

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	YAN WEIWEI
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項・2 項該当		
論 文 題 目			
Development of functionalized organosilica membranes with high NH ₃ permselectivity and their application to green NH ₃ production (NH ₃ 選択透過性を有するオルガノシリカ膜の開発とグリーン NH ₃ 製造への応用)			
論文審査担当者			
主 査	教授	都留	稔了
審査委員	教授	中井	智司
審査委員	教授	金指	正言
審査委員	教授	宮岡	裕樹
審査委員	准教授	石神	徹
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、アンモニア選択透過性を有するオルガノシリカ膜の開発とアンモニア合成の膜反応器への応用を行ったものである。</p> <p>第1章は緒言であり、分離操作における膜の位置づけ、多孔質分離膜の分離機構、および分離プロセスについてまず述べた。さらに、アンモニア分離材料のまとめと膜分離への応用、さらに反応と膜を組み合わせた膜反応器への応用について言及するなど研究背景をまとめた。</p> <p>第2章では、NH₃ と遷移金属間のルイス酸塩基相互作用に基づき、アミノシリカ構造に遷移金属を配位させることで NH₃ 選択透過性向上を提案した。特に、Ni をドーブしたビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン(BTPA)は、Fe, Co, Cu, Ag をドーブした BTPA と比較して、金属配位と水素結合および N-H, N=O, Si-OH 基によるファンデルワールス相互作用により最も高い NH₃ 吸着量 (1.77 mmol g⁻¹)を示した。さらに、第3章では、ニッケル添加量を最適化した結果 (Ni/N-H モル比 0, 0.125, 0.25, 0.50, 1.00), 0.50Ni-BTPA 膜は優れた NH₃ 選択透過性、すなわち、NH₃ 透過率 ~ 2.8×10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, 200°Cにおける理想的な NH₃/H₂ 選択性 11, NH₃/N₂ 選択性 102 を示した。これはドーブニッケルによる NH₃ 親和性の向上による NH₃ の高い吸着拡散と、金属配位による細孔径の拡大による分子ふるいによるものと考えられる。</p> <p>第4章では、NH₃ と酸性基との間のブレンステッド酸-塩基相互作用に基づき、スルホン酸基を有する有機シリカ膜の開発を行った。メルカプタン基(-SH)を有する(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン(MPTMS)を用い、H₂O₂ によってスルホン酸基に酸化して NH₃ 吸着量を向上させた。酸化 MPTMS 膜は、生成したスルホン酸基による酸-塩基相互作用により、300°Cにおいて NH₃/H₂ 選択</p>			

性 6, NH₃/N₂ 選択性 18, NH₃ 透過率 $\sim 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ という優れた性能を示した。さらに, 第5章では, 化学構造中に -SO₃H 基を含むトリヒドロキシシリルプロパンスルホン酸(TPS)を用い, エタノールで 0.1wt%に希釈した TPS 溶液を SiO₂-ZrO₂ 中間層上に直接コーティングすることで TPS 膜を作製した。TPS-EtOH 膜は, TPS のプロトン酸性-SO₃H 基により, 300°Cおよび 50°Cにおいて, NH₃ 透過率 ~ 2.6 および $\sim 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, NH₃/H₂ 選択性 7 および 165, NH₃/N₂ 選択性 266 および 18700 と高い選択性を示した。

第6章では, 反応器と膜分離器の温度を独立に制御することができるリサイクル型膜反応器からなるグリーン NH₃ 製造システムを提案した。Ru(10wt%)/Cs/MgO 触媒で NH₃ を製造し, 2 種類の膜(Aquivion/セラミック複合膜と酸化 MPTMS 膜)で NH₃ を供給側から透過側に選択的に透過濃縮した。リサイクル膜反応器では, 平衡状態での NH₃ モル分率 0.01 に対して, 透過側 NH₃ モル分率 0.1~0.45 へと 10~40 倍増加させることができた。また, リサイクル膜反応器のモデル化を行い, 膜長, 膜性能, 供給圧力, 供給流量などの各種パラメータに対する NH₃ モル分率, 回収率などの膜反応器特性の解析に成功した。

以上, 審査の結果, 本論文の著者は博士(工学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考: 審査の要旨は, 1,500 字以内とする。