さ 0.4 μm 程度の大きさの、角やへりがはっきりとした直方体形状の粒子であり、粒子表面に凹凸がほとんど

Fig. 3 Powder XRD patterns of (a) parent ZSM-5 particles, and (b) treated ZSM-5 powder

Fig. 4 An SEM image of ZSM-5 powder treated by using a powder composer (9000 rpm, 10 min)

見られないものであった (Fig. 1 a)。処理後の粉体の SEM 像 (Fig. 4) では、元の粒子の大きさを保っているものの、一つ一つの粒子の角やへりが丸みを帯びている様子が観察された。この結果は既報告³⁴⁾ とよく一致するものであった。

3. 2 CeO₂ 微粒子の凝集体のビーズミル解砕

今回用いた CeO₂ の XRD パターン (Fig. 5 a) から、

Fig. 5 Powder XRD patterns of (a) parent CeO_2 , and (b) bead-milled CeO_2

立方晶 ($Fm\bar{3}m$) であることを確認した。また(111)面の回折ピーク ($2\theta = 28.6^\circ$) の半値幅の広がりから結晶子径を約 39 nm と見積もった。また SEM 像では、 CeO_2 粒子一つ一つは約 40~50 nm であるが、それらが凝集して数 μm の二次粒子を構成している様子が見られた。そこで CeO_2 凝集体をビーズミル解砕したところ、レーザー回折測定で平均径 124 nm の値を示すけん濁液を得ることができた。このけん濁液の一部を分取して乾燥させて得た CeO_2 粉末の XRD パターン (Fig. 5 b) からビーズミル処理後も立方晶系の結晶構造を保っていることを確認した。一方、それぞれの回折ピークはわずかではあるが強度が低下し、ピーク幅が広がっていた。(111)面の回折ピークの半値幅の広がりから結晶子径は 22 nm と見積もられ、ビーズミル処理によって CeO_2 の結晶構造がわずかに変化していることを確認した。

3. 3 CeO_2 微粒子と ZSM-5 粒子の複合化

まず化学修飾処理の例として含浸担持法による Ce 修飾 ZSM-5 ゼオライトの調製を実施した。まず $r=0.2$ 相当の Ce 種を担持した試料の SEM 像 (Fig. 6 a) では、ZSM-5 粒子の表面に Ce 種が偏析している様子が見られ、 $r=0.5$ 相当の CeO_2 を担持した試料では、ZSM-5 粒子が Ce 種の大きな塊の中に埋もれている様子 (Fig. 6 b) が

Fig. 6 Typical SEM images of Ce-impregnated ZSM-5 particles
(a) $\text{CeO}_2(0.2)/\text{ZSM-5}$ (b) $\text{CeO}_2(0.5)/\text{ZSM-5}$.

Fig. 7 Typical SEM images of $[\text{CeO}_2(0.2)/\text{ZSM-5}]_{\text{Sdry}}$ particle
(a) low magnification view
(b) high magnification view

見られた。既報告^{19~21)}では少量の Ce 担持量であればモルデナイト^{19~20)}、ZSM-5²¹⁾などのゼオライトの粒子外表面に効果的に Ce 種を担持できるが、今回の手法では、担持を試みた量が過剰であったため Ce 種同士の凝集を促進してしまった、また ZSM-5 の粒子表面の化学的な性状が Ce 種を担持するのに適していなかったものと推測している。

今回用いた ZSM-5 粒子 ($2.5 \times 0.6 \times 0.4 \mu\text{m}$ 、密度約 2.3 g/cm^3) 一つを、 CeO_2 微粒子 (一辺約 40 nm の立方体形状を仮定、密度 7.2 g/cm^3) の単層で被覆するための量を試算すると、約 11 mass% の CeO_2 微粒子が必要となる。次に $r=0.2$ に相当する CeO_2 微粒子 (1.2 g) と ZSM-5 粒子 (6.0 g) を乾式操作のみ、かつ一回での複合化処理を試みて、 $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Sdry}}$ を得た。この処理時には 300 W 程度の安定した出力が得られた。 CeO_2 微粒子は淡黄色であり、ZSM-5 ゼオライトは白色粉末であるため、複合化処理して得られた粉体は全体的に均一に非常にうすい淡黄色であった。このことから CeO_2 微粒子が ZSM-5 と均一に混合したことが示唆された。複合化処理後の粒子の SEM 像 (Fig. 7) では、長辺 2~3 μm の粒子が見られ、その粒子の角やへりは丸みを帯びていた。またその粒子表面には部分的に輝度の高い箇所が見られた (Fig. 7 a)。SEM 像、特に反射電子像では、原子番号の大きい元素ほど反射電子が多くなるため、原子番号の大きい元素が存在している箇所では相対的に輝度が高くなる。ゼオライトの主成分は Si (原子番号 14) であり、Ce の原子番号 (58) の方が大きいので、輝度の高い箇所に Ce が存在しているものと判断できる。したがって Fig. 7 a から CeO_2 微粒子が ZSM-5 粒子の表面にうまく複合化したものと推測した。ただし、複合化した粒子を拡大して観察すると、その表面には CeO_2 微粒子の凝集体がただ載っているだけに見える箇所も少なからず確認された (Fig. 7 b)。すなわ

Fig. 8 Typical SEM images of $[\text{CeO}_2(0.1)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mdry}}$ particles
(a) 1000 rpm, 5 min
(b) successively 9000 rpm, 10 min

ち、乾式操作にて一度に大量の CeO_2 微粒子を ZSM-5 粒子に複合化するのは、効果的に複合化が進行するものの、 CeO_2 凝集体がそのまま残ってしまうため、粒子の混合手法を改善する必要があると考えた。

上記の検討を踏まえて、ZSM-5 粒子に対して CeO_2 微粒子を少しずつ加えながら繰り返し複合化処理を行う、乾式多段階複合化を試み、 $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Mdry}}$ を得た。また低い回転速度 (1000 rpm) で短時間、事前に処理することで複合化を起こさずに CeO_2 微粒子を分散させることも合わせて試みた。

まず $r=0.1$ に相当する CeO_2 を ZSM-5 (8 g) に加えて 1000 rpm (出力は約 10 W) で 5 分間処理して分取した試料 (10 mg) の SEM 像 (Fig. 8 a) を見ると、ZSM-5 粒子の表面に CeO_2 微粒子がまばらに付着している様子がみられ、他の視野でも CeO_2 凝集体はほとんど観察できなかった。つまり、低回転数での処理が CeO_2 凝集体を分散させ、ZSM-5 粒子表面への付着させることに効果的であると言える。次いで 9000 rpm (出力は約 500 W) で 10 分間処理したところ (Fig. 8 b), ZSM-5 粒子が丸みを帯びるとともに CeO_2 微粒子が目立って観察できなくなったことから、複合化がなされたと判断した。また CeO_2 修飾量が少ないときは主に ZSM-5 粒子の角の部分への CeO_2 微粒子の集中が見られ、その量を増やすにつれ粒子全体が覆われていく様子が確認された。ただし、2 回目、3 回目、4 回目と処理を重ねた際には、低回転数での処理後に CeO_2 凝集体が残存している箇所も観察されるようになった。9000 rpm での複合化処理はうまく進行するものの、この方法でも CeO_2 が $r=0.4$ 相当の場合には複合化処理後にも CeO_2 の凝集体が残っている様子が見られた。これは 3.2 項でも述べたとおり、今回用いた CeO_2 がもともと凝集体であることに起因すると考え、ビーズミル解砕した CeO_2 を用いる検討に至った。

Fig. 9 Typical SEM images of $[\text{CeO}_2(0.1)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ particles
(a) 1000 rpm, 5 min
(b) successively 9000 rpm, 10 min

CeO_2 凝集体のビーズミル解砕処理後にはけん濁液として回収されるため、この液に ZSM-5 粒子を投入することであらかじめ 2 種の粒子を湿式混合してから、乾燥させた混合粉末を本装置で処理する手法、すなわち $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ を得ることを試みた。混合粉末を 1000 rpm にて 5 分間、次いで 9000 rpm にて 10 分間処理すると、前者のみの試料 (Fig. 9 a) ではほとんど変化が見られないものの、後者まで処理した試料 (Fig. 9 b) では、 CeO_2 微粒子に由来する高い輝度がほとんど確認されず、ZSM-5 粒子表面を CeO_2 で被覆できたものと言える。なお、複合化粒子中の CeO_2 含有量を XRF にて調べることで、投入した量に相当する CeO_2 が複合化粒子に含まれていることを確認した。この手法で $r=0.4$ 相当の CeO_2 を ZSM-5 に被覆した複合化粒子、 $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ の断面を観察した SEM 像 (反射電子像) を Fig. 10 に示す。この像では一つの ZSM-5 粒子の周りに一様に輝度の高い層が確認できる。この観察結果からも ZSM-5 粒子表面に CeO_2 が均一に被覆されていることがわかった。

段階的に複合化した試料について 77 K での窒素吸脱着測定を行い、得られた等温線から BET 法および t -plot 法を用いて求めた、BET 表面積、外表面積、ミク

Fig. 10 SEM images of $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$
(a) overview (b) backscattered electron image of cross-section view

Table 1 Textural properties of parent ZSM-5 and $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$

Sample	BET surface area [m ² /g-bulk]	External surface area [m ² /g-bulk]	Micropore volume [cm ³ /g-bulk]	Micropore volume [cm ³ /g-zeolite]
parent ZSM-5	395	40.4	0.161	0.161
$[\text{CeO}_2(0.1)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$	337	35.9	0.143	0.157
$[\text{CeO}_2(0.2)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$	301	32.3	0.127	0.152
$[\text{CeO}_2(0.3)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$	277	34.3	0.116	0.151
$[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$	266	34.4	0.110	0.154
CeO_2	92	n.d.	< 0.01	< 0.01

ろ孔容積を **Table 1** にまとめて示す。なお CeO_2 微粒子のみではミクロ孔容積が $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを確認してある。 CeO_2 量の増加につれて、BET 表面積、外表面積はともに徐々に減少した。またミクロ孔容積も見かけ上、同様に減少傾向となった。ここでミクロ孔容積に注目すると、例えば $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]$ 全体のミクロ孔容積の値 ($0.110 \text{ cm}^3/\text{g-bulk}$) を、複合化粒子に含まれる ZSM-5 の量 ($=100/140$) のみに割り当てて換算すると $0.154 \text{ cm}^3/\text{g-zeolite}$ となり、ZSM-5 本来のミクロ孔容積 ($0.161 \text{ cm}^3/\text{g-zeolite}$) とほとんど変わりがなかった。他の CeO_2 含有量の複合化粒子でも同様の数値となった。このことは複合化処理を経ても ZSM-5 のミクロ孔はほとんどダメージを受けておらず、また窒素分子がアクセス可能な空間として保持されていると言える。

ここで、 $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ の XRD パターンを、ZSM-5 に $r=0.4$ に相当する CeO_2 (ビーズミル処理済、結晶子径約 22 nm) を加えて混ぜた試料 (以降、混合試料と称する) と比較した (**Fig. 11**)。複合化処理した後も ZSM-5 (MFI 構造) および CeO_2 (立方晶) に由来する回折ピークが確認できた。ZSM-5 の (051) 面 ($2\theta = 23.1^\circ$ 、結晶相を monoclinic と仮定して結晶面の帰属を行った³²⁾) のピークと CeO_2 由来の (111) 面 ($2\theta = 28.6^\circ$) のピークの強度比をみると、 $[\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ では CeO_2 由来のピーク強度はほとんど低下していないことがわかった。複合化処理後のサンプルの CeO_2 の (111) 面のピークの半値幅もほとんど変わりがなく、結晶子径は約 21 nm と見積もられた。

一方、 $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mdry}}$ では、ビーズミル処理していない CeO_2 (立方晶、結晶子径約 39 nm) と ZSM-5 を混合した試料 (**Fig. 11 a**) と比べて、 CeO_2 の (111) 面のピーク強度が低下し、半値幅が広がっており、結晶子径は約 34 nm であった。このことは、複合化した粒子の表面に位置する CeO_2 微粒子にはせん断力がかかることでその結晶がわずかにひずむ、などの変化が起こっ

Fig. 11 Powder XRD patterns of (a) $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ and (b) physical mixture of CeO_2 ($r=0.4$) and ZSM-5 particles (c) The magnified XRD pattern of (b) in the region of $22 \sim 25$ degree in 2θ . The asterisk symbols (*) means cubic CeO_2 phase. The diamond symbol (◆) is assigned to 051 reflection in the monoclinic MFI framework.

たものと考えられる。なお乾式にて CeO_2 量の増加ならびに処理時間、処理回数の増加にともない、混合試料と比較して半値幅の広がりが大きくなっていった。これは CeO_2 への負荷がかかることで CeO_2 のひずみが徐々に大きくなっていくものと考えられる。またビーズミル処理した CeO_2 では、その後の本装置での処理で CeO_2 の X 線回折ピークの幅にほとんど変化がみられなかった。ビーズミル処理と本装置での処理とで粉体にかかる力の種類は異なるものの、ビーズミル処理の方が CeO_2 に対して作用する力が大きいと推測することができる。

これらの結果を踏まえると、3.1項で述べた ZSM-5 ゼオライト粒子のみの本装置での処理において、バルクとしては X 線回折強度・半値幅などに変化がなかったものの、粒子外表面では角やへりが丸みを帯びていたことから、処理後の ZSM-5 粒子の外表面近傍の結晶子にはせん断力の作用により結晶格子のゆがみ、ひいては非晶質化が起こったものと考えられる。この推測は、既報告²⁹⁾での触媒反応の結果からも強く示唆されるものである。

Fig. 12 Catalytic results of the cracking of TIPB or cumene over (A) parent ZSM-5 (10 mg) and (B) $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ (14 mg) by using a pulse-type reactor
 Reaction conditions : temperature, 300°C
 flow rate of helium, 30 cm³ (N.T.P.)/min
 dose amount of TIPB, 0.6 μL dose amount of cumene, 0.8 μL
 ●, conversion of TIPB ■, conversion of cumene

3. 4 $\text{CeO}_2/\text{ZSM-5}$ の固体酸触媒特性の評価

ZSM-5 ゼオライトの粒子内/外表面の酸点分布を調べるためにクメンおよび 1,3,5- トリイソプロピルベンゼン (TIPB) のクラッキングをテスト反応として 300°C で実施した。MFI 構造の 10 員環マイクロ孔の入口径 (straight channel, 0.51 nm×0.55 nm ; sinusoidal channel, 0.53 nm×0.56 nm)¹⁾ よりも TIPB 分子が大きいので、TIPB のクラッキングは ZSM-5 粒子の外表面酸点のみで進行する³³⁾。一方、クメン分子は TIPB よりも十分小さいので、クメンのクラッキングは 10 員環マイクロ孔内/外表面のいずれの酸点でも進行する。またクメンは酸触媒によりプロピレンとベンゼンにクラッキングされ、TIPB は一段目の反応でプロピレンと 1,3- ジイソプロピルベンゼン (DIPB) となり、生じた DIPB は逐次的にプロピレンを生じながらクメンからベンゼンへとクラッキングしていく。すなわち、本実験では理想的には Ce 種で ZSM-5 粒子の外表面酸点が完全に不活性化された場合には、TIPB のクラッキングは進行しなくなるはずである。なお、 CeO_2 のみでは今回の反応条件では触媒活性をまったく示さないことをあらかじめ確認してから複合化粒子での触媒反応試験を実施した。

Fig. 12 には、反応物の触媒層へのパルス回数に対する、反応物の転化率をプロットしたグラフを示す。なお第 1 パルスから第 20 パルスまでは TIPB を導入し、第 21 パルスから第 23 パルスまではクメンを導入した。未修飾の ZSM-5 (10 mg) では TIPB の第一パルスで 92% という高い転化率が得られ、その後パルスが続いていくと緩やかに転化率が下がっていき、第 20 パルスで 70% となっ

た。この転化率の低下は触媒粒子表面に逐次反応により生じた重質な炭素質によって活性点が被毒されたためと考えられる。一方、第 21 パルス以降のクメンのクラッキングでは、95% 以上の高い転化率を示したことから、マイクロ孔内の活性点は機能していることが確かめられた。

また $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ を 14 mg (ZSM-5 の含有量が 10 mg となる)、触媒とした実験も実施した。 $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mwet}}$ での第 1 パルスの TIPB 転化率は 61% となり、その後、徐々に転化率が下がっていき最後には約 25% となった。第 21 パルス以降のクメンのクラッキングでは 85% 程度の転化率を示し、複合化粒子でも、クメン分子がマイクロ孔内の活性点に到達可能であることが示された。これらの検討から、 CeO_2 微粒子は ZSM-5 の表面を完全ではないが均一に被覆するものの、マイクロ孔内の ZSM-5 ゼオライト本来の固体酸触媒特性はほとんど損なわないと言える。また複合化粒子表面の CeO_2 微粒子どうしには粒子間隙が残っており、TIPB およびクメン分子が ZSM-5 の外表面/マイクロ孔内の活性点に到達できたものと考えられる。ただし、 $r=0.4$ 相当の CeO_2 を ZSM-5 と混合した試料での TIPB の転化率は 75~78% 程度であり、 $[\text{CeO}_2(0.4)/\text{ZSM-5}]_{\text{Mdry}}$ の初期転化率 (61%) の方が明らかに低い値であった。これは CeO_2 との複合化時に ZSM-5 粒子の外表面活性点が Ce 成分で局所的に覆われた可能性を示唆するものであり、今後、複合化粒子の界面の高分解能電子顕微鏡観察などによる構造解析を進める必要があろう。

4. 結 言

本稿では、ゼオライト粒子への粉体プロセス装置の適用の一環として、本装置による CeO_2 微粒子と ZSM-5 ゼオライト粒子の複合化条件の検討を紹介した。 CeO_2 および ZSM-5 ゼオライトの結晶性をほとんど損なうことなく、二種の粒子を複合化できることを明らかにした。また複合化した粒子の ZSM-5 の固体酸性質も保持されていたことから、 CeO_2 特有の Lewis 酸・Lewis 塩基触媒特性ないし酸化還元特性とゼオライトの固体酸触媒能を組み合わせた新たな触媒材料としても今後の研究に興味がもたれる。特に CeO_2 の半導体性を活かした電

場印加触媒反応系^{8~12)}でメタンからエチレンを得たのちに、ZSM-5 ゼオライト触媒でエチレンからプロピレンを得るなど、これまでになく次世代型の化学品製造プロセスの触媒および触媒反応プロセスの開発にも欠かせないキーマテリアルとなると期待している。

[謝辞] 本研究の一部は、公益財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成で行われた。また高分解能走査型電子顕微鏡観察では、遠藤明博士（産総研）にご協力いただいた。ここに記して感謝の意を表する。

References

- 1) Baerlocher, Ch, L. B. McCusker and D. H. Olson : Atlas of Zeolite, Framework Types, 6th Ed., Elsevier, Amsterdam (2007); see also : <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 2) Plank, C. and E. Rosinski : “Catalytic Hydrocarbon Conversion with a Crystalline Zeolite Composite Catalyst”, U.S. Patent 3140253 (1964)
- 3) Maher, P. K. and C. V. McDaniel : “Zeolite Z-14US and Method of Preparation Thereof”, U.S. Patent 3293192 (1966)
- 4) Argauer, R. J. and G. R. Landolt : “Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same”, U.S. Patent 3702886 (1972)
- 5) Schelter, E. J. : “Cerium under the Lens”, *Nat. Chem.*, **5**, 348 (2013)
- 6) Binet, C., M. Daturi and J.-C. Lavalley : “IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States”, *Catal. Today*, **50**, 207-225 (1999)
- 7) Vivier, L. and D. Duprez : “Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry”, *ChemSusChem*, **3**, 654-678 (2010)
- 8) Sekine, Y., K. Tanaka, K. Oshima and T. Shinagawa : “Low Temperature Natural Gas Conversion Using Electric Discharge/Electric Field”, *J. Jpn. Inst. Energy*, **91**, 875-879 (2012)
- 9) Tanaka, K., Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata and E. Kikuchi : “Catalytic Oxidative Coupling of Methane Assisted by Electric Power over a Semiconductor Catalyst”, *Chem. Lett.*, **41**, 351-353 (2012)
- 10) Oshima, K., Y. Tanaka, T. Shinagawa and Y. Sekine : “Evaluation of Catalytic Electrical Conduction with AC Impedance Method for Catalytic Reaction in Plasma”, *J. Inst. Electrostat. Jpn.*, **37**, 8-13 (2013)
- 11) Oshima, K., T. Shinagawa and Y. Sekine : “Methane Conversion Assisted by Plasma or Electric Field”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 11-21 (2013)
- 12) Sugiyama, K., S. Ogo, K. Iwasaki, T. Yabe and T. Sekine : “Low-temperature Catalytic Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field over a Ce-W-O Catalyst System”, *Scientific Reports*, **6**, 25154 (2016)
- 13) Hriljac, J. A., M. M. Eddy, A. K. Cheetham, J. A. Donohue and C. J. Ray : “Powder Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y”, *J. Solid State Chem.*, **106**, 66-72 (1993)
- 14) Klein, H., H. Fuess and M. Hunger : “Cation Location and Migration in Lanthanum-exchanged Zeolite NaY Studied by X-ray Powder Diffraction and MAS NMR Spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1813-1824 (1995)
- 15) Nery, J. G., Y. P. Mascarenhas, T. J. Bonagamba, N. C. Mello and E. F. Sousa-Aguiar : “Location of Cerium and Lanthanum Cations in CeNaY and LaNaY after Calcination”, *Zeolites*, **18**, 44-49 (1997)
- 16) Schüßler, F., E. A. Pidko, R. Kolvenbach, C. Sievers, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen and J. Lercher : “Nature and Location of Cationic Lanthanum Species in High Alumina Containing Faujasite Type Zeolites”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21763-21776 (2011)
- 17) Li, J., P. Zheng, L. Zhao, S. Ren, Q. Guo, H. Zhao, B. Wang, H. Liu, X. Pang, X. Gao and B. Shen : “Tuning of Acidity in CeY Catalytic Cracking Catalysts by Controlling the Migration of Ce in the Ion Exchange Step through Valence Changes”, *J. Catal.*, **329**, 441-448 (2015)
- 18) Shu, Y., A. Travert, R. Schiller, M. Ziebarth, R. Wormsbecher and W.-C. Cheng : “Effect of Ionic Radius of Rare Earth on USY Zeolite in Fluid Catalytic Cracking : Fundamentals and Commercial Application”, *Top. Catal.*, **58**, 334-342 (2015)
- 19) Sugi, Y., T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J.-H. Kim, X. Tu and M. Matsumoto : “Shape-selective Alkylation of Biphenyl over Mordenite : Cerium Exchanged Sodium Mordenite and Unmodified H-mordenite with Low $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio”, *Catal. Lett.*, **27**, 315-322 (1994)
- 20) Sugi, Y., S. Watanabe, H. Naiki, K. Komura and Y. Kubota : “Lanthanoid Exchanged Mordenites as Catalysts for the Isopropylation of Biphenyl”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 660-666 (2011)
- 21) Sugi, Y., Y. Kubota, K. Komura, N. Sugiyama, M. Hayashi and J.-H. Kim : “H-ZSM-5 Modified with Lanthanum and Cerium Oxides in Shape-selective Ethylation of Ethylbenzene. The Deactivation of External Acid Sites and the Control of Pore Entrance”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 1279-1286 (2005)
- 22) Wakihara, T., K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T.

- Meguro and Y. Kubota : "Fabrication of Fine Zeolite with Improved Catalytic Properties by Bead Milling and Alkali Treatment", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2715 (2010)
- 23) Wakihara, T., R. Ichikawa, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya and T. Meguro : "Bead-Milling and Post-milling Recrystallization : An Organic Template-free Methodology for the Production of Nano-zeolites", *Cryst. Growth Des.*, **11**, 955-958 (2011)
- 24) Yamada, H., T. Iida, Z. Liu, Y. Naraki, K. Ohara, S. Kohara, T. Okubo and T. Wakihara : "Downsizing AFX Zeolite Crystals to Nanoscale by a Postmilling Recrystallization Method", *Crystal Growth & Des.*, **16**, 3389-3394 (2016)
- 25) Anand, C., Y. Yamaguchi, Z. Liu, S. Ibe, S. P. Elangovan, T. Ishii, T. Ishikawa, A. Endo, T. Okubo and T. Wakihara : "Pioneering In Situ Recrystallization during Bead Milling : A Top-down Approach to Prepare Zeolite A Nanocrystals", *Scientific Reports*, **6**, 29210 (2016)
- 26) Wakihara, T., A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota and A. Nakahira : "Top-Down Tuning of Nanosized ZSM-5 Zeolite Catalyst by Bead Milling and Recrystallization", *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5153-5158 (2011)
- 27) Inagaki, S., S. Shinoda, S. Hayashi, T. Wakihara, H. Yamazaki, J. N. Kondo and Y. Kubota : "Improvement in the Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolite Nanoparticles via Mechanochemical and Chemical Modifications", *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 2598-2604 (2016)
- 28) Anand, C., T. Kaneda, S. Inagaki, S. Okamura, H. Sakurai, K. Sodeyama, T. Matsumoto, Y. Kubota, T. Okubo and T. Wakihara : "Downsizing the K-CHA Zeolite by a Postmilling Recrystallization Method for Enhanced Base-catalytic Performance", *New J. Chem.*, **40**, 492-496 (2016)
- 29) Inagaki, S., K. Sato, S. Hayashi, J. Tatami, Y. Kubota and T. Wakihara : "Mechanochemical Approach for Selective Deactivation of External Surface Acidity of ZSM-5 Zeolite Catalyst", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4488-4493 (2015)
- 30) Tatami, J., E. Kodama, H. Watanabe, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro and A. Azushima : "Fabrication and Wear Properties of TiN Nanoparticle-dispersed Si₃N₄ Ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 749-754 (2008)
- 31) Salama, T. M., M. M. Mohamed, I. Othman and G. A. El-Shobaky : "Structural and Textural Characteristics of Ce-containing Mordenite and ZSM-5 Solids and FT-IR Spectroscopic Investigation of the Reactivity of NO Gas Adsorbed on Them", *Appl. Catal. A : Gen.*, **286**, 85-95 (2006)
- 32) van Koningsveld, H., J. C. Jansen and H. van Bekkum : "The Monoclinic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5. Comparison with the Orthorhombic Framework of As-synthesized ZSM-5", *Zeolites*, **10**, 235-242 (1990)
- 33) Namba, S., A. Inaka and T. Yashima : "Effect of Selective Removal of Aluminium from External Surfaces of HZSM-5 Zeolite on Shape Selectivity", *Zeolites*, **6**, 107-110 (1986)