

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-525119

(P2006-525119A)

(43) 公表日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
B01D 63/06	(2006.01)	B01D 63/06 4 D006
B01D 69/12	(2006.01)	B01D 69/12 4 G140
B01D 71/02	(2006.01)	B01D 71/02 500
B01D 53/22	(2006.01)	B01D 53/22
C01B 3/56	(2006.01)	C01B 3/56 Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2006-513462 (P2006-513462)	(71) 出願人	505348359 ウスター ポリテクニック インスティチュート アメリカ合衆国 マサチューセッツ O1 609 ウスター, インスティチュート ロード 100
(86) (22) 出願日	平成16年4月30日 (2004.4.30)	(74) 代理人	100095832 弁理士 細田 芳徳
(85) 翻訳文提出日	平成17年12月2日 (2005.12.2)	(72) 発明者	マー, イー, フア アメリカ合衆国 マサチューセッツ O1 609 ウスター, ウエストウッド ドラ イブ 50
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/013333		
(87) 國際公開番号	W02004/098751		
(87) 國際公開日	平成16年11月18日 (2004.11.18)		
(31) 優先権主張番号	60/467, 493		
(32) 優先日	平成15年5月2日 (2003.5.2)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高タンマン温度中間層を有する複合ガス分離モジュール

(57) 【要約】

複合ガス分離モジュールは、多孔性金属基材；多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで中間層は多孔性金属基材の上に存在する；および高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間層の上に存在する；を含有する。別の態様において、複合ガス分離モジュールは、多孔性金属基材；中間粉末層；および高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間粉末層の上に存在する；を含有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- a) 多孔性金属基材；
- b) 多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで中間層は多孔性金属基材の上に存在する；および
- c) 高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間層の上に存在する；を含有してなる複合ガス分離モジュール。

【請求項 2】

多孔性金属基材がステンレス鋼である請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 3】

多孔性金属基材がクロムおよびニッケルを含む合金である請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 4】

合金がモリブデンをさらに含んでなる請求項 3 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 5】

多孔性金属基材に結合し、中間層の下に存在するセラミックの層をさらに含有してなる請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 6】

粉末が約 0.5 ~ 約 5 ミクロンの範囲の平均粒径を有する請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 7】

粉末が、高密度水素選択膜のタンマン温度より高いタンマン温度を有する請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 8】

粉末が、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末、ゼオライト粉末およびその組み合わせからなる群より選ばれる請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 9】

粉末が、タングステン、銀、酸化銅、酸化アルミニウムおよびその組み合わせからなる群より選ばれる物質を含む請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 10】

中間層が、高密度水素選択膜のタンマン温度より低いか、またはほぼ等しいタンマン温度を有する少なくとも 1 つの物質をさらに含む請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 11】

中間層が、銀、金、銅、セリウムおよびイットリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの物質をさらに含む請求項 10 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 12】

中間層が少なくとも約 1 ミクロンの平均厚さを有する請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 13】

中間層が約 1 ~ 約 10 ミクロンの範囲の平均厚さを有する請求項 12 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 14】

中間層が約 1 ~ 約 5 ミクロンの範囲の平均厚さを有する請求項 13 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 15】

中間層の平均孔サイズが多孔性金属基材の平均孔サイズよりも小さい請求項 1 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 16】

中間層が、頂部側および底部側を有し、中間層が、底部側の多孔性金属基材に直接隣接し、かつ頂部側の高密度水素選択膜に直接的に隣接する請求項 1 記載の複合ガス分離モジ

10

20

30

40

50

ュール。

【請求項 17】

高密度水素選択膜がパラジウムまたはその合金を含んでなる請求項1記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 18】

- a)多孔性金属基材上に該多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層を適用する工程；および
 - b)高密度水素選択膜を中間層上に適用し、それにより複合ガス分離モジュールを形成する工程
- を含む、複合ガス分離モジュールの製造方法。

10

【請求項 19】

中間層を適用する前に多孔性金属基材の表面を酸化する工程をさらに含む請求項18記載の方法。

【請求項 20】

中間層がスラリーから粉末を堆積させることにより適用される請求項18記載の方法。

【請求項 21】

スラリーが水系スラリーである請求項20記載の方法。

【請求項 22】

粉末が約0.5～約5ミクロンの範囲の平均粒径を有する請求項18記載の方法。

【請求項 23】

粉末が、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末、ゼオライト粉末およびその組み合わせからなる群より選ばれる請求項18記載の方法。

20

【請求項 24】

粉末が、タングステン、銀、酸化銅、酸化アルミニウムおよびその組み合わせからなる群より選ばれる物質を含む請求項18記載の方法。

【請求項 25】

中間層が最小約1～約10ミクロンの範囲の平均厚さを有する請求項18記載の方法。

【請求項 26】

中間層の平均孔サイズが多孔性金属基材の平均孔サイズよりも小さい請求項18記載の方法。

30

【請求項 27】

高密度水素選択層を適用する前に中間層を表面活性化する工程をさらに含む請求項18記載の方法。

【請求項 28】

中間層の表面活性化が、水素選択性金属の核で中間層をシーディングすることを含む請求項27記載の方法。

【請求項 29】

高密度水素選択膜の適用が、パラジウムまたはその合金を中間層上に適用することを含む請求項18記載の方法。

【請求項 30】

高密度水素選択膜が、銅、銀、金、白金、ルテニウム、ロジウム、イットリウム、セリウムおよびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの金属と合金化されたパラジウムを含む請求項18記載の方法。

40

【請求項 31】

高密度水素選択膜の適用が、無電解メッキ、電解メッキ、熱蒸着、化学蒸着、噴霧蒸着、スパッタコーティング、電子線蒸発、イオンビーム蒸発または噴霧熱分解からなる群より選ばれる方法により水素選択性金属を中間層上に堆積させることを含む請求項18記載の方法。

【請求項 32】

請求項18記載の方法により製造された複合ガス分離モジュール。

50

【請求項 3 3】

水素ガス含有ガス流を複合ガス分離モジュールに指向させることを含み、複合ガス分離モジュールは：

a) 多孔性金属基材；

b) 多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで、中間層は多孔性金属基材上に存在する；および

c) 高密度水素選択膜、ここで、高密度水素選択性膜は中間層上に存在する；を含み、それにより、水素ガスは高密度水素選択膜を通過することによってガス流から少なくとも部分的に分配される、水素ガス含有ガス流から水素ガスを選択的に分離する方法。

【請求項 3 4】

水素ガス製造反応体を反応させてガス流を生じさせる工程をさらに含む請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 5】

粉末が約0.5～約5ミクロンの範囲の平均粒径を有する請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 6】

粉末が、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末、ゼオライト粉末およびその組み合わせからなる群より選ばれる請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 7】

粉末が、タングステン、銀、酸化銅、酸化アルミニウムおよびその組み合わせからなる群より選ばれる物質を含む請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 8】

中間層が約1～約10ミクロンの範囲の平均厚さを有する請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 3 9】

高密度水素選択膜がパラジウムまたはその合金を含んでなる請求項 3 3 記載の方法。

【請求項 4 0】

a) 多孔性金属基材；

b) 中間粉末層；および

c) 高密度ガス選択膜、ここで高密度ガス選択膜は中間粉末層の上に存在する；を含有してなる複合ガス分離モジュール。

【請求項 4 1】

中間粉末層が、多孔性金属基材の少なくともタンマン温度のタンマン温度を有する粉末を含む請求項 4 0 記載の複合ガス分離モジュール。

【請求項 4 2】

中間粉末層が、約0.5～約5ミクロンの範囲の平均粒径を有する粉末を含む請求項 4 0 記載の複合ガス分離モジュール。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****関連出願**

本出願は、2003年5月2日に出願された米国仮出願第60/467,493号の利益を主張する。前記出願の全教示は、本明細書中に参考として援用される。

【0 0 0 2】**発明の背景**

ガス分離モジュールは、ガス混合物から特定のガスを選択的に分離するのに一般的に用いられる。最も一般的なガス分離モジュールのうちの2つはポリマー膜および金属複合体である。ポリマー膜は、低温でガスを分離するための効果的かつコスト効率のよい選択肢を提供することができる。しかしながら、分離を高温処理と組合せて行わなければならぬ場合、ポリマー膜は一般には不適切である。何故ならば、それらは熱分解する傾向があるからである。

【0 0 0 3】

10

20

30

40

50

高温処理の開発は、より厳しい環境規制に加え、高フラックス、分離の高い選択性、および上昇した温度において作動する能力を提供するガス分離モジュールの利用を必要とする。ポリマーの代わりに、金属複合体モジュールを使用してこれらの必要性を満たすことができる。複合ガス分離モジュールは、多孔性基材上に設けられた選択的ガス透過性を有する金属膜によりなり得る。別法として、ガス分離モジュールは、純粋に、パラジウムなどの水素選択的金属で形成することができる。しかしながら、そのようなモジュールは、生産するのに非常にコストがかかり、高圧および／または高温適用に必要であり得る機械的強度を欠きかねない。

【0004】

特に重要な高温ガス分離の分野は、反応ガス混合物からの水素ガスの分離および精製である。高温で水素を選択的に分離するための複合体モジュールはパラジウム(Pd)膜を含み得る。理想的には、パラジウム膜は水素に対して透過性であるが、他のガスに対しては透過性でない。水素ガス(H_2)が該膜に接触すると、水素分子は解離し、水素原子は該膜に拡散する。従って、水素はパラジウム膜を通じて周囲の環境から選択的に通過することができる。次いで、選択的に分離された水素原子は H_2 ガスに再度会合し、通過してモジュールの反対側で一定容量となる。

【0005】

多孔性基材に結合した水素選択金属膜を有する典型的な複合ガス分離モジュールの有効期間は、しばしば、膜の水素透過性を減少させる膜への基材成分の拡散によって制限される。基材成分の拡散の速度は、基材がそのタンマン(Tammann)温度以上である場合に最大である。そのタンマン温度における金属格子は相当な熱(原子)振動にさらされる。2つの金属の間に界面があれば、かかる熱振動は金属原子の移動度およびその結果としての拡散をかなり増加させる。材料のタンマン温度はケルビンで表したその融解点温度の半分と等しい。例えば、ステンレス鋼基材上の水素選択パラジウム膜の場合には、パラジウムおよびステンレス鋼は、各々、1552 (1825K) および1375~1400 (1648~1673K) の融解点温度を有する。対応するタンマン温度は、各々、約640 (913K) および550~560 (823~833K) である。これらのタンマン温度が低下すると、金属間拡散の大幅な増大が起こり得る温度が確定する。従って、550 の温度では相当な熱振動およびステンレス鋼基材成分のパラジウム膜への拡散が、かかる複合ガス分離モジュールで期待することができる。ステンレス鋼基材成分のパラジウム膜への拡散によって生じた合金は、低下した水素透過性を有することができる。

【0006】

この問題の1つの解決法としては、圧倒的に金属基材よりも、水素選択金属膜に対して基材成分拡散を少なくする傾向があるセラミック基材を用いることであった。しかしながら、セラミック基材は、典型的には、圧倒的に金属の基材よりも脆い。さらに、セラミック基材は製造するのがより困難となりかねず、また、ガス分離システムにおいて他の成分に加えるのがより困難であり得る。

【0007】

また、パラジウムのような水素選択金属で純粋に形成されたガス分離モジュールも用いられてきた。そのようなガス分離モジュールにおける基材の存在の排除は、金属間拡散の問題を除去できる。しかしながら、そのようなモジュールは製造するのが非常に高価であり、高圧および／または高温適応に必要であり得る機械的強度を欠きかねない。例えば、水素選択金属で純粋に形成されたガス分離モジュールは、一般には、適当な機械的強度を供するのに、複合ガス分離モジュールよりもかなり大きな厚みを有しなければならない。厚みのこの増大は、モジュールを介して達成することができるガスフラックスを低下させかねない。

【0008】

従って、前述の問題を克服または最少化する複合ガス分離モジュール(およびその製造方法)に対して要望が存在する。

【0009】

10

20

30

40

50

発明の要旨

本発明は、複合ガス分離モジュール、および複合ガス分離モジュールの製造方法に関する。また、本発明は、水素ガス含有ガス流から水素ガスを選択的に分離する方法にも関する。

【0010】

一つの態様において、複合ガス分離モジュールは、多孔性金属基材；多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで中間層は多孔性金属基材の上に存在する；および高密度水素選択膜(dense hydrogen-selective membrane)、ここで高密度水素選択膜は中間層の上に存在する；を含有する。中間層の粉末は、典型的には、実質的または完全に未焼結である。例えば、多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末は、実質的または完全に未焼結である。

10

【0011】

別の態様において、本発明は、多孔性金属基材；中間粉末層；および高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間粉末層の上に存在する；を含有する複合ガス分離モジュールを含む。中間粉末層は、典型的には実質的または完全に未焼結である粉末を含む。

【0012】

複合ガス分離モジュールの製造方法は、多孔性金属基材上に該多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層を適用する工程；および高密度水素選択膜を中間層上に適用し、それにより複合ガス分離モジュールを形成する工程を含む。本発明はまた、この方法により形成される複合ガス分離モジュールに関する。

20

【0013】

中間層は、高密度水素選択膜のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含み得る。例えば、一つの態様において、中間層は、多孔性金属基材のタンマン温度と高密度水素選択膜のタンマン温度の双方より高いタンマン温度を有する粉末を含む。

【0014】

本発明の1つの局面において、中間層は、金属の膜内への金属間拡散に際して高密度ガス選択膜のガス透過性を高める少なくとも1つの金属を含むことができる。例えば、中間層は、膜への金属間拡散を許容するタンマン温度を有する少なくとも1つの物質をさらに含み得る。一つの態様において、中間層は、高密度水素選択膜のタンマン温度より低いか、またはほぼ等しいタンマン温度を有する少なくとも1つの物質を含み得る。いくつかの態様において、高密度水素選択膜はパラジウムまたはその合金を含む。

30

【0015】

本発明の一つの態様において、水素ガス含有ガス流から水素ガスを選択的に分離する方法は、水素ガス含有ガス流を複合ガス分離モジュールに配向する工程を含み、ここで、この複合ガス分離モジュールは多孔性金属基材；多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで、この中間層は多孔性金属基材の上に存在し；および高密度水素選択膜、ここで、この高密度水素選択膜は中間層の上に存在する；を含む。この方法によって、水素ガスは、高密度水素選択膜を通過することによって、ガス流から少なくとも部分的に分配する。

【0016】

複合ガス分離モジュールの性能は、構成要素の高密度水素選択膜の厚み；膜内の欠陥の数およびサイズ（例えば、孔、穴、クラック、または、または望まないガスの通過を可能とすることによって複合ガス分離モジュールのガス選択を損なう他の物理的条件を損なう）；および膜の組成によって制限され得る。効果的な分離を得るために、高密度水素選択膜は、望まないガスの通過を可能とすることによって所望のガス選択性を生じない領域または点によって破壊されるべきではない。一般に、高温では、複合ガス分離モジュールの隣接構造間の金属原子の金属間拡散の速度は重要なものとなり得る。例えば、多孔性金属基材の金属原子は相当な速度で高密度水素選択膜に拡散できる。それに基材成分が拡散してしまった高密度水素選択膜は、膜を通っての所望のガスの低下したフラックスを生じ得る。例えば、多孔性金属基材からパラジウムまたはパラジウム合金の高密度水素選択膜

40

50

からの成分の拡散は、膜を通っての水素透過フラックスの劣化を引き起こしかねない。

【0017】

本発明の実施は、基材成分の高密度水素選択膜への拡散から保護することができる。基材成分の高密度水素選択膜への拡散を防止または低下させることによって、複合ガス分離モジュールを通ってのガス浸透フラックスは、ガス分離プロセスにおいて複合ガス・分離モジュールの操作を通じて維持することができる。加えて、基材成分の高密度水素選択膜への拡散を防止または低下させるための本明細書中に記載された方法は経済的であって、実施するのが比較的簡単である。

【0018】

ガス分離操作の間に、本明細書中に記載された複合ガス分離モジュールは、高温でおよび／または長期間操作する場合でさえ、膜のブリスターリング、層剥離および／またはクラッキングを避けることができる。

【0019】

一つの態様において、中間層は、多孔性金属基材よりも小さな孔径を有する。例えば、一つの態様において、本明細書に記載のようにして中間層を多孔性金属基材に適用することにより等級付けされた(graded)支持体が形成される。支持体の有効孔径はより小さくできるので、高密度水素選択膜を形成するのにより少量の水素選択金属を用いることができる。かくして、慣用的に製造される複合ガス分離モジュールの高密度水素選択膜よりも希薄水素選択膜を有する複合ガス分離モジュールを製造することができる。希薄水素選択膜を形成することは、多孔性基材に適用して、高密度水素選択膜を形成しなければならない水素選択膜の層の数を減少させることによって製造を単純化することもできる。従って、本発明の実施は、慣用的に製造技術と比較して、複合ガス分離モジュールを製造するための製造コスト、例えば、材料、労働および資本のコストを低減させることができる。

【0020】

希薄水素選択膜は、典型的には、ガスフラックスのより高い速度を生じるので、本明細書中に記載されたように製造された複合ガス分離モジュールはガスフラックス、例えば、水素フラックスのより高い速度を生じさせることができる。かくして、本明細書中記載された複合ガス分離モジュールを利用するガス分離プロセスは、より厚い高密度水素選択膜を使用する慣用的な複合ガス分離モジュールを用いて可能なガス分離のより高い速度を達成することができる。

【0021】

発明の詳細な説明

添付の図面を参照し、本発明の方法の特徴および他の詳細をより具体的に記載し、請求の範囲において指摘する。本発明の特別な態様は説明のために示し、本発明を制限するものではないと理解されるであろう。本発明の主な特徴は、本発明の範囲を逸脱することなく種々の態様で使用することができる。

【0022】

本発明は、(a)多孔性金属基材；(b)多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで中間層は多孔性金属基材の上に存在する；および(c)高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間層の上に存在する；を含む複合ガス分離モジュールに関する。本明細書中に記載された複合ガス分離モジュールは、多孔性金属基材の成分の高密度水素選択膜への拡散を防止または低下させることができる。

【0023】

本明細書中に記載された複合ガス分離モジュールは、例えば、高密度水素選択膜のような高密度ガス選択膜を含む。高密度水素選択膜は、例えば、パラジウムまたはその合金を含むことができる。本明細書中で用いる用語「高密度ガス選択膜」は、ガス選択材料、すなわち、ガスに対して選択的に透過性であって、望まないガスの通過を可能とすることによってガスの分離を損なう領域または点によって重大には破壊されない材料の1つ以上の層を有する複合ガス分離モジュールの構成要素をいう。例えば、一つの態様においては、高密度ガス選択膜は、ガス選択材料の所望のガス選択性特性を有しない領域または点によ

10

20

30

40

50

って重大には破壊されない。高密度ガス選択膜の例は、開いた孔、穴、クラック、および望まないガスの通過を可能とすることによって複合ガス分離モジュールのガス選択を損なう他の物理的条件のような欠陥が実質的でない高密度水素選択膜である。いくつかの態様において、高密度ガス・分離膜は1以上の非金属成分を含有することができるが、本明細書中に記載された高密度ガス・分離膜は少なくとも1つの金属成分（例えばパラジウムまたはその合金のような水素選択金属）も含む。

【0024】

本明細書中で用いる用語「支持体」は、基材、表面処理基材、その上に物質（例えば、ガス選択的膜）が形成された基材、その上に中間層が存在する基材、または続いてメッキされ、その上に高密度ガス選択的膜が形成されたか、または形成されるであろう基材を含む。支持体構造として働くことにより、基材は複合ガス分離モジュールの耐久性および強度を高めることができる。

【0025】

本明細書中で用いる「ガス選択的材料」とは、高密度ガス選択的膜に形成された場合に、高密度ガス選択的膜を通じての、選択ガスまたは選択複数ガスの通過を可能とする材料をいう。適当なガス選択的材料は金属、セラミック（例えば、ペブロスカイトおよびペブロスカイト様材料）およびゼオライト（例えば、MFIおよびゼオライトA、Xなど）を含む。一つの態様において、ガス選択的材料はパラジウムまたはその合金などの水素選択的金属である。適当なパラジウム合金の例は、銅、銀、金、白金、ルテニウム、ロジウム、イットリウム、セリウムおよびインジウムよりなる群から選択される金属の少なくとも1つと合金化されたパラジウムを含む。例えば、白金／銀およびパラジウム／銅合金を用いて、高密度水素選択的膜を形成することができる。一つの態様において、ガス選択的材料は酸素ガス選択的ペブロスカイトなどのセラミックである。

【0026】

その上に高密度ガス選択膜が形成される支持体の側を、本明細書中では、「外側」または「膜側」といい、支持体の反対側を「内側」または「基材側」表面と呼ぶ。しかしながら、高密度ガス選択膜は基材の外側表面および／または内側表面に形成できることに注意すべきである。例えば、高密度ガス選択膜は平面上基材のいずれかまたは双方の表面に形成することができ、あるいは基材チューブの外側および／または内側表面に形成することができる。好ましくは、高密度ガス選択膜は基材のただ1つの表面に、例えば、基材チューブの外側または内側いずれかの表面に形成される。

【0027】

一つの態様において、ガス選択材料は物質の組合せ、例えば、水素選択金属およびゼオライトの組合せを含むことができる。一つの態様において、物質の組合せで用いられるゼオライトはガス選択である。別の態様において、物質の組合せで用いるゼオライトはガス選択ではなく、例えば、物質の組合せで用いるゼオライトは水素選択ではない。

【0028】

複合ガス分離モジュール、複合ガス分離モジュールの製造方法、および水素ガス含有ガス流から水素ガスを選択的に分離する方法を含めた本発明の特別な態様は以下の通りである。複合ガス分離モジュールの任意の構成要素、および複合ガス分離モジュールの製造方法の種々の態様で使用される方法工程の詳細は、後に、別的小見出し下で記載される。

【0029】

図面は、本発明の一つの態様として円筒型複合ガス分離モジュール10を示す。複合ガス分離モジュール10は多孔性基材12、中間層14、および高密度ガス選択膜16を含む。示したように、中間層14および高密度ガス選択膜16は円筒型の多孔性基材12の外側表面上に存在する。図示しない別の態様において、中間層14および高密度ガス選択膜16は（3つの円筒型層の最も内側を形成する高密度ガス選択膜と共に）円筒型の多孔性基材12の内部表面上に存在できるか、あるいは多孔性基材12の内部および外部表面双方に存在することができる。好ましい態様において、中間層14および高密度ガス選択膜16は多孔性基材12の内部または外部表面いずれかのみに存在する。複合ガス分離モジュールは、図面に示した円筒

10

20

30

40

50

型チューブ、または平面状表面を含めた種々の形態のいずれかを取ることができる。一つの態様において、多孔性金属基材12はそれに結合したセラミックの層も含む。

【0030】

本発明の複合ガス分離モジュールは多孔性金属基材を含む。多孔性金属基材は、当業者に知られた種々の構成要素のいずれかから形成することができる。適当な基材構成要素の例は、限定されるものではないが、鉄、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、およびその合金、鋼、ステンレス鋼HASTELLOY(登録商標)合金(例えば、HASTELLOY(登録商標)C-22(登録商標))(Haynes International, Inc., Kokomo, INの商標)およびINCONEL(登録商標)合金(例えば、INCONEL(登録商標)合金625)(INCONELはHuntington Alloys Corp., Huntington WVの商標である)を含む。一つの態様において、多孔性金属基材はクロムおよびニッケルを含む合金(例えば、INCONEL(登録商標)合金625)である。さらなる態様において、合金は、例えば、HASTELLOY(登録商標)C-22(登録商標)またはINCONEL(登録商標)合金625のようなクロム、ニッケル、およびモリブデンを含む。多孔性金属基材は多孔性ステンレス鋼であり得る。基材として用いるのに適した多孔性ステンレス鋼のシリンダーは、例えば、Mott Metallurgical Corporation (Farmington, CT)から、およびPall Corporation (East Hills, NY)から入手できる。

【0031】

当業者は、当該分野で公知の技術を用い、基材の厚み、多孔度、および孔径分布を選択することができる。所望の基材の厚み、多孔度、および孔径分布は、数ある因子の中でも、操作圧力などの最終複合ガス分離モジュールの操作条件に基づいて選択することができる。一般により高い多孔度および一般により小さな孔径を有する基材は、複合ガス分離モジュールの製造に特に適している。いくつかの態様において、基材は約5ないし約75%、または約15ないし約50%の範囲の多孔度を有することができる。基材の孔径分布は変化し得るが、基材は約0.1ミクロン以下ないし約15ミクロン以上の範囲の孔直径を有することができる。一般に、より小さな孔径が好ましい。しかしながら、いくつかの態様においては、より大きな孔径を有する基材が使用され、一般的により小さな孔径を有する粉末層が基材上に形成される(例えば、等級付けされた支持体が形成される)。

【0032】

いくつかの態様において、基材の平均またはメジアン孔径は約0.1ないし約15ミクロン、例えば、約0.1ないし約1、3、5、7または約10ミクロンであり得る。例えば、基材は約0.1ミクロングレードの基材ないし約0.5ミクロングレードの基材とすることができる、例えば、0.1ミクロン、0.2ミクロン、および0.5ミクロングレードのステンレス鋼基材を用いることができる。一つの態様において、基材は0.1ミクロングレードのHASTELLOY(登録商標)合金である。

【0033】

複合ガス分離モジュールは中間層も含み、ここで、中間層は多孔性金属基材上に存在する。一つの態様において、例えば、中間層は頂部側および底部側を有し、中間層は、底部側の多孔性金属基材に直接隣接し、頂部側の高密度水素選択膜に直接的に隣接する。

【0034】

中間層は、多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含み得る。中間層は、高密度水素選択膜のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含み得る。例えば、一つの態様において、中間層は、多孔性金属基材のタンマン温度と高密度水素選択膜のタンマン温度の双方より高いタンマン温度を有する粉末を含む。中間層の粉末は、典型的には、実質的または完全に未焼結である。例えば、多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末は、実質的または完全に未焼結である。

【0035】

別の態様において、本発明は、多孔性金属基材；中間粉末層；および高密度水素選択膜、ここで高密度水素選択膜は中間粉末層の上に存在する；を含有する複合ガス分離モジュールを含む。中間粉末層は、典型的には実質的または完全に未焼結である粉末を含む。

【0036】

10

20

30

40

50

いくつかの態様において、該粉末は、多孔性金属基材の融解点温度より高い融解点温度を有し得る。中間層は、高密度水素選択膜の融解点温度より高い融解点温度を有する粉末を含み得る。例えば、一つの態様において、中間層は、多孔性金属基材の融解点温度と高密度水素選択膜の融解点温度の双方より高い融解点温度を有する粉末を含む。

【0037】

粉末は、とりわけ、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末、ゼオライト粉末およびその組み合わせを含み得る。粉末は、組成および/または粒径が異なる粉末を含む異なる粉末のブレンドまたは積層体を含み得る。例えば、一つの態様において、粉末は、タンゲステン粉末および銀粉末を含む。粉末粒子は、種々の形態および形状を有し得る。例えば、粉末粒子は、規則正しくてもよく、非晶質であってもよい。一つの態様において、粉末は、球状またはほぼ球状の粒子を含む。

【0038】

中間層の粉末は、例えば、タンゲステン、銀、酸化銅、酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素、酸化クロムおよびその組み合わせなどの物質を含み得る。種々の態様において、粉末は、例えば約1～約5ミクロンの粒径または1ミクロン未満の粒径のタンゲステン粉末；例えば約0.5～約1ミクロンのサイズの球状粒子または約0.6～約2ミクロンのサイズの粒子の銀粉末；例えば5ミクロン未満または約0.01ミクロンの酸化銅(II)粉末粒子；例えば約0.01～約5ミクロンの酸化アルミニウム(Al_2O_3)粉末粒子；他のセラミック粉末；ゼオライト粉末；およびその組み合わせを含み得る。

【0039】

中間層の粉末は、多孔性金属基材と高密度水素選択膜間の望ましくない金属間拡散の抑制を補助する粒径を有し得る。一つの態様において、粉末は、少なくとも約0.1、0.5、1または少なくとも約5ミクロンなどの少なくとも約0.01ミクロンの平均粒径を有し得る。いくつかの態様において、粉末は、1、0.5、0.1未満、または0.01ミクロンなどの5ミクロン未満の平均粒径を有し得る。一つの態様において、粉末は、例えば、約1～約5ミクロンまたは約0.6～約2ミクロンなどの約0.5～約5ミクロンの平均粒径を有する。

【0040】

一つの態様において、中間層は少なくとも約1、2、3、4ミクロン、または少なくとも約5ミクロンの厚みである。例えば、中間層は、約1～約5または約5～約10ミクロンなどの約1～約10ミクロンの厚みとすることができます。一つの態様において、中間層は多孔性基材よりもヘリウムガスフラックスに対して有意には多孔性が低くはない。中間層は、多孔性金属基材の平均孔径未満の平均孔径を有することができる。一つの態様において、中間層の最大孔は、多孔性金属基材の最大孔よりも小さい。

【0041】

中間層は、多孔性金属基材および高密度ガス選択膜の間の金属間拡散に対して保護することができる。いくつかの態様において、金属間拡散は多孔性金属基材および中間層の間で起こることができるが、この拡散は高密度ガス選択膜の性能を実質的には損なわない。本発明の1つの局面において、中間層は、金属の膜内への金属間拡散に際して高密度ガス選択膜のガス透過性を高める少なくとも1つの金属を含むことができる。例えば、中間層は、高密度水素選択膜のタンマン温度より低いか、またはほぼ等しいタンマン温度を有する少なくとも1つの物質をさらに含み得る。一つの態様において、中間層は、銀、金、銅、セリウムおよびイットリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの物質をさらに含む。

【0042】

いくつかの態様において、中間層および高密度ガス選択膜の間のいくつかの種の金属間拡散は膜の透過性を高める。いずれかの特定の理論に拘束されるつもりはないが、中間層および高密度ガス選択膜の間の膜浸透を高める濃度の種の金属間拡散は、膜のガス選択性に対して有害であるとは考えられない。例えば、中間層原子の高密度水素選択膜の拡散を介するパラジウム合金の形成は、パラジウムまたはその合金を含む高密度水素選択膜の水素透過性を高めることができる。いくつかの態様において、中間層は、パラジウム、銀、

10

20

30

40

50

金、銅、セリウムおよび／またはイットリウムを含み、高密度ガス選択膜はパラジウムを含み、中間層から高密度ガス選択膜へのこれらの金属の1つ以上の金属間拡散は、膜を通っての選択的ガス透過を改良する。好ましくは、一つの態様において、中間層は、その材料の膜への拡散に際して高密度ガス選択膜の性能の実質的な低下を引き起こすある濃度の材料を含まない。

【0043】

いくつかの態様において、本発明の中間層は、高密度ガス選択膜の多孔性金属基材への接着を改良することができる。例えば、ガス分離操作の間に、本明細書中に記載された複合ガス分離モジュールは、高温および／または長時間で操作する場合でさえ、膜のブリスタリング、層剥離および／またはクラッキングを回避することができる。いずれかの特定の理論に拘束されるつもりはないが、接着の改良は、中間層の金属粒子の相互拡散および／または一方側の中間層および多孔性金属基材と、他方側の高密度ガス選択膜との間の金属間拡散に由来すると考えられる、例えば、複合ガス分離モジュールを操作温度（例えば、約350～約600）まで加熱した場合に、相互拡散が起こり得る。

【0044】

複合ガス分離モジュールは、さらに、後記する中間層の基礎となる基材表面処理を含むことができる。例えば、セラミックの層を多孔性金属基材に結合させ、中間層の下に存在させることができる。セラミックは酸化物、窒化物および／または炭化物、例えば、酸化鉄、窒化鉄、炭化鉄および／または酸化アルミニウムを含むことができる。

【0045】

また、複合ガス分離モジュールはパラジウム、金および白金よりなる群から選択される金属の層を含むことができ、ここで、金属の層は多孔性金属基材および／または基材表面処理の上に存在し、中間層の下に存在する、金属のそのような堆積物は後に議論する。

【0046】

複合ガス分離モジュールは高密度ガス選択膜を含み、ここで、この高密度ガス選択膜は中間層の上に存在する。一つの態様において、高密度ガス選択膜は水素に対して選択的に透過性であり、例えば、高密度ガス選択膜は高密度水素選択膜であり、1以上の水素選択金属またはその合金を含むことができる。「水素選択金属」は、限定されるものではないが、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、バナジウム(V)、パラジウム(Pd)、ジルコニウム(Zr)およびその水素選択合金を含む。パラジウムおよびパラジウムの合金が好ましい。例えば、パラジウムは銅、銀、金、白金、ルテニウム、ロジウム、イットリウム、セリウムおよびインジウムよりなる群から選択される金属の少なくとも1つと合金化させることができる。

【0047】

ガス分離モジュールが約300未満の温度で用いるべき場合、高密度ガス選択膜は、例えば、約75～約77重量パーセントのパラジウムおよび約25～約23重量パーセントの銀の合金のようなパラジウム合金で形成することができる。合金は典型的には低温において好ましい。なぜならば、純粋なパラジウムは約300以下において水素の存在下で相変化を受けかねず、この相変化は、水素の存在下における反復したサイクリングの後に膜の脆化およびクラッキングに導きかねないからである。

【0048】

一つの態様において、高密度ガス・分離膜は1以上の非-金属化合物を含むことができる。もう一つの態様において、高密度ガス・分離膜が、ガス選択材料ではない1以上の成分、例えば、水素選択材料ではない成分を含むことができる。

【0049】

一つの態様において、高密度ガス選択膜の厚みは多孔性基材の最大孔の直径の約3倍未満である。例えば、高密度ガス選択膜の厚みは多孔性基材の最大孔の直径の約2.5、2倍未満、または約1.5倍未満とすることができます。高密度ガス選択膜の厚みは、因子の中でも、多孔性基材における最大孔のサイズに依存することができ、いくつかの態様において、高密度ガス選択膜は厚みが約25、20、15、12ミクロン未満、または約10ミクロン未満で

10

20

30

40

50

ある。例えば、一つの態様において、高密度ガス選択膜の厚みは約3~14ミクロンのような約14ミクロン未満である。一つの特別な態様において、高密度ガス選択膜は実質的に均一な厚みのものである。

【0050】

一つの局面において、本明細書中に記載された複合ガス分離モジュールの性能は、操作の間にモジュールを通る水素フラックスを測定することによって評価することができる。例えば、複合ガス分離モジュールを通る水素フラックスは一つの態様において、約350において少なくとも約 $4(\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{hr})_{\text{STP}}$ であり、水素分圧の差は約1バールである。

【0051】

一つの局面において、本発明は、(a)多孔性金属基材の上に該多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層を適用し；次いで、(b)中間層上に高密度水素選択膜を適用し、それにより、複合ガス分離モジュールを形成する工程を含む、複合ガス分離モジュールの製造方法を含む。適当な多孔性金属基材、中間層および高密度水素選択膜は前述した。適当な製造技術の記載は後に述べる。

【0052】

好ましい製造方法においては、例えば、ほぼ60 の超音波浴に基材を約半時間浸漬するように、アルカリ性溶液で基材を処理することによって、いずれの汚染物も基材から洗浄する。典型的には、洗浄に続いて灌ぎ、例えば、基材を水道水、脱イオン水およびイソプロパノールで順次に灌ぐ。また、多孔性基材の調製は表面処理；後に記載する、基材を酸化するようなさらなる金属間拡散障壁の形成；後に記載する表面活性化；および／または多孔性金属基材の上に中間層を適用するに先立ち、後に記載するような、パラジウム、金または白金のような金属の堆積を含むことができる。

【0053】

中間層は、一般的に、高密度ガス選択膜の適用の前に、多孔性金属基材の上に適用する。一つの態様において、中間層は、最初に多孔性金属基材の上に適用され、多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含み、次いで、高密度ガス選択膜（例えば、水素選択膜）を中間層の上に適用する。

【0054】

中間層は、多孔性表面上に粉末を適用するためのいくつかの技術のいずれかを用いて適用され得る。例えば、中間層は、ガス（例えば、ガス流）により支持体に移された粉末粒子を用いて適用され得る。他の態様において、粉末粒子は、支持体上に押し付けられる、および／または擦りつけられる。一つの態様において、中間層は、スラリーまたは懸濁液から粉末を堆積させることにより適用される。例えば、一つの態様において、中間層は、液体系、例えば水系のスラリーまたは懸濁液から粉末を堆積させることにより適用され得る。いくつかの態様において、中間層は、例えば、数種の異なる物質を含むスラリーまたは懸濁液から、種々の組成および／または粒径の数種類の粉末を堆積させることにより適用され得る。例えば、一つの態様において、水を、タングステン粒子、銀粒子、酸化銅粒子、酸化アルミニウム粒子、セラミック粒子、ゼオライト粒子、および／またはその組み合わせと混合することによって水系スラリーを調製する。

【0055】

スラリーは、例えば、約0.1~約30g/Lの粉末粒子を含み得る。例えば、スラリーは、約0.1~約20g/L、約1~約15g/L、約5~約15g/L、約8~約12g/L、または約10g/Lの、多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末粒子を含み得る。例えば、一つの態様において、スラリーは、約0.1~約20g/Lのタングステン粉末を含み得る。

【0056】

いくつかの態様において、粉末粒子の凝集および／または沈降を抑制または遅滞させる添加剤をスラリーまたは懸濁液に添加する。例えば、一つの態様において、ポリ（エチレングリコール）（PEG）などのポリマーをスラリーまたは懸濁液に添加する。例えば、一つの態様において、スラリーは、約1~25、約5~15、または約10グラム／リットルのPEGなどを含み得る。一つの特定の態様において、スラリーは、約5~15グラムのタングス

10

20

30

40

50

テン粉末粒子などの金属粒子および約5～15グラムのPEGなどのポリマーを含み得る。いくつかの態様において、添加剤は、結合剤としての機能を果たすことにより、取扱い時の濾過ケーキの機械的強度を高め得る。

【0057】

中間層は、スラリーを多孔性支持体を介して濾過することによってスラリーまたは懸濁液から粉末を堆積させることにより適用され得る。例えば、一つの態様において、粉末は、スラリーを多孔性支持体を介して濾過した後に、濾過ケーキとして多孔性支持体上に堆積される。いくつかの態様において、多孔性支持体の一方の側に真空を適用し、多孔性支持体の反対側にスラリーを適用する。このようにして、スラリーが適用される側に濾過ケーキが蓄積され得、支持体の真空が適用される側にて濾液が回収され得る。一つの態様において、管状支持体の管側に真空を適用し、管状支持体の膜側にスラリーを適用する。

【0058】

いくつかの態様において、中間層は、水系スラリーなどの液系組成物を用いて適用される。粉末の堆積に続き、液に濡らされた粉末を乾燥し得る。他の態様において、続く高密度水素選択膜の適用が中間層上において行なうため、粉末を濡れたまま維持してもよい。例えば、いくつかの態様において、後続の表面活性化工程の前において、スラリーまたは懸濁液により適用された濾過ケーキを乾燥させる。他の態様において、後続の表面活性化工程の前において、スラリーまたは懸濁液により適用された濾過ケーキを濡れたまま維持する。

【0059】

一つの態様において、本発明は、水素選択金属を中間層上に堆積させ、それにより、被覆基材を形成し、被覆基材の表面を研磨し、それにより、高密度ガス選択膜（例えば、高密度水素選択膜）が中間層上に形成する前に、研磨された基材を形成する工程を含むことができる。堆積された材料の研磨は、後にさらに記載する。

【0060】

中間層の適用に続き、高密度ガス選択膜を中間層の上に適用する。例えば、高密度ガス選択膜はガス選択金属、例えば、水素選択金属を中間層の上に堆積させることによって適用することができる。いずれかの特定の理論に拘束されるつもりはないが、金属（例えば、水素選択金属）の層を中間層上に堆積させることにより、中間層を機械的に安定させることができると考えられる。

【0061】

一つの態様において、パラジウムまたはその合金は、中間層の上に堆積させ、例えば、無電解によりメッキし、それにより、高密度ガス選択膜を形成する。高密度ガス選択膜の適用は、高密度ガス選択膜成分を堆積させる前に中間多孔性金属を表面活性化させることを含むことができる。いくつかの態様において、多孔性支持体の一方の側に真空を適用し、多孔性支持体の反対側に活性化組成物を適用する。一つの態様において、管状支持体の管側に真空を適用し、管状支持体の膜側に活性化組成物を適用する。

【0062】

高密度ガス選択膜、例えば、水素選択金属またはその合金の成分を、そのような材料を支持体上に堆積させるための当該分野で公知の技術のいずれかを用いて、中間層の上に堆積させることができる。例えば、高密度ガス選択膜の成分は、無電解メッキ、熱蒸着、化学蒸着、電解メッキ、噴霧蒸着、スパッタコーティング、電子線蒸発、イオンビーム蒸発または噴霧熱分解を用いて支持体上に堆積させることができる。いくつかの態様において、多孔性支持体の一方の側に真空を適用し、多孔性支持体の反対側にメッキ用組成物を適用する。一つの態様において、管状支持体の管側に真空を適用し、管状支持体の膜側にメッキ用組成物を適用する。

【0063】

ガス選択金属の合金は、高密度ガス選択膜の成分として中間層の上に堆積させることができる。一つの態様において、パラジウム／銀合金は、無電解堆積により支持体上にまずパラジウムを堆積させ、次いで、無電解堆積により支持体上に銀を堆積させることによっ

10

20

30

40

50

て形成される、次いで、銀および白金層を、例えば、不活性または水素雰囲気中で約500～約1000まで加熱することによって合金膜層を形成させることができる。一つの態様において、金属成分を支持体上に共堆積させて、純粋な金属成分の小さなポケットの微粉砕混合物の層を形成させることができる。もう一つの態様において、スパッタリングまたは化学気相蒸着のような技術を用いて、2以上の金属を同時に堆積させて、支持体上に合金層を形成させる。

【0064】

一つの局面において、本発明は、水素ガス含有ガス流から水素ガスを選択的に分離する方法を含み、この方法により、水素ガスは高密度水素選択膜を通過することによってガス流から少なくとも部分的に分配される。この方法は水素ガス含有ガス流を複合ガス分離モジュールに向けることを含み、ここで、複合ガス分離モジュールは(a)多孔性金属基材；(b)多孔性金属基材のタンマン温度より高いタンマン温度を有する粉末を含む中間層、ここで、中間層は多孔性金属基材上に存在し；および(c)高密度水素選択膜、ここで、この高密度金属選択性膜は中間層の上に存在する；を含む。一つの局面において、セラミックの層を多孔性金属基材に結合させることができ、それは中間層の下に存在する。中間層は、本明細書中に記載された技術のいずれかを用いて形成することができる。好ましくは、水素選択膜はパラジウムまたはその合金を含む。

【0065】

複合ガス分離モジュールを水素ガス含有雰囲気（例えば、ガス流）に暴露すると、高密度水素選択膜は水素ガスを解離させ、膜を通って拡散させることができる。その結果、水素を水素ガス含有ガス流から選択的に取り出してガス分離モジュールの反対側に一定容量とする。水素ガス含有ガス流の水素分圧がガス分離モジュールの反対側の水素分圧よりも大きい水素の圧力勾配を維持して、複合ガス分離モジュールの高密度水素選択膜を通っての水素フラックスを増加させることができる。

【0066】

それに対して複合ガス分離モジュールがよく適合する具体的適用は、限定されるものではないが、水素化／脱水素化反応、メタン／蒸気改質反応、および他の蒸気改質反応またはメタンの自動熱改質を含む。一つの態様において、本発明は、水素ガス-製造反応体を反応させて、それから水素ガスが少なくとも部分的に分配されるガス流を生じさせる工程を含む。

【0067】

脱水素化反応において、反応生成物は水素ガスを含む。その少なくとも1つは分子-結合水素を含む反応体は、本明細書中に記載した複合ガス分離モジュールの周囲、間またはその中に置くことができる。反応が進行するにつれ、水素ガスが、複合ガス分離モジュールによって、反応体がそこで反応する容量から取り出しができる。これらの反応は一般に熱力学的平衡制御されるので、反応は、水素ガスの蓄積によって制限でき、十分な量の水素ガスが蓄積すると、反応は平衡に到達する。しかしながら、水素が反応から分離されると、変換は95%以上に到達することができる。メタン／蒸気改質において、メタンおよび蒸気を、触媒の存在下で、管状複合ガス分離モジュールを通って、またその周りを通過することができる。メタンおよび蒸気は反応して、二酸化炭素および水素を生じ、水素は高密度水素選択膜を通って解離することができ、それにより、他のガスから分離される。

【0068】

本発明の種々の態様で使用することができる特別な方法工程の詳細は別的小見出し下で以下に掲げる。

【0069】

基材表面処理

複合ガス分離モジュールを形成するための本発明の方法は、中間層の多孔性金属基材上への適用に先立ち、多孔性金属基材を表面処理することも含むことができる。例えば、複合ガス分離モジュールを形成するための本発明の方法は、中間層を多孔性基材の上に適用

10

20

30

40

50

するに先立ち、さらなる金属間拡散バリアを多孔性基材上に形成することも含むことができる。一つの態様において、さらなる金属間拡散バリア（例えば、酸化物層金属間拡散バリア）の形成は、イン・サイチュで基材を酸化することも含む。

【0070】

この方法は、中間層を多孔性金属基材上に適用する前に、多孔性金属基材の表面にセラミックコーティングを形成する工程を含むことができる。一つの態様において、多孔性金属基材の表面に存在する金属を酸化する。かくして、基材表面に存在する金属は基材に結合した酸化された状態となる。もう一つの態様において、金属は多孔性金属基材の表面に堆積され、引き続いて中間層を多孔性金属基材の上に適用するに先立ち酸化される。他の態様において、窒化物層を、例えば、アンモニア担持、または窒素ベースの雰囲気中で基材を酸化させることによって（中間層を多孔性金属基材の上に適用するに先立ち）多孔性金属基材の表面に形成することができるか、あるいは例えば、炭化水素ガスを含む雰囲気中で多孔性金属基材を酸化することによって、炭化物層を形成することができる。複合ガス分離モジュールの安定性を高めるために、特に、それを高温で用いる場合、基材を、さらに、アルミナ、シリカ、ムライト、コウジエライト、ジルコニア、チタニア、酸化タンタル、タンゲステンまたは酸化マグネシウムの層のような、第二の保護層で被覆することができる。

【0071】

表面処理基材を有する複合ガス分離モジュール、および基材を表面処理する方法は、ここに引用してその全内容を援用する、Maらに対して2000年11月28日に発行された米国特許第6,152,987号に記載されている。

【0072】

更なる金属間拡散バリア

本明細書中に記載された本発明の方法は、第一の材料を多孔性基材上に付着させるに先立ち多孔性基材に金属間拡散バリアを形成させることも含むことができる。1つの態様において、金属間拡散バリア（例えば、酸化物層金属間拡散バリア）を形成することは、前記した基材表面処理の見出し下で記載されたように基材をイン・サイチュで酸化することを含む。もう1つの態様において、金属間拡散バリアは付着された金属の1以上の層を含む。例えば、多孔性金属層金属間拡散バリアを適用することは多孔性基材の表面上に金属の1以上の多孔性層を適用することを含むことができる。

【0073】

1つの態様において、多孔性金属層金属間拡散バリアはパラジウムまたはその合金および銅または銀、またはその合金などのIB族金属を含む。例えば、金属間拡散バリアは、パラジウムおよび第IB族金属またはその合金の交互の多孔性層を含むことができる。金属間拡散バリアを含む複合ガス分離モジュールを製造する方法は、本明細書中に参考としてその全体を各々援用する、2003年3月21日に出願されたMaらによる「Method of Making Intermetallic Diffusion Barrier」と題された米国仮特許出願第60/457,061号、および代理人整理番号1021.2005-001下でこれとともに同日に出願されたMa, らによる「Composite Gas Separation Modules Having Intermediate Porous Metal Layers」と題された米国特許出願第10/804,846号でさらに議論されている。

【0074】

多孔性基材への金属の堆積

また、複合ガス分離モジュールを形成するための本発明の方法は、中間層を多孔性基材上に適用するに先立ち、パラジウム、金および銀よりなる群から選択される金属を多孔性基材上に堆積させることを含むこともできる。好ましくは、多孔性基材上の金属のこの堆積は、基材の輸送抵抗性を有意に増加させない。一つの態様において、この金属の堆積の厚みは高密度ガス選択膜の最終厚みの約10、7、5、3パーセント未満、または約1パーセント未満である。

【0075】

この手順は、金属を多孔性基材上に堆積させるに先立ち、後に記載するように、多孔性

基材を表面活性化することを含むことができる。多孔性基材上のパラジウム、金は合成後腐食から基材を保護するのを助けることができる。一つの態様において、多孔性基材上へのパラジウム、金および／または白金の堆積は、後に記載する、酸化物層金属間拡散障壁のようなさらなる金属間拡散障壁の形成に続いて成される。

【0076】

一つの態様において、基材の孔壁を被覆するのに十分な少量の金属を、基材多孔率の大幅な低下なくして多孔性基材上に堆積させる。典型的には、多孔性基材上へのパラジウム、金および／または白金の堆積は、ガス選択膜が形成する側と反対の基材の側で表面活性化およびメッキすることによってなされる。例えば、一つの態様において、パラジウム、金および／または白金の堆積は（例えば、無電解メッキ溶液を用いて）基材チューブの内側から形成され、高密度ガス選択膜を、引き続いて、基材チューブの内側に形成する。10

【0077】

表面活性化

複合ガス分離モジュールを形成する本発明の方法は、所望の材料（例えば、中間層、高密度ガス選択膜の成分、または多孔性基材に堆積された金属）の堆積に先立って支持体を表面活性化することを含むことができる。例えば、多孔性基材は、水素選択金属またはその合金を支持体上に堆積させるのに先立って表面活性化することができる。一つの態様において、中間層の表面は、高密度ガス選択膜を中間層の上に適用するに先立ち表面活性化する。加えて、高密度ガス選択膜を中間層の上に適用することは、高密度ガス選択膜の成分の適用の間に支持体を表面活性化することを含むことができる。20

【0078】

一つの態様において、表面活性化は、パラジウム核のような水素選択金属の核で支持体の表面をシーディングすることも含む。いずれかの特定の理論に拘束されるつもりはないが、表面活性化された支持体を無電解メッキすると、表面活性化基材上のパラジウム核が、ヒドラジンのような還元剤の存在下で、表面の転移性白金塩錯体を還元する自動触媒プロセスを開始させる。

【0079】

一つの態様において、支持体は、それを、例えば、塩化第一スズ(SnCl_2)水溶液および塩化パラジウム(PdCl_2)水溶液のような液体活性化組成物で処理することによって表面活性化する。一つの態様において、支持体を表面活性化して、水素選択パラジウムの核で支持体の表面の実質的に全てをシーディングする。例えば、まずそれを約5分のような適当な時間、酸性 SnCl_2 水溶液浴（例えば、約1g/Lの SnCl_2 水溶液浴）に浸漬させて、支持体を感化することができる。かくして、支持体を約5分のような適当な時間、酸性 PdCl_2 水溶液浴（例えば、約0.1g/Lの PdCl_2 水溶液浴）に浸漬させて、支持体をパラジウム核でシーディングすることができる。各浴の温度は、典型的には、約15～約25、例えば、約20である。通常、 SnCl_2 浴中の各浸漬の後に、支持体を水、例えば、脱イオン水で灌ぐ。典型的には、 PdCl_2 浴中の各浸漬の後に、支持体をまず塩酸、好ましくは希塩酸、例えば、0.01M塩酸、次いで、水で灌ぐ。塩酸での灌ぎを用いて、パラジウムイオンの加水分解を妨げることができる。30

【0080】

灌ぎの間、酸性塩化第一スズ浴中の支持体の浸漬の後、支持体の表面の第一スズイオンを部分的に加水分解して、比較的に不溶性の生成物、例えば、 $\text{Sn(OH)}_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ および他のより複雑なヒドロキシリル-塩化物を形成させることができる。加水分解の生成物は、数オングストロームのオーダーの厚みを有する層として表面に強く堆積させることができる。この層の組成、構造および厚みは、塩化第一スズに対する塩酸塩の比率；支持体表面の構造、粗さおよび形状；および灌ぎの水力学方法のような因子に依存することができる。この層は PdCl_2 浴からの Pd^{2+} イオンを Pd^0 まで還元して、支持体の表面に核またはシードを形成すると考えられる。40

【0081】

一般に、 SnCl_2 で、次いで、 PdCl_2 で支持体を処理する前述のプロセスは、必要に応じて50

反復して、表面活性化支持体を得る。SnCl₂での、次いでPdCl₂での処理の反復の正確な数は、望まれる表面活性化の強度に依存する。典型的には、SnCl₂、次いでPdCl₂での処理は約2～約10回のように少なくとも1回、好ましくは約2～約5回行う。一つの態様において、表面活性化支持体は均一な暗い茶色および平滑な表面を有する。

【0082】

かくして、表面活性化支持体はパラジウム核の多数の薄い層を有する構造を含むことができ、各々が(SnCl₂、次いでPdCl₂で支持体を処理するような)表面活性化プロセスを行った後に形成される。これらの予めシーディングされたパラジウム核は、無電解パラジウムメッキの開始において自動触媒プロセスの誘導期間を減少させることができる。

【0083】

パラジウム核を用いる支持体の表面活性化を前述で説明したが、他の金属もメッキに適した表面活性化支持体を形成するための方法は当業者によく知られている。

【0084】

別法として、金属または合金(例えば、パラジウムまたはその合金)を、支持体の表面活性化なくして支持体上に堆積させることができる。しかしながら、表面活性化なくしては、支持体の金属でのメッキは遅くなり得る。

【0085】

金属堆積

金属の支持体上への堆積は、支持体を金属(例えば、水素選択的金属)で支持体をメッキすることを含むことができる。例えば、多孔性支持体上への金属の堆積、多孔性金属基材への金属の堆積、多孔性金属層金属間拡散バリアの適用および/または高密度ガス選択性の適用は、以下の方法などの無電解メッキ技術を使用することができる。

【0086】

一つの態様において、メッキは無電解メッキによって行われる。例えば、パラジウム堆積は化学式IおよびIIの自己触媒反応に従って起こり得る。



または



【0087】

一つの態様において、以下の: 4.0g/L Pd(NH₃)₄Cl₂ · H₂O; 198mL/L NH₄OH(28%); 40.1g/L Na₂EDTA; および5.6～7.6mL/L H₂NNH₂(1M)を含むメッキ溶液を調製する。このメッキ溶液は、例えば、約60などの、約20～約90の温度に維持することができる。典型的には、メッキ溶液はほぼ10.4のpHを有し、メッキ面積の平方センチメートル当たりほぼ3.5cm³の溶液を供するのに十分な量で供される。

【0088】

メッキ溶液は、ジャケットに付して、温度制御を供することができるメッキ容器に含まれることができる。例えば、メッキ容器は温度制御された水浴中に維持することができる。支持体は、典型的には、メッキ溶液に導入して、パラジウムの堆積を開始させる。

【0089】

支持体へのパラジウムの定常状態堆積の約1時間の後に、メッキ活性はパラジウムイオンおよびヒドラジン(H₂NNH₂)の枯渇、およびメッキ溶液のpHの低下と共に減少する。メッキ溶液の枯渇の後、新しい溶液を供し、該手法を反復することができる。各メッキのための堆積の安定した高い速度は、メッキ溶液を変化させることによるのみならず、メッキ間に堆積した金属を注意深く灌ぐことによっても達成することができる。典型的には、堆積した金属は約50～約60にて約2～約5分間、例えば、脱イオン水で最低約5回灌ぐ。

【0090】

無電解メッキの代替法として、熱蒸着、化学気相蒸着、電解メッキ、噴霧蒸着、スパッタコーティング、電子線蒸発、イオンビーム蒸発または噴霧熱分解のような当該分野で知られた他の適当な金属蒸着技術によって支持体上に堆積させることができる。

【0091】

10

20

30

40

50

選択メッキ

一つの態様において、本発明は、さらに、欠陥に最も近い支持体を選択的に表面活性化し、次いで、支持体の選択的に表面活性化された部分に材料を優先的に堆積させることを含むことができる。例えば、支持体を、中間層の適用に続き、水素選択金属（またはその合金）で選択的にメッキすることができる。1つの態様において、中間層の上に高密度水素選択膜を適用することは、支持体を水素選択金属またはその合金で選択的にメッキすることを含むことができる。

【0092】

欠陥に最も近い支持体を選択的に表面活性化し、次いで、支持体の選択的に表面活性化された部分に材料を優先的に堆積させることを含むガス分離モジュールの製造方法は、各々、本明細書に参照としてその全てを組み込む、2003年3月21日に出願されたMaらによる「Method of producing Thin Palladium and Palladium Alloy Layers」と題された米国特許出願第60/456,931号で、Maらによる米国特許出願第10/804,848号「Method for Curing Defects in the Fabrication of a Composite Gas Separation Module」で議論されている。

【0093】

堆積された材料の研磨

一つの態様において、本発明は、堆積された材料を研磨するさらなる工程を含む。例えば、1つの態様において、高密度ガス選択膜を適用するに先立ち、ガス選択性材料などの材料は、中間層の上に適用する。もう一つの態様において、高密度ガス選択膜を適用するに先立ち、ガス選択性材料のような材料を中間層の上に適用し、次いで、高密度ガス選択膜を適用するに先立ち、生成物を研磨することができる。もう一つの態様において、高密度ガス選択膜の第一の成分を中間層の上に適用することができ、堆積した第一の成分を研磨することができ、次いで、高密度ガス選択膜の第二の成分を、研磨し、堆積された第一の成分の上に適用することができる。

【0094】

堆積された材料の研磨は、材料、例えば、水素選択金属またはその合金のようなガス選択性材料の引き続いての適用において、中間層の多孔性形態の反復を低下または防止するのを助けることができる。一つの態様において、中間層を多孔性基材の上に形成し；中間層を研磨し、それにより、研磨された中間層を形成し；ガス選択性材料を研磨された中間層上に堆積させる。

【0095】

堆積された材料を研磨することを含む複合ガス分離モジュールの製造方法は、各々、本明細書に参照として全てを組み込む、2003年3月21日に出願されたMaらによる「Method for producing Dense Selective Layers」米国特許出願第60/456,930号、およびMaらによる米国特許出願第10/804,847号「Method for Fabricating Composite Gas Separation Modules」でさらに議論されている。

【0096】

リン酸塩を形成するための塩化物の反応

表面活性化された支持体、高密度ガス選択膜、または本明細書中に記載された他の中間生成物は塩化物アニオンを含むことができる。表面活性化または無電解メッキ工程に由来する残存金属塩化物は、支持体の孔に残り得る。一つの態様において、本発明は、例えば、リン酸水溶液、例えば、10%リン酸溶液での処理によって、残存金属塩化物を除去することを含む。例えば、この処理は、室温での、残存金属塩化物を金属リン酸塩に変換するのに十分な時間、例えば、約30分での10%リン酸溶液の適用、続いての適当な濯ぎおよび乾燥、例えば、約30分間の脱イオン水でのすすぎ、および約120℃における少なくとも約2時間の乾燥を含むことができる。

【0097】

従って、複合ガス分離モジュールを形成するための本発明の方法は、塩化物アニオンを反応させて金属ホスフェートを形成するための工程をさらに含むことができる。例えば、

10

20

30

40

50

残存金属塩化物は、高密度ガス選択膜成分の堆積の間に除去することができる。リン酸水溶液での処理は、塩化物アニオンを交換して、不溶性金属リン酸塩を形成するのを促進することができる。孔からの金属塩化物の除去は、引き続いてのメッキ工程および後合成の間に、支持体の腐食を低下または実質的に排除することができる。加えて、形成された金属リン酸塩は、高温にて、高密度水素選択膜における金属塩化物よりもより安定であり得る。この方法は支持体中の金属塩化物の形成を遅らすことができ、ならびに無電解メッキ溶液および活性化組成物で用いられる金属塩化物の形成を遅らせることができる。

【0098】

複合ガス分離モジュール、および本発明と組み合わせて用いるのに適したそれらの製造方法は、その各々を本明細書中に参考としてその全体を援用する前記引用の米国特許第6,152,987号、また前記引用の米国仮特許出願第60/456,931号；2003年3月21日に出願されたMaらによる「Method of Making Intermetallic Diffusion Barrier」と題された米国仮特許出願第60/457,061号；前記引用の米国仮特許出願第60/456,930号；2003年5月2日に出願されたMaらによる「High Melting Point Metal Diffusion Barriers for Composite Palladium Porous Stainless Steel Membranes」と題された米国仮特許出願第60/467,493号；前記引用のMaらによる「Method for Curing Defects in the fabrication of a Composite Gas Separation Module」と題された米国特許出願第10/804,848号；および前記引用のMaらによる「Method for Fabricating Composite Gas Separation Modules」と題された米国特許出願第10/804,847号に記載されている。

10

20

【実施例】

【0099】

本発明を、限定を意図するものではない以下の実施例によってさらに具体的に記載する。

【0100】

実施例1

本実施例は、高密度水素選択性膜を有する複合構造、タンクステン粉末を含む中間層、および寸法0.1メティアグレードの多孔性316Lステンレス鋼（「PSS」）支持体を有する複合構造の製造を記載する。

【0101】

各端部の1インチ（2.54cm）外径（「O.D.」）の密な非多孔性316Lステンレス鋼チューブの断面に溶接したPSSチューブの6インチ（15.24センチメートル（1cm））長の1インチ（2.54cm）O.D.断面を、Mott Metallurgical Corporation から得た。60 にて半時間アルカリ性溶液で超音波浴中のチューブを洗浄することによって汚染物を除去した。次いで、水道水、脱イオン水およびイソプロパノールを用いてチューブを順次に濯いだ。チューブを静的空气中で400 にて12時間酸化し、ここに、加熱および冷却の速度は1分当たり3 であった。

30

【0102】

次いで、タンクステン粉末の薄い層は、室温濾過操作に次いでPSS支持体の外側表面に適用した。初めに、タンクステン粉末のスラリーを用意した。スラリーは、1リットル（L）の脱イオン水（DI）水、10グラム（g）のポリエチレンゴリコール（PEG）（平均分子量（MW）3400）（Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, Cat. No. 20244-4）および約1～5ミクロンの粒径を有する20gのタンクステン粉末を含む。（Alfa Aeser, Ward Hill, MA, タンクステン粉末（平均粒径（APS）1～5ミクロン），Stock No. 10400, Lot No. E03M02.）

40

【0103】

支持体の内部に減圧を適用する間、閉ざされたプラスチックセル中で、支持体の外面を暴露した。真空ポンプを、支持体チューブの内側で、絶対圧力を約0キロパスカル（kPa）に減らすために使用した。スラリーからの液体のいくらかを、それによって多孔性支持体を通って出し、支持体の外側に形成されたタンクステン粉末の濾過ケーキを濾過した。この手段を使用するスラリーの濾過を、一時間行った。支持体および濾過ケーキを一晩中120 で、オープン中で乾燥した。この処置は、支持体の均一濾過ケーキ適用範囲を生

50

じそこなった。濾過ケーキを乾燥後に、ブラシを使用して取り除いた。

【0104】

次いで、上記手順の変形によって、新しい濾過ケーキを支持体に適用した。新鮮なスラリーを、前記と同様の組成により作った。減圧を支持体チューブの内側（約0kPaの絶対圧力）の適用する間、約90秒間、スラリーを継続的にかき混ぜながら、支持体チューブ支持体の外側を、オーブンシリンダー中に浸漬した。支持体をスラリーから取り出し、約1時間、室温にて減圧下で乾燥し、次いで、120で一晩中それを、減圧下ではなく乾燥した。タングステン粉末の厚さは、17.3ミクロンと見積もった。タングステン粉末層は不均一であり、後の活性化およびメッキを続けるのに充分な強度であった。

【0105】

次いで、前記のように、塩化第一スズ(SnCl_2)水溶液および塩化パラジウム(PdCl_2)水溶液を使用する支持体の表面活性化する試みを行った。しかしながら、タングステン粉末の相当な量は、支持体から活性化溶液に離れ落ちた。支持体をDI水中で濯ぎ、一晩中、120で乾燥した。残ったタングステン粉末を、美術用ブラシを使用して支持体の乾燥した表面から取り除き、支持体を15分間、超音波浴中のDI水で浸漬し、次いで、120にて一晩中乾燥した。

【0106】

上記手順の変形によって、新しい濾過ケーキを支持体に適用した。1LのDI水、10gのポリエチレン glycole (PEG)、および10gのAPS 1~5ミクロンの上記タングステン粉末を含む新しいスラリーを作った。水アスピレーターからの減圧（約51kPaの絶対圧力）を支持体チューブの内側の適用する間、約90秒間、支持体チューブ支持体の外側を、スラリーに暴露した。次いで、続く手順を使用しての乾燥なしに、支持体および生じる濾過ケーキをすぐに活性化した。

【0107】

水アスピレーターからの減圧（約51kPaの絶対圧力）を支持体チューブの内側を適用する時に、 SnCl_2 および PdCl_2 の水溶浴中での一連の支持体の外側の浸漬によって、支持体および濾過ケーキを表面活性化した。チューブの外側を500mLの SnCl_2 水溶液(1g/L)中に20にて約5分間浸漬し、引き続いて、脱イオン水で濯いだ。次いで、まず0.01モラーの塩酸、次いで脱イオン水で濯いで、チューブを500mLの PdCl_2 水溶液(0.1g/L)に20にて約5分間浸漬した。減圧による表面活性化の間に、減圧によって支持体を通って抜かれた液体を補充するために、少量の活性化溶液を加えることが必要であった。上記した表面活性化サイクルを、合計2回行った。次いで、上記減圧を支持体チューブの内側の適用する間に、室温にて1時間、支持体を乾燥した。次いで、支持体を120のオーブン（減圧の適用無し）で一晩中乾燥した。この処置は、濾過ケーキの多孔度の矯正なしに、乾燥タングステン粉末および僅かなPEGの重さに基づいて重量測定された、約3.4ミクロンの厚さの均一な乾燥タングステン濾過ケーキ（例えば中間層）を産した。

【0108】

表面活性化に次いで、水アスピレーターからの減圧（約51kPaの絶対圧力）を支持体の内側を適用する間、無電解メッキによってタングステン粉末の中間層上に多孔性パラジウム/銀層を適用した。パラジウム(Pd)および銀(Ag)の薄い層を、後記する無電解メッキを用いて順次に堆積させた。

【0109】

以下の手順に従い、パラジウム層を無電解メッキによってチューブ上に堆積させた。チューブを室温にてメッキ溶液に浸漬させた。メッキ溶液は4グラムの $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /リットル、198ミリリットルの NH_4OH (28重量パーセント)/リットル、40.1グラムの Na_2EDTA /リットル、および6ミリリットルの H_2NNH_2 (1M)/リットルよりなるものであった。メッキ溶液およびチューブを60の水浴中に入れた。メッキする間、減圧への溶液の消失の分、少量のメッキ溶液を加えることによってメッキ溶液の水準を一定に保った。メッキ溶液中のパラジウムが枯渇した後、チューブを取り出し、脱イオン水で60にて4~5回濯いだ。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 0 】

以下の手順に従い、銀の層を無電解メッキによってチューブ上に堆積させた。チューブを室温にてメッキ溶液に浸漬させた。1リットルのメッキ溶液は0.519グラムのAgNO₃、19.8ミリリットルの濃縮されたNH₄OH溶液(28重量パーセント)、40.1グラムのNa₂EDTA、および6ミリリットルの1M H₂NNH₂水溶液よりなるものであり、バランスはDI水であった。メッキ溶液およびチューブを60°の水浴に入れた。メッキする間、減圧への溶液の消失の分、少量のメッキ溶液を加えることによってメッキ溶液の水準を一定に保った。メッキ溶液中の銀が枯渇した後、チューブを取り出し、脱イオン水で60°にて4~5回濯いだ。

【 0 1 1 1 】

チューブをメッキ溶液と90分間接触させることによって、各金属層を適用し、続いて、脱イオン水でチューブを濯いだが、中間活性化、乾燥または焼結は行わなかった。具体的な層、層の厚みの見積もり、およびそれらの適用の順番はPd(約4.5ミクロン)、Ag(約0.9ミクロン)、Pd(約4.5ミクロン)、Ag(約0.9ミクロン)、およびPd(約4.5ミクロン)(合計5層)であった。(厚みの見積もりはメッキ溶液との接触時間に基づいた。金属堆積の平均速度は同様な支持体のテストピース、同一のメッキ溶液、および活性化手順につき測定した。テストピースを活性化し、次いで、90分間メッキし、次いで、濯ぎ、乾燥し、秤量した。それより、90分間にわたり堆積させた厚みを見積もることが可能であった)。減圧(絶対圧力の範囲は約51から約67kPa)下での堆積率は、減圧の適用なしで堆積が行われた実験に対して3倍増加した。上記のパラジウムおよび銀の層を適用した後、膜を120°にて一晩中大気中で乾燥した。ヘリウムフラックスをかくして形成された膜にわたって測定した。これらの測定は、膜がこの時点では気密ではないことを示した。これらの工程の後の多孔性パラジウム/銀層の合計厚みは、16.4ミクロン(重量で測定された)であった。2400グリットのサンドペーパー(Waterproof Silicon Carbide, P=2400, Struers, Inc., Westlake, OH)で膜を軽く磨いた。磨いた後の多孔性パラジウム/銀層の最終厚みは12.8ミクロン(重量で測定された)であった。

【 0 1 1 2 】

次いで、3回の表面活性化サイクルを使用して膜を表面活性化したが、前記のように支持体の内側に適用された軽いアスピレーター減圧(絶対圧力の範囲は約78から約84kPa)下であった。次いで、支持体の内側に適用されたアスピレーター減圧(絶対圧力の範囲は約78から約84kPa)で、それぞれ90分ずつ3回(合計4.5時間のメッキ)で、上記手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれの90分間メッキの間に、膜をDI水(60°)で3回以上濯いだ。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120°にて2時間乾燥した。重量により測定された合計9.4ミクロンのパラジウムを支持体に適用した。膜を2400グリットのサンドペーパー(Waterproof Silicon Carbide, Struers, Inc.)で軽く磨いた。これらの工程の後のパラジウム層の厚さは6.4ミクロン(重量で測定された)であった。

【 0 1 1 3 】

次いで、3回の表面活性化サイクルを使用して、前記のように軽いアスピレーター減圧(絶対圧力の範囲は約78から約84kPa)を支持体の内側に適用して、膜を表面活性化した。次いで、アスピレーター減圧(絶対圧力の範囲は約78から約84kPa)を支持体の内側に適用して、それぞれ90分ずつ4回(合計6時間)のメッキで、上記手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれの90分間メッキの間に、膜をDI水(60°)で3回以上濯いだ。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120°にて2時間乾燥した。これらの工程の後のパラジウム層の厚さは16.2ミクロン(重量で測定された)であった。

【 0 1 1 4 】

次いで、2回の表面活性化サイクルを使用して、減圧なしで膜を表面活性化した。次いで、減圧なしで、それぞれ1.5、1.5、1.5、2および2ずつ5回、合計8.5時間のメッキで、上記手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれのメッキの間に、膜をDI水(60°)で3回以上濯いだ。最後のメッキおよびDI水によ

10

20

30

40

50

る灌ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。これらの工程の後のパラジウム層の厚さは22.6ミクロン（重量で測定された）であった。

【0115】

次いで、2回の表面活性化サイクルを使用して、減圧なしで膜を表面活性化した。次いで、減圧なしで、それぞれ1.5、1.5、および2ずつ3回、合計5時間のメッキで、上記手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれのメッキの間に、膜をDI水（60）で3回以上灌いだ。最後のメッキおよびDI水による灌ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。これらの工程の後のパラジウム層の厚さは27.6ミクロン（重量で測定された）であった。

【0116】

次いで、2回の表面活性化サイクルを使用して、減圧なしで膜を表面活性化した。次いで、減圧なしで、それぞれ1.5、2、および2ずつ3回、合計5.5時間のメッキで、上記手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれのメッキの間に、膜をDI水（60）で3回以上灌いだ。最後のメッキおよびDI水による灌ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。かくして、重量により測定された33.6ミクロンのパラジウム層の最終的な厚さは、支持体に適用した。

【0117】

この膜のヘリウムの漏れおよび水素透過は、500にて800時間を超えて観察された。 $13.6(m^3/m^2 \cdot hr \cdot atm^{0.5})_{STP}$ の最大水素透過が得られ、全体のテスト期間を超えて、水素透過の減衰は観察されなかった。テストの間、周期的に漏れ（1気圧の圧力差を適用した）を測定するために、膜を水素ガスからヘリウムガスに転換した。これを合計8回行った。500でのヘリウム漏れは、初めの4サイクル（500にておよそ450時間）の間に分あたり0.4から3.7正規立法メートル（sccm）に増加し、次いで、その後すべての測定で3.7と4.0の間のsccmの間の比較的安定した値のままであった。ヘリウム漏れ中の安定期に達するのに要求される時間は、最大安定水素透過に達するのに要求される時間に一致する。

【0118】

実施例2

本実施例は、高密度水素選択性膜、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粉末を含む中間層、および寸法0.1メティアグレードの多孔性HASTELLOY（登録商標）C-22（登録商標）支持体を含む複合構造の製造を記載する。（HASTELLOY（登録商標）C-22（登録商標）はニッケル・クロム・モリブデン・鉄・タンゲステン合金である）。

【0119】

各端部の1インチ（2.54cm）O.D.の密な非多孔性316Lステンレス鋼チューブの断面に溶接したHASTELLOY（登録商標）C-22（登録商標）チューブの6インチ（15.24センチメートル（1cm））長の1インチ（2.54cm）O.D.断面を、Mott Metallurgical Corporation から得た。60にて半時間アルカリ性溶液で超音波浴中のチューブを洗浄することによって汚染物を除去した。次いで、水道水、脱イオン水およびイソプロパノールを用いてチューブを順次に灌いだ。チューブを静的空气中で700にて12時間酸化した。加熱および冷却の速度は1分当たり3であった。

【0120】

次いで、粉末の薄い Al_2O_3 層は、室温濾過操作に次いでPSS支持体の外側空間に適用した。初めに、 Al_2O_3 粉末のスラリーを用意した。1リットルのスラリーは、バランスDI水により約1ミクロンの粒径を有する5グラムの Al_2O_3 粉末（CAS 1344-28-1, Alfa Aesar, Ward Hill, MA）を含んだ。

【0121】

支持体の内部にアスピレーター減圧（絶対圧力約23kPa）を適用したときに、支持体の外面を105秒間スラリーに暴露した。スラリーからの液体のいくらかを、それによって多孔性支持体および支持体の外側に形成された Al_2O_3 粉末の濾過ケーキを通って出した。濾過が起こるにつれてスラリーを継続的に攪拌した。

10

20

30

40

50

【0122】

次いで、以下の手順を使用しての乾燥なしに、支持体および生じる濾過ケーキをすぐに活性化した。水アスピレーター減圧（約23kPaの絶対圧力）を支持体チューブの内側を適用する間に、 SnCl_2 および PdCl_2 の水溶浴中での一連の支持体の外側の浸漬によって、支持体および濾過ケーキを表面活性化した。チューブの外側を500mLの SnCl_2 水溶液（1g/L）中に20にて約5分間浸漬し、引き続いて、脱イオン水で濯いだ。次いで、まず0.01モラーの塩酸、次いで脱イオン水で濯ぎ、チューブの外面を500mLの PdCl_2 水溶液（0.1g/L）に20にて約5分間浸漬した。上記表面活性化サイクルを、一度行った。次いで、実施例1記載のように、水アスピレーター減圧を支持体チューブの内側を適用する間（絶対圧力の範囲は約78kPaから約84kPa）、1つのパラジウムメッキ溶液を60分間（合計1時間）使いながら、活性化された湿式濾過ケーキおよび支持体を外側からのパラジウムによりメッキした。生じたパラジウムは多孔質のままであった。パラジウムメッキの後、膜を乾燥させ、パラジウム安定化 Al_2O_3 濾過ケーキ（パラジウムを含浸させた）の厚さは2ミクロンであると測定された。次いで、 Al_2O_3 スラリー濾過の上記工程、表面活性化、および無電解パラジウムメッキを、下記のようないくつかの変更によって繰り返した。

10

【0123】

第一に、異なる粒径の Al_2O_3 粉末の混合物を含む新しい水スラリーを用意した。0.81グラムの粒径1ミクロンの Al_2O_3 粉末、0.2グラムの粒径1ミクロンの Al_2O_3 粉末、0.12グラムの粒径0.01から0.02の Al_2O_3 粉末を含む1リットルの Al_2O_3 水スラリーを用意した。（全ての Al_2O_3 粉末はAlfa Aesarから得た。）減圧（絶対圧力約67kPa）を支持体の内部に適用する、以下の絶え間ない手順を使用して、スラリーを支持体に適用した。支持体をスラリー中に5秒間浸漬し、すぐに1度表面活性化し、次いで、支持体をスラリー中に30秒間浸漬し、すぐに1度表面活性化し、最後に再びスラリー中に45秒間浸漬しすぐに表面活性化した。次いで、減圧を支持体チューブの内側を適用する時に（絶対圧力の範囲は約78kPaから約84kPa）、上記のように、パラジウムを45分間1度メッキした。この過程は、パラジウムを含浸させた3.8ミクロンの更なる Al_2O_3 濾過ケーキの堆積を生じさせた。

20

【0124】

次いで、合計厚さ5.75ミクロンを有する多孔性Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層を、実施例1記載のように無電解メッキによって、しかし減圧なしで（この場合、表面活性化もパラジウムメッキも減圧を使用しなかった）支持体上に適用した。生じた膜を2400グリットのサンドペーパー（Waterproof Silicon Carbide, Struers, Inc.）で軽く磨いた。

30

【0125】

次いで、表面活性化サイクルを繰り返して、上記のようにアスピレーター減圧（絶対圧力の範囲は約78から約84kPa）を支持体の内側に適用して3回膜を表面活性化した。次いで、支持体の内側に適用されたアスピレーター減圧（絶対圧力の範囲は約78から約84kPa）で、それぞれ2、1.5、および2ずつ3回、合計5.5時間のメッキで、実施例1記載の手順に従って無電解メッキによりチューブの外面上にパラジウムを堆積した。それぞれ1.5または2時間メッキの間に、膜をDI水（60）で3回以上濯いだ。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。重量で測定された、厚さ5.35ミクロンのパラジウム層をこの手順を使った支持体に適用した。

40

【0126】

生じた膜の水素透過は、500にて $27.6(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}^{0.5})_{\text{STP}}$ であった。この水素透過は、78時間安定であった。水素透過実験の最後に、1気圧の圧力差による500でのヘリウム漏れは、0.8 sccmであった。これは、2750の典型的な水素/ヘリウム分離係数と一致する。

【0127】

実施例3

本実施例は、高密度水素選択性膜、タンクステン粉末および銀粉末を含む中間層、および寸法0.1メティアグレードの多孔性HASTELLOY（登録商標）C-22（登録商標）支持体を含む複

50

合構造の製造を記載する。

【0128】

各端部の1インチ(2.54cm)O.D.の密な非多孔性316Lステンレス鋼チューブの断面に溶接したHASTELLOY(登録商標)C-22(登録商標)チューブの6インチ(15.24センチメートル(1cm))長の1インチ(2.54cm)O.D.断面を、Mott Metallurgical Corporationから得た。60にて半時間アルカリ性溶液で超音波浴中のチューブを洗浄することによって汚染物を除去した。次いで、水道水、脱イオン水およびイソプロパノールを用いてチューブを順次に濯いだ。チューブを静的空气中で700にて12時間酸化した。加熱および冷却の速度は1分当たり3であった。

【0129】

次いで、粉末の薄いタンゲステンおよび銀層は、室温濾過操作に次いでPSS支持体の外側表面に適用した。初めに、タンゲステンおよび銀粉末のスラリーを用意した。1リットルのスラリーは、5グラム(g)のPEG(平均MW3400)(Sigma-Aldrich,Cat.No.20244-4)、1~5ミクロン粒径の1.48gのタンゲステン粉末(Alfa Aeser,Stock No.10400,Lot No.E03M02)、0.6~2ミクロン粒径の1.7gの銀粉末(Alfa Aeser,Stock No.41298,Lot No.F27K20)を含む。

【0130】

支持体の内部にアスピレーター減圧(絶対圧力約67kPa)を適用した時に、支持体の外面を15秒間スラリーに暴露した。スラリーからの液体のいくらかを、それによって多孔性支持体および支持体の外側に形成されたタンゲステンおよび銀粉末の濾過ケーキを通じて出した。濾過が起こるにつれてスラリーを継続的に攪拌した。

【0131】

次いで、実施例2記載のように、減圧(絶対圧力67kPa)を支持体の内側に適用して、1回の乾燥なしに、支持体および生じる濾過ケーキをすぐに表面活性化した。

【0132】

表面活性化された支持体(乾燥なし)を再び同じスラリーで30秒間浸漬し、すぐに一度表面活性化し、次いで再びスラリーで45秒間浸漬しすぐに一度表面活性化した。減圧(絶対圧力約67kPa)を支持体内部に適用して中間乾燥工程なしで、絶え間ない手順として、すべてのこれらの工程を適用した。これらの操作の間、銀粉末の一部がスラリーの表面に浮くのが観察された。スラリーの適用の間、均一な支持体表面と浮いている銀粉末の接触を確実にするために、支持体を上下に継続的に動かした。この過程は、微量の銀粉末によるタンゲステン粉末濾過ケーキの堆積を生じた。

【0133】

湿った支持体を、減圧(絶対圧力の範囲は約78~約84kPa)を支持体の内部に適用して、一度(1つのメッキ溶液を使用して)30秒間パラジウムメッキした。いずれかの特定の理論を擁護するつもりはないが、減圧を使用してのパラジウムの無電解メッキは、濾過ケーキ内の空隙中のパラジウム堆積を生じた。従って、この濾過ケーキ隣り合う粉粒の少なくともいくつかが一緒に結合したと考えられるパラジウムの無電解堆積によってこの濾過ケーキは安定化したと考えられる。この段階での濾過ケーキおよびメッキされたパラジウムの合計厚みは3.5ミクロンであった。(3.5ミクロンは約2.5ミクロンのタンゲステン/銀および約1ミクロンのそこに含浸されたパラジウムを含むと見積もられた。)

【0134】

次いで、実施例2記載の方法を使って、合計厚さ3.5ミクロンを有する多孔性Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層を、減圧なしおよび約半分のメッキ時間(45分のパラジウムメッキ、45分の銀メッキ、45分のパラジウムメッキ、45分の銀メッキ、45分のパラジウムメッキ)(活性化およびメッキは減圧なしで行われる。)で、無電解メッキによって、支持体上に適用した。メッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。次いで、膜を2400グリットのサンドペーパー(Waterproof Silicon Carbide,Struers,Inc.)で軽く磨いた。

10

20

30

40

50

【0135】

表面活性化サイクルを繰り返して、実施例2記載のようにアスピレーター減圧（絶対圧力の範囲は約78から約84kPa）を支持体の内側に適用して、3回膜を表面活性化した。次いで、パラジウムを、それぞれ90、90、および60分の3回合計4時間、実施例1記載の手順に従って無電解メッキによってチューブの外面上に堆積した。それぞれ60または90分のメッキの間に、膜をDI水（60）で3回以上濯いだ。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。重量で測定された、6.0ミクロンのパラジウム層を支持体に適用した。減圧（絶対圧力の範囲は約78から約84kPa）支持体の内側に適用して、再び二度表面活性化し、次いで、それぞれ50分、100分、および60分の三回同じ減圧下で、パラジウムをメッキした。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて2時間乾燥した。これらの工程の後のパラジウム層の厚さは10.2ミクロン（重量で測定された）であった。

10

【0136】

減圧なしで膜を3回表面活性化し、減圧なしで1時間パラジウムでメッキすると、膜の厚さは11.2ミクロンになった。湿った膜を、いくつかの表面活性化なしで1.3ミクロンのパラジウム層の無電解メッキに次いで、支持体上の0.6ミクロンの金の層をすぐに電解メッキすることによって済ました。

【0137】

生じた膜の最終水素透過は、500にて250時間後、 $41.7(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}^{0.5})_{\text{STP}}$ であった。

20

【0138】

実施例4

本実施例は、高密度水素選択性膜、タンゲステン粉末および銀粉末を含む中間層、および寸法0.1メティアグレードの多孔性HASTELLOY(登録商標)C-22(登録商標)支持体を含む複合構造の製造を記載する。

【0139】

各端部の1インチ(2.54cm)O.D.の密な非多孔性316Lステンレス鋼チューブの断面に溶接したHASTELLOY(登録商標)C-22(登録商標)チューブの6インチ(15.24センチメートル(1cm))長の1インチ(2.54cm)O.D.断面を、Mott Metallurgical Corporationから得た。60にて半時間アルカリ性溶液で超音波浴中のチューブを洗浄することによって汚染物を除去した。次いで、水道水、脱イオン水およびイソプロパノールを用いてチューブを順次に濯いだ。チューブを静的空气中で700にて12時間酸化した。加熱および冷却の速度は1分当たり3であった。

30

【0140】

次いで、粉末の薄いタンゲステンおよび銀の濾過ケーキは、室温濾過操作に次いでPSS支持体の外側空間に適用した。初めに、タンゲステンおよび銀粉末のスラリーを用意した。1リットルのスラリーは、5グラム(g)のPEG(平均MW3400)(Sigma-Aldrich,Cat.No.20244-4)、1ミクロンより小さい粒の4.6g/Lのタンゲステン粉末(Alfa Aeser,Stock No.44210,Lot No.H29M20)、0.6~2.0ミクロン粒の0.4g/Lの銀粉末(Alfa Aeser,Stock No.41298,Lot No.F27K20)を含む。乾燥材料を水に加え、スラリーを形成するために一晩中攪拌した。

40

【0141】

乾燥し、内面上で軽い減圧を引く間、水中で支持体の外側を浸漬することによって、乾いて清潔な支持体をDI水で湿らせた。次いで、支持体の内部にアスピレーター減圧（絶対圧力の範囲は約34~約51kPa）を適用したときに、湿った支持体の外面を3分間スラリーに暴露した。減圧を継続的に支持体の内部に適用し、スラリーへの暴露の間、スラリーの内および外で支持体を上げ下げした。スラリーからの液体のいくらかを、多孔性支持体および支持体の外側に形成されたタンゲステンおよび銀粉末の濾過ケーキを通って出した。濾過が起こるにつれてスラリーを継続的に攪拌した。スラリーへの3分間の暴露の後、減圧を支持体チューブの内側に適用し続ける間、支持体を約5分間、DI水に暴露した。

50

【0142】

次いで、実施例2記載のように、減圧（絶対圧力の範囲34～51kPa）を支持体の内側に適用して、1回の乾燥なしに、支持体および生じる濾過ケーキをすぐに表面活性化した。表面活性化に次いで、減圧を2分間、支持体内部に適用しながら室温大気中で、支持体および濾過ケーキを乾燥させた。次いで、表面活性化された支持体および濾過ケーキを、減圧の適用なしで、120にて一晩中乾燥させた。この時点で、乾燥濾過ケーキの厚さは、約3.5ミクロン（重量測定による）であると見積もられた。

【0143】

次いで、減圧（絶対圧力の範囲約78～約84kPa）を支持体チューブの内側に適用して実施例1記載のように無電解メッキ（中間乾燥工程なしで）によって、合計厚さ12ミクロンを有する多孔性Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層を支持体上に適用した。メッキ溶液は大気圧下であった。メッキ溶液を1.5時間（パラジウム）、45分間（銀）、45分間（パラジウム）45分間（銀）および次いで45分間（パラジウム）支持体と接触させることによって、金属層を適用した。パラジウムの最終層に次いで、支持体を120にて一晩中乾燥した。

【0144】

Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層の表面を軽くブラシをかけ、層の厚さを約10.8ミクロンまで減らした。次いで、減圧（絶対圧力67kPa）を支持体チューブの内側に適用して、上記のように一度支持体の外面を表面活性化した。次いで、減圧（絶対圧力の範囲78～84kPa）を支持体チューブの内側に計4時間適用して、2時間あたり2回、実施例1記載の無電解メッキの手順に従って、支持体の外面をすぐにパラジウムによってメッキした。それぞれ2時間ずつのメッキの間に、膜をDI水（60）で3回以上濯いだ。2つのメッキの間には、これらのパラジウム層の中間表面活性化または乾燥は無かった。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後に、膜を120にて2時間乾燥させた。この時点で、乾燥濾過ケーキの厚さは、重量測定では4.3ミクロンのパラジウムを、支持体に適用させた。

【0145】

次いで、支持体内部への減圧の適用なしに、実施例1記載のように3回の乾燥なしで支持体および生じた濾過ケーキをすぐに表面活性化させた。次いで、3回それぞれ1.5時間ずつ（支持体チューブの内部には減圧を適用せずに）合計4.5時間、パラジウムにより支持体の外面をメッキした。それぞれ1.5時間のメッキの間、膜をDI水（60）で3回以上濯いだ。3つのメッキの間にはこれらパラジウム層の中間表面活性化または乾燥が無かった。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて一晩中乾燥した。乾燥の後、Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層の先端上の10.2ミクロンの合計厚みに、約5.9ミクロンの更なるパラジウムが適用されたことが、重量により測定された。

【0146】

次いで、支持体内部への減圧の適用なしに、実施例1記載のように3回の乾燥なしで支持体および生じた濾過ケーキを再び表面活性化させた。次いで、3回それぞれ1.5時間ずつ（支持体チューブの内部には減圧を適用せずに）合計4.5時間、パラジウムにより支持体の外面をメッキした。それぞれ1.5時間のメッキの間、膜をDI水（60）で3回以上濯いだ。3つのメッキの間にはこれらパラジウム層の中間表面活性化または乾燥が無かった。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて一晩中乾燥した。乾燥の後、Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層の先端上の14.9ミクロンの合計厚みに、約4.7ミクロンの更なるパラジウムが適用されたことが、重量により測定された。

【0147】

次いで、膜の表面を2400グリットのサンドペーパーで軽く磨いた。次いで、Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層を覆うパラジウム層の厚さは、11.7ミクロンであると重量で測定された。

【0148】

次いで、支持体内部への減圧の適用なしに、実施例1記載のように3回の乾燥なしで支持体および生じた濾過ケーキを再び表面活性化させた。次いで、3回それぞれ1.5、1.5、および1時間ずつ（減圧（絶対圧力の範囲78～84kPa）を支持体内部に適用し

10

20

30

40

50

て)合計4時間、パラジウムにより支持体の外面をメッキした。それぞれ1.5または1時間のメッキの間、膜をDI水(60)で3回以上濯いだ。3つのメッキの間にはこれらパラジウム層の中間表面活性化または乾燥が無かった。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて一晩中乾燥した。

【0149】

次いで、支持体内部への減圧の適用なしに、実施例1記載のように3回の乾燥なしで支持体および生じた濾過ケーキを再び表面活性化させた。次いで、3回それぞれ1.5、2、および1.5時間ずつ(減圧(絶対圧力の範囲78~84kPa)を支持体内部に適用して)合計5時間、パラジウムにより支持体の外面をメッキした。それぞれ1.5または2時間のメッキの間、膜をDI水(60)で3回以上濯いだ。3つのメッキの間にはこれらパラジウム層の中間表面活性化または乾燥が無かった。最後のメッキおよびDI水による濯ぎの後、膜を120にて一晩中乾燥した。Pd/Ag/Pd/Ag/Pd層の先端上に21.3ミクロンの合計厚みのパラジウムが適用されたことが、重量により測定された。

【0150】

生じた膜の水素透過は、500の96時間のテストの後には $21.8(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}^{0.5})_{\text{STP}}$ であった。

【0151】

本発明をその好ましい態様を参照して特に示し記載してきたが、添付の請求の範囲に含まれる発明の範囲を逸脱することなく、形態および詳細の種々の変更を行なうことはできるのは当業者に理解されるであろう。

10

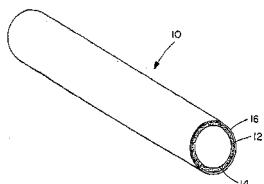
20

【図面の簡単な説明】

【0152】

【図1】図面は本発明の一つの態様としての複合ガス分離モジュールの断面斜視図である。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/013333
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/22 B01D71/02 C01B3/50		
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) IPC 7 B01D C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 152 987 A (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 28 November 2000 (2000-11-28) column 1, line 45 – column 2, line 29; claims 1-30	1-42
X	US 5 498 278 A (BEND RESEARCH, INC.) 12 March 1996 (1996-03-12) claims 1-34	40
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report	
17 September 2004	27/09/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Luethe, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/013333

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6152987	A	28-11-2000	AT 234661 T AU 1725199 A CA 2315029 A1 DE 69812416 D1 DE 69812416 T2 EP 1042049 A1 ES 2195429 T3 WO 9930806 A1		15-04-2003 05-07-1999 24-06-1999 24-04-2003 08-01-2004 11-10-2000 01-12-2003 24-06-1999
US 5498278	A	12-03-1996	US 5393325 A CA 2162084 A1 EP 0718031 A1 JP 8215547 A US 5645626 A AU 7766494 A CA 2135153 A1 EP 0652042 A1 JP 7185277 A AU 3701693 A BR 9301821 A CA 2094198 A1 EP 0570185 A2 JP 6007625 A AT 140164 T AU 636049 B2 AU 8173591 A BR 9103432 A CA 2048849 A1 DE 69120740 D1 DE 69120740 T2 EP 0470822 A1 JP 4227035 A NO 913090 A US 5139541 A US 5217506 A US 5259870 A		28-02-1995 20-06-1996 26-06-1996 27-08-1996 08-07-1997 23-02-1995 09-05-1995 10-05-1995 25-07-1995 18-11-1993 30-11-1993 16-11-1993 18-11-1993 18-01-1994 15-07-1996 08-04-1993 27-02-1992 19-05-1992 11-02-1992 14-08-1996 07-11-1996 12-02-1992 17-08-1992 11-02-1992 18-08-1992 08-06-1993 09-11-1993

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M,A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マルディロビッチ, イバン, ピー.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01609 ウスター, アパートメント 4, ポイントン
32エイ

(72)発明者 エングウォール, エリック, イー.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01609 ウスター, アパートメント 2エイ, ディーン
ストリート 24

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA21 MA02 MA06 MA31 MC02X MC03X NA31 NA39 NA45

PA04 PB66

4G140 FA06 FB09 FC01 FE01