

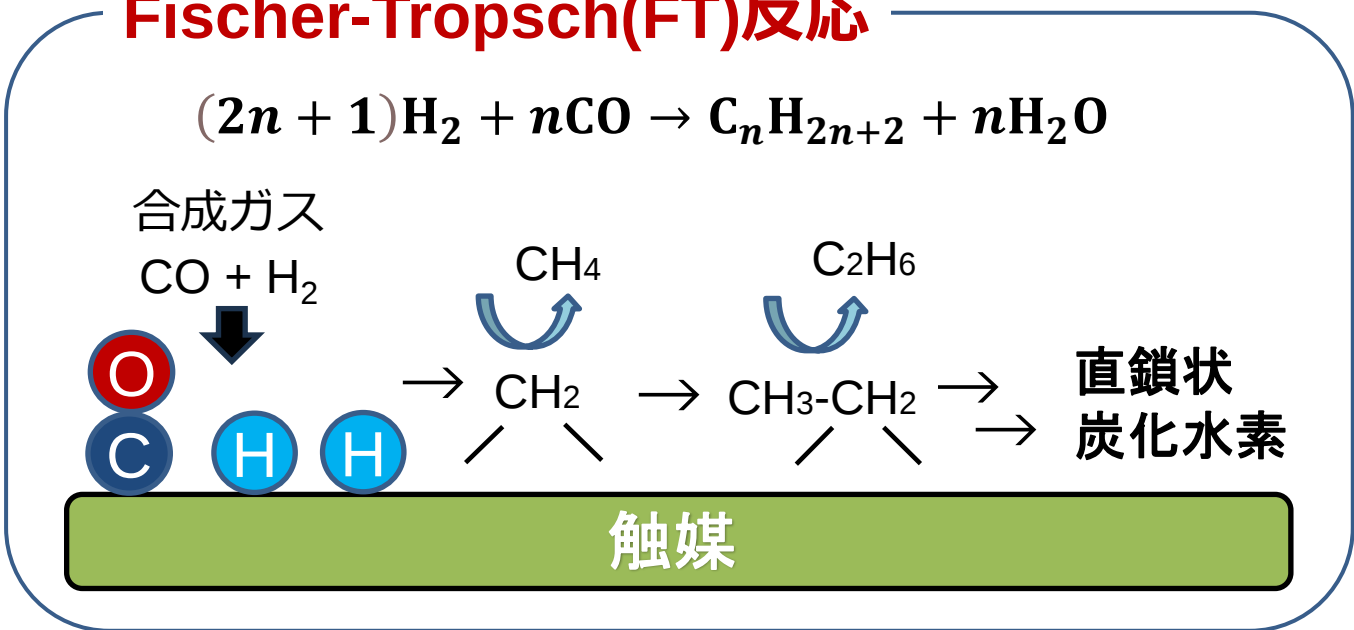
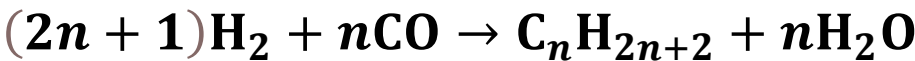
2025年度 JPECフォーラム

【4】選択性制御の研究開発
～計算科学的手法の導入～

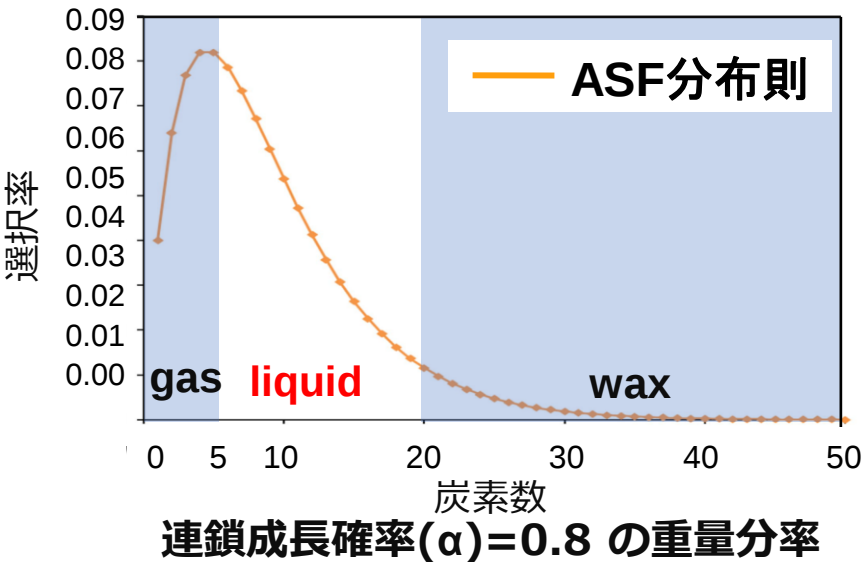
2025年5月13日

広島大学

Fischer-Tropsch(FT)反応



生成物の炭化水素の重量分率はAnderson-Schulz-Flory(ASF)分布則に従う



液体炭化水素(C₅₋₂₀)の
収率を上げたい

- ・ ガス成分の抑制
- ・ wax成分の切断

詳細な反応機構の理解

- ・ ガス成分の抑制

 - 金属ナノ粒子へのCO吸着特性の解明

 - 実動作環境モデルでのCO/H₂吸着特性の解析

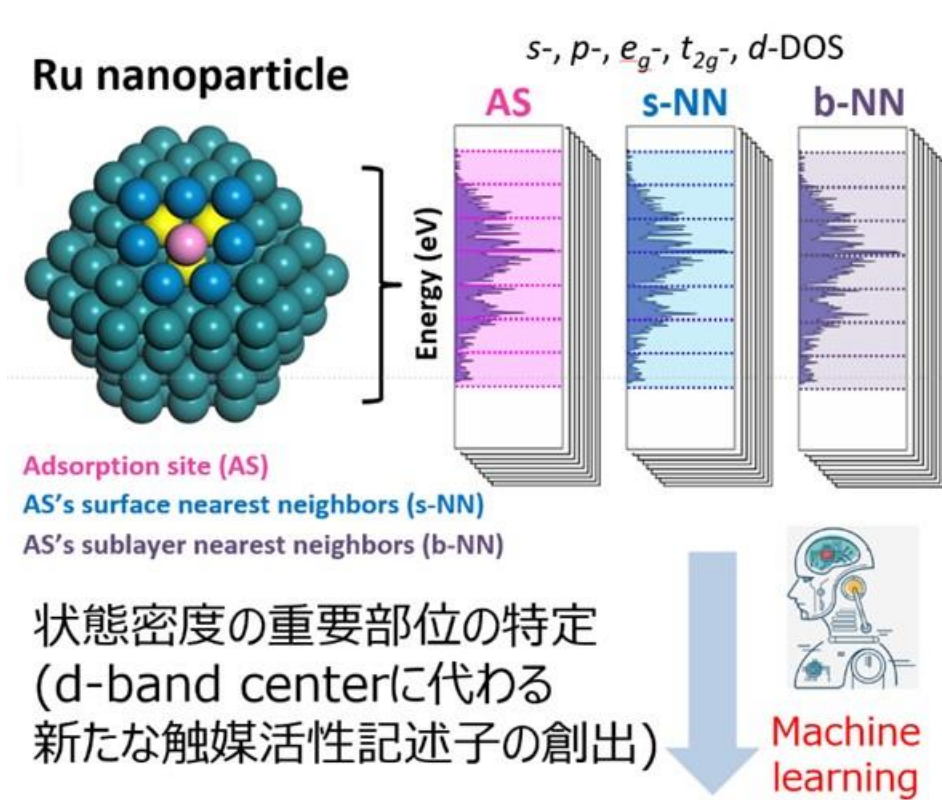
- ・ wax成分の切断

 - 直鎖炭化水素の反応性

 - ゼオライト界面での動特性評価

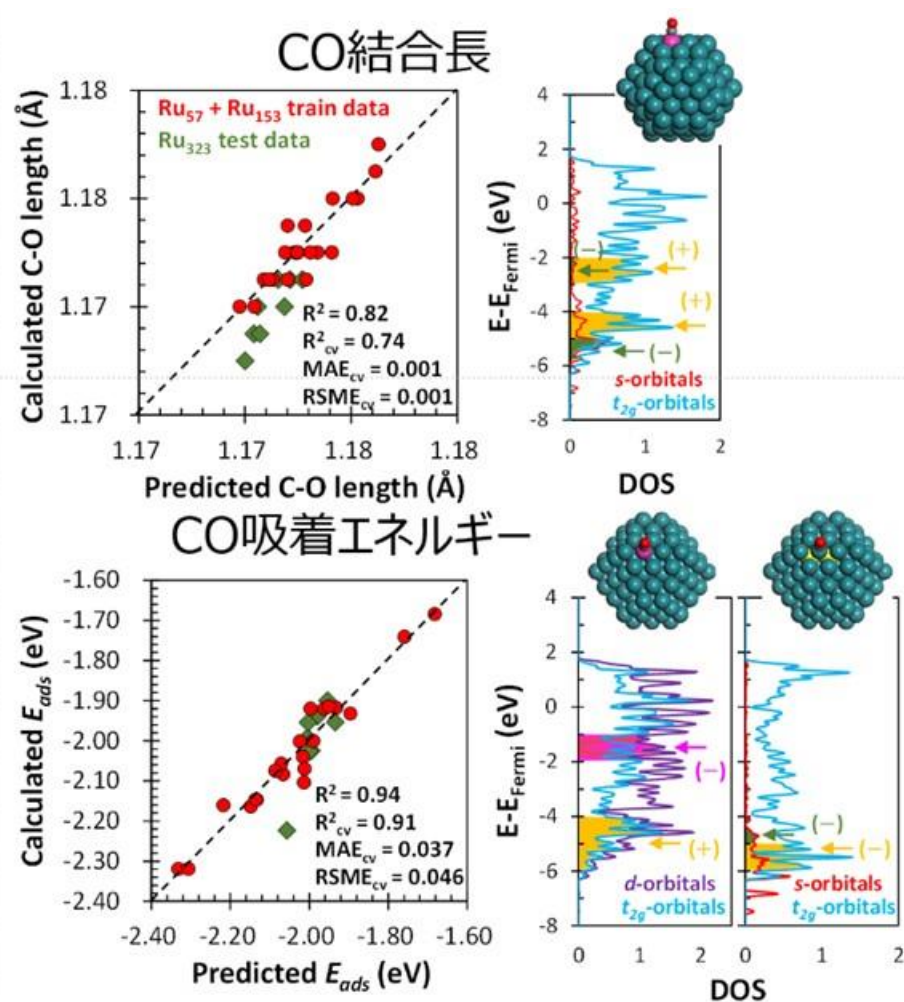
金属ナノ粒子へのCO吸着特性の解明

吸着機構解明に向けた電子状態計算による解析



吸着エネルギー、結合長に対するモデル式構築

$$E_{ads}^{CO} = f(DOS^{AS}, DOS^{s-NN}, DOS^{b-NN})$$
$$v_{C-O}$$



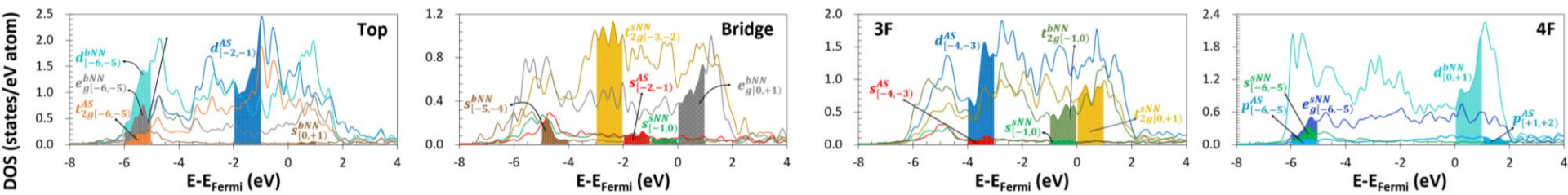
状態密度のみから高精度な予測式構築

状態密度と機械学習による不均一場での吸着特性予測モデルの構築

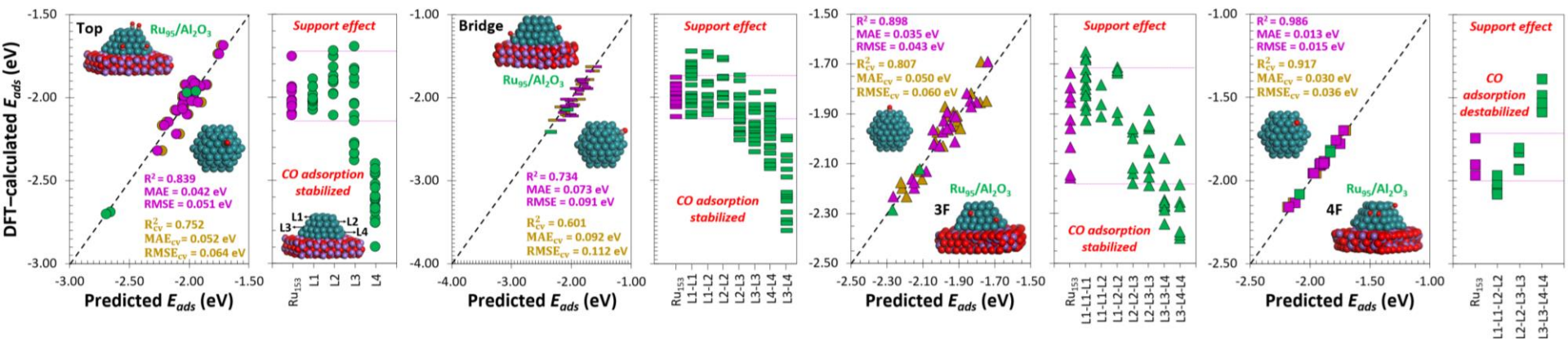
金属ナノ粒子へのCO吸着特性の解明

ESDA : electronic structure decomposition analysis

各吸着サイトにおける寄与の大きいDOS領域



ESDAモデルの妥当性検証とAl₂O₃の担体効果評価



4FサイトのみCO吸着が不安定化 : CO伸縮振動が低波数シフト

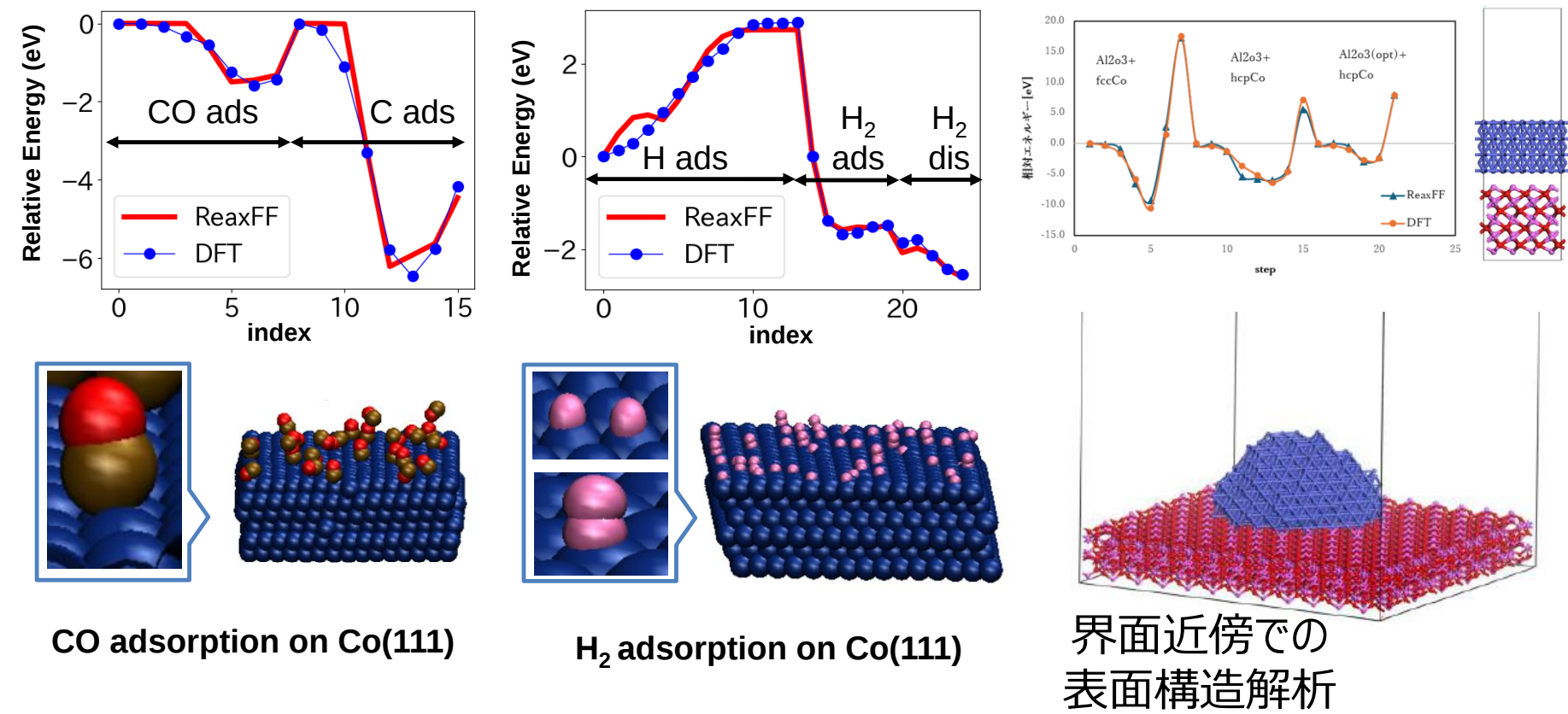
ESDAモデルによりAl₂O₃担体上の吸着エネルギーの予測が可能

D. S. Rivera Rocabado, M. Aizawa, T. Ishimoto, ACS Appl. Mater. Interfaces,

16, 44305 (2024).

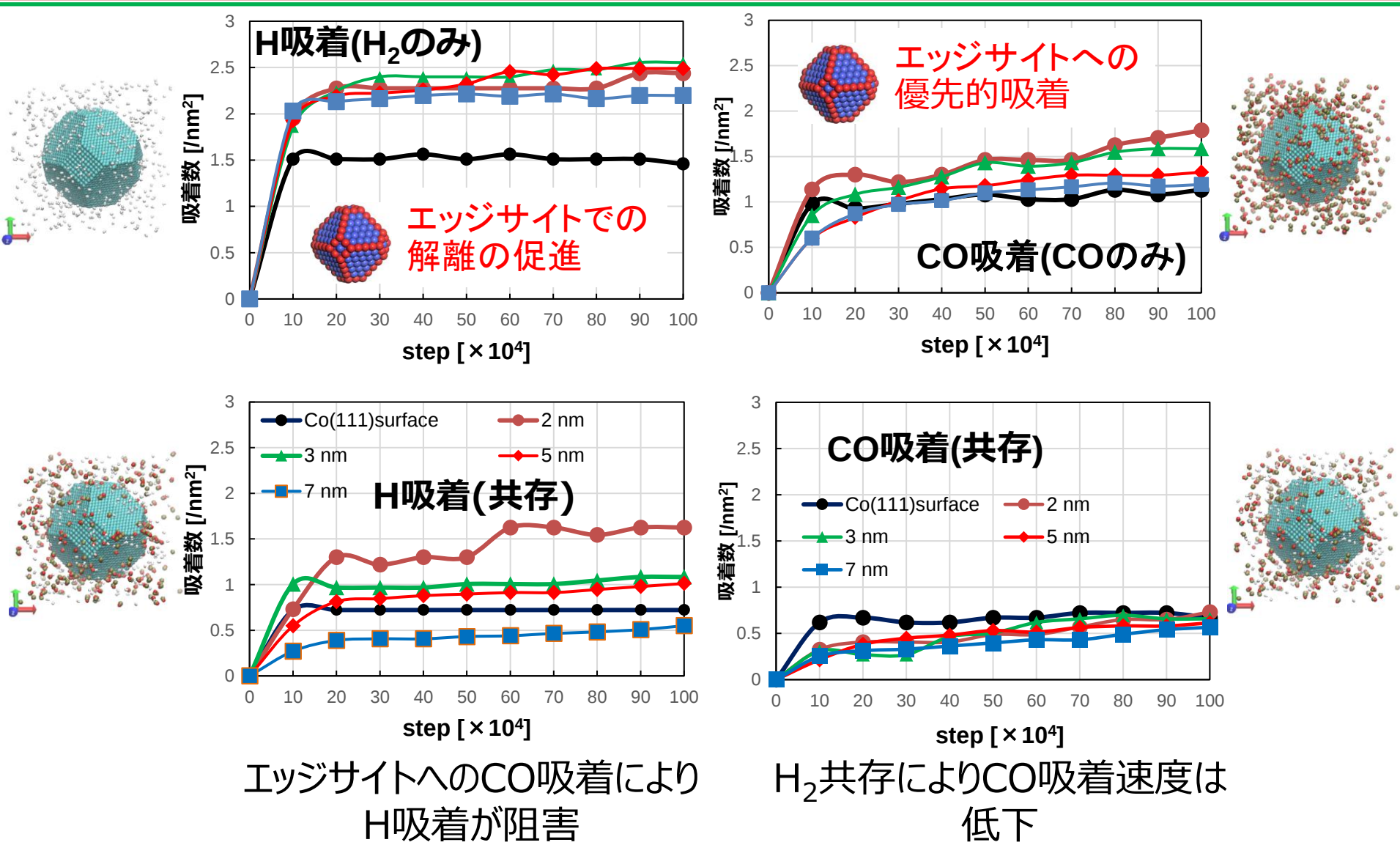
Coナノ粒子の粒子サイズ、CO/H₂組成により生成物が変化
→実構造、実環境モデルでの化学結合の生成・切断の考慮が必要

反応性分子動力学計算によるCO/H₂吸着特性の解析



反応力場(ReaxFF)フィッティングプログラム"Reaxfit"の開発・改良
(Githubで公開)

実動作環境モデルでのCO/H₂吸着特性の解析



反応性分子動力学計算により実環境下での吸着・解離挙動の理解が促進

- ・ ガス成分の抑制

 - 金属ナノ粒子へのCO吸着特性の解明

 - 実動作環境モデルでのCO/H₂吸着特性の解析

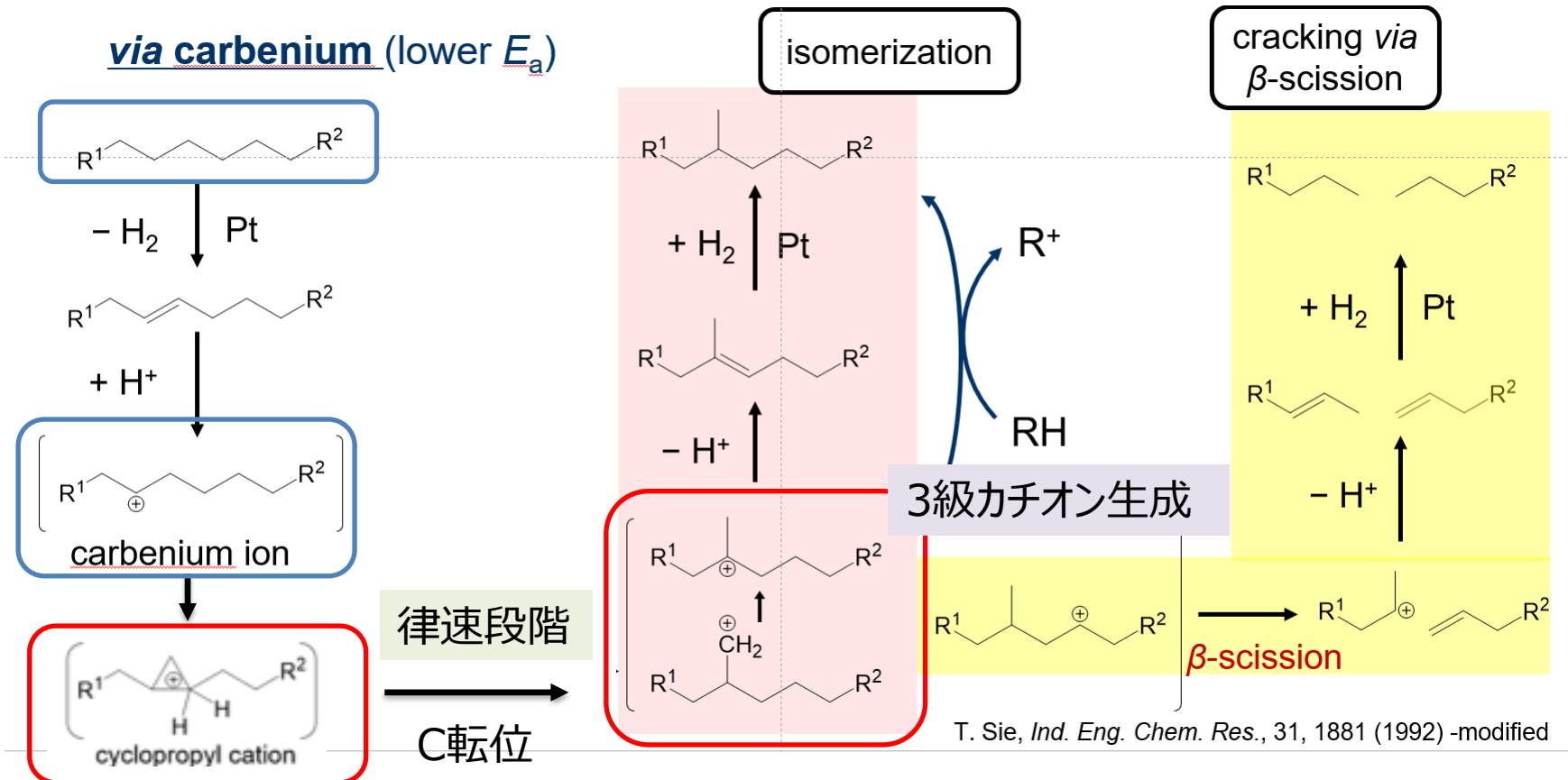
- ・ wax成分の切断

 - 直鎖炭化水素の反応性

 - ゼオライト界面での動特性評価

直鎖炭化水素の反応性

ゼオライトとの接触によりC-C切断反応が進行



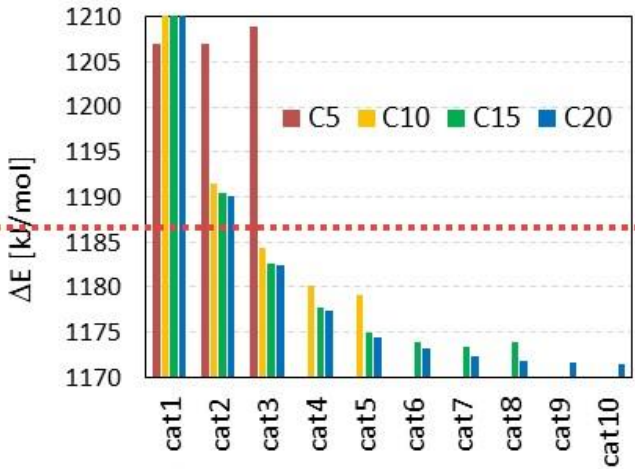
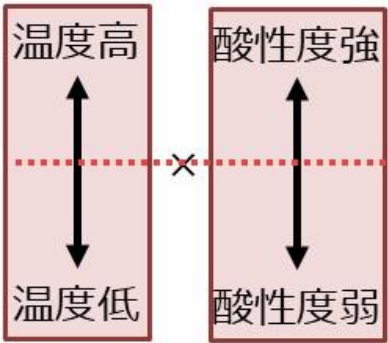
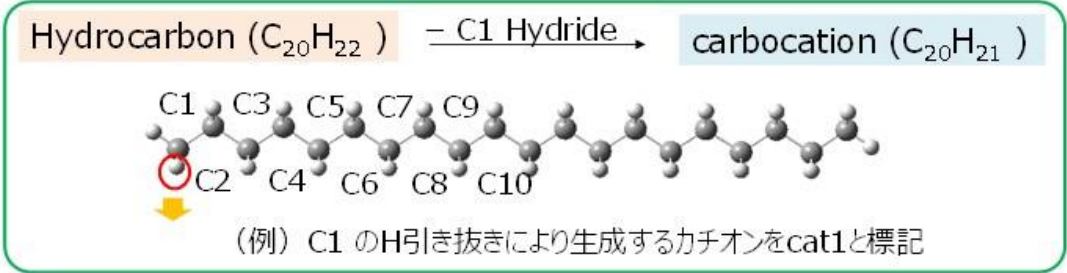
直鎖炭化水素の安定性と反応性

カルベニウムイオンの安定性

H転位、C転位反応

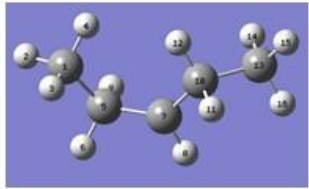
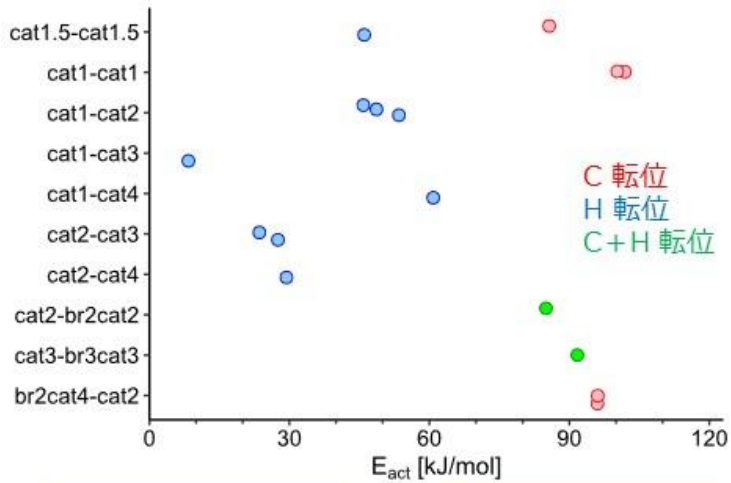
直鎖炭化水素の反応性

カルベニウムイオン生成における炭素鎖長の影響

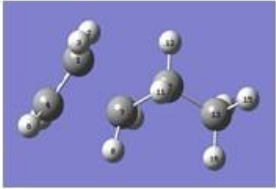


反応温度、ゼオライトの酸強度によって
切断部位が変化する可能性あり

異性化反応の活性化障壁(C5の場合)



H移動の例



C移動の例

炭素鎖が長い場合(C10)でも類似傾向

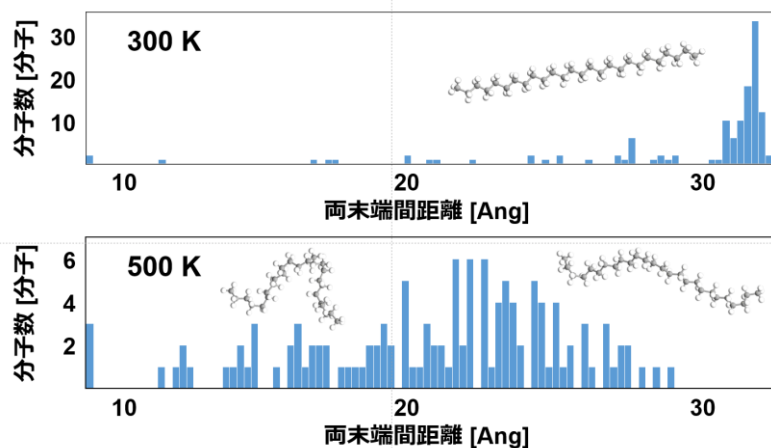
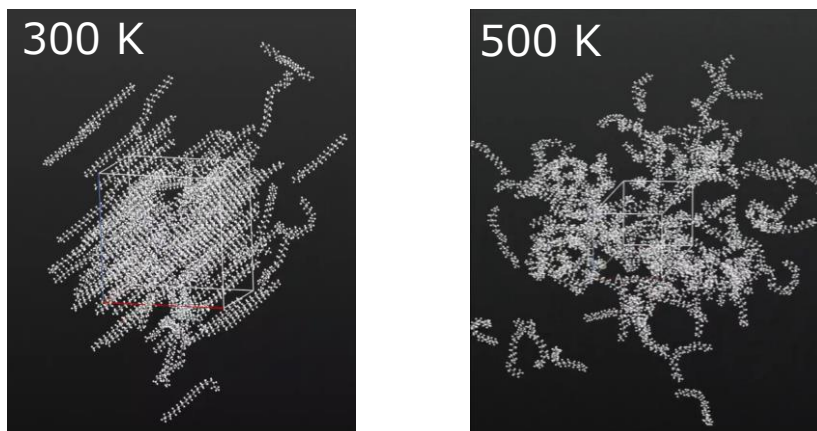
炭素鎖が長く、中央に近いほうがカルベニウムイオンが安定
H転位は容易、C転移は活性化障壁が高い

ゼオライト界面での動特性評価

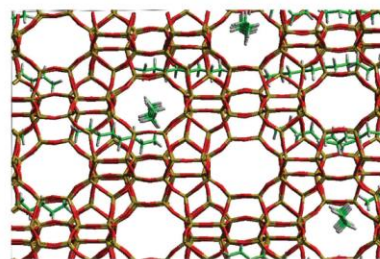
Wax成分の動特性

ゼオライト界面での挙動

$C_{26}H_{54}$ の構造解析



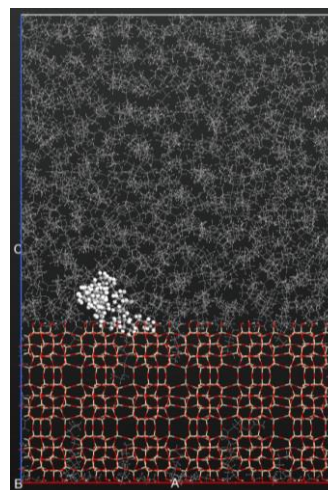
炭化水素の安定性、反応性、動特性
+ ゼオライトとの(界面での)相互作用



ゼオライトの中での
拡散挙動がほとんど

Phys. Chem. Chem. Phys.,
17, 1943 (2015).

計算モデル例



Material

zeolite: MFI (*)

SiOH-terminated

alkane: $C_{26}H_{54}$ (hexacosane)

density: 0.61 g/cm³ at 500K

cell size (600, 40, 90) (Å)

MD simulation

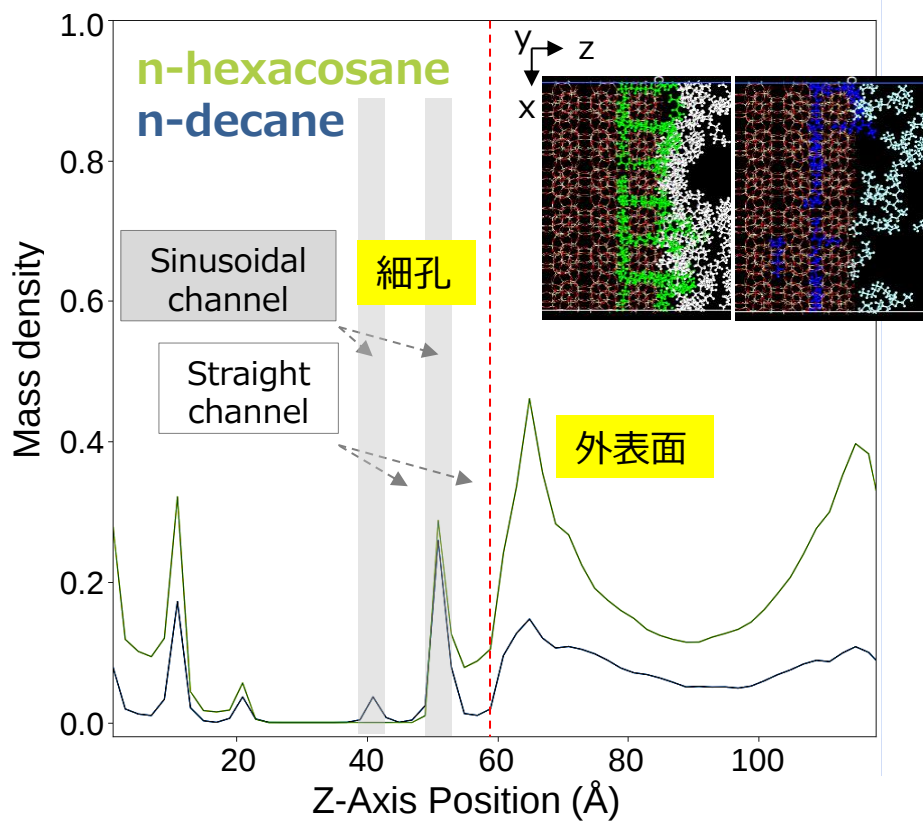
potential set: DREIDING

type: NVT Nose Hoover

temperature: 500K

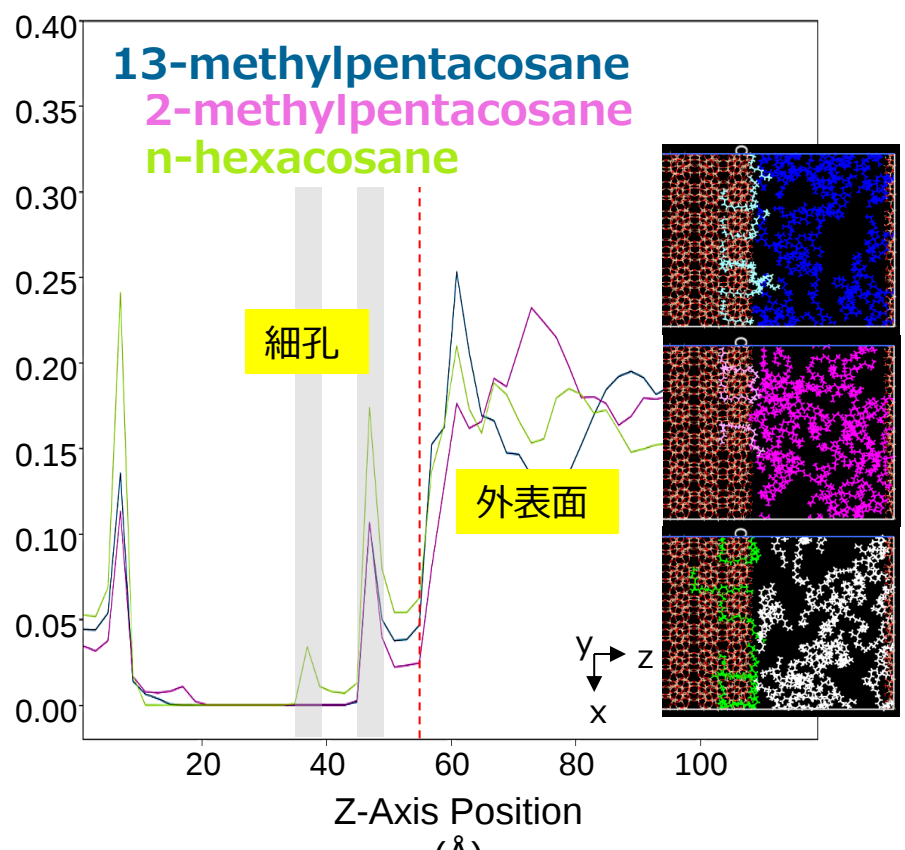
steps: 500,000

分子鎖長の影響



n-hexacosaneの方が外表面に局在
⇒ 長鎖アルカンは細孔に入りきらない

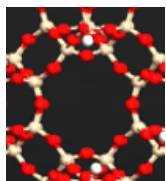
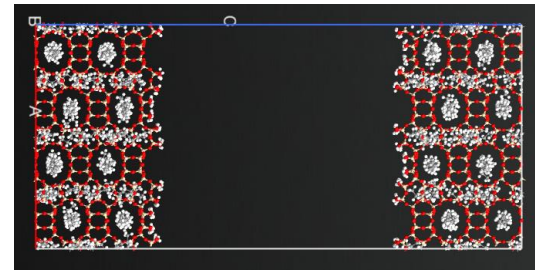
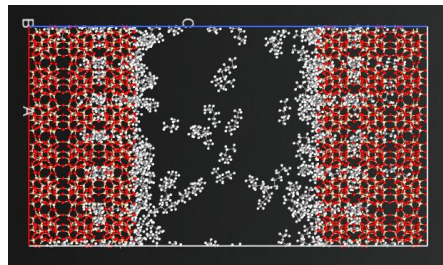
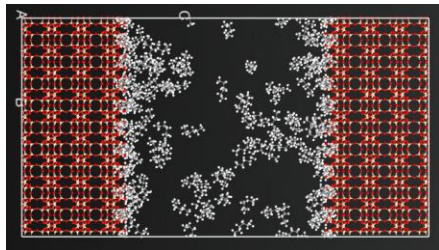
メチル分岐の影響



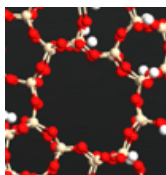
メチル分岐があっても外表面配向性は保持
中央メチル基は外表面への分布を促進
末端メチル基は細孔、外表面への分布を抑制
⇒ メチル基の立体障害による影響か

ゼオライト界面での動特性評価

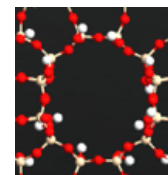
C6の場合
(500K)



8-ring
CHA型

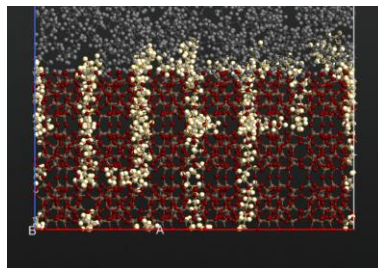
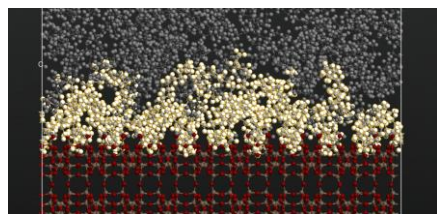
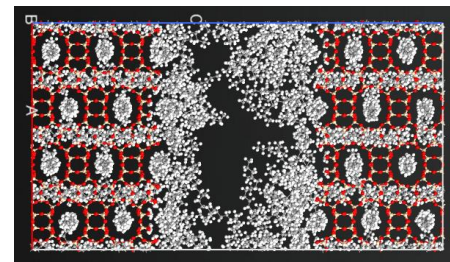
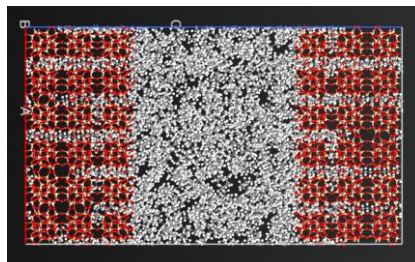
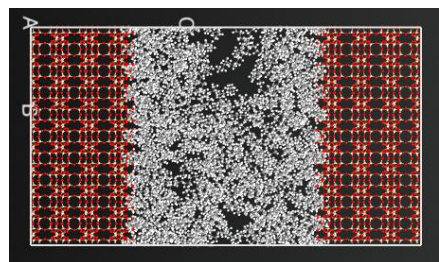


10-ring
MFI型



12-ring
Beta-A型

C20の場合
(500K)



界面からやや内側でのアルカンと
ゼオライトの相互作用が重要？

- ・ ガス成分の抑制

 - 金属ナノ粒子へのCO吸着特性の解明

 - 実動作環境モデルでのCO/H₂吸着特性の解析

- ・ wax成分の切断

 - 直鎖炭化水素の反応性

 - ゼオライト界面での動特性評価

計算科学的手法(電子状態計算・分子動力学計算)および機械学習を活用することで、原子・分子スケールでの現象理解が可能。
実験研究と共同することで、課題克服に向けた設計指針の獲得が可能。

本発表内容は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。