

## 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の原料である 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<sup>1)</sup>。

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CO<sub>2</sub>、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ポテンシャルにクロソ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、 $\epsilon_0$  は真空誘電率、 $q$  は電荷、 $\epsilon$  と  $\sigma$  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。CO<sub>2</sub>にはEPM2<sup>2)</sup>モデル、DMNにはTraPPE-UA<sup>3)</sup>モデル、ゼオライトにはUFF<sup>4)</sup>およびCVFF<sup>5)</sup>のパラメータをそれぞれ用いた。DMNの電荷に関してはGaussian03W<sup>6)</sup>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ワルド法を使用した。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。

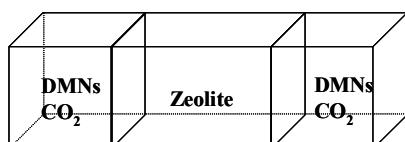


Figure 1: Image of simulation cell

## 結果

Fig. 2 に計算値と実験値のCO<sub>2</sub>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)+CO<sub>2</sub>(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CO<sub>2</sub>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る。この現象は2,7-DMN(1)+CO<sub>2</sub>(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。

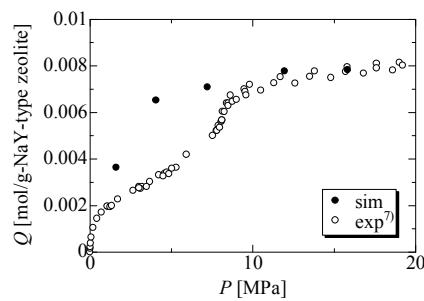


Figure 2: Adsorption isotherms of carbon dioxide on NaY-type zeolite at 308K

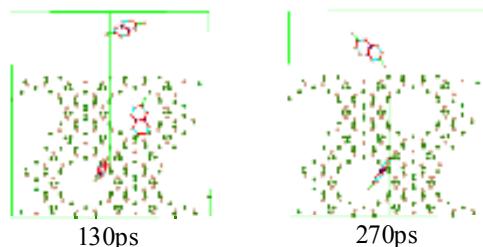


Figure 3: Snapshots of adsorption simulation

## 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