

2023 年 2 月 27 日

## 論文審査要旨

主査 高羽 洋充

本論文は、ゼオライト分離膜による二酸化炭素分離において、分子レベルで規定された膜内部の粒界が及ぼす影響を、非平衡分子動力学法 (NEMD) を用いて検討した結果をまとめたものである。さらに、ゼオライトをフィラー材とした混合マトリックス膜 (MMM) についても検討し、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二酸化炭素分離膜の分離性能の一層の向上が期待できることを明らかにしている。

本論文は、第 1 章～第 7 章で構成されている。第 1 章では、序論として本研究の背景と目的、研究方針を明らかにし、これまで研究されてきたゼオライト膜や MMM の概要と、それら分離膜の応用が期待されている二酸化炭素分離回収プロセスの研究開発動向が述べられている。

第 2 章では、MFI 型ゼオライト膜を対象とした二酸化炭素/メタン混合ガスの透過シミュレーションを実施し、二酸化炭素分離膜の NEMD シミュレーションの妥当性を検証している。Maxwell-Stefan モデルや既報の実験データとの比較を行うことで、NEMD シミュレーションによってゼオライト膜の透過性能が定量的に評価できることを明らかにしている。

第 3 章では、二酸化炭素分離膜として有望視されているチャバサイト・ゼオライト膜 (CHA 膜) を対象に、膜中に 1 nm 以下の粒界が存在することによって、二酸化炭素/メタン系の分離性能がどのように変化するのかを定量的に考察している。その結果、粒界で二酸化炭素が凝縮することで、メタンの透過が阻害される現象が起こることを明らかにした。この阻害効果は粒界の構造によって異なり、膜内部に粒界が存在する構造 (Horizontal 型) では二酸化炭素の選択性が著しく増大することを見出した。その一方で、膜を貫通した粒界構造 (Vertical 型) では二酸化炭素の透過係数が増大していた。これらの粒界構造で得られた二酸化炭素の透過性能は、ゼオライト固有の物性から期待される性能を超えるものであった。以上の結果から、粒界などの膜内部の微細空間を制御することで、これまで限界と考えられてきた二酸化炭素分離膜性能のさらなる向上が期待できることを明らかにした。

第 4 章では、天然ガスに不純物として含まれる二酸化炭素分離を想定して、二酸化炭素/メタン混合ガスの高圧下での透過性能が検討されている。Vertical 型 CHA 膜では、粒界で二酸化炭素が選択吸着することでメタンの透過が阻害され、さらに結晶内部と粒界間で二酸化炭素が頻繁に移動することで、高い二酸化炭素分離性能が発現することを明らかにした。また、分離膜内部の吸着分布を分子レベルで解析することで、実験的に観測されている高圧下での二酸化炭素透過係数の低下要因を明らかにした。さらには、簡略化したモデル計算から、粒界のサイズや割合を変化させた場合の膜透過性能を定量的に予測するこ

とも成功している。以上より、天然ガス精製のような高圧膜分離プロセスにおいても、粒界制御による高性能化が期待できることを明らかにした。

第5章では、骨格の一部にアルミニウムをもつCHA膜を対象として、粒界構造と結晶内部での二酸化炭素の親和性の違いが、分離性能に与える影響について考察している。アルミニウムを含むCHA膜では、粒界での二酸化炭素の凝縮が起こりにくくなっており、二酸化炭素の分離性能は低下していた。これは、相対的に親和性が低くなった粒界へと拡散する二酸化炭素分子が減少するためであると結論づけている。本章の結果より、微細空間の膜透過性能の改良には、粒界における透過種との親和性に加えて、粒界を形成するゼオライト結晶内部との親和性も考慮する必要があると結論付けている。

第6章では、MMM内に形成される高分子膜とゼオライトフィラーの界面に生じる空隙を微細空間として捉え、高分子膜(PIM-1)にMFI型ゼオライト(フィラー)を混合したMMMの界面構造が、二酸化炭素分離に与える影響について検討している。フィラーが膜表面方向に等間隔で配置されるように制御したMMMモデルでは、二酸化炭素吸着によるPIM-1膜の可塑化が抑制され、フィラーの内部とその周囲の界面を二酸化炭素分子が選択的に透過することを明らかにした。またマクロな透過モデルと比較することで、MMM内部に生じる界面構造を制御することで、フィラー添加モデルから理論的に予測される二酸化炭素選択性のさらなる向上が期待できることを明らかとしている。

第7章は、6章までの総括である。本博士学位論文で提案されている膜内部に意図的に微細空間を導入するという概念が、従来は限界と考えられてきた二酸化炭素分離膜の性能をさらに向上させるための有用な設計指針であると結論付けている。

以上のことから、本論文は博士(工学)の学位請求論文として十分価値があり、合格と判断できる。

2023年2月21日

工学院大学大学院 廣澤史也氏

博士学位論文 「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」 審査内容

芝浦工業大学 野村幹弘



2023年2月21日に開催された工学院大学大学院の廣澤史也氏博士学位論文の審査にオンラインにて参加した。論文タイトルは、「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」であり、プレゼンテーション、論文とも、博士に値しており合格と判断した。

論文は、第1章から第7章で構成されていた。第1章では、序論として、論文の背景である二酸化炭素分離、ゼオライト膜の既報の報告がまとめられていた。しかし、研究目的につなげるという意味では、特にゼオライト膜の計算に関する部分のまとめは、若干弱かったと感じた。次に、2章では、「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」として、一般的なゼオライト膜のシミュレーション手法についての記載があった。Maxwell-Stefan理論や計算パラメータである吸着平衡定数の決定法などについて議論していた。計算で用いたゼオライト種はMFIと、二酸化炭素の分子径より大きな細孔径をもつものであり、計算手法の確認を行っていた。第3章では、「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」として、二酸化炭素の分子径に近い細孔をもつCHAゼオライトを用いた評価であった。ここで用いたCHA構造は、細孔内にカチオンを含有しないものであった。結晶の間隙である粒界を設定することで、透過分離性が変化することを定量的に示していた。第4章では、「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」として、3章での検討内容を、8.0MPaといった高圧下での挙動の変化を議論していた。高圧下では、粒界をもつ膜の透過選択性が向上する可能性を明示した。第5章では、「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」として、CHA細孔中にナトリウムなどのカチオンを含有する場合の計算を行っていた。ナトリウムを含有することで、細孔内のメタンの拡散が抑制され、吸着性によって分離が説明できることを議論していた。第6章では、「MFI型ゼオライトをフィルターとした型ゼオライトをフィルターとしたMixed Matrix膜における膜におけるCO<sub>2</sub>分離機構の解明」の報告であった。内容のオリジナリティは充分であるが、博士論文の中の位置づけは不明瞭であった。最後に、第7章として、全体の総括を行っていた。計算内容、計算量、研究目的とも博士論文として十分高いレベルにある。

以上