

L02

量子効果を考慮したマイクロ多孔体への水素同位体吸着シミュレーション

(京大工)○吉末 幸祐・(正)田中 秀樹・(正)宮原 稔*

1. 緒言

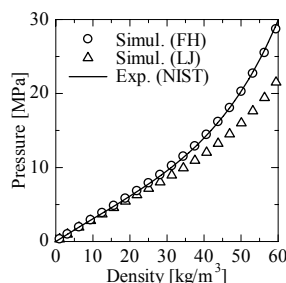
近年, ^2H (D), ^{13}C , ^{18}O などの高価な安定同位体の需要が高まっている。中でも重水素は, LSI の長寿命化, 光ファイバーの透過率向上など, 様々な分野において利用されており, 今後のさらなる需要の増加が見込まれる。重水素の分離法としては, 水の電気分解, 液化水素の精留 (20 K), 化学交換法 ($\text{H}_2\text{O}^{\text{I}} + \text{HDS}^{\text{S}} \rightleftharpoons \text{HDO}^{\text{I}} + \text{H}_2\text{S}^{\text{S}}$) などが挙げられるが, その選択率は小さく, 分離操作のためのエネルギーコストも大きい。そこで, 本研究ではマイクロ多孔体による水素同位体の吸着分離法¹⁾に注目し, 水素同位体の混合流体 (H_2/D_2 , H_2/HD) の吸着シミュレーションを行うことでその分離特性の評価を行なった。

2. シミュレーション

水素のように質量の小さな分子は低温下において原子核が量子化されるため, 古典的な取り扱いが不可能となる。本研究では, H_2 , HD , D_2 の分子間相互作用として, その量子効果を考慮した Feynman-Hibbs (FH) の有効ポテンシャルを仮定した。

$$\phi_{\text{FH}}(r_{ij}) = \phi_{\text{LJ}}(r_{ij}) + (\beta\hbar^2/24\mu_r)\nabla^2\phi_{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (1)$$

ここで, r_{ij} は分子間距離, ϕ_{LJ} は Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル ($\sigma_{\text{FF}} = 0.296 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{FF}}/k_{\text{B}} = 34.2 \text{ K}$), $\beta = 1/k_{\text{B}}T$, T は温度, $1/\mu_r = 1/m_i + 1/m_j$ (m は分子の質量) である。図 1 は, FH ポテンシャルを用い, カノニカル MC 法によって H_2 流体の圧力-密度曲線 (77 K) を計算したものである。古典的な LJ ポテンシャルに対して量子効果を補正した FH ポテンシャルによる圧力-密度曲線は, 実験結果 (NIST) に良く一致しており, 量子性を有する H_2 流体の物性を予測可能であることが分かる。

図 1 H_2 流体の圧力-密度曲線 (77 K)

マイクロ細孔の形状と

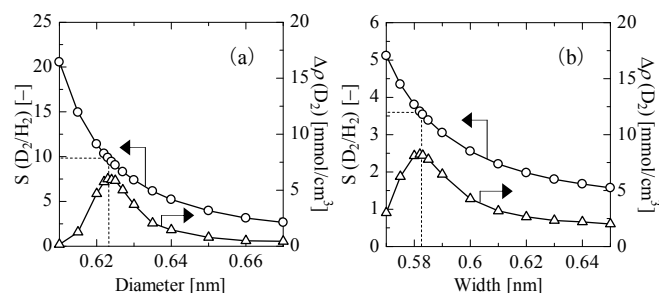
としてはシリンダーおよびスリット型を仮定した。また, 細孔壁は炭素壁とし, 面内炭素原子密度を 38.2 atoms/nm^2 , その相互作用パラメーターを $\sigma_{\text{ss}} = 0.340 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{ss}}/k_{\text{B}} = 28.0 \text{ K}$ とした。混合吸着のシミュレーション手法としては, グランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法を用いた。尚, 成分 j に対する i の選択率を以下のように定義する。

$$S(i/j) = (\rho_i/\rho_j)_{\text{pore}} / (\rho_i/\rho_j)_{\text{bulk}} \quad (2)$$

ここで, $(\rho_i/\rho_j)_{\text{pore}}$ および $(\rho_i/\rho_j)_{\text{bulk}}$ は, それぞれ細孔内および気相中における成分 i のモル分率である。

3. 結果と考察

本研究では, 分離操作として 77 K における平衡分離法を仮定し, 吸着圧力を 1 MPa, 脱着圧力を 0.1 MPa とする。また, その 2 つの圧力間における成分 i の吸着密度の差を $\Delta\rho(i)$ と定義する。図 2(a) および 2(b) は, 混合吸着 GCMC シミュレーションによって得られた, シリンダー型およびスリット型細孔における $S(\text{D}_2/\text{H}_2)$

図 2 $S(\text{D}_2/\text{H}_2)$ と $\Delta\rho(\text{D}_2)$ の細孔径依存性: (a) シリンダー型, (b) スリット型

(圧力 1 MPa, $(\text{D}_2/\text{H}_2)_{\text{bulk}} = 1$) と $\Delta\rho(\text{D}_2)$ の細孔径

依存性を示したものである。ここで, 細孔径は原子中心間距離とする。シリンダー型, スリット型細孔共に $\Delta\rho(\text{D}_2)$ が極大となる細孔径 (0.623 nm および 0.582 nm) が存在することがわかる。この時の $S(\text{D}_2/\text{H}_2)$ は, それぞれ 9.9 および 3.6 であり, 液化水素の精留における選択率 (1.5) よりも大きな値となっている。また, スリット型細孔よりもシリンダー型細孔の方が D_2 の分離に適していることが分かる。同様に HD/H_2 系では, 細孔径 0.625 nm (シリンダー型細孔) において $\Delta\rho(\text{HD})$ が極大となり, $S(\text{HD}/\text{H}_2) = 4.3$ が得られた。図 4 は, 混合吸着 GCMC シミュレーションによって得られたシリンダー型細孔 (細孔径 0.625 nm) における吸着平衡線図 (温度 77 K, 圧力 1 MPa) である。また図 4 には Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) による推算結果を示している。IAST は, 吸着相と気相間の平衡状態についてラウール則を適用した理論であり, 本研究では, GCMC 法によって計算した H_2 , HD , D_2 の単成分吸着等温線から吸着平衡線図を推算した。IAST による推算結果は GCMC 法による混合吸着シミュレーションと良好な一致を示している。このことから, H_2 , HD , D_2 の単成分吸着等温線を測定することによって, 吸着平衡線図を正確に推算することが可能であると考えられる。

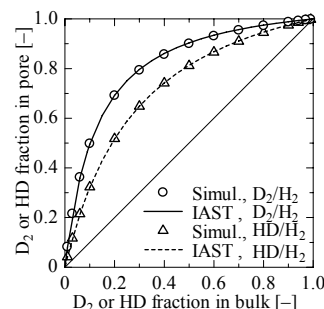


図 4 吸着平衡線図 (シリンダー型細孔, 細孔径 0.623 nm, 温度 77 K, 圧力 1 MPa)

4. 結言

D_2 の吸着分離に最適な細孔の幾何学形状はシリンダー型細孔であり, かつその細孔径は 0.623 nm ($S(\text{D}_2/\text{H}_2) = 9.9$ および $S(\text{HD}/\text{H}_2) = 4.5$) であることが分かった。さらに, IAST 法を用いることで, 各水素同位体の単成分吸着等温線から混合吸着等温線を正確に推算可能であることが明らかになった。

【参考文献】 1) H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Low Temp. Phys.*, **157**, 352 (2009).

* Fax: 075-383-2652, E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp