

(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 30 日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104048 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083373
- (22) 国際出願日: 2015 年 11 月 27 日(27.11.2015)
- (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 2014-266012 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) 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 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 野田 憲一(NODA, Kenichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 萩尾 健史(HAGIO, Takeshi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (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 1 9 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.

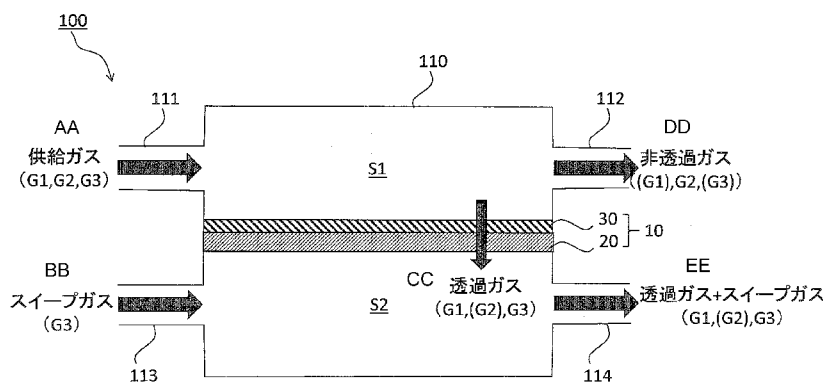
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: GAS SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: ガス分離方法



AA Feed gas (G1, G2, G3)
BB Sweep gas (G3)
CC Permeated gas (G1, (G2), G3)
DD Non-permeated gas ((G1), G2, (G3))
EE Permeated gas + sweep gas (G1, (G2), G3)

(57) Abstract: Given a feed gas includes at least a mutually different first gas (G1), second gas (G2) and third gas (G3), this gas separation method is carried out under the condition that the partial pressure of the first gas (G1) in the feed gas is less than or equal to the total pressure in the permeation-side space (S2) of a gas separation membrane (30). This gas separation method involves a step in which, while the feed gas is fed to the feed-side space (S1) of the gas separation membrane (30), a sweep gas containing at least the third gas (G3) is made to flow into the permeation-side space (S2) of the gas separation membrane (30). The permeation rate of the first gas (G1) in the gas separation membrane (30) is greater than the permeation rate of the second gas (G2).

(57) 要約: ガス分離方法は、互いに種類の異なる第1ガス(G1)、第2ガス(G2)及び第3ガス(G3)を少なくとも含む供給ガスにおける第1ガス(G1)の分圧が、ガス分離膜(30)の透過側空間(S2)の全圧以下となる条件下で実施

される。ガス分離方法は、ガス分離膜(30)の供給側空間(S1)に供給ガスを供給しながら、ガス分離膜(30)の透過側空間(S2)に第3ガス(G3)を少なくとも含むスイープガスを流す工程を備える。ガス分離膜(30)において、第1ガス(G1)の透過速度は第2ガス(G2)の透過速度よりも大きい。

WO 2016/104048 A1

明 細 書

発明の名称： ガス分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、スweepガスを用いたガス分離方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガス分離膜の供給側空間に2種以上のガスを含む供給ガスを供給して、供給ガスに含まれる所定ガスをガス分離膜の透過側空間に透過させる場合において、透過側空間にスweepガスを流通させる手法が知られている（例えば、特許文献1，2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-50129号公報

特許文献2：特開2007-137787号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来のスweepガスを用いたガス分離方法では、スweepガスの成分について透過効率向上という観点から検討されていない。特に、ガス分離膜を透過する所定ガスが供給ガスに微量に含まれている場合には、供給ガスにおける所定ガスの分圧が透過側空間の全圧以下となりやすいため、スweepガスを用いた透過効率の向上が望まれている。

[0005] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、ガス分離膜の透過効率を向上可能なガス分離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

[0006] 本発明に係るガス分離方法は、互いに種類の異なる第1ガス、第2ガス及び第3ガスを少なくとも含む供給ガスにおける第1ガスの分圧が、ガス分離膜の透過側空間の全圧以下となる条件下で実施される。本発明に係るガス分離方法は、ガス分離膜の供給側空間に供給ガスを供給しながら、ガス分離膜

の透過側空間に第３ガスを少なくとも含むスイープガスを流す工程を備える。ガス分離膜において、第１ガスの透過速度は第２ガスの透過速度よりも大きい。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ガス分離膜の透過効率を向上可能なガス分離方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]分離膜構造体の断面図

[図2]ガス分離モジュールの断面図

発明を実施するための形態

[0009] 以下、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。

[0010] (ガス分離膜構造体１０の構成)

ガス分離膜構造体１０は、多孔質支持体２０とガス分離膜３０を備える。

[0011] 多孔質支持体２０は、ガス分離膜３０を支持する。多孔質支持体２０は、分離対象である供給ガスをガス分離膜３０に供給できる形状であればよく、例えばハニカム状、モノリス状、平板状、管状、円筒状、円柱状、及び角柱状などが挙げられる。多孔質支持体２０は、基体２１と中間層２２と表層２３を有する。

[0012] 基体２１は、多孔質材料によって構成される。多孔質材料としては、例えば、セラミックス焼結体、金属、有機高分子、ガラス、及びカーボンなどを用いることができる。セラミックス焼結体としては、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化ケイ素、炭化ケイ素などが挙げられる。金属としては、アルミニウム、鉄、ブロンズ、ステンレスな

どが挙げられる。有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミドなどが挙げられる。

[0013] 基体 2 1 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。

[0014] 基体 2 1 の気孔率は、25%～50%とすることができる。基体 2 1 を構成する多孔質材料の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ とすることができる。基体 2 1 の平均細孔径は、 $5\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ とすることができる。基体 2 1 の平均細孔径は、水銀ポロシメーターによって測定できる。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。

[0015] 中間層 2 2 は、基体 2 1 の表面に形成される。中間層 2 2 は、基体 2 1 に用いることのできる多孔質材料によって構成される。中間層 2 2 の厚みは、 $30\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ とすることができる。中間層 2 2 の気孔率は、20%～60%とすることができる。中間層 2 2 の平均細孔径は、基体 2 1 の平均細孔径より小さくてもよく、 $0.005\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ とすることができる。中間層 2 2 の平均細孔径は、パームポロメーターによって測定することができる。

[0016] 表層 2 3 は、中間層 2 2 の表面に形成される。表層 2 3 は、基体 2 1 に用いることのできる多孔質材料によって構成される。表層 2 3 の厚みは、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることができる。表層 2 3 の気孔率は、20%～60%とすることができる。表層 2 3 の平均細孔径は、中間層 2 2 の平均細孔径より小さくてもよく、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ とすることができる。表層 2 3 の平均細孔径は、パームポロメーターによって測定することができる。

[0017] ガス分離膜 3 0 は、表層 2 3 の表面に形成される。ガス分離膜 3 0 の平均細孔径は、基体 2 1、中間層 2 2 及び表層 2 3 それぞれの平均細孔径より小さくてもよい。ガス分離膜 3 0 の平均細孔径は、供給ガスのうちガス分離膜

30を選択的に透過するガスの分子径に応じて適宜決定できる。ガス分離膜30の平均細孔径は、ASTM F316に記載のエアフロー法やナノパームポロメーターによって測定することができる。

[0018] ガス分離膜30は、無機材料、金属材料、有機材料、或いはこれらの複合材料によって構成することができる。耐熱性や耐有機溶媒性を考慮すると、ゼオライト膜、炭素膜及びシリカ膜などの無機膜がガス分離膜30として好適である。

[0019] (ガス分離膜構造体10の製造方法)

次に、ガス分離膜構造体10の製造方法について説明する。

[0020] まず、押出成形法、プレス成形法あるいは鋳込み成形法などを用いて、基体21の原料を所望の形状に成形することによって基体21の成形体を形成する。次に、基体21の成形体を焼成（例えば、900℃～1450℃）して基体21を形成する。

[0021] 次に、所望の粒径のセラミックス原料を用いて中間層用スラリーを調整し、基体21の表面に中間層用スラリーで成膜することによって中間層22の成形体を形成する。次に、中間層22の成形体を焼成（例えば、900℃～1450℃）して中間層22を形成する。

[0022] 次に、所望の粒径のセラミックス原料を用いて表層用スラリーを調整し、中間層22の表面に表層用スラリーで成膜することによって表層23の成形体を形成する。次に、表層23の成形体を焼成（例えば、900℃～1450℃）して表層23を形成する。以上によって多孔質支持体20が完成する。

[0023] 次に、表層23の表面にガス分離膜30を形成する。ガス分離膜30の形成方法は、膜種に応じて従来既知の方法を採用することができる。以下、ゼオライト膜、炭素膜及びシリカ膜の形成方法を順次説明する。

[0024] ゼオライト膜の形成方法を説明する。まず、種結晶としてのゼオライトを予め表層23の表面に塗布した後、シリカ源、アルミナ源、有機テンプレート、アルカリ源及び水などを含む原料溶液が入った耐圧容器に多孔質支持体

20を浸漬する。次に、耐圧容器を乾燥器に入れ、100～200℃で1～240時間ほど加熱処理（水熱合成）を行うことによってゼオライト膜を形成する。次に、ゼオライト膜が形成された多孔質支持体20を洗浄して、80～100℃で乾燥する。次に、多孔質支持体20を電気炉に入れ、大気中にて400～800℃で1～200時間ほど加熱することによって有機テンプレートを燃焼除去する。

[0025] 次に、シリカ膜の形成方法を説明する。まず、テトラエトキシシランを硝酸の存在下で加水分解してゾル液とし、エタノール又は水で希釈することによって前駆体溶液（シリカゾル液）を調製する。次に、表層23の表面に前駆体溶液を接触させ、100℃/hrにて400～700℃まで昇温して1時間保持した後に100℃/hrで降温する。以上の工程を3～5回繰り返すことによってシリカ膜を形成する。

[0026] 次に、炭素膜の形成方法を説明する。まず、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、セルロース系樹脂、又はこれらの前駆体物質を、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、NMP、トルエン等の有機溶媒や水に溶解することによって前駆体溶液を調製する。次に、前駆体溶液を表層23の表面に接触させ、前駆体溶液に含まれる樹脂の種類に応じた熱処理（例えば、500℃～1000℃）を施すことによって炭素膜を形成する。

[0027] （ガス分離膜30を用いたガス分離方法）

次に、ガス分離膜30を用いたガス分離方法について、図面を参照しながら説明する。図2は、ガス分離に用いられるガス分離モジュール100の構成を模式的に示す断面図である。

[0028] 1. ガス分離モジュール100の構成

ガス分離モジュール100は、ガス分離膜構造体10とハウジング110を備える。

[0029] ガス分離膜構造体10は、ハウジング110内に配置される。ガス分離膜構造体10は、多孔質支持体20とガス分離膜30を備える。ガス分離膜構

造体 10 は、ハウジング 110 の内部空間を供給側空間 S1 と透過側空間 S2 に仕切る。

[0030] ハウジング 110 は、供給側空間 S1 に連なる第 1 供給管 111 と第 1 排出管 112 を有する。ハウジング 110 は、透過側空間 S2 に連なる第 2 供給管 113 と第 2 排出管 114 を有する。

[0031] 第 1 供給管 111 は、供給側空間 S1 に供給ガスを供給するための流路である。本実施形態において、供給ガスは、第 1 ガス G1、第 2 ガス G2 及び第 3 ガス G3 を少なくとも含む混合ガスである。第 1 ガス G1、第 2 ガス G2 及び第 3 ガス G3 は、互いに種類の異なる単成分ガスである。

[0032] ここで、第 1 ガス G1 は、ガス分離膜 30 によって供給ガスから選択的に回収される。第 1 ガス G1 は、ガス分離膜 30 を透過する透過ガスに含まれることになる。第 1 ガス G1 は、供給ガスに微量に含まれている。

[0033] 供給ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度は、特に制限されるものではないが、0.1%以上 5.0%以下とすることができる。供給ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度が 0.1%未満の場合、第 1 ガス G1 の分圧が小さくなりすぎて膜透過を効率的に行えない場合がある。また、供給ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度が 5.0%より大きい場合、供給ガスのうちガス分離膜 30 を透過しない非透過ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度を膜透過によって十分に低減できない場合がある。また、供給ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度が 5.0%より大きい場合、スイープガスを用いずに第 1 ガス G1 を膜透過できる場合がある。

[0034] このように、供給ガスにおける第 1 ガス G1 の濃度が低いため、もしガス分離膜 30 の透過側空間 S2 に後述するスイープガスが流れていなければ、第 1 ガスの膜透過量は第 2 ガスや第 3 ガスの膜透過量によって制限される。そのため、第 1 ガスの分圧が透過側空間 S2 の全圧以下となる場合には、第 1 ガス G1 はガス分離膜 30 を透過しにくくなってしまう。

[0035] 第 1 ガス G1 の分子径は、第 2 ガス G2 の分子径より小さいことが好ましい。第 1 ガス G1 の分子径は、ガス分離膜 30 の平均細孔径以下であること

が好ましい。第1ガスG1の分子径は、第3ガスG3の分子径より小さくても大きくてもよい。

[0036] 第2ガスG2は、第1ガスG1に比べてガス分離膜30を透過しにくいガスである。ガス分離膜30において、第1ガスG1の透過速度（パーミアンス）は第2ガスG2の透過速度よりも大きい。透過速度とは、単位圧力差・単位膜面積・単位時間あたりにガス分離膜30を透過するガスの量であり、 $[mol / (m^2 \cdot s \cdot Pa)]$ という単位で表される。

[0037] 具体的に、第1ガスG1の第2ガスG2に対する透過速度比を100以上とすることが好ましい。第1ガスG1の第2ガスG2に対する透過速度比を100以上とすることによって、非透過ガスにおける第2ガスG2の濃度をより高くすることができる。第2ガスG2の分子径は、第1ガスG1の分子径より大きいことが好ましい。第2ガスG2の分子径を第1ガスG1の分子径より大きくすることで、第1ガスG1の第2ガスG2に対する透過速度比を大きくしやすい。第2ガスG2の分子径は、ガス分離膜30の平均細孔径より大きいことが好ましい。供給ガスにおける第2ガスG2の濃度は、特に制限されるものではないが、10%以上とすることができる。供給ガスにおける第2ガスG2の濃度は、50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

[0038] 第3ガスG3は、ガス分離膜30を透過せず残留したとしても特に不都合のないガスである。従って、第3ガスG3は、ガス分離膜30によって供給ガスから選択的に回収されずに非透過ガスに混入してもよい。ただし、後工程において第2ガスG2から第3ガスG3を分離しなければならない場合があるため、第3ガスG3はガス分離膜30によって供給ガスから回収されることが好ましい。従って、第3ガスG3は、第2ガスG2に比べてガス分離膜30を透過しやすいことが好ましい。すなわち、ガス分離膜30において、第3ガスG3の透過速度は第2ガスG2の透過速度よりも大きいことが好ましい。第3ガスG3の分子径は、ガス分離膜30の平均細孔径以下であることが好ましい。第3ガスG3の分子径は、第1ガスG1の分子径より小さ

くても大きくてもよい。

[0039] このような第1ガスG1、第2ガスG2及び第3ガスG3の組み合わせとしては、例えば以下の組み合わせが挙げられる。

- ・水素、メタン及び窒素の組み合わせ
- ・水素、メタン及び二酸化炭素の組み合わせ
- ・ヘリウム、メタン及び窒素の組み合わせ
- ・ヘリウム、メタン及び二酸化炭素の組み合わせ
- ・ヘリウム、酸素及び窒素の組み合わせ
- ・水素、酸素及び二酸化炭素の組み合わせ
- ・水素、二酸化炭素及び水蒸気の組み合わせ
- ・水素、一酸化炭素及び二酸化炭素の組み合わせ
- ・水素、一酸化炭素及び水蒸気の組み合わせ
- ・水素、一酸化炭素及び窒素の組み合わせ
- ・水素、酸素及び窒素の組み合わせ
- ・窒素、メタン及びエタンの組み合わせ
- ・窒素、メタン及びプロパンの組み合わせ
- ・窒素、メタン及びブタンの組み合わせ

[0040] なお、供給ガスには第1ガスG1、第2ガスG2及び第3ガスG3以外のガス（例えば、不可避免的に混入するガスなど）が含まれていてもよい。

[0041] 第1排出管112は、ガス分離膜30を透過しない非透過ガスを供給側空間S1から排出するための流路である。本実施形態において、非透過ガスは、第2ガスG2を主成分として含んでいる。非透過ガスは、第3ガスG3を副成分として含んでいてもよい。

[0042] 第2供給管113は、透過側空間S2にスイープガスを供給するための流路である。本実施形態において、スイープガスは、少なくとも第3ガスG3を含む。スイープガスは、第3ガスG3のみを含んでいてもよいし、第3ガスG3を主成分として含んでいてもよい。ここで第3ガスG3を主成分として含むとは、スイープガス中の第3ガスG3の濃度が50%以上であること

をいう。このようなスweepガスを透過側空間S 2に流すことによって、透過側空間S 2の第1ガスの分圧を低下させることができる。

[0043] 第2排出管114は、透過ガスとスweepガスを透過側空間S 2から排出するための流路である。本実施形態において、透過ガスには第1ガスG 1と第3ガスG 3が含まれており、スweepガスには第3ガスG 3が含まれている。従って、第2排出管114からは第1ガスG 1と第3ガスG 3が排出される。

[0044] 2. ガス分離方法

次に、ガス分離モジュール100を用いたガス分離方法について説明する。

[0045] 本実施形態に係るガス分離方法は、第1ガスG 1、第2ガスG 2及び第3ガスG 3を含む供給ガスを供給側空間S 1に供給しながら、第3ガスG 3を含むスweepガスを透過側空間S 2に流す工程を備える。

[0046] この際、供給ガスにおける第1ガスG 1の濃度が低いため、もしガス分離膜30の透過側空間S 2にスweepガスが流れていなければ、第1ガスG 1はガス分離膜30を効率的に透過することができない。

[0047] 本実施形態では、スweepガスが透過側空間S 2に流されることによって、透過側空間S 2における第1ガスG 1の分圧を効率的に低くすることができるため、第1ガスG 1はガス分離膜30を効率的に透過することができる。

[0048] さらに、スweepガスを透過側空間S 2に流す際には、供給側空間S 1における第3ガスG 3の分圧を透過側空間S 2の全圧以上とすることが好ましい。これによって、供給ガスに含まれる第3ガスG 3を透過側空間S 2に透過させるとともに、スweepガスに含まれる第3ガスG 3が供給側空間S 1に漏洩することを抑制できる。その結果、非透過ガスにおける第2ガスG 2の濃度を高めることができる。

[0049] (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。

[0050] 例えば、上記実施形態において、多孔質支持体 20 は、基体 21 と中間層 22 と表層 23 とを有することとしたが、これに限られるものではない。多孔質支持体 20 は、中間層 22 と表層 23 の一方又は両方を有していなくてもよい。

[0051] また、上記実施形態において、ガス分離モジュール 100 の構成を例示したが、ハウジング 110 の形状、供給管と排出管の位置及び本数、ガス分離膜 30 の配置などは適宜変更可能である。

実施例

[0052] 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。

[0053] (ガス分離膜構造体の作製)

1. サンプル N o. 1 ～ 8

サンプル N o. 1 ～ 8 では、ガス分離膜として炭素膜を形成した。

[0054] まず、押出成形法によって形成した成形体を焼成することによって、モノリス形状の基体を作製した。次いで、基体に形成された貫通孔の内壁面に堆積させた平均粒子径 0.3 ～ 10 μm のアルミナ粒子を焼成することによって、厚さ 10 ～ 1000 μm 、平均細孔径 0.1 ～ 3 μm の中間層を形成した。さらに、中間層上に堆積させた平均粒子径 0.3 ～ 1 μm のアルミナ粒子を焼成することによって、厚さ 1 ～ 100 μm 、平均細孔径 0.01 ～ 0.5 μm の表層を形成した。これにより、複数のセルを有する多孔質支持体が完成した。

[0055] 次に、多孔質支持体の細孔内に 50 kPa のヘリウムガスを供給して加圧しながら、浸漬法によってセルの内壁面にポリイミド樹脂の前駆体溶液を成膜した。次に、成膜した前駆体溶液を窒素雰囲気下において所定温度（サンプル N o. 1 ～ 3 では 650℃、サンプル N o. 4 ～ 8 では 700℃）で炭化させることによって、表層上に炭素膜を形成した。

[0056] 2. サンプルN o. 9

サンプルN o. 9では、ガス分離膜としてDDR型ゼオライト膜を形成した。

[0057] まず、サンプルN o. 1～8と同様の方法によって、複数のセルを有する多孔質支持体を作製した。

[0058] 次に、DDR型ゼオライト種結晶（Si／Al比 ≥ 200 ）をエタノールで希釈し、濃度0.1質量%になるように調整した種付け用スラリー液を多孔質支持体のセル内に流し込んだ。次に、ドライヤーを用いてセル内を通風させることによって種付け用スラリー液を乾燥させた。

[0059] 次に、フッ素樹脂製広口瓶にエチレンジアミンを入れた後、1-アダマンタンアミンを加えて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。次に、別の容器に30重量%シリカゾルと蒸留水を入れて軽く攪拌した後、これを広口瓶に加え、1時間攪拌して膜形成用ゾルを調製した。得られた膜形成用ゾルをステンレス製耐圧容器のフッ素樹脂製内筒に入れ、DDR型ゼオライト種結晶を付着させた多孔質支持体を浸漬した後、160℃の熱風乾燥機中で24時間反応させることによってDDR型ゼオライト膜を形成した。

[0060] 次に、多孔質支持体を洗浄して80℃で12時間以上乾燥させた。次に、多孔質支持体を電気炉で450℃まで昇温して20時間保持することによって、DDR型ゼオライト膜中の1-アダマンタンアミンを燃焼除去した。

[0061] 3. サンプルN o. 10～12

サンプルN o. 10～12では、ガス分離膜としてシリカ膜を形成した。

[0062] まず、サンプルN o. 1～9と同様の方法によって、複数のセルを有する多孔質支持体を作製した。

[0063] 次に、表層上に堆積させた平均粒子径0.01～0.3 μm のアルミナ粒子を焼成することによって、厚さ0.1～10 μm 、平均細孔径0.001～0.03 μm のUF層を形成した。

[0064] 次に、テトラエトシキシランを硝酸の存在下において50℃にて5時間加

水分解した溶液をエタノールで希釈することによって、シリカ換算で1.0 wt %の前駆体溶液を調製した。

[0065] 次に、前駆体溶液を多孔質支持体のセルに流し込むことによって、セルの内壁面に前駆体溶液を成膜した。次に、ドライヤーを用いてセル内を通風させることによって、成膜された前駆体溶液を1～2時間乾燥させた。次に、電気炉を用いて、大気中において600℃で熱処理した。そして、前駆体溶液の成膜から電気炉での焼成までの工程を4回繰り返すことによって、UF層上にシリカ膜を形成した。

[0066] (ガス分離試験)

ガス分離膜構造体を組み込んだガス分離モジュール(図2参照)を用いて、表1に示す条件にてガス分離試験を行った。なお、上述の通り、サンプルNo. 1～3のガス分離膜構造体は互いに等価であり、サンプルNo. 4～8のガス分離膜構造体は互いに等価であり、サンプルNo. 10～12のガス分離膜構造体は互いに等価である。

[0067]

[表1]

サンプルNo.	ガス分離膜	供給ガス						スリープガス	透過側空間全圧 (kPa)	第1ガス透過速度 /第2ガス透過速度	非透過ガス				
		第1ガス (mol%)	第2ガス (mol%)	第3ガス (mol%)	第2ガス(mol%) /第3ガス(mol%)	全圧 (kPa)	第1ガス分圧 (kPa)				第2ガス分圧 (kPa)	第1ガス (mol%)	第2ガス (mol%)	第3ガス (mol%)	第2ガス(mol%) /第3ガス(mol%)
1	炭素膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	アルゴン	350	58	ヘリウム (0.8)	メタン (56.1) (39.0)	窒素 (39.0)	1.44
2	炭素膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	窒素	350	58	ヘリウム (0.8)	メタン (59.1) (40.1)	窒素 (40.1)	1.47
3	炭素膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	窒素	101	58	ヘリウム (0.4)	メタン (62.1) (37.5)	窒素 (37.5)	1.66
4	炭素膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	窒素	350	102	ヘリウム (0.8)	メタン (59.5) (39.7)	窒素 (39.7)	1.50
5	炭素膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	窒素	101	102	ヘリウム (0.4)	メタン (63.0) (36.6)	窒素 (36.6)	1.72
6	炭素膜	ヘリウム (0.1)	メタン (60.9)	窒素 (39.0)	1.56	800	0.8	312	窒素	101	102	ヘリウム (0.04)	メタン (63.5) (36.5)	窒素 (36.5)	1.73
7	炭素膜	ヘリウム (5.0)	メタン (56.0)	窒素 (39.0)	1.18	800	40	312	窒素	101	102	ヘリウム (1.5)	メタン (62.7) (35.8)	窒素 (35.8)	1.75
8	炭素膜	ヘリウム (10.0)	メタン (51.0)	窒素 (39.0)	1.31	800	80	312	窒素	101	102	ヘリウム (3.2)	メタン (58.2) (36.6)	窒素 (36.6)	1.51
9	DDR膜	ヘリウム (1.0)	メタン (60.0)	窒素 (39.0)	1.54	800	8	312	窒素	101	122	ヘリウム (0.4)	メタン (63.2) (36.4)	窒素 (36.4)	1.74
10	シリカ膜	ヘリウム (2.0)	酸素 (18.0)	窒素 (80.0)	0.23	500	10	400	窒素	101	114	ヘリウム (1.2)	酸素 (17.7) (81.1)	窒素 (81.1)	0.22
11	シリカ膜	水素 (2.0)	酸素 (80.0)	窒素 (18.0)	4.44	800	16	144	窒素	101	143	水素 (0.8)	酸素 (79.9) (19.3)	窒素 (19.3)	4.14
12	シリカ膜	水素 (5.0)	メタン (20.0)	二酸化炭素 (75.0)	0.27	500	25	375	二酸化炭素	101	105	水素 (2.7)	メタン (21.0) (76.3)	二酸化炭素 (76.3)	0.28

[0068] 表1に示すように、サンプルNo. 1とサンプルNo. 2の比較から、ス

ープガスとして第3ガスを用いることによって、非透過ガスにおける第2ガスの第3ガスに対する濃度比を向上させられることが確認された。

[0069] また、サンプルN o. 2とサンプルN o. 3, 5の比較から、供給ガスにおける第3ガスの分圧を透過側空間の全圧よりも高くすることによって、非透過ガスにおける第2ガスの第3ガスに対する濃度比をより向上させられることが確認された。

[0070] また、サンプルN o. 2とサンプルN o. 4, 5の比較から、第1ガスの第2ガスに対する透過速度比を100以上とすることによって、非透過ガスにおける第2ガスの第3ガスに対する濃度比をより向上させられることが確認された。

[0071] また、サンプルN o. 6～8においても良好な結果が得られたことから、供給ガスにおける第1ガスの濃度に関わらず第1ガスの透過効率を向上させられることが確認された。さらに、サンプルN o. 6, 7とサンプルN o. 8の比較から、供給ガスにおける第1ガスの濃度は0.1%以上5.0%以下が特に好ましいことが確認された。

[0072] また、DDR型ゼオライト膜やシリカ膜を備えるサンプルN o. 9～12においても良好な結果が得られたことから、ガス分離膜の膜種に関わらず第2ガスの透過効率を向上させられることが確認された。

符号の説明

- [0073]
- | | |
|-----|-----------|
| 10 | ガス分離膜構造体 |
| 20 | 多孔質支持体 |
| 21 | 基体 |
| 22 | 中間層 |
| 23 | 表層 |
| 30 | ガス分離膜 |
| 100 | ガス分離モジュール |
| 110 | ハウジング |
| 111 | 第1供給管 |

1 1 2 第 1 排出管

1 1 3 第 2 供給管

1 1 4 第 2 排出管

請求の範囲

- [請求項1] 互いに種類の異なる第1ガス、第2ガス及び第3ガスを少なくとも含む供給ガスにおける前記第1ガスの分圧が、ガス分離膜の透過側空間の全圧以下となる条件下で実施されるガス分離方法であって、
- 前記ガス分離膜の供給側空間に前記供給ガスを供給しながら、前記ガス分離膜の透過側空間に前記第3ガスを少なくとも含むスイープガスを流す工程を備え、
- 前記ガス分離膜において、前記第1ガスの透過速度は前記第2ガスの透過速度よりも大きい、
- ガス分離方法。
- [請求項2] 前記供給側空間における前記第3ガスの分圧は、前記透過側空間の全圧以上である、
- 請求項1に記載のガス分離方法。
- [請求項3] 前記第1ガスの透過速度の前記第2ガスの透過速度に対する透過速度比は100以上である、
- 請求項1又は2に記載のガス分離方法。
- [請求項4] 前記供給ガスにおける前記第1ガスの濃度は、0.1%以上5.0%以下である、
- 請求項1乃至3のいずれかに記載のガス分離方法。
- [請求項5] 前記第1ガスの分子径は、前記第2ガスの分子径よりも小さい、
- 請求項1乃至4のいずれかに記載のガス分離方法。

補正された請求の範囲
[2016年4月8日(08.04.2016) 国際事務局受理]

【請求項 1】（補正後）

互いに種類の異なる第 1 ガス、第 2 ガス及び第 3 ガスを少なくとも含む供給ガスにおける前記第 1 ガスの分圧が、ガス分離膜の透過側空間の全圧以下となる条件下で実施されるガス分離方法であって、

前記ガス分離膜の供給側空間に前記供給ガスを供給しながら、前記ガス分離膜の透過側空間に前記第 3 ガスを少なくとも含むスイープガスを流す工程を備え、

前記ガス分離膜において、前記第 1 ガスの透過速度は前記第 2 ガスの透過速度よりも大きく、

前記第 1 ガスは、水素、ヘリウム及び窒素のいずれかである、
ガス分離方法。

【請求項 2】

前記供給側空間における前記第 3 ガスの分圧は、前記透過側空間の全圧以上である、
請求項 1 に記載のガス分離方法。

【請求項 3】

前記第 1 ガスの透過速度の前記第 2 ガスの透過速度に対する透過速度比は 1.0 以上である、
請求項 1 又は 2 に記載のガス分離方法。

【請求項 4】

前記供給ガスにおける前記第 1 ガスの濃度は、0.1 % 以上 5.0 % 以下である、
請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のガス分離方法。

【請求項 5】

前記第 1 ガスの分子径は、前記第 2 ガスの分子径よりも小さい、
請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のガス分離方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

1. 本願発明

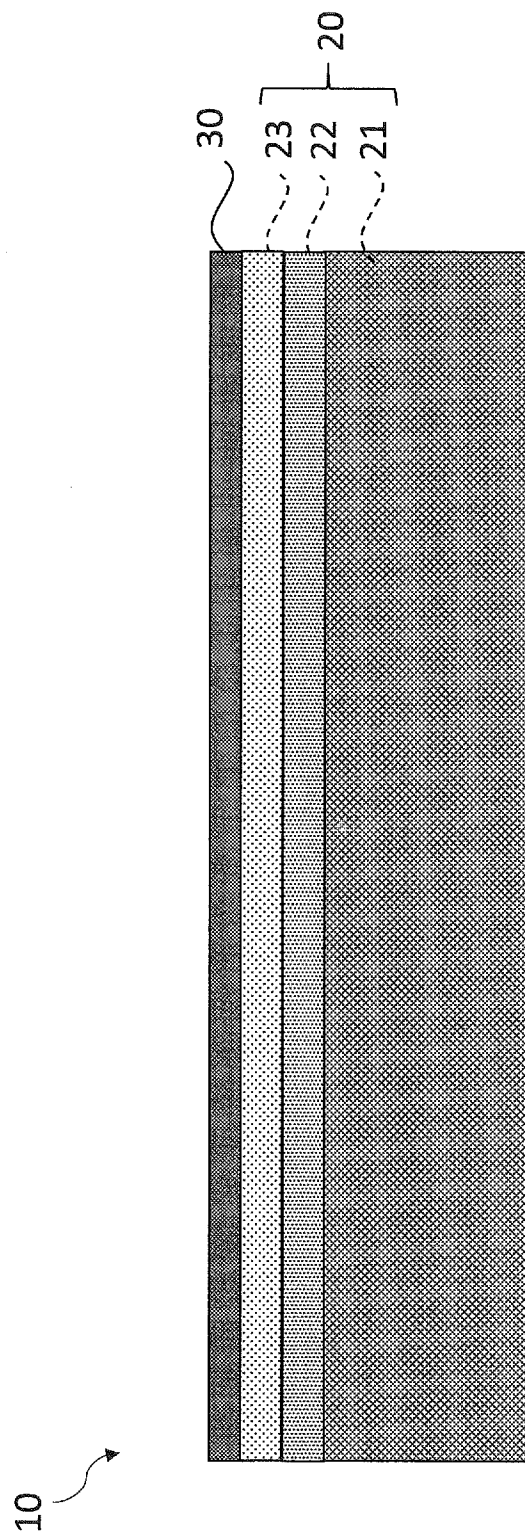
請求項1では、第1ガスが水素、ヘリウム及び窒素のいずれかであることを明確にしました。

2. 文献1（特開2012-66242号公報）との対比

文献1では、第1ガスとして二酸化炭素以外のガスを用いる場合における第1ガスの分圧やスリープガスの種類について開示されていません。従って、第1ガスとして水素、ヘリウム及び窒素のいずれかを用いている請求項1に係る発明に当業者が想到するのは容易ではないと考えます。

以上

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(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)

B01D53/22, B01D61/00-71/82, 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	1996-2015
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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-66242 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims 1, 9; paragraphs [0012] to [0024], [0087] to [0099], [0116] to [0142] (Family: none)	1-5
A	JP 8-91805 A (Air Products and Chemicals Inc.), 09 April 1996 (09.04.1996), claims; paragraphs [0004], [0007] to [0008], [0017] to [0021], [0025] to [0026] & US 5507856 A claims 1 to 8; columns 3 to 4, 6 to 7; example 1 & EP 700708 A1 & CN 1123193 A & KR 10-0137440 B & CA 2029484 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December 2015 (28.12.15)

Date of mailing of the international search report
12 January 2016 (12.01.16)

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/JP2015/083373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-233608 A (Japan Fine Ceramics Center), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-107076 A (Renaissance Energy Research Corp.), 06 June 2013 (06.06.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-240622 A (Noritake Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2007-137787 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-1302 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2004-50129 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-106912 A (The University of Tokyo), 21 May 2009 (21.05.2009), entire text & WO 2009/057717 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01D53/22(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. B01D53/22, B01D61/00-71/82, 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 1971-2015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			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2012-66242 A（三菱化学株式会社）2012.04.05, 請求項 1, 9, [0012]-[0024], [0087]-[0099], [0116]-[0142]（ファミリーなし）	1-5	
A	JP 8-91805 A（エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス・インコーポレーテッド）1996.04.09, 特許請求の範囲, [0004], [0007]-[0008], [0017]-[0021], [0025]-[0026] & US 5507856 A, claims 1-8, col. 3-4, 6-7, example 1 & EP 700708 A1 & CN 1123193 A & KR 10-0137440 B & CA 2029484 A1	1-5	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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 28.12.2015		国際調査報告の発送日 12.01.2016	
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） 中村 泰三 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 5576

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-233608 A (財団法人ファインセラミックスセンター) 2009. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-107076 A (株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ) 2013. 06. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-240622 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2010. 10. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-137787 A (本州化学工業株式会社) 2007. 06. 07, 全文 (フ ァミリーなし)	1-5
A	JP 10-1302 A (川崎重工業株式会社) 1998. 01. 06, 全文 (ファミリ ーなし)	1-5
A	JP 2004-50129 A (三菱重工業株式会社) 2004. 02. 19, 全文 (ファミ リーなし)	1-5
A	JP 2009-106912 A (国立大学法人 東京大学) 2009. 05. 21, 全文 & WO 2009/057717 A1	1-5