

## MTG プロセスにおける第 1 炭素鎖結合形成機構の理論的解明

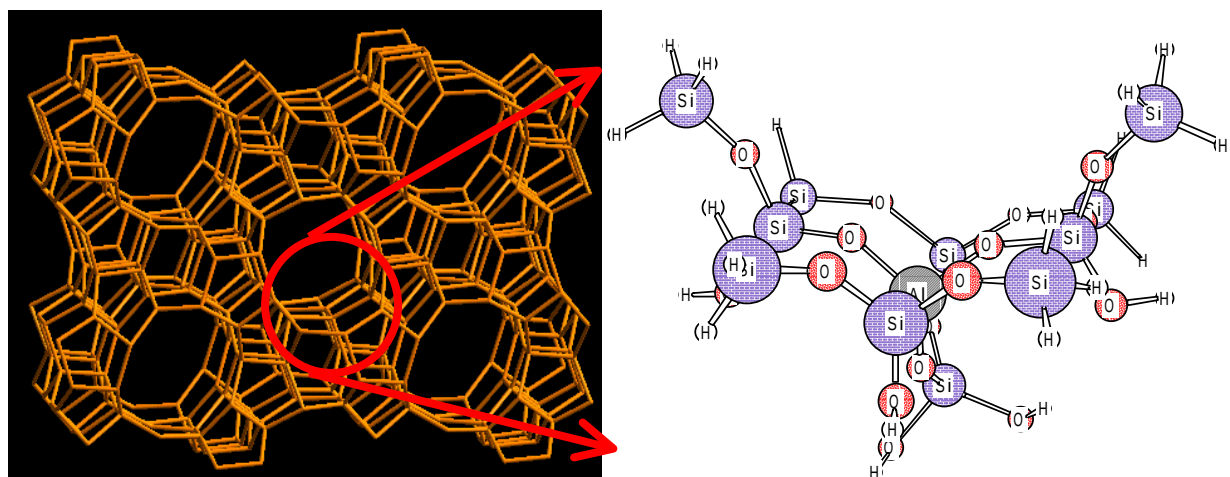
(東大院工) ○江本誠, 常田貴夫, 平尾公彦

【序】石油からではなくメタノールからガソリンを製造するという MTG (methanol to gasoline) プロセスは小規模の天然ガス油田の有効利用の観点から工業的に高い関心を集めている。すでに実用化段階に移りつつあるこの反応を理論的に解明することは、反応効率の高い触媒の理論設計に必要不可欠であり、基礎研究だけでなく応用面からも非常に興味のある問題である。

このプロセスはゼオライトを触媒として (i)メタノールの脱水縮合によるジメチルエーテルの生成、(ii)メタノールおよびジメチルエーテルの平衡混合物のオレフィンへの転換、(iii)オレフィンの重合および異性化、という 3 つのステップによって進行する。多くの理論研究がなされているが、(ii)の第 1 炭素鎖結合形成機構については十分な解明がなされていない。

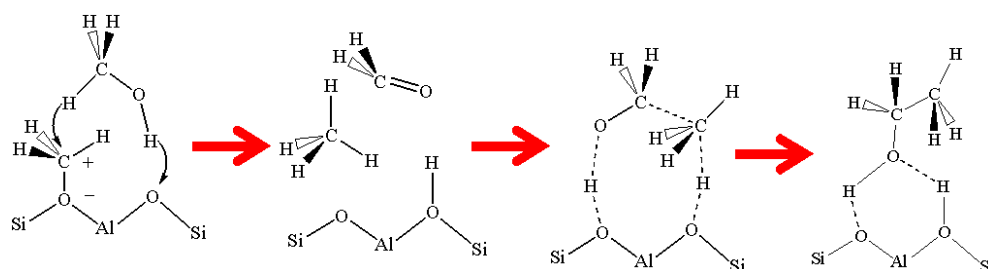
1997 年、本研究室で行われた理論計算により『メタン - ホルムアルデヒド機構』が提案され、他の反応機構に比べエネルギー的に有利なものであると結論された[1]。しかしながら、後に行われた実験によりこの機構には疑問が呈されている。行われた計算は、触媒モデルおよび計算手法ともに十分でなかったと考えられる。本研究では、より大きな酸点を用いたより高精度な再計算を行う。

【計算】ゼオライト触媒のモデルとしては、ゼオライト ZSM-5(下図左)からメタノールおよびジメチルエーテルの反応場として十分な大きさと考えられる部分を切り出し、端を H 原子で置き換えたもの(下図右)を用いた。活性中心の Si 原子は Al 原子で置き換え、構造最適化の際には Al およびその隣の酸素 2 原子に対して自由度を与えた。



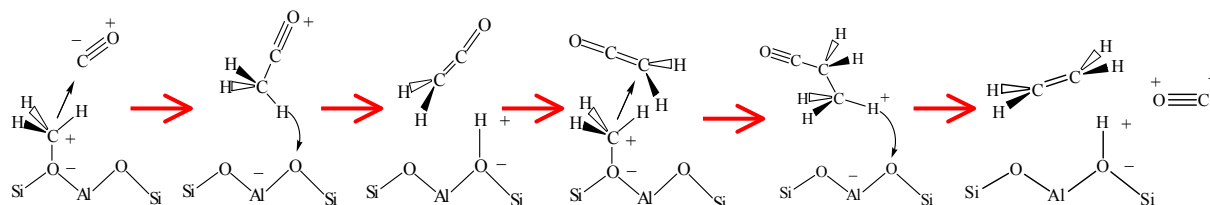
計算する反応機構としては、過去の計算で可能性の高いとされた 2 つの機構と遷移状態の求まらなかった一酸化炭素が触媒となる機構の計 3 つについて特に注目する。

### 1) メタン - ホルムアルデヒド機構



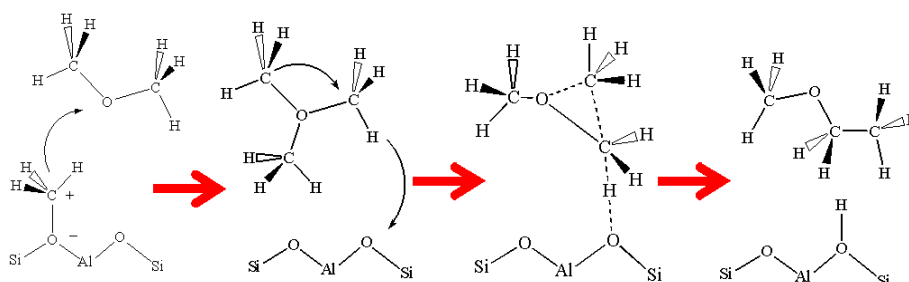
MTG プロセスの副生成物としてメタンおよびホルムアルデヒドが生成することは実験により裏付けられている。過去の計算によればメタノールから生成したメタンおよびホルムアルデヒドが次の遷移状態を超えてエタノールが生成すると予測されたが、ホルムアルデヒド分圧を高くして実験したところ炭素鎖結合は見られなかった。エネルギー的に有利であるという理論と矛盾したこの事実をより正確な手法により再計算する。

## 2) CO 触媒機構



CO を触媒として進行するこの反応は、まず活性点において CO とメチル基が反応してケテンが生成し、それがほかの活性点において再びメチル基と反応してエチレンが生成するという 2 つの過程からなる。つまり、中間体のケテンが 2 つの活性点間を移動する間安定である必要がある。本研究ではその点も含めてこの機構を詳細に検討したい。

## 3) オキシニウムイリド機構



ジメチルエーテルがメトキシ化した活性点で反応を起こし、生成したオキシニウムが分子内転位を起こしてエチルメチルエーテルが生成する機構であるが、以前の計算によればオキシニウムが生成する遷移状態が得られず、ジメチルエーテルが表面に解離吸着したものが得られている[1]。実験[2]により提案されたこの機構も理論的に解明する。

最安定構造および遷移状態構造は密度汎関数法の B3LYP を用いて決定した。基底関数としては、反応分子およびクラスターの活性点付近の原子に対して cc - pVDZ を、それ以外のクラスター原子に対しては Si および O に対しては 6-31G、H に対しては STO-3G を用いた。

計算結果の詳細は当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] N.Tajima, T.Tsuneda, F.Toyama, K.Hirao, J.Am.Chem.Soc.**1998**,120,8222
- [2] G.A.Olah, H.Doggweiler, J.D.Felberg, J.Org.Chem.**1984**,49,2112