

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204345 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 53/22 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012249

(22) 国際出願日: 2024年3月27日(27.03.2024)

(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 2023-058543 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府

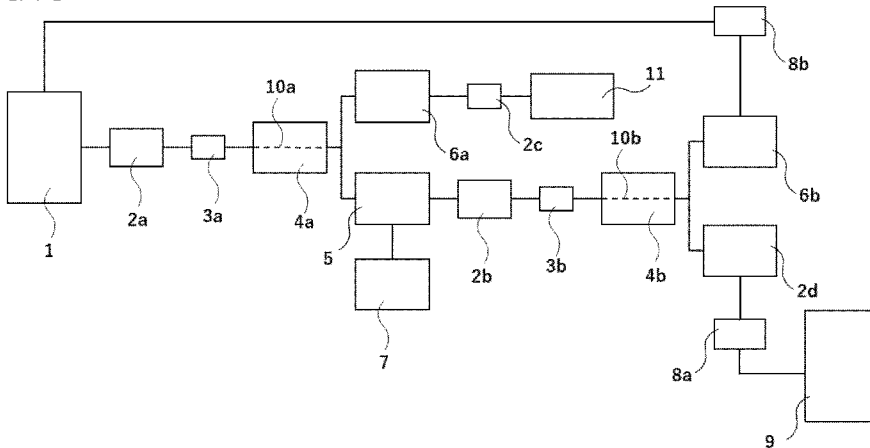
大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 山口 修平 (YAMAGUCHI, Shuhei); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 並川 敬(NAMIKAWA, Takashi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山内 昭佳(YAMAUCHI, Akiyoshi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 岸川 洋介(KISHIKAWA, Yosuke); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大

(54) Title: GAS SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: ガス分離方法

【図1】



(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to provide a novel method for separating fluorocarbons. A method for separating a fluorocarbon gas, the method including supplying, to a porous membrane, a mixed gas that contains two or more types of fluorocarbon gas having mutually different molecular diameters, and separating a gas composition or a single gas in which the mixing ratio of one type of fluorocarbon gas selected from the two or more types of fluorocarbon gas is improved. The porous membrane contains zeolite.

[続葉有]

阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAO, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番
1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース
青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示は、フルオロカーボンの新たな分離方法を提供することを目的とする。互いに分子径が異なる2種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスを、多孔膜に供給して、前記2種以上のフルオロカーボンガスから選ばれる1種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させたガス組成物あるいは単一ガスを分離することを含み、前記多孔膜は、ゼオライトを含む、フルオロカーボンガスの分離方法。

明 細 書

発明の名称： ガス分離方法

技術分野

[0001] 本開示は、ガス分離方法および分離装置に関する。

背景技術

[0002] フルオロカーボンの分離方法として、フルオロカーボンの混合物を蒸留する方法が知られている。特許文献1には、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよびヘキサフルオロプロペンを含む混合物と、抽出溶剤とを混合して抽出用混合物を得た後、かかる抽出用混合物を蒸留して、ヘキサフルオロプロペンを主成分とする留出物と、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを含む留出物とを得ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-002602号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、フルオロカーボンガスの新たな分離方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、以下の態様を提供する。

[1]

互いに分子径が異なる2種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスを、多孔膜に供給して、前記2種以上のフルオロカーボンガスから選ばれる1種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させたガス組成物あるいは単一ガスを分離することを含み、

前記多孔膜は、ゼオライトを含む、フルオロカーボンガスの分離方法。

[2]

前記多孔膜の平均細孔径は、 $2\text{ \AA}$ 以上 $10\text{ \AA}$ 以下である、[1]に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[3]

前記多孔膜は、水熱合成法により形成される多孔膜を含む、[1]または[2]に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[4]

前記ゼオライトは、A型ゼオライト、CHA型ゼオライトおよびZSM-5型ゼオライトからなる群より選ばれる1種または2種以上を含む、[1]～[3]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[5]

前記1種のフルオロカーボンガスの分子径は、 $2\text{ \AA}$ 以上 $7\text{ \AA}$ 以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[6]

前記1種のフルオロカーボンガスの分子径と、それ以外のフルオロカーボンガスの分子径との差は、 $0.1\text{ \AA}$ 以上 $3\text{ \AA}$ 以下である、[1]～[5]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[7]

前記混合ガスの前記多孔膜への供給は、 20°C 以上 300°C 以下の温度で実施される、[1]～[6]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[8]

前記混合ガスの前記多孔膜への供給は、 0.1 MPa 以上の差圧下で実施される、[1]～[7]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[9]

前記多孔膜は、多孔質支持体をさらに含む、[1]～[8]のいずれか1つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[10]

前記混合ガスは、ジフルオロメタンおよびペンタフルオロエタンを含む、
[1] ～ [1 0] のいずれか 1 つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法
。

[1 1]

前記混合ガスを前記多孔膜に供給することは、前記混合ガスの少なくとも
一部を前記多孔膜に透過させることを含む、[1] ～ [1 0] のいずれか 1
つに記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[1 2]

多孔膜を備え、

前記多孔膜は、分子径が異なる 2 種以上のフルオロカーボンガスを含む混
合ガスから 1 種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させたガス組成物あ
るいは単一ガスを分離するゼオライトを含む、装置。

発明の効果

[0006] 本発明によればフルオロカーボンガスの新たな分離方法を提供し得る。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図 1 は、本開示の 1 つの実施形態における分離装置を表す概略図である
。

発明を実施するための形態

[0008] (第一実施形態：ガス分離方法)

本開示のガス分離方法は、

互いに分子径が異なる 2 種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスを
、多孔膜に供給して、前記 2 種以上のフルオロカーボンガスから選ばれる 1
種のフルオロカーボンガスを分離することを含み、

前記多孔膜は、ゼオライトを含む。

[0009] 本開示は、フルオロカーボンの新たな分離方法および分離装置を提供する
ことができる。フルオロカーボンは混合ガスとして冷媒などの用途に用いら
れており、蒸留による分離が試みられているが、蒸留はエネルギー負荷が大
きく、また、共沸などのために分離が困難であった。加えて、各種のフルオ

ロカーボンは、分子径の差が小さいため膜分離でも効率的に分離再生することが容易ではなかった。

[0010] フルオロカーボンの分離方法としては、例えば、特開平 1-42444 号公報に記載されるように、シリコン樹脂を用いた方法、Journal of Membrane Science 652 (2022) 120467に記載されるように、フッ素系樹脂を用いる方法も知られている。しかしながら、これらの方法では、分離対象となるガスが膜そのものに溶け込む溶解拡散効果を利用して分離しており、分離媒体の細孔の影響は小さい。本開示における分離方法は、分離媒体であるゼオライトの細孔にフルオロカーボンガスを透過させ、分子篩効果によりガス分離を実施している点で、従来の分離方法とは異なる。そのため、本開示によれば、フルオロカーボンの新たな分離方法を提供することができる。

[0011] (混合ガス)

上記混合ガスは、2 種以上のフルオロカーボンガスを含み、該 2 種以上のフルオロカーボンガスは、互いに分子径が異なる。フルオロカーボンガスは、代表的には、1 気圧、室温 (25℃) において、ガス状の (気体状の) フルオロカーボンであり得る。

[0012] 上記フルオロカーボンは、炭素原子と該炭素原子に結合するフッ素原子を含む化合物であり、代表的には、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィンが挙げられる。

[0013] 上記ハイドロクロロフルオロカーボンとしては、クロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロエタン等が挙げられる。

[0014] 上記ハイドロフルオロカーボンとしては、ジフルオロメタン等の炭素数 1 のハイドロフルオロカーボン；ジフルオロエタン (例えば、1, 1-ジフルオロエタン、1, 2-ジフルオロエタン、特に、1, 1-ジフルオロエタン)、トリフルオロエタン (例えば、1, 1, 1-トリフルオロエタン、1, 1, 2-トリフルオロエタン、特に、1, 1, 1-トリフルオロエタン)、テトラフルオロエタン (例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、特に 1, 1, 1, 2-テトラフル

オロエタン)、ペンタフルオロエタン等の炭素数2のハイドロフルオロカーボン;テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペン等の炭素数3のハイドロフルオロカーボン等が挙げられる。

[0015] ハイドロフルオロオレフィンとしては、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf)、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze)、シス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (HFO-1336mzz-Z; DR-2)、トランス-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (HFO-1336mzz-E) 等が挙げられる。

[0016] 上記フルオロカーボンの炭素数は、好ましくは1~5、より好ましくは1~3であり得る。

[0017] 上記混合ガスに含まれるフルオロカーボン中、炭素数1~5のフルオロカーボンの含有率は、フルオロカーボン全体量に対して、例えば、80モル%以上100モル%以下であってよく、90モル%以上100モル%以下であってよい。

[0018] 上記2種以上のフルオロカーボンガスは、例えば、炭素数1のフルオロカーボンおよび炭素数2のフルオロカーボンを含み得、好ましくは、ジフルオロメタンおよびペンタフルオロエタンを含み得、より好ましくは、ジフルオロメタンおよびペンタフルオロエタンからなる。別の態様において、上記2種以上のフルオロカーボンガスは、炭素数1のフルオロカーボンおよび炭素数3のフルオロカーボンを含み得、好ましくは、ジフルオロメタン (R32) およびテトラフルオロプロペン (特に、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、R1234yf) を含み得、より好ましくは、ジフルオロメタン (R32) およびテトラフルオロプロペン (特に、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、R1234yf) からなる。

[0019] 上記2種以上のフルオロカーボンガスは、互いに分子径が異なる。

[0020] 一の態様において、上記混合ガスに含まれる1種のフルオロカーボン (分離対象であるフルオロカーボン) の分子径は、好ましくは2 Å以上7 Å以下

、より好ましくは3 Å以上5 Å以下、さらに好ましくは3.2 Å以上4.4 Å以下である。また、上記混合ガスに含まれる1種のフルオロカーボン（分離対象であるフルオロカーボン）の分子径は、好ましくは2 Å以上、より好ましくは3 Å以上、さらに好ましくは3.2 Å以上であり、好ましくは7 Å以下、より好ましくは5 Å以下、さらに好ましくは4.4 Å以下であり得る。

[0021] 同じ態様において、上記混合ガスに含まれる別のフルオロカーボンの分子径は、例えば4 Å超であり、4.2 Å以上10 Å以下であってよく、4.4 Å以上8 Å以下であってよい。また、上記混合ガスに含まれる別のフルオロカーボンの分子径は、例えば4 Å超、好ましくは4.2 Å以上であり、例えば10 Å以下、好ましくは8 Å以下であり得る。

[0022] 同じ態様において、上記混合ガスに含まれる1のフルオロカーボンと、別のフルオロカーボンの分子径の差は、好ましくは0.1 Å以上、より好ましくは0.2 Å以上3 Å以下、さらに好ましくは0.3 Å以上2 Å以下であり得る。

[0023] 上記フルオロカーボンガスの分子径は、フルオロカーボン分子の形状を剛体球と仮定し、以下の式により算出される値であり得る。

$$d = (m a / (3 \times 2^{1/2} \eta \pi))^{1/2} \quad \dots (x1)$$

ただし、式(x1)中、dは分子径、mは分子1個の質量、aは分子速度、 η は粘性係数を表す。

aは、以下の式により算出される。

$$a = (\gamma R T / M)^{1/2} \quad \dots (x2)$$

ここで、 γ は比熱比であり、1.333として近似する。また、Rは気体定数、Tは絶対温度であり、Mは、モル分子質量である。

また、 η は、毛細管法により測定してよい。

[0024] 上記混合ガスに含まれるフルオロカーボンの分子径は、好ましくは2 Å以上10 Å以下、より好ましくは3 Å以上8 Å以下であり得る。

[0025] 上記混合ガスに含まれる1のフルオロカーボンのゼオライトへの透過量は

、好ましくは 10^{-10} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以上 10^{-4} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以下、より好ましくは 10^{-9} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以上 10^{-5} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以下、さらに好ましくは 10^{-8} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以上 10^{-6} ($\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) 以下であり得る。

[0026] 上記混合ガスに含まれるフルオロカーボンの沸点は、1気圧において、例えば、好ましくは -80°C 以上 -20°C 以下、より好ましくは -60°C 以上 -30°C 以下、さらに好ましくは -50°C 以上 -30°C 以下であり得る。また、上記混合ガスに含まれる1のフルオロカーボンと別のフルオロカーボンの沸点の差は、1気圧において、例えば、好ましくは 0°C 以上 20°C 以下、より好ましくは 0°C 以上 10°C 以下であり得る。

[0027] 上記混合ガスは、フルオロカーボンの共沸混合物または擬共沸混合物であってよい。本開示のガス分離方法によれば、共沸混合物または擬共沸混合物であっても、特定のフルオロカーボンを分離し得る。かかる共沸混合物または擬共沸混合物としては、例えば、分離対象のフルオロカーボンの沸点と、それ以外のフルオロカーボンの沸点との差が、 1°C 以上 20°C 以下、さらに 3°C 以上 18°C 以下である混合物が挙げられる。

[0028] 上記混合ガス中、フルオロカーボンの含有率は、混合ガス全体量に対して、例えば、80モル%以上100モル%以下であってよく、90モル%以上100モル%以下であってよい。

[0029] 上記混合ガスは、フルオロカーボン以外に、他の化合物を含んでいてもよい。かかる他の化合物の沸点は、例えば -100°C 以下であってよく、 -150°C 以下であってよい。かかる他の化合物は、代表的には、気体（ガス）として上記混合物に含まれる。

[0030] 上記他の化合物としては、窒素、酸素、二酸化炭素、水等が挙げられる。

[0031] 一の態様において、本開示のガス分離方法は、ジフルオロメタンおよびペンタフルオロエタンを含む混合ガスを、多孔膜に供給して、ジフルオロメタンを分離することを含み得る。

(多孔膜)

上記多孔膜は、複数の細孔を有する膜であり、ゼオライトを含む。ゼオライトは、代表的には、アルミノケイ酸を基礎とした多孔質金属酸化物であり、国際ゼオライト学会により骨格コードが付与されているゼオライトを用いることができる。

[0032] 上記ゼオライトとしては、具体的には、A型、フェリエライト、MCM-22、ZSM-5、モルデナイト、L型、Y型、X型、ベータ型等が挙げられ、好ましくは、A型、CHA型、ZSM-5型が挙げられる。

[0033] 一態様において、上記ゼオライトの組成式は、 $M^{n+}_{2/n}O \cdot (Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_x \cdot yH_2O$ で表され得る（式中、 M^{n+} は、 n 価の金属カチオンを表し、 n は1～5の整数を表し、 x は2以上の整数、例えば2～10の整数を表し、 y は1以上の整数、例えば1～50の整数を表す）。

[0034] 上記ゼオライトにおけるシリカ／アルミナ比は、好ましくは1.25以上100以下、より好ましくは5以上50以下、さらに好ましくは10以上30以下であり得る。上記シリカ／アルミナ比は、上記式 $M^{n+}_{2/n}O \cdot (Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_x \cdot yH_2O$ における x に該当する。

[0035] 上記ゼオライトの細孔の平均細孔径は、好ましくは2 Å以上10 Å以下、より好ましくは3 Å以上8 Å以下、さらに好ましくは3 Å以上6 Å以下であり得る。ゼオライトの細孔の平均細孔径がかかる範囲にあることで、フルオロカーボンガスの分離効率が高められ得る。

[0036] 上記ゼオライトにおける細孔の平均細孔径は、窒素ガスの吸脱着等温線を測定し、圧力と窒素吸脱着量に基づき、BJH法により算出できる。

[0037] 上記ゼオライトの気孔率は、窒素ガスの吸脱着等温線を測定し、圧力と窒素吸脱着量に基づき、 $t-p$ lot法により算出できる。

[0038] 上記多孔膜におけるゼオライトの厚さは、好ましくは0.1 μm以上100 μm以下、より好ましくは0.5 μm以上50 μm以下、さらに好ましくは1 μm以上10 μm以下であり得る。

[0039] 上記多孔膜は、ゼオライトを含み、多孔質支持体をさらに含んでいてもよ

い。かかる態様において、上記多孔膜は、多孔質支持体と、該多孔質支持体上に配置されたゼオライトとを含み得、好ましくは、多孔質支持体と、該多孔質支持体上に配置された多孔質のゼオライト膜とを含み得る。

[0040] 多孔膜が、多孔質支持体を含むことで、多孔膜の安定性を高め得る。また、多孔膜に混合ガスを供給する際、ゼオライト膜への混合ガスの透過率が高められ得るため、分離効率をより高め得ることが期待される。

[0041] 上記多孔質支持体は、無機多孔質支持体および有機多孔質支持体のいずれであってもよい。

[0042] かかる無機多孔質支持体は、好ましくは、シリカ、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、および、これらの混合物等の無機材料で構成され得る。上記無機多孔質支持体は、より好ましくは、多孔質アルミナ支持体であり得る。

[0043] 上記有機多孔質支持体は、好ましくは、耐熱性高分子で構成され得る。かかる耐熱性高分子としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、および、これらの誘導体が挙げられる。本開示において、耐熱性高分子は、ガラス転移温度が100℃以上の高分子と理解してよく、好ましくは、ガラス転移温度が200℃以上の高分子と理解してよい。

[0044] 上記多孔質支持体における細孔の平均細孔径は、好ましくは10nm以上500nm以下、より好ましくは15nm以上300nm以下、さらに好ましくは20nm以上200nm以下であり得る。

[0045] 上記多孔膜は、上記多孔質支持体と、上記ゼオライトとの間に、多孔質中間層をさらに含んでもよい。かかる多孔質中間層を含むことで、上記ゼオライトと上記多孔質支持体の細孔径の連続性が高められ得、多孔膜中の混合ガスの透過率をより高め得ることが期待される。

[0046] かかる多孔質中間層は、無機材料および有機材料のいずれで構成されていてもよく、好ましくは、無機材料で構成される。かかる無機材料としては、

シリカ、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、および、これらの混合物が挙げられる。有機材料としては、耐熱性高分子材料が好ましく、具体的には、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、および、これらの誘導体が挙げられる。

[0047] 上記多孔質中間層における細孔の平均細孔径は、好ましくは0.5 nm以上30 nm以下、より好ましくは0.7 nm以上20 nm以下、さらに好ましくは1 nm以上10 nm以下であり得る。

[0048] なお、本開示では、上記多孔膜が多孔質支持体または中間層を含む場合において、多孔膜の平均細孔径は、上記ゼオライトの細孔の平均細孔径を意味し、多孔質支持体または中間層の細孔径は、多孔膜の平均細孔径の測定および算出において、考慮しない。

[0049] かかる多孔膜の製造方法としては、水熱合成法が挙げられる。代表的には、水熱合成法では、ケイ素化合物、アルミニウム化合物、金属化合物（ただし、ケイ素化合物およびアルミニウム化合物を含まない）、水及び必要に応じて用いる構造指向剤を含む原料組成物を、水熱合成反応に供することで、ゼオライトが合成され得る。水熱合成反応の際、種結晶を共存させてもよい。

[0050] 上記ケイ素化合物としては、シリカゾル、ヒュームドシリカ、沈降法シリカ、アルミノシリケート、アルコキシシラン等を用いることができる。

[0051] 上記アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミノシリケート、金属アルミニウム、擬ベーマイト、アルミナゾル、アルミニウムアルコキシド等を用いることができる。

[0052] 上記金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム等を用いることができる。

[0053] 上記構造指向剤としては、N, N, N-トリアルキルアダマンタンアンモニウムカチオン、N, N, N-トリメチルベンジルアンモニウムカチオン、

N-アルキル-3-キヌクリジノールカチオン、N, N, N-トリアルキルエキソアミノノルボルナンカチオン及びN, N, N-トリアルキルシクロヘキシルアンモニウムカチオン、N, N, N-トリメチルベンジルアンモニウムカチオン、N, N, N-トリアルキルシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のCHA型ゼオライトを指向する構造指向剤；テトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン等のZSM-5型を指向する構造指向剤；テトラメチルアンモニウムカチオン等のA型を指向する構造指向剤等を用いることができる。

[0054] 上記ケイ素化合物、アルミニウム化合物、金属化合物、水及び必要に応じて用いる構造指向剤は、目的とするゼオライトの構造に応じて適宜用いることができる。

[0055] 上記水熱合成反応の温度は、好ましくは80℃以上200℃以下、より好ましくは100℃以上180℃以下、さらに好ましくは120℃以上160℃以下であり得る。

[0056] 上記水熱合成反応は、密閉容器中で実施されることが好ましい。

[0057] 一の態様において、上記多孔膜が、多孔質支持体および／または中間層を含む場合、多孔質支持体および／または中間層上にゼオライトの種結晶を塗布し、かかる種結晶を塗布した多孔質支持体および／または中間層を上記原料組成物中に浸漬させて水熱合成することで、多孔膜を製造できる。

[0058] (接触方法)

上記フルオロカーボンガスを含む混合ガスを上記多孔膜に供給することにより、少なくとも1種のフルオロカーボンガスが多孔膜の細孔を透過し、該フルオロカーボンガスを分離し得る。フルオロカーボンガスは、ガス（気体）として多孔膜に供給され得る。

[0059] 一の態様において、かかる分離方法によれば、上記多孔膜が特定のフルオロカーボンガスのみを選択的に透過させ得るため、2種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスから、特定のフルオロカーボンガスを分離し得る。好ましい態様において、かかる分離方法によれば、分子径が異なる2種以上

のフルオロカーボンガスを含む混合ガスから、炭素数 1 のフルオロカーボンガスを分離し得る。

[0060] 上記多孔膜への混合ガスの供給は、例えば、カラム法により実施してよい。また、カラム法は、多孔膜を容器（カラム）に固定し、混合ガスを該容器（カラム）内に流すことにより実施できる。

[0061] 一の態様において、上記供給の際の温度は、例えば 5℃以上 500℃以下であってよく、さらに 10℃以上 300℃以下であってよい。また、上記供給の際の圧力（ゲージ圧）は、0.05 MPa G 以上 20 MPa G 以下であってよく、0.1 MPa G 以上 10 MPa G 以下であってよい。供給の際の圧力が上記範囲にあることで、フルオロカーボンが多孔膜を透過しやすくなり、分離効率が向上し得るとともに、多孔膜の細孔構造を保持しうる。

[0062] 上記混合ガスの流量は、0.001 kg/時間以上 1,000 kg/時間/分以下であってよく、0.005 kg/時間以上 500 kg/時間以下、さらに 0.01 kg/時間以上 100 kg/時間であってよい。

[0063] 上記多孔膜を透過したフルオロカーボンガスのみを回収することで、特定のフルオロカーボンガスを回収することができる。かかる態様において、本開示のフルオロカーボンガスの分離方法は、フルオロカーボンガスの回収方法とも理解され得る。

[0064] （第二実施形態：複合材料）

上記多孔膜と、フルオロカーボンとを含む複合材料も本開示の技術的範囲に含まれる。上記混合ガスを上記多孔膜に供給することにより、上記混合ガスに含まれるフルオロカーボンの少なくとも一部が上記多孔膜に残留し得、かかる複合材料が製造され得る。

[0065] 本実施形態におけるフルオロカーボンおよび多孔膜は、第一実施形態におけるフルオロカーボンおよび多孔膜と同意義である。

[0066] かかる複合材料において、上記フルオロカーボンは、好ましくは、炭素数 1 のフルオロカーボンを含み、より好ましくは、クロロジフルオロメタンおよびジフルオロメタンから選ばれる 1 種または 2 種以上を含み得る。

[0067] 好ましい態様において、上記複合材料における炭素数 1 のフルオロカーボンの含有量は、炭素数 2 以上のフルオロカーボンの含有量よりも大きく、より好ましくは、クロロジフルオロメタンおよびジフルオロメタンから選ばれる 1 種または 2 種以上の合計の含有量は、それ以外のフルオロカーボンの含有量よりも大きい。

[0068] 上記複合材料は、上記フルオロカーボンおよび上記多孔膜の他に、樹脂を含んでいてもよい。かかる樹脂としては、樹脂としては、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリスルホン樹脂等が挙げられる。

[0069] 上記複合材料は、乳化剤、消泡剤、界面活性剤、レベリング剤、増粘剤、粘弾性調整剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤、防腐剤、可塑剤、浸透剤、香料、殺菌剤、殺ダニ剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、顔料等の添加剤を含んでいてもよい。

[0070] (第三実施形態：分離装置)

以下、本開示の 1 つの実施形態における分離装置について説明するが、本開示はかかる態様に限定されない。

[0071] 本開示の装置は、

多孔膜を備え、

前記多孔膜は、分子径が異なる 2 種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスから 1 種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させたガス組成物あるいは単一ガスを分離するゼオライトを含む。

[0072] 図 1 に、本開示の分離装置の一例として、2 段式の分離装置を模式的に示して説明する。

[0073] 図 1 の分離装置では、ガスタンク 1 に分子径が異なる 2 種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスが貯留される。混合ガスは、圧力調整器 2 a およびマスフローコントローラー 3 a を通じて、1 段階目の分離モジュール 4

aに供給される。一態様において、圧力調整器2aにより加圧制御され得るが、かかる態様に限定されない。圧力調整器2aは省略することも可能である。

[0074] 分離モジュール4aは、多孔膜10aを備えており、混合ガスは、かかる多孔膜10aに供給される。この際、保持側背圧弁6aによって、圧力制御を実施してもよい。代表的には、保持側背圧弁6aによって、減圧制御され得る。保持側ガス背圧弁6aは、省略することも可能である。

[0075] 多孔膜10aを透過しなかったガス（以下、「第1保持側ガス」ともいう）は、圧力調整器2cを通じて、保持側ガス回収配管11に回収される。第1保持側ガスは、ガスタンク1に回収してもよい。一態様において、第1保持側ガスの流量を、マスフローコントローラーにより制御してもよい。

[0076] 2段式の分離装置では、多孔膜10aを透過したガス（以下、「第1透過ガス」ともいう）は、マスフローメーター5aによって透過量を計測し、圧力調整器2bおよびマスフローコントローラー3bを通じて、2段階目の分離モジュール4bに供給される。一態様において、圧力調整器2bにより加圧制御され得るが、かかる態様に限定されない。圧力調整器2bは省略することも可能である。

[0077] 2段階目の分離モジュール4bは、多孔膜10bを備えており、第1透過ガスは、かかる多孔膜10bに供給される。この際、保持側ガス背圧弁6bによって、圧力制御を実施してもよい。代表的には、保持側背圧弁6aによって、減圧制御され得る。保持側ガス背圧弁6bは、省略することも可能である。

[0078] 第1透過ガスのうち、多孔膜10bを透過しなかったガス（以下、「第2保持側ガス」ともいう）は、ガス組成分析計8bでガス組成を分析した後、ガスタンク1に循環させる。別の態様において、第2保持側ガスは、別途、保持側ガス回収配管により回収してもよい。さらに別の態様において、第2保持側ガスは、別途、マスフローメーター5と圧力調整器2bの間に循環させてもよい。一態様において、ガス組成分析計8bは省略可能である。

[0079] 第1透過ガスのうち、多孔膜10bを透過したガス（以下、「第2透過ガス」ともいう）は、圧力調整器2dを通じ、ガス組成分析計8aでガス組成を分析した後、回収配管9に回収される。一態様において、マスフローメーターを用い、多孔膜10bを透過したガスの透過量を測定してよい。また、一態様において、ガス組成分析計8aは、省略可能である。

[0080] 本実施形態では、2段式の分離装置について説明したが、これに限定されず、適宜変更を加えることが可能であり、例えば、1段式、3段式または4段式以上の分離装置としてもよい。1段式の場合、第1透過ガスを回収配管で回収してよく、第1保持側ガスを保持側ガス回収配管により回収またはガスタンク1に循環させてよい。

[0081] n段式の場合（nは、3以上）、n-1段目の分離モジュールを透過した透過ガスを、圧力調整器、マスフローコントローラーを通じて分離モジュールに供給し、該分離モジュールに含まれる多孔膜を通じて、該多孔膜を透過した第n透過ガス、および、該多孔膜を透過しなかった第n保持側ガスに分離してよい。第n透過ガスを、必要に応じ実施され得るガス組成分析の後、回収することで、ガス分離を実施することができる。また、第n保持側ガスは、必要に応じ実施され得るガス分析の後、ガスタンク1へ循環または保持側ガス回収配管に回収され得る。

実施例

[0082] 以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0083] （実施例1）

圧力調整器およびマスフローコントローラー（MFC）を用いて、所定の圧力と流量に調整したフルオロカーボンガスを、ZSM-5型ゼオライト膜（イーセップ社製）を備えた膜モジュールに流通させた。圧力調整器およびマスフローメーター（MFM）を用いて、透過側および保持側の圧力および流量を確認した。透過側については減圧ポンプを接続し、必要に応じて減圧条件下で測定を行った。単成分ガスの透過度は流量より算出した。

[0084] フルオロカーボンとして、R 3 2（ジフルオロメタン）及びR 1 2 5（1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン）を用いた。R 3 2の分子径は3.9 Å、R 1 2 5の分子径は4.4 Åである。

[0085] 上記フルオロカーボンの分子径は、Wanigarathna, J. A. D. K. (2018). Adsorption-based fluorocarbon separation in zeolites and metal organic frameworks. Doctoral thesis, Nanyang Technological University, Singaporeに記載の値を用いた。

[0086] ゼオライトとしては、ZSM-5型（細孔径5.5 Å）のゼオライトを用いた。ゼオライト膜の細孔径、測定時の温度および供給側差圧、透過量（R 3 2およびR 1 2 5）、透過度比を以下の表に示す。

[0087] [表1]

	型式	細孔径	温度	供給側 差压	透過量 (R32)	透過量 (R125)	透過量比
		Å	℃	kPaA	mol/(m ² ・s・Pa)		
実施例 1	ZSM-5型	5.5	200	100	6.46×10 ⁻⁷	1.03×10 ⁻⁷	6
実施例 2	ZSM-5型	5.5	100	100	1.12×10 ⁻⁶	1.43×10 ⁻⁷	8
実施例 3	ZSM-5型	5.5	30	100	1.04×10 ⁻⁶	3.66×10 ⁻⁸	28

[0088] 実施例 1～3 は、本開示の実施例であり、ゼオライトを含む多孔膜にフルオロカーボンを供給した例である。いずれの実施例においても、R 3 2（ジフルオロメタン）の透過量が、R 1 2 5（1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン）の透過量よりも大きく、R 1 2 5の透過量に対するR 3 2の透過量の比が、6～28倍であることが確認された。これより、2種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスを、ゼオライトを含む多孔膜に供給して、上記2種以上のフルオロカーボンガスから選ばれる1種のフルオロカーボンガスを分離し得るといえる。

符号の説明

- [0089] 1 ガスタンク
 2 a、2 b、2 c、2 d 圧力調整器
 3 a、3 b マスフローコントローラー

4 a、4 b 分離モジュール

5 マスフローメーター

6 a、6 b 保持側背圧弁

7 減圧昇圧機

8 a、8 b ガス組成分析計

9 分離ガス回収配管

10 a、10 b 多孔膜

11 保持側ガス回収配管

請求の範囲

- [請求項1] 互いに分子径が異なる2種以上のフルオロカーボンガスを含む混合ガスを、多孔膜に供給して、前記2種以上のフルオロカーボンガスから選ばれる1種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させたガス組成物あるいは単一ガスを分離することを含み、
前記多孔膜は、ゼオライトを含む、フルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項2] 前記多孔膜の平均細孔径は、 $2\text{ \AA}$ 以上 $10\text{ \AA}$ 以下である、請求項1に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項3] 前記多孔膜は、水熱合成法により形成される多孔膜を含む、請求項1または2に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項4] 前記ゼオライトは、A型ゼオライト、CHA型ゼオライトおよびZSM-5型ゼオライトからなる群より選ばれる1種または2種以上を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項5] 前記1種のフルオロカーボンガスの分子径は、 $2\text{ \AA}$ 以上 $7\text{ \AA}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項6] 前記1種のフルオロカーボンガスの分子径と、それ以外のフルオロカーボンガスの分子径との差は、 $0.1\text{ \AA}$ 以上 $3\text{ \AA}$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項7] 前記混合ガスの前記多孔膜への供給は、 20°C 以上 300°C 以下の温度で実施される、請求項1～6のいずれか1項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項8] 前記混合ガスの前記多孔膜への供給は、 0.1 MPa 以上の差圧下で実施される、請求項1～7のいずれか1項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。
- [請求項9] 前記多孔膜は、多孔質支持体をさらに含む、請求項1～8のいずれ

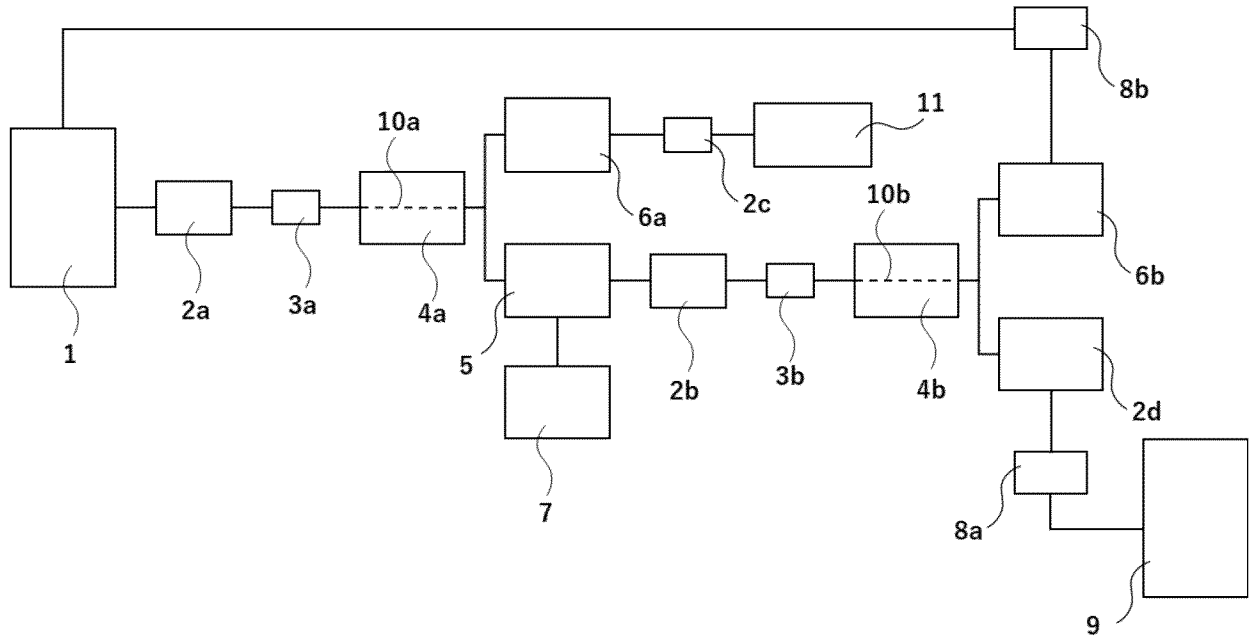
か 1 項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[請求項10] 前記混合ガスは、ジフルオロメタンおよびペンタフルオロエタンを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[請求項11] 前記混合ガスを前記多孔膜に供給することは、前記混合ガスの少なくとも一部を前記多孔膜に透過させることを含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のフルオロカーボンガスの分離方法。

[請求項12] 多孔膜を備え、
前記多孔膜は、分子径が異なる 2 種以上のフルオロカーボンガスを
含む混合ガスから 1 種のフルオロカーボンガスの混合比を向上させた
ガス組成物あるいは単一ガスを分離するゼオライトを含む、装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 53/22 (2006.01)i; B01D 69/00 (2006.01)i; B01D 69/10 (2006.01)i; B01D 69/12 (2006.01)i; B01D 71/02 (2006.01)i FI: B01D53/22; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02 500 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D53/22; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 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	JP 2016-67972 A (DAIOH SHINYO CO., LTD.) 09 May 2016 (2016-05-09) paragraphs [0094], [0106]-[0113], fig. 3	1-12
A	JP 2017-196601 A (DAIOH SHINYO CO., LTD.) 02 November 2017 (2017-11-02)	1-12
☐ 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 04 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012249

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-67972 A			09 May 2016	WO 2016/047756 A1 paragraphs [0094], [0106]- [0113], fig. 3	
JP 2017-196601 A			02 November 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01D 53/22(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i;
B01D 71/02(2006.01)i
FI: B01D53/22; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02 500

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））

B01D53/22; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 2016-67972 A（大旺新洋株式会社）09.05.2016（2016 - 05 - 09） 段落0094, 0106-0113, 図3	1-12
A	JP 2017-196601 A（大旺新洋株式会社）02.11.2017（2017 - 11 - 02）	1-12

☐ 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 04.06.2024

国際調査報告の発送日 18.06.2024

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）

石岡 隆 4D 2586
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/012249

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-67972	A	09.05.2016	WO 2016/047756 A1 段落0094, 0106-0113, 図3	
JP	2017-196601	A	02.11.2017	(ファミリーなし)	