

京都大学	博士（工学）	氏名	坂中 勇太
論文題目	Modeling of Adsorption Separation Processes Using Flexible Metal–Organic Frameworks with Gate-Adsorption Characteristics (構造柔軟性 MOF のゲート吸着特性を活かした吸着分離プロセスのモデル構築)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、構造柔軟性を有する金属有機構造体(MOF)が示す、ステップ状の吸着挙動(ゲート吸着)における様々な特徴について、それぞれを段階的に検討することによって非等温吸着カラムモデルへと取り入れていくこと、さらには、構築されたカラムモデルを用いて、構造柔軟性 MOF の一種である ELM-11 を活用した圧力スイング吸着(PSA)プロセスの分離性能を評価することを目的としており、序論、結論の他 4 章より構成されている。</p> <p>序論では、昨今のエネルギー情勢上、熱エネルギーに依存しない分離操作である PSA プロセスのさらなる効率化が求められている現状を踏まえ、構造柔軟性 MOF が示すゲート吸着特性を活かした PSA プロセスの実現が重要であることを述べている。ゲート吸着の利点として、吸着成分の容易な脱着回収に加え、転移閾圧のガス種依存性に起因する高いガス選択性を示すことが挙げられる。さらには、構造転移熱が吸脱着熱の一部を相殺する自己熱補償能により、PSA プロセスにおける、温度揺動に伴う吸着性能低下を最小限に留めることが期待される。PSA プロセスの分離性能を評価し、最適な操作を提示するには、吸着カラムモデルによる数値シミュレーションを通じた検討が不可欠であるが、従来材料とは全く異なるゲート吸着現象を取り入れたモデルの開発が進んでいない現状を概観している。また、既往の研究における問題点を指摘し、本論文の目的とそのためアプローチ、各章の概要を述べている。</p> <p>第 1 章では、ゲート吸着の特徴の中でも自己熱補償能のみに着目しており、これを考慮可能な非等温吸着カラムモデルを構築している。自己熱補償能を擬似的に表現するモデル系として、I 型の吸着材と相変化材料(PCM)を同梱した系を選定している。PCM と吸着材の温度を異なる変数として定義することによって、その温度差を推進力として PCM が融解・凝固する過程を表現している。開発されたカラムモデルの妥当性は、PCM を同梱した条件における破過曲線測定の結果と、同条件をシミュレーションによって再現した結果とが良好に一致したことから示されている。また、このカラムモデルを用いて断熱の単通破過過程における PCM の混合比率および融点について検討し、PCM の融解潜熱が、吸着熱による温度上昇を抑制することを示している。この結果、PCM 体積分だけ吸着剤の充填量が減少しているにも関わらず、カラム体積あたりの吸着容量が増大することを明らかとしている。この結果、PCM の充填量には最適値が存在するが、この値が偏微分方程式の求解を必要としないマクロな収支からも推定可能なことを示している。</p> <p>第 2 章では、上記モデルを PSA シミュレータへと拡張し、PSA プロセスにおいて PCM の融解と凝固が与える影響を評価している。カラムの長さやページの時間について設計することによって製品 CH<sub>4</sub> の回収条件を揃えた上で、PCM の混合量が与える影響について比較しており、PCM の潜熱が PSA サイクル中の温度揺動を抑制した結果、製品 CO<sub>2</sub> の純度が向上することを示している。特にカラム中心部における PCM の働きが顕著であり、該当箇所への集中的な PCM の導入によって処理効率がさらに向上することを見出している。なお、PCM の体積による吸着材充填量の減少や伝熱における欠点も</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	坂中 勇太
<p>確認しているが、吸着材自体の構造変形が吸脱着熱を相殺する構造柔軟性 MOF では問題とならず、PCM 導入以上の効果が期待される。</p> <p>第 3 章では、吸着カラムモデルへの適用を想定し、ELM-11 の CO<sub>2</sub> ゲート吸着における構造転移速度の定式化を試みている。時分割 in situ X 線回折測定によって構造転移過程を追跡しており、10 秒程度の速い転移を確認している。光学顕微鏡によって CO<sub>2</sub> が吸着されることによる粒子の体積膨張を観察しており、同様の転移時間が確認されることから、XRD 測定で得られた結果が、一つの粒子の構造転移速度に一致すると見積もっている。これを踏まえた上で、4 つのガス導入条件で測定した結果を解析することによって、構造転移速度モデルの導出に成功している。得られた速度式は一般的な Fick の拡散則に基づくものとは大きく異なっており、ガス分圧と転移閾圧との差に比例するとともに、自触媒反応様の転移誘発項を有することを示している。</p> <p>第 4 章では以上の検討を踏まえ、自己熱補償能およびゲート吸着速度をカラムモデルへと組み込むことで、実測の ELM-11 の CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 破過挙動を良好に再現することに成功している。I 型の吸着材と ELM-11 の吸脱着過程におけるカラム内部の変化を比較することによって、ゲート吸着においては減圧のみで CO<sub>2</sub> の大半を脱着できること、さらには CO<sub>2</sub> が吸着していない領域で CH<sub>4</sub> が吸着されないことによって高純度の CO<sub>2</sub> を容易に得られることを明らかとしている。これを踏まえ、3 ステップという最も単純な PSA プロセスを評価しており、上記の利点から確かに CO<sub>2</sub> を高い純度で回収可能なことを実証している。一方で、ゲート吸着の欠点である転移閾圧に相当する分圧の吸着ガスが漏出する現象によって CH<sub>4</sub> の純度や CO<sub>2</sub> の回収率が大きく低下していることに着目し、これを解決する手法として、I 型吸着材を併用した PSA プロセスを提案し、さらなる効率化が望めることを示している。</p> <p>最後に結論として、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p>			

氏名	坂中 勇太
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造柔軟性を有する金属有機構造体(MOF)が示す、ステップ状の吸着挙動(ゲート吸着)における様々な特徴について、それぞれを段階的に検討することによって非等温吸着カラムモデルへと取り入れていくこと、さらには、構築されたカラムモデルを用いて、構造柔軟性 MOF の一種である ELM-11 を活用した圧カスイング吸着(PSA)プロセスの分離性能を評価することを目的としたものであり、以下の成果を得ている。

1. 自己熱補償能のみに着目し、これを考慮可能な非等温吸着カラムモデルを構築した。  
I 型の吸着材と相変化材料(PCM)を同梱した系を対象とし、破過挙動と温度分布の実測値を良好に再現するモデルの開発に成功した。
2. 上記モデルを用いて PSA における PCM の働きを評価し、PCM の潜熱による温度揺動の抑制が製品純度の向上に繋がることを示した。特にカラム中心部における働きが顕著であり、該当箇所への集中的な PCM の導入によって処理効率がさらに向上することを見出した。
3. 構造柔軟性 MOF の一種である ELM-11 の CO<sub>2</sub> ゲート吸着挙動を時分割 in situ X 線回折測定により観測し、ガス導入速度を加味した解析からその構造転移速度モデルを導出した。得られた速度式は一般的な Fick の拡散則に基づくものとは大きく異なっており、ガス圧と転移閾圧との差に比例するとともに、自触媒反応様の転移誘発項を有することを示した。
4. 自己熱補償能およびゲート吸着速度をカラムモデルへと組み込むことで、実測の ELM-11 の CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 破過挙動を良好に再現することに成功した。このモデルを用いて PSA プロセスを評価し、ゲート吸着の利点である容易な脱着回収と高い選択性によって、CO<sub>2</sub> を高い純度で回収可能なことを実証した。また、I 型吸着材の併用によるさらなる効率化を提案した。

本論文では、構造柔軟性 MOF のゲート吸着特性を精緻に表現可能なカラムモデルを初めて構築した。このモデルは様々な系へと展開可能であり、構造柔軟性 MOF のための吸着工学の礎を築いたという点で、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。