

## 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

BIOVIA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DMol<sup>3</sup>を用いて, SiO<sub>2</sub>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。

BIOVIA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DMol<sup>3</sup>を用いて, SiO<sub>2</sub>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, 非局在化し内部座標による高速な構造的緩和<sup>1</sup> (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。<sup>2</sup>:

(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O<sub>2</sub>で事前に富化する必要がある。(2) 律速段階は, O<sub>2</sub>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, ~10kcal/mol低くなります(図1参照)。

## 参考文献

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

## Organization

Akzo-Nobel Sandia National Laboratories BIOVIA

## Products

BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>

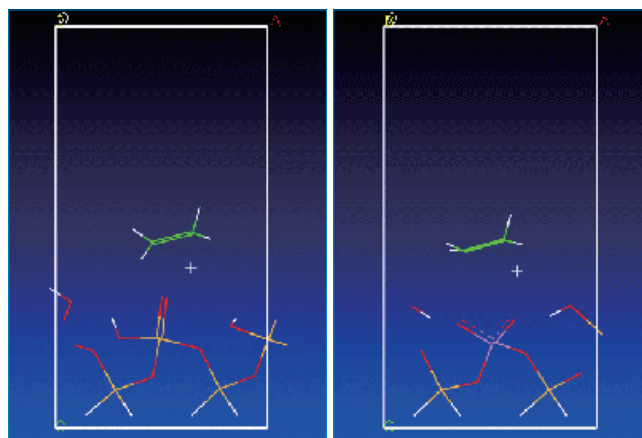


図1 SiO<sub>2</sub>触媒モデルに基づいて, エタンがエチレンにODH転化する際のエチレン放出段階に該当する遷移状態をDMol<sup>3</sup>を用いてコンピュータで予測したもの。(左)表面にPがない場合, (右)表面にPが存在する場合。配色は次のようになっています: Si (黄), P (ピンク), O (赤), H (白), C (緑)。擬5価リンは擬5価ケイ素よりもエネルギー的に好ましく, エネルギー障壁が~10kcal/mol低くなります。詳細については参考文献2を参照してください。