

第一原理計算・微視的反応論・反応工学に基づく メタン酸化カップリングの活性と選択性の理論予測

¹JST さきがけ, ²物質・材料研究機構, ³京都大学

○石川 敦之¹⁻³, 館山 佳尚^{2,3}

First-Principle Combined with Microkinetics and Reaction Engineering Applied to Methane Oxidative Coupling

○Atsushi Ishikawa¹⁻³, Yoshitaka Tateyama^{2,3}

¹ *Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO),
Japan Science and Technology Agency (JST), Japan*

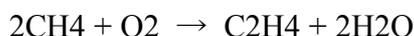
² *Center for Green Research on Energy and Environmental Materials (GREEN) and
International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA),
National Institute of Materials Science, Japan*

³ *Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

【Abstract】 Oxidative coupling of methane (OCM), an important catalytic reaction in natural gas utilization, has been studied by theoretical approach. The OCM using Li-doped magnesia was examined here. The kinetic parameters such as activation energy or reaction energy was calculated by first principle density functional theory, and these are used in the further microkinetics and reactor simulations. We clarified that higher CH₄ conversion can be achieved with the help of the Li doping, since O atom next to Li is effective in abstracting H atom from CH₄. Also, the selectivity of C₂ compounds against the total combustion pathway (CO and CO₂ formation) will be discussed.

【序】 メタンの直接転換は天然ガスの利用において重要な技術である。その中でも OCM は、転化率が比較的高いため有望なアプローチの 1 つと考えられている。しかし、OCM の欠点として逐次酸化の発生があり、エタン・エチレンなど C₂ 化合物の選択率は高温で著しく低下してしまう。この C₂ 化合物から CO_x (x = 1, 2) への変換は多数の反応経路が想定されるが、どのような経路が主となっているかは未解明である。このような OCM の反応機構の解析では、理論計算が重要な情報を与える。しかし、既存の第一原理計算による研究の多くはメタンの活性化にのみ注目しており、選択率の予測には至っていない[1,2]。また、微視的反応速度論による研究では多数の経路を考慮するため選択率の予測が可能だが、この手法は反応速度定数などの実験値が必要となるため新規材料への応用や複数の触媒に対する比較などが難しい。そこで、本研究では ①反応速度論に関するパラメーターを第一原理計算から算出し、②微視的反応速度論と反応器シミュレーションを実行することにより上記の理論的手法の困難を克服し、熱力学量や反応速度に関する実験値を用いることなく活性と選択性を予測するための理論的手続きを構築する。

【方法】 触媒は Li をドーブした MgO とし、OCM



を構成する素反応として合計 26 化合物による 109 個の気相反応と 13 個の表面反応を

考察した。これらの反応に対し、反応エネルギー(ΔE)を算出し、さらにそこから活性化エネルギー(E_a)を Polanyi 則で予測することで反応速度定数を算出した。第一原理計算には、VASP 5.4 を用いた。触媒の計算モデルを Fig. 1 に示す。Li に隣接した酸素原子を触媒の活性サイトとした。また、計算された ΔE から活性化エネルギーを線形自由エネルギー関係から予測した[1]。また、122 個の連立微分方程式は Matlab により数値的に解いた。反応器シミュレーションにおいては、CSTR (continuously stirred tank reactor) をモデルとした。

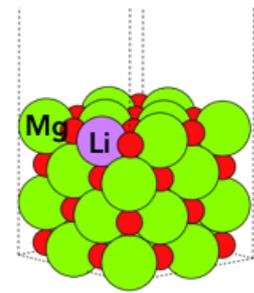


Fig. 1 Computational model for Li-doped MgO

【結果・考察】最初に、第一原理計算の精度を確認するため ΔE の実験値と計算値を比較した(Fig. 2)。実験値からの平均絶対誤差は 0.3 eV (30 kJ/mol)程度で、以後のシミュレーションに対して十分な精度である。次に、反応器シミュレーションにより計算された CH_4 転化率と炭素を含む生成物の割合を Fig. 3 に示す。温度は 800-1500 K と変化させた。図から、 CH_4 転化率は高温になると 50%程度まで上昇するが、高温では CO と CO_2 が主な生成物となり C_2 生成物の選択率が低下することがわかる。また、右図には触媒量への依存性を示しており、触媒量の増加は転化率の増大と C_2 選択性の低下を示すものの、温度の場合よりのその依存性は穏やかであることがわかる。これらの結果は実験結果と一致しており[3]、理論計算からの触媒の活性・選択性の予測において有望な結果と言える。

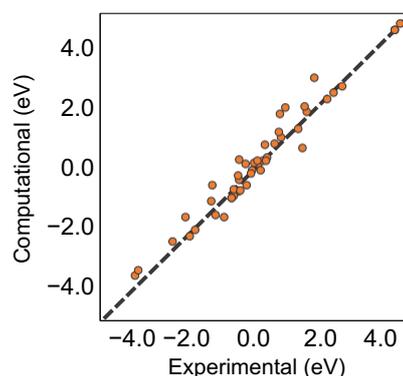


Fig.2 Experimental and computational ΔE values

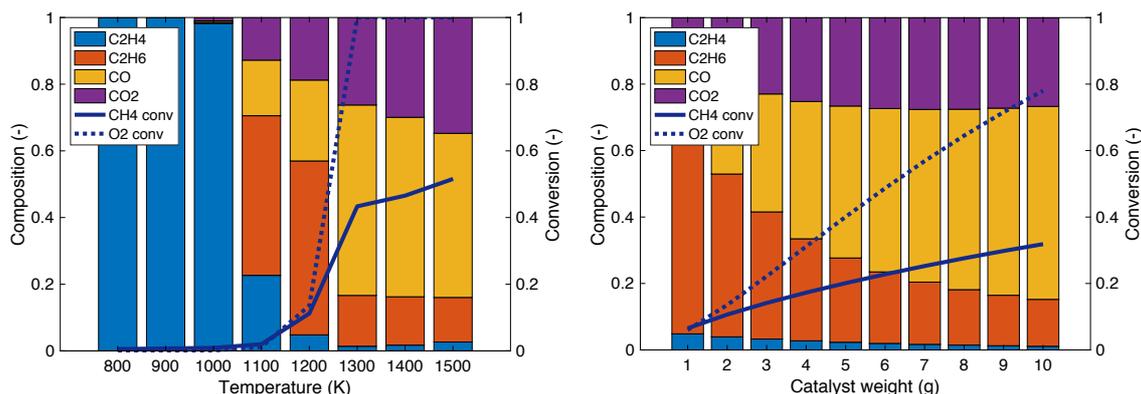


Fig.3 Composition of C-containing compounds and CH_4 , O_2 conversion of the OCM, and their dependence on (left) temperature and (right) catalyst weight.

【参考文献】

- [1] J. Sun, G. B. Marin et al., *Catal. Today*, 137, 90 (2008)
- [2] H. Aljama, J. K. Nørskov, et al., *J. Phys. Chem. C*, 121, 16440 (2017)
- [3] T. Ito, J. H. Lunsford et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5062 (1985)