

平成21年4月30日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686061
 研究課題名（和文） 膜工学におけるモデリングケミストリーの応用展開：新規な膜性能推算法の確立と実証
 研究課題名（英文） Establishment and Application of Modeling Chemistry in Membrane Technology: Novel Design Method for Membrane Separation Systems
 研究代表者
 高羽 洋充（TAKABA HIROMITSU）
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80302769

研究成果の概要：膜分離法の多様なニーズへの応用においては、要求される分離性能に見合った膜の選定や開発に加え、操作条件などの最適化などを行うことが必要であり、膜性能の理論的な推算法が必要不可欠である。ニーズの多様化に伴い、多成分系、反応分離などの機能付加分離など、複雑系での膜性能の推算法、が求められてきている。このような複雑系では、現象の“解析的な”モデル化が困難なことが多く、従来の膜性能推算法を適用することが困難な場合が多い。そこで本研究では、モデリングケミストリーに基づく、複雑系にも適用でき得る新しい膜性能の推算法を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	22,400,000	6,720,000	29,120,000

研究分野：膜分離工学、化学工学、計算化学、材料化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・ 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：化学工学、シミュレーション工学、膜設計、ゼオライト膜

1. 研究開始当初の背景

膜分離法の多様なニーズへの応用においては、要求される分離性能に見合った膜の選定や開発に加え、操作条件などの最適化などを行うことが必要であり、膜性能の理論的な推算法が必要不可欠である。従来では、拡散方程式に基づいた“解析的な”膜性能推算法が開発されてきたが、ニーズの多様化に伴い、多成分系、反応分離などの機能付加分離など、複雑系での膜性能の推算法、が求められてきている。このような複雑系では、現象の“解

析的な”モデル化が困難なことが多く、従来の膜性能推算法を適用することが困難な場合が多い。そのため、複雑系にも適用でき得る、新しい膜性能の推算法が求められていた。

2. 研究の目的

計算化学は、現象のモデル化の必要がない新しい膜性能評価法として期待されている。しかしながら、現状では、計算スケールの問題から、いまだ定量的な膜性能評価には至っていない。一方、機械工学などの分野におい

ては、計算化学に“マルチフィジックス”という概念が導入され新しい展開をみせている。“マルチフィジックス”とは、分子動力学と流体力学の連結、電磁気学と流体力学の連結など、複数の物理モデルを連成して、シームレスな材料設計を可能とする方法論のことである。この“マルチフィジックス”の概念を、従来の膜工学を融合と融合させることができれば、ミクロな計算化学的手法を取り入れた、新しい膜設計手法を確立することができる。本申請では、このような、“マルチフィジックス”の概念を拡張し、化学工学的な概念を取り入れた方法論を“モデリングケミストリー”と名付ける。“モデリングケミストリー”とは、分子シミュレーション、流体力学、拡散方程式、などの様々なモデリング手法を補完的に利用しながら、一つの推算方法として活用していく方法論と定義する。本研究の目的は、この“モデリングケミストリー”に基づく新しい膜性能評価法の開発、およびその実証である。具体的には、方法論の体系化、汎用ツールの開発と公開、実証試験、の3つに取り組む。

3. 研究の方法

新しい方法論として確立するためには、モデリング手法の利用方法と適用範囲を体系化する必要がある。方法論の体系化では、様々なモデリング手法をどのように補完して利用すべきかを、分離法（浸透気化やガス透過など）、膜種類（逆浸透膜、ナノ濾過膜など）、で区分して体系化する。また、実験で測定されるようなデータ（透過流束 vs 圧力、分離係数 vs 温度など）の求め方について、標準的なシミュレーション方法を定める。申請者はこれまで、非平衡分子動力学法、モンテカルロ法、数値流体力学、などさまざまなプログラムを開発し、膜法に応用してきた。その経験を活用することになる。

新しい手法が膜性能評価法として広く認知されるためには、多くの研究者が自由に活用できて議論できる環境が必要である。汎用ツールの開発と公開では、上記で示された様々なモデリング手法の標準となるべきプログラムの開発、そして、多くの膜研究者がインターネット上で自由に利用できる計算環境の構築を行う。現在、膜法に特化した分子シミュレーションプログラムは市販されておらず、また同じ手法でも研究者グループによってアルゴリズムの細部に違いがある。そこで、標準となるべき手法を公開することで、計算手法の平準化も目指す。

実証試験では、具体例を設定して実際の膜性能評価実験を行い、公開されたプログラムの実行結果と比較することで、その有効性を示す。具体例としては、例えば、・MFI型ゼオライト膜でのガス透過、・A型ゼオライト膜で

の脱水浸透気化、・シリカ膜による水素分離、・精密濾過膜によるポリマー粒子濾過、・ナノ濾過膜によるイオン分離、・分離膜のモジュール特性評価、について取り組む。

4. 研究成果

本申請の遂行によって、“モデリングケミストリー”に基づく新しい膜性能推算法の基礎を確立した。現在、分離膜は、分子篩膜や、バイオメテック膜、触媒反応と一体化したプロトン伝導膜、などより複雑化・機能化しており、そのような次世代の分離膜の性能評価に、分子レベルから膜性能を推算できる手法はこれまでなかった。本研究ではモデリングケミストリー”に基づく新膜性能推算法を提唱し、従来では試行錯誤的な実験と、間接的な解析のみであった膜工学分野において、最新の計算化学を応用した新しい膜性能推算法という研究分野を創製することに成功した。次世代膜を解析し研究を推進していく基盤技術となることが期待される。

(1) 種々の膜分離法の階層化、そしてそれぞれに適したモデリング手法の選定を行った。具体的には、膜法を、分離形態（ガス透過、濾過、逆浸透など）、膜種類（精密濾過膜、限外濾過膜、ガス分離膜など）で分類した。さらに、適用範囲を明確にするために、応途（水素精製、アルコールからの脱水、水処理など）、推算すべき膜性能値（透過流束、分離係数、回収率など）で階層的に分類し、それぞれのケースについて、モデリングケミストリー手法で推算される膜性能値を計算するのに適したモデリング手法を選定し一覧表としてまとめた。

(2) モデリング手法について、複数のモデリング手法を利用する場合を想定し、計算化学の専門家ではない実験系の研究者が、容易に利用できる環境の構築を行った。具体的には、微細孔をもつ分離膜の分離係数を原子間相互作用に基づいて計算できるグランドカノニカル分子動力学法シミュレータ、取り扱う原子数の規模を飛躍的に増大させ特に液相系のシミュレータを実現する平均場ポテンシャルの作成シミュレータ、平均場ポテンシャルにもとづくマルチスケール動力学法シミュレータ、について入出力インターフェイスおよび解析インターフェイスの開発に成功した。

(3) 上記開発したグランドカノニカル分子動力学法シミュレータに関して、プログラムを一般研究者が利用できるよう公開した。日

本膜学会と協力して「膜学実験法「人口膜編」CD版に、プログラムとその原理・利用方法を収録した(図1参照)。本書は膜学会から発売されている。また、膜学会が主催する「膜学実験法講習会」(平成19年~20年度毎年、秋に東京か関西で開催)でプログラムを配布し、利用方法の講習を行った。また、プログラムの一部は、分離技術会のホームページ(<http://www.sspej.gr.jp/>)において「計算化学シミュレーション講座」として解説・公開した。平均場ポテンシャルに関するシミュレータについては、現在、市販化を進めている。

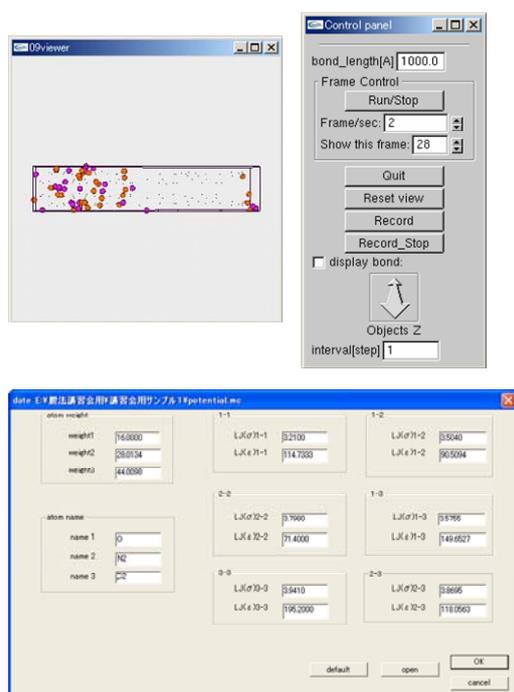


図1 開発されたシミュレータ

(4) 平均場ポテンシャルに関するシミュレータを利用して、逆浸透膜・ナノろ過膜の主用途である膜を利用した水処理系のモデリング手法を開発した。具体的には、液系を取り扱える新しい平均場ポテンシャルアルゴリズムを開発し水処理膜のファウリング、およびファウリング状態における透水性を、シミュレーションから評価できるプログラムを開発した。従来、液相分離系の分子シミュレーションは計算負荷が大きく応用例は極めて限られていた。本手法は、この限界を打破し実際のデータと比肩できる結果を得ることができる。具体的な応用例として、芳香族系ポリアミド逆浸透膜における種々の有機物のファウリング現象をシミュレーションし、その特性を明らかにした(図2参照)。その成果は、2008年米国で開催された膜国際会議等で発表されている。

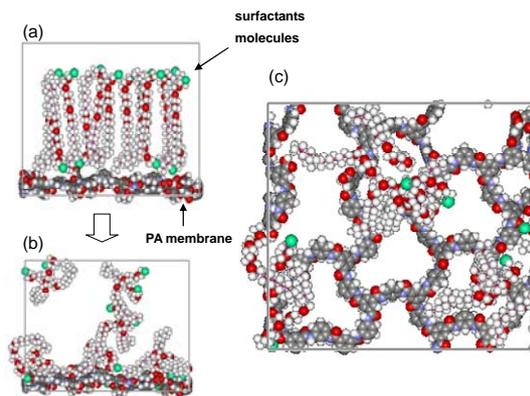


図2 平均場ポテンシャルシミュレータで予測された逆浸透膜の界面活性剤によるファウリング状態

(5) モデリングケミストリー計算化学による最適膜構造スクリーニング技術を開発した。多孔構造をもつ分離膜の透過性を予測するために、吸着量をグランドカノニカルモンテカルロ法および構造活性相関で評価し、拡散性を非平衡系メソスコピック・モンテカルロ法で解析、両者を併せて膜透過係数を求める方法を考案した。この方法に基づき汎用プログラムを開発し、二酸化炭素分離システムに最適な膜構造の探索に適用した。その結果、1600以上の膜構造の性能評価を高速に行うことに成功し、二酸化炭素分離において10000以上の分離係数をもつ膜が選定された。図3にはその結果を、二酸化炭素分離係数および透過係数を変数としてまとめた。このグラフでは右上にいくほど高性能であり、従来の性能を凌駕する膜の存在が予測されている。また、この成果からシミュレータが極めて有用であることがわかり特許申請に結びついた(特開2007-319808)。

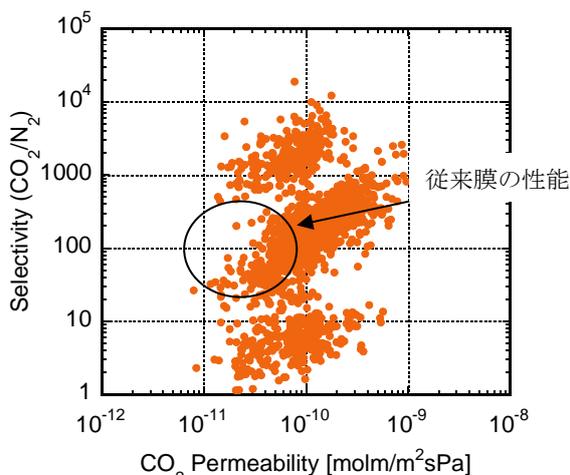


図3 最適膜構造スクリーニングのシミュレーション結果(二酸化炭素/窒素系)

(6) 上記(4)および(5)に関して、開発されたシミュレータの実証試験を外部実験研究者と協力して実施した。平均場ポテンシャルに基づいて膜ファウリング・透水性シミュレーションでは、界面活性剤、高級アルコール、脂肪酸など種々の有機物の逆浸透膜ファウリング性を評価し、同様の条件での実験が実施された。その結果、シミュレーションの良好な予測性が確認された(川勝孝博、高羽洋充、宮本明、分離技術会(2008)S7-P13等で成果報告済み)。

また項目(5)についても予測された構造に類似の構造をもつゼオライトに実証試験を行い、二酸化炭素/窒素/水の3成分系で優れた二酸化炭素吸着性を示すゼオライト種が発見された。

(7) モデリングケミストリーの応用展開を実証するため、新規な応用分野および手法の開発を行った。具体的には、タンパクなどの巨大分子の精密ダイナミクス解析、プロトン伝導機構、液相ナノろ過膜のモデリング、ゼオライトの'slow diffusivity'の高速推算アルゴリズムの開発、等を実施した。従来では経験的要素が多かった現象を、数値シミュレーションで理論的に解析してくことに成功した。一例として、人工膜表面でのタンパク質などの挙動をソフトドッキング手法と平均場ポテンシャルで解析した結果を図4に示す。まずC3bタンパク質表面の親疎水性領域解析に基づいてソフトドッキングシミュレーションを行い各種透析膜面での付着構造を調べた。それら付着構造に基づいて各種透析膜材との相互作用を調べた。この相互作用の大きさの序列は透析膜の補体活性度合いと相関があることを見出した。

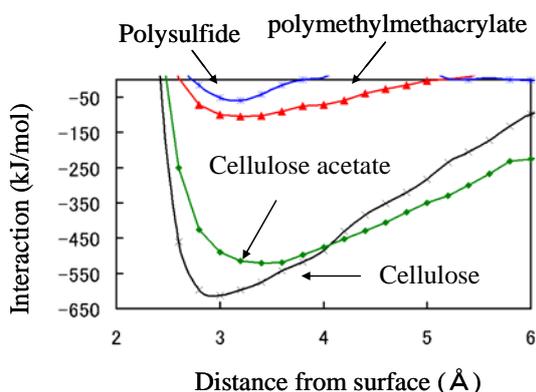


図4 C3b 補体と各種透析膜との相互作用の計算結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Ryo Nagumo, Hiromitsu Takaba, Shin-ichi Nakao, "Accelerated computation of extremely 'slow' molecular diffusivity in nanopores", Chem. Phys. Lett. 458 (2008) 281-284. (査読有)
- ② Hiromitsu Takaba et al. (他12名), "Development of the Reaction Time Accelerating Molecular Dynamics Method for Simulation of Chemical Reaction", Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 7955-7958. (査読有)
- ③ Ryo Nagumo, Hiromitsu Takaba, and Shin-ichi Nakao, "A Methodology to Estimate Transport Diffusivities in 'Single-file' Permeation through Zeolite Membranes Using Molecular Simulations", J. Chem. Eng. Jpn., 40 (2007) 1045-1055. (査読有)
- ④ Hiromitsu Takaba, Yasushi Onumata and Shin-ichi Nakao, "Molecular Simulation of Pressure-driven Fluid Flow in Nanoporous Membranes", J. Chem. Phys., 127 (2007) 054073. (査読有)
- ⑤ Yudai Ohta, Hiromitsu Takaba and Shin-ichi Nakao, "A Combinatorial Dynamic Monte Carlo Approach to Finding a Suitable Zeolite Membrane Structure for CO₂/N₂ Separation", Microporous and Mesoporous Materials, 101 (2007) 319-323. (査読有)
- ⑥ 高羽洋充、坪井秀行、古山通久、畠山 望、遠藤 明、久保百司、Carlos Del Carpio、宮本 明、「液相系膜分離における計算化学の応用展開」、膜、32 (2007) 80-88. (査読無)
- ⑦ Hiromitsu Takaba, Hideki Hayashi and Shin-ichi Nakao, "Development of Pressure Controlled Grand Canonical Ensemble Monte Carlo for Efficient Estimation of Solubility in Polymer", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 32 (2006) 31-38. (査読有)
- ⑧ Hiromitsu Takaba, Atsushi Yamamoto and Shin-ichi Nakao, "Modeling of Methane Permeation through a Defect Region in Zeolite Membranes", Desalination,

[学会発表] (計3件)

- ① 高羽洋充、他7名、Development of Novel Molecular Modeling Technique for Membrane Fouling in Water Treatments、膜国際会議 (ICOM2008)、2008年7月13日、ホノルル、米国
- ② 高羽洋充、佐藤実来、河村光隆、中尾真一、宮本 明、「荷電膜におけるイオン阻止挙動の分子シミュレーション」、膜シンポジウム2006、2006年11月22日、京都
- ③ Hiromitsu Takaba, Yudai Ohta and Shin-ichi Nakao, "Design of Novel Porous Membranes for High Efficient CO₂/N₂ Separation Using Combinatorial Simulation Technique", AIChE Annual Meeting 2006, 2006年11月16日, San Francisco, CA, United States

[図書] (計3件)

- ①高羽洋充、(分担執筆)他19名、「表面分析技術選書 計算シミュレーションと分析データ解析」、丸善株式会社、pp. 3 - 20 (2007).
- ②高羽洋充、(分担執筆)他26名。「膜学実験法 人口膜編」CD出版、日本膜学会編、pp. 311 - 329 (2006).
- ③高羽洋充、(分担執筆)他13名、「化学工学における分子シミュレーションの活用 - 基礎と応用 -」、第4章「膜分離への応用」、第5章「触媒工学への応用」、分離技術シリーズ8、分離技術会、pp. 99 - 131 (2006).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

1. 名称：分離膜のシミュレーション方法、シミュレーション装置、プログラムおよび該プログラムを記録したコンピュータ読み取り可能な記憶媒体ならびに分離膜
発明者：高羽洋充・中尾真一・余語克則・山田興一
権利者：同上
種類：特許
番号：特開 2007-319808
出願年月日：2006年6月1日
国内外の別：国内

[その他]

分離技術会のホームページ

(<http://www.sspej.gr.jp/>)

研究室ホームページ

(<http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/index>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高羽 洋充 (TAKABA HIROMITSU)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80302769

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし