



Title	Molecular Simulation Studies on Adsorption and Diffusion of Propane/Propylene in Zeolites for Membrane Separation
Author(s)	張, 豪
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45065
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	張毅
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第18808号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Molecular Simulation Studies on Adsorption and Diffusion of Propane/Propylene in Zeolites for Membrane Separation (分子シミュレーションによるゼオライト膜内のプロパン/プロピレンの吸着と拡散に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 新田 友茂 (副査) 教授 平田 雄志 教授 上山 惟一 理学研究科教授 稲葉 章

論文内容の要旨

膜分離技術は分離プロセスの省エネルギー化が期待できる重要な技術である。本研究は、類似分子系であるプロパン/プロピレンの膜分離に着目し、分子シミュレーションを用いて、高性能膜材料の探索を行ったものである。高分離選択性は強吸着成分が高い拡散能を持つときに実現されるという指針に基づいて、ZSM-5、NaA、NaX および NaY 型ゼオライトを膜材料の候補として選び、それぞれにおける吸着と拡散特性を検討した。

まず、 μ VT-MC と μ VT-NEMD 法を用いて、ZSM-5 ゼオライト膜におけるプロパン/プロピレンの吸着と透過特性を解析したところ、プロピレンの透過係数はプロパンよりわずかに大きいが、吸着強さは小さいこと、また、プロパン/プロピレン混合物の透過選択性は非常に小さいことがわかった。

次に、 μ VT-OBMC 法を用いて、NaA、NaX および NaY ゼオライトにおけるプロパン/プロピレンの純ガスと混合ガスの吸着等温線を計算した。その結果、プロピレンがプロパンより非常に強く吸着されること、およびその理由が吸着エネルギーの差にあること、さらにその主たる因子がプロピレン分子とゼオライト原子/Na イオンが持つ部分電荷間のクーロン相互作用であることがわかった。さらに、NaY ゼオライトには強吸着サイトが存在し、エネルギー的に不均一であることもわかった。また、単成分吸着に対する 4 つの理論吸着モデルの適用性を検討し、それらを混合吸着の予測に適用して、混合吸着特性を解析した。

最後に、検討した ZSM-5、NaX および NaY ゼオライトにおけるプロパン/プロピレンの自己拡散係数、および NaA ゼオライトにおける両分子の運動軌跡を計算した。ZSM-5 ゼオライトではプロパンとプロピレンの自己拡散係数はほとんど同じであったが、NaX と NaY ゼオライトではプロピレンよりプロパンの方が大きかった。これは表面の不均一性と関連があると思われる。NaA ゼオライトではプロパン/プロピレンがケージ間の窓を通過しなかつたため、自己拡散係数がかなり小さいことがわかった。

以上のように、本研究は類似物質であるプロパン/プロピレン混合物を分離するための無機膜材料をコンピュータで探索したものである。本研究で調べたゼオライトの中から膜設計指針に適合する材料を見つけることはできなかったが、表面の不均一性を抑えて吸着選択性を大きくするような膜構造の探索が必要であることがわかった。なお、本研

究で開発した吸着・拡散・透過の分子シミュレーションツールは膜の分子設計において有効な武器となることがわかった。

論文審査の結果の要旨

計算機の発達により、分子シミュレーションを用いて性能性材料の探索や分子設計が展望できるようになってきた。本研究は、高機能性分離膜の材料選定を行なうことを目的とし、類似物質であるプロパン/プロピレン混合物の分離に適するゼオライトの膜分離特性を調べたものである。

これまでの研究で、無機膜の高分離選択性は、膜に強く吸着される成分がより速く拡散する場合に実現されることが分かってきた。これを膜材料の選定指針とし、4種のゼオライト（ZSM-5、NaA、NaX、NaY）へのプロパン/プロピレンの純ガスおよび混合ガスの吸着特性および純ガスの自己拡散係数をモンテカルロ（MC）法および分子動力学（MD）法を用いて計算した。

ZSM-5 ゼオライトに対しては、酸素原子を相互作用の中心とする LJ ポテンシャルモデルを、分子に対してメチル基やメチレン基を相互作用の中心とする統合分子モデルを用い、非平衡 MD 法でプロパン/プロピレンの透過現象を直接計算した。その結果、シミュレーション結果は両成分の透過選択性の実験結果とよく一致するが、ZSM-5 膜は透過選択性が小さいので分離に適さないことを確認した。

吸着選択性を向上させるために、骨格にイオンを含むゼオライトとして NaA、NaX、NaY を選び、ゼオライトおよびプロパン/プロピレンに対して全原子に相互作用中心を持つモデルを用いてガスの吸着特性を計算した。この結果、NaA、NaX、NaY はプロピレンを強く吸着すること、特にプロピレン分子とゼオライト構成原子が持つ部分電荷の間に働くクーロン相互作用項が強吸着の原因になっていることを明らかにした。また、吸着等温線に対する 4種の理論モデルを用いてシミュレーションから得られた等温線を相関し、吸着分子間の相互作用項を考慮したモデルがシミュレーション結果をうまく表すこと、また混合ガス吸着についても推算が可能であることを検証した。

最後に、検討した4つのゼオライトについて、平衡 MD 法を用いてプロパン/プロピレンの自己拡散係数を計算した。ZSM-5 内ではプロピレン（弱吸着成分）^{*}の拡散がプロパンよりわずかに速いが、NaX、NaY では逆に強吸着成分であるプロピレンの拡散が遅くなった。これは、イオンを含む骨格原子の中に強吸着サイトが存在して拡散障壁が高くなつたことを示しており、膜としては透過選択性が悪くなることがわかった。また、吸着選択性が特に大きかつた NaA ゼオライトについては、窓が小さく両成分の拡散が非常に遅いことを示したが、この結果は実験でも確認されている。また、このように遅く拡散する成分の拡散係数を求めるには新しい手法が必要であることを述べている。

以上のように、本研究は、類似物質であるプロパン/プロピレン混合物を分離するための無機膜材料を探索するため、分子シミュレーションを用いて吸着力と透過速度の基礎的な研究をおこなつものであり、本研究で探索したゼオライトの中からは最適な材料を見つけることができなかつたが、表面の不均一性を抑えて吸着選択性が大きくなるような膜構造のイメージに到達している。また、吸着・拡散・透過の分子シミュレーションツールが膜の分子設計において有効な武器となることを実例で示したものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。