

2P095

含ガリウムゼオライトによる
フランの熱分解反応に関する理論的研究

(九大先導研) ○鈴木達也, 高橋翔也, 塩田淑仁, 吉澤一成

Theoretical study of pyrolysis of furan catalyzed by Ga-ZSM-5

(IMCE, Kyushu Univ.) ○Tatsuya Suzuki, Shoya Takahashi, Yoshihito Shiota,

Kazunari Yoshizawa

【序】環境問題やエネルギー問題に直面する中、バイオ燃料はクリーンで再生可能なエネルギーの1つとして期待されている。バイオマスの熱分解に由来するバイオ燃料は従来の燃料に比べて発熱量が小さく、改質反応が必須となっている。その原因の一つとして、バイオ燃料の酸素含有量の高さが挙げられる¹。本研究では糖質由来のバイオ燃料のモデルとしてフランを取り上げ、その脱カルボニル反応について研究を行った。含ガリウムゼオライトの1つであるGa-ZSM-5は、フランが脱カルボニル化により一酸化炭素とアレンとに分解される反応を促進することが報告されている²。しかし、この触媒反応のメカニズムは明らかにされていない。そこで、Ga-ZSM-5によって促進されるフランの分解反応を量子化学計算により理論的に考察した。

【計算方法】QM(量子力学)計算とMM(分子力学)計算を組み合わせた ONIOM 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。全ての中間体と遷移状態で振動解析を実行し、確認を行った。QM 領域では計算方法として DFT の B3LYP、基底関数には全原子に 6-311+G**基底を用いた。MM 領域では力場パラメータとして UFF を用いた。計算プログラムには Gaussian09 を用いた。モデル触媒の活性部位として [GaO]⁺を採用し、ONIOM 計算では図 1 に示す SiO₂ユニットを 768 個、全 2306 原子(GaO を含む)で構成され、縦 39.2 Å、横 21.9 Å、高さ 34.9 Å のモデルを用いた。

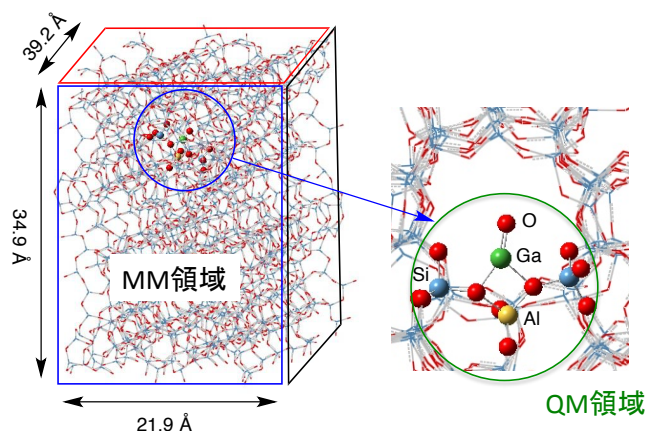


図 1. モデル触媒(QM 領域、MM 領域)

【結果と考察】図 2 に量子化学計算により予測された Ga-ZSM-5 によるフランの分解反応の機構を示す。この反応機構はフランの開環、一酸化炭素の脱離、アレンの生成の 3 つの過程から成り、反応は一重項状態で進行する。気相反応のフランの分解は C-O 結合開裂の開環ステップに一重項状態で 88.7 kcal/mol、三重項状態で 77.0 kcal/mol のエネルギーが必要で律速過程であることが理論計算により報告されている³が、触媒反応では一重項状態で 29.6 kcal/mol となり活性化エネルギーが大きく低下することがわかった。気相反応と比較して、ただ単純にフランの C-O 結合を開裂するのではなく GaO のオキソ配位子をフランに酸化的に挿入するという点が特徴的である。この酸素の挿入により、ラジカルの生成を抑え、かつ、フランの酸化の反応熱を利用することで、開環後の中間体のエネルギーを安定化させていると考えられる。また、反応経路全体として、気相反応と触媒反応のそれぞれのエネルギーダイアグラムを比べると、触媒反応では相対エネルギーが常に低く、安定な中間体を經由する。そのため、Ga-ZSM-5 によってフランの分解反応が促進されることが明らかとなった。

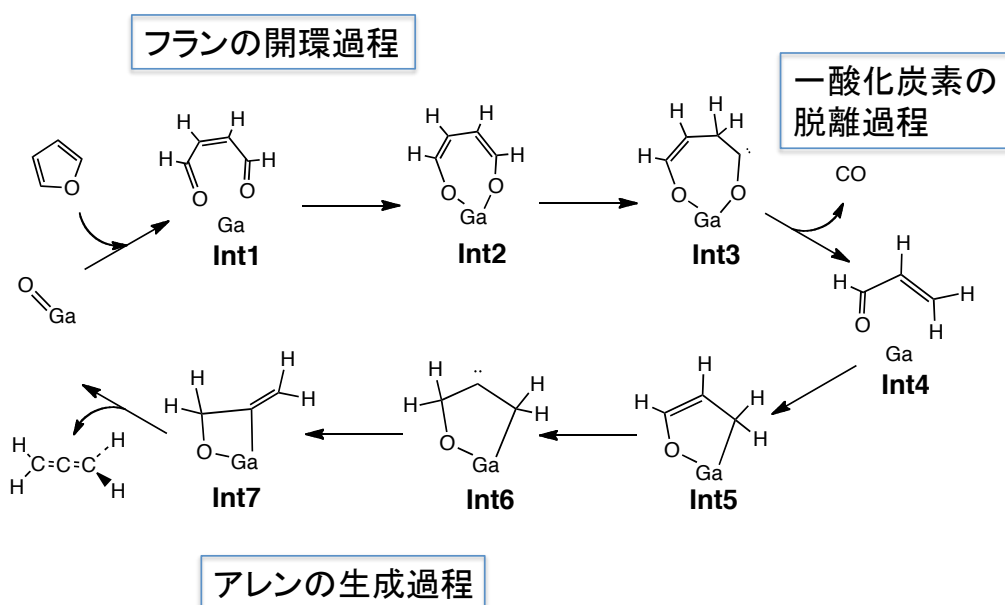


図 2. 理論計算により予測された触媒サイクル

【参考文献】

- [1] Czernik, S.; Bridgwater, A.V. *Energy Fuels*, **2004**, *18*, 590-598.
- [2] Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Shi, J.; Fan, W.; Huber, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1387-1390.
- [3] Sendt, K.; Bacskay, G. B.; Mackie, J. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1861-1875.