(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5109567号
(P5109567)

(45)発行日　平成24年12月26日(2012.12.26)　(24)登録日　平成24年10月19日(2012.10.19)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 63/02	(2006.01)	B01D	63/02	
B01D 53/22	(2006.01)	B01D	53/22	
B01D 71/02	(2006.01)	B01D	71/02	500

請求項の数 5　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2007-265136 (P2007-265136)
(22)出願日　平成19年10月11日 (2007.10.11)
(65)公開番号　特開2009-90246 (P2009-90246A)
(43)公開日　平成21年4月30日 (2009.4.30)
審査請求日　平成22年9月17日 (2010.9.17)

(73)特許権者　000004385
ＮＯＫ株式会社
東京都港区芝大門１丁目１２番１５号
(74)代理人　100066005
弁理士　吉田　俊夫
(74)代理人　100114351
弁理士　吉田　和子
(72)発明者　宇田　徹
神奈川県藤沢市辻堂新町４－３－１　ＮＯＫ株式会社内
(72)発明者　幸田　穣
神奈川県藤沢市辻堂新町４－３－１　ＮＯＫ株式会社内

審査官　富永　正史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔質セラミックス中空糸膜モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一方の片端側管内部をガラス材または無機接着剤により封止した多孔質セラミックス中空糸膜が、束着管の一方の端部に嵌装一体化された貫通孔穿設平板の貫通孔に挿入され、ガラス材または無機接着剤による封止処理が行われている多孔質セラミックス中空糸膜片端部と貫通孔との間の間隙に耐熱性繊維を充填して束着管に中空糸膜を固定し、ガラス材または無機接着剤による封止処理を行っていない多孔質セラミックス中空糸膜他方の片端部と束着管の他方の端部に嵌装一体化された貫通孔穿設平板の貫通孔との間隙にガラス材または無機接着剤を充填した多孔質セラミックス中空糸膜モジュールにおいて、ガラス材または無機接着剤による封止処理を行っていない多孔質セラミックス中空糸膜他方の片端部と貫通孔との間の間隙にガラス材または無機接着剤を充填した束着管の一方片端部に鍔が設けられ、ハウジングに収容された束着管とハウジングとの装着が金属製C-リングガスケットを介して行われた中空糸膜モジュール。

【請求項２】

束着管として1個または複数のガス給排気用開口部を有するものが用いられた請求項１記載の多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。

【請求項３】

多孔質セラミックス中空糸膜群全体が1本の束着管内に収容されており、該束着管はその中央部分に切欠部が設けられているものが用いられた請求項２記載の中空糸膜モジュール。

【請求項４】
ハウジングが、その片端部に金属ベローズ管が溶接接合されたものである請求項１記載の中空糸膜モジュール。
【請求項５】
多孔質セラミックス中空糸膜群外周部に供給される加熱ガスに対して用いられる請求項１または４記載の多孔質セラミックス中空糸膜モジュール。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、多孔質セラミックス中空糸膜モジュールに関する。さらに詳しくは、耐熱的衝撃性を有する多孔質セラミックス中空糸膜モジュールに関する。
【背景技術】
【０００２】
膜形成性高分子物質の有機溶媒溶液中にAl_2O_3、SiO_2、ZrO_2等のセラミックス粉末を高充填した紡糸原液を用いて乾湿式紡糸し、得られた複合中空糸膜を焼成することにより、孔径が約0.1～6μm、外径が約0.5～4mm程度の多孔質セラミックス中空糸膜が得られることは周知である。
【特許文献１】特公平５－６６３４３号公報
【０００３】
この多孔質セラミックス中空糸膜は、それ単体でも水処理などのロ過膜として用いることができるが、化学的安定性および熱安定性が高いため、有機分離膜が適用できない工程への分離膜としての利用が期待されている。また、これを支持体として用い、中空糸膜表面にシリカ層などの機能性分離層を複合、形成させることにより、ガス分離膜としての利用も図られる。この場合、これらの多孔質セラミックス中空糸膜は、1本乃至数百本程度をアルミナ、ジルコニア等からなる束着管に収容させた膜モジュールの状態で用いられる。
【０００４】
ここで多孔質セラミックス中空糸膜は、それ1本では処理量が少ないため、その複数本束ねてバンドル化し、さらにモジュール化する必要がある。一方、ガス分離膜が使用される環境は総じて高温であるため、バンドル化およびその後束着管に収容してモジュール化するに際して、多孔質セラミックス中空糸膜の両端部を容器に接着固定する場合には、高温下における使用において中空糸膜と容器との熱膨張差から生じる応力によって、中空糸膜が破損するといった問題があった。
【０００５】
かかる応力を緩和するために、ガス分離膜と容器との間にバネを介在させたもの(特許文献２)や、容器の一部がベロー構造となったもの(特許文献３)などが提案されているが、いずれの場合もガス分離膜をバンドル化するに際して中空糸両端部を円筒容器に接着固定するため、中空糸と円筒容器との間の熱膨張差から生じる応力によって中空糸膜が破損するおそれがある。
【特許文献２】特開昭４９－４５２１２号公報
【特許文献３】特開平４－５９０２９号公報
【０００６】
一方、ガス分離膜の一端部側のみを接着固定し、吊り下げ状に支持するもの(特許文献４)が、またU字形の多孔質セラミックス中空糸膜の両端部を接着固定し、吊り下げ状に支持するもの(特許文献５)が提案されている。しかるに、これらは取扱い時にぶつけたり、振動するような環境で使用する場合には、ガス分離膜の固定部が容易に破損するおそれがある。また、ゴム製0-リング等のパッキンで固定すれば振動等には若干強くなるものの、その場合には有機物質が耐え得ない300℃以上では使用することができず、さらにガス分離膜が多孔質セラミックス中空糸膜のように径の細いものになると、それぞれの中空糸膜をゴム製0-リングで固定することは作業が非常に煩雑となる。

【特許文献４】特開平１１－１１６２０４号公報
【特許文献５】特開２００１－２１２４２２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の目的は、多孔質セラミックス中空糸膜を束着管に収容させた多孔質セラミックス中空糸膜モジュールにおいて、熱的衝撃に対する耐性のあるものを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
かかる本発明の目的は、一方の片端側管内部をガラス材または無機接着剤により封止した多孔質セラミックス中空糸膜が、束着管の一方の端部に嵌装一体化された貫通孔穿設平板の貫通孔に挿入され、ガラス材または無機接着剤による封止処理が行われている多孔質セラミックス中空糸膜片端部と貫通孔との間の間隙に耐熱性繊維を充填して束着管に中空糸膜を固定し、ガラス材または無機接着剤による封止処理を行っていない多孔質セラミックス中空糸膜他方の片端部と束着管の他方の端部に嵌装一体化された貫通孔穿設平板の貫通孔との間隙にガラス材または無機接着剤を充填した多孔質セラミックス中空糸膜モジュールにおいて、ガラス材または無機接着剤による封止処理を行っていない多孔質セラミックス中空糸膜他方の片端部と貫通孔との間の間隙にガラス材または無機接着剤を充填した束着管の一方片端部に鍔が設けられ、ハウジングに収容された束着管とハウジングとの装着が金属製C-リングガスケットを介して行われた中空糸膜モジュールによって達成される。
【発明の効果】
【０００９】
本発明にかかる多孔質セラミックス中空糸膜モジュールは、多孔質セラミックス中空糸膜群の両端部が束着管に固定されてはいるものの、一方の片端部は耐熱性繊維で固定されるにとどまっているため、中空糸膜モジュール取扱い時における衝撃あるいは振動が生じるような環境で使用する場合にも、中空糸が容易に破損するおそれがないといったすぐれた効果を奏する。
【００１０】
その一方で、中空糸膜の一方の片端部の封止にはガラス材または無機接着剤が、また中空糸膜の他方の他端部と平板貫通孔との接着にはガラス材または無機充填剤が用いられており、さらに束着管と金属製ハウジングの封止は金属製C-リングガスケットを用いることで、高温下における高い機密性をも達成せしめるといった効果を併せて奏する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
図１は、本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの束着管-ハウジング装着前の一態様を示すその斜視図であり、多孔質セラミックス中空糸膜５群の束着管１への収容は、束着管両端部に嵌装一体化されている貫通孔穿設平板３、一般には目皿状のものの貫通孔に挿入することにより行われる。
【００１２】
多孔質セラミックス中空糸膜としては、一般にAl_2O_3、Y_2O_3、MgO、SiO_2、Si_3N_4、ZrO_2等の粉末を分散させた高分子物質の有機溶媒溶液を紡糸原液として用い、それを乾湿式紡糸した後焼成して得られる、孔径が約0.1～6μm、好ましくは約0.2～2μmの多孔質膜が用いられる。これらの中空糸膜は、外径が約0.5～4mm程度、好ましくは約1～3mm程度であって、その膜厚が約0.1～0.5mm程度、好ましくは約0.15～0.3mm程度のものが、1本乃至数百本程度、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ガラス等からなるセラミックス製束着管に部分的にまたは全体的に収容された状態で用いられる。
【００１３】
このとき、多孔質セラミックス中空糸膜の一方の片端部については、端部より長さ約1

～10㎜、好ましくは約3～5㎜の部分の管内にガラスペーストまたは無機接着剤を塗布して、さらに乾燥および900～1200℃、30～90分間加熱することにより封止処理されている。

【００１４】

束着管としては、気密性を有するものであれば任意のものを用いることができるが、好ましくは気密性と耐熱性とを有するアルミナ、シリカ、ガラス等の管状物が用いられ、さらに好ましくは多孔質セラミックス中空糸膜と同材質ものが用いられる。ただし、必ずしも多孔質セラミックス中空糸膜と束着管の熱膨張係数が同じである必要はない。

【００１５】

ここで図１に示されるように、束着管１円筒部側面にはその両端部分を少くとも約5～30㎜、好ましくは約10～20㎜を残し、その残余の中央部分の円周の約1/4～1/2、好ましくは約1/3～1/2の大きさで切り欠いた構造の切欠部分２が形成されている。この切欠部分２は、膜モジュールによるガス分離を行う際、中空糸膜外周部へのガスの供給および排気を行うために必要とされる。このようなガス給排気用開口部は、必要に応じて複数設けることもできる。

【００１６】

また、束着管１の両端部には、一般には目皿状の貫通孔を有する平板３が一体化されており、かかる貫通孔に多孔質セラミックス中空糸膜５を挿入して固定することで、多孔質セラミックス中空糸膜モジュールが作製される。ここで、中空糸膜の平板への固定は、ガラス材または無機接着剤で封止処理が行われている中空糸膜の一方の片端部と束着管の一方端部の平板に設けられている貫通孔との間の間隙には耐熱性繊維を詰めることにより、またガラス材または無機接着剤で封止処理されていない中空糸の他方の片端部と束着管の他端部の平板に設けられている貫通孔との間の間隙にはガラスペーストを塗布し、ガラス材の乾燥および加熱を行うか、無機接着剤を用いて接着することにより行われる。耐熱繊維は、使用環境に耐えうるものなら何でも良く、例えばシリカ繊維、アルミナ繊維、セラミックス繊維またはカーボン繊維などが挙げられ、好ましくはアルミナ繊維が用いられる。

【００１７】

図２に、貫通孔穿設平板３の貫通孔に管内部がガラス材または無機接着剤で封止処理６された中空糸膜５の一方の片端部を挿入し、その中空糸膜片端部と束着管片端の平板３に設けられている貫通孔との間の間隙に耐熱性繊維７を詰めて固定している態様の断面図を示す。耐熱繊維による固定は、強固なものではないので、熱膨張による変位に対して中空糸膜は容易に動き得ることとなる。すなわち、多孔質セラミックス中空糸膜は、両末端部が貫通孔穿設平板３を介して束着管に固定されてはいるものの、一方の片端側は耐熱性繊維で固定されるにとどまっているため、中空糸膜モジュール取扱い時にぶつけたり、あるいは振動が生じるような環境で使用する場合にも中空糸が容易に破損するおそれがなくなるのである。

【００１８】

平板３としては、その厚さが約3～10㎜、好ましくは約4～6㎜で、またその貫通孔が、中空糸膜の直径より0.1～0.8㎜、好ましくは0.3～0.5㎜程大きい構造のものが用いられる。

【００１９】

また、中空糸膜のガラス材または無機接着剤による封止処理が行われていない端部が固定されている束着管の一方の端部には、円盤状の鍔８が束着管外周部に一体化して設けられる。これは、中空糸膜固定後の束着管をハウジングに装着するために必要となる。図３に鍔部装着側束着管の側面図を示す。この図では、７本の中空糸膜がモジュールを形成している。これに対して、中空糸膜管内部をガラス材または無機接着剤で封止した部分についてはこれ以上の封止は不要であり、さらにその部分の束着管には片端固定のみで支持できる十分な強度があるため、鍔を必要とはしない。

【００２０】

束着管のハウジングへの装着は、例えば金属製、例えばSUS製のC-リングガスケット９

などを用いて行われる。ここで、ガラス材または無機接着剤による封止処理が行われた中空糸端部が固定されている束着管端部に鍔部が設けられていないのは、ハウジング１０外から中空糸膜内管部にガスを導入し、または中空糸膜内管部からハウジング１０外にガスを排出する必要があるためである。図４に示されるように金属製C-リングガスケット９を用いて束着管を固定することで、有機物質が耐え得ない高温、例えば300～800℃といった高温下における使用にあっても、高い機密性を確保することが可能となる。

【００２１】

ハウジングとしては、好ましくは片端に金属ベローズ管が溶接接合された金属製の円筒形ハウジングなどが用いられる。このようなハウジングを用いることにより、セラミックス製束着管と金属製ハウジングとの熱膨張差から生じる変位により応力がかかることはなく、中空糸および束着管の破損を回避することができる。

【００２２】

なお、符号１１はガス供給側入口、１２はガス供給側出口、１３はガス透過側出口をそれぞれ指示している。

【実施例】

【００２３】

次に、実施例について本発明を説明する。

【００２４】

実施例

ガス給排気用開口部(長孔形状の切欠部分)を設けた外径38㎜、内径33㎜、長さ350㎜のアルミナ製束着管の両端部にそれぞれ嵌装一体化されている、内径3.3㎜の貫通孔を穿設した厚さ5㎜のアルミナ製目皿の各貫通孔に、外径2.9㎜、長さ330㎜の多孔質アルミナ中空糸膜５を7本を挿入した。この多孔質アルミナ中空糸膜の一方の片端側は、その管内部にガラスペーストを塗布、乾燥および1100℃で1時間加熱することにより封止処理されている。ここで、ガラスペーストと同様に、無機接着剤を用いることもできる。

【００２５】

次いで、束着管の鍔部を有する端部については、中空糸管内を封止していない端部と目皿貫通孔との間の間隙にガラスペーストを塗布して乾燥を行い、さらに1100℃で1時間加熱することにより中空糸膜と目皿貫通孔とを接着固定した。また、中空糸膜管内を封止した一方の片端部と束着管他端部の目皿貫通孔との間の間隙にシリカ繊維を詰めて固定した。

【００２６】

ガラス材による封止処理を行っていない多孔質セラミックス中空糸膜他方の片端部と貫通孔との間隙にガラス材または無機接着剤を充填した束着管の一端部には、円盤状の鍔が設けられており、中空糸膜固定後の束着管を、ベローズが溶接されたSUS製円筒容器に挿入し、SUS製C-リングガスケット(イーグル工業製品Cシール)で束着管の鍔８とSUS製円筒容器の間隙を封止することにより、モジュールを作製した。

【００２７】

得られたモジュールを、650℃で1時間加熱した後、束着管を取り出して多孔質アルミナ中空糸および束着管の状態を目視にて確認したところ、いずれも割れはみられなかった。

【００２８】

比較例

実施例において、中空糸管内を封止した端部についても目皿貫通孔との間隙にガラスペーストを塗布して乾燥を行い、さらに1100℃で1時間加熱することにより中空糸膜群と束着管を接着固定し、得られたモジュールを、650℃で1時間加熱した後、束着管を取り出して多孔質アルミナ中空糸および束着管の状態を目視にて確認したところ、多孔質アルミナ中空糸に割れが確認された。

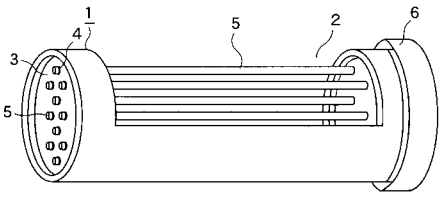
【図面の簡単な説明】

【００２９】

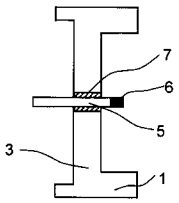
【図１】本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの束着管-ハウジング装着

前の一態様を示す斜視図である。
【図２】多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの封止処理された片端部を示す断面図である。
【図３】本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールの鍔部が設けられた側を示す側面図である。
【図４】本発明に係る多孔質セラミックス中空糸膜モジュールをハウジングに収容した一態様を示す断面図である。
【符号の説明】
【００３０】
１　束着管
２　切欠部分
３　平板
４　ガラス材
５　多孔質セラミックス中空糸膜
６　ガラス材封止処理部位
７　耐熱性繊維
８　鍔
９　C-リングガスケット
１０　ハウジング
１１　ガス供給側入口
１２　ガス供給側出口
１３　ガス透過側出口
１４　スペーサー
１５　受け

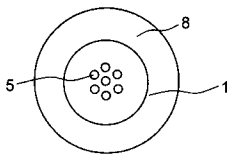
【図１】



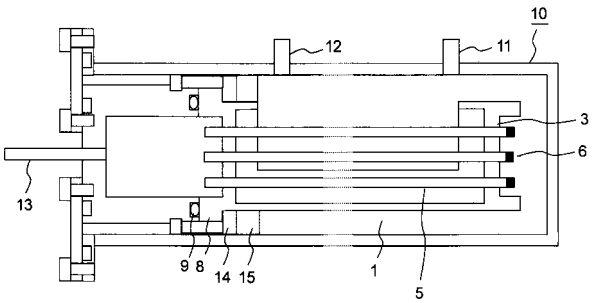
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０００－３１２８１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１８１２４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０１９４２２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３５１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０１５１４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２５１１６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ　６１／００－７１／８２