

反応経路解析に立脚したメタン脱水素芳香族化触媒の合理的設計

やすむらしづんさく
(東京大) ○安村駿作・小倉賢
おぐらまさる

1. 緒言

BTX の代替製造方法として、メタンを直接ベンゼンに変換する Methane dehydroaromatization (MDA) 反応が注目されている。メタンは埋蔵量豊富で、バイオマス発酵や再生可能エネルギーを利用した CO₂ 水素化(e-methane)によっても得られるため、カーボンニュートラルの中核をなす化学原料である。この反応系では、モリブデン導入ゼオライト触媒 (Mo/ZSM-5 など) が高いベンゼン生成活性を示すことが報告されている¹⁾。しかしながら、反応が進行するにつれて大量のコークが生成し、実験室レベルでも数時間で失活しまう点が最大の問題である。本研究では、計算者の意図なしに反応経路を自動探索できる Artificial force induced reaction (AFIR) 法¹⁾を用い、MDA 反応の初期反応である、メタンカップリングのメカニズムを明らかにする。従来のメカニズム研究では主反応ルートのみが取り上げられ、コーク生成を含む触媒失活の全体像を把握するに至っていなかった。AFIR 法で包括的な反応経路マップを作成することで、各 Mo 活性種の活性だけでなく、選択性についても計算科学で議論する。

2. 計算手法

反応経路自動探索は、GRRM20 プログラムの single-component AFIR (SC-AFIR) 法を用いて行った。エネルギー計算には Matlantis ソフトウェアに搭載されているニューラルネットワークポテンシャルである PreFerred Potential (PFP) 5.0.0³⁾ を用いた。速度論解析には速度定数行列縮約 (RCMC) 法⁴⁾を用いた。

3. 結果と考察

Mo/ZSM-5 内の活性点の 1 つとされる [MoC]²⁺ 上の反応経路を探索した。反応物として 2 つの CH₄ 分子を系中に導入し、反応経路探索を行った。計算者が与えた構造は、初期活性点構造と反応物だけであるが、2314 個の EQ 構造と 5817 個の TS が自動的に探索された。各 EQ をその構造ごとに分類し作図したものを図 2 に示す。図中の色は各構造のエネルギーを示している。初期構造である CH₄ からの主要な反応パスは、CH₃ の生成と C2 種の生成である。それぞれのパスのエネルギーを見ると CH₃ の生成へと向かうパスは比較

的エネルギーが高く、速度論的に不利なパスであることが示唆された。

探索されたパス全体の詳細な速度論解析を行うために RCMC 法を用いた。図 2 に、RCMC 法により得られた、各化学種の存在割合 (Population) の時間変化を示す。反応初期は CH₄ の存在割合がほぼ 1 である。反応の進行とともに、CHCH₃ 中間体などの存在割合とともに吸着エチレン (C₂H₄) の生成が予測された。その他の活性点も含めた詳細な議論は当日報告する。

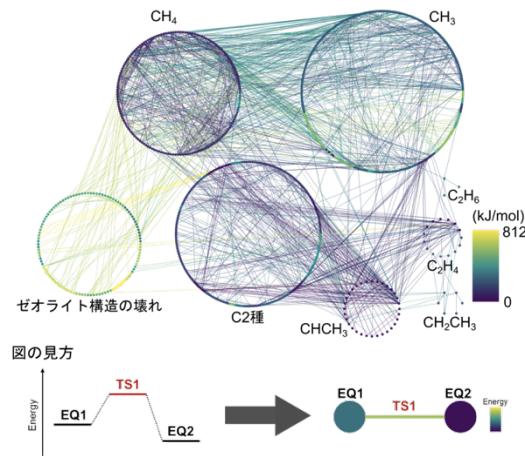


図 1 Mo 単核種([MoC]²⁺)上の CH₄ 分子の反応経路探索の結果。ノードとエッジはそれぞれ平衡構造(EQ)とパス(TS)を表している。色は EQ や TS のエネルギーを表しており、Color bar は右下に示している。

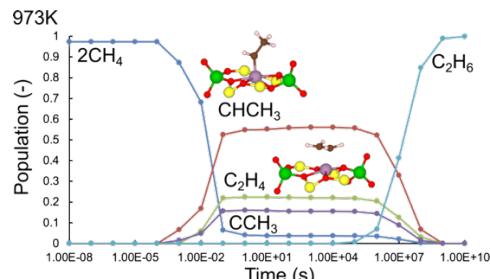


図 2 [MoC]²⁺ 上の反応経路に対する速度論解析の結果。

1) G. Li, *ACS catal.*, 9, 8731 (2019).

2) S. Maeda et al., *J. Comput. Chem.*, 39, 233 (2018).

3) S. Takamoto, *Nat. Commun.*, 13, 2991 (2022)

4) Y. Sumiya, *Chem. Lett.* 49, 553 (2020).