

ONIOM 法の固体酸強度評価への適用

○後口 隆、八尾 滋

宇部興産高分子研究所（〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸 8-1）

【緒言】

現在の工業プラントでは非常に多くの酸触媒が用いられている。例えばナイロン原料となる ϵ -カプロラクタムは硫酸を触媒としたシクロヘキサノンオキシムの Beckmann 転位で行われている。硫酸を用いた工業プロセスはいくつか稼動中であるが、これらのほとんどにおいて、使用後の硫酸は中和され、中和塩として廃棄されて再利用されることはほとんどない。例外は Beckmann 転位プロセスからの硫酸であり、これは肥料としての用途があるが、現在ではこれの販売によるメリットは小さく、状況によっては Beckmann 転位プロセスの経済性を低下させてしまう。したがって硫酸を用いない代替法への期待が大きい。代替法としては、固体酸を用いた工業プロセスが考えられている。 ϵ -カプロラクタム製造プロセスでは硫酸の代わりにゼオライトを用いることが提案され、実際に工業プラントが稼動している。

ゼオライトは代表的な固体酸であるが、その酸性質の評価に関しては依然確実な方法論がなく、実際の触媒活性との相関に関しても見解の一致が得られていない。計算化学の手法を用いたゼオライト酸性質評価はこれまで多くの研究者らによって行われてきたが、計算手法や用いるモデルの違いにより、結果が混乱しているのが現状である。そこで、我々は可能な限り統一的な見解が得られる評価方法を確立することを目的として一連の検討を始めた。本春季年会において我々は、1) ゼオライト酸点中心を構成する Si-O(H)-Al 部分の切り出しおよび末端処理手法の酸強度および諸物性に及ぼす効果、2) Si-O(H)-Al 部分の角度等局所的構造の酸強度に及ぼす効果、および 3) ONIOM 法等ハイブリッド計算手法における高い近似レベルとそれよりも低い近似レベルの各層の切り分け方の、局所的な酸点構造、酸強度に及ぼす効果を系統的に調べた結果を報告する。

【モデルと計算手法】

計算対象として近年種々の反応に対する高選択的な酸触媒として注目されている β ゼオライトを選んだ。アクセルリス社の構造ライブラリにある β ゼオライトの基本骨格構造から切り出したものをモデルクラスター ($\text{Si}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_4$) として用いた (図 1)。酸点モデルは、図 1 のクラスターモデルの中心の Si 原子を Al に置き換え、近接する O 原子にプロトンを付加することで構築した。付加されたプロトンが酸点として働くと考えられている[1]。計算は Gaussian98 を用い、DFT 計算は B3LYP/LANL2DZ、ONIOM 法計算は (B3LYP/LANL2DZ:PM3) の近似レベルで行った。また ONIOM 法の計算では中心の SiO4 部分をハイレベルのレイヤー、それ以外をローレベルのレイヤーとした。 β ゼオライトの酸性質に関しては Imre Papai [1] らが DFT 法による検討をすでに行っている。彼らの結果を適宜参照しながら、ONIOM 法の特長等を検討した。

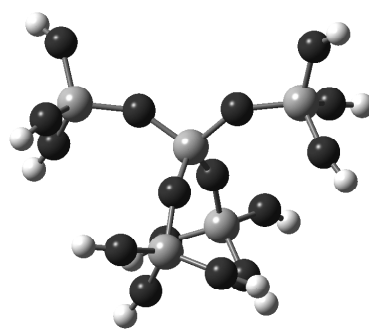


図 1 クラスターモデル

【結果と考察】

まずクラスター全体を DFT 法で計算したときと ONIOM 法で計算したときの最適化構造の比較を行った。中心 SiO4 部分および外側の Si(OH)3 部分の Si-O 結合長さは両手法でよい一致が見られたが、ONIOM 法におけるハイレイヤーとローレイヤーの繋ぎ目にあたる Si-O 結合長さが DFT 法計算と比べ長めに計算された。Al を置換した際の構造、酸性質の評価の結果に関しては当日報告する。

参考文献

[1] Imre Papai, et al., J. Phys. Chem., 98 (1994) 4654.