

(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
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/255867 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/36 (2006.01) *C01B 39/48* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C04B 41/85* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023107

(22) 国際出願日: 2020年6月11日(11.06.2020)

(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 2019-111809 2019年6月17日(17.06.2019) JP
PCT/JP2020/018846 2020年5月11日(11.05.2020) JP

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

(72) 発明者: 野田 憲一(NODA, Kenichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56

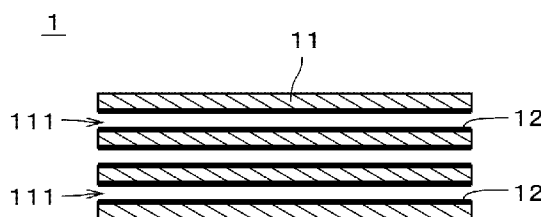
号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 木下直人(KINOSHITA, Naoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉村 遼太郎(YOSHIMURA, Ryotaro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 松阪 正弘, 外(MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目11番9号 長堀八千代ビル6階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: ZEOLITE MEMBRANE COMPOSITE BODY, METHOD FOR PRODUCING ZEOLITE MEMBRANE COMPOSITE BODY, SEPARATION DEVICE, MEMBRANE REACTION DEVICE, AND SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: ゼオライト膜複合体、ゼオライト膜複合体の製造方法、分離装置、膜型反応装置および分離方法



(57) Abstract: A zeolite membrane composite body (1) is provided with a porous support (11), and a zeolite membrane (12) that is formed on the support (11). The zeolite membrane (12) includes Al, P, and a tetravalent element. In the composition of the zeolite membrane (12) as measured by X-ray photoelectron spectroscopy, the molar ratio of the tetravalent element to Al is 0.01-0.5 inclusive, the molar ratio of P to Al is at least 0.5 and less than 1.0, and the total molar ratio of the tetravalent element and P to Al is 0.9-1.3 inclusive. Therefore, it is possible to improve the transparency of polar molecules in the zeolite membrane (12).

(57) 要約: ゼオライト膜複合体(1)は、多孔質の支持体(11)と、支持体(11)上に形成されたゼオライト膜(12)と、を備える。ゼオライト膜(12)は、Alと、Pと、4価元素とを含む。X線光電子分光法により測定したゼオライト膜(12)の組成において、Alに対する当該4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下であり、Alに対するPのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満であり、Alに対する上記4価元素およびPの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下である。このため、ゼオライト膜(12)における極性分子の透過性を向上することができる。

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

明 細 書

発明の名称：

ゼオライト膜複合体、ゼオライト膜複合体の製造方法、分離装置、膜型反応装置および分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、ゼオライト膜複合体およびその製造方法、並びに、当該ゼオライト膜複合体を用いた混合物質の分離に関する。

[関連出願の参照]

本願は、2019年6月17日に出願された日本国特許出願JP2019-111809、および、2020年5月11日に出願された国際特許出願PCT/JP2020/018846からの優先権の利益を主張し、当該出願の全ての開示は、本願に組み込まれる。

背景技術

[0002] 現在、多孔質支持体上にゼオライト膜を形成してゼオライト膜複合体とすることにより、ゼオライトの分子篩作用を利用した特定の分子の分離や分子の吸着等の用途について、様々な研究や開発が行われている。例えば、複数種類のガスまたは液体を含む混合物質の分離では、混合物質をゼオライト膜複合体に供給し、高透過性の物質を透過させることにより他の物質から分離させる。

[0003] 国際公開第2018/225793号（文献1）では、ERI型の結晶構造を有するALPO型のゼオライト膜（ALPO-17）により、水を含む混合物質から水を選択的に分離する脱水装置が開示されている。国際公開第2018/180563号（文献2）および国際公開第2018/180564号（文献3）では、AFX型の結晶構造を有するSAPO型のゼオライト膜（SAPO-56）により、CO₂およびCH₄を含む混合ガスを分離する技術が開示されている。Shiguang Li et al., Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, Journal of Membrane Science, 2010, 352, 7-

13（文献4）では、CHA型の結晶構造を有するSAPO型のゼオライト膜（SAPO-34）により、CO₂およびCH₄を含む混合ガスを分離する技術が開示されている。

[0004] ところで、ALPO型のゼオライト膜では、極性分子に対する親和性が比較的低いため、極性分子の透過性向上に限界がある。そこで、ALPO型のゼオライト膜のゼオライト骨格中にケイ素等の4価元素を導入することにより、極性分子の透過性を向上することが考えられるが、単に4価元素を導入すればよいわけではなく、4価元素の導入サイトを好適に制御する必要がある。しかしながら、4価元素を導入しつつゼオライト膜を合成する場合、ゼオライト粉末の合成時における4価元素の導入と異なり、支持体上でのゼオライト合成となるため、4価元素の導入サイトの制御は容易ではない。

発明の概要

[0005] 本発明は、ゼオライト膜複合体に向けられており、ゼオライト膜における極性分子の透過性を向上することを目的としている。

[0006] 本発明の好ましい一の形態に係るゼオライト膜複合体は、多孔質の支持体と、前記支持体上に形成されたゼオライト膜と、を備える。前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4価元素と、を含む。X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下であり、前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満であり、前記アルミニウムに対する前記4価元素および前記リンの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下である。当該ゼオライト膜複合体によれば、極性分子の透過性を向上することができる。

[0007] 好ましくは、X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.3以下であり、前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.7以上かつ1.0未満である。

[0008] 好ましくは、前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶の細孔径は0.

4 nm以下である。

[0009] 好ましくは、前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶の *Accessible Volume* は、 $450 \text{ \AA}^3$ 以上である。

[0010] 好ましくは、前記ゼオライト膜は、A E I 型、A F X 型または S A T 型のゼオライトにより構成される。

[0011] 好ましくは、前記4価元素は、ケイ素およびチタンのうち1種類以上の元素である。より好ましくは、前記4価元素は、ケイ素である。

[0012] 好ましくは、前記ゼオライト膜では、供給側を 0.5 MPa （以下、すべて絶対圧）、透過側を 0.1 MPa として測定した単成分 CF_4 の透過流速と、供給側を 0.2 MPa 、透過側を 0.1 MPa として測定した単成分ヘリウムの透過流速について、 CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上である。

[0013] 好ましくは、前記支持体は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。

[0014] 本発明は、ゼオライト膜複合体の製造方法にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係るゼオライト膜の製造方法は、a) 溶媒に少なくともアルミニウム源、リン源および構造規定剤を加えて原料前駆液を作製する工程と、b) 前記原料前駆液を、 $\text{pH} 5$ 以上かつ $\text{pH} 11$ 以下および 10°C 以上かつ 50°C 以下の条件下にて3時間以上保持することにより、含有されるゾルの粒径が 500 nm 以下の原料溶液を生成する工程と、c) 前記原料溶液に多孔質の支持体を浸漬し、水熱合成により前記支持体上にゼオライト膜を形成する工程と、を備える。前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4価元素と、を含む。X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、 0.01 以上かつ 0.5 以下であり、前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、 0.5 以上かつ 1.0 未満であり、前記アルミニウムに対する前記4価元素および前記リンの合計モル比率は、 0.9 以上かつ 1.3 以下である。当該ゼオライト膜複合体の製造方法によれば、極性分子の透過性を

向上することができる。

[0015] 本発明は、分離装置にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係る分離装置は、上述のゼオライト膜複合体と、複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給する供給部と、を備える。前記ゼオライト膜複合体は、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[0016] 好ましくは、前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[0017] 好ましくは、前記高透過性物質は、 H_2O である。

[0018] 本発明は、膜型反応装置にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係る膜型反応装置は、上述のゼオライト膜複合体と、原料物質の化学反応を促進させる触媒と、前記ゼオライト膜複合体および前記触媒を収容する反応器と、前記原料物質を前記反応器に供給する供給部と、を備える。前記ゼオライト膜複合体は、前記原料物質が前記触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質のうち、透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[0019] 好ましくは、前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[0020] 好ましくは、前記高透過性物質は、 H_2O である。

[0021] 本発明は、分離方法にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係る分離方法は、d) 上述のゼオライト膜複合体を準備する工程と、e) 複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給し、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を、前記ゼオライト膜複合体を透過させることにより他の物質から分離する工程と、を備える。

[0022] 好ましくは、前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[0023] 好ましくは、前記高透過性物質は、 H_2O である。

[0024] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参

照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]一の実施の形態に係るゼオライト膜複合体の断面図である。

[図2]ゼオライト膜複合体の一部を拡大して示す断面図である。

[図3]ゼオライト膜複合体の製造の流れを示す図である。

[図4]ゼオライト膜複合体の製造の流れを示す図である。

[図5]混合物質を分離する装置を示す図である。

[図6]混合物質の分離の流れを示す図である。

発明を実施するための形態

[0026] 図1は、ゼオライト膜複合体1の断面図である。図2は、ゼオライト膜複合体1の一部を拡大して示す断面図である。ゼオライト膜複合体1は、多孔質の支持体11と、支持体11上に形成されゼオライト膜12とを備える。ゼオライト膜12とは、少なくとも、支持体11の表面にゼオライトが膜状に形成されたものであって、有機膜中にゼオライト粒子を分散させただけのものは含まない。また、ゼオライト膜12は、構造や組成が異なる2種類以上のゼオライトを含んでいてもよい。図1では、ゼオライト膜12を太線にて描いている。図2では、ゼオライト膜12に平行斜線を付す。また、図2では、ゼオライト膜12の厚さを実際よりも厚く描いている。

[0027] 支持体11はガスおよび液体を透過可能な多孔質部材である。図1に示す例では、支持体11は、一体成形された一繋がりの柱状の本体に、長手方向（すなわち、図1中の左右方向）にそれぞれ延びる複数の貫通孔111が設けられたモノリス型支持体である。図1に示す例では、支持体11は略円柱状である。各貫通孔111（すなわち、セル）の長手方向に垂直な断面は、例えば略円形である。図1では、貫通孔111の径を実際よりも大きく、貫通孔111の数を実際よりも少なく描いている。ゼオライト膜12は、貫通孔111の内側面上に形成され、貫通孔111の内側面を略全面に亘って被覆する。

[0028] 支持体11の長さ（すなわち、図1中の左右方向の長さ）は、例えば10

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

[0029] 支持体11の材料は、表面にゼオライト膜12を形成する工程において化学的安定性を有するのであれば、様々な物質（例えば、セラミックまたは金属）が採用可能である。本実施の形態では、支持体11はセラミック焼結体により形成される。支持体11の材料として選択されるセラミック焼結体としては、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素等が挙げられる。本実施の形態では、支持体11は、アルミナ、シリカおよびムライトのうち、少なくとも1種類を含む。

[0030] 支持体11は、無機結合材を含んでいてもよい。無機結合材としては、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラスフリット、粘土鉱物、易焼結性コーゼライトのうち少なくとも1つを用いることができる。

[0031] 支持体11の平均細孔径は、例えば0.01μm～70μmであり、好ましくは0.05μm～25μmである。ゼオライト膜12が形成される表面近傍における支持体11の平均細孔径は0.01μm～1μmであり、好ましくは0.05μm～0.5μmである。平均細孔径は、例えば、水銀ポロシメータ、パームポロシメータまたはナノパームポロシメータにより測定することができる。支持体11の表面および内部を含めた全体における細孔径の分布について、D5は例えば0.01μm～50μmであり、D50は例えば0.05μm～70μmであり、D95は例えば0.1μm～2000μmである。ゼオライト膜12が形成される表面近傍における支持体11の気孔率は、例えば20%～60%である。

[0032] 支持体 11 は、例えば、平均細孔径が異なる複数の層が厚さ方向に積層された多層構造を有する。ゼオライト膜 12 が形成される表面を含む表面層における平均細孔径および焼結粒径は、表面層以外の層における平均細孔径および焼結粒径よりも小さい。支持体 11 の表面層の平均細孔径は、例えば $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。支持体 11 が多層構造を有する場合、各層の材料は上記のものを用いることができる。多層構造を形成する複数の層の材料は、同じであってもよく、異なってもよい。

[0033] ゼオライト膜 12 は、微細孔（マイクロ孔）を有する多孔膜である。ゼオライト膜 12 は、複数種類の物質が混合した混合物質から、分子篩作用を利用して特定の物質を分離する分離膜として利用可能である。ゼオライト膜 12 では、当該特定の物質に比べて他の物質が透過しにくい。換言すれば、ゼオライト膜 12 の当該他の物質の透過量は、上記特定の物質の透過量に比べて小さい。

[0034] ゼオライト膜 12 の厚さは、例えば $0.05\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。ゼオライト膜 12 を厚くすると分離性能が向上する。ゼオライト膜 12 を薄くすると透過速度が増大する。ゼオライト膜 12 の表面粗さ（Ra）は、例えば $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0035] ゼオライト膜 12 に含まれるゼオライト結晶の細孔径（以下、単に「ゼオライト膜 12 の細孔径」とも呼ぶ。）は、例えば、 $0.2\ \text{nm}$ 以上かつ $0.4\ \text{nm}$ 以下であり、好ましくは、 $0.25\ \text{nm}$ 以上かつ $0.35\ \text{nm}$ 以下である。ゼオライト膜 12 の細孔径が $0.2\ \text{nm}$ 未満の場合、ゼオライト膜を透過する物質の量が少なくなる場合があり、ゼオライト膜 12 の細孔径が $0.4\ \text{nm}$ よりも大きい場合、ゼオライト膜による物質の選択性が不十分となる場合がある。ゼオライト膜 12 の細孔径とは、ゼオライト膜 12 を構成するゼオライト結晶の細孔の最大直径（すなわち、酸素原子間距離の最大値で

ある長径)と略垂直な方向における細孔の直径(すなわち、短径)である。ゼオライト膜12の細孔径は、ゼオライト膜12が配設される支持体11の表面における平均細孔径よりも小さい。

[0036] ゼオライト膜12を構成するゼオライトの最大員環数が n の場合、 n 員環細孔の短径をゼオライト膜12の細孔径とする。また、ゼオライトが n が等しい複数種の n 員環細孔を有する場合には、最も大きい短径を有する n 員環細孔の短径をゼオライト膜12の細孔径とする。なお、 n 員環とは、細孔を形成する骨格を構成する酸素原子の数が n 個であって、各酸素原子が後述のT原子と結合して環状構造をなす部分のことである。また、 n 員環とは、貫通孔(チャンネル)を形成しているものをいい、貫通孔を形成していないものは含まない。 n 員環細孔とは、 n 員環により形成される細孔である。選択性能向上の観点から、上述のゼオライト膜12に含まれるゼオライトの最大員環数は、8以下(例えば、6または8)であることが好ましい。

[0037] ゼオライト膜12を構成するゼオライトのAccessible Volumeは、例えば、 $450 \text{ \AA}^3$ 以上であり、好ましくは、 $500 \text{ \AA}^3$ 以上であり、より好ましくは、 $550 \text{ \AA}^3$ 以上である。ゼオライト膜12のAccessible Volumeが $450 \text{ \AA}^3$ 未満の場合、ゼオライト膜を透過する物質の量が少なくなる場合がある。ゼオライト膜12のAccessible Volumeとは、ゼオライト膜12を構成するゼオライト結晶内において、水分子がアクセス可能な空間の体積のうち、全ての単位格子に連続する部分の体積である。

[0038] ゼオライト膜のAccessible Volumeおよび細孔径は当該ゼオライトの骨格構造によって一義的に決定され、国際ゼオライト学会の“Database of Zeolite Structures”[online]、インターネット<URL:<http://www.iza-structure.org/databases/>>に開示されている値から求めることができる。

[0039] ゼオライト膜12を構成するゼオライトの種類は特に限定されないが、例

例えば、A E I 型、A E N 型、A F N 型、A F V 型、A F X 型、B E A 型、C H A 型、D D R 型、E R I 型、E T L 型、F A U 型（X 型、Y 型）、G I S 型、I H W 型、L E V 型、L T A 型、L T J 型、M E L 型、M F I 型、M O R 型、P A U 型、R H O 型、S O D 型、S A T 型等のゼオライトであってもよい。当該ゼオライトが8員環ゼオライト（すなわち、最大員環数が酸素8員環のゼオライト）である場合、例えば、A E I 型、A F N 型、A F V 型、A F X 型、C H A 型、D D R 型、E R I 型、E T L 型、G I S 型、I H W 型、L E V 型、L T A 型、L T J 型、R H O 型、S A T 型等のゼオライトであってもよい。ゼオライト膜12を構成するゼオライトの種類は、好ましくは、A E I 型、A F X 型、A F V 型、G I S 型またはS A T 型のゼオライトであり、より好ましくは、A E I 型、A F X 型またはS A T 型のゼオライトである。

[0040] ゼオライト膜12を構成するゼオライトは、T原子（すなわち、ゼオライトを構成する酸素四面体（ TO_4 ）の中心に位置する原子）として、アルミニウム（A l）とリン（P）と4価元素とを含む。当該4価元素は、好ましくは、ケイ素（S i）、ゲルマニウム（G e）、チタン（T i）およびジルコニウム（Z r）のうち1種類以上の元素であり、より好ましくは、S iおよびT iのうち1種類以上の元素であり、特に好ましくは、S iである。当該4価元素がS iである場合、ゼオライト膜12を構成するゼオライトは、T原子がS iとA lとPとからなるS A P O型のゼオライト、T原子がマグネシウム（M g）とS iとA lとPとからなるM A P S O型のゼオライト、T原子が亜鉛（Z n）とS iとA lとPとからなるZ n A P S O型のゼオライト等である。T原子の一部は、他の元素に置換されていてもよい。ゼオライト膜12を構成するゼオライトは、アルカリ金属を含んでいてもよい。当該アルカリ金属は、例えば、ナトリウム（N a）またはカリウム（K）である。

[0041] ゼオライト膜12の組成は、X線光電子分光法（X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy）によりゼオライト膜12の表面を測定した際の各元素の

ピーク面積強度を相対感度係数で除算することで評価することができる。XPSによるゼオライト膜12の組成の測定は、表面の汚れの影響を除くため、膜表面をアルゴンで約1nmエッチングしてから行った。XPSの測定条件は、X線源：単色化Al K α 線（300W、中和銃併用）、分析器アパーチャー径： ϕ 800 μ m、帯電補正：C1s、284.8eV、パスエナジー：58.7eV、積算時間：各元素4分とした。

- [0042] 上述のゼオライト膜12におけるAlに対する上記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下である。また、ゼオライト膜12におけるAlに対するPのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満である。さらに、ゼオライト膜12におけるAlに対する上記4価元素およびPの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下である。上記4価元素を「X」と表記すると、ゼオライト膜12の組成は、 $0.01 \leq X/Al \leq 0.5$ を満たし、 $0.5 \leq P/Al < 1.0$ を満たし、 $0.9 \leq (X+P)/Al \leq 1.3$ を満たす。好ましくは、ゼオライト膜12の組成は、 $0.01 \leq X/Al \leq 0.3$ を満たし、 $0.7 \leq P/Al < 1.0$ を満たす。
- [0043] なお、上述の文献4（Shiguang Li et al., Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, Journal of Membrane Science, 2010, 352, 7-13）の実験方法に記載されている材料組成でゼオライト膜を作製した場合、原料前駆液中のゾルの粒径が500nm以下とならないため、上述のゼオライト膜12における組成条件を満たす組成にはならない。
- [0044] ゼオライト膜複合体1では、好ましくは、供給側を0.5MPa、透過側を0.1MPaとして測定した単成分CF₄の透過流速（パーミアンス、単位：nmol/m²・s・Pa）と、供給側を0.2MPa、透過側を0.1MPaとして測定した単成分ヘリウムの透過流速について、CF₄の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上である。
- [0045] 次に、図3および図4を参照しつつ、ゼオライト膜複合体1の製造の流れの一例について説明する。以下では、ゼオライト膜12に含まれる上記4価元素はSiであるものとして説明する。ゼオライト膜複合体1が製造される

際には、まず、ゼオライト膜12の形成に利用される種結晶が生成されて準備される（ステップS11）。種結晶の生成では、Si源、P源、Al源および構造規定剤（Structure-Directing Agent、以下「SDA」とも呼ぶ。）等を、溶媒に溶解または分散させることにより、原料溶液が作製される。

[0046] 原料溶液の溶媒として、例えば、水や、エタノール等のアルコールを用いることができる。Si源として、例えばコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ケイ素アルコキシド、ケイ酸ナトリウム等を用いることができる。P源として、例えばリン酸、五酸化ニリン、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸エステル等を用いることができる。Al源として、例えばアルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、アルミナゾル等を用いることができる。SDAとして、例えば、アミン類、4級アンモニウム塩等を用いることができる。

[0047] 続いて、原料溶液の水熱合成が行われる。水熱合成時の温度は、例えば110～200℃である。水熱合成時間は、例えば5～100時間である。水熱合成が完了すると、得られた結晶が純水で洗浄される。そして、洗浄後の結晶を乾燥させることにより、ゼオライトの粉末が生成される。ゼオライトは、例えばAEI型ゼオライト、AFX型ゼオライトまたはSAT型ゼオライトである。上記原料溶液中の原料（Si源、P源およびAl源等）の配合割合等を調整することにより、ゼオライトの組成を調整することができる。

[0048] 当該ゼオライトの粉末はそのまま種結晶として用いることも可能であるが、当該粉末を粉砕等によって加工することにより、支持体11の表面層の細孔径に合わせて粒径が調整された種結晶（例えば、支持体11の表面層の平均細孔径よりも平均粒径が大きい種結晶）を取得することが好ましい。ゼオライトの粉末は、他の手法により準備されてもよい。

[0049] 続いて、種結晶を分散させた分散液に多孔質の支持体11を浸漬し、種結晶を支持体11に付着させる（ステップS12）。あるいは、種結晶を分散させた分散液を、支持体11上のゼオライト膜12を形成させたい部分に接触させることにより、種結晶を支持体11に付着させる。これにより、種結

晶付着支持体が作製される。種結晶は、他の手法により支持体 11 に付着されてもよい。

[0050] 次に、種結晶が付着された支持体 11 を浸漬させる原料溶液が作製される（ステップ S 13）。当該原料溶液は、ステップ S 11（種結晶の生成時）における原料溶液と同様に、Si 源、P 源、Al 源および SDA 等を、溶媒に溶解または分散させることにより作製される。Si 源、P 源、Al 源、SDA および溶媒の具体例は、ステップ S 11 における原料溶液と同様である。

[0051] ステップ S 13 では、例えば、pH が 5 以上かつ 11 以下の溶媒中に Si 源、P 源、Al 源および SDA 等を加えて原料前駆液を作製する（ステップ S 131）。その後、当該原料前駆液を、10℃以上かつ 50℃以下の条件下にて 3 時間以上攪拌する。これにより、原料前駆液中のゾルの粒径が小さくなり、含有されるゾルの粒径が 500 nm 以下の上記原料溶液が生成される（ステップ S 132）。ゾルの粒径は、レーザー散乱法により求めた粒径分布におけるメディアン径（D50）である。なお、ステップ S 132 では、原料前駆液は必ずしも 3 時間以上攪拌される必要はなく、例えば、3 時間以上静置されてもよい。換言すれば、ステップ S 132 では、原料前駆液は、10℃以上かつ 50℃以下の条件下にて 3 時間以上保持されていればよい。

[0052] ステップ S 13 が終了すると、種結晶が付着された支持体 11 が、原料溶液に浸漬される。その後、水熱合成により支持体 11 上の種結晶を核としてゼオライトを成長させることにより、ゼオライト膜 12 が支持体 11 上に形成される（ステップ S 14）。水熱合成時の温度は、例えば 110～200℃である。水熱合成時間は、例えば 5～100 時間である。ステップ S 14 では、形成すべきゼオライトの種類に応じて適切な合成条件が選択され、ゼオライト結晶粒が種結晶を核として膜厚方向に成長する。その結果、多数のゼオライト結晶粒が密集して広がるゼオライト膜 12 が形成される。なお、ステップ S 13 の原料溶液に含まれる原料の種類と、ステップ S 11 の原料

溶液に含まれる原料の種類とは相違してもよい。

[0053] 水熱合成が終了すると、支持体 11 およびゼオライト膜 12 が純水で洗浄される。洗浄後の支持体 11 およびゼオライト膜 12 は、例えば 100℃にて乾燥される。支持体 11 およびゼオライト膜 12 を乾燥した後に、ゼオライト膜 12 を酸化性ガス雰囲気下で熱処理することによって、ゼオライト膜 12 中の SDA がおよそ完全に燃焼し、粒界や結晶表面から脱離することによって除去される（ステップ S15）。これにより、ゼオライト膜 12 内の微細孔が貫通する。SDA の除去における加熱温度は、例えば 400～1000℃であり、好ましくは 400～900℃であり、より好ましくは 400～800℃である。加熱時間は、例えば 10～200 時間である。酸化性ガス雰囲気は、酸素を含む雰囲気であり、例えば大気中である。以上の処理により、ゼオライト膜複合体 1 が得られる。

[0054] 次に、図 5 および図 6 を参照しつつ、ゼオライト膜複合体 1 を利用した混合物質の分離について説明する。図 5 は、分離装置 2 を示す図である。図 6 は、分離装置 2 による混合物質の分離の流れを示す図である。

[0055] 分離装置 2 では、複数種類の流体（すなわち、ガスまたは液体）を含む混合物質をゼオライト膜複合体 1 に供給し、混合物質中の透過性が高い物質を、ゼオライト膜複合体 1 を透過させることにより混合物質から分離させる。分離装置 2 における分離は、例えば、透過性が高い物質（以下、「高透過性物質」とも呼ぶ。）を混合物質から抽出する目的で行われてもよく、透過性が低い物質（以下、「低透過性物質」とも呼ぶ。）を濃縮する目的で行われてもよい。

[0056] 当該混合物質（すなわち、混合流体）は、複数種類のガスを含む混合ガスであってもよく、複数種類の液体を含む混合液であってもよく、ガスおよび液体の双方を含む気液二相流体であってもよい。

[0057] 混合物質は、例えば、水素（ H_2 ）、ヘリウム（He）、窒素（ N_2 ）、酸素（ O_2 ）、水（ H_2O ）、水蒸気（ H_2O ）、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（ CO_2 ）、窒素酸化物、アンモニア（ NH_3 ）、硫黄酸化物、硫化水素（

H₂S)、フッ化硫黄、水銀(Hg)、アルシン(AsH₃)、シアン化水素(HCN)、硫化カルボニル(COS)、C1～C8の炭化水素、有機酸、アルコール、メルカプタン類、エステル、エーテル、ケトンおよびアルデヒドのうち、1種類以上の物質を含む。上述の高透過性物質は、例えば、CO₂、NH₃およびH₂Oのうち1種類以上の物質であり、好ましくはH₂Oである。

[0058] 窒素酸化物とは、窒素と酸素の化合物である。上述の窒素酸化物は、例えば、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、亜酸化窒素(一酸化二窒素ともいう。)(N₂O)、三酸化二窒素(N₂O₃)、四酸化二窒素(N₂O₄)、五酸化二窒素(N₂O₅)等のNO_x(ノックス)と呼ばれるガスである。

[0059] 硫黄酸化物とは、硫黄と酸素の化合物である。上述の硫黄酸化物は、例えば、二酸化硫黄(SO₂)、三酸化硫黄(SO₃)等のSO_x(ソックス)と呼ばれるガスである。

[0060] フッ化硫黄とは、フッ素と硫黄の化合物である。上述のフッ化硫黄は、例えば、二フッ化二硫黄(F-S-S-F, S=SF₂)、二フッ化硫黄(SF₂)、四フッ化硫黄(SF₄)、六フッ化硫黄(SF₆)または十フッ化二硫黄(S₂F₁₀)等である。

[0061] C1～C8の炭化水素とは、炭素が1個以上かつ8個以下の炭化水素である。C3～C8の炭化水素は、直鎖化合物、側鎖化合物および環式化合物のうちいずれであってもよい。また、C2～C8の炭化水素は、飽和炭化水素(すなわち、2重結合および3重結合が分子中に存在しないもの)、不飽和炭化水素(すなわち、2重結合および／または3重結合が分子中に存在するもの)のどちらであってもよい。C1～C4の炭化水素は、例えば、メタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、エチレン(C₂H₄)、プロパン(C₃H₈)、プロピレン(C₃H₆)、ノルマルブタン(CH₃(CH₂)₂CH₃)、イソブタン(CH(CH₃)₃)、1-ブテン(CH₂=CHCH₂CH₃)、2-ブテン(CH₃CH=CHCH₃)またはイソブテン(CH₂=C(CH₃)₂)である。

- [0062] 上述の有機酸は、カルボン酸またはスルホン酸等である。カルボン酸は、例えば、ギ酸 (CH_2O_2)、酢酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、アクリル酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) または安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 等である。スルホン酸は、例えばエタンスルホン酸 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$) 等である。当該有機酸は、鎖式化合物であってもよく、環式化合物であってもよい。
- [0063] 上述のアルコールは、例えば、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、イソプロパノール (2-プロパノール) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、エチレングリコール ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$) またはブタノール ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) 等である。
- [0064] メルカプタン類とは、水素化された硫黄 (SH) を末端に持つ有機化合物であり、チオール、または、チオアルコールとも呼ばれる物質である。上述のメルカプタン類は、例えば、メチルメルカプタン (CH_3SH)、エチルメルカプタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) または 1-プロパンチオール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) 等である。
- [0065] 上述のエステルは、例えば、ギ酸エステルまたは酢酸エステル等である。
- [0066] 上述のエーテルは、例えば、ジメチルエーテル ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$)、メチルエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$) またはジエチルエーテル ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) 等である。
- [0067] 上述のケトンは、例えば、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)、メチルエチルケトン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$) またはジエチルケトン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$) 等である。
- [0068] 上述のアルデヒドは、例えば、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、プロピオンアルデヒド ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) またはブタナール (ブチルアルデヒド) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$) 等である。
- [0069] 以下の説明では、分離装置 2 により分離される混合物質は、複数種類の液体を含む混合液であるものとして説明する。
- [0070] 分離装置 2 は、ゼオライト膜複合体 1 と、封止部 21 と、外筒 22 と、2 つのシール部材 23 と、供給部 26 と、第 1 回収部 27 と、第 2 回収部 28

とを備える。ゼオライト膜複合体 1、封止部 2 1 およびシール部材 2 3 は、外筒 2 2 内に收容される。供給部 2 6、第 1 回収部 2 7 および第 2 回収部 2 8 は、外筒 2 2 の外部に配置されて外筒 2 2 に接続される。

[0071] 封止部 2 1 は、支持体 1 1 の長手方向（すなわち、図 5 中の左右方向）の両端部に取り付けられ、支持体 1 1 の長手方向両端面、および、当該両端面近傍の外側面を被覆して封止する部材である。封止部 2 1 は、支持体 1 1 の当該両端面からの液体の流入および流出を防止する。封止部 2 1 は、例えば、ガラスまたは樹脂により形成された板状部材である。封止部 2 1 の材料および形状は、適宜変更されてよい。なお、封止部 2 1 には、支持体 1 1 の複数の貫通孔 1 1 1 と重なる複数の開口が設けられているため、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 の長手方向両端は、封止部 2 1 により被覆されていない。したがって、当該両端から貫通孔 1 1 1 への液体等の流入および流出は可能である。

[0072] 外筒 2 2 の形状は特に限定されないが、例えば、略円筒状の筒状部材である。外筒 2 2 は、例えばステンレス鋼または炭素鋼により形成される。外筒 2 2 の長手方向は、ゼオライト膜複合体 1 の長手方向に略平行である。外筒 2 2 の長手方向の一方の端部（すなわち、図 5 中の左側の端部）には供給ポート 2 2 1 が設けられ、他方の端部には第 1 排出ポート 2 2 2 が設けられる。外筒 2 2 の側面には、第 2 排出ポート 2 2 3 が設けられる。供給ポート 2 2 1 には、供給部 2 6 が接続される。第 1 排出ポート 2 2 2 には、第 1 回収部 2 7 が接続される。第 2 排出ポート 2 2 3 には、第 2 回収部 2 8 が接続される。外筒 2 2 の内部空間は、外筒 2 2 の周囲の空間から隔離された密閉空間である。

[0073] 2 つのシール部材 2 3 は、ゼオライト膜複合体 1 の長手方向両端部近傍において、ゼオライト膜複合体 1 の外側面と外筒 2 2 の内側面との間に、全周に亘って配置される。各シール部材 2 3 は、液体が透過不能な材料により形成された略円環状の部材である。シール部材 2 3 は、例えば、可撓性を有する樹脂により形成された O リングである。シール部材 2 3 は、ゼオライト膜

複合体 1 の外側面および外筒 2 2 の内側面に全周に亘って密着する。図 5 に示す例では、シール部材 2 3 は、封止部 2 1 の外側面に密着し、封止部 2 1 を介してゼオライト膜複合体 1 の外側面に間接的に密着する。シール部材 2 3 とゼオライト膜複合体 1 の外側面との間、および、シール部材 2 3 と外筒 2 2 の内側面との間は、シールされており、液体の通過はほとんど、または、全く不能である。

[0074] 供給部 2 6 は、混合液を、供給ポート 2 2 1 を介して外筒 2 2 の内部空間に供給する。供給部 2 6 は、例えば、外筒 2 2 に向けて混合液を圧送するポンプを備える。当該ポンプは、外筒 2 2 に供給する混合液の温度および圧力をそれぞれ調節する温度調節部および圧力調節部を備える。第 1 回収部 2 7 は、例えば、外筒 2 2 から導出された液体を貯留する貯留容器、または、当該液体を移送するポンプを備える。第 2 回収部 2 8 は、例えば、外筒 2 2 内におけるゼオライト膜複合体 1 の外側面の外側の空間（すなわち、2 つのシール部材 2 3 に挟まれている空間）を減圧する真空ポンプと、ゼオライト膜複合体 1 を気化して透過したガスを冷却して液化する液体窒素トラップとを備える。

[0075] 混合液の分離が行われる際には、上述の分離装置 2 が用意されることにより、ゼオライト膜複合体 1 が準備される（図 6：ステップ S 2 1）。続いて、供給部 2 6 により、ゼオライト膜 1 2 に対する透過性が異なる複数種類の液体を含む混合液が、外筒 2 2 の内部空間に供給される。例えば、混合液の主成分は、水（ H_2O ）およびエタノール（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）である。混合液には、水およびエタノール以外の液体が含まれていてもよい。供給部 2 6 から外筒 2 2 の内部空間に供給される混合液の圧力（すなわち、導入圧）は、例えば、0.1 MPa～2 MPa であり、当該混合液の温度は、例えば、10℃～200℃である。

[0076] 供給部 2 6 から外筒 2 2 に供給された混合液は、矢印 2 5 1 にて示すように、ゼオライト膜複合体 1 の図中の左端から、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 内に導入される。混合液中の透過性が高い液体である高透過性物質は、気化

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

[0077] 支持体 1 1 の外側面から導出されたガス（以下、「透過物質」と呼ぶ。）は、矢印 2 5 3 にて示すように、第 2 排出ポート 2 2 3 を介して第 2 回収部 2 8 へと導かれ、第 2 回収部 2 8 において冷却されて液体として回収される。第 2 排出ポート 2 2 3 を介して第 2 回収部 2 8 により回収されるガスの圧力（すなわち、透過圧）は、例えば、約 5 0 T o r r（約 6. 6 7 k P a）である。透過物質には、上述の高透過性物質以外に、ゼオライト膜 1 2 を透過した低透過性物質が含まれていてもよい。

[0078] また、混合液のうち、ゼオライト膜 1 2 および支持体 1 1 を透過した物質を除く液体（以下、「不透過物質」と呼ぶ。）は、支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 を図中の左側から右側へと通過し、矢印 2 5 2 にて示すように、第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される。第 1 排出ポート 2 2 2 を介して第 1 回収部 2 7 により回収される液体の圧力は、例えば、導入圧と略同じ圧力である。不透過物質には、上述の低透過性物質以外に、ゼオライト膜 1 2 を透過しなかった高透過性物質が含まれていてもよい。第 1 回収部 2 7 により回収された不透過物質は、例えば、供給部 2 6 に循環されて、外筒 2 2 内へと再度供給されてもよい。

[0079] 図 5 に示す分離装置 2 は、例えば、膜型反応装置として利用されてもよい。この場合、外筒 2 2 は反応器として利用される。外筒 2 2 の内部には、供給部 2 6 から供給される原料物質の化学反応を促進させる触媒が収容される。当該触媒は、例えば、供給ポート 2 2 1 と第 1 排出ポート 2 2 2 の間に配置される。好ましくは、当該触媒は、ゼオライト膜複合体 1 のゼオライト膜 1 2 近傍に配置される。当該触媒は、原料物質の種類、および、原料物質に生じさせる化学反応の種類に応じて、適切な材料および形状のものが使用される。原料物質は、1 種類、または、2 種類以上の物質を含む。膜型反応装

置は、原料物質の化学反応を促進するために、反応器（すなわち、外筒 2 2）や原料物質を加熱するための加熱装置をさらに備えていてもよい。

[0080] 膜型反応装置として使用される分離装置 2 では、原料物質が触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質が、上記と同様にゼオライト膜 1 2 に供給され、当該混合物質中の高透過性物質がゼオライト膜 1 2 を透過することにより、高透過性物質よりも透過性が低い他の物質から分離される。例えば、混合物質は、当該生成物質と、未反応の原料物質とを含む流体であってもよい。また、混合物質は、2 種類以上の生成物質を含んでいてもよい。高透過性物質は、原料物質から生成された生成物質であってもよく、生成物質以外の物質であってもよい。好ましくは、高透過性物質は、1 種類以上の生成物質を含む。

[0081] 高透過性物質が、原料物質から生成された生成物質である場合、当該生成物質がゼオライト膜 1 2 により他の物質から分離されることにより、生成物質の収率を向上することができる。混合物質が 2 種類以上の生成物質を含んでいる場合、当該 2 種類以上の生成物質が高透過性物質であってもよく、当該 2 種類以上の生成物質のうち、一部の種類の生成物質が高透過性物質であってもよい。

[0082] 次に、ゼオライト膜 1 2 の組成と、ゼオライト膜複合体 1 の分離性能との関係について説明する。当該分離性能は、上述の分離装置 2 において、水およびエタノールの混合液を供給部 2 6 から外筒 2 2 内のゼオライト膜複合体 1 に供給し、ゼオライト膜複合体 1 を透過して第 2 回収部 2 8 にて回収される透過物質（すなわち、透過液）から求めた。具体的には、当該分離性能は、第 2 回収部 2 8 にて回収される透過物質における水濃度（質量％）を、第 2 回収部 2 8 にて回収される透過物質におけるエタノール濃度（質量％）で除算した値（すなわち、水とエタノールとの分離比）である。なお、供給部 2 6 から供給される混合液の温度は 6 0℃とし、当該混合液における水およびエタノールの割合はそれぞれ 5 0 質量％とした。

[0083] 実施例 1 では、ゼオライト膜複合体 1 を以下のように作製した。まず、水

熱合成によって取得したSAT型のゼオライト粉末を種結晶とし、種結晶を所定の混合割合となるように純水に投入した溶液に、支持体11を接触させることにより、各貫通孔111内に種結晶を付着させた。

[0084] 続いて、Si源、Al源、P源およびSDAとして、30質量%コロイダルシリカ、アルミニウムイソプロポキシド、85%リン酸、および、水酸化1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン-C4-ジクアットを純水に溶解または分散させることにより、原料前駆液を作製した。そして、当該原料前駆液を室温にて4時間攪拌することにより、原料溶液を生成した。原料前駆液中のゾルの粒径は、500nm以下であった。当該原料溶液の組成は、 $0.1\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 : 2.3\text{SDA} : 1000\text{H}_2\text{O}$ であった。

[0085] 次に、種結晶を付着させた支持体11を原料溶液に浸漬し、170℃で50時間水熱合成することにより、支持体11上にSAT型のゼオライト膜12を形成した。そして、ゼオライト膜12が形成された支持体11を、純水で十分に洗浄し、90℃で完全に乾燥させた。次に、ゼオライト膜12が形成された支持体11を大気中において500℃で20時間加熱することにより、SDAを燃焼除去して、ゼオライト膜12内の細孔を貫通させた。

[0086] 実施例1におけるゼオライト膜12の表面組成を、上述のXPSにより測定した結果、Si/Alは0.10であり、P/Alは0.92であり、 $(\text{Si} + \text{P}) / \text{Al}$ は1.02であった。実施例1のゼオライト膜12における水とエタノールとの分離比は1039であり、高い分離性能を示した。

[0087] また、実施例1のゼオライト膜12について、供給側を0.5MPa、透過側を0.1MPaとして単成分CF₄の透過流速を測定し、供給側を0.2MPa、透過側を0.1MPaとして単成分ヘリウムの透過流速を測定した。得られたCF₄の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は、500以上であった。

[0088] 実施例2におけるゼオライト膜複合体1の製造は、原料溶液の組成を $0.3\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 : 2.3\text{SDA} : 1000\text{H}_2\text{O}$ とした点

を除き、実施例 1 と略同様である。実施例 2 におけるゼオライト膜 1 2 の表面組成を、上述の XPS により測定した結果、 Si/Al は 0.28 であり、 P/Al は 0.74 であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は 1.03 であった。実施例 2 における水とエタノールとの分離比は 968 であり、高い分離性能を示した。また、実施例 2 における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は 500 以上であった。実施例 2、後述する実施例 3～5 および比較例 1～2 における CF_4 およびヘリウムの透過流速の測定条件は、実施例 1 と同様である。

[0089] 実施例 3 におけるゼオライト膜複合体 1 の製造は、原料溶液の組成を $0.5\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 : 2.3\text{SDA} : 1000\text{H}_2\text{O}$ とした点を除き、実施例 1 と略同様である。実施例 3 におけるゼオライト膜 1 2 の表面組成を、上述の XPS により測定した結果、 Si/Al は 0.49 であり、 P/Al は 0.56 であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は 1.05 であった。実施例 3 における水とエタノールとの分離比は 832 であり、高い分離性能を示した。また、実施例 3 における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は 500 以上であった。

[0090] 実施例 4 におけるゼオライト膜複合体 1 の製造は、Ti 源としてチタニソプロポキシドを用い、原料溶液の組成を $0.1\text{TiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 : 2.3\text{SDA} : 1000\text{H}_2\text{O}$ とした点を除き、実施例 1 と略同様である。実施例 4 におけるゼオライト膜 1 2 の表面組成を、上述の XPS により測定した結果、 Ti/Al は 0.08 であり、 P/Al は 0.93 であり、 $(\text{Ti} + \text{P})/\text{Al}$ は 1.01 であった。実施例 4 における水とエタノールとの分離比は 926 であり、高い分離性能を示した。また、実施例 4 における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は 500 以上であった。

[0091] 実施例 5 では、ゼオライト膜複合体 1 を以下のように作製した。まず、水熱合成によって取得したAFX型のゼオライト粉末を種結晶とし、種結晶を所定の混合割合となるように純水に投入した溶液に、支持体 11 を接触させ

ることにより、各貫通孔111内に種結晶を付着させた。

[0092] 続いて、Si源、Al源、P源およびSDAとして、30質量%コロイダルシリカ、アルミニウムイソプロポキシド、85%リン酸、および、N, N, N', N'-テトラメチルジアミノヘキサンを純水に溶解させることにより、原料前駆液を作製した。そして、当該原料前駆液を室温にて4時間攪拌することにより、原料溶液を生成した。原料前駆液中のゾルの粒径は、500nm以下であった。当該原料溶液の組成は、 $1.7\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{P}_2\text{O}_5 : 4\text{SDA} : 1000\text{H}_2\text{O}$ であった。

[0093] 次に、種結晶を付着させた支持体11を原料溶液に浸漬し、170℃で50時間水熱合成することにより、支持体11上にAFX型のゼオライト膜12を形成した。そして、ゼオライト膜12が形成された支持体11を、純水で十分に洗浄し、90℃で完全に乾燥させた。次に、ゼオライト膜12が形成された支持体11を大気中において500℃で20時間加熱することにより、SDAを燃焼除去して、ゼオライト膜12内の細孔を貫通させた。

[0094] 実施例5におけるゼオライト膜12の表面組成を、上述のXPSにより測定した結果、 Si/Al は0.20であり、 P/Al は0.87であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は1.07であった。実施例5における水とエタノールとの分離比は753であり、高い分離性能を示した。また、実施例5における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上であった。

[0095] 実施例6では、ゼオライト膜複合体1を以下のように作製した。まず、水熱合成によって取得したAEI型のゼオライト粉末を種結晶とし、当該種結晶を所定の混合割合となるように純水に投入した溶液に、支持体11を接触させることにより、各貫通孔111内に種結晶を付着させた。

[0096] 続いて、Si源、Al源、P源およびSDAとして、30質量%コロイダルシリカ、アルミニウムイソプロポキシド、85%リン酸、および、35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシドを純水に溶解させることにより、原料前駆液を作製した。そして、当該原料前駆液を室温にて4時間攪拌することにより、原料溶液を生成した。原料前駆液中のゾルの粒径は、500

nm以下であった。当該原料溶液の組成は、 $0.2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ P}_2\text{O}_5 : 6 \text{ SDA} : 1000 \text{ H}_2\text{O}$ であった。

- [0097] 次に、種結晶を付着させた支持体11を原料溶液に浸漬し、 180°C で30時間水熱合成することにより、支持体11上にAEL型のゼオライト膜12を形成した。そして、ゼオライト膜12が形成された支持体11を、純水で十分に洗浄し、 90°C で完全に乾燥させた。次に、ゼオライト膜12が形成された支持体11を大気中において 500°C で20時間加熱することにより、SDAを燃焼除去して、ゼオライト膜12内の細孔を貫通させた。
- [0098] 実施例6におけるゼオライト膜12の表面組成を、上述のXPSにより測定した結果、 Si/Al は0.16であり、 P/Al は0.89であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は1.05であった。実施例6における水とエタノールとの分離比は2543であり、高い分離性能を示した。また、実施例6における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上であった。
- [0099] 比較例1におけるゼオライト膜複合体1の製造は、原料前駆液の攪拌時間を15分まで減少させた点を除き、実施例1と略同様である。比較例1の原料前駆液中のゾルの粒径は、500nmより大きかった。比較例1におけるゼオライト膜12の表面組成を、上述のXPSにより測定した結果、 Si/Al は0.10であり、 P/Al は1.04であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は1.14であった。比較例1における水とエタノールとの分離比は20以下であり、分離性能は低かった。また、比較例1における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は100未満であった。
- [0100] 比較例2におけるゼオライト膜複合体1の製造は、原料前駆液の攪拌時間を15分まで減少させた点を除き、実施例2と略同様である。比較例2の原料前駆液中のゾルの粒径は、500nmより大きかった。比較例2におけるゼオライト膜12の表面組成を、上述のXPSにより測定した結果、 Si/Al は0.64であり、 P/Al は1.01であり、 $(\text{Si} + \text{P})/\text{Al}$ は1.65であった。比較例2における水とエタノールとの分離比は10以下

であり、分離性能は低かった。また、比較例 2 における CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は 100 未満であった。

[0101] また、原料溶液の組成を変更して実施例 1 や実施例 3 と略同様にして作製したゼオライト膜複合体 1 において、X線光電子分光法により測定したゼオライト膜 12 の組成が、Al に対する Si のモル比率が、0.01 以上かつ 0.5 以下であり、Al に対する P のモル比率が、0.5 以上かつ 1.0 未満であり、Al に対する Si および P の合計モル比率が、0.9 以上かつ 1.3 以下である場合、高い分離性能を示すことを確認した。

[0102] 以上に説明したように、ゼオライト膜複合体 1 は、多孔質の支持体 11 と、支持体 11 上に形成されたゼオライト膜 12 と、を備える。ゼオライト膜 12 は、Al と、P と、4 価元素とを含む。X線光電子分光法により測定したゼオライト膜 12 の組成において、Al に対する当該 4 価元素のモル比率は、0.01 以上かつ 0.5 以下であり、Al に対する P のモル比率は、0.5 以上かつ 1.0 未満であり、Al に対する上記 4 価元素および P の合計モル比率は、0.9 以上かつ 1.3 以下である。

[0103] このように、ゼオライト膜複合体 1 では、Al および P を主成分とするゼオライト膜 12 において、3 価の Al サイトに比べて 5 価の P サイトが、4 価元素により優先的に置換されている。換言すれば、ゼオライト膜 12 において、5 価の P サイトが 4 価元素により選択的に置換されている。このため、極性分子に対するゼオライト膜 12 の親和性を向上することができる。その結果、ゼオライト膜 12 における極性分子の透過性を向上することができる。

[0104] 上述のように、X線光電子分光法により測定したゼオライト膜 12 の組成において、Al に対する当該 4 価元素のモル比率は、0.01 以上かつ 0.3 以下であり、Al に対する P のモル比率は、0.7 以上かつ 1.0 未満であることが好ましい。これにより、ゼオライト膜の耐水性を高くすることができる。

[0105] また、上述のゼオライト膜 12 の組成を、エネルギー分散型 X 線分析 (E

EDXまたはEDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry) により測定すると、Alに対する上記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.45以下となった。また、Alに対するPのモル比率は、0.45以上かつ1.0未満となった。さらに、Alに対する上記4価元素およびPの合計モル比率は、0.8以上かつ1.2以下となった。EDX (EDS) による測定条件は、加速電圧 : 10 kV、検出器 : シリコンドリフト検出器、視野倍率 : 5000倍である。しかし、EDX (EDS) は、膜表面のみならず、膜内部も含めた組成評価方法であり、ゼオライト膜12の製造条件によっても評価結果が変化する可能性がある。一方、X線光電子分光法では、ゼオライト膜12の分離性能に最も影響を与える膜表面のみの組成情報を評価できる。そのため、X線光電子分光法による測定結果とEDX (EDS) による測定結果は、直接的な相関を得ることが難しいため、注意が必要である。

[0106] 上述のように、ゼオライト膜12に含まれるゼオライト結晶の細孔径は0.4 nm以下であることが好ましい。これにより、分子径が小さい透過対象物質の選択的透過を好適に実現することができ、当該透過対象物質を混合物質から効率良く分離することができる。

[0107] 上述のように、ゼオライト膜12は、AEI型、AFX型またはSAT型のゼオライトにより構成される。このように、細孔径が比較的小さいゼオライト結晶によりゼオライト膜を構成することにより、分子径が小さい透過対象物質の選択的透過を好適に実現することができ、当該透過対象物質を混合物質から効率良く分離することができる。

[0108] 上述のように、上記4価元素は、SiおよびTiのうち1種類以上の元素であることが好ましく、Siであることがより好ましい。これにより、ゼオライト膜12における極性分子の透過性をより向上させることができる。

[0109] 上述のように、ゼオライト膜複合体1では、供給側を0.5 MPa、透過側を0.1 MPaとして測定した単成分CF₄の透過流速と、供給側を0.2 MPa、透過側を0.1 MPaとして測定した単成分ヘリウムの透過流速について、CF₄の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上で

あることが好ましい。これにより、分子径が小さい透過対象物質の選択的透過を好適に実現することができ、当該透過対象物質を混合物質から効率良く分離することができる。

[0110] 上述のように、支持体 11 は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体であることが好ましい。これにより、ゼオライト膜 12 と支持体 11 との密着性を向上させることができる。

[0111] 上述のゼオライト膜複合体 1 の製造方法は、溶媒に少なくとも Al 源、P 源および SDA を加えて原料前駆液を作製する工程（ステップ S131）と、当該原料前駆液を、pH 5 以上かつ pH 11 以下および 10℃ 以上かつ 50℃ 以下の条件下にて 3 時間以上保持することにより、含有されるゾルの粒径が 500 nm 以下の原料溶液を生成する工程（ステップ S132）と、当該原料溶液に多孔質の支持体を浸漬し、水熱合成により支持体 11 上にゼオライト膜 12 を形成する工程と、を備える。ゼオライト膜 12 は、Al と、P と、4 価元素とを含む。X 線光電子分光法により測定したゼオライト膜 12 の組成において、Al に対する当該 4 価元素のモル比率は、0.01 以上かつ 0.5 以下であり、Al に対する P のモル比率は、0.5 以上かつ 1.0 未満であり、Al に対する上記 4 価元素および P の合計モル比率は、0.9 以上かつ 1.3 以下である。これにより、極性分子の透過性が向上されたゼオライト膜 12 を備えるゼオライト膜複合体 1 を提供することができる。

[0112] 上述のように、分離装置 2 は、上記ゼオライト膜複合体 1 と、複数種類のガスまたは液体を含む混合物質をゼオライト膜複合体 1 に供給する供給部 26 と、を備える。ゼオライト膜複合体 1 は、当該混合物質中の透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。これにより、極性分子である高透過性物質を、他の物質から効率良く分離することができる。したがって、分離装置 2 は、CO₂、NH₃ および H₂O のうち 1 種類以上の物質の分離に適しており、H₂O の分離に特に適している。

[0113] 上述のように、膜型反応装置は、上記ゼオライト膜複合体 1 と、原料物質の化学反応を促進させる触媒と、ゼオライト膜複合体 1 および当該触媒を収

容する反応器（上述の例では、外筒 2 2）と、原料物質を当該反応器に供給する供給部 2 6 と、を備える。ゼオライト膜複合体 1 は、原料物質が触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質のうち、透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。これにより、上記と同様に、極性分子である高透過性物質を、他の物質から効率良く分離することができる。したがって、当該膜型反応装置は、 CO_2 、 NH_3 および H_2O のうち 1 種類以上の物質の分離に適しており、 H_2O の分離に特に適している。

[0114] 上述の分離方法は、上記ゼオライト膜複合体 1 を準備する工程（ステップ S 2 1）と、複数種類のガスまたは液体を含む混合物質をゼオライト膜複合体 1 に供給し、当該混合物質中の透過性が高い高透過性物質を、ゼオライト膜複合体 1 を透過させることにより他の物質から分離する工程（ステップ S 2 2）と、を備える。これにより、上記と同様に、極性分子である高透過性物質を、他の物質から効率良く分離することができる。したがって、当該分離方法は、 CO_2 、 NH_3 および H_2O のうち 1 種類以上の物質の分離に適しており、 H_2O の分離に特に適している。

[0115] 上述のゼオライト膜複合体 1 およびその製造方法、分離装置 2、膜型反応装置並びに分離方法では、様々な変更が可能である。

[0116] 例えば、ゼオライト膜 1 2 に含まれる上記 4 価元素は、 Si 、 Ge 、 Ti および Zr 以外の元素であってもよい。

[0117] また、ゼオライト膜 1 2 に含まれる元素が支持体 1 1 にも含まれている場合、上述のゼオライト膜 1 2 の形成（図 3：ステップ S 1 4）において、支持体 1 1 から当該 4 価元素が溶出するのであれば、溶出した当該 4 価元素もゼオライト膜 1 2 を構成する元素として利用されてよい。その場合、ステップ S 1 3 にて作製される原料溶液には当該元素は含まれていなくてもよい。

[0118] ゼオライト膜 1 2 に含まれるゼオライト結晶の細孔径（すなわち、短径）は、 0.4 nm よりも大きくてもよい。また、ゼオライト膜 1 2 に含まれるゼオライト結晶の最大員環数は 8 よりも大きくてもよい。

[0119] ゼオライト膜複合体 1 の製造では、種結晶を支持体 1 1 上に付着させる処理（図 3：ステップ S 1 1，S 1 2）を省略し、ステップ S 1 3，S 1 4 の処理において支持体 1 1 上にゼオライト膜 1 2 を直接形成することも可能である。一方、ゼオライト結晶粒が密集したゼオライト膜 1 2 を容易に形成するには、ゼオライト膜 1 2 を形成する前に、支持体 1 1 上に種結晶を付着させることが好ましい。

[0120] ゼオライト膜複合体 1 は、支持体 1 1 およびゼオライト膜 1 2 に加えて、ゼオライト膜 1 2 上に積層された機能膜や保護膜をさらに備えていてもよい。このような機能膜や保護膜は、ゼオライト膜、シリカ膜または炭素膜等の無機膜であってもよく、ポリイミド膜またはシリコン膜等の有機膜であってもよい。また、ゼオライト膜 1 2 上に積層された機能膜や保護膜には、水を吸着しやすい物質が添加されていてもよい。

[0121] 分離装置 2 および分離方法では、上記説明にて例示した浸透気化法以外に、蒸気透過法、逆浸透法、ガス透過法等によって混合物質の分離が行われてもよい。膜型反応装置においても同様である。

[0122] 分離装置 2 および分離方法では、上記説明にて例示した物質以外の物質が、混合物質から分離されてもよい。膜型反応装置においても同様である。

[0123] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0124] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0125] 本発明のゼオライト膜複合体は、例えば、脱水膜として利用可能であり、さらには、水以外の様々な物質の分離膜や様々な物質の吸着膜等として、ゼオライトが利用される様々な分野で利用可能である。

符号の説明

[0126] 1 ゼオライト膜複合体

2 分離装置

1 1 支持体

1 2 ゼオライト膜

2 6 供給部

S 1 1 ~ S 1 5, S 2 1 ~ S 2 2, S 1 3 1 ~ S 1 3 2 ステップ

請求の範囲

- [請求項1] ゼオライト膜複合体であって、
- 多孔質の支持体と、
- 前記支持体上に形成されたゼオライト膜と、
- を備え、
- 前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4価元素と、を含み、
- X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、
- 前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下であり、
- 前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満であり、
- 前記アルミニウムに対する前記4価元素および前記リンの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下である。
- [請求項2] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
- X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、
- 前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.3以下であり、
- 前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.7以上かつ1.0未満である。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のゼオライト膜複合体であって、
- 前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶の細孔径は0.4nm以下である。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、
- 前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶のA c c e s s i b l

e Volumeは、 $450 \text{ \AA}^3$ 以上である。

[請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、

前記ゼオライト膜は、A E I型、A F X型またはS A T型のゼオライトにより構成される。

[請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、

前記4価元素は、ケイ素およびチタンのうち1種類以上の元素である。

[請求項7] 請求項6に記載のゼオライト膜複合体であって、

前記4価元素は、ケイ素である。

[請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、

供給側を 0.5 MPa 、透過側を 0.1 MPa として測定した単成分 CF_4 の透過流速と、供給側を 0.2 MPa 、透過側を 0.1 MPa として測定した単成分ヘリウムの透過流速について、 CF_4 の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上である。

[請求項9] 請求項1ないし8のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、

前記支持体は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。

[請求項10] ゼオライト膜複合体の製造方法であって、

a) 溶媒に少なくともアルミニウム源、リン源および構造規定剤を加えて原料前駆液を作製する工程と、

b) 前記原料前駆液を、 $\text{pH} 5$ 以上かつ $\text{pH} 11$ 以下および 10°C 以上かつ 50°C 以下の条件下にて3時間以上保持することにより、含有されるゾルの粒径が 500 nm 以下の原料溶液を生成する工程と、

c) 前記原料溶液に多孔質の支持体を浸漬し、水熱合成により前記

支持体上にゼオライト膜を形成する工程と、
を備え、

前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4価元素と、を含み、

X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、

前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下であり、

前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満であり、

前記アルミニウムに対する前記4価元素および前記リンの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下である。

[請求項11]

分離装置であって、

請求項1ないし9のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体と、

複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給する供給部と、

を備え、

前記ゼオライト膜複合体は、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[請求項12]

請求項11に記載の分離装置であって、

前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項13]

請求項12に記載の分離装置であって、

前記高透過性物質は、 H_2O である。

[請求項14]

膜型反応装置であって、

請求項1ないし9のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体と、

原料物質の化学反応を促進させる触媒と、

前記ゼオライト膜複合体および前記触媒を収容する反応器と、

前記原料物質を前記反応器に供給する供給部と、
を備え、

前記ゼオライト膜複合体は、前記原料物質が前記触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質のうち、透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[請求項15] 請求項14に記載の膜型反応装置であって、

前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項16] 請求項15に記載の膜型反応装置であって、

前記高透過性物質は、 H_2O である。

[請求項17] 分離方法であって、

d) 請求項1ないし9のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体を準備する工程と、

e) 複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給し、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を、前記ゼオライト膜複合体を透過させることにより他の物質から分離する工程と、
を備える。

[請求項18] 請求項17に記載の分離方法であって、

前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項19] 請求項18に記載の分離方法であって、

前記高透過性物質は、 H_2O である。

補正された請求の範囲
[2020年10月7日(07.10.2020) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) ゼオライト膜複合体であって、

多孔質の支持体と、

前記支持体上に形成されたゼオライト膜と、

を備え、

前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4価元素と、を含み、

X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、

前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.5以下であり、

前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.5以上かつ1.0未満であり、

前記アルミニウムに対する前記4価元素および前記リンの合計モル比率は、0.9以上かつ1.3以下であり、

前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶のAccessible Volumeは、 $450 \text{ \AA}^3$ 以上である。

[請求項2] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、

X線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、

前記アルミニウムに対する前記4価元素のモル比率は、0.01以上かつ0.3以下であり、

前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.7以上かつ

1. 0未満である。

[請求項3] 請求項1または2に記載のゼオライト膜複合体であって、
前記ゼオライト膜に含まれるゼオライト結晶の細孔径は0.4 nm以下である。

[請求項4] (削除)

[請求項5] (補正後) 請求項1ないし3のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、
前記ゼオライト膜は、A E I型、A F X型またはS A T型のゼオライトにより構成される。

[請求項6] (補正後) 請求項1ないし3、および、請求項5のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、
前記4価元素は、ケイ素およびチタンのうち1種類以上の元素である。

[請求項7] 請求項6に記載のゼオライト膜複合体であって、
前記4価元素は、ケイ素である。

[請求項8] (補正後) 請求項1ないし3、および、請求項5ないし7のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、
供給側を0.5 MPa、透過側を0.1 MPaとして測定した単成分C F₄の透過流速と、供給側を0.2 MPa、透過側を0.1 MPaとして測定した単成分ヘリウムの透過流速について、C F₄の透過流速に対するヘリウムの透過流速の割合は500以上である。

[請求項9] (補正後) 請求項1ないし3、および、請求項5ないし8のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であって、
前記支持体は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。

[請求項10]

ゼオライト膜複合体の製造方法であって、

a) 溶媒に少なくともアルミニウム源、リン源および構造規定剤を加えて原料前駆液を作製する工程と、

b) 前記原料前駆液を、pH 5 以上かつ pH 11 以下および 10 °C 以上かつ 50 °C 以下の条件下にて 3 時間以上保持することにより、含有されるゾルの粒径が 500 nm 以下の原料溶液を生成する工程と、

c) 前記原料溶液に多孔質の支持体を浸漬し、水熱合成により前記支持体上にゼオライト膜を形成する工程と、
を備え、

前記ゼオライト膜は、アルミニウムと、リンと、4 価元素と、を含み、

X 線光電子分光法により測定した前記ゼオライト膜の組成において、

前記アルミニウムに対する前記 4 価元素のモル比率は、0.01 以上かつ 0.5 以下であり、

前記アルミニウムに対する前記リンのモル比率は、0.5 以上かつ 1.0 未満であり、

前記アルミニウムに対する前記 4 価元素および前記リンの合計モル比率は、0.9 以上かつ 1.3 以下である。

[請求項11] (補正後) 分離装置であって、

請求項 1 ないし 3、および、請求項 5 ないし 9 のいずれか 1 つに記載のゼオライト膜複合体と、

複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給する供給部と、
を備え、

前記ゼオライト膜複合体は、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[請求項12] 請求項11に記載の分離装置であって、
前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項13] 請求項12に記載の分離装置であって、
前記高透過性物質は、 H_2O である。

[請求項14] (補正後) 膜型反応装置であって、
請求項1ないし3、および、請求項5ないし9のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体と、
原料物質の化学反応を促進させる触媒と、
前記ゼオライト膜複合体および前記触媒を収容する反応器と、
前記原料物質を前記反応器に供給する供給部と、
を備え、

前記ゼオライト膜複合体は、前記原料物質が前記触媒存在下で化学反応することにより生成された生成物質を含む混合物質のうち、透過性が高い高透過性物質を透過することにより他の物質から分離する。

[請求項15] 請求項14に記載の膜型反応装置であって、
前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項16] 請求項15に記載の膜型反応装置であって、
前記高透過性物質は、 H_2O である。

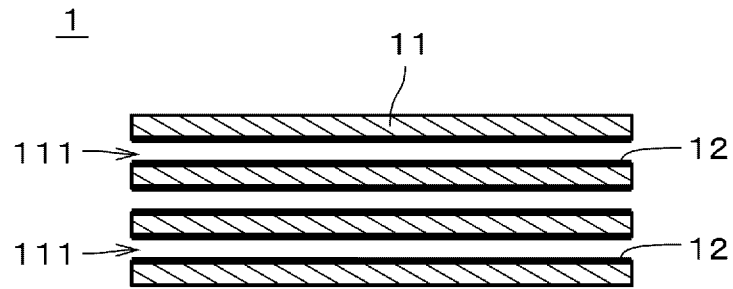
[請求項17] (補正後) 分離方法であって、
d) 請求項1ないし3、および、請求項5ないし9のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体を準備する工程と、

e) 複数種類のガスまたは液体を含む混合物質を前記ゼオライト膜複合体に供給し、前記混合物質中の透過性が高い高透過性物質を、前記ゼオライト膜複合体を透過させることにより他の物質から分離する工程と、
を備える。

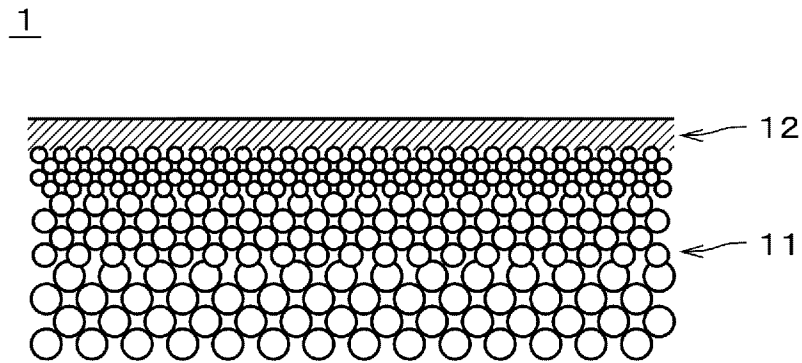
[請求項18] 請求項17に記載の分離方法であって、
前記高透過性物質は、 NH_3 、 CO_2 および H_2O のうち1種類以上の物質である。

[請求項19] 請求項18に記載の分離方法であって、
前記高透過性物質は、 H_2O である。

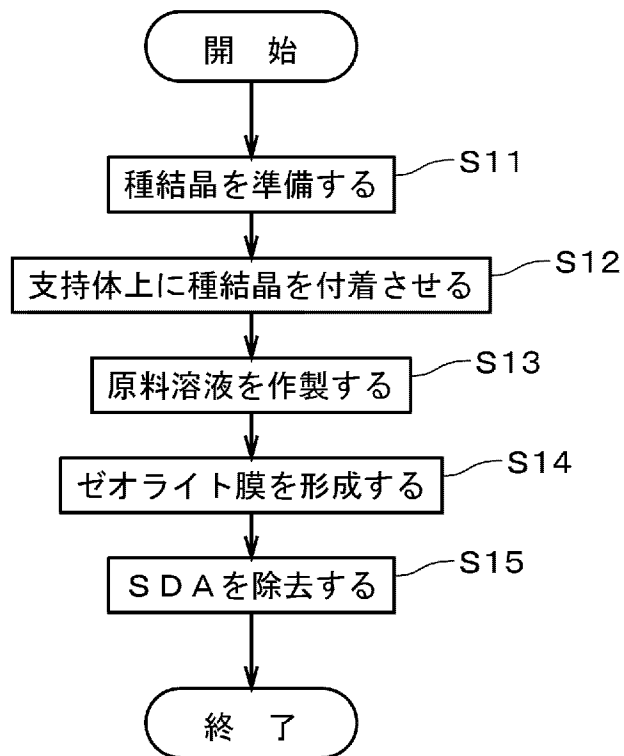
[図1]



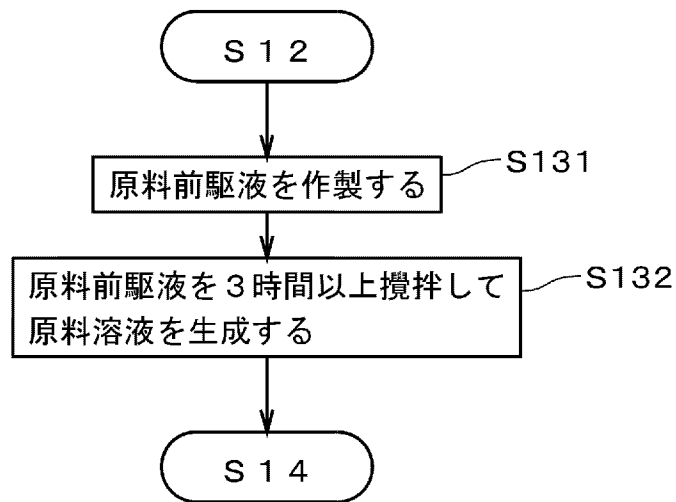
[図2]



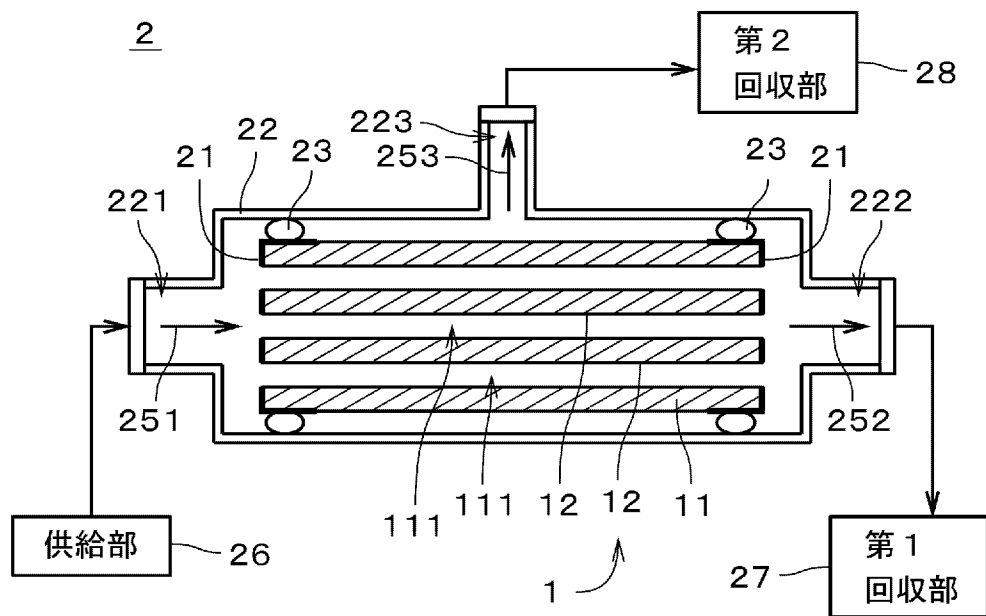
[図3]



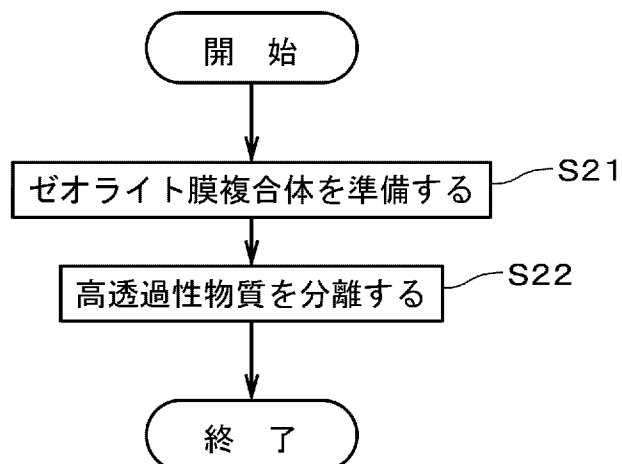
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D61/36(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, C04B41/85(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i
FI: B01D71/02, B01D53/22, B01D61/36, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02500, C01B39/48, C04B38/00303Z, C04B41/85C
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)

Int.Cl. B01D61/36, B01D69/00, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, C01B39/48, C04B38/00, C04B41/85, B01D53/22

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	LI, S. G. et al, SAPO-34 membranes for CO ₂ /CH ₄ separations: Effect of Si/Al ratio, Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110, pp. 310-317, particularly, abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, table 1, fig. 6	1-3, 6-7, 9, 11-19
Y		1-19
Y	WO 2018/225325 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 13.12.2018 (2018-12-13), claim 1, paragraphs [0069], [0070], [0090]-[0101], example 2	1-19
Y	WO 2013/147327 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 03.10.2013 (2013-10-03), paragraph [0048]	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02.07.2020

Date of mailing of the international search report
14.07.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/023107

WO 2018/225325 A1	13.12.2018	US 2020/0101419 A1
		claim 1, paragraphs [0086]-[0088],
		[0116]-[0130], example 2
		DE 112018002916 T5
		CN 110709154 A
WO 2013/147327 A1	03.10.2013	US 2015/0010704 A1
		paragraph [0058]
		EP 2832694 A1
		CN 104245586 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 61/36(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; C01B 39/48(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; C04B 41/85(2006.01)i; B01D 53/22(2006.01)i FI: B01D71/02; B01D53/22; B01D61/36; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02 500; C01B39/48; C04B38/00 303Z; C04B41/85 C</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D61/36; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/02; C01B39/48; C04B38/00; C04B41/85; B01D53/22</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>LI, Shiguang et al, SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations: Effect of Si/Al ratio, Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110, pp. 310-317, 特 に、Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6</td> <td>1-3, 6-7, 9, 11-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/225325 A1（日本碍子株式会社）13.12.2018（2018-12-13） 請求項1, [0069], -[0070], [0090]-[0101], 実施例2</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2013/147327 A1（日本碍子株式会社）03.10.2013（2013-10-03） [0048]</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			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	LI, Shiguang et al, SAPO-34 membranes for CO ₂ /CH ₄ separations: Effect of Si/Al ratio, Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110, pp. 310-317, 特 に、Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6	1-3, 6-7, 9, 11-19	Y	Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6	1-19	Y	WO 2018/225325 A1（日本碍子株式会社）13.12.2018（2018-12-13） 請求項1, [0069], -[0070], [0090]-[0101], 実施例2	1-19	Y	WO 2013/147327 A1（日本碍子株式会社）03.10.2013（2013-10-03） [0048]	1-19
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	LI, Shiguang et al, SAPO-34 membranes for CO ₂ /CH ₄ separations: Effect of Si/Al ratio, Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110, pp. 310-317, 特 に、Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6	1-3, 6-7, 9, 11-19															
Y	Abstract, 1. Introduction, 2.1. Membrane synthesis, Table 1, Fig. 6	1-19															
Y	WO 2018/225325 A1（日本碍子株式会社）13.12.2018（2018-12-13） 請求項1, [0069], -[0070], [0090]-[0101], 実施例2	1-19															
Y	WO 2013/147327 A1（日本碍子株式会社）03.10.2013（2013-10-03） [0048]	1-19															
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p>☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.07.2020</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.07.2020</p>															
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松井 一泰 4D 5805</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>															

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/JP2020/023107

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/225325	A1	13.12.2018	US 2020/0101419 A1 Claim1, [0086]-[0088], [0116]-[0130], Example 2 DE 112018002916 T5 CN 110709154 A	
WO	2013/147327	A1	03.10.2013	US 2015/0010704 A1 [0058] EP 2832694 A1 CN 104245586 A	