

量子化学計算を用いた Mo 系脱硫触媒の反応機構解析

○末光 茂紀¹、奈良 紗綾香¹、古山 通久¹、久保 百司^{1,2}、宮本 明^{1,3}¹ 東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)² 科学技術振興機構さきがけ(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)³ 東北大学未来科学技術共同研究センター(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 10)

【緒言】

近年、石油中の硫黄含有の規制がますます厳しくなる傾向にあり、水素化脱硫(HDS)反応において、より高活性な触媒の開発が求められている。HDS 触媒には、主に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの担体上に Mo 硫化物を担持し助触媒を加えたものが広く使われている。しかし、担体や助触媒の効果など、触媒反応の機構については不明な点が多く、その解明はさらなる高性能触媒の開発に繋がると予想される。そこで本研究では、HDS 反応触媒の反応機構解明に対し、量子化学計算を用いて、Mo 系 HDS 反応触媒モデル、さらには助触媒 Co を加えたモデルの構造および電子状態について詳細に検討した。

【計算方法】

計算方法としては、密度汎関数理論に基づく第一原理量子化学計算プログラム ADF を使用した。構造最適化は局所密度近似 (LDA) でを行い、最適化された構造に対して、PW-91 型の一般化密度勾配近似 (GGA) によるエネルギー補正を行った。また大規模な量子化学計算には、当研究室で開発した高速化量子分子動力学プログラム Colors を用いた。本計算プログラムは独自の Tight-Binding 近似に基づくことで、第一原理量子化学計算と比較して約 5000 倍の高速化を実現したものである。

【結果と考察】

MoS_2 バルク結晶より Mo_3S_{14} 、ならびに硫黄欠陥を考慮した Mo_3S_{13} クラスタモデルを作成し、第一原理計算を行った。得られた構造を図 1 に示す。S 欠陥のある位置が、Mo に対し 1 配位の構造(b)と 3 配位の構造(c)を結合エネルギーより比較すると、構造(b)がより安定であることがわかった。また表 1 より、S を抜くことで S1、S2、S3 に電子が移動していることが確認された。

続いて、Co を助触媒として加えた $\text{CoMo}_3\text{S}_{14}$ 、 $\text{CoMo}_3\text{S}_{15}$ クラスタモデルを作成した。最適化計算により得られた構造を図 2 に示す。構造(d)と(e)についてどちらの状態がより安定であるか、下に示す式を用い比較を行った。

$$\Delta E = E(\text{CoMo}_3\text{S}_{14}) + E(\text{H}_2\text{S}) - E(\text{CoMo}_3\text{S}_{15}) - E(\text{H}_2)$$

($E(\text{CoMo}_3\text{S}_{14})$ 、 $E(\text{CoMo}_3\text{S}_{15})$ は系全体のエネルギー、 $E(\text{H}_2\text{S})$ 、 $E(\text{H}_2)$ は自由分子でのエネルギーを示す)

この結果、 $\Delta E = -160.9 \text{ kJ/mol}$ となり、 $\text{CoMo}_3\text{S}_{14} + \text{H}_2\text{S}$ のほうがエネルギー的により安定であり、熱力学的には H_2S の生成する状態に反応が向かうことが確認された。

また、硫化 Mo 系クラスターに水素を吸着させた構造や、高速化量子分子動力学法により計算した大規模系についても検討を行った。

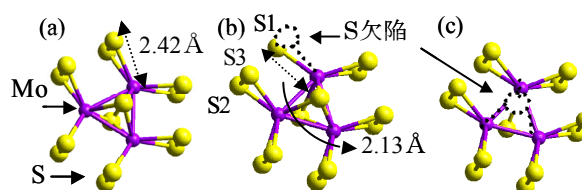


図1 最適化した硫化Moクラスターの構造
(a) Mo_3S_{14} 、(b) Mo_3S_{13} (Mo に対し 1 配位の S の欠陥)
(c) Mo_3S_{13} (Mo に対し 3 配位の S の欠陥)

表 1 Mo_3S_{14} と図 1(b) Mo_3S_{13} の S1、S2、S3 の電荷 (Hirshfeld Charge)

	Mo_3S_{14}	Mo_3S_{13}
S1	0.0052	-0.1469
S2	0.0052	-0.1065
S3	0.0052	-0.0759

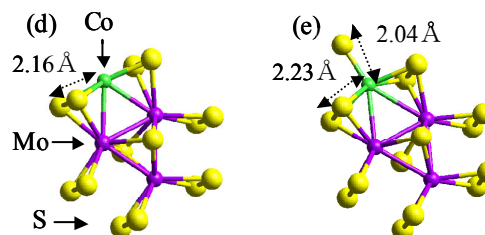


図2 最適化したCo-Mo-Sクラスターの構造
(d) $\text{CoMo}_3\text{S}_{14}$ (e) $\text{CoMo}_3\text{S}_{15}$