

エタンからエチレンへの酸化的脱水素反応に対する表面のリンの影響

Products
DMol3

Company
Akzo-Nobel
Sandia
National
Laboratories
Accelrys

アクセルリス株式会社, Akzo-Nobel, および Sandia National Laboratories の研究者たちは, DFT コードである DMol³ を用いて, SiO₂ 表面上でエタンからエチレンへの酸化的脱水素サイクルについて, 広範囲な研究を行いました。

シミュレーションで得られた結果によって, 触媒反応プロセスについての理解を深め, 改良された触媒を設計できるようになります。

エチレンは, 世界中で最も多く生産されている有機化合物です。現在, 炭化水素原料の熱分解法は, エチレン生産の優れた方法です。より低いエネルギーで生産できる種々の方法がいくつか提案されています。その中でも酸化的脱水素反応 (ODH) は, 鎖の小さいアルカン (エタン, プロパン, ブタンやその他の分子) について広く研究されてきました。ODH 反応に用いられる異なる種類の触媒, すなわち希土類や遷移金属の酸化物, バナジウム酸塩やリン酸塩などについて, 文献で多く論じられています。

このような複雑な触媒の表面について明確に特徴付けることは難しいですが, 表面にリンが過剰にあると, 触媒活性が強化される傾向があるという, 興味深い共通の一つの特徴をもちます。このような挙動を原子レベルで説明するためには, 次のような課題に遭遇します: (1) 表面の正確な原子モデルの作成 (2) 全触媒サイクルの中間体の記述 (3) 一連の中間体をつなぐ遷移状態の決定, およびそれを用いた活性化障壁と律速段階の決定。

アクセルリス株式会社の研究者たちは, Akzo-Nobel と Sandia National Laboratories の実験グループの協力を得て, DFT コードである DMol³ を用いて, SiO₂ 表面上でエタンからエチレンに転化するすべての ODH サイクルについて, 広範囲な研究を行いました。次のようなことによって, 多くの正確な計算が実行されました: (1) 周期的スラブによる触媒表面の表現 (2) デカルト座標の制約が存在する中での, 非局在化し内部座標による高速な構造的緩和¹ (3) 近年, 周期的なスーパーセル系にも拡張されたアルゴリズムを用いた, 遷移状態に関する自動探索と構造精密化。

本研究によって次のような重要な結果が得られました。²: (1) エタンは無欠陥の酸化物表面に挿入できないため, 大気中 O₂ で事前に富化する必要がある。(2) 律速段階は, O₂ の無欠陥の酸化物表面への挿入, およびエチレンの大気への放出過程を含む。(3) 活性化障壁は, 表面に P が存在すると, ~ 10 kcal/mol 低くなります (図 1 参照)。

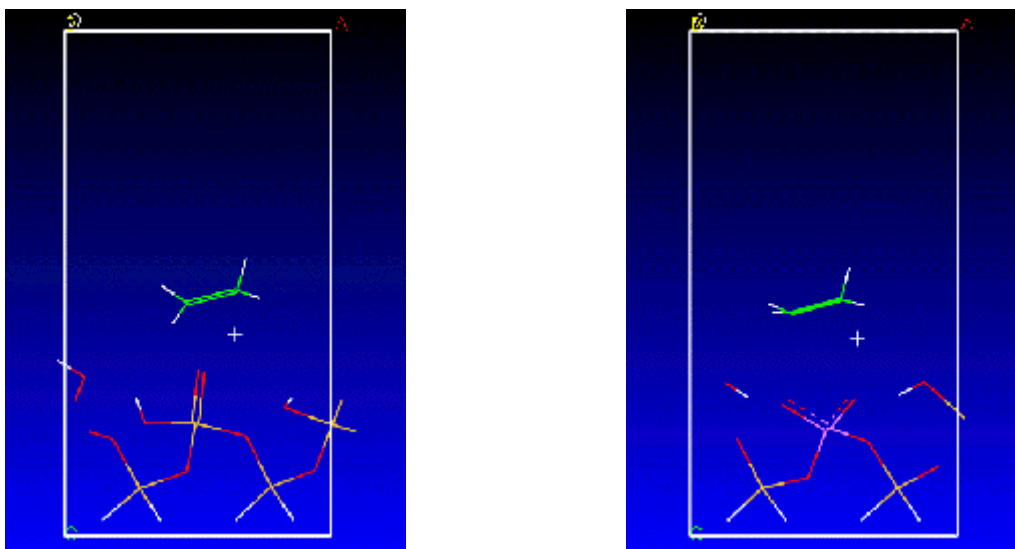


図 1 SiO_2 触媒モデルに基づいて、エタンがエチレンに ODH 転化する際のエチレン放出段階に該当する遷移状態を DMol^3 を用いてコンピュータで予測したもの。
 (左) 表面に P が不在の場合, (右) 表面に P が存在する場合。
 配色は次のようになっています: Si (黄), P (ピンク), O (赤), H (白), C (緑)。擬 5 価リンは擬 5 価ケイ素よりもエネルギー的に好ましく, エネルギー障壁が $\sim 10 \text{ kcal/mol}$ 低くなります。詳細については参考文献 2 を参照してください。

参考文献

- J. Andzelm, R. D. King-Smith, and G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* 335, 321 (2001).
- A. Maiti, N. Govind, P. Kung, R. D. King-Smith, J. Miller, C. Zhang, and G. Whitwell, *J. Chem. Phys.* 117, 8080 (2002).

アクセルリス株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋 3-3-1 西新橋 TS ビル
 Tel: +81 3 3578 3860 Fax: +81 3 3578 3872
www.accelrys.com/jp/