

論文の内容の要旨

論文題目 計算化学的手法を利用した
ゼオライト膜性能推算法に関する研究

氏名 南 雲 亮

ゼオライトは、ナノオーダーの規則的な細孔を有する無機材料であり、細孔径よりも小さな分子のみを選択的に透過する『分子ふるい』の作用を発現するため、省エネルギーな環境配慮型の膜分離プロセスへの応用が期待されている。その代表例は、炭化水素混合系分離への応用である。ブタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素分離や、キシレンなど芳香族炭化水素の異性体混合系分離は、石油化学・石油精製の分野からも大きな注目を集めている。一方で、こうした分離プロセスの実用化を目指す上では、スケールアップの観点から、プロセスの性能を指標づける各種物性値の推算が不可欠となる。とりわけ、ナノ細孔内ゲスト分子の『拡散係数』は、分離膜の透過選択性能を直接決定づける重要な物性値であり、その高精度な推算が強く求められている。

ゲスト分子の拡散係数の大規模推算を目指した既往の研究に関しては、枚挙に暇がない。例えば、分子動力学 (MD) 法に代表される計算化学的手法を駆使することで、無機ゲスト分子や直鎖アルカン分子を対象に、系統的な定量が進められてきた。しかしながら、MD法による拡散係数の定量が、事実上不可能な系も数多い。一般に細孔内拡散係数は、『活性化拡散』の傾向を示し、高温から低温にかけ、急激に減少する。従って、温度の低下とともに、拡散係数の定量は困難を極める。にもかかわらず、現在の計算機性能では、定量可能な拡散係数が、およそ 10^{-11} m^2/s 以上のオーダーに限定されてしまう。仮に、高温でのMD計算から、低温でのいわゆる『遅い』拡散係数が予測可能ならば、系統的な拡散係数の予測の実現も、強い現実味を帯びる。同時に、こうした拡散係数の予測法が確立すれば、ナノ細孔膜が本来発揮する透過選択性能の大規模推算に向け、その端緒を開く。

こうした背景に基づいて、本論文は、ナノ細孔内ゲスト分子の『遅い』拡散現象に的を絞り、拡散係数の高精度な予測法の開発を進めることとした。とりわけ、各種の計算化学的手法を駆使しながら、『遷移状態理論 (TST)』のナノ細孔内拡散現象への導入を進めた。その結果、古典統計力学理論に基づく自由エネルギーの温度依存性に関する理論式をTSTに組み込むことで、 10^{-14} m^2/s オーダーを示すような、極めて『遅い』拡散係数に対しても、確度の高い理論的な予測を達成するに至った。

こうした一連の成果を踏まえつつ、本論文は、ナノ細孔内の輸送現象論に基づいて、ゼオライト膜性能をコンビナトリアルに推算する方法論を提案した。『遅い』拡散現象に対してこの推算法を適用した結果、従来型の推算法の定量限界と比較して、4-5桁程度も低いオーダーの物性値を得ることに成功した。

以上に示す通り、これら一連の成果は、本論文で提案する膜性能推算法が、既存の方法論の適用範囲を大幅に拡大することを示すものである。よって今後、あらゆるゲスト-ホスト系への本推算法の応用が、強く期待できる。