

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/180243 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) C01B 39/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008312
- (22) 国際出願日: 2018年3月5日(05.03.2018)
- (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 2017-071540 2017年3月31日(31.03.2017) JP
特願 2017-071566 2017年3月31日(31.03.2017) JP
特願 2017-071567 2017年3月31日(31.03.2017) JP
特願 2017-112634 2017年6月7日(07.06.2017) 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).
野田 憲一 (NODA, Kenichi); 〒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).
- (74) 代理人: 松阪 正弘, 外(MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目11番9号 長堀八千代ビル6階 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,

(54) Title: ZEOLITE FILM COMPOSITE AND METHOD FOR MANUFACTURING ZEOLITE FILM COMPOSITE

(54) 発明の名称: ゼオライト膜複合体、および、ゼオライト膜複合体の製造方法

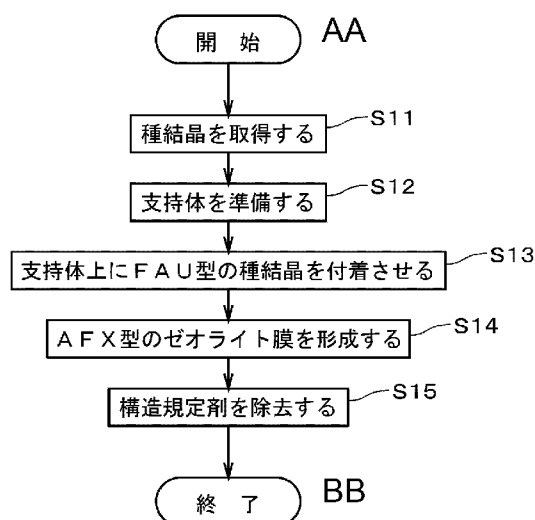


FIG. 3:

S11 Obtain seed crystals

S12 Prepare support body

S13 Attach FAU seed crystals to support body

S14 Form AFX zeolite film

S15 Eliminate structure-directing agent

AA Start

BB End

(57) Abstract: A method for manufacturing a zeolite film composite is provided with: a step (step S11) for obtaining FAU seed crystals; a step (S13) for attachment of the FAU seed crystals to a support body; a step (step S14) for forming an AFX zeolite film on the support body by growth of AFX zeolite from the FAU seed crystals by immersing the support body in a raw material solution and performing hydrothermal synthesis; and a step (step S15) for eliminating a structure-directing agent from the AFX zeolite film. Thus, an AFX zeolite film can be provided.

(57) 要約: ゼオライト膜複合体の製造方法は、FAU型の種結晶を取得する工程(ステップS11)と、支持体上に当該FAU型の種結晶を付着させる工程(ステップS13)と、原料溶液に支持体を浸漬し、水熱合成によりFAU型の種結晶からAFX型のゼオライトを成長させて支持体上にAFX型のゼオライト膜を形成する工程(ステップS14)と、当該AFX型のゼオライト膜から構造規定剤を除去する工程(ステップS15)とを備える。これにより、AFX型のゼオライト膜を提供することができる。

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ゼオライト膜複合体、および、ゼオライト膜複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、支持体上にゼオライト膜が形成されたゼオライト膜複合体に関連する。

背景技術

[0002] 現在、支持体上にアルミノケイ酸塩系のゼオライト膜を形成してゼオライト膜複合体とすることにより、ゼオライトを利用した特定のガスの分離や分子の吸着等の用途の様々な研究や開発が行われている。当該ゼオライト膜としては、DDR型、LTA型、FAU型、MFI型またはCHA型のゼオライトにより形成された膜が知られている。

[0003] 例えば、国際公開第2012/046545号（文献1）では、多孔質アルミナ管の表面にFAU型のゼオライト膜を形成し、水熱合成により当該FAU型のゼオライト膜の表面の一部をCHA型のゼオライト膜に転換させる技術が開示されている。また、国際公開第2015/159986号（文献2）では、多孔質支持体上にFAU型のゼオライトを種結晶として付着させて水熱合成を行うことにより、支持体上にCHA型のゼオライト膜を形成する技術が開示されている。

[0004] 一方、米国特許第5194235号明細書（文献3）では、Y型のゼオライト粉末を原料として、AFX型のゼオライト（SSZ-16）粉末を製造する方法が開示されている。

[0005] ところで、AFX型のアルミノケイ酸塩系のゼオライトについては、膜化に成功したことを示す報告例は存在しない。そこで、実用可能なAFX型のゼオライト膜の開発が期待されている。なお、文献3に開示されている製造方法は、AFX型のゼオライト粉末に関するものであり、AFX型のゼオライト膜の製造には適していない。仮に、文献3の製造方法を利用して支持体

表面にゼオライト膜を製造しようとした場合、Y型のゼオライト粉末を含む合成ゾル中に支持体を浸漬して水熱合成が行われるが、Y型のゼオライト粉末は、合成ゾルが貯溜された容器底に沈降しやすいため、ゼオライト膜を好適に製造することは困難である。

発明の概要

- [0006] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、AFX型のゼオライト膜を提供することを目的としている。
- [0007] 本発明の好ましい一の形態に係るゼオライト膜複合体は、支持体と、前記支持体上に形成されたAFX型のゼオライト膜とを備える。本発明によれば、AFX型のゼオライト膜を提供することができる。
- [0008] 好ましくは、前記AFX型のゼオライト膜は、アルミノケイ酸塩系ゼオライトからなるゼオライト膜である。
- [0009] 好ましくは、前記AFX型のゼオライト膜が前記支持体に直接的に接触している。
- [0010] 好ましくは、前記支持体と前記AFX型のゼオライト膜との間に位置するFAU型のゼオライト膜をさらに備える。
- [0011] より好ましくは、前記FAU型のゼオライト膜が、Y型またはX型のゼオライト膜である。
- [0012] 好ましくは、前記支持体が、多孔質である。
- [0013] 好ましくは、前記支持体が、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。
- [0014] 本発明は、ゼオライト膜複合体の製造方法にも向けられている。本発明の好ましい一の形態に係るゼオライト膜複合体の製造方法は、a) FAU型の種結晶を取得する工程と、b) 支持体上に前記FAU型の種結晶を付着させる工程と、c) 原料溶液に前記支持体を浸漬し、水熱合成により前記FAU型の種結晶からAFX型のゼオライトを成長させて前記支持体上にAFX型のゼオライト膜を形成する工程と、d) 前記AFX型のゼオライト膜から構造規定剤を除去する工程とを備える。本発明によれば、AFX型のゼオライ

ト膜を提供することができる。

[0015] 好ましくは、前記b)工程と前記c)工程との間において、前記支持体上の前記F A U型の種結晶を水熱合成により膜状に成形する工程をさらに備える。

[0016] より好ましくは、前記c)工程が終了した状態で、前記支持体と前記A F X型のゼオライト膜との間にF A U型のゼオライト膜が存在する。

[0017] 好ましくは、前記c)工程が終了した状態で、前記A F X型のゼオライト膜が前記支持体に直接的に接触している。

[0018] 好ましくは、前記F A U型の種結晶が、Y型またはX型のゼオライトである。

[0019] 好ましくは、前記b)工程において、前記F A U型の種結晶が、前記支持体の表面のうち前記ゼオライト膜複合体の製造時における略鉛直面または下向きの面に付着される。

[0020] 本発明の好ましい他の形態に係るゼオライト膜複合体は、上述のゼオライト膜複合体の製造方法により製造される。

[0021] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]第1の実施の形態に係るゼオライト膜複合体の断面図である。

[図2]ゼオライト膜複合体の拡大断面図である。

[図3]ゼオライト膜複合体の製造の流れを示す図である。

[図4]混合ガスを分離する装置を示す図である。

[図5]第2の実施の形態に係るゼオライト膜複合体の拡大断面図である。

[図6]ゼオライト膜複合体の製造の流れを示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 図1は、本発明の第1の実施の形態に係るゼオライト膜複合体1の断面図である。図2は、ゼオライト膜複合体1の一部を拡大して示す断面図である。ゼオライト膜複合体1は、支持体11と、支持体11上に形成されたゼオ

ライト膜 12 とを備える。図 1 に示す例では、支持体 11 は、長手方向（すなわち、図中の上下方向）にそれぞれ延びる複数の貫通孔 111 が設けられた略円柱状のモノリス型支持体である。各貫通孔 111（すなわち、セル）の長手方向に垂直な断面は、例えば略円形である。図 1 では、貫通孔 111 の径を実際よりも大きく、貫通孔 111 の数を実際よりも少なく描いている。ゼオライト膜 12 は、貫通孔 111 の内側面上に形成され、貫通孔 111 の内側面を略全面に亘って被覆する。図 1 では、ゼオライト膜 12 を太線にて描いている。なお、支持体 11 の形状は、例えば、ハニカム状、平板状、管状、円筒状、円柱状または角柱状等であってもよい。

[0024] 本実施の形態では、支持体 11 はガスを透過可能な多孔質であり、ゼオライト膜 12 はガス分離膜である。ゼオライト膜 12 は分子篩作用を利用する分子分離膜として他の用途に用いられてもよい。例えば、ゼオライト膜 12 は浸透気化膜としても利用可能である。ゼオライト膜複合体 1 は、さらに他の用途に利用されてもよい。支持体 11 はガスを透過しないもの（例えば、非多孔質）であってもよい。

[0025] 支持体 11 の材料は、表面にゼオライト膜 12 を形成する工程において化学的安定性を有するのであれば、様々なものが採用可能である。支持体 11 の材料として、例えば、セラミックス焼結体、金属、有機高分子、ガラス、カーボン等を挙げることができる。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、炭化ケイ素等が挙げられる。金属としては、アルミニウム、鉄、ブロンズ、ステンレス鋼等が挙げられる。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、ポリイミド等が挙げられる。

[0026] 支持体 11 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、易焼結性コーージェライトのうち少なくとも 1 つを用いることができる。

[0027] ゼオライト膜 12 がガス分離膜として利用される場合、好ましくは、ゼオ

ライト膜 12 が形成される表面近傍における支持体 11 の平均細孔径は、他の部位の平均細孔径よりも小さい。このような構造を実現するために、支持体 11 は多層構造を有する。支持体 11 が多層構造を有する場合、各層の材料は上記のものを用いることができ、それぞれは同じでもよいし異なってもよい。平均細孔径は、水銀ポロシメータ、パームポロメータ、ナノパームポロメータ等によって測定することができる。支持体 11 の表面近傍における平均細孔径は、好ましくは、 $0.001\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、気孔率は、好ましくは、 $20\% \sim 60\%$ である。このような構造は、好ましくは、表面から $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲に設けられる。

[0028] ゼオライト膜 12 の厚さは、好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。ゼオライト膜 12 を厚くするとガス分離性能が向上する。ゼオライト膜 12 を薄くするとガス透過速度が増大する。ゼオライト膜 12 は、支持体 11 に直接的に接触している。具体的には、ゼオライト膜 12 は、貫通孔 111 の内側面に直接的に接触している。図 1 に示す例では、ゼオライト膜 12 と支持体 11 との間に他のゼオライトは存在しておらず、ゼオライト膜 12 は、貫通孔 111 の内側面に略全面に亘って直接的に接触している。

[0029] ゼオライト膜 12 は、構造が AFX 型であるゼオライトである。換言すれば、ゼオライト膜 12 は、国際ゼオライト学会が定める構造コードが「AFX」であるゼオライトである。ゼオライト膜 12 は、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al) およびリン (P) のうちいずれか 2 つ以上を含有する。本実施の形態では、ゼオライト膜 12 は、少なくとも Al、Si および O (酸素) を含有するアルミノケイ酸塩系ゼオライトである。既述のように、支持体 11 の材料としては様々なものが採用可能である。ゼオライト膜 12 がアルミノケイ酸塩系である場合、支持体 11 は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体であることが好ましい。支持体 11 では、例えば、アルミナ焼結体上にチタニア層を有する構造を有していてもよい。

[0030] 図 3 は、ゼオライト膜複合体 1 の製造の流れの一例を示す図である。まず、FAU 型のゼオライト粉末から FAU 型の種結晶が取得される (ステップ

S 1 1)。換言すれば、当該種結晶は、国際ゼオライト学会が定める構造コードが「F A U」であるゼオライトである。ステップS 1 1において取得されたF A U型の種結晶は、好ましくは、Y型またはX型のゼオライトである。より好ましくは、当該種結晶は、Y型のゼオライトである。上述のF A U型のゼオライト粉末は、水熱合成により生成したものであってもよい。あるいは、市販のF A U型のゼオライト粉末をそのまま、上記F A U型のゼオライト粉末として使用してもよい。

[0031] 種結晶は、S i、A lおよびPのうちいずれか2つ以上を含有する。本実施の形態では、種結晶は、少なくともA l、S iおよびOを含有するアルミノケイ酸塩系ゼオライトである。F A U型の種結晶中のA lに対するS iの割合（すなわち、組成割合）は、好ましくは1倍以上かつ250倍以下であり、より好ましくは1.6倍以上かつ100倍以下である。

[0032] ステップS 1 1では、ゼオライト粉末はそのまま種結晶として用いられてもよく、当該ゼオライト粉末を粉砕等によって加工することにより種結晶が取得されてもよい。

[0033] 続いて、支持体1 1が準備される（ステップS 1 2）。そして、種結晶を分散させた溶液に支持体1 1が浸漬され、F A U型の種結晶が支持体1 1上に付着される（ステップS 1 3）。ステップS 1 3において、支持体1 1は、例えば、長手方向が重力方向に略平行な状態で当該溶液に浸漬される。すなわち、各貫通孔1 1 1の内側面は、重力方向に略平行な略鉛直面（すなわち、法線が実質的に水平方向を向く面）である。各貫通孔1 1 1には、種結晶を分散させた上記溶液が充填される。そして、各貫通孔1 1 1内の溶液が、支持体1 1の外側面から支持体1 1を介して吸引され、支持体1 1の外部へと排出される。当該溶液に含まれる種結晶は、支持体1 1を通過することなく、各貫通孔1 1 1の内側面上に留まって当該内側面に付着する。これにより、種結晶付着支持体が製造される。なお、種結晶は、他の手法により支持体1 1上に付着されてもよい。

[0034] ステップS 1 3において種結晶が付着された支持体1 1（すなわち、種結

晶付着支持体)は、原料溶液に浸漬される。そして、水熱合成によりF A U型の種結晶を核としてA F X型のゼオライトを成長させることにより、支持体1 1上にA F X型のゼオライト膜1 2が形成される(ステップS 1 4)。水熱合成時の温度は、好ましくは、1 1 0 ~ 2 0 0 °Cである。原料溶液は、S i源および構造規定剤(Structure-Directing Agent、以下「S D A」とも呼ぶ。)等を混合して調製される。原料溶液にはA l源は含まれていなくてもよいが、必要に応じて加えられてもよい。このとき、原料溶液中のケイ素源とS D Aとの配合割合等を調整することにより、緻密なゼオライト膜1 2を得ることができる。

[0035] ステップS 1 4が終了した状態では、A F X型のゼオライト膜1 2は、支持体1 1に直接的に接触している。また、A F X型のゼオライト膜1 2と支持体1 1との間には、他のゼオライトは存在しない。なお、A F X型のゼオライト膜1 2と支持体1 1との間に、F A U型の種結晶が部分的に残っていてもよい。ステップS 1 4の終了後、加熱によりゼオライト膜1 2中のS D Aが分解されて除去される(ステップS 1 5)。

[0036] 次に、ゼオライト膜複合体1の製造の実施例および比較例について説明する。

[0037] <実施例1>

まず、モノリス型の支持体1 1を、Y型のゼオライト結晶を種結晶として分散させた溶液に浸漬し、当該Y型の種結晶を支持体1 1の各貫通孔1 1 1の内側面に付着させた。Y型の種結晶の粒径は、例えば、メディアン径で2 0 0 n m ~ 3 0 0 n mである。支持体1 1上に付着させた種結晶の厚さは、例えば、約1 μ mである。また、コロイダルシリカ、水酸化ナトリウム、および、S D A(構造規定剤)である1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタン-C 4-ジクアットジブロミドを純水に溶解させ、組成が2 3 S i O₂ : 1 0 N a₂O : 2. 8 S D A : 1 0 0 0 H₂Oの原料溶液を作製した。

[0038] 続いて、種結晶を付着させた支持体1 1を当該原料溶液に浸漬し、1 7 0 °Cにて5 0時間水熱合成した。これにより、支持体1 1上にA F X型のゼオ

ライト膜 1 2 が形成された。水熱合成後、支持体 1 1 およびゼオライト膜 1 2 を純水にて十分に洗浄した後、100℃で乾燥させた。X線回折測定の結果、得られたゼオライト膜 1 2 は A F X 型ゼオライトであった。ゼオライト膜 1 2 の厚さは、例えば、約 2 μm である。

[0039] 支持体 1 1 およびゼオライト膜 1 2 の乾燥後、ゼオライト膜 1 2 の N_2 (窒素) 透過量を測定した。ゼオライト膜 1 2 の N_2 透過量は、 $0.005 \text{ nmol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下であった。これにより、ゼオライト膜 1 2 は、実用可能な程度の緻密性を有していることが確認された。その後、ゼオライト膜 1 2 を 500℃にて 20 時間加熱処理することによって S D A を燃焼除去して、ゼオライト膜 1 2 内の微細孔を貫通させた。

[0040] 次に、図 4 に概略構造を示す装置にて混合ガスの分離試験を実施した。上述のように、ゼオライト膜 1 2 は、支持体 1 1 が有する複数の貫通孔 1 1 1 の内側面に形成されている。支持体 1 1 の両端部はガラス 2 1 にて封止され、支持体 1 1 は外筒 2 2 内に収められる。すなわち、ゼオライト膜複合体 1 が外筒 2 2 内に配置される。さらに、支持体 1 1 の両端部と外筒 2 2 との間にはシール部材 2 3 が配置される。この状態で、混合ガスが矢印 2 5 1 にて示すように支持体 1 1 の各貫通孔 1 1 1 内に導入され、外筒 2 2 に設けられた孔 2 2 1 からゼオライト膜 1 2 を透過したガスが矢印 2 5 2 にて示すように回収される。

[0041] 分離試験でのガス導入圧は、 0.2 MPa G である。上記混合ガスとして、 CO_2 と CH_4 との比が 50 : 50 であるものを用いた。その結果、ゼオライト膜 1 2 における $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ のパーミアンス比は 50 であった。これにより、ゼオライト膜 1 2 は、十分に実用可能な分離性能を有していることが確認された。

[0042] <比較例 1>

まず、コロイダルシリカ、Y 型のゼオライト結晶、水酸化ナトリウム、および、S D A (構造規定剤) である 1, 4 - ジアザビスクロ [2. 2. 2] オクタン - C 4 - ジクアットジブロミドを純水に溶解させ、組成が 23 S i

$O_2 : 1 Al_2O_3 : 10 Na_2O : 2.8 SDA : 1000 H_2O$ の原料溶液を作製した。

[0043] 続いて、実施例1の支持体11と同様の支持体を当該原料溶液に浸漬し、 $170^{\circ}C$ にて50時間水熱合成した。比較例1では、実施例1とは異なり、原料溶液に浸漬する支持体に種結晶は付着させていない。当該水熱合成により、支持体上に部分的にAFX型のゼオライトが形成されたが、支持体の貫通孔の内側面全面を覆う緻密なゼオライト膜は形成されなかった。

[0044] <比較例2>

まず、実施例1の支持体11と同様の支持体を、AFX型のゼオライト結晶を種結晶として分散させた溶液に浸漬し、当該AFX型の種結晶を支持体の各貫通孔の内側面に付着させた。続いて、比較例1と同様の原料溶液に浸漬し、 $170^{\circ}C$ にて50時間水熱合成した。当該水熱合成により、支持体上に部分的にAFX型のゼオライトが形成されたが、支持体の貫通孔の内側面全面を覆う緻密なゼオライト膜は形成されなかった。

[0045] 以上に説明したように、ゼオライト膜複合体1は、支持体11と、支持体11上に形成されたAFX型のゼオライト膜12とを備える。このように、ゼオライト膜複合体1では、AFX型のゼオライト膜12を提供することができる。

[0046] 上述のように、支持体11は多孔質である。これにより、ゼオライト膜複合体1において、ゼオライト膜12を分離膜（例えば、ガス分離膜）として使用することができる。また、支持体11は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。これにより、FAU型のゼオライト結晶である種結晶の支持体11に対する付着性を向上することができる。

[0047] ゼオライト膜複合体1の製造方法は、FAU型の種結晶を取得する工程（ステップS11）と、支持体11上に当該FAU型の種結晶を付着させる工程（ステップS13）と、原料溶液に支持体11を浸漬し、水熱合成によりFAU型の種結晶からAFX型のゼオライトを成長させて支持体11上にAFX型のゼオライト膜12を形成する工程（ステップS14）と、当該AFX

X型のゼオライト膜12から構造規定剤を除去する工程（ステップS15）とを備える。これにより、AFX型のゼオライト膜12を提供することができる。

[0048] 上述のように、FAU型の種結晶は、Y型またはX型のゼオライトである。これにより、ステップS14において、AFX型のゼオライト膜12を効率良く形成することができる。また、FAU型の種結晶は、Y型のゼオライトであることがより好ましい。これにより、ステップS14において、AFX型のゼオライト膜12をさらに効率良く形成することができる。

[0049] ゼオライト膜複合体1の製造方法では、ステップS13において支持体11上にFAU型の種結晶を付着させることにより、比較例1とは異なり、支持体11上に緻密なAFX型のゼオライト膜12を形成することができる。したがって、当該製造方法は、支持体11の表面のうち、重力の影響により結晶が付着しにくい面へのゼオライト膜12の形成に特に適している。換言すれば、当該製造方法は、ステップS13において、支持体11の表面のうちゼオライト膜複合体1の製造時における略鉛直面または下向きの面に、FAU型の種結晶が付着される場合に特に適している。当該製造方法により、ゼオライト膜複合体1の製造時における略鉛直面または下向きの面に対しても、緻密かつ均等なゼオライト膜12を形成することができる。なお、上述の下向きの面とは、法線が水平よりも下向きになる面であり、法線が鉛直下方を向く面、および、法線が斜め下を向く面の双方を含む。もちろん、種結晶は、支持体11の表面であれば、上向きの面等、どの方向を向く面に付着されてもよい。

[0050] 次に、本発明の第2の実施の形態に係るゼオライト膜複合体1aについて説明する。図5は、ゼオライト膜複合体1aの一部を拡大して示す断面図である。ゼオライト膜複合体1aは、図1に示す支持体11およびAFX型のゼオライト膜12に加えて、FAU型のゼオライト膜13をさらに備える。ゼオライト膜複合体1aでは、支持体11の形状等、その他の構造は図1に示すゼオライト膜複合体1と同様であり、以下の説明においても同符号を付

す。

[0051] F A U型のゼオライト膜 1 3 は、支持体 1 1 と A F X型のゼオライト膜 1 2 との間に位置する。F A U型のゼオライト膜 1 3 は、好ましくは、Y型またはX型のゼオライト膜である。より好ましくは、F A U型のゼオライト膜 1 3 は、Y型のゼオライト膜である。ゼオライト膜 1 2 およびゼオライト膜 1 3 の合計厚さは、好ましくは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ である。ゼオライト膜 1 3 の厚さに対するゼオライト膜 1 2 の厚さの割合は、例えば、1 倍以上かつ 1 0 0 倍以下である。ゼオライト膜 1 2 の割合を大きくするとガス分離性能が向上する。ゼオライト膜 1 2 の割合を小さくするとガス透過速度が増大する。

[0052] F A U型のゼオライト膜 1 3 は、支持体 1 1 に直接的に接触している。換言すれば、ゼオライト膜 1 3 は、貫通孔 1 1 1（図 1 参照）の内側面に直接的に接触している。図 5 に示す例では、ゼオライト膜 1 3 と支持体 1 1 との間に他のゼオライトは存在しておらず、ゼオライト膜 1 3 は、貫通孔 1 1 1 の内側面に略全面に亘って直接的に接触している。また、A F X型のゼオライト膜 1 2 は、貫通孔 1 1 1 の内側面を略全面に亘って被覆するが、支持体 1 1 には直接的に接触しておらず、F A U型のゼオライト膜 1 3 に略全面に亘って直接的に接触している。すなわち、図 5 に例示する A F X型のゼオライト膜 1 2 は、F A U型のゼオライト膜 1 3 を介して、支持体 1 1 に間接的に接触している。

[0053] なお、ゼオライト膜複合体 1 a では、F A U型のゼオライト膜 1 3 は、必ずしも貫通孔 1 1 1 の内側面を略全面に亘って被覆する必要はなく、貫通孔 1 1 1 の内側面を部分的に被覆していてもよい。換言すれば、F A U型のゼオライト膜 1 3 は、貫通孔 1 1 1 の内側面上において、部分的に存在する。この場合、A F X型のゼオライト膜 1 2 は、F A U型のゼオライト膜 1 3 が存在する領域では、F A U型のゼオライト膜 1 3 に直接的に接触しており、支持体 1 1 には直接的に接触していない。また、F A U型のゼオライト膜 1 3 が存在しない領域では、A F X型のゼオライト膜 1 2 は、支持体 1 1 に直

接的に接触している。

[0054] 図6は、ゼオライト膜複合体1aの製造の流れの一例を示す図である。ステップS21～S23は、ゼオライト膜複合体1の製造におけるステップS11～S13（図3参照）と略同様であり、ステップS25～S26は、ステップS14～S15と略同様である。ゼオライト膜複合体1aの製造では、ステップS13、S14に対応するステップS23、S25の間に、後述するステップS24が行われる。

[0055] 具体的には、まず、FAU型のゼオライト粉末からFAU型の種結晶が取得される（ステップS21）。ステップS21において取得されたFAU型の種結晶は、好ましくは、Y型またはX型のゼオライトである。より好ましくは、当該種結晶は、Y型のゼオライトである。上述のFAU型のゼオライト粉末は、水熱合成により生成したものであってもよい。あるいは、市販のFAU型のゼオライト粉末をそのまま、上記FAU型のゼオライト粉末として使用してもよい。

[0056] 続いて、支持体11が準備される（ステップS22）。そして、種結晶を分散させた溶液に支持体11が浸漬され、FAU型の種結晶が支持体11上に付着される（ステップS23）。ステップS23において、支持体11は、例えば、長手方向が重力方向に略平行な状態で当該溶液に浸漬される。すなわち、各貫通孔111の内側面は、重力方向に略平行な略鉛直面（すなわち、法線が実質的に水平方向を向く面）である。各貫通孔111には、種結晶を分散させた上記溶液が充填される。そして、各貫通孔111内の溶液が、支持体11の外側面から支持体11を介して吸引され、支持体11の外部へと排出される。当該溶液に含まれる種結晶は、支持体11を通過することなく、各貫通孔111の内側面上に留まって当該内側面に付着する。これにより、種結晶付着支持体が製造される。なお、種結晶は、他の手法により支持体11上に付着されてもよい。

[0057] ステップS23において種結晶が付着された支持体11（すなわち、種結晶付着支持体）は、原料溶液に浸漬される。そして、水熱合成によりFAU

型の種結晶を膜状に成形することにより、F A U型のゼオライト膜13が形成される（ステップS24）。換言すれば、ゼオライト膜13は、膜状に成形されたF A U型の種結晶である。F A U型のゼオライト膜13は、支持体11の貫通孔111の内側面を略全面に亘って被覆している。ステップS24により形成されたF A U型のゼオライト膜13の厚さは、例えば、1～10 μm である。

[0058] 水熱合成時の温度は、好ましくは、80～120℃である。原料溶液は、ケイ素源およびアルミニウム源等を混合して調製される。ステップS24が終了した状態では、F A U型のゼオライト膜13は、支持体11に直接的に接触している。また、F A U型のゼオライト膜13と支持体11との間には、他のゼオライトは存在しない。なお、F A U型のゼオライト膜13と支持体11との間に、F A U型の種結晶が部分的に残っていてもよい。

[0059] ステップS24において表面上にF A U型のゼオライト膜13が形成された支持体11は、原料溶液に浸漬される。そして、水熱合成によりF A U型のゼオライト膜13（すなわち、膜状に成形されたF A U型の種結晶）を核としてA F X型のゼオライトを成長させることにより、F A U型のゼオライト膜13上にA F X型のゼオライト膜12が形成される（ステップS25）。A F X型のゼオライト膜12は、支持体11の貫通孔111の内側面を略全面に亘って被覆している。水熱合成時の温度は、好ましくは、110～200℃である。原料溶液は、S i 源およびS D A等を混合して調製される。原料溶液にはA l 源は含まれていなくてもよいが、必要に応じて加えられてもよい。このとき、原料溶液中のS i 源とS D Aとの配合割合等を調整することにより、緻密なゼオライト膜12を得ることができる。

[0060] ステップS25が終了した状態では、支持体11とA F X型のゼオライト膜12との間にF A U型のゼオライト膜13が存在する。A F X型のゼオライト膜12は、F A U型のゼオライト膜13に直接的に接触している。また、F A U型のゼオライト膜13は、ステップS24が終了した状態と同様に、支持体11の貫通孔111の内側面に略全面に亘って直接的に接触してい

る。

[0061] ステップS 2 5により形成されたA F X型のゼオライト膜1 2の厚さは、例えば、0. 1～1 0 μ mである。ステップS 2 5におけるA F X型のゼオライト膜1 2の形成により、F A U型のゼオライト膜1 3の厚さは減少する。換言すれば、ステップS 2 5終了後のゼオライト膜1 3の厚さは、ステップS 2 4終了後かつステップS 2 5開始前のゼオライト膜1 3の厚さよりも小さい。ステップS 2 5終了後のF A U型のゼオライト膜1 3の厚さは、例えば、0. 0 5～9. 9 5 μ mである。ステップS 2 5終了後のF A U型のゼオライト膜1 3におけるS i / A l比は、ステップS 2 4終了後かつステップS 2 5開始前のF A U型のゼオライト膜1 3におけるS i / A l比とおよそ同じである。ステップS 2 5の終了後、加熱によりゼオライト膜1 2中のS D Aが分解されて除去される（ステップS 2 6）。

[0062] ゼオライト膜複合体1 aの製造では、ステップS 2 5において、F A U型のゼオライト膜1 3が減少することにより、支持体1 1の貫通孔1 1 1の内側面が、F A U型のゼオライト膜1 3から部分的に露出してもよい。この場合、支持体1 1の貫通孔1 1 1の内側面のうち、F A U型のゼオライト膜1 3から露出している部位は、A F X型のゼオライト膜1 2に直接的に接触する。

[0063] また、ステップS 2 5において、F A U型のゼオライト膜1 3の略全体が、A F X型のゼオライト膜1 2の形成に利用されて消失してもよい。この場合、貫通孔1 1 1の内側面の略全体が、A F X型のゼオライト膜1 2に直接的に接触し、図1および図2に示すゼオライト膜複合体1と同様の構造となる。

[0064] 次に、ゼオライト膜複合体1 aの製造の実施例について説明する。

[0065] <実施例2>

まず、実施例1と同様に、モノリス型の支持体1 1を、Y型のゼオライト結晶を種結晶として分散させた溶液に浸漬し、当該Y型の種結晶を支持体1 1の各貫通孔1 1 1の内側面に付着させた。Y型の種結晶の粒径は、例えば

、メディアン径で200nm～300nmである。支持体11上に付着させた種結晶の厚さは、例えば、約1μmである。また、コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを純水に溶解させ、組成が23SiO₂ : 1Al₂O₃ : 22Na₂O : 1000H₂Oの原料溶液を作製した。

[0066] 続いて、種結晶を付着させた支持体11を当該原料溶液に浸漬し、100℃にて10時間水熱合成した。これにより、支持体11上にFAU型のゼオライト膜13が形成された。水熱合成後、支持体11およびゼオライト膜13を純水にて十分に洗浄した後、100℃で乾燥させた。X線回折測定の結果、得られたゼオライト膜13はY型ゼオライトであった。ゼオライト膜13の厚さは、例えば、約2.0μmである。

[0067] 次に、コロイダルシリカ、水酸化ナトリウム、および、SDA（構造規定剤）である1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン-C4-ジクアットジブロミドを純水に溶解させ、組成が23SiO₂ : 10Na₂O : 2.8SDA : 1000H₂Oの原料溶液を作製した。そして、表面にY型のゼオライト膜13が形成された支持体11を当該原料溶液に浸漬し、170℃にて10時間水熱合成した。これにより、支持体11およびY型のゼオライト膜13上にAFX型のゼオライト膜12が形成された。水熱合成後、支持体11、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12を純水にて十分に洗浄した後、100℃で乾燥させた。X線回折測定の結果、得られたゼオライト膜12はAFX型ゼオライトであった。AFX型のゼオライト膜12の厚さは、例えば、約2μmである。また、ゼオライト膜12形成後のY型のゼオライト膜13の厚さは、例えば、約1.0μmであった。

[0068] 支持体11、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12の乾燥後、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12（以下、まとめて「積層ゼオライト膜14」とも呼ぶ。）のN₂透過量を測定した。積層ゼオライト膜14のN₂透過量は、0.005nmol/m²・s・Pa以下であった。これにより、積層ゼオライト膜14は、実用可能な程度の緻密性を有していることが確認された。その後、ゼオライト膜12を500℃にて20時間加熱処理することに

よってS D Aを燃焼除去して、ゼオライト膜12内の微細孔を貫通させた。

[0069] 次に、実施例1と同様に、図4に概略構造を示す装置にて混合ガスの分離試験を実施した。上述のように、積層ゼオライト膜14は、支持体11が有する複数の貫通孔111の内側面に形成されている。分離試験でのガス導入圧は、0.2MPaGである。上記混合ガスとして、CO₂とCH₄との比が50:50であるものを用いた。その結果、ゼオライト膜12におけるCO₂/CH₄のパーミアンス比は62であった。これにより、積層ゼオライト膜14は、十分に実用可能な分離性能を有していることが確認された。

[0070] 以上に説明したように、ゼオライト膜複合体1aは、図1に示すゼオライト膜複合体1と同様に、支持体11と、支持体11上に形成されたAFX型のゼオライト膜12とを備える。このように、ゼオライト膜複合体1aにおいても、AFX型のゼオライト膜12を提供することができる。

[0071] 上述のように、ゼオライト膜複合体1aは、支持体11とAFX型のゼオライト膜12との間に位置するFAU型のゼオライト膜13をさらに備える。ゼオライト膜複合体1aでは、比較的緻密かつ均等な膜状に成形されたFAU型ゼオライト（すなわち、ゼオライト膜13）上にAFX型のゼオライト膜12を形成することにより、AFX型のゼオライト膜12を形状精度良く形成することができる。

[0072] 一方、図1および図2に例示するゼオライト膜複合体1では、AFX型のゼオライト膜12が支持体11に直接的に接触している。すなわち、AFX型のゼオライト膜12と支持体11の間には、他のゼオライトは存在しない。これにより、AFX型のゼオライト膜12の形成を簡素化することができる。

[0073] ゼオライト膜複合体1aでは、FAU型のゼオライト膜13は、Y型またはX型のゼオライトである。これにより、ステップS25において、AFX型のゼオライト膜12を効率良く形成することができる。また、FAU型のゼオライト膜13は、Y型のゼオライトであることがより好ましい。これにより、ステップS25において、AFX型のゼオライト膜12をさらに効率

良く形成することができる。

[0074] 上述のように、支持体 11 は多孔質である。これにより、ゼオライト膜複合体 1a において、AFX 型のゼオライト膜 12（あるいは、FAU 型のゼオライト膜 13 が残存している場合は積層ゼオライト膜 14）をガス分離膜等の分離膜として使用することができる。また、支持体 11 は、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼結体である。これにより、FAU 型のゼオライト結晶である種結晶の支持体 11 に対する付着性を向上することができる。

[0075] ゼオライト膜複合体 1a の製造方法は、ゼオライト膜複合体 1 と同様に、水熱合成にて FAU 型のゼオライトを生成して FAU 型の種結晶を取得する工程（ステップ S21）と、支持体 11 上に当該 FAU 型の種結晶を付着させる工程（ステップ S23）と、原料溶液に支持体 11 を浸漬し、水熱合成により FAU 型の種結晶から AFX 型のゼオライトを成長させて支持体 11 上に AFX 型のゼオライト膜 12 を形成する工程（ステップ S25）と、当該 AFX 型のゼオライト膜 12 から構造規定剤を除去する工程（ステップ S26）とを備える。これにより、AFX 型のゼオライト膜 12 を提供することができる。

[0076] 上述のように、ゼオライト膜複合体 1a の製造方法は、ステップ S23 とステップ S25 との間において、支持体 11 上の FAU 型の種結晶を、水熱合成により膜状に成形する工程（ステップ S24）をさらに備える。ステップ S24 では、支持体 11 上における種結晶の配置の均等性が向上する。したがって、膜状に成形された FAU 型の種結晶（すなわち、ゼオライト膜 13）から AFX 型のゼオライト膜 12 を形成することにより、AFX 型のゼオライト膜 12 を形状精度良く形成することができる。

[0077] また、ステップ S25 が終了した状態で、支持体 11 と AFX 型のゼオライト膜 12 との間に FAU 型のゼオライト膜 13 が存在する。この場合、ステップ S25 において、AFX 型のゼオライト膜 12 の表面とは反対側の面を、常に FAU 型のゼオライト膜 13 に接触させた状態で AFX 型のゼオラ

イト膜 1 3 を成長させることができるため、A F X 型のゼオライト膜 1 2 をさらに形状精度良く形成することができる。

[0078] 一方、図 1 および図 2 に例示するゼオライト膜複合体 1 の製造では、支持体 1 1 上に付着させた F A U 型の種結晶を膜状に成形しておらず、ステップ S 1 4 が終了した状態で、A F X 型のゼオライト膜 1 2 が支持体 1 1 に直接的に接触している。これにより、A F X 型のゼオライト膜 1 2 の形成を簡素化することができる。

[0079] 上述のように、F A U 型の種結晶およびゼオライト膜 1 3 は、Y 型または X 型のゼオライトである。これにより、ステップ S 2 5 において、A F X 型のゼオライト膜 1 2 を効率良く形成することができる。また、F A U 型の種結晶およびゼオライト膜 1 3 は、Y 型のゼオライトであることがより好ましい。これにより、ステップ S 2 5 において、A F X 型のゼオライト膜 1 2 をさらに効率良く形成することができる。

[0080] ゼオライト膜複合体 1 a の製造方法では、ステップ S 2 3 において支持体 1 1 上に F A U 型の種結晶を付着させることにより、上述の比較例 1 とは異なり、支持体 1 1 上に緻密な A F X 型のゼオライト膜 1 2 を形成することができる。したがって、当該製造方法は、支持体 1 1 の表面のうち、重力の影響により結晶が付着しにくい面へのゼオライト膜 1 2 の形成に特に適している。換言すれば、当該製造方法は、ステップ S 2 3 において、支持体 1 1 の表面のうちゼオライト膜複合体 1 a の製造時における略鉛直面または下向きの面に、F A U 型の種結晶が付着される場合に特に適している。当該製造方法により、ゼオライト膜複合体 1 a の製造時における略鉛直面または下向きの面に対しても、緻密かつ均等なゼオライト膜 1 2 を形成することができる。なお、種結晶は、支持体 1 1 の表面であれば、上向きの面等、どの方向を向く面に付着されてもよい。

[0081] 上記ゼオライト膜複合体 1, 1 a およびその製造方法では、様々な変更が可能である。

[0082] F A U 型のゼオライト結晶である種結晶は、Y 型および X 型以外のゼオラ

イト結晶であってもよい。また、図5に示すゼオライト膜複合体1aでは、FAU型のゼオライト膜13は、Y型およびX型以外のゼオライト膜であってもよい。

[0083] 例えば、実施例1および実施例2の原料溶液には、FAU型のゼオライト結晶が含まれていてもよい。この場合、当該FAU型のゼオライト結晶は、好ましくはY型またはX型のゼオライト結晶であり、より好ましくはY型のゼオライト結晶である。

[0084] 種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12は、純粋なアルミノケイ酸塩である必要はなく、他の元素が含まれてもよい。例えば、種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12には、アルカリ金属やアルカリ土類金属が含まれてもよい。また例えば、種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12には、コバルト(Co)原子やP原子が含まれてもよい。例えば、種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12は、Si原子、Al原子、P原子、O原子から構成されるシリコアルミノリン酸塩(SAPO)系ゼオライトであってもよい。種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12は、必ずしもAl、SiおよびOの全てを含有する必要はない。さらには、種結晶、ゼオライト膜13およびゼオライト膜12は、Si、AlおよびPのうち、必ずしも2つ以上を含有する必要もない。

[0085] ゼオライト膜複合体1, 1aは、AFX型のゼオライト膜12上に積層された機能膜や保護膜をさらに備えていてもよい。このような機能膜や保護膜は、ゼオライト膜に限られず、炭素膜やシリカ膜等の無機膜、または、ポリイミド膜やシリコン膜などの有機膜であってもよい。

[0086] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0087] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明のゼオライト膜複合体は、例えば、ガス分離膜として利用可能であり、さらには、ガス以外の分離膜や様々な物質の吸着膜等として、ゼオライトが利用される様々な分野で利用可能である。

符号の説明

[0089] 1, 1 a ゼオライト膜複合体
1 1 支持体
1 2 A F X型のゼオライト膜
1 3 F A U型のゼオライト膜
S 1 1 ~ S 1 5, S 2 1 ~ S 2 6 ステップ

請求の範囲

- [請求項1] ゼオライト膜複合体であって、
支持体と、
前記支持体上に形成されたA F X型のゼオライト膜と、
を備える。
- [請求項2] 請求項1に記載のゼオライト膜複合体であって、
前記A F X型のゼオライト膜は、アルミノケイ酸塩系ゼオライトか
らなるゼオライト膜である。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のゼオライト膜複合体であって、
前記A F X型のゼオライト膜が前記支持体に直接的に接触している
。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であ
って、
前記支持体と前記A F X型のゼオライト膜との間に位置するF A U
型のゼオライト膜をさらに備える。
- [請求項5] 請求項4に記載のゼオライト膜複合体であって、
前記F A U型のゼオライト膜が、Y型またはX型のゼオライト膜で
ある。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であ
って、
前記支持体が、多孔質である。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体であ
って、
前記支持体が、アルミナ焼結体、ムライト焼結体またはチタニア焼
結体である。
- [請求項8] ゼオライト膜複合体の製造方法であって、
a) F A U型の種結晶を取得する工程と、
b) 支持体上に前記F A U型の種結晶を付着させる工程と、

c) 原料溶液に前記支持体を浸漬し、水熱合成により前記F A U型の種結晶からA F X型のゼオライトを成長させて前記支持体上にA F X型のゼオライト膜を形成する工程と、

d) 前記A F X型のゼオライト膜から構造規定剤を除去する工程と、
を備える。

[請求項9] 請求項8に記載のゼオライト膜複合体の製造方法であって、
前記b) 工程と前記c) 工程との間において、前記支持体上の前記F A U型の種結晶を水熱合成により膜状に成形する工程をさらに備える。

[請求項10] 請求項9に記載のゼオライト膜複合体の製造方法であって、
前記c) 工程が終了した状態で、前記支持体と前記A F X型のゼオライト膜との間にF A U型のゼオライト膜が存在する。

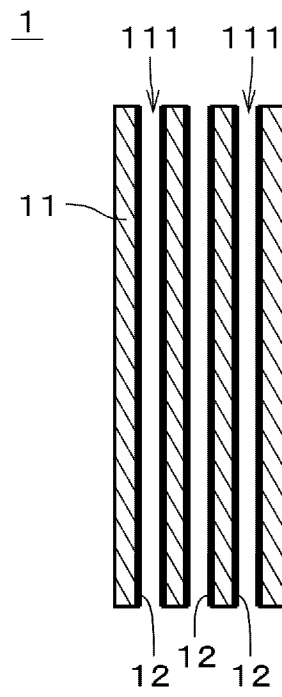
[請求項11] 請求項8ないし10のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体の製造方法であって、
前記c) 工程が終了した状態で、前記A F X型のゼオライト膜が前記支持体に直接的に接触している。

[請求項12] 請求項8ないし11のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体の製造方法であって、
前記F A U型の種結晶が、Y型またはX型のゼオライトである。

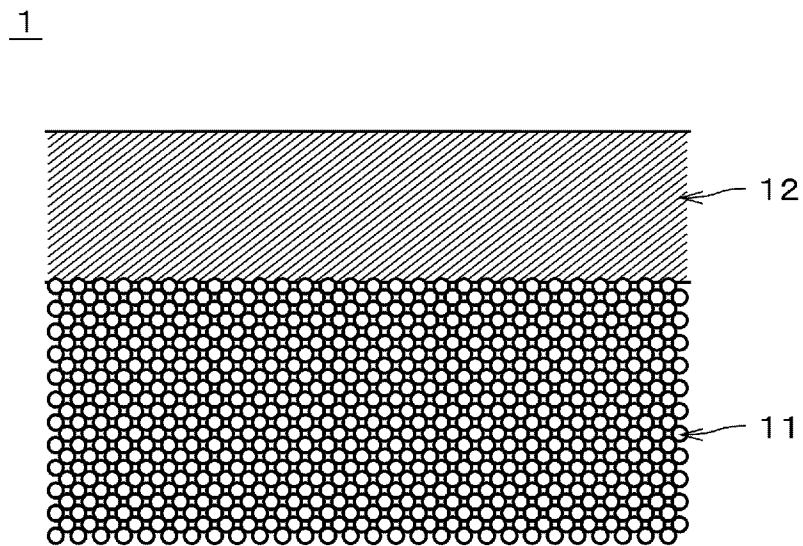
[請求項13] 請求項8ないし12のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体の製造方法であって、
前記b) 工程において、前記F A U型の種結晶が、前記支持体の表面のうち前記ゼオライト膜複合体の製造時における略鉛直面または下向きの面に付着される。

[請求項14] ゼオライト膜複合体であって、
請求項8ないし13のいずれか1つに記載のゼオライト膜複合体の製造方法により製造される。

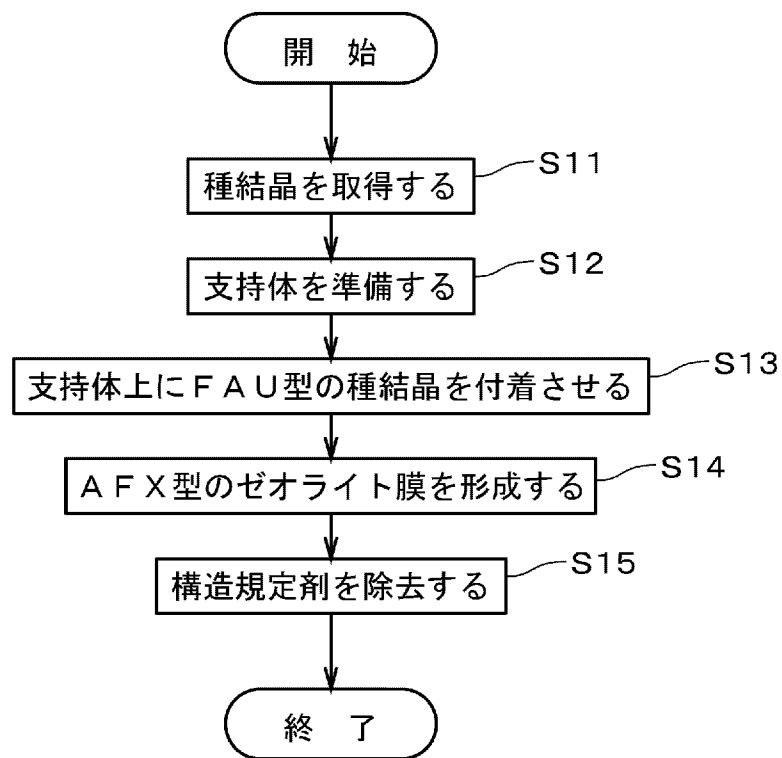
[図1]



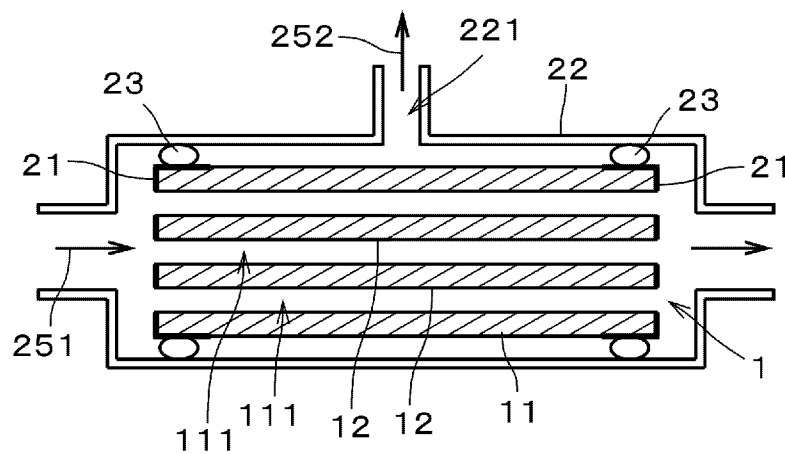
[図2]



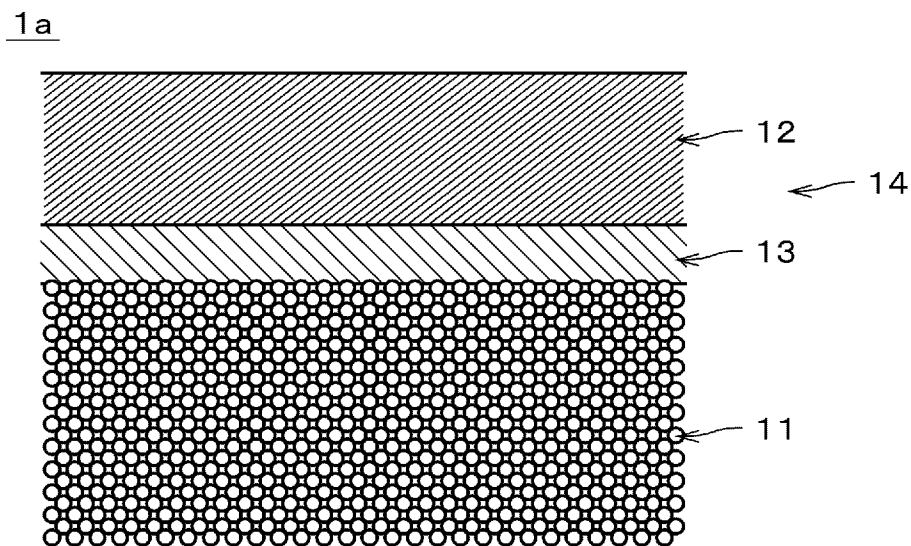
[図3]



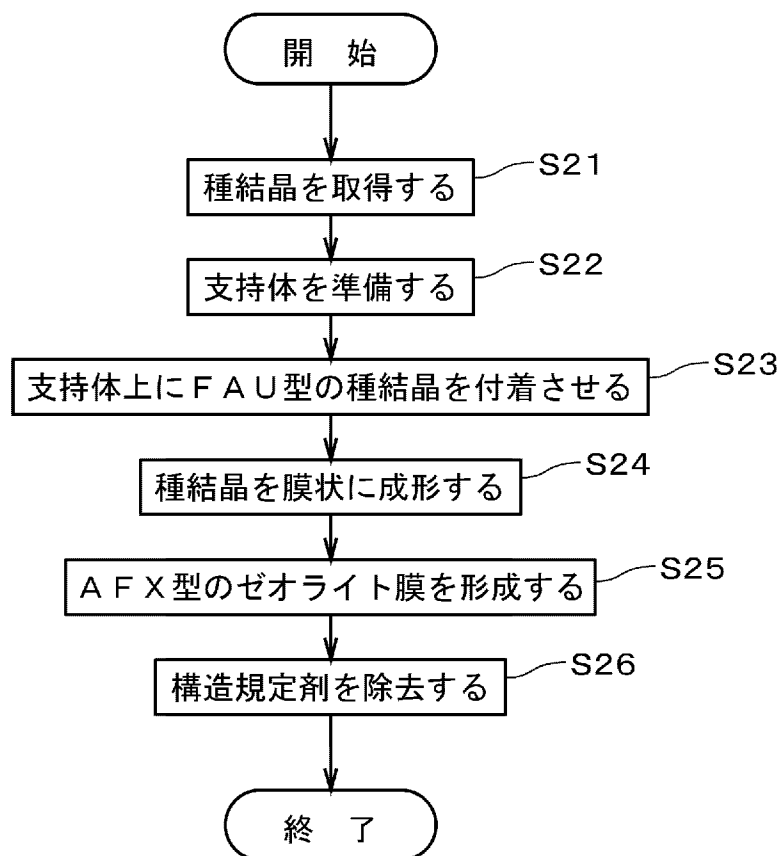
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/02 (2006.01) i, B01D69/10 (2006.01) i, B01D69/12 (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)

Int.Cl. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C01B39/00-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX, CAplus (STN)

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 2016/121889 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August 2016, paragraphs [0052]-[0054], [0062] US 2017/0291135 A1, paragraphs [0059]-[0061], table 1 & DE 112016000534 T5 & CN 107206330 A	1-3, 6-7, 14 8, 11-13 4-5, 9-10
X Y A	WO 2016/121888 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August 2016, paragraphs [0101]-[0102], [0120] & US 2017/0296983 A1, paragraphs [0104]-[0105], table 1	1-3, 6-7, 14 8, 11-13 4-5, 9-10



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

13 April 2018 (13.04.2018)

Date of mailing of the international search report

24 April 2018 (24.04.2018)

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/JP2018/008312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/121887 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 04 August	1-3, 6-7, 14
Y	2016, paragraphs [0135]-[0136], [0163] & US	8, 11-13
A	2017/0296980 A1, paragraphs [0138]-[0139], table 1	4-5, 9-10
Y	三谷絵美他, “FAU ゼオライト水熱転換法による AFX ゼオライトの高機能化”, 第 119 回触媒討論会講演予稿集, 10 March 2017, p. 188, non-official translation (MITANI, Emi et al., “High functionalization of AFX zeolite by hydrothermal conversion method of FAU zeolite”, Lecture abstracts of 119th Catalyst Symposium)	8, 11-13
A	JP 2016-169139 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 23 September 2016, claims, paragraphs [0026], [0029], fig. 3, 4 (Family: none)	1-14
A	JP 2016-147801 A (TOSOH CORP.) 18 August 2016, claims, paragraphs [0124]-[0136], [0142]-[0149], fig. 1 & US 2017/0348679 A1, fig. 1, paragraphs [0205]-[0244], [0261]-[0292], claims & WO 2016/125850 A1 & EP 3255015 A1 & CN 107207270 A & KR 10-2017-0116605 A	1-14
A	JP 2016-204245 A (TOSOH CORP.) 08 December 2016, paragraphs [0036]-[0041], fig. 2, 3, 4 (Family: none)	1-14
A	US 2016/0137518 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 19 May 2016, fig. 1, paragraph [0062], claims & JP 2018-503578 A & GB 2534971 A & WO 2016/077667 A1 & EP 3218103 A1 & DE 102015119596 A1 & KR 10-2017-0083606 A & CN 107106978 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(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. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C01B39/00-39/54

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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), Japio-GPG/FX, CAplus (STN)

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 2016/121889 A1 (日本碍子株式会社) 2016.08.04, [0052]-[0054], [0062] & US 2017/0291135 A1, [0059]-[0061], TABLE 1 & DE 112016000534 T5 & CN 107206330 A	1-3, 6-7, 14 8, 11-13 4-5, 9-10
X Y A	WO 2016/121888 A1 (日本碍子株式会社) 2016.08.04, [0101]-[0102], [0120] & US 2017/0296983 A1, [0104]-[0105], TABLE 1	1-3, 6-7, 14 8, 11-13 4-5, 9-10

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

13.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

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)

河野 隆一朗

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

3708

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
X Y A	WO 2016/121887 A1 (日本碍子株式会社) 2016.08.04, [0135]－[0136], [0163] & US 2017/0296980 A1, [0138]－[0139], TABLE 1	1-3, 6-7, 14 8, 11-13 4-5, 9-10
Y	三谷 絵美 他, “FAU ゼオライト水熱転換法による AFX ゼオライト の高機能化”, 第 1 1 9 回触媒討論会講演予稿集, 2017.03.10, P.188	8, 11-13
A	JP 2016-169139 A (国立大学法人横浜国立大学) 2016.09.23, [特許請求の範囲], [0026], [0029], 図 3, 図 4 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2016-147801 A (東ソー株式会社) 2016.08.18, [特許請求の範囲], [0124]－[0136], [0142]－[0149], 図 1 & US 2017/0348679 A1, FIG. 1, [0205]－[0244] [0261]－[0292], Claims & WO 2016/125850 A1 & EP 3255015 A1 & CN 107207270 A & KR 10-2017-0116605 A	1-14
A	JP 2016-204245 A (東ソー株式会社) 2016.12.08, [0036]－[0041], 図 2, 図 3, 図 4 (ファミリーなし)	1-14
A	US 2016/0137518 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 2016.05.19, FIGURE 1, [0062], Claims & JP 2018-503578 A & GB 2534971 A & WO 2016/077667 A1 & EP 3218103 A1 & DE 102015119596 A1 & KR 10-2017-0083606 A & CN 107106978 A	1-14