



## 極低温下で操作可能な高性能酸素分離膜の開発

### Development of Membrane with High Oxygen Separation Performance under Extremely low Temperature

石崎 一 俊\*

ISHIZAKI Kazutoshi

酸素は様々な産業に必要なガスでありその需要は年々高まっている。酸素の深冷蒸留が発明されて久しいが、今もなお高純度・大容量の酸素製造方法の主流である。しかし、深冷蒸留による酸素製造は、相対揮発度が小さい酸素/アルゴン系の分離に蒸留塔構成の多くを費やし装置が大型化する課題があり、蒸留と新たな単位操作とのプロセス統合が期待されていた。膜分離は気液平衡の制約を受けず製品の連続的な濃縮が可能で、低温に伴う流体の高密度化による装置の小型化の点から有望な単位操作と考えられる。しかし、既往の膜分離技術は極低温下に関する研究例が極めて希少であった。本報では、精密な細孔径制御が可能なオルガノシリカ系 bis(triethoxysilyl)methane (BTESM) 膜で低温下でのガス透過特性を評価した。結果、 $-115^{\circ}\text{C}$ の混合ガス実験で酸素/アルゴンおよび酸素/窒素はそれぞれ 12.7, 11.8 と非常に優れた選択性に加え、既往研究と比較して高い透過性を示すことが判明した。

A large amount of oxygen on an industrial scale has been required. Since cryogenic distillation for oxygen production was feasible, this process with high-purity and large capacity has still been long lasting so far. However, due to low relative volatility of oxygen/argon system, the scale of air separation units (ASUs) has been increasing in size. Considering double-column process of ASUs, reducing the size of ASUs is so challenging that process intensification of another operation unit with distillation has been aspired. Membrane, in which products can be extracted consecutively and is not bound to gas-liquid equilibrium, is considered as the best counterpart. However, few studies have focused on the separation mechanism under extremely low temperature. In this report, bis(triethoxysilyl)methane (BTESM), with which precious pore size regulation can be achieved, was selected to investigate the separation performance of oxygen, argon, and nitrogen under low temperature. Consequently, at  $-115^{\circ}\text{C}$ , BTESM membrane could accomplished unprecedented separation performance that the selectivity of oxygen/argon and oxygen/nitrogen is 12.7, 11.8, respectively, as well as high permeance compared to previous studies.

## 1 緒言

### 1.1 酸素製造と膜分離

酸素は広範な産業分野で使用されており、その需要は年々高まりを見せている<sup>1,2)</sup>。酸素の製造は100年以上前に発明された複式精留塔を用いた空気分離装置(以下ASU)で工業的製造が行われている<sup>3)</sup>。蒸留操作はエネルギー多消費型単位操作であり、ASUもその例外ではない<sup>4)</sup>。したがって、ASUの改善を目的とし、当社を含めた産業ガスメーカーにおいて数多くの省エネルギー化の研究が実施されてきた<sup>5-7)</sup>。加えて深冷蒸留による酸素製造は、相対揮発度が小さい酸素/アルゴン系の分離に蒸留塔構成の多

くを費やし装置が大型化する課題がある。これらに対応するには従来の深冷蒸留と新たな単位操作によるプロセス統合が望ましい。

表1 各ガスの諸元

分子	酸素	アルゴン	窒素
分子形状			
動的分子径[Å]	3.46	3.4	3.64
臨界温度[°C]	-118.2	-123.2	-148.2
標準沸点[°C]	-195.5	-185.8	-182.9

\* 技術開発ユニット つくば開発センター 深冷分離開発部 開発課

膜分離は相変化を伴わないため、気液平衡の制約を受けず<sup>8)</sup>、かつ連続的に製品を取り出せる<sup>9)</sup>点で蒸留操作とのプロセス統合の可能性が高く有望であると考えられる。膜による酸素分離の歴史は古く、1980年にはMosant社による空気分離膜が報告されている<sup>10)</sup>。当時から中空糸やポリスルホン酸などを材料にした有機膜の開発が主に進められてきたが<sup>11-13)</sup>、これら有機膜は低温になるにつれて膜内の有機鎖の結晶化に伴う熱的振動の停止によりガス透過性能が大幅に低下することが報告されている<sup>14)</sup>。そのため、極低温下で運転される深冷蒸留への適用は現実的ではない。一方、材料技術の進化により省コストで高い透過性および選択性を有する無機材料による分離膜の研究が多数報告されており<sup>15-17)</sup>、希少ではあるが、低温における気体透過に関する研究例も報告されている<sup>18-20)</sup>。しかしながら、これらの研究には空気からの酸素分離において共存することが多いアルゴンとの分離に関しては言及がなされていない。酸素、窒素およびアルゴンはその動的分子径が極めて近接しているため(表1)、工業的な酸素製造方法である深冷蒸留とプロセス統合を図る分離膜には、薄膜化による高透過性能に加えて、膜細孔を精密に制御した高選択性が低温下で同時に求められる。ペロブスカイトなどに代表されるイオン伝導を利用する固体材料では、酸素などの特定の物質のみを透過するため非常に高い純度の製品を得ることが可能である<sup>21-23)</sup>。しかしこの材料の課題は、透過量が他の透過機構を有する分離膜と比較して著しく小さい点である。さらにこれら固体材料の操作温度は900℃という極めて高温で操作される上、操作温度が低下すると透過量が低下するため、極低温の深冷蒸留とのプロセス統合には好ましくない。

## 1.2 オルガノシリカ膜

膜材料が無機物であるシリカ膜は、シロキサン結合により構成される緻密なアモルファス細孔を有し、分子篩を利用したガス分離が可能である。そのシリカ膜をベースとしたオルガノシリカ膜<sup>24,25)</sup>は、分離層が50 nm程と極めて薄く製膜することが可能で高い透過性能を得られることに加え、親疎水性の制御およびbis(triethoxysilyl)methane (BTESM) など炭素数の異なる前駆体を利用した膜細孔径制御を含む多様な膜構造設計が可能である。加えてそのセラミック材料をベースとする高い機械的強度の観点からも、低温分離膜としての実用性が期待される。

本報では ASU と膜分離とのプロセス統合を目指

し、精密な細孔径制御を行ったオルガノシリカ膜を用いて、極低温下における膜耐久性に加えて、近接した動的分子径を有する酸素、窒素およびアルゴンの低温下における透過・分離特性を評価したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 分離膜の製作

図1に分離膜の概略図を示す。分離膜は分離層が担持される多孔質 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管(平均細孔径1 $\mu$ m, 管外径10 mm, 長さ100 mm)およびそれを支持する $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管から構成される。膜は傾斜型構造を有し、細孔径の大きい順にそれぞれ多孔質 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管、中間層、活性分離層となっている。特に活性分離層は極めて薄膜化された連続層で形成されている。活性分離層および中間層はBTESMを前駆体として、酸触媒を添加したアルコール溶媒で加水分解および縮重合させたゾルを使用し、このゾルを300℃から600℃の温度で窒素または空气中で30分間複数回焼成することで製作したBTESM膜である。なお本膜の詳細な作製法については既報<sup>26)</sup>を参照されたい。

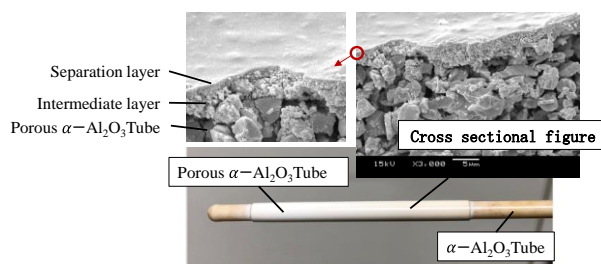


図1 分離膜概略図

### 2.2 膜細孔径評価

製膜した分離膜の細孔径を定量的に評価するため、修正 gas translation (GT)モデル<sup>27,28)</sup>を用いた。このモデルによると透過率 $P$ は以下のように式(1)で定義される。

$$P = (d_p - d_{k,i}) \left\{ \frac{(d_p - d_{k,i})^2}{d_p^2} \right\} \sqrt{\frac{8}{\pi R M_i T}} \frac{\varepsilon}{\tau L} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで

$P$ : 透過率 [mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>]

$d_p$ : 膜細孔径 [m]

$d_{k,i}$ : 成分*i*の動的分子径 [m]

$\varepsilon$ : 空隙率 [-]

$E_{p,i}$ : 透過の活性化エネルギー [kJ mol<sup>-1</sup>]

$L$ : 膜厚さ [m]

$R$ : 気体定数 [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]

$M_i$ :成分  $i$  のモル分子量 [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$\tau$ :屈曲率 [-]

$T$ :透過温度[K]

である。成分  $i$  が Knudsen 拡散により透過すると仮定すると、膜における He の透過率  $P_{\text{He}}$  から成分  $i$  の透過率  $P_{i,k}$  は、以下のように式 (2) で推算可能である。

$$P_{i,k} = P_{\text{He}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_i}} \quad (2)$$

膜における成分  $i$  の実測透過率を  $P_i$  とすると、無次元数 Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) を以下のように式 (3) で定義する。

$$NKP = \frac{P_i}{P_{i,k}} = \frac{P_i}{P_{\text{He}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_i}}} \quad (3)$$

式 (3) の  $P_{\text{He}}$  および  $P_i$  に式 (1) を代入し、ヘリウムおよび成分  $i$  の活性化エネルギーの差が小さい場合を仮定すると、式 (4) のように NKP を簡易的に表すことができる。

$$NKP = \frac{P_i}{P_{\text{He}} \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_i}}} = \frac{(d_p - d_{k,i})^3}{(d_p - d_{k,\text{He}})^3} \quad (4)$$

式(4)より、ヘリウムと成分  $i$  の透過率が既知であれば、膜細孔径  $d_p$  をフィッティングパラメータとして、理論的に膜細孔径を推算することが可能である。

### 2.3 純ガスおよび混合ガス透過試験

図 2 にガス透過試験装置の概略図を示す。原料ガスシリンダ (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>)、マスフローコントローラ (FCON 社製, 1000series, 2L/min)、熱交換器、分離膜、ガス冷却用フロン (AGC

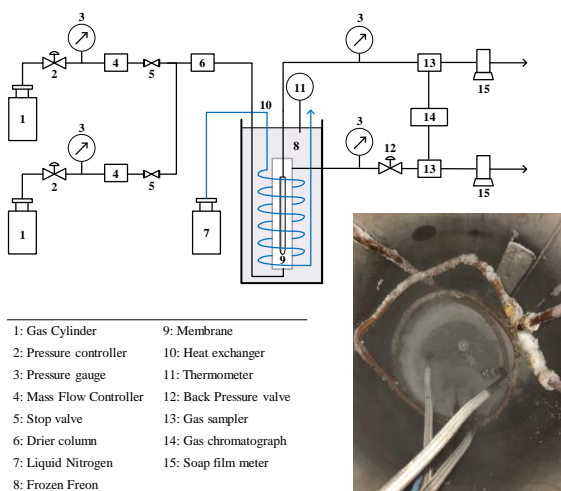


図 2 ガス透過試験装置概略図  
(右下の写真: 冷却中の様子)

社製 AK-225, 凝固点:  $-130^{\circ}\text{C} \sim -115^{\circ}\text{C}$ ), 液体窒素 LGC, ガスクロマトグラフ (島津製作所社製, GC-6A (TCD), カラム: GL science) および石鹼膜式流量計 (HORIBA, SF-U series, 0.2~1000ml) から構成される。原料ガスは実験条件によりマスフローコントローラで所定の流量 (組成) に調整した後、乾燥管にて水分を除去し、ガス冷却用フロン中を流通させて分離膜に供給した。ガス冷却用フロンはコイル状の熱交換器で液体窒素により冷却した。膜非透過側は背圧レギュレータにより圧力を制御し、透過側は大気開放とした。非透過側, 透過側のガスの流量および組成は石鹼膜流量計およびガスクロマトグラフで測定した。また、常温から  $200^{\circ}\text{C}$  の原料供給試験では、原料ガスをマントルヒータによる温度制御を行った。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 低温下における膜耐久性の検証

図 3 に BTESM 膜のヘリウム透過率の温度依存性を示す。図より  $-130^{\circ}\text{C}$  付近の低温でも透過率は常温での透過率の外挿線と一致した。これより、低温において膜材料の劣化・破壊などが生じていないと判

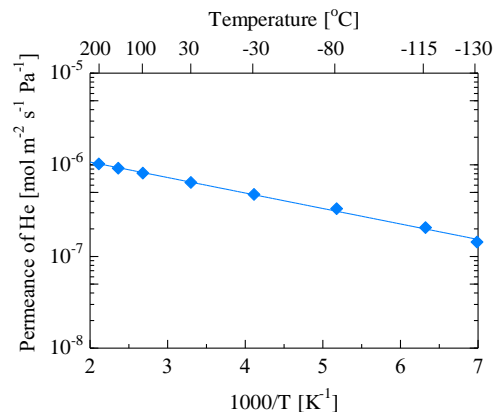


図 3  $-130^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  における BTESM 膜のヘリウム透過率の温度依存性

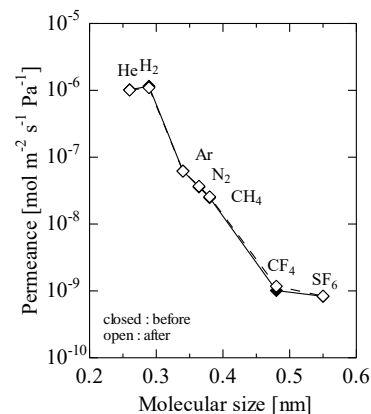


図 4  $-130^{\circ}\text{C}$  への冷却前後における BTESM 膜の  $200^{\circ}\text{C}$  におけるガス透過率の分子径依存性

断される。図 4 に  $-130^{\circ}\text{C}$  への冷却前後における BTESM 膜の  $200^{\circ}\text{C}$  におけるガス透過率の分子径依存性を示す。透過温度を  $-130^{\circ}\text{C}$  から  $200^{\circ}\text{C}$  の間で冷却と昇温を何度か繰り返したが、すべてのガス種で冷却前後の透過率に変化はなかった。これより、BTESM 膜は低温を含めた広範な温度域で優れた膜構造安定性を有していることが確認された。

### 3.2 膜細孔分布の評価と細孔径制御

図 5 に焼成条件（焼成温度および雰囲気）の異なる 4 種類の膜の  $200^{\circ}\text{C}$  における無次元ガス透過率の分子径依存性を示す。凡例の無い黒の実線は、各ガスが Knudsen 拡散したと仮定した場合の He を基準にした無次元透過率を示す。黒の実線と他の膜との偏倚が大きくなるほど、分子ふるいにより選択性が発現していることを示す。膜 A から C は  $\text{N}_2$  や  $\text{CH}_4$  の透過率と比較して、 $\text{CF}_4$  や  $\text{SF}_6$  といった大きな動的分子径の透過率が低下しており、シャープな細孔径

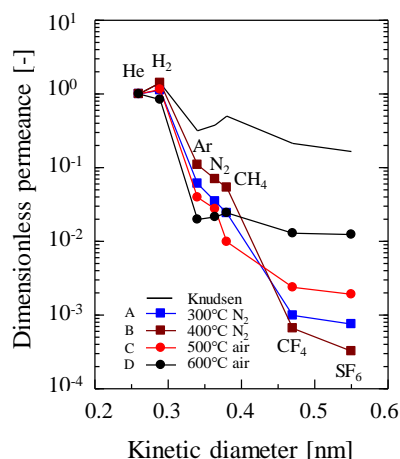


図 5 焼成条件の異なる BTESM 膜の  $200^{\circ}\text{C}$  におけるヘリウム基準無次元透過率の分子径依存性

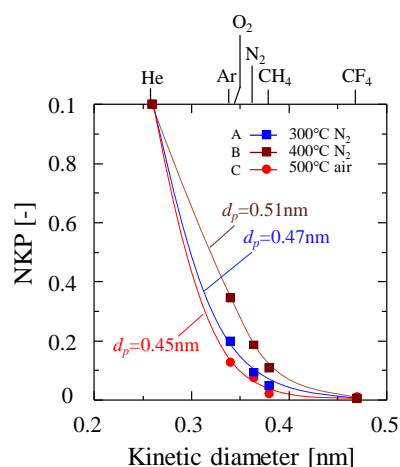


図 6 焼成条件の異なる 3 種類の BTESM 膜の NKP プロットによる細孔径評価

分布を形成していると考えられる。

特に膜 C では  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  透過率比が大きく、 $\text{N}_2$  や  $\text{CH}_4$  の動的分子径あたりで特に分子篩を示す細孔径分布であることがわかる。この理由として、膜の焼成雰囲気（空気）を考慮したことが考えられる。オルガノシリカ膜は細孔径を比較的均一に形成し、かつピンホールを抑制できる利点があるが、細孔径が大きくなる特徴をもつ。一方で、シリカ膜は He や  $\text{H}_2$  を分離できるほどの緻密な細孔形成が利点であるが、緻密化の進行とともに僅かに発生するピンホールによる 2 元構造となる。空気雰囲気により焼成することで、BTESM 膜の膜細孔を構成する  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  結合における炭素の部分酸化と、 $\text{Si}-\text{OH}$  結合の脱水反応による緻密化が進行して、オルガノシリカ膜の均一な細孔径形成およびピンホールの抑制と、シリカ膜が有する分子篩効果の高い緻密細孔形成のシナジー効果により高選択性が発現したものと推察される。

一方、 $600^{\circ}\text{C}$ 、空気雰囲気焼成した膜 D は、アルゴンより動的分子径の大きいガス選択性が Knudsen 比と同程度であった。これは焼成温度が高くなることで、オルガノシリカ膜の炭素基の大部分が酸化され、シリカ膜的な構造（緻密ネットワークとピンホールの 2 元構造）に変化したためと考えられる。このような膜構造では高い酸素分離性は期待できないため、後節では膜 A から C の 3 種類について議論を行う。図 6 に膜 A から C の膜細孔径を 2.2 で議論した修正 GT モデルを用いて評価した結果を示す。焼成条件により 3 種類の膜細孔径が精密に制御されていることがわかる。

### 3.3 純ガス透過試験

図 7 に  $-115^{\circ}\text{C}$  における膜 A から C の酸素、アルゴンおよび窒素の無次元透過率の供給側圧力依存性を示す。既往研究<sup>26)</sup>では透過温度が  $30^{\circ}\text{C}$  では各透過率に圧力依存性が発現しないことを報告しているが、 $-115^{\circ}\text{C}$  において、いずれの細孔径およびガス種においても圧力依存性が確認された。これは、低温下で供給圧力が高くなるにつれて、ガスが細孔内で凝縮に近い形態で高密度相を形成し、自己透過阻害したためと考えられる。また、酸素透過率の減少率は細孔径に依らず同様の傾向となったが、アルゴンおよび窒素は細孔径が小さくなるにつれて、その減少率が小さくなった。これは、細孔径が徐々に小さくな

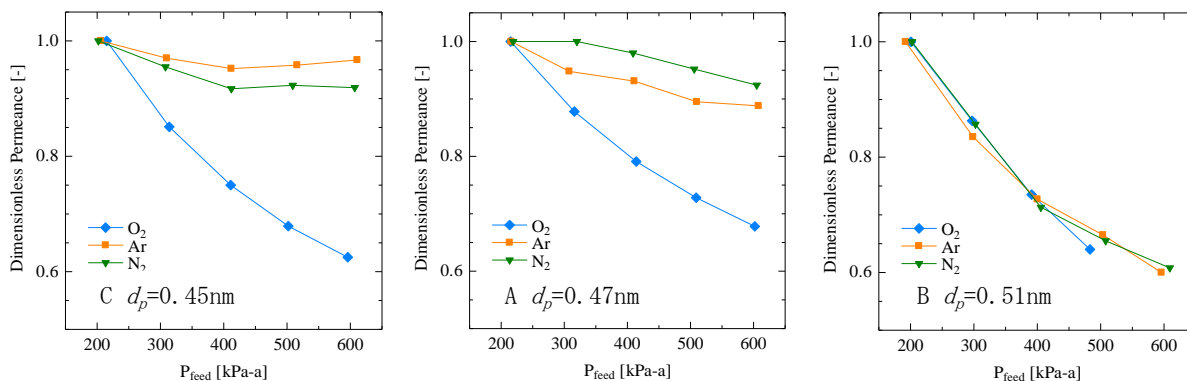


図7 -115°Cにおける酸素，アルゴンおよび窒素の無次元透過率の供給側圧力依存  
(左図から膜C，膜Aおよび膜B)

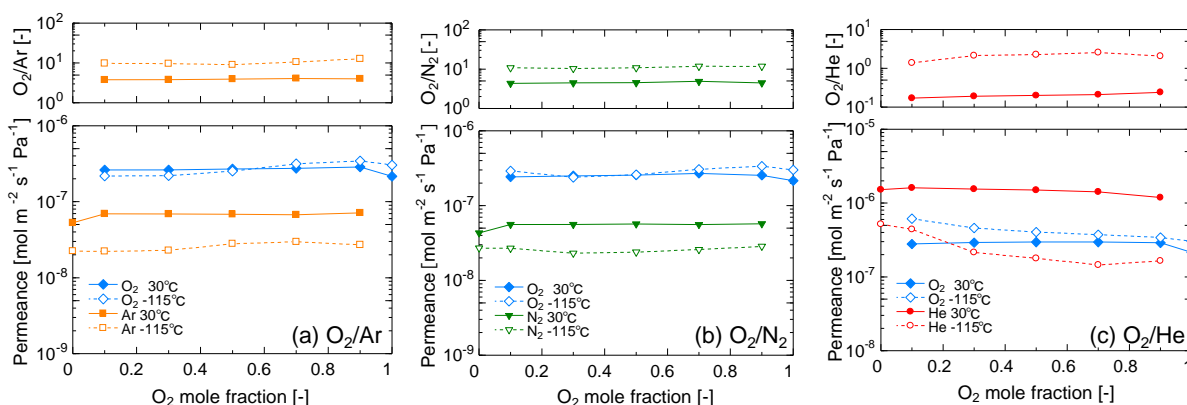


図8 膜Cの30°Cおよび-115°Cにおける酸素分率に対するガス透過率および選択係数  
(左から，酸素/アルゴン系，酸素/窒素系および酸素/ヘリウム系)

るにつれてアルゴンおよび窒素のみが細孔内に拡散し難くなっていることを示唆している。混合ガス透過試験の膜Cの結果から，細孔内に形成した酸素の

みの選択的高密度相による他成分の物理的な透過障害効果により，常温におけるガス相での分子篩とは異なる高い選択性が期待される。

### 3.4 混合ガス透過試験

図8に酸素/アルゴン，酸素/窒素および酸素/ヘリウム系混合ガスでの30°Cおよび-115°Cにおける酸素分率に対するガス透過率を示す。膜は3.3において，高い酸素選択性が期待される膜Cを用いた。酸素/アルゴンおよび酸素/窒素での酸素選択性は30°Cで酸素/アルゴン=4，酸素/窒素=4.5であったが，-115°Cでは酸素/アルゴン=12.7，酸素/窒素=11.8となり常温の分離膜性能と比較して極めて高い結果が得られた。また酸素，アルゴンおよび窒素透過率の供給ガスの酸素分率依存性は確認されなかった。一方，酸素/ヘリウム分離系では，30°Cにおける優先透過成分はHeなのに対し，-115°Cでは動的分子径の大きな酸素が優先透過成分となった。これは，3.3で言及した低温下における酸素の高密度相が共存成分の透過を阻害することで発現したものと考えられる。また図9,10は既往研究<sup>29-31)</sup>における酸素/アルゴンおよび酸素/窒素系の分離膜性能と本研究にお

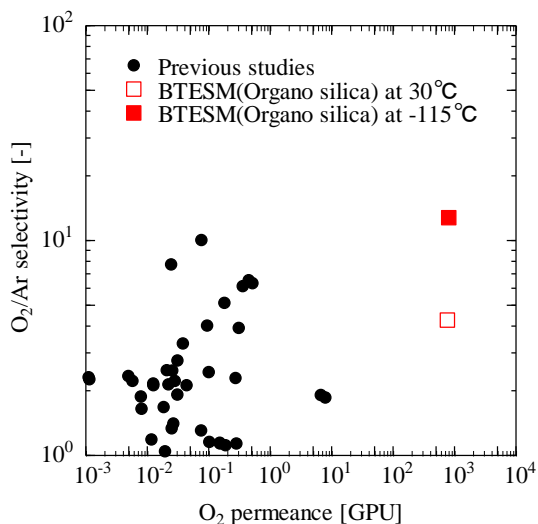


図9 酸素/アルゴン系における選択性および透過性能に関する既往文献と本研究におけるBTESM膜性能の比較  
(黒色凡例：既往研究，赤色凡例：本研究)

ける BTESM 膜の膜性能を比較したトレードオフカーブである。酸素/アルゴンおよび酸素/窒素系のいずれも、BTESM 膜は透過性を示す横軸では右側に位置するとともに、選択性を示す縦軸でも上側に位置しており、本研究の膜が酸素透過および選択性において優れた性能を示すことが明らかとなった。

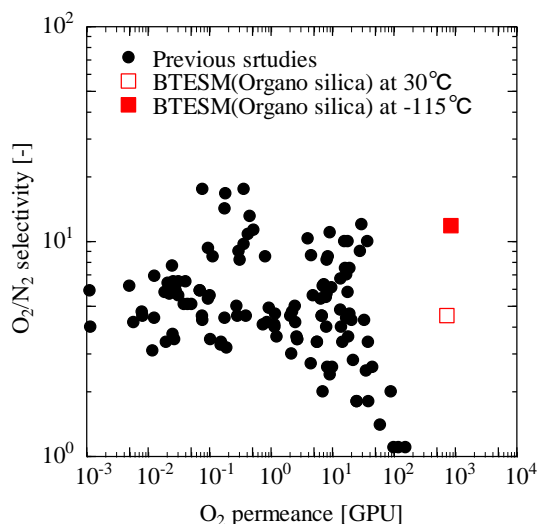


図 10 酸素/窒素系における選択性および透過性に関する既往文献と本研究における BTESM 膜性能の比較  
(黒色凡例：既往研究，赤色凡例：本研究)

#### 4 結言

無機膜の中でも多様な膜構造設計可能なオルガノシリカ膜を選定し、製膜した BTESM 膜を用いて極低温下における酸素透過機構を検証した結果、以下のことが明らかとなった。

- 極低温下における BTESM 膜の透過性能は、材料破壊や細孔閉塞することはなかった。
- 温度および焼成雰囲気を制御することで、膜細孔径を精密に設計可能であり、特に 500℃ 空気雰囲気で焼成することで、均一かつ緻密な分離細孔径の形成およびピンホールの抑制を行うことで、高い分離性能が発現した。
- 混合ガス酸素/アルゴン系および酸素/窒素系において、精密な細孔径制御により、選択的に酸素の高密度相形成を促進することで、酸素/アルゴン = 12.7、酸素/窒素 = 11.8 と既往の研究よりも極めて高い選択性を得られた。また酸素選択性だけでなく、透過率についても既往の研究と比較して優れた膜性能を有することが明らかとなった。

#### 5 今後の展望

膜材料や分離系によらず、低温下における膜透過機構に関する研究例は非常に少ない。これは、これまで極低温という環境を市場競争力を有しながら提供できる産業分野が限られているからに他ならない。今回の研究対象であるオルガノシリカ膜以外にも、特定成分との親和性が高い材料を利用した膜評価などの材料工学に加え、膜の操作圧力や温度、蒸留プロセスとの統合方法を含めた操作論の評価など、極低温を利用した潜在的な膜分離技術開発の余地はまだ大きい。当社が長年培ってきた深冷蒸留を含めた極低温下におけるハンドリング技術を駆使し、革新的な分離技術の開発を進めていきたい。

## 参考文献

- 1) H.-W. Haring, *Industrial gases processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008) .
- 2) A. Gorak, H. Schoenmakers, *Distillation: Operation and applications*, Elsevier, Milton Keynes, (2014) .
- 3) F. G. Kerry, *Industrial gas handbook Gas: Separation and purification*, CRC Press, New York, (2016) .
- 4) D. S. Sholl, R. P. Lively, *Seven chemical separations to change the world*, *Nature* 532 (2016) 435-437.
- 5) X.-b. Zhang, J.-Y. Chen, L. Yao, Y.-H. Huang, X.-J. Zhang, L.-M. Qiu, *Research and development of large-scale cryogenic air separation in China*, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, 15 (2014) 309-322.
- 6) H. Klein, P. Fritsch, P. Haider, R. Kender, F. Robler, S. Rehfedlt, P. Freko, R. Hoffmann, I. Thomas, B. Wunderlich, *Flexible operation of air separation Unit*, *ChemBioEng Rev.*, 8 (2021) 357-374.
- 7) 田村雅洋, 大陽日酸における空気分離装置の開発の歴史, 大陽日酸技報, (2022) .
- 8) J. L. Humphrey, G. E. Keller, *Separation process technology*, McGraw-Hill, New York, (1997) .
- 9) C. Castel, E. Favre, *Membrane separations and energy efficiency*, *J. Membr. Sci.*, 548 (2018) 345-357.
- 10) J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, *Multicomponent membranes for gas separations*, *USpatent* 4230463 (1980) .
- 11) T. Chung, *A review of microporous composite polymeric membranes technology for air separation*, *Polym. Polym Compos.*, 4 (1996) 269-283.
- 12) H. M. S. Lababidi, *Air separation by polysulfone Hollow Fiber Membrane Permeators in series experimental and simulation results*, *ICHEM.*, 78 (2000) 1066-1076.
- 13) E. Kianfar, V. Cao, *Polymeric membranes on base of polymethyl methacrylate for air separation: A review*, *J. Mater. Res. Technol.*, 10 (2021) 1437-1461.
- 14) K. Okamoto, M. Fuji, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, *Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers*, *Macromolecules*, 28 (1995) 6950-6956.
- 15) Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, H. Inoue, *Separation of three-component gas mixture by means of a microporous glass membrane with cocurrent flow*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 18 (1985) 485-489.
- 16) S. Haider, A. Lindbråthen, J.A. Lie, M.B. Hägg, *Carbon membranes for oxygen enriched air - part I: Synthesis, performance and preventive regeneration*, *Sep. Purif. Technol.* 204 (2018) 290-297.
- 17) C.Y. Chuah, K. Goh, T.H. Bae, *Enhanced performance of carbon molecular sieve membranes incorporating zeolite nanocrystals for air separation*, *Membranes*. 11 (2021) 1-14.
- 18) P. Ye, E. Sjöberg, J. Hedlund, *Air separation at cryogenic temperature using MFI membranes*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 192 (2014) 14-17.
- 19) P. Ye, D. Korelskiy, M. Grahn, J. Hedlund, *Cryogenic air separation at low pressure using MFI membranes*, *J. Membr. Sci.* 487 (2015) 135-140.
- 20) P. Ye, M. Grahn, D. Korelskiy, J. Hedlund, *Efficient separation of N<sub>2</sub> and He at low temperature using MFI membranes*, *AIChE J.* 62 (2016) 2833-2842.
- 21) W. Li, J. Sunarso, Y. Yang, Y. Chen, C. Ge, W. Wang, Y. Guo, R. Ran, W. Zhou, *Strategies for improving oxygen ionic conducting in perovskite oxides and their practical applications*, *Energy. Rev.*, 3 (2024) 100085.
- 22) Y. Lu, H. Zhao, X. Chang, X. Du, K. Li, Y. Ma, S. Yi, Z. Du, K. Zheng, K. Swierczek, *Novel cobalt-free BaFe<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>3-σ</sub> perovskite membranes for oxygen separation*, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 10454-10466.
- 23) X. Zhang, J. Motuzas, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, *Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation*, *Sep. Purif. Technol.* 189 (2017) 399-404.
- 24) T. Tsuru, *Silica-based membranes with molecular-net-sieving properties: Development and applications*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 51 (2018) 713-725.
- 25) S.O. Lawal, M. Kanezashi, *A brief overview of the microstructural engineering of inorganic-organic composite membranes derived from organic chelating ligands*, *Membranes*. 13 (2023) 1-34.
- 26) R. Izumi, N. Moriyama, K. Ishizaki, H. Nagasawa, T. Tsuru, M. Kanezashi, *Gas permeation properties of bridged-type organosilica membranes at extremely low temperatures and the application to oxygen separation*, *J. Membr. Sci.* 691 (2024) 122228.
- 27) J. Xiao, J. Wei, *Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites -I. Theory*, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1123-1141.
- 28) A.B. Shelekhin, A.G. Dixon, Y.H. Ma, *Theory of gas diffusion and permeation in inorganic molecular-sieve membranes*, *AIChE J.* 41 (1995) 58-67.
- 29) M. Ceylan (2019). *Design and optimization of membrane-assisted distillation processes for argon production from air*, Manchester University in the Faculty of Science and Engineering.
- 30) K. Haraya, S.-T. Hwang, *Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes*, *J. Membr. Sci.* 71 (1992) 13-27.
- 31) J. Wang, Z. Shi, Y. Zang, H. Jia, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Aoki, *Macromolecular design for oxygen/nitrogen permselective membranes -Top-performing polymers in 2020*, *Polymers* 13 (2021) 3012.