

密度汎関数を用いたエタン及びプロパンの分解反応経路の検討

○濱田 峻輔¹、小倉 鉄平²、月川 久義¹、田島 正喜¹

¹九州大学工学府水素エネルギー専攻(〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

²九州大学水素エネルギー国際研究センター(同上)

【諸言】

二酸化炭素の排出量増加や化石燃料枯渇などの問題解決に向け、水素が新しいエネルギーキャリアとして期待されている。再生可能エネルギーを用いた水素製造方法の一つとして下水汚泥消化ガスの水蒸気改質が挙げられるが、消化ガスに含まれるシロキサンや高沸点炭化水素等の不純物が水蒸気改質プロセスに炭素析出などの影響をNi触媒に与え、寿命低下や劣化等を引き起こすことが懸念されている。そこで本研究ではエタン及びプロパンを炭化水素系不純物のモデル化合物として、Ni表面における反応経路の検討を行った。

【方法】

エネルギー計算には平面波基底関数、擬ポテンシャル法に基づいた密度汎関数法計算ソフトCASTEP²⁾を用いた。交換相互作用はPBEを用いて見積もり、3層+真空層10 Å、2x3のNi(111)面スラブモデルを使用した。Ni格子定数はNiバルク最適化から求めた値3.547 Åを使用した。単位セルサイズ及びNi最下層の構造を固定し、吸着化学種及びNi上2層の構造を緩和させ構造最適化を行った。カットオフエネルギー値は300 eVとし、(4,4,1)k点でサンプリングを行った。また気相化学種は10 Åの立方体の真空層中に配置して計算を行った。

【結果】

プロパンの水素脱離反応経路のエネルギーダイアグラムの一部を図1に示す。中間生成物C₃H_y*(*は吸着種を表す)の中で安定な化学種はCCH₂CH₃*、CH₂CCH₃*、CCHCH₃*及びCHCCH₃*であり、後続のCHCHCH₂*、CCH₂CH₂*、CH₂CCH₂*が生成する反応は吸熱反応となった。これらの結果からプロパンの主要な分解反応経路はCH₃CH₂CH₃(gas) → CHCH₂CH₃* → CHCH₂CH₃* → CCH₂CH₃* → CHCCH₃* もしくはCH₃CH₂CH₃(gas) → CHCH₂CH₃* → CH₂CHCH₃* → CH₂CCH₃*と考えられる。エタンもプロパンと同様な傾向をもつエネルギーダイアグラムが得られており、炭素結合の解離反応を含めた考察については当日報告する。

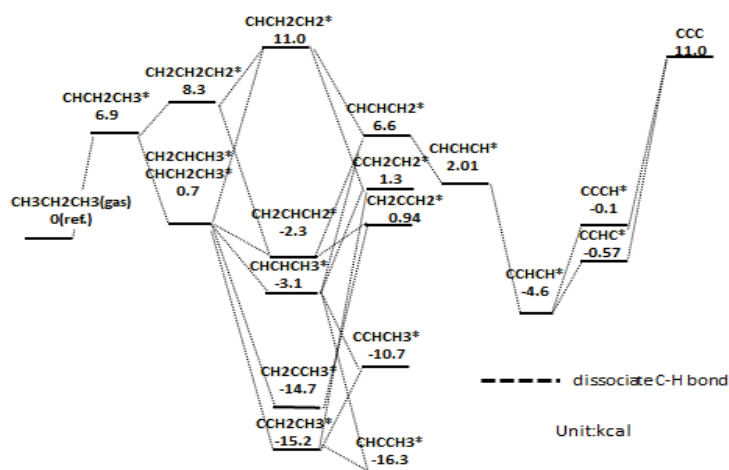


図1 プロパン水素脱離反応経路のエネルギーダイアグラム

参考文献

- 1) H. S. Bengaard et al., *J. Catal.*, **209**, 365 (2002).
- 2) S. J. Clark et al., *Z. Kristallogr.*, **220**, 567 (2005) and CASTEP official web site: <http://www.castep.org/>.