媒体攪拌ミルによって機械的活性化した 硫化モリブデンの特性に及ぼす粉碎雰囲気の影響

Effect of Grinding Atmosphere on Characteristics of Molybdenum Sulfide Particles Mechanically Activated in a Media Agitating Mill

内 田 邦 夫*, 栗 木 安 則*, 一 坪 宏 和*, 神 谷 国 男*,

Kunio UCHIDA, Yasunori KURIKI, Hirokazu ITITUBO, Kunio KAMIYA,

島 田 和 夫*, 早 川 博*, 伊 ヶ 崎 文 和*

Kazuo SHIMADA, Hiroshi HAYAKAWA, Fumikazu IKAZAKI

Mechanically activated molybdenum sulfide (MoS_2) particles were prepared in different grinding atmospheres, i. e. in *n*-decane, *n*-decane containing oleic acid as a surfactant and air. A media agitating mill was used as a mechanical activator. The MoS_2 particles were characterized with particle size distribution, specific surface area, particle morphology by TEM, crystal lattice distortion by XRD, element analysis by ICP and hydrogenation activity.

The grinding atmosphere had a significant influence on the characteristics of the prepared MoS_2 . The mechanically activated MoS_2 generally had a hydrogenation activity much higher than that as-received, and resulted in a high conversion of 1-methylnaphthalene (1-MN) even at a temperature of 573 K, which was a rather low temperature for the hydrogenation reaction of 1-MN with MoS_2 . Molybdenum sulfide comminuted for 10 h in *n*-decane had a specific surface area higher than $100 \text{ m}^2/\text{g}$. The specific surface area of MoS_2 comminuted in *n*-decane containing oleic acid was smaller than that in *n*-decane, but the particle size distribution, the XRD profile and the catalytic activity were about the same as those in the wet comminution. In the case of dry comminution in air, the prepared MoS_2 particles had characteristics quite different from those in the wet comminution; coarser particle size distribution, very small specific surface area, much broader XRD profile and lower S/Mo ratio. Contrary to our prediction, the MoS_2 particles comminuted in air gave the highest hydrogenation of 1-MN after HCl treatment of the as-comminuted, although the specific surface area was the smallest. This was probably due to highly bent multi-layered structures introduced into molybdenum sulfide particles by dry comminution alone.

Key Words : Grinding Atmosphere, Media Agitating Mill, Molybdenum Sulfide, Hydrogenation

1. 緒 言

今後のエネルギーや新しい化学原料を確保する一つの技術として、重質油のアップグレーディングや石炭の水素化による液化が検討されている。これらの技術の中で重要なことの一つとして、モリブデン、ニッケル、コバルト、鉄など硫化物の高性能触媒の開発があげられる。現在、通産省の国家プロジェクトとして行われている「石炭液化技術開発」においては、天然バ

イライト（硫化鉄）の粉碎試料が液化用触媒として使用されている。粉碎法によって調整された微粒子化硫化鉄の触媒活性は、化学的に合成された硫化鉄触媒と同等以上の液化活性を示すことが確認されている¹⁾。一方、硫化モリブデンは硫化鉄よりも高い水素化活性を有し、かつ硬度が低く反応装置エロージョンも低いが高価である。従って、非担持硫化モリブデン触媒の一層の高活性化は重要な検討課題である。重質油のアップグレーディングなどではスラリー懸濁床反応装置が使用され、用いられる触媒は主として非担持タイプの硫化モリブデン系微粒子触媒である。最近、非担持微粒子硫化モリブデンの触媒性能について、Ruedaら²⁾やIwataら³⁾の報告があった。Ruedaら²⁾は、化学的合成法により調製した高比表面積（35～500

1999年3月3日受付

第36回粉体に関する討論会（1998年10月、名古屋）にて発表

*物質工学工業技術研究所

（〒305-8565 茨城県つくば市東1-1）TEL 0298-54-4727

National Institute of Materials and Chemical Research

（1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565）

m²/g) の非担持硫化モリブデンについて、結晶構造や水素化脱硫について報告した。その結果、活性は必ずしも比表面積に比例しないこと、及びX線回折的に非晶質化した硫化モリブデンの触媒活性が高いことを示した。またIwataら³⁾は、ヘプタモリブデン酸アンモニウムから非担持硫化モリブデンを調製し、その触媒活性(水素化活性と水素化脱硫活性)を市販触媒と比較検討した。その結果、TEM観察によりモリブデン層が波打っている(highly bent multi-layered MoS₂)構造の場合に触媒活性が高く、結晶性が良い場合にジベンゾチオフェンからのイオウの引き抜きが容易になることを示した。すなわち、波打っている硫化モリブデンのバーサル(basal)面も触媒活性サイトであるとした。

我々は、これまでに粉碎法を用いた機能性微粒子調整法について検討してきており、媒体攪拌ミルを用いた超微粉碎同時表面処理法による機械的粉碎によって、マグネタイトをナノメートルサイズまで粉碎した⁴⁾。同法は摩砕により新生表面が出来ると同時に、表面改質剤が新生表面に吸着することにより、粒子の再凝集を防止し、超微粒子化を進行させる方法である。このような粉碎法により可能となった超微粒子化を、硫化モリブデンの触媒調整法に適用し、粉碎溶媒としてデカンにオレイン酸を添加した系で検討し、超微粉碎が可能なことを報告した⁵⁾。同時に、粉碎によって超微粒子化させた硫化モリブデンの触媒性能の変化を、石炭のモデル物質であるナフタレン類の1-メチルナフタレン(1-MN)の水素化反応によって検討した結果、粉碎した硫化モリブデンは著しく高い触媒活性を示すことを確認した。しかし、粉碎操作においては同一の粉碎装置(媒体攪拌ミル)を用い、ほぼ同じ攪拌速度で粉碎を行っても、粉碎場(例えば雰囲気などのメカノケミカル反応場)の違いにより調製された微粒子は異なった形態・機能を有する場合が一般的である。そこで、本報においては、粉碎硫化モリブデン粒子の特性に及ぼす粉碎場の影響について検討することを目的とした。すなわち、硫化モリブデンを異なる粉碎場で粉碎し、調製された微粒子の結晶形態・比表面積・化学量論比等について検討を行うとともに、触媒活性については前報と同じく1-MNの水素化反応を用い、反応温度を573Kとして比較した。その結果、粉碎法(機械的活性化法)によって調製された硫化モリブデンの特性に及ぼす粉碎場の影響について興味ある結果が得られたので報告する。

なお、硫化物に関しての機械的活性化、及び触媒効

果と機械的活性化との関係に関するその他の報告はおおむね前報⁵⁾に記した通りである。

2. 実験方法

2.1 粉碎実験

砕料はアルドリッチ製硫化モリブデンである。粉碎は(1)デカン30ml、(2)デカン30ml+オレイン酸2mlの2種類の湿式粉碎場および(3)乾式粉碎場で行った。硫化モリブデンは4.0gを使用した。

使用した粉碎機は試作高速媒体攪拌ミル(アトライター型)で、その概要は以下の通りである。ミル(容器径φ41mm、深さ76mm)内容積は100mlである。攪拌羽根は直径φ6mm、長さ37mm、3本で材質はイットリア安定化ジルコニア、攪拌軸は直径φ12mm、長さ84mmでステンレス製である。攪拌軸とミル底部とのクリアランスは4mm、攪拌羽根は攪拌軸の底部より5mm、20mm、35mmのところを中心に軸に対して直交する直径6mmの穴をあけ取り付けた。このとき20mmのところの穴は他の穴に対して90度ずらした。粉碎媒体としてイットリア安定化ジルコニアビーズ(直径φ1mm、200g)を使用した。攪拌速度は5.6m/s(攪拌軸先端速度)で行った。粉碎時間は10時間とした。粉碎後、ミル内容物をアセトンで希釈してスラリー濃度を低下させてから、75μm目開きのふるいでジルコニアビーズと分離し、分離液をテフロンろ紙(孔径450nm)でろ過後、150℃で真空乾燥した。

2.2 粉碎粒子表面洗浄

粉碎後の粒子表面を同一にするために、以下の操作をおこなった。まず、湿式粉碎物はデカンやオレイン酸とろ過により分離後、乾式粉碎物はそのまま、100mlのアセトンに分散した。次に分散液に5N-HCl溶液100mlを加え、約90℃で2時間攪拌後、ろ過し、150℃で真空乾燥した。

2.3 化学分析

Mo、Sの成分量測定は試料0.10gを王水にて溶解後、超純水を用いて10ppm程度に希釈調整し、ICP(Thermo Jarrell-Ash社製IRIS/AP)で測定した。C、H、Oは元素分析装置(Carlo Erba社製Model-1106 & EA-1108)を用いて測定した。

2.4 粉碎粒子の特性評価

粒度分布測定は、分離液をサンプリングして水中(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0.2wt%)に超音波分散後、遠心沈降光透過法(島津製作所製、SA-CP3)で測定した。比表面積は(マイ

クロメリテックス製、Flowsorb II) を用いて BET1 点法により測定した。粒子形状は分離液をサンプリングしてメタノールに分散後、マイクログリッドに取り透過型電子顕微鏡(日本電子製、JEM-2000FX)で観察した。結晶構造の測定には全自動粉末X線回折装置(Philips 製、PW-1800)を用いた。

2. 5 触媒活性測定

水素化反応に用いた振とう式オートクレープは、加熱炉がブロンズヒーターで内容積 50ml の SUS 316 製反応器 4 本を同時に均一加熱出来る。加熱炉の振とう回数は 30 回/min とした。水素化反応は 1-メチルナフタレン (1-MN) 5ml (仕込量), 硫化モリブデン 0.15g (比較触媒として Pt 5%/Al₂O₃, Ru 4%/Al₂O₃ を使用した。この場合 MoS₂ の Mo 量と Pt, Ru 量が等しくなるように白金担持アルミナは 1.80g, ルテニウム担持アルミナは 2.25g とした), 水素初気圧 8MPa (約 3330ml) を反応器に充填し, 所定温度に加熱された加熱炉に装着して振とうを開始して 573K で, 30 分, 60 分, 90 分, 120 分間反応させた。

反応後, 振とうを停止して加熱炉より反応器を抜き取り, 空冷により迅速に室温に戻した後に水素残圧を測定した。その後, 反応器から溶液を取り出し, ガスクロマトグラフィー HP5890A (FID 法) で 1-メチルナフタレン (1-MN) の定量を行い, 溶液中の水素化反応をせずつ残った 1-メチルナフタレン (1-MN) 量の定量を行い, これを残量とする。(仕込量-残量)/(仕込量)を算出して反応率とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 粉碎粒子特性

各粉碎場で調製された硫化モリブデン粒子の粒度分布を Fig. 1 に示す。湿式粉碎場において, 表面処理剤の有無にかかわらず同様の粒度分布であった。乾式では, 湿式の数倍の大きさであった。

X線回折プロファイルを図 2 に示す。湿式粉碎場において, 表面処理剤の有無にかかわらず同様のプロファイルを示し, MoS₂ のピークが明瞭に確認できる。しかし, 乾式粉碎場で調製された粒子の測定プロファイルは, ブロードニングが著しくピークを確認できなかった。これは Rueda ら²⁾の報告した触媒活性の高い硫化モリブデンの XRD プロファイルと類似している。

各粉碎粒子表面を 5N-HCl を用いて洗浄後に X 線回折を行ったところ, 湿式粉碎場による粒子のプロファイルにはあまり変化がなかったが, 乾式粉碎粒子の

Fig. 1 Particle size distribution curves of MoS₂ comminuted in different grinding atmosphere : before HCl treatment

Fig. 2 XRD profiles of MoS₂ comminuted in different grinding atmosphere : before HCl treatment

Fig. 3 XRD profiles of MoS₂ comminuted in dry atmosphere : before and after HCl treatment

場合は, 酸洗浄後プロファイルに (002) 面のピークがはっきりしてきた (Fig. 3)。このことは, 酸洗浄によって粒子表面のアモルファス層が溶解したためと考えられる。

各粉碎試料粒子の TEM 写真を Figs. 4-6 に示す。Fig. 4 はデカンのみでの湿式粉碎粒子の TEM 像であ

Fig. 4 TEM photograph of MoS₂ comminuted in n-decane condition : before HCl treatment

Fig. 6 TEM photograph of MoS₂ comminuted in dry condition : after HCl treatment

Fig. 5 TEM photograph of MoS₂ comminuted in n-decane containing oleic condition : before HCl treatment

デンの層状構造は保っているものの、結晶性が著しく低下していることに対応している。また乾式粉碎粒子は、結晶のドメイン構造が小さくかつ層状構造が維持されており、触媒の活性サイトである edge 面が湿式粉碎試料より多いと考えられる。TEM 観察した乾式粉碎硫化モリブデンの形態は、Iwata ら³⁾ の報告から考察すると高い水素化活性を有していると期待できる。

粉碎粒子およびそれらの酸洗浄粒子の元素分析による炭素、水素、酸素量と、ICP で測定した Mo、S の値と、その値から計算した S/Mo の mol 比および比表面積値を **Table 1** に示す。比表面積は湿式粉碎で大きく、乾式粉碎では小さな値であった。乾式粉碎では含有酸素量が 15.8 % と大きく、S/Mo の mol 比も 1.21 と湿式粉碎の mol 比と比較して小さな値となった。これは Pritchard ら⁶⁾ の報告のように、粉碎時の摩擦熱で空気中の酸素と水により硫化モリブデン粒子の表面が酸化され、次に示す反応が起こったと思われる。

この 3 酸化モリブデンは水を物理吸着しやすい性質がある。また硫酸はアセトンに分散して過するとき粒子表面から消失し、3 酸化モリブデンと物理吸着した水および硫化モリブデンの混合粒子となったために、モリブデンが多くまた酸素の多い粒子となったと考えられる。木村ら⁷⁾ は、表面酸化層あるいは硫酸層

り、微細であり、層状構造の乱れは多少あるものの、全体的には規則性を持つ層状構造で、厚みは薄く平板状であった。オレイン酸を含むデカン中での湿式粉碎粒子の TEM 像 (Fig. 5) も Fig. 4 とほぼ同様であった。しかし、Fig. 6 に示した酸洗浄後の乾式粉碎粒子の TEM 像は異なった形態を示していた。すなわち、各ドメインは 5-10nm と小さく、かつ硫化モリブデン層が波打っているのが観察された。これは Fig. 3 の XRD プロファイルに示されている様に、硫化モリブ

Table 1 Characteristics of MoS₂: Specific surface area, elemental analysis and S/Mo ratio

Grinding atmosphere	Sa (m ² /g)	S/Mo	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)	conv.(lh)
Aldrich MoS ₂	4.9	2.02	1.34	0.07	0.55	39.87	0.9
N-decane + Oleic Acid	64.8	2.06	6.96	0.84	3.23	36.81	17.6
N-decane + Oleic Acid + HCl	73.0	2.10	4.62	0.56	1.81	38.62	29.8
N-decane	108.6	2.04	2.71	0.44	4.89	37.08	38.9
N-decane + HCl	109.5	2.03	2.48	0.27	1.88	39.52	35.5
Dry	11.0	1.21	2.26	0.56	15.86	22.10	4.0
Dry + HCl	18.8	1.99	3.36	0.49	9.08	35.43	62.7

(-SO₄)は水素化の活性点になると述べている。この点からも乾式粉碎硫化モリブデンの水素化能は高いと推定される。

3. 2 触媒活性

各粉碎場で粉碎し塩酸処理する前の試料についての反応率を Fig. 7 に示す。触媒活性はそれぞれの比表面積に対応して、湿式粉碎場のデカンのみで粉碎した試料が一番高活性で、次にデカン+オレイン酸で粉碎した試料、乾式粉碎したものが触媒活性が低かった。他方、塩酸処理後の試料についての触媒活性を Fig. 8 に示す。粒子表面の酸化物やオレイン酸などの有機物を取り去ると、比表面積の低い乾式粉碎場で調製された試料が一番の高活性を示した。この結果は、硫化モリブデンの層が波打っている構造 (highly bent multi-layered MoS₂) が触媒活性が高いとする Iwata らの結果³⁾と一致した。これはパーサル面の結晶構造の歪みやパーサル面が局所的にダメージを受け、エッジ面同様 Mo の不飽和サイト (S の空格子点) が生じたためであろう。また、遊星ボールミルによる硫化モリブデンの粉碎において、乾式粉碎試料の触媒活性が湿式あるいは混合粉碎試料などより高活性であった木村らの結果⁷⁾と同様であった。酸洗浄による乾式粉碎試料の触媒活性が大きく向上した理由について、以下のようになっている。触媒活性は硫化物の不飽和配位サイトで発現する。表面が著しく酸化され、MoO₃ になると触媒活性は低下する。このことは通常硫化モリブデン触媒は MoO₃ を調製し、それを予備硫化することによって触媒活性を発現させていることから明らかである。今回の媒体攪拌ミルによる 10 時間の乾式粉碎試料 (塩酸洗浄前) では、酸素含有量が約 15 % と著しく多く、酸化されすぎたために (S/Mo 比が 1.21 と低いことからわかる)、また表面を被覆した非晶質層 (X 線回折の測定結果からわかる) さらには小さい比表面積のために、触媒活性が湿式粉碎試料と比較

Fig. 7 Conversion of 1-MN with MoS₂ comminuted in different grinding atmosphere as a function of reaction time: before HCl treatment

Fig. 8 Conversion of 1-MN with MoS₂ comminuted in different grinding atmosphere as a function of reaction time: after HCl treatment

して低くなったと考える。塩酸による洗浄によって酸素含有量が低下し (S/Mo 比も 1.99 に)、非晶質層も除去され、比表面積も若干大きくなった。このために Iwata らの指摘した波打った硫化モリブデンのパーサル面が表面に現れ、触媒活性が改善されたと考える。オレイン酸を含むデカン中での粉碎硫化モリブデンの触媒活性が酸洗浄によって多少向上したことは、表面を被覆しているオレイン酸の除去および比表面積増加の結果であろう。他方、デカン中で粉碎した硫化モリブデンのみ、酸洗浄によって触媒活性が低下した理由

Fig. 9 Comparison of conversion of 1-MN with comminuted MoS₂ and that with Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyst

については不明である。

次いで、水素化触媒として使用されている硫化モリブデン以外の触媒との比較を行った。比較に用いた触媒は、Frimmel ら⁸⁾や Chianelli ら⁹⁾の報告により、硫化物触媒の中でモリブデンよりも高活性であると報告されている白金やルテニウムである。非担持触媒ではないので、白金担持触媒とルテニウム担持触媒を用いて 1-MN の反応率を測定し、各粉碎場で粉碎した硫化モリブデン (塩酸処理後) と比較した。この場合、反応に加えた硫化モリブデン中の金属モリブデン量と担持金属質量 (白金及びルテニウム) を同じにして実験した。その結果は Fig. 9 に示した通りである。乾式粉碎硫化モリブデンの触媒活性はルテニウム担持

触媒より高く、白金担持触媒と同程度の高活性を示した。また高比表面積であった湿式粉碎硫化モリブデンの触媒活性はルテニウム担持触媒より高く、白金担持触媒より低い活性であった。

4. 結 言

空气中での乾式粉碎、デカン中及びオレイン酸を含むデカン中での湿式粉碎という 3 種類の粉碎場において硫化モリブデンを 10 時間粉碎し、その粒子特性と 1-メチルナフタレンの水素化活性とを比較検討し、以下の知見を得た。

- 1) 粉碎場は調製粒子の特性および触媒活性に著しい影響を与えた。
- 2) 乾式粉碎し、塩酸で酸処理した硫化モリブデンが、湿式粉碎場で粉碎した試料より比表面積が小さいにもかかわらず最も高い水素化活性を示した。この理由として、乾式粉碎においては、層状構造が波打っていること (highly bent multi-layered MoS₂) および結晶のドメイン構造が小さくかつ層状構造が維持されており、触媒の活性サイトである edge 面が湿式粉碎試料より多いことが考えられた。
- 3) X線回折プロファイルは乾式と湿式では異なり、乾式の場合に非晶質化が著しかった。
- 4) デカン中での湿式粉碎した硫化モリブデンにおいては、表面処理剤の有無にかかわらず X線回折のプロファイル、層構造など類似していた。

References

- 1) Hirano, K, N. Suzuki, Y. Miyake, M. Kouzu, S. Ueda and M. Kobayashi: "Study for Development of the Coal Liquefaction Process by 150t/d Coal Liquefaction Pilot Plant (II) - Catalyst Production System -", *J. Jpn. Inst. Energy*, **78**, 42-52 (1999)
- 2) Rueda, N., R. Bacaud and M. Vrinat: "Highly Dispersed, Nonsupported Molybdenum Sulfides", *J. Catalysis*, **169**, 404-406 (1997)
- 3) Iwata, Y., K. Satou, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima and H. Shimada: "Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods", *Catalyst Today*, **45**, 353-359 (1998)
- 4) Uchida, K., N. Asoh, H. Komizu, A. Gotoh, F. Ikazaki, K. Kamiya, M. Kawamura, A. Shimizu and A. Tasaki: "The Effect of Surfactant on Ultra-fine Grinding done Simultaneously with the Surface Treatment of Magnetite Particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **27**, 29-33 (1990)
- 5) Uchida, K., Y. Kuriki, Y. Tasaka, K. Kamiya, A. Kawai, S. Yoda, S. Ohshima, M. Yumura and F. Ikazaki: "Ultrafine Molybdenum Sulfide Prepared by Mechanical Milling and the Catalytic Activity", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **34**, 660-665 (1997)
- 6) Pritchard, C. and J. W. Midley: "The Effect of Humidity on the Friction and Life of Unbonded Molybdenum Disulphide Films", *Wear*, **13**, 39 (1969)
- 7) Kimura, K., K. Arai, K. Uchida, Y. Kuriki and F. Ikazaki: "Characteristics including catalytic activity of molybdenum sulfide particles comminuted in a planetary ball mill", *Proc. Autumn annual meeting of SPTJ*, p. 108 (Nov., 1998, Tokyo)
- 8) Frimmel, J. and M. Zdražil: "Comparative Study of Activity and Selectivity of Transition Metal Sulfides in Hydrodesulfurization of Methylthiophene", *J. Catalysis*, **167**, 286-295 (1997)
- 9) Chianelli, R. R., M. Daage and M. J. Ledoux: "Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials", *Advances in Catalysis*, **40**, 177-232 (1994)