

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

モノリス型分離膜構造体、モノリス型分離膜構造体の製造方法及び脱水方法

技術分野

[0001] 本発明は、浸透気化法又は蒸気浸透法に用いられるモノリス型分離膜構造体、モノリス型分離膜構造体の製造方法及び脱水方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、濾過セルと集水セルを有するモノリス型基材と、濾過セルの内表面に形成された分離膜とを備えるモノリス型分離膜構造体が知られている（特許文献1参照）。モノリス型基材は、多孔質材料によって構成される支持体を含む。分離膜は、浸透気化法や蒸気透過法に用いられるガス分離膜である。

[0003] ここで、特許文献1では、モノリス型分離膜構造体における水フラックス（膜面積当たりの水蒸気透過速度）の増大を目的として、濾過セルと集水セルの寸法を調整する手法が提案されている。

[0004] また、特許文献2では、チューブ状の多孔質基体とその表面上に形成された分離膜を備える浸透気化膜において、水フラックスの増大を目的として多孔質基体の N_2 ガス透過度を $200\sim7000$ ($m^3/m^2 \cdot h \cdot atm$) とすることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2010/134514号
特許文献2：特許第3868479号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の手法では、濾過セルと集水セルを精度良く形成する必要があるため、濾過セルと集水セルの寸法に関わらず水フラックスを増大させたいという要請がある。また、基体がモノリス型の場合には、特許文献2のようにN₂ガス透過度を調整しても透過側を減圧して行われる浸透気化分離では水フラックスを向上させるのは困難であるという問題がある。

[0007] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、水フラックスを増大可能なモノリス型分離膜構造体、モノリス型分離膜構造体の製造方法及び脱水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

[0008] 本発明に係るモノリス型分離膜構造体は、支持体と、第1シール部と、第2シール部と、分離膜とを備える。支持体は、多孔質材料によって構成される。支持体には、複数の第1貫通孔と複数の第2貫通孔が形成されている。分離膜は、複数の貫通孔の内側において筒状に形成され、浸透気化法又は蒸気透過法に用いられる。第1シール部は、支持体の第1端面を覆う。第2シール部は、支持体の第2端面を覆う。複数の第1貫通孔それぞれの両端は、第1シール部と第2シール部に開口する。複数の第2貫通孔それぞれの両端は、封止部材によって封止されている。支持体におけるヘリウムガスの透過抵抗は、 $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、水フラックスを増大可能なモノリス型分離膜構造体、モノリス型分離膜構造体の製造方法及び脱水方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]モノリス型分離膜構造体の斜視図

[図2]図1のA-A断面図

発明を実施するための形態

[0011] 次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には、同一又は類似の符号を付し

ている。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。従って、具体的な寸法等は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0012] 以下の実施形態において、「モノリス」とは、長手方向に形成された複数の貫通孔を有する形状を意味し、ハニカム形状を含む概念である。

[0013] (モノリス型分離膜構造体100の構成)

図1は、モノリス型分離膜構造体100の斜視図である。図2は、図1のA-A断面図である。図1では、モノリス型分離膜構造体100の内部構造が部分的に示されている。図1中の矢印は、透過分離成分である水(水蒸気)の流れを示している。

[0014] モノリス型分離膜構造体100は、モノリス型基材200と、分離膜300とを備える。

[0015] モノリス型基材200は、基材本体210と、第1シール部220と、第2シール部230とを有する。

[0016] 基材本体210は、多孔体である。基材本体210は、円柱状に形成される。長手方向における基材本体210の長さは150~2000mmとすることができ、短手方向における基材本体210の直径は30~220mmとすることができるが、これに限られるものではない。

[0017] 基材本体210は、第1端面S1と、第2端面S2と、側面S3とを有する。第1端面S1は、第2端面S2の反対に設けられる。側面S3は、第1端面S1と第2端面S2に連なる。

[0018] 基材本体210は、支持体211と、複数の第1目封止部212と、複数の第2目封止部213と、排出流路214と、中間層215と、表層216とを含む。

[0019] 支持体211は、円柱状に形成される。支持体211の内部には、複数の第1貫通孔TH1と複数の第2貫通孔TH2が形成されている。第1貫通孔TH1と第2貫通孔TH2は、それぞれ第1端面S1から第2端面S2まで

支持体 211 を貫通する。ただし、第 1 貫通孔の両端は、第 1 シール部 220 と第 2 シール部 230 に開口しており、第 2 貫通孔 TH2 の両端は、第 1 シール部 220 と第 2 シール部 230 に開口していない。第 1 貫通孔 TH1 と第 2 貫通孔 TH2 の断面形状は円形であるが、これに限られるものではない。第 1 貫通孔 TH1 と第 2 貫通孔 TH2 の内径は 1 ~ 5 mm とすることができる。図 2 に示すように、第 1 貫通孔 TH1 の中心軸 AX に垂直な径方向において、第 1 貫通孔 TH1 の内径 R は、2.5 mm 以下であることが好ましい。また、径方向において、第 1 貫通孔 TH1 と第 2 貫通孔 TH2 の最短距離 D は 0.65 mm 以下であることが好ましい。第 2 貫通孔 TH2 の内径は第 1 貫通孔 TH1 と同等に設定することができるが、これに限られるものではない。

[0020] 支持体 211 は、多孔質材料によって構成される。支持体 211 の多孔質材料としては、セラミックス、金属、樹脂などを用いることができ、特に多孔質セラミックス材料が好適である。多孔質セラミックス材料の骨材としては、アルミナ (Al_2O_3)、チタニア (TiO_2)、ムライト ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、セルペン及びコーゼライト ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) などを用いることができ、入手容易性と坏土安定性と耐食性を考慮すると特にアルミナが好適である。支持体 211 は、多孔質材料に加えて、無機結合材を含んでもよい。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一つを用いることができる。支持体 211 の気孔率は、25% ~ 50% とすることができる。支持体 211 の平均細孔径は、5 μm ~ 25 μm とすることができる。支持体 211 の平均細孔径は、水銀圧入法によって測定することができる。支持体 211 を構成する多孔質材料の平均粒径は、1 μm ~ 100 μm とすることができる。本実施形態において、「平均粒径」とは、SEM (Scanning Electron Microscope) を用いた断面微構造観察によって測定される 30 個の測定対象粒子の最大直径の算術平均値である。

[0021] このような支持体211におけるヘリウムガスの透過抵抗（以下、He透過抵抗という。）は、 $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満であることが好ましく、 $5.6 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。支持体211におけるHe透過抵抗は、支持体211を構成する材料の物性値であるため、支持体211全体としてのHe透過抵抗は、支持体211の一部分におけるHe透過抵抗と同じである。従って、支持体211におけるHe透過抵抗は、支持体211全体について測定する必要はなく、支持体211から切り出された一部分について測定すればよい。

[0022] また、支持体211の製造過程においてHe透過抵抗を確認する場合には、支持体211から切り出された所望形状（例えば、平板状、棒状など）の試験片を用いることによって簡便に測定することができる。ただし、He透過抵抗は、支持体211と同じ材料を用いて別途作製した所望形状（例えば、チューブ状など）の試験片を用いて測定することもできる。He透過抵抗の測定は、例えばJIS R 2115 : 1995（耐火れんがの通気率の試験方法）に準拠して行うことができる。この試験方法によれば、測定装置や測定条件によってHe透過抵抗値が変動することはほとんどない。また、試験片のサイズや形状は当該試験の規定によらず任意に変更可能であり、試験片のサイズや形状を変更したとしても支持体211に固有のHe透過抵抗値を測定することができる。

[0023] 支持体211におけるHe透過抵抗は、後述するように、支持体211の骨材に粗粒骨材を添加することによって、或いは、支持体211の多孔質材料に造孔材を添加することによって容易に調整することができる。「粗粒骨材」とは、骨材の主原料の平均粒径（ $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ ）の3倍以上の平均粒径（ $5 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ ）を有する粗粒子のことである。骨材の平均粒径は、レーザー回折法によって測定することができる。

[0024] 第1目封止部212（封止部材の一例）は、第2貫通孔TH2の第1端面S1における開口を封止する。第2目封止部213は、第2貫通孔TH2の第2端面S2における開口を封止する。このように、第2貫通孔TH2の両

端部が第1及び第2目封止部212, 213で封止されることによって、第1及び第2目封止部212, 213の間に集水セルCwが形成される。本実施形態では、図1に示すように、複数の集水セルCwが所定方向に並ぶように配置されている。

[0025] 第1及び第2目封止部212, 213は、支持体211と同様の材料によって構成することができる。第1及び第2目封止部212, 213の気孔率は、25～50%であることが好ましい。第1及び第2目封止部212, 213の長さは、10～20mm程度とすることができる。

[0026] 排出流路214は、図1に示すように、所定方向に並べられた複数の集水セルCwを連結する。排出流路214の両端は側面S3に開口する。本実施形態では、図1に示すように、1つの集水セルCwに2本の排出流路214が設けられているが、排出流路214の本数及び位置は適宜変更可能である。

[0027] 中間層215は、支持体211の第1貫通孔TH1の内表面上に配置される。中間層215は、筒状に形成される。中間層215は、支持体211と同様の材料によって構成することができる。中間層215は、支持体211で用いられる無機結合材を含んでいてもよい。中間層215に用いられる多孔質材料及び無機結合材は、支持体211に用いられるものと同種であってもよいし異種であってもよい。

[0028] 径方向における中間層215の厚みは、 $30\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ とすることができる。中間層215の気孔率は、20%～60%とすることができる。中間層215の平均細孔径は、支持体211の平均細孔径よりも小さい。中間層215の平均細孔径は、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ とすることができる。中間層215の平均細孔径は、ASTM F316 (Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test) に記載のエアフロー法によって測定することができる。中間層215を構成す

る多孔質材料の平均粒径は、支持体211を構成する多孔質材料の平均粒径よりも小さい。中間層215を構成する多孔質材料の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ とすることができる。径方向における中間層215の厚みは、 $30\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ とすることができる。

- [0029] なお、本実施形態において中間層215は第2貫通孔TH2（すなわち、集水セルCw）には設けられていない。
- [0030] 表層216は、中間層215の内表面上に配置される。表層216は、筒状に形成される。本実施形態に係る表層216は、分離膜300の担体（下地層）として機能する。表層216は、支持体211と同様の材料によって構成することができるが、骨材としてアルミナ、チタニアを含有していることが好ましい。表層216は、支持体211で用いられる無機結合材を含んでいてもよい。
- [0031] 径方向における表層216の厚みは、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることができる。表層216の気孔率は、 20% ～ 60% とすることができる。表層216の平均細孔径は、中間層215の平均細孔径よりも小さい。表層216の平均細孔径は、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ とすることができる。表層216を構成する多孔質材料の平均粒径は、中間層215を構成する多孔質材料の平均粒径よりも小さい。表層216を構成する多孔質材料の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ とすることができる。
- [0032] なお、本実施形態において表層216は第2貫通孔TH2（すなわち、集水セルCw）には設けられていない。
- [0033] 第1シール部220は、第1端面S1の全面と側面S3の一部を覆う。第1シール部220は、第1貫通孔TH1に流入する混合流体が第1端面S1から基材本体210に浸潤することを抑制する。第1シール部220は、後述する濾過セルCfの流入口を塞がないように形成される。第1シール部220を構成する材料としては、ガラスや金属、ゴム、樹脂などを用いることができるが、基材本体210の熱膨張係数との整合性を考慮するとガラスが好適である。なお、第1シール部220は、第1端面S1を覆っていればよ

く、側面S3は必ずしも覆っていなくてもよい。第1シール部220が側面S3の一部を覆っている場合は、第1シール部220のうち側面S3上に形成された部分に取り付けられる介挿部材（Oリング、ガスケットなど）によって、基材本体210を収容する缶体との間の気密性及び水密性を確保することができる。

[0034] また、図2に示すように、第1シール部220は、第1目封止部212を覆っている。これによって、混合流体が第1目封止部212に浸潤することが抑制されるため、集水セルCwに混合流体が流入することを抑えることができる。

[0035] 第2シール部230は、第2端面S2の全面と側面S3の一部を覆う。第2シール部230は、第1貫通孔TH1から流出する混合流体が第2端面S2から基材本体210に浸潤することを抑制する。第2シール部230は、濾過セルCfの流出口を塞がないように形成される。第2シール部230は、第1シール部220と同様の材料によって構成することができる。なお、第2シール部230は、第2端面S2を覆っていればよく、側面S3は必ずしも覆っていなくてもよい。第2シール部230が側面S3の一部を覆っている場合は、第2シール部230のうち側面S3上に形成された部分に取り付けられる介挿部材によって、基材本体210を収容する缶体との間の気密性及び水密性を確保することができる。

[0036] また、図2に示すように、第2シール部230は、第2目封止部213を覆っている。これによって、混合流体が第2目封止部213に浸潤することが抑制されるため、集水セルCwに混合流体が流入することを抑えることができる。

[0037] 分離膜300は、第1貫通孔TH1の内側に配置される。本実施形態において、分離膜300は、表層216の内表面上に配置される。分離膜300は、筒状に形成される。分離膜300の内側には、混合流体が流通する濾過セルCfが形成される。

[0038] 分離膜300は、浸透気化法に用いられる浸透気化膜や蒸気透過法に用い

られる蒸気透過膜またはガス分離膜である。このようなガス分離膜としては、公知の一酸化炭素分離膜（例えば、特許第4006107号公報参照）、ヘリウム分離膜（例えば、特許第3953833号公報参照）、水素分離膜（例えば、特許第3933907号公報参照）、炭素膜（例えば、特開2003-286018号公報参照）、DDR型ゼオライト膜（例えば、特開2004-66188号公報参照）、シリカ膜（例えば、国際公開第2008/050812号パンフレット参照）などが挙げられる。例えば、分離膜300が浸透気化膜であり、混合流体がエタノール水溶液である場合、分離膜300を透過する水（水蒸気）はモノリス型基材200を透過して側面S3又は排出流路214から流出し、分離膜300を透過しないエタノールは濾過セルCfから流出する。

[0039] なお、本実施形態において、分離膜300は第2貫通孔TH2の内表面上には配置されていない。

[0040] （モノリス型分離膜構造体100の製造方法）

まず、上述した支持体211の多孔質材料を調製する。この際、骨材に粗粒骨材及び造孔材の少なくとも一方を添加することが好ましい。これによって、支持体211におけるHe透過抵抗を $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満に簡便に調整することができる。粗粒骨材を添加する場合には、例えば、平均粒径 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ のアルミナに対して平均粒径 $50 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ の粗粒アルミナを5wt%～40wt%程度添加すればよい。また、造孔材を添加する場合には、骨材に対して造孔材を0.1wt%～20wt%程度添加すればよい。造孔材としては、例えば吸水ポリマー、有機物、高分子、木材などの可燃性微粉末を用いることができる。なお、粗粒骨材と造孔材は併用することができる。

[0041] 次に、調製した多孔質材料によって、複数の第1貫通孔TH1と複数の第2貫通孔TH2を有する支持体211の成形体を形成する。この成形体の形成方法としては、真空押出成形機を用いた押出成形法のほかプレス成型法や鑄込み成型法を用いることができる。

- [0042] 次に、鋭利な治具を用いて、所定方向に並んだ複数の第2貫通孔TH2に連なる排出流路214を支持体211の成形体に形成する。
- [0043] 次に、第1及び第2目封止部212、213の多孔質材料に有機バインダ、焼結助剤、pH調整剤、界面活性剤などを添加して目封止部用スラリーを作製する。続いて、支持体211の成形体の両端面にポリエステル等のフィルムを貼付し、フィルムのうち第2貫通孔TH2に対応する部分に孔を穿設する。その後、容器に入れられた目封止部用スラリーに支持体211の成形体の両端部を押し付けることによって、第1及び第2目封止部212、213の成形体を形成する。
- [0044] 次に、支持体211及び第1及び第2目封止部212、213の成形体を焼成（例えば、500℃～1500℃、0.5時間～80時間）することによって、支持体211及び第1及び第2目封止部212、213を形成する。
- [0045] 次に、中間層215の多孔質材料に有機バインダ、焼結助剤、pH調整剤、界面活性剤などを添加して中間層用スラリーを作製する。続いて、中間層用スラリーを用いた濾過法によって、第1貫通孔TH1の内表面上に中間層215の成形体を形成する。その後、中間層215の成形体を焼成（例えば、500℃～1450℃、0.5時間～80時間）することによって、中間層215を形成する。
- [0046] 次に、表層216の多孔質材料に焼結助剤、pH調整剤、界面活性剤などを添加して、表層用スラリーを調製する。続いて、表層用スラリーを用いた濾過法によって、中間層215の内表面上に表層216の成形体を形成する。その後、表層216の成形体を焼成（例えば、500℃～1450℃、0.5時間～80時間）することによって表層216を形成する。
- [0047] 次に、表層216の内表面上に分離膜300を形成する。分離膜300の形成方法としては、分離膜300の種類に応じた適切な方法を用いればよい。
- [0048] （作用および効果）

従来、浸透気化膜や蒸気透過膜などのガス分離膜を備えるモノリス型分離膜構造体では、透過側（すなわち、側面S3の外側）が減圧されるため、水蒸気が膨張することによって圧力損失が極めて大きくなるという問題があった。

[0049] そこで、本発明者等が鋭意検討した結果、モノリス型分離膜構造体では、モノリス型基材のうち特に支持体におけるガス透過抵抗が水フラックス（膜面積当たりの水蒸気透過速度）に大きな影響を与えるという知見を得た。

[0050] 本実施形態において、支持体211におけるHe透過抵抗は、 $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満とされている。これにより、モノリス型分離膜構造体100の水フラックスを向上させることができる。

[0051] また、支持体211におけるHe透過抵抗は、支持体211の骨材に粗粒骨材を添加することによって、或いは、支持体211の多孔質材料に造孔材を添加することによって容易に調整することができる。

[0052] （その他の実施形態）

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0053] （A）上記実施形態において、基材本体210は、支持体211と、中間層215と、表層216とを有することとしたが、中間層215と表層216の少なくとも一方を有していなくてもよい。基材本体210が中間層215と表層216の両方を有さない場合、分離膜300は支持体211の第1貫通孔TH1の内表面上に配置される。基材本体210が表層216を有さない場合、分離膜300は中間層215の内表面上に配置される。中間層215や表層216は、各々、単一層でもよく、複数層から構成されてもよい。

[0054] （B）上記実施形態において、支持体211は、集水セルCwと排出流路214を有することとしたが、集水セルCwと排出流路214を有していなくてもよい。

[0055] (C) 上記実施形態において、排出流路 214 の断面形状は矩形であることとしたが、円形、楕円形、四角以外の多角形などであってもよい。

実施例

[0056] 以下において本発明に係るモノリス型基材の実施例について説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0057] (サンプル No. 1 ~ No. 6 の作製)

以下のようにして、サンプル No. 1 ~ No. 6 に係るモノリス型分離膜構造体を作製した。

[0058] まず、平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ のアルミナ 100 質量部に対して無機結合材 20 質量部を添加し、さらに、水、分散剤及び増粘剤を加えて混練することによって多孔質材料を調整した。この際、サンプル No. 3 ~ No. 5 では、平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ の粗粒アルミナを 20 質量部添加した。また、サンプル No. 6 では、造孔材として吸水ポリマーを 2 質量部添加した。

[0059] 次に、調整した多孔質材料を押出成形することによって、複数の第 1 貫通孔と複数の第 2 貫通孔を有する支持体の成形体を形成した。この際、サンプル No. 5 においては、押出成型機の口金を換えて各貫通孔の内径や貫通孔どうしの最短距離を変更した。

[0060] 次に、鋭利な治具を用いて、第 2 貫通孔に繋がる排出流路を支持体の成形体に形成した。

[0061] 次に、目封止部用の多孔質材料に有機バインダ、焼結助剤、pH 調整剤、界面活性剤などを添加して目封止部用スラリーを作製した。続いて、支持体の成形体の両端面にポリエステル等のフィルムを貼付し、フィルムのうち第 2 貫通孔に対応する部分に孔を穿設した。その後、容器に入れた目封止部用スラリーに支持体の成形体の両端部を押し付けて第 2 貫通孔 TH2 の両端部に目封止部の成形体を形成した。これによって、集水セルが形成された。

[0062] 次に、支持体の成形体を焼成 (1250°C 、1 時間) して支持体を作製した。各サンプルについて $\phi 30\ \text{mm}$ と $\phi 180\ \text{mm}$ の 2 種類ずつ準備した。各サンプルの支持体における He 透過抵抗及び第 1 貫通孔と第 2 貫通孔の最

短距離は表 1 に示すとおりである。He 透過抵抗は、調整した多孔質材料を押し出し成形して作製したチューブ状の試験片を用いて測定した値である。

[0063] 次に、アルミナにガラス、水、バインダを添加して中間層用スラリーを調製し、中間層用スラリーを用いた濾過法によって第 1 貫通孔の内表面に中間層の成形体を形成した。続いて、中間層の成形体を焼成（950℃、3時間）して中間層を形成した。各サンプルの中間層の厚みとHe 透過抵抗は表 1 に示すとおりである。中間層におけるHe 透過抵抗は、以下の手法で算出した。まず、チューブ状の支持体を形成して、支持体の内部にヘリウムを供給してヘリウム流量とヘリウム圧力損失を 3 点で測定し、その測定値から単位流速あたりの圧力損失を算出した。次に、支持体の内表面に中間層を形成してチューブ状の中間層付き支持体を作製した。次に、中間層付き支持体の内部にヘリウムを供給してヘリウム流量とヘリウム圧力損失を 3 点で測定し、その測定値から単位流速あたりの圧力損失を測定した。次に、中間層付き支持体における単位流速あたりの圧力損失から支持体における単位流速あたりの圧力損失を差し引くことによって、中間層における単位流速あたりの圧力損失を算出した。次に、中間層における単位流速あたりの圧力損失を中間層の厚みで除して、中間層におけるHe 透過抵抗（Pa s / m²）を算出した。

[0064] 次に、チタニアにバインダ、水を添加して表層用スラリーを調製し、表層用スラリーを用いた濾過法によって中間層の内表面に表層の成形体を形成した。続いて、表層の成形体を焼成（950℃、3時間）して表層を形成した。各サンプルの表層の厚みとHe 透過抵抗は表 1 に示すとおりである。表層におけるHe 透過抵抗は、以下の手法で算出した。まず、中間層付き支持体の内表面に表層を形成してチューブ状の表層付き支持体を作製した。次に、表層付き支持体の内部にヘリウムを供給してヘリウム流量とヘリウム圧力損失を 3 点で測定し、その測定値から単位流速あたりの圧力損失を測定した。次に、表層付き支持体における単位流速あたりの圧力損失から支持体における単位流速あたりの圧力損失と中間層における単位流速あたりの圧力損失を差し引くことによって、表層における単位流速あたりの圧力損失を算出した。

。次に、表層における単位流速あたりの圧力損失を表層の厚みで除して、表層におけるHe透過抵抗 ($\text{Pa s} / \text{m}^2$) を算出した。

[0065] 次に、以上により作製された基材本体について、透水量（単位面積あたりの水流束）と N_2 ガス透過量（単位面積あたりの N_2 透過流束）を測定した。 N_2 ガス透過量の測定に際しては、 N_2 ガスの膨張を抑えるために透過側を大気圧とした。測定結果は表1に示す通りである。

[0066] 次に、国際公開第2010/134514号に記載の手法を用いて、表層の内表面上に炭素膜を形成した。これによって、濾過セルが形成された。濾過セルの径、すなわち炭素膜の内径は表1に示すとおりであった。

[0067] （水フラックスの測定）

各サンプルに係るモノリス型分離膜構造体を分離装置に組み込んで、透過側を減圧した浸透気化分離を行うことによって水フラックスを測定した。具体的には、モノリス型分離膜構造体を缶体に詰めて、集水セル側を真空ポンプで10 Torrに減圧しながら、濾過セルにエタノール水溶液（濃度50質量%、50℃）を繰り返し流通させた。透過した水蒸気は、冷却トラップ装置によって冷却して回収し、その質量と濃度から水フラックス（膜面積あたりの水透過速度）を算出した。算出結果を表1に示す。

[0068]

[表1]

サンプル No.	支持体			中間層			表層			基材本体			分離膜	φ30mmの 水フラックス (kg/m ² h)	φ180mmの 水フラックス (kg/m ² h)
	第1貫通孔と 第2貫通孔 の最短距離 (mm)	第1貫通孔 の内径 (mm)	He透過抵抗 (Pa·s/m ²)	He透過抵抗 調整用添加物	材質	He透過抵抗 (Pa·s/m ²)	厚み (mm)	材質	He透過抵抗 (Pa·s/m ²)	厚み (mm)	透水量 (m/day ·atm)	N ₂ 透過量 (m ³ /m ² h ·atm)			
1	0.65	2.5	8.3*10 ⁷	—	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	150	チタニア	7.8*10 ⁹	20	45	115	炭素膜	2.5	2.4
2	0.65	2.5	8.3*10 ⁷	—	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	110	チタニア	7.8*10 ⁹	10	60	155	炭素膜	2.5	2.4
3	0.65	2.5	5.6*10 ⁷	粗粒骨材	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	150	チタニア	7.8*10 ⁹	20	45	115	炭素膜	2.5	2.8
4	0.65	2.5	5.6*10 ⁷	粗粒骨材	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	110	チタニア	7.8*10 ⁹	10	60	155	炭素膜	2.5	2.8
5	0.51	1.8	5.6*10 ⁷	粗粒骨材	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	150	チタニア	7.8*10 ⁹	20	25	65	炭素膜	1.8	3.5
6	0.65	2.5	2.0*10 ⁷	造孔材	アルミナ/ガラス	2.5*10 ⁹	150	チタニア	7.8*10 ⁹	20	70	180	炭素膜	2.5	—

[0069] 表1に示すように、基材本体のうち中間層と表層の厚みは、水の透過量（透水量）や N_2 透過量に対して大きな影響を及ぼしている。これは、中間層と表層の He 透過抵抗が支持体の He 透過抵抗よりも大きいためである。しかしながら、中間層と表層の厚みは、透過側を減圧した浸透気化分離によって測定される水フラックスの値にはほとんど影響を及ぼしていない。すなわち、中間層と表層の厚みを薄くしたとしても、浸透気化分離や蒸気透過分離における水フラックスを向上させることは困難である。

[0070] 一方で、サンプルNo. 1, 2とサンプルNo. 3, 4を比較すると分かるように、透水量や N_2 透過量に及ぼす影響の小さい支持体の He 透過抵抗が、水フラックスに対して大きな影響を及ぼしている。これは、透過側が減圧される浸透気化膜や蒸気透過膜では、支持体位置は中間層表層より絶対圧が低くなる位置に配置される。そこにおいてガスは大きく体積膨張するため、支持体部分の圧力損失の影響が大きくなるからである。さらに、支持体の圧力損失により、中間層、表層位置は絶対圧が上がり、これにより、ガスの膨張は小さく、中間層、表層位置において圧力損失は相対的に小さくなる。このことは、従来知られていない新たな知見である。

[0071] 具体的には、支持体における He 透過抵抗を $8.3 \times 10^7 Pa \cdot sec / m^2$ 未満とすることが好ましく、 $5.6 \times 10^7 Pa \cdot sec / m^2$ 以下とすることが特に好ましいことが分かった。

[0072] He 透過抵抗は、粗粒骨材や造孔材を添加して支持体の気孔率や細孔径を大きくすることによって低下させることができる。また、 He 透過抵抗は、濾過セルと集水セルの間隔を小さくすることによっても低下させることができる。具体的には、支持体における第1貫通孔と第2貫通孔の間隔を小さくしたり、第1貫通孔と第2貫通孔の内径を小さくすればよい。

[0073] なお、第1貫通孔と第2貫通孔の間隔を小さくすることによって、或いは、第1貫通孔と第2貫通孔の内径を小さくすることによって、単位体積あたりの分離膜の面積が向上するため、分離膜の水透過流量（ $kg / h \cdot 本$ ）を

向上することができる。

符号の説明

[0074]	1 0 0	モノリス型分離膜構造体
	2 0 0	モノリス型基材
	2 1 0	基材本体
	2 1 1	支持体
	2 1 5	中間層
	2 1 6	表層
	3 0 0	分離膜
	T H 1	第 1 貫通孔
	T H 2	第 2 貫通孔

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質材料によって構成され、複数の第1貫通孔と複数の第2貫通孔が形成された支持体と、
前記支持体の第1端面を覆う第1シール部と、
前記支持体の第2端面を覆う第2シール部と、
前記複数の第1貫通孔の内側において筒状に形成され、浸透気化法又は蒸気透過法に用いられる分離膜と、
を備え、
前記複数の第1貫通孔それぞれの両端は、前記第1シール部と前記第2シール部に開口し、
前記複数の第2貫通孔それぞれの両端は、封止部材によって封止されており、
前記支持体におけるヘリウムガスの透過抵抗は、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満である、
モノリス型分離膜構造体。
- [請求項2] 前記支持体におけるヘリウムガスの透過抵抗は、 $5.6 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 以下である、
請求項1に記載のモノリス型分離膜構造体。
- [請求項3] 前記複数の第1貫通孔それぞれの内径は2.5mm以下である、
請求項1又は2に記載のモノリス型分離膜構造体。
- [請求項4] 前記複数の第1貫通孔それぞれと前記複数の第2貫通孔それぞれとの最短距離は0.65mm以下である、
請求項1乃至3のいずれかに記載のモノリス型分離膜構造体。
- [請求項5] 骨材を含む多孔質材料を調製する工程と、
前記多孔質材料によって、複数の第1貫通孔と複数の第2貫通孔を有する支持体を形成する工程と、
前記複数の第2貫通孔それぞれの両端開口を封止する工程と、
前記複数の第1貫通孔の内側において、浸透気化法又は蒸気透過法

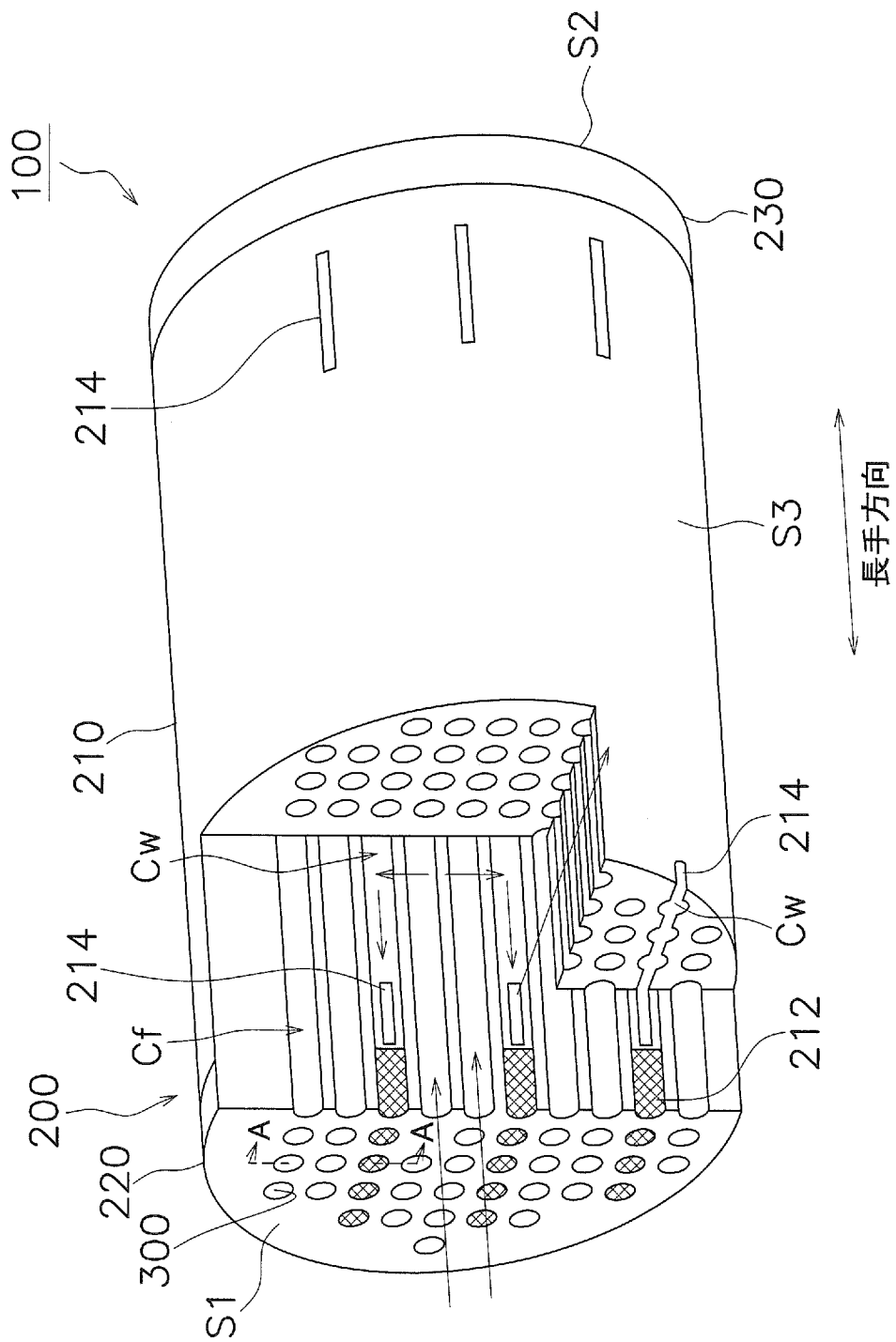
に用いられる分離膜を筒状に形成する工程と、
を備え、

前記支持体におけるヘリウムガスの透過抵抗は、 $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満である、
モノリス型分離膜構造体の製造方法。

[請求項6] 前記多孔質材料を調製する工程において前記骨材に粗粒骨材及び造孔材の少なくとも一方を添加することによって、前記支持体におけるヘリウムガスの透過抵抗を $8.3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{sec} / \text{m}^2$ 未満に調整する、
請求項5に記載のモノリス型分離膜構造体の製造方法。

[請求項7] 請求項1乃至4のいずれかに記載のモノリス型分離膜構造体の前記複数の第1貫通孔に含水有機化合物液体を供給することによって前記含水有機化合物液体から水を分離する工程を備える脱水方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D61/36(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(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)
 B01D61/36, B01D63/00, B01D69/02, B01D69/04, B01D69/10, B01D69/12

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2010/134514 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims; paragraph [0014]; fig. 1 & JP 5599785 B2 & US 2012/0074061 A1 & EP 2433703 A1 & CN 102427872 A	1-7
Y	WO 2011/122059 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0035], [0036], [0046] & JP 5671009 B2 & US 2013/0001156 A1	1-7
Y	JP 2006-231123 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21 May 2015 (21.05.15)	Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)
---	---

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/JP2015/055936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/087356 A1 (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims; paragraphs [0007], [0010], [0053] & JP 3868479 B2 & US 2007/0138083 A1 & EP 1726354 A1 & CN 1929901 A & KR 10-2006-0122957 A	1-7
Y	JP 2004-223416 A (Taiheiyo Cement Corp.), 12 August 2004 (12.08.2004), paragraph [0033] (Family: none)	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. B01D61/36(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i</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>Int.Cl. B01D61/36, B01D63/00, B01D69/02, B01D69/04, B01D69/10, B01D69/12</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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
<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>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">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 style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>WO 2010/134514 A1（日本碍子株式会社）2010.11.25, 請求の範囲、 [0014]、図1 & JP 5599785 B2 & US 2012/0074061 A1 & EP 2433703 A1 & CN 102427872 A</td> <td style="text-align:center;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>WO 2011/122059 A1（日本碍子株式会社）2011.10.06, 請求の範囲、 [0035]、[0036]、[0046] & JP 5671009 B2 & US 2013/0001156 A1</td> <td style="text-align:center;">1-7</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	Y	WO 2010/134514 A1（日本碍子株式会社）2010.11.25, 請求の範囲、 [0014]、図1 & JP 5599785 B2 & US 2012/0074061 A1 & EP 2433703 A1 & CN 102427872 A	1-7	Y	WO 2011/122059 A1（日本碍子株式会社）2011.10.06, 請求の範囲、 [0035]、[0036]、[0046] & JP 5671009 B2 & US 2013/0001156 A1	1-7
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									
Y	WO 2010/134514 A1（日本碍子株式会社）2010.11.25, 請求の範囲、 [0014]、図1 & JP 5599785 B2 & US 2012/0074061 A1 & EP 2433703 A1 & CN 102427872 A	1-7									
Y	WO 2011/122059 A1（日本碍子株式会社）2011.10.06, 請求の範囲、 [0035]、[0036]、[0046] & JP 5671009 B2 & US 2013/0001156 A1	1-7									
<p><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。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <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</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>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</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> </td> </tr> </table>			<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</p>	<p>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</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>* 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</p>	<p>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</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 style="text-align:center;">21.05.2015</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">02.06.2015</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;"> <p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align:center;">手島 理</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p> </td> <td style="width:10%; text-align:center;">4D</td> <td style="width:30%; text-align:center;">5083</td> </tr> </table>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align:center;">手島 理</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	4D	5083						
<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align:center;">手島 理</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	4D	5083									

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
Y	JP 2006-231123 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.09.07, 特許 請求の範囲、[0010] (ファミリーなし)	1-7
Y	WO 2005/087356 A1 (株式会社物産ナノテク研究所) 2005.09.22, 請 求の範囲、[0007]、[0010]、[0053] & JP 3868479 B2 & US 2007/0138083 A1 & EP 1726354 A1 & CN 1929901 A & KR 10-2006-0122957 A	1-7
Y	JP 2004-223416 A (太平洋セメント株式会社) 2004.08.12, [00 33] (ファミリーなし)	1-7