

液体インジウムによるメタンの脱水素多量化反応に関する理論的研究

¹北大触媒研, ²東工大物質理工, ³埼玉大院工
大塚勇起¹, 中山哲¹, 西川祐太², 荻原仁志³, 山中一郎², ○長谷川淳也¹

Theoretical study on dehydrogenative conversion of methane to higher hydrocarbons by liquid indium

Yuki Ohtsuka¹, Akira Nakayama¹, Yuta Nishikawa², Hitoshi Ogihara³,
Ichiro Yamanaka², ○Jun-ya Hasegawa¹

¹ Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute for Technology, Japan

³ Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 Conversion of methane to valuable hydrocarbons is one of the designable alternative to petrochemical production of higher hydrocarbons. Recently, Yamanaka et al. reported direct dehydrogenative conversion of methane to higher hydrocarbons by liquid metal indium [1]. They examined various transition metals and post-transition metals as the catalyst and found that indium gives the best yields. Indium has the low melting point (430 K) among the metals and is in liquid state at the experimental temperature (1173 K). In this study, the mechanism of the reaction was investigated with density functional theory (DFT) calculation and DFT molecular dynamics calculation (MD). The result of MD calculation at 1173 K shows that the gas / liquid interface is rather disrupted, and low-coordinated indium appeared at the interface. DFT with cluster model calculations were performed for the methane C-H dissociation process and found that the reactions with In₂ and In₃ cluster are exothermic and slightly endothermic, respectively. The reason of the smallness was interpreted by the orbital interaction. Blue-moon ensemble calculations were performed for activation free energy of the later steps. The result shows that ethane formation with Langmuir-Hinshelwood type mechanism would be most favorable.

【序】 東工大・山中研究室によって、金属インジウム液体触媒によるメタンの脱水素多量化反応が報告された[1]。我々は、DFT 計算と第一原理 MD 計算を用いて、同反応のメカニズムの解明を試みてきた。メタンの脱水素多量化反応の第一段階である C-H 活性化は、清浄なインジウム表面ではなく、熱により表面で形成される低配位インジウム種によって起こりうることを提案する。特に、インジウム二量体では、C-H 開裂の活性化エネルギーが小さいため、活性が高いと考えられる。また、第一原理 MD 計算より、中間体である CH₃In 種はインジウム表面上に存在し、他の CH₃In 種との間でエタンを生成するのがエネルギー的に有利であるという結果を得た。

【方法 (計算)】 クラスタモデルによる計算は Gaussian09 を使用し、密度汎関数として ωB97XD, In の内殻ポテンシャルと基底関数として SDD と C, H の基底関数として 6-31G*を用いた。周期境界条件を用いた計算にはスラブモデルを用い、第一原理 MD 計算には CP2K を、汎関数は PBE, 基底関数は In には SZV-MOLOPT-SR-GTH を C, H には DZVP-MOLOPT-SR-GTH を用いた。

【結果・考察】 図 1 に 1200 K における MD 計算から得られたインジウムの気液界面

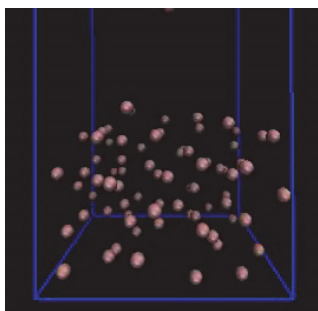


Fig. 1. Snapshot of ab initio MD calculation for gas / liquid interface at 1200 K.

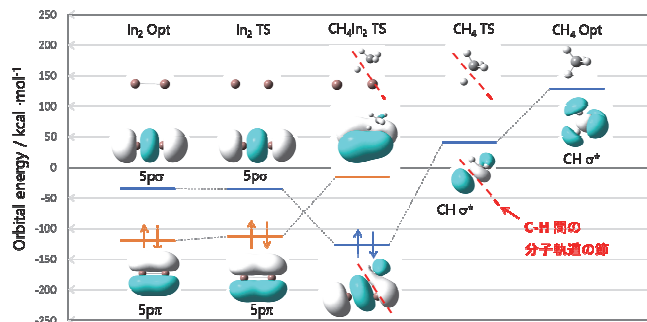


Fig. 2. Orbital correlation diagram of In₂ – CH₄ interactions at transition state structure.

のスナップショットを示す。界面には低配位のインジウム原子が現れており、これらが活性種である可能性が示唆された。

次に、低配位インジウムのモデルとして In, In₂, In₃ などのクラスターについて DFT 計算を行い活性化エネルギーと反応熱を計算した。その結果、In₂ は活性化障壁が約 33 kcal/mol, 反応熱は 7 kcal/mol であり、発熱的に反応が進むクラスターであることが分かった。他のクラスターは全て吸熱的であった。クラスターの小ささが反応性において重要になる原因を理解するために軌道相互作用を解析した。C-H 解離過程の TS 構造における In₂ とメタンの軌道相関図を図 2 に示す。TS では $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道と In₂ の 5p σ 軌道の相互作用によって安定化した軌道が占有された結果、C-H 結合が弱まり、C-H 結合が活性化される理解できる。In₃, In₄, In₁₄ においても同様に、5p σ (In) と $\sigma^*(\text{C-H})$ の結合性軌道が見られるが、インジウムの個数が増えていくと、5p σ (In) 軌道のエネルギーが低下し、 $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道とのエネルギー差が増大し、相互作用が弱くなる傾向があることが分かった。

実際に実験が行われる 1200 K での活性化自由エネルギーを計算するために Blue-moon アンサンブル法[2]を用いた。メタンの C-H 結合の解離に必要な活性化自由エネルギーは 53 kcal/mol と算出された。C-H 結合の解離エネルギーは 109 kcal/mol であることから、インジウムの気液界面によって大きく活性化障壁が低下していることが分かる。この素過程が律速段階と考えられており、実験結果では約 40 kcal/mol[1]であることから、計算結果は 10 kcal/mol 程度過大評価している。この原因として、サンプリングに用いるトラジェクトリ中に、活性化自由エネルギーが大きい気相過程が混入していることが挙げられる。

C-H 結合解離後についての MD 計算の結果、CH₃-In 種は気液界面に滞留していた。この分子種を起点とするエタン生成について、図 3 のような過程について活性化自由エネルギーを求めた。界面上で Langmuir-Hinshelwood 機構に従ってエタンを生成する過程の活性化自由エネルギーが圧倒的に低いことが示された。

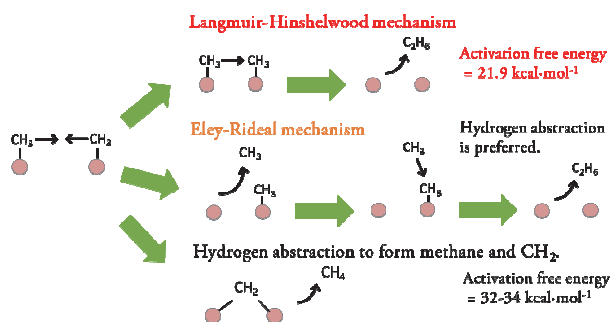


Fig. 3. Several ethane formation processes after CH₃-In species are formed.

【参考文献】

[1] Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, *Chemistry Select*, **2**, 4572 (2017).

[2] E.A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, R. Kapral, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 472 (1989).