

機関番号：82641

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760615

研究課題名 (和文) 毛管相分離現象に起因する

ナノ細孔内超高速移動現象の解明と化学工学モデル化

研究課題名 (英文) Rapid mass transfer caused by capillary phase separation and its modeling

研究代表者

神田 英輝 (KANDA HIDEKI)

(財) 電力中央研究所・エネルギー技術研究所・主任研究員

研究者番号：90371624

研究成果の概要 (和文)：平衡状態に関する液体同士の接触界面のナノスケールでの状態、ナノ細孔内に特有の細孔壁相互作用ポテンシャルの影響下にある液体の平衡状態、すなわち毛管相分離現象と、これに伴うナノ細孔内移動現象を検討した。その結果、液体同士の接触界面における、温度・液体間相互作用強度と、Tolman's、界面張力、バルク飽和濃度の関係を明らかにした。また、毛管相分離状態にある液体は、飽和溶解度より低い溶解度で分相し、ナノ細孔内の物質移動には毛管相分離現象が寄与していることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：Nanoscale interfacial equilibrium condition of binary Lennard-Jones liquid phases, capillary phase separation of binary Lennard-Jones liquids in nanopores, and mass transfer phenomenon caused by capillary phase separation in nanopores are examined. The larger the value of T^* or ϵ (AB), the larger is Tolman's length, the smaller is the interfacial tension, and the larger is the equilibrium bulk concentration. Moreover, in nanopores, the relation between the bulk concentration and rate of mass transfer was clarified. Curvature radius of the meniscus is smaller, the inner pressure of condensed liquid in pore is lower by stronger Laplace effect. Therefore, amplified pressure difference should be occurred in condensed phase nestled between the two different bulk conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |
| 2010年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| | | | |
| | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：工学

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：吸着、相転移

1. 研究開始当初の背景

世界の石炭可採埋蔵量の半分を占める褐炭・亜瀝青炭や、日本の主要な産業廃棄物である汚泥は、高含水であるため、日本の火力発電用燃料として用いることが難しい。現在、褐炭・亜瀝青炭は多量の水分の重量の分だけ

輸送コストがかかるため、発電効率が悪い産炭国の山元発電で消費されており、また汚泥は廃棄物として助燃剤で焼却処分されている。これらを現地で『省エネルギー』で脱水して、日本の火力発電用燃料として利用できれば、高水分炭を燃料とした際の発電効率が

向上すると共に、カーボンニュートラルなバイオマスである汚泥も燃料に転換でき、二酸化炭素の排出量を大幅に削減可能になる。しかし、既存の脱水技術は、全て100℃以上の加熱による脱水・乾燥技術であり、多量のエネルギーを消費する。そこで、常温・非加熱で脱水する事で、消費エネルギーを大幅に削減する方法を考案した。考案した新型プロセスは、次世代クリーン燃料である液化ジメチルエーテル (DME) の吸水能を活かして、液化DMEを水分の抽剤として利用するものである。

本成果を世の中に還元するには、装置を大幅にスケールアップしなければならない。そのためには、液化DMEによる脱水メカニズムを理解する必要がある。高水分炭や汚泥は、それぞれナノ細孔構造やナノ微粒子構造を有するので、その微細空隙内の水が液化DMEで抽出される挙動を考察する必要がある。

2. 研究の目的

液体同士の接触界面の状態、平衡状態、物質移動に関する、ナノスケールでの実験的検討は世界的にも見られず、基礎的知見も殆ど無い状況にある。さらに、液化DMEは可燃性であるとともに、加圧された液化ガスのナノスケールの挙動を実験的に観察するのは危険を伴う。

そこで、分子シミュレーションを用いて、液化DMEによる脱水現象を分子レベルで明らかにする。ここで、石炭・汚泥・水・液化DMEの構造・挙動のマイクロ設定は極めて複雑であり、分子シミュレーションで再現するのは現実的ではない。また、液体同士の接触界面の基礎的理解すら乏しい状況にある。

そこで、まず、単純化した系における現象解明を本研究にて行う。具体的には、2種類のLennard-Jones液体のスリット状ナノ細孔内での毛管相分離挙動を、平衡論的に解明した後、異なる平衡状態において到達した粒子配列状態を各々連結し、毛管相分離挙動とナノ細孔内の移動現象との関係を明らかにする。その際、参照系となる、バルク空間における、2種類のLennard-Jones液体の平衡挙動、および、ナノレベルでの接触状態、界面特性についても明らかにする。

以上まとめれば、本研究の全体構想は、液体の基礎的な接触状態や、空隙内挙動をナノスケールで理解することにある。

3. 研究の方法

(1) バルク空間における、2種類のLennard-Jones液体の平衡挙動の解明

図1に示す直方体の、バルク液体シミュレーションセルを用い、分子動力学シミュレーションを行った。2種類のバルク液体には、

単一でのバルク物性が広く知られているLennard-Jones Arを用いた。2種類のバルク液体に違いを設け、相互溶解度上限を設けるため、Ar(A)-Ar(B)の相互作用は、Ar(A)同士、Ar(B)同士の間の相互作用強度の0.8倍とした。 α は0.55から0.80の間で適宜設定した。Lennard-Jones相互作用で無次元化された温度 T^* は0.70から1.00の間で適宜設定した。また、Lennard-Jones Arの切断距離は $5 \cdot$ であり、Full Lennard-Jones相互作用と見なせる設定である。Ar(A)の粒子数は3200、Ar(B)は6400である。

(2) 毛管相分離挙動とナノ細孔内の移動現象との関係の解明

ナノ細孔(微細空隙)内部で、水が液化DMEが入り替わる置換について、毛管凝縮に似た、毛管相分離現象が関係しているもの推察した。つまり、DMEが流れる上流側と下流側で、DME中の水分濃度が異なり、この水分濃度の異なるDMEに挟まれた細孔内

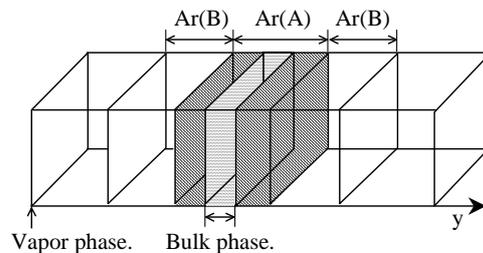


図1 バルク液体シミュレーションセル

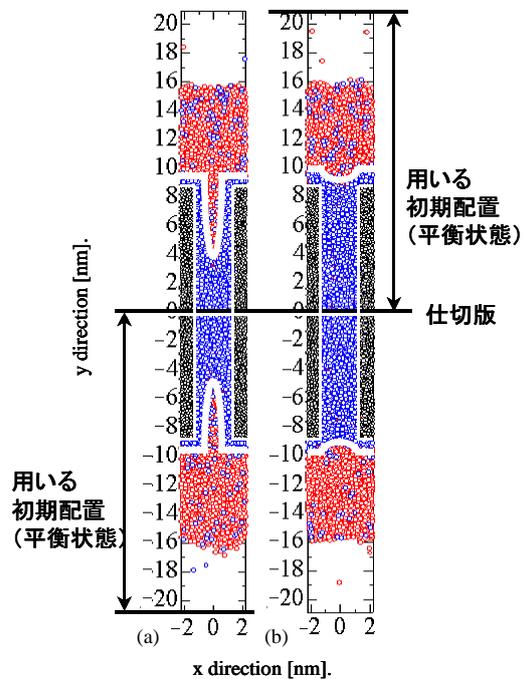


図2 細孔内物質シミュレーションセルの作成方法

部の「凝縮水」では、Laplace 効果で増幅された圧力勾配が発生し、これが「凝縮水」を押し流している可能性があるのではないかと推察している。

この考えの妥当性を検証するため、図2に示すように、細孔の内部と外部を同時にシミュレート可能なセルを設定した。黒色が細孔壁であり Lennard-Jones 酸素を設定した。赤色がDMEに相当する Ar(A)、青色が水に相当する Ar(B)である。その際、図2のスナップショットの様に、LJ 粒子 Ar(A)、Ar(B)の、粒子数の割合を変えることで、バルク領域の濃度が異なる状態を作り出すことが可能である。バルク液相 Ar(A)中の Ar(B)の濃度が低い図2(a)では、毛管相分離のメニスカス界面が著しく歪み、界面の曲率半径が小さくなる。これに対して、Ar(B)の濃度が高い図2(b)では、メニスカス界面は細孔入口付近で僅かに歪むだけで、界面の曲率半径は大きい。メニスカス界面の曲率半径が小さいほど Laplace 効果が強く働き、界面を挟んだ2つの相の間に、大きな圧力差を生じさせる。従って、毛管相分離した凝縮相ではメニスカス界面の曲率半径が小さいほど内圧が低くなると考えられる。本研究では、図2(a)の下半分と図2(b)の上半分を仕切板(厚み $=1\sigma$ Ar)を挟む形で接続した初期配置のシミュレーションセルを設計した。そして、仕切板を外した後の Ar(B) 相の移動挙動を把握することで、ナノ細孔内での『凝縮液』の『超高速移動現象』を把握した。

4. 研究成果

(1) バルク空間における、2種類の Lennard-Jones 液体の平衡挙動の解明

図3にバルク液体シミュレーション結果の一例を示す。 α は0.70、 T^* は0.80である。図3の上部は局所密度分布であり、実線が Ar(A)、破線が Ar(B)である。Ar(A)と Ar(B)

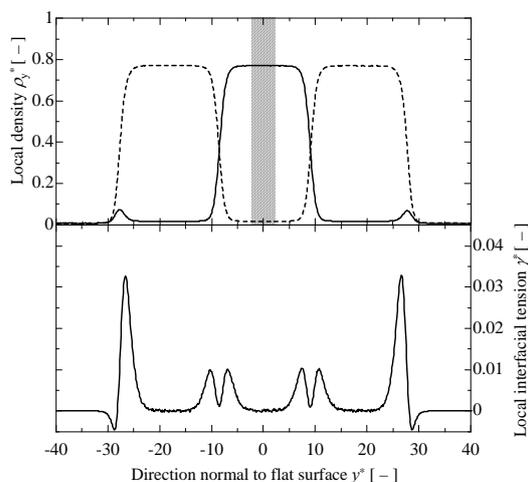


図3 バルク液体シミュレーション結果の一例

の局所密度分布が等しくなる位置を、ゼロ分割面と定義した。また、 $y=0$ 近傍の背景が灰色の部分、ゼロ分割面を含む界面から十分に離れた部分であり、この領域の Ar(A)と Ar(B)の割合からバルク状態における、飽和溶解度 C_s を決定した。

また、図3の下部は局所界面張力の状態である。算出のための y 方向の刻み幅 Δy^* は 0.1σ (Ar)である。図3に示すように、ゼロ分割面の両脇に張力面が発生した。巨視的には、これら二つの張力面の寄与を界面張力と認識される。

様々な α と T^* の組み合わせにおける、界面張力の値を図4に示す。 α と T^* が大きいほど、界面張力は小さくなるとともに、その具体的な数値を解明した。なお、切断距離 5σ における類似のシミュレーションは前例が見あらず、貴重な結果であると考えられる。

続いて、ゼロ分割面と張力面の位置的なずれを表す Tolman's length と、 α と T^* の関係を図5に示す。 α と T^* が大きいほど、Tolman's length は長くなるとともに、その

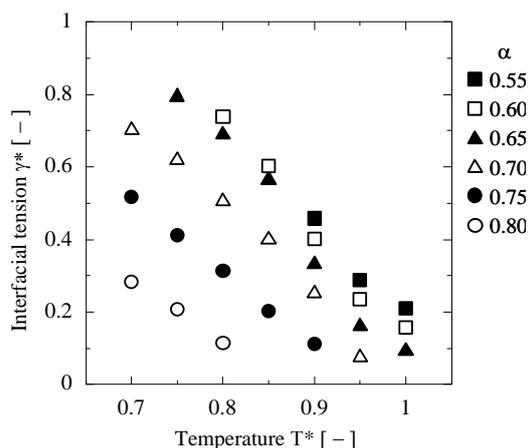


図4 バルク液液界面における界面張力とバルク液体のマイクロ設定との関係

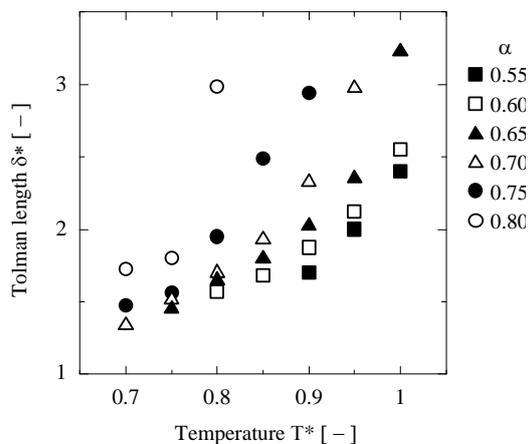


図5 Tolman's length とバルク液体のマイクロ設定との関係

値が数 σ (Ar) に及ぶこと、また具体的な数値を解明した。

また、様々な α と T^* の組み合わせにおける、バルク空間 (図3 上部の背景が灰色の部分) における Ar(A) と Ar(B) の粒子数割合を具体的に明らかにした。この値を図6 と図7 に示す。これら様々なマイクロ設定での、切断距離 5σ における類似のシミュレーションは前例が見あらず、バルク空間における平衡関係の貴重な学術的基礎データである。

(2) 毛管相分離挙動とナノ細孔内の移動現象との関係の解明

図2のシミュレーションセルを用いて、ナノ細孔の上部と下部のバルク液体中の Ar(B) 濃度を様々に変化させて、シミュレーションを行った。まず、Ar(B) 濃度が高いバルク液相 (濃度 C1)、Ar(B) 濃度が低いバルク液相 (濃度 C2) と、それぞれ平衡な毛管相分離状態をシミュレートし、これらのシミュレーション

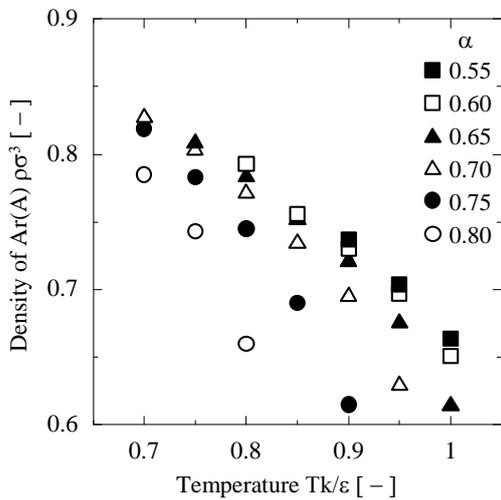


図6 バルク空間における飽和溶解度

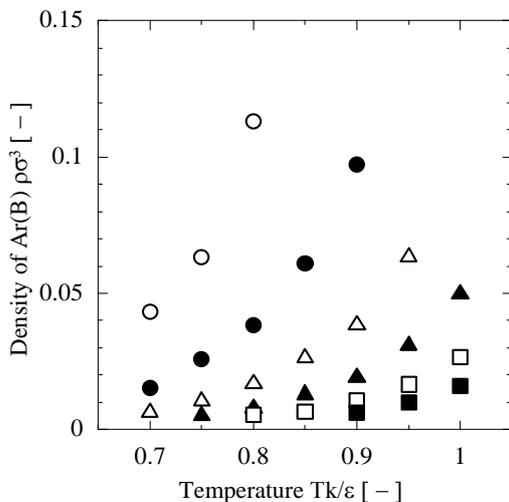


図7 バルク空間における飽和溶解度

セルを図8の様に接続した。

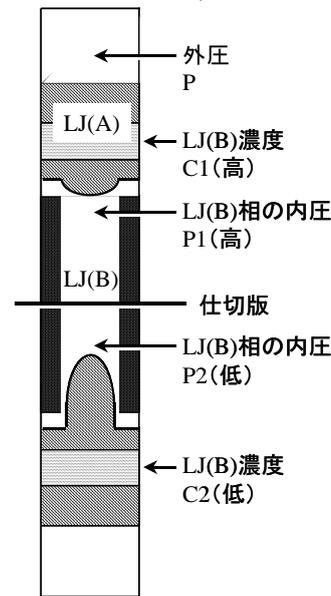


図8 細孔内物質移動機構の概念

この接続したセルの粒子位置を、シミュレーションの初期配列として、分子動力学シミュレーションを行い、図8において濃度 C1 と平衡な毛管分離相の Ar(B) 粒子の、ナノ細孔軸方向の移動を追跡した。

この MD シミュレーションとは独立して、ナノ細孔内での移動現象と液液相分離現象との関係を記述するモデル式を構築した。

バルク液相 Ar(A) 中の Ar(B) の濃度が低い図8の上半分では、Ar(B) 濃度が高いバルク液相 (濃度 C1) と平衡関係にあるので、毛管相分離のメニスカス界面の歪みは小さい。濃度 C1 のバルク液相と平衡関係にある毛管相分離相の内圧 P1 は以下の式で表すことができると考えられる。

$$P1(x) = P + \frac{kT \ln(C1/C_s) - \Delta\psi(x)}{V}$$

ここで、k はボルツマン定数、T は温度、 C_s はバルク液相における飽和濃度である。v はアルゴンBの分子容、 $\Delta\psi$ はアルゴンBの吸着ポテンシャルである。x は細孔内の位置である。 $\Delta\psi$ が x の関数であるので、P1 も x の関数となる特徴がある。

一方で、図8の下半分では、Ar(B) 濃度が低いバルク液相 (濃度 C2) と平衡関係にあるので、毛管相分離のメニスカス界面が著しく歪む。濃度 C2 のバルク液相と平衡関係にある毛管相分離相の内圧 P2 は、P1 と同様に以下の式で表すことができると考えられる。

$$P2(x) = P + \frac{kT \ln(C2/C_s) - \Delta\psi(x)}{V}$$

毛管相分離相の Ar(B) 粒子の、ナノ細孔軸方向の移動現象が、毛管凝縮相の両端の内圧の差に起因すると考えられる。この時、内圧の差 P1-P2 は以下の式で表すことが出来る。

$$P1 - P2 = \frac{kT \ln(C1/C2)}{V}$$

P1 と P2 はそれぞれ x に依存していたが、この原因である $\Delta\psi$ の項が相殺したため、内圧の差 P1-P2 は x の関数とはならないと考えられる。

この化学工学モデルの考え方の妥当性を検証するため、 $\ln(C1/C2)$ と、C1 と平衡な毛管相分離相の Ar(B) 粒子の、ナノ細孔軸方向の、無次元拡散係数の関係を検討した。その結果を図 9 に示す。無次元拡散係数は、 $\ln(C1/C2)$ とほぼ比例したことから、本研究で提案した化学工学モデルの妥当性が示された。

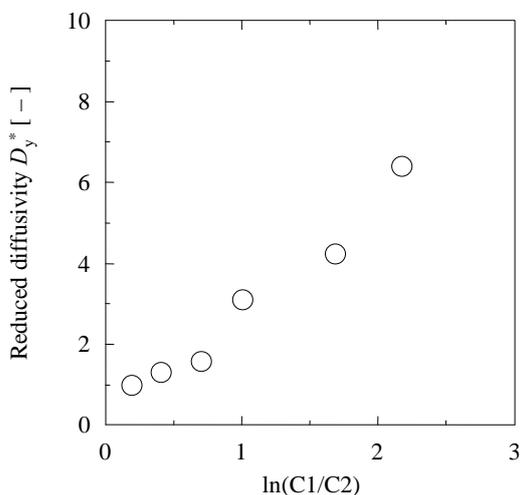


図 9 バルク空間における濃度差と細孔内物質移動の関係

これらの結果を踏まえて、二種類の Lennard-Jones 粒子を異種分子で模擬しようと試みたものの、バルク融点が低い粒子がナノ細孔内で凝固する挙動を示したり、バルク空間においても、正常な液-液接触を再現できなかつたりした。このことから、今後の課題として、異種分子のマイクロ設定を詳細に検討する必要性が挙げられる。

また、この検討の中で副次的成果が得られた。二種類の Lennard-Jones 粒子を全く同じに設定した上で、毛管相分離状態と相似の毛管凝縮状態にした上で、細孔壁ポテンシャルを強く設定した結果、凝固現象を模擬することができた。得られた凝固点は、細孔サイズに反比例して降下することが判明した。

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 2 件)

- ① 神田英輝、分子シミュレーションを活用したナノ細孔内三態相平衡・液液相平衡の熱力学モデルの構築、日本吸着学会誌、査読無、24(1)、2010、11-17
- ② Hideki Kanda, Minoru Miyahara, Triple point of Lennard-Jones fluid in nanopores with zero excess pore wall energy, Adsorption Science and Technology, 査読有、27、2009、735-743

[学会発表] (計 5 件)

- ① Hideki Kanda, Two Surfaces of Tension on Both Sides of an Equimolar Dividing Surface of Liquid-liquid Interface in Symmetric Binary Lennard-Jones System, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, 2010/9/19、幕張メッセ
- ② 神田英輝、液液相界面の分割面の両脇に存在する二つの張力面、化学工学会第 42 回秋季大会、2010/9/8、同志社大学
- ③ Hideki Kanda, Two Surfaces of Tension on Both Sides of an Equimolar Dividing Surface of Partially Miscible Lennard-Jones Mixture, The 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption, 2010/5/25、淡路夢舞台国際会議場
- ④ 神田英輝、分子シミュレーションを活用したナノ細孔内三態相平衡・液液相平衡の熱力学モデルの構築 (招待講演)、第 23 回日本吸着学会研究発表会、2009/11/27、豊橋技術科学大学
- ⑤ 神田英輝、牧野尚夫、ナノ細孔内における液液相平衡挙動のモンテカルロシミュレーションと熱力学モデル化、化学工学会第 41 回秋季大会、2009/9/17、広島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神田 英輝 (KANDA HIDEKI)

(財) 電力中央研究所・エネルギー技術研究所・主任研究員

研究者番号：90371624