

## 1P057

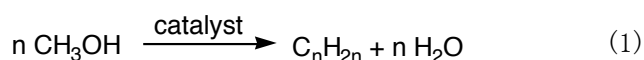
### ゼオライト触媒による MTE 反応に関する理論的解析

(九大先導研) ○井上俊徳、塩田 淑仁、吉澤一成

#### 【序論】

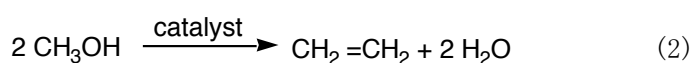
1970 年代、石油危機によるガソリン不足があり、石油精製に代わる新たなガソリンの生成法が必要となっていた。そこで、Mobil 社はゼオライト触媒を用いてメタノールをハイオクタンガソリンへ転換する MTG (Methanol to Gasoline) 反応を開発した。MTG 反応は、安価なメタノールからガソリンを合成できるため、産業的に非常に注目されている重要な反応であった。また、学術的な面においても、メタノールの C-O 結合の開裂と、オレフィンやアルカン形成の第一段階である C-C 結合の形成のメカニズムに関心が寄せられていた。

MTG 反応で生成されるガソリンは、芳香族成分の割合が高く毒性が強いため、もはや環境面で望まれるものではなかった。だが、ゼオライトを用いたメタノール転化反応は、重要な研究テーマとして残った。その中でもまた、ゼオライト触媒を用いてメタノールからオレフィンを生成する MTO (Methanol to Olefins) 反応が注目されている<sup>[1]</sup>。



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<sup>[2]</sup>。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、ポテンシャルエネルギーの観点から、MTE 反応のメカニズムを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  $\text{H}_3\text{SiO}-\text{Fe}(\text{III})-\text{OSiH}_3$  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。

## 【結果と考察】

我々は、メタノールがエチレンへ転化する反応機構を、量子化学計算により決定した。メタノール-エチレン転化反応は、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。また、この律速段階の活性エネルギーは 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。

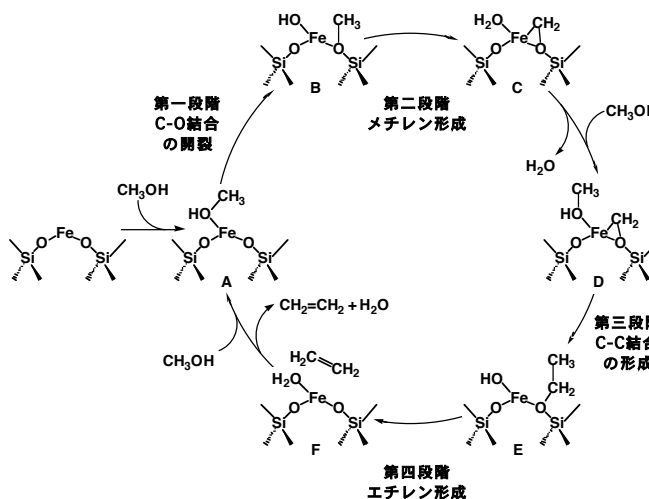


図 1 メタノール-エチレン転化反応の触媒サイクル。

## 【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.