

# マルチスケール概念に基づく膜透過シミュレーションの研究(第3報)

工業材料・環境科 専門研究員 重光 保博

化学工学の中心分野の一つである膜分離現象において、その分子レベルでの機構解明はプロセス制御の観点から重要な課題である。本研究は、マルチスケール連成シミュレーション技術の膜透過プロセスへの展開を目指すとともに、実用的観点から回帰モデルに基づく排水処理プラント制御（ソフトセンサー）への展開も試みた。前年度までの分子レベルの知見を踏まえつつ、3年間の研究を総括する。

## 1. 緒言

近年、人工知能やIoT等のデジタル技術トレンドと並行して、シミュレーション技術のモノづくりへの活用が進み、シミュレーションは実験の検証にとどまらず、モノづくりを主導する役割を果たしつつある。長崎県では海洋関連工学・再生可能エネルギー分野を推進しており、Computer-Aided Engineering (CAE) は関連インフラ設計や設置地域の地理・気象解析へ貢献するシミュレーション技術として定着しつつある。

流体解析はCAEの重要な一分野であり、流体力学の基礎方程式であるNavier-Stokes方程式に基礎をおいている。その一方、ミクロな見地からは流体の微細構成要素は溶媒分子であり、溶媒分子間の相互作用を直接計算する分子動力学シミュレーションで追跡することも可能である。膜分離プロセスのような界面での物質交換を伴う非平衡熱力学現象では、マクロ流体方程式で詳細機構を解明することは難しい。一方、ミクロ分子動力学法で現象を直接追跡することは、計算コストの観点から非現実的である。そのため、両者の中間であるメソスケールシミュレーションや粗視化技法が提案されているが、汎用的な手法は確立していないのが現状である。

長崎県工業技術センターでは、ミクロ現象とマクロ現象が混在化する複雑事象<sup>[1]</sup>を解析ターゲットとした方法論開発と応用研究を進めている。

前段研究「連成統合シミュレーション技術の開発と普及支援（平成27年度～平成29年度）」では、構造解析・流体解析ツールである「連成解析システム」を活用して構造流体連成シミュレーションの性能評価とCAE関連企業の技術支援と普及活動を行った<sup>[2]</sup>（図1）。

さらに前段研究「複雑事象に対応した連成解析技術の開発（平成30年度～令和2年度）」では、マルチスケールシミュレーション環境の構築とその性能評価を目的として、(1)水分子の膜透過モデルに対するマクロ流体力学とミクロ分子動力学の比較(2)粗視化法を用いた有機溶媒・溶液系の分子動力学シミュレーションを実施した<sup>[3]</sup>（図2）。

本研究では、マルチスケール複雑事象である膜透過現象<sup>[4]</sup>を解析対象とする。ミクロとマクロをつなぐ「スケールの壁」を克服するため、粗視化法や非平衡MD法などの新規手法が模索されている。

最終年度は、回帰分析に基づくデータ駆動予測技術（ソフトセンサー）の応用展開として、排水処理プラントの運転データを用いた数理モデル構築を行い、膜差圧上昇の予測に適用した。

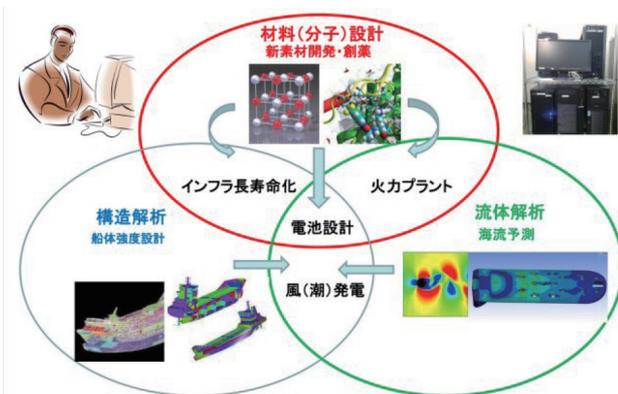


図1 連成解析のイメージ図

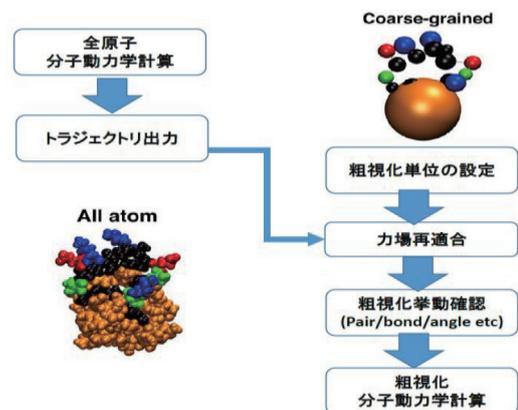


図2 MS-CG粗視化法のスキーム

## 2. セルロースナノファイバーと各種溶媒との相互作用：ハロゲン相互作用解析

機能性材料として注目されるセルロースナノファイバー (CNF) は、その優れた物理化学的特性を生かした環境調和型材料として様々な産業用途が開拓されつつある (図 3)。ナノセルロースの造粒技術を活用した各種ポリマーと CNF のコンポジット化ビーズが作製されている<sup>[5]</sup>。HPLC 解析の結果から CNF と各種ハロゲン溶媒 (塩化メチレン/クロロホルム/ブromoホルム) との特異的な相互作用が検出されていることから、ハロゲン相互作用が CNF とポリ塩化ビニルとのコンポジット化ビーズ安定形成の鍵と推測されている。しかし、各種ビーズの生成機構および化学的安定性の起源については、詳しい理論解析が行われていない。本研究では、ナノコンポジット化ビーズ形成の driving forceの一つと考えられるハロゲン相互作用について、高精度量子化学計算を用いて詳しく解析した。

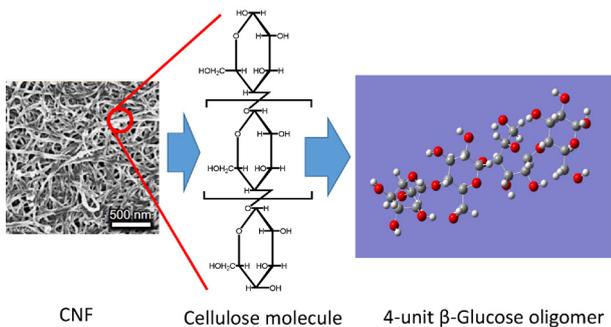


図 3 CNFの化学構造

ハロゲン相互作用を詳細に解析することを目的とした相互作用エネルギー解析を counterpoise 補正で行った。計算には Gaussian09/Gaussian16 を使用し、高精度 ab-initio 法 (MP2、CCSD(T)) および密度汎関数法 (DFT) を採用した。計算コスト制約のため、CNF ( $\beta$ -グルコース) は  $H_2O$ 、PVC は  $CH_3Cl$  で単純化し、酸素-塩素間のハロゲン相互作用エネルギーを精密計算した (図 4)。自然エネルギー分割解析は RHF/augcc-pV5Z レベルで実行した。

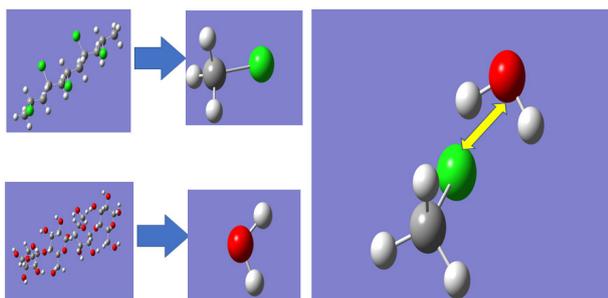


図 4 CNF-ハロゲン相互作用の計算モデル

MP2 レベルでは、6-31G(d) から基底関数を順次大きくして Complete Basis Set Limit (CBS) 基底関数極限での精密評価を行い、ハロゲン相互作用エネルギーによる安定化は約 1.2 Kcal/mol と算出された。ただし、cc-pVDZ 以下の poor basis set を用いると、ハロゲン結合を再現できず、誤った結果を与えた。CCSD(T) では、6-31G(d) から基底関数を順次大きくして CBS 基底関数極限での精密評価を行い、MP2 と同様に約 1.2 Kcal/mol が得られた。ただし、6-31G(d) 以下の poor basis set を用いると、ハロゲン結合を再現できなかった。以上の結果から、ハロゲン相互作用を適切に計算するには、MP2 以上の電子相関計算と Valence-Triple 以上の基底関数が必要とされることが明らかとなった。この計算レベルは、溶媒中のナノコンポジット化ビーズを対象とした大規模計算を想定した場合、現実的な計算戦略として採用することが難しいと判断された。

これに対して、DFT レベルでは、計算の高速性に配慮して、基底関数は 6-31G(d) に固定して各種汎関数の性能を調べた。スタンダードな DFT 手法 (B3LYP/6-31G(d)) では、ハロゲン結合が生成しないという誤った結果を与えた (Counterpoise 補正)。対照的に Minnesota 系の汎関数 (M06-2X, MN-15) はハロゲン結合を再現する結果を与えた。分極相互作用補正を考慮した汎関数 (wB97XD, DSD-PBEP86) も良好な結果が得られた。Double-Hybrid 汎関数のパフォーマンスは良好であった (B2GP-PLYP, DSD-PBEP86) が、長距離補正の効果は不明であった (CAM-B3LYP, LC-wPBE) (図 5)。

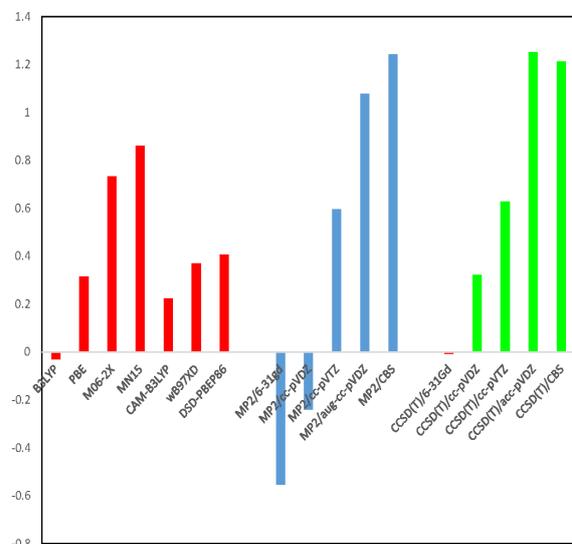


図 5 各手法の理論結合エネルギー (MP2/CCSD(T)/DFT)

### 3. ポリウレタン触媒を用いた CO<sub>2</sub> 変換ケミカルリサイクル反応の量子化学解析

CO<sub>2</sub> を出発原料とする有用物質の合成や、有機廃棄物を再利用するケミカルリサイクル反応が注目され、希少金属や有害金属を使わないメタルフリー有機触媒を用いた低環境負荷の化学反応が求められている。

最近、ポリウレタン触媒を用いた高変換効率・高ターンオーバーを達成した興味深い CO<sub>2</sub> ケミカルリサイクル反応が報告されている<sup>[6][7]</sup>。この反応の基礎的メカニズムを解明することを目的として、一連の量子化学計算を実行した (図6)。

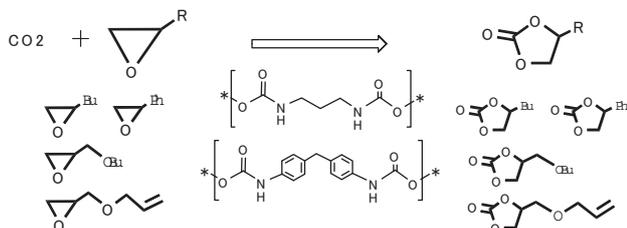


図6 ポリウレタン触媒によるケミカルリサイクル反応

このケミカルリサイクル反応は、各種ポリウレタン触媒を用いて、CO<sub>2</sub> とエポキシド誘導体から5員環カーボネート誘導体を生成するサイクル反応機構である。計算コスト制約のため、反応物は、エチレンオキシド (エポキシド誘導体) とエチレンカーボネート (5員環カーボネート誘導体) へそれぞれ簡易モデル化した。ポリウレタン触媒は、直鎖誘導体モノマーと環状誘導体モノマーへそれぞれ簡易モデル化した (図7)。触媒サイクル反応機構の量子化学解析には、Gaussian<sup>[8]</sup>とGRRM<sup>[9]</sup>を組み合わせて用い、溶媒効果はSCRF-SMD法で考慮した。まず3-21G基底関数を用いた反応機構全体の定性的なエネルギープロファイルを求めた。各ステップの安定体および遷移状態はGRRM/MC-AFIR, GRRM/DS-AFIRで求め、GRRM/LUP経路を検証した。その後、6-31G(d)基底関数を用いたGRRM/Repathで計算精度を上げて再検証を行った。

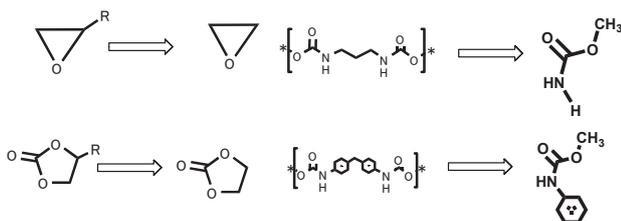


図7 反応物およびポリウレタン触媒の簡易モデル化

直鎖ポリウレタンモデル触媒の計算結果を示す。反応は3ステップに分けられ、メチルカルバメートへのエチレンオキシドの付加反応(path-B)、次にCO<sub>2</sub>の付加反応(path-C)、メチルカルバメートが再生する過程でエチレンカーボネートが分離生成する(path-D)

(図8)。path-Bの活性化障壁が最も高く、このステップが事実上の反応ボトルネックとなっている。直鎖中間体には2つの互変異体(imine型/zwitterionic型)が考えられるが、真空条件では分極が大きいzwitterionic型は安定に存在できず、imine型は分子内水素結合を形成して安定構造をとり、反応経路に関与する(図9)。溶液中ではpath-Bの活性化障壁が顕著に低下する(図10)。

環状ポリウレタンモデル触媒についても、活性化障壁の低下を溶媒効果が促進する計算結果が得られ、溶媒中での反応加速が示唆された。

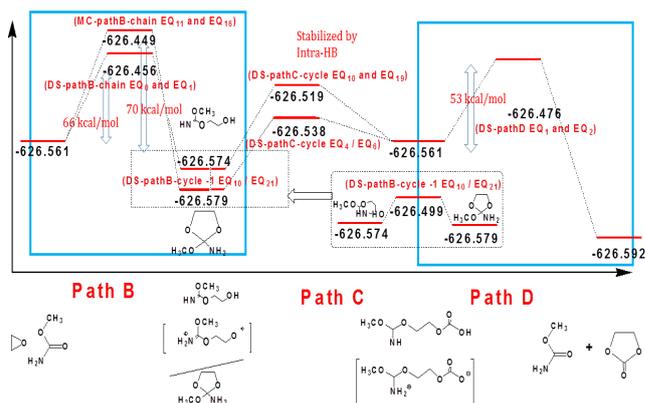


図8 直鎖ポリウレタンモデル触媒の反応機構 (気相)

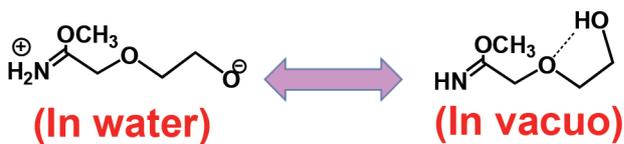


図9 直鎖ポリウレタンモデル触媒の変異 (溶媒/真空)

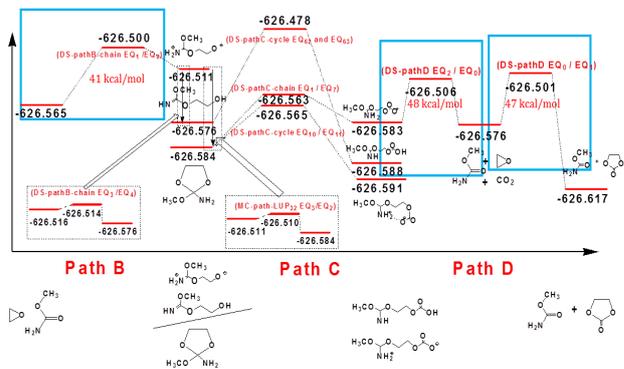


図10 直鎖ポリウレタンモデル触媒の反応機構 (水中)

#### 4. 膜分離プロセスにおける差圧上昇予測

種々の污水処理プラントにおいては、対象とする污水の性質によって様々な技術が融合して用いられる。このうち、活性汚泥法は、生活下水や工業廃液などの広範な污水処理に対して汎用的に用いられる優れた処理法であり、微生物によって活性汚泥を分解したのち汚濁物質を沈降させて固液分離を行う。溶液中に残存した微小な汚濁物質は、膜分離プロセスを介して浄化することで、再利用水を精製することができる。この固液分離と膜分離を併せた污水処理と再利用水の精製は、膜分離活性汚泥法(Membrane BioReactor: MBR)として広く用いられている<sup>[10]</sup>。

MBR 法を用いた污水処理の大きな問題として、ファウリング(汚濁物質の目詰まり)によって膜抵抗が大きくなった結果、分離膜の上昇が生じる。ファウリング防止のため、汚濁物質を除去する薬液を加え、運転方向とは逆に水を流して膜の洗浄を行う必要がある(逆洗)。しかし逆洗にかかるコストや、逆洗中は運転が停止することから、逆洗回数を可能な限り低減して効率的な運転を行う必要がある。解決策として、ファウリングに強い過膜の開発と、ファウリング回数の最適化が考えられ、前者は分子レベルでの材料設計、後者はマクロなプラント制御技術になる。本研究では後者の試みとして、Brinkman らが報告した MBR 試験ミニプラント運転を CANARY System を用いて行ったデータを用いて<sup>[11]</sup>、回帰モデルに基づく膜差圧上昇予測を行い、その結果を検証した。

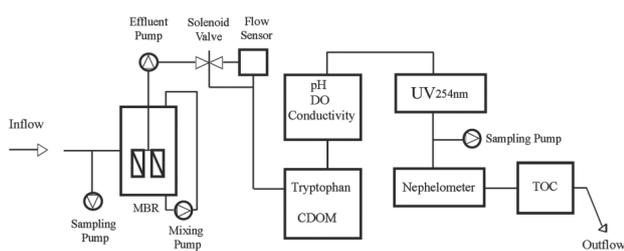


図 1 1 MBR 試験ミニプラントの概要図<sup>[11]</sup>

#### 4. 1 モデリング・計算手法

MBR 試験ミニプラントの CANARY System による運転は、膜バイパス試験(汚濁塊(Mixed Liquid Suspended Solids: MLSS)を流出口に直接流入させる:ろ過膜が不能になった状態を想定)、およびスパイク試験(バクテリア塊を流入させる:高濃度の微生物汚染を想定)の 2 パターンのデータが取得されている。

本研究では、膜バイパス試験のデータを用いた。

記述子(説明変数)として、伝導度(Conductivity)、溶存酸素(D.O.)、汚濁度(Turbidity)、吸光度(UV<sub>254</sub>)、炭素量(TOC)、溶液色相(CDOM)、の各測定データを用いた。

目的変数として、CANARY System の正常動作を仮定して、Alarm 指数を差圧と読み替え、膜差圧の学習と予測を行った。

差圧予測プログラムは、金子らによって開発された Python ライブラリ DCEKIT<sup>[12]</sup> を適宜改変して用いた。差圧予測モデル構築<sup>[13]</sup> には、一連の線形(Partially Least Square:PLS) および非線型(Support Vector Regression:SVR) 回帰分析を用い、記述子の重要度解析(Cross-validated Permutation Feature Importance:CVFPI)<sup>[14]</sup>、時間遅れアルゴリズム(Moving Window:MW) をそれぞれ用いた。

#### 4. 2 解析結果

##### 4. 2. 1 差圧上昇予測(時差更新を考慮しない)

膜バイパス試験データは(図 1 2)、各説明変数の取得間隔が均一でないため、全説明変数を同時取得した時刻分だけのデータを抽出した。この 321 時刻に相当するデータのうち、前半の 263 個を学習データ、後半の 58 個を予測データとして分割し、5-fold クロスバリデーションによって学習モデルを構築し、膜差圧の予測を行った。

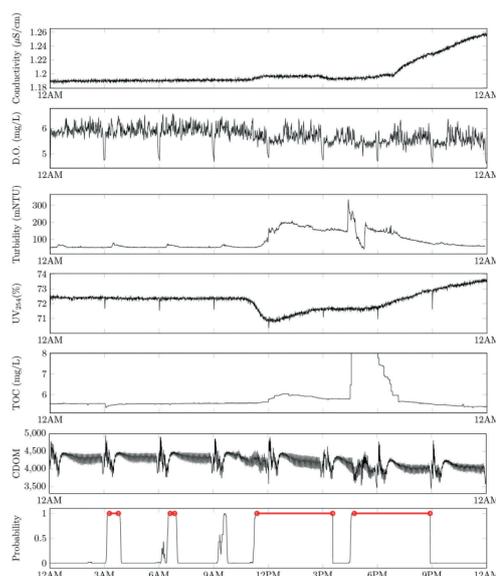


図 1 2 各説明変数と CANARY の時系列データ<sup>[11]</sup>

PLS 線形回帰分析について、モデル構築および予測結果を示す。時間遅れアルゴリズムを使用しない場合、膜差圧上昇の予測に失敗する。CVPFI 解析の結果から、最も重要な説明変数は汚濁度 (Turbidity) であることが示唆された (図 1 3)。

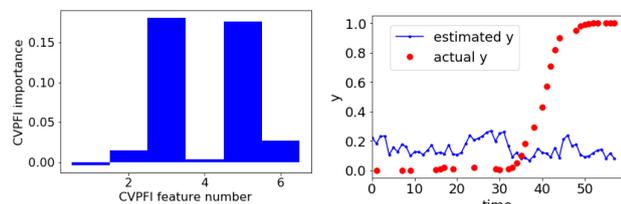


図 1 3 PLS の CVPFI 解析 (左) および予測 (右)

次に SVR 非線形回帰分析について、モデル構築および予測結果を示す。時間遅れアルゴリズムを使用しない場合、膜差圧上昇の予測に失敗する。CVPFI 解析の結果から、重要な説明変数は汚濁度 (Turbidity) と炭素量(TOC)であることが示唆された (図 1 4)。

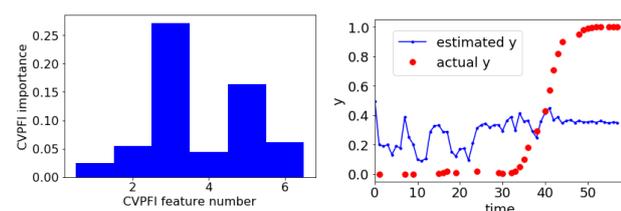


図 1 4 SVR の CVPFI 解析 (左) および予測 (右)

#### 4. 2. 2 差圧上昇予測 (時差更新を考慮)

Moving Window アルゴリズムに基づき、時間遅れデータを説明変数に加えて古いデータを更新しつつ、回帰モデルを逐次的に構築した。

MW-PLS 線形回帰分析について、モデル構築および予測結果を示す。時差を考慮することで、膜差圧上昇の予測に定性的に成功した。CVPFI 解析の結果は、時間遅れの説明変数がリアルタイムの膜差圧に強く影響していることを示している。各データを取得している位置が MBR よりも後方にあり、MBR とデータ取得地点の時差に基づく履歴を考慮する必要があることが示唆された (図 1 5)。

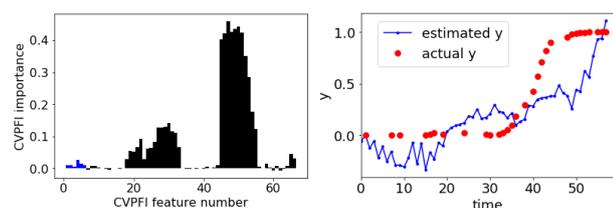


図 1 5 MW-PLS の CVPFI 解析 (左) および予測 (右)

MW-SVR 非線形回帰分析について、モデル構築および予測結果を示す。時差を考慮することで、膜差圧上昇の予測に定性的に成功した。CVPFI 解析の結果は、時間遅れの説明変数がリアルタイムの膜差圧に強く影響していることを示している。MW-PLS と比較して、MW-SVR では膜差圧の上昇変化を的確に予測していることがわかる (図 1 6)。

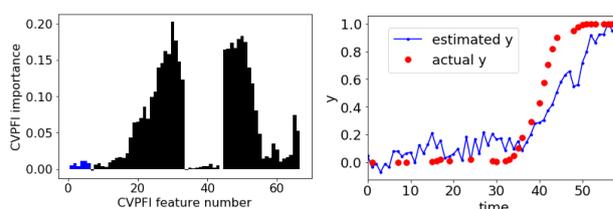


図 1 6 MW-SVR の CVPFI 解析 (左) および予測 (右)

## 5. 結言

本報告は、膜透過現象に対してマルチスケールシミュレーションとケモインフォマティクスの両分野からアプローチした当該研究の総括である。シミュレーションとAIの融合技術は著しく発展しているが、実際に現場で有効活用するために解決すべき技術課題は数多く残されている。

ナノコンポジット機能性材料への展開として、セルロースナノファイバーと各種ポリマーとの各種相互作用のうち、ハロゲン相互作用に対する詳細なエネルギー解析を実行した。CNF ( $\beta$ -グルコース)は $H_2O$ 、PVCは $CH_3Cl$ で単純化したモデル系に対して、高精度分子軌道法 (MP2, CCSD(T)) および DFT 法による counterpoise 補正計算を実行した。MP2 以上の電子相関計算と Valence-Triple 以上の基底関数が必要とされること、Minnesota 系汎関数 (M06-2X, MN-15)、分極補正汎関数 (wB97XD, DSD-PBEP86)、Double-Hybrid 汎関数の有効性を確認した。

カーボンニュートラル化学への展開として、ポリウレタン触媒を用いたケミカルリサイクル反応の量子化学解析を行った。当該反応は $CO_2$ とエポキシサイド誘導体から5員環カーボネート誘導体を与え、 $CO_2$ を資源とした工業中間体合成反応としてSDGs推進の観点から非常に興味深い。反応機構の計算解析を行い、特に、溶媒効果の重要性、双性イオン型中間体の反応への関与、ポリウレタン触媒の活性へのアリアル基有無の影響等について検討した。

膜透過現象の工業プロセスへの応用展開例として、MBR試験ミニプラント運転データに対する回帰モデ

ルに基づく膜差圧上昇予測を行なった。線形および非線形回帰手法に基づいて膜差圧予測モデルを構築し、その有効性を検証した。学習データに時差データを加えてモデル構築を逐次的に更新することによって予測精度が向上することが示された。

## 謝辞

本研究の推進にあたり、繊維ろ過技術全般に渡り議論していただいた協和機電工業株式会社水処理プロジェクトチームの各位に感謝する。セルロースナノファイバーの実験データを提供・議論していただいた熊本県産業技術センターの永岡昭二博士、ポリウレタン触媒ケミカルリサイクル反応の実験データを提供・議論していただいた長崎大学大学院工学研究科の本九町卓助教に感謝する。本研究の一部は、自然科学研究機構計算科学研究センターのスーパーコンピューターシステム「NEC LX 高精度分子シミュレーター」を使用して実行された。

## 参考文献

- [1] 川崎恭治、「非平衡と相転移 - メソスケールの統計物理学」、朝倉書店(2000).
- [2] 重光保博、長崎県工業技術センター研究報告、49, pp. 27-30 (2020).
- [3] 重光保博、長崎県工業技術センター研究報告、50, pp. 21-26 (2021).
- [4] H. Ridgway, J. Orbell and S. Gray, *J. Membrane Sci.*, 524, pp. 436-448 (2017).
- [5] S. Nagaoka, *Cellulose Communications*, 28(1), pp. 7-12, (2021).
- [6] S. Motokucho, Y. Takenouchi, R. Sato, H. Morikawa, H. Nakatani, *ACS Sus. Chem&Eng.*, 8, pp. 4337-4340 (2020).
- [7] S. Motokucho, H. Morikawa, *Chem. Comm.*, 56, pp. 10678-10681 (2020).
- [8] Gaussian; <https://gaussian.com/>, (accessed in 2024).
- [9] GRRM; <https://iqce.jp/GRRM/>, (accessed in 2024).
- [10] V. Lazarova, S. M. Ruel, B. Barillon, P. Dauthuille, *Water Sci. Tech.*, 66, pp. 2056-2064 (2012).
- [11] A. Leow, J. urkhardt, W. E. Platten III, B. Zimmerman, N. E. Brinkman, A. Turner, R. Murray, G. Sorial, J. Garland, *Environ. Sci. Water. Res. Technol.*, 3, pp. 224-234, (2017).
- [12] DCEKIT, <https://github.com/hkaneko1985/dcekit/>, (accessed in 2024).
- [13] 金子弘昌、船津公人、*J. Comp. Chem. Jpn.*, 10(4), pp. 131-140 (2011).
- [14] H. Kaneko, *Anal. Sci. Advances*, 3(9), pp. 278-287 (2022).