

※課題番号 : F-12-NU-0017  
 ※支援課題名 (日本語) : 金属ナノクラスター触媒の構造解析  
 ※Program Title (in English) : Structural analysis of supported metal nanocluster  
 ※利用者名 (日本語) : 薩摩篤  
 ※Username (in English) : Atsushi Satsuma  
 ※所属名 (日本語) : 名古屋大学大学院工学研究科  
 ※Affiliation (in English) : Graduate School of Engineering, Nagoya University

※概要 (Summary) : 金属ナノクラスター触媒の担体としてゼオライトがよく用いられる。ゼオライトの細孔は、分子ふるいとしてだけでなく、立体および位置選択的な反応のための特殊な場として注目されてきた。ゼオライトが提供する反応場は、基質を濃縮し、反応速度を向上させる可能性がある。しかし、ゼオライトの基質濃縮効果について検討された例は少ない。本研究では、異なる細孔構造および結晶サイズを有するゼオライトを用いて 1-オクタノールとペンタン酸の液相エステル化反応を行った。反応のアレニウスパラメータを解析した結果、MFI 型ゼオライトを用いた場合、反応物と生成物の細孔内拡散の制限および基質濃縮効果が現れることが示唆された。

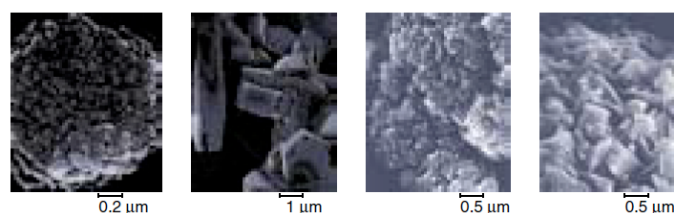
※実験 (Experimental) : 本研究で用いた触媒を Table 1 に示す。触媒は、773 K で 2 h 前焼成した。バッチ式反応器に触媒 80 mg を加え、N<sub>2</sub> 流通下 (100 mL/min) 773 K で 1 h 前処理した後に、1-オクタノール、ペンタン酸、デカン (内部標準) それぞれ 8.5 mmol を導入し、343 - 423 K で反応を行った。反応溶液の定量分析には、GC-FID (Shimadzu QC-2014) を用いた。反応初速度は、30% 以下の 1-オクタノールの転化率から算出した。各種ゼオライト結晶サイズは、走査電子顕微鏡 (HITACHI S-4300) 観察から評価した。

※結果と考察 (Results and Discussion) : 各触媒を用いた時のエステル化反応の見かけの活性化エネルギー ( $E_a$ ) および頻度因子 ( $A$ ) を求めた。 $E_a$  は、MFI90S > SZ となることが判明した (Table 1)。これは、SZ の方が MFI90S よりも強い酸強度を有するためであると考えられる。 $A$  については、MFI90S の方が SZ よりも、約 1000 倍も高い値を示した。これが、反応温度 423 K で、MFI90S が SZ を上回る活性を示した原因である。この MFI90S の高い  $A$  は、ゼオライト細孔が、本反応基質が衝突しやすい場となる、つまり、基質を濃縮することを示唆している。

基質濃縮効果を示した MFI 型ゼオライトについて、細孔内拡散が反応に関与しているかを検討するため、同程度の Si/Al<sub>2</sub> 比で結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトを用いて反応を行い、アレニウスパラメータを比較した (Table 1; MFI90S vs. MFI100L および MFI25S vs. MFI25L)。その結果、結晶サイズが大きい方が、 $E_a$  および  $A$  の値が小さかった。これは、MFI 型ゼオライト上での反応で、基質および生成物が細孔内拡散の制限を受けていることを示す。

対照として、結晶子径の異なる MOR 型ゼオライト

を触媒に用いて同様にエステル化反応を行い、アレニウスパラメータを得た (Table 1; MOR15S vs. MOR15L)。その結果、 $E_a$ 、 $A$  とともに結晶サイズに依らずほぼ同程度の値を示した。MFI 型ゼオライトと比較すると、MOR 型ゼオライトの  $A$  は MFI よりも 3 桁以上低く、 $E_a$  は、約 30 kJ 低く固体超強酸である SZ よりも小さな値を示した。これは、基質および生成物の細孔内拡散が強く制限されていることを示唆する。MOR 型ゼオライトを用いた場合に細孔内拡散の影響が強く現れるのは、MOR の 1 次元細孔構造に由来するものであろう。以上の結果から、基質のゼオライト細孔内拡散がある程度度関与するサイズの細孔径および 3 次元細孔構造を有する MFI ゼオライトを用いたことで、基質濃縮効果が発現したと結論した。



MFI 125L MFI125L MOR15S MOR15L  
 Fig. 1. SEM images of zeolites.

**Table 1.** Catalysts, their crystal size, and Arrhenius parameters for esterification between 1-octanol and pentanoic acid.

Catalyst <sup>a</sup>	Crystal size (μm)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
MFI90S	0.1 - 0.5	74	4.4 × 10 <sup>8</sup>
MFI100L	1 - 5	63	1.3 × 10 <sup>7</sup>
MFI25S	0.1 - 0.2	66	1.6 × 10 <sup>7</sup>
MFI25L	0.2 - 0.6	53	1.8 × 10 <sup>5</sup>
MOR15S	0.5 - 2	37	2.3 × 10 <sup>3</sup>
MOR15L	1 - 20	36	3.2 × 10 <sup>3</sup>
SZ	—	48	3.3 × 10 <sup>5</sup>

<sup>a</sup> For zeolites, structure type + Si/Al<sub>2</sub> ratio + crystal size (S: small, L: large).

共同研究者等 (Coauthor) :

大山順也 (名古屋大学大学院工学研究科)

林大悟 (名古屋大学大学院工学研究科)

伊藤純 (名古屋大学大学院工学研究科)

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

Junya Ohyama, Daigo Hayashi, Atsushi Satsuma, ZMPC 2012, 2012/7/18-8/1, Hiroshima.

大山順也, 林大悟, 薩摩篤, 第 43 回石油・石油化学討論会, 2012/10/11-12.