

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005285 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) B01D 71/64 (2006.01)
B01D 63/06 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C01B 39/40 (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 人工光合成化学プロセス技術研究組合(JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC CHEMICAL PROCESS) [JP/JP]; 〒1138656 東京都文京区弥生二丁目 1 1 番 1 6 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023643

(22) 国際出願日: 2024年6月28日(28.06.2024)

(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 2023-108757 2023年6月30日(30.06.2023) JP
特願 2023-108758 2023年6月30日(30.06.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁

(72) 発明者: 堀江 秀善 (HORIE, Hideyoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 公則(SATOU, Kiminori); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 李 盛博(RI, Morihiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 宮城 秀和(MIYAGI, Hidekazu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 武脇 隆彦(TAKEWAKI, Takahiko); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE, SEPARATION MEMBRANE LAYERED BODY, SEPARATION MODULE OR SEPARATION TOWER, HYDROGEN RECOVERY SYSTEM, AND HYDROGEN SEPARATION AND RECOVERY METHOD

(54) 発明の名称: 分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム及び水素を分離・回収する方法

(57) Abstract: A separation membrane for hydrogen and a gas L (excepting hydrogen), wherein the activation energy $E_p(S)$ (kJ/mol) for a hydrogen permeance $P(S)$ (mol/(m² · s · Pa)) through the separation membrane, as derived within a temperature T_{am} (°C) range satisfying the following expression (I-I), and the activation energy $E_p(L)$ (kJ/mol) for a gas L permeance $P(L)$ (mol/(m² · s · Pa)) through the separation membrane, as derived within the same temperature range, satisfy the following expression (I-II). (I-I): $5(°C) \leq T_{am}(°C) \leq 200(°C)$ (I-II): $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ The present invention can provide a separation membrane, a separation membrane layered body, a separation module or separation tower, a hydrogen recovery system, and a hydrogen separation and recovery method that are for separating and recovering hydrogen and in which hydrogen can be separated and recovered in a safe and highly efficient manner, even with a relatively low-pressure supply, from a mixed gas comprising molecules that are relatively close in kinetic diameter, one example being the separation and recovery of hydrogen from a hydrogen-oxygen mixed gas.

(57) 要約: 下記式(1-I)を満たす温度 T_{am} (°C)の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーマイアンス $P(S)$ (mol/(m² · s · Pa))の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体L(但し、水素を除く)のパーマイアンス $P(L)$ (mol/(m² · s · Pa))の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)とが、下記式(1-II)を満たす水素と気体Lの分離膜である。 $5(°C) \leq T_{am}(°C) \leq 200(°C) \cdots (1-I) \quad |E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-II)$ 水素酸素混合ガスからの水素の分離・回収をはじめとして、比較的動的分子径が近接した分子同士からなる混合ガスから、比較的低压供給であっても、水素を安全かつ高効率に分離・回収する事ができる、水素を分離・回収するための分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム、水素を分離・回収する方法を提供することができる。



丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 堀内 薫(**HORIUCHI, Kaoru**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 8 階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (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, MU, 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, 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, SC, 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：

分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム及び水素を分離・回収する方法

技術分野

[0001] 本発明は、複数の気体成分を含有する混合気体から、所望の成分を分離・回収する分離膜、当該分離膜を備えた分離膜積層体、当該分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔、当該分離膜を用いた水素回収システム、及び水素を分離・回収する方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代のエネルギー源として水素の積極活用が期待されており、各種の水素製造法が提案されている。特にいわゆるグリーン水素の製造に関しては、太陽光などの再生可能エネルギーを用いて水の電気分解を行う方法、光触媒による水の全分解によって水素と酸素を同時に発生させ、ここから水素を分離・回収する方法等が提案されている。

電気分解の場合は、正負の電極から酸素と水素が得られることになるが、実際には、ある程度水素と酸素は混合するため、ここから水素を分離・回収する必要がある。また、光触媒による水の全分解による場合は、化学量論組成、すなわち水素：酸素＝2：1の混合ガスから水素を分離・回収する事が必要となる。

[0003] 複数の気体成分を含有する混合気体を分離膜に接触させて、該混合気体のうち透過性の高い成分を透過させることにより、該混合気体から該透過性の高い成分を分離する、または、該混合気体から透過性の高い成分を透過させることにより、透過性の低い成分を濃縮する気体の分離または濃縮方法が提案され（例えば、特許文献1参照）、また該分離膜として、多孔質支持体－ゼオライト膜複合体が提案されている（例えば、特許文献2及び3参照）。

[0004] しかしながら、水素：酸素＝2：1の混合ガスは水素爆鳴気とも呼ばれ、

ひとたび着火すると音速を超える速度で衝撃波を伴った火炎が伝播する爆轟現象が発生する可能性があり、その取扱いには十分な安全性について配慮することが必要となる。

例えば、常圧の水素酸素混合ガスの爆発範囲、爆轟範囲が記載されており、水素濃度が3.9体積%～95.8体積%の水素酸素混合ガスが爆発範囲にあり、水素濃度が15.5体積%～92.6体積%の範囲は特に爆轟範囲とされている（非特許文献1参照）。

以上の観点からも、発生した水素酸素混合ガスは安全かつ高効率に水素（あるいは適正な組成以上の水素リッチガス）と酸素（あるいは適正な組成以上の酸素リッチガス）に分離する必要がある。

[0005] しかしながら、当該混合ガスは、その取扱いが本質的に容易でない事、また、水素と酸素の動的分子径が非常に近接している事から、水素酸素混合ガスから水素を分離・回収する技術は必ずしも十分に検討されていない。

例えば、非特許文献2には、動的分子径が記載されており、水素は0.289nm、酸素は0.346nm、二酸化炭素は0.330nm、アルゴンは0.34nm、窒素は0.364nm、メタンは0.38nmである事などが記載されている。このような、動的分子径が近接している混合ガスについての分離・回収技術については、必ずしも十分な検討がされているとはいえない。

[0006] さらに、通常、混合ガスから所望成分を分離する際には、供給側を加圧する事で分離プロセス上の効率を向上させるが、水素酸素混合ガスを加圧すると、その取扱いがより困難になり、またより着火時の被害が甚大になる事が知られている。このため、供給圧が数10kPa（G）程度以下の低圧あるいは常圧で安全かつ高効率な水素酸素分離プロセスを構成可能な、高性能分離膜が望まれている。

また、その他の成分からなる混合ガス、例えば水素メタン混合ガスを分離する場合、水素二酸化炭素混合ガスを分離する場合など、低供給圧条件にて所望の分子を分離・回収する技術のさらなる安全性の向上と高効率化が望ま

れている。

[0007] 具体的な態様としては、水素酸素混合気体が流通する人工光合成プラントにおける水素酸素混合気体の分離プロセスが挙げられる。人工光合成プラントにおいては、光触媒によって水を水素と酸素に分解し、その後、気体分離膜等によって、これを水素リッチの気体と酸素リッチの気体に分離し、これに続けて水素の純度を各種方法で向上させるプロセスが含まれ得る。

また、その後段には当該水素と二酸化炭素ガスを利用し、低級オレフィンを作る事などが可能である。

[0008] ここにおいて、特に、その上流側すなわち水素酸素混合気体の分離プロセスでは化学量論組成の水素酸素混合気体が各所を流通する事から、分離膜による安全かつ高効率な分離と共に、万が一の着火及びこれに引き続く爆轟発生に備えて消炎機能を有する事が好ましい。

一般に、水素酸素分離工程で使用される分離膜は、その材料によって、主として無機材料から構成される無機膜、主として有機材料から構成される有機膜、これらを複合的に有する混合マトリックス膜等から選択可能である。

[0009] また、水素と酸素を含む混合気体から水素を分離・回収する場合、いずれの膜も昇温する事で水素パーミアンスの向上が見られる場合が多い。しかし、水素酸素混合気体を加温した際の消炎特性等に関しては、その実験そのものが危険性を伴う事もあり、必ずしも明らかとなっていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2015-44162号公報

特許文献2：特開2015-44163号公報

特許文献3：特開2020-131184号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：柳生昭三、ガス及び蒸気の爆発限界、安全工学協会、1977.4

非特許文献2：金指正言、シリカ系気体分離膜のネットワーク構造制御と透過特性評価、膜（MEMBRANE） 41(4)、183-188、2016

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上述の状況下、水素酸素混合ガスからの水素の分離・回収をはじめとして、比較的動的分子径が近接した分子同士からなる混合ガスから、比較的低压供給であっても、水素を安全かつ高効率に分離・回収する事ができる分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム、水素を分離・回収する方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、少なくとも水素及び酸素を含む混合気体から高い分離性能と高い透過率で水素を分離・回収する方法、高い分離性能と高い透過率で水素を分離・回収する分離モジュール又は分離塔、及び水素回収システムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、混合気体を構成する複数種類の分子における透過性能の温度依存性が、一般的な分離膜と比較して特異である分離膜を見出した。また、当該分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔、さらには当該分離膜を用いた回収システムによって、混合気体、特に水素を含む混合気体からの水素の分離・回収に優れた適応性を持つ事を見出し、本発明に到達した。そして本発明の分離膜を用いた分離モジュール又は分離塔、さらには当該分離膜を用いた回収システムは、比較的低压供給であっても優れた分離能力を発揮できる。さらに、当該分離膜等の特異な温度特性を積極的に用い、所望成分の透過特性、及び、所望成分とその他成分の分離特性を同時に向上させる分離・回収方法が、混合気体の分離において、安全性と効率を両立できる優れた特性、例えば低供給圧条件でも水素を分離回収できる特性を持つことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、本発明の第一の態様である、以下の〔1〕～〔27〕を提供するものである。

また、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、人工光合成プラントや電気分解プラントといった水素酸素混合気体が流通し、例

例えば膜分離によって当該混合気体を分離する場合、当該膜分離の透過性能と、安全上有すべき水素酸素混合気体に対する消炎性能が、ある温度範囲において両立しうる事を見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、本発明の第二の態様である、以下の〔28〕～〔56〕を提供するものである。

[0014] 〔1〕下記式（1-Ⅰ）を満たす温度 T_{am} （℃）の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ （ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ）の活性化エネルギー $E_p(S)$ （ kJ/mol ）と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体 L （但し、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、及びメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種）のパーミアンス $P(L)$ （ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ）の活性化エネルギー $E_p(L)$ （ kJ/mol ）とが、下記式（1-Ⅱ）を満たす分離膜。

$$5\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{am}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (1-Ⅰ)$$

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-Ⅱ)$$

〔2〕下記式（1-Ⅲ）を満たす、上記〔1〕に記載の分離膜。

$$P(L) < P(S) \cdots (1-Ⅲ)$$

〔3〕下記式（1-Ⅳ）を満たす、上記〔1〕又は〔2〕に記載の分離膜。

$$0 < E_p(L) < E_p(S) \cdots (1-Ⅳ)$$

〔4〕無機膜である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の分離膜。

〔5〕表面修飾したゼオライト膜を有する、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の分離膜。

〔6〕支持体上に分離膜を備えた分離膜積層体であって、前記分離膜が上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の分離膜であり、前記支持体が管状であり、かつ該支持体の内径 ϕ_i （mm）が、下記式（1-Ⅴ）を満たす、分離膜積層体。

$$6\text{ (mm)} \leq \phi_i\text{ (mm)} \leq 16\text{ (mm)} \cdots (1-Ⅴ)$$

〔7〕分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔であって、前記分離膜が

上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の分離膜であり、

かつ、当該分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} (°C) が下記式 (１－ V_{II}) を満たす、分離モジュール又は分離塔。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{os}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - V_{II})$$

〔８〕前記分離モジュール又は分離塔の内壁と、当該内壁に最も近接する分離膜との間隔が 0.1 cm 以上 50 cm 以下である、上記〔７〕に記載の分離モジュール又は分離塔。

〔９〕上記〔６〕に記載の分離膜積層体を搭載した分離モジュール又は分離塔であって、

当該分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} (°C) が下記式 (１－ V_{II}) を満たす、分離モジュール又は分離塔。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{os}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - V_{II})$$

〔１０〕脱湿機構、加温機構、及び火炎伝播抑制機構の少なくともいずれか一つをさらに有する、上記〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の分離モジュール又は分離塔。

〔１１〕分離膜を搭載した水素回収システムであって、該分離膜が上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の分離膜であり、

当該水素回収システムにおいて分離・回収対象である混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (１－ I_X) を満たす、水素回収システム。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - I_X)$$

〔１２〕上記〔６〕に記載の分離膜積層体を備える、水素回収システムであって、

当該水素回収システムにおいて分離・回収対象である混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (１－ I_X) を満たす、水素回収システム。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - I_X)$$

〔１３〕前記分離膜が分離モジュール又は分離塔に搭載され、該分離膜モジ

ュール又は分離塔の内壁と、当該内壁に最も近接する当該分離膜との間隔が 0.1 cm 以上 50 cm 以下である、[11] 又は [12] に記載の水素回収システム。

[14] 前記分離膜に供給する前記混合気体 M に対する加圧機構を有する、上記 [11] ～ [13] のいずれかに記載の水素回収システム。

[15] 脱湿機構、加温機構、及び火炎伝播抑制機構の少なくともいずれか一つをさらに有する、上記 [11] ～ [14] のいずれかに記載の水素回収システム。

[16] 前記分離膜の透過側に減圧機構を有する、上記 [11] ～ [15] のいずれかに記載の水素回収システム。

[17] 分離膜によって、水素と水素より動的分子径が大きい気体 L1 の混合気体 M から水素を分離・回収する方法であって、

該分離膜が上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の分離膜であり、

かつ、前記混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (1-IX) を満たす、水素を分離・回収する方法。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1-IX)$$

[18] 前記分離膜に供給する混合気体 M の圧力 F_M (MPa (G)) が、下記式 (1-XI) を満たす、上記 [17] に記載の水素を分離・回収する方法。

$$0.0\text{ (MPa (G))} \leq F_M\text{ (MPa (G))} \leq 0.2\text{ (MPa (G))} \cdots (1-XI)$$

[19] 前記分離膜の透過側を減圧にする、上記 [17] 又は [18] に記載の水素を分離・回収する方法。

[20] 前記分離膜の透過側圧力が、 -0.101 MPa (G) 以上、 -0.065 MPa (G) 以下である、上記 [19] に記載の水素を分離・回収する方法。

[21] 混合気体 M における相対湿度 RH_M (%) が、下記式 (1-XIII)

）を満たす、上記〔１７〕～〔２０〕のいずれかに記載の水素を分離・回収する方法。

$$0.0 (\%) \leq R H_M (\%) \leq 5 (\%) \cdots (1 - X \text{ I I I})$$

〔２２〕前記混合気体Ｍの温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 $(1 - IX)$ を満たすように加温する、上記〔１８〕～〔２１〕のいずれかに記載の水素を分離・回収する方法。

$$45 (\text{°C}) \leq T_{gm} (\text{°C}) \leq 200 (\text{°C}) \cdots (1 - IX)$$

〔２３〕混合気体Ｍが火炎伝播抑制機構を通過後に分離膜を通過する、上記〔１７〕～〔２２〕のいずれかに記載の水素を分離・回収する方法。

〔２４〕前記分離膜を搭載する分離膜モジュール又は分離塔を有し、該分離膜モジュール又は分離塔における供給側最大レイノルズ数を５以上２０００以下及び／又は透過側最大レイノルズ数を５以上２０００以下とするように混合気体Ｍを供給する、上記〔１７〕～〔２３〕のいずれかに記載の水素を分離・回収する方法。

〔２５〕前記気体Ｌが酸素であって、分離・回収工程後の透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を９５．８体積％超とするように水素酸素混合気体を供給する、上記〔１７〕～〔２４〕のいずれかに記載の水素を分離・回収する方法。

〔２６〕前記分離・回収工程後の透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を９６．０体積％以上、非透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を１５．５体積％以下とするように水素酸素混合気体を供給する、上記〔２５〕に記載の水素を分離・回収する方法。

〔２７〕下記式 $(1 - I)$ を満たす温度 T_{am} (°C) の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ / mol) と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体Ｌ（但し、水素を除く）のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ / mol) とが、下記式 $(1 - II)$ を満たす分離膜。

$$5\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq T_{am}\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq 200\text{ (}^{\circ}\text{C)} \cdots (1-1)$$

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$

[28] 少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する方法であって、当該分離・回収工程における温度 T_{gm} (°C) が下記式 (2-1) を満たす、分離・回収方法。

$$45\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq T_{gm}\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq 200\text{ (}^{\circ}\text{C)} \cdots (2-1)$$

[29] 前記分離・回収工程に供給する混合気体M中の水素と酸素の組成比が2対1、又はそれ以上に水素過多である、上記[28]に記載の分離・回収方法。

[30] 前記分離・回収工程に供給する混合気体Mが爆発範囲内である、上記[28]又は[29]に記載の分離・回収方法。

[31] 前記分離・回収工程に分離膜を用いる、上記[28]～[30]のいずれかに記載の分離・回収方法。

[32] 前記分離膜が無機膜である、上記[31]に記載の分離・回収方法。

[33] 前記分離膜が表面修飾したゼオライト膜を有する、上記[32]に記載の分離・回収方法。

[34] 前記分離膜がポリイミド膜またはポリアミド膜である、上記[31]～[33]のいずれかに記載の分離・回収方法。

[35] 前記分離膜に供給する混合気体Mの圧力 F_M (MPa (G)) が下記式 (2-111) を満たす、上記[31]～[34]のいずれかに記載の分離・回収方法。

$$0.0\text{ (MPa (G))} \leq F_M\text{ (MPa (G))} \leq 0.2\text{ (MPa (G))} \cdots (2-111)$$

[36] 前記分離膜の透過側を減圧する、上記[31]～[35]のいずれかに記載の分離・回収方法。

[37] 前記分離膜の透過側圧力が -0.9 MPa (G) よりも低い、上記[36]に記載の分離・回収方法。

[38] 前記混合気体Mにおける相対湿度 RH_M (%) が、下記式 (2-V) を満たす、上記 [31] ~ [37] のいずれかに記載の分離・回収方法。

$$0.0(\%) \leq RH_M(\%) \leq 5.0(\%) \cdots (2-V)$$

[39] 温度 T_{gm} が上記式 (2-I) を満たすように前記混合気体M、前記分離膜の少なくとも一方を加温する、上記 [31] ~ [38] のいずれかに記載の分離・回収方法。

[40] 混合気体Mが火炎伝播抑制機構を通過後に分離膜を通過する、上記 [31] ~ [39] のいずれかに記載の分離・回収方法。

[41] 供給側最大レイノルズ数及び／又は透過側最大レイノルズ数を5以上2000以下とするように混合気体Mを供給する、上記 [31] ~ [40] のいずれかに記載の分離・回収方法。

[42] 分離・回収工程における透過後の混合気体の水素濃度が95.8体積%超となるように混合気体Mを供給する、上記 [31] ~ [41] のいずれかに記載の分離・回収方法。

[43] 分離・回収工程後の透過側の混合気体の水素濃度が96.0体積%以上、非透過側の混合気体の水素濃度が15.5体積%以下となるように混合気体Mを供給する上記 [42] に記載の分離・回収方法。

[44] 少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する分離モジュール又は分離塔であって、温度調整機構を有する分離モジュール又は分離塔。

[45] 前記温度調整機構が、熱媒体を流通する管状流路及び／または断熱部を含む、上記 [44] に記載の分離モジュール又は分離塔。

[46] 前記分離モジュール又は分離塔のいずれかの温度 T_{os} (°C) が下記式 (2-VII) を満たす、上記 [44] 又は [45] に記載の分離モジュール又は分離塔。

$$51(°C) \leq T_{os}(°C) \leq 220(°C) \cdots (2-VII)$$

[47] 前記分離モジュール又は分離塔が分離膜を搭載する、上記 [44] ~ [46] のいずれかに記載の分離モジュール又は分離塔。

〔４８〕前記分離膜が無機膜である、上記〔４７〕に記載の分離モジュール又は分離塔。

〔４９〕前記分離膜が表面修飾したゼオライト膜を有する、上記〔４７〕又は〔４８〕に記載の分離モジュール又は分離塔。

〔５０〕前記分離モジュール又は分離塔の内壁と該内壁に最も近接する分離膜との間隔が０．１ｃｍ以上５０ｃｍ以下である、上記〔４７〕～〔４９〕のいずれかに記載の分離モジュール又は分離塔。

〔５１〕前記分離膜が管状の支持体を有し、該支持体の内径 ϕi （ｍｍ）が下記式（２－１Ｘ）を満たす、上記〔４７〕～〔５０〕のいずれかに記載の分離モジュール又は分離塔。

$$6 \leq \phi i \leq 16 \cdots (2-1X)$$

〔５２〕少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Ｍから水素を分離・回収する水素回収システムであって、上記〔４４〕～〔５１〕のいずれかに記載の分離モジュール又は分離塔を有する水素回収システム。

〔５３〕前記分離モジュール又は分離塔に供給する混合気体Ｍに対する加圧機構を有する、上記〔５２〕に記載の水素回収システム。

〔５４〕混合気体Ｍの脱湿部及び／または混合気体Ｍの加温部を有する、上記〔５２〕又は〔５３〕に記載の水素回収システム。

〔５５〕火災伝播抑制部を有する、上記〔５２〕～〔５４〕のいずれかに記載の水素回収システム。

〔５６〕前記分離モジュール又は分離塔よりも下流側に減圧機構を有する、上記〔５２〕～〔５５〕のいずれかに記載の水素回収システム。

発明の効果

〔００１５〕 本発明によれば、水素酸素混合ガスからの水素の分離・回収をはじめとして、比較的動的分子径が近接した分子同士からなる混合ガスから、比較的低压供給であっても、水素を安全かつ高効率に分離・回収する事が可能となる、水素を分離・回収するための分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム、水素を分離・回収する方法を提供することがで

きる。

また、本発明によれば、少なくとも水素及び酸素を含む混合気体から高い分離性能と高い透過率で水素を分離・回収する方法、水素を分離・回収する分離モジュール又は分離塔、及び水素回収システムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の複合分離膜の模式図である。

[図2]第二分離部形成に用いた気体流通式装置の概略図である。

[図3]第二分離部形成に用いた気体流通式装置の反応管内部の模式図である。

[図4]混合気体の分離に用いる測定装置（または分離装置）の概略図である。

[図5]水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（実施例1-1）。

[図6]加温機構を有する分離モジュールの模式図である。

[図7]水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（実施例1-6）。

[図8]水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（実施例1-7）。

[図9]水素パーミアンスと窒素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（実施例1-8）。

[図10]水素パーミアンスと窒素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（比較例1-1）。

[図11]水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットである（実施例1-11）。

[図12]限界消炎圧力を求めるための実験装置の模式図である。

[図13]水素酸素混合気体の温度と20℃を基準とした消炎限界圧力の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について更に詳細に説明するが、以下に記載す

る構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0018] 本発明の第一の態様は、分離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム、及び水素を分離・回収する方法に関する。

[分離膜]

本発明の分離膜は、下記式(1-1)を満たす温度 T_{am} (°C)の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体 L (但し、水素を除く)のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)とが、下記式(1-11)を満たすことが特徴である。

$$5\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{am}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (1-1)$$

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$

なお、後述する混合気体 M を用いた場合には、混合気体 M を構成する気体 L の少なくとも一つが上記式(1-11)を満たせばよいが、好ましくは混合気体 M 中で、水素以外で最も多い体積%を示す気体が上記式(1-11)を満たすことであり、より好ましくは混合気体 M 中の水素以外の気体の80体積%以上が上記式(1-11)を満たすものであり、さらに好ましくは混合気体 M 中の水素以外の気体の95体積%以上が上記式(1-11)を満たすものであり、最も好ましくは混合気体 M を構成する気体 L のすべてにおいて上記式(1-11)を満たすことである。

また、本明細書において、パーミアンス(Permeance、「透過度」ともいう)とは、分離膜を透過する物質量を、膜面積(m^2)、時間(秒)、透過する物質の供給側と透過側の分圧差(Pa)で割ったものであり、単位は $[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ である。

[0019] <分離対象ガス>

本発明における分離対象ガスは、水素を含む混合ガスであり、本発明の分

離膜、分離膜積層体、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム、及び分離・回収する方法によって好適に水素を分離・回収可能であれば、特に制限はない。本発明においては、少なくとも動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lを含む混合気体Mから、水素を分離・回収する場合、気体Lとしては動的分子径が水素よりも相対的に大きな任意のガスを、任意の種類だけ選択可能である。

気体Lの具体例としては、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタン等が挙げられ、これらの少なくとも1種から選択されるガスを含む事が好ましい。さらに、気体Lとしては、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタンから選択されるガスから構成される事がより好ましく、酸素、窒素から選択されるガスから構成される事がさらに好ましく、酸素である事が最も好ましい。また、当該混合ガスは湿潤ガスであってもよいが、乾燥ガスである事がより好ましい。

[0020] 本発明の分離膜は、その細孔径と同程度以下の動的分子径を有するガスを選択性高く分離すべく、例えば表面修飾を施したものであり、各ガスの透過性能（パーミアンス）の温度依存性に特異な傾向が発現する場合がある事を見出したことに基づく。

[0021] 比較のために、まず、一般的な例として下記の2例を挙げる。

第一の一般的な例としては、広く知られているCHA型骨格構造を有するゼオライト膜である。該ゼオライト膜の細孔径は0.38nmであるが、動的分子径が0.289nmの水素ガスのパーミアンスの活性化エネルギーは負の値を有し、温度を上げると透過性能が低下する。

一方、例えば動的分子径が相対的に大きい0.364nmである窒素ガスのパーミアンスの活性化エネルギーも負の値を有するものの、その値はより小さく（絶対値がより大きく）、温度を上げると透過性能がより大きく低下する。すなわち、動的分子径が大きな分子の温度依存性が大きい（活性化エネルギーの絶対値が大きい）という関係が成り立つ。

また、プロセス性能の観点からは、水素窒素混合ガスにおいて、水素ガス

を分離・回収すべく高い選択性を実現するために、温度を上げてガス分離をすると、水素ガスの透過性能が犠牲となり、十分な回収率が見込めない事態となる。あるいは、水素ガスを分離回収すべく高い透過性能を実現するために、温度を下げたガス分離をすると、選択性が犠牲となり、透過ガスの水素純度が上がらないこととなる。

[0022] 第二の一般的な例としては、例えば、広く知られているCVD法によるシリカ膜の場合を例示する。その細孔径は、製法に依存し、また、アモルファス構造のために細孔径に分布を有するのが普通である。しかし、シリカの細孔径は分子ふるい機能を十分に発現可能な程度に小さく、その細孔径はサブナノメートルである。

ここで、動的分子径が0.289 nmの水素ガスのパーミアンスの活性化エネルギーは正の値を有し、温度を上げると透過性能が向上する。一方、例えば動的分子径が相対的に大きい0.364 nmである窒素ガスのパーミアンスの活性化エネルギーも正の値を有するものの、その値はより大きく（絶対値もより大きく）、温度を上げると透過性能がより大きく向上する。

すなわち、この場合においても、動的分子径が大きな分子の温度依存性が大きい（活性化エネルギーの絶対値が大きい）という関係が成り立つ。

また、プロセス性能の視点からは、水素窒素混合ガスにおいて、水素ガスを分離・回収すべく高い選択性を実現するために、温度を下げたガス分離をすると、水素ガスの透過性能が犠牲となり、十分な回収率が見込めない事態となる。あるいは、水素ガスを分離・回収すべく高い透過性能を実現するために、温度を上げたガス分離をすると、選択性が犠牲となり、透過ガスの水素純度が上がらないこととなる。

[0023] これらの2つの一般的事例にみられるように、分離膜の細孔径と同程度かそれよりも小さな動的分子径を有するガスにおいては、動的分子径の大きな分子からなるガスのパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、水素のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値よりも大きい。この結果、プロセス性能の視点からは、水素を分離・回収すべく高い選択性を実現するために、

分離・回収温度を調整すると、水素の透過性能が犠牲となり、十分な回収率が見込めない事態となるのが普通である。あるいは、水素を分離・回収すべく高い透過性能を実現するために、分離・回収温度を調整すると、選択性が犠牲となり、透過側の水素ガスの純度が上がらないこととなる。

すなわち、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lを含む混合気体Mから水素を分離・回収する場合、通常分離膜、特に無機膜が有する水素と気体Lのパーミアンスの活性化エネルギーと、動的分子径の関係から、分離回収温度の調整をしても、当該分離膜を用いた水素の分離・回収プロセス全体の性能向上は困難であった。

[0024] しかしながら、例えば後に詳述する処理によって得られる本発明の分離膜を用いることで、その細孔径と同程度以下の動的分子径を有するガスを選択性高く分離することができる。これは、各ガスのパーミアンスの温度依存性に一般には見られない傾向が発現するため、この分離膜を用いてガス分離・回収プロセスを行うと、水素の分離・回収プロセス全体の性能向上、すなわち、高選択性と高透過性能の両立を可能とすることができ、これは従来の知見では到達し得ない結果を示すものである。

[0025] 具体的には、上述のように、本発明の分離膜は、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lにおいて、当該分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol) と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体L (但し、水素を除く) のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol) とが、 $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ の関係を満たす分離膜である。

すなわち、その動的分子径が小さい水素のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、相対的に動的分子径の大きい気体Lのパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値よりも大きいという、「一般的な分離膜とは逆の特徴を有する分離膜」である。なお、活性化エネルギーの絶対値が大きいとは温度依存性が大きいという意味であって、温度を上げてても下げててもガスパーミア

ンス、すなわち対象とする気体の透過特性が大きく変化するという意味である。

ここで、代表的な2つの場合を例にとって説明する。

[0026] 第一の場合は分離対象とするそれぞれのガスパーミアンス（ガス透過性能）を決定する主たる要因として拡散が支配的と考えられる場合である。通常の場合、温度を上げると動的分子径の小さな分子も大きな分子もそれぞれのガスパーミアンスが向上する。しかし、動的分子径の大きい分子の方は相対的に温度依存性が大きく、逆に水素のような動的分子径の小さい分子は相対的に温度依存性が小さい傾向にある。このため、温度を上げて、当該膜を透過させて動的分子径の小さな分子を回収する場合には、ガス透過性能は改善するものの、ガス分離性能が低下してしまう。なお、温度を上げるとガスパーミアンスが向上する場合のガスパーミアンスの活性化エネルギーは正の値を有する事になる。よって、 $0 < E_p(S) < E_p(L)$ である。

[0027] 第二の場合は分離対象とするそれぞれのガスパーミアンス（ガス透過性能）を決定する主たる要因として吸着が支配的と考えられる場合である。通常の場合、温度を下げると動的分子径の小さな分子も大きな分子もそれぞれのガスパーミアンスが向上する。しかし、動的分子径の大きい分子の方は相対的に温度依存性が大きく、逆に水素のような動的分子径の小さい分子は相対的に温度依存性が小さい傾向にある。このため、温度を下げて、当該膜を透過させて動的分子径の小さな分子を回収する場合には、ガス透過性能は改善するものの、ガス分離性能が低下してしまう。なお、温度を下げるとガスパーミアンスが向上する場合のガスパーミアンスの活性化エネルギーは負の値を有する事になるので、 $E_p(L) < E_p(S) < 0$ である。

[0028] 上記第一の場合と第二の場合の関係を統合すると $|E_p(S)| < |E_p(L)|$ と記載できる。また、分離対象とする気体の組み合わせによっては一方は「吸着が支配的」であって、他方は「拡散が支配的」である場合などがあるが、この場合も $|E_p(S)| < |E_p(L)|$ である事が普通である。

これに対して、本発明においては、一般的な分離膜とは逆の特徴、すなわち水素の様に相対的に小さな動的分子径を有する気体のパーミアンスの温度依存性を示す活性化エネルギーの絶対値が大きく、相対的に大きな動的分子径を有する気体のパーミアンスの温度依存性を示す活性化エネルギーの絶対値が小さい分離膜を用いることにより、温度を変化させて、水素の様に相対的に小さな動的分子径を有する気体の透過性能を向上させつつ、かつ、分離性能も上げ得る事になる。温度を上げる事で透過性能の向上と分離性能の向上を両立させ得るか、あるいは、温度を下げる事で透過性能向上と分離性能向上を両立させ得るかは任意であるが、いずれの場合も $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ と記載できる。

[0029] また、本発明の分離膜は、動的分子径が小さい水素ガスのパーミアンスが、常に、相対的に動的分子径の大きい気体Lのパーミアンスよりも大きくなることが好ましい。本発明の分離膜はこのような性質を有することで、混合気体Mから水素を効率的かつ安全に分離することができる。

すなわち、下記式（1-III）を満たすことが好ましい。

$$P(L) < P(S) \cdots (1-III)$$

さらに、本発明の分離膜は、好ましくは、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lにおいて、以下の式（1-IV）を満たすことが好ましい。

$$0 < E_p(L) < E_p(S) \cdots (1-IV)$$

この様な特性を有すると、分離対象となる混合ガス、分離膜、分離モジュール又は分離塔、水素回収システム等を適切な温度に加温する「加温分離」によって、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体Lに対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能であり、非常に好ましい。

[0030] <活性化エネルギー>

上記活性化エネルギーは以下の様にして導出可能である。

5℃～200℃の範囲（上記式（1-I）では T_{am} （℃））において、

適宜パーミアンスの活性化エネルギーを導出する温度範囲を設定し、その中で複数の温度において、分離対象である混合ガスM中の各構成ガスのパーミアンスを実測し、これをアレニウスの式で最小二乗近似する事で導出可能である。

活性化エネルギーを導出する温度範囲は、本発明の分離膜が実際に使用される温度範囲を含む事が合理的である。特に、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）から水素ガスを分離・回収する用途に好適に利用可能である事から、200℃以下とすることにより安全性が向上し、また、5℃以上とすることで、高い水素パーミアンスを得ることができる。よって、活性化エネルギーを導出する温度範囲の下限は、5℃以上であって、10℃以上が好ましく、一方、活性化エネルギーを導出する温度範囲の上限は、200℃以下であって、150℃以下が好ましい。すなわち、以下の式（1－V）で示される範囲であることが好ましい。

$$10\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq T_{am}\text{ (}^{\circ}\text{C)} \leq 150\text{ (}^{\circ}\text{C)} \cdots (1-V)$$

さらには、下限値として15℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましく、25℃以上が特に好ましい。また、上限に関しても、140℃以下がより好ましく、130℃以下がさらに好ましく、120℃以下が特に好ましい。

[0031] 活性化エネルギーを導出する際のガスの供給形態に関しては、単体ガスで供給してもよいし、分離・回収を目的とする混合ガスの形態で供給しても構わない。前者は分離膜中の細孔を通過する際の異種分子同士の相互作用の影響を排除できる観点で好ましく、後者は、実際の分離・回収プロセスで生じる異種分子間の相互作用等も含んだ活性化エネルギーを導出可能であって、分離膜を用いた分離・回収プロセスを構成する観点からは、好ましい。いずれのガス供給形態の場合であっても、それぞれのガスのパーミアンスの活性化エネルギーは、乾燥ガスの形態で供給して導出する事が好ましい。これは実際の分離・回収プロセスにおいては、分離膜への水蒸気吸着の影響を避けるために脱湿プロセスを設けるためである。

[0032] また、活性化エネルギーを導出する際のガスの供給圧力に関しては、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）から水素ガスの分離・回収をする用途に好適に利用可能であることから、万一の着火時の火炎伝播抑制の可能性を合わせて考慮すると、可能な限り低压分離する事が好ましく、供給圧（ゲージ圧、以下（G）と記載する。）の上限は0.20MPa（G）以下である事が好ましく、0.10MPa（G）以下である事がより好ましく、0.05MPa（G）以下である事がさらに好ましく、0.02MPa（G）以下である事が特に好ましい。

一方、活性化エネルギーを導出する際のガス供給圧力の下限は、配管圧損分を考慮して加圧する必要があるため、常圧すなわち0.0MPa（G）以上である事が好ましく、0.005MPa（G）以上である事がより好ましく、0.010MPa（G）以上である事がさらに好ましく、0.015MPa（G）以上である事が特に好ましい。

[0033] 活性化エネルギーを導出する際の透過側の圧力は減圧とする事が好ましい。これは、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）から水素ガスの分離・回収をする用途に好適に利用可能であることから、前述の通り、供給圧は可能な限り低压とする事が安全上好ましく、分離のための供給側と透過側の差圧を確保するために、透過側は、これを減圧とする事が好ましい。

[0034] 本発明の分離膜においては、前述の活性化エネルギーを導出した温度範囲、分離対象ガスの供給形態、供給される混合ガスMの供給圧力、透過側圧力は、動的分子径が小さい水素ガスのパーミアンスが、常に、相対的に動的分子径の大きい気体Lのパーミアンスよりも大きくなるように設定することが好ましい。

[0035] 本発明の分離膜は無機膜であることが好ましく、さらにはゼオライトであることがより好ましく、特に、表面修飾したゼオライト膜を含むことが好ましい。これらの膜は不燃性であるため安全性が高く、また高い分離性能を有する。詳細は後述する。

[0036] [分離膜積層体]

本発明の分離膜積層体は支持体上に分離膜を備える。ここで用いる分離膜としては、上述した本発明の分離膜、すなわち上記物性を有するものであれば、特に限定されない。ここで支持体としては、管状であり、内径 ϕ_i (mm) が、下記式 (1-VI) を満たすことが好ましい。

$$6 \text{ (mm)} \leq \phi_i \text{ (mm)} \leq 16 \text{ (mm)} \cdots (1-VI)$$

具体的な構造としては、例えば図1に示すように、支持体101、当該支持体に接して配置される第一分離部103、支持体に接さずかつ第一分離部に接して配置されるアモルファス構造を有する第二分離部104を有する分離膜積層体100であることが好ましい。

また、内径は円相当の平均径を用いればよいが、1mm以上の変動がない場合は平均を求めることなく端部での値（直径）でよい。

なお、本発明の分離膜積層体は後述するように、分離モジュール又は分離塔に使用することができる。

以下、分離膜積層体について、詳細に説明する。

[0037] (支持体)

支持体はその上端部に第一分離部を形成しうるものであれば特に制約されないが、第一分離部を形成する上で化学的に安定であることが好ましい。さらに分離工程において力学的強度があることが好ましい。その観点ではセラミックス、セラミックス焼結体、金属、金属焼結体、各種絶縁体などが例示でき、無機多孔質材料であることが好ましい。

特に、第一分離部が各種構造を有するゼオライトである場合には、支持体は無機多孔質材料であることが好ましい。また、支持体は孔径の異なる複数の無機多孔質材料から構成されてもかまわない。第一分離部がゼオライトである場合には、例えば、シリカ、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化珪素、炭化珪素などのセラミックス焼結体が好ましい。それらの中で、アルミナ、シリカ、ムライトのうち少なくとも1種を含む無機多孔質支持体が好ましい。これらの無機多孔

質支持体を用いれば、部分的なゼオライト化が容易であるため、支持体とゼオライトの結合が強固になり緻密で分離性能の高い膜が形成されやすくなる。

[0038] 無機多孔質支持体の形状は、分離対象混合ガスMを有効に分離できるものであれば特に制限されず、具体的には、例えば、平板状、管状または円筒状のものなどが挙げられる。本発明において、かかる無機多孔質支持体上、すなわち支持体の上端部にゼオライトを膜状に形成させることが好ましい。なお、無機多孔質支持体の上端部とは、第一分離部を形成する面と定義され、ゼオライトを結晶化させる無機多孔質支持体の表面部分を意味する。表面であればそれぞれの形状のどこの表面であってもよく、複数の面であってもよい。例えば円筒管の支持体の場合には外側の表面でも内側の表面でもよく、場合によっては外側と内側の両方の表面であってもよい。この場合には、いずれの面も上端部とされる。

[0039] 無機多孔質支持体上端部の平均細孔径は特に制限されないが、細孔径が制御されているものが好ましい。無機多孔質支持体上端部の平均細孔径は、通常 $0.02\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。平均細孔径が $0.02\mu\text{m}$ 以上であると、十分な透過量が得られ、 $20\mu\text{m}$ 以下であると支持体自体の強度が十分となる。

また、無機多孔質支持体上端部の細孔の割合が適度であり、十分に緻密なゼオライト膜が形成される。なお、支持体は下端部から上端部までの平均細孔径を目的に応じて変化させることも可能である。特に、第一分離部の形成を予定する支持体上端部においては、支持体の他の部分よりも、その平均細孔径を小さくすることも緻密なゼオライト膜を得るために好ましい。

なお、平均細孔径は水銀圧入法やガス吸着法等により求めることができる。

[0040] 無機多孔質支持体の平均厚さ（肉厚）は、通常 0.1mm 以上、好ましくは 0.3mm 以上、より好ましくは 0.5mm 以上であり、通常 7mm 以下

、好ましくは5 mm以下、より好ましくは3 mm以下である。無機多孔質支持体は、支持体とゼオライト膜からなる単体分離構造（以下、単に「単体分離構造」と記載することがある。）に機械的強度を与える目的で使用しているが、無機多孔質支持体の平均厚さが0.1 mm以上であると単体分離構造が十分な強度を持ち、単体分離構造が衝撃や振動等に強くなる。また、無機多孔質支持体の平均厚さが7 mm以下であると透過した物質の拡散が良好となり、十分な透過度を得られる。

[0041] 無機多孔質支持体の気孔率は、通常20体積%以上、好ましくは25体積%以上、より好ましくは30体積%以上であり、通常70体積%以下、好ましくは60体積%以下、より好ましくは50体積%以下である。無機多孔質支持体の気孔率は、気体を分離する際の透過流量を左右し、20体積%以上であると、透過物の十分な拡散が得られやすい。一方、70%体積以下であると無機多孔質支持体の十分な強度が得られやすい。

なお、気孔率の測定方法としては、水銀圧入法、アルキメデス法、断面の走査電子顕微鏡（SEM）観察などによって容易に特定可能である。気孔率は、真比重を用いて、体積と質量から計算することもできる。

また、無機多孔質支持体は、必要に応じて上端部をヤスリ等で研磨してもよい。ヤスリ等で研磨することによって、例えば、表面にバリがある場合には、表面を平滑化することができ、逆に平滑面を粗面化することで、その後の結晶の担持、結晶の成長等の処理を効率化することもできる。

[0042] （第一分離部）

第一分離部の構成物は特に限定されず、例えば、セラミックスで構成される無機多孔質薄層、シリカ膜などを採用できるが、第一分離部にゼオライト多結晶薄膜体を採用することが好ましい。すなわち、ゼオライトの多結晶薄膜体を上記無機多孔質支持体上に結晶成長により形成させて、第一分離部を形成することが好ましい。

第一分離部を構成する成分としては、ゼオライト以外にシリカ、アルミナなどの無機バインダー、ポリマーなどの有機化合物を必要に応じて含んでも

よいが、実質的にゼオライトのみで構成されることが好ましい。

[0043] ゼオライトからなる第一分離部の厚さは特に制限されないが、通常0.1 μm 以上、好ましくは0.6 μm 以上、より好ましくは1.0 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは60 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下の範囲である。膜厚が100 μm 以下であると、十分な透過量が得られ、0.1 μm 以上であると、透過させる気体の選択性が良好となり、また十分な膜強度が得られる。

ゼオライトの粒子径は特に限定されないが、通常30 nm以上であることが好ましく、より好ましくは50 nm以上、さらに好ましくは100 nm以上であり、上限は膜の厚さ以下である。ゼオライトの粒子径が30 nm以上であると、粒界が大きくなることなく、十分な透過選択性が得られる。それゆえ、ゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じである場合が特に好ましい。ゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じであるとき、ゼオライトの粒界が最も小さくなる。後に述べる水熱合成で得られたゼオライト膜は、ゼオライトの粒子径と膜の厚さが同じになりやすく、特に好ましい。

この平均粒子径は、電子顕微鏡等による観察や、レーザ等を照射した際のその回折等から求めることができる。

例えば具体的には、電子顕微鏡による観察で、ゼオライトの結晶の粒界は容易に視認できるため、極端に大きいものと小さいものを除いて画像処理し、円相当の平均粒子径を求めればよい。

[0044] 支持体上にゼオライト膜を形成した、ゼオライト単体分離構造（図1における101と103に相当する部分）の形状は特に限定されず、管状（円筒状）、中空糸状、モノリス型、ハニカム型などあらゆる形状を採用できる。これらのうち、分離・回収の容易さの点で、管状（円筒状）が好ましい。

またゼオライト単体分離構造の大きさも特に限定されず、例えば、管状（円筒状）の場合は、通常長さ2 cm以上200 cm以下、内径0.05 cm以上2 cm以下、厚さ0.5 mm以上4 mm以下が実用的で好ましい。

前述の通り、その膜長さは通常は2 cm以上200 cm以下である。しか

し、極端な短尺膜は取り扱いに困難が発生する事があり、また実際のガス分離時に処理可能量が極端に少なくなるなどの不都合が発生する。また、極端な長尺膜においても、製造時に極端な大型装置が必要になるなどの不都合がある。このため、膜長さの下限は5 cm以上が好ましく、8 cm以上がより好ましく、17.5 cm以上がさらに好ましく、35 cm以上が最も好ましい。また、膜長さの上限は170 cm以下が好ましく、150 cm以下がより好ましく、130 cm以下がさらに好ましく、110 cm以下が最も好ましい。

特に製造時の膜長さが38 cmから102 cm程度の分離膜は製造装置の大きさの観点、製造コストの観点、取り扱いの観点など様々な観点からさらに最も好ましい。

ゼオライト単体分離構造の分離機能の一つは、分子ふるいとしての分離であり、用いるゼオライトの有効細孔径以上の大きさを有する気体分子とそれ以下の気体分子とを好適に分離することができる。なお分離に供される分子に上限はないが、分子の大きさは、通常100 Å程度以下である。

[0045] ゼオライト単体分離構造を構成する主たるゼオライトの種類は特に限定されない。国際ゼオライト学会で定められるゼオライト構造型の全てが含まれる。より好ましくは酸素12員環以下の細孔構造を有するゼオライトであり、さらに好ましくは酸素8員環以下の細孔構造を有するゼオライトであり、酸素6員環の細孔構造を有するゼオライトであってもよい。酸素の員環が小さい細孔ほど修飾反応による細孔の狭隘化の効果が高く分子ふるい効果が発生しやすい。

本発明においては、特に酸素6員環又は酸素8員環構造を有するゼオライトであることが好ましい。

[0046] ここでいう酸素n員環を有するゼオライトのnの値は、ゼオライト骨格を形成する酸素とT元素（骨格を構成する酸素以外の元素）で構成される細孔の中で最も酸素の数が大きいものを示す。例えば、MOR型ゼオライトのように酸素12員環と8員環の細孔が存在する場合は、酸素12員環のゼオラ

イトとみなす。

[0047] 酸素8員環以下の細孔構造を有するゼオライトとしては、例えば、AEI、AFG、AFX、ANA、BRE、CAS、CDO、CHA、DDR、DOH、EAB、EPI、ERI、ESV、FAR、FRA、GIS、GIU、GOO、ITE、KFI、LEV、LIO、LOS、LTN、MAR、MEP、MER、MEL、MON、MSO、MTF、MTN、MWF、NON、PAU、PHI、RHO、RTE、RTH、RUT、SGT、SOD、TOL、TSC、UFI、VNI、YUGなどが挙げられる。

[0048] 酸素6～8員環構造を有するゼオライトとしては、例えば、AEI、AFG、AFX、ANA、CHA、EAB、ERI、ESV、FAR、FRA、GIS、ITE、KFI、LEV、LIO、LOS、LTN、MAR、MWF、PAU、RHO、RTH、SOD、TOL、UFIなどが挙げられる。

なお、本明細書において、ゼオライトの構造は、上記のとおり、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association (IZA)) が定めるゼオライトの構造を規定するコードで示す。

[0049] 酸素n員環構造はゼオライトの細孔のサイズを決定するものであり、酸素6員環よりも小さいゼオライトではH₂O分子のKinetic直径よりも細孔径が小さくなるため透過度が小さくなり実用的でない場合がある。また、酸素8員環構造よりも大きい場合は細孔径が大きくなり、サイズの小さな気体成分では分離性能が低下することがあり、用途が限定的になる場合がある。

[0050] ゼオライトのフレームワーク密度 (T/1000 Å) は特に制限されないが、通常17以下、好ましくは16以下、より好ましくは15.5以下、特に好ましくは15以下であり、通常10以上、好ましくは11以上、より好ましくは12以上である。

フレームワーク密度とは、ゼオライトの1000 Åあたりの、骨格を構成する酸素以外の元素 (T元素) の数を意味し、この値はゼオライトの構造により決まる。なおフレームワーク密度とゼオライトとの構造の関係はATLAS

OF ZEOLITEFRAMEWORK TYPES Fifth Revised Edition 2001 ELSEVIER
に示されている。

[0051] 本発明において、好ましいゼオライトの構造は、A E I、A F G、A F X、C H A、E A B、E R I、E S V、F A R、F R A、G I S、I T E、K F I、L E V、L I O、L O S、L T N、M A R、M W F、P A U、R H O、R T H、S O D、T O L、U F Iであり、より好ましい構造は、A E I、C H A、E R I、K F I、L E V、P A U、R H O、R T H、U F Iであり、さらに好ましい構造は、C H A、L E Vであり、最も好ましい構造はC H Aである。

[0052] ここで、本発明において、C H A型のゼオライトとは、International Zeolite Association (I Z A) が定めるゼオライトの構造を規定するコードでC H A構造のものを示す。これは、天然に産出するチャバサイトと同等の結晶構造を有するゼオライトである。C H A型ゼオライトは3.8×3.8 Åの径を有する酸素8員環からなる3次元細孔を有することを特徴とする構造をとり、その構造はX線回折データにより特徴付けられる。

[0053] C H A型ゼオライトのフレームワーク密度 ($T/1000 \text{ \AA}$) は14.5である。

本発明において、ゼオライト単体分離構造は、ゼオライト単体分離構造がC H A型ゼオライトを含む場合、X線回折のパターンにおいて、 $2\theta = 17.9^\circ$ 付近のピークの強度が $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピークの強度の0.5以上の大きさであることが好ましい。

[0054] ここで、ピークの強度とは、測定値からバックグラウンドの値を引いたものをさす。 $(2\theta = 17.9^\circ \text{ 付近のピークの強度}) / (2\theta = 20.8^\circ \text{ 付近のピークの強度})$ で表されるピーク強度比（以下これを「ピーク強度比A」ということがある。）でいえば、通常0.5以上、好ましくは1以上、より好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.5以上である。上限は特に限定されないが、通常1000以下である。

[0055] また、ゼオライト単体分離構造は、C H A型ゼオライトを含む場合、X線

回折のパターンにおいて、 $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピークの強度が $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピークの強度の2倍以上の大きさであることが好ましい。

($2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピークの強度) / ($2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピークの強度) で表されるピーク強度比 (以下これを「ピーク強度比B」ということがある。) でいえば、通常2以上、好ましくは2.5以上、より好ましくは3以上、より好ましくは4以上、さらに好ましくは6以上、特に好ましくは8以上、もっとも好ましくは10以上である。上限は特に限定されないが、通常1000以下である。

[0056] ここでいう、X線回折パターンとは、ゼオライトが主として付着している側の表面に $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線を照射して、走査軸を $\theta/2\theta$ として得るものである。測定するサンプルの形状としては、単体分離構造のゼオライトが主として付着している側の表面にX線が照射できるような形状であれば特に制限はなく、単体分離構造の特徴をよく表すものとして、作製した単体分離構造そのままのもの、あるいは装置によって制約される適切な大きさに切断したものが好ましい。

[0057] ここで、X線回折パターンは、ゼオライト単体分離構造の上端部が曲面である場合には自動可変スリットを用いて照射幅を固定して測定してもかまわない。自動可変スリットを用いた場合のX線回折パターンとは、可変から固定スリット補正を実施したパターンを指す。

ここで、 $2\theta = 17.9^\circ$ 付近のピークとは、基材に由来しないピークのうち $17.9^\circ \pm 0.6^\circ$ の範囲に存在するピークのうち最大のものを指す。

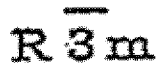
[0058] $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピークとは、基材に由来しないピークのうち $20.8^\circ \pm 0.6^\circ$ の範囲に存在するピークで最大のものを指す。

$2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピークとは、基材に由来しないピークのうち $9.6^\circ \pm 0.6^\circ$ の範囲に存在するピークのうち最大のものを指す。

X線回折パターンで $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピークは、COLLECTION OF SIMULATED XRD POWDER PATTERNS FOR ZEOLITE Third Revised Edition

1996 ELSEVIERによればrhombohedral settingで空間群を

[0059] [数1]



[0060] (No. 166)とした時にCHA構造において指数が(1, 0, 0)の面に由来するピークである。

また、X線回折パターンで $2\theta = 17.9^\circ$ 付近のピークは、rhombohedral settingで空間群を

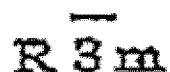
[0061] [数2]



[0062] (No. 166)とした時にCHA構造において指数が(1, 1, 1)の面に由来するピークである。

X線回折パターンで $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピークは、rhombohedral settingで空間群を

[0063] [数3]



(No. 166)とした時にCHA構造において指数が(2, 0, -1)の面に由来するピークである。

CHA型アルミノ珪酸塩のゼオライト単体分離構造における(1, 0, 0)面由来のピーク強度の(2, 0, -1)の面に由来のピーク強度の典型的な比(ピーク強度比B)は、Halil Kalipcilar et al., "Synthesis and Separation Performance of SSZ-13 Zeolite Membranes on Tubular Supports", Chem. Mater. 2002, 14, 3458- 3464によれば2未満である。

[0064] それゆえ、このピーク強度比Bが2以上であるということは、例えば、CHA構造をrhombohedral settingとした場合の(1, 0, 0)面が単体分離構造の上端部と平行に近い向きになるようにゼオライト結晶が配向して成長していることを意味すると考えられる。ゼオライト単体分離構造においてゼ

オライト結晶が配向して成長することは分離性能の高い緻密な膜が出来るという点で有利である。

[0065] C H A型アルミノ珪酸塩のゼオライト単体分離構造における(1, 1, 1)面由来のピークの強度と(2, 0, -1)の面に由来のピーク強度の典型的な比(ピーク強度比A)は0.5未満である。

そのため、このピーク強度比Aが0.5以上であるということは、例えば、C H A構造をrhombohedral settingとした場合の(1, 1, 1)面が単体分離構造の上端部と平行に近い向きになるようにゼオライト結晶が配向して成長していることを意味すると考えられる。ゼオライト単体分離構造においてゼオライト結晶が配向して成長することは分離性能の高い緻密な膜が出来るという点で有利である。

[0066] このように、ピーク強度比A、Bのいずれかが、上記した特定の範囲の値であるということは、ゼオライト結晶が配向して成長し、分離性能の高い緻密な膜が形成されていることを示すものである。

ピーク強度比A、Bはその値が大きいほど配向の程度が強いことを示し、一般的に配向の程度が強いほど緻密な膜が形成されていることを示す。一般的には配向が強いほど分離性能が高い傾向があるが、分離対象の混合物(分離対象ガス)によっては分離性能が高くなる最適な配向の程度は異なるので分離対象の混合物によって適宜、配向の程度が最適なゼオライト単体分離構造を選択して使用することが望ましい。

[0067] <単体分離構造の製造方法>

単体分離構造の製造方法は、支持体に第一分離部を形成し得る方法であれば、特に限定されない。以下、単体分離構造の製造方法について詳述する。

本発明においてゼオライト単体分離構造の製造方法は特に限定されないが、例えば、水熱合成により、無機多孔質支持体上にゼオライトを形成させる方法が好ましい。

具体的には、例えば、ゼオライト単体分離構造は、組成を調整して均一化した水熱合成用の反応混合物(以下、これを「水性反応混合物」ということ

がある。)を、無機多孔質支持体を内部に緩やかに固定した、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器に入れて密閉して、一定時間加熱することにより調製できる。

[0068] 水性反応混合物としては、S i 元素源、A l 元素源、アルカリ源、および水を含み、さらに必要に応じて有機テンプレートを含んでもよい。

水性反応混合物に用いるS i 元素源としては、例えば、無定形シリカ、コロイダルシリカ、シリカゲル、ケイ酸ナトリウム、無定形アルミノシリケートゲル、テトラエトキシシラン (T E O S)、トリメチルエトキシシラン等を用いることができる。

[0069] A l 元素源としては、例えば、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、無定形アルミノシリケートゲル等を用いることができる。なお、A l 元素源以外に他の元素源、例えばG a、F e、B、T i、Z r、S n、Z nなどの元素源を含んでいてもよい。

ゼオライトの結晶化において、必要に応じて有機テンプレート（構造規定剤）を用いることができ、有機テンプレートを用いて合成したものが好ましい。有機テンプレートを用いて合成することにより、結晶化したゼオライトのアルミニウム原子に対するケイ素原子の割合が高くなり、耐酸性、耐水蒸気性が向上する。

[0070] 有機テンプレートとしては、所望のゼオライト単体分離構造を形成し得るものであれば種類は問わず、如何なるものであってもよい。また、テンプレートは1種類でも、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

ゼオライトがC H A型の場合、有機テンプレートとしては、通常、アミン類、4級アンモニウム塩が用いられる。例えば、米国特許第4 5 4 4 5 3 8号明細書、米国特許公開第2 0 0 8 / 0 0 7 5 6 5 6号明細書に記載の有機テンプレートが好ましいものとして挙げられる。

[0071] 具体的には、例えば、1-アダマンタンアミンから誘導されるカチオン、3-キナクリジナルから誘導されるカチオン、3-*e x o*-アミノノルボ

ルネンから誘導されるカチオン等の脂環式アミンから誘導されるカチオンが挙げられる。これらの中で、1-アダマンタンアミンから誘導されるカチオンがより好ましい。1-アダマンタンアミンから誘導されるカチオンを有機テンプレートとしたとき、緻密な膜を形成し得るCHA型ゼオライトが結晶化する。緻密な膜となることにより、分離性能が高いCHA型ゼオライトが得られる。

[0072] 1-アダマンタンアミンから誘導されるカチオンのうち、N, N, N-トリアルキル-1-アダマンタンアンモニウムカチオンがさらに好ましい。N, N, N-トリアルキル-1-アダマンタンアンモニウムカチオンの3つのアルキル基は、通常、それぞれ独立したアルキル基であり、好ましくは低級アルキル基、より好ましくはメチル基である。それらの中で最も好ましい化合物は、N, N, N-トリメチル-1-アダマンタンアンモニウムカチオンである。

[0073] このようなカチオンは、CHA型ゼオライトの形成に害を及ぼさないアニオンを伴う。このようなアニオンを代表するものには、Cl⁻、Br⁻、I⁻などのハロゲンイオンや水酸化物イオン、硫酸根、および酢酸根等のカルボン酸根が含まれる。これらの中で、水酸化物イオンが特に好適に用いられる。

その他の有機テンプレートとしては、N, N, N-トリアルキルベンジルアンモニウムカチオンも用いることができる。この場合もアルキル基は、それぞれ独立したアルキル基であり、好ましくは低級アルキル基、より好ましくはメチル基である。それらの中で、最も好ましい化合物は、N, N, N-トリメチルベンジルアンモニウムカチオンである。また、このカチオンが伴うアニオンは上記と同様である。

[0074] 水性反応混合物に用いるアルカリ源としては、有機テンプレートのカウンターアニオンの水酸化物イオン、NaOH、KOHなどのアルカリ金属水酸化物、Ca(OH)₂などのアルカリ土類金属水酸化物などを用いることができる。アルカリの種類は特に限定されず、通常、Na、K、Li、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Baなどが用いられる。これらの中で、Li、Na

、Kが好ましく、Kがより好ましい。また、アルカリは2種類以上を併用してもよく、具体的には、NaとK、LiとKを併用するのが好ましい。

[0075] 水性反応混合物中のSi元素源とAl元素源の比は、通常、それぞれの元素の酸化物のモル比、すなわち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比として表わす。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は特に限定されないが、通常5以上、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは15以上である。また、通常10000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは300以下、更に好ましくは100以下である。

[0076] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がこの範囲内にあるときゼオライト単体分離構造が緻密に生成し、分離性能が高い膜となる。更に生成したゼオライトに適度にAl原子が存在するため、Alに対して吸着性を示す気体成分では分離能が向上する。またAlがこの範囲にある場合には耐酸性、耐水蒸気性が高いゼオライト単体分離構造が得られる。

水性反応混合物中のシリカ源と有機テンプレートの比は、 SiO_2 に対する有機テンプレートのモル比（有機テンプレート/ SiO_2 （モル比））で、通常0.005以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上であり、通常1以下、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.2以下である。

[0077] 有機テンプレート/ SiO_2 （モル比）が上記範囲にあるとき、緻密なゼオライト単体分離構造が生成し得ることに加えて、生成したゼオライトが耐酸性、耐水蒸気性に強くなる。

Si元素源とアルカリ源の比は、 $\text{M}_{(2/n)}\text{O}/\text{SiO}_2$ （ここで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、nはその価数1（アルカリ金属）または2（アルカリ土類金属）を示す。）モル比で、通常0.02以上、好ましくは0.04以上、より好ましくは0.05以上であり、通常0.5以下、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.3以下である。

[0078] CHA型ゼオライト単体分離構造を形成する場合、アルカリ金属の中でKを含む場合がより緻密で結晶性の高い膜を生成させるという点で好ましい。

その場合のKと、Kを含むすべてのアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とのモル比は、通常0.01以上1以下、好ましくは0.1以上1以下、さらに好ましくは0.3以上1以下である。

水性反応混合物中へのKの添加は、前記のとおり、rhombohedral settingで空間群を

[0079] [数4]

$\overline{R3m}$

[0080] (No. 166)とした時に、CHA構造において指数が(1, 0, 0)の面に由来するピークである $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度と(2, 0, -1)の面に由来するピークである $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度の比(ピーク強度比B)、または、(1, 1, 1)の面に由来するピークである $2\theta = 17.9^\circ$ 付近のピーク強度と(2, 0, -1)の面に由来するピークである $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度の比(ピーク強度比A)を大きくする傾向がある。

[0081] Si元素源と水の比は、SiO₂に対する水のモル比(H₂O/SiO₂(モル比))で、通常10以上、好ましくは30以上、より好ましくは40以上、特に好ましくは50以上であり、通常1000以下、好ましくは500以下、より好ましくは200以下、特に好ましくは150以下である。

水性反応混合物中の物質のモル比がこれらの範囲にあるとき、緻密なゼオライト単体分離構造が生成し得る。水の量は緻密なゼオライト単体分離構造の生成において特に重要であり、粉末合成法の一般的な条件よりも水がシリカに対して多い条件のほうが緻密な膜ができやすい傾向にある。

[0082] 一般的に、粉末のCHA型ゼオライトを合成する際の水の量は、H₂O/SiO₂(モル比)で、15~50程度である。H₂O/SiO₂(モル比)が高い(50以上1000以下)、すなわち水が多い条件にすることにより、無機多孔質支持体上にCHA型ゼオライトが緻密な膜状に結晶化した分離性能の高いゼオライト単体分離構造を得ることができる。

さらに、水熱合成に際して、必ずしも反応系内に種結晶を存在させる必要

は無いが、種結晶を加えることで、無機多孔質支持体上にゼオライトの結晶化を促進できる。種結晶を加える方法としては特に限定されず、粉末のゼオライトの合成時のように、水性反応混合物中に種結晶を加える方法や、無機多孔質支持体上に種結晶を付着させておく方法などを用いることができる。

[0083] ゼオライト単体分離構造を製造する場合は、無機多孔質支持体上に種結晶を付着させておくことが好ましい。無機多孔質支持体上に予め種結晶を付着させておくことで緻密で分離性能良好なゼオライト単体分離構造が生成しやすくなる。

使用する種結晶としては、結晶化を促進するゼオライトであれば種類は問わないが、効率よく結晶化させるためには形成するゼオライト単体分離構造と同じ結晶型であることが好ましい。CHA型ゼオライト単体分離構造を形成する場合は、CHA型ゼオライトの種結晶を用いることが好ましい。

[0084] 種結晶の粒子径は、通常0.5 nm以上、好ましくは1 nm以上、より好ましくは2 nm以上であり、通常20 μm以下、好ましくは15 μm以下、より好ましくは10 μm以下である。

無機多孔質支持体上に種結晶を付着させる方法は特に限定されず、例えば、種結晶を水などの溶媒に分散させてその分散液に支持体を浸けて種結晶を付着させるディップ法や、種結晶を水などの溶媒と混合してスラリー状にしたものを無機多孔質支持体上に塗りこむ方法などを用いることができる。種結晶の付着量を制御し、再現性よくゼオライト単体分離構造を製造するにはディップ法が望ましい。

[0085] 種結晶を分散させる溶媒は特に限定されないが、特に水が好ましい。また、分散させる種結晶の量は特に限定されず、分散液の全質量に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。

[0086] 分散させる種結晶の量が上記下限値以上であると、無機多孔質支持体上に

付着する種結晶の量が十分であるため、水熱合成時に支持体上の全体に生成し、部分的にゼオライトが生成しない箇所がないため、欠陥のない膜とすることができる。ディップ法によって無機多孔質支持体上に付着する種結晶の量は分散液中の種結晶の量がある程度以上ではほぼ一定となるため、分散液中の種結晶の量が上記上限値以下であると、種結晶の無駄がなく、コスト面で有利である。

[0087] 無機多孔質支持体にディップ法あるいはスラリーの塗りこみによって種結晶を付着させ、乾燥した後にゼオライト単体分離構造の形成を行うことが望ましい。

無機多孔質支持体上に予め付着させておく種結晶の量は特に限定されず、支持体 1 m²あたりの質量で、通常 0.01 g 以上、好ましくは 0.05 g 以上、より好ましくは 0.1 g 以上であり、通常 100 g 以下、好ましくは 50 g 以下、より好ましくは 10 g 以下、更に好ましくは 8 g 以下である。

[0088] 種結晶の量が上記下限値以上であると、結晶が生成しやすく、十分に膜が成長し、膜の成長が均一になりやすい。また、種結晶の量が上記上限値以下であると、表面の凹凸が種結晶によって増長されることがなく、支持体から落ちた種結晶によって自発核が成長しやすくなることもなく、支持体上の膜成長が阻害されることがない。したがって、緻密なゼオライト単体分離構造が生成しやすくなる。

[0089] 水熱合成により無機多孔質支持体上にゼオライト単体分離構造を形成する場合、無機多孔質支持体の固定化方法に特に制限はなく、縦置き、横置きなどあらゆる形態をとることができる。この場合、静置法でゼオライト単体分離構造を形成させてもよいし、水性反応混合物を攪拌させてゼオライト単体分離構造を形成させてもよい。

ゼオライト単体分離構造を形成させる際の温度は特に限定されないが、通常 100℃以上、好ましくは 120℃以上、更に好ましくは 150℃以上であり、通常 200℃以下、好ましくは 190℃以下、さらに好ましくは 180℃以下である。反応温度が上記下限値以上であると、ゼオライトが結晶化

し易く、また、上記上限値以下であると反応温度が高すぎることによる、所望のゼオライトとは異なるタイプのゼオライトが生成することがない。

[0090] 加熱時間は特に限定されないが、通常1時間以上、好ましくは5時間以上、更に好ましくは10時間以上であり、通常10日間以下、好ましくは5日間以下、より好ましくは3日間以下、さらに好ましくは2日間以下である。反応時間が上記下限値以上であると、ゼオライトが十分に結晶化する。一方、上記上限値以下であると、所望のゼオライトと異なるタイプのゼオライトが生成することがない。

[0091] ゼオライト単体分離構造形成時の圧力は特に限定されず、密閉容器中に入れた水性反応混合物を、この温度範囲に加熱したときに生じる自生圧力で十分である。さらに必要に応じて、窒素などの不活性気体を加えても差し支えない。

水熱合成により得られたゼオライト単体分離構造は、水洗した後に、加熱処理する。ここで、加熱処理とは、熱をかけてゼオライト単体分離構造を乾燥、又はテンプレートを使用した場合にテンプレートを焼成除去することを意味する。

[0092] 加熱処理の温度は、乾燥を目的とする場合、通常50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上であり、通常200℃以下、好ましくは150℃以下である。また、テンプレートの焼成除去を目的とする場合、通常350℃以上、好ましくは400℃以上、より好ましくは430℃以上、さらに好ましくは480℃以上であり、通常900℃以下、好ましくは850℃以下、より好ましくは800℃以下、さらに好ましくは750℃以下である。

[0093] 有機テンプレートの焼成除去を目的とする場合には、加熱処理の温度が上記下限値以上であると、有機テンプレートを十分に焼成除去することができ、残存しないために、ゼオライトの細孔が十分となり、分離・濃縮の際の透過流束が確保できる。一方、加熱処理温度が上記上限値以下であると、支持体とゼオライトの熱膨張率の差が大きくなり、ゼオライト単体分離構造に

亀裂が生じない。したがって、ゼオライト単体分離構造の十分な緻密性が確保でき、十分な分離性能が得られる。

[0094] 加熱時間は、ゼオライト単体分離構造が十分に乾燥、または有機テンプレートが焼成除去される時間であれば特に限定されず、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上である。上限は特に限定されず、通常200時間以内、好ましくは150時間以内、より好ましくは100時間以内である。テンプレートの焼成除去を目的とする場合の加熱処理は空気雰囲気で行えばよいが、 N_2 などの不活性気体や酸素を付加した雰囲気で行ってもよい。

[0095] 水熱合成を有機テンプレートの存在下で行った場合、得られたゼオライト単体分離構造を、水洗した後に、例えば、加熱処理や抽出などにより、好ましくは加熱処理、すなわち焼成により有機テンプレートを取り除くことが適当である。

有機テンプレートの焼成除去を目的とする加熱処理の際の昇温速度は、支持体とゼオライトの熱膨張率の差がゼオライト単体分離構造に亀裂を生じさせることを少なくするために、なるべく遅くすることが望ましい。昇温速度は、通常 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、好ましくは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、さらに好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、特に好ましくは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下である。通常、作業性を考慮し $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。

[0096] また、焼成後の降温速度もゼオライト単体分離構造に亀裂が生じることを避けるためにコントロールする必要がある。昇温速度と同様、遅ければ遅いほど望ましい。降温速度は、通常 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、好ましくは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、特に好ましくは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下である。通常、作業性を考慮し $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。

ゼオライト単体分離構造は、必要に応じてイオン交換してもよい。イオン交換は、有機テンプレートを用いて合成した場合は、通常、有機テンプレートを除去した後に行う。イオン交換するイオンとしては、プロトン、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ などのアルカリ金属イオン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} な

どの第2族元素イオン、Fe、Cu、Znなどの遷移金属のイオンなどが挙げられる。これらの中で、プロトン、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ などのアルカリ金属イオンが好ましい。

[0097] イオン交換は、焼成後（有機テンプレートを使用した場合など）のゼオライト単体分離構造を、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 などアンモニウム塩あるいは交換するイオンを含む水溶液、場合によっては塩酸などの酸で、通常、室温から 100°C の温度で処理後、水洗する方法などにより行えばよい。さらに、必要に応じて 200°C ～ 500°C で焼成してもよい。

かくして得られるゼオライト単体分離構造（加熱処理後のゼオライト単体分離構造）の空気透過量 $[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ は、通常 $1400\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、好ましくは $1000\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、より好ましくは $700\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、より好ましくは $600\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、さらに好ましくは $500\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、特に好ましくは $300\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下、もっとも好ましくは $200\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下である。透過量の下限は特に限定されないが、通常 $0.01\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上、好ましくは $0.1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上、より好ましくは $1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上である。

[0098] （第二分離部）

第一分離部の上端部に形成される第二分離部の材料は特に限定されるものではないが、第一分離部の気体分離性能より高い分離性能を発揮する材料である必要がある。例えば、高い分離性能を発揮するためには第一分離部（層）より小さい細孔径をもつ材料あるいはより高い密度の材料であることが好ましい。具体的には、主たる構成元素がSiとOであることが好ましく、シリカであることが特に好ましい。

本発明の分離膜の好ましい構成においては、上述のように、単体分離構造（例えばゼオライト単体分離構造）の上端部に、より細孔が小さい層、好ましくはアモルファスの層を形成することでゼオライト細孔径の機能では発揮できない分離性能を容易に得ることができる。また、本願発明の分離膜では

、複合分離膜のアモルファス層の密度は下地のゼオライトより高いことが好ましい。下地のゼオライトの密度に対するアモルファス層の密度の比率を相対密度と定義した場合に、相対密度が高いことによって、アモルファス層の分離性能をゼオライトよりも大きくすることができ、好適な分離性能が得られる。具体的には、相対密度が1を超えることが好ましい。

[0099] 一方、アモルファス層の相対密度をある程度以下とすることで、アモルファス層の空隙率が適度となり、細孔が過剰に狭隘化することがなく、透過抵抗が適度となり、期待される透過成分のパーミアンスが得られる。公知のアモルファスシリカ（密度＝ 2.2 g/cm^3 ）とCHA型ゼオライト単体分離構造を想定した場合、相対密度は1.46である。一方、アモルファスシリカ分離膜として報告されている低い透過性能を考慮すると、相対密度1.46は上限と考えられる。従って相対密度は1.46以下、好ましくは1.30以下、さらに好ましくは1.15以下である。

第二分離部はSi原子を含むことが好ましく、特に当該Si原子は気相で供給された原子であることが好ましい。気相の場合は、第一分離部の上端部に対してSiをより反応性の高く供給可能である点で有利であって、所望の分離性能をより十分に発現させやすくなる。気相で供給する方法としては、特に制限はなく、例えば、シリケートオリゴマー等の液状Si化合物を、バブラー等を用いて供給することができる。

[0100] 第二分離部の厚さは、第二分離部の第一分離部と接する端部（下端部）から反対の端部（上端部）までの厚さであり、これが5 nm以上、200 nm以下であることが好ましい。

実用的透過性能を発揮するためには第二分離部は適正に厚く形成されることが好ましい。本発明者らの検討では、第二分離部は膜状であることが好ましく、その膜厚の下限は、5 nm以上であって、7 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、12 nm以上であることが特に好ましい。このような厚さにすることで、多少の欠陥や第一分離部表面の凹凸の影響を受けにくくなる。一方、第二分離部は気体の透過抵抗が過

剰とならないように一定の厚さより薄いことが好ましく、その膜厚の上限は、200 nm以下であり、100 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、25 nm以下であることが最も好ましい。

また、第二分離部は、第一分離部が多孔性のセラミックスやゼオライトの場合、厚さを調整できるものであることが好ましく、また、密度が高い別種類の構造を有することが好ましい。例えばアモルファス構造であることは好ましい。また、密度が高い別種類の材料、例えば、シリカであることが好ましい。よって、上記膜厚を有するアモルファスシリカであることはより好ましい態様である。

以上のように、第二分離部は膜厚5 nm以上、200 nm以下のアモルファスシリカ膜であることが最も好ましい。

[0101] 本発明の分離膜積層体（複合分離膜）は、上述のように、第一分離部と第二分離部を有することが好ましく、第二分離部の第一分離部に対する相対密度が1.05以上1.30以下であることが好ましい。該相対密度が1.05以上であると、高い分離性能が得られる。一方、相対密度が1.30以下であると、細孔が狭隘化することなく、透過抵抗が維持される。

以上の観点から、第二分離部の第一分離部に対する相対密度は、1.11以上、1.15以下であることが、さらに好ましい。

[0102] 本発明の分離膜積層（複合分離膜）にあって、第二分離部の絶対密度が、1.58 g/cm³以上、1.96 g/cm³以下であるが好ましい。第二分離部の絶対密度が1.58 g/cm³以上であると、分離性能を発揮するために必要な緻密さ、密度条件の点で有利である。一方、第二分離部の絶対密度が1.96 g/cm³以下であると、透過気体の透過抵抗が低いという点で有利であり、細孔が狭隘化し分離性能を発揮させることができる。以上の観点から、第二分離部の絶対密度は1.67 g/cm³以上、1.72 g/cm³以下であることがより好ましい。

[0103] <分離膜積層体の製造方法>

上記した方法により、単体分離構造を製造し、その上に、少なくともSi

原子を有する分子化合物を含む気体に、第一分離部の支持体と接する側と反対側（上端部）を暴露することで第二分離部を形成する。

以下、第一分離部をゼオライトとしたゼオライト単体分離構造の上端部にアモルファスの第二分離部を形成させる場合について説明する。S i 原子を含むS i 化合物を気体状にして、条件によっては水蒸気とともにゼオライト単体分離構造上端部に供給し、反応させる処理（暴露処理）をする。これにより、ゼオライト単体分離構造上端部にS i 化合物による薄層が形成され、ゼオライトが本来もつ細孔径より小さい細孔を有する分離層をもつこととなり、分離性能を向上させることができると考えられる。

[0104] この上端部処理に用いるS i 原子を有する分子化合物（S i 化合物）としては、気体状の原料の気化前の液体原料として、例えば、メチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルプロパンジシロキサンなどのアルキルアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンなどのシロキサンを有する有機ケイ素化合物、ヘキサメチルジシラザンのようなシラザンを有する有機ケイ素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのシリケート、メチルシリケートオリゴマー、エチルシリケートオリゴマーなどのシリケートオリゴマー、コロイダルシリカ、ケイ酸ナトリウム、シリカゾルなどを用いることができる。

[0105] これらの中で、反応性の面でシリケートまたはシリケートオリゴマーが好ましく、テトラエトキシシラン、メチルシリケートオリゴマーが特に好ましい。さらに、メチルシリケートオリゴマーが好ましく、ポリメトキシシロキサンが最も好ましい。

これらのS i 化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0106] S i 化合物を気体状にする方法は加熱によるS i 化合物液からの気化でもよく、またS i 化合物液を容器に入れ窒素やヘリウム、アルゴン、キセノン、クリプトンなどの運搬のための不活性な気体をバブリングさせて発生した

気体でもよい。

処理の方法としては、ゼオライト単体分離構造の上端部に原料気体を供給して反応させることができれば特に制限されない。例えば、次の2つがある。ひとつは、ゼオライト単体分離構造をS i 化合物液と水とともに3者をそれぞれ密閉式反応器に封入し、加熱して、密閉式反応容器で発生するS i 化合物からの気化による気体と、水から高温により発生した水蒸気をゼオライト単体分離構造上端部上で反応させる方法（以下、「密閉式反応容器方式」と記載することがある。）である。もうひとつは、S i 化合物を入れたバブラー（気体発生器）に気体を流通させ発生したS i 化合物気体を運搬用気体で同伴してゼオライト単体分離構造が設置された流通式反応管に供給し、ゼオライト単体分離構造上端部上で反応させる方法（以下、「流通式反応器方式」と記載することがある。）である。

[0107] まず、密閉式反応容器方式による処理について説明する。

密閉式反応容器方式は、密閉された反応容器の内部において所望の温度条件にてゼオライト単体分離構造とS i 化合物から発生する気体と水から発生する水蒸気を共存させ、ゼオライト単体分離構造上端部上で反応させる方法である。密閉された反応容器は特に限定されず、ゼオライト単体分離構造の形状、寸法を収納できる容器であればよい。例えば、テフロン内筒をもったステンレス製のオートクレーブが使用できる。テフロン内筒をもったステンレス製オートクレーブを所望の温度の恒温槽内に設置すれば、その温度とその温度における水蒸気とS i 原料の供給源から発生した気体の飽和蒸気圧が実現され、容器内にS i 原料から発生した気体と水蒸気の飽和蒸気が生成される。水蒸気とS i 原料の供給源は密閉された反応容器に入れば形状などは限定されない。水や液状S i 原料をそれぞれ小さな器に入れてもよいし、多孔材料に含浸させてもよい。

[0108] 処理温度は、通常20℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上であり、通常200℃以下、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下である。温度が上記下限値以上であると、S i 化合物とゼ

オライト第一分離部上端部およびS i 化合物間で行われる脱水縮合反応、加水分解反応の進行が十分となり、S i 化合物による修飾処理が十分に行われ、ゼオライト第一分離部上端部の親水性が十分に向上する。一方、温度が上記上限値以下であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が進行し過ぎることがなく、透過抵抗が低くなり、透過性能が高い膜試料が得られる。

なお、本発明の製造方法においては、全工程が200℃以下で行われることが好ましい。

[0109] 処理時間は、通常1時間以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは3時間以上であり、通常24時間以下、好ましくは8時間以下、より好ましくは5時間以下である。処理時間が上記下限値以上であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が十分進行し、十分な効果が得られる。一方、処理時間が上記上限値以下であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が進行し過ぎることがなく、透過抵抗が低くなり、透過性能が高い膜試料が得られる。

[0110] 次にゼオライト単体分離構造上端部処理のための流通式反応器方式による処理について説明する。

この場合、S i 化合物から発生する気体と水から発生する水蒸気を個別に発生させ、ゼオライト単体分離構造が設置された反応管に供給することにより、ゼオライト単体分離構造の上端部で反応を生じさせる。この方法によれば、反応管にS i 化合物から発生する気体と水から発生する水蒸気を、任意の時間、個別に、あるいは同時に供給することができる。従って、処理は多段階にわたって行うことができる。すなわち、S i 化合物から発生する気体と水から発生する水蒸気を同時に反応管に供給、流通させたりする段階、あるいは、S i 化合物から発生する気体もしくは水から発生する水蒸気を個別に反応管に供給、流通させたりする段階などがある。それらの素段階を任意に組み合わせて処理全体を構成することができる。

[0111] 例えば、反応管におけるゼオライト単体分離構造の上端部の処理は、供給気体を制御して、連続した3つの段階において行われる。すなわち、第1段階では反応管に水から発生する水蒸気のみを同伴の運搬気体を用いて供給す

る。この段階で反応管内のゼオライト単体分離構造の上端部に水成分を吸着させる。第2段階では反応管にS i 化合物から発生する気体と水から発生する水蒸気の両者を同伴する運搬気体を用いて供給する。この段階でS i 化合物と水蒸気がゼオライト第一分離部上端部で反応する。第3段階では反応管に水から発生する水蒸気のみを同伴する運搬気体を用いて供給する。この段階でS i 化合物の有機基離脱の反応が進行する。

[0112] 上端部修飾処理用反応管の形状は特に限定されない。管状、中空糸状、モノリス型、ハニカム型などあらゆる形状のゼオライト単体分離構造の形状、寸法を収納できる容器であればよい。

[0113] 処理時間は、通常1時間以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは3時間以上であり、通常24時間以下、好ましくは12時間以下、より好ましくは8時間以下である。処理時間が上記下限値以上であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が十分進行し、十分な効果が得られる。一方、処理時間が上記上限値以下であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が進行し過ぎることがなく、透過抵抗が低くなり、透過性能が高い膜試料が得られる。

[0114] 本発明の好ましい複合分離膜は、第二分離部として上記反応によりアモルファスシリカ層を形成することによって得られる。従来、アモルファスシリカ分離膜が報告されているが、広く産業的に利用されている報告はない。これは、アモルファスシリカ分離膜の性能が不安定であり、特に水分に対し安定性が高くないことによる。このアモルファスシリカ分離膜の不安定さの原因は、同材料が300℃以上の高温条件で生成されており、形成されたアモルファスシリカが準安定であり構造的に不安定で、水分に対し反応活性を持ち、製膜後水分と反応しアモルファスシリカが変質し、その透過性能が変化することによると推定される。すなわち、これらのアモルファスシリカ分離膜の不安定さは製膜の高温条件が原因と考えられる。安定性のあるアモルファスシリカからなる第二分離部を得るため、300℃以上のアモルファスシリカ形成を避け、より低温である、200℃以下の条件でアモルファスシリ

力層を形成することで、安定的な複合分離膜の作製を行うことができる。それにより、耐水性のある安定的な複合分離膜の作製ができる。

[0115] 処理温度は、通常20℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上であり、通常200℃以下、好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下である。もっとも好ましいのは100℃以下である。温度が上記下限値以上であると、Si化合物とゼオライト第一分離部上端部およびSi化合物間で行われる脱水縮合反応、加水分解反応の進行が十分となり、Si化合物による修飾処理が十分に行われ、ゼオライト第一分離部上端部の親水性が十分に向上する。一方、温度が上記上限値以下であると、ゼオライト第一分離部上端部の反応が進行し過ぎることがなく、透過抵抗が低くなり、透過性能が高い膜試料が得られる。

[0116] 流通式反応器方式（流通式ゼオライト単体分離構造上端部処理）におけるSi化合物と水の気体をバブリングあるいは同伴運搬する気体の流量（以下、「供給流量」と記載する。）は特に限定されないが、反応のために必要な量のSi化合物あるいは水を供給するため、通常0.1ml/min以上、好ましくは1ml/min以上、より好ましくは10ml/min以上、さらに好ましくは25ml/min以上であり、供給流量は通常5000ml/min以下、好ましくは1000ml/min以下、より好ましくは500ml/min以下である。

[0117] ゼオライト単体分離構造の上端部の処理は、例えば、図2に模式的に示す装置（流通式反応器方式；原料供給気体流通式ゼオライト単体分離構造上端部反応処理装置）を用いて、以下のとおりに行うことができる。すなわち、図2において恒温槽11内にSi化合物から気体を発生させる容器（バブラー）1と水から水蒸気を発生させる容器（バブラー）2、管状反応管3、及びバルブ8を配管系に組み込んで設置されている。恒温槽11には容器（バブラー）、反応管および気体の温度調整が可能なように、温度制御装置が付設されている。配管系は恒温槽11外に気体流量制御計4、排気気体中の水蒸気補修器5、背圧弁6、気体流量計7が設置されている。

図3に、流通式反応器方式（原料供給気体流通式ゼオライト単体分離構造上端部反応処理装置）の一部として組み込まれた管状反応管21（以下、単に「反応管」ということがある。）の模式図を示す。図3に示す例では、管状反応管21の内径は15mmである。同反応管には外径12mmの管状のゼオライト単体分離構造22が設置され、処理される。ゼオライト単体分離構造22はゼオライト膜固定ジグ23（以下、単に「ジグ」と記載することがある。）により反応管内で固定される。このジグ23は孔、あるいは切りかけが施してあり、気体の流通に支障はない。このゼオライト膜固定ジグ23により、ゼオライト単体分離構造22の上端部と反応管21の内壁の間隔は一定であり、反应用の供給気体が安定的に流通する。ゼオライト単体分離構造22の設置後、反応管はフランジ24で密閉される。供給気体は供給気体導入配管25から反応管に入り、管状のゼオライト単体分離構造22の上端部を通過し、排気気体用配管26から排出される。気体の供給流量を変えることにより、ゼオライト単体分離構造22の上端部の気体線速や流動状態を制御することができる。

[0118] 流通式反応器方式（原料供給気体流通式ゼオライト単体分離構造上端部処理装置）における、原料気体の供給の手順と利便性について、図2を用いて説明する。処理したい多孔質単体—ゼオライト膜複合体（ゼオライト単体分離構造）を管状反応管3に設置し、配管の組み込みバルブ8を閉じる。さらに、Si化合物原料の液と水をそれぞれ入れたSi化合物の気体を発生させる容器（バブラー）1と水から水蒸気を発生させる容器（バブラー）2を配管に組み込みバルブ8を閉じる。恒温槽11の温度を希望設定値にして恒温槽内の温度を均一にする。その後、必要な各バルブを制御して、Si化合物の気体を含む気体、水蒸気を含む気体を、気体流量制御計を操作することにより、管状反応管3に供給する。供給する気体の種類（Si化合物原料を含む気体、水蒸気を含む気体）、流量、時間は任意に調整できる。管状反応管3に供給された気体は処理工程の後、反応管から水蒸気補修器5、背圧弁6、流量計7を通り、装置外に排出される。背圧弁6を制御して、管状反応管

3内の圧力を調整できる。

[0119] このような処理をした場合、前述のガスパーミアンスの活性化エネルギーの傾向がなぜ発現するかは、必ずしも明らかではない。しかし、CHA型ゼオライト膜が内在する極性によるガス吸着が、その表面に形成されるシロキサンネットワークあるいはシリカ修飾部である程度遮蔽され、逆に当該修飾部ではガス拡散が支配的になるなどしている可能性がある。換言すると、単純な分子篩ではない複合的現象によって、前述のガスパーミアンスの活性化エネルギーの傾向が発現している可能性がある。このように考えると、例えば、CHA型以外の各種ゼオライト膜上に形成されたシリカ修飾部を有する複合分離膜、ゼオライト膜上に形成された炭素ネットワークを有する複合分離膜、各種CVD／ゾルゲル法で作製されたシリカ膜状上に形成された炭素ネットワークを有する複合分離膜、炭素膜上に形成されたシリカ修飾部を有する複合分離膜等の複合的構造を有する分離膜などにおいて、同様の特性が発現する可能性が考えられる。すなわち、第一分離部と第二分離部におけるそれぞれのガス吸着特性、ガス拡散特性、ガス脱着特性等、ガス分離特性に係る特性が異なる場合、また、第二分離部が第一分離部の特性を遮蔽するなどの相互作用がある場合に、このようなガスパーミアンスの活性化エネルギーの傾向が発現する可能性があると推察される。

[0120] 本分離膜は混合ガスから水素を分離・回収する事に好適に利用可能であるが、特に、水素と酸素をいずれも含む混合ガスから水素を回収する場合により好適に利用可能であって、供給される混合ガスが水素：酸素＝2：1の化学量論組成を有する水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）から水素を回収する場合に最も好適に利用可能である。水素酸素を含む混合ガスはひとたび着火すると爆燃や爆轟が発生する場合があるが、このような状況で分離・回収プロセスへの適応を視野におく分離膜では、不燃である事、高い分離性能を有し、回収対象ガスである水素を安全にかつ高効率に分離・回収できることが求められる。このため、分離膜は無機材料からなる無機膜である事が好ましい。また、無機膜の中でも炭素膜等よりはゼオライト膜、シリカ膜を含む膜が

安全性の観点からより好ましい。また、高回収である事を合わせて考えると、パーミアンスが高い傾向にあるゼオライト膜がさらに好ましく、これまで述べたように、表面修飾をしたゼオライト膜である事が最も好ましい。また、この際のゼオライト膜はその膜性能の観点からCHA型の骨格構造を有するゼオライト膜である事が最も好ましい。

[0121] また、ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜のいずれも管状の支持体に形成される場合があるが、当該支持体の内径 ϕ_i (mm) の下限は6 mm以上が好ましい。一方、支持体の内径の上限は16 mm以下が好ましい。すなわち、支持体の内径 ϕ_i (mm) が、下記式(1-VI)を満たすことが好ましい。

$$6 \text{ (mm)} \leq \phi_i \text{ (mm)} \leq 16 \text{ (mm)} \cdots (1-VI)$$

下限値は7 mm以上がより好ましく、8 mm以上がさらに好ましい。またその内径の上限は14 mm以下がより好ましく、12 mm以下がさらに好ましく、10 mm以下が特に好ましい。これは、管状支持体の機械強度を考慮した結果である。

供給ガスは分離活性層が形成された管状支持体の外側に供給し、その内側から水素を分離回収してもよく、一方、供給ガスは管状支持体の内側に供給し、分離活性層が形成されたその外側から水素を分離回収してもよい。しかし、本発明で好適に適応される水素・酸素混合ガスの分離や、その他可燃性ガスを含む混合ガスの分離においては、万一着火した際の分離膜の機械強度の観点からの耐性も重要となる。特に、本発明者らの検討によれば、支持体がアルミナ等のセラミックスである場合には、その内側で爆発／爆轟が発生した際の圧力上昇に対する耐性よりも、その外側で爆発／爆轟が発生した際の圧力上昇に対する耐性の方が、高い傾向にある事が明らかとなった。また、その内径も前述の範囲とすべき事が明らかとなった。なお、管状である事は、平膜状の構成等と比較して機械強度の観点から好ましい。この場合の内径は円相当の平均径であればよく、管の途中で大きく変化するのでなければ端部の値(直径)を使用すればよい。より好ましくは管全体にわたってこの

径の範囲であることである。

[0122] [分離モジュール又は分離塔]

本発明の分離膜は、これを外筒に搭載しモジュール化し、分離モジュール又はさらに大型の分離塔として構成する事で、分離・回収プロセスに適応可能である。ここにおいて、分離モジュール又は分離塔は、その温度 T_{os} が 45°C 以上 200°C 以下である。活性化エネルギーを導出する温度範囲 T_{am} は 5°C 以上 200°C 以下の範囲であるが、以下の理由によって、分離モジュール又は分離塔は 45°C 以上 200°C 以下である。

すなわち、当該分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} ($^{\circ}\text{C}$) が下記式 ($1-V_{II}$) を満たす。

$$45 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{os} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-V_{II})$$

分離モジュール又は分離塔の温度が 45°C 以上 200°C 以下である理由としては、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）から水素ガスの分離・回収をする用途に好適に利用可能である事から、 200°C 以下とすることが安全性の点から好ましいためである。また、本発明者らの検討では特に水素ガスのパーミアンスを適切な範囲で高くするには、分離モジュール又は分離塔は 45°C 以上が適切であった。よって、分離モジュール又は分離塔の温度範囲の下限は、 45°C 以上であって、 51°C 以上が好ましい。一方、分離モジュール又は分離塔の温度範囲の上限は、 200°C 以下であって、 150°C 以下が好ましい。すなわち、以下の式 ($1-V_{III}$) を満たすことが好ましい。

$$51 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{os} (^{\circ}\text{C}) \leq 150 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-V_{III})$$

さらには、下限値としては 60°C 以上がより好ましく、 70°C 以上がさらに好ましく、 80°C 以上が特に好ましい。また、上限値としては、 140°C 以下がより好ましく、 130°C 以下がさらに好ましく、 120°C 以下が特に好ましい。

[0123] 本発明の分離モジュール又は分離塔は、本発明の分離膜を搭載しており、かつ、分離モジュール又は分離塔の温度は、分離膜の活性化エネルギーを導

出した温度範囲内である。よって、分離モジュール又は分離塔の温度範囲、分離対象ガスの供給形態、当該ガスの供給圧力、透過側圧力から選択される任意の一条件において、動的分子径が小さい水素ガスのパーミアンスが、常に、相対的に動的分子径の大きい気体Lのパーミアンスよりも大きくなることが好ましい。

すなわち、下記式（1-III）を満たすことが好ましい。

$$P(L) < P(S) \cdots (1-III)$$

また、本発明の分離モジュール又は分離塔は、好ましくは、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lにおいて、以下の式（1-IV）を満たすことが好ましい。

$$0 < E_p(L) < E_p(S) \cdots (1-IV)$$

分離対象となる混合ガスを分離モジュール又は分離塔を用いて、適切な温度に加温する「加温分離」によって、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体Lに対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能であり、好ましい。

[0124] また、本発明の分離モジュール又は分離塔を構成する分離膜は、無機膜であることが好ましく、さらにはゼオライトであることがより好ましく、特に、表面修飾したゼオライト膜を含むことが好ましい。これらの膜は不燃性であるため安全性が高く、また高い分離性能を有する。詳細は後述する。

[0125] また、本発明の分離モジュール又は分離塔による分離・回収対象としては、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lを含む混合気体Mから、水素を分離・回収する場合、気体Lとしては動的分子径が水素よりも相対的に大きな任意のガスを、任意の種類だけ選択可能である。

気体Lの具体例としては、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタン等が挙げられ、これらの少なくとも1種から選択されるガスを含む事が好ましい。さらに、気体Lとしては、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタンから選択されるガスから構成される事がより好ましく、酸素、窒素から選択されるガスから構成される事がさらに好ましく、酸素である事が最も好まし

い。また、当該混合ガスは湿潤ガスであってもよいが、乾燥ガスである事がより好ましい。

[0126] 本発明の分離モジュール又は分離塔は、支持体上に分離膜を備えた分離膜積層体を用いることができ、支持体の内径 ϕi (mm) が、下記式 (1-VI) を満たすことが好ましい。

$$6 \text{ (mm)} \leq \phi i \text{ (mm)} \leq 16 \text{ (mm)} \cdots (1-VI)$$

[0127] 本発明の分離膜を用いた分離モジュール又は分離塔を用いて混合ガスを分離する場合、当該分離モジュール又は分離塔の中のガス流通は層流である事が好ましい。特に、本発明が好適に適応可能な水素酸素混合ガスの分離においては、供給ガス、透過ガス、非透過ガスとも、水素と酸素の組成比をガスの流れ方向に対して正確に把握する事が望まれる。これは、流通する水素酸素混合ガスが、爆発範囲あるいは爆轟範囲となっているかどうかなどをガスの流れ方向に対して把握するためである。一般に気体の粘度は温度上昇と共に上昇するため、他の条件が同一であれば高温の方がガス流れは層流としやすい。この観点からは、本発明の分離膜、分離モジュールまたは分離塔を用いて、適切な温度範囲内で加温分離する事には分離膜の透過性能と分離性能を共に向上させる事に加えて、分離モジュール又は分離塔内のガスの流れを層流に維持できる相乗効果があり、非常に好ましい。

[0128] さらにこの観点で、分離膜モジュール又は分離塔の内壁と当該内壁に最も近接する分離膜表面との間隔の下限は、現実のモジュール製造時に必要な組み立て許容度等を考慮すると 0.1 cm 以上である事が好ましい。また、0.2 cm 以上である事がより好ましく、0.5 cm 以上である事がさらに好ましく、1 cm 以上である事が特に好ましい。

一方、過剰に分離膜モジュール又は分離塔の内壁と当該内壁に最も近接する分離膜表面との間隔が広い場合には、ガスの流れとして層流を維持できなくなる可能性があり、当該間隔の上限は、50 cm 以下である事が好ましく、25 cm 以下である事がより好ましく、10 cm 以下である事がさらに好ましく、2 cm 以下である事が特に好ましい。

[0129] 分離モジュール又は分離塔を構成する外筒部の材質は、任意の材質を選択可能であるが、本発明が好適に適応される水素酸素混合ガスの分離・回収プロセスで使用される観点からは金属製が好ましく、コストの観点からは樹脂製が好ましい。前者においては、ステンレスによって外筒を構成する事が特に好ましい。

当該外筒は、分離膜のみを内包可能な構成でもよく、例えば人工光合成プラントの様な強い太陽光照射が期待される場所においては、その外筒は特段の加熱機構なしでも、屋外に設置するだけでその温度を45℃以上とする事が可能である。また、このような場合には、当該外筒の表面色を白色以外とする事が好ましく、明度7以下の色とする事はより好ましく、明度5以下の色とする事はさらに好ましく、明度3以下の色とする事は最も好ましい。最も好ましい場合の表面色は黒色である。

当該外筒は、他の機能も付加的に有する事は好ましく、脱湿機構を内在する事は好ましく、加温機構を有する事も好ましく、火炎伝播抑制機能を有する事も好ましい。すなわち、脱湿機構、加温機構及び火炎伝播抑制機能の少なくとも一つをさらに有することが好ましい。

[0130] <脱湿機構>

脱湿機構は、分離膜モジュール又は分離塔の外筒の中であって、そのガス供給側に配置される事が好ましい。当該脱湿機構は、シリカゲル、ゼオライト等の顆粒状のものを分離モジュール又は分離塔のガス供給側に配置する事で構成可能である。また、例えば、管状アルミナ支持体上のゼオライト膜のガス供給側の一部を脱湿機構として機能させる事も可能である。なお、シリカゲル、ゼオライト等の顆粒状のものを分離モジュール又は分離塔のガス供給側に配置する場合、この粒径を適切に制御することで、火炎伝播抑制機能の一部もしくは全てを同時に担わせる事も可能である。

[0131] <加温機構>

加温機構は、例えば分離モジュール又は分離塔の外筒の外壁面に接するように設置する熱媒体を流通させる流路であってもよく、当該外筒の外壁面に

効率よく温風を当てる機構等であってもよく、当該外筒の外壁面に直接巻き付ける発熱体であってもよい。熱媒体を流通させる流路の場合で、例えば水を熱媒体とする場合、分離モジュール又は分離塔とは別の場所において水を加温／冷却する機構を設けて温度調整してもよい。

また、外壁面に直接巻き付ける発熱体である場合は、発熱体そのものは金属シース等によって被覆されている事が安全上好ましい。このような加温機構を用いて分離モジュール又は分離塔を加温する事で、本発明の分離膜はより高い分離性能とより高い透過性を同時に実現可能となる。

[0132] 脱湿機構と加温機構は合わせて分離膜に供給される直前の混合ガスの相対湿度を低下させる機能を有する事はより好ましい。これは、脱湿機構によって供給される混合ガスの水蒸気をある程度除去し、その後加温機構によって温度を上げる事で、相対湿度を２段階で低下させる事が可能であるからである。

[0133] <火炎伝播抑制機構>

火炎伝播抑制機構は、本発明の分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔を用いて水素酸素混合ガス等から水素を分離・回収する際に、特に好適に使用可能である。当該火炎伝播抑制機構は、分離モジュール又は分離塔の外筒の中であって、ガス供給側、ガス透過側、ガス非透過側から選択される任意の場所に設置可能である。特にガス供給側からは分離前の混合ガスが流通してくるので、最も着火リスクが高い。よって、ガス供給側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。また、非透過側は水素濃度が低下した、あるいは酸素濃度が上昇した水素酸素混合ガスが流通する事になる。しかし、この際に爆轟範囲、爆発範囲から外れているとは限らないため、非透過側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。

また、透過側は水素濃度が上昇した、あるいは酸素濃度が低下した水素酸素混合ガスが流通する事になる。一般に回収対象ガス以外のガスの透過側への流通は完全には避けられないため、透過側も水素酸素混合ガスとなるのが普通である。よって、透過側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。

火炎伝播抑制機構は、狭窄流路（他の部分より流路が狭い流路）、金属焼結体、メッシュ構造等から構成する事が可能で、前者は対爆性能を有する顆粒をつめてもよい。また、金属焼結体等はステンレス材から構成される事が好ましい。

[0134] [水素回収システム]

本発明の水素回収システムは、分離膜を搭載した水素回収システムであって、該分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol) と、前記分離膜に対する気体 L のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol) が下記式 (1-11) を満たし、

かつ、当該回収システムにおいて分離・回収対象である混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} ($^{\circ}\text{C}$) が、下記式 (1-1X) を満たす。

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$

$$45 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{gm} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-1X)$$

[0135] 本発明の水素回収システムにおいて、式 (1-11)、式 (1-1V)、式 (1-X) を満たすことが好ましい点では、前述の分離モジュール又は分離塔で記載したのと同様である。すなわち、

$$P(L) < P(S) \cdots (1-111) \text{ であり、}$$

$$0 < E_p(L) < E_p(S) \cdots (1-1V) \text{ であり、}$$

$$51 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{gm} (^{\circ}\text{C}) \leq 150 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-X) \text{ である。}$$

[0136] また、本発明の水素回収システムにおける分離膜は、無機膜であることが好ましく、さらにはゼオライトであることがより好ましく、特に、表面修飾したゼオライト膜を含むことが好ましい。これらの膜は不燃性であるため安全性が高く、また高い分離性能を有する。

[0137] 本発明の水素回収システムにおいて、水素を含む混合ガスの種類には特に制約はない。ここで、当該混合ガスには二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタンの少なくとも1種から選択されるガスを含む事が好ましく、さらに

、回収対象である水素に加えて、二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタンから選択されるガスから構成される事がより好ましい。また、当該混合ガスは回収対象である水素に加えて、酸素、窒素から選択されるガスから構成される事がさらに好ましい。また、当該混合ガスは回収対象である水素に加えて酸素から構成される事が最も好ましい。なお、当該混合ガスは湿潤ガスであってもよいが、乾燥ガスである事がより好ましい。

[0138] 本発明の水素回収システムにおいて、当該混合ガス、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度 T_{gm} は 45°C 以上 200°C 以下であることが好ましい。活性化エネルギーを導出する温度範囲 T_{am} は 5°C 以上 200°C 以下の範囲であるが、以下の理由によって、当該混合ガス、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度は 45°C 以上 200°C 以下であり、いずれの温度も 45°C 以上 200°C 以下である事が好ましい。

すなわち、以下の式 $(1 - IX)$ を満たすことが好ましい。

$$45 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{gm} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1 - IX)$$

[0139] 特に、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）ガスから水素ガスの分離・回収をする用途に好適に利用可能であることから、 200°C 以下が安全性の観点から適切である。また、本発明者らの検討では特に水素ガスのパーミアンスを適切な範囲で高くするには、分離モジュール又は分離塔は 45°C 以上が適切であった。しかし、これに加えて分離対象である混合ガスの温度も予熱するなどして分離モジュール又は分離塔と同様に加熱しておく事が効果的であった。よって、当該混合ガス、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度範囲の下限は、 45°C 以上であって、 51°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、 70°C 以上がさらに好ましく、 80°C 以上が最も好ましい。

また、当該混合ガス、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度範囲の上限は 200°C 以下であって、 150°C 以下が好ましく、 140°C 以下がより好ましく、 130°C 以下がさらに好ましく、 120°C 以下

が最も好ましい。

本発明者らの検討では化学量論組成を有する水素：酸素＝２：１の水素酸素混合ガスの分離には、８５℃～１１５℃の範囲であることが好ましく、分離対象混合ガスを予熱し、分離モジュールの外筒部分も加温して、加温分離する事が最も好ましく効果的であった。

また、特に加温機構の熱媒体として水を用いる場合は８５℃～９５℃に分離対象混合ガスを予熱し、分離モジュールの外筒部分も加温して、加温分離する事が最も好ましく効果的であった。

[0140] 本発明の水素回収システムは、例えば図４の様な構成であってもよく、本発明の分離膜を搭載しており、かつ、分離対象ガス、分離モジュール又は分離塔の温度は、分離膜の活性化エネルギーを導出した温度範囲内である。よって、分離対象ガスの温度範囲、分離モジュール又は分離塔の温度範囲、分離対象ガスの供給形態、当該ガスの供給圧力、透過側圧力から選択される任意の一条件において、動的分子径が小さい水素ガスのパーミアンスが、常に、相対的に動的分子径の大きい気体Ｌのパーミアンスよりも大きくなることが好ましい。

[0141] 本発明の水素回収システムとしては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合ガスの圧力を目的に応じて調整する機構を有する事が好ましい。

<加圧機構>

第一に分離・回収プロセスにおいて分離膜における差圧を十分確保し、分離プロセスとしての効率を重視する場合は、加圧する機構を有する事が好ましい。すなわち前記分離モジュール又は分離塔に供給する混合気体Ｍに対する加圧機構を有することが好ましい。特に加圧機構としては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の上流に昇圧ポンプを設置する事は好ましく（加圧機構Ａ）、また、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の非透過側に排圧弁を設置する事も好ましい（加圧機構Ｂ）。例えば光触媒によって水を全分解して水素酸素混合ガスを発生させ、当該混合ガスから本発明の水素回収シス

テムによって水素を分離・回収する場合、昇圧ポンプを用いて混合ガスを昇圧する事で光触媒パネル側の圧力を上昇させる事なく、分離対象ガスの供給圧力を向上可能で、プロセスとしての分離回収効率も向上するため、好ましい。

一方、エネルギー消費を抑制する観点からは昇圧ポンプを用いる場合よりも非透過側に排圧弁を設置し、分離対象ガスの供給圧力を向上させる方が好ましい。

また、第二には、安全性の観点からは水素酸素混合ガスを加圧する事は可能な限り避けるべきで、微加圧あるいは常圧程度で供給する事が好ましく、そのような供給が可能な範囲で微加圧ポンプや排圧弁を有する事が好ましい。

[0142] <減圧機構>

本発明の水素回収システムとしては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の透過ガスが流通する側においては、これを減圧にする減圧機構を有する事が好ましい。これは前述の通り、分離・回収プロセスにおいては分離膜における差圧を十分確保する事でそのプロセス性能の向上を図れるためであって、透過側には例えば真空ポンプを配置し、減圧にする事が好ましい。真空ポンプとしては、十分な排気速度を有する事で差圧を大きく確保する事が好ましく、 100 l/min 以上の能力を有することが好ましく、 200 l/min 以上がより好ましく、 300 l/min 以上がさらに好ましく、 400 l/min 以上が最も好ましい。

なお、真空ポンプは1台で上記能力を確保する必要はなく、複数台設置することで、上記能力を確保してもよい。

真空ポンプとしては、大気突入可能で、気密性が高く、その流路はオイルフリーであって、対爆性能等にも配慮された真空ポンプが好ましい。特に、水素酸素混合ガスから水素ガスを分離・回収する場合においては、ダイヤフラムポンプやスクロールポンプが好ましく、スクロールポンプがより好ましい。また、回収システムとして当該混合ガス、分離モジュール又は分離塔の

少なくともいずれか一方の温度 T_{gm} は 45°C 以上 200°C 以下であることが好ましいが、特に T_{gm} が比較的低い温度である場合は減圧機構としてエジェクターを用いる事が可能な場合もある。特に、水を用いた水エジェクターを用いる場合は、 T_{gm} は 45°C 以上 90°C 以下が好ましく、 45°C 以上 80°C 以下がより好ましく、 45°C 以上 70°C 以下がさらに好ましく、 45°C 以上 60°C 以下が最も好ましい。

これは水の蒸気圧が高くなると排気性能が低減してしまうからであって、これを抑制するために、減圧機構としてエジェクターを用いる場合は 45°C 以上 60°C 以下で用いる事が最も好ましい。

[0143] 本発明の回収システムとしては、他の機能も付加的に有する事は好ましく、例えば、図4の脱湿機構Aの様に回収システム内に単独の脱湿機構を有する事は好ましい。また図4の温度調整機構Aを加温機構として機能させ、回収システム内に混合ガス自体の温度調整をする機能を単独で有する事も好ましい。さらに所望温度での加温分離を確実にすべく、図4の温度調整機構Bの様に分離モジュール又は分離塔の加温をする機能を有する事も好ましい。また、図4の火炎伝播抑制機構Aの様に万一の場合の消炎機能を単独で有する事も好ましい。

一方で、図4の脱湿機構B、火炎伝播抑制機構Bの様に、分離モジュール又は分離塔の一部として、これら付加的機能を一体化する事も好ましい。

[0144] <脱湿機構>

脱湿機構は、脱湿塔のように、回収システムの混合ガス供給側にあたる上流側に単独の機構として配置される事が好ましい。具体的には、混合ガスの脱湿部を有する態様が挙げられる。一方で前述の通り、分離膜モジュール又は分離塔の外筒の中であって、そのガス供給側に配置される事も好ましい。また、前者と後者がいずれも回収システムの中に配置される事は、脱湿を完全に行う観点などから、より好ましい。

[0145] 当該脱湿機構としての脱湿塔には、シリカゲル、ゼオライト等の顆粒状のものをその内部に配置する事で構成可能である。また、管状支持体の上のゼ

オライト膜を脱湿塔の中に配置する事も可能である。なお、シリカゲル、ゼオライト等の顆粒状のものを脱湿塔内に配置する場合、この粒径を適切に制御することで、火炎伝播抑制機能の一部もしくは全てを同時に担わせる事も可能である。

[0146] <加温機構>

加温機構は、混合気体Mの加温部であればよく、例えば分離モジュール又は分離塔の外筒の外壁面に接するように設置する熱媒体を流通させる流路であってもよく、当該外筒の外壁面に効率よく温風を当てる機構等であってもよく、当該外筒の外壁面に直接巻き付ける発熱体であってもよい。

また、回収システムとしての加温機構は、熱媒体を流通させる流路に加えて熱媒体を加温するための温浴槽を備えている事は好ましい。また、回収システムとしての加温機構は、分離モジュール又は分離塔の外筒の外壁面に効率よく温風を当てる機構に加えて発熱体とブロアー等の送風機構を備える事は好ましい。さらに、回収システムとしての加温機構は、分離モジュール又は分離塔の外筒の外壁面に直接巻き付ける発熱体に加えて、これに電力を供給する電源、電圧変換機等を備える事は好ましい。

熱媒体を流通させる流路において、例えば水を熱媒体とする場合、分離モジュール又は分離塔とは別の場所において水を加温／冷却する機構を設けて、温度調整してもよい。また、外壁面に直接巻き付ける発熱体である場合は、発熱体そのものは金属シース等によって被覆されている事が安全上好ましい。回収システムとしても、このような加温機構を用いて分離モジュール又は分離塔を加温する事で、本発明の分離膜はより高い分離性能とより高い透過性を同時に実現可能となる。

[0147] 脱湿機構と加温機構は合わせて分離膜に供給される直前の混合ガスの相対湿度を低下させる機能を有する事はより好ましい。これは、例えば脱湿塔によって供給される混合ガスの水蒸気をある程度除去し、その後加温機構によって温度を上げる事で、相対湿度を2段階で低下させる事が可能であるからである。

[0148] <火炎伝播抑制機構>

火炎伝播抑制機構は、本発明の分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔を用いて水素酸素混合ガス等から水素を分離・回収する際に、特に好適に使用可能である。当該火炎伝播抑制機構は、回収システムとしては、分離モジュール又は分離塔から独立した機構として、ガス供給側、ガス透過側、ガス非透過側から選択される任意の場所に設置されている事が好ましい。また、前述の通り、当該火炎伝播抑制機構は、分離モジュール又は分離塔の外筒の中であって、ガス供給側、ガス透過側、ガス非透過側から選択される任意の場所に設置されていてもよい。

特にガス供給側からは分離前の混合ガスが流通してくるので、最も着火リスクが高い。よって、ガス供給側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。すなわち、本発明の水素を分離・回収する方法では、火炎伝播抑制機構を有し、混合気体Mが火炎伝播抑制機構を通過後に分離膜を通過することが好ましい。

また、非透過側は水素濃度が低下した、あるいは酸素濃度が上昇した水素酸素混合ガスが流通する事になる。しかし、この際に爆轟範囲、爆発範囲から外れているとは限らないため、非透過側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。また、透過側は水素濃度が上昇した、あるいは酸素濃度が低下した水素酸素混合ガスが流通する事になる。一般に回収対象ガス以外のガスの透過側への流通は完全には避けられないため、透過側も水素酸素混合ガスとなるのが普通である。よって、透過側に火炎伝播抑制機構を設ける事は好ましい。

[0149] 火炎伝播抑制機構は、狭窄流路（他の部分より流路が狭い流路）、金属焼結体、メッシュ構造等から構成する事が可能で、前者は対爆性能を有する顆粒をつめてもよい。また、金属焼結体等はステンレス材から構成される事が好ましい。また、メッシュ構造は金属メッシュ等を積層した構成とする事が好ましい。また、回収システムとして使用する分離モジュールから独立した構成とする場合は、乾式安全器や逆火防止器やいわゆるフレイムアレスター

等も適応しうる。

[0150] [水素を分離・回収する方法]

本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法は、分離膜によって、水素と水素より動的分子径が大きい気体L1の混合気体Mから水素を分離・回収する方法である。

該分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、前記分離膜に対する気体Lのパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)が下記式(1-11)を満たし、

かつ、前記混合気体Mの温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} ($^{\circ}\text{C}$)が、下記式(1X)を満たす。

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$

$$45 (^{\circ}\text{C}) \leq T_{gm} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-X)$$

ここで、水素パーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、気体Lのパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)は、 5°C 以上 200°C 以下の温度で導出される。

[0151] さらに本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、好ましくは、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体Lにおいて、下記式(1-111)を満たす分離膜を用いて水素の分離・回収を行う。

$$P(L) < P(S) \cdots (1-111)$$

水素ガスを含む混合ガスから水素ガスを分離・回収する場合、このような特性を有すると、分離対象となる混合ガス、分離膜、分離膜モジュール、水素回収システム等を適切な温度に加温する「加温分離」によって、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体Lに対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能あって、非常に好ましい。

[0152] 混合ガスMの分離・回収時の温度、特に当該混合ガスの温度もしくは当該分離膜の温度 T_{gm} の少なくともいずれか一方は 45°C 以上 200°C 以下で

ある。本発明の分離膜が水素：酸素＝２：１の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）ガスから水素ガスの分離・回収をする用途に好適に利用可能であることから、２００℃以下とすることは安全性の観点から適切である。また、本発明者らの検討では特に水素ガスのパーミアンスを適切な範囲で高くするには、当該混合ガスの温度もしくは当該分離膜の温度 T_{gm} は４５℃以上が適切であった。よって、混合ガスの温度もしくは当該分離膜の温度 T_{gm} の温度範囲の下限は、４５℃以上であって、５１℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、７０℃以上がさらに好ましく、８０℃以上が最も好ましい。また、その上限は、安全性の観点から２００℃以下であって、１５０℃以下が好ましく、１４０℃以下がより好ましく、１３０℃以下がさらに好ましく、１２０℃以下が最も好ましい。また、分離・回収をする温度としては、その実現時の加温するためのエネルギー、各種構成部材の耐熱性等を考え合わせても、８０℃～１２０℃の間が最も好ましい範囲である。

[0153] 本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、分離モジュール又は分離塔の温度は、分離膜の活性化エネルギーを導出した温度範囲内である。よって、分離対象となる混合ガス、分離膜、分離膜モジュール、水素回収システム等を適切な温度にすることによって、それらの温度範囲、分離対象ガスの供給形態、当該ガスの供給圧力、透過側圧力から選択される任意の一条件において、動的分子径が小さい水素ガスのパーミアンスが、常に、相対的に動的分子径の大きい気体Lのパーミアンスよりも大きくなるため、前述の通り、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体Lに対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能あって、非常に好ましい。

[0154] 本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合ガスの圧力を目的に応じて調整して供給する事が好ましい。

[0155] (混合気体Mの圧力 F_M)

第一に、分離・回収プロセスにおいて分離膜における差圧を十分確保し、

分離プロセスとしての効率を重視する場合は、前述の昇圧ポンプや排圧弁を用いて、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力 F_M は、 0.0 MPa (G) 以上 0.2 MPa (G) 以下とする事が好ましい。すなわち、下記式(1-X1)を満足することが好ましい。

$$0.0 \text{ (MPa (G))} \leq F_M \text{ (MPa (G))} \leq 0.2 \text{ (MPa (G))} \\ \cdots (1-X1)$$

この場合の供給圧力(ゲージ圧、以下(G)と記載する。)の上限は、火炎伝播抑制機構によって、万一の着火時にも消炎可能な圧力範囲に設定される事が好ましい。

一方、供給圧力の下限は、配管等や他の機構の圧力損失が存在しても混合ガスを分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給可能な圧力に設定される事が好ましい。この観点で、分離・回収方法としての効率を重視する場合の、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力上限は 0.18 MPa (G) 以下が好ましく、 0.16 MPa (G) 以下がより好ましく、 0.14 MPa (G) 以下がさらに好ましく、 0.12 MPa (G) 以下が最も好ましい。この観点で、分離プロセスとしての効率を重視する場合の、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力下限は 0.01 MPa (G) 以上が好ましく、 0.02 MPa (G) 以上がより好ましく、 0.03 MPa (G) 以上がさらに好ましく、 0.04 MPa (G) 以上が最も好ましい。

[0156] また、第二には、安全性の観点からは水素酸素混合ガスを加圧する事は可能な限り避けるべきで、微加圧あるいは常圧程度で供給する事が好ましく、そのような供給が可能な範囲で微加圧ポンプや排圧弁を用いる事が好ましい。よって、本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法で、安全性を重視する場合は、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力は 0.0 MPa (G) 以上 0.02 MPa (G) 以下とする事が好ましい。すなわち、下記式(1-X11)を満足することが好ましい。

$$0.0 \text{ (MPa (G))} \leq F_M \text{ (MPa (G))} \leq 0.02 \text{ (MPa (G))}$$

) . . . (1 - X | |)

この場合の供給圧力の上限は、特に水素酸素混合ガスの中でも化学量論組成である水素爆鳴気の爆轟威力が圧力上昇と共に急激に上がってしまう圧力依存性を考慮して決定されるべきで、一方、供給圧力の下限は、配管等や他の機構の圧力損失が存在しても混合ガスを分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給可能な圧力に設定される事が好ましい。この観点で、分離・回収方法として安全性をより効率を重視する場合の、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力上限は0.019 MPa (G) 以下が好ましく、0.018 MPa (G) 以下がより好ましく、0.017 MPa (G) 以下がさらに好ましく、0.016 MPa (G) 以下が最も好ましい。

この観点で、分離・回収方法として安全性をより効率を重視する場合の、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力下限は0.001 MPa (G) 以上が好ましく、0.002 MPa (G) 以上がより好ましく、0.003 MPa (G) 以上がさらに好ましく、0.004 MPa (G) 以上が最も好ましい。

[0157] 特に、本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の透過ガスが流通する側においては、これを減圧にする事が好ましい。前述の通り、分離・回収プロセスにおいては分離膜における差圧を十分確保する事でそのプロセス性能の向上を図れるが、過剰な加圧は水素酸素混合ガスの爆轟威力の急激な上昇をもたらす結果となるため、可能な限り回避すべきである。その際に、供給ガスは配管等の圧損を考慮した常圧あるいは微加圧とし、分離膜部分における差圧を、透過側を減圧にする事で確保する方法は、分離効率と安全性の両立を図る観点からも最も好ましい。

本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、透過側の圧力上限は-0.065 MPa (G) 以下である事が好ましく、-0.075 MPa (G) 以下がより好ましく、-0.085 MPa (G) 以下がさらに好ましく

、 -0.9 MPa (G) よりも低いことが好ましく、 -0.095 MPa (G) 以下が最も好ましい。なお、透過側の圧力下限は約 -0.101 MPa (G) である。

[0158] (混合気体Mの相対湿度 (RH_M))

本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合ガスの相対湿度 (RH_M) は適切に調整される事が好ましい。その範囲の上限は5%以下が好ましく、2.5%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0.2%以下が最も好ましい。また、その範囲の下限は0.0%以上であるが、過剰な除湿は必ずしも必要ではなく、0.05%以上が好ましく、0.08%以上がより好ましく、0.10%以上がさらに好ましく、0.15%以上が最も好ましい。

すなわち、以下の式 ($1-XIII$) を満足することが好ましく、以下の式 ($1-XIV$) を満足することが特に好ましい。

$$0.0 (\%) \leq RH_M (\%) \leq 5 (\%) \cdots (1-XIII)$$

$$0.0 (\%) \leq RH_M (\%) \leq 0.2 (\%) \cdots (1-XIV)$$

[0159] 本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、分離モジュール又は分離塔に搭載された分離膜の膜面積に対して、適正な流量の混合ガスを供給するように調整する事が好ましい。

これまで記載してきた様に、本発明においては、分離対象となる混合ガス、分離膜、分離膜モジュール、水素回収システム等を適切な温度に加温する「加温分離」によって、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体Lに対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能あって、非常に好ましく、基本的に温度上昇に伴って膜性能が向上する。

したがって、本発明の水素の分離・回収方法においては、混合気体Mの温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 $T_{gm} (^\circ\text{C})$ が、上記式 (IX) を満たすように加温することが好ましい。

[0160] また、前述の通り、混合ガスの供給圧力、透過側の圧力等を適切に調整す

る事で、目的に応じた適切な水素ガスの分離・回収が可能である。さらに供給ガスの流量を調整する事で、当該膜面積に対して安全かつ高効率な水素ガスの分離・回収が可能のため、非常に好ましい。例えば、本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、透過側の水素濃度を爆発範囲外とするように供給流量を調整して分離・回収する事が好ましい。

また、例えば本発明の分離・回収方法を好適に活用可能な水素酸素混合ガス、特に化学量論組成（水素：酸素＝2：1）を有する水素爆鳴気を分離し、水素を回収する場合、その供給ガスは爆発範囲内かつ爆轟範囲内のガスである。

[0161] 一方、安全かつ高効率な分離を行うためには透過側には可動部を有する真空ポンプが配置され、結果として透過側の圧力は減圧である事が好ましいが、透過側の混合ガス組成は特に可動部のある真空ポンプに吸引され、その下流（後段）で常圧になっても、静電気等で着火する事がないように爆発範囲外の組成とするように流量調整をする事が好ましい。この場合、透過側の水素酸素混合ガスにおける水素濃度範囲の下限は、その爆発範囲の上限界以上である事が要請される事から95.8体積%超である事が好ましく、96.0体積%以上である事がより好ましく、96.2%以上である事がさらに好ましく、96.4体積%以上である事が最も好ましい。また、透過側の水素酸素混合ガスにおける水素濃度範囲の上限は水素100体積%であることが理想ではあるものの、現実的には、その上限は99.8体積%以下である事が好ましく、99.6体積%以下である事がより好ましく、99.4体積%以下である事がさらに好ましく。99.2体積%以下である事が最も好ましい。このような範囲にする事で、過剰の分離コストがかからない分離・回収方法の実現が可能である。

[0162] さらには、本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法においては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の非透過側を流通するガス側においては、その水素濃度を爆轟範囲外とするように供給流量を調整して分離・回収する事が好ましい。非透過側には真空ポンプ等の可動部を有する機構が回収シ

ステム内に配置される必要はなく、また、常圧から微加圧の水素酸素混合ガスが流通することとなる。このため、安全かつ高効率な分離を行うためには、水素濃度を爆発範囲外とする事が理想ではあるものの、爆轟範囲外とする事で適切に安全性を確保可能である。これは、万一の着火時にも、爆轟範囲外であれば火炎伝播抑制機構等での消炎能力に余力を確保できるからである。このような観点で、非透過側の水素濃度の上限は、爆轟範囲の下限界以下とする必要がある。

よって、本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法においては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔の分離膜を透過しなかった混合気体が流通する非透過側を流通するガス側においては、その水素濃度の上限は15.5体積%以下が好ましく、12.5体積%以下がより好ましく、9.5体積%以下がさらに好ましく、6.5体積%以下が最も好ましい。また、3.9体積%以下とする事が理想的であって、この場合は水素酸素混合ガスの爆発範囲の下限界以下の条件を満たす事になる。

一方で非透過側の水素濃度を過剰に低減するためには、膜面積を過剰に大きく確保する必要が発生するなどの問題もある事から、その濃度の下限は2体積%以上である事が好ましく、3体積%以上である事がより好ましく、4体積%以上である事がさらに好ましく、5体積%以上である事が最も好ましい。

[0163] 本発明の分離・回収方法においては、分離膜を搭載する分離膜モジュール又は分離塔において、その供給側、透過側、非透過側の全領域において、ガス流れが層流である事が好ましい。特に、分離対象ガスが水素酸素混合ガスであるような場合、各所の混合ガス中の水素濃度／酸素濃度等の把握が容易である事は安全性の観点からも好ましい。ここで、ガス流が層流である場合は、乱流である場合よりも、濃度把握等が容易である。例えば、透過側出口における水素濃度を計測する事で、さらに上流の各所における濃度を精度高く算出する事が可能である。

この観点で、本発明の供給側と非透過側においては、分離膜モジュール又

は分離塔の供給側入り口における供給流量が仮に非透過側出口までそのまま流通した状況（透過側には一切流通しない状況）を仮定し、この場合のレイノルズ数を「供給側最大レイノルズ数」と定義し、層流維持が可能かどうかの指標とした。付言すると、実際には供給側から透過側に流れでる分だけ流量が減じ、供給側入り口から非透過側出口までの流れは線速が低下する事になり、層流が維持可能な方向となる。よって、供給側最大レイノルズ数は最も大きなレイノルズ数を与える指標であって、その指標が2000を下回れば、混合ガスの流れは確実に層流と判断できる指標でもある。

[0164] 本発明者の検討では、供給側最大レイノルズ数の上限は、1500以下である事が好ましく、1000以下である事がより好ましく、500以下である事がさらに好ましく、250以下である事が最も好ましい。一方、供給側最大レイノルズ数が極端に小さい場合は、過剰な圧損を生じる可能性がある。よって、供給側最大レイノルズ数の下限は、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましく、30以上が最も好ましい。

よって、本発明の分離・回収方法としては、混合気体Mを当該範囲となるように、分離膜を搭載する分離膜モジュール又は分離塔に供給するようにする事が好ましい。

[0165] 一方、本発明の透過側においては、分離膜モジュール又は分離塔の透過側出口における透過流量が仮に分離膜の分離起点からそのまま流通しはじめた状況（分離膜の分離起点から分離終点まで透過側出口流量分が一定に流れ続けた状況）を仮定し、この場合のレイノルズ数を「透過側最大レイノルズ数」と定義し、支持体側で層流維持が可能かどうかの指標とした。付言すると、実際には、透過側の流れは、流れ方向に従って、次第に供給側から流れ込むことで流量が増加し、透過側出口の流れは線速が増大する事になり、層流維持が難しくなる方向となる。よって、透過側最大レイノルズ数は最も大きなレイノルズ数を与える指標であって、その指標が2000以下となれば、透過側の流れは確実に層流と判断できる指標でもある。

本発明者の検討では、透過側最大レイノルズ数の上限は、1500以下で

ある事が好ましく、1000以下である事がより好ましく、500以下である事がさらに好ましく、250以下である事が最も好ましい。一方、供給側最大レイノルズ数が極端に小さい場合は、過剰な圧損を生じる可能性がある。よって、供給側最大レイノルズ数の下限は、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましく、30以上が最も好ましい。

よって、本発明の分離・回収方法としては、当該範囲となるように、混合気体Mを、分離膜を搭載する分離膜モジュール又は分離塔に供給するようにする事が好ましい。

[0166] 本発明の第二の態様は、分離・回収方法、分離モジュール又は分離塔、水素回収システムに関する。

[0167] [分離・回収方法]

本発明は、少なくとも水素及び酸素を含む混合気体M（以下、単に「混合気体M」ということがある。）から水素を分離・回収する方法であって、当該分離・回収工程における温度 T_{gm} が下記式（2-1）を満たすことが特徴である。

$$45\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{gm}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-1)$$

ここで、 T_{gm} は分離・回収工程における温度であり、具体的には、当該混合気体温度、又は後に詳述する分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれかにおける内部の分離膜の温度である。

T_{gm} については、さらに下記式（2-11）を満たすことが好ましい。

$$70\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{gm}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-11)$$

[0168] T_{gm} が45℃未満であると、例えば分離膜による分離・回収の場合には、水素の透過性能に劣り、本発明の効果を達成することが困難となる。

一方、 T_{gm} は高ければ高いほど、分離膜を透過する水素のパーミエンスが上がるため好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上がさらに好ましく、80℃以上が特に好ましく、90℃以上であることが最も好ましい。

一方、 T_{gm} の上限値については、分離膜を用いた分離・回収の場合には

、分離膜の耐熱性等の耐性に依存する。具体的には、 T_g は 200°C 以下であればよく、分離膜の耐熱性が確保されるとともに、消炎性能も担保される。

以上の観点から、 T_g の上限値としては、 200°C 以下であることが好ましい。例えば分離膜として無機の膜を使用した場合には、膜の耐性が十分確保されるとともに、分離膜等の部材の連結部分の構造に対しても、耐熱性等の耐性を確保することができる。

また、上限値としては、 150°C 以下であることがさらに好ましい。上限値が 150°C 以下であると、分離膜として無機の膜を使用した場合に、膜の再生時に水を除去することによって、分離膜の長期的な膜変性を抑制することができる。さらに、上限値が 120°C 以下であることが好ましい。 T_g が 120°C 以下であると消炎性能を確保できる。以上の観点から、 T_g は 95°C 以下であることが特に好ましい。

また、例えば分離膜として有機膜を使用した場合には、 T_g の上限値は 100°C 以下であることが、有機膜の熱的な劣化を生じさせない点から好ましい。

[0169] <分離対象ガス>

本発明（第二の態様）における分離対象ガスは、水素及び酸素を含む混合気体Mであり、特に、水素と酸素の組成比（体積比）が2対1、又はそれ以上に水素過多である混合気体に好適に用いることができる。

また、分離・回収工程に供給する混合気体Mが爆発範囲内であってもよいし、混合気体Mが爆轟範囲内であってもよい。なお、混合気体Mの爆発範囲は、水素濃度が3.9体積%～95.8体積%の水素酸素混合気体であり、爆轟範囲は、水素濃度が15.5体積%～92.6体積%の範囲である。

また、当該混合気体は湿潤ガスであってもよいが、乾燥ガスである事がより好ましい。特に、分離膜を用いた分離・回収方法においては、混合気体M中の水蒸気の量が少ないことで、水蒸気の膜への吸着が抑制され、分離膜の性能を十分に発揮させることができる。

[0170] 本発明（第二の態様）の水素を分離・回収する方法としては、本発明の効果を奏する手法であれば、特に制限はなく、例えば深冷分離法、圧力スウィング吸着法（P S A法；Pressure Swing Adsorption）、分離膜を使用する方法等が挙げられる。本発明においては、分離膜を用いる方法が効率的であり、好ましい。

[0171] ＜分離膜＞

本発明で用い得る分離膜としては、本発明の効果を奏するものであれば、特に制限はなく、有機膜であってもよく、無機膜であってもよい。具体的には、ゼオライト膜、シリカ膜、アルミナ膜、ジルコニア膜、及びチタニア膜等のセラミックス膜並びに炭素膜等の無機分離膜；P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）膜、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）膜等のフッ素樹脂膜、ポリアミド膜、酢酸セルロース膜、ポリイミド膜、及びポリエチレン膜等の高分子膜等の有機分離膜からなるものが挙げられる。

また、構造としては、混合気体Mを分離するのに不可欠な分離能力、具体的には、分離活性を有する部分（言い換えれば水素と酸素の分離能力を有する部分）がその機能を発現するのに必要な構成となっていれば良く、例えば膜としての形態を維持するための支持機能部、その分離能力を維持するための保護部等を含んでいてもよい。例えば膜としての形状を保つための支持機能部としては多孔質支持体などが一般的である。また、膜としての形態を保つための多孔質支持体の中にゼオライトなどの分離能力を有する部分が分散していることにより、分離部を膜として機能するようにすると同時に分離能力を有する部分を保護しているような、支持機能と保護機能と分離機能を兼ねた構造なども用いることができる。

これらのうち、水素の分離・回収性能の点から、有機膜であれば、ポリイミド膜またはポリアミド膜が好ましく、無機膜であればゼオライトを使用した膜が好ましく、より好ましくは支持体上にゼオライト膜を設けた分離膜、特に表面修飾したゼオライト膜であることが好ましい。

[0172] ＜ポリイミド膜、ポリアミド膜＞

ポリイミド膜を構成するポリイミドとしては、本発明の効果を奏する範囲で特に制限はなく、例えば、*m*-フェニレンジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とを縮重合させることにより、ポリイミドとして得ることができる。ポリイミドの合成は常法により行うことができる。

また、ポリアミド膜を構成するポリアミドとしては、本発明の効果を奏する範囲で特に制限はなく、例えば、*m*-フェニレンジアミン化合物とジカルボン酸化合物とを縮重合させることにより、ポリアミドとして得ることができる。ポリアミドの合成は常法により行うことができる。

上記ポリイミド及びポリアミドの分子量は、重量平均分子量として10,000以上、1,000,000以下であることが好ましく、より好ましくは15,000以上、500,000以下であり、さらに好ましくは20,000以上、200,000以下である。

ポリイミド膜及びポリアミド膜の製造方法としては、例えば、機械強度を担うガス透過性の支持層上に、ポリイミド又はポリアミドを溶媒等とともに塗布して、薄膜化することで得ることができる。

[0173] <ゼオライト膜>

ゼオライト膜として、上述のように、支持体上にゼオライト膜が存在する構造が好ましく、より好ましくは表面修飾したゼオライト膜であることが好ましい。より具体的には、以下に記載する複合分離膜であることが好ましい。

[0174] <複合分離膜>

本発明の分離膜としては、酸素と水素の分離能力を有するものであれば、特に限定されないが、具体的な構造としては、例えば図1に示すように、支持体101、当該支持体に接して配置される第一分離部103、支持体に接さずかつ第一分離部に接して配置されるアモルファス構造を有する第二分離部104を有する複合分離膜100であることが好ましい。以下、複合分離膜について、詳細に説明する。

[0175] (支持体)

支持体としては、第一の態様における分離膜積層体の支持体と同様である。具体的には、無機多孔質支持体上端部の平均細孔径等の細孔、無機多孔質支持体の平均厚さ（肉厚）、無機多孔質支持体の気孔率、ヤスリ等による研磨についても第一の態様と同様である。

[0176] 無機多孔質支持体の形状は、分離対象混合気体Mを有効に分離できるものであれば特に制限されず、具体的には、例えば、平板状、管状のもの、または円筒状、円柱状や角柱状の孔が多数存在するハニカム状のものやモノリスなどが挙げられる。本発明において、かかる無機多孔質支持体上、すなわち支持体の上端部にゼオライトを膜状に形成させることが好ましい。なお、無機多孔質支持体の上端部とは、第一分離部を形成する面と定義され、ゼオライトを結晶化させる無機多孔質支持体の表面部分を意味する。表面であればそれぞれの形状のどこの表面であってもよく、複数の面であってもよい。例えば円筒管の支持体の場合には外側の表面でも内側の表面でもよく、場合によっては外側と内側の両方の表面であってもよい。この場合には、いずれの面も上端部とされる。

[0177] （第一分離部）

第一分離部の構成については、第一の態様での分離膜積層体における第一分離部と同様であることから、ここでは記載を省略する。

[0178] 支持体上にゼオライト膜（第一分離部）のみを形成した、ゼオライト単体分離構造の形状は特に限定されず、管状、中空糸状、モノリス型、ハニカム型などあらゆる形状を採用できる。また大きさも特に限定されず、例えば、管状の場合は、通常長さ2 cm以上200 cm以下、内径0.05 cm以上2 cm以下、厚さ0.5 mm以上4 mm以下が実用的で好ましい。ここでいう内径は円相当径である。ゼオライト単体分離構造の分離機能の一つは、分子ふるいとしての分離であり、用いるゼオライトの有効細孔径以上の大きさを有する気体分子とそれ以下の気体とを好適に分離することができる。なお分離に供される分子に上限はないが、分子の大きさは、通常100 Å程度以下である。

なお、ゼオライト単体分離構造を構成する主たるゼオライトについては、第一の態様で記載したゼオライトと同様であり、ここでは記載を省略する。

[0179] <単体分離構造の製造方法>

単体分離構造の製造方法について、上記第一の態様で記載したのと同様であり、ここでは記載を省略する。

[0180] (第二分離部)

第一分離部の上端部に形成される第二分離部についても、第一の態様と同様であるので、ここでは記載を省略する。

[0181] 本発明の分離膜においては、上述のように、単体分離構造（例えばゼオライト単体分離構造）の上端部に、より細孔が小さいアモルファス層を形成することでゼオライト細孔径の機能では発揮できない分離性能を得ている。また、本願発明の分離膜では、複合分離膜のアモルファス層の密度は下地のゼオライトより高いことが好ましい。下地のゼオライトの密度に対するアモルファス層の密度の比率を相対密度と定義した場合に、相対密度を高くすることで、アモルファス層の分離性能がゼオライトより高くなり、実用的に十分な分離性能が得られやすい。

[0182] 一方、相対密度を一定値以下にすることにより、アモルファス層の空隙率が適度に緻密となり、細孔が過剰に狭隘化し透過抵抗が高くなることなく、期待される透過成分のパーミアンスが低下しないため好ましい。公知のアモルファスシリカ（密度＝ 2.2 g/cm^3 ）とCHA型ゼオライト単体分離構造を想定した場合、相対密度は1.46である。一方、アモルファスシリカ分離膜として報告されている低い透過性能を考慮すると、相対密度1.46は上限と考えられる。従って相対密度は1.46以下、好ましくは1.30以下、さらに好ましくは1.15以下である。

なお、第二分離部の厚さについて、第一の態様と同様であるから、ここでは記載を省略する。

[0183] <複合分離膜の製造方法>

複合分離膜の製造方法は第一の態様における分離膜積層体の製造方法と同

様であり、その記載は省略する。

[0184] 本分離膜は水素と酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する事に好適に利用可能であって、第一の態様にて記載したものと同様である。したがって、ここでは詳細な記載は省略する。

[0185] また、ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜のいずれかが管状の支持体に形成される場合に、その支持体の内径等についても、第一の態様で記載したものと同様であり、また供給ガスの供給方法等についても、第一の態様で記載したものと同様である。したがって、ここでは記載を省略する。

[0186] (混合気体Mの圧力 F_M)

第二の態様における混合気体Mの圧力 F_M は第一の態様における混合気体Mの圧力 F_M と同様であり、ここでは記載を省略する。

本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法における混合気体Mの相対湿度(RH_M)についても、第一の態様記載されるのと同様であり、ここでは記載を省略する。

なお、供給側最大レイノルズ数及び／又は透過側最大レイノルズ数を5以上2000以下とするように混合気体Mを供給することが好ましい。

[0187] また、混合気体Mは、火炎伝播抑制機構を通過させた後に分離膜を通過させ、水素の分離・回収をすることが好ましい。このような態様をとることで、火炎伝播をより容易に抑制することができる。

[0188] [分離モジュール又は分離塔]

本発明の分離モジュール又は分離塔は、少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから、水素を分離・回収するものである。

本発明の分離モジュール又は分離塔は、温度調整機構を有することが特徴である。温度調整機構によって、混合気体M、分離モジュール及び分離塔を加温することができ、水素酸素混合気体Mから、安全にかつ効率的に水素を分離・回収することができる。

[0189] <温度調整機構>

温度調整機構は、例えば、熱媒体を流通させる管状流路であってもよく、

分離モジュール又は分離塔の外筒の外壁面に接するように設置することができる。また、当該外筒の外壁面に効率よく温風を当てる機構等であってもよく、当該外筒の外壁面に直接巻き付ける発熱体であってもよい。中でも、熱媒体を流通させる管状流路であることが好ましく、例えば水を熱媒体とする場合、分離モジュール又は分離塔とは別の場所において水を加温／冷却する機構を設けて温度調整してもよい。

また、外壁面に直接巻き付ける発熱体である場合は、発熱体そのものは金属シース等によって被覆されている事が安全上好ましい。このような加温機構を用いて分離モジュール又は分離塔を加温する事で、本発明の分離膜はより高い分離性能とより高い透過性を同時に実現可能となる。

[0190] また、温度調整機構は断熱部を含んでいてもよく、断熱部によって、加温された混合気体Mの保温をすることができる。このため断熱部を有するようにする事で加温するためのエネルギー消費を抑制出来、かつ、加温が必要な部分の均熱性を向上させる事などが可能となる。さらに、断熱部によって、後に詳述する分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} を所望の範囲に容易にすることができる。

[0191] 分離モジュール又は分離塔は、その温度 T_{os} が下記式（2-V11）を満たすことが好ましい。

$$51\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{os}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 220\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-V11)$$

T_{os} が $51\text{ }^\circ\text{C}$ 以上とすることで、分離・回収において、水素の透過性能が優れ、本発明の効果を達成しやすく好ましい。この構成は、分離膜を使用して分離・回収を行うときに特に好ましい。

T_{os} については、さらに下記式（2-V111）を満たすことが好ましい。

$$70\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{os}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-V111)$$

[0192] T_{os} は高ければ高いほど、分離膜を透過する水素のパーミエンスが上がるため好ましく、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 以上であることが最も好ましい。

一方、 T_{os} の上限値については、例えば、分離膜を用いた場合には、分離膜の耐熱性等の耐性に依存するが、具体的には、 T_{os} は 220°C 以下であればよく、分離膜の耐熱性が確保されるとともに、消炎性能も担保される。

以上の観点から、 T_{os} の上限値としては、 200°C 以下であることが好ましい。

また、例えば分離膜として無機の膜を使用した場合には、膜の耐性が十分確保されるとともに、分離膜等の部材の連結部分の構造に対しても、耐熱性等の耐性を確保することができる。

[0193] また、上限値としては、 150°C 以下であることがさらに好ましい。上限値が 150°C 以下であると、分離膜として無機の膜を使用した場合に、膜の再生時に水を除去することによって、分離膜の長期的な膜変性を抑制することができる。さらに、上限値が 120°C 以下であることが好ましい。 T_{os} が 120°C 以下であると消炎性能を確保できる。以上の観点から、 T_{os} は 95°C 以下であることが特に好ましい。

また、例えば分離膜として有機膜を使用した場合には、 T_{os} の上限値は 100°C 以下であることが、有機膜の熱的な劣化を生じさせない点から好ましい。

[0194] 本発明の分離モジュール又は分離塔は、分離膜を搭載することが好ましい。分離膜としては、前述の通りであり、本発明の分離モジュール又は分離塔においても、同様の分離膜を好適に用いることができる。特に、分離膜としては、耐熱性等の耐性の点で、無機膜が好ましく、透過性能の点でゼオライト膜が好ましい。そして分離膜が表面修飾したゼオライト膜を有することが、最も好ましい。

また、分離膜が管状の支持体を有する場合には、該支持体の内径 $\phi_i(\text{mm})$ が下記式(2-1X)を満たすことが好ましい。

$$6 \leq \phi_i \leq 16 \cdots (2-1X)$$

式(1X)を満足することで、分離モジュール又は分離塔の強度が十分に

得られ、例えば、着火及びこれに引き続く爆轟が発生したときも、ある程度の耐性を得ることができる。

また、分離膜は、これを外筒に搭載しモジュール化し、分離モジュール又はさらに大型の分離塔として構成する事で、分離・回収プロセスに好適に適応可能である。

[0195] 本発明の分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔を用いて混合気体Mを分離する場合、当該分離モジュール又は分離塔の中のガス流通は層流である事が好ましい。特に、水素及び酸素の混合気体の分離においては、混合気体M（供給ガス）、分離膜を透過した後の混合気体M（透過ガス）、混合気体Mの分離膜を非透過だった部分（非透過ガス）とも、水素と酸素の組成比を気体の流れ方向に対して正確に把握する事が望まれる。これは、流通する水素酸素混合気体が、爆発範囲あるいは爆轟範囲となっているかどうかなどを混合気体の流れ方向に対して把握するためである。一般に気体の粘度は温度上昇と共に上昇するため、他の条件が同一であれば高温の方が混合気体の流れは層流としやすい。この観点からは、本発明の分離膜及び分離モジュール又は分離塔を用いて、適切な温度範囲内で加温分離する事には分離膜の透過性能と分離性能を共に向上させる事に加えて、分離モジュール又は分離塔内の混合気体の流れを層流に維持できる相乗効果があり、非常に好ましい。

[0196] さらにこの観点で、分離膜モジュール又は分離塔の内壁と当該内壁に最も近接する分離膜表面との間隔の下限は、現実のモジュール製造時に必要な組み立て許容度等を考慮すると0.1cm以上である事が好ましい。また、0.2cm以上である事がより好ましく、0.5cm以上である事がさらに好ましく、1cm以上である事が最も好ましい。

一方、分離膜モジュール又は分離塔の内壁と当該内壁に最も近接する分離膜表面との間隔を抵当な範囲内とすることで、混合気体の流れとして層流を維持しやすいことから好ましい。この観点から当該間隔の上限は、50cm以下である事が好ましく、25cm以下である事がより好ましく、10cm以下である事がさらに好ましく、2cm以下である事が最も好ましい。

[0197] 分離モジュール又は分離塔を構成する外筒部の材質は、任意の材質を選択可能であり、第一の態様で記載したものを採用することができ、好適範囲も同様である。

当該外筒は、他の機能も付加的に有する事は好ましく、脱湿機構を内在する事は好ましく、加温機構を有する事も好ましく、火炎伝播機能を有する事も好ましい。

[0198] <脱湿機構>

脱湿機構については、第一態様と好適範囲も含めて同様であり、ここでは記載を省略する。

また、脱湿機構と加温機構を合わせて採用することも第一態様に記載の通りである。

[0199] <火炎伝播抑制機構>

火炎伝播抑制機構についても、第一の態様で記載されたものと同様であり、ここでは記載を省略する。

[0200] 本発明の分離膜、分離モジュール又は分離塔を用いた混合気体からの水素の分離・回収システムにおいては、当該水素を含む混合気体の種類には特に制約はない。ここで、当該混合気体には酸素が含まれ、二酸化炭素、アルゴン、窒素、メタンの少なくとも1種から選択されるガスを含む事が好ましい。

さらに、当該混合気体は回収対象である水素に加えて酸素を含み、不純物を除き二酸化炭素、アルゴン、窒素、メタンから選択されるガスから構成される事がより好ましい。また、当該混合気体は回収対象である水素に加えて、酸素、窒素から選択される気体から構成される事がさらに好ましい。また、当該混合気体は回収対象である水素に加えて酸素から構成される事が最も好ましい。また、当該混合気体は湿潤ガスであってもよいが、乾燥ガスである事がより好ましい。

[0201] 本発明の分離膜、分離モジュール又は分離塔を用いた混合気体からの水素の分離・回収システムにおいては、当該混合気体の分離モジュール又は分離

塔の少なくともいずれか一方の温度 T_{gm} は 45°C 以上 200°C 以下であることが好ましい。

特に、本発明の分離膜が水素：酸素＝2：1の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）から水素の分離・回収をする用途に好適に利用可能であることから、 200°C 以下とすることは安全性の観点から好ましい。また、本発明者らの検討では特に水素ガスのパーミアンスを適切な範囲で高くするには、分離モジュール又は分離塔は 45°C 以上が適切であった。しかし、これに加えて分離対象である混合気体の温度も予熱するなどして分離モジュール又は分離塔と同様に加熱しておく事が効果的であった。よって、当該混合気体、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度範囲の下限は、 45°C 以上であって、 51°C 以上が好ましく、 60°C 以上がより好ましく、 70°C 以上がさらに好ましく、 80°C 以上が最も好ましい。

また、当該混合気体、分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれか一方の温度範囲の上限は 200°C 以下であって、 150°C 以下が好ましく、 140°C 以下がより好ましく、 130°C 以下がさらに好ましく、 120°C 以下が最も好ましい。

本発明者らの検討では化学量論組成を有する水素：酸素＝2：1の水素酸素混合気体の分離には、 85°C ～ 115°C の範囲であることが好ましく、分離対象混合気体を予熱し、分離モジュールの外筒部分も加温して、加温分離する事が最も好ましく効果的であった。

また、特に加温機構の熱媒体として水を用いる場合は 85°C ～ 95°C に分離対象混合気体を予熱し、分離モジュールの外筒部分も加温して、加温分離する事が最も好ましく効果的であった。

[0202] [水素回収システム]

本発明の水素回収システムは、少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する水素回収システムであって、分離部を有し、該分離部が温度調整機構を有することを特徴とする。本発明においては、分離部として、前述の分離モジュール又は分離塔を用いることが好ましい。

また、温度調整機構については、前述の分離モジュール又は分離塔で記載したものと同様である。すなわち、温度調整機構は熱媒体を流通させる管状流路であってもよく、断熱部を含んでいてもよい。断熱部によって、加温された混合気体Mを保温をすることができる。

[0203] 本発明の水素回収システムにおいて、分離部の温度 T_{gm} が下記式（2-1）を満たすことが好ましい。

$$45\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{gm}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-1)$$

ここで、 T_{gm} は分離部の温度であり、具体的には、当該混合気体の温度、又は分離モジュール又は分離塔の少なくともいずれかにおける内部の分離膜の温度である。

また、 T_{gm} については、さらに下記式（2-11）を満たすことが好ましい。

$$70\text{ (}^\circ\text{C)} \leq T_{gm}\text{ (}^\circ\text{C)} \leq 200\text{ (}^\circ\text{C)} \cdots (2-11)$$

[0204] 本発明の水素回収システムにおける分離部は、分離膜を有することが好ましい。分離膜としては、前述の通りであり、特に、耐熱性等の耐性の点で、無機膜が好ましく、透過性能の点でゼオライト膜が好ましい。

[0205] 本発明の水素回収システムとしては、分離膜、分離膜モジュール又は分離塔に供給する混合気体の圧力を目的に応じて調整する機構を有する事が好ましい。図4に本発明の混合気体Mの分離に用いる装置（水素回収システム）の概略図を示す。

[0206] <加圧機構>

加圧機構については、第一の態様で記載したものと同様であり、ここでは記載を省略する。

[0207] <減圧機構>

本発明の水素回収システムとしては、前記分離モジュール又は分離塔よりも下流側に減圧機構を有することが好ましい。詳細には第一の態様で記載した通りであり、ここでは記載を省略する。なお、真空ポンプも、第一の態様の記載と同様である。

[0208] また、本発明の回収システムとしては、他の機能も付加的に有する事は好ましく、脱湿機構を内在する事は好ましく、加温機構を有する事も好ましく、火炎伝播機能を有する事も好ましい。

[0209] <脱湿機構>

脱湿機構について、第一の態様で記載したものと同様であるので、ここでは記載を省略する。

<加温機構>

加温機構についても、第一の態様で記載したものと同様であるので、ここでは記載を省略する。

[0210] <火炎伝播抑制機構>

火炎伝播抑制機構について、第一の態様で記載したものと同様であるので、ここでは記載を省略する。

[0211] 本発明の水素回収システムにおいて、前述の分離膜を搭載する分離モジュール又は分離塔を有する場合には、前述の通り、分離膜モジュール又は分離塔の内壁と当該内壁に最も近接する分離膜表面との間隔は、0.1 cm以上、50 cm以下である事が好ましい。0.1 cm以上であると、モジュール製造時に必要な組み立て許容度が広くなり、50 cm以下であるとガスの流れの層流を維持することが容易である。以上の観点から、該間隔は0.2 cm以上がより好ましく、0.5 cm以上がさらに好ましく、1 cm以上が最も好ましい。また、25 cm以下がより好ましく、10 cm以下がさらに好ましく、2 cm以下が最も好ましい。

[0212] また、分離膜が管状の支持体を有する場合には、該支持体の内径 ϕ_i (mm)が、6 mm以上16 mm以下であることが好ましい。すなわち、下記式(2-1X)を満たすことが好ましい。

$$6 \leq \phi_i \leq 16 \cdots (2-1X)$$

式(2-1X)を満足することで、分離モジュール又は分離塔の強度が十分に得られ、例えば、着火及びこれに引き続く爆轟が発生したときも、ある程度の耐性を得ることができる。

[0213] 本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、 5°C 以上 200°C 以下の温度で導出される水素パーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体 L (例えば酸素)のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)とが、 $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ を満たす分離膜を用いることが好ましい。

さらに本発明の分離膜を用いた水素の分離・回収方法では、好ましくは、動的分子径が相対的に小さい水素と相対的に大きい気体 L において、 $0 < E_p(L) < E_p(S)$ をも満たす分離膜を用いて水素の分離・回収を行う。水素ガスを含む混合気体 M から水素ガスを分離・回収する場合、このような特性を有すると、分離対象となる混合気体 M 、分離膜、分離膜モジュール、水素回収システム等を適切な温度に加温する「加温分離」によって、水素ガスのパーミアンス $P(S)$ を向上させつつ、気体 L に対する水素ガスの選択性 $\alpha(S/L) = P(S)/P(L)$ も同時に向上可能あって、非常に好ましい。

実施例

[0214] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0215] 実施例 1 – 1

水熱合成用の反応混合物として、以下のものを調製した。

$1 \text{ mol/L} - \text{NaOH}$ 水溶液 7.2 g と $1 \text{ mol/L} - \text{KOH}$ 水溶液 28.8 g と水 570.05 g を混合したものに水酸化アルミニウム (Al_2O_3 53.5 質量%含有、アルドリッチ社製) 0.975 g を加えて攪拌し溶解させ、透明溶液とした。これに有機テンプレートとして、 TMA DAOH (N,N,N -Trimethyl-1-adamantylammonium Hydroxide) 水溶液 (TMA DAOH 25 質量%含有、セイケム社製) 12.15 g を加え、さらにコロイダルシリカ (日産化学社製 スノーテック-40) 54 g を加えて30分攪拌し、反応混合物とした。

[0216] この反応混合物の組成 (モル比) は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{KOH}$

$\text{H} / \text{H}_2\text{O} / \text{TMADAOH} = 1 / 0.014 / 0.02 / 0.08 / 100 / 0.04$ 、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ である。

無機多孔質支持体としてアルミナチューブ（外径12mm、内径9mm）を400mmの長さに切断し用いた。

種結晶として、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NaOH} / \text{KOH} / \text{H}_2\text{O} / \text{TMADAOH} = 1 / 0.033 / 0.1 / 0.06 / 20 / 0.07$ のゲル組成（モル比）で160℃、2日間水熱合成して結晶化させたCHA型ゼオライトを用いた。この種結晶を1.0質量%水中に分散させた分散液に、上記支持体を30秒間浸漬した後引き上げ、無機多孔質支持体上端部に種結晶を担持させ、水熱合成に用いた。

[0217] このように種結晶を付着させた支持体と、同様に種結晶を付着させた支持体2本の合計3本を、上記反応混合物の入ったテフロン（登録商標）製内筒に垂直方向に浸漬してオートクレーブを密閉し、静置状態で、180℃、18時間、自生圧力下で加熱し、水熱合成による無機多孔質支持体上端部でのゼオライトの結晶成長を実施した。その後冷却を行い、ゼオライト単体分離構造を反応混合物から取り出し、洗浄後100℃で2時間以上乾燥させた。

[0218] テンプレート焼成前のゼオライト単体分離構造を電気炉で500℃、5時間焼成した。焼成後のゼオライト単体分離構造の質量と支持体の質量の差から求めた、支持体上端部に結晶化したCHA型ゼオライトの単位面積当たりの質量は60g/m²であった。生成した膜のXRDを測定したところCHA型ゼオライトが生成していることがわかった。X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度が $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度の2.5倍であった。

[0219] このような合成方法で得られた400mm長のCHA型ゼオライト単体分離構造を、200mm長に2分割して、直列に設置して総計400mm長試料として、100℃において、図2に示した装置を用いて、水蒸気とシリカ源としてメチルシリケートオリゴマーであるポリメトキシシロキサン（MKC（登録商標）シリケート、MS-51、三菱ケミカル社製）をそれぞれ入

れたバブラーを經由して供給気体をそれぞれ 50 ml/min 、CHA型ゼオライト単体分離構造が設置された反応管（図3）に供給することで、CHA型ゼオライト単体分離構造の上端部処理（第二分離部を形成する表面修飾）を行い、複合分離膜を準備した。各原料のバブラーからの気体による供給において、窒素ガスを水蒸気の供給に用い、ヘリウムをシリカ源の供給に用いた。反応管は内径 15 mm 、外径 20 mm 、全長 440 mm のステンレス製管であり、両端はフランジにより気体供給配管と接続でき、反応管内を気体が流通できる。処理は最初の1時間においては水蒸気を同伴する気体のみを供給し、反応管内を流通させ（第1処理段階）、次の2時間においては水蒸気を同伴する気体とポリメトキシシロキサンを同伴し運搬する気体を混合させ供給し、反応管内を流通させ（第2処理段階）、次の1時間では、水蒸気を同伴する気体のみを供給、反応管内を流通させた（第3処理段階）。処理過程の後、反応管内を放冷した後で、複合分離膜を取出し、さらに 130°C で1時間加熱処理した（第4処理段階）。ここで 200 mm 長の複合分離膜が2本準備できた。このうち1本を膜長さ 17.5 cm として分離膜モジュール内に装着し、気体分離実験の準備を完了した。

[0220] 得られた複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）をモジュール化した。分離モジュールは内径 16 mm ϕ の円筒形であって、搭載した外形 12 mm ϕ の複合分離膜の修飾表面との間に片側 2 mm の分離対象ガスの供給流路幅が構成されるようにした。ガス流通用の連結管部との結合のため、当該分離モジュール内で当該複合分離膜の表面が露出した長さは 175 mm であった。

[0221] 測定温度 T_{am} ($^\circ\text{C}$) を 16°C 、 50°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C として、当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。また、その結果を元に水素パーミアンス $P(\text{H}_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(\text{H}_2)$ (kJ/mol) と、酸素パーミアンス $P(\text{O}_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(\text{O}_2)$ とを導出した。

実験においては、分離対象気体をポンペ供給した水素と酸素の混合気体とし、前者を 133.3 ml/min 、後者を 66.7 ml/min として計 200.0 ml/min を分離膜及び分離膜モジュールに供給した。当該分離対象混合気体はその組成を水素：酸素＝ $2:1$ の化学量論組成とした。これは、光触媒材料を搭載した人工光合成プラント等における水の全分解から発生する水素と酸素を想定したものである。

評価に使用した測定系の模式図を図4に示す。当該測定系は規模を拡大すると人工光合成プラント等における水素回収システムとしても使用可能なものである。この際、加圧機構Aは用いず、脱湿機構Aとしてはシリカゲルを搭載した脱湿モジュールを使用した。この結果、分離モジュールに導入された混合ガスの相対湿度は全条件において 0.1% 以下であった。温度調整機構Aは用いず、火炎伝播抑制機構Aとしては、ジルコンビーズを配管内に詰めた充填配管と破裂板をエルボ配管で結合したものをを使用した。温度調整機構Bとしては温度調整可能な水槽を用い、前記分離モジュールをこの中に設置する事で、 16°C 、 50°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C における当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。なお、当該分離モジュールには、脱湿度機構B、可燃伝播抑制機構Bなどは一体化しなかった。

供給圧は図中加圧機構Bとして排圧弁を制御し、 20 kPa (G) とした。さらに、当該分離膜モジュールの透過側には、減圧機構として最大排気速度 580 L/min のスクロールポンプを準備し、これによって透過側を約 -99 kPa (G) の減圧とした。

[0222] 各温度における膜性能（分離モジュール性能）を表1に、また、水素回収システムとしてのプロセス性能を表2に示す。また図5には実験から導出した水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットの結果を示した。

[0223]

[表1]

表1

温度	水素パーミアンス	水素パーミアンスの 活性化エネルギー	酸素パーミアンス	酸素パーミアンスの 活性化エネルギー	分離係数
(°C)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	
T _{am}	P(S)=P(H ₂)	Ep(S)=Ep(H ₂)	P(L)=P(O ₂)	Ep(L)=Ep(O ₂)	$\alpha(S/L)=\alpha(H_2/O_2)$
16	1.03E-07	8.9	2.67E-09	5.5	38.5
50	1.54E-07		3.08E-09		50.1
70	1.92E-07		3.73E-09		51.5
80	2.03E-07		3.97E-09		51.1
90	2.17E-07		4.23E-09		51.3

[0224] [表2]

表2

	温度(T _{os} 又はT _{gm})	供給流量	透過側流量	透過側水素濃度	水素回収率	非透過側流量	非透過側水素濃度
	(°C)	(ml/min)	(ml/min)	(%)	(%)	(ml/min)	(%)
実施例1-1	16	200	60.9	98.2	44.9	139.1	52.8
	50		82.9	98.4	61.1	117.2	44.2
	70		95.8	98.2	70.5	104.2	37.7
	80		100.7	98.1	74.1	99.3	34.8
	90		104.1	98.0	76.5	95.9	32.7

[0225] これらの結果より、表1に示される通り、 $16(^{\circ}\text{C}) \leq T_{am}(^{\circ}\text{C}) \leq 90(^{\circ}\text{C})$ の間では、膜性能としては、以下が明らかとなった。

16℃から90℃に加温する事で水素パーミアンス $P(H_2)$ は約2倍になり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

また、16℃から90℃に加温する事で酸素パーミアンス $P(O_2)$ は約1.6倍にしかならなかった。

結果的に、16℃から90℃に加温する事で、水素酸素間の分離性能 $\alpha(H_2/O_2)$ は、約1.3倍となり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

導出された水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は8.9kJ/mol、酸素パーミアンス $P(O_2)$ の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ は5.51kJ/molであった。よって、 $0 < E_p(O_2) < E_p(H_2)$ であった。

各温度における水素パーミアンス $P(H_2)$ と酸素パーミアンス $P(O_2)$ は、 $P(O_2) < P(H_2)$ であった。

[0226] また、これらの結果より、表2に示される通り、 $16(^{\circ}\text{C}) \leq T_{os}(^{\circ}\text{C})$

) ≤ 90 (°C) の間では、あるいは 16 (°C) $\leq T_{gm}$ (°C) ≤ 90 (°C) の間では、水素回収システムとして、あるいは、分離・回収のプロセス性能として、以下が明らかとなった。

16 °C から 90 °C に加温する事で水素回収率は約 1.7 倍に向上した。これに伴い、 16 °C から 90 °C に加温する事で非透過側水素濃度は 52.8 体積% から 32.4 体積% にまで低減し、万一着火した際の爆轟威力が低減し、安全性が改善した。したがって、 16 °C から 90 °C に加温しても透過側水素濃度は約 98 体積% と安定であって、全温度範囲で化学量論組成の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の爆発範囲外（ 95.8 体積% 超）を安定的に実現できた。

[0227] このように、水素回収システムとしての、あるいは、分離・回収プロセス性能としての特性の改善は、複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の特異なパーミアンスの温度依存性に帰着するものであって、これまで広く知られている膜性能とは大きく異なるものである。

分離膜において、動的分子径の小さな分子のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、動的分子径の大きな分子の活性化エネルギーの絶対値に比較して、小さい（温度依存性が小さい）場合が一般的である。しかし、本複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）においては、それが逆であった事が確認された。

この結果、混合ガス中から相対的に動的分子径の小さい分子を分離・回収する際に、適切な範囲で加温すると、透過側水素濃度をほぼ維持したまま、水素回収率を向上させ、かつ、非透過側の水素濃度も低減可能である事が確認された。

[0228] なお、当該複合分離膜を搭載した分離モジュールにおいては、分離対象ガスのモジュール入り口における供給側最大レイノルズ数は表3の通りであって、層流と乱流の境界となる 2000 より十分小さく、供給ガスあるいは非透過ガスが表面修飾された複合分離膜のゼオライト膜側において、安定層流として供給されていた事が確認された。また、分離対象ガスのモジュール透

過側出口における透過側最大レイノルズ数も表3の通りであって、層流と乱流の境界となる2000より十分小さく、透過ガスが複合分離膜の支持体側において、安定層流として流通していた事が確認された。

[0229] [表3]

表3

温度(Tos又はTgm) (°C)	供給側最大 レイノルズ数	透過側最大 レイノルズ数
16	58	135
50	54	171
70	52	189
80	51	195
90	50	198

[0230] 実施例1-2

以下の様に、実施例1-1に記載したのと同様の複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）を6本準備した。これらそれぞれの膜長さを170mmとして加温機構を有する分離モジュール6台にそれぞれ搭載した。図6は当該加温機構を有する分離モジュールの模式図である。当該分離モジュールはその外側に熱媒体として水やフッ素系不活性液体等を流通可能な管状流路を準備し、かつ、それを取り囲むように断熱部を有する構成とした以外は実施例1-1と同様とした。

[0231] その後、これら6台の分離モジュールを直列連結して、102cmの膜長さを有する分離モジュールと等価な構成とした。この際に各分離モジュールの管状流路も連結し加温可能な様にした。このような準備の後で、当該直列連結型の分離モジュールを用いて、水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）からの水素分離・回収が可能な水素回収システムを構成した。その概念図は図4に示す。

当該回収システムは規模を拡大すると人工光合成プラント等における水素回収システムとしても使用可能なものである。図4において、本実施例の場合には、加圧機構A及びBは用いず、脱湿機構Aとしてはシリカゲルを搭載した脱湿モジュールを2本使用した。その結果、分離モジュールに導入され

た混合ガスの相対湿度は全条件において0.1%以下であった。

また、温度調整機構Aは用いず、火炎伝播抑制機構Aとしては、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）を使用した。温度調整機構Bとしては図6に示した分離モジュールと一体化した管状流路に恒温槽からの温水を供給して実現した。なお、当該分離モジュールには、脱湿度機構B、火炎伝播抑制機構Bなどは一体化しなかった。また、水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の供給圧は図中加圧機構Bとして何も使用せず0kPa（G）とした。また、加圧機構Bの後段には安全性確保のために、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）をさらに設置した。また、当該分離膜モジュールの透過側には、減圧機構として最大排気速度120L/minのダイヤフラムポンプを準備し、これによって透過側を-92kPa（G）よりも減圧とした。減圧機構の後段においても安全性確保のために、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）をさらに設置した。

ここで、分離モジュールの温度Tosを90℃とし、水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）を900ml/min供給して、水素回収システムとしてのプロセス性能を評価した。この結果を表4に示す。

減圧機構として準備したダイヤフラムポンプが吸引する透過側の水素濃度は98.2体積%と爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。また、水素回収率も75.8%と高く、高効率な水素回収が確認された。なお、この際の供給圧は0kPa（G）と十分に低く、水素爆鳴気の供給条件としては理想的であった。

[0232] 実施例1-3

水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の供給量を510ml/minとした以外は、実施例1-2の水素回収システムを用いて、プロセス性能を評価した。この結果を表4に示す。

減圧機構として準備した可動部を有するダイヤフラムポンプによって、透過側の圧力は-92.5kPa（G）の減圧であった。また、可動部を有す

るダイヤフラムポンプが吸引する透過側の水素濃度は96.8体積%と爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。また、水素回収率も93.7%と非常に高く、超高効率な水素回収が確認された。さらに、可動部をその下流に有さない非透過側の水素濃度も12.1体積%と低く、爆轟範囲外と出来た。このように安全で超高効率な水素酸素分離が実現できた。なお、この際の供給圧は0 kPa (G) と十分に低く、水素爆鳴気の供給条件としては理想的であった。

[0233] 実施例 1-4

分離モジュール温度を70℃とし、また、水素：酸素=2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の供給量を450 ml/minとした以外は、実施例1-2の水素回収システムを用いて、プロセス性能を評価した。この結果を表4に示す。

減圧機構として準備した可動部を有するダイヤフラムポンプによって透過側の圧力は-94.5 kPa (G) の減圧であった。また、可動部を有するダイヤフラムポンプが吸引する透過側の水素濃度は96.6体積%と爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。また、水素回収率も94.8体積%と非常に高く、超高効率な水素回収が確認された。さらに、可動部をその下流に有さない非透過側の水素濃度も10.0体積%と低く、爆轟範囲外と出来た。このように安全で超高効率な水素酸素分離が実現できた。なお、この際の供給圧は0 kPa (G) と十分に低く、水素爆鳴気の供給条件としては理想的であった。

[0234] 実施例 1-5

分離モジュール温度を50℃とし、また、水素：酸素=2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の供給量を300 ml/minとした以外は、実施例1-2の水素回収システムを用いて、プロセス性能を評価した。この結果を表4に示す。

減圧機構として準備した可動部を有するダイヤフラムポンプによって透過側の圧力は-95.5 kPa (G) の減圧であった。また、可動部を有する

ダイヤフラムポンプが吸引する透過側の水素濃度は 95.9 体積％と爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。また、水素回収率も 97.3 ％と非常に高く、超高効率な水素回収が確認された。さらに、可動部をその下流に有さない非透過側の水素濃度も 7.0 体積％と非常に低く、爆轟範囲外と出来た。このように安全で超高効率な水素酸素分離が実現できた。なお、この際の供給圧は 0 kPa (G) と十分に低く、水素爆鳴気の供給条件としては理想的であった。

[0235] [表4]

	温度(Tos又はTgm)	供給流量	透過側流量	透過側水素濃度	水素回収率	非透過側流量	非透過側水素濃度
	(°C)	(ml/min)	(ml/min)	(%)	(%)	(ml/min)	(%)
実施例1-2	90	900	463	98.2	75.8	437	34.3
実施例1-3	90	510	329	96.8	93.7	183	12.1
実施例1-4	70	450	295	96.6	94.8	155	10.0
実施例1-5	50	300	203	95.9	97.3	97	7.0

[0236] 実施例 1－6

水熱合成用の反応混合物として、以下のものを調製した。

1 mol/L-NaOH水溶液 1.44 gと1 mol/L-KOH水溶液 5.76 gと水 114.01 gを混合したものに水酸化アルミニウム (Al₂O₃ 53.5 質量％含有、アルドリッチ社製) 0.195 gを加えて攪拌し溶解させ、透明溶液とした。これに有機テンプレートとして、TMADAOH水溶液 (TMADAOH 25 質量％含有、セイケム社製) 2.43 gを加え、さらにコロイダルシリカ (日産化学社製 スノーテック-40) 10.8 gを加えて30分攪拌し、反応混合物とした。

[0237] この反応混合物の組成 (モル比) は、SiO₂/Al₂O₃/NaOH/KOH/H₂O/TMADAOH=1/0.014/0.02/0.08/100/0.04、SiO₂/Al₂O₃=70である。

無機多孔質支持体としてアルミナチューブ (外径 12 mm、内径 9 mm) を 400 mm の長さに切断し用いた。

種結晶として、SiO₂/Al₂O₃/NaOH/KOH/H₂O/TMADAOH=1/0.033/0.1/0.06/20/0.07 のゲル組成 (

モル比)で160℃、2日間水熱合成して結晶化させたCHA型ゼオライトを用いた。この種結晶を1.0質量%水中に分散させた分散液に、上記支持体を30秒間浸漬した後引き上げ、無機多孔質支持体上端部に種結晶を担持させ、水熱合成に用いた。

[0238] このように種結晶を付着させた支持体と、同様に種結晶を付着させた支持体2本の合計3本を、上記反応混合物の入ったテフロン(登録商標)製内筒に垂直方向に浸漬してオートクレーブを密閉し、静置状態で、180℃、18時間、自生圧力下で加熱し、水熱合成による無機多孔質支持体上端部でのゼオライトの結晶成長を実施した。その後冷却を行い、ゼオライト単体分離構造を反応混合物から取り出し、洗浄後100℃で2時間以上乾燥させた。

[0239] テンプレート焼成前のゼオライト単体分離構造を電気炉で500℃、5時間焼成した。生成した膜のXRDを測定したところCHA型ゼオライトが生成していることがわかった。X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度が $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度の2.5倍であった。

[0240] このような合成方法で得られた80mm丈のCHA型ゼオライト単体分離構造を、100℃において、図2に示した装置を用いて、水蒸気とシリカ源としてメチルシリケートオリゴマーであるポリメトキシシロキサン(MKC(登録商標)シリケート、MS-56、三菱ケミカル社製)をそれぞれ入れたバブラーを経由して供給気体をそれぞれ50ml/min、CHA型ゼオライト単体分離構造が設置された反応管(図3)に供給することで、ゼオライト単体分離構造上端部処理を行い、複合分離膜を準備した。この処理においては、当該80mm丈のCHA型ゼオライト単体分離構造に加え他の3本の80-100mm丈のCHA型ゼオライト単体分離構造の計4本を直列に設置し処理を行った。

各原料のバブラーからの気体による供給において、窒素ガスを水蒸気の供給に用い、ヘリウムをシリカ源の供給に用いた。反応管は内径15mm、外径20mm、全長440mmのステンレス製管であり、両端はフランジにより気体供給配管と接続でき、反応管内を気体が流通できる。処理は最初の1

時間においては水蒸気を同伴する気体のみを供給し、反応管内を流通させ（第1処理段階）、次の5時間においては水蒸気を同伴する気体とポリメトキシシロキサンを同伴し運搬する気体を混合させ供給し、反応管内を流通させ（第2処理段階）、次の1時間では、水蒸気を同伴する気体のみを供給、反応管内を流通させた（第3処理段階）。処理過程の後、反応管内を放冷した後で、複合分離膜を取出し、さらに130℃で1時間加熱処理した（第4処理段階）。

[0241] 得られた支持体長さ80mmの複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）を用いてモジュール化の準備を行った。分離モジュールは内径15mmφの円筒形であって、搭載した外形12mmφの複合分離膜の修飾表面との間に片側1.5mmの分離対象ガスの供給流路幅が構成されるようにした。ガス流通用の連結管部との結合のため、当該分離モジュール内で当該複合分離膜の表面が露出した長さは59mmであった。

[0242] 当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。また、その結果を元に水素パーミアンス $P(H_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ (kJ/mol) と、酸素パーミアンス $P(O_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ とを導出した。当該導出においては、供給ガスを水素と酸素それぞれの単体ガスとした場合と、水素：酸素＝2：1の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）とした2つの方法を行った。

先ず、図4に示した測定系を用いて、分離膜及び分離膜モジュールに水素単体ガス、酸素単体ガスをそれぞれ200ml/minを供給し、それぞれのパーミアンスの活性化エネルギーを求めた。この際、温度調整機構Bとして用いた温度調整可能な水槽温度を16℃～80℃の範囲とした点、供給圧は図中加圧機構Bとして排圧弁を制御し、19kPa (G) とした点、以外は、実施例1-1と同様にして水素単体ガスと、酸素単体ガスそれぞれに対する膜性能（分離モジュール性能）を求めた。この結果を表5にまとめた。

なお、図7は、水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エ

エネルギーを導出したアレニウスプロットの結果である。この結果導出された水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は 13.4 kJ/mol 、酸素パーミアンス $P(O_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ は 7.1 kJ/mol であった。

[0243] [表5]

表 5

温度	水素パーミアンス	水素パーミアンスの 活性化エネルギー	酸素パーミアンス	酸素パーミアンスの 活性化エネルギー	分離係数
(°C)	($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)	(kJ/mol)	($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)	(kJ/mol)	
Tam	$P(S)=P(H_2)$	$E_p(S)=E_p(H_2)$	$P(L)=P(O_2)$	$E_p(L)=E_p(O_2)$	$\alpha(S/L)=\alpha(H_2/O_2)$
16	6.26E-08	13.4	1.94E-09	7.1	32.2
50	1.17E-07		2.58E-09		45.4
70	1.52E-07				
80	1.72E-07		3.34E-09		51.6

[0244] 本実施例 1－6 の結果と、実施例 1－1 の結果と比較すると、ゼオライト単体分離構造上端部処理（表面修飾処理）において、複合分離膜を作製する際の第 2 処理段階が長時間であると、水素パーミアンスの活性化エネルギー $E_p(S)$ あるいは $E_p(H_2)$ も、酸素パーミアンスの活性化エネルギー $E_p(L)$ あるいは $E_p(O_2)$ もそれぞれ大きくなった（温度依存性が強くなった）。しかしながら、それぞれの処理条件において $5(^{\circ}\text{C}) \leq T_{am}(^{\circ}\text{C}) \leq 200(^{\circ}\text{C})$ の範囲では、 $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ あるいは $|E_p(O_2)| < |E_p(H_2)|$ の関係は不変であった。

[0245] 実施例 1－7

供給圧は図 4 の加圧機構 B として排圧弁を制御し、 19 kPa (G) とした以外は、実施例 1－6 と同様に、分離対象気体をボンベ供給した水素と酸素の混合気体とし、前者 133.3 ml/min 、後者 66.7 ml/min 、合計 200.0 ml/min として分離膜及び分離膜モジュールに供給する方法で水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ と、酸素パーミアンス $P(O_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ を求めた。この結果を表 6 にまとめた。なお、図 8 は、水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットの結果である。この結果導出された水素パーミアンス $P(H_2)$

の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は 13.5 kJ/mol 、酸素パーミアンス $P(O_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ は 7.2 kJ/mol であった。

[0246] [表6]

表 6

温度	水素パーミアンス	水素パーミアンスの 活性化エネルギー	酸素パーミアンス	酸素パーミアンスの 活性化エネルギー	分離係数
(°C)	($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)	(kJ/mol)	($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)	(kJ/mol)	
T _{am}	$P(S)=P(H_2)$	$E_p(S)=E_p(H_2)$	$P(L)=P(O_2)$	$E_p(L)=E_p(O_2)$	$\alpha(S/L)=\alpha(H_2/O_2)$
16	5.67E-08	13.5	2.95E-09	7.2	19.2
50	1.18E-07		4.14E-09		28.5
70	1.50E-07		4.86E-09		30.8
80	1.61E-07		4.98E-09		32.4
90	1.79E-07		5.52E-09		32.4

[0247] 水素単体ガスと酸素単体ガスそれぞれに対する膜性能から導出した結果と、水素酸素混合ガス（水素：酸素＝ $133.3:66.7=2:1$ ）から導出した結果に共通する $16(^{\circ}\text{C}) \leq T_{am}(^{\circ}\text{C}) \leq 80(^{\circ}\text{C})$ の間では、膜性能及び分離モジュール性能としては、以下が明らかとなった。

16℃から80℃に加温する事で水素パーミアンス $P(H_2)$ は表5に示した単体ガス供給時には約2.7倍、表6に示した混合ガス供給時には約2.8倍となり膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

16℃から80℃に加温する事で酸素パーミアンス $P(O_2)$ は表5に示した単体ガス供給時には約1.7倍、表6に示した混合ガス供給時にも約1.7倍にしかならなかった。

結果的に、16℃から80℃に加温する事で、水素酸素間の分離性能 $\alpha(H_2/O_2)$ は、約1.6～1.7倍となり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

導出された水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は単体ガス供給時には 13.4 kJ/mol 、混合ガス供給時には 13.5 kJ/mol であって、酸素パーミアンス $P(O_2)$ の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ は単体ガス供給時には 7.1 kJ/mol 、混合ガス供給時には 7.2 kJ/mol であった。よって、いずれの測定条件においても、 $|E_p(L)| < |E_p(S)|$ あるいは $|E_p(O_2)| < |E_p(H_2)|$ であった。

各温度における水素パーミアンス $P(H_2)$ と酸素パーミアンス $P(O_2)$ は、単体ガス供給時でも、混合ガス供給時でも、 $P(L) < P(S)$ あるいは $P(O_2) < P(H_2)$ であった。

一方、50℃と90℃における混合ガス供給時の水素回収システムとしてのプロセス性能を表7に示す。

[0248] [表7]

表 7

温度(Tos又はTgm)	供給流量	透過側流量	透過側水素濃度	水素回収率	非透過側流量	非透過側水素濃度
(°C)	(ml/min)	(ml/min)	(%)	(%)	(ml/min)	(%)
50	200	26.4	98.1	19.4	174.1	61.9
90		39.2	98.2	28.9	161.0	59.0

[0249] これらの結果より水素回収システムとしては、あるいは、分離・回収のプロセス性能としては、以下が明らかとなった。

50℃から90℃に加温する事で水素回収率は約1.5倍となり、向上した。50℃から90℃に加温しても透過側水素濃度は約98体積%と安定的であって、化学量論組成の水素酸素混合ガス（水素爆鳴気）の爆発範囲外（95.8体積%超）を安定的に実現した。

水素回収システムとしての、あるいは、分離・回収プロセス性能としての特性の改善は複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の特異なパーミアンスの温度依存性に帰着するものであって、これまで広く知られている膜性能とは大きく異なるものである。

分離膜において、動的分子径の小さな分子のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、動的分子径の大きな分子の活性化エネルギーの絶対値に比較して、小さい（温度依存性が小さい）場合が一般的である。しかし、本複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）においては、それが逆である事が確認された。この結果、混合ガス中から相対的に動的分子径の小さい分子を分離・回収する際に、適切な範囲で加温すると、透過側水素濃度をほぼ維持したまま、水素回収率を向上させ、かつ、非透過側の水素濃度も低減可能である事が確認された。

[0250] 実施例 1－8

実施例 1-1 と同様にして得られた 400 cm 長 CHA 型ゼオライト単体分離構造 1 本を 200 mm 長に 2 分割して、そのうち 1 本の 200 mm 長 CHA 型ゼオライト単体分離構造を、図 2 に示す原料供給気体流通式ゼオライト単体分離構造上端部処理装置の反応管に入れた。当該反応管内の処理（表面修飾処理）は、200 cm 長の膜試料の本数を 1 本とし、窒素ガスをシリカ源の供給にも用いたこと以外は実施例 1-1 と同様にして行った。

処理過程の後、反応管内を放冷した後で、複合分離膜を取り出した。ここで 200 mm 長の複合分離膜が 1 本準備された。この複合分離膜を膜長さ 17.5 cm として分離膜モジュール内に装着し、気体分離実験の準備を完了した。

当該複合分離膜（表面修飾した CHA 型ゼオライト膜／表面修飾 CHA 膜）の膜性能評価と、水素／窒素分離実験を行った。また、その結果を元に水素パーミアンス $P(H_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ (kJ/mol) と、窒素パーミアンス $P(N_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(N_2)$ とを導出した。当該導出においては、供給ガスは水素：窒素 = 2 : 1 の水素窒素混合ガスとし、図 4 に示した測定系を用いた。

[0251] 温度調整機構 B として、温度調整可能なオープン温度を 30℃～130℃の範囲として用いた点、供給圧は図 4 の加圧機構 B として排圧弁を制御し、100 kPa (G) とした点、減圧機構を用いなかった点以外は、実施例 1-1 と同様にして水素窒素混合ガスに対する膜性能（分離モジュール性能）を求めた。この結果を表 8 にまとめた。

なお、図 9 は、水素パーミアンスと窒素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットの結果である。この結果導出された水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は 10.0 kJ/mol、酸素パーミアンス $P(O_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ は 0.8 kJ/mol であった。

[0252]

[表8]

表 8

温度	水素パーミアンス	水素パーミアンスの 活性化エネルギー	窒素パーミアンス	窒素パーミアンスの 活性化エネルギー	分離係数
(°C)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	
Tam	$P(S)=P(H_2)$	$Ep(S)=Ep(H_2)$	$P(L)=P(N_2)$	$Ep(L)=Ep(N_2)$	$\alpha(S/L)=\alpha(H_2/N_2)$
30	9.75E-08	10.0	1.22E-09	0.8	78
50	1.27E-07		1.25E-09		102
80	1.87E-07		1.27E-09		148
100	2.26E-07		1.30E-09		174
130	2.45E-07		1.32E-09		186

[0253] 本実施例 1－8 の結果と、実施例 1－1 の結果とを合わせて考察すると、以下が分かる。

分離膜において、動的分子径の小さな分子のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、動的分子径の大きな分子の活性化エネルギーの絶対値に比較して、小さい（温度依存性が小さい）場合が一般的である。しかし、本複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）において、水素、酸素、窒素の二原子分子間においては、それが逆である事が確認された。

すなわち、水素の動的分子径は 2.89 Å、酸素の動的分子径は 3.46 Å、窒素の動的分子径は 3.64 Å であって、従来の知見からは、水素パーミアンスの活性化エネルギーが最も小さく、次いで酸素パーミアンスの活性化エネルギー、窒素パーミアンスの活性化エネルギーは最も大きいと考えられる。しかし、本複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）ではこの結果が逆であった。具体的には、水素パーミアンスの活性化エネルギーが最も大きく 8.9～10.0 kJ/mol、次いで酸素パーミアンスの活性化エネルギーが 5.5 kJ/mol、窒素パーミアンスの活性化エネルギーは最も小さく 0.8 kJ/mol であった。

[0254] この結果、混合ガス中から相対的に動的分子径の小さい分子を分離・回収する際に、適切な範囲で加温すると、透過側水素濃度をほぼ維持したまま、水素回収率を向上させ、かつ、非透過側の水素濃度も低減可能である事が確認された。

なお、この結果からは、例えば、空気から酸素と窒素を分離するような空

気分離を想定する際にも、複合分離膜用いた加温分離によって、高効率に酸素と窒素を分離する事が可能になると考えられる。すなわち、単純な分子篩ではない複合的現象によって、前述のガスパーミアンスの活性化エネルギーの傾向が発現する可能性のある、例えば、CHA型ゼオライト膜上に形成されたシリカ修飾部を有する複合分離膜、CHA型以外の各種ゼオライト膜上に形成されたシリカ修飾部を有する複合分離膜、ゼオライト膜上に形成された炭素ネットワークを有する複合分離膜、各種CVD／ゾルゲル法で作製されたシリカ膜上に形成された炭素ネットワークを有する複合分離膜、炭素膜上に形成されたシリカ修飾部を有する複合分離膜等の複合的構造を有する分離膜などにおいて、同様の特性が発現する可能性が考えられる。すなわち、第一分離部と第二分離部におけるそれぞれのガス吸着特性、ガス拡散特性、ガス脱着特性等、ガス分離特性に係る特性が異なる場合、また、第二分離部が第一分離部の特性を遮蔽するなどの相互作用がある場合に、このようなガスパーミアンスの活性化エネルギーの傾向が発現する可能性がある」と推察される。このような分離膜を用いた酸素と窒素の分離や空気分離においては、適切な加温分離が高選択かつ高回収な分離を実現できると推察される。

[0255] 実施例 1－9

供給ガスを水素：窒素＝2：1の水素窒素混合ガスから、単体の水素ガス、二酸化炭素ガス、アルゴンガス、窒素ガス、メタンガスに変更し、かつ、温度調整機構Bとして用いた温度調整可能なオープン温度を30℃～100℃の範囲とした点以外は、実施例1－7と同様にして、複合分離膜の膜性能（分離モジュール性能）を測定した。この結果を表9にまとめた。

[0256] [表9]

表9

温度	水素パーミアンスの活性化エネルギー	二酸化炭素パーミアンスの活性化エネルギー	アルゴンパーミアンスの活性化エネルギー	窒素パーミアンスの活性化エネルギー	メタンパーミアンスの活性化エネルギー
(°C)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
T _{am}	Ep(S)=Ep(H ₂)	Ep(L)=Ep(CO ₂)	Ep(L)=Ep(Ar)	Ep(L)=Ep(N ₂)	Ep(L)=Ep(CH ₄)
30～100	7.0	1.0	1.4	0.2	-1.6

[0257] 本実施例1－9の結果と実施例1－1及び1－6の結果を合わせて考察すると、以下が分かる。

分離膜において、動的分子径の小さな分子のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、動的分子径の大きな分子の活性化エネルギーの絶対値に比較して、小さい（温度依存性が小さい）場合が一般的である。しかし、本複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）において、動的分子径が相対的に小さい分子として水素が含まれ、動的分子径が相対的に大きい分子として二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、メタンの中から選択される少なくとも1種類のガスが含まれて混合ガスが構成される場合、当該混合ガスから水素を分離・回収する際には適切な範囲で加温すると、透過側水素濃度を高い水準で維持しながら、水素回収率を向上させ、かつ、非透過側の水素濃度も低減可能である事が期待される。

[0258] 実施例 1－10

以下の様に、膜長さを1mとした以外は、実施例1－7と同等の性能を有する複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）を仮定し、以下の通りに計算によって30℃、80℃、130℃における水素窒素混合ガスに対して期待される分離プロセス性能を導出した。

計算にはいわゆる両側プラグフローモデルを用い、水素窒素混合ガスの供給流量を900 mL/min、水素：窒素＝1：1、複合分離膜の膜長さを1m、図4の加圧機構Bにより供給圧を0.1 MPa（G）、減圧機構として真空ポンプによって透過側は－0.09 MPa（G）とした。この結果を表10にまとめた。

[0259] [表10]

表 10

温度(Tos又はTgm)	供給流量	透過側流量	透過側水素濃度	水素回収率	非透過側流量	非透過側水素濃度
(℃)	(ml/min)	(ml/min)	(%)	(%)	(ml/min)	(%)
30	900	319	97.5	69.2	581	23.8
80		415	97.7	90.1	485	9.1
100		431	97.6	93.5	469	6.3

[0260] この結果を見ると、水素：窒素＝1：1の混合ガスにおいても、複合分離膜を用いて分離プロセスを構成すると、加温分離の設定温度を上げる事で、透過側水素濃度を高い水準に維持しつつ、水素回収率を向上し得る事が分か

った。また、同時に、非透過側の水素濃度も、加温分離の設定温度を上げる事で、低減可能である事が分かった。

[0261] 実施例 1-11

水熱合成用の反応混合物として、以下のものを調製した。

1 mol/L-NaOH水溶液 21.6 gと1 mol/L-KOH水溶液 86.4 gと水 1710.2 gを混合したものに水酸化アルミニウム (Al_2O_3 53.5 質量%含有、アルドリッチ社製) 2.925 gを加えて攪拌し溶解させ、透明溶液とした。これに有機テンプレートとして、TMADAOH (N,N,N-Trimethyl-1-adamantylammonium Hydroxide) 水溶液 (TMADAOH 25 質量%含有、セイケム社製) 36.45 gを加え、さらにコロイダルシリカ (日産化学社製 スノーテック-40) 162 gを加えて30分攪拌し、反応混合物とした。

[0262] この反応混合物の組成 (モル比) は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{TMADAOH}=1/0.014/0.02/0.08/100/0.04$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ である。

無機多孔質支持体としてアルミナチューブ (外径 12 mm、内径 9 mm) を 1000 mm の長さに切断し用いた。

種結晶として、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{TMADAOH}=1/0.033/0.1/0.06/20/0.07$ のゲル組成 (モル比) で 160℃、2日間水熱合成して結晶化させたCHA型ゼオライトを用いた。この種結晶を 1.0 質量%水中に分散させた分散液に、上記支持体を 30秒間浸漬した後引き上げ、無機多孔質支持体上端部に種結晶を担持させ、水熱合成に用いた。

[0263] このように種結晶を付着させた支持体と、同様に種結晶を付着させた支持体 2本の合計 3本を、上記反応混合物の入ったテフロン (登録商標) 製内筒に垂直方向に浸漬してオートクレーブを密閉し、静置状態で、180℃、18時間、自生圧力下で加熱し、水熱合成による無機多孔質支持体上端部でのゼオライトの結晶成長を実施した。その後冷却を行い、ゼオライト単体分離

構造を反応混合物から取り出し、洗浄後100℃で2時間以上乾燥させた。

[0264] テンプレート焼成前のゼオライト単体分離構造を電気炉で500℃、5時間焼成した。焼成後のゼオライト単体分離構造の質量と支持体の質量の差から求めた、支持体上端部に結晶化したCHA型ゼオライトの単位面積当たりの質量は60g/m²であった。生成した膜のXRDを測定したところCHA型ゼオライトが生成していることがわかった。X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度が $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度の2.5倍であった。

[0265] このような合成方法で得られた1000mm長のCHA型ゼオライト単体分離構造を、400mm長に切断して、100℃において、図2に示した装置を用いて、水蒸気とシリカ源としてメチルシリケートオリゴマーであるポリメトキシシロキサン（MKC（登録商標）シリケート、MS-51、三菱ケミカル社製）をそれぞれ入れたバブラーを経由して供給気体をそれぞれ100ml/min、CHA型ゼオライト単体分離構造が設置された反応管（図3）に供給することで、CHA型ゼオライト単体分離構造の上端部処理（第二分離部を形成する表面修飾）を行い、複合分離膜を準備した。各原料のバブラーからの気体による供給において、窒素ガスを水蒸気の供給とシリカ源の供給に用いた。反応管は内径15mm、外径20mm、全長440mmのステンレス製管であり、両端はフランジにより気体供給配管と接続でき、反応管内を気体が流通できる。処理は最初の2時間においては水蒸気を同伴する気体のみを供給し、反応管内を流通させ（第1処理段階）、次の6時間においては水蒸気を同伴する気体とポリメトキシシロキサンを同伴し運搬する気体を混合させ供給し、反応管内を流通させ（第2処理段階）、次の1時間では、水蒸気を同伴する気体のみを供給、反応管内を流通させた（第3処理段階）。処理過程の後、反応管内を放冷した後で、複合分離膜を取出し、さらに130℃で1時間加熱処理した（第4処理段階）。ここで400mm長の複合分離膜が準備できた。この複合分離膜を膜長さ375mmとして分離膜モジュール内に装着し、気体分離実験の準備を完了した。

[0266] 得られた複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）をモジュール化した。分離モジュールは内径16mmφの円筒形であって、搭載した外形12mmφの複合分離膜の修飾表面との間に片側2mmの分離対象ガスの供給流路幅が構成されるようにした。ガス流通用の連結管部との結合のため、当該分離モジュール内で当該複合分離膜の表面が露出した長さは375mmであった。

[0267] 測定温度 T_{am} （℃）を50℃、70℃、90℃として、当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。また、その結果を元に水素パーミアンス $P(H_2)$ （mol / (m² · s · Pa)）の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ （kJ / mol）と、酸素パーミアンス $P(O_2)$ （mol / (m² · s · Pa)）の活性化エネルギー $E_p(O_2)$ とを導出した。

膜性能評価実験においては、分離対象気体をボンベ供給した水素と酸素の混合気体とし、前者を100ml/min、後者を50ml/minとして計150ml/minを分離膜及び分離膜モジュールに供給した。当該分離対象混合気体はその組成を水素：酸素＝2：1の化学量論組成とした。これは、光触媒材料を搭載した人工光合成プラント等における水の全分解から発生する水素と酸素を想定したものである。一方、水素／酸素分離実験（プロセス性能確認実験）においては、同様に分離対象気体をボンベ供給した水素と酸素の混合気体としたものの、前者を60ml/min、後者を30ml/minとし、供給総流量は計90ml/minに変更して分離膜及び分離膜モジュールに供給した。

評価に使用した測定系の模式図を図4に示す。当該測定系は規模を拡大すると人工光合成プラント等における水素回収システムとしても使用可能なものである。この際、加圧機構Aは用いず、脱湿機構Aとしてはシリカゲルを搭載した脱湿モジュールを使用した。この結果、分離モジュールに導入された混合ガスの相対湿度は全条件において0.1%以下であった。温度調整機構Aは用いず、火炎伝播抑制機構Aとしては、ジルコンビーズを配管内に詰

めた充填配管と破裂板をエルボ配管で結合したものを使用した。温度調整機構 B としては温度調整可能な水槽を用い、前記分離モジュールをこの中に設置する事で、50℃、70℃、90℃における当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。なお、当該分離モジュールには、脱湿度機構 B、可燃伝播抑制機構 B などは一体化しなかった。

供給圧は図中加圧機構 B として排圧弁を制御し、20kPa（G）とした。さらに、当該分離膜モジュールの透過側には、減圧機構として最大排気速度580L/minのスクロールポンプを準備し、これによって透過側を約-99kPa（G）の減圧とした。

[0268] 各温度における膜性能（分離モジュール性能）を表11に、また、水素回収システムとしてのプロセス性能を表12に示す。また図11には実験から導出した水素パーミアンスと酸素パーミアンスそれぞれの活性化エネルギーを導出したアレニウスプロットの結果を示した。

[0269] [表11]

表 11

温度	水素パーミアンス	水素パーミアンスの 活性化エネルギー	酸素パーミアンス	酸素パーミアンスの 活性化エネルギー	分離係数
(°C)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	(mol/(m ² ・sec・Pa))	(kJ/mol)	
Tam	P(S)=P(H ₂)	Ep(S)=Ep(H ₂)	P(L)=P(O ₂)	Ep(L)=Ep(O ₂)	$\alpha(S/L)=\alpha(H_2/O_2)$
50	6.06E-08	10.9	8.68E-10	4.2	69.8
70	7.72E-08		8.71E-10		88.6
90	9.48E-08		1.03E-09		91.7

[0270] [表12]

表 12

	温度(Tos又はTgm)	供給量	透過側流量	透過側水素濃度	水素回収率	非透過側流量	非透過側水素濃度
	(°C)	(ml/min)	(ml/min)	(%)	(%)	(ml/min)	(%)
実施例1-11	50	90.0	55.9	98.2	91.5	34.1	15.0
	70	90.0	58.9	98.0	96.2	31.1	7.3
	90	90.0	60.4	97.7	98.3	29.4	3.4

[0271] 表12に示される通り、前記の様にして準備した複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）を搭載した分離膜モジュールを用いてTam=90℃とした場合には水素酸素分離時のプロセス性能としては、以下であった。

透過側水素濃度が約 97.7 体積％であった。同時に非透過側水素濃度が約 3.4 体積％であった。ここで、水素酸素混合ガスの爆発範囲は 3.9 体積％～95.8 体積％であると考えられているが、透過側水素濃度／非透過側水素濃度とも爆発範囲の上限／下限をそれぞれ外れていた事が確認された。すなわち、水素爆鳴気（水素：酸素＝2：1 の気体）を透過側、非透過側とも爆発しない組成の水素酸素混合ガスに分離する事に成功した。換言すると透過側は約 97.7 体積％の水素であって、非透過側は水素が約 3.4 体積％残留しているものの約 96.6 体積％は酸素であった。また、水素回収率は約 98.3％と超高回収率であった事が確認された。

[0272] 比較例 1－1

表面修飾を施さずゼオライト単体分離構造（未修飾CHA膜）を用いた点、分離モジュール内で当該ゼオライト単体分離構造の表面が露出した長さは 57mmとした点、安全性の観点から、水素と酸素の混合ガスではなく、水素単体ガスと窒素単体ガスを用いた点、測定した温度範囲を 50℃～140℃とした点、の 4 点以外は、実施例 1－6 と同様にして水素パーミアンス $P(H_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ (kJ/mol) と、窒素パーミアンス $P(N_2)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) の活性化エネルギー $E_p(N_2)$ を導出した。

[0273] [表13]

表 13

温度 (°C)	水素パーミアンス ($P(H_2)$) ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)	窒素パーミアンス ($P(N_2)$) ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$)
50	5.49E-07	1.04E-07
80	4.82E-07	7.55E-08
100	4.47E-07	6.32E-08
120	4.19E-07	5.59E-08
140	3.94E-07	4.79E-08

[0274] 分離膜において、動的分子径の小さな分子のパーミアンスの活性化エネルギーの絶対値は、動的分子径の大きな分子の活性化エネルギーの絶対値に比

較して、小さい（温度依存性が小さい）場合が一般的であって、本分離構造であるゼオライト単体分離構造（未修飾CHA膜）においては、その通りの挙動を示した。

すなわち、導出された水素パーミアンス $P(H_2)$ の活性化エネルギー $E_p(H_2)$ は単体ガス供給時に -4.1 kJ/mol 、窒素パーミアンス $P(N_2)$ の活性化エネルギー $E_p(N_2)$ は単体ガス供給時には -9.5 kJ/mol であった。よって、 $E_p(N_2) < E_p(H_2) < 0$ であって、 $|E_p(H_2)| < |E_p(N_2)|$ であった。

この結果、混合ガス中から相対的に動的分子径の小さい分子を分離・回収する際に加温すると、選択性は向上するものの、透過側水素量が確認された。

[0275] 実施例 2-1（水素酸素混合気体の爆発／爆轟威力の相対的温度依存性）

図 12 に限界消炎圧力を求めるための実験装置の模式図を示す。

内部空間が直径約 6 cm、高さ約 15.5 cm の円筒であり、その中間部に、小粒径無機粒子を搭載したセルを設置できる SUS 製の爆発実験容器 200 を準備した。当該容器中の無機粒子搭載セル 201 は、ある程度の火炎伝播抑制機能を有するもので、その消炎能力は容器内に充満される水素酸素混合気体の水素酸素混合比、温度、圧力、搭載する無機粒子の粒径、充填密度、形状等によって決定される。

ここで爆発／爆轟威力の相対的温度依存性の評価では、水素酸素混合比を最も条件の厳しい化学量論組成（水素：酸素＝2：1）とし、無機粒子の粒径、充填密度、形状等を一定として固定的な消炎性能を無機粒子搭載セルに持たせ、かつ、温度を固定し、水素酸素混合気体の圧力を変化させると、当該無機粒子搭載セル 201 とその温度において消炎可能な温度の上限を知る事ができる。当該圧力をその温度における「消炎限界圧力」とする。

次いで、前記と同等の無機粒子搭載セル 201 を用いて、前記と異なる温度においてその温度における「消炎限界圧力」を求める。これを繰り返す事で、複数の温度水準における消炎限界圧力が得られる事になる。ここにおい

て、消炎限界圧力が高い場合には、その温度における水素酸素混合気体の爆発威力は低いために、圧力を上げてでも消炎可能であると理解できる。一方、消炎限界圧力が低い場合には、逆に、その温度における水素酸素混合気体の爆発威力は高いために、圧力を上げる事は出来ずに、相対的に低い圧力でないと消炎する事ができないものと理解できる。

[0276] 平均粒子径 0.22 mm のジルコニアを 3.5 cm の高さまで、無機粒子搭載セルに充填し、前記 SUS 製爆発実験容器へセットした。次いで当該容器内を脱気し、そこに水素：酸素＝2：1 に調整したガスを導入した。その後 SUS 製の爆発実験容器を所望の温度に制御し、導入ガス温度、容器温度とも一定温度になった事を確認後、第一燃焼室 202（下部空間）に着火し、意図的に爆発させた。その時に第二燃焼室 203（上部空間）の温度／圧力の上昇の有無で火炎伝播の有無を判断し、消炎限界圧力を温度の関数として求めた。実験した温度は 20℃、80℃、120℃とした。結果を表 14 に示す。

[0277] [表14]

表 14

	室温 (20℃)	80℃	120℃
消炎限界圧力 (Mpa-abs)	0.25	0.24	0.22
爆発威力	100%	104.2%	113.6%

[0278] ここで、水素爆鳴気の爆発威力は $1/\sqrt{T_{ab}}$ に依存すると仮定すると、図 13 の結果が得られる。図 13 は当該計算結果と実験結果を合わせて示したものであり、消炎限界圧力の上昇傾向を説明することが可能である。

[0279] 人工光合成プラントなどの水素酸素混合気体を扱うプラントにおいて、配管等を含む各種構成機器の安全設計では、室温における爆発威力に対して想定される 200% 程度の安全率を有する事が好ましいが、過剰な安全率は配管肉厚の増大、コスト増など各種の問題を引き起こす事から 180% 程度である事がより好ましく、160% 程度である事がさらに好ましく 140% 程度である事が最も好ましい。

よって、温度による爆轟威力の増大はこれより小さくする事が望まれ、当該増大が、30%以内である事が好ましく、20%以内である事がより好ましく、15%以内である事がさらに好ましく、12%以内である事が最も好ましい。これを図6よりおおよそ温度に換算すると、それぞれ、220℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく、120℃以下がさらに好ましく、95℃以下が最も好ましい。

[0280] 実施例2-2

水熱合成用の反応混合物として、以下のものを調製した。

1 mol/L-NaOH水溶液7.2gと1 mol/L-KOH水溶液28.8gと水570.05gを混合したものに水酸化アルミニウム(Al_2O_3 53.5質量%含有、アルドリッチ社製)0.975gを加えて攪拌し溶解させ、透明溶液とした。これに有機テンプレートとして、TMADAOH (N,N,N-Trimethyl-1-adamantylammonium Hydroxide) 水溶液 (TMADAOH 25質量%含有、セイケム社製) 12.15gを加え、さらにコロイダルシリカ(日産化学社製 スノーテック-40) 54gを加えて30分攪拌し、反応混合物とした。

[0281] この反応混合物の組成(モル比)は、 $SiO_2/Al_2O_3/NaOH/KOH/H_2O/TMADAOH=1/0.014/0.02/0.08/100/0.04$ 、 $SiO_2/Al_2O_3=70$ である。

無機多孔質支持体としてアルミナチューブ(外径12mm、内径9mm)を400mmの長さに切断し用いた。

種結晶として、 $SiO_2/Al_2O_3/NaOH/KOH/H_2O/TMADAOH=1/0.033/0.1/0.06/20/0.07$ のゲル組成(モル比)で160℃、2日間水熱合成して結晶化させたCHA型ゼオライトを用いた。この種結晶を1.0質量%水中に分散させた分散液に、上記支持体を30秒間浸漬した後引き上げ、無機多孔質支持体上端部に種結晶を担持させ、水熱合成に用いた。

[0282] このように種結晶を付着させた支持体と、同様に種結晶を付着させた支持

体 2 本の合計 3 本を、上記反応混合物の入ったテフロン（登録商標）製内筒に垂直方向に浸漬してオートクレーブを密閉し、静置状態で、 181°C 、18 時間、自生圧力下で加熱し、水熱合成による無機多孔質支持体上端部でのゼオライトの結晶成長を実施した。その後冷却を行い、ゼオライト単体分離構造を反応混合物から取り出し、洗浄後 100°C で 2.5 時間以上乾燥させた。

[0283] 有機テンプレート焼成前のゼオライト単体分離構造を電気炉で 500°C 、5 時間焼成した。焼成後のゼオライト単体分離構造の質量と支持体の質量の差から求めた、支持体上端部に結晶化した CHA 型ゼオライトの単位面積当たりの質量は 60 g/m^2 であった。生成した膜の XRD を測定したところ CHA 型ゼオライトが生成していることがわかった。X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 9.6^{\circ}$ 付近のピーク強度が $2\theta = 20.8^{\circ}$ 付近のピーク強度の 2.5 倍であった。

[0284] このような合成方法で得られた 400 mm 長の CHA 型ゼオライト単体分離構造を、 200 mm 長に 2 分割して、直列に設置して総計 400 mm 長試料として、 100°C において、図 2 に示した装置を用いて、水蒸気とシリカ源としてメチルシリケートオリゴマーであるポリメトキシシロキサン（MKC（登録商標）シリケート、MS-51、三菱ケミカル社製）をそれぞれ入れたバブラーを経由して供給気体をそれぞれ 50 ml/min 、CHA 型ゼオライト単体分離構造が設置された反応管（図 3）に供給することで、CHA 型ゼオライト単体分離構造の上端部処理（第二分離部を形成する表面修飾）を行い、複合分離膜を準備した。各原料のバブラーからの気体による供給において、窒素ガスを水蒸気の供給に用い、ヘリウムをシリカ源の供給に用いた。反応管は内径 15 mm 、外径 20 mm 、全長 440 mm のステンレス製管であり、両端はフランジにより気体供給配管と接続でき、反応管内を気体が流通できる。処理は最初の 1 時間においては水蒸気を同伴する気体のみを供給し、反応管内を流通させ（第 1 処理段階）、次の 3 時間においては水蒸気を同伴する気体とポリメトキシシロキサンを同伴し運搬する気体を混

合させ供給し、反応管内を流通させ（第2処理段階）、次の1時間では、水蒸気を同伴する気体のみを供給、反応管内を流通させた（第3処理段階）。処理過程の後、反応管内を放冷した後で、複合分離膜を取出し、さらに130℃で1時間加熱処理した（第4処理段階）。ここで200mm長の複合分離膜が2本準備できた。このうち1本を膜長さ17.5cmとして分離膜モジュール内に装着し、気体分離実験の準備を完了した。

[0285] 得られた複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）をモジュール化した。分離モジュールは内径16mmφの円筒形（管状）であって、搭載した外形12mmφの複合分離膜の修飾表面との間に片側2mmの分離対象ガスの供給流路幅が構成されるようにした。ガス流通用の連結管部との結合のため、当該分離モジュール内で当該複合分離膜の表面が露出した長さは175mmであった。

[0286] 測定温度 T_{am} （℃）を20℃、51℃、70℃、80℃、90℃として、当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。また、その結果を元に水素パーミアンス $P(H_2)$ （ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ）と、酸素パーミアンス $P(O_2)$ （ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ）の温度依存性を導出した。

実験においては、分離対象気体をボンベ供給した水素と酸素の混合気体とし、前者を133.3ml/min、後者を66.7ml/minとして計200.0ml/minを分離膜及び分離膜モジュールに供給した。当該分離対象混合気体はその組成を水素：酸素＝2：1の化学量論組成とした。これは、光触媒材料を搭載した人工光合成プラント等における水の全分解から発生する水素と酸素を想定したものである。

評価に使用した測定系の模式図を図4に示す。当該測定系は規模を拡大すると人工光合成プラント等における水素回収システムとしても使用可能なものである。この際、加圧機構Aは用いず、脱湿機構Aとしてはシリカゲルを搭載した脱湿モジュールを使用した。この結果、分離モジュールに導入された混合気体の相対湿度は全条件において0.1%以下であった。温度調整機

構Aは用いず、火炎伝播抑制機構Aとしては、ジルコンビーズを配管内に詰めた充填配管と破裂板をエルボ配管で結合したものを使用した。温度調整機構Bとしては温度調整可能な水槽を用い、前記分離モジュールをこの中に設置する事で、20℃、51℃、70℃、80℃、90℃における当該複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）の膜性能評価と、水素／酸素分離実験を行った。なお、当該分離モジュールには、脱湿度機構B、可燃伝播抑制機構Bなどは一体化しなかった。

供給圧は図中加圧機構Bとして排圧弁を制御し、20kPa（G）とした。さらに、当該分離膜モジュールの透過側には、減圧機構として最大排気速度580L/minのスクロールポンプを準備し、これによって透過側を約-99kPa（G）の減圧とした。

[0287] 各温度における膜性能（分離モジュール性能）を表15に、また、水素回収システムとしてのプロセス性能を表16に示す。

[0288] [表15]

表15

温度 (°C)	水素パーミアンス (mol/(m ² ・sec・Pa))	酸素パーミアンス (mol/(m ² ・sec・Pa))	分離係数
Tam	P(S)=P(H ₂)	P(L)=P(O ₂)	α (S/L)= α (H ₂ /O ₂)
20	5.28E-08	1.87E-09	28.2
51	1.07E-07	2.37E-09	45.2
70	1.38E-07	2.78E-09	49.7
80	1.57E-07	2.97E-09	52.7
90	1.70E-07	3.24E-09	52.7

[0289] [表16]

表16

温度(Tos又はTgm) (°C)	供給流量 (ml/min)	透過側流量 (ml/min)	透過側水素濃度 (%)	水素回収率 (%)	非透過側流量 (ml/min)	非透過側水素濃度 (%)
20	200	34.2	97.9	25.1	165.7	60.3
51		64.2	98.4	47.4	135.5	51.8
70		78.0	98.4	57.6	119.9	47.2
80		86.3	98.4	63.7	112.7	43.0
90		91.9	98.3	67.8	107.3	40.1

[0290] これらの結果より、まず、20℃から90℃に加温した場合の影響を考察する。

20℃から90℃に加温する事で水素パーミアンス $P(H_2)$ は約3倍になり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。一方、20℃から90℃に加温する事で酸素パーミアンス $P(O_2)$ は約1.7倍にしかならなかった。

結果的に、20℃から90℃に加温する事で、水素酸素間の分離性能 $\alpha(H_2/O_2)$ は、約1.9倍となり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

また、各温度における水素パーミアンス $P(H_2)$ と酸素パーミアンス $P(O_2)$ は、 $P(O_2) < P(H_2)$ であった。

[0291] また、これらの結果より、表16に示される通り、 $20(℃) \leq T_{os}(℃) \leq 90(℃)$ の間では、あるいは $20(℃) \leq T_{gm}(℃) \leq 90(℃)$ の間では、水素回収システムとして、あるいは、分離・回収のプロセス性能として、以下が明らかとなった。

20℃を基準に考えると、90℃に加温する事で水素回収率は約2.7倍に向上した。これに伴い、20℃から90℃に加温する事で非透過側水素濃度は60.3体積%から40.1体積%にまで低減し、万一着火した際の爆轟威力が低減し、安全性が改善した。20℃から90℃に加温しても透過側水素濃度は約98体積%と安定であって、全温度範囲で化学量論組成の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）の爆発範囲外（95.8体積%超）を安定的に実現できた。

このように20℃から90℃に加温した場合において、供給側水素酸素混合気体に万一着火した際の爆発威力を考えると、実施例2-1の結果から6～7%程度の増大と推察されるが、その影響は十分に小さいと言える。よって、適正範囲で加温分離する事による前記利点を合わせて考えると、その有効性は明らかである。

[0292] さらに、これらの結果に関して、20℃から51℃に加温した場合の影響

を考察する。

これらの結果より、20℃から51℃に加温する事で水素パーミアンス $P(H_2)$ は約2倍になり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。一方、20℃から51℃に加温する事で酸素パーミアンス $P(O_2)$ は約1.3倍にしかならなかった。

結果的に、20℃から51℃に加温する事で、水素酸素間の分離性能 $\alpha(H_2/O_2)$ は、約1.6倍となり、膜性能あるいは分離モジュール性能が向上した。

また、各温度における水素パーミアンス $P(H_2)$ と酸素パーミアンス $P(O_2)$ は、 $P(O_2) < P(H_2)$ であった。

[0293] また、これらの結果より、表16に示される通り、 $20(^{\circ}\text{C}) \leq T_{os}(^{\circ}\text{C}) \leq 51(^{\circ}\text{C})$ の間では、あるいは $20(^{\circ}\text{C}) \leq T_{gm}(^{\circ}\text{C}) \leq 51(^{\circ}\text{C})$ の間では、水素回収システムとして、あるいは、分離・回収のプロセス性能として、以下が明らかとなった。

20℃を基準に考えると、51℃に加温する事で水素回収率は約1.9倍に向上した。これに伴い、20℃から51℃に加温する事で非透過側水素濃度は60.3体積%から51.8体積%にまで低減し、万一着火した際の爆轟威力が低減し、安全性が改善した。20℃から51℃に加温しても透過側水素濃度は約98体積%と安定であって、全温度範囲で化学量論組成の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）の爆発範囲外（95.8体積%超）を安定的に実現できた。

このように20℃から51℃に加温した場合において、供給側水素酸素混合気体に万一着火した際の爆発威力を考えると、実施例2-1の結果から2～3%程度の増大と推察されるが、その影響は十分に小さいと言える。よって、加温分離する事による前記利点を合わせて考えると、その有効性は明らかである。

[0294] このように、水素回収システムとしての、あるいは、分離・回収プロセス性能としての特性の改善は、分離膜の温度依存性に帰着するものであって、

少なくとも、水素、酸素のいずれも含む混合気体から水素を分離回収する場合、対象となる水素酸素混合気体の爆発威力が過度の上昇をしない範囲で加温する事が重要である。

[0295] 実施例 2－3

以下の様に、実施例 2－2 に記載したのと同様の複合分離膜（表面修飾したCHA型ゼオライト膜／表面修飾CHA膜）を6本準備した。これらそれぞれの膜長さを170mmとして加温機構を有する分離モジュール6台にそれぞれ搭載した。

[0296] その後、これら6台の分離モジュールを直列連結して、102cmの膜長さを有する分離モジュールと等価な構成とした。このような準備の後で、当該直列連結型の分離モジュールを用いて、飽和水蒸気を含む水素：酸素＝2：1の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）からの水素分離・回収が可能な水素回収システムを構成した。その概念図を図4に示す。

当該回収システムは規模を拡大すると人工光合成プラント等における水素回収システムとしても使用可能なものである。図4において、本実施例の場合には、加圧機構A及びBは用いず、脱湿機構Aとしてはシリカゲルを搭載した脱湿モジュールを2本使用した。その結果、分離モジュールに導入された混合気体の相対湿度は全条件において0.1%以下であった。

[0297] また、温度調整機構Aは用いず、火災伝播抑制機構Aとしては、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）を使用した。温度調整機構Bとしては分離モジュールと一体化した管状流路に恒温槽からの温水を供給して実現した。なお、当該分離モジュールには、脱湿度機構B、火災伝播抑制機構Bなどは一体化しなかった。また、飽和水蒸気を含む水素：酸素＝2：1の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）の供給圧は図中加圧機構Bとして何も使用せず0kPa（G）とした。また、加圧機構Bの後段には安全性確保のために、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）をさらに設置した。また、当該分離膜モジュールの透過側には、減圧機構として最大排気速度120L/minのダイヤフラムポン

プを準備し、これによって透過側を -96 kPa (G) よりも減圧とした。減圧機構の後段においても安全性確保のために、市販の乾式安全器（日酸TANAKA社製／型番：FA-510-H）をさらに設置した。

ここで、分離モジュールの温度 T_{os} を 90°C とし、水素：酸素＝2：1の水素酸素混合気体（水素爆鳴気）を 480 ml/min 供給して、水素回収システムとしてのプロセス性能を評価した。

[0298] 減圧機構として準備したダイヤフラムポンプが吸引する透過側流量は 315 ml/min で、その水素濃度は 95.9 体積％と爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。また、水素回収率も 94.3 体積％と高く、高効率な水素回収が確認された。なお、この際の供給圧は 0 kPa (G) と十分に低く、水素爆鳴気の供給条件としては理想的であった。一方、非透過側流量は 165 ml/min で、その水素濃度は 8.4 体積％と爆轟範囲内であるものの爆発範囲外であって、水素爆鳴気から安全に水素を分離出来た。

実施例2-1の結果から、 90°C に加温した場合において、仮に室温時に供給側水素酸素混合気体に着火した際の爆発威力と比較すると、 $6\sim 7\%$ 程度の増大と推察され、その影響は十分に小さいと言える。よって、適正範囲で加温分離する事による前記利点を合わせて考えると、その有効性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0299] 本発明によれば、水素とその他のガスを効率的に分離出来るため、例えば人工光合成などによって得られた大量の水素酸素混合気から水素を効率よく分離することができる。

また、本発明によれば、従来温度を上げると危険だと思われていた水素酸素混合気体を、従来行われていなかった高い温度の分離膜で分離を行うことにより、水素と酸素を含む混合気体からの水素の分離が十分に行われることにより、分離膜透過後の酸素濃度が十分低下し、爆轟範囲から外れるため、かえって安全に分離することが可能になった。水素酸素分離を行う部分は、

多くの水素酸素混合気体の発生装置（例えば人工光合成の光触媒による水の分解装置）からの水素酸素混合気体が集まってくる場所であり、ここで本発明を適用することにより、分離対象となる大量の混合気体が分離工程通過後に爆轟範囲から外れ、これにより水素及び酸素を含む混合気体から水素を安全に分離・回収することができる。本技術と例えば、太陽光などの再生可能エネルギーを用いて水の電気分解を行う方法、光触媒による水の全分解によって水素と酸素を同時に発生させる方法とを組み合わせることで、いわゆるグリーン水素を効率的に分離・回収することができる。

したがって、本発明は技術的にも、環境的にも有用な発明であって、工業的価値の高い技術である。

符号の説明

- [0300] 1. Si化合物から気体を発生させる容器（バブラー）
2. 水から水蒸気を発生させる容器（バブラー）
3. 管状反応管
4. 気体流量制御計
5. 排気気体中の水蒸気捕集器
6. 背圧弁
7. 気体流量計
8. バルブ
9. 供給気体
10. 排気気体
11. 恒温槽
21. 管状反応管
22. ゼオライト単体分離構造
23. 固定ジグ
24. フランジ
25. 供給気体導入配管
26. 排気気体用配管

- 1 0 0. 複合分離膜
- 1 0 1. 支持体
- 1 0 2. 空隙部
- 1 0 3. 第一分離部
- 1 0 4. 第二分離部
- 1 0 5. 分離活性部
- 1 0 6. 単体分離構造
- 2 0 0. 限界消炎圧力測定装置
- 2 0 1. 無機粒子搭載セル
- 2 0 2. 第1 燃焼室
- 2 0 3. 第2 燃焼室
- 2 0 4. 圧力検出器
- 2 0 5. 熱電対
- 2 0 6. 点火用ネオントランス

請求の範囲

- [請求項1] 下記式(1-1)を満たす温度 T_{am} ($^{\circ}\text{C}$)の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ/mol)と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体 L (但し、 L は二酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、及びメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種)のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ/mol)とが、下記式(1-11)を満たす分離膜。
- $$5(^{\circ}\text{C}) \leq T_{am} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-1)$$
- $$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$
- [請求項2] 下記式(1-111)を満たす、請求項1に記載の分離膜。
- $$P(L) < P(S) \cdots (1-111)$$
- [請求項3] 下記式(1-1V)を満たす、請求項1に記載の分離膜。
- $$0 < E_p(L) < E_p(S) \cdots (1-1V)$$
- [請求項4] 無機膜である、請求項1に記載の分離膜。
- [請求項5] 表面修飾したゼオライト膜を有する、請求項1に記載の分離膜。
- [請求項6] 支持体上に分離膜を備えた分離膜積層体であって、前記分離膜が請求項1～5のいずれか1項に記載の分離膜であり、前記支持体が管状であり、かつ該支持体の内径 ϕ_i (mm)が、下記式(1-V1)を満たす、分離膜積層体。
- $$6(\text{mm}) \leq \phi_i(\text{mm}) \leq 16(\text{mm}) \cdots (1-V1)$$
- [請求項7] 分離膜を搭載した分離モジュール又は分離塔であって、前記分離膜が請求項1～5のいずれか1項に記載の分離膜であり、
- かつ、当該分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} ($^{\circ}\text{C}$)が下記式(1-V11)を満たす、分離モジュール又は分離塔。
- $$45(^{\circ}\text{C}) \leq T_{os} (^{\circ}\text{C}) \leq 200 (^{\circ}\text{C}) \cdots (1-V11)$$
- [請求項8] 前記分離モジュール又は分離塔の内壁と、当該内壁に最も近接する

分離膜との間隔が0.1 cm以上50 cm以下である、請求項7に記載の分離モジュール又は分離塔。

[請求項9] 請求項6に記載の分離膜積層体を搭載した分離モジュール又は分離塔であって、

当該分離モジュール又は分離塔の温度 T_{os} (°C) が下記式 (1-V11) を満たす、分離モジュール又は分離塔。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{os}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1-V11)$$

[請求項10] 脱湿機構、加温機構、及び火炎伝播抑制機構の少なくともいずれか一つをさらに有する、請求項7に記載の分離モジュール又は分離塔。

[請求項11] 分離膜を搭載した水素回収システムであって、該分離膜が請求項1～5のいずれか1項に記載の分離膜であり、

当該水素回収システムにおいて分離・回収対象である混合気体Mの温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (1-IX) を満たす、水素回収システム。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1-IX)$$

[請求項12] 請求項6に記載の分離膜積層体を備える、水素回収システムであって、

当該水素回収システムにおいて分離・回収対象である混合気体Mの温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (1-IX) を満たす、水素回収システム。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1-IX)$$

[請求項13] 前記分離膜が分離モジュール又は分離塔に搭載され、該分離膜モジュール又は分離塔の内壁と、当該内壁に最も近接する当該分離膜との間隔が0.1 cm以上50 cm以下である、請求項11に記載の水素回収システム。

[請求項14] 前記分離膜に供給する前記混合気体Mに対する加圧機構を有する、請求項11に記載の水素回収システム。

[請求項15] 脱湿機構、加温機構、及び火炎伝播抑制機構の少なくともいずれか

一つをさらに有する、請求項 1 1 に記載の水素回収システム。

[請求項16] 前記分離膜の透過側に減圧機構を有する、請求項 1 1 に記載の水素回収システム。

[請求項17] 分離膜によって、水素と水素より動的分子径が大きい気体 L 1 の混合気体 M から水素を分離・回収する方法であって、

該分離膜が請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の分離膜であり、

かつ、前記混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (1 - I X) を満たす、水素を分離・回収する方法。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - I X)$$

[請求項18] 前記分離膜に供給する混合気体 M の圧力 F_M (MPa (G)) が、下記式 (1 - X I) を満たす、請求項 1 7 に記載の水素を分離・回収する方法。

$$0.0\text{ (MPa (G))} \leq F_M\text{ (MPa (G))} \leq 0.2\text{ (MPa (G))} \cdots (1 - X I)$$

[請求項19] 前記分離膜の透過側を減圧にする、請求項 1 7 に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項20] 前記分離膜の透過側圧力が、 -0.101 MPa (G) 以上、 -0.065 MPa (G) 以下である、請求項 1 9 に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項21] 混合気体 M における相対湿度 R_{H_M} (%) が、下記式 (1 - X I I I) を満たす、請求項 1 7 に記載の水素を分離・回収する方法。

$$0.0\text{ (%) } \leq R_{H_M}\text{ (%) } \leq 5\text{ (%) } \cdots (1 - X I I I)$$

[請求項22] 前記混合気体 M の温度、又は当該分離膜の温度、の少なくとも一方の温度 T_{gm} (°C) が、下記式 (1 - I X) を満たすように加温する、請求項 1 8 に記載の水素を分離・回収する方法。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1 - I X)$$

[請求項23] 混合気体 M が火炎伝播抑制機構を通過後に分離膜を通過する、請求

項 17 に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項24] 前記分離膜を搭載する分離膜モジュール又は分離塔を有し、該分離膜モジュール又は分離塔における供給側最大レイノルズ数を5以上2000以下及び／又は透過側最大レイノルズ数を5以上2000以下とするように混合気体Mを供給する、請求項17に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項25] 前記気体Lが酸素であって、分離・回収工程後の透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を95.8体積％超とするように水素酸素混合気体を供給する、請求項17に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項26] 前記分離・回収工程後の透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を96.0体積％以上、非透過側の水素酸素混合ガスの水素濃度を15.5体積％以下とするように水素酸素混合気体を供給する、請求項25に記載の水素を分離・回収する方法。

[請求項27] 下記式(1-1)を満たす温度 T_{am} (°C)の範囲内で導出される、分離膜に対する水素のパーミアンス $P(S)$ ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(S)$ (kJ / mol)と、同じ温度範囲内で導出される当該分離膜に対する気体L(但し、水素を除く)のパーミアンス $P(L)$ ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)の活性化エネルギー $E_p(L)$ (kJ / mol)とが、下記式(1-11)を満たす分離膜。

$$5\text{ (°C)} \leq T_{am}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (1-1)$$

$$|E_p(L)| < |E_p(S)| \cdots (1-11)$$

[請求項28] 少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する方法であって、当該分離・回収工程における温度 T_{gm} (°C)が下記式(2-1)を満たす、分離・回収方法。

$$45\text{ (°C)} \leq T_{gm}\text{ (°C)} \leq 200\text{ (°C)} \cdots (2-1)$$

[請求項29] 前記分離・回収工程に供給する混合気体M中の水素と酸素の組成比が2対1、又はそれ以上に水素過多である、請求項28に記載の分離

・回収方法。

[請求項30] 前記分離・回収工程に供給する混合気体Mが爆発範囲内である、請求項28に記載の分離・回収方法。

[請求項31] 前記分離・回収工程に分離膜を用いる、請求項28に記載の分離・回収方法。

[請求項32] 前記分離膜が無機膜である、請求項31に記載の分離・回収方法。

[請求項33] 前記分離膜が表面修飾したゼオライト膜を有する、請求項32に記載の分離・回収方法。

[請求項34] 前記分離膜がポリイミド膜またはポリアミド膜である、請求項31に記載の分離・回収方法。

[請求項35] 前記分離膜に供給する混合気体Mの圧力 F_M (MPa (G)) が下記式(2-111)を満たす、請求項31に記載の分離・回収方法。

$$0.0 \text{ (MPa (G))} \leq F_M \text{ (MPa (G))} \leq 0.2 \text{ (MPa (G))} \cdots (2-111)$$

[請求項36] 前記分離膜の透過側を減圧する、請求項31に記載の分離・回収方法。

[請求項37] 前記分離膜の透過側圧力が -0.9 MPa (G) よりも低い、請求項36に記載の分離・回収方法。

[請求項38] 前記混合気体Mにおける相対湿度 RH_M (%) が、下記式(2-V)を満たす、請求項31に記載の分離・回収方法。

$$0.0 (\%) \leq RH_M (\%) \leq 5.0 (\%) \cdots (2-V)$$

[請求項39] 温度 T_{gm} が上記式(2-1)を満たすように前記混合気体M、前記分離膜の少なくとも一方を加温する、請求項31に記載の分離・回収方法。

[請求項40] 混合気体Mが火炎伝播抑制機構を通過後に分離膜を通過する、請求項31に記載の分離・回収方法。

[請求項41] 供給側最大レイノルズ数及び／又は透過側最大レイノルズ数を5以上2000以下とするように混合気体Mを供給する、請求項31に記載

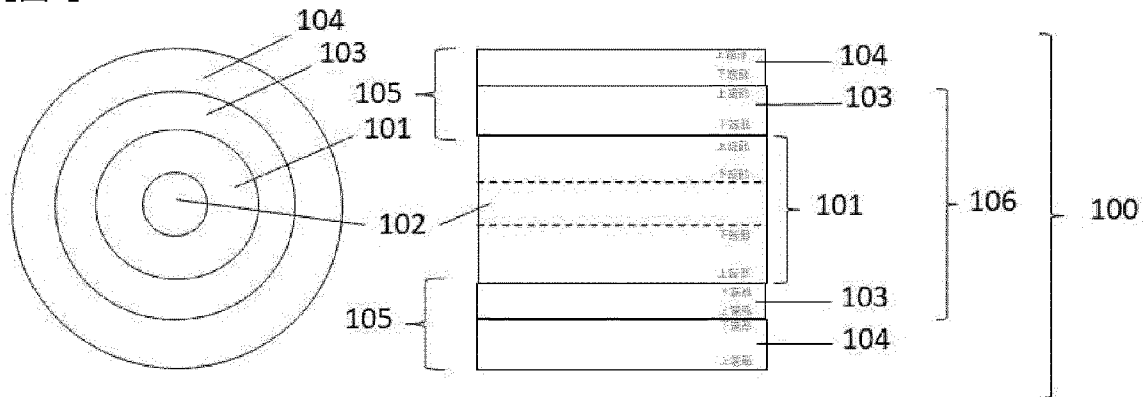
載の分離・回収方法。

- [請求項42] 分離・回収工程における透過後の混合気体の水素濃度が95.8体積%超となるように混合気体Mを供給する、請求項31に記載の分離・回収方法。
- [請求項43] 分離・回収工程後の透過側の混合気体の水素濃度が96.0体積%以上、非透過側の混合気体の水素濃度が15.5体積%以下となるように混合気体Mを供給する、請求項42に記載の分離・回収方法。
- [請求項44] 少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する分離モジュール又は分離塔であって、温度調整機構を有する分離モジュール又は分離塔。
- [請求項45] 前記温度調整機構が、熱媒体を流通する管状流路及び／または断熱部を含む、請求項44に記載の分離モジュール又は分離塔。
- [請求項46] 前記分離モジュール又は分離塔のいずれかの温度 T_{os} (°C) が下記式(2-V11)を満たす、請求項44に記載の分離モジュール又は分離塔。
$$51\text{ (°C)} \leq T_{os}\text{ (°C)} \leq 220\text{ (°C)} \cdots (2-V11)$$
- [請求項47] 前記分離モジュール又は分離塔が分離膜を搭載する、請求項44に記載の分離モジュール又は分離塔。
- [請求項48] 前記分離膜が無機膜である、請求項47に記載の分離モジュール又は分離塔。
- [請求項49] 前記分離膜が表面修飾したゼオライト膜を有する、請求項47に記載の分離モジュール又は分離塔。
- [請求項50] 前記分離モジュール又は分離塔の内壁と該内壁に最も近接する分離膜との間隔が0.1cm以上50cm以下である、請求項47に記載の分離モジュール又は分離塔。
- [請求項51] 前記分離膜が管状の支持体を有し、該支持体の内径 ϕ_i (mm) が下記式(2-IX)を満たす、請求項47に記載の分離モジュール又は分離塔。

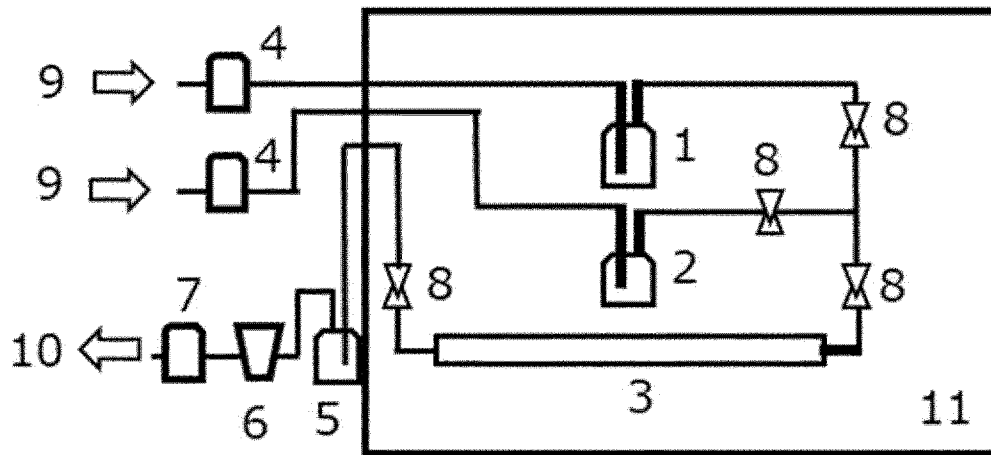
$$6 \leq \phi_i \leq 16 \cdots (2 - 1X)$$

- [請求項52] 少なくとも水素及び酸素を含む混合気体Mから水素を分離・回収する水素回収システムであって、請求項44～51のいずれか1項に記載の分離モジュール又は分離塔を有する水素回収システム。
- [請求項53] 前記分離モジュール又は分離塔に供給する混合気体Mに対する加圧機構を有する、請求項52に記載の水素回収システム。
- [請求項54] 混合気体Mの脱湿部及び／または混合気体Mの加温部を有する、請求項52に記載の水素回収システム。
- [請求項55] 火炎伝播抑制部を有する、請求項52に記載の水素回収システム。
- [請求項56] 前記分離モジュール又は分離塔よりも下流側に減圧機構を有する、請求項52に記載の水素回収システム。

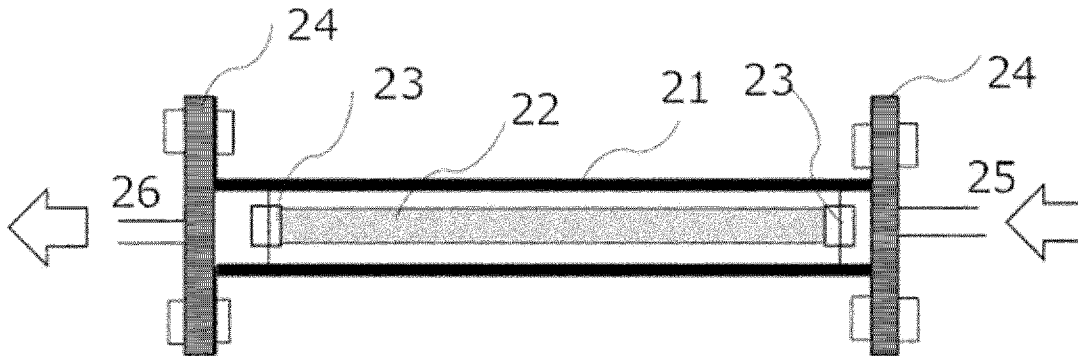
[図1]



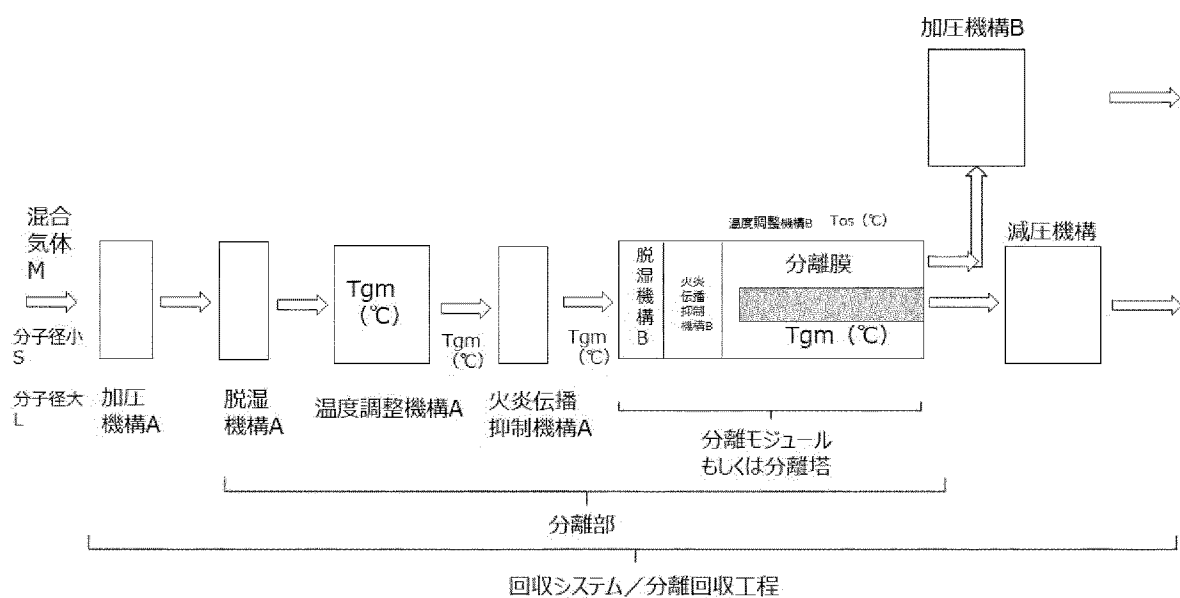
[図2]



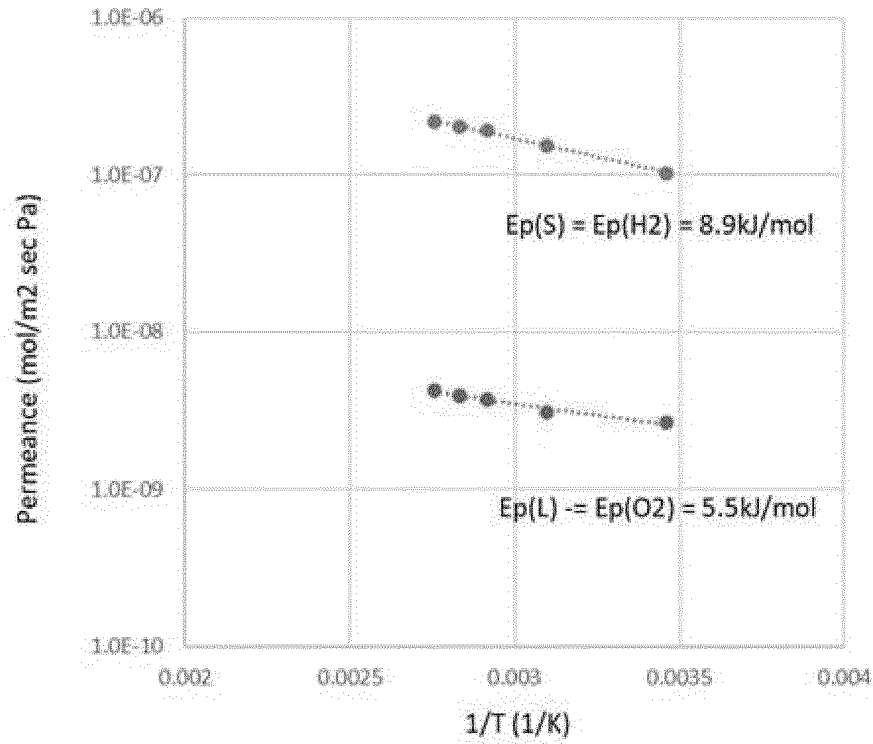
[図3]



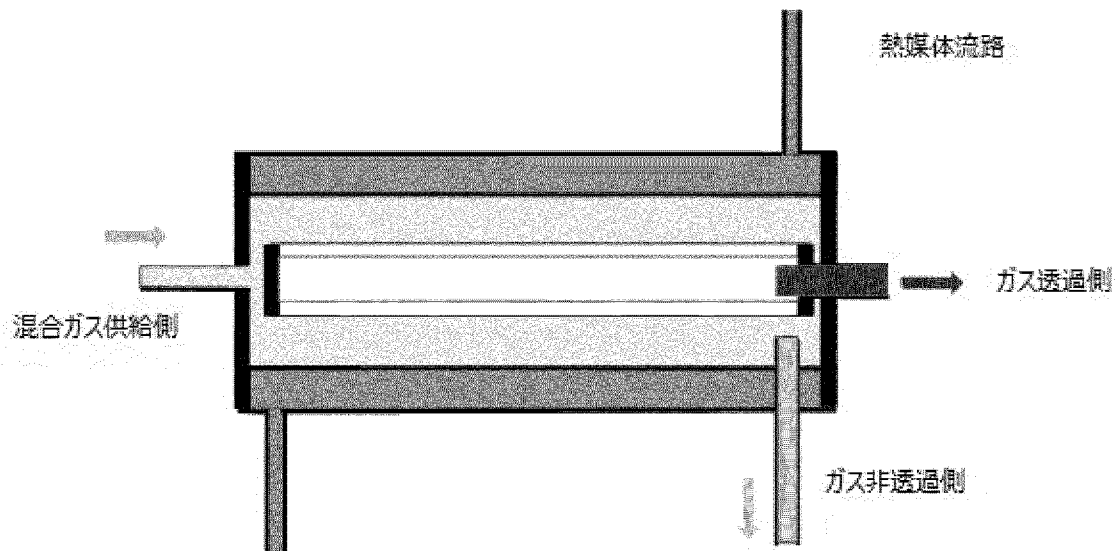
[図4]



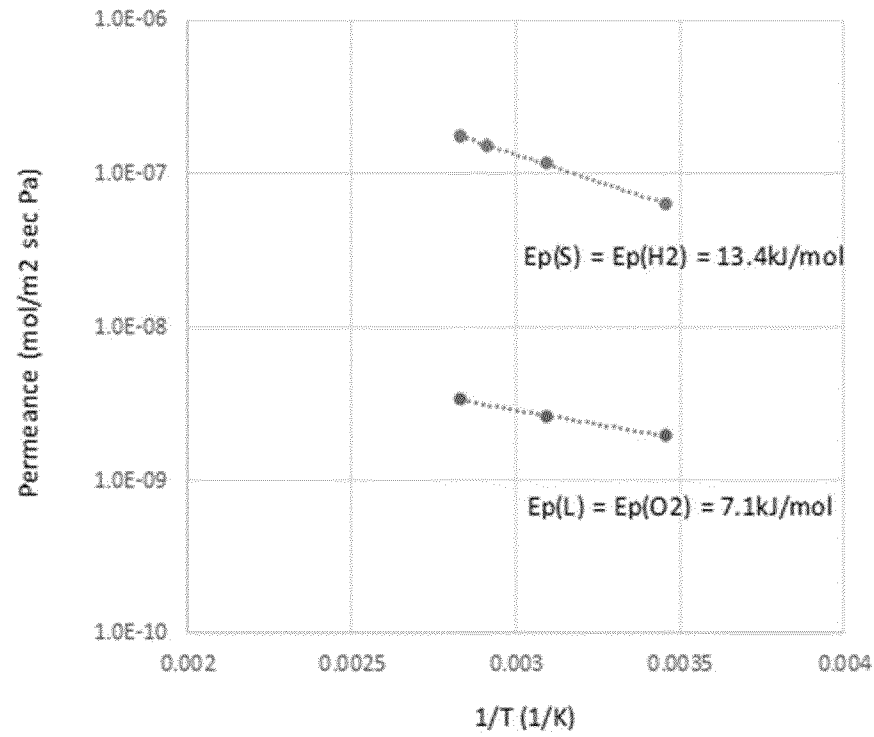
[図5]



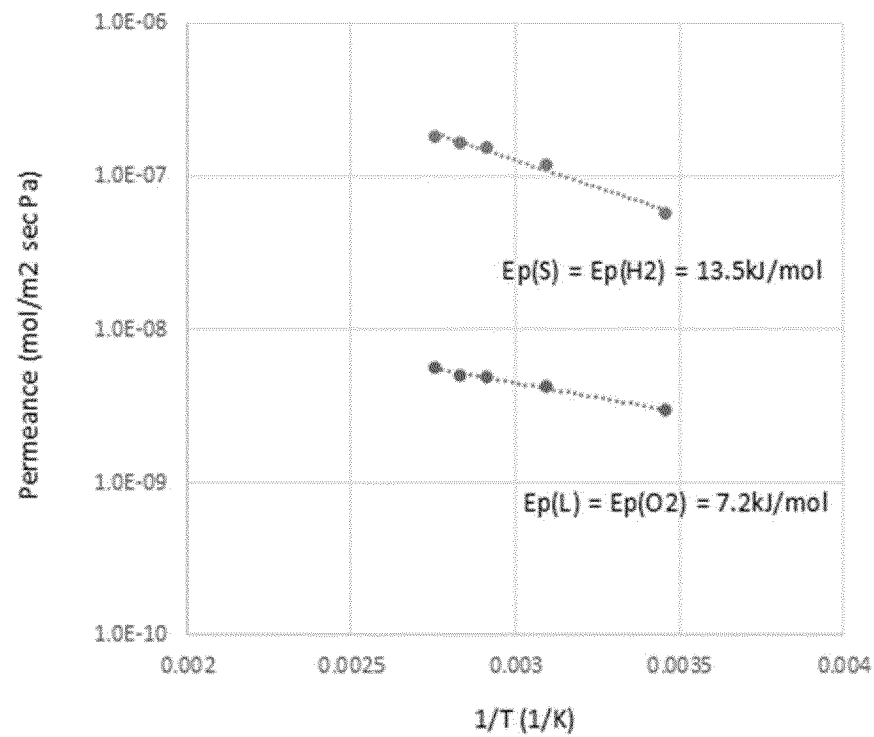
[図6]



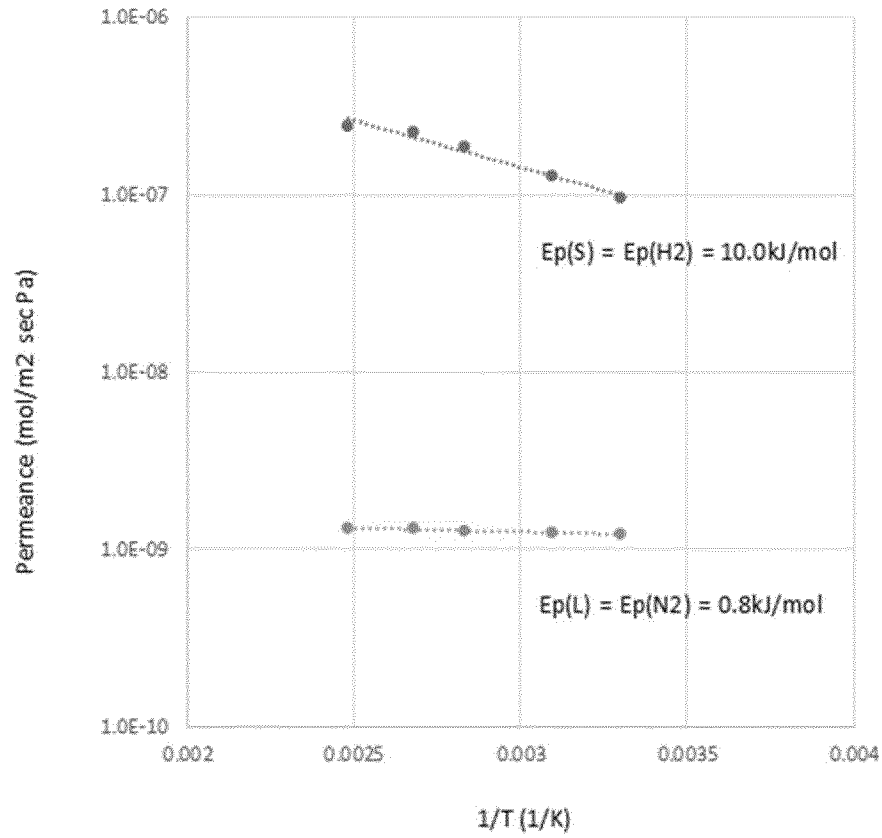
[7]



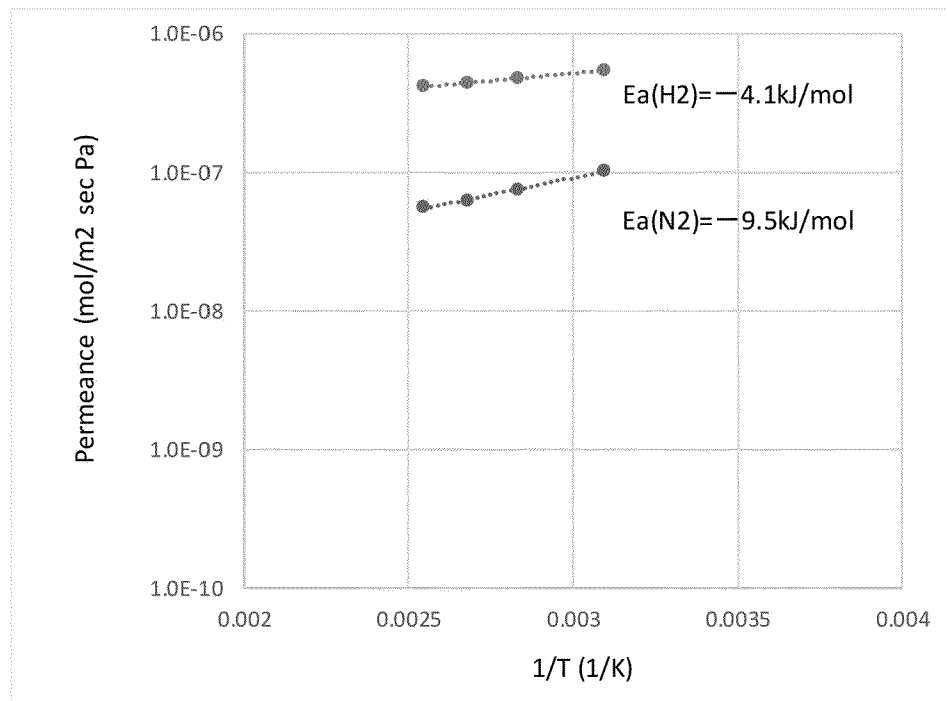
[8]



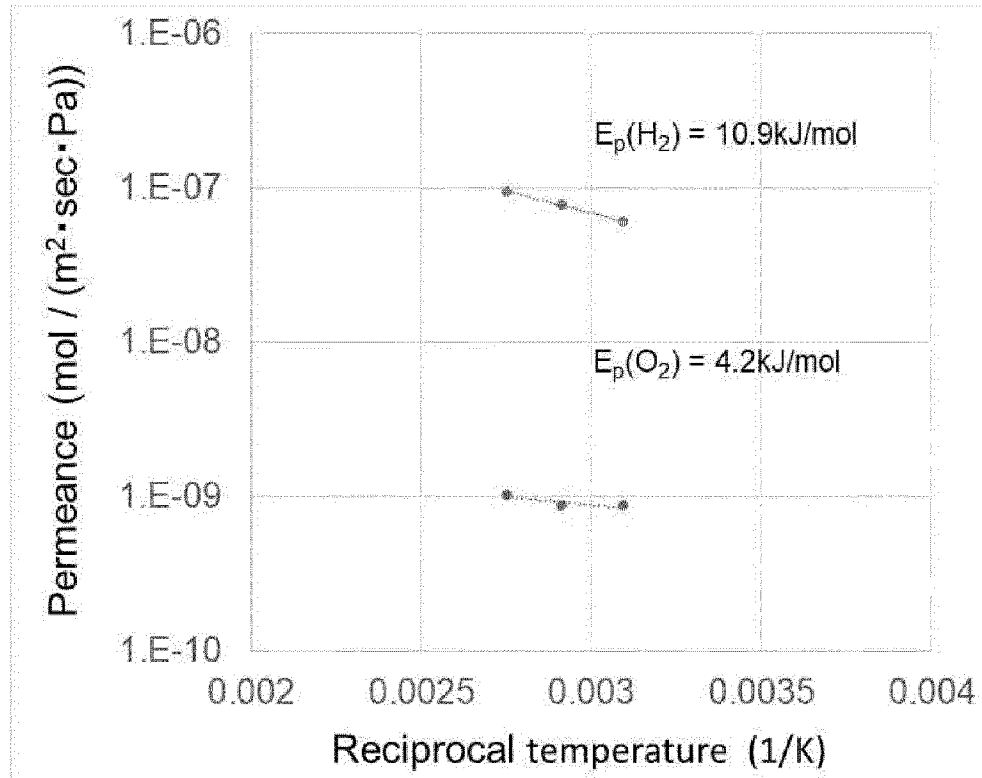
[図9]



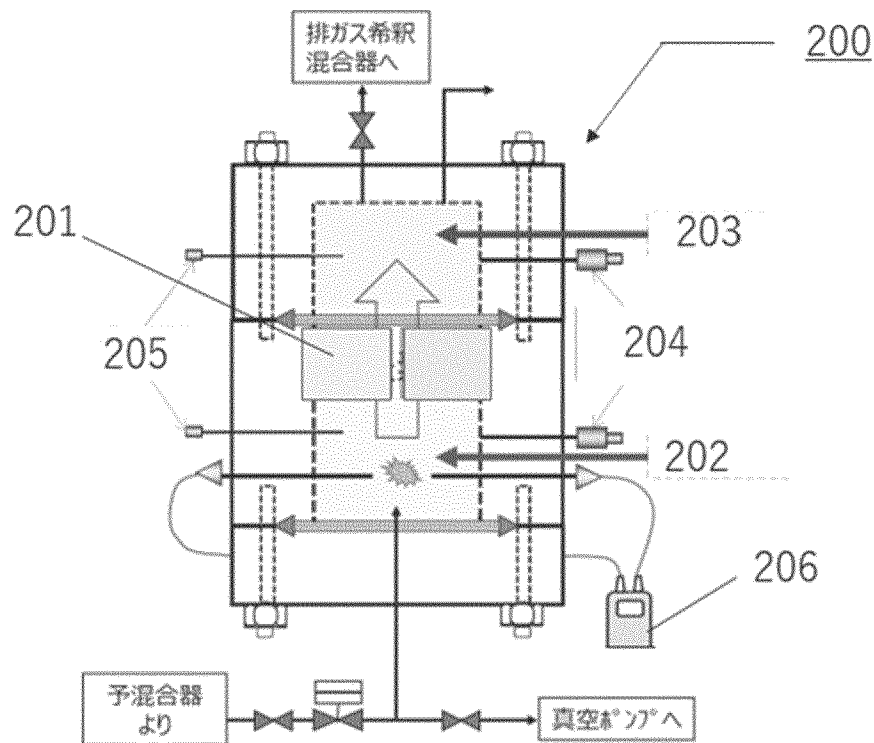
[図10]



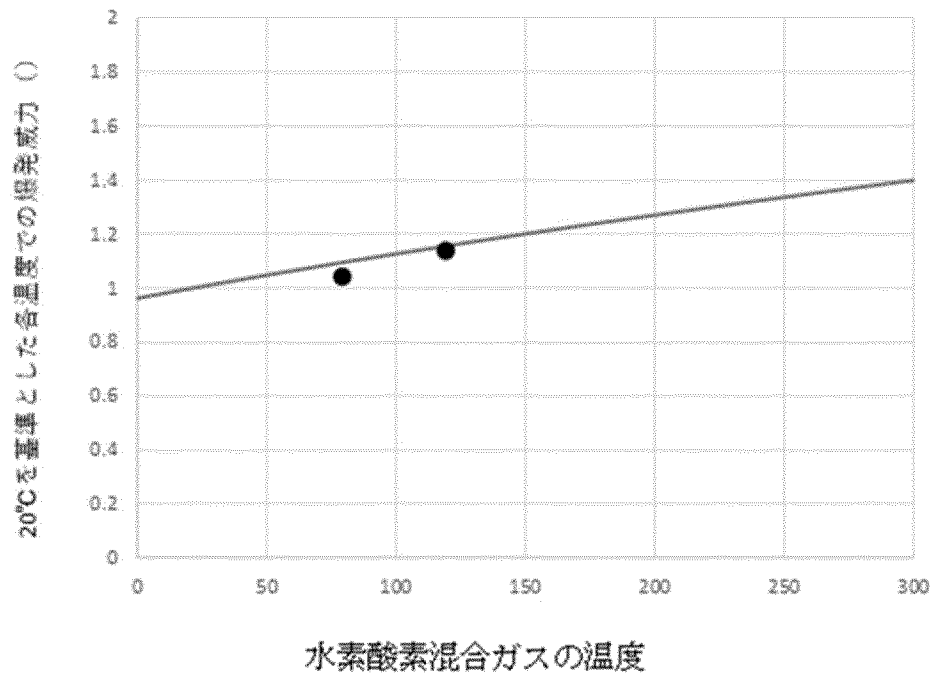
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 69/02 (2006.01)i; B01D 53/22 (2006.01)i; B01D 63/06 (2006.01)i; B01D 69/12 (2006.01)i; B01D 71/02 (2006.01)i; B01D 71/56 (2006.01)i; B01D 71/64 (2006.01)i; C01B 3/56 (2006.01)i; C01B 39/40 (2006.01)i FI: B01D69/02; B01D53/22; B01D63/06; B01D69/12; B01D71/02 500; B01D71/56; B01D71/64; C01B3/56 Z; C01B39/40 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) B01D61/00-71/82, B01D53/22, C01B3/50-3/58 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 A	JP 2019-42710 A (NAGOYA INST TECH) 22 March 2019 (2019-03-22) paragraphs [0010]-[0031], fig. 1-9	28-56 1-27
X A	JP 2018-202413 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 27 December 2018 (2018-12-27) paragraphs [0015]-[0345], fig. 1-23	28-56 1-27
X A	JP 2016-28812 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 03 March 2016 (2016-03-03) paragraphs [0033]-[0144], fig. 1-11	28-37, 39, 42-56 1-27, 38, 40-41
A	WO 2022/230568 A1 (INPEX CORP.) 03 November 2022 (2022-11-03)	1-27
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 11 September 2024		Date of mailing of the international search report 24 September 2024
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

International application No.
PCT/JP2024/023643

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-521833 A (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH) 09 August 2018 (2018-08-09)	1-27
A	US 2018/0346329 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 06 December 2018 (2018-12-06)	1-27

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 4: WO 2022/230568 A1 (INPEX CORP.) 03 November 2022 (2022-11-03)
& AU 2022266349 A1
& JP 2022-169342 A
& US 2024/0217818 A1

Document 5: JP 2018-521833 A (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH)
& CN 108124433 A
& DE 102015005732 A1
& DK 3291912 T3
& EP 3291912 A1
& ES 2743848 T3
& PT 3291912 T
& US 2018/0141006 A1
& WO 2016/177355 A1

Considering the disclosure content of document 4 or document 5, the present international application includes the following two inventions that do not comply with the requirement for unity of invention.

Invention 1: Claims 1-27

Invention 2: Claims 28-56

Since claim 1 has a special technical feature and claims 2-27 have the same or corresponding special technical feature as claim 1, claims 1-27 are classified as invention 1.

Claims 28-56 can be understood to share with claim 1, classified as invention 1, a common technical feature of hydrogen separation or a hydrogen separation membrane. However, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure content of document 4 (particularly, paragraph [0029]) or document 5 (particularly, paragraph [0123]), said feature cannot be said to be a special technical feature. There also are no other same or corresponding special technical features between claims 28-56 and claim 1. Furthermore, claims 28-56 do not depend from claim 1, and are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1. From the above, claims 28-56 cannot be classified as invention 1.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023643

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2019-42710	A	22 March 2019	(Family: none)		
JP	2018-202413	A	27 December 2018	JP	2023-17130	A
JP	2016-28812	A	03 March 2016	(Family: none)		
WO	2022/230568	A1	03 November 2022	AU	2022266349	A1
				JP	2022-169342	A
				US	2024/0217818	A1
JP	2018-521833	A	09 August 2018	CN	108124433	A
				DE	102015005732	A1
				DK	3291912	T3
				EP	3291912	A1
				ES	2743848	T3
				PT	3291912	T
				US	2018/0141006	A1
				WO	2016/177355	A1
US	2018/0346329	A1	06 December 2018	WO	2017/089924	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01D 69/02(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i; B01D 63/06(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; B01D 71/64(2006.01)i; C01B 3/56(2006.01)i; C01B 39/40(2006.01)i

FI: B01D69/02; B01D53/22; B01D63/06; B01D69/12; B01D71/02 500; B01D71/56; B01D71/64; C01B3/56 Z; C01B39/40

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））

B01D61/00-71/82, B01D53/22, C01B3/50-3/58

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

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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	JP 2019-42710 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 22.03.2019 (2019 - 03 - 22)	28-56
A	段落0010-0031, 図1-9	1-27
X	JP 2018-202413 A (三菱ケミカル株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27)	28-56
A	段落0015-0345, 図1-23	1-27
X	JP 2016-28812 A (三菱化学株式会社) 03.03.2016 (2016 - 03 - 03)	28-37, 39, 42-56
A	段落0033-0144, 図1-11	1-27, 38, 40-41
A	WO 2022/230568 A1 (株式会社 INPEX) 03.11.2022 (2022 - 11 - 03)	1-27

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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の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

“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

11.09.2024

国際調査報告の発送日

24.09.2024

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）

目代 博茂 4D 9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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 2018-521833 A (フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09)	1-27
A	US 2018/0346329 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06)	1-27

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献４：W0 2022/230568 A1（株式会社 I N P E X）03.11.2022(2022-11-03)

& AU 2022266349 A1

& JP 2022-169342 A

& US 2024/0217818 A1

文献５：JP 2018-521833 A（フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）09.08.2018(2018-08-09)

& CN 108124433 A

& DE 102015005732 A1

& DK 3291912 T3

& EP 3291912 A1

& ES 2743848 T3

& PT 3291912 T

& US 2018/0141006 A1

& WO 2016/177355 A1

この国際出願は、文献４又は文献５の開示内容を鑑みると、発明の単一性の要件を満たさない以下の２つの発明を含んでいる。

（発明１）請求項１～２７

（発明２）請求項２８～５６

請求項１は、特別な技術的特徴を有しており、請求項２～２７は、請求項１と同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているため、請求項１～２７を発明１に区分する。

請求項２８～５６は、発明１に区分された請求項１との間で、水素分離または水素分離膜という共通の技術的特徴を有していると解することができる。しかしながら、当該技術的特徴は、文献４（特に段落００２９）又は文献５（特に段落０１２３）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものでないことから、特別な技術的特徴であるといえない。また、請求項２８～５６と請求項１の間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。さらに、請求項２８～５６は、請求項１の従属請求項でなく、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にない。以上より、請求項２８～５６は、発明１に区分できるものでない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

☐

追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☒

追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/023643

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-42710	A	22.03.2019	(ファミリーなし)			
JP	2018-202413	A	27.12.2018	JP	2023-17130	A	
JP	2016-28812	A	03.03.2016	(ファミリーなし)			
WO	2022/230568	A1	03.11.2022	AU	2022266349	A1	
				JP	2022-169342	A	
				US	2024/0217818	A1	
JP	2018-521833	A	09.08.2018	CN	108124433	A	
				DE	102015005732	A1	
				DK	3291912	T3	
				EP	3291912	A1	
				ES	2743848	T3	
				PT	3291912	T	
				US	2018/0141006	A1	
				WO	2016/177355	A1	
US	2018/0346329	A1	06.12.2018	WO	2017/089924	A1	