

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/086836 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01) *C01B 3/38* (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01) *C01B 3/56* (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080026
- (22) 国際出願日: 2011年12月26日(26.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-287262 2010年12月24日(24.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ(Renaissance Energy Research Corporation) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 治(OKADA, Osamu) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内 Kyoto

(JP). 寺本 正明(TERAMOTO, Masaaki) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内 Kyoto (JP). 神尾 英治(KAMIO, Eiji) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内 Kyoto (JP). 花井 伸彰(HANAI, Nobuaki) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内 Kyoto (JP). 清原 八里(KIYOHARA, Yasato) [JP/JP]; 〒6618114 京都府京都市南区上鳥羽鉾立町1-1-2 B-1 株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 政木 良文(MASAKI, Yoshifumi); 〒5410042 大阪府大阪市中央区今橋4丁目3-6 淀屋橋N A Oビル7階 Osaka (JP).

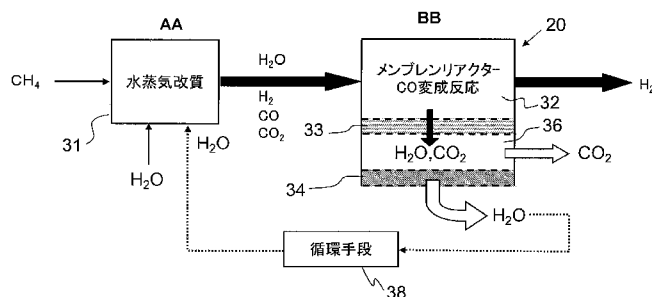
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: GAS SEPARATION DEVICE, MEMBRANE REACTOR, AND HYDROGEN PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: ガス分離装置、メンブレンリアクター、水素製造装置

[図1]



AA Steam reforming
BB Membrane reactor, CO shift reaction
38 Circulation means

(57) Abstract: The purpose of the present invention is: to improve the energy utilization efficiency in a gas separation device for separating carbon dioxide and steam from a first mixed gas comprising a specific main component gas, carbon dioxide and steam; and to provide a membrane reactor and a hydrogen production device each having a high energy utilization efficiency, each of which is produced utilizing the function of the gas separation device. The gas separation device comprises a first separation membrane (33) and a second separation membrane (34) which are made from different materials. When the first mixed gas is supplied to the first separation membrane (33) at a temperature of 100°C or higher, carbon dioxide and steam are passed through the first separation membrane (33) selectively, thereby separating a second mixed gas comprising carbon dioxide and steam that have been passed through the first separation membrane. When the second mixed gas is supplied to the second separation membrane (34), steam is passed through the second separation membrane (34) selectively, thereby separating steam that has passed through the second separation membrane (34).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/086836 A1



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

所定の主成分ガス、二酸化炭素、及び水蒸気を含む第 1 混合ガスから二酸化炭素と水蒸気を分離するガス分離装置において、そのエネルギー利用効率を向上させる。また、このガス分離装置の機能を利用して、高エネルギー利用効率を示すメンブレンリアクター及び水素製造装置を提供する。ガス分離装置を、材料の異なる第 1 分離膜 33 及び第 2 分離膜 34 を備えて構成する。第 1 分離膜 33 は、前記第 1 混合ガスが 100℃以上の温度で供給されると、二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させることで、当該第 1 分離膜を透過する二酸化炭素及び水蒸気を含む第 2 混合ガスを分離し、第 2 分離膜 34 は、前記第 2 混合ガスが供給されると、水蒸気を選択的に透過させることで、当該第 2 分離膜 34 を透過する水蒸気を分離する。

明 細 書

発明の名称：

ガス分離装置、メンブレンリアクター、水素製造装置

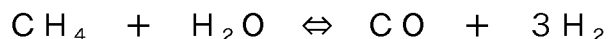
技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも二酸化炭素及び水蒸気を主成分ガスとして含む混合ガスから二酸化炭素と水蒸気を分離するガス分離装置及びガス分離方法に関する。また、本発明は、前記ガス分離装置のガス分離機能を利用したメンブレンリアクター、並びにこのメンブレンリアクターを含む水素製造装置及びこの水素製造方法に関する。

背景技術

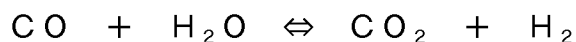
[0002] 現在の水素ステーション用改質システムでは、下記（化１）に示される水蒸気改質反応により炭化水素を水素及び一酸化炭素（ＣＯ）に改質し、更に、ＣＯ変成反応を用いて一酸化炭素を水蒸気と反応させることにより水素を製造している。

[0003] （化１）



[0004] 従来のＣＯ変成器において、小型化や起動時間の短縮を阻害する原因として、以下の（化２）に示すＣＯ変成反応の化学平衡上の制約から、多量のＣＯ変成触媒が必要となっていることが挙げられる。一例として、５０ｋＷのＰＡＦＣ（リン酸形燃料電池）用改質システムでは、改質触媒が２０Ｌ必要であるのに対して、ＣＯ変成触媒は７７Ｌと約４倍の触媒が必要となる。このことが、ＣＯ変成器の小型化や起動時間の短縮を阻害する大きな要因となっている。尚、記号「 $\rightleftharpoons$ 」は、可逆反応であることを示している。

[0005] （化２）



[0006] そこで、ＣＯ変成器に二酸化炭素を選択的に透過させるＣＯ_２促進輸送膜を

備え、上記（化2）のCO変成反応で生成された右側の二酸化炭素を効率的にCO変成器外部に除去することで、化学平衡を水素生成側（右側）にシフトさせることができ、同一反応温度において高い転化率が得られる結果、一酸化炭素及び二酸化炭素を平衡の制約による限界を超えて除去することが可能となる。

[0007] 図20は、CO₂促進輸送膜を備えたCO変成部を含む水素製造装置の概念的ブロック図である。改質器31は、CH₄及びH₂Oが供給されて上記（化1）に示す水蒸気改質反応を生じさせる。メンブレンリアクター30は、水蒸気改質器31において生成されたH₂、CO₂、及び残存するH₂Oを含む混合ガスが供給され、変成処理部32において上記（化2）に示す変成反応を生じさせる。尚、メンブレンリアクター30は、CO₂を選択的に透過させるCO₂促進輸送膜33を備えている。これにより、（化2）において生成されたCO₂が、同膜33を透過して不活性のスweepガス（例えばArガス）とともに外部に排出される。また、これにより、同膜33を透過しなかったガスを変成処理部32から回収することで、含有CO₂、含有COの少ないH₂ガスを得ることができる。

[0008] 図21は、CO₂促進輸送膜を備えている場合と備えていない場合における、CO変成器の触媒層長に対する一酸化炭素（A）及び二酸化炭素（B）の各濃度変化を示している。

[0009] 上記のCO₂促進輸送膜を備えたCO変成器（CO₂透過型メンブレンリアクター）により、一酸化炭素及び二酸化炭素を平衡の制約による限界を超えて除去することが可能となるため、水素ステーションのPSAの負荷低減及び低S/C化が図れ、水素ステーション全体のコスト低減及び高効率化が図れる。また、CO₂促進輸送膜を備えることで、CO変成反応の高速化（高SV化）が図れるため、改質システムの小型化及び起動時間の短縮が図れる。例えば、このようなCO₂透過型メンブレンリアクターの先行例としては、下記の特許文献1（或いは、同じ発明者による同一内容の特許文献2）に開示されているものがある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表2001-511430号公報

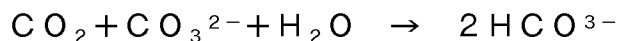
特許文献2：米国特許6579331号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] CO_2 促進輸送膜は、二酸化炭素の促進輸送機能（膜機能）を十分に発揮するには水分が必要である。具体的に説明すると、膜内の二酸化炭素（ CO_2 ）と炭酸イオンの反応は、通常以下の（化3）の反応経路式に示す化学反応を示す。これより、膜内の水分が多いほど化学平衡は生成物側（右側）にシフトし、二酸化炭素の透過が促進されることが分かる。

[0012] （化3）



[0013] 一方で、 CO 変成反応に供する CO 変成触媒の性能は、温度とともに低下する傾向にあるため、高効率で CO 変成反応を生じさせるためには、触媒温度を 100°C 以上とすることが求められる。しかし、メンブレンリアクター30内が 100°C を超える高温になると、 CO_2 促進輸送膜33内の水分が蒸発し、膜機能つまり二酸化炭素の促進輸送機能が低下する。当該膜機能低下はこれまでの促進輸送膜の常識となっている。一方、高温ほど上記化学反応の速度が大きくなるので、本願の発明者は、加圧下において気相中の水蒸気分圧を増すことにより膜内の水分量を確保することで膜機能が十分に発揮されることを確認した。

[0014] ところが、メンブレンリアクター30を 100°C 以上の温度条件とすると、 CO_2 に加えて、一部の水蒸気が CO_2 促進輸送膜33を透過する。同膜33を透過した H_2O は潜熱を有しているが、これまではこの潜熱が有効に利用されていなかった。

[0015] 本発明は、特に所定の主成分ガス、二酸化炭素、及び水蒸気を含む混合ガ

スから二酸化炭素と水蒸気を分離するガス分離装置において、エネルギー利用効率を向上させることを目的とする。また、前記ガス分離装置の機能を利用して、高いエネルギー利用効率を示すメンブレンリアクター並びに水素製造装置を提供することを目的とする。また、本発明は、上記各装置が利用する、ガス分離方法並びに水素製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するため、本発明に係るガス分離装置は、所定の主成分ガスに少なくとも二酸化炭素及び水蒸気を含む第1混合ガスから二酸化炭素と水蒸気を個別に分離するガス分離装置であって、

材料の異なる第1分離膜及び第2分離膜を備えており、

前記第1分離膜は、前記第1混合ガスが供給されると、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離し、

前記第2分離膜は、前記第2混合ガスが供給されると、前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させることで、前記第2混合ガスから水蒸気を分離することを特徴とする。

[0017] また、上記特徴に加えて、前記第1分離膜は、前記第1混合ガスが100℃以上で供給された場合に、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離することを別の特徴とする。

[0018] 上記各特徴を有するガス分離装置において、更に前記第2分離膜を透過した水蒸気を、前記第2分離膜よりも前段に供給して再利用する構成としても良い。

[0019] また、前記第1分離膜及び前記第2分離膜が、同一の筐体内に設置されるものとしても良い。

[0020] 更にこのとき、前記第1分離膜及び前記第2分離膜が、軸心を共通にする円筒状に形成されるものとしても良い。

[0021] また、前記第1分離膜は、100℃以上の温度条件下でCO₂/H₂選択性

能を有する CO_2 促進輸送膜であって、炭酸セシウム若しくは重炭酸セシウム若しくは水酸化セシウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、 100°C 以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなるものとすることができる。

[0022] また、前記第1分離膜は、 100°C 以上の温度条件下で CO_2/H_2 選択性能を有する CO_2 促進輸送膜であって、炭酸ルビジウム若しくは重炭酸ルビジウム若しくは水酸化ルビジウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、 100°C 以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなるものとすることができる。

[0023] また、ハイドロゲル膜としては、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体ゲル膜を採用することができる。ここで、当業者において、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体は、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸共重合体と呼ばれることもある。尚、ハイドロゲルは、親水性ポリマーが架橋することで形成された三次元網目構造物であり、水を吸収することで膨潤する性質を有する。

[0024] また、本発明に係るメンブレンリアクターは、一酸化炭素及び水蒸気を含む被変成ガスに対して CO 変成処理を行うメンブレンリアクターであって、占有空間の外周面の少なくとも一部に第1分離膜が形成され、内部に CO 変成触媒が充填される第1処理部と、占有空間の外周面の少なくとも一部に前記第1分離膜とは異なる材料の第2分離膜が形成された第2処理部とを有し、前記第1処理部は、 100°C 以上の温度条件下で前記 CO 変成触媒によって前記被変成ガスを変成処理して、水素、二酸化炭素、及び水蒸気を含む第1混合ガスを生成するとともに、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を前記第1分離膜に対して選択的に透過させ、前記第2処理部は、前記第1分離膜を透過した二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスが供給されるとともに、前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を前記第2分離膜に対して選択的に透過することを特徴とする。

[0025] このメンブレンリアクターにおいて、前記第1処理部及び前記第2処理部

が、同一の筐体内に設置されるものとしても良い。

[0026] 更にこのメンブレンリアクターにおいて、前記第1処理部及び前記第2処理部が、軸心を共通にする円筒状に形成されるものとしても良い。

[0027] また、このメンブレンリアクターにおいて、前記第1処理部に備えられた前記第1分離膜は、100℃以上の温度条件下でCO₂/H₂選択性能を有するCO₂促進輸送膜であって、炭酸セシウム若しくは重炭酸セシウム若しくは水酸化セシウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、100℃以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなるものとしても良い。

[0028] また、このメンブレンリアクターにおいて、前記第1処理部に備えられた前記第1分離膜は、100℃以上の温度条件下でCO₂/H₂選択性能を有するCO₂促進輸送膜であって、炭酸ルビジウム若しくは重炭酸ルビジウム若しくは水酸化ルビジウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、100℃以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなるものとしても良い。

[0029] 本発明に係る水素製造装置は、上記特徴を有するメンブレンリアクターと、内部に改質触媒が充填された改質器を備えた水素製造装置であって、前記第1処理部内の前記第1分離膜を透過しない、水素を主成分とする目的ガスを前記第1処理部から出力する構成であり、前記改質器は、炭化水素を含む被改質ガスと水蒸気が供給され、前記改質触媒によって前記被改質ガスを改質処理することで前記被変成ガスを生成して前記第1処理部に出力する構成であり、前記第2処理部内の前記第2分離膜を透過した水蒸気が、前記改質器、又は前記第1処理部の前記第1分離膜の上流側若しくは下流側の少なくとも何れかに流入する構成であることを特徴とする。

[0030] また、上記特徴に加えて、前記第2分離膜と同一の材料を有する第3分離膜を有した第3処理部を備え、前記第3処理部は、前記第1処理部において前記第1分離膜を透過しなかった前記第1混合ガスの残存ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから水蒸気を分離する

構成であり、前記第3処理部内の前記第3分離膜を透過した水蒸気が、前記改質器、又は前記第1処理部の前記第1分離膜の上流側若しくは下流側の少なくとも何れかに流入する構成としても良い。

[0031] また、本発明に係るガス分離方法は、所定の主成分ガスに少なくとも二酸化炭素及び水蒸気を含む第1混合ガスから二酸化炭素と水蒸気に個別に分離するガス分離方法であって、前記第1混合ガスを第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離し、更に前記第2混合ガスを前記第1分離膜とは異なる材料の第2分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第2分離膜に対して前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させて、前記第2混合ガスから水蒸気を分離することを特徴とする。

[0032] 本発明に係るガス分離方法は、上記特徴に加えて、前記第1混合ガスを100℃以上の温度で第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離することを別の特徴とする。

[0033] また、本発明に係る水素製造方法は、炭化水素を含む被改質ガスと水蒸気が供給され、改質触媒によって前記被改質ガスに対して改質処理を行うことで、一酸化炭素、水素、及び水蒸気を含む被変成ガスを生成する改質ステップと、前記被変成ガスが供給され、100℃以上の温度条件下で、変成触媒によって前記被変成ガスに対してCO変成処理を行うことで、水素、二酸化炭素、及び水蒸気を含む第1混合ガスを生成する変成ステップと、前記第1混合ガスを第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから当該第1分離膜を透過する二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離するとともに、前記第1分離膜を透過し

ない水素を主成分とする目的ガスを回収する第1分離ステップと、更に前記第2混合ガスを前記第1分離膜とは異なる材料の第2分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第2分離膜に対して前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させて、前記第2混合ガスから当該第2分離膜を透過する水蒸気を分離する第2分離ステップと、を有し、前記変成ステップと前記第1分離ステップは、同一の処理機構内において並行して行われ、前記変成ステップにおいて、前記第2分離ステップで回収された水蒸気の少なくとも一部を反応に利用することを特徴とする。

発明の効果

[0034] 本発明のガス分離装置の構成によれば、二酸化炭素及び水蒸気を含む混合ガスから水蒸気を分離することができる。従って、この水蒸気を回収することで、潜熱を有した水蒸気の再利用が可能となり、システム全体のエネルギー効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明に係る水素製造装置の概念的ブロック図

[図2]第1分離膜の構造を模式的に示す断面図

[図3]第1分離膜の作製方法の一実施形態を示すフローチャート

[図4]第1分離膜の膜性能を評価するための実験装置の構成図

[図5] Cs_2CO_3 をキャリアとする促進輸送膜の CO_2 パーミアンス、 H_2 パーミアンス、並びに CO_2/H_2 選択性の原料ガスの温度と圧力に対する依存性を示す図

[図6] スイープガスを供給した場合における第2分離膜の CO_2 パーミアンス、 H_2O パーミアンス、並びに $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 選択性の温度と圧力に対する依存性を示す図

[図7] スイープガスを供給しない場合における、測定温度が $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の第2分離膜の H_2O パーミアンス、並びに $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 選択性の温度と圧力に対する依存性を示す図

[図8] スイープガスを供給しない場合における、測定温度が $130^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$

℃の第2分離膜の H_2O パーミアンス、並びに H_2O/CO_2 選択性の温度と圧力に対する依存性を示す図

[図9]第1分離膜の円筒型の実施例を模式的に示す断面図

[図10]円筒型の第1分離膜の CO_2 パーミアンス、 H_2 パーミアンス、並びに CO_2/H_2 選択性の原料ガスの温度と圧力に対する依存性を示す図

[図11]第1分離膜の円筒型の実施例を模式的に示す別の断面図

[図12]第1分離膜及び第2分離膜を有する円筒型メンブレンリアクターの実施例を模式的に示す別の断面図

[図13]第2分離膜としての別の膜材料を利用した場合の、 H_2O パーミアンス、並びに H_2O/CO_2 選択性の圧力依存性を示す図

[図14]本発明に係るガス分離装置の概念的ブロック図

[図15]本発明に係るガス分離装置の別の概念的ブロック図

[図16]本発明に係るガス分離装置の概念的ブロック図

[図17]本発明に係るガス分離装置の概念的ブロック図

[図18]第2分離膜の円筒型の実施例を模式的に示す断面図

[図19]円筒型支持体の内周面に分離機能層を形成した分離膜の円筒構造を模式的に示す断面図

[図20] CO_2 促進輸送膜を備えたCO変成器を含む水素製造装置の概念的ブロック図

[図21] CO_2 促進輸送膜を備えている場合と備えていない場合における、CO変成器の触媒層長に対する一酸化炭素及び二酸化炭素の各濃度変化の比較図

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の実施の形態につき、詳細に説明する。

[0037] 図1は、本発明に係る水素製造装置1の概念的ブロック図である。図1は、水蒸気改質処理を行う改質器31と、CO変成処理を行うメンブレンリアクター20を備える。メンブレンリアクター20は、占有空間の外周面の少なくとも一部に第1分離膜33が形成され、その内部にCO変成触媒が充填される第1処理部32と、占有空間の外周面の少なくとも一部に前記第1分

離膜 33 とは異なる材料の第 2 分離膜 34 が形成された第 2 処理部 36 を備える。また、第 2 分離膜 34 を透過した水蒸気を改質器 31 に循環させるための循環手段 38 を備える。

[0038] 尚、図 1 内に示される化学式は、概念的に図面内の矢印の向きに流れるガスに含まれる主たる成分を表わしている。以下の各図も同様とする。

[0039] 改質器 31 は、メタン (CH_4) 等の炭化水素を含む被改質ガス並びに水蒸気が供給される。改質器 31 は、ルテニウム、ニッケル、白金等の改質触媒が充填されており、この改質触媒の触媒作用により、例えば 700°C 程度の温度条件下で、前記被改質ガスに含まれるメタンガスと水蒸気とを上記（化 1）に示す反応式によって改質反応させ、水素ガスと一酸化炭素ガスを含む被変成ガスに変換する。そして、この被変成ガスがメンブレンリアクター 20 の第 1 処理部 32 に供給される。

[0040] メンブレンリアクター 20 の第 1 処理部 32 は、例えば Cu-Zn 系触媒で構成される CO 変成触媒が内部に充填されている。第 1 処理部 32 は、この CO 変成触媒の触媒作用によって、 160°C 程度の温度条件下で、前記被変成ガスに含まれる一酸化炭素ガスを上記（化 2）に示す反応式によって変成反応させ、二酸化炭素ガスと水素ガスに変換する。

[0041] また、第 1 処理部 32 は、前述のように、占有空間の外周面の少なくとも一部に第 1 分離膜 33 が形成されている。この第 1 分離膜 33 は二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過する機能を有している。第 1 分離膜の詳細な構成については後述する。

[0042] 第 1 処理部 32 内には、変成処理によって生成される二酸化炭素ガスと水素ガスの他、被変成ガスに含まれる水蒸気が一部残存する形で混在している。また、後述するように、第 1 分離膜 33 は内部に水分を有する構成であり、前記変成処理は 160°C 程度の温度条件下で行われるため、第 1 分離膜 33 内に含まれていた水が一部蒸発することによっても水蒸気が生成される。以下では、この二酸化炭素ガス、水素ガス、及び水蒸気ガスを含む混合ガスを「第 1 混合ガス」という。

[0043] 前述のように、第1分離膜33は、二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過する機能を有する。このため、第1処理部32内に存在する第1混合ガスのうち、同ガス内に混在する二酸化炭素及び水蒸気は、第1分離膜33を透過して第2処理部36内へと送られる。一方、水素ガスについては、第1分離膜33を透過しない。以下、第1分離膜33を透過して第2処理部36へと送られる混合ガスを「第2混合ガス」という。前述のように、第2混合ガスは、その主成分が二酸化炭素と水蒸気である。

[0044] 第2処理部36は、占有空間の外周面の少なくとも一部に第2分離膜34が形成されている。この第2分離膜34は、水蒸気を選択的に透過する機能を有している。第2分離膜34の詳細な構成については後述する。

[0045] 第2分離膜34は、水蒸気を選択的に透過する機能を有しているため、第2処理部内に存在する第2混合ガスのうち、水蒸気は第2分離膜34を透過して外部へ排出される。一方、二酸化炭素ガスは、第2分離膜34を透過しない。

[0046] 従って、第1処理部32内に留まっているガスを外部に取り出すことで、水素ガスを主成分とする目的ガスを得ることができる。また、第2処理部36内に留まっているガスを外部に取り出すことで、二酸化炭素を主成分とするガスを得ることができる。このガスは、ポンプ等により吸引することで第2処理部36から外部へ流出させることができる。また、二酸化炭素ガスとしての再利用の予定がない場合には、第2処理部36内にAr等の不活性ガスで構成されたスイープガスSGを流入することでも外部流出が可能である。

[0047] ここで、第1処理部32は、前記のように160℃程度の温度下に置かれているため、第2処理部36内へ供給される第2混合ガスも、100℃以上の温度状態を示す。すなわち、第2分離膜34を透過する水蒸気も、やはり100℃以上の温度を示す。そして、この水蒸気は、第2分離膜34によって二酸化炭素と分離されているため、潜熱を有する水蒸気スチームとして再利用が可能である。図1では、この水蒸気の再利用の一例として、循環手段

38を介して改質器31内に当該水蒸気を供給する構成を示している。

[0048] 改質器31は、その反応に水蒸気を必要とするが、水の状態から水蒸気を生成して改質器31に供給した場合は水蒸気を生成するためのエネルギーが必要となる。これに対し、図1の構成であれば、すでに水蒸気が生成されているため、水から水蒸気を生成する場合と比較してそのエネルギー効率は向上する。図20に示す従来の構成の場合、膜33を透過するガスは、二酸化炭素と水蒸気の混合ガスであるため、そのままでは再利用を行うことができない。また、仮に二酸化炭素と水蒸気を分離するためには、この混合ガスを例えば熱交換することで冷却して、混合ガスに含まれる水蒸気を水の状態に液化するという方法が考えられるが、この方法の場合、熱交換によって回収された熱が膨大であるため、全ての熱を利用することは極めて困難である。これに対し、図1に示す本装置1では、冷却処理を行う必要がないため、排出される水蒸気をそのまま利用することで、同水蒸気が有する潜熱をそのまま有効活用することができるため、従来よりもエネルギー効率の高いシステムを実現することができる。

[0049] 以下、第1分離膜33、第2分離膜34の構成についての説明を行う。

[0050] 第1分離膜33は、膜材料の一例として、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸(PVA/PAA)塩共重合体を使用し、二酸化炭素キャリアとして炭酸セシウム(Cs_2CO_3)を使用する。また、図2に模式的に示すように、二酸化炭素キャリアを含有するPVA/PAAゲル膜11を担持した親水性多孔膜12が、2枚の疎水性多孔膜13、14に挟持される3層構造で構成される。以下、二酸化炭素キャリアを含有するPVA/PAA塩共重合体ゲル膜を、二酸化炭素キャリアを含有しないPVA/PAA塩共重合体ゲル膜、及び、2枚の疎水性多孔膜を備えた構造の促進輸送膜と区別するために、適宜「含有ゲル膜」と略称する。また、この含有ゲル膜中のPVA/PAA塩共重合体と Cs_2CO_3 の全重量を基準として、含有ゲル膜中において、PVA/PAA塩共重合体は約20～80重量%の範囲で存在し、 Cs_2CO_3 は約20～80重量%の範囲で存在する。

[0051] このような第1分離膜33の作製方法の一例は、図3に示すフローチャートの通りである。

[0052] すなわち、まずPVA/PAA塩共重合体と Cs_2CO_3 を含む水溶液からなるキャスト溶液を作製する（工程1）。より詳細には、PVA/PAA塩共重合体（例えば、住友精化製の仮称SSゲル）を1g、 Cs_2CO_3 を0.54g、サンプル瓶に秤取し、これに水20gを加えて室温で一昼夜攪拌して溶解させてキャスト溶液を得る。

[0053] 次に、工程1で得たキャスト溶液中の気泡を除去するために、遠心分離（回転数5000rpmで30分間）を行う（工程2）。

[0054] 次に、工程2で得たキャスト溶液を、親水性PTFE多孔膜（例えば、アドバンテック製、HO10A142C、膜厚80 μm 、細孔径0.1 μm 、空隙率70%）と疎水性PTFE多孔膜（例えば、住友電工製、フロロポAFP010、膜厚60 μm 、細孔径0.1 μm 、空隙率55%）を2枚重ね合わせた層状多孔膜の親水性PTFE多孔膜側の面上に、アプリケーションでキャストする（工程3）。ここで、キャスト溶液は親水性PTFE多孔膜中の細孔内に浸透するが、疎水性のPTFE多孔膜の境界面で浸透が停止し、層状多孔膜の反対面までキャスト溶液がしみ込まず、層状多孔膜の疎水性PTFE多孔膜側面にはキャスト溶液が存在せず取り扱いが容易となる。

[0055] 次に、キャスト後の親水性PTFE多孔膜を室温で約半日自然乾燥させ、キャスト溶液をゲル化させゲル層を生成する（工程4）。上記製造方法では、工程3において、キャスト溶液を層状多孔膜の親水性PTFE多孔膜側の表面にキャストするため、工程4において、ゲル層は、親水性PTFE多孔膜の表面（キャスト面）に形成されるのみならず細孔内にも充填して形成されやすくなるので、欠陥（ピンホール等の微小欠陥）が生じ難くなり、ゲル層の製膜成功率が高くなる。尚、工程4において、自然乾燥させたPTFE多孔膜を、更に、120℃程度の温度で、2時間程度熱架橋するのが望ましい。

[0056] 次に、工程4で得た親水性PTFE多孔膜表面のゲル層側に、工程3で用

いた層状多孔膜の疎水性 P T F E 多孔膜と同じ疎水性 P T F E 多孔膜を重ね、図 2 に模式的に示すように、疎水性 P T F E 多孔膜／ゲル層（親水性 P T F E 多孔膜に担持された含有ゲル膜）／疎水性 P T F E 多孔膜よりなる 3 層構造の促進輸送膜（第 1 分離膜 3 3）を得る（工程 5）。尚、図 2 では、含有ゲル膜 1 1 が親水性 P T F E 多孔膜 1 2 の細孔内に充填している様子を模式的に直線状に表示している。

[0057] また、ゲル層を疎水性 P T F E 多孔膜で挟持した 3 層構造とすることにより、一方の疎水性 P T F E 多孔膜は、工程 3 及び工程 4 で用いられ、含有ゲル膜を担持する親水性 P T F E 多孔膜の支持とキャスト溶液の浸透防止に供せられ、他方の疎水性 P T F E 多孔膜は、含有ゲル膜を他方面側から保護するのに用いられる。

[0058] 更に、水蒸気が疎水性 P T F E 多孔膜の膜表面に凝縮しても当該 P T F E 多孔膜が疎水性のために水がはじかれて含有ゲル膜にしみ込むのを防止している。よって、他方の P T F E 多孔膜によって、含有ゲル膜中の二酸化炭素キャリアが水で薄められ、また、薄められた二酸化炭素キャリアが含有ゲル膜から流出することを防止できる。

[0059] 以下、上記方法で製造された第 1 分離膜 3 3 の膜性能について説明する。膜性能を評価するに際しては、図 4 に示される実験装置を想定した。

[0060] 図 4 に示すように、各サンプル 5 0 は、ステンレス製の流通式ガス透過セル 5 1（膜面積： 2.88 cm^2 ）の原料側室 5 2 と透過側室 5 3 の間に、2 枚のフッ素ゴム製ガスケットをシール材として用いて固定されている。原料ガス A（ CO_2 、 H_2 、 H_2O からなる混合ガス）F G を、 $2.24 \times 10^{-2}\text{ mol/min}$ の流量で原料側室 5 2 に供給し、スweepガス（ここでは Ar ガスとする）S G を、 $8.18 \times 10^{-4}\text{ mol/min}$ の流量で透過側室 5 3 に供給する。原料側室 5 2 の圧力は、排気ガスの排出路の途中の冷却トラップ 5 4 の下流側に設けられた背圧調整器 5 5 で調整される。透過側室 5 3 の圧力は大気圧である。透過側室 5 3 から排出するスweepガス S G' 中の水蒸気を冷却トラップ 5 6 で除去した後のガス組成をガスクロマトグラフ 5

7で定量し、これとスweepガスSG中のArの流量よりCO₂及びH₂のパーミアンス $[\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})]$ を計算し、その比よりCO₂/H₂選択性を算出する。尚、冷却トラップ56の下流側には、透過側室53の圧力調整のための背圧調整器61が設けられている。尚、原料ガスAの供給量は、CO₂、H₂の供給量が、質量流量制御器（マスフローコントローラ：MFC）で調整され、H₂Oの供給量が、液体状態において定量送液ポンプ58によって調整される。

[0061] 原料ガスAは、第1混合ガスを模擬するための水素を主成分とする二酸化炭素と水蒸気を含む混合ガスで、CO₂：5.0%、H₂：45%、H₂O：50%の混合比率（モル%）に調整した。

[0062] SweepガスSGは、サンプル膜を透過する被測定ガス（CO₂、H₂）の透過側室側の分圧を低くして、透過推進力を維持するために供給され、被測定ガスと異なるガス種（Arガス）を用いる。具体的には、Arガス（25℃での流量：20cm³/min、 $8.13 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{min}$ ）を透過側室53に供給した。

[0063] 尚、図示していないが、サンプル膜の使用温度、及び、原料ガスFGとSweepガスSGの温度を一定温度に維持するために、実験装置は、上記ガスを加熱する予熱器を有し、サンプル膜を固定した流通式ガス透過セルは、恒温槽内に設置している。

[0064] 尚、図4では、あたかもSweep側のガスSGのみがガスクロマトグラフ57によって測定できるかのように図示されているが、フィード側のガスFGについてもガスクロマトグラフ57のラインに接続することで測定が可能である。

[0065] このような条件下で、 $(\text{Cs}_2\text{CO}_3 \text{重量}) / (\text{PVA} / \text{PAA} \text{塩共重合体重量} + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \text{重量})$ の比率（以下、「キャリア濃度」と記載）を70%とし、原料ガスFGの圧力を200kPa～600kPaの範囲の加圧状態で、測定温度を125℃、140℃、160℃、180℃、200℃と変更させたときの、CO₂パーミアンス、H₂パーミアンス、並びにCO₂/H₂選

択性を示すグラフを図5に示す。

[0066] 図5によれば、測定温度が200℃の高温下においても、CO₂パーミアンスが約 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} / (\text{m}^2 \text{ s kPa})$ と非常に高い値を示しており、約100程度の高いCO₂選択性を示すことが分かる。また、測定温度が160℃程度の場合には、より高いCO₂パーミアンスとCO₂選択性を示すことが分かる。

[0067] 尚、第1分離膜33のキャリアとしては、上記Cs₂CO₃（炭酸セシウム）の他、水酸化セシウム、重炭酸セシウム、炭酸ルビジウム、水酸化ルビジウム、重炭酸ルビジウムを用いた場合にも、同様に高温下でのCO₂選択透過性能を実現できる。更に、DAPA（NH₂-CH₂-CH（NH₂）-COOH）をキャリアとする構成でも同様に高温下でのCO₂選択透過性能を実現可能である。

[0068] 次に、第2分離膜34の膜性能について説明する。

[0069] 第2分離膜34としては、H₂Oの選択透過性を示す膜を採用し、一例としてはパーフルオロ系膜（又はパーフルオロスルホン酸系膜）を利用することができる。

[0070] 図6は、第2分離膜34のCO₂パーミアンス、H₂Oパーミアンス、並びにH₂O／CO₂選択性を示すグラフである。測定条件としては、原料ガスとして、水蒸気、窒素、及び二酸化炭素を含む混合ガスで、CO₂：2.0%、H₂：48%、H₂O：50%の混合比率（モル%）に調整したものを使用し、原料ガスFGの圧力を200kPa～600kPaの範囲の加圧状態で、測定温度を120℃、160℃、200℃と変更させたときの各値をグラフ化している。尚、第2分離膜34としては、パーフルオロスルホン酸系膜を使用した。測定機構は図4と同じである。

[0071] H₂Oパーミアンスは、透過したスチームをドレインタンク56で液化させ、単位時間当たりにドレインタンクに溜まった水量を測定することで算出した。また、CO₂パーミアンスは、CO₂促進輸送膜と同様の方法で算出し、対CO₂選択透過性は、H₂Oパーミアンス／CO₂パーミアンスにより算出し

た。尚、スweepガスとしてArを利用している。

[0072] 図6のグラフによれば、測定温度が120℃の下でH₂Oパーミアンス、H₂O／CO₂選択性ともに最も高い値を示している。尚、160℃の場合でも、60程度のH₂O／CO₂選択性が示されている。反応温度が上昇するに連れて、H₂Oパーミアンス及びH₂O／CO₂選択性が低下することが分かる。

[0073] 図7及び図8は、スweepガスSGを用いずにスチーム選択膜の性能を測定した場合の図である。尚、測定時にはガスクロマトグラフ57に膜透過ガスを送り込む必要があるため、ドレインタンク56の上流からArガスを流入させている。

[0074] 図7は、供給側圧力を200kPa、透過側圧力を大気圧にそれぞれ固定した状態で、測定温度を110℃～130℃で5℃ずつ上昇させた場合の(a) H₂Oパーミアンス、及び(b) H₂／CO₂選択性の変化を示している。尚、供給側ガス流量は、H₂を8ml/min、CO₂を152ml/min、H₂O(液体)を0.54ml/minとした。

[0075] 図8は、供給側圧力を200kPa、透過側圧力を大気圧にそれぞれ固定した状態で、測定温度を130℃～190℃で20℃ずつ上昇させた場合の(a) H₂Oパーミアンス、及び(b) H₂／CO₂選択性の変化を示している。尚、供給側ガス流量は、H₂を8ml/min、CO₂を152ml/min、H₂O(液体)を0.27ml/minとした。

[0076] 図7及び図8においても、測定温度が上昇するに連れて、H₂Oパーミアンス及びH₂O／CO₂選択性が低下していることが読み取れる。

[0077] 第1処理部32において160℃程度で変成反応を実行後に生成された第1混合ガスのうち、水蒸気と二酸化炭素を含む第2混合ガスが、第1分離膜33を透過して第2分離膜34に供給される。従って、この第2混合ガスは、100℃以上160℃以下程度の温度条件で第2分離膜34に供給される。従って、図6～図8によれば、同ガスに含まれる水蒸気は第2分離膜34を選択的に透過するため、水蒸気と二酸化炭素を分離することができる。

[0078] そして、この第2分離膜34を透過して得られた水蒸気は、第2分離膜3

4 に供給される第 2 混合ガスと同程度の温度であるから、十分な潜熱を有した状態である。従って、この水蒸気を回収して再利用することで、高いエネルギー効率を実現することができる。

[0079] 尚、上記実施形態では、図 1 に示すメンブレンリアクター 20 は、占有空間の外周面の少なくとも一部に第 1 分離膜 33 が形成され、内部に CO 変成触媒が充填される第 1 処理部 32 と、占有空間の外周面の少なくとも一部に第 2 分離膜 34 が形成された第 2 処理部 36 とを有する構成とした。これに対し、メンブレンリアクター 20 は、あくまで第 1 処理部 32 のみを備え、前記第 2 処理部 36 は、メンブレンリアクター 20 外部の別機構として備えられるものとしても良い。この場合、メンブレンリアクター 20 内の第 1 分離膜 32 を透過したガス（第 1 混合ガス）を、管路を介して同リアクター 20 外に構成された第 2 処理部に導くものとして良い。

[0080] また、上記実施形態では、第 1 分離膜 33 の一例として、図 2 に示すように平板型の構造を示すものを用いて説明を行ったが、図 9 のような円筒型の形状のものを用いても良い。

[0081] 図 9 において、(a) は水平面に平行に切断したときの断面図、(b) は水平面に鉛直方向に切断したときの断面図である。図 9 に示される第 1 分離膜は、円筒形状のセラミックス製支持膜 42 の外周上に、キャリアを含むゲル膜 41 を担持させた構造である。キャリアは上記の Cs_2CO_3 を用いることができる。尚、支持膜 42 はセラミック膜に限定されるものではない（図 11 に示す支持膜 62 も同様である）。

[0082] 尚、図 9 では、ゲル膜 41 と外枠の間の空間 40 に変成触媒を充填している。これにより、同一の円筒形状の装置内で、変成処理と第 1 分離膜による分離処理を行うことを想定している。尚、セラミックス製支持膜 42 の内側にも空間 43 が設けられている。

[0083] より具体的には、図 9 (b) に示すように、被変成ガスが変成触媒が充填された空間 40 内に流入し、同空間内で変成処理が施される。その後、生成された混合ガスのうち、二酸化炭素及び水蒸気を含む第 1 混合ガスが、ゲル

膜 4 1 及び支持膜 4 2 を透過して空間 4 3 内に流入する。そして、この空間 4 3 内に流入した第 1 混合ガスは、スweepガス S G によって系外に排出され、第 2 分離膜 3 4 を備えた第 2 処理部へと送出される。一方、円筒の外側の空間 4 0 からは、変成処理後に生成される混合ガスのうち、水蒸気及び二酸化炭素が分離された後のガス、すなわち主成分を水素とするガスが排出される。

[0084] 図 1 0 は、促進輸送膜として図 9 に示す円筒形状の促進輸送膜を用い、測定方法、キャリア濃度、原料ガス圧力を図 5 のときと同じにして、測定温度を 160℃としたときの得られたデータに基づくグラフである。図 5 の場合と同様、CO₂パーミアンス及びCO₂/H₂選択性ともに高い値を示しており、円筒型の促進輸送膜でも図 2 に示すような平板型と同様の効果を示すことが分かる。

[0085] 尚、図 9 では、第 1 混合ガスが円筒形状の軸心側（内側）に向かってゲル膜 4 1 及び支持膜 4 2 を透過し、内側に位置する空間 4 3 内に流入する構成としたが、内外を逆転させた構成としても良い（図 1 1 参照）。すなわち、軸心を含む領域内に円筒形状を有してなる空間 6 0 内に変成触媒が充填され、当該空間の外周面の内側にゲル膜 6 1 及び支持膜 6 2 が形成される。そして、この空間 6 0 内に被変成ガスが流入し、変成処理が施された後に生成された第 1 混合ガスは、ゲル膜 6 1 及び支持膜 6 2 を外側に向かって透過し、空間 6 3 内に流出する。これにより、当該空間 6 3 から第 1 混合ガスが回収される。

[0086] 更に、図 9 の構成において、更に空間 4 3 内に軸心を共通とする別の円筒状の空間を形成し、当該空間の外周に第 2 分離膜 3 4 を備えた第 2 処理部を備える構成としても良い（図 1 2 参照）。このとき、最も内側の空間 4 7 からは第 2 分離膜 3 4 を透過した水蒸気が排出され、第 2 分離膜 3 4 と支持膜 4 2 の間の空間 4 8 からは、第 2 混合ガスから水蒸気が分離されたガス、すなわち主成分を二酸化炭素とするガスが排出される。尚、この場合において、二酸化炭素を再利用する場合には、空間 4 8 にスweepガスを流入させず

にポンプ等によって吸引するものとすれば良い。

[0087] 尚、図9～図12では、軸心を共通にする円筒形状の複数の空間及び膜を有する構成としたが、各空間の配置方法はこれに限られるものではなく、例えば軸心の延長方向に各空間が直列的に配置される構成等、他の配置方法を利用することも可能である。

[0088] 以下、別実施形態につき説明する。

[0089] 〈1〉 上述の実施形態では、第2分離膜34としてパーフルオロ系膜（又はパーフルオロスルホン酸系膜）を例に挙げたが、 H_2O の選択透過性を有する他の膜材料を利用することも可能である。

[0090] 図13は、本別実施形態で採用した H_2O 透過膜の CO_2 パーミアンス、 H_2O パーミアンス、並びに H_2O/CO_2 選択性を示すグラフである。測定条件としては、原料ガスとして、水蒸気、窒素、及び二酸化炭素を含む混合ガスを、 H_2O （液体）の流量 0.54 ml/min 、 N_2 の流量 8 ml/min 、 CO_2 の流量 152 ml/min で供給したものを使用し、原料ガスFGの圧力を $140\text{ kPa} \sim 200\text{ kPa}$ の範囲の加圧状態で、測定温度を 130°C としたときの各値をグラフ化している。その他の測定条件は図6～図8の場合と同様とした。

[0091] 図13のグラフによれば、パーフルオロ系膜（又はパーフルオロスルホン酸系膜）の場合と同様、高い H_2O パーミアンス、高い H_2O/CO_2 選択性を示しており、第2分離膜34として利用可能であることが分かる。

[0092] この別実施形態で採用した膜の製造方法は、下記の通りである。

[0093] PVA-PAA塩共重合体 2.0 g を室温でイオン交換水 80.0 g に溶解させた。得られたSSゲル溶液に、 $25\text{ 質量\%}$ のグルタルアルデヒド水溶液を 0.064 g 加えた。続いて、溶液を 95°C で12時間加熱して、グルタルアルデヒドによる化学的な架橋を進行させて、キャスト溶液を得た。

[0094] ガラス板に疎水性PTFE多孔膜（住友電工製、Fluoropore FP-010）を載せ、その上に親水性PTFE多孔膜（住友電工製、WW-020-80）を載せた。親水性PTFE多孔膜上に、ベーカーアプリ

ケーターを用いて上記キャスト液を厚み500 μ mとなるようにキャストした。このとき、キャスト溶液の一部は親水性PTFE多孔膜内に充填された。その後、キャストされたキャスト液を湿度が約5%に保たれたドライボックス内で約12時間かけて乾燥させて、ゲル層を形成させた。乾燥後、形成されたゲル層を、ガラス板とともに120℃に保った恒温槽に入れ、2時間熱架橋を行い、親水性PTFE多孔膜及びゲル層から構成されるスチーム選択透過膜を形成させた。さらに、スチーム選択透過膜の上に疎水性PTFE多孔膜を積層して、疎水性PTFE多孔膜／スチーム選択透過膜／疎水性PTFE多孔膜の3層構成を有する膜積層体を得た。

[0095] つまり、本別実施形態で採用した第2分離膜34は、第1分離膜33と同じ材料であるPVA／PAA塩共重合体を用いつつ、CO₂キャリアであるCs₂CO₃を添加しないで実現したものである。尚、PVA／PAA塩共重合体を用いつつ、第1分離膜33よりも少ない、微量のCs₂CO₃を添加することで第2分離膜34を実現することも可能である。

[0096] 〈2〉 上述の実施形態では、第1分離膜33の材料としてポリビニルアルコールーポリアクリル酸塩共重合体により構成されたゲル膜を利用したが、これは一例であり、CO₂選択分離能力を発揮する同様の親水性ポリマーの採用が可能である。

[0097] また、CO₂キャリアについても、セシウム系（炭酸セシウム、水酸化セシウム、重炭酸セシウム）、ルビジウム系（炭酸ルビジウム、水酸化ルビジウム、重炭酸ルビジウム）の他、及びDAPAを例示して説明したが、DAPA以外のアミノ酸系（例えばヒスチジン等）を採用しても良い。

[0098] 〈3〉 図1において、メンブレンリアクター20には水蒸気改質を行う改質器31から混合ガスが供給されるものとしたが、これは例示であり、混合ガスの供給元は改質器に限られない。ただし、この供給元においてスチームガスを利用する機構である場合には、第2分離膜34を透過したスチームを回収して供給することで、スチームの再利用を行うことができる。

[0099] 〈4〉 図1では、第1分離膜33と第2分離膜34が同一の筐体内に存

在し、第1分離膜33を透過した混合ガスは、直接第2分離膜34に供給される構成であった。しかし、第1分離膜33を透過した混合ガスが、管路を介して第2分離膜34に供給される構成であっても、全く同様の効果を奏することができることは言うまでもない（図14参照）。尚、図14において、第1処理部72または第2処理部75等の上流或いは下流側の適切な箇所に、圧力調整器または必要に応じて温度調整器が備えられているが、図示を省略している（後述する図15乃至図17においても同様である）。

[0100] 図14は、別実施形態〈3〉の内容も考慮し、 CO_2 と H_2O 、及びその他のガス（ここでは H_2 とした）を含む第1混合ガスから、 CO_2 と H_2O を分離するガス分離装置1aとして図示している。

[0101] 図14に示すガス分離装置1aは、混合ガス供給源71から第1混合ガスが第1処理部72に供給されると、 CO_2 と H_2O が第1分離膜33を選択的に透過し、同膜を透過しないガス（ここでは H_2 ガス）が選択的に分離される。第1分離膜を選択的に透過した CO_2 と H_2O の混合ガス（第2混合ガス）は、空間73から管路74を介して第2処理部75へと流入し、 H_2O が第2分離膜34を選択的に透過し、同膜を透過しない CO_2 ガスが選択的に分離される。空間76に流出した H_2O ガス（スチームガス）は、循環手段38によって、場合によっては吸引され、例えば、混合ガス供給源71や、 H_2O 選択分離を行う前段の各機構（第1処理部72、第1分離膜33、空間73）、場合によっては、他の蒸気利用機構81へと送られ、再利用される。

[0102] 尚、回収したスチームガスの一部または全部を、第1分離膜33を透過したガスのスイープガスとして利用しても良い（図15のガス分離装置1b参照）。尚、回収したスチームガスをスイープガスとして第1分離膜33の後段側（透過側）に供給する場合については、別途詳述する。

[0103] 〈5〉 図14において、第1処理部72において、第1分離膜33で分離されなかった第1混合ガスは、 H_2 が主成分ではあるが、 H_2O も一部含まれる。この残存した第1混合ガスに含まれる H_2O ガスを改めて分離し、これをスチームとして再利用することが可能である（図16参照）。

- [0104] 図 1 6 では、図 1 4 に示すガス分離装置 1 a に対し、第 2 分離膜 3 4 と同一材料の第 3 分離膜 8 3 を有する第 3 処理部 8 2 を備える。第 3 処理部 8 2 と第 1 処理部 7 2 は管路 8 0 によって連結されている。
- [0105] 第 1 分離膜 3 3 で分離されなかった第 1 混合ガス（残存ガス）は、管路 8 1 を介して第 3 処理部 8 2 へと排出される。このガスに含まれる H_2O は、第 3 分離膜 8 3 を透過し、循環手段 3 8 へと送られる。また、第 3 処理部 8 2 に残存するガスを抽出することで、 H_2 を主成分とするガスを得ることができる。
- [0106] 図 1 5 に示すガス分離装置 1 b に対しても全く同様のシステムを構築することが可能である（図 1 7 参照）。説明は省略する。
- [0107] 〈6〉 上記実施形態では、第 2 分離膜 3 4 の一例として、図 1 に示すように平板型の構造を示すもの、或いは、図 1 2 に示すように、第 1 分離膜 3 3 と軸心を共通にする円筒型の構造を用いて説明を行ったが、第 2 分離膜 3 4 だけを単独で、図 1 8 のような円筒型の構造に形成しても良い。
- [0108] 〈7〉 上記実施形態では、第 1 分離膜 3 3 を円筒型の構造に形成する場合の一例として、図 9 及び図 1 1 に例示する構造について説明したが、図 9 及び図 1 1 では、何れも、第 1 分離膜 3 3 の前段側（供給側）の空間 4 0, 6 0 には、変成触媒が充填され、CO 変成処理部（第 1 処理部 3 2）として機能するように構成したが、当該空間 4 0, 6 0 に変成触媒を充填せずに、二酸化炭素ガス、水素ガス、及び水蒸気ガスを含む第 1 混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させる単機能のガス分離装置として構成しても構わない。この場合、空間 4 0, 6 0 に流入するガスは、被変成ガスではなく、第 1 混合ガスとなる。尚、第 1 混合ガスは、CO 変成処理後のガスに限定されるものではない。
- [0109] 〈8〉 図 1 1 に例示する円筒型の第 1 分離膜 3 3 は、空間 6 0 に変成触媒が充填されているか否かに拘わらず、図 1 9 に示すような円筒型支持体 9 2 の内周面に分離機能層 9 1 を形成した構造となっている。また、当該円筒型支持体 9 2 の内周面に分離機能層 9 1 を形成した内面型の円筒構造は、第

1 分離膜 3 3 だけに限らず、第 2 分離膜 3 4 にも適用できる。

[0110] 当該内面型の円筒構造の分離膜 3 3, 3 4 は、作製した分離膜を多数本束ねてモジュール化する上でコーティング層を傷つけ難いという点から、支持体 9 2 の外側よりも内側に分離機能層 9 1 を形成する方がより好ましい。尚、支持体 9 2 の内部に中空部分 9 0 を有する限り、その形状には限定されない。例えば、断面が多角形の筒状であっても構わない。以下、内面型の円筒構造の第 1 分離膜 3 3 と第 2 分離膜 3 4 の実施例及びその膜性能評価について説明する。

[0111] 先ず、内面型の円筒構造の第 1 分離膜 3 3 の実施例について説明する。第 1 分離膜 3 3 の構成は、円筒形状の厚さ 0.5 mm の多孔質支持体 9 2 の内側に、分離機能層 9 1 として、CO₂ キャリアである炭酸セシウムを含有する PVA/PAA 共重合体塩の層を形成したものである。膜性能の評価条件は、以下の通りである。温度が 160℃ であり、第 1 混合ガスの組成比が、CO₂ : 19%、H₂ : 19%、H₂O : 62% であり、第 1 混合ガスの流量が $2.15 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ であり、供給側圧力が 800 kPa、透過側圧力が 780 kPa である。評価結果は、CO₂ パーミアンスが $2.26 \times 10^{-5} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$ 、CO₂/H₂ 選択性が 282、スチームパーミアンスが $1.98 \times 10^{-4} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$ となっており、当該膜構造において、高い分離性能を有していることが示されている。

[0112] 次に、内面型の円筒構造の第 2 分離膜 3 4 の実施例について説明する。第 2 分離膜 3 4 の構成は、円筒形状の厚さ 0.5 mm の多孔質支持体 9 2 の内側に、分離機能層 9 1 として、CO₂ キャリアを含有しない PVA/PAA 共重合体塩の層を形成したものである。膜性能の評価条件は、以下の通りである。温度が 150℃ であり、第 2 混合ガスの組成比が、CO₂ : 5%、H₂O : 95% であり、第 2 混合ガスの流量が $6.55 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ であり、供給側圧力が 300 kPa、透過側圧力が大気圧である。評価結果は、スチームパーミアンスが $6.99 \times 10^{-4} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$ 、スチーム/CO₂ 選択性が 1085 となっており、当該膜構造において、

高い分離性能を有していることが示されている。

[0113] 〈9〉 次に、上記〈4〉及び図15に例示した、第2分離膜34を透過したスチームを第1分離膜33の透過側に供給する構成の利点について説明する。当該利点として、 CO_2 分離膜における CO_2 分圧差を確保できるという第1の利点と、 CO_2 分離膜における供給側の相対湿度の低下を抑制できるという第2の利点がある。

[0114] 先ず、第1の利点（ CO_2 分圧差の確保）につき詳細に説明する。ガスが分離膜を透過する推進力は分圧差であるから、供給側と透過側の分圧差がなくなると、ガスは透過しなくなる。スイープガスを用いずに混合ガスを分離する場合、供給ガスの流れ方向に従い、混合ガス中で選択的に透過するガスの供給側分圧は減少していき、逆に透過側分圧は増加していくため、供給ガスの流れ方向に従い、供給側と透過側の分圧差が小さくなり、透過量は少なくなっていく。一方、混合ガス中の透過しにくいガスについては、供給ガスの流れ方向に従い、供給側の分圧は増加して分圧差が大きくなっていくため、透過量は増加していく。

[0115] 選択的に透過させるガスの回収率を高く設定するほど、必要な膜面積が増加するわけであるから、上記の結果と併せて考えると、選択的に透過させるガスの回収率を高く設定するほど、透過したガス中の純度は低下する。

[0116] ここで、透過側にスイープガスを流すことにより、透過側の透過ガスの分圧を低下させることができるため、スイープガスを流さない場合よりも、同一膜面積では、高回収率、高純度の透過ガスが得られる。また、同一回収率を設定した場合には、必要膜面積は小さくなり、高純度のガスが得られる。

[0117] スイープガスは、単に供給ガス中の CO_2 を除去するだけの目的であれば、 Ar 等の不活性ガスを用いても良いのであるが、 CO_2 選択透過膜を透過したガス中の CO_2 を利用したい場合には、 Ar 等のガスをスイープガスとして使用すると、 Ar と CO_2 と分離する必要が生じるため、実用上使用できない。一方で、スイープガスにスチームを用いれば、スチームを冷却により液化させることで、スチームのみを容易に取り除くことができる。従って、第2分

離膜（スチーム選択透過膜）を透過したスチームを第1分離膜（CO₂選択透過膜）の透過側にスイープガスとして流すことにより、第1分離膜を単独で用いる場合と比べて、上述の利点を得られる。

- [0118] 尚、第1分離膜に促進輸送膜ではなく、ガスの膜材料への溶解性、及び、ガスの膜内での拡散速度の違いによりガスを分離する溶解・拡散機構に基づく分離膜を用いる場合であっても同様のことが言える。
- [0119] 純度と回収率については次の通りである。膜を透過したドライガス中の成分を、例えばA、Bとし、A、Bの濃度をそれぞれa（%）、b（%）とする場合、aがAの純度（%）である。また、Aの供給流量をx（mol/min）、透過流量をy（mol/min）とすると、 $(y/x) \times 100$ がAの回収率（%）である。
- [0120] スイープガスを流さずにCO₂選択透過膜単独でCO₂を分離する場合と、CO₂選択透過膜とスチーム選択透過膜を組み合わせるスチーム選択透過膜を透過したスチームをCO₂選択透過膜の透過側に流してCO₂を分離する場合で、CO₂回収率を90%と設定したときのCO₂の純度と必要な膜面積をシミュレーションにより計算し、比較した結果を次に示す。
- [0121] CO₂選択透過膜単独で用いる場合、上記〈8〉で説明した内面型の円筒構造の第1分離膜33の実施例の結果を踏まえて、次の値を用いた。
- [0122] 第1混合ガスの流量： 1（mol/s）
 第1混合ガスの組成： CO₂：19%、H₂：19%、H₂O：62%
 供給側圧力： 800kPa
 透過側圧力： 300kPa
 CO₂パーミアンス： 2.26×10^{-5} （mol/(m²・s・kPa)）
 CO₂/H₂選択性： 282
 スチームパーミアンス： 1.98×10^{-4} （mol/(m²・s・kPa)）
- [0123] CO₂選択透過膜とスチーム選択透過膜を組み合わせるスチーム選択透過膜を透過したスチームをCO₂選択透過膜の透過側に供給する場合、CO₂選

択透過膜に関して用いる動作条件及び透過性能の値は、上記の CO_2 選択透過膜単独の値と同一とし、スチーム選択透過膜の動作条件、透過性能は、上記〈8〉で説明した内面型の円筒構造の第2分離膜34の実施例の結果を踏まえ、次の値を用いた。

- [0124] スチーム選択透過膜の供給側圧力： 300 kPa
スチーム選択透過膜の透過側圧力： 大気圧
スチームパーミアンス： $6.99 \times 10^{-4} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}))$
スチーム/ CO_2 選択性： 1085
- [0125] 上記条件でシミュレーションを行った結果、 CO_2 選択透過膜単独では、 CO_2 の純度が89%であったのに対し、 CO_2 選択透過膜とスチーム選択透過膜の組み合わせでは、 CO_2 の純度が99%であった。また、必要な膜面積は、 CO_2 選択透過膜単独の場合、 CO_2 選択透過膜とスチーム選択透過膜を組み合わせる場合の7倍であった。尚、 CO_2 選択透過膜とスチーム選択透過膜を組み合わせる場合の必要膜面積は、 CO_2 選択透過膜とスチーム選択透過膜の膜面積を足したものとして計算した。
- [0126] 次に、上記第2の利点（供給側の相対湿度低下抑制）につき詳細に説明する。 CO_2 促進輸送膜における CO_2 透過性能は、供給側ガスの相対湿度の影響を受ける。 CO_2 促進輸送膜では、 CO_2 と膜中の CO_2 キャリアの反応に水が関与するため、膜中の含水率が高い方が CO_2 の透過速度が速く、膜中の含水率は供給側ガスの相対湿度が高いほど大きいためである。
- [0127] 一般的に、 CO_2 促進輸送膜においては CO_2 と同等程度以上の速度でスチームも膜を透過するために、透過側ガスの流れ方向に従って、スチーム分圧は低下し、相対湿度も透過側ガスの流れ方向に従って低下する。その結果、透過側ガスの流れ方向に従って、 CO_2 の透過速度が低下するという欠点がある。ここで、第2分離膜を透過したスチームを第1分離膜の透過側に供給することで、第1分離膜の透過側のスチーム分圧が高くなり、供給側のスチーム分圧と透過側のスチーム分圧の分圧差が小さくなる結果、第1分離膜のスチームの透過量が減少し、第1分離膜の供給側のスチーム分圧の低下が抑制

されるため、第1分離膜の供給側の相対湿度の低下が抑制される。

[0128] 尚、膜面積に対して、供給するガス流量が非常に多い場合には、供給ガスの入口と出口で、殆どスチーム分圧が低下しないため、相対湿度も低下しないが、実際の使用を考えた場合には、回収率が要求されるために、透過側にスイープガスを流すことなく、供給ガスの入口と出口でスチーム分圧が殆ど低下しないということは想定し難い。

[0129] 次に、当該第2の利点に関する評価結果を説明する。当該評価は、円筒形状の厚さ1.5mmの多孔質支持体の内側に、分離機能層としてCO₂キャリアである炭酸セシウムを含有するPVA/PAA共重合体塩の層を形成させたCO₂促進輸送膜に対して、スチームをスイープガスとして供給する場合と供給しない場合の2通りについて行った。尚、膜面積は24.0cm²である。また、評価条件として、以下の値を用いた。

[0130] 第1混合ガスの流量： $5.89 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$

第1混合ガスの組成：CO₂：7%、H₂：46%、H₂O：47%

供給側圧力：400kPa

透過側圧力：大気圧

[0131] 評価結果は、以下の通りである。以下の評価結果よりCO₂促進輸送膜の透過側にスチーム（スイープガス）を供給した場合には、透過側にスチーム（スイープガス）を供給しない場合と比較して、相対湿度の低下の程度が小さく、その結果としてCO₂の透過速度が高くなることが分かる。

[0132] 1) スチーム（スイープガス）の供給あり：

CO₂パーミアンス： $1.75 \times 10^{-5} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$

CO₂/H₂選択性：563

供給側の入口相対湿度：70%

供給側の出口相対湿度：52%

[0133] 2) スチーム（スイープガス）の供給なし：

CO₂パーミアンス： $1.18 \times 10^{-5} \text{ (mol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa))}$

CO₂/H₂選択性：545

供給側の入口相対湿度： 70%

供給側の出口相対湿度： 29%

[0134] 〈10〉 上記実施形態において、第1分離膜(CO₂選択透過膜)に供給される第1混合ガスは、CO₂変成処理の結果として生成される場合において、温度が100℃以上となる場合を想定したが、図14及び図15において例示したように、第2分離膜(スチーム選択透過膜)を透過したスチームを再利用する場合に、当該スチームは、100℃未満の温度であっても、スチーム分圧が100℃以下の温度での飽和水蒸気圧以下の圧力であれば(尚、全圧はポンプ等により大気圧未満の圧力に減圧されている。)、スチームはガス状態であるため、スチームを再利用することが可能である。

[0135] 以下に、第1混合ガスの温度が100℃以下でも、第1分離膜がCO₂選択透過膜として機能することの実施例を示す。第1分離膜の構成は、円筒形状の厚さ0.5mmの多孔質支持体の内側に、分離機能層として、CO₂キャリアであるグリシン及びグリシンの脱プロトン化剤である水酸化セシウムを含有するPVA/PAA共重合体塩の層を形成したものである。膜性能の評価条件は、以下の通りである。温度が80℃であり、第1混合ガスの組成比が、CO₂:8%、H₂:73%、H₂O:19%であり、第1混合ガスの流量が $4.03 \times 10^{-2} \text{ mol/min}$ であり、供給側圧力が200kPa、透過側圧力が大気圧である。評価結果は、CO₂パーミアンスが $9.71 \times 10^{-5} (\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}))$ 、CO₂/H₂選択性が196となっており、100℃未満の温度でも、高い分離性能を有していることが示されている。

符号の説明

- [0136] 1: 水素製造装置
1a, 1b: ガス分離装置
11: PVA/PAA塩共重合体ゲル膜
12: 親水性多孔膜
13, 14: 疎水性多孔膜
20: 本発明のメンブレンリアクター

- 30 : メンブレンリアクター
- 31 : 水蒸気改質器
- 32 : CO変成処理部（第1処理部）
- 33 : CO₂促進輸送膜、第1分離膜
- 34 : 第2分離膜
- 36 : 第2処理部
- 38 : 循環手段
- 40 : 空間
- 41 : ゲル膜
- 42 : セラミックス製支持膜
- 43、47、48 : 空間
- 50 : サンプル
- 51 : 流通式ガス透過セル
- 52 : 原料側室
- 53 : 透過側室
- 54 : 冷却トラップ
- 55 : 背圧調整器
- 56 : 冷却トラップ
- 57 : ガスクロマトグラフ
- 58 : 定量送液ポンプ
- 60 : 空間
- 61 : ゲル膜
- 62 : セラミックス製支持膜
- 63 : 空間
- 64 : 管路
- 71 : 混合ガス供給源
- 72 : 第1処理部
- 73 : 空間

- 7 4 : 管路
- 7 5 : 第 2 処理部
- 7 6 : 空間
- 8 0 : 管路
- 8 1 : 蒸気利用機構
- 8 2 : 第 3 処理部
- 8 3 : 第 3 分離膜

請求の範囲

[請求項1] 所定の主成分ガスに少なくとも二酸化炭素及び水蒸気を含む第1混合ガスから二酸化炭素と水蒸気を個別に分離するガス分離装置であって、

材料の異なる第1分離膜及び第2分離膜を備えており、

前記第1分離膜は、前記第1混合ガスが供給されると、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離し、

前記第2分離膜は、前記第2混合ガスが供給されると、前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させることで、前記第2混合ガスから水蒸気を分離することを特徴とするガス分離装置。

[請求項2] 前記第1分離膜は、前記第1混合ガスが100℃以上で供給された場合に、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離することを特徴とする請求項1に記載のガス分離装置。

[請求項3] 前記第2分離膜を透過した水蒸気を、前記第2分離膜よりも前段に供給して再利用することを特徴とする請求項1または2に記載のガス分離装置。

[請求項4] 前記第2分離膜を透過した水蒸気を、前記第1分離膜の後段側に、前記第1分離膜に対するスweepガスとして供給することを特徴とする請求項3に記載のガス分離装置。

[請求項5] 一酸化炭素及び水蒸気を含む被変成ガスに対してCO変成処理を行うメンブレンリアクターであって、

占有空間の外周面の少なくとも一部に第1分離膜が形成され、内部にCO変成触媒が充填される第1処理部と、

占有空間の外周面の少なくとも一部に前記第1分離膜とは異なる材

料の第2分離膜が形成された第2処理部とを有し、

前記第1処理部は、

100℃以上の温度条件下で前記CO変成触媒によって前記被変成ガスを変成処理して、水素、二酸化炭素、及び水蒸気を含む第1混合ガスを生成するとともに、前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を前記第1分離膜に対して選択的に透過させ、

前記第2処理部は、

前記第1分離膜を透過した二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスが供給されるとともに、前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を前記第2分離膜に対して選択的に透過することを特徴とするメンブレンリアクター。

[請求項6] 前記第1処理部及び前記第2処理部が、同一の筐体内に設置されていることを特徴とする請求項5に記載のメンブレンリアクター。

[請求項7] 前記第1処理部及び前記第2処理部が、軸心を共通にする円筒状に形成されていることを特徴とする請求項6に記載のメンブレンリアクター。

[請求項8] 前記第1処理部に備えられた前記第1分離膜が、100℃以上の温度条件下でCO₂/H₂選択性能を有するCO₂促進輸送膜であって、炭酸セシウム若しくは重炭酸セシウム若しくは水酸化セシウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、100℃以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなることを特徴とする請求項5～7の何れか1項に記載のメンブレンリアクター。

[請求項9] 前記第1処理部に備えられた前記第1分離膜が、100℃以上の温度条件下でCO₂/H₂選択性能を有するCO₂促進輸送膜であって、炭酸ルビジウム若しくは重炭酸ルビジウム若しくは水酸化ルビジウムからなる添加剤をハイドロゲル膜内に含んで構成されたゲル層を、100℃以上の耐熱性を有した親水性の多孔膜に担持させてなることを特徴とする請求項5～7の何れか1項に記載のメンブレンリアクター

。

[請求項10] 請求項5～9の何れか1項に記載のメンブレンリアクターと、内部に改質触媒が充填された改質器を備えた水素製造装置であって、

前記第1処理部内の前記第1分離膜を透過しない、水素を主成分とする目的ガスを前記第1処理部から出力する構成であり、

前記改質器は、炭化水素を含む被改質ガスと水蒸気が供給され、前記改質触媒によって前記被改質ガスを改質処理することで前記被変成ガスを生成して前記第1処理部に出力する構成であり、

前記第2処理部内の前記第2分離膜を透過した水蒸気が、前記改質器、又は前記第1処理部の前記第1分離膜の上流側若しくは下流側の少なくとも何れか一に流入する構成であることを特徴とする水素製造装置。

[請求項11] 前記第2分離膜と同一の材料を有する第3分離膜を有した第3処理部を備え、

前記第3処理部は、前記第1処理部において前記第1分離膜を透過しなかった前記第1混合ガスの残存ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させることで、前記第1混合ガスから水蒸気を分離する構成であり、

前記第3処理部内の前記第3分離膜を透過した水蒸気が、前記改質器、又は前記第1処理部の前記第1分離膜の上流側若しくは下流側の少なくとも何れか一に流入する構成であることを特徴とする請求項10に記載の水素製造装置。

[請求項12] 所定の主成分ガスに少なくとも二酸化炭素及び水蒸気を含む第1混合ガスから二酸化炭素と水蒸気に個別に分離するガス分離方法であって、

前記第1混合ガスを第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから二酸化炭

素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離し、

更に前記第2混合ガスを前記第1分離膜とは異なる材料の第2分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第2分離膜に対して前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させて、前記第2混合ガスから水蒸気を分離することを特徴とするガス分離方法。

[請求項13]

前記第1混合ガスを100℃以上の温度で第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離することを特徴とする請求項12に記載のガス分離方法。

[請求項14]

炭化水素を含む被改質ガスと水蒸気が供給され、改質触媒によって前記被改質ガスに対して改質処理を行うことで、一酸化炭素、水素、及び水蒸気を含む被変成ガスを生成する改質ステップと、

前記被変成ガスが供給され、100℃以上の温度条件下で、変成触媒によって前記被変成ガスに対してCO変成処理を行うことで、水素、二酸化炭素、及び水蒸気を含む第1混合ガスを生成する変成ステップと、

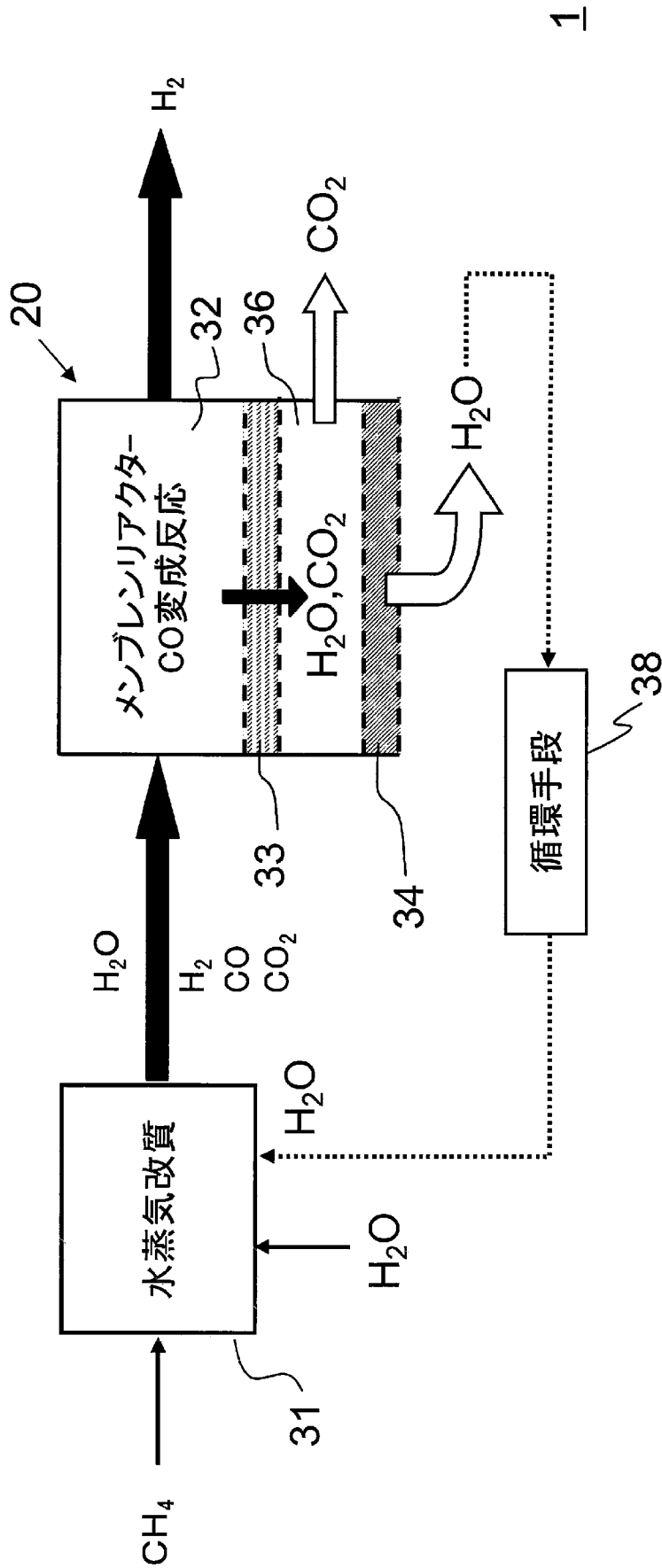
前記第1混合ガスを第1分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第1分離膜に対して前記第1混合ガスに含まれる二酸化炭素及び水蒸気を選択的に透過させて、前記第1混合ガスから当該第1分離膜を透過する二酸化炭素及び水蒸気を含む第2混合ガスを分離するとともに、前記第1分離膜を透過しない水素を主成分とする目的ガスを回収する第1分離ステップと、

更に前記第2混合ガスを前記第1分離膜とは異なる材料の第2分離膜の表面に接触するように供給することで、前記第2分離膜に対して前記第2混合ガスに含まれる水蒸気を選択的に透過させて、前記第2混合ガスから当該第2分離膜を透過する水蒸気を分離する第2分離ステップと、を有し、

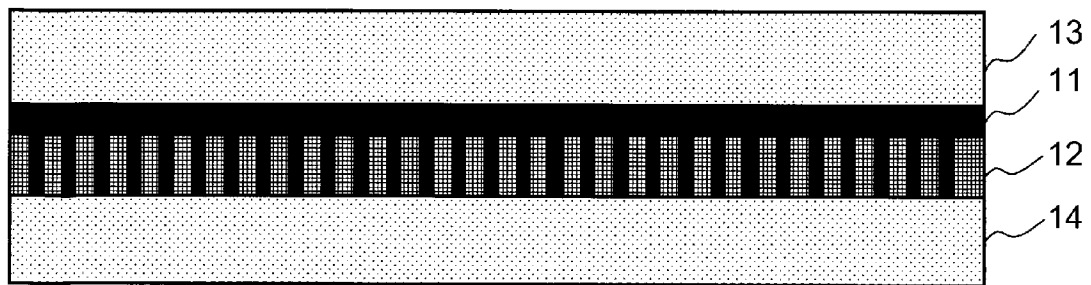
前記変成ステップと前記第 1 分離ステップは、同一の処理機構内において並行して行われ、

前記変成ステップにおいて、前記第 2 分離ステップで回収された水蒸気の少なくとも一部を反応に利用することを特徴とする水素製造方法。

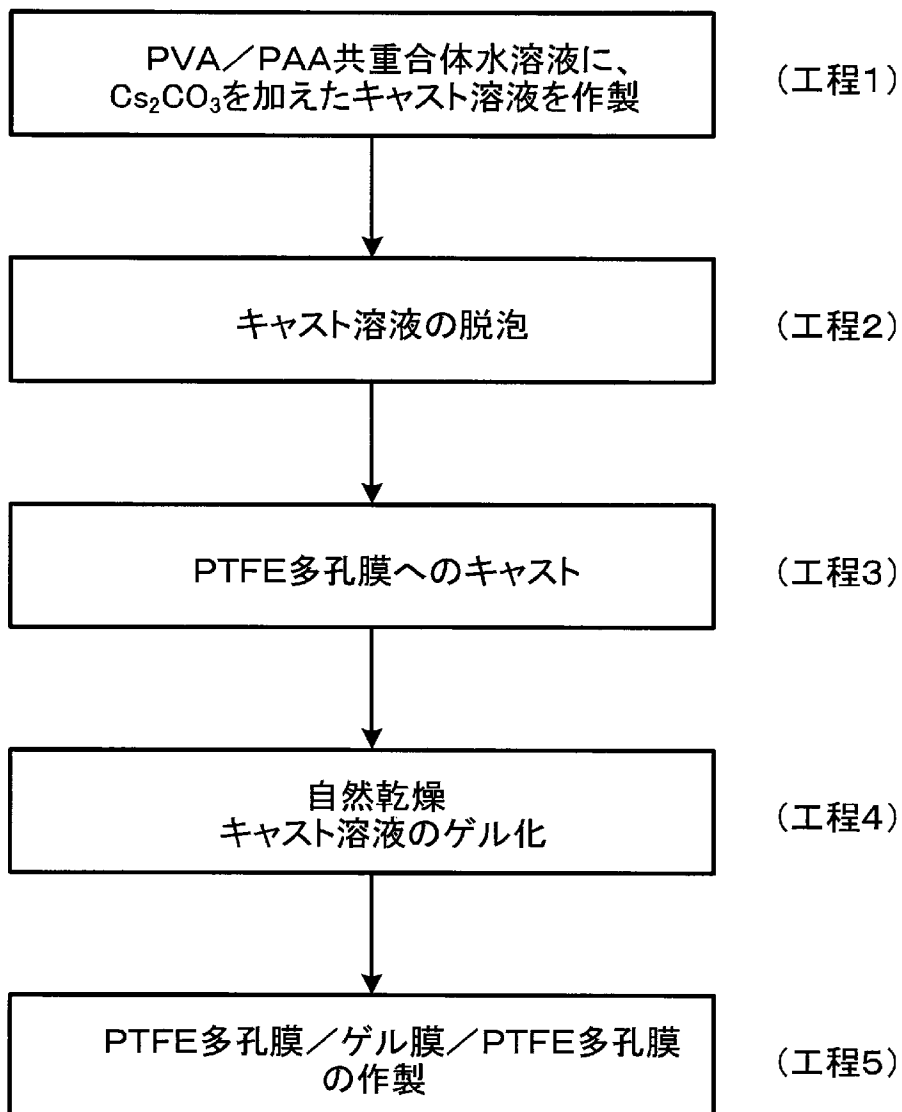
[図1]



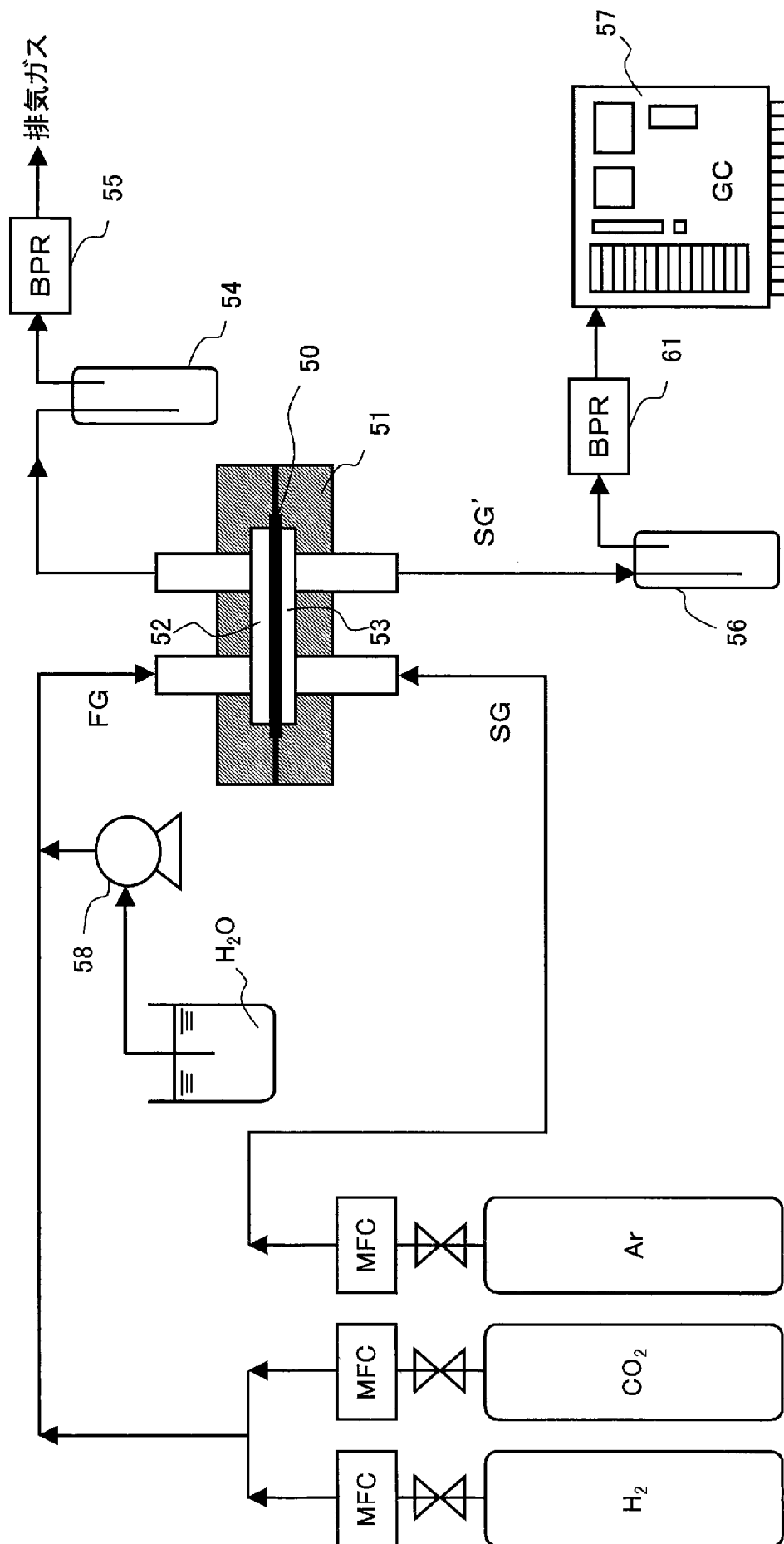
[図2]



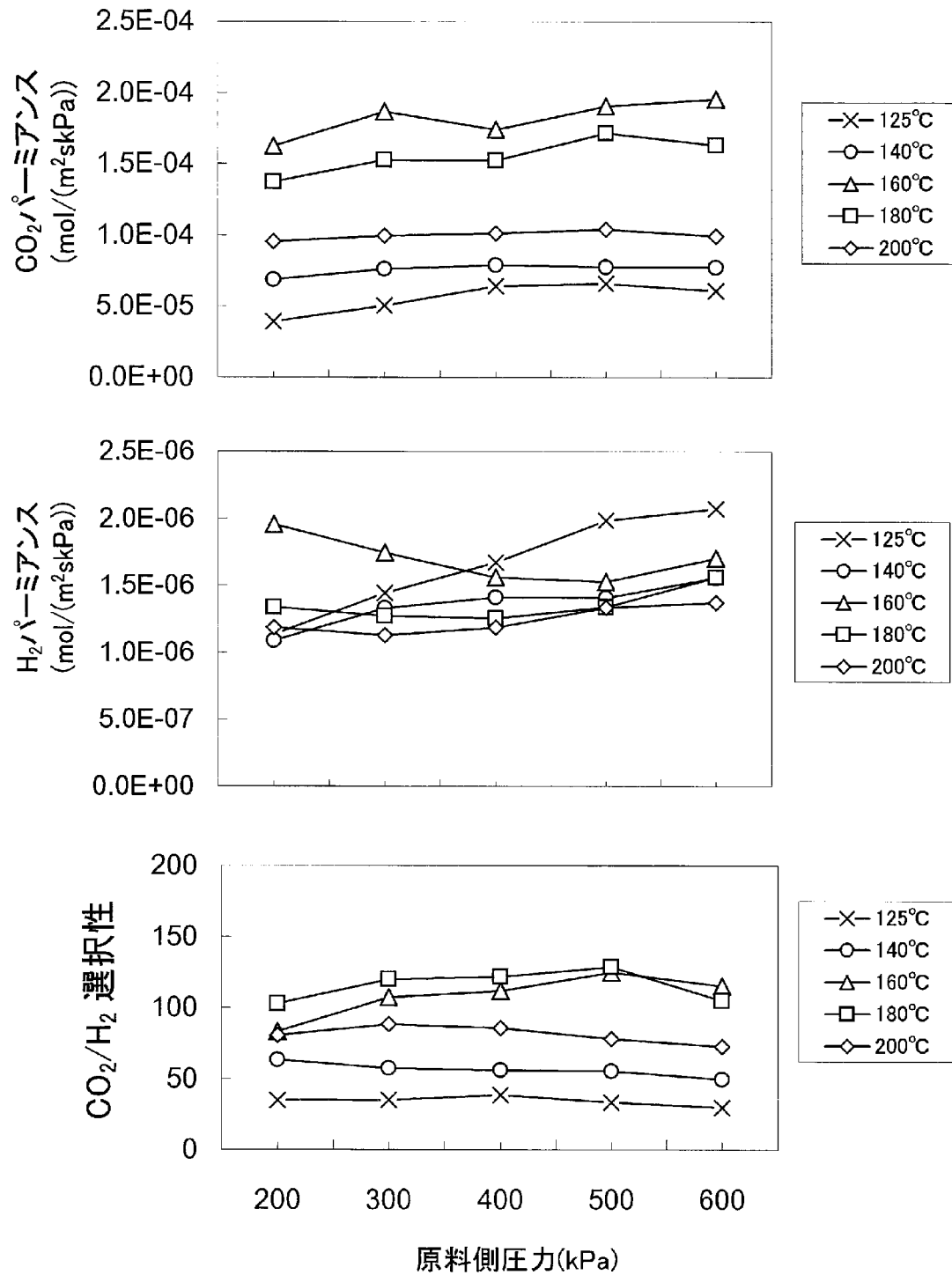
[図3]



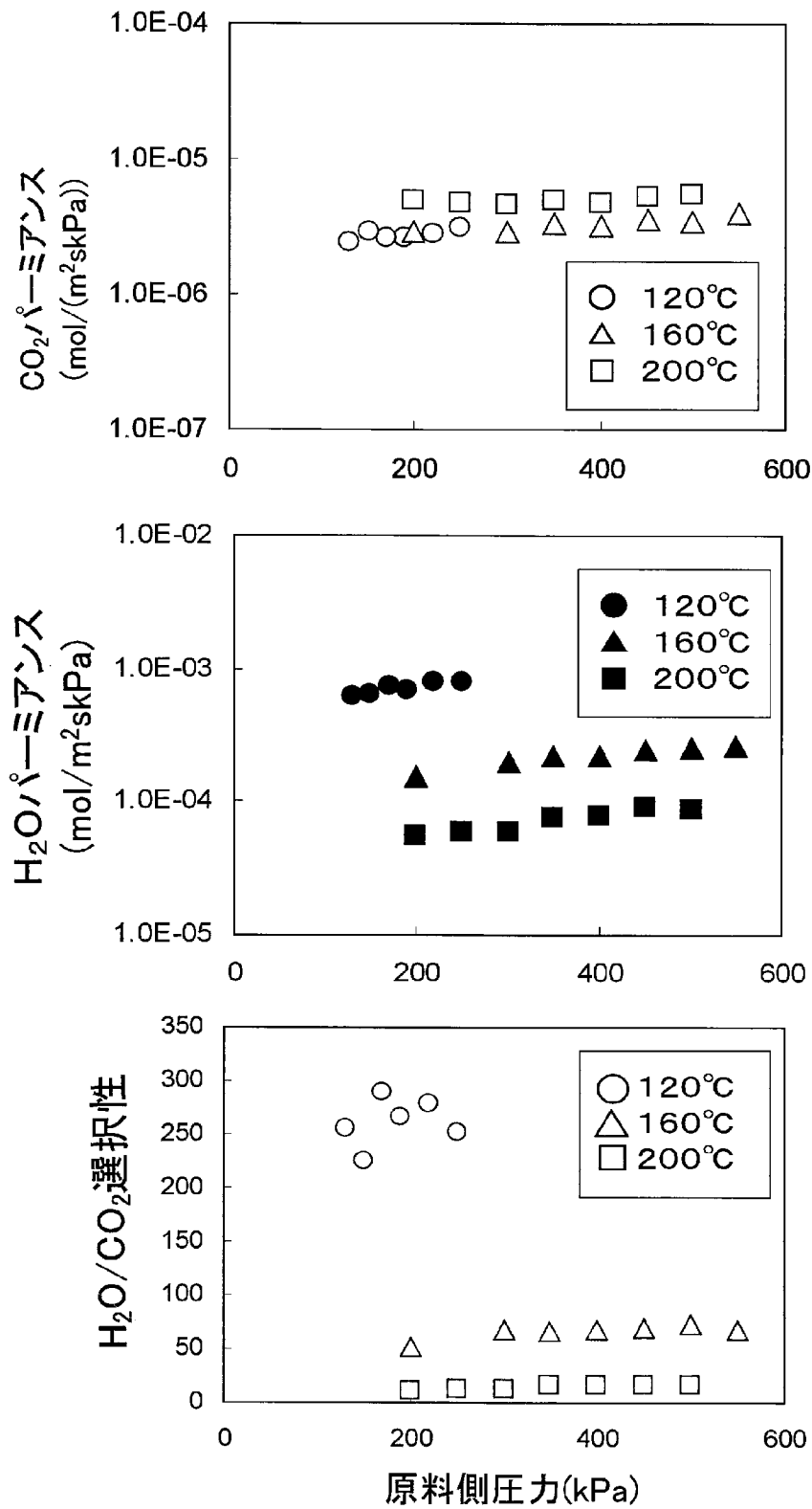
[図4]



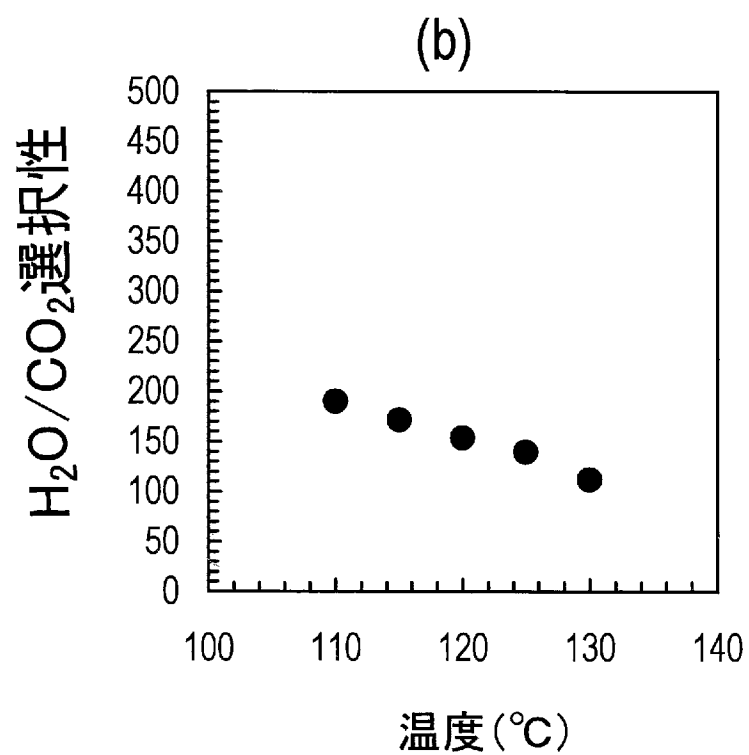
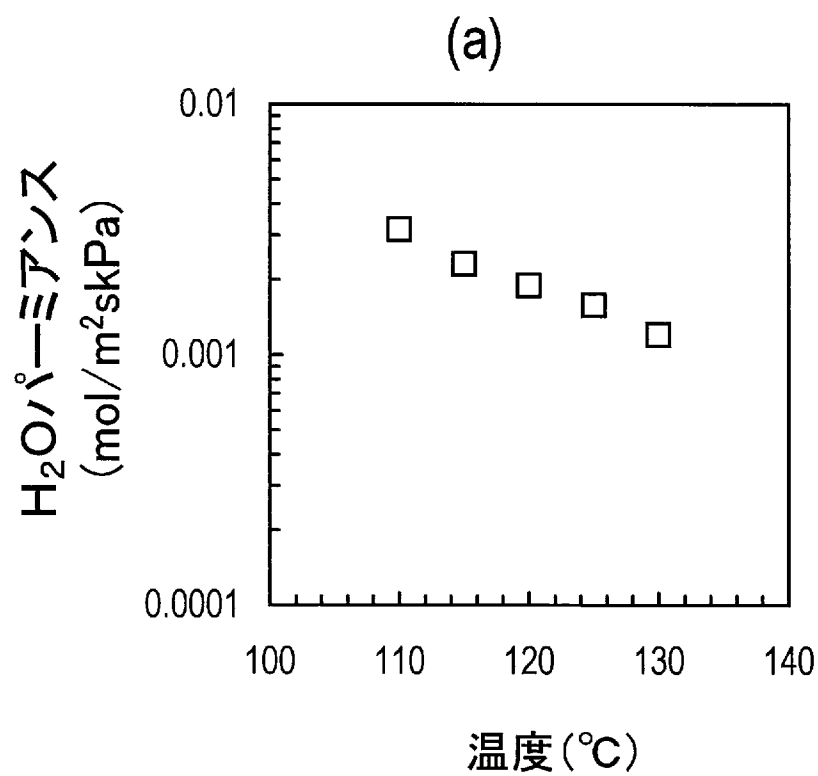
[図5]



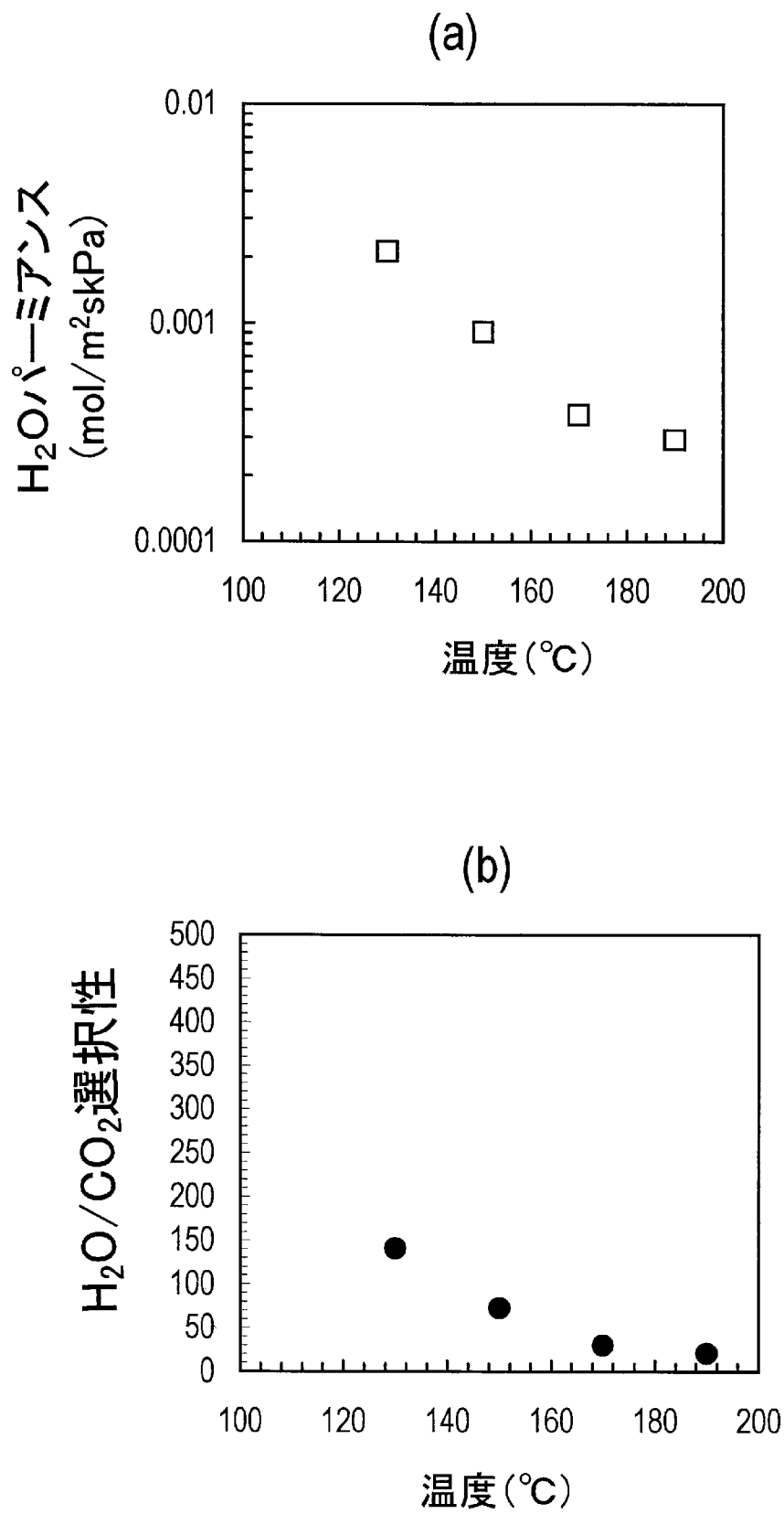
[図6]



[図7]

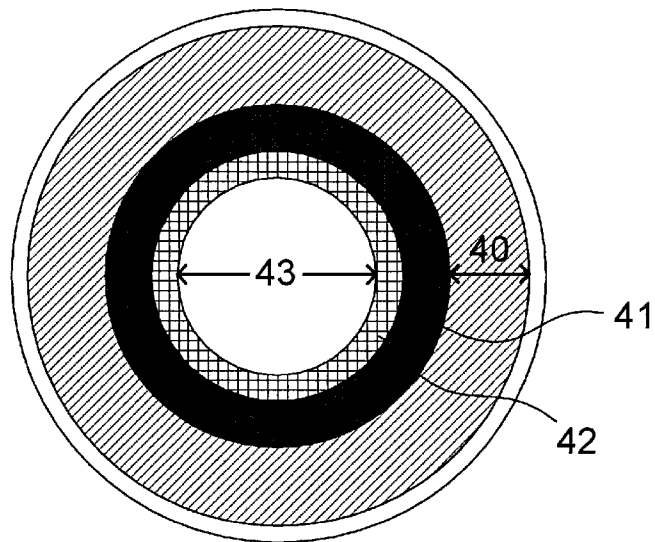


[図8]

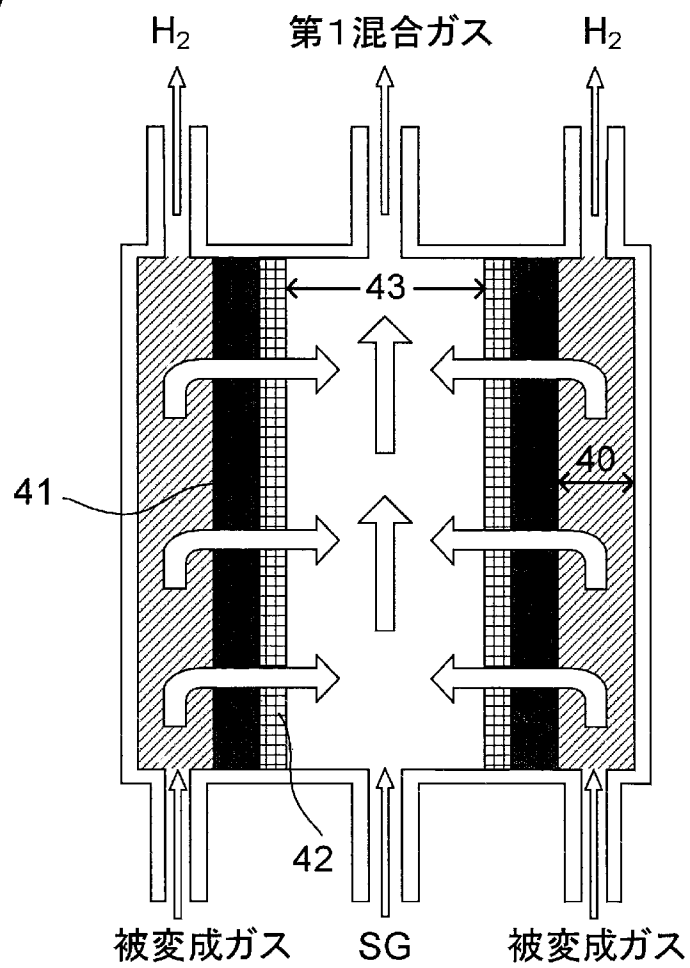


[図9]

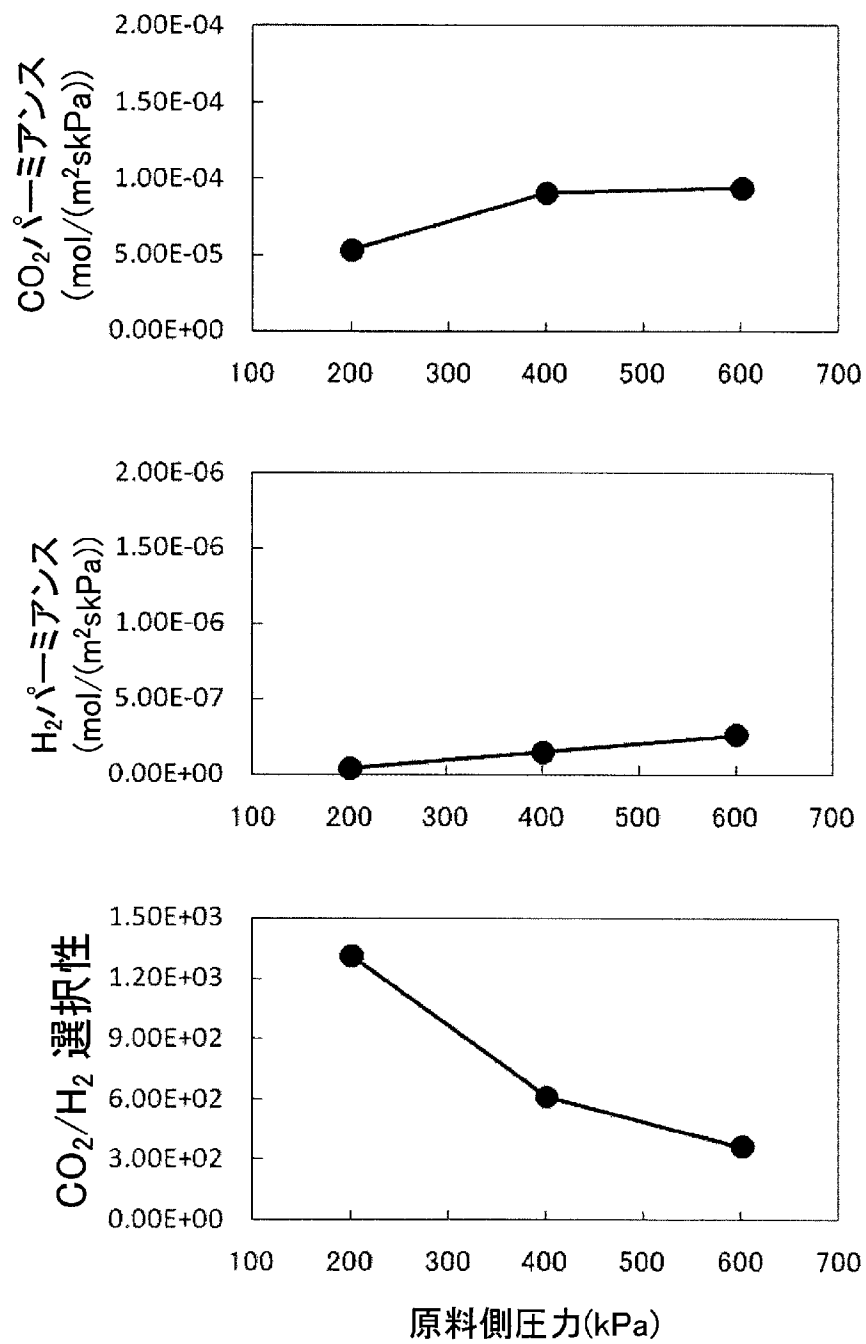
(a)



(b)

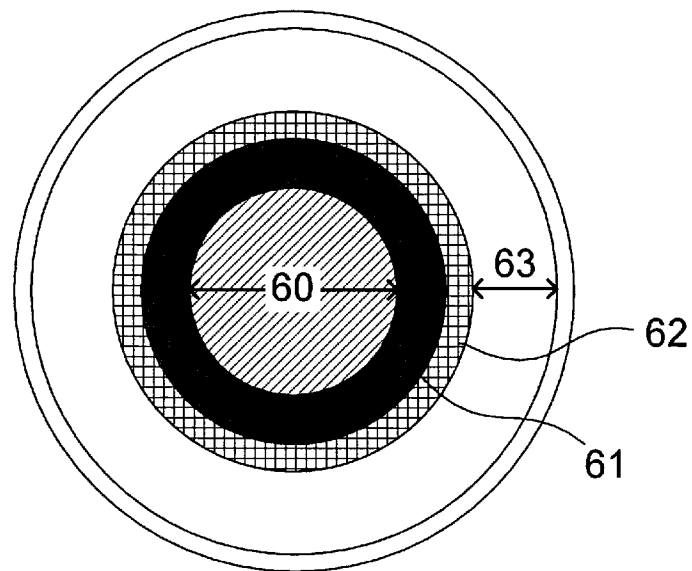


[図10]

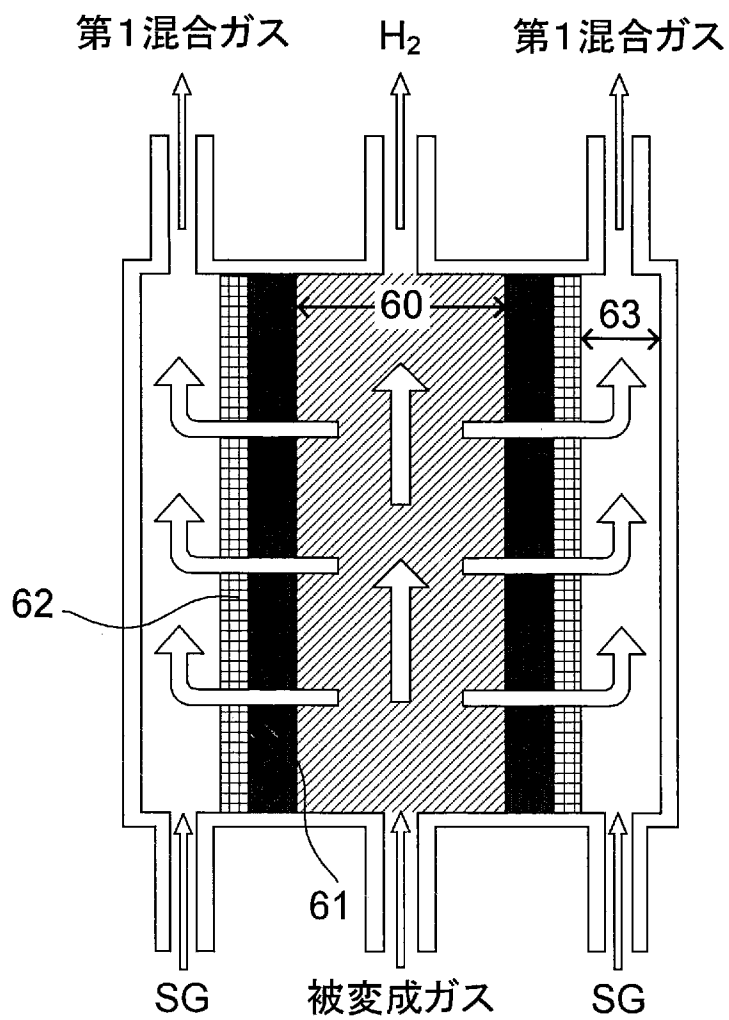


[図11]

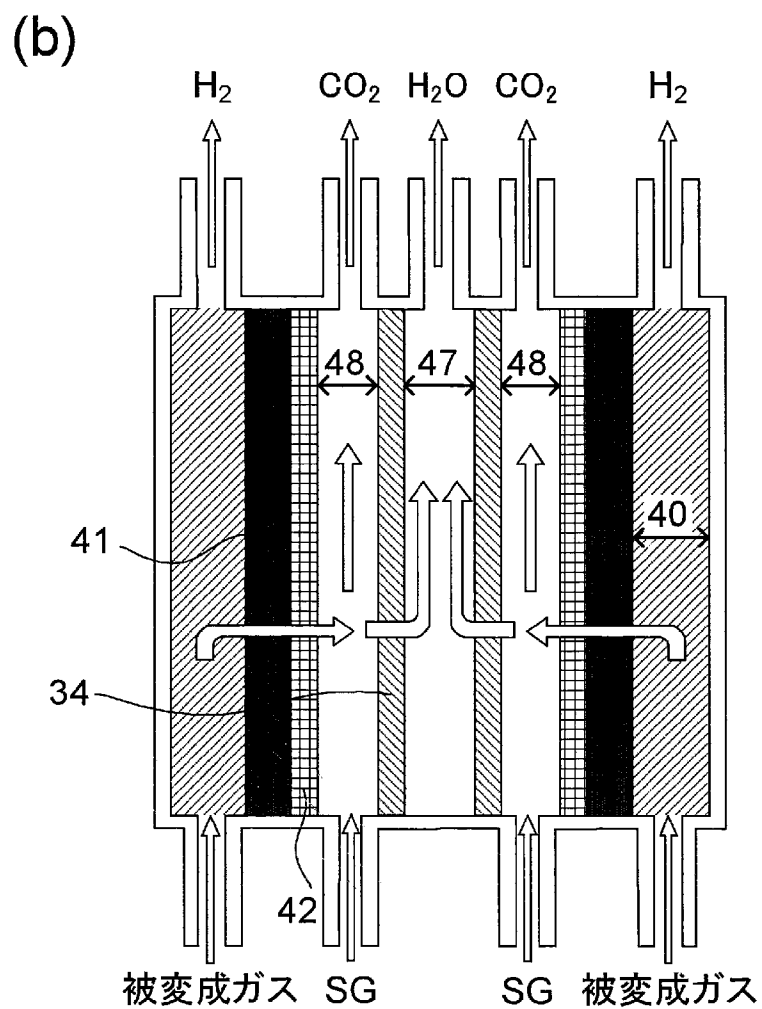
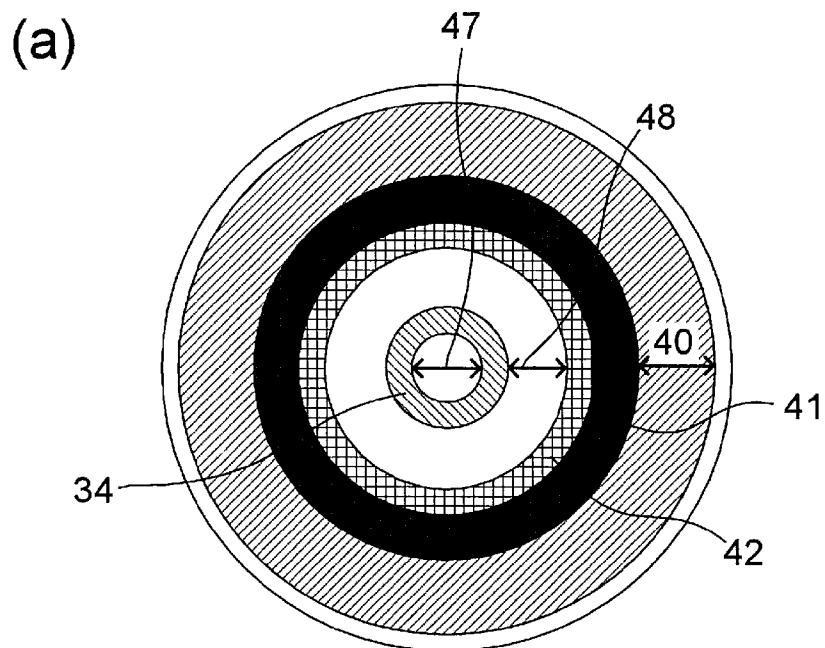
(a)



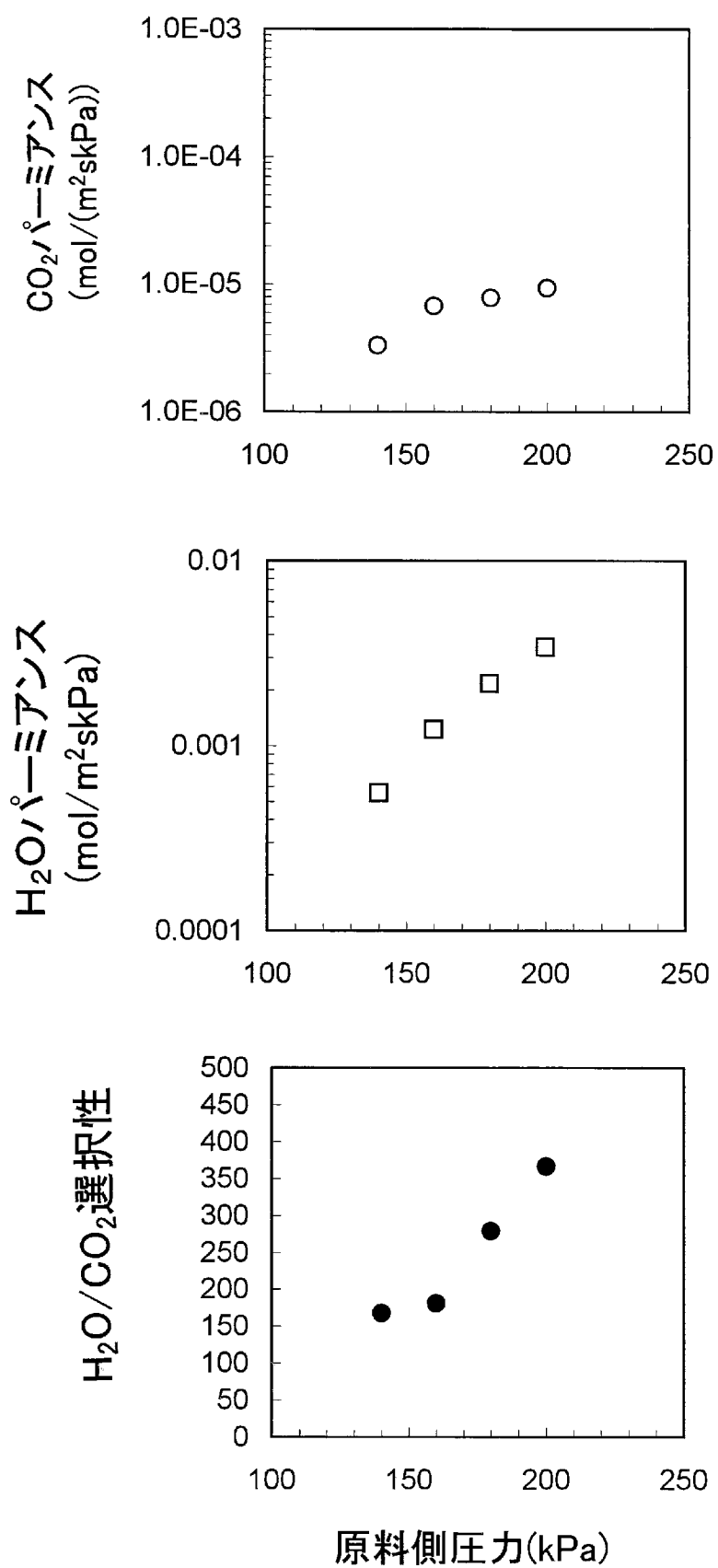
(b)



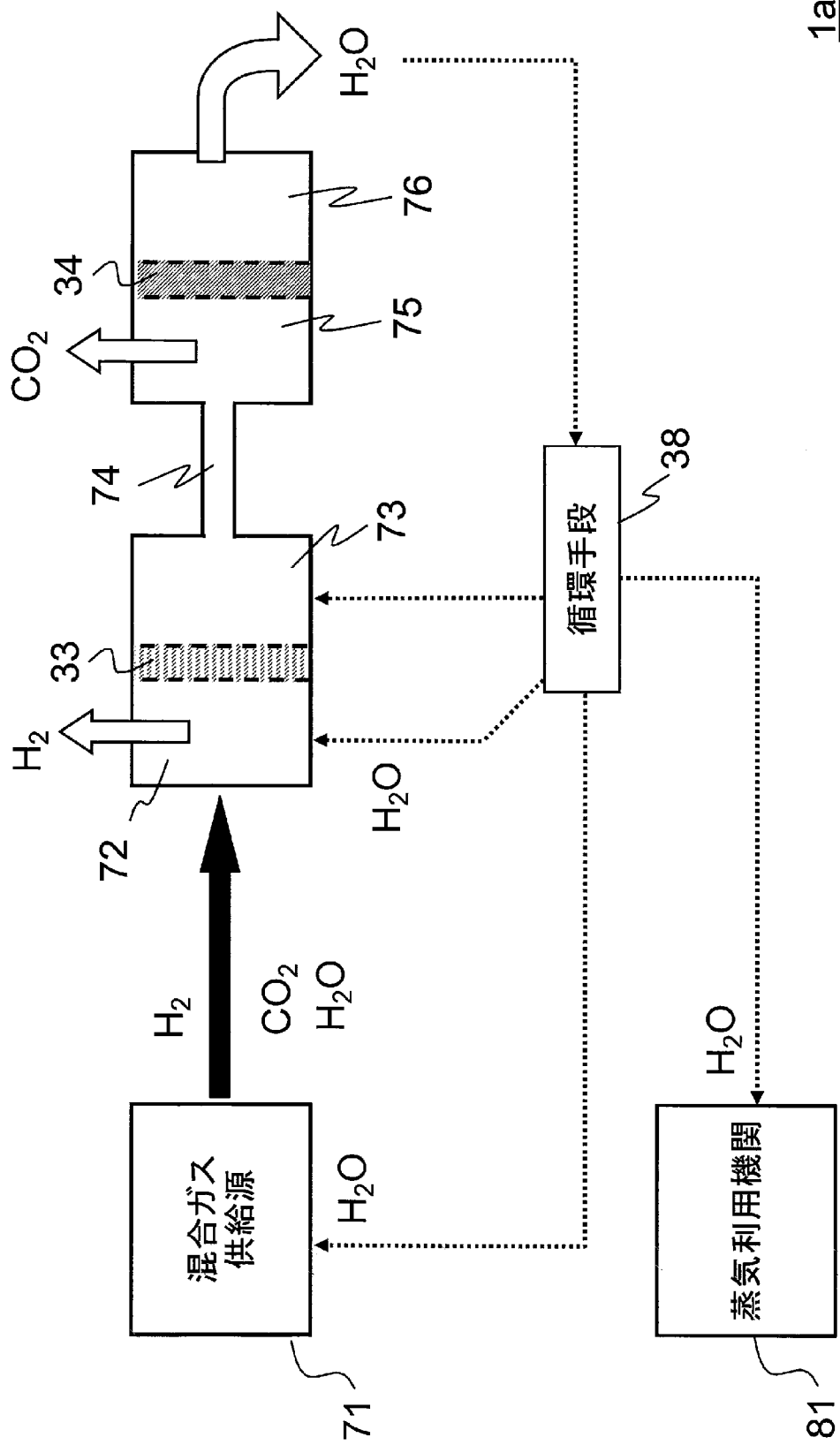
[図12]



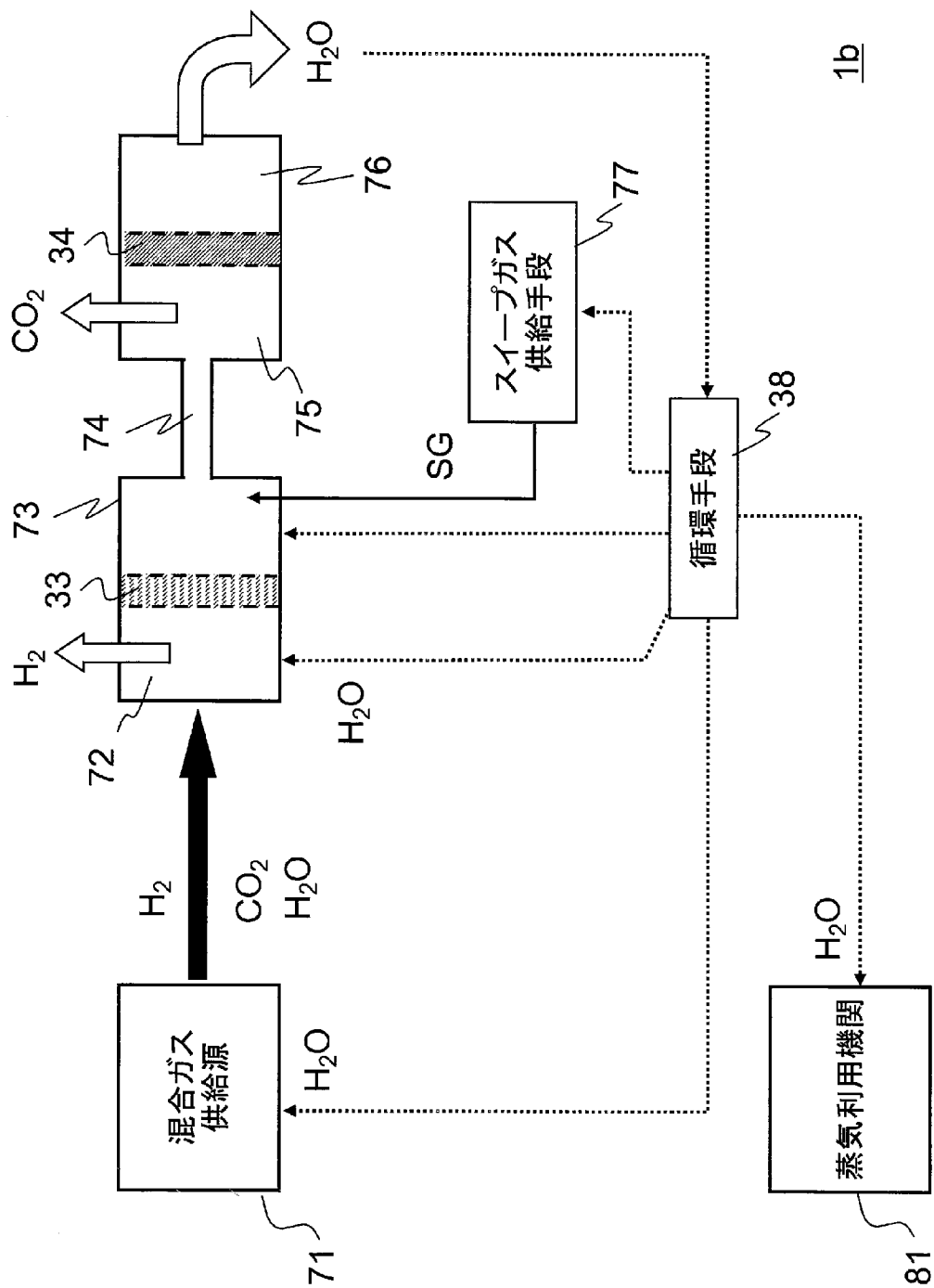
[図13]



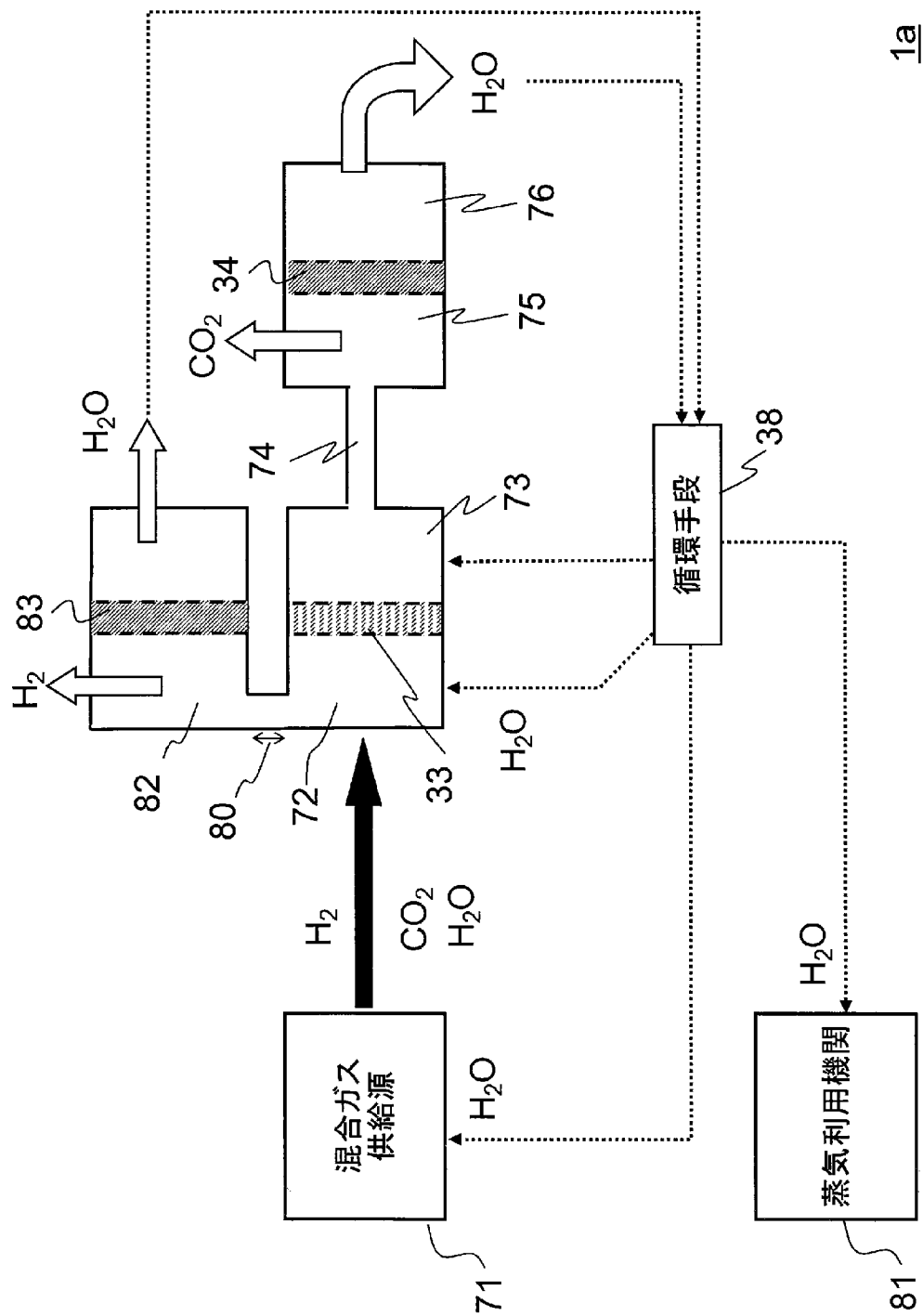
[図14]



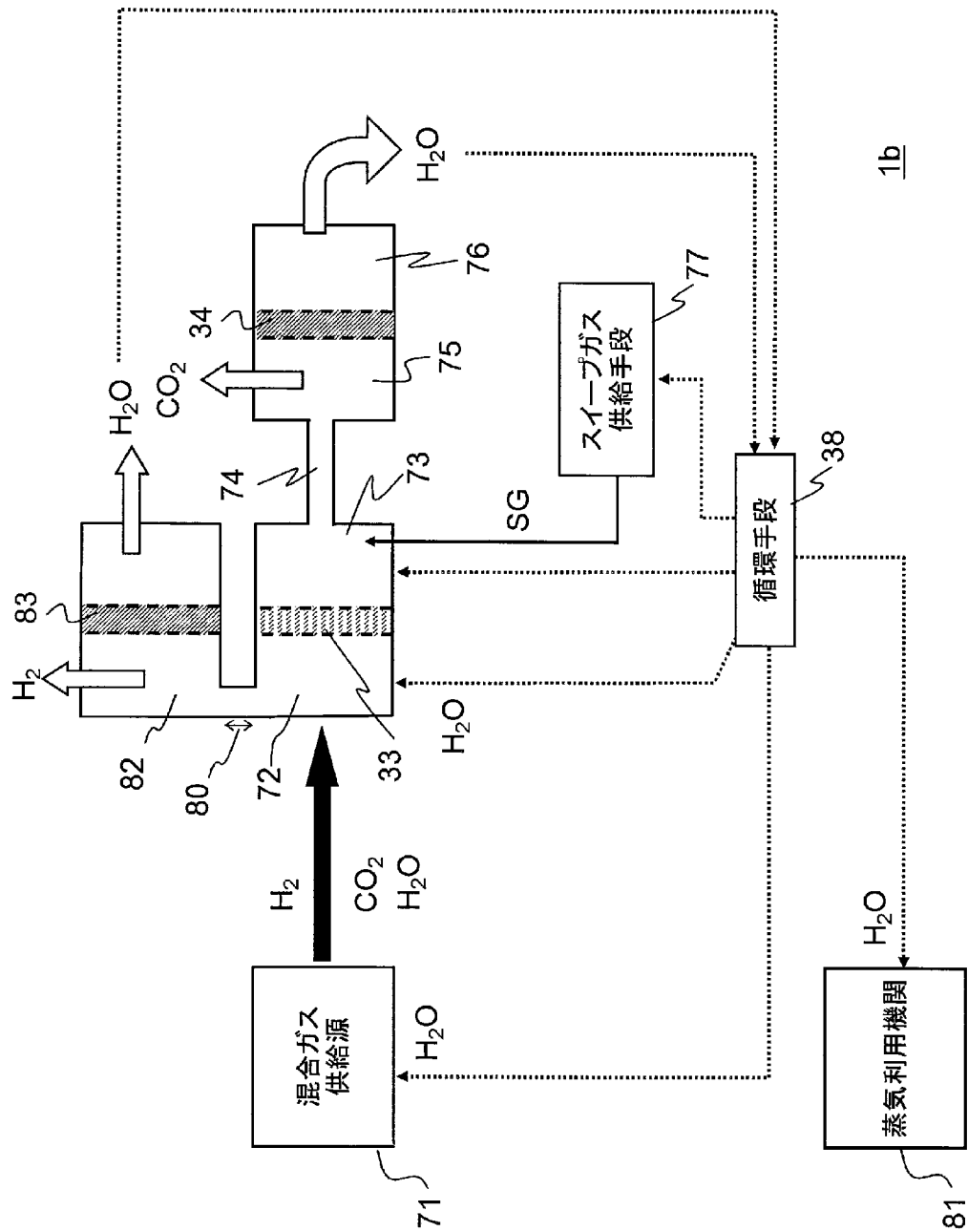
[図15]



[図16]

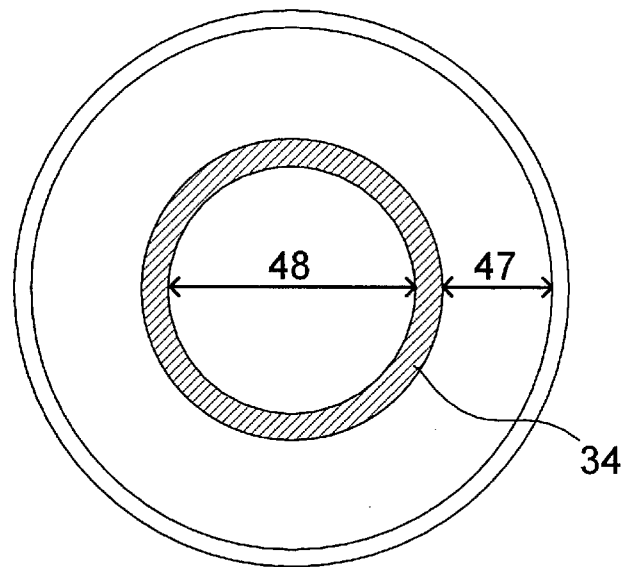


[図17]

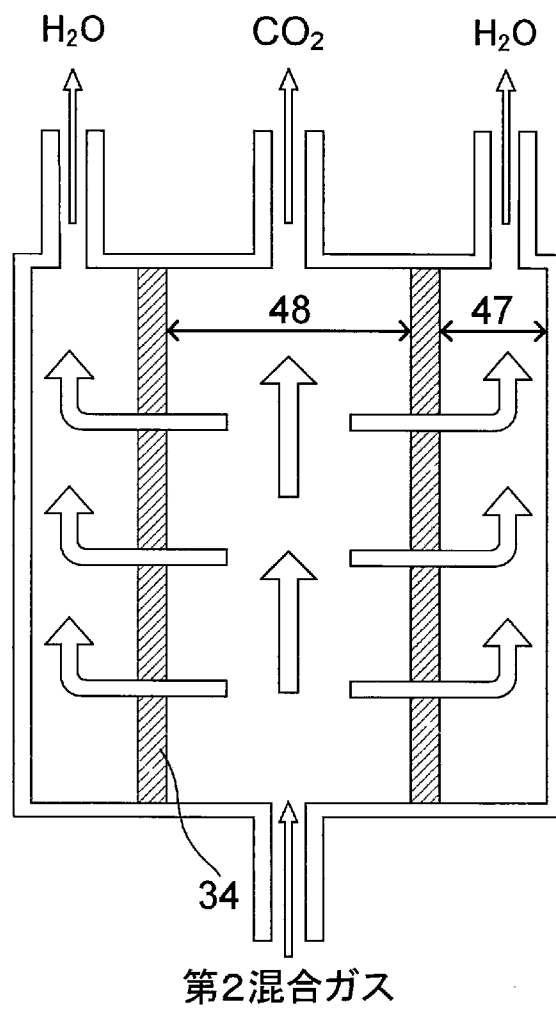


[図18]

(a)

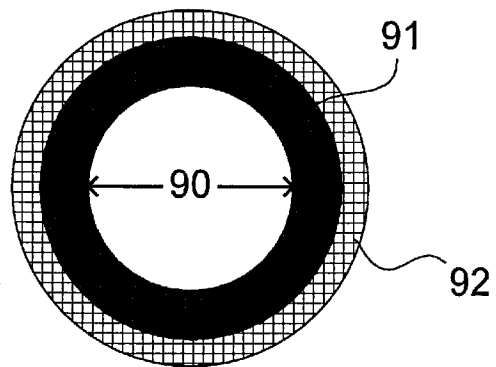


(b)

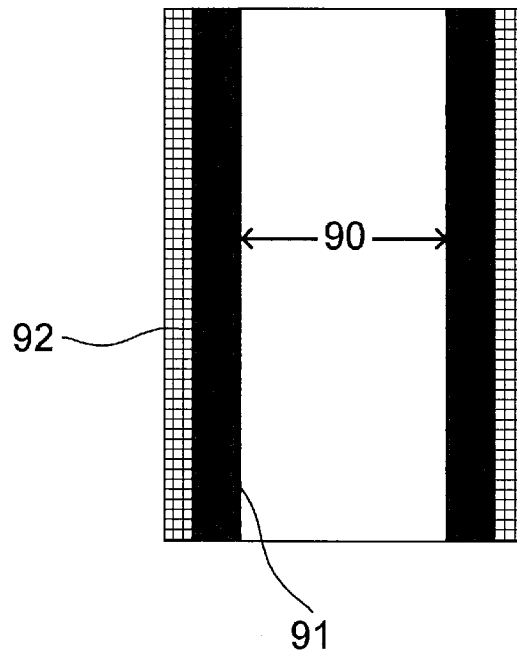


[図19]

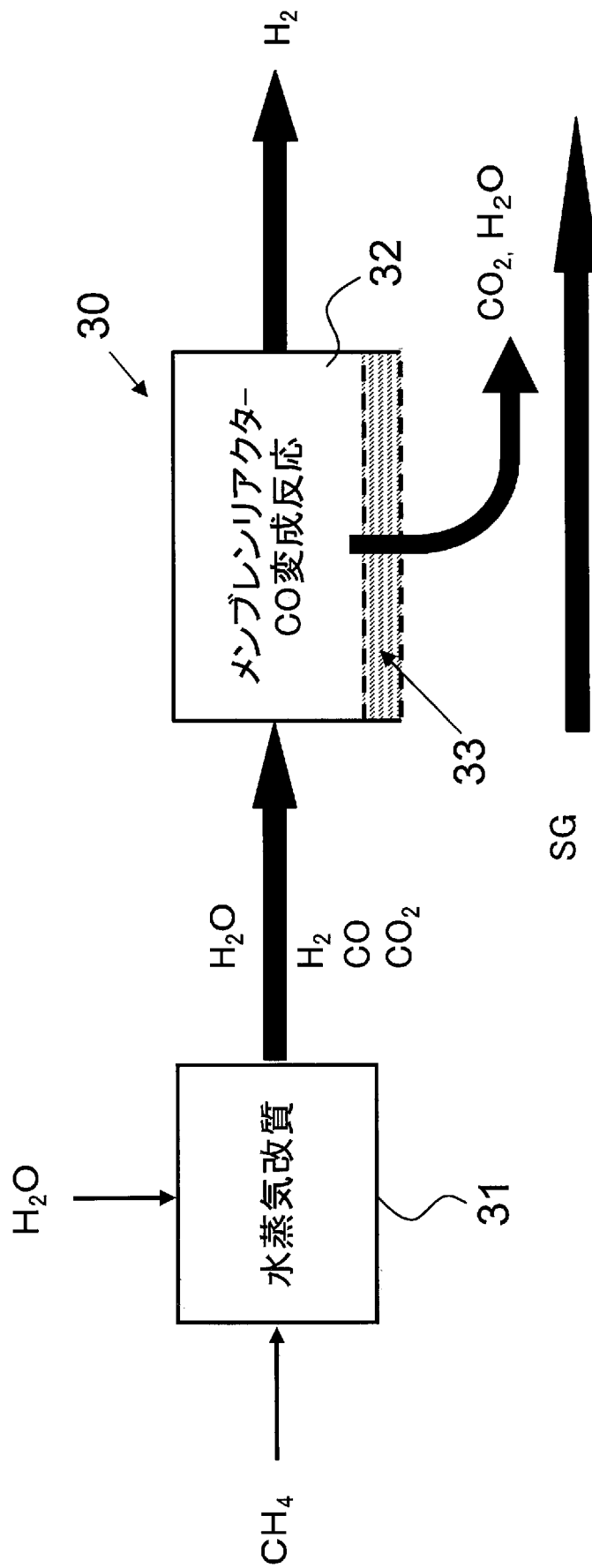
(a)



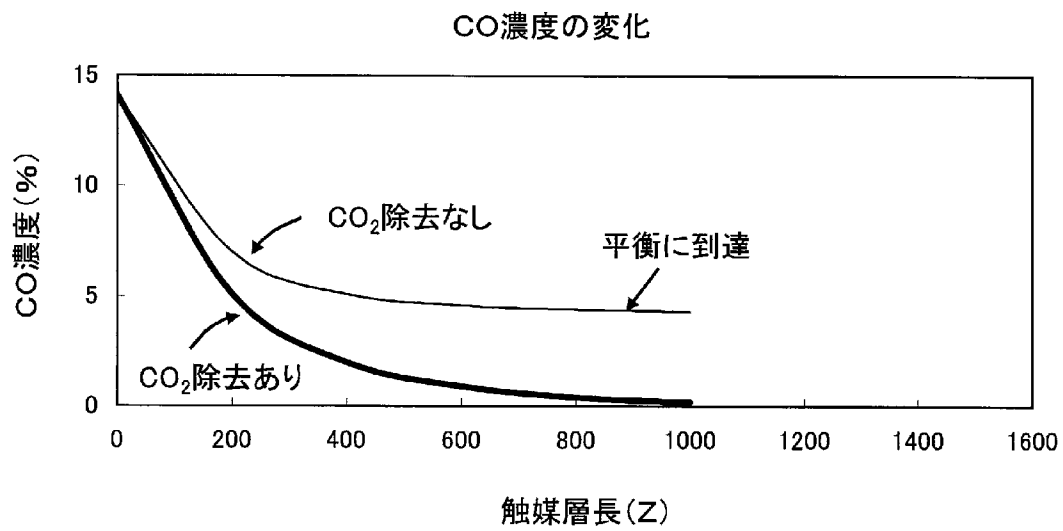
(b)



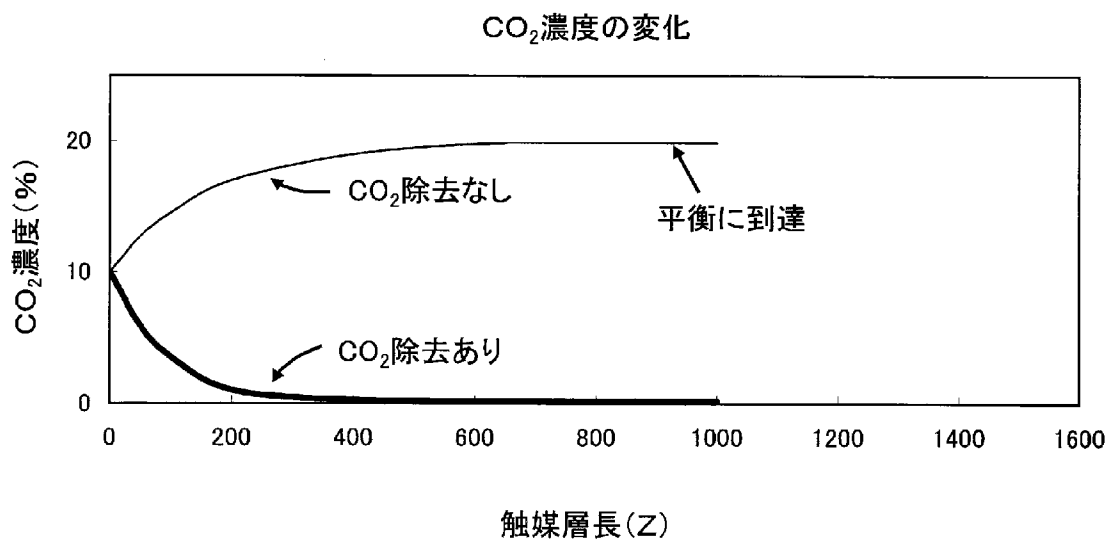
[図20]



[図21]



(A)



(B)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, C01B3/16(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/22, B01D53/26, C01B3/00-6/34, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-36123 A (Nippon Oil Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0017], [0053], [0059]; fig. 1 (Family: none)	1-14
A	JP 2009-195900 A (Renaissance Energy Research Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1, 3; paragraphs [0061], [0086], [0161] (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March, 2012 (22.03.12)

Date of mailing of the international search report

03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01D53/22(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, C01B3/16(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/56(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01D53/22, B01D53/26, C01B3/00-6/34, H01M8/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-36123 A（新日本石油株式会社）2010.02.18, 段落【0017】、【0053】、【0059】、図1（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2009-195900 A（株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ） 2009.09.03, 請求項1、3、段落【0061】、【0086】、 【0161】（ファミリーなし）	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 2 2 . 0 3 . 2 0 1 2	国際調査報告の発送日 0 3 . 0 4 . 2 0 1 2	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉岡 沙織 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4 D 3 6 4 6