

ふりがな やまのうち のぶひろ  
氏名 山之内宣博  
学位 博士(工学)  
学位記番号 新大院博(工)第191号  
学位授与の日付 平成17年3月23日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
博士論文名 液体膜による炭化水素分離

論文審査委員  
主査 教授 山際和明  
副査 教授 渡辺敦夫  
副査 教授 青木俊樹  
副査 助教授 清水忠明  
副査 助教授 伊東 章

#### 博士論文の要旨

本論文は新規な空気からの揮発性有機化合物(VOC)分離プロセスおよび炭化水素からの芳香族等の分離プロセス開発を目的に、トリエチレングリコール等の液体を分離膜として応用し、その分離性能を実験的に明らかにしたものである。これら液体膜における透過分離性は溶解拡散理論と促進輸送モデルの2つの観点から検討された。

第1章は緒言である。研究の背景および関連する既往の研究に関して記述し、研究の目的と論文の構成が述べられている。

第2章では本研究で共通に用いた複合液体膜の構成とその特徴が説明されている。複合液体膜は、トリエチレングリコール等の含浸液体膜とそれを支持する超疎水性多孔質膜の2層で構成される。その詳細と液体膜の耐圧性について示された。液体膜の耐圧性は支持多孔質膜の細孔径と液体の表面張力に依存する。トリエチレングリコール液の場合は200 kPaの耐圧性があり、以降の透過側を真空にした蒸気・ガス透過分離操作に適用可能である。

第3章ではトリエチレングリコール液体膜による空気中からの揮発性有機化合物(VOC)除去について検討されている。親-疎水性の異なるトリエチレングリコール(TEG)類の液体膜により、空気中に数%含まれるメタノール、ベンゼン等 VOC を液体膜の透過側を真空に保つことで空気からの除去実験をおこなった。その結果以下の緒知見が得られた。シリコーンゴム膜と比較して TEG 液体膜では水溶性の VOC 成分で良好な VOC 除去性能が得られた。しかし、TEG 液体膜ではベンゼン等の炭化水素蒸気の除去性能は低かった。TEG に比較して疎水性の液体膜成分 (TEG-ジブチルエーテル等) では TEG とは逆に水溶性の VOC 成分の除去性能は低く、炭化水素蒸気では除去性能が大きかった。この膜の炭化水素除去性能は空気の透過係数が低いこともあり、シリコーンゴム膜より優れている。別に測定した液体成分の粘度測定および平衡蒸気吸収量測定と比較したところ、空気および VOC 蒸気の透過係数の絶対値は液体の粘度に支配される。一方、VOC/空気分離係数は蒸気の平衡吸収量に支配されることが示された。液体への蒸気平衡吸収量はハンセンの3次元溶解性パラメータでおよその傾向を推定できるので、溶解性パラメータが特定の VOC 蒸気分離に適切な液体膜成分を選択する基準になる。

第4章では同じトリエチレングリコール液体膜により、炭化水素混合蒸気・ガスからの芳香族およびオレフィン成分の分離が検討されている。トリエチレングリコール液体膜のベンゼン/シクロヘキサン混合蒸気透過実験において、ベンゼンが濃縮され、芳香族分離性が示された。この分離性は別に測定した液体膜成分と炭化水素蒸気との気液平衡の結果から、物理的溶解過程が支配しているものと考えられた。さらにトリエチレングリコール液体膜の芳香族分離性を改良するため、KI 等無機塩の混入をおこなったところ、分離性の向上が示された。この効果について促進輸送の観点から考察されている。塩中のイオン成分とその組み合わせにより芳香族成分促進輸送の効果が異なり、その概略の傾向が示された。以上の結果を応用して、多成分混合系であるガソリン蒸気からの芳香族成分分離が検討された。炭化水素の炭素数毎の蒸気成分の透過係数を示し、この分離膜の特徴が明かにされている。次にオレフィン成分分離を検討するため、プロピレン/プロパン混合ガス透過分離実験がなされた。トリエチレングリコール液体膜に  $\text{AgBF}_4$  等の銀塩を混入することでオレフィン選択分離性が現れた。促進輸送の観点からこの効果について考察がおこなわれている。

第5章は機能性液体として最近注目されているイオン性液体を分離機能素材として使用する試みである。イオン性液体を液体膜として用いた場合の炭化水素分離や無機ガスの透過性が検討された。イオン性液体はその収着等の性質がイオン組成で変化し、さらに塩を高濃度で溶解できる。このため促進輸送膜としての応用が考えられた。イオン性液体の一種である 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム-アイオダイドが分離用液体膜に応用された。 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  系のガス分離では  $\text{CO}_2$  に対し高い選択性があり、炭酸ガス分離膜としての可能性が示された。また、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  を混入したイオン性液体膜では促進輸送効果がみられた。窒素等無機ガスの透過係数の傾向はトリエチレングリコール液体膜に類似していたが、全体に透過係数は小さかった。また、炭化水素蒸気の透過ではベンゼン(C6)、トルエン(C7)、*m*-キシレン(C8)の各芳香族蒸気に対し高い選択性を持ち、芳香族蒸気選択透過性が示された。芳香族選択性は  $\text{C6} > \text{C7} > \text{C8}$  の順に小さくなった。なお、TEG 液体膜と異なり KCl 塩混入は芳香族分離性への効果がなく、促進輸送効果はみられなかったことなどが明らかにされた。

第6章では以上の結果が総括されている。

#### 審査結果の要旨

本論文は新規な空気からの揮発性有機化合物(VOC)分離プロセスおよび炭化水素からの芳香族等の分離プロセス開発を目的に、トリエチレングリコール等の液体を分離膜として応用し、その分離性能を実験的に検討した内容であった。1) 新規な2層液体膜の構成法とその耐久性、2) 液体膜による空気からの VOC 蒸気除去性能と液体膜成分の化学構造との関係、3) 液体膜の芳香族蒸気分離性と塩混入による促進輸送効果の発現、4) 芳香族促進輸送効果の成分による違い、5) 多成分炭化水素混合蒸気であるガソリン蒸気からの芳香族分離性、6) プロパン/プロピレン系におけるオレフィン炭化水素の促進輸送、7) イオン性液体を分離膜として応用した場合の各種ガス・蒸気透過分離の特性、以上の点について実験結果にもとづいて愚弟的に示されていた。

論文は章毎に研究の目的、実験装置および方法、実験結果と考察の様式でまとめられており、適切な構成がなされていた。また、論文は明解に記述されており、博士学位論文としての体裁と内容を十分に備えていた。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として充分価値を有するものと認められる。