

ゼオライト細孔に対するアルカン吸着の机上モデル実験

○志賀昭信

ルモックス技研 (〒305-0032 茨城県つくば市竹園 2-18-4-302)

1 はじめに

ZSM-5 ゼオライトを用いるアルカンからのプロピレンの製造は重要な工業プロセスである。反応はゼオライト細孔内のブレンシュテッド酸 (B 酸) 上で進行する。ゼオライト骨格構造は結晶学的に異なる $\text{Si}(\text{O}_4)$ 構造 (T サイト) で構成されているが、1 ケの T サイト Si を Al で置換すると B 酸が発生する。その際 1 Al 置換 T サイト ($\text{Al}(\text{O}_4)^-$) 毎に 4 種類の B 酸が生じる。MFI 骨格構造に属する ZSM-5 は 12 種の T サイトを有するので 48 種の細孔内 B 酸が発生する。それら B 酸の性質は周りの細孔構造、形状によって異なる。

ゼオライトによるアルカンの分解は以下過程を経て進行すると想定される；

1) 1-ペンタンのゼオライト細孔内 B 酸サイトへの吸着, 2) C-C 結合あるいは C-H 結合への B 酸プロトンの攻撃、結合距離に伸長に伴う結合開裂の遷移状態への到達, 3) アルカン又は H_2 , 及びオレフィンの生成と B 酸サイトの再生。そして各過程は細孔壁の束縛効果 : Confinement 効果と Solvation 効果, を受ける。

H-ZSM-5 によるアルカンの分解では 48 種の B 酸ごとに各過程に対する束縛効果の程度が異なり、それによって反応成績 : 活性と選択性, が影響を受ける。計算化学的手法を使って個々の反応経路 : reaction pathway ごとに中間体、遷移状態(TS)の構造とエネルギーが求められる。しかし束縛効果を評価するには分散力を考慮した DFT 関数の選定、クラスターサイズの決定に工夫と試行錯誤を要し必ずしもで簡単なことではない。

ここでは 1-ペンタンのゼオライト細孔内 B 酸サイトへの吸着における束縛効果探索のための机上モデル実験結果を述べる

代表的なゼオライト CHA 型, MFI 型, FAU 型それぞれの骨格構造を Fig. 1 に示す。CHA 型は 8 員環細孔径を, MFI 型は 10 員環細孔径を, FAU 型は 12 員環細孔径を有する。^[1]

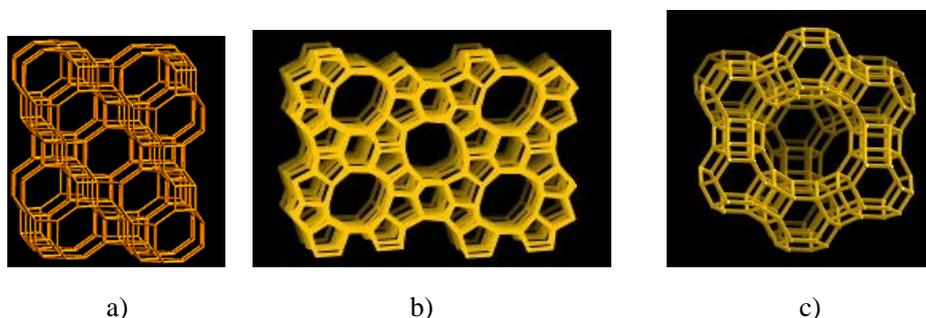
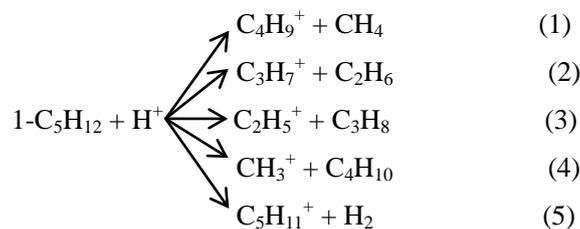


Fig. 1 Frameworks of a) CHA, b) MFI, and c) FAU.

2 モデルと計算方法

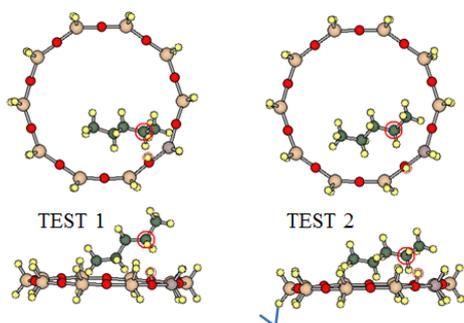
1)~(5)式に示す 1-ペンタンのプロトンによるクラッキングについて $\text{SiOAl}_{8\text{mR}}$, $_{10\text{mR}}$, $_{12\text{mR}}$ モデルを用い, 計算条件 ; TEST1(DFT: B3LYP/LANL2DZ), TEST2(DFT: ω W97XD/def2svp)

としてシロキサン部分は固定して 1-ペンタンの吸着及び各種アルキルカチオンとアルカン組合せの吸着の計算を行った。



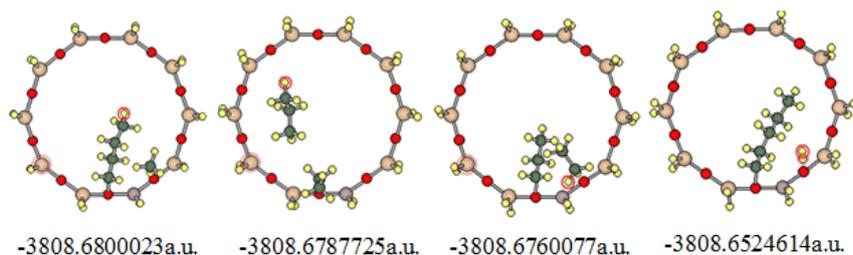
3.1. 1-ペンタンの吸着

SiOAl_10mR に対する 1-ペンタンの吸着熱の TEST1 , TEST2 依存性を調べ、それぞれ -0.05kcal/mol, -4.7kcal/mol であった。DFT: B3LYP/LANL2DZ では妥当な吸着構造、エネルギーが得られない。



3.2. アルキルカチオンの吸着

SiOAl_10mR での反応(1), (2), (3), (5)の生成状態を TEST2 で求めた。安定性は(1)≧(2)≧(3)≫(5)の順であった。



さらに SiOAl_8mR, SiOAl_12mR での反応について検討し、遷移状態探索へと進める。

[1] IZA, Database of Zeolite Structures, www.iza-structure.org/databases/