

	こ	ば	やし	やす	のり
氏名	小	林	泰	則	
授与学位	博士 (工学)				
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 24 日				
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項				
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻				
学位論文題目	分離用膜材料の分子設計に関する計算化学的研究				
指導教官	東北大学教授 宮本 明				
論文審査委員	主査	東北大学教授	宮本 明	東北大学教授	溝口 忠昭
		東北大学教授	猪股 宏		

論文内容要旨

第 1 章 緒言

第 1 章では本研究の背景および目的について述べている。エネルギー・環境問題の解決には、省エネルギー・低環境負荷型の膜分離プロセスを実現することにより貢献できると考えられる。本論文ではそれらのプロセスの中で、高温排ガスでの二酸化炭素/窒素ガス分離、ベンゼン/シクロヘキサン蒸気分離、水/エタノール浸透気化分離に注目した。これらの分離プロセスについてはゼオライト膜の適用が有望視されている。ゼオライト膜は従来使用されてきた有機膜と比較して熱的安定性が高く、膨潤に伴う性能低下が起こらないため、その応用に注目が集まっている。ゼオライト膜は一般に多結晶であり、粒界構造や微結晶の配向構造によりその分離性能が大きく変化すると考えられている。より高い分離性能の実現のために、ゼオライト膜の粒界構造や配向構造を制御することが求められている。本論文では、膜構造と分離性能を結びつけた分子設計を行うための手法として計算化学的手法に注目した。計算化学的手法により、原子・分子レベルでの分離・透過機構の詳細を明らかにすることができ、さらに膜構造と分離性能との関係をマイクロレベルで理解することができる。これまでも計算化学的手法による膜分離シミュレーションに関する研究は行われているが、単原子分子モデルを用いていたため、適用対象が限られたり、精度の高い計算が行えないなどの問題があった。そこで本研究では、より精度の高いモデルを用いることのできる新規膜分離シミュレーション手法の開発を行い、それらの手法を代表的省エネルギー・低環境負荷型の膜分離プロセスへ適用することで、計算化学的手法による分離用膜材料の分子設計の可能性について検討を行った。

第 2 章 Dual Ensemble Molecular Dynamics (DEMD) プログラムの開発

従来の膜分離シミュレーションはカノニカルアンサンブルでの分子動力学法を用いて行われていた。それらの膜分離シミュレーションではシミュレーションセルに含まれる原子数が一定であったため、計算が進むに従い透過の駆動力となる膜両側の圧力差が減少してしまい、圧力差一定の状態でのシミュレーションが行えなかった。この問題点を解決するために、分子動力学法とグランドカノニカルモンテカルロ法を組み合わせることにより、膜両側の圧力を一定に保ったままの状態での膜分離シミュレーションを可能にしたグランドカノニカル分子動力学法と呼ばれる膜透過シミュレーション手法が開発された。しかしながら、従来のグランドカノニカル分子動力学法による研究では単原子分子モデルを用いていた。そのため、分子の形状や極性を考慮することができず、適用対象に大きな制限があった。そこで多原子分子モデルと静電相互作用を導入することにより、

従来の膜分離シミュレーションよりも精度の高いシミュレーションを可能にしたグランドカノニカル分子動力学計算プログラムである Dual Ensemble Molecular Dynamics (DEMD) の開発を行った。本章では DEMD プログラムの詳細について述べている。

第 3 章 NaY ゼオライト膜による二酸化炭素/窒素分離シミュレーションへの DEMD プログラムの適用

地球温暖化の原因物質とされる二酸化炭素は常温では不活性であるものの高温では反応性を有し、工業原料としての利用価値がある。そのため、工場や発電所などの大規模発生源において発生した排ガスから二酸化炭素を高温のまま分離できれば、この活性を効率よく利用できる可能性がある。このような高温分離においては高い耐熱性を持つ無機膜が有望であり、中でも NaY ゼオライト膜が高い二酸化炭素分離性能を持つことから注目を集めている。そこで本章では従来の膜分離シミュレーションでは検討されていない極性分子への DEMD プログラムの応用を目的として、NaY ゼオライト膜による二酸化炭素/窒素分離シミュレーションについて検討した。まず、透過シミュレーションを行う前にグランドカノニカルモンテカルロ法による吸着シミュレーションを行い、実験から得られている吸着等温線を良く再現できることを確認した。これは本研究にて用いたモデルや相互作用ポテンシャルが非常に精度の高いものであることを示している。次に気体供給側での二酸化炭素と窒素の分圧をそれぞれ 0.05MPa、透過側の圧力を 0MPa に設定して透過係数と分離係数の温度依存性について検討した。その結果、透過係数と分離係数の温度依存性について実験結果との良い一致が見られた。気体供給側での各成分の分圧比を 1:1 に固定した状態で全圧を変化させた場合の透過流束と分離係数の変化についても検討した。その結果、気体供給側の全圧が上がるにつれて二酸化炭素流束は増加するが、逆に窒素流束は減少することがわかった。二酸化炭素流束が増加したのは透過の駆動力が増加したからであるが、窒素流束が減少したのは透過側圧力が上がるに従い二酸化炭素分子の膜への競争吸着が働き、窒素の拡散が阻害されたためであると考えられる。以上の結果から、DEMD プログラムの有効性を示すとともに NaY ゼオライト膜の二酸化炭素/窒素分離機構について新しい知見を得ることができた。

第 4 章 NaY ゼオライト膜によるベンゼン/シクロヘキサン分離への DEMD プログラムの適用

ベンゼン/シクロヘキサン分離は石油化学工業において最も重要なプロセスの一つである。この 2 つの物質の沸点の差は 0.6℃しかないため、分別蒸留は難しく、現在は共沸蒸留や第 3 成分を添加した抽出蒸留により分離されている。この第 3 成分の除去のため余分なコストが必要となり、さらにプロセスも複雑になるという問題を抱えている。そのため、このプロセスを膜分離化することによるコスト低下の可能性に注目が集まっている。この分離系への適用が検討されている膜材料としてポリビニルアルコールなどの有機膜があるが、長時間の透過により膜との親和性の強いベンゼンが膜内に蓄積して膜が膨潤し、透過速度および分離性能が低下することが問題になっている。この問題の解決のため、膨潤の心配のない NaY ゼオライト膜に注目が集まっている。そこで本章では、より複雑な形状を持つ有機分子の蒸気透過分離への DEMD プログラムの応用を目的として、NaY ゼオライト膜によるベンゼン/シクロヘキサン分離への DEMD プログラムの適用について検討を行った。計算は 1 成分のみ透過させた場合と混合させた場合について行った。その結果、1 成分のみで透過シミュレーションを行った場合ではベンゼンよりもシクロヘキサンの透過係数の方が大きかったが、2 成分を混合させて透過させた場合にはベンゼンの透過係数の方が大きくなった。この透過係数の逆転現象は実験で観測されているものと一致している。この逆転現象について、膜への各成分の吸着量と拡散係数、および透過分子と膜原子との間の動径分布関数を解析した。その結果、混合して透過させた場合にはゼオライト細孔内に選択的に吸着したベンゼン分子がシクロヘキサン分子の拡散を阻害していることが明らかとなった。

第 5 章 水/エタノール分離用ゼオライト膜の分子設計に関する計算化学的検討

持続可能な経済と社会生活の仕組みの確立を目指し、バイオマスアルコールの利用の検討が世界的に進められている。バイオマスエタノールはバイオマスを発酵させることにより得ることができ、このエタノールを濃縮・高純度化することにより品質の高い燃料とすることが可能である。現在、発酵後のバイオマスエタノールはいくつかの蒸留塔を経て目的濃度になっているので大掛かりな装置が必要であり、コストが高い。これを膜プロセス化することにより設備が小型化できるためコストの低減が可能となる。このような水とアルコールなどの有機物の混合系には膨潤の心配のないゼオライト膜などの無機膜が適していると考えられる。第 1 章でも述べたように、ゼオライト膜には粒界が存在し、それが膜の透過性能に大きく影響を与えられている。そのため、より高性能なゼオライト膜の設計を目指し、粒界構造や微結晶の配向構造の制御が求められている。しかしながら、粒界の存在や微結晶の配向方向が透過性能や分離性能に与える影響の詳細についてはいまだよく分かっていない。そこで本章では水/エタノール分離用ゼオライト膜である MFI ゼオライトの分子設計を目指し、結晶粒界および結晶粒の配向方向が透過・分離性能に与える影響に関して計算化学的検討を行った。

完全な結晶構造を持つ膜モデルと結晶粒界を持つ膜モデルについて、それぞれ透過方向に(010)および(100)表面が配向している合計 4 種類の膜モデルを用いて分離シミュレーションを行った。(010)配向および(100)配向膜ともに完全な結晶構造を持つ膜は非常に高いエタノール選択透過性を示したが、粒界構造を含む膜モデルでは分離係数が著しく減少した。この結果について、粒界部分およびゼオライト細孔内へのエタノールと水の吸着エネルギーの違いや分布状態などを解析した結果、粒界を含むモデルでは粒界部分に水分子が侵入しやすいことがわかった。さらに、粒界部分に侵入した水分子の拡散速度が非常に速いため、エタノールの透過選択性が著しく減少していることも明らかとなった。このように計算化学的手法を用いて、粒界の存在により分離性能が著しく低下するメカニズムを理論的に明らかにし、ゼオライト膜の分子設計に有効な知見を得ることができると示された。

第 6 章 Dual Ensemble Monte Carlo (DEMC) 法の開発と応用

第 6 章では計算化学的手法によるより高速な膜材料スクリーニング手法の実現を目指して開発した新規分離シミュレーション手法である Dual Ensemble Monte Carlo (DEMC) 法の応用について述べている。DEMC 法はグランドカノニカル分子動力学法と同様の方法で圧力勾配を作り出しているが、モンテカルロ法を用いて透過分子の移動を計算しているため、分子動力学法を用いた膜分離シミュレーションと比較して高速である。そのため、より短時間で膜分離係数を算出可能である。また、DEMC 法により求められた分子配置からグランドカノニカル分子動力学計算を行うことにより、系が定常状態に達するまでに必要な計算時間が短縮できることが示された。

第 7 章 総括

第 1 章から第 7 章までの研究成果を要約して本論文の総括とした。

論文審査結果の要旨

第1章は緒言であり、本研究の背景および目的について述べている。本論文ではその目的を省エネルギー・低環境負荷型膜分離プロセスの実用化のための新規分離膜の分子設計に関して計算化学的研究を行うことと述べている。エネルギー・環境問題には新しい省エネルギー・低環境負荷型の膜分離プロセスを実現することにより非常に大きく貢献できると考えられる。

第2章では、多原子分子モデルと静電相互作用を導入することにより、従来の膜分離シミュレーションよりも精度の高いシミュレーションを可能にした Dual Ensemble Molecular Dynamics (DEMD) プログラムの開発について述べている。

第3章では NaY ゼオライト膜による二酸化炭素/窒素分離シミュレーションへの DEMD プログラムの適用について検討している。温度や透過側圧力が分離特性に与える影響について検討を行い、膜への競争吸着に基づく分離機構を明らかにし、DEMD プログラムの有効性を示すとともに NaY ゼオライト膜の二酸化炭素/窒素分離機構について新しい知見を得ている。

第4章では経済的・エネルギー的なコストの高さが問題となっているベンゼン/シクロヘキサン分離の膜分離プロセス化を目指し、NaY ゼオライト膜によるベンゼン/シクロヘキサン分離への DEMD の適用について検討している。1成分のみでの透過シミュレーションと混合系での分離シミュレーションを行い、ゼオライト細孔内に選択的吸着に吸着したベンゼン分子がシクロヘキサン分子の拡散を阻害しているという分離機構を明らかにした。

第5章では水/エタノール分離用ゼオライト膜である MFI ゼオライトの分子設計を目指し、結晶粒界およびその配向方向が透過・分離性能に与える影響に関して計算化学的検討を行っている。完全な結晶構造をもつ膜モデルと結晶粒界を持つ膜モデルを用いて分離シミュレーションを行い、粒界部分に水分子が侵入することにより MFI ゼオライト膜のエタノール分離性能が著しく低下することを明らかにしている。

第6章では計算化学的手法によるより高速な膜材料スクリーニング手法の実現を目指し、新規分離シミュレーション手法 Dual Ensemble Monte Carlo (DEMC) 法の開発について述べている。DEMC 法はモンテカルロ法を用いて透過分子の分布を求めているため、分子動力学法を用いた膜分離シミュレーションと比較して高速であり、より短時間で膜分離係数を算出可能である。また、DEMC 法により求められた分子配置から DEMD プログラムを用いた計算を行うことにより系が定常状態に達するまでに必要な計算時間が短縮できることを示している。

第7章では本研究を総括している。

以上より、本論文は新規に開発した膜分離シミュレーションプログラムを代表的省エネルギー・低環境負荷型膜分離プロセスへ応用することで、計算化学的手法による分離用膜材料の分子設計の可能性を示すことに成功したと考えられる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。