

博士学位論文 審査結果の要旨

芝浦工業大学大学院 理工学研究科 博士（後期）課程
博士学位論文審査委員会

主 査 野村 幹弘

審査委員 野村 幹弘

審査委員 山下 光雄

審査委員 濱崎 啓太

審査委員 大口 裕之

*審査委員 赤松 憲樹

氏 名	石井 克典
論文題目	オンラインモニタリングを活用したシリカ膜の開発とその応用
〔論文審査の要旨〕 論文タイトルは、「オンラインモニタリングを活用したシリカ膜の開発とその応用」である。予備審査での指摘を受けて、タイトルの修正を行った。対向拡散化学蒸着（CVD）法にて、シリカ系分離膜を作製した。対向拡散 CVD 法では、多孔質基材の中にシリカを蒸着する方法である。特に、蒸着初期の挙動解明が、膜性能のコントロールに重要であるが、これまでは初期の蒸着状況は不明瞭であった。本論文では、蒸着中に多孔質基材中を拡散する窒素などの分子を質量分析器にて分析することで、初期蒸着状況の調査をした。そして、蒸着機構調査による製膜機構の明確化と並行して、膜の実用化を目指し、膜の機械的強度を担保している多孔質セラミック支持体の表面の統計的評価、膜のスケールアップ検討、さらに膜の利用先としての膜反応器の検討も進めた。以上、シリカ膜の実用化に大きく寄与する内容である。 まず、初期蒸着状況の調査では酸素を反応助剤、シリコンアルコキシド類を前駆体として 400-600°Cにて検討を行った。蒸着時の膜中の窒素の拡散は、製膜開始直後に最大値をとり、その後指数関数的に減少した。蒸着速度の活性化エネルギーは、シリコンアルコキシドの種類によって異なり、41 kJ mol ⁻¹ ~71 kJ mol ⁻¹ であった。この活性化エネルギーの評価により、アルキル基などの他の置換基の影響は小さく、アルコキシ基の乖離が製膜速度の律速であることを見出した。その中で、メトキシ基の製膜速度が最も速いことを見出した。 多孔質セラミック支持体の表面凹凸に関しては、レーザー顕微鏡により各種支持体の表面凹凸を測定した。凹凸が正規分布することを仮定して、その上にコーティングするアルミナ層の厚みを標準化した。アルミナ層により、凹凸の被覆率が 90%以上となることが必要であった。これより、各種基材の中間層厚みの設計が可能となった。 スケールアップ検討では、全長 40cm のチューブ状支持体と実用化レベルのサイズへの蒸着に成功した。反応器中の温度分布、オゾン濃度などを調査することで、スケールアップに必要なパラメータを明確にした。 最後に、膜反応器の検討では、プロパン脱水素反応などの反応系で検討を行った。シリカ系分離膜で反応系外へ水素を引き抜くことで、平衡転化率以上のプロパンの転化率を得た。600°Cにてプロパン転化率 53%、プロピレン選択率 68.5%を示した。	