

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月16日(16.06.2016)



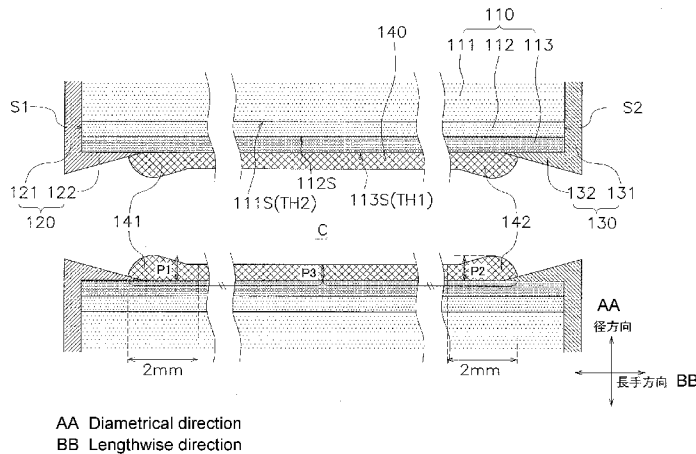
(10) 国際公開番号
WO 2016/093192 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) C01B 39/48 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084267
- (22) 国際出願日: 2015年12月7日(07.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-249096 2014年12月9日(09.12.2014) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 宮原 誠(MIYAHARA, Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 市川 真紀子(ICHIKAWA, Makiko); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 木下 直人(KINOSHITA, Naoto); 〒4678530
- (74) 代理人: 新樹グローバル・アイピー特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE STRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 分離膜構造体及びその製造方法



(57) Abstract: This separation membrane structure (100) is provided with a porous support (110), a first glass seal (120), and a separation membrane (140). The porous support (110) has a first through-hole (TH1) leading between a first end surface (S1) and a second end surface (S2). The first glass seal (120) has a first seal body part (121) arranged on the first end surface (S1), and a first extension part (122) arranged on the inner surface of the first through-hole (TH1). The separation membrane (140) has a first connection part (141) connected to the first extension part (122). A first thickness (P1) of the first connection part (141) is no more than 10 μm, and no more than 3.2 times a center thickness (P3) at the lengthwise center.

(57) 要約: 分離膜構造体(100)は、多孔質支持体(110)と、第1ガラスシール(120)と、分離膜(140)とを備える。多孔質支持体(110)は、第1端面(S1)と第2端面(S2)に連なる第1貫通孔(TH1)を有する。第1ガラスシール(120)は、第1端面(S1)上に配置される第1シール本体部(121)と、第1貫通孔(TH1)の内表面上に配置される第1延在部(122)とを有する。分離膜(140)は、第1延在部(122)に接続される第1接続部(141)を有する。第1接続部(141)の第1厚み(P1)は、10 μm以下であり、かつ、長手方向中央における中央厚み(P3)の3.2倍以下である。



WO 2016/093192 A1

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：分離膜構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分離膜構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、両端面に連なる複数の貫通孔を有する柱状の多孔質支持体と、多孔質支持体の両端面を覆う一对のガラスシールと、各貫通孔の内表面上に形成されたゼオライト膜とを備える分離膜構造体が知られている（例えば、特許文献1参照）。このような分離膜構造体は、機械的強度や耐久性に優れているため、液体分離やガス分離に好適である。

[0003] ゼオライト膜の作製工程は、ゼオライト粒子を分散させたスラリーを各貫通孔に自重で流し入れる工程と、各貫通孔の内表面に付着したスラリーを乾燥させる工程と、調合した原料溶液中に多孔質支持体を入れて水熱合成することによってゼオライト膜を形成する工程とを含む（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013/054794号

特許文献2：特開2013-34994号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、スラリーを貫通孔に流し入れる工程では、余分なスラリーが貫通孔の下側の開口から流れ出ていくが、下側のガラスシールが下側の開口に入り込んでいる場合には、スラリーが下側のガラスシールの手前で溜まりやすい。その結果、スラリーの乾燥時や成膜後の加熱処理時において、成膜体のうちガラスシールと近接する部分にクラックが生じやすいという問題がある。

[0006] このような問題は、ゼオライト膜に限られるものではなく、流下法を用いて形成される分離膜（例えば、シリカ膜や炭素膜など）であれば生じうるものである。

[0007] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、分離膜のクラックを抑制可能な分離膜構造体及びその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

[0008] 本発明に係る分離膜構造体は、多孔質支持体と、第1ガラスシールと、分離膜とを備える。多孔質支持体は、第1端面と第2端面に連なる貫通孔を有する。第1ガラスシールは、第1端面を覆う。分離膜は、貫通孔の内表面上に形成される。第1ガラスシールは、第1端面上に配置される第1シール本体部と、第1シール本体部に連なり、貫通孔の前記内表面上に配置される第1延在部とを有する。分離膜は、第1ガラスシールの第1延在部に接続される第1接続部を有する。第1接続部の第1厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、分離膜の長手方向中央における中央厚みの3.2倍以下である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、分離膜のクラックを抑制可能な分離膜構造体及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]分離膜構造体の斜視図

[図2]図1のA-A断面図

[図3]流下法によるスラリーの付着工程を説明するための図

[図4]種付け用スラリーの液溜まりが形成された様子を説明するための図

[図5]種付け用スラリーの液溜まりが縮小する様子を説明するための図

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照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] (分離膜構造体100の構成)

図1は、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。

[0013] 分離膜構造体100は、多孔質支持体110と第1ガラスシール120と第2ガラスシール130と分離膜140とを備える。

[0014] 多孔質支持体110は、円柱状に形成される。長手方向における多孔質支持体110の長さは150~2000mmとすることができ、短手方向における多孔質支持体110の直径は30~220mmとすることができる。

[0015] 多孔質支持体110は、第1端面S1と第2端面S2と側面S3と複数の第1貫通孔TH1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の外縁と第2端面S2の外縁に連なる柱面である。第1貫通孔TH1は、多孔質支持体110を貫通する。第1貫通孔TH1は、第1端面S1から第2端面S2まで連なる。第1貫通孔TH1の断面形状は円形である。第1貫通孔TH1の内径は1~5mmとすることができる。

[0016] 多孔質支持体110は、図2に示すように、基材111と第1支持層112と第2支持層113とによって構成される。

[0017] 基材111は、円柱状に形成される。基材111には、複数の第2貫通孔TH2が形成されている。第2貫通孔TH2は、基材111を貫通する。第2貫通孔TH2は、第1端面S1から第2端面S2まで連なる。第2貫通孔TH2は、第1貫通孔TH1の外側に存在する。

[0018] 基材111は、多孔質材料によって構成される。多孔質材料としては、セラミックス材料、金属材料及び樹脂材料などを用いることができる。セラミックス材料としては、アルミナ (Al_2O_3)、チタニア (TiO_2)、ムライト ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、セルベン及びコージェライト ($Mg_2Al_4Si_5$

O₁₈)などを用いることができる。

[0019] 基材111は、無機結合材を含んでいてもよい。無機結合材としては、チタニア、ムライト、易焼結性アルミナ、シリカ、ガラスフリット、粘土鉱物、易焼結性コーゼライトのうち少なくとも一つを用いることができる。

[0020] 基材111の気孔率は、25%~50%とすることができる。基材111の平均細孔径は、5 μ m~25 μ mとすることができる。基材111の気孔率及び平均細孔径は、水銀ポロシメータによって測定することができる。基材111の平均粒径は、10 μ m~100 μ m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] 第1支持層112は、基材111に形成された第2貫通孔TH2の内表面111S上に形成される。そのため、第1支持層112は、筒状に形成される。第1支持層112は、基材111と同様の材料によって構成することができる。第1支持層112の厚みは、10 μ m~500 μ mとすることができる。第1支持層112の平均細孔径は、0.005 μ m~2 μ mとすることができる。第1支持層112の平均細孔径は、水銀ポロシメータによって測定することができる。

[0022] なお、本実施形態において、各層の「厚み」とは、長手方向に延びる第1貫通孔TH1の中心軸に垂直な方向（以下、径方向という。）における各層の高さを意味する。

[0023] 第2支持層113は、第1支持層112の内表面112S上に形成される。そのため、第2支持層113は、筒状に形成される。第2支持層113の内表面113Sは、第1貫通孔TH1の内表面である。第2支持層113は、基材111と同様の材料によって構成することができる。第2支持層113の厚みは、5 μ m~300 μ mとすることができる。第2支持層113の平均細孔径は、0.003 μ m~0.5 μ mとすることができる。第2支持層113の平均細孔径は、水銀ポロシメータによって測定することができる。

。

[0024] 第1ガラスシール120は、第1端面S1を覆う。ただし、第1ガラスシール120は、後述するセルCの開口を塞がないように形成されている。第1ガラスシール120は、セルCに流入する混合流体が第1端面S1に浸潤することを抑制する。本実施形態に係る第1ガラスシール120は、図1に示すように、側面S3の一端部も覆っている。第1ガラスシール120は、ガラス材料によって構成される。

[0025] 本実施形態に係る第1ガラスシール120は、図2に示すように、第1シール本体部121と第1延在部122とを有する。第1シール本体部121は、多孔質支持体110の第1端面S1上に配置される。第1シール本体部121は、有孔円板状に形成されている。第1延在部122は、第1シール本体部121に連なる。第1延在部122は、第1貫通孔TH1の内表面上に配置される。すなわち、第1延在部122は、第1ガラスシール120のうち第1貫通孔TH1内に入り込んだ部分である。第1延在部122は、円環状に形成されている。

[0026] 第2ガラスシール130は、第2端面S2を覆う。ただし、第2ガラスシール130は、セルCの開口を塞がないように形成されている。第2ガラスシール130は、混合流体が第2端面S2に浸潤することを抑制する。第2ガラスシール130は、ガラス材料によって構成される。

[0027] 本実施形態に係る第2ガラスシール130は、図2に示すように、第2シール本体部131と第2延在部132とを有する。第2シール本体部131は、多孔質支持体110の第2端面S2上に配置される。第2シール本体部131は、有孔円板状に形成されている。第2延在部132は、第2シール本体部131に連なる。第2延在部132は、第1貫通孔TH1の内表面上に配置される。すなわち、第2延在部132は、第2ガラスシール130のうち第1貫通孔TH1内に入り込んだ部分である。第2延在部132は、円環状に形成されている。

[0028] 分離膜140は、第1貫通孔TH1の内表面上に形成される。そのため、

分離膜140は、筒状に形成される。分離膜140の内側の空間は、混合流体を流通させるためのセルCとなっている。セルCの内径は、1mm~5mmとすることができる。分離膜140の厚みは、10 μ m以下であることが好ましく、3 μ m以下であることがより好ましい。分離膜140の細孔径は特に制限されるものではなく、膜種に応じて適宜調整可能である。

[0029] 分離膜140は、ガス分離膜、浸透気化法に用いられる浸透気化膜或いは蒸気透過法に用いられる蒸気透過膜である。このような分離膜140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）、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。特に、二酸化炭素を選択的に分離するために用いられるガス分離膜として使用する場合、分離膜140としてはDDR型ゼオライト膜が好適である。

[0030] 本実施形態に係る分離膜140は、第1接続部141と第2接続部142とを有する。第1接続部141は、分離膜140のうち第1ガラスシール120側の端部である。第1接続部141は、第1ガラスシール120の第1延在部122に接続される。第1接続部141は、第1延在部122と直接接触している。第1接続部141は、分離膜140のうち第1ガラスシール120側の先端から2mm以内の領域と定義することができる。第2接続部142は、分離膜140のうち第2ガラスシール130側の端部である。第2接続部142は、第2ガラスシール130の第2延在部132に接続される。第2接続部142は、第2延在部132と直接接触している。第2接続部142は、分離膜140のうち第2ガラスシール130側の先端から2mm以内の領域と定義することができる。

[0031] ここで、第1接続部141の第1厚みP1は、10 μ m以下である。第1厚みP1は、5 μ m以下であることが好ましく、3 μ m以下であることがよ

り好ましい。同様に、第2接続部142の第2厚みP2は、 $10\mu\text{m}$ 以下である。第2厚みP2は、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。第1接続部141及び第2厚みP2の厚みを薄くすることで、加熱時等にかかる応力によって第1接続部141及び第2厚みP2にクラックが発生することを抑制できるとともに、分離膜140の透過量を向上させることができる。

[0032] また、第1接続部141の第1厚みP1は、分離膜140の長手方向中央における中央厚みP3の3.2倍以下である。すなわち、第1厚みP1の中央厚みP3に対する比は3.2以下である。第1厚みP1は、中央厚みP3の3倍以下であることが好ましく、2.1倍以下であることが特に好ましい。同様に、第2接続部142の第2厚みP2は、中央厚みP3の3.2倍以下である。すなわち、第2厚みP2の中央厚みP3に対する比は3.2以下である。第2厚みP2は、中央厚みP3の3倍以下であることが好ましく、2.1倍以下であることが特に好ましい。このように、第1厚みP1及び第2厚みP2と中央厚みP3との差が低減されているため、成膜後の加熱処理において第1接続部141及び第2接続部142にクラックが発生することが抑制されている。

[0033] なお、第1厚みP1、第2厚みP2及び中央厚みP3のそれぞれは、1箇所の断面を観察して得られる測定値であってもよいが、複数箇所の断面を観察して得られる複数の測定値の算術平均であってもよい。さらに、第1厚みP1、第2厚みP2及び中央厚みP3のそれぞれは、複数セル（例えば、5セル）それぞれの一断面で測定した値の算術平均であってもよい。

[0034] （分離膜構造体100の製造方法）

まず、多孔質材料を含む坯土を用いて、複数の第2貫通孔TH2が形成された基材111の成形体を形成する。基材111の成形体を形成する方法としては、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。

[0035] 次に、基材111の成形体を焼成（例えば、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 、1時

間～100時間)することによって、基材111を形成する。

- [0036] 次に、多孔質材料と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを混合して第1支持層用スラリーを調製する。
- [0037] 次に、第1支持層用スラリーを用いた濾過法によって第1支持層112の成形体を形成する。具体的には、第1支持層用スラリーを基材111の第2貫通孔TH2に供給しながら基材111の側面S3からポンプで吸引することによって、基材111の内表面111S上に第1支持層112の成形体を堆積させる。
- [0038] 次に、第1支持層112の成形体を焼成(例えば、900℃～1450℃、1時間～100時間)することによって、第1支持層112を形成する。
- [0039] 次に、多孔質材料と有機バインダとpH調整剤と界面活性剤などを混合して第2支持層用スラリーを調製する。
- [0040] 次に、第2支持層用スラリーを用いた濾過法によって第2支持層113の成形体を形成する。具体的には、第2支持層用スラリーを第1支持層112の内側に供給しながら基材111の側面S3からポンプで吸引することによって、第1支持層112の内表面112S上に第2支持層113の成形体を堆積させる。
- [0041] 次に、第2支持層113の成形体を焼成(例えば、900℃～1450℃、1時間～100時間)することによって第2支持層113を形成する。これにより、複数の第1貫通孔TH1を有する多孔質支持体110が完成する。
- [0042] 次に、ガラスフリットに水と有機バインダを混合してガラスシール用スラリーを調製する。
- [0043] 次に、多孔質支持体110の第1端面S1と第2端面S2にガラスシール用スラリーを塗布することによって、第1ガラスシール120と第2ガラスシール130の成形体を形成する。この際、各第1貫通孔TH1にガラスシール用スラリーが微量に入り込むことによって、第1ガラスシール120の第1延在部122と第2ガラスシール130の第2延在部132の成形体が

形成される。

[0044] 次に、第1ガラスシール120と第2ガラスシール130の成形体を焼成（800～1000℃）することによって、第1ガラスシール120と第2ガラスシール130を形成する。

[0045] 次に、多孔質支持体110の各第1貫通孔TH1の内表面上に分離膜140を形成する。以下においては、分離膜140としてゼオライト膜を形成する場合を例に挙げて説明する。

[0046] まず、ゼオライト粒子（種結晶）を溶媒に添加して種付け用スラリーを調製する。希釈用の溶媒としては、水、エタノール、エタノール水溶液、アセトン及びIPAなどを用いることができる。種付け用スラリーの流動性と乾燥性を考慮すると、粘性率が $1.66 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である水、エタノール及びIPAが好適である。

[0047] 次に、流下法によって種付け用スラリーを第1貫通孔TH1の内表面に付着させる。具体的には、図3に示すように、第1端面S1が第2端面S2よりも低くなるように多孔質支持体110を配置して、コック200aが取り付けられた広口ロート200から種付け用スラリー210を第2端面S2側から第1貫通孔TH1内に流下させる。種付け用スラリー210は自重で流れ落ちながら第1貫通孔TH1の内表面に付着する。余分な種付け用スラリー210は、第1貫通孔TH1から流れ出る。この際、図4に示すように、第1ガラスシール120の第1延在部122の手前、すなわち、第1延在部122の上方には、種付け用スラリー210の液溜まり210aが形成される。

[0048] 次に、第1端面S1側から第2端面S2側に向かって第1貫通孔TH1内に気体を流すことによって種付け用スラリー210を乾燥させる。このように、種付け用スラリー210を流した向きとは逆向きに通風することによって、図5に示すように、液溜まり210aを縮小させながら種付け用スラリー210を乾燥することができる。これにより、液溜まり210aが縮小されるため、乾燥時において種付け用スラリー210にクラックが発生するこ

とが抑制される。この際、図3に示すように、第2端面S2が第1端面S1よりも低くなるように多孔質支持体110を上下反転させることによって、液溜まり210aをより効率的に縮小させることができる。気体の温度は特に限られないが、10℃～35℃とすることができる。風速は特に限られないが、0.5m/s以上とすることができる。風速は、1.0m/s以上であることが好ましい。

[0049] これら付着工程と通風乾燥工程とは、種付け用スラリー210を均一に付着させるために、複数回繰り返されるのが好ましい。この場合、次の付着工程では、前回の付着工程とは上下逆向きに種付け用スラリー210を流すことが好ましい。

[0050] 1-アダマンタンアミンとシリカ(SiO₂)と水とを、モル比において1-アダマンタンアミン塩酸塩/SiO₂を0.002～0.5、水/SiO₂を1～100、エチレンジアミン/SiO₂を0.01～1とすることができる。

[0051] 次に、原料溶液を入れた耐圧容器に多孔質支持体110を浸漬して水熱合成を行う。合成温度は、110℃～200℃とすることができ、120℃～140℃とすることが好ましい。また、合成時間は1時間～100時間にすることが出来る。作業効率や合成温度の安定性の観点から5～50時間程度が好ましい。膜厚は「合成温度」、「合成時間」及び「種付け用スラリー210の厚み」によって制御することができ、特に、ゼオライト膜の厚みの比は、第1貫通孔TH1の内表面上に付着した種付け用スラリー210の厚みの比によって律速される。本実施形態では、上述した通風乾燥工程において液溜まり210aが縮小されているため、図2に示したように、中央厚みP3に対する第1厚みP1及び第2厚みP2それぞれの比を低減させることができる。

[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、多孔質支持体110は、円柱状に形成されることとしたが、例えば多角柱状に形成されていてもよい。
- [0054] (B) 上記実施形態において、多孔質支持体110は、基材111と第1支持層112と第2支持層113とを有することとしたが、第1支持層112と第2支持層113のうち少なくとも一方を有していなくてもよいし、第1支持層112と第2支持層113に加えて他の支持層を有していてもよい。
- [0055] (C) 上記実施形態において、多孔質支持体110の第1貫通孔TH1の断面は円形であることとしたが、例えば多角形であってもよい。
- [0056] (D) 上記実施形態において、第1ガラスシール120は、側面S3の一部を覆っていることとしたが、側面S3を覆っていなくてもよい。同様に、第2ガラスシール130も側面S3を覆っていなくてもよい。
- [0057] (E) 上記実施形態では、流下法によって種付け用スラリーを第1貫通孔TH1の内表面に付着することとしが、例えばディップ法などによっても種付け用スラリーを付着することができる。ディップ法とは、第1貫通孔TH1内において種付け用スラリーを上昇させた後に下降させることによって、種付け用スラリーを第1貫通孔TH1の内表面に付着する手法である。ディップ法によって種付け用スラリーを付着する場合、多孔質支持体110の下端側に液溜まりが形成されるため、多孔質支持体110の下端側から通風することによって、液溜まりを縮小させながら種付け用スラリーを乾燥することができる。
- [0058] (F) 上記実施形態では、分離膜140のうち第1接続部141の第1厚みP1は中央厚みP3の3.2倍以下であり、第2接続部142の第2厚みP2は中央厚みP3の3.2倍以下であることとしたが、全ての分離膜140についてこのような関係が成立している必要はない。全ての分離膜140のうち70%以上の分離膜140において上記関係が成立していれば十分な分離性能を確保することができる。

[0059] (G) 上記実施形態では、分離膜140としてゼオライト膜を形成する場合を例に挙げて製造方法を説明したため、「分離膜を形成するための溶液」として「種付け用スラリー」を例に挙げたが、これに限られるものではない。例えば、分離膜140としてシリカ膜を形成する場合には、テトラエトキシシランを硝酸の存在下で加水分解することによって得られるシリカゾル液（コーティング液）が「分離膜を形成するための溶液」である。また、分離膜140として炭素膜を形成する場合には、フェノール樹脂をN-メチル-2-ピロリドン（N-methylpyrrolidone、NMP）溶媒に溶解させた溶液が「分離膜を形成するための溶液」である。

実施例

[0060] 以下において本発明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。

[0061] (サンプルNo. 1～12の作製)

以下のようにして、サンプルNo. 1～12に係る分離膜構造体を作製した。

[0062] まず、複数の貫通孔を有する多孔質支持体を準備した。

[0063] 次に、ガラスフリットに水と有機バインダを混合してガラスシール用スラリーを調製した。

[0064] 次に、多孔質支持体の両端面にガラスシール用スラリーを付着及び乾燥（30℃、12時間）することによって一对のガラスシールを形成した。その後、焼成（950℃）することによって、第1ガラスシール120と第2ガラスシール130を形成した。

[0065] 次に、ゼオライト粒子を表1に示す溶媒に添加して種付け用スラリーを調製した。使用した溶媒の粘性率は表1に示す通りであった。

[0066] 次に、多孔質支持体を縦に配置して、種付け用スラリーを各貫通孔の内表面に付着した。表1に示す通り、サンプルNo. 2ではディップ法によって種付け用スラリーを付着し、サンプルNo. 2以外では流下法によって種付け用スラリーを付着した。

[0067] 次に、各貫通孔の内表面に付着した種付け用スラリーを乾燥させた。この際、表1に示すように、サンプルNo. 1～8, 12では種付け用スラリーを流した向きとは逆向きに通風し、サンプルNo. 9, 10では種付け用スラリーを流した向きと同じ向きに通風し、サンプルNo. 11では通風させなかった。また、表1に示すように、サンプルNo. 1, 4, 6～8, 12では、多孔質支持体を上下反転させた状態で通風乾燥した。

[0068] 次に、表1に示すように、種付け用スラリーの流下工程と種付け用スラリーの乾燥工程とを1～3回繰り返した。

[0069] 次に、フッ素樹脂製の広口瓶にエチレンジアミン（和光純薬工業製）7.35gを入れた後、1-アダマンタンアミン（アルドリッチ製）1.16gを加えて1-アダマンタンアミンの沈殿が残らないように溶解した。続いて、別の容器に30重量%シリカゾル（商品名：スノーテックスS、日産化学製）98.0gと蒸留水116.55gを入れて軽く攪拌した後、これを広口瓶に加えて強く振り混ぜて膜形成用ゾルを調製した。次に、ステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒（内容積300ml）内にDDR型ゼオライト種結晶を付着させたアルミナ支持体を配置した後、膜形成用ゾルを入れて加熱処理（水熱合成：130℃、24時間）することによってハイシリカDDR型ゼオライト膜を形成した。次に、アルミナ支持体を洗浄して80℃で12時間以上乾燥させた。次に、アルミナ支持体を電気炉で450℃まで昇温して50時間保持することによって、1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。

[0070] そして、DDR型ゼオライト膜の一端から2mm以内の部分（すなわち、第1接続部）の厚みと、他端から2mm以内の部分（すなわち、第2接続部）の厚みと、長手方向中央部の厚みとを断面観察によって測定した。測定値は、各部5セル分の平均値とした。測定結果は表1に示す通りである。

[0071] （分離性能 α の測定）

まず、各サンプルのDDR型ゼオライト膜に二酸化炭素及びメタンの25℃の混合ガス（各ガスの体積比=50:50）を0.3MPaでセル内に導

入し、ゼオライト膜を隔てた供給側と透過側のガス濃度を測定した。そして、次の式（1）に基づいて分離性能 α を算出した。

（数1）

$$\alpha = (\text{透過側のCO}_2\text{濃度} / \text{透過側のCH}_4\text{濃度}) / (\text{供給側のCO}_2\text{濃度} / \text{供給側のCH}_4\text{濃度}) \cdots (1)$$

分離性能 α の算出結果は表1に示す通りである。なお、表1に示される分離性能 α は、所定値を基準として規格化された値である。

[0072]

[表1]

サンプルNo.	種付け用スラリー				乾燥条件				ゼオライト膜の厚み					分離性能 α
	溶媒	溶媒の粘性率 (mPa·s)	コート方法	コート回数	種付け用スラリーの流れに対する通風向き	風速 (m/s)	反転有無	中央部 (μm)	第1接続部 (μm)	第1接続部/中央部の比	第2接続部 (μm)	第2接続部/中央部の比		
1	エタノール	1.084	流下	1	逆向き	6.0	有	1.0	1.4	1.4	1.1	1.1	1.1	250
2	エタノール	1.084	下塗り	2	逆向き	5.0	無	3.0	6.0	2.0	6.2	2.1	2.1	200
3	エタノール	1.084	流下	3	逆向き	3.0	無	2.0	5.6	2.8	4.9	2.5	2.5	150
4	エタノール	1.084	流下	2	逆向き	10.0	有	2.0	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	300
5	水	0.880	流下	3	逆向き	1.0	無	3.0	9.0	3.0	8.7	2.9	2.9	150
6	エタノール	1.084	流下	2	逆向き	0.5	有	2.0	6.2	3.1	6.4	3.2	3.2	88
7	エタノール	1.084	流下	2	逆向き	7.0	有	9.1	9.9	1.1	4.0	0.4	0.4	160
8	IPA	1.660	流下	2	逆向き	3.0	有	1.0	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2	113
9	エタノール	1.084	流下	1	同方向	6.0	無	2.0	10.0	5.0	3.0	1.5	1.5	20
10	エタノール	1.084	流下	2	同方向	10.0	無	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	30
11	エタノール	1.084	流下	2	-	0.0	無	3.0	10.5	3.5	9.1	3.0	3.0	25
12	水 (糊粘剤としてPVA添加)	2.000	流下	2	逆向き	6.0	有	1.5	10.0	6.7	9.8	6.5	6.5	5

[0073] 表1に示すように、サンプルNo. 1～8では良好な分離性能 α が得られ

た。これは、DDR型ゼオライト膜のうち各ガラスシールと接続する各接続部の厚みを長手方向中央部の厚みの3.2倍以下とすることによって、DDR型ゼオライト膜にクラックが発生することを抑制できたためである。特に、各接続部の厚みを長手方向中央部の厚みの2.1倍以下とすることによって、より良好な分離性能 α が得られることが分かった。

[0074] 一方で、サンプルNo. 9~12では良好な分離性能 α が得られなかった。これは、DDR型ゼオライト膜のうち各ガラスシールと接続する各接続部の厚みが局所的に厚くなりすぎてクラックが発生したためである。

[0075] また、表1に示すように、風速を1.0m/s以上としたサンプルNo. 1~5, 7, 8では、風速を0.5m/sとしたサンプルNo. 6に比べて分離性能 α をより向上できた。

符号の説明

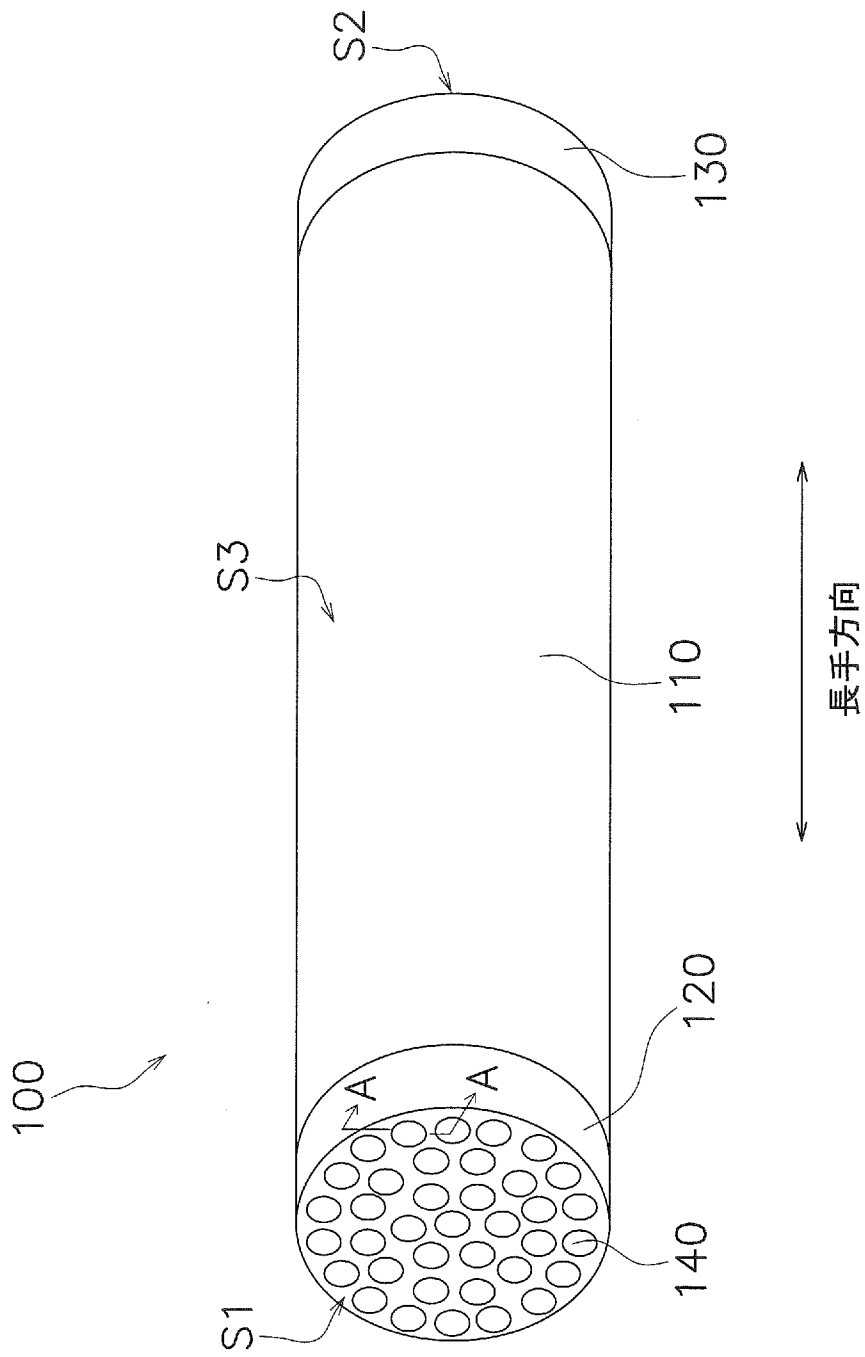
[0076]	100	分離膜構造体
	110	多孔質支持体
	120	第1ガラスシール
	121	第1シール本体部
	122	第1延在部
	130	第2ガラスシール
	131	第2シール本体部
	132	第2延在部
	140	分離膜
	141	第1接続部
	142	第2接続部
	TH1	第1貫通孔

請求の範囲

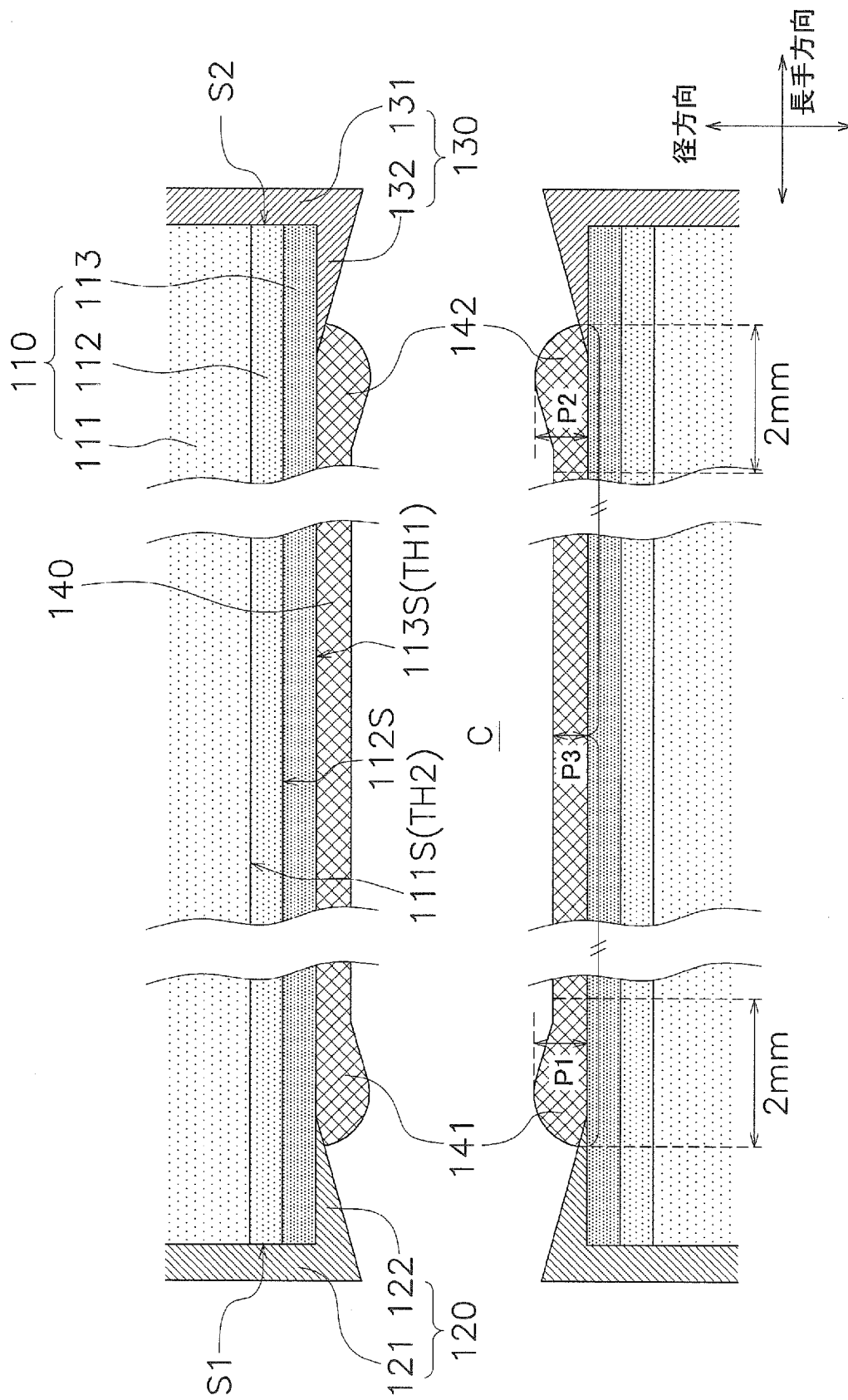
- [請求項1] 第1端面と第2端面に連なる貫通孔を有する多孔質支持体と、
前記第1端面を覆う第1ガラスシールと、
前記貫通孔の内表面上に形成される分離膜と、
を備え、
前記第1ガラスシールは、前記第1端面上に配置される第1シール
本体部と、前記第1シール本体部に連なり、前記貫通孔の前記内表面
上に配置される第1延在部とを有し、
前記分離膜は、前記第1ガラスシールの前記第1延在部に接続され
る第1接続部を有し、
前記第1接続部の第1厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記分
離膜の長手方向中央における中央厚みの3.2倍以下である、
分離膜構造体。
- [請求項2] 前記第1厚みは、前記中央厚みの2.1倍以下である、
請求項1に記載の分離膜構造体。
- [請求項3] 前記第2端面を覆う第2ガラスシールを備え、
前記第2ガラスシールは、前記第2端面上に配置される第2シール
本体部と、前記第2シール本体部に連なり、前記貫通孔の前記内表面
上に配置される第2延在部とを有し、
前記分離膜は、前記第2ガラスシールの前記第2延在部に接続され
る第2接続部を有し、
前記第2接続部の第2厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記中
央厚みの3.2倍以下である、
請求項1又は2に記載の分離膜構造体。
- [請求項4] 前記第2厚みは、前記中央厚みの2.1倍以下である、
請求項3に記載の分離膜構造体。
- [請求項5] 前記分離膜は、ゼオライト膜である、
請求項1乃至4のいずれかに記載の分離膜構造体。

- [請求項6] 多孔質支持体の第1端面を覆う第1ガラスシールと、前記多孔質支持体の第2端面を覆う第2ガラスシールとを形成する工程と、
前記第1端面を前記第2端面よりも低くして、前記第1端面と前記第2端面に連なる貫通孔の内表面に、分離膜を形成するための溶液を付着する工程と、
前記第1端面側から前記第2端面側に向かって前記貫通孔内に気体を流すことによって前記スラリーを乾燥させる工程と、
を備える分離膜構造体の製造方法。
- [請求項7] 前記分離膜は、ゼオライト膜であり、
前記スラリーは、ゼオライト粒子と溶媒を含有している、
請求項6に記載の分離膜構造体の製造方法。
- [請求項8] 前記溶媒の粘性率は、 $1.66 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である、
請求項6又は7に記載の分離膜構造体の製造方法。
- [請求項9] 前記溶媒は、水及びエタノールの少なくとも一方を含む、
請求項6乃至8のいずれかに記載の分離膜構造体の製造方法。
- [請求項10] 前記スラリーを乾燥させる工程において、前記貫通孔内の風速を 1.0 m/s 以上とする、
請求項6乃至9のいずれかに記載の分離膜構造体の製造方法。
- [請求項11] 前記スラリーを乾燥させる工程において、前記第2端面を前記第1端面よりも低くする、
請求項6乃至10のいずれかに記載の分離膜構造体の製造方法。

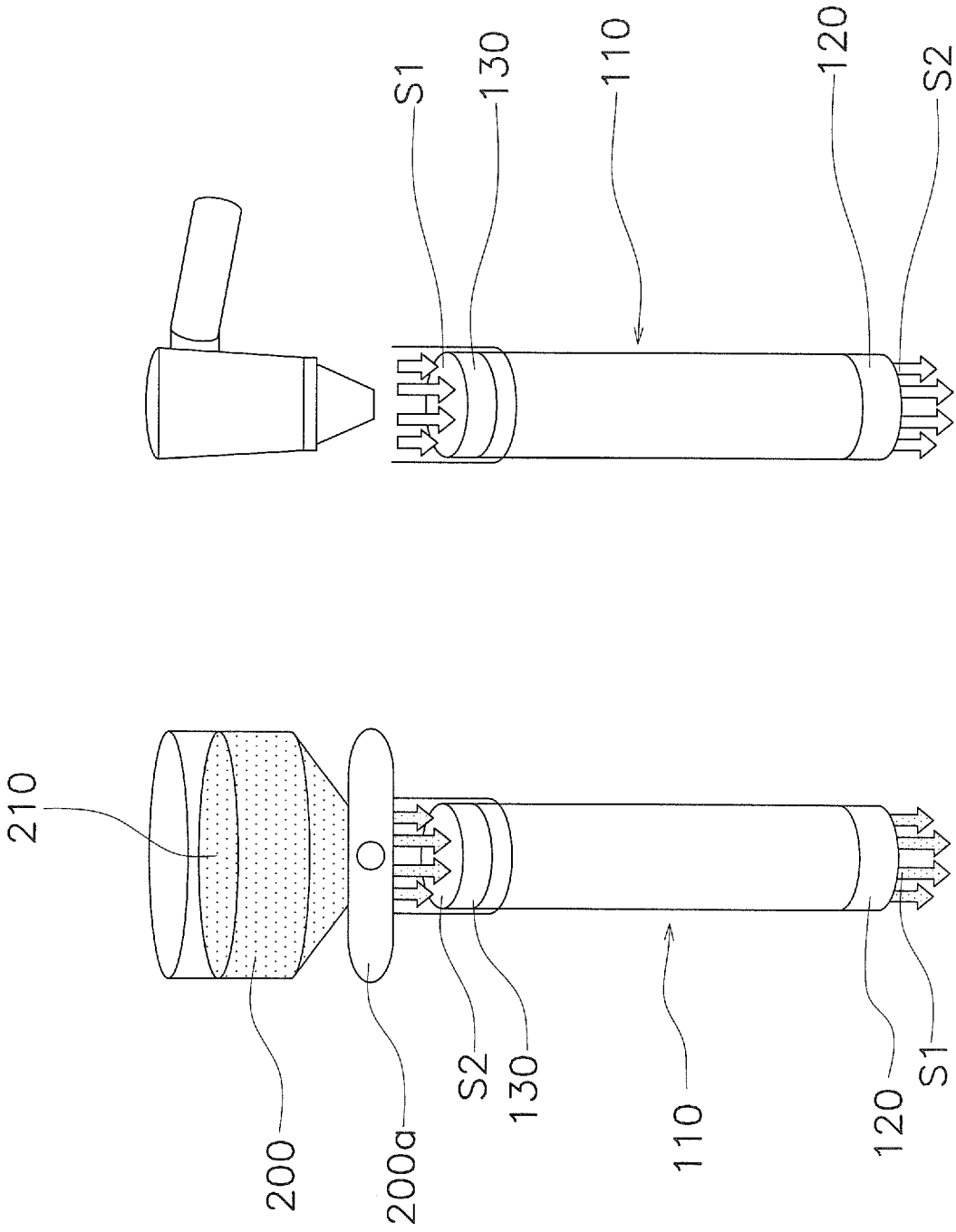
[図1]



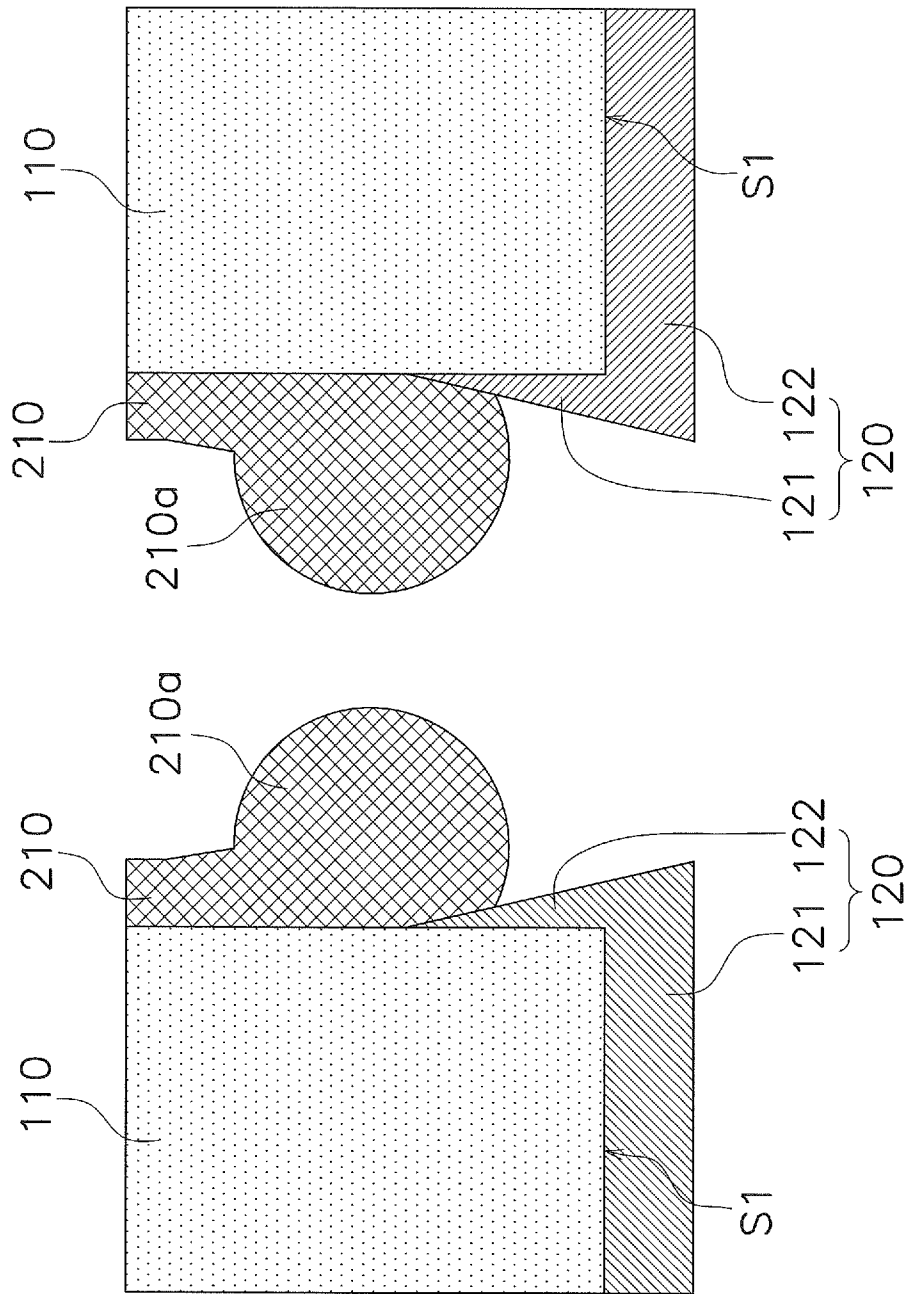
[図2]



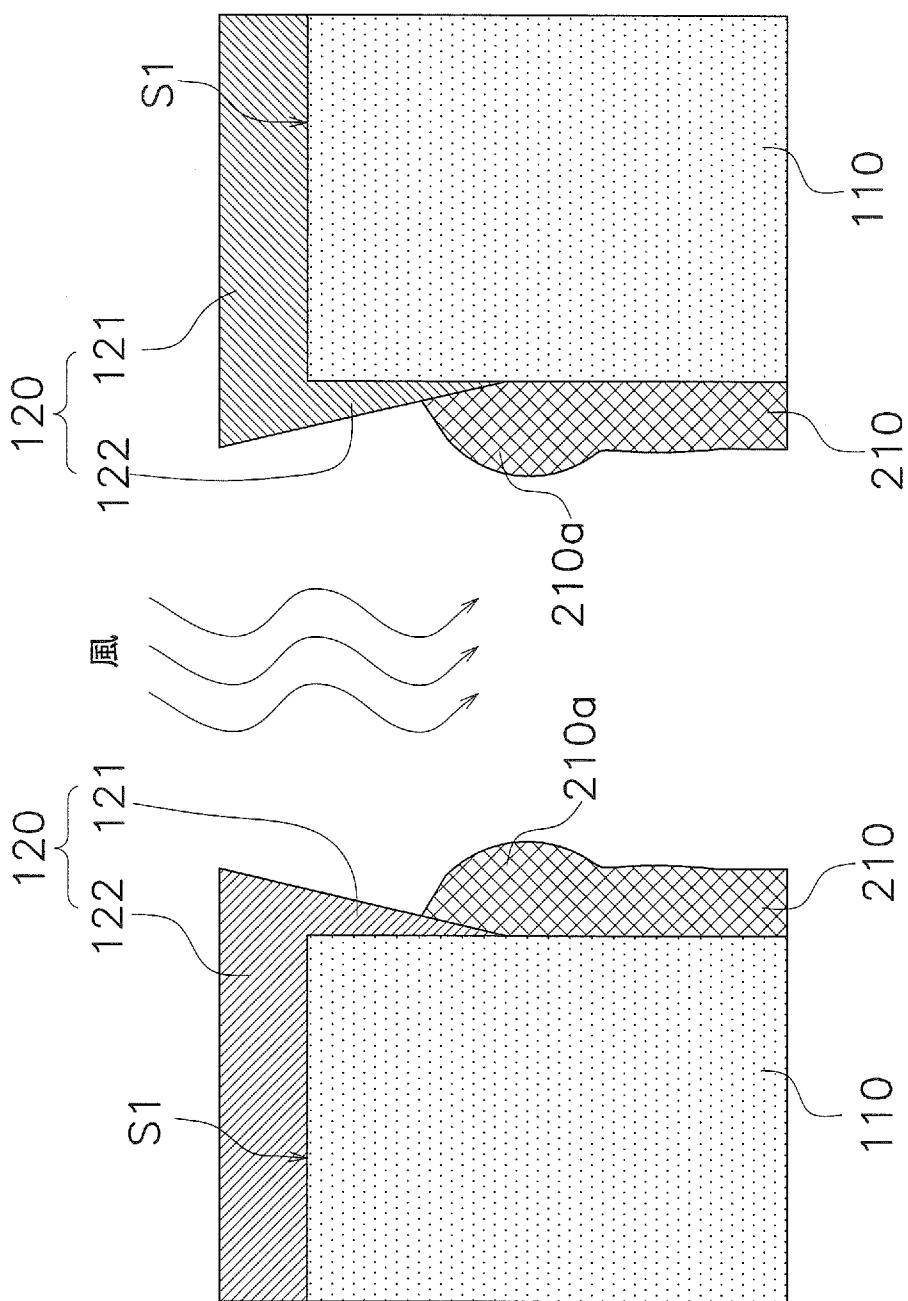
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/084267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D69/12(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B39/48(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)
 B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2009/113715 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraphs [0022] to [0046], [0052]; fig. 1 to 4 & US 2010/0298115 A1 claims; paragraphs [0032] to [0061], [0069]; fig. 1 to 4 & JP 5421899 B2	1-5 1-10 11
Y	JP 62-129104 A (NGK Insulators, Ltd.), 11 June 1987 (11.06.1987), claims; page 3, lower left column, lines 6 to 11 (Family: none)	1-5

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 22 February 2016 (22.02.16)	Date of mailing of the international search report 08 March 2016 (08.03.16)
--	--

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/JP2015/084267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/136869 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; paragraphs [0028] to [0068]; fig. 1 to 8 & US 2014/0374341 A1 claims; paragraphs [0043] to [0087]; fig. 1 to 8 & EP 2826544 A1 & CN 104168989 A	1-10 11
Y A	JP 2009-226306 A (NGK Insulators, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; paragraphs [0005], [0022] to [0032]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-10 11
Y A	JP 2010-110704 A (NGK Insulators, Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0034] to [0040], [0063]; fig. 4 to 5 (Family: none)	1-10 11
Y	JP 2013-034994 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), examples & US 2012/0272826 A1 examples & WO 2011/105511 A1 & EP 2540384 A1 & CN 102791366 A	5,7-10
A	JP 2001-300273 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 October 2001 (30.10.2001), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D69/12(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B39/48(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. B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44			
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)			
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 Y A	WO 2009/113715 A1 (日本碍子株式会社) 2009.09.17, 請求の範囲, 段落 0022-0046, 段落 0052, 図 1-4 & US 2010/0298115 A1, クレーム, 段落 0032-0061, 段落 0069, 図 1-4 & JP 5421899 B2	1-5 1-10 11	
Y	JP 62-129104 A (日本碍子株式会社) 1987.06.11, 特許請求の範囲, 3 頁左下欄 6-11 行 (ファミリーなし)	1-5	
<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 22.02.2016		国際調査報告の発送日 08.03.2016	
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) 目代 博茂	4Q 9630
		電話番号 03-3581-1101 内線	3468

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 A	WO 2013/136869 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 09. 19, 請求の範囲, 段落 0028-0068, 図 1-8 & US 2014/0374341 A1, クレーム, 段落 0043-0087, 図 1-8 & EP 2826544 A1 & CN 104168989 A	1-10 11
Y A	JP 2009-226306 A (日本碍子株式会社) 2009. 10. 08, 特許請求の範囲, 段落 0005, 段落 0022-0032, 図 1-6 (ファミリーなし)	1-10 11
Y A	JP 2010-110704 A (日本碍子株式会社) 2010. 05. 20, 特許請求の範囲, 段落 0034-0040, 段落 0063, 図 4-5 (ファミリーなし)	1-10 11
Y	JP 2013-034994 A (日本碍子株式会社) 2013. 02. 21, 実施例 & US 2012/0272826 A1, 実施例 & WO 2011/105511 A1 & EP 2540384 A1 & CN 102791366 A	5, 7-10
A	JP 2001-300273 A (日本碍子株式会社) 2001. 10. 30 (ファミリーなし)	1-11