

## 《解 説》

## ゼオライト表面のメトキシ種・エトキシ種の IR 観測

山崎弘史, 野村淳子

東京工業大学資源化学研究所

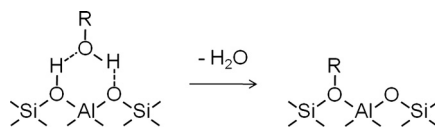
ゼオライトにメタノールやエタノールを導入すると、酸点 OH 基上に水素結合を形成した後、脱水して表面アルコキシ種を形成することが知られている。そこで我々は表面アルコキシ種であるメトキシ種とエトキシ種の反応性を赤外分光法を用いて検討した。本稿ではメトキシ種に着目して、メトキシ種とエチレンの反応を観察した結果を紹介する。同位体を用いた反応観察からメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成する過程で、メトキシ種がカルベンのな反応中間体（もしくは遷移状態）を形成することを見出した。

キーワード：赤外分光法, 反応機構, MTO

## 1. はじめに

現在、燃料や化学原料の多様化を目的として、天然ガスや石炭、バイオマスと言った非石油系資源から、高付加価値な炭化水素に転換する技術に関する研究が精力的に行われている。その中でゼオライトを用いたメタノールやエタノールの転換反応によるプロピレン製造は注目を集めている。

ゼオライトに室温でメタノールやエタノールを導入すると、酸性 OH 基上に水素結合を形成して吸着する。その後、昇温することで酸性 OH 基とアルコールの間で脱水して表面アルコキシ種を形成することが核磁気共鳴法 (NMR)<sup>1,2)</sup> や赤外分光法 (IR)<sup>3-5)</sup> を用いた観察から報告されている (スキーム 1)。当グループでは IR 法によるゼオライト表面の観察と質量分析 (MS) 法による脱離成分の測定から、表面エトキシ種からエチレンが生成する際の活性化エネルギーを算出した。その結果、モルデナイト、H-ZSM-5、そしてフェリエライトの順で、細孔径が小さくなるほど活性化エネルギーが高くなることを見出した<sup>6)</sup>。本稿では、IR 法を用いたメトキシ種とエチレンの反応を検討した結果を中心に紹



スキーム 1 アルコキシ種の形成: R=CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-.

介する。

2. メタノール転換反応<sup>7)</sup>

H-ZSM-5 を用いたメタノールからガソリン成分を合成する Methanol to Hydrocarbons (MTHC) は、1976 年に Mobil 社の Meisel らによって報告された<sup>8)</sup>。この研究は第一次オイルショック後に発表されたため、大きな注目を集めた。日本では 1980 年から始まった C<sub>1</sub> 化学プロジェクトの一端としてゼオライトを用いたメタノール転換反応の研究が行われた。近年においてもプロピレン需要の増加などから低級オレフィンの収率の向上を図った Methanol to Olefin (MTO) が注目を集めている。

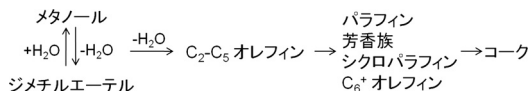
MTHC や MTO は反応生成物分布に対する接触時間依存性からスキーム 2 の経路で反応が進行すると考えられている<sup>9)</sup>。まず、メタノールの脱水反応によりジメチルエーテルが生成する。次にメタノールとジメチルエーテルの平衡状態から低級オレフィンが生成する。その後、生成したオレフィンがメチル化や重合反応などを通して炭素鎖成長を起こしたり、環化や水素移行により芳香族やコーク成分が生

受理日：2011 年 7 月 1 日

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 R1-10  
東京工業大学資源化学研究所

E-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



スキーム 2 メタノール転換反応の反応経路.

成すると考えられている。また近年は hidrocarbon pool 機構<sup>10, 11)</sup>による反応の解釈が広く行われている。これはポリメチルベンゼン類などの hidrocarbon pool 種が、メタノールやジメチルエーテルによるメチル化を介して、低級オレフィンの生成と hidrocarbon pool 種の回復を繰り返すものである。しかし、メタノールやジメチルエーテルからオレフィンが生成する際の初期炭素-炭素結合の形成など、詳細な反応機構は未だ解明されていない。

近年、Hunger らは NMR を用いてメトキシ種の反応性について検討を行ってきた<sup>2, 12, 13)</sup>。彼らは hidrocarbon pool 種に関わるトルエンがメトキシ種によってメチル化されてキシレンが生成することを見出した。そこで、我々はメタノール転換反応の素反応の1つであると考えられるメトキシ種によるエチレンのメチル化に着目して、IR を用いたメトキシ種の反応性の検討<sup>14)</sup>を行った。

### 3. メトキシ種とエチレンの反応

図 1 は H-ZSM-5 (JRC-Z5-90H) に 25°C (a) と 300°C (b) でメタノールを導入して排気した時に観測されるスペクトルである。このスペクトルはメタノール導入前のスペクトルを差し引いた差スペクトルとなっている。以後、IR スペクトルは前処理後のスペクトルを差し引いたものを示す。25°C のスペクトルで 3744 cm<sup>-1</sup> と 3609 cm<sup>-1</sup> の逆ピークはそれぞれ孤立した状態のシラノールと酸性 OH 基の減少を示している。これはシラノールと酸性 OH 基がメタノールと水素結合を形成するためである。また、吸着メタノールに帰属される吸収は、OH 伸縮振動が 3500 cm<sup>-1</sup> 付近、CH 伸縮振動が 3000~2800 cm<sup>-1</sup> に観測された。

水素結合した酸性 OH 基は低波数側にシフトして、~2900 cm<sup>-1</sup> と ~2400 cm<sup>-1</sup> と ~1600 cm<sup>-1</sup> に ABC バンドと呼ばれる特徴的なバンドを形成する<sup>15-17)</sup>。この ABC バンドは低波数側にシフトした酸性 OH 基の OH 伸縮振動が酸性 OH 基の面内変

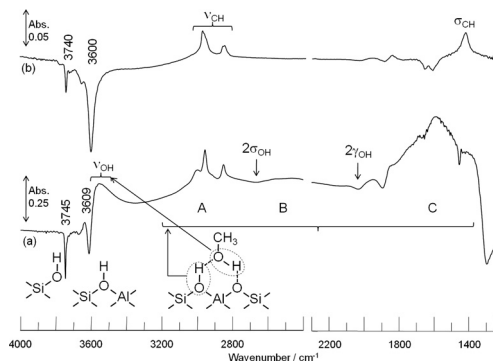


図 1 H-ZSM-5 に 25°C (a)、150°C (b) でメタノールを導入して排気した時の IR スペクトル.

角振動および面外変角振動の倍音とフェルミ共鳴することにより、1つのブロードな振動が二つの逆ピークによって分割されて形成されたものである。また、メタノールの CH 変角振動は C バンドと重なるため、明確なピークとなって現れない。一方、300°C でメタノールを導入した場合、メタノールの OH 基伸縮振動と ABC バンドが観測されなかった (図 1b)。しかし、3740 cm<sup>-1</sup> と 3600 cm<sup>-1</sup> に孤立シラノールと孤立酸性 OH 基の減少に基づく逆ピークと 3000~2800 cm<sup>-1</sup> の CH 伸縮振動と 1460 cm<sup>-1</sup> の CH 変角振動に基づくピークが観測されたままである。したがって、水素結合したメタノールが脱水して、シラノールと酸性 OH 基上にメトキシ種が生成したことを確認した。メタノールの導入と排気を繰り返した結果、メトキシ種の酸性 OH 基に対する最大被覆率は約 40% であり、300°C で 60 分間真空排気しても酸性 OH 基上のメトキシ種は減少しなかった。このことから、300°C ではメトキシ種の分解やメトキシ種同士の反応は起こらないことがわかった。次にメトキシ種の反応性を検討した。

300°C で生成したメトキシ種に対して 250°C でエチレン (メトキシ種の 25% モル) を導入したときに観測された IR スペクトルの経時変化を図 2 に示す。導入 30 分後と導入前の差スペクトル (図 2c) から酸性 OH 基の回復に基づくピークとともに、CH 伸縮および変角振動の減少に基づく逆ピークが観察された。メトキシ種は真空中では安定に存在することから、酸性 OH 基上のメトキシ種がエチレンと反応して減少したと考えられる。この時の気相成分の分析結果を表 1 に示す。この結果から導入 5

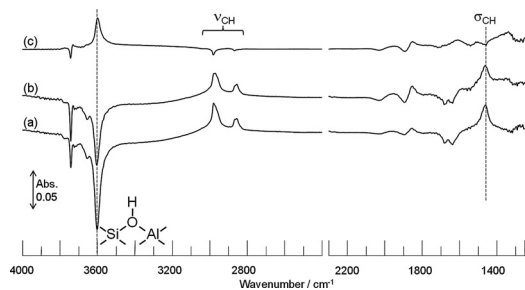


図2 250°Cでメトキシ種にエチレンを導入した時のIRスペクトルの経時変化：a)エチレン導入前；エチレン導入 b)30分後；c)b)-a)の差スペクトル。

表1 H-ZSM-5上のメトキシ種とエチレンの反応における生成物分布<sup>a)</sup>

反応時間 /min	エチレン転化率 /%	収率 /mol%		
		C <sub>3</sub>	C4	C5-C6
5	0.8	0.8	0	0
10	2.3	1.9	0.4	0
30	12.3	8.2	3.4	0.8
60 <sup>b)</sup>	0	—	—	—

<sup>a)</sup>触媒：60 m; エチレン；15 Pa; 反応温度：250°C。

<sup>b)</sup>メトキシ種を形成させていない H-ZSM-5 を用いた場合。

分後ではプロピレンのみ生成することがわかった。一方、メトキシ種が存在しない H-ZSM-5 に対して、エチレンを単独で導入した場合には 60 分経っても反応が起こらなかった。したがって、メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成したことが分かった。また、時間経過とともに生成物の炭素数が増加していくことから生成したオレフィンが逐次反応によって炭素鎖成長したと考えられる。

メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成することを確認するため、<sup>13</sup>C-メタノールを用いて、<sup>13</sup>C-メトキシ種を形成させてエチレンと同様の条件で反応させた。MS スペクトルから反応初期に生成したプロピレンには<sup>13</sup>Cが一つ含まれており、<sup>13</sup>C-メトキシ種とエチレンからの生成を支持する結果が得られた。また、導入 60 分後のエチレンに含まれている <sup>13</sup>C の存在比は自然存在比と変わらないことから、<sup>13</sup>C-メトキシ種同士からエチレンが生成しないことも確認された。以上のことから、エチレンはエチレン同士よりもメトキシ種によるメチル化による

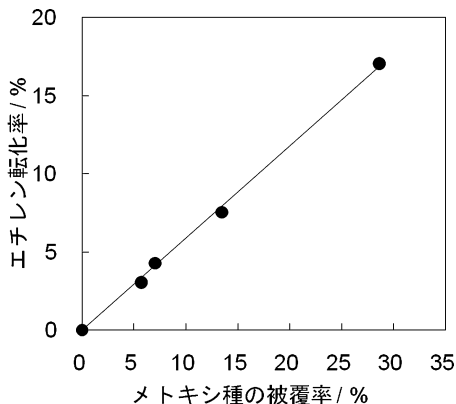


図3 エチレン転化率に対するメトキシ種の被覆率の影響；触媒：60 mg; エチレン：15 Pa; 反応温度：300°C; 反応時間；10 分間。

プロピレン生成の方が進行しやすいことがわかった。Kolboe とも流通系反応装置を用いた検討から、メタノール転換反応中におけるエチレンの重合反応の影響は小さく、メタノールによるエチレンのメチル化の寄与の方が大きいことを報告している<sup>18)</sup>。

#### 4. 反応次数の検討

H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンの反応における表面メトキシ種と気相エチレンのそれぞれの反応次数を検討した。反応条件は 300°C、10 分間に固定し、メトキシ種の転化率とエチレンの転化率を測定した。

まず、酸性 OH 基に対するメトキシ種の被覆率依存性を検討するため、異なる被覆率のメトキシ種に対してエチレンの導入圧を一定 (15 Pa) にして反応させた。横軸にメトキシ種の酸性 OH 基に対する被覆率、縦軸にエチレンの転化率をとると、傾きが正の直線が得られた (図 3)。したがって、エチレンの転化反応はメトキシ種の量に対して 1 次で進行することがわかった。

次に、エチレンの導入圧依存性を検討するため、被覆率が 35% のメトキシ種に対してエチレンの導入圧を変化させて反応させた。反応前のメトキシ種の被覆率を 100% としてメトキシ種の減少率をメトキシ種の転化率とすると、メトキシ種の転化率はエチレンの導入圧に対して傾き 0 の直線で得られた (図 4)。したがって、メトキシ種の転化率はエチレンの導入圧に依存しないことがわかった。以上のこ

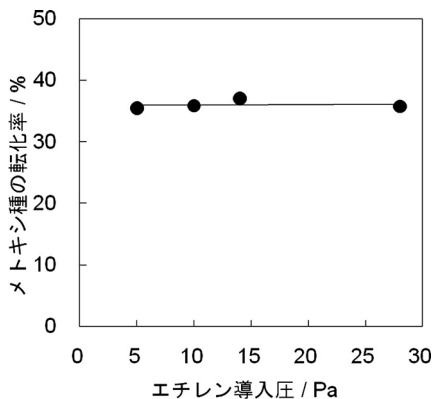


図4 メトキシ種転化率に対するエチレンの導入圧の影響：触媒：60 mg；メトキシ種の被覆率：35%；反応温度：300℃；反応時間：10分間。

とから、メトキシ種とエチレンの反応はメトキシ種の被覆率にのみ依存することがわかった。

#### 5. $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンの反応

反応メカニズムをより詳細に検討するために、 $[d_3]$ -メタノールを用いて 300℃で H-ZSM-5 上に  $[d_3]$ -メトキシ種を形成させた。この  $[d_3]$ -メトキシ種に図 2 の実験と同様に、反応温度 250℃でエチレンを導入した。図 5a に示したように酸性 OH 基の減少による逆ピークとともに CD 伸縮振動が  $2300\sim 2000\text{ cm}^{-1}$  に観測され、H-ZSM-5 上に  $[d_3]$ -メトキシ種が形成したことを確認した。また、CD 変角振動は同位体シフトによる低波数シフトのため、観測することが出来なかった。 $[d_3]$ -メトキシ種に対してエチレンを導入すると、酸性 OD 基に起因する  $2655\text{ cm}^{-1}$  のピークが現れ、増加していく様子が観測された。反応 20 分後と反応前の差スペクトル（図 5e）をとると、CD 伸縮振動の減少に基づく逆ピークと酸性 OD 基の増加に基づくピークが確認された。一方、 $3600\text{ cm}^{-1}$  の酸性 OH 基は導入前後で変化しないことがわかる。これはプロピレンが生成する際に、エチレンの水素ではなく  $[d_3]$ -メトキシ種の重水素が選択的に表面に残り、酸性 OD 基を生成することを示している。したがって、 $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンからプロピレンが生成するときに  $[d_3]$ -メトキシ種はメチル基 ( $\text{CD}_3$ -) としてではなく、メチレン基 ( $\text{CD}_2$ -) としてエチレンに導入されることがわかった。

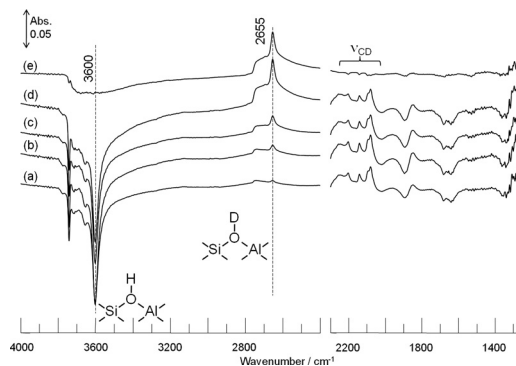
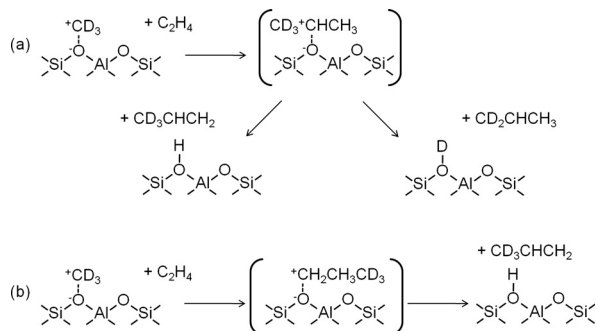


図5 250℃で  $[d_3]$ -メトキシ種にエチレンを導入したときの IR スペクトルの経時変化：a) エチレン導入前；エチレン導入 b) 5 分後；c) 10 分後；d) 20 分後；e) d) - a) の差スペクトル。

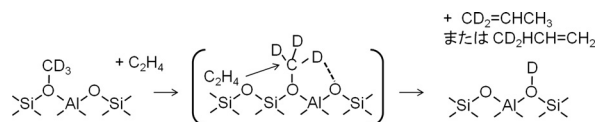
#### 6. 反応機構の推定

ゼオライト表面に形成されるアルコキシ種は理論計算から遷移状態としてカルベニウムイオンを経由して反応することが報告されている<sup>19, 20</sup>。また、小野らは酸性 OH 基のプロトンが表面を移動するようにメトキシ種からメチルカチオンが生成して移動すると提唱した<sup>3, 21</sup>。このメトキシ種からのメチルカチオンの生成は DFT 計算によってモデル化されている<sup>22, 23</sup>。カルベニウムイオン機構で  $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンの反応が進行すると考えると、 $[d_3]$ -メトキシ種が  $[d_3]$ -メチルカチオンとしてエチレンと反応し、2-プロピルカチオンを形成すると考えられる。この 2-プロピルカチオンからプロピレンと酸性水酸基を生成する場合、2つの経路が考えられる（スキーム 3a）。 $\text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  が脱離して酸性 OH 基が生成する経路と、 $\text{CD}_2=\text{CHCH}_3$  が脱離して酸性 OD 基が生成する経路である。つまり、この 2-プロピルカチオンを経由する経路では酸性 OH 基と酸性 OD 基の両方が生成する。これは同位体効果を考慮しても酸性 OH 基が観測されなかったことと矛盾する。したがって、2-プロピルカチオンを経由した反応は進行していないと考えられる。

一方で最近、理論計算からメトキシ種とエチレンから 1-プロピルカチオンが生成することが提唱されている<sup>23</sup>。この機構では  $[d_3]$ -メトキシ種とエチレンから  $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$  の 1-プロピルカチオンを形成後、 $\text{CH}_2=\text{CHCD}_3$  が脱離して酸性 OH 基が生成



スキーム 3 カルベニウムイオンを経由してメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成すると仮定した場合の反応経路。



スキーム 4 カルベ的な反応中間体を経由してメトキシ種とエチレンからプロピレンが生成すると仮定した場合の反応経路。

する (スキーム 3b)。このように 1-プロピルカチオンを経由して反応が進行する場合、酸性 OH 基が生成するはずである。これら 2 つの異なる反応経路を仮定しても、メトキシ種とエチレンからプロピレンを生成する反応はカルベニウムイオン機構で進行していないと考えられる。

Hunger らは NMR を用いた反応観察から、メトキシ種の C-H 結合が格子酸素によって活性化されたカルベ的な反応中間体の形成を提唱した<sup>12, 13)</sup>。このカルベ的な中間体を経由して反応が進行すると仮定すると、格子酸素によって C-D 結合が活性化された  $[d_3]$ -メトキシ種と吸着エチレンが反応してプロピレンが生成すると考えられる (スキーム 4)。この場合、プロピレンが脱離する時には酸性 OD 基だけが生成する。これは IR 法による直接観察による結果とよく一致するため、H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンからプロピレンを生成する反応はカルベ的な中間体を経由して協奏的に反応が進行すると考えられる。また、Si/Al 比の異なる H-ZSM-5 (Si/Al=25, 150) やトポロジーの異なるゼオライト (FAU, MOR, CHA) を用いた場合にも同様な結果を得た。したがって、ゼオライト上のメトキシ種とエチレンの反応はカルベ的な中間体を経由して反応が進行することが示唆された。

## 7. まとめ

同位体を用いて H-ZSM-5 上のメトキシ種とエチレンの反応を検討した結果、メトキシ種がカルベ的な反応中間体を経由し、エチレンと反応してプロピレンが生成することを見出した。また、この反応は気相エチレン圧には 0 次で、表面メトキシ種の量に 1 次であることから、格子酸素によるメトキシ種の C-H 結合の活性化が律速段階であると考えられる。今後、さらにメタノール転換反応の機構について詳細に検討していきたいと考えている。

## 文 献

- 1) W. Wang, M. Seiler and M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12553 (2001).
- 2) W. Wang, J. Jiao, S. S. Ray and M. Hunger, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 1467 (2005).
- 3) Y. Ono and T. Mori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 2209 (1981).
- 4) T. R. Forester and R. F. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5076 (1987).
- 5) J. N. Kondo, K. Ito, E. Yoda, F. Wakabayashi and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10969 (2005).
- 6) J. N. Kondo, D. Nishioka, H. Yamazaki, J. Kubota, K. Domen and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20107 (2010).
- 7) 触媒学会編, 触媒便覧, 講談社 (2008).
- 8) S.L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, and P. B. Weisz, *Chemtech*, **6**, 86 (1976).
- 9) C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).

- 10) I. M. Dahl and S. Kolboe, *Catal. Lett.*, **20**, 329 (1993).
- 11) J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus and J. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 317 (2003).
- 12) W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler and M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15260 (2003).
- 13) W. Wang and M. Hunger, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 895 (2008).
- 14) H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi and J. N. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1853 (2011).
- 15) A. G. Pelmenschikov, J. H. M. C. van Wolput and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3612 (1995).
- 16) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano and F. Geobaldo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 4863 (1996).
- 17) C. Paz, S. Bordiga, C. Lamdetti, M. Salvalaggio, A. Zecchina and G. Bellussi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4740 (1997).
- 18) S. Svelle, P. O. Ronning and S. Kolboe, *J. Catal.*, **224**, 115 (2004).
- 19) V. B. Kazanski, *Catal. Today*, **51**, 419 (1999).
- 20) P. E. Sinclair, Ade Vries, P. Sherwood, R. C. A. Catlow and R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3401 (1998).
- 21) T. Baba, T. Mori, Y. Ono and H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 804 (1998).
- 22) C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela and A. Corma, *J. Phys. Chem.*, **102**, 12334 (1995).
- 23) T. Maihorn, B. Boekfa, J. Sirijaraensre, T. Nanok, M. Probst and J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6654 (2009).

## Observation of Surface Methoxy Species and Ethoxy Species on Zeolite Using Infrared Spectroscopy

Hiroshi Yamazaki and Junko N. Kondo

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

The formation of surface alkoxy species on zeolite upon exposure to alcohol was observed by infrared (IR) spectroscopy. The reactivity of surface methoxy species and ethoxy species was studied using IR. The reaction of surface methoxy species with ethene is reported in this article. It was found that the recovered acidic hydroxy groups after the reaction of [ $d_3$ ]-methoxy groups with ethene on zeolite were all deuterated. The result indicates that the reaction occurs through methylene units rather than methyl units.

Key words: infrared spectroscopy, reaction mechanism, MTO

Copyright © 2011 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.