世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5
B01D 71/02

A1

(11) 国際公開番号 WO 96/00608

(43) 国際公開日 1996年1月11日(11.01.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01046
(22) 国際出願日 1994年6月28日(28. 06. 94)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.)〔JP/JP〕
〒467 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
高橋知典(TAKAHASHI, Tomonori)〔JP/JP〕
〒478 愛知県知多市新舞子字北畑151番地 Aichi, (JP)
小坂慎一(KOSAKA, Shinichi)〔JP/JP〕
〒467 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地
日本ガイシ竹田北家族アパート 13号 Aichi, (JP)
(74) 代理人
弁理士 渡邊一平(WATANABE, Kazuhira)
〒111 東京都台東区浅草橋2丁目1番10号 松根屋ビル4階
Tokyo, (JP)

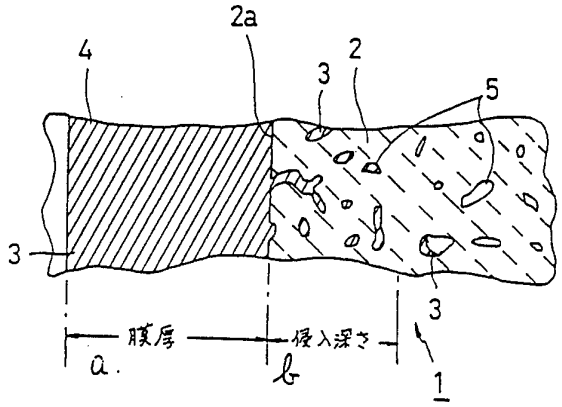
(81) 指定国
CA, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : GAS SEPARATOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 ガス分離体及びその製造方法

a ... film thickness
b ... intrusion depth



(57) Abstract

In a gas separator, metal for separating gas is filled in the inside of small holes open in the surface of a porous base body so as to close them, wherebey there is no risk of a material gas leaking into a refined gas. A method for producing the gas separator comprises an activating process for immersing a porous base body having a pair of surfaces in a solution containing an activating metal while providing a certain difference in pressure between the pair of surfaces and a chemically plating process for causing a metal for separating gas to fill the inside of small holes open in the surfaces of the porous base body by chemically plating so as to close the same holes.

（５７）要約

ガス分離体は、ガスを分離するための金属が多孔質基体の表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞する。これにより、原料ガスが精製ガスに漏洩することがない。ガス分離体の製造方法は、一対の表面を有する多孔質基体を、その一対の表面の間に圧力差を設けつつ、活性化金属を含有する溶液に浸漬させる活性化工程と、化学メッキによりガスを分離するための金属が多孔質基体の表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞する化学メッキ工程とを有する。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド	US	米国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン			VN	ヴィェトナム
		LI	リヒテンシュタイン				

明細書

ガス分離体及びその製造方法

技術分野

本発明は、混合ガスから特定のガスを拡散により、分離するためのガス分離体及びその製造方法に関する。

背景技術

従来、混合ガスから特定のガスを得る方法として、有機又は無機のガス分離膜によって分離する方法が知られている。膜分離法に用いられる分離膜は水素分離膜としては、ポリイミドやポリスルホンなどの有機高分子膜及びパラジウム又はパラジウム合金膜などの無機化合物膜があり、酸素分離膜としては銀又は銀合金膜がある。パラジウム又はパラジウム合金膜においては耐熱性もあり、また極めて高純度の水素を得ることができる。

パラジウム又はパラジウム合金は水素を固溶して透過させる性質があり、この性質を利用し、パラジウム又はパラジウム合金からなる薄膜は水素を含有する混合ガスから水素を分離するガス分離体に広く用いられている。しかし、このパラジウム薄膜単独では機械的強度が弱いので、特開昭６２－２７３０３０号公報には、多孔質ガラス、多孔質セラミックス、又は多孔質酸化アルミニウムなどの無機多孔質支持体の表面に、パラジウム又はパラジウム合金を被着させ、パラジウム又はパラジウム合金からなる薄膜の機械強度を高めている。

特開平３－１４６１２２号公報には、耐熱性多孔質基体の表面に、化学メッキ法によりパラジウム薄膜を形成し、パラジウム薄膜上に化学メッキ法により銀薄膜を形成し、次いで、熱処理を行う水素分離体の製造方法を開示している。この製造方法では、多孔質基体とそれを被覆するパラジウム合金薄膜とを有する水素分離体が得られるが、この熱処理によって、パラジウム合金薄膜において、パラジウムと銀とが均一に分布するようになっている。

また、米国特許第３，３５９，７０５号には、酸素を分離する銀薄膜が開示されている。

しかしながら、これらのガス分離体では、ガスを分離するための金属からなるガス分離膜を貫通している欠陥（以下、適宜、「貫通欠陥」という。）を通じて、ガス分離を被る原料ガスが精製ガス内に漏れてしてしまうといった欠点がある。従って、精製ガス中の水素濃度は、原料ガスが混入する分だけ、低下する。例えば、特開昭６２－２７３０３０号公報に開示するパラジウム又はパラジウム合金を用いた水素分離膜の製造方法では、無機多孔質体の表面を化学的に活性化処理したのち、化学メッキ法でパラジウム薄膜を被着する方法が開示されている。しかし、化学メッキを行って形成したパラジウム膜には、このパラジウム薄膜を貫通する欠陥があり、この欠陥を通じて原料ガスが精製ガス内に流入してしまう。また、この公報に開示される方法では、多孔質体表面にパラジウム膜を形成するが、小孔内部にはパラジウム膜を形成しない。

また、特開昭６３－１７１６１７号公報には、無機多孔質膜にパラジウムを担持させた水素分離膜の製造方法として、無機多孔質膜をパラジウム又はパラジウム合金をスッパタリング等により蒸着し、次いで、［Ｐｄ（NH_3）$_4$］Cl_2水溶液を無機多孔質膜を介して減圧脱気処理し、溶媒を蒸発させてパラジウムを無機多孔質膜に担持することが開示されている。しかし、この水素分離膜は、実施例によると、水素を透過させるだけではなく、窒素をも透過させるものであるから、無機多孔質膜の小孔がパラジウムにより閉塞されていない。また、パラジウムは、蒸着されることで又はパラジウム水溶液の溶媒を蒸発させることで、多孔質膜に被着されていて、［Ｐｄ（NH_3）$_4$］Cl_2に含有するパラジウム２価イオンを還元するような化学メッキ法に関する記載がない。

更に、米国特許第３，３５９，７０５号に開示される銀薄膜及び特開平３－１４６１２２号公報に記載される水素分離体についても原料ガスが精製ガス内に流入してしまうといった同様の問題がある。

また、これらの貫通欠陥除去の方法として、ガスを分離するための金属からなるガス分離膜の厚さを厚くする方法はあるが、この方法では、ガス分離膜をガスが透過するガス透過性が低下し、ガス分離効率が低下するという問題がある。

更に、ガス分離膜と、多孔質膜等の基体との密着性が弱く、実際のガス分離工程に使用したとき、短時間でガス分離膜が剥離し、長時間、連続してガス分離をすることができないといった問題があった。

発明の開示

そこで、本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、ガス分離を被る原料ガスが精製ガス内に漏洩しないようにするガス分離体を提供することを目的とする。

本発明は、表面に開いている小孔を有する多孔質基体と、ガスを分離するための金属とを有するガス分離体であって、当該ガスを分離するための金属が当該小孔の内部を充填して閉塞することを特徴とするガス分離体を提供する。

本発明において、上記ガスを分離するための金属が、上記多孔質基体の上記表面の少なくとも一部に被覆して薄膜を形成することが好ましい。

また本発明において、上記ガスを分離するための金属が上記多孔質基体の内部に侵入している深さは、上記多孔質基体の上記表面から１～３０μｍであることが好ましい。

更に本発明において、上記ガスを分離するための金属がパラジウム、パラジウムを主成分とする合金、又はパラジウムを含有する合金であることが好ましい。

本発明は、多孔質基体の一対の表面の間に圧力差を設けつつ、当該多孔質基体を活性化金属を含有する溶液に浸漬して、これにより、当該多孔質基体の当該一対の表面の一つに開いている小孔の内部に当該溶液を侵入させる活性化工程と、化学メッキにより、ガスを分離するための金属を当該多孔質基体の上記小孔に付着して、これにより、当該ガスを分離するための金属が上記小孔を充填して閉塞する化学メッキ工程とを特徴とする一対の表面を有する多孔質基体を有するガス分離体の製造方法を提供する。

また本発明によれば、活性化工程と、化学メッキ工程とを有するガス分離体の製造方法において、その活性化工程で、多孔質基体の一片面を、その一片面にかかる圧力が多孔質基体の反対側の片面の圧力より大きくなるように、活性化金属を含有する溶液に浸漬させ、これにより、この多孔質基体の一片面において表面

に開いている小孔の内部に溶液を侵入させ、化学メッキ工程で、ガスを分離するための金属を多孔質基体の上記小孔に付着させ、これにより、ガスを分離するための金属が上記小孔を充填して閉塞させることを特徴とするガス分離体の製造方法が提供される。

更に本発明において、上記ガスを分離するための金属がパラジウム、パラジウムを主成分とする合金、又はパラジウムを含有する合金であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図１は、本発明のガス分離体の断面を表した説明図である。

図２は、本発明のガス分離体を用いたガス精製方法についての説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のガス分離体１は、多孔質基体２と、ガスを分離するための金属３とを有する。多孔質基体２は、多孔質であるので、その内部に多数の小孔５を有し、その小孔には、多孔質基体２の表面につながって開いているものもある。そこで、本発明では、このガスを分離するための金属３が多孔質基体表面２ａに開いている小孔５の内部を充填して閉塞する。これにより、ガス分離体１によりガス分離を被る原料ガスが、多孔質基体２の小孔５を通るとき、ガスを分離するための金属３を透過し、ガスが分離される。また、本発明のガス分離体１では、ガスを分離するための金属３が小孔５の内部を充填して閉塞しているので、原料ガスが精製ガス側に漏洩することがない。従って、例えば、パラジウム合金を用いた本発明のガス分離体では、９９％以上の純度を有する水素ガスを得ることができ、通常は、９９．９％以上の純度を有する水素ガスを得ることができる。

多孔質基体２としては、原料ガスが反応しないものであることが好ましく、具体的には、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、ムライト、コージェライト、ジルコニアといったもののほか、カーボン、多孔質金属、多孔質ガラスなどが用いることができる。

この多孔質基体は３次元状に連続した多数の微細な小孔を有する。この孔径は、０．００３～２０μｍが好ましく、更に０．００５～５μｍが好ましく、更に、

０．０１～１μｍが好ましい。孔径が０．００３μｍ未満では、ガスが通過するときの抵抗が大きくなるからである。一方、孔径が２０μｍを超えると、ガスを分離するための金属３を化学メッキにより、小孔に付着させ、充填し、閉塞するとき、反応時間が長くなり過ぎて好ましくないからである。また、多孔質基体２を被覆する膜があるとき、即ち、ガス分離膜４があるとき、ガス分離膜４にピンホールが生じやすくなり、好ましくない。このような多孔質基体は、例えば、特開昭６２－２７３０３０号公報に記載する方法により得ることができる。

また、多孔質基体の小孔は、その小孔径がそろっていることが好ましい。これにより、活性化工程又は化学メッキ工程で、多孔質基体の内部に侵入する溶液の深さを調整しやすく、従って、ガスを分離するための金属が、多孔質基体の内部へ侵入する深さを均一に保持しやすくなるからである。なお、多孔質基体２の厚さは、特に制限されるものではなく、使用環境において十分な機械強度を保持できればよい。

更に、多孔質基体２は、面形状であることが好ましく、面形状とは、平面及び曲面を包含し、また、曲面が閉じている形状に相当する管形状も当然に含有する。管形状の場合、管断面の形状は任意であるが、円形のものは入手が容易であり、好ましい。また、ガス分離体の形状又は多孔質基体２の形状は板状でもよく、その使用目的により任意の形状にできる。また、多孔質基体が、一対の表面を有することが好ましい。

ガスを分離するための金属３は、精製したいガスによって、選択される。例えば、水素ガス精製のためには、パラジウム、パラジウムを主成分とする合金、又はパラジウムを含有する合金である。また、酸素を分離するため、銀又は銀を主成分とする合金の薄膜、有機材料薄膜等が用いられる。

本発明では、図１に示すように、このガスを分離するための金属３が多孔質基体２の表面２ａに開いている小孔５の内部を充填して閉塞する。また、図１では、金属３が多孔質基体２の表面２ａを被覆し、ガス分離膜４を形成している。しかし、本発明のガス分離体１では、多孔質基体２の内部にあるガスを分離するための金属３がガス分離の機能を果たすので、本発明では図１のようなガス分離膜４は必須のものではない。

しかしながら、ガスを分離するための金属３が、多孔質基体２の表面２ａの少なくとも一部に被覆してガス分離膜４を形成することが好ましい。精製ガスがガスを分離するための金属３を透過することをより確実にするからである。また、多孔質基体表面２ａの一部を被覆するだけでもよい。被覆している部分で、精製ガスがガスを分離するための金属３を透過することをより確実にするからである。

ガス分離膜４が多孔質基体表面２ａを被覆することが好ましい。多孔質基体の表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞するガスを分離するための金属３が、図１に示すように、ガス分離膜４を形成しているガスを分離するための金属と連続していることが好ましい。これにより、ガス分離膜４と多孔質基体との密着性が向上し、ガス分離膜４が多孔質基体表面２ａから剥離し難くなる。

また、ガス分離膜４が形成するとき、ガス分離膜４の膜厚は５０μｍ以下が好ましく、更に好ましくは２０μｍ以下である。厚さが５０μｍを超えるとガス分離体によるガス分離のとき、原料ガスがガス分離膜を拡散する時間が長くなるので、処理時間が長時間となり、好ましくない。

ガスを分離するための金属３が多孔質基体２の内部に侵入している深さは、多孔質基体の上記表面から１～３０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであることが更に好ましく、１～１０μｍであることが更になお好ましい。この深さが１μｍより小さいと、ガスを分離するための金属３による小孔の閉塞が充分でなく、原料ガスが精製ガス側に漏洩する可能性があるからである。また、ガス分離膜４を形成したとき、ガス分離膜４が多孔質基体表面２ａから剥離しやすくなるからである。一方、この深さが３０μｍより大きいと、ガス分離体１によるガス分離の際に、ガスを分離するための金属３中を分離されるガスが拡散するのに時間がかかるので、ガス分離時間が長時間となり好ましくないからである。

また、多孔質基体２が管形状を有するとき、ガスを分離するための金属３が小孔内に充填される多孔質基体の表面２ａは、管形状を有する多孔質基体の外側でも、内側でもよい。

また、ガスを分離するための金属３がパラジウム合金からなる場合には、Journal of Membrane Science, 56(1991)315-325:"Hydrogen Permeable Palladium - Silver Alloy Membrane Supported on Porous Ceramics" や特開昭６３－２９５

４０２号公報に記載されているように、パラジウム以外の金属の含量は１０～３０重量％であることが好ましい。パラジウムを合金化する主目的は、パラジウムの水素脆化防止と高温時の分離効率向上のためである。また、パラジウム以外の金属として銀を含有することは、パラジウムの水素脆化防止のため、好ましい。

次に、本発明に係るガス分離体の製造方法について、詳しく説明する。

本発明のガス分離体の製造方法では、活性化工程と、化学メッキ工程とを有する。その活性化工程では、多孔質基体の片面を、その片面にかかる圧力が多孔質基体の反対側の片面の圧力より大きくなるように、活性化金属を含有する溶液に浸漬させ、これにより、多孔質基体の圧力が大きい方の片面において表面に開いている小孔の内部に溶液を侵入させる。このような圧力差があることにより、多孔質基体の表面に活性化金属が付着するのみならず、多孔質基体の表面に開いている小孔の内部の表面にも活性化金属が付着する。この活性化金属が付着した表面に、次の化学メッキ工程で、ガスを分離するための金属が析出するのである。

この活性化工程では、より大きな圧力がかかる方の片面が、上記溶液に浸漬されていれば、その反対側の片面が溶液に浸漬されている必要はない。例えば、管形状の多孔質基体を用い、その外側を活性化金属を含有する溶液に浸漬させ、管の内側を真空ポンプで引くことができる。また、管形状の多孔質基体を用い、その外側を活性化金属を含有する溶液に浸漬させ、この溶液に圧力をかけ、管の内側を一定の圧力に保ってもよい。いずれの場合でも、この管の外側と内側とを逆にして、管の内側に上記溶液を浸漬させ、圧力を変化させることもできる。

活性化金属としては、パラジウム２価イオンを含有する化合物を好適に用いることができる。活性化工程は、具体的には、多孔質基体を塩化パラジウムの塩酸水溶液と、塩化錫との塩酸水溶液に交互に浸漬させることを行うことができ、このいずれの溶液に浸漬させているときも、所定の圧力差を保つことが好ましい。

次の化学メッキ工程で、少なくともガスを分離するための金属及び還元剤を含有するメッキ液を用いて無電解メッキを行い、ガスを分離するための金属を多孔質基体の小孔に付着させ、これにより、ガスを分離するための金属が小孔を充填して閉塞させる。この化学メッキ工程では、活性化工程で処理された片面を処理する。例えば、活性化工程で用いた上記溶液を適切なメッキ液に置き換えること

ができる。

この化学メッキ工程でも、活性化工程と同様の手法で、多孔質基体の片面を、その片面にかかる圧力が多孔質基体の反対側の片面の圧力より大きくなるように、少なくともガスを分離するための金属と還元剤と含有するメッキ溶液に浸漬させることが好ましい。この圧力差により、多孔質基体の表面に開いている小孔の内部にこのメッキ溶液を侵入させることが容易になるからである。上記したように、活性化工程で活性化金属が付着した部分が、メッキをされることになる。

化学メッキ工程における浸漬時間、メッキ溶液の温度、多孔質基体にかかる両面の圧力差等を調節することにより、ガスを分離するための金属が多孔質基体の表面から侵入する深さを調節することができる。

水素分離のためには、パラジウムを含有する公知の化学メッキ液を用い、酸素分離のためには、例えば、硝酸銀、EDTA、アンモニア水及びヒドラジンを含有する公知の化学メッキ液を用いる。

水素分離のためのガス分離体を作製するときは、パラジウムを化学メッキした後、その電着したパラジウム表面に銀を更に化学メッキし、次いで、熱処理を行い、パラジウムと銀とを相互拡散させ、パラジウムと銀とを合金化することが好ましい。

実施例

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例１－３

まず、多孔質基体を活性化処理した。外径１０ｍｍ、内径７ｍｍ、長さ３００ｍｍの円筒形状を有し、微細孔径が０．１μｍの多孔質α－アルミナ管を、多孔質基体に用いた。このアルミナ管の外表面を、$SnCl_2 \cdot 2H_2O$を０．１重量％含有する０．１％塩酸水溶液に１分間浸漬させ、その一方、管の内側を真空ポンプで引き、減圧した。次いで、この管の外表面を、$PdCl_2$を０．０１重量％含有する０．１％塩酸水溶液に１分間浸漬させた。浸漬するとき、管の内側を真空ポンプで引き、減圧した。各々の塩酸水溶液に１０回、浸漬させるように、この浸漬処理を両塩酸水溶液で繰り返した。

次いで、パラジウムを化学メッキした。イオンを除去した水１１中に、[Pd(NH

$_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$（５．４ｇ）、２Na・ＥＤＴＡ（６７．２ｇ）、アンモニア濃度２８％のアンモニア水（６５１．３ｍｌ）、$H_2NNH_2 \cdot H_2O$（０．４６ｍｌ）を加えた水溶液を準備し、上記活性化処理を行った多孔質アルミナ管の外表面を５０℃に温度制御したこの水溶液に浸漬した。この浸漬時間を変化させ、多孔質基体の表面に被覆する薄膜の膜厚及び多孔質基体の内部への侵入深さを調節した。

次いで、銀を化学メッキした。イオンを除去した水１１中に、$AgNO_3$（３．４６ｇ）、２Na・ＥＤＴＡ（３３．６ｇ）、アンモニア濃度２８％のアンモニア水（６５１．３ｍｌ）、$H_2NNH_2 \cdot H_2O$（０．４６ｍｌ）を加えた水溶液を準備し、上記活性化処理を行った多孔質アルミナ管の外表面を５０℃に温度制御したこの水溶液に浸漬した。この浸漬時間を表１に示すように変化させ、パラジウムと銀との重量比が８０：２０となるように、銀を化学メッキした。

最後に、９００℃で１２時間保持して、熱処理を行い、パラジウムと銀とを相互拡散させ、パラジウムと銀とを合金化し、ガス分離体を得た。

こうして得られたガス分離体について、気密試験を行った。アルゴンガスをアルミナ管外部に導入し、９ｋｇ重／ｃｍ^{2}の圧力で保持し、アルミナ管内部に漏洩するガス量を測定した。

また、ガス分離体について、水素分離試験を行った。水素８０容量％及び二酸化炭素２０容量％からなる混合ガスを原料ガスに用いた。試験装置の概略図を図２に示す。まず、チャンバー７を５００℃にまで加熱した。次いで、アルミナ管６の外側に、圧力が９ｋｇ重／ｃｍ^{2}である上記混合ガス１７を一分あたり２Ｎリットル（即ち、室温における体積が２リットルである。）で導入した。また、アルミナ管の内側に、圧力が１ｋｇ重／ｃｍ^{2}のアルゴンをスウィープガス１８として、一分当たり０．１Ｎリットル導入した。ガスクロマトグラフィにより、こうして得られた精製ガス１９に付いて定量分析を行い、精製ガスのガス透過速度及び精製ガス中の水素濃度を調べた。

なお、図２で、分離をされる混合ガス１７は導入管１０よりガス分離体１６の外側に導入される。また、分離された水素ガスのスウィープガス１８は、導入管８よりガス分離体１６の内側に導入される。ｏ－リング１５は、ス分離体１６の両端部における外側面の回りを囲み、ガスの漏洩を防止する。

例えば、実施例１では、ガス分離体上のパラジウム膜１ｃｍ²及び１分あたりのガス透過速度は１８ｍｌであり、精製ガス１９の水素純度９９．９９％以上であった。

更に、ガス分離体について、熱サイクル試験を行った。水素雰囲気中にあるガス分離体を室温から５００℃まで加熱し、次いで、室温まで冷却した。この加熱・冷却を１サイクルとし、２０サイクル行った。

これらの気密試験、ガス分離試験及び熱サイクル試験の試験結果を表１に示す。

表 1

	ガス分離体		気密試験	ガス分離試験		熱サイクル試験（20サイクル）
	膜厚（μm）	深さ（μm）	漏洩ガス（ml/cm²・min）	精製ガス（ml/cm²・min）	水素純度（%）	
実施例1	15	5	0.01以下	18	99.9以上	変化なし
実施例2	5	5	0.01以下	35	99.9以上	変化なし
実施例3	1	4	0.01以下	65	99.9以上	変化なし
比較例1	20	0.5	2	20	90	剥離（9回）
比較例2	10	0.5	5	39	87	剥離（13回）
比較例3	5	0.5	11	70	84	変化なし

比較例１－３

多孔質基体を活性化処理する工程で、アルミナ管内部を減圧にしなかったことのみを実施例と異なるようにした。それ以外は、比較例の各々はそれに対応する実施例と同一の条件で処理した。結果を表１に示す。

実施例と比較例とを比較すると、活性化処理工程で、アルミナ管内部を減圧にすることにより、多孔質基体内部にまでパラジウムを付着することができることが分かる。また、多孔質基体の内部の小孔までパラジウム合金で充填して閉塞することで、ガス分離体の気密性が向上し、また、精製ガス中の水素純度が顕著に向上することが分かる。

また、熱サイクル試験は、ガス分離体においてガス分離膜の多孔質基体への密着性を示すパラメーターでもある。実施例と比較例とを比較すると、実施例では、ガス分離膜が多孔質基体より剥離し難くなり、ガス分離膜と多孔質基体との密着性が向上することが分かる。実施例では、ガスを分離するための金属が多孔質基体表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞しているためである。

本発明のガス分離体では、ガスを分離するための金属が多孔質基体表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞し、これにより、ガス分離体によりガス分離を被る原料ガスが、精製ガス側に漏洩することがない。従って、例えば、パラジウム合金を用いた本発明のガス分離体では、９９．９％以上の純度を有する水素ガスを得ることができる。

産業上の利用可能性

また、本発明のガス分離体が、ガスを分離するための金属からなるガス分離膜を多孔質基体の表面に有するとき、ガスを分離するための金属が多孔質基体表面に開いている小孔の内部を充填して閉塞するので、ガス分離膜と多孔質基体との密着性を向上することができる。このことは、ガス分離膜が、多孔質基体表面に開いている小孔に充填することなく、多孔質基体の表面を被覆しているガス分離体と比較すると、顕著である。

本発明のガス分離体の製造方法では、その活性化工程で、一対の表面を有する多孔質基体を、その一対の表面の間に圧力差を設けつつ、活性化金属を含有する

溶液に浸漬させる。これにより、一方の表面に開いている小孔の内部に溶液を侵入させる。次いで、化学メッキ工程で、ガスを分離するための金属を多孔質基体の上記小孔に付着させ、これにより、ガスを分離するための金属が上記小孔を充填して閉塞する。

本発明のガス分離体を用いて、混合ガスから水素等の特定のガスを高純度に得ることができる。

請求の範囲

1．表面に開いている小孔を有する多孔質基体と、ガスを分離するための金属とを有するガス分離体であって、

当該ガスを分離するための金属が当該小孔の内部を充填して閉塞することを特徴とするガス分離体。

2．上記ガスを分離するための金属が、上記多孔質基体の上記表面の少なくとも一部に被覆して薄膜を形成する請求項1に記載のガス分離体。

3．上記ガスを分離するための金属が上記多孔質基体の内部に侵入している深さは、上記多孔質基体の上記表面から1～30μmである請求項1又は2に記載のガス分離体。

4．上記ガスを分離するための金属がパラジウム、パラジウムを主成分とする合金、又はパラジウムを含有する合金である請求項1、2又は3に記載のガス分離体。

5．多孔質基体の一対の表面の間に圧力差を設けつつ、当該多孔質基体を活性化金属を含有する溶液に浸漬して、これにより、当該多孔質基体の当該一対の表面の一つに開いている小孔の内部に当該溶液を侵入させる活性化工程と、

化学メッキにより、ガスを分離するための金属を当該多孔質基体の上記小孔に付着して、これにより、当該ガスを分離するための金属が上記小孔を充填して閉塞する化学メッキ工程とを特徴とする一対の表面を有する多孔質基体を有するガス分離体の製造方法。

6．上記ガスを分離するための金属がパラジウム、パラジウムを主成分とする合金、又はパラジウムを含有する合金である請求項5に記載のガス分離体の製造方法。

図 1

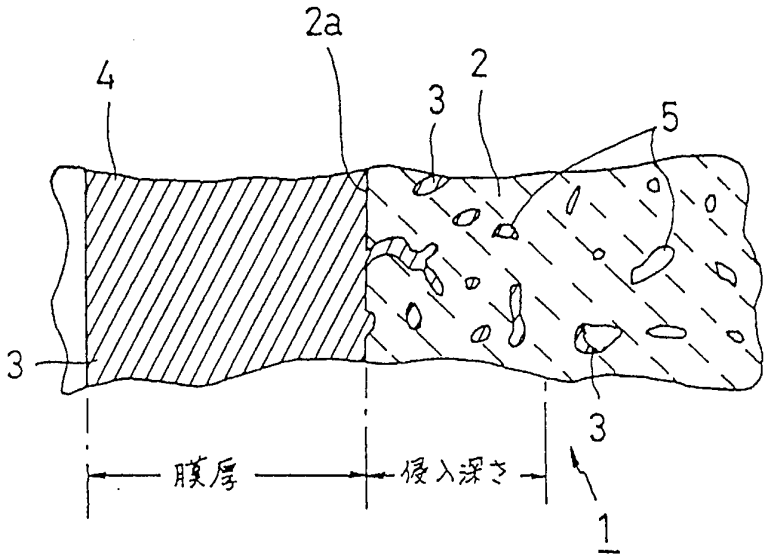
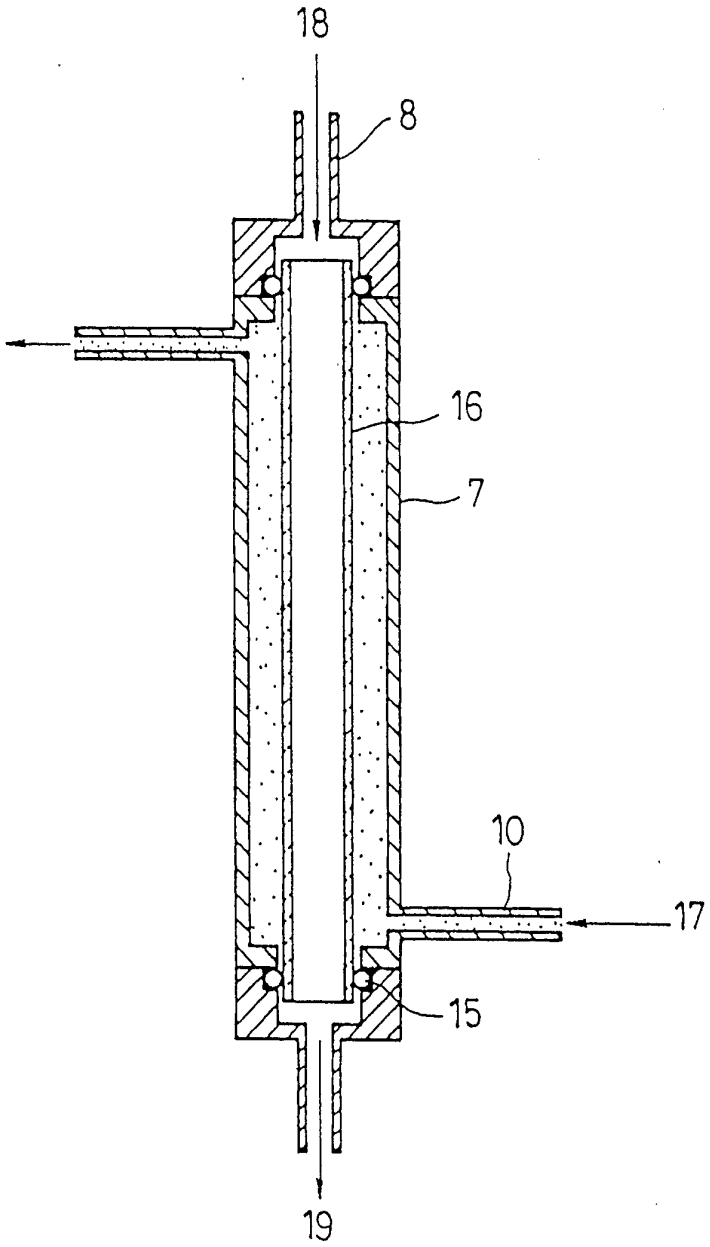


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 B01D71/02

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^5 B01D71/02

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 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 A	INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Vol. 33, No. 3, March 1994, WASHINGTON US, Page 616-622 S. YAN ET AL. "Thin palladium membrane formed in support pores by metal organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation" Paragraph 3, column 2, page 616, paragraph 4, column 2, page 617 to paragraph 3, column 2, page 618; paragraph 1, column 2, page 621	1, 3, 4 5, 6
EX	JP, A, 6-277472 (NGK Insulators, Ltd.), October 4, 1994 (04. 10. 94), Claims 1 to 6, (Family: none)	1-6
X Y A	US, A, 2824620 (DE ROSSET), February 25, 1958 (25. 02. 58), Lines 37 to 64, column 4; Fig. 1, (Family: none)	1 2, 4, 6 3, 5
Y	US, A, 4496373 (BEHR ET AL), January 29, 1985 (29. 01. 85),	2, 4, 6

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
December 27, 1994 (27. 12. 94)	January 24, 1995 (24. 01. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Lines 15 to 21, column 6 & EP, A1, 81669 & JP, A2, 58-104605 & DE, A1, 3149155 & CA, A1, 1192847 & SU, A3, 1272970	
A	JP, A, 5-285356 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), November 2, 1993 (02. 11. 93), Lines 9 to 35, column 2; lines 14 to 19, column 5; Fig. 1, (Family: none)	1-6
A	JP, A, 3-288534 (Ebara Corp.), December 18, 1991 (18. 12. 91), Claims 1 to 2, lines 12 to 18, lower left column, page 4, line 14, upper right column to line 15, lower right column, page 5, (Family: none)	1-6
A	JP, A, 6-114230 (NGK Insulators, Ltd.), April 26, 1994 (26. 04. 94), Abstract; claims 1 to 5; line 46, column 3 to line 4, column 4, lines 34 to 44, column 4; line 16, column 5 to line 9, column 6; line 30, column 7 to line 15, column 8, (Family: none)	1-6
A	JP, A, 6-142471 (Air Products and Chemicals, Inc.), May 24, 1994 (24. 05. 94), Abstract; claims 1 to 2, 11; lines 3 to 33, column 6 & EP, A1, 550070 & NO, A, 9204951 & NO, A, 9205025 & CA, A, 2086388 & CA, A, 2086402 & JP, A, 6-135703 & US, A, 5332597	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/01046

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] B01D71/02

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[5] B01D71/02

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

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	関連する請求の範囲の番号
X A	INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 33, No3, 3月. 1994, WASHINGTON US, 616-622頁 S. YAN ET AL. "Thin palladium membrane formed in support pores by metal organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation" 616頁2欄3段落; 617頁2欄4段落-618頁2欄3段落; 621頁2欄1段落	1, 3, 4 5, 6

☑ 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」先行文献ではあるが、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
27. 12. 94

国際調査報告の発送日
24.01.95

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
郵便番号100
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）
石橋和美 印
4D 9153

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

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	関連する請求の範囲の番号
EX	JP, A, 6-277472（日本碍子株式会社）， 4. 10月. 1994（04. 10. 94）， 請求項1－6（ファミリーなし）	1－6
X Y A	US, A, 2824620（DE ROSSET）， 25. 2月. 1958（25. 02. 58）， 第1図；4欄37－64行（ファミリーなし）	1 2, 4, 6 3, 5
Y	US, A, 4496373（BEHR ET AL）， 29. 1月. 1985（29. 01. 85）， 6欄15－21行&EP, A1, 81669 &JP, A2, 58-104605&DE, A1, 3149155 &CA, A1, 1192847&SU, A3, 1272970	2, 4, 6
A	JP, A, 5-285356（三菱重工業株式会社）， 2. 11月. 1993（02. 11. 93）， 2欄9－35行；5欄14－19行；1図 （ファミリーなし）	1－6
A	JP, A, 3-288534（株式会社　荏原製作所）， 18. 12月. 1991（18. 12. 91）， 請求項1－2；4頁左下欄12－18行；5頁右上欄14行 －5頁右下欄15行（ファミリーなし）	1－6
A	JP, A, 6-114230（日本碍子株式会社）， 26. 4月. 1994（26. 04. 94）， 要約；請求項1－5；3欄46行－4欄4行； 4欄34－44行；5欄16行－6欄9行； 7欄30行－8欄15行（ファミリーなし）	1－6
A	JP, A, 6-142471（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）， 24. 5月. 1994（24. 05. 94）， 要約；請求項1－2，11；6欄3－33行 &EP, A1, 550070&NO, A, 9204951 &NO, A, 9205025&CA, A, 2086388 &CA, A, 2086402&JP, A, 6-135703 &US, A, 5332597	1－6