

E214

ジメチルナフタレン異性体と二酸化炭素の Y 型ゼオライトに対する
吸着シミュレーション

(九大院工)○(学)新井勇輝、(正)岩井芳夫*

研究背景

ポリエチレンナフタレート原料である 2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)とその異性体である 2,7-DMN は分子構造や物性が類似しているため難分離系とされている。これまでの研究で、Y 型ゼオライトを吸着剤として用いる超臨界相吸着分離法が 2,6-DMN と 2,7-DMN の混合物から 2,6-DMN を分離するのに高い効果があることが分かっている¹⁾。

本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて吸着現象に関して分子レベルでの検討を行うことで、吸着メカニズムを解明することを目的としている。

分子動力学シミュレーション

吸着剤に Y 型ゼオライト、吸着質に CO₂、2,6-DMN、2,7-DMN を用いた。ゼオライト構成原子は固定し、吸着質分子は剛体モデルとした。分子間ポテンシャルは式(1)で表される Lennard-Jones ポテンシャルにクーロンポテンシャルを加えたポテンシャル関数を用いた。

$$\phi_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{e^2 q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

ここで、 r_{ij} は原子間距離、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空誘電率、 q は電荷、 ϵ と σ はそれぞれエネルギーパラメータとサイズパラメータを示す。CO₂ には EPM2²⁾ モデル、DMN には TraPPE-UA³⁾ モデル、ゼオライトには UFF⁴⁾ および CVFF⁵⁾ のパラメータをそれぞれ用いた。DMN の電荷に関しては Gaussian03W⁶⁾ を用い決定した。異種分子間のパラメータ結合則には式(2)に示す Lorentz-Berthelot 結合則を使用した。

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2)$$

シミュレーションセルを Fig. 1 に示す。ゼオライトセルの左右に吸着質相を配置し NVT アンサンブルでシミュレーションを行った。カットオフ距離を単位セル短辺の半分とし、長距離相互作用にはエwald法を使用した。Y 型ゼオライトに対する二酸化炭素の平衡吸着量は、計算を行った 500ps の内、定常化したと見なせる 450ps から 500ps の間を平均し、Y 型ゼオライト単位セル密度より算出した。

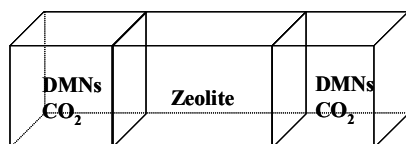


Figure 1: Image of simulation cell

結果

Fig. 2 に計算値と実験値の CO₂ 平衡吸着量を示す。臨界圧力(7.38MPa)以上の高圧部においては計算値と実験値はほぼ同じ値を示している。しかし、低圧部においては実験値とは異なる結果を示した。理由として、シミュレーションでは低圧部において吸着等温線の立ち上がりが見られるからだと考えられる。

Fig. 3 に 2,6-DMN(1)+CO₂(2) 2 成分系吸着シミュレーションのスナップショットを示す。Fig. 3 に CO₂ は描写されていないが多数存在している。130ps のとき、2,6-DMN はゼオライト内部に吸着しているが、270ps になると 2,6-DMN はゼオライト相から抜け出していた。この現象は 2,7-DMN(1)+CO₂(2) 2 成分系には見られず、DMN 異性体とゼオライト間の吸着力に起因すると考えられる。

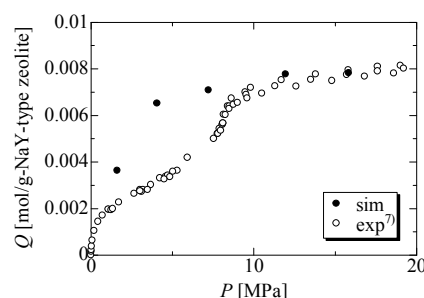


Figure 2: Adsorption isotherms of carbon dioxide on NaY-type zeolite at 308K

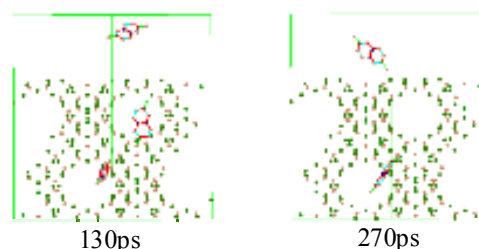


Figure 3: Snapshots of adsorption simulation

引用文献

- 1) Iwai, Y.; Higuchi, M.; Nishioka, H.; Takahashi, Y.; Arai, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5261 (2003)
- 2) Jonathan, G. H.; Kwong, H. Y.: *J. Phys. Chem.* 99, 12021 (1995)
- 3) Collin, D. W.; Marcus, G. M.: *J. Phys. Chem.* 104, 8008 (2000)
- 4) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024 (1992)
- 5) Kobayashi, K.; Takami, S.; Kubo, M.; Miyamoto, A.: *Desalination* 147, 339 (2002)
- 6) Gaussian03W software: Gaussian (1998)
- 7) Takahashi, S.: Master thesis, Kyushu university, Graduate school of engineering, (1999)

*〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地

E-mail : iwai@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

TEL : 092-802-2751