

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-500703

(P2020-500703A)

(43) 公表日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 69/04 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/04	4 D O O 6
<b>B O 1 D 63/06 (2006.01)</b>	B O 1 D 63/06	
<b>B O 1 D 53/22 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/22	
<b>B O 1 D 69/10 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/10	
<b>B O 1 D 69/12 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2019-530780 (P2019-530780)  
 (86) (22) 出願日 平成29年11月9日 (2017.11.9)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年7月23日 (2019.7.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AT2017/000075  
 (87) 国際公開番号 W02018/102837  
 (87) 国際公開日 平成30年6月14日 (2018.6.14)  
 (31) 優先権主張番号 GM302/2016  
 (32) 優先日 平成28年12月9日 (2016.12.9)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 オーストリア (AT)

(71) 出願人 390040486  
 ブランゼー エスエー  
 オーストリア共和国 6600 ロイッテ  
 , メタルヴェルク-ブランゼー-シュトラ  
 ーセ71  
 (74) 代理人 100075166  
 弁理士 山口 巖  
 (74) 代理人 100133167  
 弁理士 山本 浩  
 (74) 代理人 100169627  
 弁理士 竹本 美奈  
 (72) 発明者 ハイドン, マルクス  
 オーストリア共和国 6600 ロイッテ  
 , メタルヴェルク-ブランゼー-シュトラ  
 ーセ71, ブランゼー エスエー内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メンブレンチューブ

## (57) 【要約】

本発明は、気体混合物からの気体の透過分離のためのメンブレンチューブ (20, 20') に関する。このメンブレンチューブは、少なくとも2つのメンブレンチューブセクション (11, 11') を備え、これらはそれぞれ、多孔性で気体透過性の、金属のチューブ形状の担体基材 (12) と、この担体基材上に周回して取り付けられた、分離されるべき気体に対し選択的に透過性のあるメンブレン (13) と、を備え、2つの隣り合うメンブレンセクション (11, 11') を結合している少なくとも表面的に気密な少なくとも1つの連結セクション (21) と、この連結セクション (21) の領域における少なくとも1つのスペーサ (15, 15') とを、備える。このスペーサ (15, 15') は、径方向でメンブレン (13) の上に突出している。

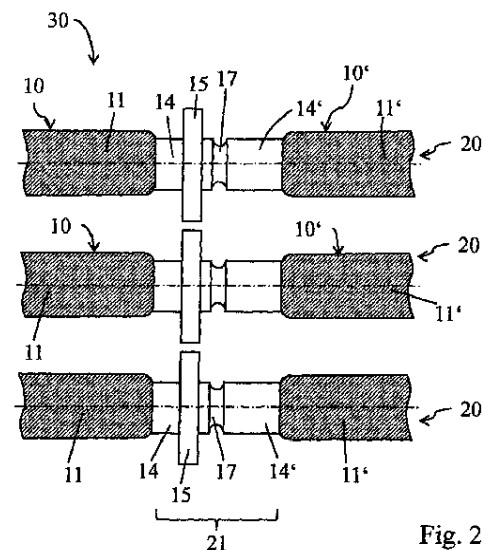


Fig. 2

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

気体混合物からの気体の透過分離のためのメンブレンチューブ要素（１０，１０'）であって、

多孔性で気体透過性の金属のチューブ形状の担体基材（１２）を有するメンブレンチューブセクション（１２）であって、前記担体基材上に周回して、前記分離されるべき気体に対して選択的に透過性のメンブレン（１３）が取り付けられている、メンブレンチューブセクション（１１）と、

少なくとも表面が気密な少なくとも２つの連結部（１４，１４'）と、  
を備え、

前記チューブ形状の担体基材（１２）は、端面側でそれぞれ１つの連結部（１４，１４'）と結合されており、

少なくとも１つのスペーサ（１５；１５'；１５''）が少なくとも１つの連結部（１４，１４'）の領域に配設されており、前記スペーサは、径方向で前記メンブレン（１３）の上に突出している、

ことを特徴とするメンブレンチューブ要素。

**【請求項 2】**

気体混合物からの気体の透過分離のメンブレンチューブ（２０）であって、

多孔性で気体透過性の金属のチューブ形状の担体基材（１２）と、前記担体基材上に周回して取り付けられた、分離される前記気体に対して選択的に透過性のメンブレン（１３）とを、それぞれ、備える、少なくとも２つのメンブレンチューブセクション（１１，１１'）と、

隣り合う２つの前記メンブレンチューブセクション（１１，１１'）を結合する、少なくとも表面が気密な少なくとも１つの連結セクション（２１）と、

少なくとも１つの連結セクション（２１）の領域において、径方向で前記メンブレン（１３）の上に突出している少なくとも１つのスペーサ（１５；１５'；１５''）と、  
を備えることを特徴とするメンブレンチューブ。

**【請求項 3】**

前記スペーサ（１５；１５'；１５''）が、径方向で前記連結セクション（２１）の上に周回して突出していることを特徴とする請求項 2 に記載のメンブレンチューブ（２０）。

**【請求項 4】**

前記スペーサ（１５；１５'；１５''）がリング形状に形成されていることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のメンブレンチューブ。

**【請求項 5】**

前記スペーサ（１５；１５'；１５''）が、材質接合及び／又は形状接合で、前記連結セクション（２１）と結合されていることを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ（２０）。

**【請求項 6】**

前記連結セクション（２１）が、材質接合で、前記担体基材（１２）と結合されていることを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

**【請求項 7】**

前記スペーサ（１５；１５'；１５''）が金属材料から形成されていることを特徴とする請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

**【請求項 8】**

連結セクション（２１）当たり厳密に１個のスペーサ（１５；１５'；１５''）が設けられていることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

**【請求項 9】**

前記連結セクション（２１）が、それぞれメンブレンセクションと結合されている、２つの連結部（１４，１４'）によって形成されていることを特徴とする請求項 2 ～ 8 のい

10

20

30

40

50

ずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

【請求項 10】

前記スペーサ ( 15 ; 15' ; 15" ) が取り付けられている中間部品 ( 18 ) が 2 つの前記連結部 ( 14 , 14' ) の間に配設されていることを特徴とする請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

【請求項 11】

前記スペーサ ( 15 ; 15' ; 15" ) が肉盛溶接によって形成されていることを特徴とする請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ。

【請求項 12】

前記メンブレンチューブが少なくとも表面的に気密な端部キャップによって封止されており、前記端部キャップは、前記担体基材或いは前記連結セクションと結合されていることを特徴とする請求項 2 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ ( 20 ) 。

10

【請求項 13】

互いに平行に延在する少なくとも 2 つの、請求項 2 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のメンブレンチューブ ( 20 ) を備えるメンブレンチューブシステム ( 30 ) であって、

前記スペーサ ( 15 ; 15' ; 15" ) が、隣り合うメンブレンチューブの前記連結セクション ( 21 ) の高さにそれぞれ配設されていることを特徴とするメンブレンチューブシステム。

【請求項 14】

直接隣り合うメンブレンチューブの少なくとも 2 つのスペーサ ( 15 ; 15' ; 15" ) が同じ高さに配設されていることを特徴とする請求項 13 に記載のメンブレンチューブシステム ( 30 ) 。

20

【請求項 15】

前記メンブレンチューブが外側チューブ内に配設されていることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載のメンブレンチューブシステム ( 30 ) 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体混合物から気体を透過分離するための、請求項 1 に記載のメンブレンチューブ要素、請求項 2 に記載のメンブレンチューブ及び請求項 13 に記載のメンブレンチューブシステムに関する。

30

【背景技術】

【0002】

この種のメンブレンチューブシステムは、一般的に、気体混合物から気体を選択的に分離するために、特に水素を含む気体混合物 ( 例えば水蒸気改質された天然ガス ) から水素 (  $H_2$  ) を分離するために、使用される。この際、公知のように、特定の原子又は分子 ( 例えば  $H_2$  ) のみに対して選択的に透過性があるという特定の材料の特性が利用され、ここで、この材料は、例えば担体上の層又はそれ自体が安定なシート等の薄い層 ( 「メンブレン」 ) として、気体混合物用の気体空間を、分離されるべき気体用の気体空間から分離するために使用される。例えば分離されるべき気体の或る分圧、例えば或る  $H_2$  分圧、を有する気体混合物をこのメンブレンの一方の側に投入すると、この分離されるべき気体の原子 / 分子は、両方の側で分離されるべき気体と同じ分圧となるまで、このメンブレンを通過してもう一方の側に到達しようとする。分離システムの性能を決定する重要なパラメータは、とりわけ運転温度及びメンブレン層厚である。ここで一般的には、少なくとも金属メンブレンの場合には、運転温度が高く且つメンブレンが薄いほど、分離されるべき気体 ( 例えば  $H_2$  ) の特有の気体流量が大きくなるということが成り立つ。水素を分離するための装置は、典型的には、450 ~ 900 の運転温度で運転される。水素分離のためのメンブレンの層厚は、典型的には、数マイクロメートル (  $\mu m$  ) の領域にあり、このため

40

50

メンブレンの形状安定性及び剛性は非常に低く、このため、しばしばこのメンブレンは、このメンブレンへの気体供給及び／又はこのメンブレンからの気体排出を保証し且つこのメンブレンを取り付けるための平坦な表面を提供する担体基材上に、多孔性で気体透過性のチューブ状の層として、形成されている。この際、好ましくは、金属材料がチューブ形状の担体基材用に用いられる。というのは、この金属材料が、セラミック材料に比べて、製造コストが低く、少なくとも表面が気密な金属製の連結部と、例えば溶接又ははんだ付けによって、比較的容易に結合可能であるからである。この連結部を介して、メンブレンチューブを（このようなメンブレンチューブを複数有し、メンブレンチューブシステムとも称される）モジュールへ、もっと一般的には、気体分離が実行される装置へ組み込むことができる。この際、典型的には、複数のこれらのメンブレンチューブが束ねて配設されている。

10

#### 【 0 0 0 3 】

運転温度及びメンブレン層厚とは別に、メンブレン面積は、このような装置の性能に重大な影響を及ぼす。装置におけるメンブレン面積を最大にするために、メンブレンチューブは、一般的に、その長さに比較して小さな直径で作製され（例えばメンブレンチューブの長さはメートルのオーダーであってよく、これに対しその直径はcmのオーダーである）、まとめて束にされており、この束の中では、個々の互いに平行して延在する素子は、相互にできる限り小さな間隔を有している。ここで実際には、様々な課題が生じる。比較的大きな長さ及びそれ自体の低い安定性により、輸送の際、始動の際（加熱の際に温度に起因する材料膨張のために）、又は使用中における（不規則な気体流のために）、振動又は変形が生じ、これがメンブレンチューブ間の接触をもたらし得る。この隣り合うメンブレン要素間の機械的接触は、これらのメンブレン要素の外側に配設されたメンブレンの損傷を引き起こし、これによりこれらのメンブレン要素の気密性が脅かされる。しかしながら、信頼性のある動作のためには、少なくとも気体混合物中の分離されるべき気体のほかに存在する更なる気体に関する限り、2つの気体空間の気密な分離が、少なくともこの装置の全運転時間に亘って保証されることが、必須である。更に、このシステムは、特にH<sub>2</sub>の分離のために、900 までの領域の非常な高温及び数十バールの大きな圧力差に耐えることができなくてはならない。

20

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

30

#### 【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、上述したようなメンブレンチューブ要素、メンブレンチューブ及びメンブレンシステムを提供することであり、ここで、メンブレンチューブが束として配設可能であり、そして長期の使用時間に亘る運転において且つ高い運転温度で、2つの気体空間の信頼性のある気密性が保証されている。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 5 】

これらの課題は、請求項1に示すメンブレンチューブ要素によって、請求項2に示すメンブレンチューブによって、そして請求項13に示すメンブレンチューブシステムによって、解決される。本発明の有利な発展例は、従属請求項に示されている。

40

#### 【 0 0 0 6 】

本発明によれば、気体混合物からの気体の透過分離（例えばH<sub>2</sub>を含む気体混合物からのH<sub>2</sub>の分離）のためのメンブレンチューブ要素が提供される。このメンブレンチューブ要素は、少なくとも1つのメンブレンチューブセクション及び少なくとも表面が気密な少なくとも2つの連結部を備え、ここでメンブレンチューブセクションは、各端面で連結部と結合されている。メンブレンチューブセクションは、多孔性で気体透過性の、金属のチューブ形状の担体基材を備え、この担体基材上に、その外側を周回して、分離されるべき気体に対して選択的に透過性のメンブレンが取り付けられている。本発明によれば、少なくとも1つのスペーサが少なくとも1つの連結部の領域に、径方向にメンブレンの上に突出するように、配設されている。ここで、径方向に突出するとは、このスペーサが、メン

50

ブレンよりも大きな、チューブ状のメンブレンチューブ要素の中心点までの最大距離を備えること、或いは換言すれば、このスペーサの最大の外径が、このメンブレンを有するメンブレンセクションの最大の外径よりも大きいことを意味している。

【0007】

更に、本発明によれば、気体混合物から気体を透過分離するためのメンブレンチューブが提案される。このメンブレンチューブは、少なくとも2つのメンブレンチューブセクションを備え、これらは、それぞれ、多孔性で気体透過性の、金属のチューブ形状の担体基材を備え、この担体基材上には、その外側に、分離されるべき気体に対して選択的に透過性のメンブレンが取り付けられている。2つの隣り合うメンブレンチューブセクションの間には、少なくとも表面が気密な少なくとも1つの連結セクションが設けられており、この連結セクションによって、2つの隣り合うメンブレンチューブセクションが結合されている。本発明によれば、メンブレンチューブは、連結セクションの領域に、径方向でメンブレンの上に突出している少なくとも1つのスペーサを備えている。好ましい実施態様においては、連結セクション当たりそれぞれ1つのスペーサが設けられていてよい。

【0008】

かくして、メンブレンチューブの形成のために、多数のメンブレンチューブ要素が次々に連続して配設されて結合されてよく、互いに結合された隣り合う2つの連結部は、連結セクションを形成する。好ましくは、隣り合った連結部は、材質接合(stoffschlüsse)で(例えば、溶接結合、はんだ付け結合又は接着結合を用いて)及び/又は形状接合(formschlüsse)で(例えば、ねじ結合を用いて)、互いに結合されている。好ましい変形例では、結合される連結部は、外縁に互いに噛み合うねじ山を備え、回転によってこれらの連結部が互いにねじ込むことができるようになっている。特に、ここでメンブレンチューブ要素の連結部は、外縁に内ねじを備えてよく、一方、これと結合される、隣り合うメンブレンチューブ要素の連結部は、外縁に外ねじを備える。気密性のために、続いてこれらのねじ込みされた連結部は、これら2つの連結部がぶつかる位置で、周回する溶接シームによって溶接されてよい。

【0009】

本発明において、メンブレンとは、特定の気体種(特に $H_2$ )に対して選択的に透過性の材料の薄い層のことである。このメンブレン(又はその材料)は、分離されるべき気体(例えば $H_2$ )に対応して選択される。各気体混合物に含まれるその他の気体は、適宜メンブレンチューブ又はメンブレンチューブ要素の部品の設計及び材料選択の際に、特に部品がこの気体混合物の気体全部に対して気密にされなければならない場合に、考慮されることになる。

【0010】

水素分離用には、基本的に、水素に対してある程度の透過性を備えるが他の原子/分子に対しては障壁となる純金属が、メンブレンの材料として、良く適合している。この選択的な透過性に悪影響を与えかねない酸化物層の形成を避けるという観点から、水素( $H_2$ )分離用には、貴金属、特にパラジウム、(特に50重量%を超えるパラジウムを含有する)パラジウム含有合金、例えばパラジウム-バナジウム、パラジウム-金、パラジウム-銀、パラジウム-銅、パラジウム-ルテニウム等、或いはパラジウム含有複合メンブレン、例えばパラジウム-バナジウム-パラジウムの層配列を有する複合メンブレン、等が好ましく使用される。1つの実施態様によれば、ここで、このメンブレンは、パラジウム又はパラジウムベースの金属材料(例えば合金、複合体等)から形成されている。このようなメンブレンのPd含有量は、特に、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%、である。

【0011】

メンブレンは、一般的には、それ自体が安定なフィルムとして又は担体基材上の(少なくとも)1つの層として形成されていてよい。この担体基材は、チューブ形状の基本形状を有し、そして機械的な支持機能を果たす。この担体基材の断面は、好ましくは、軸方向に沿って一定の直径を有する円形となっている。しかしながら、これに代えて、他の閉鎖

10

20

30

40

50

した断面、例えば楕円形断面、また、軸方向に沿って拡がってゆく断面であってもよい。この担体基材は、気体フロー方向に応じて、メンブレンへの気体供給又はこのメンブレンからの気体排出を可能とするために、多孔性で気体透過性となっている。この担体基材用には、好ましくは、金属の担体基材が使用される。金属の担体基材は、セラミックの担体基材に対して、製造コストが低く、連結セクション又は連結部への遷移領域において、より簡単に密封できること、及び比較的容易に連結セクション又は連結部と、例えば溶接技術の処理、特に材質接合で、結合可能であるということの特徴とする。このような多孔性で気体透過性の金属の担体基材の製造は、特に、粉末冶金製造方法によって行なわれるが、この製造方法は、成型（例えばプレス）のステップ及び金属の原材料粉末の焼結のステップを含み、それにより粉体冶金製造方法に典型的なミクロ構造を有する、多孔性の担体基材が得られる。この担体基材用に適切な材料としては、特に、鉄（Fe）基の（即ち、少なくとも50重量%、特に、少なくとも70重量%、のFeを含み）、高い（例えば少なくとも16重量%の）クロム（クロム：Cr）含有量を有する合金が適しており、これに更なる添加物、例えば（耐酸化性の改善のための）酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）、チタン（Ti）及びモリブデン（Mo）が添加されていてよく、これらの添加物の割合は、合計で、好ましくは3重量%未満である（例えば71.2重量%のFe、26重量%のCr、並びに合計で3重量%未満のTi、 $Y_2O_3$ 及びMoを含むITMなる名称のPlansee SE社の材料を参照。）。更に、高い運転温度（典型的には、450～900の範囲の気体分離における運転温度）では、金属の担体基材と（ $H_2$ 分離用と同様の金属の）メンブレンとの間で相互拡散効果が起こり、この相互拡散効果は、時間の経過とともにメンブレンの劣化又は破損をもたらしかねない。この欠点を避けるため、担体基材とメンブレンとの間に、少なくとも1つのセラミック製（例えば、8YSZ、即ち8モル%の酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）で完全に安定化された酸化ジルコニウムからなるセラミック）の気体透過性の、多孔性の中間層が設けられていてよい。この中間層は、担体基材とメンブレンとの間の相互拡散を抑制する。更に、この中間層によって、所望により段階的に（特に、複数の中間層を適用することによって、即ち「傾斜層構造」によって）細孔サイズを小さくすることができ、そしてメンブレンを適用するための滑らかな表面を提供することができる。

#### 【0012】

このメンブレンは、多孔性の担体基材の円筒の全外面に亘って延在する。（分離されるべき気体に対する透過性は別にして）密封は、この担体基材の領域においては、このメンブレンによって行なわれる。装置（例えば反応器）の対応する接続配管への完全に気密な結合のため又は他のメンブレンチューブ要素への結合のために、担体基材に直接接して、少なくとも表面的には気密な材料からなる連結セクション又は連結部が設けられている。この連結セクション又は連結部の気密な領域は外側にある。即ち、隣り合う担体基材上のメンブレンと同じ側、に存在する。この連結部又は連結セクションは、好ましくは、全金属製の部品である。その基本形状は、同様に、チューブ形状である。この連結セクション又は連結部は、更なる機能、例えば複数の連結配管の結合又は分岐の機能を満たす。この目的のため、これに対応して、機能化されたセクションが、この連結セクション又は連結部上に鑄造され及び/又はこれらと結合されていてよい。

#### 【0013】

好ましくは、連結セクション又は連結部は、少なくとも1つの端面で材質接合により（例えば溶接結合又ははんだ結合によって）チューブ形状の担体基材に結合されており、ここでこの材質接合での結合が、特に、互いに接する部品の全外周に亘り延在している。ここで溶接結合は、安価であり、信頼性よく生成可能である。この材質接合での結合は、連結セクション（又は連結部）と担体基材とを一体的に完成することにより、1つの部品から生成されていてよい。

#### 【0014】

連結部又は連結セクションと担体基材との間の遷移領域を密封するために、特に、メンブレン自体が又は気体混合物の全ての気体又は分離されるべき気体以外に存在する他の気

10

20

30

40

50

体に対して気密となっている層が、軸方向に、多孔性の担体基材を僅かに越えて連結部又は連結セクションの上まで引き出され、この連結セクション又は連結部上で終了する。

【0015】

本発明の基本的なアイデアは、連結セクション又は連結部の領域に、少なくとも1つのスペーサが設けられ、このスペーサが径方向でメンブレンの上に突出していることである。これは、メンブレンシステムにおいて複数のメンブレンチューブが1つの束にまとめられる場合に、大きな利点となる。このようなメンブレンシステムにおいては、多数のメンブレンチューブが、互いに平行に揃えられて配設されており、ここで隣り合うメンブレンチューブの連結セクション又はスペーサは互いに対応している。即ち、同じ高さに配設されている。これにより、スペーサが、隣り合うメンブレンチューブのスペーサ又は隣り合うメンブレンチューブの対応する連結セクション（例えば、この連結セクションの領域において、1つおきのメンブレンチューブにのみ1つのスペーサが設けられている場合）のみと機械的な接触を生じ得ることが保証され、スペーサとメンブレンとの間の接触、摩擦接触等が避けられる。上記の突出しているスペーサは、こうして、輸送の際、始動の際（メンブレンチューブの線膨張を伴う装置の加熱）又は運転中（気体流により生じる振動）に通常生じ得るような応力により、隣り合うメンブレンチューブ間の何らかの機械的接触がスペーサを介してのみ起こるように、位置決めされ寸法決めされている。これにより、隣り合うメンブレンチューブのメンブレンチューブセクションは、互いに接触することが防止され、そしてこのメンブレンセクションの外側で周回するメンブレンの損傷の虞れが大幅に低減される。

10

20

【0016】

1つの好ましい実施形態においては、直接隣り合うメンブレンチューブのスペーサは、同じ高さに配設されている。接触が起こる場合には、この場合スペーサは、隣り合うメンブレンチューブのスペーサに当たり、そして隣り合うメンブレンチューブの連結セクションには当たらない。

【0017】

隣り合うメンブレンチューブは、組み立てられた状態においては、非常に近接して配設されていてよく、そして（スペーサによって）機械的に接触していてよく、互いに離間して接触の無い状態で配設されていてよく、これによりスペーサと隣り合うメンブレンチューブセクション又はスペーサとの間には隙間が残る。この最後に挙げた構成により、外部領域においてプロセス気体が流れることが容易になる。

30

【0018】

好ましくは、最初に挙げた構成において、メンブレンチューブは、スペーサを介して、その隣り合うメンブレンチューブにしっかりと結合されていない。即ち、隣り合うメンブレンチューブは、その連結セクションの領域において、隣り合うメンブレンチューブに対して、例えば溶接結合のような、材質接合、形状接合又は摩擦接合での結合は全く有していない。この結果、隣り合うメンブレンチューブの間の相対的な軸方向の移動がある程度可能であり、これにより、例えば異なる熱膨張によって生じる応力を相殺することができ、歪みをもたらすことがない。

40

【0019】

1つの好ましい実施形態においては、メンブレンチューブの束は、少なくとも一方の端部で機械的に固定されており、ここで、プロセス気体の導入及び／又は排出のために結合可能である。メンブレンチューブは、他方の端部で機械的に固定され、プロセス気体の供給及び／又は排出のための更なる結合可能性を有してもよい。しかしながら、これらのメンブレンチューブが他方の端部で開放されていて、例えば端部キャップを有する連結部により気密に封止されていてよい。これは、この端部キャップを有する連結部にスペーサが設けられている場合も、これらのメンブレンがその端部での接触を避けるために、有利であることが分かっている。

【0020】

個々のメンブレンは、好ましくは、被覆用の外側チューブ内に配設されており、この外

50

側チューブは、外側のプロセス気体空間の境界を形成している。この場合、外側のメンブレンチューブのスペーサは、この被覆用の外側チューブに対するスペーサとしても機能する。

【0021】

1つの有利な実施形態においては、スペーサは、径方向に周回して連結セクションの上に突出しており、このスペーサは、とりわけ好ましくは、リング形状に形成されている。これにより、どのような任意の径方向(360°)においてもスペーサ機能が生じる。

【0022】

スペーサは、好ましくは、900の温度でも耐えられる材料から成っている。有利には、このスペーサは、金属材料から形成されており、連結セクション又は連結部と同じ材料から成っている。この結果、これらの熱膨張特性は同一となり、始動の際に温度により引き起こされる応力による危険が低減される。

【0023】

好ましい実施形態においては、スペーサは、材質接合及び/又は形状接合で、連結セクションと結合されており、かくして、この連結セクションとの信頼性のある結合を、高い温度差及び/又は大きな圧力差においても保証する。この材質接合での結合は、例えばはんだ結合、接着結合、及び/又は溶接結合によって形成されていてよく、形状接合での結合は、例えばねじ結合によって形成されていてよい。材質接合での結合は、連結セクション(又は連結部)とスペーサとを一体的に構築することによって、実現してもよい。

【0024】

上記のスペーサは、様々な変形実施が可能である。しばしば、多数のメンブレンチューブ要素が連続して気密に互いに結合され、メンブレンチューブが形成される。安価に製造するという観点から、スペーサの構成は、2つの連結部の間の結合の構成と一緒に考慮されてよく又は組み合わされてよい。

【0025】

有利な実施形態においては、スペーサは、連結セクション又は連結部における肉盛溶接によって成形される。この際、例えば、2つの連結部を結合させる周回溶接シームを厚くしてスペーサを形成してもよい。即ち、この場合、メンブレンチューブ要素とのスペーサとの結合を実現するために、ただ1つのプロセスステップのみが必要となる。

【0026】

更なる実施形態においては、スペーサは、形状接合及び/又は材質接合で連結セクションと結合されているスペーシングディスクによって成形されてよい。好ましくは、このスペーサディスクは、2つの連結部の間に溶接されている。

【0027】

更なる変形例においては、連結セクションは、カラーを備えてよい。このため、例えば連結セクションの2つの隣接する連結部の内の1つの連結部が、カラーを有するチューブセクションとして構成されていてよい。

【0028】

スペーサは、2つの連結部の間に配設される中間部品を利用しても実現することができる。この中間部品は、例えば(中央の)カラーを有するスリーブとして、構成されていてよく、このスリーブは、隣り合うメンブレンチューブ要素の2つの連結部の間で溶接される。この中間部品のおかげで、個々のメンブレンチューブ要素では、カラー又は他のスペーサが最早全く必要でなく、これによって、メンブレンチューブ要素の製造の自動化が容易になる。

【0029】

メンブレンチューブは、好ましくは、0.5m以上の長さ、特に、0.8m以上の長さを備える。メンブレンチューブは、好ましくは、メンブレンチューブセクションの領域において、0.3cm  $\leq$  d  $\leq$  1.2cm、特に0.5cm  $\leq$  d  $\leq$  0.8cm、の直径dを有する。

【0030】

10

20

30

40

50



本発明の更なる利点及び有用性が、添付した図を参照した以下の１の説明によって、示される。

【図面の簡単な説明】

【００３１】

【図１ａ】本発明によるメンブレンチューブ要素の概略図を示す。

【図１ｂ】図１にⅠで示されている、メンブレンチューブセクションと連結部との間の遷移領域の拡大された、部分を概略断面図で示す。

【図２】本発明の第１の実施形態によるメンブレンチューブシステムの概略図を示す。

【図３】本発明の第２の実施形態によるメンブレンチューブシステムの概略図を示す。

【図４】本発明の第３の実施形態によるメンブレンチューブシステムの概略図を示す。

10

【図５ａ】本発明の第４の実施形態によるメンブレンチューブシステムの概略図を示す。

【図５ｂ】図５ａにⅠⅠで示されている、スペーサの周りの領域の拡大された、部分を断面図で示す。

【発明を実施するための形態】

【００３２】

図１ａには、気体混合物（例えば水蒸気改質された天然ガスで、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 等を含む）から分離されるべき気体（例えば $\text{H}_2$ ）を透過分離するためのメンブレンチューブ要素に対する例が示されており、図１ｂには、図１ａにⅠで示されているメンブレンチューブセクションと連結部との間の遷移領域が拡大されて示されている。このメンブレンチューブ要素１０は、チューブ形状のメンブレンチューブセクション１１を備え、端面側にそれぞれチューブ形状の連結部１４，１４'を備える。これら２つの連結部１４，１４'は、気体分離装置の供給チューブ又は排出チューブへの気密なカップリングのため、或いは更なるメンブレンチューブ要素へ結合して、次の図２に示すように、次々に結合された複数のメンブレンチューブ要素から形成されたメンブレンチューブを形成するために役立つ。図１ｂに示すように、メンブレンチューブ要素１１は、チューブ形状の、多孔性で気体透過性の、金属の（例えばＩＴＭから成る）担体基材１２から構築されており、その（円形の）端面側に沿って、材質接合、例えば溶接結合、によって、このチューブ形状の金属（例えばスチール）のバルク材料で形成されている連結部１４'に結合されている。担体基材１２及び連結部１４，１４'は、一体的な又はモノリシックな部品として、例えば多孔性で気体透過性の基材で構成されていてもよく、ここで、これらの連結部は、外側の表面が気密とされなければならない。この表面での気密性は、例えばコーティング材若しくはシーリング材の塗布によって、又は連結部１４，１４'の多孔性の基材の表面溶融によって達成することができる。

20

30

【００３３】

この多孔性の担体基材のシリンダー外面全体に亘って、分離されるべき気体に対して選択的に透過性の（例えばPdから成る）メンブレン１３が延在し、このメンブレンは（分離されるべき気体に対する透過性は別にして）この担体基材の領域におけるシーリング部を実現している。高い運転温度において、金属の担体基材１２と（ $\text{H}_2$ 分離用には、通常、同様に金属の）メンブレン１３との間で生じる相互拡散効果を抑制するために、担体基材１２とメンブレン１３との間にセラミックで気体透過性の、多孔性の（例えば焼結された８ＹＳＺから成る）２つの中間層１６，１６'が配設され、これらの中間層は、この担体基材の気体透過性の表面全体に亘って延在している。ここで第２の中間層１６'は、第１の中間層１６を僅かに越えて延在しており、連結部１４のすぐ近くで終了している。第１の中間層１６は、担体基材１２よりも小さな平均細孔サイズを有し、そしてこの第２の中間層１６'は、この第１の中間層１６に対して更に小さな平均細孔サイズを有する。この第２の中間層１６'は、引き続くメンブレン１３に対する十分に滑らかな下地層を提供するためにも用いられる。引き続くメンブレン１３は、これらの２つの中間層１６，１６'を越えて延在しており、連結部１４のすぐ近くで終了しており、これにより、担体基材１２と連結部１４との間の遷移領域においても、信頼性のあるシーリングが保証される。この担体基材１２と連結部１４'との間のシーリングは、同様に行なわれる。

40

50

## 【 0 0 3 4 】

本発明によるメンブレン要素 1 0 では、連結部 1 4 に、スペーサ 1 5 がカラーの形態で設けられている。この例では、この連結部 1 4 は、厚肉のチューブから製造されており、この厚肉のチューブからカラーを有するチューブセクションが旋盤加工されている。

## 【 0 0 3 5 】

図 2 ~ 図 5 からは、スペーサの他の実施形態が見て取れる。これらの図においては、それぞれ、3つのメンブレンチューブ 2 0 を有するメンブレンチューブシステム ( モジュール ) 3 0 の一部が示されている。ここで、これらの図は、モジュールにおけるメンブレンチューブの数 ( 通常は、1つのモジュールにおいて、多数のメンブレンチューブ、典型的には数百に達するメンブレンチューブ、が、互いに平行に、1つの外側チューブ内に束ねられた形態で組み込まれている ) に関しても、また個々のメンブレンチューブに関しても、一部のみを示すものである ( 2つのメンブレンチューブ要素がぶつかる、1つのメンブレンチューブの部分のみが示されている )。ここで個々のメンブレンチューブは、連続して配設されている複数のメンブレンチューブ要素から成っており、これらのメンブレンチューブ要素は、端面で材質接合により連結部に結合されている。これらの図示された実施形態においては、これらのメンブレンチューブ要素は、端面でレーザにより溶接されており、溶接シームは、これらの図において 1 7 で示されている。これらのメンブレンチューブは、少なくとも一方の側で機械的に固定されており ( 図示せず )、そこで装置の接続管 ( 図示せず ) に結合可能である。外側のプロセス気体空間の境界を画定するために、個々のメンブレンチューブは、大部分が被覆用の外側チューブ ( 図示せず ) 内に配設されている。

## 【 0 0 3 6 】

図 2 ~ 5 には、それぞれ、メンブレンチューブ要素 1 0 , 1 0 ' の連結によって形成されている3つのメンブレンチューブセクション 2 0 が示されている。隣り合うメンブレンチューブ要素 1 0 , 1 0 ' の2つの連結部 1 4 , 1 4 ' は、連結セクション 2 1 を形成する。各連結セクションに、それぞれ、スペーサ 1 5 ; 1 5 ' ; 1 5 " が設けられており、これらのスペーサは径方向でメンブレンの上に突出している。隣り合うメンブレンチューブの連結セクション 2 1 は、互いに対応しており、即ち、同じ高さに配設されている。図示された実施例においても、これらのスペーサは同じ高さに配設されている。これらのスペーサは、輸送の際、始動の際又は運転の際に通常生じるような応力が生じた場合に、隣り合うメンブレンチューブ間のいかなる機械的接触もスペーサを介してのみ起こり、これらの隣り合うメンブレンチューブのメンブレンが接触し得ないように、寸法決めされている。これらのスペーサ 1 5 ; 1 5 ' ; 1 5 " は、また、被覆している外側チューブに対するスペーサとしても作用する。

## 【 0 0 3 7 】

図 2 ~ 図 4 のメンブレンチューブ 2 0 では、組み込まれた状態では、これらのメンブレンチューブは、互いに近接しているが、設置された状態では、隣り合うメンブレンチューブのスペーサ間に小さな間隙を有して配設されている。これにより、外側領域におけるプロセス気体の流れが助けられる。図 5 に示す変形例においては、スペーサは、正常位置で既に機械的に接触しており、その結果、モジュールの更にコンパクトな構造が可能となる。しかしながら、隣り合うメンブレンチューブのスペーサは、互いに結合されておらず、特に、軸方向の移動を可能にして、例えば装置の始動の際に起こり得るような、例えば熱膨張の相異によって引き起こされる機械的な応力を相殺することができるようになっている。

## 【 0 0 3 8 】

図 2 は、図 1 における実施例のメンブレンチューブ要素に基づくメンブレンチューブシステムを示す。連結セクション 2 1 は、チューブ形状の連結部 1 4 ' から成っており、この連結部は、次のメンブレンチューブ要素 1 0 の、カラーを有する連結部 1 4 に溶接されている。スペーサは、図 3 の実施例のように、2つの連結部 1 4 , 1 4 ' の間に溶接された中間部品 1 8 を利用して実現されていてもよい。この中間部品は厚肉のチューブセクシ

ョンから製造され、この厚肉のチューブセクションから、中央のカラーを有するスリーブが旋盤加工されている。この実施例は、個々のメンブレンチューブ要素の製造の際に有利となる。というのは、これらのメンブレンチューブ要素がカラーを全く有しておらず、より容易に製造することができるからである。

#### 【0039】

図4の実施例においては、スペーサ15'は、周回溶接シームによるリング形状の溶接シームとして構成されており、この周回溶接シームにより、2つの連結部が結合され、より厚く形成されている。この変形例では、メンブレンチューブ要素を結合し且つスペーサを実現するために、ただ1つの溶接工程しか必要でない。

#### 【0040】

図5aは、スペーサ15"がスペーサディスクを用いて実現されている1つの実施形態を側面図で示している。その拡大図5bに示すように、連結部14'は、端部に外ねじを備え、この外ねじに、これに対応する端部の内ねじを有する他の連結部14がねじ込まれ、これらの連結部の間にスペーサディスク15がねじ込まれている。このスペーサディスクは、両側で、これらの連結部に周回溶接シーム17において溶接されている。

#### 【0041】

以下では、上述したメンブレンシステムにも他の実施例にも適用される上記のメンブレンチューブの製造について簡潔に説明する。10mmの外径、100mmの長さ、40%の空隙率及び50 $\mu$ m未満の平均細孔サイズを有するITMから成る多孔性チューブの形態の担体基材が、両端面で、スチールのバルク材料製の同じ外径を有するチューブ形状の連結部とレーザ溶接によって溶接されている。この得られた部品は、溶接移行部の均質化のため、水素雰囲気下、1,200の温度で熱処理される。サンドブラストを利用して表面を平滑化した後、第1の中間層製造用に、約2 $\mu$ mのd80値を有する8YSZ粉末が、湿式化学コーティング処理に適した懸濁液中に、例えば分散媒、溶媒（例えばBCA[2-(2-ブトキシエトキシ)-エチル]-アセテート、Merck KGaA Darmstadt社から入手可能）及び結着剤を添加して、準備される。次いで、連結部が溶接シームの所まで被覆され、第1の中間層が、ディップコーティングによって、この溶接シームが始まる所まで塗布される。これを乾燥した後、この連結部の気密な表面から被覆が除去され、この得られた部品は、続いて水素雰囲気下で1,300で焼結され、この結果、有機成分が燃やし尽くされ、セラミック層の焼結が起こり、多孔性の焼結されたセラミックの第1の中間層16'が得られる。第2の中間層16"の製造は同様に行なわれ、ここで全体として、第1の中間層よりも、より細かな8YSZ粉末が使用され、少し粘性の低い懸濁液が採用される。この第2の中間層もまたディップコーティングによって適用される。この際、この第2の中間層は、第1の中間層を完全に覆い、そして連結部のすぐ近くで終了している。この得られたデバイスは、水素雰囲気下に1,200の温度で焼結され、その結果、有機成分が燃やし尽くされ、セラミック層の焼結が起こり、多孔性の焼結されたセラミックの第2の中間層が得られる。続いて、Pdメンブレンがスパッタリング処理によって適用される。このPdメンブレンは、第2の中間層並びにその下にある第1の中間層を完全に覆っている。最後に、スパッタ層を封止して必要な気密性を達成するために、電解メッキ処理によって、もう1つのPd被覆層がPdスパッタ層上に適用される。

#### 【0042】

本発明は、図に示された上記の実施形態に限定されない。上述の構造は、H<sub>2</sub>分離用だけでなく、他の気体（例えばCO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 等）の分離用にも適している。更に、代替のメンブレン、例えばマイクロ多孔性のセラミックメンブレン（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ゼオライト等）又は高密度のプロトン伝導性のセラミック（SrCeO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, 等）、が使用可能である。更に、メンブレンチューブシステム内には、複数のメンブレンチューブの互いに隣り合う連結セクションの高さに、それぞれ一つおきの連結セクションにのみ、スペーサが設けられており、こうしてこれらのスペーサはそれぞれ、隣り合う連結セクションに対する距離（隣り合わないスペーサに対す

10

20

30

40

50

る距離ではなく)を確保している。メンブレンチューブの軸方向に関しても、スペーサは、例えば二つおき又は三つおきの連結セクションにのみ、設けられていてもよい。

【符号の説明】

【0043】

- 10, 10' : メンブレンチューブ要素
- 11, 11' : メンブレンチューブ要素
- 12 : 担体基材
- 13 : メンブレン
- 14, 14' : 連結部
- 15, 15', 15'' : スペーサ
- 16, 16' : 中間層
- 17 : 溶接シーム
- 18 : 中間部品
- 20 : メンブレンチューブ
- 21 : 連結セクション
- 30 : メンブレンチューブシステム

10

【図1a】

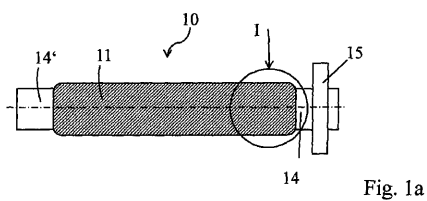


Fig. 1a

【図1b】

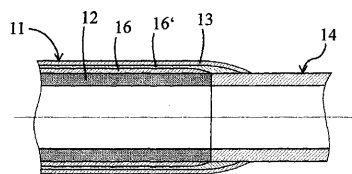


Fig. 1b

【図2】

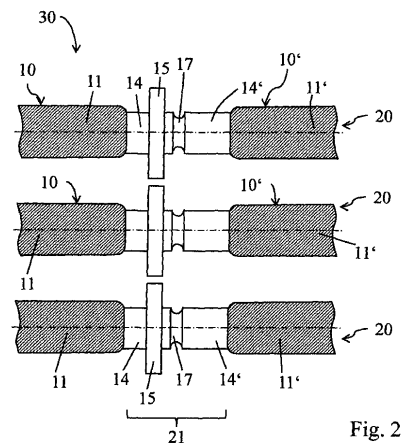


Fig. 2

【 図 3 】

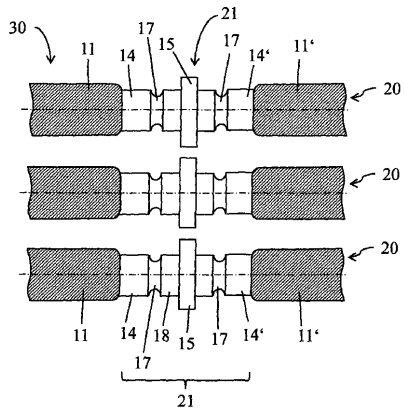


Fig. 3

【 図 4 】

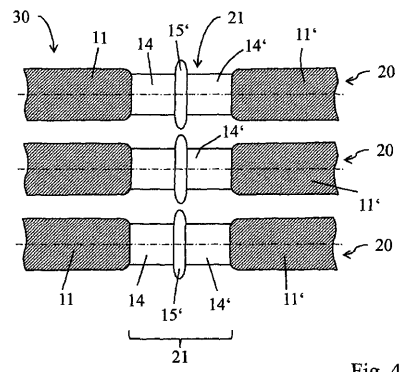


Fig. 4

【 図 5 a 】

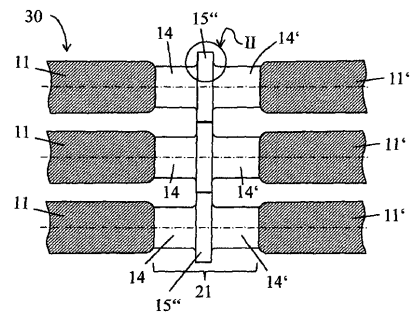


Fig. 5a

【 図 5 b 】

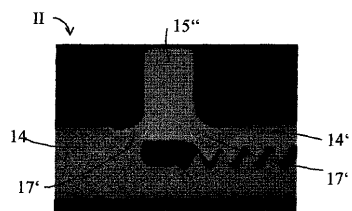


Fig. 5b

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2017/000075

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B01D 63/06**(2006.01)i; **B01D 71/02**(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)

B01D

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)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2007209513 A1 (SHINKAI MASAYUKI [JP] ET AL) 13 September 2007 (2007-09-13) figure 1 claim 1 claim 4	1,12 2-11,13-15
A	JP 2016155093 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 01 September 2016 (2016-09-01) figure 7 claim 1	1-15
A	JP 2016052959 A (NORITAKE CO LTD) 14 April 2016 (2016-04-14) figure 21 claim 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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 <b>08 February 2018</b>	Date of mailing of the international search report <b>12 March 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer <b>Hoyer, Michael</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/AT2017/000075**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2007209513	A1	13 September 2007	EP	1847310	A1	24 October 2007
				JP	4490383	B2	23 June 2010
				JP	2007237146	A	20 September 2007
				US	2007209513	A1	13 September 2007
JP	2016155093	A	01 September 2016	NONE			
JP	2016052959	A	14 April 2016	NONE			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2017/000075

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B01D63/06 B01D71/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/209513 A1 (SHINKAI MASAYUKI [JP] ET AL) 13. September 2007 (2007-09-13)	1,12
A	Abbildung 1 Anspruch 1 Anspruch 4	2-11, 13-15
A	----- JP 2016 155093 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 1. September 2016 (2016-09-01) Abbildung 7 Anspruch 1	1-15
A	----- JP 2016 052959 A (NORITAKE CO LTD) 14. April 2016 (2016-04-14) Abbildung 21 Anspruch 1 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Februar 2018		12/03/2018
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hoyer, Michael



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2017/000075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007209513 A1	13-09-2007	EP 1847310 A1	24-10-2007
		JP 4490383 B2	23-06-2010
		JP 2007237146 A	20-09-2007
		US 2007209513 A1	13-09-2007
JP 2016155093 A	01-09-2016	KEINE	
JP 2016052959 A	14-04-2016	KEINE	

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 リュッティンガー, マティアス

オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツェ, メタルヴェルク - ブランゼー - シュトラーセ 7 1, ブランゼー エスエー内

(72)発明者 ケーグル, マルクス

オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツェ, メタルヴェルク - ブランゼー - シュトラーセ 7 1, ブランゼー エスエー内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA22 HA28 JA04A JA04C MA02 MA09 MC02X NA31 PA01

PA02 PB18 PB62 PB64 PB66