

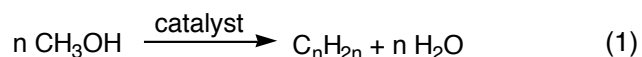
4P078

ゼオライト触媒による MTE 反応に関する理論的解析

(九大先導研) ○井上俊徳、塩田 淑仁、吉澤一成

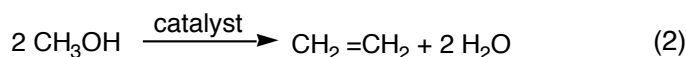
【序論】

ゼオライト触媒を用い、メタノールから低級オレフィンを生成する MTO(Methanol to Olefins)反応が報告されている[式(1)]^[1]。



MTO 反応は、ゼオライトの形状や組成、さらに反応温度やメタノールの分圧により、オレフィンの選択性が異なる。一般的に、細孔の大きなゼオライトで、低メタノールの分圧、高温(約 500°C)の条件で反応させると分子量の大きなオレフィンが生成することが報告されている^[2]。細孔が大きなゼオライトの例として、SAPO、ZSM-5、FER ゼオライトなどがある。また、金属(Ga, Cr, V, Mn, Ni, Fe)を含むゼオライトでは、生成物の選択性がより高くなることが報告されている。このため、MTO 反応は金属活性サイトがオレフィンの選択性と反応性に重要な役割を担っていると考えられている。

MTO 反応において最も興味深い点は「どのようにしてメタノールの C-O 結合が開裂するのか?」「C-C 結合生成による増炭反応はいかに起こるのか?」の二点であり、今まで多くのメカニズムが提案されてきた。しかしこれらの反応機構は実験的事実からの類推にとどまり、未だにそのメカニズムは解明されていない。そこで我々は、式(2)で示されるような MTO 反応の中で最も単純な MTE(Methanol to Ethylene)反応について注目した。



本研究の目的は、ゼオライトモデルの金属活性点について密度汎関数計算を行い、MTE 反応のメカニズムを理論的検討することである。

【計算方法】

計算方法は B3LYP 法、基底関数として鉄原子には Wachters-Hay 基底、他の原子には D95**基底を用いた。鉄活性点のモデルは H₃SiO-Fe(III)-OSiH₃ とし、それに対応するスピン多重度は四重項状態と六重項状態を考えた。反応物、遷移状態、中間生成物及び生成物の構造最適化を実行した。全ての計算には、GAUSSIAN03 プログラムを用いた。また、ゼオライトの細孔構造による立体効果を考慮するために、QM/MM 計算による構造最適化も実行した。

【結果と考察】

MTE 反応は、ゼオライト触媒の金属活性中心にメタノール分子が吸着することにより開始する。図 1 に示すように、この触媒サイクルには C-O 結合の開裂、メチレン形成、C-C 結合の形成、エチレン形成の四段階がある。第一段階では、反応物錯体 **A** の C-O 結合が開裂し、中間体 **B** が形成される。第二段階では、メトキシ基の水素原子がヒドロキシル基へ転位し、中間体 **C** が形成される。その後、中間体 **C** に配位している水がメタノールと交換され、中間体 **D** が形成される。第三段階では、中間体 **D** のメタノール分子のメチル基がメチレン

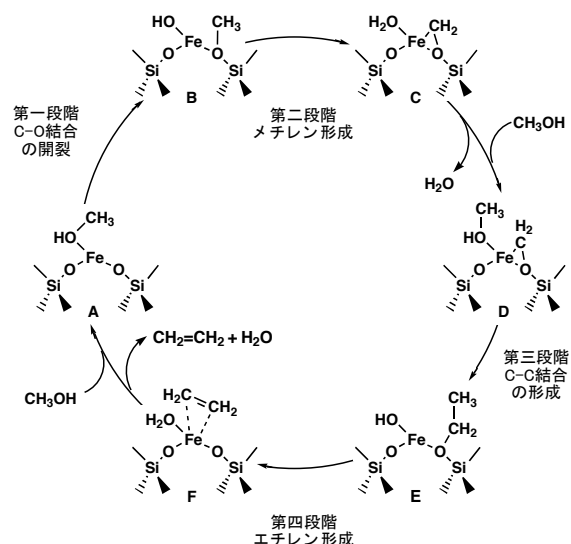


図 1. MTE 反応の触媒サイクル。

基に転位し、中間体 **E** が形成される。第四段階では、エトキシ基の水素原子がヒドロキシル基へ転位し、生成物錯体 **F** が形成される。この生成物錯体 **F** は、エチレンと水が脱離し、メタノールと吸着することで、再び反応物錯体 **A** となる。この反応は 1 サイクルあたり、約 2.4 kcal/mol の吸熱反応であることが明らかとなった。スピン反転の可能性を考慮した各段階の活性化エネルギーは、第一段階で 56.1 kcal/mol、第二段階で 36.3 kcal/mol、第三段階で 52.6 kcal/mol、第四段階で 27.8 kcal/mol である。これより、第一段階のメタノールの C-O 結合の開裂が、律速となると考えられる。この律速段階の活性化エネルギーは 56.1 kcal/mol とかなり大きいため、反応条件に約 500 °C という高い温度が必要になり、低温での反応は難しいと考えられる。また、QM/MM 計算による構造最適化を行ったところ、QM 計算と同様の構造を得ることができた。特に、メチレン基が鉄と酸素に架橋した興味深い構造を持つ中間体 **C** と **D** の存在も確認することができた。

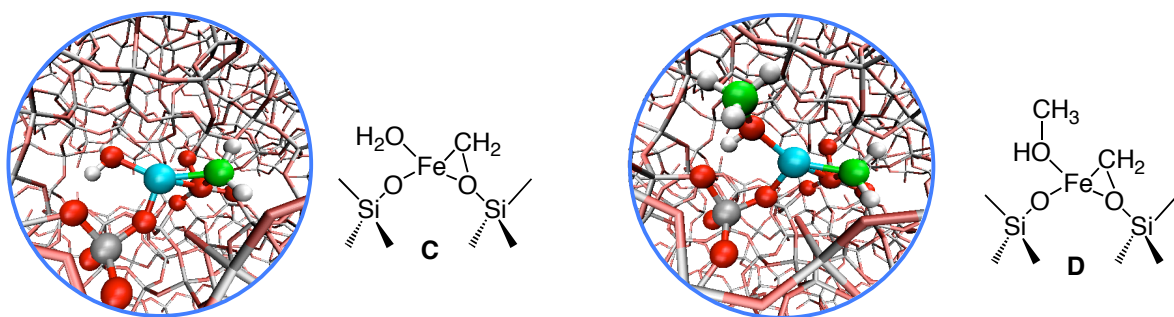


図 2. 中間体 **C** と **D** の QM/MM 計算による最適化構造

【参考文献】

- [1] Haw, J. F.; Song, W.; Marcus, D. M.; Nicholas, J. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317. [2] Inui, T.; Matsuda, H.; Yamase, O.; Nagata, H.; Fukuda, K.; Ukawa, T.; Miyamoto, A. *J. Catal.* **1986**, *98*, 491.