

(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
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/081841 A1

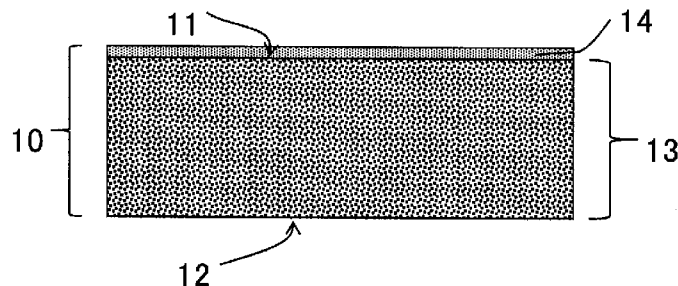
- (51) 国際特許分類:
C04B 41/85 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) *C01B 37/02* (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01) *C01B 39/48* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004603
- (22) 国際出願日: 2016年10月17日(17.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-219518 2015年11月9日(09.11.2015) JP
- (71) 出願人: 公益財団法人地球環境産業技術研究機構 (RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH) [JP/JP]; 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 余語 克則(YOGO, Katsunori); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内 Kyoto (JP). 来田 康司(KIDA, Koji); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内 Kyoto (JP). 中嶋 洵(NAKAJIMA, Jun); 〒6190292 京都府木津川市木津川台9丁目2番地 公益財団法人地球環境産業技術研究機構内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 河崎 真一, 外(KAWASAKI, Shinichi et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル 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, 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, JP, KE, KG, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CRYSTALLINE SILICA MEMBRANE COMPLEX AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND FLUID SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: 結晶性シリカ膜複合体およびその製造方法、並びに流体分離方法



(57) Abstract: This crystalline silica membrane complex includes a porous substrate and a pure silica membrane formed on a surface of the porous substrate, the pure silica membrane having a CHA type crystal structure and a permeance ratio of H_2 to SF_6 (H_2/SF_6) of over 10. The crystalline silica membrane complex is produced by contacting the porous substrate, on which crystalline silica powder having a CHA type crystal structure is applied, with an aqueous suspension that includes water, a silica material, an organic structure directing agent, and hydrofluoric acid, and performing hydrothermal synthesis, with the proviso that the silica material contains the crystalline silica powder having a CHA type crystal structure.

(57) 要約: 多孔質基材と、多孔質基材の表面に形成されたピュアシリカ膜と、を具備し、ピュアシリカ膜が、CHA型結晶構造を有し、 H_2 と SF_6 とのパーミアンス比: H_2/SF_6 が、10を超える、結晶性シリカ膜複合体であり、水、シリカ材料、有機構造規定剤およびフッ化水素酸を含む水性懸濁液に、CHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末が塗布された多孔質基材を接触させて水熱合成を行うことにより製造され、ただし、シリカ材料はCHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末を含む。



WO 2017/081841 A1

明 細 書

発明の名称：

結晶性シリカ膜複合体およびその製造方法、並びに流体分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、フレームワークが実質的にアルミニウムを含まない結晶性ピュアシリカ膜を有する結晶性シリカ膜複合体に関する。

技術背景

[0002] ガスおよび／または液体（以下、流体と総称する）を分離し、精製する技術として、吸着分離法、吸収分離法、蒸留分離法、深冷分離法、膜分離法などが知られている。これらの中では、膜分離法が、省エネルギーの観点から有望視されている。膜分離法によれば、相変化を伴わずに分子を分離でき、装置のコンパクト化も可能である。

[0003] 膜分離法で用いる分離膜として、高分子膜、有機無機複合膜なども開発されているが、耐熱性、耐圧性および耐久性に優れる点で無機膜が望ましい。シリカ膜は、 Si-O 結合で形成されたシリカ（二酸化ケイ素）のフレームワーク（シリカネットワーク）を基本骨格とするため、無機膜に分類される。シリカ膜は、シリカネットワークよりも小さな分子を透過させ、大きな分子の透過を阻害するため、分子ふるい膜として利用できる。一般にシリカ膜は、ゾルーゲル法（液相反応）、CVD法（気相反応）などで合成されるが、これらの方法では非晶質のシリカネットワークが形成される。

[0004] しかし、非晶質シリカ膜は、水分の影響を受けやすく、高温の水蒸気に曝露されるとフレームワークが変性し、分子ふるい能が低下する。これに対し、ゼオライトポロジーを有する結晶性ピュアシリカを分離膜として用いることで、分離膜の耐水蒸気性を高めることができる。

[0005] 一般的なゼオライトは、結晶性アルミノシリケートとして知られており、シリカとアルミナ（酸化アルミニウム）を主成分とし、電荷補償としてアルカリ金属カチオンを含む多孔質材料である。結晶性アルミノシリケートは、

結晶性ピュアシリカに比べて分離膜を形成しやすく、製造が容易である。しかし、アルミノシリケートは、水分子の吸着による分子の透過阻害があることや、耐水蒸気性、耐薬品性、熱的安定性に乏しいことが知られている。なお、非特許文献1は、CHA型アルミノシリケート膜を提案している。

[0006] 一方、結晶性ピュアシリカは、フレームワークにアルミニウムを含まないため、疎水性が高く、耐水蒸気性、耐薬品性、熱的安定性に優れている。結晶性ピュアシリカの代表例として、特許文献1～3では、DDR型ピュアシリカゼオライト（Si-DDR）、特許文献4および非特許文献2では、MFI型ピュアシリカゼオライト（Si-MFI）が報告されており、これらを分離膜として利用できることも報告されている（特許文献5、6）。また、非特許文献3は、CHA型ピュアシリカゼオライト（Si-CHA）粉末の製造方法を提案している。更に、余語らは、Si-CHAおよびこれを用いた二酸化炭素分離方法を提案している（特許文献7、8）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2005-67991号公報
特許文献2：特開2004-105942号公報
特許文献3：国際公開第2007/119286号パンフレット
特許文献4：特開2010-208948号公報
特許文献5：特開2003-159518号公報
特許文献6：特開2005-289735号公報
特許文献7：特開2009-114007号公報
特許文献8：特開2009-214101号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：J. Mater. Chem. A, 2, 13083-13092 (2014)
非特許文献2：Micropor. Mesopor. Mater., 108, 136-142 (2008)
非特許文献3：Chem. Commun., 1881 (1998)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] S i - M F I は、3次元細孔構造が発達しており、細孔容積も大きいいため、流体透過速度（パーミアンス）の大きな分離膜を形成することができる。しかし、S i - M F I の細孔は、開口径が $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ もしくは $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ と大きく、分子ふるい能が不十分であり、所望の選択性を得ることが困難である。
- [0010] 一方、S i - D D R の細孔は、開口径が $3.6 \times 4.4 \text{ \AA}$ であることから、分子ふるい能に優れ、良好な選択性を得やすい点でメリットがある。しかし、S i - D D R の細孔は、2次元細孔構造であり、細孔容積も小さいため、所望のパーミアンスを得ることが困難である。
- [0011] S i - C H A は、開口径 $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$ の3次元細孔を有するとともに、大きなキャビティを有する。S i - C H A の細孔容積は、S i - M F I と S i - D D R の中間に位置し、所望のパーミアンスと選択性を両立できるものと期待される。
- [0012] しかし、S i - C H A は、限られた条件下で生成する。具体的には、S i - C H A は、水分量が極めて少ない（もしくは固体の）水性懸濁液から結晶化するため、分離膜の生産性が低いという欠点がある。また、S i - C H A の結晶は、分散性の良好な孤立粒子となる傾向があるため、多孔質基材の表面に緻密膜として生成させることが困難である。よって、現在までに、所望の分子ふるい能を有する緻密なS i - C H A 膜の合成例は報告されていない。
- [0013] 上記に鑑み、本発明は、C H A 型結晶構造を有するピュアシリカ膜（S i - C H A 膜）を、多孔質基材の表面に緻密膜として形成する有効な方法と、優れた分子ふるい能を有する結晶性シリカ膜複合体とを提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の一局面は、多孔質基材と、前記多孔質基材の表面に形成された結

晶性ピュアシリカ膜と、を具備し、前記ピュアシリカ膜が、C H A型結晶構造を有し、 H_2 と SF_6 とのパーミアンス比： H_2/SF_6 が、10を超える、結晶性シリカ膜複合体に関する。

[0015] 本発明の他の局面は、(i) 第1表面および第2表面を有するとともに、前記第1表面と前記第2表面とを連通させる細孔を有する多孔質基材を準備する工程と、(ii) 前記第1表面および前記第2表面から選択される少なくとも一方に、C H A型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末を塗布する工程と、(iii) 水、シリカ材料、有機構造規定剤(S D A)およびフッ化水素酸(H F)を含む水性懸濁液を調製する工程と、(iv) 前記水性懸濁液に、前記多孔質基材の前記結晶性シリカ粉末が塗布された前記表面を接触させ、前記表面に、水熱合成により、C H A型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカ膜を成長させる工程と、を含み、前記シリカ材料が、C H A型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末を含む、結晶性シリカ膜複合体の製造方法に関する。

[0016] 好ましい形態において、前記多孔質基材は、第1表面および第2表面を有するとともに、前記第1表面と前記第2表面とを連通させる細孔を有し、前記第1表面および前記第2表面の少なくとも一方に、前記ピュアシリカ膜が形成されている。このとき、本発明の更に他の局面は、上記結晶性シリカ膜複合体を用いて混合流体から特定成分を分離する流体分離方法であって、(i) 前記第1表面および前記第2表面の一方で前記細孔と連通する第1空間に、前記ピュアシリカ膜に対するパーミアンスが互いに異なる第1成分と第2成分とを含む混合流体を供給する工程と、(ii) 前記第1表面および前記第2表面の他方で前記細孔と連通する第2空間から、前記ピュアシリカ膜を透過した透過流体を回収し、前記第1空間から非透過流体を回収する工程と、を有する、流体分離方法に関する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、多孔質基材の表面に緻密に形成されたC H A型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカ膜(S i -C H A膜)を得ることができる。よって、耐水蒸気性、耐薬品性、熱的安定性に優れ、かつ優れた分子ふるい能

を有する結晶性シリカ膜複合体を提供することができる。結晶性シリカ膜複合体は、様々な流体分離方法に適用することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]結晶性シリカ膜複合体の構造の一例を概念的に示す拡大断面図である。
- [図2]筒状の結晶性シリカ膜複合体の一例を概念的に示す斜視図である。
- [図3]比較例1および実施例1～4の膜生成物の表面の走査型電子顕微鏡写真（SEM像）である。
- [図4A]実施例1の膜生成物の断面のSEM像である。
- [図4B]実施例1の膜生成物の断面構造の概念図である。
- [図5]各種プローブガスの透過試験行うための装置の概略図である。
- [図6]実施例1で調製したSi-CHA粉末に対するプロピレンおよびプロパンの吸着等温線（a）および参考例3で調製したCHA型アルミノシリケート粉末に対するプロピレンおよびプロパンの吸着等温線（b）である。
- [図7]浸透気化分離によるアルコール水溶液からの脱水試験を行うための装置の概略図である。

発明を実施するための形態

- [0019] 本発明に係る結晶性シリカ膜複合体は、多孔質基材と、多孔質基材の表面に形成された結晶性ピュアシリカ膜と、を具備する。ただし、ピュアシリカ膜は、CHA型結晶構造を有し、かつ緻密で、高い選択性を有する。具体的には、 H_2 と SF_6 とのパーミアンス比： H_2/SF_6 は、10を超え、50以上もしくは100以上になり得る。ピュアシリカ膜では、CHA型結晶がランダムオリエンテーションで析出しているが、外観上は均質な膜を形成している。
- [0020] ここで、ピュアシリカ膜とは、結晶構造のフレームワークが実質的にアルミニウムを含まない結晶性シリカで形成された膜をいう。ピュアシリカ膜を形成する結晶性シリカは、微量の不純物を含むことは許容されるが、結晶性シリカに含まれるケイ素および酸素以外の第三元素の含有量は、1質量%以下であることが望ましい。このような不純物もしくは第三元素は、例えば多

孔質基材から溶け出して結晶性シリカに混入する。なお、結晶性シリカが微量のアルミニウムを含む場合でも、アルミニウム含有量が1質量%以下であれば、実質的にアルミニウムを含まないと見なすことができる。

[0021] CHA、DDR、MFIなどの表示は、International Zeolite Association (IZA) が定めるゼオライトの構造を規定するコードであり、例えばCHA型ゼオライトといえば、チャバサイト (chabazite) と同等の結晶構造を有するゼオライトであることを示している。

[0022] パーミアンス比とは、2種の流体について測定される透過速度 (パーミアンス: $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) もしくは透過率の比率であり、分離膜の選択性を示す指標となる。ピュアシリカ膜の緻密性が低下し、膜の欠陥が多くなると、パーミアンス比: H_2/SF_6 はクヌーセン係数比に近づく。すなわち、パーミアンス比が大きいほど、ピュアシリカ膜は緻密であるといえる。

[0023] CHA型結晶構造を有する緻密なピュアシリカ結晶は、大きな細孔容積を有し、例えば $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、更には $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の細孔容積を達成することができる。細孔容積が大きいことにより、流体のパーミアンスが高くなるため、ピュアシリカ膜による流体の分離および精製を効率よく行うことができる。

[0024] ピュアシリカ膜による H_2 のパーミアンスは、例えば $5 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ を超え、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以上を達成することも可能である。ただし、過度に高いパーミアンスは、ピュアシリカ膜の緻密性が低く、欠陥が多いことを意味する。 H_2 のパーミアンスは、例えば $1 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 未満であり、 $5 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下であることが好ましい。

[0025] ピュアシリカ膜は、高い選択性を有するため、 CO_2 と N_2 とのパーミアンス比: CO_2/N_2 も大きく、例えば2を超え、3以上もしくは5以上を達成することもできる。

[0026] ピュアシリカ膜の厚さは、特に限定されないが、欠陥の小さい膜を形成するとともに、高い選択性を実現する観点からは、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが

好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ もしくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、多孔質基材の表面に形成されたピュアシリカ膜は、通常、多孔質基材とシリカとの複合層を有する。上記ピュアシリカ膜の厚さの好ましい範囲は、複合層を除いた場合の厚さの範囲である。

[0027] 多孔質基材の材質は、耐久性の観点から、無機材料であることが望ましく、通気性を有するセラミックスや金属の焼結多孔質体であることが好ましい。セラミックスとしては、例えば、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コージェライト、チタニアなどの金属酸化物を用いることができる。さらには、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、チタンなどの金属、窒化ケイ素、炭化ケイ素などの窒化物および炭化物も用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 多孔質基材の形状は、特に限定されないが、通常、第1表面および第2表面を有するとともに、第1表面と第2表面とを連通させる細孔を有する。このとき、第1表面および第2表面の少なくとも一方に、結晶性ピュアシリカ膜が形成されていればよい。

[0029] 図1に、第1表面11と第2表面12とを有する多孔質基材13と、第1表面11に形成された結晶性ピュアシリカ膜14と、を具備する結晶性シリカ膜複合体10の拡大断面図を概念図で示す。図2には、筒状の多孔質基材13Aと、その外周面に形成された結晶性ピュアシリカ膜14Aと、を具備する結晶性シリカ膜複合体10Aの斜視図を概念図で示す。

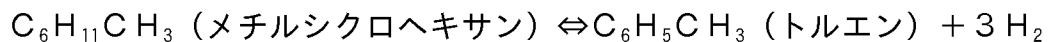
[0030] 結晶性シリカ膜複合体は、混合流体から特定成分を分離する流体分離方法に使用することができる。例えば、第1表面および第2表面の一方で多孔質基材の細孔と連通する第1空間に、結晶性ピュアシリカ膜に対するパーミアンスが互いに異なる第1成分と第2成分とを含む混合流体を供給すると、第1成分および第2成分のいずれかが優先的に結晶性ピュアシリカ膜と多孔質基材の細孔を通過する。その結果、第1空間に供給された混合流体とは組成の異なる透過流体が、第1表面および第2表面の他方で多孔質基材の細孔と連通する第2空間に移動する。透過流体を回収し、必要に応じて、同様の操

作を繰り返せば、第1成分または第2成分を分離することができる。

[0031] 結晶性シリカ膜複合体の具体的な用途としては、天然ガスまたはバイオガスの精製、有機ハイドライドを利用する水素輸送、軽質炭化水素の精製、アルコール、酢酸などの脱水などが挙げられる。

[0032] 天然ガスおよびバイオガスは、主成分としてメタンを含み、副成分として二酸化炭素、一酸化炭素、窒素およびC₂以上の炭化水素（エタン、プロパンなど）よりなる群から選択される少なくとも1種を含む混合流体である。例えばバイオガスは、メタンの他に二酸化炭素を多く含む。バイオガスを第1空間に供給すると、パーミアンスの高い二酸化炭素（第1成分）が第2空間に移動し、第1空間でメタン（第2成分）が濃縮される。また、高炉ガスは、有用成分である水素（第1成分）と、二酸化炭素、一酸化炭素および窒素よりなる群から選択される少なくとも1種（第2成分）とを含む混合流体である。結晶性シリカ膜複合体を用いることで、メタンや水素を濃縮することができる。

[0033] 有機ハイドライドを利用する水素輸送とは、例えば式（1）：



の可逆反応を利用して、水素を有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン）として輸送することをいう。有機ハイドライドの脱水素反応を行うと、水素（第1成分）と芳香族化合物（第2成分）とを含む混合流体が生成する。結晶性シリカ膜複合体を用いることで、混合流体から芳香族化合物（トルエン）を除去し、第1成分である水素を濃縮することができる。高温低圧の条件下では、メチルシクロヘキサンからの脱水素反応が優勢となり、低温高圧の条件下では、トルエンの水素化反応（水素添加反応）が優勢となる。脱水素で生成するトルエンは、再び水素添加され、有機ハイドライドとしてリサイクル利用される。

[0034] 軽質炭化水素を精製するには、通常、複数段階の蒸留を繰り返すことが必要である。例えば、汎用樹脂であるポリプロピレンを製造する場合、純度99.5%以上のプロピレンガスが用いられる。高純度プロピレンガスは、プ

ロピレン（第1成分）とプロパン（第2成分）を含む混合流体からプロピレンを分離することにより製造される。しかし、プロピレンとプロパンとの分離は難しく、300段以上の超精密蒸留が必要となる。一方、結晶性シリカ膜複合体を用いる場合、簡易にプロピレンを分離することができる。

[0035] 上記の他、結晶性シリカ膜複合体は、水と、エタノール、2-プロパノールおよび2-メチル-1-プロパノールよりなる群から選択される少なくとも1種との混合流体からの水の分離にも適している。例えば、酢酸製造工程における酢酸（第2成分）と水（第1成分）とを含む混合流体からの水の分離、バイオエタノール製造工程におけるエタノール（第2成分）と水（第1成分）とを含む混合流体からの水の分離、半導体洗浄に用いられる2-プロパノール（第2成分）と水（第1成分）とを含む混合流体からの水の分離、バイオイソブタノール製造工程における2-メチル-1-プロパノール（第2成分）と水（第1成分）とを含む混合流体からの水の分離など、様々な脱水工程にも適用できる。

[0036] 次に、本発明に係る結晶性シリカ膜複合体の製造方法について説明する。

まず、(i) 第1表面および第2表面を有するとともに、第1表面と第2表面とを連通させる細孔を有する多孔質基材を準備する工程と、(ii) 第1表面に、CHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末（以下、種結晶粉末）を塗布する工程と、を含む。Si-CHAを多孔質基材の表面に緻密な状態で生成させ、緻密なSi-CHA膜を形成するには、液相側ではなく、多孔質基材の表面で優先的に結晶を成長させる必要がある。そのためには、水熱合成を行う前に、多孔質基材の表面に、予め調製しておいた種結晶粉末を付着させることが重要である。種結晶粉末は、第1表面および第2表面の少なくとも一方に塗布すればよい。

[0037] 種結晶粉末は、CHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末であればよく、フレームワークが実質的にアルミニウムを含まないSi-CHA膜を製造できるのであれば、アルミニウム含有量の非常に小さいCHA型アルミノシリケートを用いてもよい。ただし、耐水蒸気性、耐薬品性、熱的安定性を、

可能な限り向上させる観点からは、CHA型ピュアシリカゼオライト（Si-CHA）粉末を種結晶粉末として用いることが望ましい。

[0038] 本発明に係る結晶性シリカ膜複合体の製造方法は、更に、(iii) 水、シリカ材料、SDAおよびHFを含む水性懸濁液を調製する工程と、(iv) 水性懸濁液に、多孔質基材の種結晶粉末が塗布された表面を接触させ、その表面に、水熱合成により、CHA型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカ膜を成長させる工程と、を含む。

[0039] ただし、多孔質基材の表面で優先的に結晶を成長させるには、水性懸濁液にCHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末（種結晶粉末）を含ませることが重要である。このときに用いる種結晶粉末は、多孔質基材の表面に塗布した種結晶粉末と同じでもよく、異なってもよい。

[0040] 上記の条件下では、従来よりも低温で水熱合成を行なうことが可能である。例えば、水性懸濁液中に多孔質基材を浸漬し、80～150℃もしくは80～130℃の温度で、24～168時間の水熱合成を行うことにより、多孔質基材の表面に結晶性ピュアシリカ膜を成長させることができる。また、水性懸濁液に含まれる、水と、シリカ材料に含まれるケイ素原子と、のモル比（水/Si比）が、従来よりも高くても、CHA型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカが生成する。

[0041] ここで、シリカ材料に含まれる全Si原子数に占める、種結晶粉末に含まれるSi原子数の割合は、0.01～50%であることが好ましく、0.1～10%であることがより好ましく、0.5～5%であることが更に好ましい。このような範囲で種結晶粉末を用いることで、より緻密なSi-CHA膜を得やすくなる。

[0042] SDAは、結晶構造を形成させるための雛型となる物質である。Si-CHAのSDAには、N,N,N-トリメチルー1-アダマンタンアミン水酸化物（TMAdaOH）を用いることが望ましい。これにより、CHA型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカが生成しやすくなる。

[0043] 以下、工程(ii)～(iv)について、更に詳細に説明する。

(種結晶粉末の調製)

種結晶粉末として用いる $\text{Si}-\text{CHA}$ 粉末の製造方法は、特に限定されないが、例えば、以下の方法により $\text{Si}-\text{CHA}$ 粉末を合成することができる。まず、 SDA (好ましくは TMA d a O H) と、加水分解性基を有するケイ素化合物 (好ましくはオルトケイ酸テトラエチル) とを混合し、十分に攪拌して混合物 (反応溶液) を調製する。次に、混合物を加熱して固体状になるまで水分を蒸発させる。次に、固形物に、 HF を添加して、固形物を中和する。その後、固形物の水分量を調節して、水性懸濁液を調製する。

[0044] 水性懸濁液の組成は、例えば以下の範囲に制御することが好ましい。

(1) 水性懸濁液に含まれる SDA とケイ素原子とのモル比 (SDA/Si 比) は、 $0.5 \sim 3$ の範囲内であることが好ましく、 $0.5 \sim 2.5$ の範囲内であることが更に好ましく、 $1.1 \sim 1.5$ の範囲内であることが特に好ましい。 SDA/Si 比を 0.5 以上とすることで、十分量の SDA が供給され、種結晶の結晶性を高めることができる。 SDA/Si 比は、 3 を超えてもよいが、 SDA が過剰になるだけである。 SDA/Si 比を 3 以下とすることで、製造コストの増加を抑制することができる。

[0045] (2) 水性懸濁液に含まれる水とケイ素原子とのモル比 (水/ Si 比) は、 $\text{Si}-\text{CHA}$ を効率的かつ高収率で生成させる観点からは、 2 以上であることが好ましく、 3.2 以上であることがより好ましい。一方、水/ Si 比が大きくなり過ぎると、水性懸濁液中の Si 原子の濃度が薄くなり、 $\text{Si}-\text{CHA}$ の生成速度が遅くなる傾向がある。よって、水/ Si 比は、 20 以下であることが好ましい。

[0046] (3) 水性懸濁液に含まれる SDA と HF とのモル比 (SDA/HF 比) は、反応溶液の pH を中性付近に調整するとともに、 CHA 型結晶構造を規定するために用いられる。ピュアシリカゼオライトを生成させる際には、水熱合成反応を行う反応溶液は、例えば $\text{pH } 7 \sim 9$ であることが好ましい。 SDA として TMA d a O H などを用いる場合には、 SDA が強アルカリであるため、 HF を用いることが特に重要である。このとき、 SDA/HF 比は

、0.7～1.3であることが好ましく、0.9～1.1であることがより好ましい。なお、HFの濃度は、特に限定されないが、通常、HF含有量40～55質量%の高濃度品が用いられる。

[0047] 次に、水性懸濁液を、耐圧容器内に入れて、例えば130～180℃で、12～72時間加熱して、水熱合成を行うことにより、結晶生成物を得ることができる。この結晶生成物はSDAを含有したSi-CHA結晶であり、洗浄、乾燥後、例えば500～680℃で、24～72時間焼成することにより、有機物を含まないピュアなSi-CHA粉末を得ることができる。Si-CHA粉末を、平均粒子径100～200nm程度になるまで粉砕することで、種結晶粉末を得ることができる。

ここで、平均粒子径とは、体積基準の粒度分布におけるメディアン径であり、例えばレーザ回折式の粒度分布測定装置により測定することができる。以下、同様である。

[0048] (シリカ材料とSDAとの複合物の調製)

次に、ピュアシリカ膜を形成する際に用いる水性懸濁液を得るには、まず、シリカ材料とSDAとの複合物を調製する。シリカ材料は非晶質でもよく、結晶性でもよい。

[0049] シリカ材料の原料、すなわちSi元素源としては、水を含有するコロイダルシリカを用いてもよく、市販の微粉末シリカ（例えばヒュームドシリカ）を用いてもよい。また、ケイ素化合物の加水分解により、非晶質または結晶性シリカを調製し、これを微粉砕して、Si元素源として用いてもよい。ケイ素化合物には、加水分解性基（アルコキシ基、ハロゲン基など）を有する化合物を用いればよく、例えば、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラメチルなどが好ましい。

[0050] Si元素源にはケイ素化合物を用い、CHA型結晶構造の雛型となるSDAにはTMAdaOHを用いることが望ましい。具体的には、SDA水溶液にケイ素化合物を添加し、十分に攪拌しながら徐々に加水分解を進行させればよい。その後、反応溶液を加熱して固体状になるまで水分を蒸発させれば

、結晶性シリカの前駆体となる固形物を得ることができる。この際、水分を蒸発させる前の水／Si比は、例えば6～55であればよい。ここでも、SDAとケイ素原子とのモル比（SDA／Si比）は、0.5～3の範囲内であることが好ましく、0.5～2.5の範囲内であることが更に好ましく、1.1～1.5の範囲内であることが特に好ましい。

[0051] 次に、得られた固形物に、種結晶粉末を混合することにより、シリカ材料とSDAの複合物が得られる。このとき、シリカ材料に含まれる全Si原子数に占める、種結晶粉末に含まれるSi原子数の割合は、0.01～50%であればよい。添加する種結晶粉末の粒子の大きさは特に限定されないが、HFによる溶解が起こりやすいように、サブミクロンサイズの粒子を用いることが好ましい。具体的には、種結晶粉末の粒子は、10 μm以下が好ましく、5 μm以下がより好ましく、1 μm以下が更に好ましい。

[0052] （水性懸濁液の調製）

水性懸濁液は、シリカ材料とSDAの複合物に、水、HFおよび、必要に応じて追加のSDAを添加することにより調製される。ここで、水性懸濁液には、水含有量が比較的少ないスラリー状もしくはペースト状の湿潤組成物から、水含有量が十分に多い液体（分散液）までを広く含むものとする。

[0053] 水性懸濁液において、水とシリカ材料に含まれるケイ素原子とのモル比（水／Si比）は、Si－CHA膜が効率的かつ高収率で得られるように選択することが望まれる。通常、Si－CHAは、水／Si比が非常に小さい条件でなければ生成させることが困難である。一方、多孔質基材の表面に種結晶粉末を付与するとともに、水性懸濁液にも種結晶粉末を含ませる場合には、水／Si比を大きくすることが可能である。よって、水／Si比を5以上、更には20以上とすることも可能である。一方、水／Si比が大きくなり過ぎると、水性懸濁液中のSi原子の濃度が薄くなり、Si－CHAの生成速度が遅くなる傾向がある。よって、水／Si比は、40以下であることが好ましく、30以下であることが更に好ましい。

[0054] （結晶性ピュアシリカ膜の形成）

水性懸濁液に、種結晶粉末が塗布された多孔質基材を浸漬し、水熱合成を行うことにより、多孔質基材の表面に $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜を形成することができる。 $\text{Si}-\text{CHA}$ の水熱合成は、通常、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ で進行するが、ここでは $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更には $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ でも進行する。合成時間は、例えば $24\sim 168$ 時間であり、 $24\sim 72$ 時間で完了するように条件を制御することが望ましい。

[0055] ここで、水熱合成とは、一般に、高温かつ高圧下で、水の存在下で行われる物質の合成反応の総称であり、ゼオライトの製造方法として適している。水熱合成は、通常、ステンレス鋼の外装で覆われたフッ素樹脂製の密閉容器内で、加熱により生じる水蒸気の加圧下で行われる。圧力は、通常、 $0.1\sim 3\text{MPa}$ 、好ましくは $0.4\sim 2\text{MPa}$ である。

[0056] 水熱合成で生成する膜生成物は、 SDA を含んでいるため、焼成して SDA を除去することが望ましい。具体的には、膜生成物を、洗浄、乾燥後、例えば大気中で、 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ で、 $1\sim 48$ 時間、好ましくは $4\sim 12$ 時間焼成することにより、 SDA が除かれた $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜を有する結晶性シリカ膜複合体を得ることができる。

[0057] その後、必要に応じて、結晶性シリカ膜複合体を揮発性ケイ素化合物の蒸気で処理してもよい。例えば、 SDA を除去した後の結晶性ピュアシリカ膜を具備する結晶性シリカ膜複合体を、 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ で加熱しながら、揮発性ケイ素化合物の蒸気に暴露することで、結晶性ピュアシリカ膜の表面に揮発性ケイ素化合物に由来するシリカを蒸着させることができる。揮発性ケイ素化合物に由来するシリカは、シリカ膜を構成する結晶の粒界細孔を閉塞させるため、シリカ膜の緻密性を向上させることができる。なお、揮発性ケイ素化合物の蒸気を含む雰囲気における揮発性ケイ素化合物の分圧は、特に限定されないが、例えば $10\sim 100\text{kPa}$ であればよい。揮発性ケイ素化合物としては、アルコキシケイ素、ハロゲン化ケイ素などを用いることができ、オルトケイ酸テトラメチルなどが好ましい。

[0058] [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0059] (実施例1)

工程 (i)

第1表面および第2表面を有するとともに、第1表面と第2表面とを連通させる細孔を有する多孔質基材として、平均細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、外径 10mm 、内径 7mm のアルミナ製チューブ（日本碍子（株）製、以下、アルミナ基材）を用いた。アルミナ基材は、 100mm の長さに切断した後、超純水で煮沸洗浄後、乾燥して用いた。アルミナ基材の外周面は第1表面に、内周面は第2表面に対応する。

[0060] 工程 (ii)

以下の要領で合成したCHA型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末（種結晶粉末）を、アルミナ基材の外周面（第1表面）の中央の幅 50mm の部分に、ラビング（擦り込み）法を用いて塗布した。

[0061] (種結晶粉末の合成)

ここでは、非特許文献3（M.J.Diaz-Cabanas et.al., Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, 1881 (1998)）に記載されている方法に準じて、Si-CHA粉末を合成した。まず、フッ素樹脂製の 100mL の容器に、 30.2g のTMAdOH水溶液（TMAdOH含有量 24.9% 、セイケム社（SACHEM, Inc.）製）を入れ、 15.0g のオルトケイ酸テトラエチル（和光純薬（株）製）を加え、一晩攪拌させた。その後、反応溶液を加熱し、固体状になるまで水分を蒸発させた。濃縮後の固形物に、 1.5g のHF（ 46.9% 、和光純薬（株）製）を少しずつ加えて、固形物を中和した。その後、水分量を調節して、 $\text{Si/TMAdOH/HF/H}_2\text{O} = 1.0/0.5/0.5/3$ （モル比）となる固体状の前駆体を調製した。

[0062] 固体状の前駆体を、内容積 100mL のフッ素樹脂製内筒付きステンレス鋼製耐圧容器内に入れ、 150°C で 40 時間加熱して、水熱合成を行なった

。その後、生成物を、濾過、洗浄、乾燥した。洗浄後の生成物を、 580°C で24時間焼成して、 $\text{Si}-\text{CHA}$ 粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 程度であった。この $\text{Si}-\text{CHA}$ 粉末を、メノウ乳鉢で湿式粉碎し、平均粒子径 200nm 程度の種結晶粉末を得た。

[0063] 工程 (iii)

以下の要領で、シリカ材料とSDAとの複合物を調製し、これにHFおよび水を加えて水性懸濁液を調製した。

[0064] (シリカ材料とSDAとの複合物の調製)

フッ素樹脂製の 100mL の容器に、 48.4g の TMA da OH 水溶液(TMA da OH 含有量 24.9% 、セイケム社(SACHEM, Inc.)製)を入れ、 Si 元素源である 15.0g のオルトケイ酸テトラエチル(和光純薬(株)製)を加え、一晩攪拌させた。その後、反応溶液を加熱し、固体状になるまで水分を蒸発させ、濃縮させた固形物を得た。得られた固形物に、上記種結晶粉末を 0.43mg 添加し、シリカ材料とSDAとの複合物を得た。このとき、シリカ材料に含まれる全 Si 原子数に占める、種結晶粉末に含まれる Si 原子数の割合は 0.01% であった。

[0065] (水性懸濁液の調製)

上記複合物に、 3.04g のHF(HF含有量 46.9% 、和光純薬(株)製)を少しずつ加えて、固形物を中和した。その後、水分量を調節して、 $\text{Si}/\text{TMA da OH}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}=1.0/0.8/0.8/5.7$ (モル比)となる水性懸濁液を調製した。

[0066] 工程 (iv)

次に、水性懸濁液に、第1表面に第1種結晶粉末が塗布されたアルミナ基材を浸漬し、静置状態で、 150°C で72時間加熱して水熱合成を行い、第1表面でシリカ膜を成長させた。その後、シリカ膜を含む膜生成物を超純水で洗浄、乾燥し、空気雰囲気下で、 500°C で焼成してシリカ膜複合体を得た。焼成時の昇温および降温速度は $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、保持時間は120時間とした。

[0067] (比較例 1)

H F で中和する前の固形物に 0. 4 3 m g の種結晶粉末を添加しなかったこと以外、実施例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0068] (実施例 2)

水熱合成の温度を 1 2 0 °C、合成時間を 1 6 8 時間に変更したこと以外、実施例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0069] (比較例 2)

水熱合成の温度を 1 2 0 °C、合成時間を 1 6 8 時間に変更したこと以外、比較例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0070] (実施例 3)

水熱合成の温度を 8 0 °C、合成時間を 1 6 8 時間に変更したこと以外、実施例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0071] (実施例 4)

水性懸濁液の組成を、S i / T M A d a O H / H F / H₂O = 1. 0 / 0. 8 / 0. 8 / 2 8. 5、水熱合成の温度を 1 2 0 °C、合成時間を 1 6 8 時間に変更したこと以外、実施例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0072] (実施例 5)

実施例 2 と同様に作製したシリカ膜複合体を、液状のオルトケイ酸テトラメチル (T M O S) を入れた開口容器とともに、密閉容器内に収容し、シリカ膜複合体と T M O S を 8 0 °C で 2 時間加熱した。このとき、シリカ膜は T M O S の蒸気に曝露され、結晶粒界に T M O S 由来のシリカが生成すると考えられる。

[0073] (実施例 6)

H F で中和する前の固形物に 4. 3 m g の種結晶粉末を添加したこと以外、実施例 1 と同様の手順で、シリカ膜複合体を作製した。

[0074] (膜生成物の構造の評価)

実施例 1 ~ 6、比較例 1、2 の膜生成物について、X 線回折装置 (R I N

T2000、(株)リガク製)および走査型電子顕微鏡(SU9000、日立ハイテク(株)製)を用いて構造を評価した。

[0075] (X線回折測定)

X線回折測定では、実施例1～6および比較例1(比較例2以外)の膜生成物の回折パターンがCHA型トポロジーと一致していることを確認した。主要ピークの相対強度を評価したところ、 $(100)/(2-10)$ 比($2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度/ $2\theta = 20.7^\circ$ 付近のピーク強度)、 $(100)/(10-1)$ 比($2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度/ $2\theta = 12.9^\circ$ 付近のピーク強度)、 $(100)/(111)$ 比($2\theta = 9.6^\circ$ 付近のピーク強度/ $2\theta = 18.0^\circ$ 付近のピーク強度)などは、種結晶粉末と同程度の相対強度を示した。以上より、実施例1～6および比較例1の膜生成物は、結晶性シリカ膜であり、ランダムオリエンテーションを有するSi-CHA膜を含むことが判明した。

[0076] 比較例2の膜生成物は、アモルファス構造であることが確認され、Si-CHA膜が形成されていないことがわかった。一方、同温度かつ同組成の実施例2および合成温度が低い実施例3では、Si-CHA膜が得られている。以上より、水性懸濁液にSi-CHAの種結晶粉末を添加することで、Si-CHAの合成温度を低下させる効果があることが判明した。また、水/Si比が28.5である実施例4でもSi-CHA膜が得られていることから、水性懸濁液にSi-CHAの種結晶粉末を添加することで、高い水/Si比でもSi-CHA膜を調製できることを確認した。

[0077] (走査型電子顕微鏡観察)

比較例1、実施例1～4の膜生成物を破砕し、表面および断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。図3(a)に、比較例1の膜生成物の表面のSEM像を示す。また、図3(b)～(e)に、それぞれ実施例1、2、3、4の膜生成物の表面のSEM像を示す。図3(f)は、種結晶粉末を塗布した直後のアルミナ基材表面のSEM像である。

[0078] 比較例1の膜生成物は、比較的大きな結晶粒子が堆積した構造を有してお

り、欠陥の多い膜構造であることがわかる（図3（a））。また、断面観察では、厚さが20 μm 程度の結晶粒子の堆積層が観察された。一方、実施例1の膜生成物は、より小さな結晶同士が連結した緻密な膜構造を有し、観察範囲内では、ピンホールおよびクラックを確認できなかった（図3（b））。また、断面観察では、厚さ5 μm 程度の緻密な多結晶層が観察された。実施例2～4のシリカ膜についても同様の評価を行い、ピンホールおよびクラックが存在しないことを確認した（図3（c）～（e））。

[0079] （EDX測定）

実施例1の膜生成物（結晶性シリカ膜）の断面をEDXにより評価したところ、膜表面から2 μm 程度までがケイ素と酸素のみから構成されたSi-CH₃A膜であり、その下地層では、シリカと多孔質基材との複合層が形成されていることを確認した。図4Aに、実施例1の膜生成物の断面のSEM像を示す。図4Bには、実施例1の膜生成物の断面構造の概念図を示す。一方、実施例2のシリカ膜の厚さは4 μm 程度であり、膜表面から3 μm 程度までがSi-CH₃A膜であった。以上より、水熱合成の温度を下げることで、Si-CH₃A膜の厚さを大きくできることが判明した。これは、水熱合成に伴う多孔質基材の溶解が抑制され、複合層の厚みが小さくなるためと考えられる。

[0080] （パーミアンス測定）

膜の緻密性を評価する指標として、プローブガスのパーミアンス比が用いられる。緻密な膜構造を有し、ガス分子が結晶粒界を透過しにくい場合、ガス分子のパーミアンス比は、分子量比の平方根の逆数（クヌーセン（Knudsen）係数比）よりも大きな値になる。水素と六フッ化硫黄の場合、Knudsen係数比は8.54であり、この値を上回るほど緻密性の高い膜となる。

[0081] まず、透過試験を行う装置について、その概略を示す図5を参照しながら説明する。装置100は、筒状のシリカ膜複合体10と、シリカ膜複合体10の両端を固定するとともに、アルミナ基材の外周面側の中央の幅50mm

の部分（シリカ膜形成部 10s）だけを露出させる一対の中空の支持体 120a、120b と、シリカ膜形成部 10s を覆うチャンバ 130 と、チャンバ 130 内の温度を制御する加熱装置 140 と、を具備する。一方の支持体 120a の一端は、図示例では閉じており、温度センサ（熱電対） 150 が挿入されている。他方の支持体 120b の中空は、石鹼膜流量計 160 と連通している。チャンバ 130 内は、外気から隔絶されており、ガス導入口 171 からプローブガスを導入できるようになっている。チャンバ 130 内に導入されたプローブガスの一部は、シリカ膜形成部 10s を透過して、石鹼膜流量計 160 に導入される。チャンバ 130 内の圧力は、背圧弁 180 によって制御される。石鹼膜流量計 160 に導入されるガスの組成は、併設のガスクロマトグラフィー 190 により確認できる。

[0082] 上記装置 100 を用いて、実施例 1、2、5、6 および比較例 1 で作製した膜生成物について、各種プローブガスの透過試験を行って、プローブガスのパーミアンス（透過速度もしくは透過率）を算出した。

[0083] 透過試験を行う前に、シリカ膜複合体 10 を不活性ガス（Ar）フロー下で、200℃で12時間加熱する前処理を施した。次に、チャンバ 130 内およびシリカ膜複合体 10 の中空内の温度を 40℃に制御しつつ、ガス供給源 170 からガス導入口 171 を介してチャンバ 130 内にプローブガスを導入した。このとき、シリカ膜複合体の供給側（外周面もしくは第 1 表面側）圧力を 0.2 MPa、シリカ膜複合体の透過側（内周面もしくは第 2 表面側）圧力を 0.1 MPa（大気圧）とし、透過側のガス流量を、石鹼膜流量計 160 で測定することにより、プローブガスのパーミアンスを算出した。

[0084] ガスのパーミアンスは、次式： $Q = A / \{ (P_1 - P_2) \cdot S \cdot t \}$ から算出した。ここで、Q はプローブガスのパーミアンス（mol/m²・s・Pa）、A はプローブガスの透過量（mol）、P₁ は供給側圧力（Pa）、P₂ は透過側の圧力（Pa）、S はシリカ膜の見かけの面積（m²）、t は透過量が A であるときの測定時間（秒）をそれぞれ表す。

プローブガスには、水素、二酸化炭素、窒素、メタン、六フッ化硫黄を用

いた。得られたパーミアンスおよびパーミアンス比 (H_2/SF_6 および CO_2/N_2) を表 1 に示す。

[0085] 表 1 には、非特許文献 2 (S. Rezai et al., Micropor. Mesopor. Mater., 108, 136-142 (2008)) に記載されている Si-MFI 膜 (参考例 1) の対応データ、および、特許文献 2 (特開 2004-105942 号公報) に記載されている Si-DDR 膜 (参考例 2) の対応データも示す。

[0086] 表 1 には、更に、非特許文献 1 (N. Hosinov et al., J. Mater. Chem. A, 2, 13083-13092 (2014)) に記載されている方法に準じて、CHA 型アルミノシリケート膜複合体 (参考例 3) を作製し、上記と同様の方法で透過試験を行なった結果も示す。

[0087] [表 1]

	パーミアンス ($\times 10^{-7} \text{mol}/\text{m}^2 \text{sPa}$)					パーミアンス比	
	H_2	CO_2	N_2	CH_4	SF_6	CO_2/N_2	H_2/SF_6
比較例 1	25.0	15.7	6.7	6.6	2.5	2	10
実施例 1	11.0	17.0	2.1	0.32	0.036	8	305
実施例 2	17.3	25.3	3.6	0.56	0.076	7	228
実施例 5	10.1	20.4	1.9	0.14	0.0048	11	2100
実施例 6	21.2	40.9	4.2	0.56	0.013	10	181
参考例 1	210	118	123	-	17	1	12
参考例 2	0.078	0.48	0.022	0.00054	0.000022	22	3545
参考例 3	6.5	8.6	1.4	0.30	0.055	6	118

[0088] 比較例 1 の膜生成物のパーミアンス比： H_2/SF_6 は、クヌーセン係数比と概ね一致していることから、欠陥の多い膜構造であると考えられ、SEM 像観察の結果と一致する。一方、実施例 1 および実施例 2 の膜生成物は、パーミアンス比： H_2/SF_6 が 200 を上回ることから、緻密な膜であることがわかる。

[0089] 他の結晶性ピュアシリカ膜 (参考例 1、2) とガス透過性能を比較すると、実施例 1、2 の Si-CHA 膜は、参考例 1 の Si-MFI 膜や参考例 2 の Si-DDR 膜よりも、ガスの透過速度と選択性を両立した分離膜であることがわかる。

[0090] 参考例3のCHA型結晶構造を有するアルミノシリケート膜は、フレームワーク内にアルミニウムを有し、かつナトリウムイオンを含有する膜である。そのため、参考例3の膜生成物は、実施例2の膜生成物と同じ結晶構造を有するにも関わらず、パーミアンス比： H_2/SF_6 は実施例2の半分以下であった。Si-CHA膜は、フレームワーク内に電荷補償のカチオンを含まないため、細孔容積が大きくなり、高いパーミアンスを示したと考えられる。

[0091] (水蒸気曝露試験)

実施例1および参考例3の膜生成物について、耐水蒸気性を評価した。パーミアンス測定を終了した膜生成物を具備する上記装置内を150℃に昇温し、膜生成物を水／アルゴン＝90：10（モル比）の混合ガスに5時間曝露させた。このとき、ガス供給量を総量で5mmol/min、供給側圧力を0.2MPa、透過側圧力を0.1MPa（大気圧）とした。水蒸気曝露後、再度、40℃におけるパーミアンス比： H_2/CO_2 を測定し、ガス透過性能の変化を評価した。結果を表2に示す。

[0092] [表2]

	水蒸気曝露	パーミアンス ($\times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \text{sPa}$)	
		H_2	CO_2
実施例1	前	11.0	17.1
	後	11.0	17.1
参考例3	前	6.5	8.6
	後	5.2	6.1

[0093] 実施例1のSi-CHA膜は、水蒸気曝露の前後でガス透過性能の低下は確認されなかった。一方、参考例3の膜生成物はガス透過性能の低下が確認され、水蒸気曝露後には、水素では20%、二酸化炭素では29%のパーミアンスの低下が確認された。参考例3の膜生成物を破碎し、SEM観察を実施したところ、膜表面の一部が非晶質化していることを確認した。アルミノシリケート膜の膜表面は親水性であり、水蒸気を吸着しやすい。フレームワーク内のアルミニウム部分が吸着水によって加水分解することで、非晶質化が進行したものと考えられる。Si-CHA膜は、加熱水蒸気に曝露させて

も結晶構造を保持することから、アルミノシリケート膜では適用できない過酷環境でも使用できると考えられる。

[0094] (水素／トルエン分離試験)

実施例 1 および実施例 5 の $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜について、メチルシクロヘキサンの脱水素反応で生じる水素／トルエン混合ガスからの水素分離を想定した試験を実施した。試験には、図 5 に示した装置 100 を用いた。テストガスとしては、ポンプ 172 を介して、液体トルエンを気化器 173 に供給し、 200°C で気化させた。その際、気化器 173 に水素ラインから水素を導入し、水素／トルエン = $98/2$ (モル比) の混合ガスとしてチャンバ 130 に供給した。水素／トルエン比はトルエン供給量により制御した。測定温度は 120°C 、ガス供給量は総量で $40\text{ mmol}/\text{min}$ 、供給側圧力は 0.3 MPa 、透過側圧力は 0.1 MPa (大気圧) とした。透過側のガス流量を、石鹼膜流量計 160 で測定するとともに、ガスクロマトグラフィー 190 で水素／トルエンの濃度比を測定した。水素／トルエン分離試験の結果を表 3 に示す。

[0095] [表3]

	パーミアンス ($\times 10^{-7}\text{ mol}/\text{m}^2\text{sPa}$)		パーミアンス比	分離係数
	H_2	TOL	H_2/TOL	
実施例 1	8.8	0.21	42	28
実施例 5	7.6	0.033	230	150

[0096] 実施例 1 の $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜において、透過側の水素濃度は 99.9% 以上であった。また、 $8.8 \times 10^{-7}\text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の水素のパーミアンス、 42 の水素／トルエン (TOL) のパーミアンス比、 28 の水素／トルエンの分離係数を示した。一方、実施例 5 の $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜において、透過側の水素濃度は 99.99% 以上であり、 $7.6 \times 10^{-7}\text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の水素のパーミアンス、 230 の水素／トルエンのパーミアンス比、 150 の水素／トルエンの分離係数を示した。 $\text{Si}-\text{CHA}$ 膜を適用すること

で、高い水素パーミアンスで、水素／トルエンの分離が行えることを確認した。

[0097] (二酸化炭素／メタン分離試験)

実施例6のSi-CHA膜について、二酸化炭素／メタン混合ガスからの二酸化炭素分離試験を実施した。試験は、上記の水素／トルエン分離試験と同様に、図5に示した装置100を用いて分離試験を実施した。テストガスとしては、二酸化炭素およびメタンラインから各ガスを導入し、二酸化炭素／メタン＝50／50（モル比）の混合ガスとしてチャンバ130に供給した。測定温度は室温（26℃）、ガス供給量は総量で134 mmol/min、供給側圧力は0.2～0.5 MPa、透過側圧力は0.1 MPa（大気圧）とした。透過側のガス流量を、石鹼膜流量計160で測定するとともに、ガスクロマトグラフィー190で二酸化炭素／メタンの濃度比を測定した。二酸化炭素／メタン混合ガスの分離試験の結果を表4に示す。

[0098] [表4]

	供給圧力 (MPa)	パーミアンス ($\times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ sPa}$)		パーミアンス比	分離係数
		CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄	
実施例6	0.2	39.6	0.30	130	15
	0.3	25.5	0.34	73	24
	0.4	21.4	0.37	58	25
	0.5	19.3	0.43	45	25

[0099] 供給圧力0.2 MPaにおいて、 $39.6 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の二酸化炭素パーミアンス、130の二酸化炭素／メタンのパーミアンス比を示した。供給圧力の増加に伴い二酸化炭素のパーミアンスが減少する傾向を示したが、極めて高い二酸化炭素パーミアンスを保持していた。供給圧力0.5 MPaでは、 $19.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の二酸化炭素パーミアンス、45の二酸化炭素／メタンのパーミアンス比であった。昇圧に伴う分離性能の低下は、濃度分極が原因として考えられ、チャンバ130の形状やガスの導入方法を最適化することによって、濃度分極を回避できると

考えられる。以上より、本発明のSi-CHA膜を用いることで、二酸化炭素を高速分離できることが示された。

[0100] (プロピレン／プロパン分離試験)

実施例1の工程(ii)で調製したSi-CHA粉末のプロピレンおよびプロパンの吸着等温線を測定した。また、Si-CHA膜のプロピレンおよびプロパンのパーミアンスを測定した。

[0101] <吸着試験>

マイクロトラック・ベル(株)製の高精度ガス吸着量測定装置(BELSORPmax)を用いて、プロパンとプロピレンの吸着等温線を測定した。平衡判断条件は500秒間の圧力変化が0.3%未満とした。Si-CHA粉末を用いたときの結果を図6(a)に、参考例3に係るCHA型アルミノシリケート粉末を用いた場合の結果を図6(b)に示す。

[0102] 図6(a)に示すように、Si-CHAは、ほとんどプロパンを吸着せず、100kPaにおける吸着量比： C_3H_6/C_3H_8 は200を示した。一方、図6(b)に示すように、CHA型アルミノシリケートは、プロパンを吸着し、100kPaにおける吸着量比 C_3H_6/C_3H_8 は2であった。以上より、Si-CHAがプロピレンに対して選択的な吸着性を示すことが明らかとなった。なお、黒塗りの丸と四角は、0kPaから100kPa方向への吸着、白抜きの丸と四角は、100kPaから0kPa方向への脱離を示す。

[0103] <パーミアンス測定>

実施例5で作製したシリカ膜複合体について、表1の場合と同様の条件で、プロピレンおよびプロパンのパーミアンスを測定した。結果を表5に示す。プロピレンはプロパンよりも3.8倍高いパーミアンスを示した。CHA型ピュアシリカはプロピレンを吸着しやすいため、プロパンよりもパーミアンスが高くなったと考えられる。吸着選択性を考慮すると、プロピレン／プロパンの分離性能は、シリカ膜の緻密性を向上させることで更に改善できると考えられる。

[0104]

[表5]

パーミアンス ($\times 10^{-9} \text{mol/m}^2 \text{sPa}$)		パーミアンス比
C_3H_6	C_3H_8	$\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$
1.9	0.5	3.8

[0105] (水／アルコール分離試験)

エタノール含有量90体積%の水溶液と、イソプロパノール含有量90質量%の水溶液を用いて、浸透気化分離（パーベーパレーション）による脱水試験を実施した。

まず、脱水試験を行う装置について、その概略を示す図7を参照しながら説明する。装置200は、アルコールと水との混合溶液201を収容するチャンバ230と、チャンバ230の開口を密閉する封口体231と、チャンバ230内の混合溶液201の液面に対して垂直に浸漬される筒状のシリカ膜複合体10と、シリカ膜複合体10の液中に位置する一端を塞ぐ蓋体210と、シリカ膜複合体10の他端に連結されて封口体231を貫通する筒体220と、シリカ膜複合体10の中空から筒体内220に導入された蒸気が導入されるパイプ260と、パイプ260から導入される蒸気を冷却するコールドトラップ270と、コールドトラップ270とパイプ260を介して、筒体220内とシリカ膜複合体10の中空内を減圧するポンプ280と、を具備する。チャンバ230の周囲には、チャンバ230内の溶液の温度を制御する加熱装置240が設けられている。混合溶液201中には、温度センサ250が浸漬されており、温度センサ250は加熱装置240と連絡している。

[0106] 上記装置200を用いて、実施例2で作製したシリカ膜複合体について、エタノール水溶液およびイソプロパノール水溶液の透過試験を行い、水の透過量と分離係数を算出した。具体的には、アルコール水溶液を、スターラ232と攪拌子233を用いて攪拌しながら所定温度まで昇温し、シリカ膜複合体10の中空内をポンプで減圧20Pa以下に減圧し、シリカ膜を透過し

た蒸気をコールドトラップで凝縮した。その後、凝縮液の質量と水濃度とを測定し、水の透過量と分離係数を算出した。なお、水の分離係数は、凝縮液の水濃度／凝縮液のアルコール濃度／（アルコール水溶液の水濃度／アルコール水溶液のアルコール濃度）を示す。水濃度の測定は、カールフィッシャー水分計（平沼産業株式会社製）を用いて行った。結果を表6に示す。

[0107] 表6には、特許文献3（国際公開第2007／119286号パンフレット）に記載されているS i－D D R膜の透過試験の結果も参考例4として示す。

[0108] [表6]

	混合組成	温度 (°C)	透過量 (kg/m ² h)	分離係数
実施例2	水：エタノール＝10：90（体積％）	75	3.7	124
	水：イソプロパノール＝10：90（質量％）	50	4.1	150
参考例4	水：エタノール＝10：90（体積％）	75	0.85	1100
	水：イソプロパノール＝10：90（質量％）	50	0.56	309

[0109] 表6より、S i－C H A膜はS i－D D R膜よりも高い水透過量を示した。これは、S i－C H Aの高い細孔容積に起因しており、気体系のみならず、液体系においても高い分子透過性を示すことがわかった。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明に係る結晶性シリカ膜複合体は、耐水蒸気性、耐薬品性、熱的安定性に優れ、かつ優れた分子ふるい能を有するため、様々な流体分離方法および分離精製装置への利用が期待できる。

符号の説明

[0111] 10, 10A：結晶性シリカ膜複合体、10s：シリカ膜形成部、11：第1表面、12：第2表面、13, 13A：多孔質基材、14, 14A：結晶性ピュアシリカ膜、100：ガス透過試験を行う装置、120a, 120b：支持体、130：チャンバ、140：加熱装置、150：温度センサ、160：石鹼膜流量計、170：ガス供給源、171：ガス導入口、172：ポンプ、173：気化器、180：背圧弁、190：ガスクロマトグラフィ

一、２００：浸透気化分離による脱水試験を行う装置、２０１：混合溶液、
２１０：蓋体、２２０：筒体、２３０：チャンバ、２３１：封口体、２３２
：スターラ、２３３：攪拌子、２４０：加熱装置、２５０：温度センサ、２
６０：パイプ、２７０：コールドトラップ、２８０：ポンプ

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の表面に形成された結晶性ピュアシリカ膜と、を具備し、
前記ピュアシリカ膜が、CHA型結晶構造を有し、
 H_2 と SF_6 とのパーミアンス比： H_2/SF_6 が、10を超える、結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項2] CO_2 と N_2 とのパーミアンス比： CO_2/N_2 が、2を超える、請求項1に記載の結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項3] H_2 のパーミアンスが、 $5 \times 10^{-7} \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ を超え、かつ $1 \times 10^{-5} \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 未満である、請求項1または2に記載の結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項4] 前記ピュアシリカ膜の厚さが、 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項5] 前記多孔質基材の材質が、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、コーゼライト、チタニア、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ステンレス鋼、銅、アルミニウムおよびチタンよりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載の結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項6] 前記多孔質基材が、第1表面および第2表面を有するとともに、前記第1表面と前記第2表面とを連通させる細孔を有し、前記第1表面および前記第2表面から選択される少なくとも一方に、前記ピュアシリカ膜が形成されている、請求項1～5のいずれか1項に記載の結晶性シリカ膜複合体。
- [請求項7] (i) 第1表面および第2表面を有するとともに、前記第1表面と前記第2表面とを連通させる細孔を有する多孔質基材を準備する工程と、
(ii) 前記第1表面および前記第2表面から選択される少なくとも

一方に、C H A型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末を塗布する工程と、

(iii) 水、シリカ材料、有機構造規定剤およびフッ化水素酸を含む水性懸濁液を調製する工程と、

(iv) 前記水性懸濁液に、前記多孔質基材の前記結晶性シリカ粉末が塗布された前記表面を接触させ、前記表面に、水熱合成により、C H A型結晶構造を有する結晶性ピュアシリカ膜を成長させる工程と、を含み、

前記シリカ材料が、C H A型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末を含む、結晶性シリカ膜複合体の製造方法。

[請求項8] 前記シリカ材料に含まれる全S i原子数に占める、前記C H A型結晶構造を有する結晶性シリカ粉末に含まれるS i原子数の割合が、0 . 0 1 ~ 5 0 %である、請求項7に記載の結晶性シリカ膜複合体の製造方法。

[請求項9] 前記有機構造規定剤が、N, N, N-トリメチルー1-アダマンタンアミン水酸化物を含む、請求項7または8に記載の結晶性シリカ膜複合体の製造方法。

[請求項10] 工程(iv)で成長させた前記結晶性ピュアシリカ膜を焼成して、前記構造規定剤を除去した後、前記結晶性ピュアシリカ膜を、揮発性ケイ素化合物の蒸気に暴露して、前記結晶性ピュアシリカ膜と前記揮発性ケイ素化合物とを反応させる、請求項7~9のいずれか1項に記載の結晶性シリカ膜複合体の製造方法。

[請求項11] 請求項6に記載の結晶性シリカ膜複合体を用いて混合流体から特定成分を分離する流体分離方法であって、

(i) 前記第1表面および前記第2表面の一方で前記細孔と連通する第1空間に、前記ピュアシリカ膜に対するパーミアンスが互いに異なる第1成分と第2成分とを含む混合流体を供給する工程と、

(ii) 前記第1表面および前記第2表面の他方で前記細孔と連通す

る第2空間から、前記シリカ膜を透過した透過流体を回収し、前記第1空間から非透過流体を回収する工程と、を有する、流体分離方法。

[請求項12]

前記第1成分が、水素または二酸化炭素であり、

前記第2成分が、メタン、一酸化炭素、窒素およびC₂以上の炭化水素よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項11に記載の流体分離方法。

[請求項13]

前記第1成分が、水素であり、

前記第2成分が、トルエンおよびメチルシクロヘキサンよりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項11に記載の流体分離方法。

[請求項14]

前記第1成分が、プロピレンであり、

前記第2成分が、プロパンである、請求項11に記載の流体分離方法。

[請求項15]

前記第1成分が、水であり、

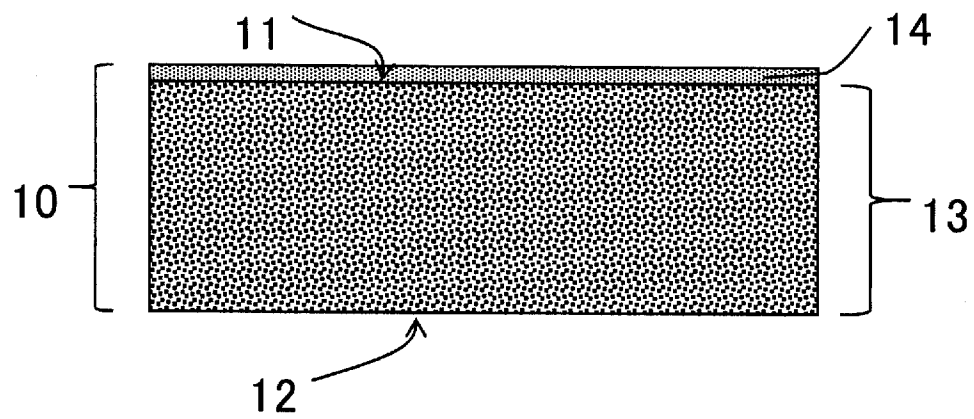
前記第2成分が、酢酸である、請求項11に記載の流体分離方法。

[請求項16]

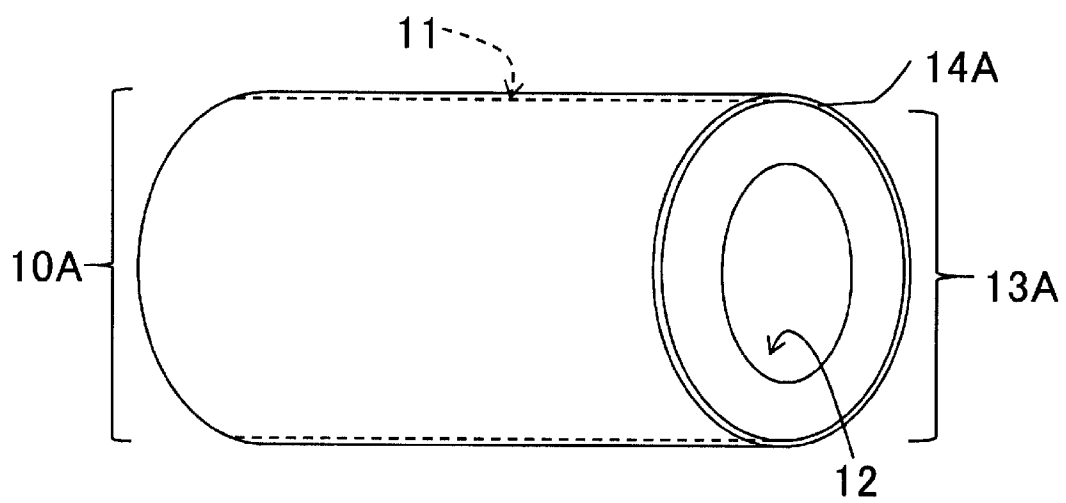
前記第1成分が、水であり、

前記第2成分が、エタノール、2-プロパノールおよび2-メチル-1-プロパノールよりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項11に記載の流体分離方法。

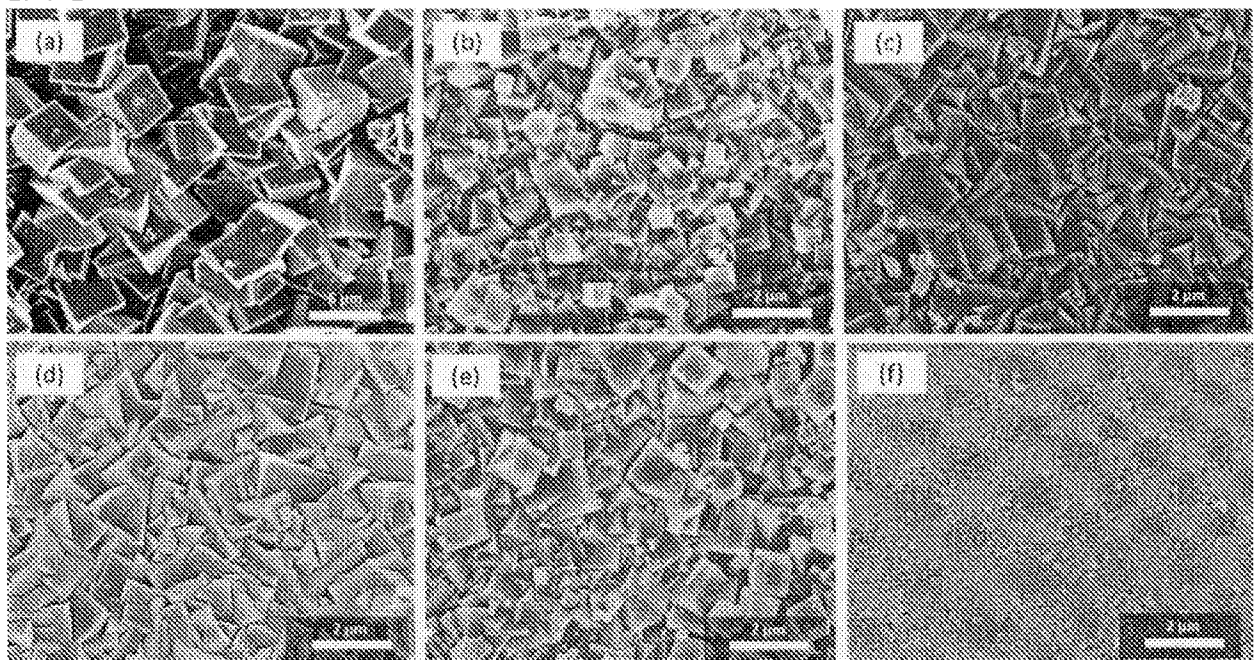
[図1]



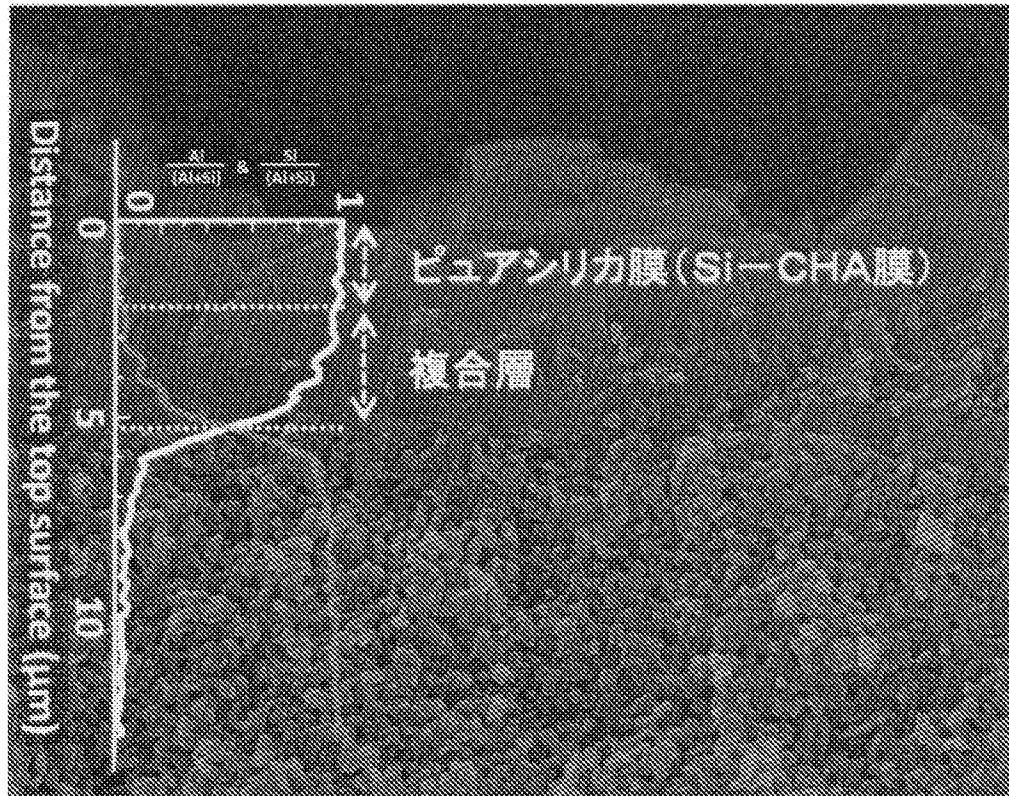
[図2]



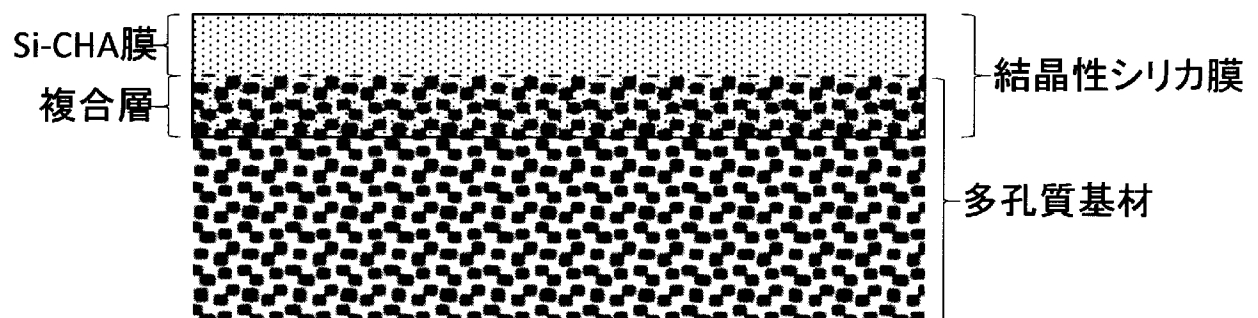
[図3]



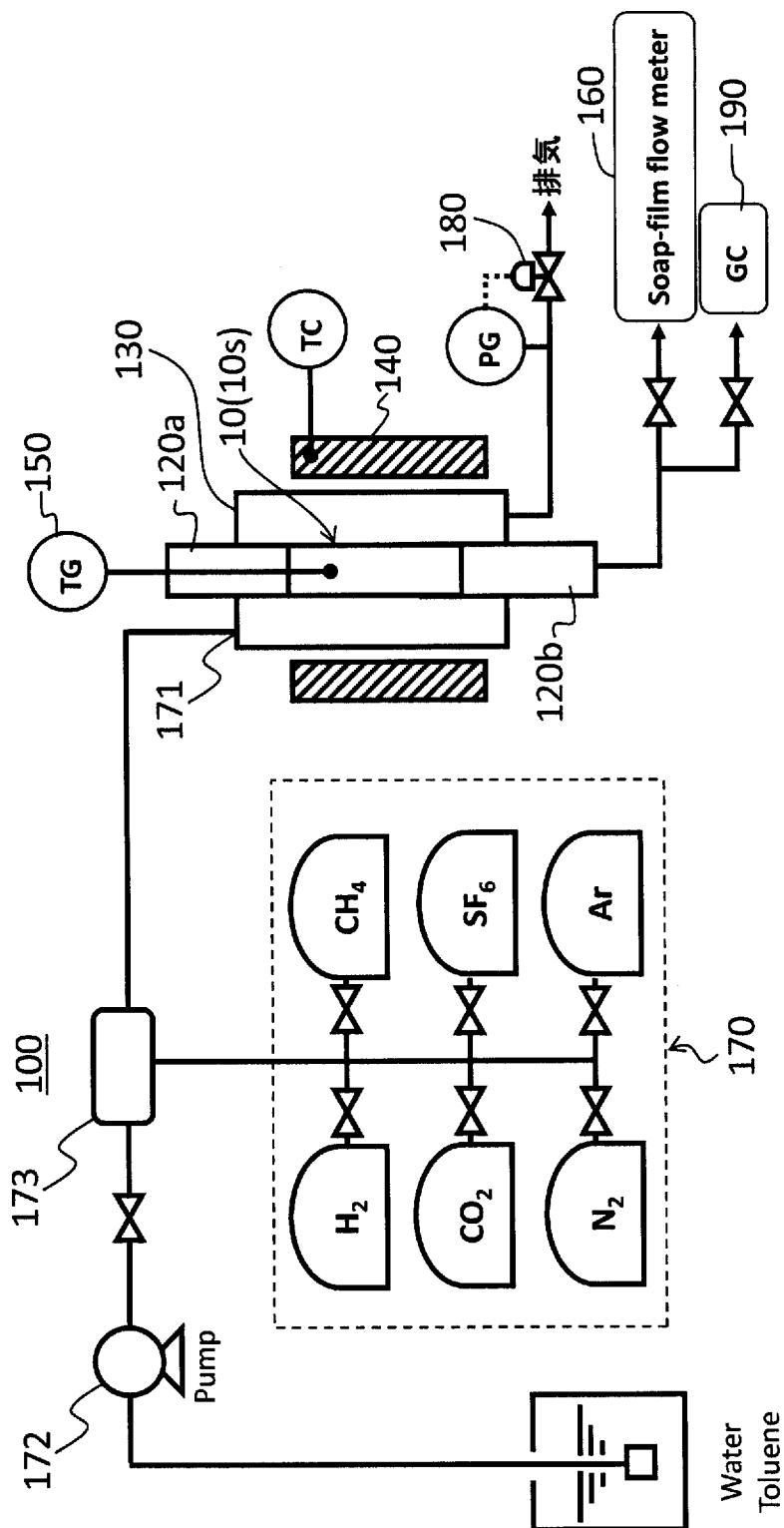
[図4A]



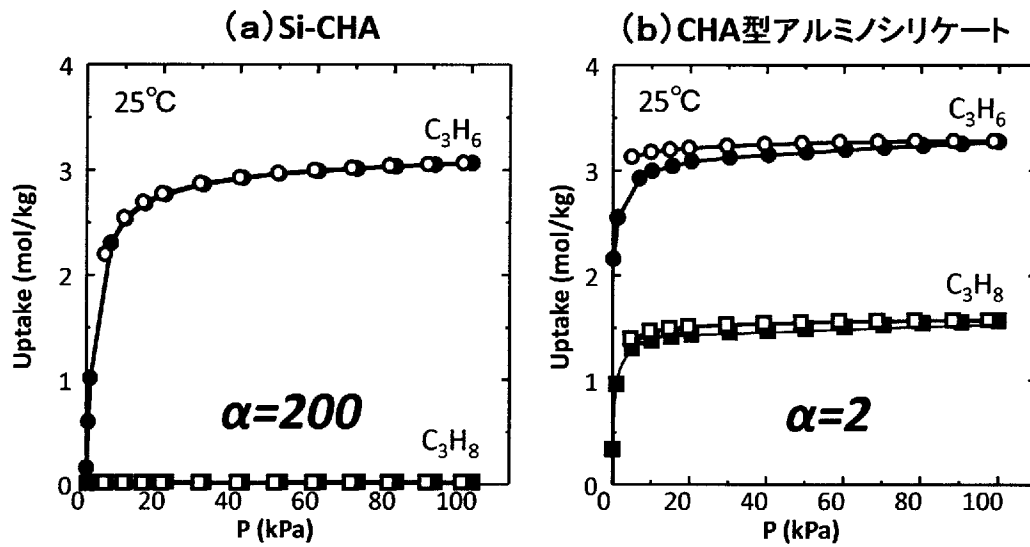
[図4B]



[図5]

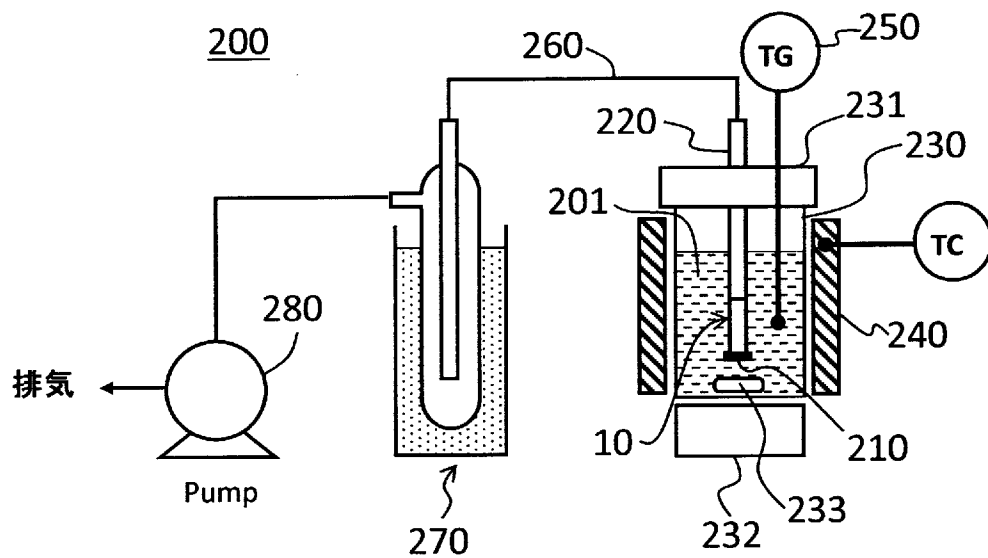


[図6]



プロピレンとプロパンの吸着等温線

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B41/85(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B37/02(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i, C04B38/00(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)

C04B41/85, B01D53/22, B01D61/36, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, C01B37/02, C01B39/48, C04B38/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KOSINOV, Nikolay et al., High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO ₂ separation, J. Mater. Chem. A, 2014, vol.2, p.13083-13092	1-6, 11-16 7-10
X A	KOSINOV, Nikolay et al., Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes, J. Membr. Sci., 2015.06.15, vol.484, p.140-145	1-6, 11-16 7-10
A	ZHENG, Yihong et al., Preparation of steam-stable high-silica CHA(SSZ-13) membranes for CO ₂ /CH ₄ and C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ separation, J. Membr. Sci., 2015.02.01, vol.475, p.303-310	1-16
A	JP 2012-66240 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), (Family: none)	1-16

☒ 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
14 November 2016 (14.11.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

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/JP2016/004603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0144597 A1 (OLSON, David, H.), 10 October 2002 (10.10.2002), & US 2003/0121415 A1 & WO 2002/058820 A1	1-16
A	JP 2009-114007 A (Research Institute of Innovative Technology for the Earth), 28 May 2009 (28.05.2009), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B41/85(2006.01)i, B01D53/22(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C01B37/02(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i, C04B38/00(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. C04B41/85, B01D53/22, B01D61/36, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, C01B37/02, C01B39/48, C04B38/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAPLUS/REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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 A	KOSINOV, Nikolay et al., High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO ₂ separation, J. Mater. Chem. A, 2014, vol.2, p.13083-13092	1-6, 11-16 7-10
X A	KOSINOV, Nikolay et al., Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes, J. Membr. Sci., 2015.06.15, vol.484, p.140-145	1-6, 11-16 7-10

☑ 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

14.11.2016

国際調査報告の発送日

22.11.2016

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)

延平 修一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4034

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
A	ZHENG, Yihong et al., Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO ₂ /CH ₄ and C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ separation, J. Membr. Sci., 2015.02.01, vol.475, p.303-310	1-16
A	JP 2012-66240 A (三菱化学株式会社) 2012.04.05, (ファミリーなし)	1-16
A	US 2002/0144597 A1 (OLSON, David, H.) 2002.10.10, & US 2003/0121415 A1 & WO 2002/058820 A1	1-16
A	JP 2009-114007 A (財団法人地球環境産業技術研究機構) 2009.05.28, (ファミリーなし)	1-16