

博士学位論文要旨

微細空間制御による  
高効率二酸化炭素分離膜の理論設計

工学院大学大学院 工学研究科 博士後期課程

化学応用学専攻 計算化学工学研究室

学籍番号 BD20002

氏名 廣澤 史也

指導教員 高羽 洋充 教授

# 目次

第1章 序論

第2章 ゼオライト膜における CO<sub>2</sub>分離機構と分子シミュレーション

第3章 粒界制御型 CHA ゼオライト膜における CO<sub>2</sub>分離シミュレーション

第4章 CHA 型ゼオライト膜による高圧 CO<sub>2</sub>分離における透過機構の解明

第5章 交換カチオンを含む CHA 膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

第6章 MFI 型ゼオライトをフィラーとした Mixed Matrix 膜における CO<sub>2</sub>分離機構の解明

第7章 総括

## 第1章 序論

CCS (Carbon dioxide Capture and Storage)や CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)において、CO<sub>2</sub> 排出量削減目標の達成のためには基盤技術である CO<sub>2</sub> 分離技術の低コスト化が必要不可欠である。天然ガス精製は CO<sub>2</sub> 分離プロセスの一つであり、これまで採掘には不純物成分の少ないガス田がターゲットであった。近年では、CO<sub>2</sub> を高濃度に含む未開拓のガス田もターゲットにした生産量の増加が期待されており、天然ガス精製プロセスの省エネルギー化が望まれている。膜分離技術はコンパクトな装置で加熱などのエネルギーコストがかからないため、プロセスの低コスト化・省エネルギー化が期待できる。

ゼオライト膜は規則的な細孔構造に由来する分子篩効果や選択吸着性、高い機械的強度など優れた性質を有するため、有望な CO<sub>2</sub> 分離膜材料として高い関心が寄せられている。特に CHA や DDR のような 8 員環の細孔径を有するゼオライト膜は高い分子篩効果をもつため、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の混合物分離において分離係数が 100 を超える高い分離性能を示すことが報告されている。

ゼオライト膜の製膜過程で形成される結晶粒界は、分子篩性を低下させる要因として実用化に向けての解決すべき課題と考えられてきた。結晶粒界の形成を抑制できる製膜法や製膜後の修復法が提案されている。しかし、ゼオライト膜から粒界を完全に除去することは難しく、ゼオライト固有の性能を超えることはできない。

本論文では、NEMD(Non-equilibrium molecular dynamics)シミュレーションを用いて、粒界を有するゼオライト膜の透過機構に関する研究を行ない、粒界構造の制御によってゼオライト膜の性能が向上することを見出した。本論文の目的は、CHA 型ゼオライト膜を対象にした NEMD シミュレーションの結果より得られた”微細空間の制御”というゼオライト膜の新しい開発コンセプトの提案と、CO<sub>2</sub> 高効率分離を目指した粒界制御型 CHA ゼオライト膜構造の提言である。

さらに、ゼオライトをフィラー材として混合した混合マトリックス膜 (MMM) の CO<sub>2</sub> 分離シミュレーションを行うことで、ゼオライト膜の粒界に留まらず、分離膜内部に意図的に微細空間を導入するという概念で、従来の CO<sub>2</sub> 分離膜の性能限界を超えた高効率分離膜を創製できることを明らかにした。

## 第2章 ゼオライト膜における CO<sub>2</sub> 分離機構と分子シミュレーション

分子シミュレーションを活用して分離膜の性能を予測する方法としては、計算セル内で化学ポテンシャル勾配を維持できる非平衡分子動力学(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)法と、平衡系の分子シミュレーションと膜の透過理論を併用する方法の 2 つがある。本章では、MFI 型シリカライト膜による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離を対象として、NEMD 法および透過理論を併用した手法の精度を比較し、実験値との整合性について検討した。

ゼオライト膜におけるガス透過モデルとして、Maxwell-Stefan(MS)モデルに基づく透過予測式を導出し、分子動力学法およびモンテカルロ法から算出した値を用いてガス透過係数を予測した。NEMD シミュレーションで得られた分離係数は MS モデルによる予測結果や実験データとほぼ一致し、ガス透過係数は MS モデルより予測された値よりも実験データに近い値を示した。これらの結果は、ゼオライト中のガスの吸着特性を良好に再現できる力場パラメータを使用することで、NEMD

シミュレーションはより実験データに近い結果を計算できることを示した。

### 第3章 ゼオライト膜粒界における二成分混合ガスの透過シミュレーション

第3章では、粒界を導入したCHAの膜モデルを作成し、NEMDシミュレーションを用いることで、粒界の存在がCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>系の分離性能に及ぼす影響を評価した。また、欠陥が無い膜モデル(完全結晶膜モデル)と比較することで膜分離性能に対する結晶粒界の影響について考察した。

その結果、CHA型の完全結晶ゼオライト膜は、膜表面における結晶の配向によって分離性能が異なるものの、分子篩効果による高いCO<sub>2</sub>選択性を示すことがわかった。粒界制御型のCHAゼオライト膜において膜内部に結晶粒界が存在する場合、CO<sub>2</sub>の極性および粒界における透過抵抗によって結晶粒界にCO<sub>2</sub>が凝縮し、CH<sub>4</sub>の透過が阻害される効果が発現することが明らかになった。すなわち、膜内部への結晶粒界の導入によってCHA本来の性能よりも高いCO<sub>2</sub>選択性が得られる可能性を見出した。

また、結晶粒界が膜表面に開口している場合、粒界におけるCO<sub>2</sub>分子の凝縮によってCH<sub>4</sub>の透過を阻害しつつ、ゼオライト結晶よりも高いCO<sub>2</sub>透過係数を示すことがわかった。これらの結果から、粒界構造を精密に制御したゼオライト膜は、完全な結晶のゼオライト膜よりも凝縮性ガスに対する選択性と透過性を高めることが可能であることが示された。

### 第4章 CHA型ゼオライト膜による高圧CO<sub>2</sub>分離における透過機構の解明

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合系におけるCHA膜のCO<sub>2</sub>選択性は高圧になると低下することが報告されている。天然ガス精製プラントでは高いガス圧条件であることに加えて、ガス田によってガス組成が大きく異なることため、ゼオライト膜の適用をするためにはより高い透過性をもつ膜材の開発が求められる。第4章では、オールシリカの完全結晶のCHA型ゼオライト膜を対象に、NEMD法によるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス透過シミュレーションを行ない、高圧で膜分離性能が低下する要因について調査した。さらに、粒界が膜表面に開口した粒界膜構造モデルを作成し、高圧な条件における粒界制御による膜性能の向上が可能か検証した。

NEMDシミュレーションの結果、完全結晶型と粒界制御型のどちらも膜モデルにおいても高圧でCO<sub>2</sub>透過係数が減少し、CH<sub>4</sub>の透過係数はわずかに増加することがわかった。完全結晶での濃度分布により、高圧条件でFeed側の膜面付近のCO<sub>2</sub>濃度が減少し、CH<sub>4</sub>は増加することがわかった。したがって、膜表面に吸着したCH<sub>4</sub>がCO<sub>2</sub>の透過を阻害していると考えられる。さらに、高圧では膜内のCH<sub>4</sub>の分子数が増加し、細孔内拡散が遅いCH<sub>4</sub>によってCO<sub>2</sub>の透過が抑制されることで、高圧でCO<sub>2</sub>透過係数が減少することが明らかになった。つまり、高圧でCHA膜のCO<sub>2</sub>透過係数が減少する要因はゼオライト結晶内におけるCH<sub>4</sub>分子による透過阻害であり、完全結晶のCHA膜はこの透過阻害効果を受けやすいことが示された。

粒界膜モデルでは完全結晶膜モデルと比べてCO<sub>2</sub>透過係数の減少が緩やかになり、高圧でCO<sub>2</sub>選択性が高くなることが示された。これは、粒界にCO<sub>2</sub>が選択的に吸着することで、結晶内で生じるCH<sub>4</sub>の透過阻害効果が小さくなったためだと考えられ、粒界を制御することによって、高圧でのCO<sub>2</sub>透過係数の減少が抑制され、膜性能が向上する可能性が示唆された。

## 第5章 交換カチオンを含むCHA膜におけるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

これまで合成に成功しているゼオライト膜の多くはアルミノケイ酸塩の膜であり、膜内に存在するAl量についてはシリカアルミナ比(SAR)で表される。製膜過程において、アルミナ支持体上にゼオライト結晶を成長させることが一般的であるため、ゼオライト膜分離においてAlおよび交換カチオンの影響を理解することが重要となる。骨格構造にAlを含むゼオライト膜はCO<sub>2</sub>との親和性が高くなることが知られており、CHA膜の分離性能に対するゼオライト結晶内におけるCO<sub>2</sub>透過の寄与が大きくなると予想される。すなわち、骨格構造の一部のSiがAlに置換されたゼオライト膜はCO<sub>2</sub>の透過が粒界領域よりも結晶内における影響が相対的に高くなると考えられる。

本章では、NEMD法によるSARが異なるCHA型ゼオライト膜における混合ガス透過シミュレーションを行ない、実験データとの比較を行うことでNEMDシミュレーション結果の妥当性およびAlによる膜性能への影響について評価した。

完全結晶膜モデルにおけるNEMDシミュレーションの結果、CO<sub>2</sub>透過係数は実験で報告されている値とおおよそ一致し、緻密に製膜されたCHA膜の膜性能を再現できた。粒界制御型CHA膜モデルでは、完全結晶膜モデルよりもCO<sub>2</sub>透過係数が増加する傾向を示すものの、選択性が著しく低下することがわかった。これは、交換カチオンを有するCHA膜では結晶におけるCO<sub>2</sub>親和性が大きくなり、粒界におけるCO<sub>2</sub>凝縮が起こりにくいことが要因だと考えられる。すなわち、微細空間を制御する際にはその空間におけるガスとの親和性が極めて重要であることが示された。

## 第6章 MFI型ゼオライトをフィラーとしたMixed Matrix膜におけるCO<sub>2</sub>分離機構の解明

CO<sub>2</sub>分離膜材料にはポリマーを薄膜化した高分子膜、ゼオライトなどの無機結晶体を緻密に堆積させた無機多孔膜などがある。高分子膜は製造コストが低くハンドリング性に優れているが、実プロセスに適用するにはCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離におけるロブソン上限を打破するような性能が求められる。また、高分子膜は高濃度CO<sub>2</sub>によって構造が可塑化してしまうため、高压のCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス条件ではCO<sub>2</sub>選択性が著しく低下する。一方、無機膜は製造コストやハンドリング性といった点で高分子膜に劣る。これらの欠点を克服するために、高分子マトリックスに分子篩能を有する無機フィラー相を組み込んだ混合マトリックス膜(MMMs)が開発され、単体の高分子膜よりも高い性能で無機膜よりも低いコストで製造できるため、新しいCO<sub>2</sub>分離膜として期待されている。

本章では、MMM内に形成されるマトリックスとフィラー材の界面を微細空間としてとらえ、PIM-1にMFI型ゼオライトを混合したMMMにおける界面構造がCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガスの透過に与える影響をNEMD法により検討した。その結果、ゼオライトフィラーを均一に制御することでマトリックス相の可塑化が抑制でき、高CO<sub>2</sub>分圧下でも高CO<sub>2</sub>選択性を示すことが明らかになった。また、NEMDの結果に対してガスの透過経路を調査したところ、80%以上のCO<sub>2</sub>分子がフィラー内部と界面の空隙を透過したことがわかった。界面におけるCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の透過係数比はフィラー内部と同程度であることがわかり、界面といった微細空間を制御することによりCO<sub>2</sub>分離性能が向上する可能性が示唆された。

## 第7章 総括

本章は、6章までの総括である。NEMD シミュレーションによって、分子レベルで規定された粒界構造をもつゼオライト分離膜のCO<sub>2</sub>ガス分離性能が明らかにされ、分離膜内部に意図的に微細空間を導入するという概念で、従来は限界と考えられてきた分離膜のCO<sub>2</sub>分離性能を向上できることを明らかにした。