

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/018378

発行日 平成30年5月24日 (2018.5.24)

(43) 国際公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 3/56 (2006.01)	CO1B 3/56 Z	4D006
CO4B 38/00 (2006.01)	CO4B 38/00 303Z	4G019
BO1D 53/22 (2006.01)	BO1D 53/22	4G140
BO1D 71/02 (2006.01)	BO1D 71/02 500	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

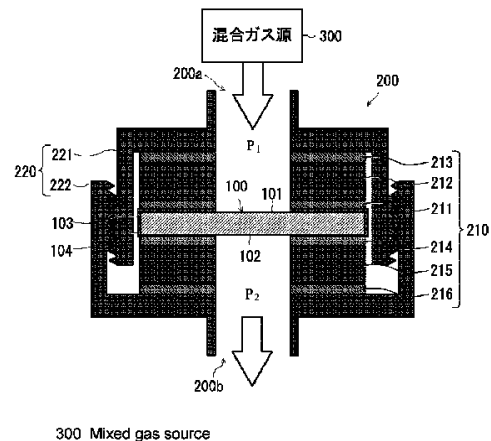
出願番号 特願2017-530857 (P2017-530857)	(71) 出願人 504258527 国立大学法人 鹿児島大学 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/071726	
(22) 国際出願日 平成28年7月25日 (2016.7.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-148955 (P2015-148955)	(74) 代理人 100095407 弁理士 木村 満
(32) 優先日 平成27年7月28日 (2015.7.28)	(74) 代理人 100162259 弁理士 末富 孝典
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100133592 弁理士 山口 浩一
	(74) 代理人 100168114 弁理士 山中 生太
	(72) 発明者 平田 好洋 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス製造装置及び水素ガス製造方法

(57) 【要約】

水素ガス製造装置は、多孔質体(100)と、混合ガス源(300)とを備える。多孔質体(100)は、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ。混合ガス源(300)は、多孔質体(100)に、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを、混合ガスが透過する方向の多孔質体(100)の長さL、混合ガスの多孔質体(100)への流入圧力を P_1 、多孔質体(100)からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $50 \text{ MPa} / \text{m}$ 未満となる条件で流入させる。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体と、

前記多孔質体に、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L 、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $50 \text{ MPa} / \text{m}$ 未満となる条件で流入させる混合ガス源と、

を備える水素ガス製造装置。

【請求項 2】

前記混合ガス源が、前記圧力勾配が $30 \text{ MPa} / \text{m}$ 以下となる条件で、前記多孔質体に前記混合ガスを流入させる請求項 1 に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 3】

室温の温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入される請求項 1 又は 2 に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 4】

前記多孔質体と前記混合ガスの少なくともいずれかを加熱する加熱手段をさらに備え、前記加熱手段によって 200 以上に加熱された温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入される請求項 1 又は 2 に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 5】

前記混合ガス源が、前記圧力勾配が $7.5 \text{ MPa} / \text{m}$ 以下、又は $10 \text{ MPa} / \text{m}$ 以上となる条件で、前記多孔質体に前記混合ガスを流入させる請求項 4 に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 6】

前記多孔質体の累積細孔径分布における個数積算頻度が 80% となる点の細孔直径(D_{80})が、 800 nm 以下である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 7】

前記多孔質体が、セラミックスよりなる請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 8】

前記セラミックスが、アルミナ質材料、イットリア安定化ジルコニア質材料、及び炭化珪素質材料から選ばれる 1 種以上の無機材料よりなる請求項 7 に記載の水素ガス製造装置。

【請求項 9】

二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを準備する工程と、

前記混合ガスを、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体に、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L 、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $50 \text{ MPa} / \text{m}$ 未満となる条件で流入させる工程と、

を有する水素ガス製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水素ガス製造装置及び水素ガス製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在使用されている水素ガスの殆どは、天然ガスの水蒸気改質を経て得られたものである。天然ガスの水蒸気改質は、次の化学反応式で表される。

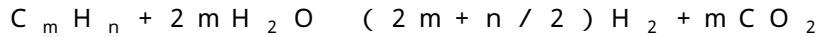
10

20

30

40

50



【 0 0 0 3 】

水蒸気改質の後、右辺に示す混合ガスから水素ガスを濃縮して取り出す必要がある。例えばこの水素ガスの濃縮を、混合ガスを多孔質体に通すことで行う手法が知られている。この手法は、二酸化炭素ガスが水素ガスよりも多孔質体を透過しにくいことを利用したものである。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 は、水素ガス及び二酸化炭素ガスよりなる混合ガスを、流入圧力が 0 . 2 ~ 2 M P a、流出圧力が 0 . 1 M P a となる条件で、厚さ 1 m m の多孔質体に流入させた実施例を開示している（特許文献 1 の第 3 頁、実施例 2 参照）。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 9 - 5 9 2 2 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 の上記実施例によれば、流入圧力と流出圧力との差を多孔質体の厚さで割った値として定義される圧力勾配は、約 1 0 0 ~ 1 9 0 0 M P a / m である。

【 0 0 0 7 】

20

本願発明者らの研究によると、このように高い圧力勾配下では、多孔質体がもつ水素ガスの濃縮機能を十分に発揮できないことが判明した。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、多孔質体がもつ水素ガスの濃縮機能を十分に発揮させることができる水素ガス製造装置及び水素ガス製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の観点に係る水素ガス製造装置は、

水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体と、

30

前記多孔質体に、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が 5 0 M P a / m 未満となる条件で流入させる混合ガス源と、

を備える。

【 0 0 1 0 】

前記混合ガス源が、前記圧力勾配が 3 0 M P a / m 以下となる条件で、前記多孔質体に前記混合ガスを流入させてもよい。

【 0 0 1 1 】

40

室温の温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入されてもよい。

【 0 0 1 2 】

前記多孔質体と前記混合ガスの少なくともいずれかを加熱する加熱手段をさらに備え、前記加熱手段によって 2 0 0 以上に加熱された温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入されてもよい。

【 0 0 1 3 】

前記加熱手段を備える場合、前記混合ガス源が、前記圧力勾配が 7 . 5 M P a / m 以下、又は 1 0 M P a / m 以上となる条件で、前記多孔質体に前記混合ガスを流入させてもよい。

【 0 0 1 4 】

50

前記多孔質体の累積細孔径分布における個数積算頻度が80%となる点の細孔直径(D80)が、800nm以下であってもよい。

【0015】

前記多孔質体が、セラミックスよりなるものでもよい。

【0016】

前記セラミックスが、アルミナ質材料、イットリア安定化ジルコニア質材料、及び炭化珪素質材料から選ばれる1種以上の無機材料よりなるものでもよい。

【0017】

本発明の第2の観点に係る水素ガス製造方法は、

二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを準備する工程と、

10

前記混合ガスを、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体に、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さをL、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が50MPa/m未満となる条件で流入させる工程と、

を有する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、圧力勾配が50MPa/m未満となる条件で多孔質体に混合ガスを流入させることで、多孔質体をもつ水素ガスの濃縮機能を十分に発揮させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】多孔質体におけるガス透過の機構を説明するための概念図である。

【図2】透過ガス流束と圧力勾配との関係を模式的に示すグラフである。

【図3A】アルミナ質多孔質体のSEM写真である。

【図3B】アルミナ質多孔質体の累積細孔径分布を示すグラフである。

【図4】実施例に係る水素ガス製造装置の部分断面概略図である。

【図5】室温の温度環境下でアルミナ質多孔質体を用いて水素ガスの濃縮を行った場合の、水素ガスと二酸化炭素ガスの透過ガス流束の測定結果を示すグラフである。

【図6】室温の温度環境下での水素ガスの分離係数の測定結果を示すグラフである。

30

【図7A】YSZ質多孔質体のSEM写真である。

【図7B】YSZ質多孔質体の累積細孔径分布を示すグラフである。

【図8】室温の温度環境下でYSZ質多孔質体を用いて水素ガスの濃縮を行った場合の、水素ガスと二酸化炭素ガスの透過ガス流束の測定結果を示すグラフである。

【図9】室温の温度環境下でアルミナ質多孔質体とYSZ質多孔質体との接合体を用いて水素ガスの濃縮を行った場合の、水素ガスと二酸化炭素ガスの透過ガス流束の測定結果を示すグラフである。

【図10A】1400 で焼結させた炭化珪素質多孔質体のSEM写真である。

【図10B】1500 で焼結させた炭化珪素質多孔質体のSEM写真である。

【図10C】1700 で焼結させた炭化珪素質多孔質体のSEM写真である。

40

【図11】炭化珪素質多孔質体の累積細孔径分布を示すグラフである。

【図12】室温の温度環境下での水素ガスの分離係数の測定結果を示すグラフである。

【図13】他の実施例に係る水素ガス製造装置の部分断面概略図である。

【図14】200 以上の温度環境下でアルミナ質多孔質体を用いて水素ガスの濃縮を行った場合の、水素ガスと二酸化炭素ガスの透過ガス流束の測定結果を示すグラフである。

【図15】図14の測定結果から求められる水素ガスの分離係数を示すグラフである。

【図16】200 以上の温度環境下で、より緻密なアルミナ質多孔質体を用いて水素ガスの濃縮を行った場合の、水素ガスと二酸化炭素ガスの透過ガス流束の測定結果を示すグラフである。

【図17】図16の測定結果から求められる水素ガスの分離係数を示すグラフである。

50

【図18】図15と図17に示す水素ガスの分離係数をまとめて表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施例の説明に先立ち、基礎となる検討事項を説明する。

【0021】

図1に示すように、多孔質体100の一端面からガスを流入させる。流入されたガスは、多孔質体100を透過して、多孔質体100の他端面から流出する。多孔質体100を、細管100aの集合としてモデル化することを考える。ガスの平均自由行程を λ とし、各細管100aの直径を $2r$ とする。

【0022】

r/λ が例えば5以上の場合、ガス分子と細管100aの内壁との衝突よりも、ガス分子同士の衝突が優先的に生じるポアズユ流れ (Poiseuille flow) が実現される。

【0023】

ポアズユ流れにおいては、多孔質体100を通過するガスの流束 (以下、透過ガス流束という。) $J(P)$ は、下式で与えられる。なお、透過ガス流束は、単位時間当たりに単位断面積を通過するガスの物質量を表し、 $\text{mol}/(\text{sec} \cdot \text{m}^2)$ なる次元をもつ。

【0024】

【数1】

$$J(P) = \frac{r^2 \varepsilon P_E}{8RT\eta} \frac{\Delta P}{L} \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0025】

ここで、 ε は多孔質体の気孔率、 R はガス定数、 T は絶対温度、 η はガスの粘度、 L は多孔質体100のガスが透過する方向の長さを表す。また、 $P = P_1 - P_2$ であり、 P_1 は、多孔質体100へのガスの流入圧力であり、 P_2 は、多孔質体100からのガスの流出圧力である。また、 $P_E = (P_1 + P_2) / 2$ である。

【0026】

一方、 r/λ が例えば1以下の場合、ガス分子同士の衝突よりも、ガス分子と細管100aの内壁との衝突が優先的に生じるクヌーセン流れ (Knudsen flow) が実現される。

【0027】

クヌーセン流れにおいては、透過ガス流束 $J(K)$ は、次式で与えられる。ここで、 C_E は、ガス分子の平均速度である。

【0028】

【数2】

$$J(K) = \frac{2\varepsilon r C_E}{3RT} \frac{\Delta P}{L} \cdot \cdot \cdot (2)$$

【0029】

以下、 P/L で表される物理量を圧力勾配と呼ぶ。式(1)及び(2)が示すように、ポアズユ流れの場合も、クヌーセン流れの場合も、理論的には、透過ガス流束は圧力勾

10

20

30

40

50

配 P/L に比例する。 $1 < r / \quad < 5$ の場合も同様に、透過ガス流束は圧力勾配 P/L に比例すると考えられる。具体的には、圧力勾配 P/L を x 軸にとり、透過ガス流束を y 軸にとったグラフは、原点を通る直線で表される。

【 0 0 3 0 】

その直線の傾き、具体的には式 (1) 又は (2) の右辺で P/L に掛け算される比例係数の値が、ガス種によって異なる。水素ガスの比例係数は、二酸化炭素ガスの比例係数よりも大きい。即ち、多孔質体 1 0 0 は、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ。このため、ガスとして、水素ガスと二酸化炭素ガスとの混合ガスを用いた場合に、水素ガスの濃縮を実現できる。

【 0 0 3 1 】

多孔質体 1 0 0 がもつ水素ガスの濃縮機能は、多孔質体 1 0 0 から流出したガスの流束に占める水素ガスの流束の割合 (以下、分離係数という。) で評価することができる。

【 0 0 3 2 】

ポアズユ流れの場合、式 (1) でガス種に依存するのは粘度 のみである。従って、流束の比をとると粘度 以外の因子はキャンセルされ、分離係数は粘度 のみで決まる。

【 0 0 3 3 】

クヌーセン流れの場合、式 (1) でガス種に依存するのは平均速度 C_E のみである。従って、流束の比をとると平均速度 C_E 以外の因子はキャンセルされ、分離係数は平均速度 C_E のみで決まる。

【 0 0 3 4 】

即ち、ポアズユ流れの場合も、クヌーセン流れの場合も、理論的には、分離係数は圧力勾配 P/L には依存しない。 $1 < r / \quad < 5$ の場合も同様に、分離係数は圧力勾配 P/L には依存しないと考えられる。

【 0 0 3 5 】

従って、従来は、水素ガスの濃縮を能率的に行うために、特許文献 1 に示すように、多孔質体 1 0 0 をできるだけ高い圧力勾配下で使用していた。

【 0 0 3 6 】

ところが、本願発明者らの研究によると、式 (1) 及び (2) が理論的に示す技術常識とは異なる特性を、多孔質体 1 0 0 が示しうることが判明した。以下、判明した事項のうちの主要な点を、図 2 を参照して説明する。

【 0 0 3 7 】

図 2 は、透過ガス流束 J と圧力勾配 P/L との関係を模式的に示すグラフである。 x 軸が圧力勾配 P/L を示し、 y 軸が透過ガス流束 J を示す。

【 0 0 3 8 】

水素ガスの透過ガス流束 J は、直線 a - 1 が示すように、概ね理論通りに原点を通る直線、あるいは直線 a - 2 に示すような y 軸切片をもつ直線で表されることが観測された (論文 J . A s i a n . C e r a m . S o c . , 1 , 3 6 8 - 3 7 3 (2 0 1 3)) 。

【 0 0 3 9 】

これに対し、二酸化炭素ガスの透過ガス流束 J は、直線 b が示すように、原点を通らずに x 軸切片 C を有する直線で表されることが観測された。即ち、二酸化炭素ガスは、圧力勾配 P/L が或る臨界値 (以下、臨界圧力勾配という。) C に至るまで、多孔質体 1 0 0 を透過しない。

【 0 0 4 0 】

本願発明者らは、以上の観測結果に基づいて、上記臨界圧力勾配 C の近傍あるいはそれ以下の低い圧力勾配下においては、水素ガスと二酸化炭素ガスとでの、透過ガス流束 J の傾きの相違のみならず、 x 軸切片の相違も利用して、水素ガスの濃縮を行おうとの着想を得た。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。

【 0 0 4 1 】

以下、本発明の実施例及び参考例について述べる。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

〔実施例 1 ~ 3、参考例 1 及び 2〕

比表面積 $10.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 310 nm 、等電点 $\text{pH} 8.5$ の γ -アルミナ粉体（住友化学社製、製品名：AKP50）に、 $\text{pH} 3$ の分散剤液を加えて 24 時間攪拌し、サスペンションを得た。なお、分散剤液は、 γ -アルミナ粉体の各粒子に電気二重層を形成することで、粒子間に静電反発力を発現させる。サスペンションは、 γ -アルミナ粉体が 30 vol% を占め、残部を分散剤溶液が占める。

【0043】

次に、そのサスペンションを上方脱水型ろ過装置でろ過して成形体と成した。さらに、その成形体を空气中、 100°C で 24 時間乾燥した後、空气中、 800°C で 1 時間焼成し、アルミナ質多孔質体を得た。

【0044】

図 3 A に、得られたアルミナ質多孔質体の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。図示するように、 γ -アルミナ粉体の粒子同士が固着することで形成された多孔質状の組織が確認された。

【0045】

図 3 B は、得られたアルミナ質多孔質体の累積細孔径分布を示す。多孔質体の細孔径分布は、SEM 画像を用いてインターセプト法により測定した。最大細孔径は、 150 nm であり、メディアン径（ $D50$ ）は、 32 nm であった。

【0046】

また、アルミナ質多孔質体の密度等をアルキメデス法で測定したところ、相対密度は 62.7% であり、開気孔率は 36.2% であり、閉気孔率は 1.1% であった。なお、相対密度とは、全体積に占める、気孔を除いた固体部分の割合を指す。

【0047】

次に、アルミナ質多孔質体を用いて、室温の温度環境下で、水素ガスの濃縮を行った。なお、本明細書において室温とは、 0°C を超え、 40°C 未満の温度を指すものとする。まず、水素ガスの濃縮に用いた水素ガス製造装置について説明する。

【0048】

図 4 に示すように、水素ガス製造装置は、多孔質体 100 と、一端に流入口 200 a を有すると共に他端に流出口 200 b を有し、内部に多孔質体 100 が配置されるガス流路 200 と、ガス流路 200 の流入口 200 a から混合ガスを供給する混合ガス源 300 とを備える。

【0049】

多孔質体 100 は、混合ガス源 300 から供給された混合ガスが流入する流入領域 101 を有する表面、ガスが流出する流出領域 102 を有する裏面、及び表面と裏面とをつなぐ側面 103 を有する略円盤状に形成されている。流入領域 101 は表面の略中央に位置し、流出領域 102 は裏面の略中央に位置する。多孔質体 100 は、表面における流入領域 101 を除く周縁部、裏面における流出領域 102 を除く周縁部、及び全周にわたる側面 103 に、ガス漏れ防止膜 104 を有する。ガス漏れ防止膜 104 は、樹脂、具体的にはフェノール樹脂を塗布することで形成されたものである。

【0050】

ガス流路 200 は、多孔質体 100 のガス漏れ防止膜 104 が形成された上記周縁部を厚さ方向に両側から挟み込む治具 210 と、治具 210 を保持する保持部材 220 とで構成されている。

【0051】

治具 210 は、多孔質体 100 の表面のガス漏れ防止膜 104 に接するリング状のシール材 211 と、シール材 211 上に配置されたリング状のスペーサ 212 と、スペーサ 212 上に配置されたリング状のシール材 213 とを有する。また、治具 210 は、多孔質体 100 の裏面のガス漏れ防止膜 104 に接するリング状のシール材 214 と、シール材 214 上に配置されたリング状のスペーサ 215 と、スペーサ 215 上に配置されたリング状のシール材 216 とを有する。

10

20

30

40

50

【0052】

シール材211、213、214、及び216は、ゴムで形成されている。スペーサ212及び215は、金属、具体的には、ステンレスで形成されている。シール材211、スペーサ212、及びシール材213を、多孔質体100の表面に投影して得られる投影領域は、多孔質体100の表面のガス漏れ防止膜104が形成された領域と略重なる。また、シール材214、スペーサ215、及びシール材216を、多孔質体100の裏面に投影して得られる投影領域は、多孔質体100の裏面のガス漏れ防止膜104が形成された領域と略重なる。

【0053】

保持部材220は、多孔質体100及び治具210を、多孔質体100の厚さ方向に挟み込む雄部材221と雌部材222とによって構成されている。雄部材221は、シール材213に接すると共に、流入口200aを構成している。雌部材222は、シール材216に接すると共に、流入口200bを構成している。

10

【0054】

雄部材221と雌部材222は、互いに螺合する。雄部材221と雌部材222の一方を他方に対してねじ回すことにより、一方を他方に対して多孔質体100の厚さ方向に進退させることができる。これにより、治具210を気密に挟み込む圧力を調整できる。

【0055】

多孔質体100として、上述したアルミナ質多孔質体を用い、混合ガス源300から水素ガスと二酸化炭素ガスとよりなる混合ガスを供給させ、室温としての約25の温度環境下で、多孔質体100がもつ水素ガスの濃縮能力を調べた。ここで室温の温度環境下とは、具体的には、多孔質体100としてのアルミナ質多孔質体と、ガス流路200と、多孔質体100に流入させる混合ガスとのいずれもが室温である条件を意味する。

20

【0056】

混合ガス源300から供給する混合ガス中の水素ガス濃度を種々変化させた。また、多孔質体100の流出領域102におけるガスの流出圧力 P_2 を略大気圧(0.1MPa)に保った状態で、多孔質体100の流入領域101への混合ガスの流入圧力 P_1 を種々の値に変化させることで、圧力勾配 P/L を種々の値に変化させた。なお、混合ガスが透過する方向のアルミナ質多孔質体の長さ(厚さ) L は、3mmである。

【0057】

上記各条件において、次式で定義される透過ガス流束 J を水素ガス及び二酸化炭素ガスのそれぞれについて測定した。

30

【0058】

【数3】

$$J = \frac{Q}{At} = \alpha \frac{\Delta P}{L} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

40

【0059】

ここで、 Q は、多孔質体100を透過したガスのモル数であり、ガスクロマトグラフィにより測定した。 A は、多孔質体100のガスが透過する方向に垂直な断面の面積である。この面積は、流入領域101及び流出領域102の面積と等しい。 t は、ガスが多孔質体100を透過するのに要する時間である。 α は、透過係数と呼ばれる。

【0060】

図5に、透過ガス流束の測定結果のプロットを最小2乗法で直線近似したグラフを示す。上段のグラフで $J(H_2)$ とは上式(3)から求まる水素ガスの透過ガス流束を表し、

50

下段のグラフで $J(\text{CO}_2)$ とは上式 (3) から求まる二酸化炭素ガスの透過ガス流束を表す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P/L を示す。

【0061】

混合ガス源 300 から供給する混合ガス中の水素ガス濃度を、20 mol % (実施例 1)、50 mol % (実施例 2)、80 mol % (実施例 3) の 3 段階に変化させた。また、参考例として、混合ガス源 300 から供給するガスを二酸化炭素ガス 100 mol % とした場合 (参考例 1)、及び水素ガス 100 mol % とした場合 (参考例 2) のそれぞれについても透過ガス流束を測定した。

【0062】

縦軸のスケールが上段のグラフと下段のグラフとで異なる。実施例 1 ~ 3 のいずれにおいても、上段のグラフの傾き、即ち水素ガスの透過係数 (式 (3) 参照) が、下段のグラフの傾き、即ち二酸化炭素ガスの透過係数 (式 (3) 参照) よりも大きい。

10

【0063】

参考例 1 のグラフは、図 2 の直線 b に対応し、参考例 2 のグラフは、図 2 の直線 a - 1 に対応する。厳密には、参考例 1 のグラフだけでなく、参考例 2 のグラフもゼロでない x 軸切片をもつ。但し、参考例 1 のグラフの x 軸切片と、参考例 2 のグラフの x 軸切片との間には、明確な相違が認められる。

【0064】

実施例 1 ~ 3 の各々においても、水素ガスの透過ガス流束 $J(\text{H}_2)$ を表す上段のグラフの x 軸切片と、二酸化炭素ガスの透過ガス流束 $J(\text{CO}_2)$ を表す下段のグラフの x 軸切片との間の差 (以下、臨界圧力勾配差という。) が僅かながら認められた。

20

【0065】

臨界圧力勾配差は、実施例 1 で 5.6 MPa/m であり、実施例 2 で 4.4 MPa/m であり、実施例 3 で 2.8 MPa/m であった。

【0066】

また、実施例 1 ~ 3 の各々につき、下式で定義される分離係数 $F(\text{H}_2)$ を求めた。分離係数 $F(\text{H}_2)$ は、多孔質体 100 がもつ水素ガスの濃縮能力を評価する指標となる。

【0067】

【数 4】

30

$$F(\text{H}_2) = \frac{J(\text{H}_2)}{J(\text{H}_2) + J(\text{CO}_2)} \cdot \cdot \cdot (4)$$

【0068】

図 6 に、分離係数 $F(\text{H}_2)$ の測定結果をプロットしたグラフを示す。上段のグラフは混合ガス源 300 が供給する混合ガス中の水素ガス濃度を 80 mol % とした場合 (実施例 3) の結果を示し、中段のグラフは水素ガス濃度を 50 mol % とした場合 (実施例 2) の結果を示し、下段のグラフは水素ガス濃度を 20 mol % とした場合 (実施例 1) の結果を示す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P/L を示す。

40

【0069】

なお、破線は、多孔質体 100 に流入させた混合ガス中の水素ガス濃度を示す。また、図 6 には、後述する実施例 4 ~ 9 の結果も示されており、後の実施例 4 ~ 9 の説明で再び図 6 を参照する。

【0070】

既述のように、理論的には、分離係数 $F(\text{H}_2)$ は、圧力勾配 P/L には依存しないはずである。ところが、図示するように、実施例 1 ~ 3 のいずれにおいても、圧力勾配

50

P / L が小さい程、分離係数 $F(H_2)$ が大きくなるという結果が得られた。

【0071】

このような結果をもたらした主な要因の1つとして、上記臨界圧力勾配差の存在が考えられる。即ち、上記臨界圧力勾配差が存在すると、式(4)に示すように透過ガス流束の比をとったときに、圧力勾配 P / L がキャンセルされなくなる。

【0072】

また、上記臨界圧力勾配差の存在に加えて、他の要因として、圧力勾配 P / L が低い領域では、水素ガス及び/又は二酸化炭素ガスの透過ガス流束が、単純に式(1)又は(2)に示す比例関係に従うのではなく、非線形な関係に従うこと等も考えられる。

【0073】

図6に示すように、圧力勾配 P / L が小さい程、分離係数 $F(H_2)$ が大きくなるという効果は、圧力勾配 P / L が 50 MPa / m 未満の領域で確認された。分離係数 $F(H_2)$ は、圧力勾配 P / L の増大と共に或る値に収束し、圧力勾配 P / L が 50 MPa / m 以上の領域においては、分離係数 $F(H_2)$ は、理論が示すように、圧力勾配 P / L に殆ど依存しなくなることが認められた。

【0074】

以上より、室温の温度環境下で、圧力勾配 P / L を 50 MPa / m 未満に設定することで、多孔質体 100 がもつ水素ガスの濃縮能力をいかに発揮させることができ、多孔質体 100 に理論値以上の分離係数を発現させることが判った。

【0075】

特に、図6に示すように、圧力勾配 P / L が 30 MPa / m 以下の場合に、分離係数 $F(H_2)$ の圧力勾配 P / L に対する依存性が大きくなり、分離係数 $F(H_2)$ は 1 に近づく。圧力勾配 P / L が 10 MPa / m 以下の場合には、分離係数 $F(H_2)$ がほぼ 1 となる。

【0076】

〔実施例 4 ~ 6、参考例 3 及び 4〕

次に、実施例 4 ~ 6、参考例 3 及び 4 について述べる。

【0077】

比表面積 $14.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 40 nm、等電点 pH 7.8 のイットリア安定化ジルコニア (YSZ; Yttria-Stabilized Zirconia) 粉体 (東ソー社製、製品名: TZ-8Y) に、pH 3 の分散剤液を加えて 24 時間攪拌し、サスペンションを得た。なお、分散剤液は、YSZ 粉体の各粒子に電気二重層を形成することで、粒子間に静電反発力を発現させる。サスペンションは、YSZ 粉体が 30 vol% を占め、残部を分散剤溶液が占める。

【0078】

次に、そのサスペンションを上方脱水型ろ過装置でろ過して成形体と成した。さらに、その成形体を空气中、100 で 24 時間乾燥した後、空气中、1100 で 1 時間焼成し、YSZ 質多孔質体を得た。なお、混合ガスが透過する方向の YSZ 質多孔質体の長さ (厚さ) L は、3 mm である。

【0079】

図 7A に、得られた YSZ 質多孔質体の SEM 写真を示す。図示するように、YSZ 粉体の粒子同士が固着することで形成された多孔質状の組織が確認された。

【0080】

図 7B は、得られた YSZ 質多孔質体の累積細孔径分布を示す。多孔質体の細孔径分布は、SEM 画像を用いてインターセプト法により測定した。最大細孔径は、190 nm であり、メディアン径 (D50) は、25 nm であった。

【0081】

また、YSZ 質多孔質体の密度等をアルキメデス法で測定したところ、相対密度は 50.4% であり、開気孔率は 40.5% であり、閉気孔率は 9.1% であった。

【0082】

10

20

30

40

50

次に、既述の実施例 1 ~ 3 と同様にして、図 4 の水素ガス製造装置の多孔質体 100 として上記 Y S Z 質多孔質体を用い、室温としての約 25 の温度環境下で、水素ガスの濃縮を行った。そして、水素ガス及び二酸化炭素ガスの透過ガス流束を測定した。

【0083】

図 8 に、透過ガス流束の測定結果のプロットを最小 2 乗法で直線近似したグラフを示す。混合ガス源 300 から供給する混合ガス中の水素ガス濃度を、20 mol % (実施例 4)、50 mol % (実施例 5)、80 mol % (実施例 6) の 3 段階に変化させた。参考例として、混合ガス源 300 から供給するガスを二酸化炭素ガス 100 mol % とした場合 (参考例 3)、及び水素ガス 100 mol % とした場合 (参考例 4) についても透過ガス流束を測定した。

10

【0084】

縦軸のスケールが図 8 の上段のグラフと下段のグラフとで異なる。実施例 5 及び 6 では、上段のグラフの傾き、即ち水素ガスの透過係数 (式 (3) 参照) が、下段のグラフの傾き、即ち二酸化炭素ガスの透過係数 (式 (3) 参照) よりも大きい。

【0085】

臨界圧力勾配差は、実施例 4 で 3.8 MPa / m であり、実施例 5 で 2.5 MPa / m であり、実施例 6 で 2.1 MPa / m であった。

【0086】

図 6 には、実施例 4 ~ 6 についての分離係数 $F(H_2)$ の測定結果をプロットしたグラフも示す。実施例 1 ~ 3 の場合と同様、圧力勾配 P/L が 50 MPa / m 未満の場合に、圧力勾配 P/L が小さい程、分離係数 $F(H_2)$ が大きくなるという結果がみられる。

20

【0087】

また、圧力勾配 P/L が 50 MPa / m 以上の領域においては、分離係数 $F(H_2)$ は、理論が示すように圧力勾配 P/L に殆ど依存しなくなることが認められた。

【0088】

従って、室温の温度環境下で、圧力勾配 P/L を 50 MPa / m 未満に設定することで、多孔質体 100 がもつ水素ガスの濃縮能力をいかに発揮させることができ、多孔質体 100 に理論値以上の分離係数を発現させる。特に、圧力勾配 P/L が 30 MPa / m 以下の場合に、分離係数 $F(H_2)$ の圧力勾配 P/L に対する依存性が大きくなり、分離係数 $F(H_2)$ は大きな値をとる。

30

【0089】

[実施例 7 ~ 9、参考例 5 及び 6]

次に、実施例 7 ~ 9、参考例 5 及び 6 について述べる。

【0090】

実施例 1 ~ 3 に係るアルミナ質多孔質体と、実施例 4 ~ 6 に係る Y S Z 質多孔質体との接合体 (以下、アルミナ - Y S Z 二層多孔質体という。) を形成した。アルミナ質多孔質体及び Y S Z 質多孔質体の厚さをいずれも 1.5 mm とし、厚さ 3 mm のアルミナ - Y S Z 二層多孔質体を得た。

【0091】

既述の実施例 1 ~ 6 と同様、図 4 の水素ガス製造装置の多孔質体 100 として上記アルミナ - Y S Z 二層多孔質体を用い、室温としての約 25 の温度環境下で、水素ガスの濃縮を行った。なお、アルミナ - Y S Z 二層多孔質体は、アルミナ質多孔質体の側から混合ガスが流入する向きに設置した。そして、水素ガス及び二酸化炭素ガスの透過ガス流束を測定した。

40

【0092】

図 9 に、透過ガス流束の測定結果のプロットを最小 2 乗法で直線近似したグラフを示す。混合ガス源 300 から供給する混合ガス中の水素ガス濃度を、20 mol % (実施例 7)、50 mol % (実施例 8)、80 mol % (実施例 9) の 3 段階に変化させた。参考例として、混合ガス源 300 から供給するガスを二酸化炭素ガス 100 mol % とした場

50

合（参考例 5）、及び水素ガス 100 mol %とした場合（参考例 6）についても透過ガス流束を測定した。

【0093】

縦軸のスケールが図 9 の上段のグラフと下段のグラフとで異なる。実施例 8 及び 9 では、上段のグラフの傾き、即ち水素ガスの透過係数（式（3）参照）が、下段のグラフの傾き、即ち二酸化炭素ガスの透過係数（式（3）参照）よりも大きい。

【0094】

臨界圧力勾配差は、実施例 7 で 4.7 MPa/m であり、実施例 8 で 2.6 MPa/m であり、実施例 9 で 2.4 MPa/m であった。

【0095】

図 6 には、実施例 7 ~ 9 についての分離係数 $F(H_2)$ の測定結果をプロットしたグラフも示す。実施例 1 ~ 6 の場合と同様、圧力勾配 P/L が 50 MPa/m 未満の場合に、圧力勾配 P/L が小さい程、分離係数 $F(H_2)$ が大きくなるという結果がみられる。

【0096】

また、圧力勾配 P/L が 50 MPa/m 以上の領域においては、分離係数 $F(H_2)$ は、理論が示すように圧力勾配 P/L に殆ど依存しなくなることが認められた。

【0097】

従って、室温の温度環境下で、圧力勾配 P/L を 50 MPa/m 未満に設定することで、多孔質体 100 がもつ水素ガスの濃縮能力をいかに発揮させることができ、多孔質体 100 に理論値以上の分離係数を発現させる。特に、圧力勾配 P/L が 30 MPa/m 以下の場合に、分離係数 $F(H_2)$ の圧力勾配 P/L に対する依存性が大きくなり、分離係数 $F(H_2)$ は 1 に近づく。

【0098】

また、実施例 1 ~ 9 のうち殆ど全ての実施例で、圧力勾配 P/L が 10 MPa/m 以下で分離係数 $F(H_2)$ はほぼ 1 となった。分離係数 $F(H_2)$ が 1 のとき、多孔質体からは水素ガスのみが流出する。

【0099】

〔実施例 10 ~ 18〕

次に、実施例 10 ~ 18 について述べる。

【0100】

比表面積：13.4 m²/g、メディアン径：800 nm、等電点：pH 2.5 の炭化珪素（SiC）質粉体（屋久島電工社製）を準備した。炭化珪素質粉体は、SiO₂：0.66 mass%、C：0.37 mass%、Al：0.004 mass%、Fe：0.013 mass%、及び SiC：残部よりなる。

【0101】

かかる炭化珪素質粉体 100 mass% に対して、焼結助剤として、実施例 1 ~ 3 で用いた γ -アルミナ粉体を外かけ 2 mass%、及び Y₂O₃ 純度 99.9 mass% 超、比表面積 15.0 m²/g、メディアン径 290 nm、等電点 pH 7.5 の Y₂O₃ 粉体（信越化学工業社製）を外かけ 2 mass% 添加し、混合して混合粉体を得た。

【0102】

得られた混合粉体に分散剤液を添加して混合し、固体量 30 vol%、pH 5 のサスペンションを得た。かかるサスペンションを 24 時間攪拌した後、石膏板上で固化させ、固化物を得た。さらに、得られた固化物を Ar 雰囲気中、39 MPa で 2 時間加圧焼結させ、炭化珪素質多孔質体を得た。

【0103】

固化物の焼結温度を 1400、1500、1700 とした 3 種類の炭化珪素質多孔質体を得た。

【0104】

図 10A ~ C に、得られた炭化珪素質多孔体の SEM 写真を示す。図 10A は 1400

10

20

30

40

50

で焼結したものを示し、図10Bは1500 で焼結したものを示し、図10Cは1700 で焼結したものを示す。図示するように、炭化珪素質粉体の粒子同士が固着することで形成された多孔質状の組織が確認された。

【0105】

図11は、得られた炭化珪素質多孔体の累積細孔径分布を示す。多孔質体の細孔径分布は、SEM画像を用いてインターセプト法により測定した。炭化珪素質多孔質体のメディアン径(D50)は、1400 で焼結したものが48nm、1500 で焼結したものが112nm、1700 で焼結したものが152nmであった。また、1700 で焼結したものの最大細孔径は約3000nmであった。

【0106】

また、1400、1500、及び1700のいずれの温度で焼結した炭化珪素質多孔質体も、累積細孔径分布における個数積算頻度が80%となる点の細孔直径(D80)は、800nm以下であった。

【0107】

また、炭化珪素質多孔質体の密度等をアルキメデス法で測定したところ、焼結温度が1400の炭化珪素質多孔質体の相対密度は61.1%、開気孔率は36.1%、閉気孔率は2.8%であった。焼結温度が1500の炭化珪素質多孔質体の相対密度は69.3%、開気孔率は28.1%、閉気孔率は2.6%であった。焼結温度が1700の炭化珪素質多孔質体の相対密度は75.4%、開気孔率は17.9%、閉気孔率は6.7%であった。

【0108】

次に、既述の実施例1~9と同様、図4の水素ガス製造装置の多孔質体100として上記3種類の炭化珪素質多孔質体を用い、室温としての25の温度環境下で、水素ガスの濃縮を行った。混合ガス源300から供給する混合ガス中の水素ガス濃度を、20mol%、50mol%、80mol%の3段階に変化させた。

【0109】

表1に、実施例の番号と、実験条件との関係を示す。

【表1】

流入ガス組成 (H ₂ :CO ₂)	焼結温度		
	1400°C	1500°C	1700°C
80:20	実施例10	実施例11	実施例12
50:50	実施例13	実施例14	実施例15
20:80	実施例16	実施例17	実施例18

【0110】

臨界圧力勾配差は、実施例10では0.3MPa/m、実施例11では1.1MPa/m、実施例12では1.0MPa/m、実施例13では0.3MPa/m、実施例14では2.1MPa/m、実施例15では2.3MPa/m、実施例16では0.7MPa/m、実施例17では0.6MPa/m、実施例18では1.6MPa/mであった。

【0111】

図12に、分離係数F(H₂)の測定結果をプロットしたグラフを示す。実施例10~18のいずれにおいても、室温の温度環境下で、圧力勾配 P/Lが25MPa/m未満の領域において、圧力勾配 P/Lが小さい程、分離係数F(H₂)が大きくなるという結果がみられた。特に、圧力勾配 P/Lが10MPa/m以下の場合に、分離係数F(H₂)の圧力勾配 P/Lに対する依存性が大きくなり、分離係数F(H₂)は1に近づく。

【0112】

以上、室温の温度環境下で、水素ガスを濃縮した実施例について説明した。次に、20

10

20

30

40

50

0 以上の温度環境下で、水素ガスを濃縮した実施例 19 ~ 32 について説明する。

【0113】

図 13 に、水素ガスの濃縮に用いた水素ガス製造装置の部分断面概略図を示す。この水素ガス製造装置は、多孔質体 400 と、多孔質体 400 が内部に配置されるガス流路 500 と、ガス流路 500 の流入口 500 a から混合ガスを供給する混合ガス源 600 と、ガス流路 500 の流出口 500 b から不活性ガスとしてのアルゴンガスを供給する不活性ガス源 700 とを備える。

【0114】

多孔質体 400 は、混合ガスが流入する流入領域 401 を有する表面と、ガスが流出する流出領域 402 を有する裏面と、表面と裏面とをつなぐ側面 403 とを有する。表面と裏面は、多孔質体 400 の厚さ方向に対面する。

10

【0115】

ガス流路 500 は、平面視で円形をなす多孔質体 400 の周縁部分を厚さ方向に挟み込み、かつ多孔質体 400 の側面 403 を気密に取り囲んだ状態で、多孔質体 400 を保持する第 1 保持部材 510 と、第 1 保持部材 510 を多孔質体 400 の厚さ方向に平行な方向に気密に挟み込む第 2 保持部材 520 とで構成されている。

【0116】

第 1 保持部材 510 は、金属製の円環状シール材 531 及び 532 を介して、多孔質体 400 を挟み込んでいる。第 1 保持部材 510 は、互いに螺合する雄部材 511 と雌部材 512 とで構成されている。雄部材 511 と雌部材 512 の一方を、他方に対してねじ回すことにより多孔質体 400 の厚さ方向に進退させることができる。これにより、多孔質体 400 を挟み込む圧力を調整できる。

20

【0117】

第 2 保持部材 520 は、金属製の円環状シール材 541 及び 542 を介して、第 1 保持部材 510 を挟み込んでいる。第 2 保持部材 520 も、互いに螺合する雄部材 521 と雌部材 522 とで構成されており、雄部材 521 と雌部材 522 の一方を、他方に対してねじ回すことにより多孔質体 400 の厚さ方向に進退させることができる。これにより、第 1 保持部材 510 を挟み込む圧力を調整できる。

【0118】

雌部材 522 は、ガス流路 500 の流入口 500 a を構成するものであり、内管 522 a と外管 522 b とからなる二重管構造を有する。混合ガス源 600 は、内管 522 a から混合ガスを流入させる。また、内管 522 a と外管 522 b との間には、バルブ 522 c が介在している。

30

【0119】

雄部材 521 は、ガス流路 500 の流出口 500 b を構成するものであり、雌部材 522 と同様、内管 521 a と外管 521 b とからなる二重管構造を有する。不活性ガス源 700 は、内管 521 a からアルゴンガスを流入させる。多孔質体 400 を通過したガスは、アルゴンガスと共に、内管 521 a と外管 521 b との間から流出する。

【0120】

以上説明した水素ガス製造装置は、加熱手段としての電気炉 800 の内部に設置されている。電気炉 800 内の環境温度を、200、400、又は 500 に安定させた温度環境下で、水素ガスの濃縮を行った。ここで、電気炉 800 内の環境温度を T に安定させるとは、具体的には、多孔質体 400 と、ガス流路 500 とが T に安定している条件を意味する。混合ガスもガス流路 500 を流れる過程でガス流路 500 によって加熱され、T に近づけられる。

40

【0121】

多孔質体 400 の流出領域 402 におけるガスの流出圧力 P_2 を略大気圧 (0.1 MPa) に保った状態で、多孔質体 400 の流入領域 401 への流入圧力 P_1 を種々変化させることで、圧力勾配 P/L を種々変化させた。なお、混合ガスが透過する方向の多孔質体 400 の長さ (厚さ) L は、3 mm である。

50

【 0 1 2 2 】

そして、実施例 1 ~ 3 の場合と同様、水素ガスと二酸化炭素ガスのそれぞれについて、上式 (3) で定義される透過ガス流速を石けん膜流量計で測定した。測定中は、不活性ガス源 7 0 0 からアルゴンガスを圧力 0 . 1 M P a (大気圧)、流量約 5 m l / m i n で供給した。これにより、流束の小さな透過ガスの採取をも可能とした。即ち、流束の小さな透過ガスであっても、ガス流路 5 0 0 内に滞留させることなく、アルゴンガスと共に内管 5 2 1 a と外管 5 2 1 b との間から流出させ、透過ガス流速の測定に供することができる。

【 0 1 2 3 】

混合ガス源 6 0 0 から供給する混合ガス中の水素ガス濃度は、2 0 m o l %、5 0 m o l %、8 0 m o l % の 3 段階に変化させた。なお、水素ガス濃度を変化させる過渡期間はバルブ 5 2 2 c を開くことで、流入口 5 0 0 a からの混合ガスの流出を可能とした。これにより、透過ガス流束の測定結果に、この過渡期間の影響が現れにくくした。混合ガス中の水素ガス濃度が安定した段階で、バルブ 5 2 2 c を閉じ、多孔質体 4 0 0 への混合ガスの流入圧力 P_1 を高めた。

【 0 1 2 4 】

なお、多孔質体 4 0 0 には、既述の実施例 1 ~ 3 で用いたものと同様、 γ -アルミナ粉末 3 0 v o l % と残部の分散剤溶液とよりなるサスペンションをろ過して得た成形体を焼結させたものを用いた。但し、焼結温度を 9 0 0 としたものと、1 1 0 0 としたものの 2 種類の多孔質体 4 0 0 を用いて水素ガスの濃縮を行った。

【 0 1 2 5 】

焼結温度によって多孔質体 4 0 0 の密度が異なる。9 0 0 で焼結させたアルミナ質多孔質体の相対密度、開気孔率、閉気孔率は、それぞれ 5 9 . 3 %、4 0 . 4 %、0 . 3 % であった。1 1 0 0 で焼結させたアルミナ質多孔質体の相対密度、開気孔率、閉気孔率は、それぞれ 7 0 . 2 %、2 9 . 3 %、0 . 5 % であった。

【 0 1 2 6 】

表 2 に、実施例の番号と、実験条件との関係を示す。

【 表 2 】

	多孔質体の焼成温度 : 900°C			多孔質体の焼成温度 : 1100°C	
	電気炉内温度				
流入ガス組成 (H ₂ :CO ₂)	200°C	400°C	500°C	200°C	400°C
80:20	実施例19	実施例20	実施例21	実施例27	実施例28
50:50	実施例22	実施例23	実施例24	実施例29	実施例30
20:80	実施例25	実施例26		実施例31	実施例32

【 0 1 2 7 】

図 1 4 に、実施例 1 9 ~ 2 6 に係る透過ガス流束の測定結果をプロットしたグラフを示す。上段のグラフで $J(H_2)$ とは、上式 (3) から求まる水素ガスの透過ガス流束を表し、下段のグラフで $J(CO_2)$ とは、上式 (3) から求まる二酸化炭素ガスの透過ガス流束を表す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P / L を示す。

【 0 1 2 8 】

2 0 0 ~ 5 0 0 の温度環境下では、水素ガスと二酸化炭素ガスのいずれの透過ガス流速も、横軸に対する切片である臨界圧力勾配を示さなかった。また、水素ガスと二酸化炭素ガスのいずれにおいても、透過ガス流束は、環境温度、即ち電気炉内の温度の上昇に伴い減少した。

【 0 1 2 9 】

上段の $J(H_2)$ のグラフが示すように、実施例 2 1 では、水素ガスの透過流束は、圧力勾配の増加に伴い増加した後、やや減少した。また、下段の $J(CO_2)$ のグラフが示

すように、実施例 20 及び 21 では、二酸化炭素ガスの透過流束は、圧力勾配の増加に伴い減少し、圧力勾配 28 MPa/m 以上で、 1 mmol/s/m^2 以下になった。

【0130】

図 15 に、実施例 19 ~ 26 について、上式 (4) で定義される分離係数 $F(\text{H}_2)$ の測定結果をプロットしたグラフを示す。上段のグラフは、混合ガス源 600 が供給する混合ガス中の水素ガス濃度を 80 mol% とした場合 (実施例 19 ~ 21) の結果を示し、中段のグラフは、水素ガス濃度を 50 mol% とした場合 (実施例 22 ~ 24) の結果を示し、下段のグラフは、水素ガス濃度を 20 mol% とした場合 (実施例 25 及び 26) の結果を示す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P/L を示す。

【0131】

各グラフが示すように、環境温度 200 では、分離係数 $F(\text{H}_2)$ の、圧力勾配に対する依存性は小さい。環境温度 400 又は 500 では、分離係数 $F(\text{H}_2)$ が圧力勾配の上昇に伴い増加し、環境温度が室温の場合 (図 6 及び図 12 参照) と反対の傾向を示した。上段のグラフにおいて、混合ガス中の水素ガス濃度を 80 mol% とした実施例 21 では、分離係数 $F(\text{H}_2)$ は、圧力勾配 29 MPa/m で 0.995 に達した。

【0132】

図 16 に、実施例 27 ~ 32 に係る透過ガス流束の測定結果をプロットしたグラフを示す。図 14 に示した結果と同様、水素ガスと二酸化炭素ガスのいずれの透過ガス流速も、横軸に対する切片である臨界圧力勾配を示さなかった。また、水素ガスと二酸化炭素ガスのいずれについても、環境温度 200 と 400 とで、透過ガス流束の変動はほぼ同じ傾向を示した。即ち、水素ガスと二酸化炭素ガスのいずれについても、透過ガス流束は圧力勾配が大きくなると増加した。

【0133】

図 17 に、実施例 27 ~ 32 についての水素ガスの分離係数 $F(\text{H}_2)$ の測定結果をプロットしたグラフを示す。上段のグラフは、混合ガス源 600 が供給する混合ガス中の水素ガス濃度を 80 mol% とした場合 (実施例 27 及び 28) の結果を示し、中段のグラフは、水素ガス濃度を 50 mol% とした場合 (実施例 29 及び 30) の結果を示し、下段のグラフは、水素ガス濃度を 20 mol% とした場合 (実施例 31 及び 32) の結果を示す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P/L を示す。

【0134】

実施例 27 ~ 32 での分離係数 $F(\text{H}_2)$ の測定は、図 15 に示した実施例 19 ~ 26 の場合よりも、圧力勾配が低い領域で行った。環境温度 200 と 400 とで、分離係数 $F(\text{H}_2)$ 変動はほぼ同じ傾向を示した。即ち、分離係数 $F(\text{H}_2)$ は、圧力勾配の減少に伴い増加した。

【0135】

図 18 は、図 15 と図 17 に示す分離係数 $F(\text{H}_2)$ を同一のグラフ上にプロットし、プロットの変動を曲線近似したものである。上段のグラフは、混合ガス源 600 が供給する混合ガス中の水素ガス濃度を 80 mol% とした場合の結果を示し、中段のグラフは、水素ガス濃度を 50 mol% とした場合の結果を示し、下段のグラフは、水素ガス濃度を 20 mol% とした場合の結果を示す。各グラフに共通の横軸は、圧力勾配 P/L を示す。

【0136】

用いた多孔質体の気孔率によらず、即ち多孔質体を製造する際の成形体の焼成温度が 900 であるか 1100 であるかによらず、分離係数 $F(\text{H}_2)$ の変動に同様の傾向がみられる。

【0137】

具体的には、圧力勾配が、0 MPa/m を超え、7.5 MPa/m 以下の領域においては、圧力勾配の減少に伴って分離係数 $F(\text{H}_2)$ が増大する傾向がみられる。即ち、室温の温度環境下の場合 (図 6 及び図 12 参照) と同様に、圧力勾配が低い領域程、良好な分離係数 $F(\text{H}_2)$ が得られる。このことから、圧力勾配を低く制限した場合に、多孔質体

10

20

30

40

50

がもつ水素ガスの濃縮機能を十分に発揮させることができるという効果は、環境温度によらないことが分かった。

【0138】

一方、圧力勾配が10MPa/m以上、より具体的には、12.5MPa/m以上の領域においては、圧力勾配の増大に伴って分離係数 $F(H_2)$ が増大する傾向がみられる。即ち、この領域では、圧力勾配が大きい程、良好な分離係数 $F(H_2)$ が得られる。この傾向は、室温での実験結果(図6及び図12参照)にみられない、200以上の高温の温度環境下に特有の現象である。高温下では、高い流入圧力で多孔質体に混合ガス流入させても、多孔質体がもつ水素ガスの濃縮機能を十分に発揮させることができ、良好な分離係数 $F(H_2)$ が得られる為、水素ガスの濃縮を能率的に行える。従って、工業的利用の観点からは、高温下で水素ガスの濃縮を行うことが特に望ましいといえる。

10

【0139】

また、圧力勾配の増大に伴って分離係数 $F(H_2)$ が増加する傾向は、混合ガス中の水素ガス濃度が高い程、顕著である。従って、水素ガスの濃縮を能率的に行う為には、混合ガス中の水素ガス濃度は50mol%以上であることが好ましく、80mol%以上であることがより好ましい。

【0140】

なお、以上の実施例19~32では、加熱手段としての電気炉800によって、ガス流路500と多孔質体400を加熱することで、200以上の温度環境下での水素ガスの濃縮を実現したが、ガス流路500と多孔質体400は直接的には加熱せずに、加熱手段によって混合ガスを加熱することで、200以上の温度環境下での水素ガスの濃縮を実現することもできる。即ち、混合ガスによってガス流路500と多孔質体400を間接的に加熱することもできる。また、加熱手段によって、混合ガス、ガス流路500、及び多孔質体400を直接的に加熱してもよい。

20

【0141】

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明はこれに限られない。例えば、以下の変形が可能である。

【0142】

(1)多孔質体の素材は特に限定されない。多孔質体は、無機材料で形成してもよいし、有機材料で形成してもよい。但し、耐熱性等の観点から、多孔質体は、無機化合物、金属、半導体等の無機材料で形成することが好ましく、特に、無機材料を焼き固めた焼結体であるセラミックスで形成することがより好ましい。セラミックスを形成する無機材料としては、上記実施例で用いたアルミナ質材料、イットリア安定化ジルコニア質材料、炭化珪素質材料の他、例えば、シリカ質原料、ホウ素質原料、酸化マグネシウム質原料、酸化カルシウム質原料、ジルコニア質材料、窒化珪素質原料、ステアタイト質原料、窒化ホウ素質原料等から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせが挙げられる。例えば一具体例として、セラミックスとして分相ガラスを用いることもできる。

30

【0143】

(2)多孔質体は、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつものであれば、その細孔径分布は特に限定されない。

40

【0144】

ここで、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であるとは、多孔質体がいわゆる分子ふるい機能のみによって水素ガスの濃縮を行う訳ではないことを意味する。分子ふるい機能とは、水素分子の分子径よりも大きく、二酸化炭素分子の分子径よりも小さい細孔、例えば直径0.35nm程度の細孔によって水素ガスのみを通過させ、二酸化炭素ガスの通過を阻止する機能をいう。上記各実施例で用いた多孔質体は、水素ガス及び二酸化炭素ガスの双方を透過させうるにも関わらず、水素分子と二酸化炭素分子との分子径の違いや平均速度の違いといった分子に固有の特性のおかげで、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ。

50

【0145】

なお、多孔質体の細孔径が、例えば、10mm程度と大きい場合、多孔質体は、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつことができない。例えば、図11に示した実施例によれば、D80で800nm以下の場合、また、D50で400nm以下の場合に、多孔質体が、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもち得ることが確認された。

【0146】

本発明は、本発明の広義の精神と範囲を逸脱することなく、様々な実施形態及び変形が可能とされるものである。また、上述した実施形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。即ち、本発明の範囲は、実施形態ではなく、請求の範囲によって示される。そして、請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

10

【0147】

本出願は、2015年7月28日に出願された、日本国特許出願2015-148955号に基づく。本明細書中に日本国特許出願2015-148955号の明細書、特許請求の範囲、図面全体を参照として取り込むものとする。

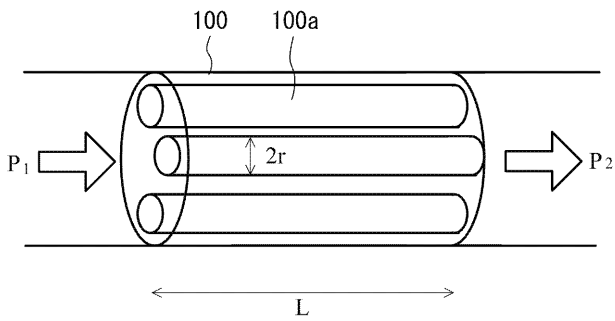
【符号の説明】

【0148】

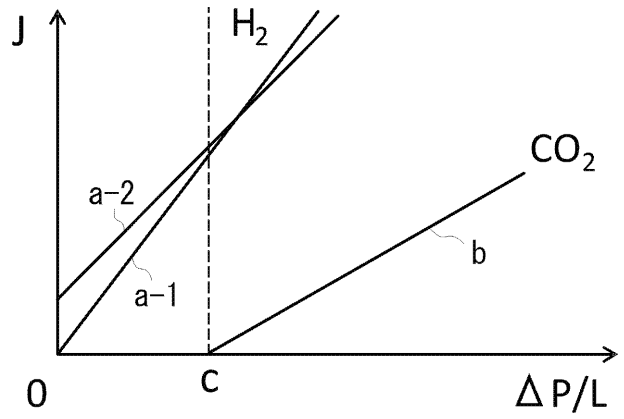
100...多孔質体、100a...細管、101...流入領域、102...流出領域、103...側面、104...ガス漏れ防止膜、200...ガス流路、200a...流入口、200b...流出口、210...冶具、211, 213, 214, 216...シール材、212, 215...スペーサ、220...保持部材、221...雄部材、222...雌部材、300...混合ガス源、400...多孔質体、401...流入領域、402...流出領域、403...側面、500...ガス流路、500a...流入口、500b...流出口、510...第1保持部材、511...雄部材、512...雌部材、520...第2保持部材、521...雄部材、521a...内管、521b...外管、522...雌部材、522a...内管、522b...外管、522c...バルブ、531, 532, 541, 542...円環状シール材、600...混合ガス源、700...不活性ガス源、800...電気炉(加熱手段)。

20

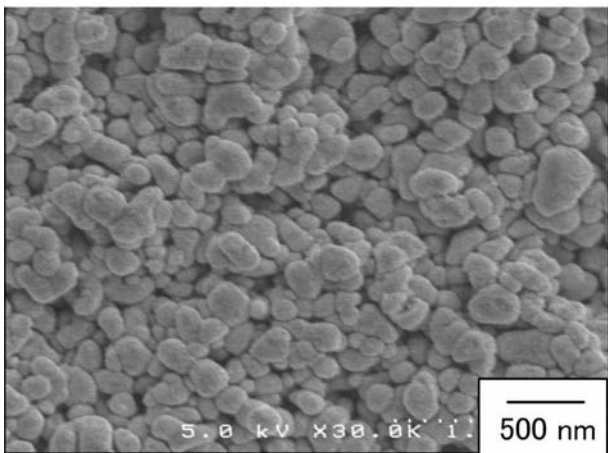
【 図 1 】



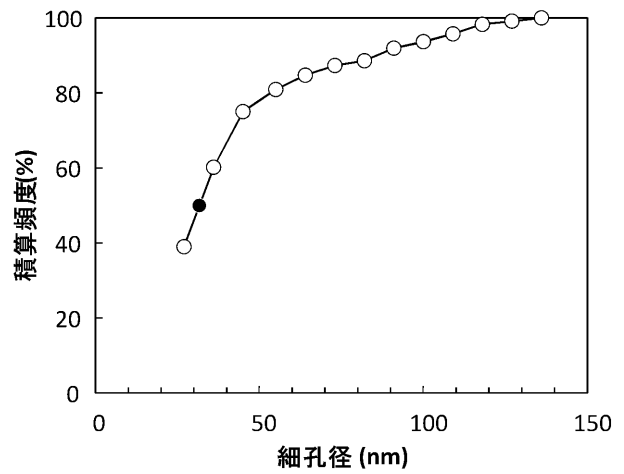
【 図 2 】



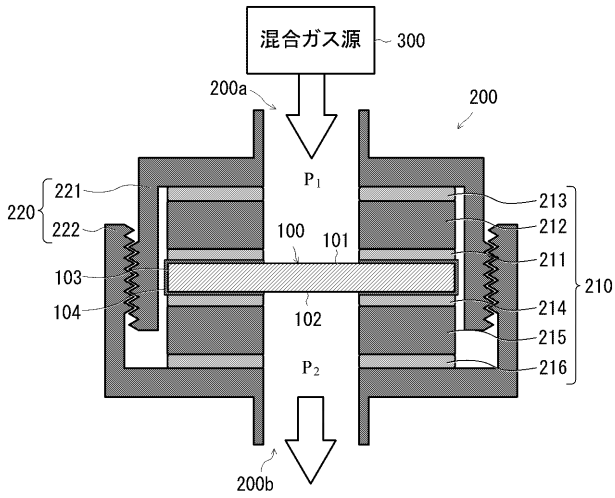
【 図 3 A 】



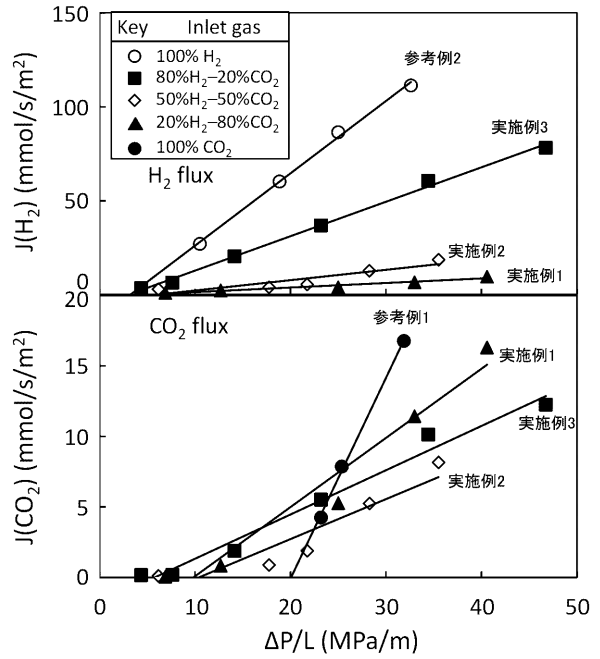
【 図 3 B 】



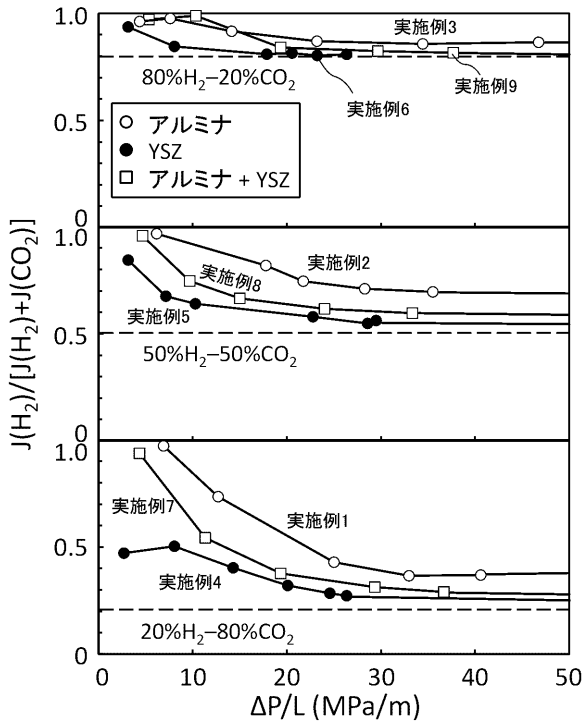
【 図 4 】



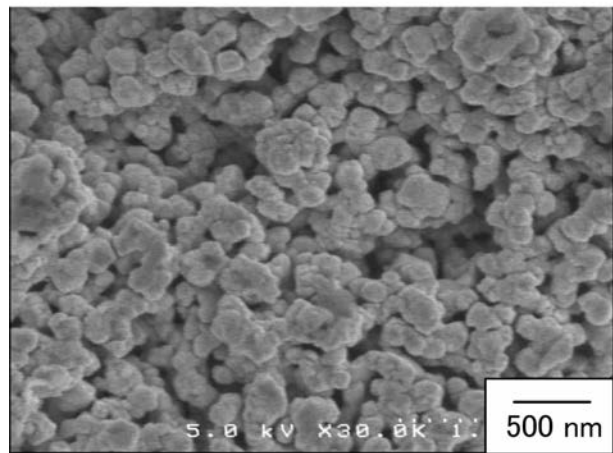
【 図 5 】



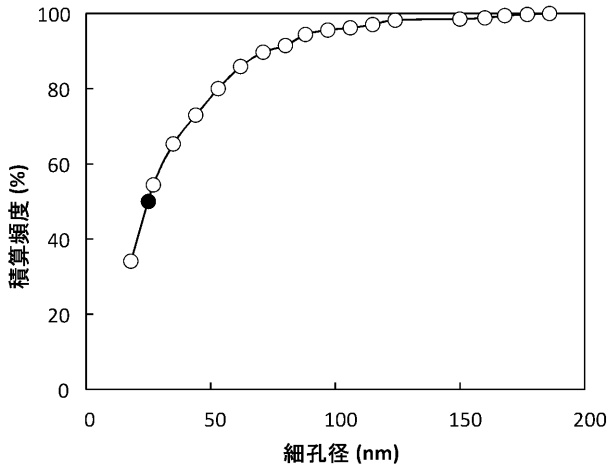
【 図 6 】



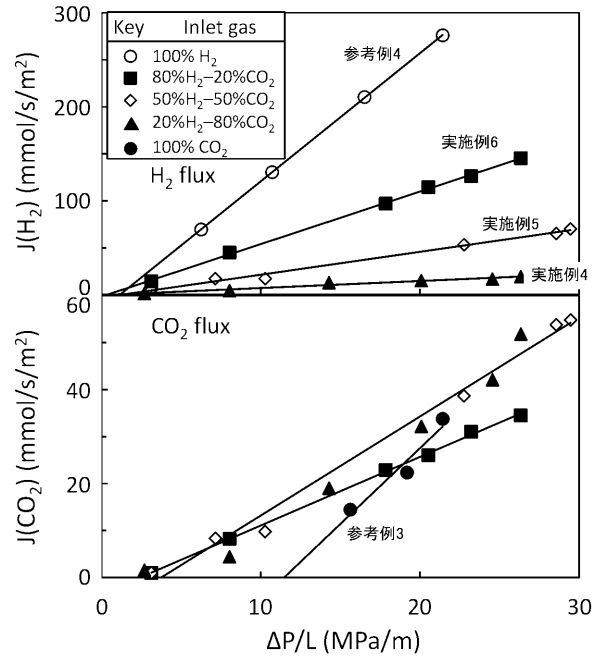
【 図 7 A 】



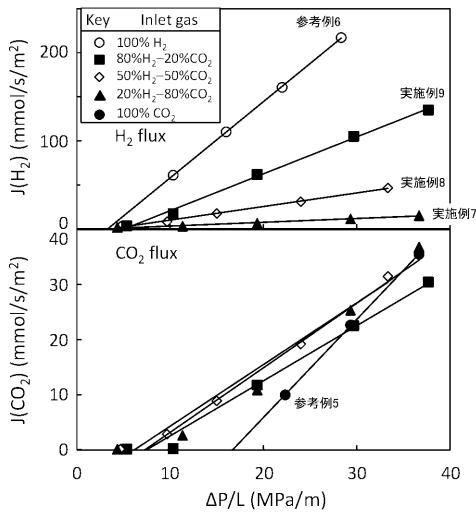
【 図 7 B 】



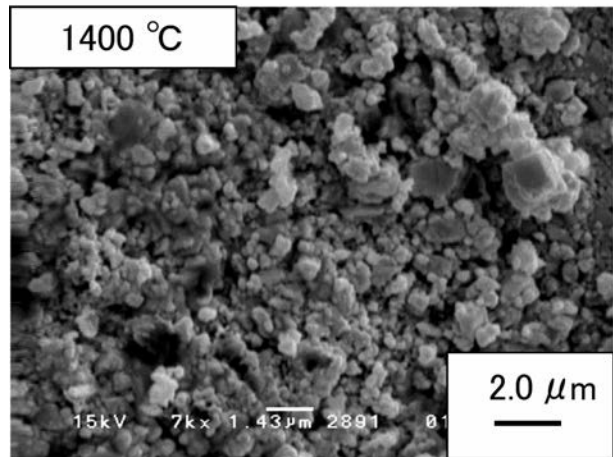
【 図 8 】



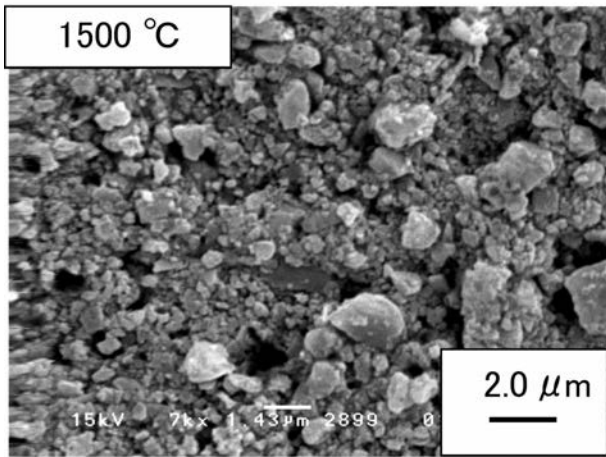
【 図 9 】



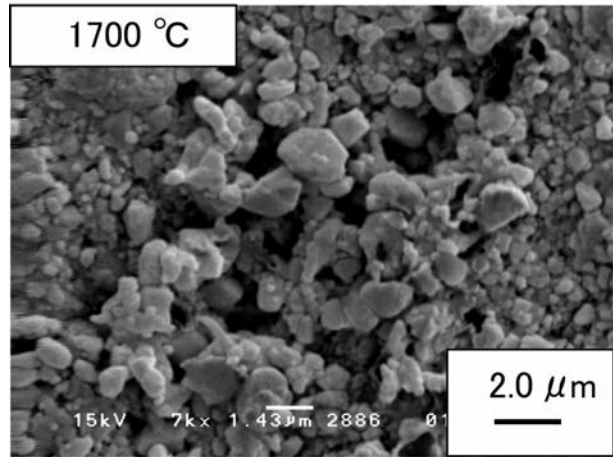
【 図 1 0 A 】



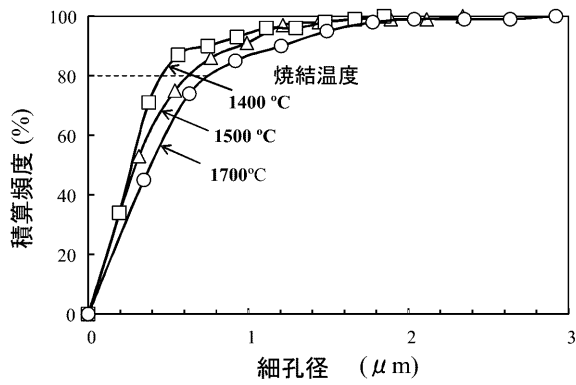
【 図 1 0 B 】



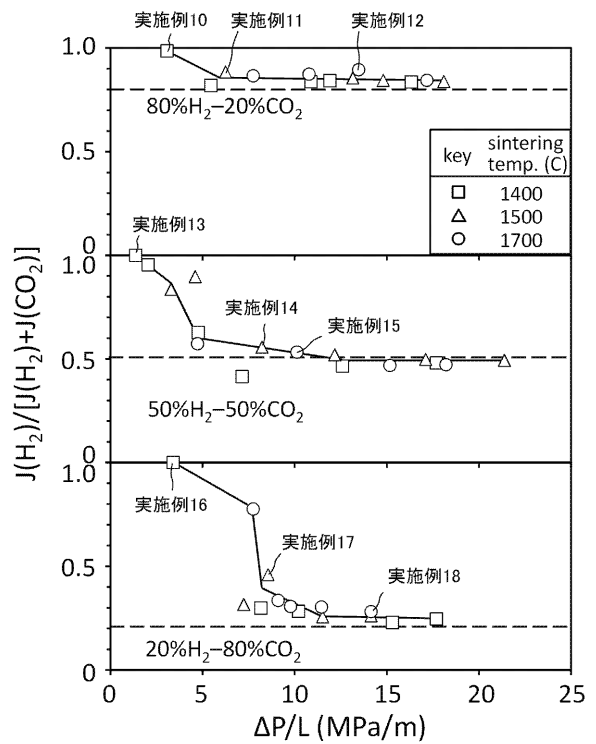
【 図 1 0 C 】



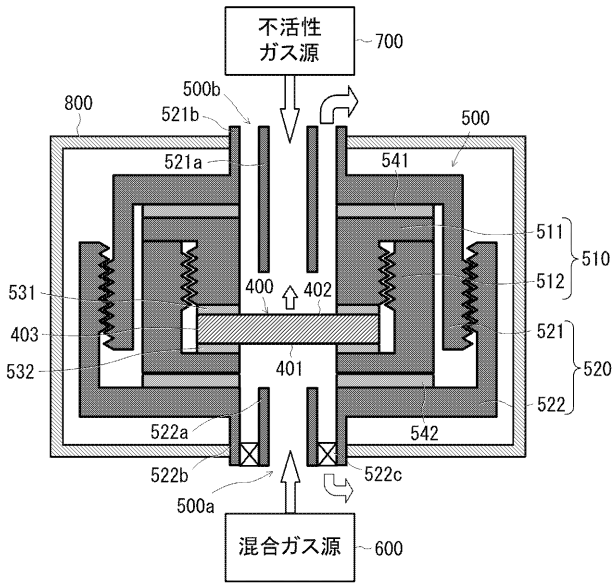
【 図 1 1 】



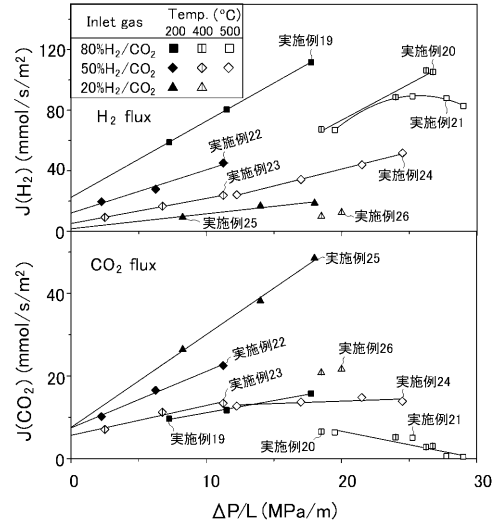
【 図 1 2 】



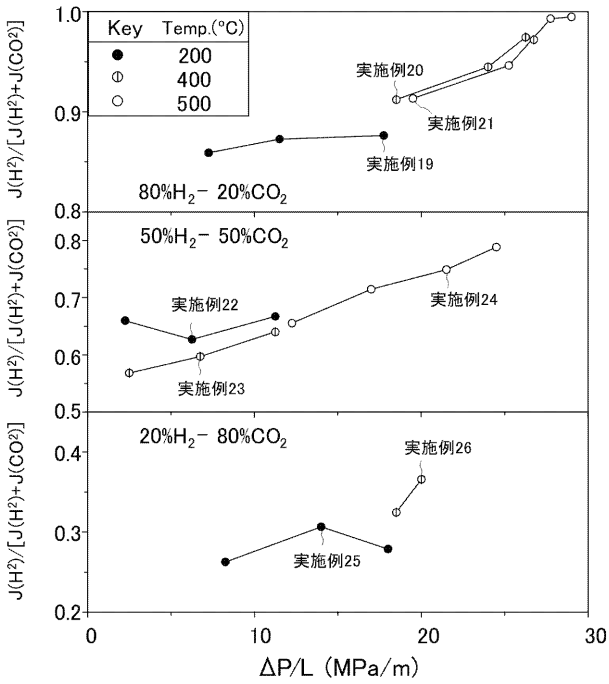
【 図 1 3 】



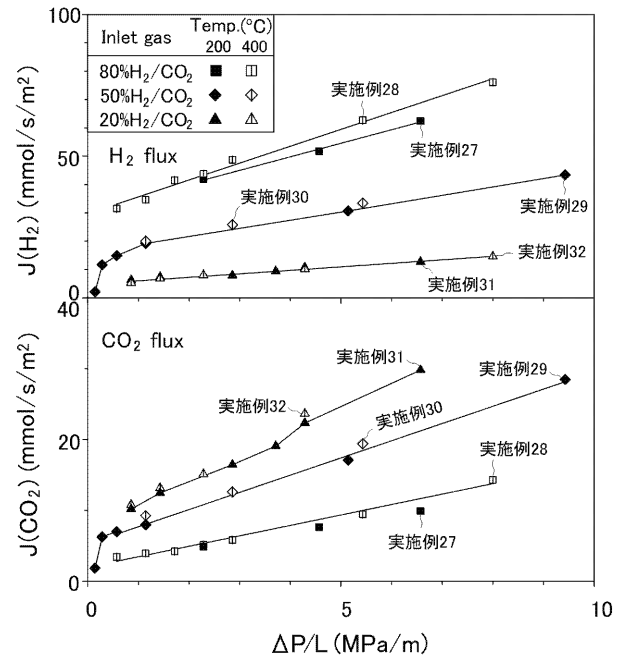
【 図 1 4 】



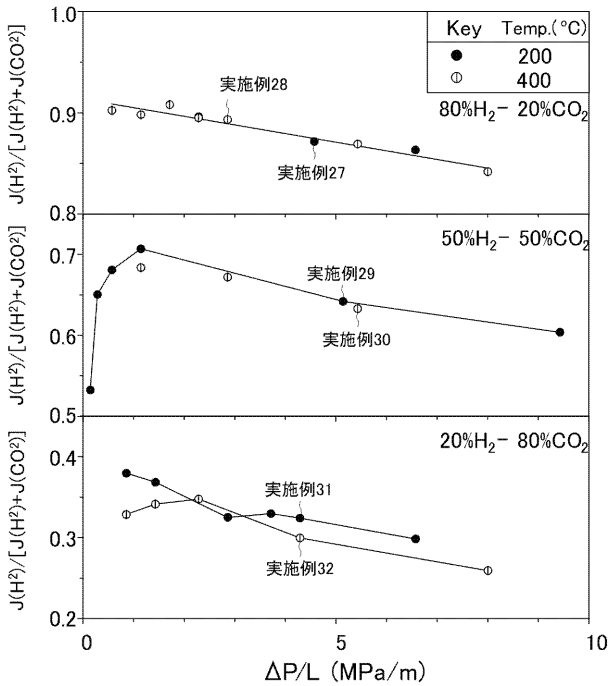
【 図 1 5 】



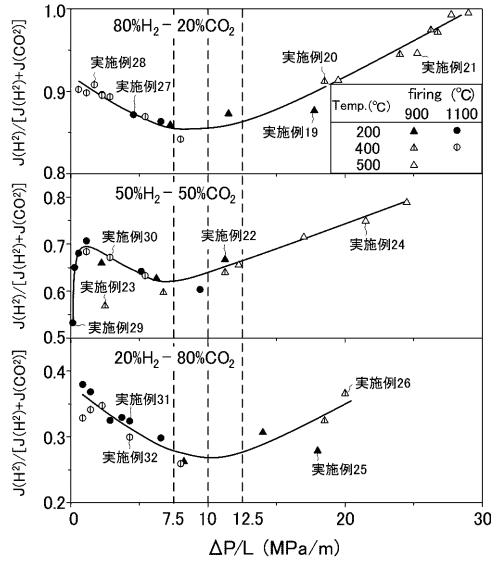
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 手続 補正 書 】

【 提出 日 】 平成 29 年 4 月 4 日 (2017.4.4)

【 手続 補正 1 】

【 補正 対象 書類 名 】 特許 請求 の 範囲

【 補正 対象 項目 名 】 全文

【 補正 方法 】 変更

【 補正 の 内容 】

【 特許 請求 の 範囲 】

【 請求 項 1 】

水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体と、

前記多孔質体に、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含み、かつ二酸化炭素ガスの濃度が 50 mol % 以下である混合ガスを、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P₁、前記多孔質体からの流出圧力を P₂ としたとき、(P₁ - P₂) / L で表される圧力勾配が 10 MPa / m 以下となる条件で流入させる混合ガス源と、を備え、

室温の温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入される、

水素ガス製造装置。

【 請求 項 2 】

(削除)

【 請求 項 3 】

(削除)

【 請求 項 4 】

水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体と、

前記多孔質体に、二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L 、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $50 \text{ MPa} / \text{m}$ 未満となる条件で流入させる混合ガス源と、

前記多孔質体と前記混合ガスの少なくともいずれかを加熱する加熱手段と、を備え、
前記加熱手段によって 200 以上に加熱された温度環境下で、前記多孔質体に前記混合ガスが流入される、
水素ガス製造装置。

【請求項5】

前記混合ガス源が、前記圧力勾配が $7.5 \text{ MPa} / \text{m}$ 以下、又は $10 \text{ MPa} / \text{m}$ 以上となる条件で、前記多孔質体に前記混合ガスを流入させる請求項4に記載の水素ガス製造装置。

【請求項6】

前記多孔質体の累積細孔径分布における個数積算頻度が 80% となる点の細孔直径(D_{80})が、 800 nm 以下である請求項1、4、又は5に記載の水素ガス製造装置。

【請求項7】

前記多孔質体が、セラミックスよりなる請求項1、4、5、又は6に記載の水素ガス製造装置。

【請求項8】

前記セラミックスが、アルミナ質材料、イットリア安定化ジルコニア質材料、及び炭化珪素質材料から選ばれる1種以上の無機材料よりなる請求項7に記載の水素ガス製造装置。

【請求項9】

二酸化炭素ガス及び水素ガスを含み、かつ二酸化炭素ガスの濃度が $50 \text{ mol}\%$ 以下である混合ガスを準備する工程と、

室温の温度環境下で、前記混合ガスを、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体に、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L 、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $10 \text{ MPa} / \text{m}$ 以下となる条件で流入させる工程と、

を有する水素ガス製造方法。

【請求項10】

二酸化炭素ガス及び水素ガスを含む混合ガスを準備する工程と、

200 以上の温度環境下で、前記混合ガスを、水素ガス及び二酸化炭素ガスが透過可能であると共に、水素ガスを二酸化炭素ガスよりも透過させやすい性質をもつ多孔質体に、該混合ガスが透過する方向の前記多孔質体の長さを L 、該混合ガスの前記多孔質体への流入圧力を P_1 、前記多孔質体からの流出圧力を P_2 としたとき、 $(P_1 - P_2) / L$ で表される圧力勾配が $50 \text{ MPa} / \text{m}$ 未満となる条件で流入させる工程と、

を有する水素ガス製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/071726
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B3/56(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B3/56, B01D53/22, B01D69/00, B01D71/02, C04B38/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Kota GOTANDA et al., Separation of H ₂ /CO ₂ mixed gas through porous alumina compact, The 31st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, NA-P02, 2014, Page 295, particularly, page 295, lines 6 to 15, fig. 1	1-3, 6-9 4, 5
A	Hatsuki SHIRASAKA et al., Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts, Journal of Asian Ceramic Societies, 2013.12.05, Volume 1, Issue 4, Pages 368-373	1-9
A	JP 2005-270887 A (Japan Fine Ceramics Center), 06 October 2005 (06.10.2005), claims 1 to 10 (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 18 August 2016 (18.08.16)		Date of mailing of the international search report 30 August 2016 (30.08.16)
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

International application No.

PCT/JP2016/071726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-181456 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims 1 to 26; paragraph [0084] & US 2004/0107831 A1 claims 1 to 32; paragraph [0091] & EP 1426094 A1	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 1 7 2 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B3/56(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B3/56, B01D53/22, B01D69/00, B01D71/02, C04B38/00			
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
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 A A	Kota GOTANDA et al., Separation of H ₂ /CO ₂ mixed gas through porous alumina compact, The 31st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, NA-P02, 2014, Page 295, 特に第 295 頁第 6-15 行、図 1 Hatsuki SHIRASAKA et al., Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts, Journal of Asian Ceramic Societies, 2013.12.05, Volume 1, Issue 4, Pages 368-373	1-3, 6-9 4, 5 1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.08.2016		国際調査報告の発送日 30.08.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 森坂 英昭	4G 4760
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/071726
C (続き) . 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 2005-270887 A (財団法人ファインセラミックスセンター) 2005. 10. 06, 請求項 1-10 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-181456 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン コーポレイテッド) 2004. 07. 02, 請求項 1-26, 段落[0084] & US 2004/0107831 A1, 請求項 1-32, 段落[0091] & EP 1426094 A1	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 下之藪 太郎

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 今田 耀

鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA41 JA08A JA08C JA22A JA23C JA24A JA25A KA12 KE06R
KE12R KE16R MA03 MA22 MA26 MA31 MA40 MC01X MC03X NA39
NA51 NA64 PA01 PA02 PB64 PB66
4G019 FA11 FA13
4G140 FA04 FB04 FC01 FE03

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。