

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4522415号
(P4522415)

(45) 発行日 平成22年8月11日 (2010. 8. 11)

(24) 登録日 平成22年6月4日 (2010. 6. 4)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 69/12 (2006. 01)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 71/02 (2006. 01)

B O 1 D 71/02 5 0 0

B O 1 D 53/22 (2006. 01)

B O 1 D 71/02

B O 1 D 61/02 (2006. 01)

B O 1 D 53/22

B O 1 D 61/14 (2006. 01)

B O 1 D 61/02

請求項の数 10 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-548264 (P2006-548264)
 (86) (22) 出願日 平成17年1月13日 (2005. 1. 13)
 (65) 公表番号 特表2007-533432 (P2007-533432A)
 (43) 公表日 平成19年11月22日 (2007. 11. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/000270
 (87) 国際公開番号 W02005/068056
 (87) 国際公開日 平成17年7月28日 (2005. 7. 28)
 審査請求日 平成19年2月7日 (2007. 2. 7)
 (31) 優先権主張番号 102004001975. 4
 (32) 優先日 平成16年1月13日 (2004. 1. 13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ビターリッヒ, シュテファン
 ドイツ、67246、ディルムシュタイン、
 フォン-ゲーテ-シュトラッセ、26ベ
 ー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持体の一方の面を合成溶液で処理することによって、該一方の面に固体層を形成して被覆した膜の製造方法であって、

前記固体層を前記多孔性支持体に形成する際に、前記多孔性支持体内を不活性な流体で部分的又は完全に満たし、及び前記多孔性支持体の他方の面と接触する空間を不活性な流体で満たし、且つ前記不活性な流体の圧力及び／又は温度は、前記合成溶液と前記多孔性支持体の前記他方の面との接触を実質的に防止するように選択されることを特徴とする膜の製造方法。

【請求項 2】

前記多孔性支持体が、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、金属及び炭素からなる群から選択される材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記流体が気体であり、及び空気及び窒素から選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記流体が液体であり、及び水、及び前記合成溶液と混和性ギャップを形成する液体からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記合成溶液と前記多孔性支持体とにより形成される接触角が90°未満の場合には、前記固体層を製造する間、前記流体の圧力が、少なくとも前記合成溶液の圧力に相当する値に維持されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記合成溶液と前記多孔性支持体とにより形成される接触角が90°を超える場合には、前記固体層を製造する間、前記流体の圧力が、前記合成溶液の圧力以下の値に維持されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記層は、ゼオライト又はペロブスカイト若しくはペロブスカイト様構造を有する導電性混合酸化物からなる群から選択される結晶性材料から構成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項8】

前記層は、金属酸化物からなる群から選択される非晶質材料から構成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項の方法により得られる膜。

【請求項10】

請求項9に記載の膜を、ガス透過又はパーバレーションによる物質の分離及び流体混合物のナノろ過、限外ろ過又は精密ろ過に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成溶液を用いて支持体の被覆側を処理することによって、少なくとも1層の機能層を少なくとも1種の多孔性支持体上に含む膜を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

膜の製造方法は知られている。例えば、特許文献1は、ゼオライト膜の製造方法について開示している。かかる方法は、粒子径が1μm以上の分子篩結晶を支持体材料と接触させること（この接触は、支持体の分子篩合成溶液との接触である）と、次の被覆された支持体の熱水合成とを含んでいる。

30

【0003】

特許文献2は、ゼオライト膜の製造方法について開示し、分子篩の微結晶を第1工程で単層として基板材料に施している。次の第2処理工程で、基板材料上に薄く、連続した高密度膜を得るように結晶成長が行われる。

【0004】

従来技術である両方法は、全般的に、以下のように行われる。すなわち支持体が、溶液（合成溶液）と接触されるように行われ、この溶液から、熱水条件下で、ゼオライト結晶が発生する。

【0005】

特許文献3は、メソ多孔性及びノ又はマクロ多孔性のセラミック多通路チューブ（セラミック多チャンネルチューブ）に多孔性膜を製造する方法を開示している。この方法では、通路だけを被覆し、材料の外側は被覆されない。この製造方法では、合成溶液と、多孔性支持体材料の所定の表面との接触を回避するか、或いは支持体の細孔構造に合成溶液が存在しないように維持し、これによりこの表面が被覆されるべき層で覆われないようにすることを目的としている。

40

【0006】

特許文献4は膜の製造方法を開示している。同文献の目的は、多孔性支持体材料に不活性溶液を含浸させた後、その支持体材料を合成溶液と接触させることによって達成されている。

【0007】

50

特許文献 1 及び特許文献 2 は、以下のようにしてその目的を達成している。すなわち、支持体を合成溶液と接触させる前に、被覆しない箇所に、一時的な、又は永続するバリア層を施している。このバリア層は、被覆されない箇所において、合成溶液が支持体の細孔内に浸入することを防止する。一時的バリア層は、支持体を合成溶液で処理した後、再び取り除かれる。これは、例えば蒸発によって行うことができる。一時的バリア層の適例は、水又はグリコールである。他方、永続バリア層は、支持体材料を合成溶液と接触させた後も多孔性支持体に残っている。例示は、金属酸化物である。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】US 6 0 9 0 2 8 9

【特許文献 2】US 6 1 7 7 3 7 3

【特許文献 3】WO 0 0 / 2 0 1 0 5

【特許文献 4】EP 1 1 4 4 0 9 9

【発明の開示】

【 0 0 0 9 】

上述したバリア層は、その塗布において、追加の操作を必要とする点において不都合である。一時バリア層の場合、追加の操作としては、バリア層の除去を更に必要とする。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の目的は、基板材料の所定の領域のみ被覆することが可能となり且つ従来技術の複雑な処理を回避する膜の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明者等は、上記目的が、多孔性支持体の一方の面を合成溶液で処理することによって、該一方の面に固体層を形成して被覆した膜の製造方法によって達成されることを見出した。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記固体層を上記多孔性支持体に製造する際に、上記多孔性支持体内を不活性な流体で部分的又は完全に満たし、及び上記多孔性支持体の他方の面（非被覆側）と接触する空間を不活性な流体で満たし、且つ上記不活性な流体の圧力及び／又は温度は、上記合成溶液と上記多孔性支持体の上記他方の面（非被覆側）との接触を実質的に防止するように選択されることを特徴とする。合成溶液なる用語は、透明な溶液に限定されるものではなく；むしろ、本発明に従う方法において、合成溶液は、コロイド状又は粒子状の成分を含んでいても良い。

【 0 0 1 3 】

本願発明の場合、「実質的に」は、多孔性基板の非被覆側の少なくとも 9 0 %、好ましくは少なくとも 9 5 %、特に好ましくは少なくとも 9 9 % が合成溶液で被覆されないことを意味するとして理解される。

【 0 0 1 4 】

新規な方法は、物質の分離に用いられる複合膜の製造に特に好適である。かかる膜は、1 層以上のマクロ細孔性及び／又はメソ細孔性の層から構成される支持体と、細孔非含有又はミクロ細孔性であるか、又は支持体の細孔より小さな細孔を有する分離層と、から構成されるのが一般的である。分離層（この分離層は、たいていは、膜の厚さの僅かな部分だけで形成されている）は、物質の分離を行うもので、一方支持体は、膜の機械的安定性を保証している。新規な方法により製造される膜は、有機、有機／無機又は無機であるのが好ましい。膜が無機である場合に特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

[被覆処理]

新規な方法において、合成溶液を用いて、多孔性基板の被覆側を処理することによって、膜が製造され、その際に、基板それ自体に不活性な流体を部分的に又は完全に満たし、多孔性基板の非被覆側と接触する空間を上記の流体で満たし、そして流体の圧力及び／又は温度は、合成溶液と多孔性基板の非被覆側との接触が実質的に防止されるように選択される。

【0016】

流体の状態は、流体の圧力に基づいて確立されることが好ましい。合成溶液と支持体材料とにより形成される接触角が90°未満となる場合、流体の圧力は、合成溶液の圧力に少なくとも相当（対応）する値で保持されることが特に好ましい。合成溶液と支持体材料との接触角が90°を超える場合、流体の圧力は、高くても合成溶液の圧力に相当する値で保持されることが好ましい。従って、合成溶液と支持体材料との接触角が90°である場合、流体の圧力は、合成溶液の圧力に等しくなる。接触角の定義に関しては、Kohlrausch, Praktische Physik, 第21版 1960, 第I巻, 188頁が参照される。

【0017】

合成溶液を用いる場合、以下のことが言及可能である：支持体が親水性である場合、膜が濡れるので、接触角は90°未満になる。支持体が疎水性である場合、接触角は90°を超える。

10

【0018】

圧力は所望の手法に基づき確立可能であり、例えば、流体静力学的配置、ポンプ、バルブ、圧縮気体容器又はこれらの好適な組み合わせによって行うことができる。

【0019】

本発明の他の実施の形態において、流体と合成溶液との間の温度差が20以下、特に好ましくは10以下、特に5以下である場合に望ましい。

【0020】

合成溶液の成分の流体中への拡散、及び/又はその逆が発生し得る場合、合成溶液及び/又は流体を、その拡散がそれぞれ防止されるか、又は減速されるべき成分で完全に、又は部分的に予備飽和させることができる。合成溶液ないし流体の部分的な予備飽和とは、以下のように理解される。すなわち、流体が、その拡散が防止されるか、又は減速されるべき成分の飽和限界値に対して、少なくとも50%、好ましくは少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも99%、それぞれの流体中に予備飽和されているか、又はそれぞれの合成溶液中に流体が上記のように予備飽和していることと理解される。

20

【0021】

例えば、水性の合成溶液と気体状態の流体とを使用する場合、支持体上に層を施す前に、気体状態の流体を、水で予備飽和させることができる。同様に、流体又は合成溶液を、他の不活性な基質で飽和させることも可能である。

30

【0022】

合成溶液を支持体に被覆する間、合成溶液を静止させることができ、1回以上移動させることができ、又は交換することができる。或いは本発明の特に好ましい実施の形態において、分離層の製造に必要とされる時間の少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%に亘って特定の方向に移動させ続けることも可能である。これにより、合成溶液と支持体との接触時間中に生じる膜形成性材料の局所的な欠乏（local depletion）を防止することができる。ここで、上記膜形成性材料の局所的な欠乏は、局所的な密度差が発生する要因となり、この局所的な密度差は、対流と濃度の変動をもたらす、これらのことは、その影響を計算することが困難であり、そして、再現性のある製造、特に非常に薄い分離膜の再現性のある製造を困難にする。特定の方向への移動を伴う上記の膜合成は、例えば

40

以下の文献に記載されている：すなわち、2002年6月23日から26日に中国の大連で開催された第7回無機膜に関する国際会議で発表されたH. Richter, I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfuerst等によるSeparation and Purification Technology 32 (2003), 133-138頁。

【0023】

新規な方法において、合成溶液を特定の方向に移動させる場合、合成溶液の流速は、0.001~100cm/分とするのが好ましく、特に好ましくは0.01~10cm/分であり、特に0.01~5cm/分である。新規な方法の他の好ましい実施の形態において、流速は、基板に対する流動と同時に生じる合成溶液の圧力損失が好ましくは0.1バール未満となり、特に好ましくは0.01未満となり、特に0.002未満となるように

50

確立される。

【 0 0 2 4 】

合成溶液は、単一パスで流れても良く、すなわち、かかる溶液は、重力によって、又はポンプを用いて、貯蔵容器から基板に対して供給され、そこから収集容器に供給される。しかしながら、或いは、ポンプを用いて合成溶液を基板に対して循環させることも可能である。更に、合成溶液を、2基の貯蔵容器の間においてポンプ又はガス圧力を用いて基板に対して行ったり来たりさせることも可能である。

【 0 0 2 5 】

被覆は、1 0 0 ~ 2 5 0 で行われるのが好ましく、特に好ましくは1 4 0 ~ 2 1 0 であり、特に1 7 0 ~ 1 9 0 である。

10

【 0 0 2 6 】

合成溶液の膜形成性材料を用いた被覆中、基板を装置中に設置するのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

製造工程の間、支持体材料の被覆するべき表面を、装置内に、垂直、斜め、又は水平に挿入することができる。合成溶液と流体の間の圧力差が均等化するので、上述した変形例の最後のものが特に有利である。

【 0 0 2 8 】

合成溶液を用いて支持体の被覆側を処理することによって少なくとも1層の層を少なくとも1種の多孔性支持体に含む膜を製造する新規な方法は、膜を製造する処理全体に組み込むことができる。新規な方法より先に行われる工程は、結晶核を支持体に施すことであっても良い。下流側の工程は、例えば、揮発成分又は熱分解成分を除去する膜の熱処理が可能である。この熱処理は、場合により、熱的安定性に損傷を与える成分の除去を目的として洗浄工程の後に行っても良い。

20

【 0 0 2 9 】

新規な方法の前に結晶核を施す場合、例えば、熱水結晶化により行うことができる。従って、ゼオライトのシード層を熱水合成する方法は、当業者等によりそれ自体公知である。この場合に好適な溶液は、ケイ素源、アルミニウム源、アルカリ源、テンプレート及び水を含んでいても良い。これの例は、 SiO_2 、 NaOH 、テンプレートとしてのテトラプロピルアンモニウム化合物及び水の使用である。

【 0 0 3 0 】

被覆の後、適宜、製造された膜を、例えば水、好ましくは蒸留水で洗浄することも可能である。

30

【 0 0 3 1 】

合成溶液充填空間の、流体充填空間に対する封止は、有機ポリマー材料製のシール、例えばPTFE、ヴィトン(Viton)(登録商標)若しくはカルレズ(Kalrez)(登録商標)等のエラストマー製シール、又はグラファイト又は複合材料製のシールで行うことができる。この替わりに、支持体が、ボディ(ボディが、合成溶液充填空間を、流体充填空間に対して分離する)の構成要素であることも可能である。これは、例えば、細孔性支持体が、全セラミック製装置の一部をなす場合が該当する。

【 0 0 3 2 】

上述した熱による後処理は、例えば、封止の方法に依存して、任意に、製造した膜を被覆のために使用した装置から取り外した後に行うことができる。しかしながら、この替わりに、被覆の間、任意に支持体が挿入される装置を同様に加熱することもできる。

40

【 0 0 3 3 】

[固体層]

新規な方法で多孔性支持体に施される固体層は、細孔非含有若しくはミクロ細孔性であるか、又は支持体層の細孔より小さな細孔を有するのが好ましい。本発明の特定の実施の形態において、新規な方法で支持体に形成される層の細孔径は、0.3 ~ 100 nmの範囲であり、特に好ましくは0.4 ~ 10 nmの範囲であり、特に0.4 ~ 1 nmの範囲である。

50

【0034】

多孔性支持体に施される層は、物質の分離に特に好適である。この例示は、ガス分離、例えば水素又は酸素の気体混合物からの分離、水蒸気の蒸気若しくは気体混合物からの分離、オレフィンとパラフィンの分離、芳香族化合物と脂肪族化合物の分離、そして直鎖の炭化水素と分岐の炭化水素の分離である。

【0035】

更に、層は、パーペレーションによる水の液体混合物からの分離、そして流体混合物のナノろ過、精密ろ過又は限外ろ過に好適であることも望ましい。

【0036】

新規な方法で多孔性支持体に施される層が結晶性又は無定形の材料から構成される場合に特に好ましい。層が結晶性材料からなる場合、かかる材料は、ゼオライト又はペロブスカイト又はペロブスカイト様構造を有する導電性混合酸化物からなる群から選択されるのが好ましい。支持体材料に施される層が無定形材料（非晶質材料）からなる場合、かかる無定形材料は、金属酸化物、例えば非晶質シリカ、チタニア又はジルコニアからなる群から選択されるのが好ましい。

10

【0037】

〔流体〕

新規な方法で使用される流体は、液体又はガス状であるのが好ましい。

【0038】

新規な方法で用いられる流体がガス状である場合、空気及び窒素からなる群から選択されるのが好ましい。液体の流体を新規な方法で使用する場合、液体は、膜形成性材料（membrane-forming material）を含んでいないのが好ましい。液体の場合、流体は、例えば水、及び合成溶液と混和性ギャップを形成する液体から選択可能である。

20

【0039】

〔支持体〕

新規な方法で使用される細孔性支持体（多孔性支持体）は、酸化アルミニウム、（二）酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、金属及び炭素からなる群から選択される材料から構成されているのが好ましい。更に、支持体材料が、焼結処理された多孔性本体部の形の金属を含むのが望ましい。支持体材料は、本発明により製造される膜の機械的安定性を実質的に保証する必要がある。

30

【0040】

多孔性支持体の材料は、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の孔径を有しているのが好ましく、特に好ましくは $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましい実施の形態において、支持体は、相互に異なる平均孔径を有する複数の領域から構成され、平均孔径は、支持体の被覆側に向かって小さくなっている。

【0041】

本発明に従う方法で被覆される支持体材料は、単管（単独チューブ）の状態であって良く、この場合、被覆は外側に施されるか、又は特に好ましくは内側に施されて良い。この替わりに、当業者等にそれ自体公知である全ての多通路材料（多チャンネル要素）を用いることも可能であり、その場合、被覆は通路（チャンネル）の内側に行われるのが一般的である。更に、支持体として、毛細管又は平坦物（平坦状物体）を使用しても良く、特に毛細管の場合には、その外側を被覆可能であり、又はその内側を被覆することが特に好ましい。

40

【0042】

支持体の被覆される側と、被覆されない側との間の（支持体の被覆される側ないし被覆された側を介しては発生することのない）物質移動が抑制されるように、支持体の端部を予備処理することが好ましい。この予備処理は、例えば、封止材料、例えばそれ自体公知のガラスはんだを施すことによって行うことが可能である。この場合、封止材料は、支持体を、少なくとも合成の間封止される箇所と、本発明に従う方法で製造された膜を封止する箇所を覆う。支持体が、管状ジオメトリー又は多通路ジオメトリーである場合、封止材

50

料は、管ないし多通路要素の前面（端面）も覆うことが好ましい。

【 0 0 4 3 】

更に本発明は、新規な方法によって製造され且つ固体層を多孔性基板に含む膜に関する。

【 0 0 4 4 】

更に本発明は、新規な方法によって製造される膜を、ガス分離、例えば水素又は酸素の気体混合物からの分離、水蒸気の蒸気若しくは気体混合物からの分離、オレフィンとパラフィンの分離、芳香族化合物と脂肪族化合物の分離、そして直鎖の炭化水素と分岐の炭化水素の分離に使用する方法に関する。新規な方法によって製造される膜の他の使用法は、パーペレーションを用いる水の液体混合物からの分離及び流体混合物のナノろ過、限

10

【 0 0 4 5 】

更に、新規な方法によって製造される膜又は新規な膜は、少なくとも1種の反応物質、例えば水素又は酸素が膜を介して反応空間、例えば触媒床に供給されるか、又は少なくとも1種の反応生成物、例えば水素が膜を介して反応空間、例えば触媒床から取り除かれる膜反応器において使用可能である。

【 0 0 4 6 】

以下の実施例で本発明を説明する。

【実施例】

【 0 0 4 7 】

20

[実施例 1]

- Al_2O_3 （外径10mm、内径7mm、長さ300mm）を含み、内側の平均細孔径が60nmであり、非対称構造を有するInocermic社製（Hermsdorf、ドイツ）の単一通路チューブ（単管）（両端部が長さ20mmに亘ってガラス被覆されている）を、最初に、以下のようにシード処理した：

シード懸濁液を、Persson等による方法（Zeolites 14（1994），557頁以降）に基づき、60 の条件下、以下のモル組成：

9のテトラプロピルアンモニウムの水酸化物（1Mの水溶液、Sigma社製）、

25の SiO_2 （Koestrosol 0830、Chemiewerk Koestritz社製）、

360の H_2O 、

100の $EtOH$ 、

30

を有する溶液から2週間に亘る熱水結晶化によって調製した。

【 0 0 4 8 】

コロイドのシード結晶を遠心分離によって母液から分離し、水で数回洗浄し、その後、固体含有量を2質量%とした。

【 0 0 4 9 】

上述した単一通路チューブのシード処理を、Hudlund等（H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh（Eds.）におけるProgress in Zeolites and Microporous Material, Elsevier, Amsterdam, 1997, 2203頁以降）による方法に基づき行い、その際に単一通路チューブを、カチオン性ポリマーのレジフロク（Redifloc）4150（Nobel AB社製、スウェーデン）の0.4質量%濃度溶液中に10分間沈め、その後、シード溶液中に更に10分間沈めた。各々の操作後、支持体を蒸留水で洗浄した。このようにして処理された単一通路チューブを、乾燥させるために、室温条件下、空气中に12時間放置し、その後、1K/分で450まで加熱し、450 で1時間保持し、その後、1K/分で再び冷却した。

40

【 0 0 5 0 】

その後、単一通路チューブを、装置A内に、以下のように取り付けた。すなわち、この単一通路チューブが、上記装置の内部容積を、チューブ内側とチューブ外側に分割するように取り付けた。ガラス被覆された両方の領域で上記管を包囲するリング（ヴィトン（登録商標））を使用して、これら（両空間）を相互に封止した。装置は、管の一端部に、管の内側空間への供給管を備え、そして管の他端部に管の内側空間からの排出管を備え、

50

及び管の外側空間への供給管を備えていた。この装置は、合成装置の一部であり、次のように構成されていた。すなわち、この装置を垂直（鉛直）に立て、その下部側に位置する（管の内側空間への）供給管を、配管を介して貯蔵容器 B と連結させ、そしてその上部側に位置する（管の外側空間からの）排出管を、配管を介して凝縮器 K（冷却水に沈められたコイル管）と連結させており、これに、圧力を維持するための装置、例えばニードルバルブを連結させていた。貯蔵容器 B は、最上部に供給管を有している。この供給管及び装置 A の管の外部空間への供給管は、配管を介し、T 字形部品を介して、窒素シリンダーの減圧弁に連結されていた。装置 A 及び管の内側空間に導く供給管への配管の 3 0 0 mm 部分を、温度自動調節可能なオイルバスに沈めた。

【 0 0 5 1 】

以下の組成：すなわち、

0 . 0 3 5 のテトラプロピルアンモニウムブロミド（プラム（purum）、Fluka社製）、

1 の SiO_2 （Koestrosol 0830、Chemiewerk Koestritz社製）、

8 5 の H_2O 、

0 . 3 5 の Na_2O （ NaOH ペレットとして、Merck社製）、

を有する合成溶液を貯蔵容器に導入した。

【 0 0 5 2 】

貯蔵容器 B への供給管及び（装置 A の）管の外側空間への供給管を、配管を介して、2 個の窒素シリンダーの減圧弁に別個に連結した。貯蔵容器 B への配管に連結された減圧バルブで、9 バール（ゲージ圧）の圧力を設定し、そして（装置 A の）管の外側空間への供給管に連結された減圧バルブで 9 . 5 バール（ゲージ圧）を設定した。装置 A が存在するオイルバスを 1 5 0 まで加熱した。凝縮器 K の下流側のニードルバルブを開にし、容器 B から装置 A 及び凝縮器 K を経由した通過流を発生させた。ニードルバルブは、0 . 2 5 $\text{cm}^3/\text{分}$ の流速が単一通路チューブにおいて生じるように調節され、通過する流量は、ニードルバルブの下流側に設けられた較正収集容器を用いることによって測定された。流れを 7 2 時間保持した。その後、オイルバスの温度を 3 0 分で 9 0 まで下げた。膜を装置 A から取り出し、5 L（リットル）の蒸留水で綿密に洗浄し、その後、1 K / 分にて 4 5 0 まで加熱することにより空気下に 4 5 0 で加熱し、4 5 0 で 1 時間保持し、その後、1 K / 分にて再び冷却した。

【 0 0 5 3 】

これにより製造された膜は、水素及び六フッ化硫黄を用いた浸透測定に使用された。膜をヴィトン製の O リングで封止した試験セル中で測定を行った。最初に、セルを 1 1 0 まで加熱した。その後、試験セルの供給空間（膜チューブの内側）及び浸透空間（膜チューブの外側）の空気を抜いて 10^{-4} ミリバール（絶対圧）とし、この圧力を 3 0 分間保持した。その後、供給側に測定ガス（ H_2 又は SF_6 ）を充填して、1 バールの絶対圧の供給圧を得た。各気体のパーミアンス Q を、浸透側での時間の関数として、圧力増加の変量から計算した。これは、以下の等式：

【 0 0 5 4 】

【数 1】

$$Q = V_{\text{Permeate}} / (R T) \cdot (d p_{\text{Permeate}} / d t)_{t=0}$$

に基づく時間の関数として、浸透圧の変量における当初の増加により得られた。

【 0 0 5 5 】

結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

表に記載されたパーミアンスは、膜間圧で割った各気体の流束密度（線束）として定義された。

【 0 0 5 7 】

〔実施例２〕（比較実施例）

手順は実施例１と同様であるが、テフロン（登録商標）テープで単一溝チューブの周囲を囲ってから装置Ａに設置し、そして合成中に外側を合成溶液と接触させた。

【００５８】

このようにして製造された膜を用いた浸透測定の結果を同様に表１に示す。

【００５９】

測定データを比較すると、新規な方法に基づき製造された膜は、ほぼ同じ選択透過性において、両方の物質に関して実質的に高いパーミアンスを有していることが示された。

【００６０】

【表１】

10

表１

実施例による 製造方法	H ₂ パーミアンス	S F ₆ パーミアンス	選択透過性
	mol/(m ² h bar)	mol/(m ² h bar)	H ₂ /S F ₆
1	705	36	19.4
2	426	22	19.7

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 1 B	39/02	(2006.01)	B 0 1 D 61/14
C 0 4 B	41/85	(2006.01)	C 0 1 B 39/02
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	C 0 4 B 41/85 C
			H 0 1 B 13/00 5 0 3 Z

- (72)発明者 フォス, ハルトヴィッヒ
ドイツ、6 7 2 2 7、フランケンタール、ヴァインビートリング、1 9
- (72)発明者 シューフ, グンター
ドイツ、6 7 0 7 1、ルートヴィッヒスハーフェン、ウルリヒ - ファウ - フテン - シュトラーセ、5
- (72)発明者 ディーフェンバッハー, アルミン
ドイツ、7 6 7 2 6、ゲルマースハイム、モーツァルトシュトラーセ、3 1
- (72)発明者 ノアク, マンフレート
ドイツ、1 2 6 8 3、ベルリン、マイスヴェーク、9 2
- (72)発明者 シェーファー, ローラント
ドイツ、7 3 4 3 0、アーレン、クルフェスシュトラーセ、2 1
- (72)発明者 フォイクト, インゴルフ
ドイツ、0 7 7 4 3、イエーナ、アン、デア、オイレ、2 4
- (72)発明者 リヒター, ハネス
ドイツ、0 7 6 2 9、ヘルムスドルフ、ミヒャエル - ファザディー - シュトラーセ、1
- (72)発明者 カロ, ユルゲン
ドイツ、1 3 1 2 9、ベルリン、ミューレンシュトラーセ、3 2

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 8 3 7 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 2 5 3 2 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D61/00-71/82
C02F1/44
B01D53/22