

(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
2023年5月19日(19.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/085372 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/041966

(22) 国際出願日: 2022年11月10日(10.11.2022)

(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 2021-184980 2021年11月12日(12.11.2021) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 鎌田 峻輔 (KAMATA, Shunsuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 野田 憲一 (NODA, Kenichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 木下 直人 (KINOSHITA, Naoto);

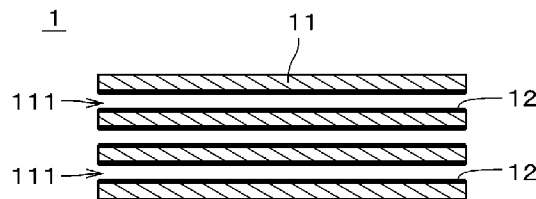
〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉村 遼太郎 (YOSHIMURA, Ryotaro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 松阪 正弘, 外 (MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目11番9号 長堀八千代ビル6階 松阪国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) Title: ZEOLITE MEMBRANE COMPOSITE AND MEMBRANE REACTOR

(54) 発明の名称: ゼオライト膜複合体および膜反応装置



(57) Abstract: This zeolite membrane composite (1) comprises: a porous support body (11); and a zeolite membrane (12) which is provided on the support body (11) and contains aluminum, silicon and carbon. The molar ratio of carbon relative to the sum of aluminum and silicon in the zeolite membrane (12) is 0.1 or more. The zeolite membrane (12) can improve hydrothermal durability. In addition, in a case where a mixed liquid at 60°C containing 50 mass% of water and 50 mass% of ethanol is supplied to the zeolite membrane composite (1) at -94.66 kPaG on the permeate side, the total permeation flux is 1.0 kg/m²h or more and the water/ethanol separation coefficient is 1000 or more. The zeolite membrane composite (1) can achieve high water separation performance.

(57) 要約: ゼオライト膜複合体(1)は、多孔質の支持体(11)と、支持体(11)上に設けられ、アルミニウム、ケイ素および炭素を含むゼオライト膜(12)とを備える。ゼオライト膜(12)において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比が、0.1以上である。当該ゼオライト膜(12)では、水熱耐久性を向上することができる。また、ゼオライト膜複合体(1)では、50質量%の水、および、50質量%のエタノールを含む60°Cの混合液を、透過側を-94.66 kPaGとして供給した場合に、全透過流束が1.0 kg/m²h以上であり、かつ、水とエタノールの分離係数が1000以上である。ゼオライト膜複合体(1)では、高い水分離性能を実現することができる。

[続葉有]

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ゼオライト膜複合体および膜反応装置

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライト膜複合体および膜反応装置に関する。

[関連出願の参照]

本願は、2021年11月12日に出願された日本国特許出願JP2021-184980からの優先権の利益を主張し、当該出願の全ての開示は、本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 従来、ゼオライト膜が、分子篩作用を利用した分離膜として用いられている。ゼオライト膜は、通常、多孔質の支持体上に設けられ、ゼオライト膜複合体として取り扱われる。例えば、特開平7-185275号公報（文献1）では、多孔質支持体上にLTA型結晶構造を有するゼオライト膜（A型ゼオライト膜）を成膜した分離膜が開示されており、水-エタノール混合液等について安定かつ効率的な分離を行うことが実現されている。また、R. H. JARMAN、他2名による「Synthesis and Characterization of A-Type Zeolites」（ACS Symposium Series、American Chemical Society、1983年、218巻、267-281頁）（文献2）では、テトラメチルアンモニウムイオン（TMA⁺）を構造規定剤として用いたLTA型ゼオライト結晶の粉末合成方法が開示されている。

[0003] ところで、文献1のLTA型ゼオライト膜のように、アルミニウムとケイ素を含み、高い水分離性能が得られるゼオライト膜複合体では、通常、水熱耐久性が低くなりやすい。したがって、水分離性能が高く、かつ、水熱耐久性が向上したゼオライト膜複合体が求められている。

発明の概要

[0004] 本発明は、ゼオライト膜複合体に向けられており、水分離性能が高く、かつ、水熱耐久性が向上したゼオライト膜複合体を提供することを目的として

いる。

- [0005] 態様1の発明は、ゼオライト膜複合体であって、多孔質の支持体と、前記支持体上に設けられ、アルミニウム、ケイ素および炭素を含むゼオライト膜とを備える。前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比が、0.1以上である。前記ゼオライト膜複合体では、50質量%の水、および、50質量%のエタノールを含む60℃の混合液を、透過側を−94.66kPaGとして供給した場合に、全透過流束が1.0kg/m²h以上であり、かつ、水とエタノールの分離係数が1000以上である。
- [0006] 本発明によれば、水分離性能が高く、かつ、水熱耐久性が向上したゼオライト膜複合体を提供することができる。
- [0007] 態様2の発明は、態様1のゼオライト膜複合体であって、前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比が、0.1以上、かつ3.0以下である。
- [0008] 態様3の発明は、態様1または2のゼオライト膜複合体であって、前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比が、0.3以上、かつ3.0以下である。
- [0009] 態様4の発明は、態様1ないし3のいずれか1つのゼオライト膜複合体であって、前記ゼオライト膜が窒素をさらに含む。
- [0010] 態様5の発明は、態様1ないし4のいずれか1つのゼオライト膜複合体であって、前記ゼオライト膜におけるケイ素／アルミニウムのモル比が、1以上かつ6以下である。
- [0011] 態様6の発明は、態様1ないし5のいずれか1つのゼオライト膜複合体であって、前記ゼオライト膜が、AEL型、AFT型、AFX型、ANA型、CHA型、ETL型、ERI型、FER型、KFI型、LTA型、MER型、RHO型、SOD型、MOR型、FAU型、BEA型またはHEU型のゼオライトを含む。
- [0012] 態様7の発明は、態様1ないし6のいずれか1つのゼオライト膜複合体で

あって、前記ゼオライト膜が、A E I 型、A F T 型、A F X 型、A N A 型、C H A 型、E T L 型、E R I 型、K F I 型、L T A 型、M E R 型、R H O 型またはS O D 型のゼオライトを含む。

[0013] 本発明は、膜反応装置にも向けられている。

[0014] 態様 8 の発明は、膜反応装置であって、態様 1 ないし 7 のいずれか 1 つのゼオライト膜複合体と、原料物質の化学反応を促進させる触媒と、前記ゼオライト膜複合体および前記触媒を収容する反応器と、前記原料物質を前記反応器に供給する供給部とを備える。前記ゼオライト膜複合体は、前記原料物質が前記触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物のうち、透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[0015] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]ゼオライト膜複合体の断面図である。

[図2]ゼオライト膜複合体の一部を拡大して示す断面図である。

[図3]分離装置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 図 1 は、ゼオライト膜複合体 1 の断面図である。図 2 は、ゼオライト膜複合体 1 の一部を拡大して示す断面図である。ゼオライト膜複合体 1 は、多孔質の支持体 1 1 と、支持体 1 1 上に設けられたゼオライト膜 1 2 とを備える。ゼオライト膜とは、少なくとも、支持体 1 1 の表面にゼオライトが膜状に形成されたものであって、有機膜中にゼオライト粒子を分散させただけのものは含まない。また、ゼオライト膜 1 2 は、構造や組成が異なる 2 種類以上のゼオライトを含んでいてもよい。図 1 では、ゼオライト膜 1 2 を太線にて描いている。図 2 では、ゼオライト膜 1 2 に平行斜線を付す。また、図 2 では、ゼオライト膜 1 2 の厚さを実際よりも厚く描いている。

[0018] 支持体 1 1 はガスおよび液体を透過可能な多孔質部材である。図 1 に示す

例では、支持体 11 は、一体成形された一繋がりの柱状の本体に、長手方向（すなわち、図 1 中の左右方向）にそれぞれ延びる複数の貫通孔 111 が設けられたモノリス型支持体である。図 1 に示す例では、支持体 11 は略円柱状である。各貫通孔 111（すなわち、セル）の長手方向に垂直な断面は、例えば略円形である。図 1 では、貫通孔 111 の径を実際よりも大きく、貫通孔 111 の数を実際よりも少なく描いている。ゼオライト膜 12 は、貫通孔 111 の内周面上に形成され、貫通孔 111 の内周面を略全面に亘って被覆する。

[0019] 支持体 11 の長さ（すなわち、図 1 中の左右方向の長さ）は、例えば 10 cm～200 cm である。支持体 11 の外径は、例えば 0.5 cm～30 cm である。隣接する貫通孔 111 の中心軸間の距離は、例えば 0.3 mm～10 mm である。支持体 11 の表面粗さ（Ra）は、例えば 0.1 μm～5.0 μm であり、好ましくは 0.2 μm～2.0 μm である。なお、支持体 11 の形状は、例えば、ハニカム状、平板状、管状、円筒状、円柱状または多角柱状等であってもよい。支持体 11 の形状が管状または円筒状である場合、支持体 11 の厚さは、例えば 0.1 mm～10 mm である。

[0020] 支持体 11 の材料は、表面にゼオライト膜 12 を形成する工程において化学的安定性を有するのであれば、様々な物質（例えば、セラミックまたは金属）が採用可能である。本実施の形態では、支持体 11 はセラミック焼結体により形成される。支持体 11 の材料として選択されるセラミック焼結体としては、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。本実施の形態では、支持体 11 は、アルミナ、シリカおよびムライトのうち、少なくとも 1 種類を含む。

[0021] 支持体 11 は、無機結合材を含んでいてもよい。無機結合材としては、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラスフリット、粘土鉱物、易焼結性コーゼライトのうち少なくとも 1 つを用いることができる。

[0022] 支持体 11 の平均細孔径は、例えば 0.01 μm～70 μm であり、好ま

しくは $0.05\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ である。ゼオライト膜12が形成される表面近傍における支持体11の平均細孔径は $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。平均細孔径は、例えば、水銀ポロシメーター、パームポロメーターまたはナノパームポロメーターにより測定することができる。支持体11の表面および内部を含めた全体における細孔径の分布については、D5は例えば $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であり、D50は例えば $0.05\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であり、D95は例えば $0.1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ である。ゼオライト膜12が形成される表面近傍における支持体11の気孔率は、例えば20%～60%である。

[0023] 支持体11は、例えば、平均細孔径が異なる複数の層が厚さ方向に積層された多層構造を有する。ゼオライト膜12が形成される表面を含む表面層における平均細孔径および焼結粒径は、表面層以外の層における平均細孔径および焼結粒径よりも小さい。支持体11の表面層の平均細孔径は、例えば $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である。支持体11が多層構造を有する場合、各層の材料は上記のものを用いることができる。多層構造を形成する複数の層の材料は、同じであってもよく、異なってもよい。

[0024] ゼオライト膜12は、微細孔（マイクロ孔）を有する多孔膜である。ゼオライト膜12は、複数種類の物質が混合した混合物質から特定の物質を分離する分離膜として利用可能である。ゼオライト膜12では、当該特定の物質に比べて他の物質が透過しにくい。換言すれば、ゼオライト膜12の当該他の物質の透過量は、上記特定の物質の透過量に比べて小さい。

[0025] ゼオライト膜12の厚さは、例えば $0.05\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。ゼオライト膜12の厚さは、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。ゼオライト膜12を薄くすると透過速度が増大する。ゼオライト膜12の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。ゼオライト膜12を厚くすると分離性能が向上する。ゼオライト膜12の表面粗さ（Ra）は、例えば $5\mu\text{m}$ 以下であり、好ま

しくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0026] ゼオライト膜12の平均細孔径は、例えば 1 nm 以下である。ゼオライト膜12を構成するゼオライトの最大員環数が n である場合、 n 員環細孔の短径と長径の算術平均を平均細孔径とする。 n 員環細孔とは、酸素原子が後述のT原子と結合して環状構造をなす部分の酸素原子の数が n 個である細孔である。ゼオライトが、 n が等しい複数種類の n 員環細孔を有する場合には、全種類の n 員環細孔の短径と長径の算術平均をゼオライトの平均細孔径とする。このように、ゼオライト膜の平均細孔径は当該ゼオライトの骨格構造によって一義的に決定され、国際ゼオライト学会の“Database of Zeolite Structures” [online]、インターネット<URL:<http://www.iza-structure.org/databases/>>に開示されている値から求めることができる。

[0027] ゼオライト膜12を構成するゼオライトの種類は特に限定されないが、例えば、AEI型、AFT型、AFX型、ANA型、CHA型、ETL型、ERI型、FER型、KFI型、LTA型、MER型、RHO型、SOD型、MOR型、FAU型、BEA型またはHEU型等のゼオライトであってよい。好ましいゼオライトは、最大員環数が8以下（例えば、6または8）であり、AEI型、AFT型、AFX型、ANA型、CHA型、ETL型、ERI型、KFI型、LTA型、MER型、RHO型またはSOD型である。ゼオライト膜12を構成するゼオライトは、1種類であってよいし、2種類以上であってもよい。ゼオライトの種類は、例えばX線回折測定により特定可能である。

[0028] ゼオライト膜12を構成するゼオライトの一例は、ゼオライトを構成する酸素四面体(TO_4)の中心に位置する原子(T原子)がケイ素(Si)とアルミニウム(Al)とからなるアルミノケイ酸塩ゼオライトである。ケイ素およびアルミニウムは、ゼオライトの骨格構造を構成する。T原子の一部は、他の元素(Ti、B、P等)に置換されていてもよい。これにより、吸着特性等を変えることが可能となる。

- [0029] ゼオライト膜12におけるケイ素／アルミニウムのモル比（ケイ素原子のモル数をアルミニウム原子のモル数で除して得た値である。以下同様。）は、好ましくは1以上かつ10以下であり、より好ましくは1以上かつ6以下である。これにより、ゼオライト膜12の親水性を高くして、水分離性能（すなわち、脱水性能）を向上することができる。ゼオライトの種類によっては、ケイ素／アルミニウムのモル比は、5以下であってもよく、4以下であってもよく、3以下であってもよい。後述する原料溶液中の配合割合等を調整することにより、ゼオライト膜12におけるケイ素／アルミニウムのモル比を調整することが可能である（他の元素の比率についても同様である。）。
- ケイ素／アルミニウムのモル比は、ゼオライト膜12の断面に対するEDS（エネルギー分散型X線分光）分析により測定可能である。ゼオライト膜12は、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含んでもよい。アルカリ金属は、例えばナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）等である。アルカリ土類金属は、例えばマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等である。ゼオライト膜12は、他のアルカリ金属やアルカリ土類金属を含んでいてもよい。
- [0030] 後述するように、ゼオライト膜12は、構造規定剤（Structure-Directing Agent、以下「SDA」とも呼ぶ。）と呼ばれる有機物を用いて製造される。SDAは、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等である。ゼオライト膜12の形成後に、SDAがほとんどまたは全く除去されることなく、ゼオライト膜複合体1が分離膜として使用される。ゼオライト膜複合体1では、ゼオライト膜12の細孔内にSDAが存在し、ゼオライト膜12は、SDAを構成する炭素（C）を含む。典型的には、炭素は、ゼオライトの骨格構造を構成しない。内部にSDAが存在するゼオライト膜12では、結晶構造が安定化するため、SDAを除去したゼオライト膜に比べて、水熱耐久性が向上する。後述するように、水熱耐久性は、ゼオライト膜複合体1を加熱した水に浸漬する前後における、分離性能の低下の度合いにより評価可能である。なお、SDAを除去した上記ゼオライト膜は、ゼオライト膜12を

酸化性ガス雰囲気下で加熱処理し、S D Aを燃焼除去することにより得ることが可能である。

[0031] S D Aを含むゼオライト膜12において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比（すなわち、炭素／（アルミニウム＋ケイ素）のモル比であり、以下、「C／（A l＋S i）のモル比」ともいう。）は、0.1以上であり、好ましくは0.3以上である。これにより、ゼオライト膜12の細孔の大部分にS D Aが存在する状態となり、水熱耐久性がより確実に向上する。また、C／（A l＋S i）のモル比は、例えば、5.0以下であり、好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.0以下である。好ましくは、ゼオライト膜12に含まれるS D Aは炭化等しておらず、多くの水素（H）を含んだ状態である。また、S D Aが窒素（N）をさらに含む場合には、ゼオライト膜12は、S D Aを構成する窒素も含む。典型的には、窒素も、ゼオライトの骨格構造を構成しない。後述するように、C／（A l＋S i）のモル比は、ゼオライト膜12の断面に対するE D S（エネルギー分散型X線分光）分析により測定可能である。

[0032] ここで、ゼオライト膜複合体1における水／エタノール分離試験について説明する。水／エタノール分離試験は、例えば、後述の分離装置2（図3参照）を用いて浸透気化法にて行われる。当該試験では、50質量％の水、および、50質量％のエタノールを含む60℃の混合液が、例えば、大気圧にてゼオライト膜複合体1の貫通孔111内に供給される。また、ゼオライト膜複合体1の透過側である、支持体11の外周面の周囲が、 -94.66 kPa G （約50 T o r r）に減圧される。混合液中の透過性が高い液体は、気化しつつゼオライト膜12、および、支持体11を透過して支持体11の外周面から導出される。導出されたガスは、冷却され、液体として回収される。回収された当該液体の質量から、単位時間あたりに単位面積の膜を透過した流体の量である全透過流束（ $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ）が算出される。また、当該液体中の水およびエタノールの濃度（質量％）が測定され、水濃度をエタノール濃度で割った値（水濃度／エタノール濃度）が分離係数として取得される。

。

[0033] ゼオライト膜複合体 1 では、上記水／エタノール分離試験における全透過流束が $1.0 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ 以上であり、かつ、水とエタノールの分離係数が 1000 以上である。SDA により細孔が閉塞された状態のゼオライト膜 12 において、高い全透過流束および高い分離係数が得られる理由は明確ではないが、ゼオライト結晶間（結晶粒界）に適度な大きさの隙間を形成することにより、これを利用しての分離が可能になっていると考えられる。すなわち、ゼオライトに対してエタノールよりも吸着しやすい水が、ゼオライト結晶間の調整された隙間を優先的に占有しながら透過することにより、高い全透過流束および高い分離係数が得られると推測される。

[0034] 水熱耐久性の評価では、ゼオライト膜複合体が 100°C の水（ここでは、純水）に 6 時間浸漬され、続いて、 80°C で 12 時間以上乾燥される。その後、上記水／エタノール分離試験を再度行うことにより分離係数が測定される。浸漬前の分離係数に対する浸漬後の分離係数の比（すなわち、水浸漬後の分離係数／水浸漬前の分離係数）が水熱耐久性の指標として得られる。既述のように、内部に SDA が存在するゼオライト膜 12 では、SDA を燃焼除去したゼオライト膜に比べて、水熱耐久性が向上する。

[0035] 次に、ゼオライト膜複合体 1 の製造の流れの一例について説明する。ここでは、LTA 型ゼオライトからなるゼオライト膜 12 が形成されるものとするが、他の種類のゼオライト膜を形成する場合も同様である。ゼオライト膜複合体 1 が製造される際には、まず、ゼオライト膜 12 の製造に利用される種結晶が準備される。種結晶は、例えば、水熱合成にて LTA 型のゼオライトの粉末が生成され、当該ゼオライトの粉末から取得される。水熱合成に利用される種結晶用原料溶液が SDA を含み、ゼオライトの粉末は SDA を除去することなく用いられることが好ましい。種結晶用原料溶液が、SDA を含まなくてもよく、ゼオライトの粉末から SDA が除去されてもよい。当該ゼオライトの粉末はそのまま種結晶として用いられてもよく、当該粉末を粉砕等によって加工することにより種結晶が取得されてもよい。

[0036] 続いて、種結晶を分散させた分散液に多孔質の支持体 11 を浸漬し、種結晶を支持体 11 に付着させる。あるいは、種結晶を分散させた分散液を、支持体 11 上のゼオライト膜 12 を形成させたい部分に接触させることにより、種結晶を支持体 11 に付着させる。これにより、種結晶付着支持体が作製される。種結晶は、他の手法により支持体 11 に付着されてもよい。

[0037] 種結晶が付着された支持体 11 は、原料溶液に浸漬される。原料溶液は、例えば、Si 源、Al 源および SDA 等を、溶媒に溶解・分散させることにより作製される。Si 源は、例えばコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、テトラエトキシシラン、ケイ酸ナトリウム等である。Al 源は、例えばアルミン酸ナトリウム、アルミニウムイソプロポキシド、水酸化アルミニウム、ベーマイト、アルミン酸ナトリウム、アルミナゾル等である。SDA は、有機物であり、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、N, N, N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、18-クラウン6-エーテル等である。原料溶液の溶媒は、例えば、水やエタノール等のアルコールである。原料溶液は、Na 源を含んでもよい。Na 源は、例えば水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、塩化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等である。原料溶液には、水酸化セシウム等、他の原料が混合されてもよい。

[0038] 原料溶液において、Si 源が全て SiO_2 として存在し、Al 源が全て Al_2O_3 として存在すると仮定した場合に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、好ましくは 4~15 である。 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、好ましくは 1~15 である。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、好ましくは 200~2000 である。Na 源が全て Na_2O として存在すると仮定した場合に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比は、好ましくは 200~1200 であり、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比は、好ましくは 0.1~1.0 である。原料溶液が水酸化セシウム (CsOH) を含む場合、 $\text{CsOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、好ましくは 0.1~2.0

である。

[0039] そして、水熱合成により当該種結晶を核としてLTA型のゼオライトを成長させることにより、支持体11上にLTA型のゼオライト膜12が形成される。水熱合成時の温度は、例えば70～250℃である。水熱合成時間は、例えば5～200時間である。

[0040] 水熱合成が終了すると、支持体11およびゼオライト膜12を純水で洗浄する。洗浄後の支持体11およびゼオライト膜12は、例えば80℃にて乾燥される。これにより、上述のゼオライト膜複合体1が得られる。既述のように、ゼオライト膜複合体1の製造では、ゼオライト膜12に含まれるSDAは、ほとんどまたは全く除去されない。換言すると、SDAを除去する処理を省略して、ゼオライト膜複合体1を短時間で製造することが可能となる。

[0041] 次に、図3を参照しつつ、ゼオライト膜複合体1を利用した混合物質の分離について説明する。図3は、分離装置2を示す図である。

[0042] 分離装置2では、複数種類の流体（すなわち、ガスまたは液体）を含む混合物質をゼオライト膜複合体1に供給し、混合物質中の透過性が高い物質（以下、「高透過性物質」とも呼ぶ。）を、ゼオライト膜複合体1を透過させることにより混合物質から分離させる。分離装置2における分離は、例えば、高透過性物質を混合物質から抽出する目的で行われてもよく、透過性が低い物質（以下、「低透過性物質」とも呼ぶ。）を濃縮する目的で行われてもよい。

[0043] 当該混合物質（すなわち、混合流体）は、複数種類のガスを含む混合ガスであってもよく、複数種類の液体を含む混合液であってもよく、ガスおよび液体の双方を含む気液二相流体であってもよい。

[0044] 混合物質は、例えば、水素（ H_2 ）、ヘリウム（ He ）、窒素（ N_2 ）、酸素（ O_2 ）、水（ H_2O ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、窒素酸化物、アンモニア（ NH_3 ）、硫黄酸化物、硫化水素（ H_2S ）、フッ化硫黄、水銀（ Hg ）、アルシン（ AsH_3 ）、シアン化水素（ HCN ）、硫化カ

ルボニル (COS)、C1～C8の炭化水素、有機酸、アルコール、メルカプタン類、エステル、エーテル、ケトンおよびアルデヒドのうち、1種類以上の物質を含む。上述の高透過性物質は、例えば、 H_2 、He、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NH_3 および H_2O のうち1種類以上の物質であり、好ましくは H_2O である。

[0045] 窒素酸化物とは、窒素と酸素の化合物である。上述の窒素酸化物は、例えば、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、亜酸化窒素 (一酸化二窒素ともいう。) (N_2O)、三酸化二窒素 (N_2O_3)、四酸化二窒素 (N_2O_4)、五酸化二窒素 (N_2O_5) 等の NO_x (ノックス) と呼ばれるガスである。

[0046] 硫黄酸化物とは、硫黄と酸素の化合物である。上述の硫黄酸化物は、例えば、二酸化硫黄 (SO_2)、三酸化硫黄 (SO_3) 等の SO_x (ソックス) と呼ばれるガスである。

[0047] フッ化硫黄とは、フッ素と硫黄の化合物である。上述のフッ化硫黄は、例えば、二フッ化二硫黄 ($F-S-S-F$, $S=SF_2$)、二フッ化硫黄 (SF_2)、四フッ化硫黄 (SF_4)、六フッ化硫黄 (SF_6) または十フッ化二硫黄 (S_2F_{10}) 等である。

[0048] C1～C8の炭化水素とは、炭素が1個以上かつ8個以下の炭化水素である。C3～C8の炭化水素は、直鎖化合物、側鎖化合物および環式化合物のうちいずれであってもよい。また、C2～C8の炭化水素は、飽和炭化水素 (すなわち、2重結合および3重結合が分子中に存在しないもの)、不飽和炭化水素 (すなわち、2重結合および／または3重結合が分子中に存在するもの) のどちらであってもよい。C1～C4の炭化水素は、例えば、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、プロパン (C_3H_8)、プロピレン (C_3H_6)、ノルマルブタン ($CH_3(CH_2)_2CH_3$)、イソブタン ($CH(CH_3)_3$)、1-ブテン ($CH_2=CHCH_2CH_3$)、2-ブテン ($CH_3CH=CHCH_3$) またはイソブテン ($CH_2=C(CH_3)_2$) である。

[0049] 上述の有機酸は、カルボン酸またはスルホン酸等である。カルボン酸は、

例えば、ギ酸 (CH_2O_2)、酢酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、アクリル酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) または安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 等である。スルホン酸は、例えばエタンスルホン酸 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$) 等である。当該有機酸は、鎖式化合物であってもよく、環式化合物であってもよい。

[0050] 上述のアルコールは、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、イソプロパノール (2-プロパノール) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、エチレングリコール ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$) またはブタノール ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) 等である。

[0051] メルカプタン類とは、水素化された硫黄 (SH) を末端に持つ有機化合物であり、チオール、または、チオアルコールとも呼ばれる物質である。上述のメルカプタン類は、例えば、メチルメルカプタン (CH_3SH)、エチルメルカプタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) または 1-プロパンチオール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) 等である。

[0052] 上述のエステルは、例えば、ギ酸エステルまたは酢酸エステル等である。

[0053] 上述のエーテルは、例えば、ジメチルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$)、メチルエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$)、ジエチルエーテル ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) またはテトラヒドロフラン ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$) 等である。

[0054] 上述のケトンは、例えば、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)、メチルエチルケトン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$) またはジエチルケトン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$) 等である。

[0055] 上述のアルデヒドは、例えば、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、プロピオンアルデヒド ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) またはブタナール (ブチルアルデヒド) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$) 等である。

[0056] 以下の説明では、分離装置 2 により分離される混合物質は、複数種類の液体を含む混合液であり、浸透気化法により分離を行うものとして説明する。

[0057] 分離装置 2 は、ゼオライト膜複合体 1 と、封止部 21 と、ハウジング 22 と、2つのシール部材 23 と、供給部 26 と、第 1 回収部 27 と、第 2 回収部 28 とを備える。ゼオライト膜複合体 1、封止部 21 およびシール部材 2

3は、ハウジング22内に收容される。供給部26、第1回収部27および第2回収部28は、ハウジング22の外部に配置されてハウジング22に接続される。

[0058] 封止部21は、支持体11の長手方向（すなわち、図3中の左右方向）の両端部に取り付けられ、支持体11の長手方向両端面、および、当該両端面近傍の外周面を被覆して封止する部材である。封止部21は、支持体11の当該両端面からの液体の流入および流出を防止する。封止部21は、例えば、ガラスまたは樹脂により形成された板状部材である。封止部21の材料および形状は、適宜変更されてよい。なお、封止部21には、支持体11の複数の貫通孔111と重なる複数の開口が設けられているため、支持体11の各貫通孔111の長手方向両端は、封止部21により被覆されていない。したがって、当該両端から貫通孔111への液体等の流入および流出は可能である。

[0059] ハウジング22の形状は特に限定されないが、例えば、略円筒状の筒状部材である。ハウジング22は、例えばステンレス鋼または炭素鋼により形成される。ハウジング22の長手方向は、ゼオライト膜複合体1の長手方向に略平行である。ハウジング22の長手方向の一方の端部（すなわち、図3中の左側の端部）には供給ポート221が設けられ、他方の端部には第1排出ポート222が設けられる。ハウジング22の側面には、第2排出ポート223が設けられる。供給ポート221には、供給部26が接続される。第1排出ポート222には、第1回収部27が接続される。第2排出ポート223には、第2回収部28が接続される。ハウジング22の内部空間は、ハウジング22の周囲の空間から隔離された密閉空間である。

[0060] 2つのシール部材23は、ゼオライト膜複合体1の長手方向両端部近傍において、ゼオライト膜複合体1の外周面とハウジング22の内周面との間に、全周に亘って配置される。各シール部材23は、液体が透過不能な材料により形成された略円環状の部材である。シール部材23は、例えば、可撓性を有する樹脂により形成されたＯリングである。シール部材23は、ゼオラ

イト膜複合体 1 の外周面およびハウジング 2 2 の内周面に全周に亘って密着する。図 3 に示す例では、シール部材 2 3 は、封止部 2 1 の外周面に密着し、封止部 2 1 を介してゼオライト膜複合体 1 の外周面に間接的に密着する。シール部材 2 3 とゼオライト膜複合体 1 の外周面との間、および、シール部材 2 3 とハウジング 2 2 の内周面との間は、シールされており、液体の通過はほとんど、または、全く不能である。

[0061] 供給部 2 6 は、混合液を、供給ポート 2 2 1 を介してハウジング 2 2 の内部空間に供給する。供給部 2 6 は、例えば、ハウジング 2 2 に向けて混合液を圧送するポンプを備える。当該ポンプは、ハウジング 2 2 に供給する混合液の温度および圧力をそれぞれ調節する温度調節部および圧力調節部を備える。第 1 回収部 2 7 は、例えば、ハウジング 2 2 から導出された液体を貯留する貯留容器、または、当該液体を移送するポンプを備える。第 2 回収部 2 8 は、例えば、ハウジング 2 2 内におけるゼオライト膜複合体 1 の外周面の外側の空間（すなわち、2 つのシール部材 2 3 に挟まれている空間）を減圧する真空ポンプと、気化しつつゼオライト膜複合体 1 を透過したガスを冷却して液化する冷却チラートラップとを備える。

[0062] 混合液の分離が行われる際には、上述の分離装置 2 が用意されることにより、ゼオライト膜複合体 1 が準備される。続いて、供給部 2 6 により、ゼオライト膜 1 2 に対する透過性が異なる複数種類の液体を含む混合液が、ハウジング 2 2 の内部空間に供給される。例えば、混合液の主成分は、水（ H_2O ）およびエタノール（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）である。混合液には、水およびエタノール以外の液体が含まれていてもよい。供給部 2 6 からハウジング 2 2 の内部空間に供給される混合液の圧力（すなわち、導入圧）は、例えば、 $0.1\text{ MPa} \sim 2\text{ MPa}$ であり、当該混合液の温度は、例えば、 $10^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ である。

[0063] 供給部 2 6 からハウジング 2 2 に供給された混合液は、矢印 2 5 1 にて示すように、ゼオライト膜複合体 1 の図中の左端から、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 内に導入される。混合液中の透過性が高い液体である高透過性物質は

、気化しつつ各貫通孔 1 1 1 の内周面上に設けられたゼオライト膜 1 2、および、支持体 1 1 を透過して支持体 1 1 の外周面から導出される。これにより、高透過性物質（例えば、水）が、混合液中の透過性が低い液体である低透過性物質（例えば、エタノール）から分離される。

[0064] 支持体 1 1 の外周面から導出されたガス（以下、「透過物質」と呼ぶ。）は、矢印 2 5 3 にて示すように、第 2 排出ポート 2 2 3 を介して第 2 回収部 2 8 へと導かれ、第 2 回収部 2 8 において冷却されて液体として回収される。第 2 排出ポート 2 2 3 を介して第 2 回収部 2 8 により回収されるガスの圧力（すなわち、透過圧）は、例えば、約 6. 6 7 k P a（約 5 0 T o r r）である。透過物質には、上述の高透過性物質以外に、ゼオライト膜 1 2 を透過した低透過性物質が含まれていてもよい。

[0065] また、混合液のうち、ゼオライト膜 1 2 および支持体 1 1 を透過した物質を除く液体（以下、「不透過物質」と呼ぶ。）は、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 を図中の左側から右側へと通過し、矢印 2 5 2 にて示すように、第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される。第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される液体の圧力は、例えば、導入圧と略同じ圧力である。不透過物質には、上述の低透過性物質以外に、ゼオライト膜 1 2 を透過しなかった高透過性物質が含まれていてもよい。第 1 回収部 2 7 により回収された不透過物質は、例えば、供給部 2 6 に循環されて、ハウジング 2 2 内へと再度供給されてもよい。

[0066] 図 3 に示す分離装置 2 は、例えば、膜反応装置として利用されてもよい。この場合、ハウジング 2 2 は反応器として利用される。ハウジング 2 2 の内部には、供給部 2 6 から供給される原料物質の化学反応を促進させる触媒が収容される。当該触媒は、例えば、供給ポート 2 2 1 と第 1 排出ポート 2 2 2 の間に配置される。好ましくは、当該触媒は、ゼオライト膜複合体 1 のゼオライト膜 1 2 近傍に配置される。当該触媒は、原料物質の種類、および、原料物質に生じさせる化学反応の種類に応じて、適切な材料および形状のものが使用される。原料物質は、1 種類、または、2 種類以上の物質を含む。

膜反応装置は、原料物質の化学反応を促進するために、反応器（すなわち、ハウジング 22）や原料物質を加熱するための加熱装置をさらに備えていてもよい。

[0067] 膜反応装置として使用される分離装置 2 では、原料物質が触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質が、上記と同様にゼオライト膜 12 に供給され、当該混合物質中の高透過性物質がゼオライト膜 12 を透過することにより、高透過性物質よりも透過性が低い他の物質から分離される。例えば、混合物質は、当該生成物質と、未反応の原料物質とを含む流体であってもよい。また、混合物質は、2 種類以上の生成物質を含んでいてもよい。高透過性物質は、原料物質から生成された生成物質であってもよく、生成物質以外の物質であってもよい。好ましくは、高透過性物質は、1 種類以上の生成物質を含む。

[0068] 高透過性物質が、原料物質から生成された生成物質である場合、当該生成物質がゼオライト膜 12 により他の物質から分離されることにより、生成物質の収率を向上することができる。混合物質が 2 種類以上の生成物質を含んでいる場合、当該 2 種類以上の生成物質が高透過性物質であってもよく、当該 2 種類以上の生成物質のうち、一部の種類の生成物質が高透過性物質であってもよい。

[0069] 次に、ゼオライト膜複合体の実施例 1～7 および比較例 1～4 について説明する。表 1 は、実施例 1～7 および比較例 1～4 における、ゼオライト膜の種類、当該ゼオライト膜の形成に用いる原料溶液の組成、合成温度、合成時間、焼成温度、焼成時間を示す。実施例 1, 3～5 および比較例 1 では、LTA 型ゼオライト膜を形成し、実施例 2, 6 および比較例 2 では、RHO 型ゼオライト膜を形成し、実施例 7 では、SOD 型ゼオライト膜を形成し、比較例 3, 4 では、CHA 型ゼオライト膜を形成した。

[0070]

[表1]

	膜種	原料溶液組成[モル比]						合成温度 [°C]	合成時間 [h]	焼成温度 [°C]	焼成時間 [h]
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/SiO ₂	CsOH/Al ₂ O ₃	SDA/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃				
実施例1	LTA	6.5	477	0.22	—	1.8	692	80	40	—	—
実施例2	RHO	10.0	278	0.18	0.4	1.5	500	100	20	—	—
実施例3	LTA	6.5	690	0.22	—	1.8	1000	80	40	430	15
実施例4	LTA	6.5	690	0.22	—	1.8	1000	80	40	400	15
実施例5	LTA	10.0	690	0.15	—	3.0	1000	80	100	—	—
実施例6	RHO	8.0	556	0.23	0.8	2.0	1000	100	20	—	—
実施例7	SOD	7.3	—	—	—	0.2	207	180	10	—	—
比較例1	LTA	15.0	357	0.09	—	20.0	500	80	40	450	15
比較例2	RHO	10.0	278	0.18	0.4	1.5	500	100	20	450	20
比較例3	CHA	200.0	3200	0.03	—	10.0	16000	160	20	—	—
比較例4	CHA	200.0	3200	0.03	—	10.0	16000	160	20	400	40

[0071] (LTA型ゼオライト膜の作製)

Al源であるアルミン酸ナトリウム (Sigma-Aldrich社製)、Si源であるコロイダルシリカ (LUDOX AS-40、Sigma-Aldrich社製)、Na源である水酸化ナトリウム (Sigma-Aldrich社製)、SDAであるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (富士フイルム和光純薬社製) を純水に混合して原料溶液を得た。Al源、Si源およびNa源が全て酸化物として存在すると仮定した場合に、原料溶液における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比、 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、および、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、表1に示す通りである。

[0072] 別途準備したLTA型ゼオライトの種結晶をセル (貫通孔) 内に付着させたモノリス形状の多孔質アルミナ支持体を当該原料溶液中に浸漬し、当該原料溶液の加熱 (水熱合成) を行った。水熱合成時の合成温度、および、合成時間は表1に示す通りである。これにより、支持体上にLTA型ゼオライト膜が形成された。水熱合成後、支持体およびゼオライト膜を純水にて十分に洗浄した後、80℃で乾燥させた。その後、実施例3では、LTA型ゼオライト膜を430℃にて15時間加熱処理し、実施例4では、LTA型ゼオライト膜を400℃にて15時間加熱処理し、比較例1では、LTA型ゼオライト膜を450℃にて15時間加熱処理した。これにより、LTA型ゼオライト膜に含まれるSDAの一部または全部を燃焼除去した。実施例1, 5では、SDAの燃焼除去は行わなかった。以上の処理により、LTA型ゼオライト膜を有する、実施例1, 3~5および比較例1のゼオライト膜複合体を得た。

[0073] (RHO型ゼオライト膜の作製)

Al源である水酸化アルミニウム (Sigma-Aldrich社製)、Si源であるコロイダルシリカ (スノーテックスS、日産化学社製)、Na源である水酸化ナトリウム (Sigma-Aldrich社製)、Cs源である水酸化セシウム (Sigma-Aldrich社製)、SDAである1

8-クラウン6（東京化成社製）を純水に混合して原料溶液を得た。原料溶液における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比、 $\text{CsOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、および、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、表1に示す通りである。

[0074] 別途準備したRHO型ゼオライトの種結晶をセル内に付着させたモノリス形状の多孔質アルミナ支持体を当該原料溶液中に浸漬し、当該原料溶液の加熱（水熱合成）を行った。水熱合成時の合成温度、および、合成時間は表1に示す通りである。これにより、支持体上にRHO型ゼオライト膜が形成された。水熱合成後、支持体およびゼオライト膜を純水にて十分に洗浄した後、 80°C で乾燥させた。その後、比較例2では、RHO型ゼオライト膜を 450°C にて20時間加熱処理し、SDAを燃焼除去した。実施例2，6では、SDAの燃焼除去は行わなかった。以上の処理により、RHO型ゼオライト膜を有する、実施例2，6および比較例2のゼオライト膜複合体を得た。

[0075] （SOD型ゼオライト膜の作製）

Al源であるアルミニウムイソプロポキシド（関東化学社製）、Si源であるテトラエトキシシラン（関東化学社製）、SDAであるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液（富士フイルム和光純薬社製）を純水に混合して原料溶液を得た。原料溶液における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、および、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、表1に示す通りである。

[0076] 別途準備したSOD型ゼオライトの種結晶をセル内に付着させたモノリス形状の多孔質アルミナ支持体を当該原料溶液中に浸漬し、当該原料溶液の加熱（水熱合成）を行った。水熱合成時の合成温度、および、合成時間は表1に示す通りである。これにより、支持体上にSOD型ゼオライト膜が形成された。水熱合成後、支持体およびゼオライト膜を純水にて十分に洗浄した後、 80°C で乾燥させた。以上の処理により、SOD型ゼオライト膜を有する、実施例7のゼオライト膜複合体を得た。なお、SDAの燃焼除去は行わなかった。

[0077] (CHA型ゼオライト膜の作製)

Al源である水酸化アルミニウム (Sigma-Aldrich社製)、Si源であるコロイダルシリカ (スノーテックスS、日産化学社製)、Na源である水酸化ナトリウム (Sigma-Aldrich社製)、SDAであるトリメチルアダマンチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (SACHEM社製) を純水に混合して原料溶液を得た。原料溶液における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比、 $\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比、および、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、表1に示す通りである。

[0078] 別途準備したCHA型ゼオライトの種結晶をセル内に付着させたモノリス形状の多孔質アルミナ支持体を当該原料溶液中に浸漬し、当該原料溶液の加熱 (水熱合成) を行った。水熱合成時の合成温度、および、合成時間は表1に示す通りである。これにより、支持体上にCHA型ゼオライト膜が形成された。水熱合成後、支持体およびゼオライト膜を純水にて十分に洗浄した後、 80°C で乾燥させた。その後、比較例4では、CHA型ゼオライト膜を 400°C にて40時間加熱処理し、SDAを燃焼除去した。比較例3では、SDAの燃焼除去は行わなかった。以上の処理により、CHA型ゼオライト膜を有する、比較例3, 4のゼオライト膜複合体を得た。

[0079] 表2は、実施例1～7および比較例1～4のゼオライト膜における膜組成、水/エタノール分離性能、水熱耐久性を示す。

[0080]

[表2]

	膜種	膜組成			水/エタノール分離性能		水熱耐久性
		C/(Al+Si) [-]	Si/Al [-]	N含有	全透過流速 [kg/m ² h]	分離係数 [-]	
実施例1	LTA	1.60	2.8	○	≧ 2.0	≧ 2000	0.99
実施例2	RHO	2.13	5.2	×	≧ 1.5	≧ 2000	0.85
実施例3	LTA	0.11	2.8	○	≧ 2.0	≧ 1000	0.85
実施例4	LTA	0.32	2.8	○	≧ 2.0	≧ 1000	0.95
実施例5	LTA	2.80	1.6	○	≧ 2.0	≧ 2000	0.98
実施例6	RHO	1.60	3.3	×	≧ 1.0	≧ 1000	0.78
実施例7	SOD	0.67	5.0	○	≧ 1.0	≧ 2000	0.95
比較例1	LTA	0.00	2.8	×	≧ 2.0	≧ 2000	0.30
比較例2	RHO	0.00	5.2	×	≧ 1.5	≧ 2000	0.20
比較例3	CHA	3.95	15.9	○	分離せず		—
比較例4	CHA	0.00	15.9	×	≧ 1.0	420	—

[0081] (膜組成測定)

走査型電子顕微鏡 (SEM) - エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により、ゼオライト膜断面の $C / (Al + Si)$ のモル比、 Si / Al のモル比、N の含有の有無 (表 2 では、それぞれ「 $C / (Al + Si)$ 」、「 Si / Al 」、「N 含有」と記す。) を測定した。加速電圧は 15 kV とした。N の含有の有無については、アルミニウムおよびケイ素の和に対する窒素のモル比 (すなわち、 $N / (Al + Si)$ のモル比) が、0.03 以上である場合に、ゼオライト膜が N を含むと判定した。表 2 では、ゼオライト膜が N を含む場合に「○」を記し、ゼオライト膜が N を含まない場合に「×」を記す。実施例 1 ~ 7 および比較例 3 のゼオライト膜では、いずれも $C / (Al + Si)$ のモル比が 0.1 以上となった。

[0082] (水/エタノール分離試験)

水/エタノール分離試験は、上述の分離装置 2 を用いて浸透気化法にて実施した。分離装置 2 では、ハウジング 22 内にゼオライト膜複合体が収容される。当該試験では、50 質量%の水、および、50 質量%のエタノールを含む 60℃の混合液を、供給部 26 から供給ポート 221 を介してハウジング 22 に大気圧にて供給した。また、ゼオライト膜複合体の透過側である第 2 排出ポート 223 を、-94.66 kPaG (約 50 Torr) に減圧した。ゼオライト膜を透過して支持体 11 の外周面から導出されたガスは、第 2 回収部 28 において冷却して液体として回収した。第 2 回収部 28 にて回収された当該液体の質量から、単位時間あたりに単位面積の膜を透過した流体の量である全透過流束 ($kg / m^2 h$) を算出した。また、当該液体中の水およびエタノールの濃度 (質量%) をそれぞれ測定し、水濃度/エタノール濃度を分離係数として取得した。

[0083] 実施例 1 ~ 7 および比較例 1, 2 では、全透過流束が $1.0 kg / m^2 h$ 以上であり、かつ、分離係数は 1000 以上であった。一方、CHA 型ゼオライト膜について、SDA を燃焼除去しない比較例 3 では、水を透過せず (すなわち、混合液を分離せず)、SDA を燃焼除去した比較例 4 では、分離係

数が420であり、大幅に小さくなった。

[0084] (水熱耐久性評価)

水熱耐久性の評価では、ゼオライト膜複合体を100℃の純水に6時間浸漬し、続いて、80℃で12時間以上乾燥させた。その後、上記「水／エタノール分離試験」を再度行って分離係数を測定し、浸漬前の分離係数に対する浸漬後の分離係数の比（表2中の「熱水浸漬後の分離係数／熱水浸漬前の分離係数」）を水熱耐久性の指標とした。なお、比較例3，4では、水熱耐久性の評価を行わなかった。

[0085] 検出されたCが限りなく0に近く、 $C / (A_I + S_i)$ のモル比が0である比較例1，2では、水熱耐久性の値（浸漬前の分離係数に対する浸漬後の分離係数の比）が0.3以下となった。これに対し、 $C / (A_I + S_i)$ のモル比が0.1以上である実施例1～7では、水熱耐久性の値が、0.7以上となり、大幅に大きくなった。ゼオライトの種類および S_i / A_I のモル比が同じである実施例1，3，4で比べると、 $C / (A_I + S_i)$ のモル比が大きいほど、水熱耐久性の値が大きくなった。具体的に、 $C / (A_I + S_i)$ のモル比が0.3以上である実施例1，4では、水熱耐久性の値が0.95以上であった。

[0086] 以上に説明したように、ゼオライト膜複合体1は、多孔質の支持体11と、支持体11上に設けられ、アルミニウム、ケイ素および炭素を含むゼオライト膜12とを備える。当該ゼオライト膜12では、有機物（炭素を含む物質）であるSDAが細孔内に存在することで結晶構造が安定化した状態であるため、SDAが細孔内に存在していないゼオライト膜に比べて、水熱耐久性を向上することができる。また、ゼオライト膜複合体1では、50質量%の水、および、50質量%のエタノールを含む60℃の混合液を、透過側を-94.66 kPa Gとして供給した場合に、全透過流束が $1.0 \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ h}$ 以上であり、かつ、水とエタノールの分離係数が1000以上である。このように、ゼオライト膜複合体1では、細孔内にSDAが存在している状態であっても、高い水分離性能を実現することができる。

[0087] ゼオライト膜12に含まれるSDAの量の度合いは、ゼオライト膜12におけるアルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比によって表すことができる。ゼオライト膜12において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比は、0.1以上であり、好ましくは0.3以上である。これにより、ゼオライト膜12の細孔の大部分にSDAを存在させることができ、水熱耐久性をより確実に向上することができる。アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比は、例えば、5.0以下であり、好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.0以下である。好ましくは、ゼオライト膜12が窒素をさらに含む。このようなゼオライト膜複合体1では、窒素を含むSDAがゼオライト膜12の細孔内に存在して、水熱耐久性をより確実に向上することができる。

[0088] ゼオライト膜12におけるケイ素／アルミニウムのモル比は、好ましくは1以上かつ10以下であり、より好ましくは1以上かつ6以下である。これにより、ゼオライト膜12の親水性を高くして、水分離性能をさらに向上することができる。通常、ケイ素／アルミニウムのモル比が小さいゼオライト膜では、耐久性が低下するが、SDAを含むゼオライト膜12では、ケイ素／アルミニウムのモル比が小さい場合でも、高い水熱耐久性を実現することが可能である。

[0089] 好ましくは、ゼオライト膜12が、AEI型、AFT型、AFX型、ANNA型、CHA型、ETL型、ERI型、FER型、KFI型、LTA型、MER型、RHO型、SOD型、MOR型、FAU型、BEA型またはHEU型のゼオライトを含む。より好ましくは、ゼオライト膜12が、AEI型、AFT型、AFX型、ANNA型、CHA型、ETL型、ERI型、KFI型、LTA型、MER型、RHO型またはSOD型のゼオライトを含む。これにより、水分離性能が高く、かつ、水熱耐久性が向上したゼオライト膜複合体1をより確実に実現することができる。もちろん、ゼオライト膜12が他の型のゼオライトを含んでもよい。

[0090] 上記ゼオライト膜複合体1および膜反応装置では様々な変形が可能である

。

[0091] ゼオライト膜複合体 1 に求められる水熱耐久性によっては、ゼオライト膜 1 2 において、アルミニウムおよびケイ素の和に対する炭素のモル比が、3.0 よりも大きくてもよい。また、ゼオライト膜複合体 1 に求められる強度や水分離性能によっては、ゼオライト膜 1 2 におけるケイ素／アルミニウムのモル比が 1 未満または 6 よりも大きくてもよい。

[0092] ゼオライト膜 1 2 の製造では、窒素を含まない SDA が用いられてもよく、この場合に、ゼオライト膜 1 2 が窒素を含まなくてもよい。

[0093] ゼオライト膜複合体 1 は、支持体 1 1 およびゼオライト膜 1 2 に加えて、ゼオライト膜 1 2 上に積層された機能膜や保護膜をさらに備えていてもよい。このような機能膜や保護膜は、ゼオライト膜、シリカ膜または炭素膜等の無機膜であってもよく、ポリイミド膜またはシリコン膜等の有機膜であってもよい。また、ゼオライト膜 1 2 上に積層された機能膜や保護膜には、水を吸着しやすい物質が添加されていてもよい。

[0094] 分離装置 2、膜反応装置および分離方法では、上記説明にて例示した浸透気化法以外に、蒸気透過法、逆浸透法、ガス透過法等によって混合物質の分離が行われてもよい。

[0095] 分離装置 2、膜反応装置および分離方法では、上記説明にて例示した物質以外の物質が、混合物質から分離されてもよい。

[0096] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0097] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明のゼオライト膜複合体は、例えば、脱水膜として利用可能であり、さらには、水以外の様々な物質の分離膜や様々な物質の吸着膜等として、ゼオライトが利用される様々な分野で利用可能である。

符号の説明

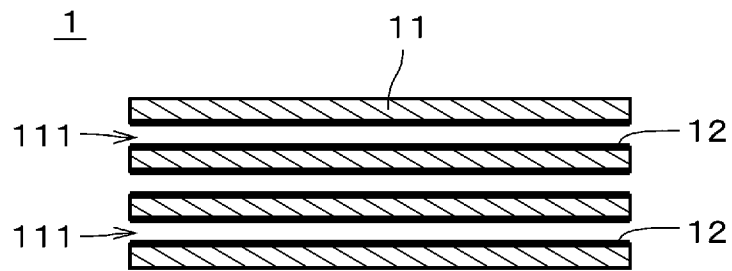
- [0099] 1 ゼオライト膜複合体
- 1 1 支持体
- 1 2 ゼオライト膜

請求の範囲

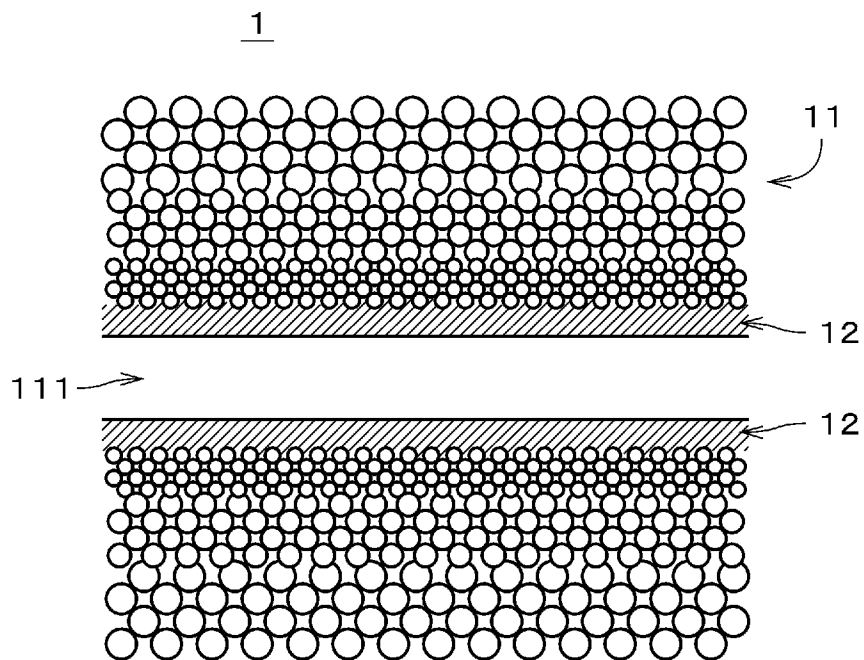
- [請求項1] ゼオライト膜複合体であって、
 多孔質の支持体と、
 前記支持体上に設けられ、アルミニウム、ケイ素および炭素を含む
 ゼオライト膜と、
 を備え、
 前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対す
 る炭素のモル比が、0.1以上であり、
 50質量%の水、および、50質量%のエタノールを含む60℃の
 混合液を、透過側を-94.66kPaGとして供給した場合に、全
 透過流束が1.0kg/m²h以上であり、かつ、水とエタノールの
 分離係数が1000以上である。
- [請求項2] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対す
 る炭素のモル比が、0.1以上、かつ3.0以下である。
- [請求項3] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜において、アルミニウムおよびケイ素の和に対す
 る炭素のモル比が、0.3以上、かつ3.0以下である。
- [請求項4] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜が窒素をさらに含む。
- [請求項5] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜におけるケイ素／アルミニウムのモル比が、1以
 上かつ6以下である。
- [請求項6] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜が、AEI型、AFT型、AFX型、ANA型、
 CHA型、ETL型、ERI型、FER型、KFI型、LTA型、M
 ER型、RHO型、SOD型、MOR型、FAU型、BEA型または
 HEU型のゼオライトを含む。

- [請求項7] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
 前記ゼオライト膜が、A E I型、A F T型、A F X型、A N A型、
 C H A型、E T L型、E R I型、K F I型、L T A型、M E R型、R
 H O型またはS O D型のゼオライトを含む。
- [請求項8] 膜反応装置であって、
 請求項1ないし7のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体と、
 原料物質の化学反応を促進させる触媒と、
 前記ゼオライト膜複合体および前記触媒を収容する反応器と、
 前記原料物質を前記反応器に供給する供給部と、
 を備え、
 前記ゼオライト膜複合体は、前記原料物質が前記触媒存在下で化学
 反応することにより生成された生成物質を含む混合物質のうち、透過
 性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

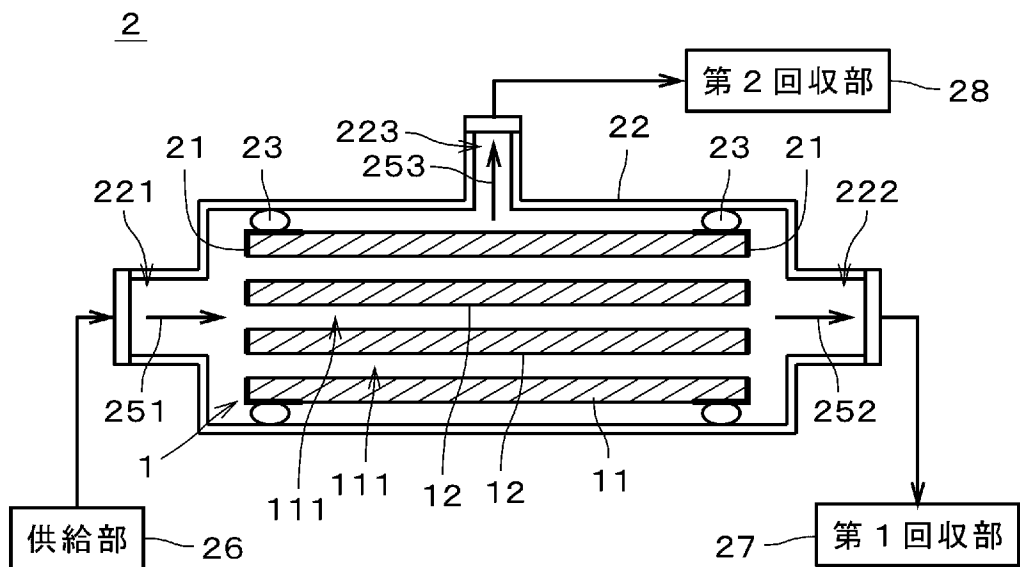
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/02**(2006.01)i

FI: B01D71/02; B01D69/10; B01D69/12

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)

B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	WO 2020/195105 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 October 2020 (2020-10-01)	1-7
Y	claims, paragraphs [0033]-[0036], [0043]-[0045]	8
Y	WO 2020/255867 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24)	8
	claims, paragraphs [0039], [0079]-[0081], fig. 5	



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

06 January 2023

Date of mailing of the international search report

24 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/041966

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/195105	A1	01 October 2020	US	2021/0370243	A1	
				claims, paragraphs [0038]- [0041], [0048]-[0050]			
				CN	113613764	A	
WO	2020/255867	A1	24 December 2020	US	2022/0047995	A1	
				claims, paragraphs [0045], [0085]-[0087], fig. 5			
				CN	113924158	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i FI: B01D71/02; B01D69/10; B01D69/12														
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（IPC）） B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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												
X	WO 2020/195105 A1（日本碍子株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 請求の範囲、段落0033 - 0036、0043 - 0045	1-7												
Y		8												
Y	WO 2020/255867 A1（日本碍子株式会社）24.12.2020（2020 - 12 - 24） 請求の範囲、段落0039、0079 - 0081、図5	8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 成典 4D 5806 電話番号 03-3581-1101 内線 3421													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/041966

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/195105	A1	01.10.2020	US 2021/0370243 A1 請求の範囲、段落 0 0 3 8 － 0 0 4 1、0 0 4 8－0 0 5 0 CN 113613764 A	
WO	2020/255867	A1	24.12.2020	US 2022/0047995 A1 請求の範囲、段落 0 0 4 5、0 0 8 5－0 0 8 7、 図 5 CN 113924158 A	