

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/179959

発行日 令和2年2月6日 (2020. 2. 6)

(43) 国際公開日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 65/10 (2006.01)	B O 1 D 65/10	4 D 0 0 6
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 G 0 7 3
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	
G O 1 N 15/08 (2006.01)	G O 1 N 15/08 E	
C O 1 B 39/46 (2006.01)	C O 1 B 39/46	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

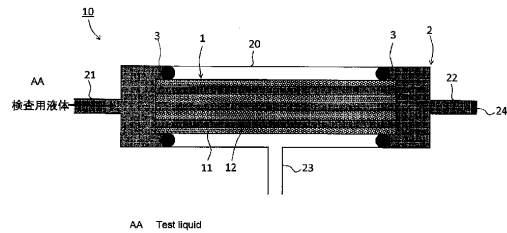
出願番号 特願2019-508735 (P2019-508735)	(71) 出願人 000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/005263	(74) 代理人 110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
(22) 国際出願日 平成30年2月15日 (2018. 2. 15)	(72) 発明者 宮原 誠 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2017-68960 (P2017-68960)	(72) 発明者 市川 真紀子 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(32) 優先日 平成29年3月30日 (2017. 3. 30)	(72) 発明者 谷島 健二 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離膜構造体の検査方法、分離膜モジュールの製造方法、及び分離膜構造体の製造方法

(57) 【要約】

分離膜モジュール(10)の検査方法は、多孔質基材(11)と分離膜(12)とを有する分離膜構造体(1)をケーシング(2)内に封止する組み付け工程と、分離膜(12)の第1主面側に満たされた検査用液体を加圧する検査工程とを備える。検査用液体は、分離膜構造体(1)を検査用液体に60分間浸漬した後に150で24時間乾燥した場合、分離膜のHe透過速度低下率が10%以下になる特性を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質基材と分離膜とを有する分離膜構造体の検査方法であって、
前記分離膜の第1主面側に満たされた検査用液体を加圧する検査工程を備え、
前記検査用液体は、前記分離膜構造体を前記検査用液体に60分間浸漬した後に150
で24時間乾燥した場合、前記分離膜のHeガス透過速度低下率が10%以下になる特
性を有する、
分離膜構造体の検査方法。

【請求項 2】

前記検査工程では、前記検査用液体の圧力変化に基づいてリーク検査する、
請求項1に記載の分離膜構造体の検査方法。

10

【請求項 3】

前記検査工程では、前記検査用液体を加圧プースターで加圧し、前記加圧プースターの
吐出量、圧縮量及び加圧終了までの経過時間の少なくとも1つに基づいてリーク検査する
、
請求項1に記載の分離膜構造体の検査方法。

【請求項 4】

前記検査工程では、前記分離膜の第2主面側に満たされたガスを加圧した際における前
記検査用液体中の発泡状況に基づいてリーク検査する、
請求項1に記載の分離膜構造体の検査方法。

20

【請求項 5】

25における前記検査用液体の蒸気圧は、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上である、
請求項1乃至4のいずれかに記載の分離膜構造体の検査方法。

【請求項 6】

前記検査用液体は、フッ素系液体である、
請求項1乃至5のいずれかに記載の分離膜構造体の検査方法。

【請求項 7】

前記検査工程後に、前記分離膜をOリングの耐熱限界温度以下で乾燥させる乾燥工程を
備える、
請求項1乃至6のいずれかに記載の分離膜構造体の検査方法。

30

【請求項 8】

前記分離膜は、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が200以下のゼオライト膜である、
請求項1乃至7のいずれかに記載の分離膜構造体の検査方法。

【請求項 9】

前記検査用液体における含水率は、20%未満である、
請求項8に記載の分離膜構造体の検査方法。

【請求項 10】

多孔質基材と分離膜とを有する分離膜構造体をケーシング内に封止する組み付け工程と
、

前記分離膜の第1主面側に満たされた検査用液体を加圧する検査工程と、
を備え、

40

前記検査用液体は、前記分離膜構造体を前記検査用液体に60分間浸漬した後に150
で24時間乾燥した場合、前記分離膜のHe透過速度低下率が10%以下になる特性を
有する、
分離膜モジュールの製造方法。

【請求項 11】

多孔質基材の表面に分離膜を形成する分離膜形成工程と、
前記分離膜の第1主面側に満たされた検査用液体を加圧する検査工程と、
を備え、

前記検査用液体は、前記分離膜構造体を前記検査用液体に60分間浸漬した後に150

50

で24時間乾燥した場合、前記分離膜のHe透過速度低下率が10%以下になる特性を有する、
分離膜構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分離膜構造体の検査方法、分離膜モジュールの製造方法、及び分離膜構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、多孔質基材と分離膜とを有する分離膜構造体について、出荷前に強度検査が行われたり、或いは、モジュールへの組み付け後にリーク検査が行われたりしている。

【0003】

例えば、特許文献1では、モジュールに組み付けられた分離膜の第1主面側にろ過液を充填した状態で第2主面側に加圧気体を供給することによって、分離膜の欠陥や分離膜のシール不良などを検査する手法が提案されている。しかしながら、特許文献1の手法では、検査のために多量の加圧気体が必要であるため高コストになるという問題がある。

【0004】

そこで、特許文献2では、分離膜の第1主面側に充填された液体を加圧することによ

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-157654号公報

【特許文献2】特開2014-46286号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2の手法では、分離膜の細孔に液体が吸着すると、検査後に分

30

【0007】

本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、分離膜の透過性能の低下を抑制可能な分離膜構造体の検査方法、分離膜モジュールの製造方法、及び分離膜構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る分離膜構造体の検査方法は、多孔質基材と分離膜とを有する分離膜構造体をケーシング内に封止する組み付け工程と、分離膜の第1主面側に満たされた検査用液体を加圧する検査工程とを備える。検査用液体は、分離膜構造体を検査用液体に60分間浸漬した後に150℃で24時間乾燥した場合、分離膜のHe透過速度低下率が10%以下になる特性を有する。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、分離膜の透過性能の低下を抑制可能な分離膜構造体の検査方法、分離膜モジュールの製造方法、及び分離膜構造体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】分離膜モジュールの断面図

【図2】検査用液体の選定方法を説明するための模式図

50

- 【図3】検査用液体の選定方法を説明するための模式図
【図4】検査用液体の選定方法を説明するための模式図
【図5】検査用液体を用いた検査方法を説明するための模式図
【図6】検査用液体を用いた検査方法を説明するための模式図
【発明を実施するための形態】

【0011】

(分離膜モジュール10)

図1は、分離膜モジュール10の断面図である。分離膜モジュール10は、分離膜構造体1とケーシング2とを備える。

【0012】

1. 分離膜構造体1

分離膜構造体1は、モノリス型である。モノリス型とは、長手方向に貫通した複数のセルを有する形状を意味し、ハニカムを含む概念である。分離膜構造体1は、ケーシング2の内部に配置される。

【0013】

分離膜構造体1は、多孔質基材11と分離膜12とを有する。

【0014】

多孔質基材11は、長手方向に延びる円柱状に形成される。多孔質基材11の内部には、複数のセルCLが形成されている。各セルCLは、長手方向に延びる。各セルCLは、多孔質基材11の両端面に連なる。

【0015】

多孔質基材11は、骨材と結合材によって構成される。骨材としては、アルミナ、炭化珪素、チタニア、ムライト、セルペン、及びコージェライトなどを用いることができる。結合材としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方と、ケイ素(Si)と、アルミニウム(Al)とを含むガラス材料を用いることができる。基材11における結合材の含有率は、20体積%以上40体積%以下とすることができ、25体積%以上35体積%以下が好ましい。

【0016】

多孔質基材11の気孔率は特に制限されないが、例えば25%~50%とすることができる。多孔質基材11の気孔率は、水銀圧入法によって測定できる。多孔質基材11の平均細孔径は特に制限されないが、0.1 μ m~50 μ mとすることができる。多孔質基材11の平均細孔径は、細孔径の大きさに応じて、水銀圧入法、ASTM F316に記載のエアフロー法、パームポロメトリー法によって測定できる。

【0017】

分離膜12は、各セルCLの内表面に形成される。分離膜12は、筒状に形成される。分離膜12は、分離対象である混合流体に含まれる透過成分を透過させる。混合流体は、分離膜12の内表面側に供給され、透過成分は、分離膜12の外表面側から流出する。分離膜12の内表面は、セルCLの内表面でもある。分離膜12の外表面は、多孔質基材11との接続面である。本実施形態において、分離膜12の内表面は、「第1主面」の一例であり、分離膜12の外表面は、「第2主面」の一例である。

【0018】

なお、分離対象である混合流体は、混合液体であってもよいし、混合気体であってもよいが、本実施形態では特に混合液体が分離対象として想定されている。

【0019】

分離膜12としては、ゼオライト膜(例えば、特開2004-66188号公報参照)、シリカ膜(例えば、国際公開第2008/050812号パンフレット参照)、炭素膜(例えば、特開2003-286018号公報参照)、有機無機ハイブリッド膜(例えば、特開2013-203618号公報)、セラミック膜(例えば、特開2008-246304号公報参照)などが挙げられる。

【0020】

10

20

30

40

50

分離膜 1 2 の平均細孔径は、要求される濾過性能及び分離性能に基づいて適宜決定されればよいが、例えば 0.0003 μm ~ 1.0 μm とすることができる。なお、本願の検査方法は、平均細孔径 10 nm 以下の分離膜において特に有用であり、平均細孔径 1 nm 以下の分離膜において更に有用である。分離膜 1 2 の平均細孔径は、細孔径の大きさに応じて、適宜測定方法を選択することができる。

【0021】

例えば、分離膜 1 2 がゼオライト膜の場合、ゼオライトの細孔を形成する骨格が酸素 n 員環以下の環からなる場合の酸素 n 員環細孔の短径と長径の算術平均を平均細孔径とする。酸素 n 員環とは、細孔を形成する骨格を構成する酸素原子の数が n 個であって、Si 原子、Al 原子、P 原子の少なくとも 1 種を含み、各酸素原子が Si 原子、Al 原子または P 原子などと結合して環状構造をなす部分のことである。ゼオライトが、n が等しい複数の酸素 n 員環細孔を有する場合には、全ての酸素 n 員環細孔の短径と長径の算術平均をゼオライトの平均細孔径とする。このように、ゼオライト膜の平均細孔径は骨格構造によって一義的に決定され、The International Zeolite Association (IZA) “Database of Zeolite Structures” [online]、インターネット <URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>> に開示されている値から求めることができる。

10

【0022】

例えば、分離膜 1 2 がシリカ膜、炭素膜、有機無機ハイブリッド膜の場合、平均細孔径は以下の式 (1) に基づいて求めることができる。式 (1) において、 d_p は平均細孔径、 f は正規化されたクヌーセン型パーミアンス、 $d_{k,i}$ はクヌーセン拡散試験に用いられる分子の直径、 $d_{k,He}$ はヘリウム分子の直径である。

20

$$f = (1 - d_{k,i} / d_p)^3 / (1 - d_{k,He} / d_p)^3 \quad \dots (1)$$

【0023】

クヌーセン拡散試験や平均細孔径の求め方の詳細は、Hye Ryeon Lee ほか 4 名、“Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation”、AIChE Journal volume 57、Issue 10、2755 - 2765、October 2011 に開示されている。

30

【0024】

例えば、分離膜 1 2 がセラミック膜の場合、平均細孔径は、細孔径の大きさに応じて、パームポロメトリー法やナノパームポロメトリー法によって求めることができる。

【0025】

2. ケーシング 2

ケーシング 2 は、本体部 20、供給路 21、第 1 回収路 22 及び第 2 回収路 23 を有する。

【0026】

本体部 20 は、分離膜構造体 1 を収容する。本体部 20 は、金属部材 (例えば、ステンレスなど) によって構成することができる。分離膜構造体 1 の両端部は、リング 3 を介して、本体部 20 の内部に封止される。ただし、リング 3 周辺、すなわち分離膜構造体 1 とケーシング 2 との接合部分からリークが生じる場合があるため、検査用液体を用いてリーク検査を行う必要がある。検査用液体を用いたリーク検査については後述する。

40

【0027】

供給路 21 は、分離対象である混合流体を本体部 20 に供給するための配管である。供給路 21 は、金属部材 (例えば、ステンレスなど) によって構成することができる。

【0028】

第 1 回収路 22 は、分離膜構造体 1 のセル C L を通過した、残りの混合流体を外部に排出するための配管である。第 1 回収路 22 は、金属部材 (例えば、ステンレスなど) によって構成することができる。

50

【 0 0 2 9 】

第 2 回収路 2 3 は、分離膜構造体 1 の分離膜 1 2 を透過した透過成分を外部に排出するための配管である。第 2 回収路 2 3 は、金属部材（例えば、ステンレスなど）によって構成することができる。

【 0 0 3 0 】

（分離膜モジュール 1 0 の作製方法）

分離膜モジュール 1 0 の作製方法の一例について説明する。

【 0 0 3 1 】

1 . 多孔質基材 1 1 の作製

まず、骨材と結合材にメチルセルロースなどの有機バインダと分散材と水を加えて混練することによって坯土を調製する。 10

【 0 0 3 2 】

次に、真空押出成形機を用いた押出成形法、プレス成型法、又は鑄込み成型法により、調製した坯土を用いてモノリス型成形体を形成する。

【 0 0 3 3 】

次に、モノリス型成形体を焼成（例えば、5 0 0 ~ 1 5 0 0 、 0 . 5 時間 ~ 8 0 時間）することによって、複数のセル C L を有する多孔質基材 1 1 を形成する。

【 0 0 3 4 】

2 . 分離膜 1 2 の作製

多孔質基材 1 1 の各セル C L の内表面に分離膜 1 2 を形成する（分離膜形成工程）。分離膜 1 2 の形成には、分離膜 1 2 の膜種に適した手法を用いればよい。 20

【 0 0 3 5 】

3 . 分離膜 1 2 の組み付け

分離膜構造体 1 の両端部に O リング 3 を装着して、ケーシング 2 の内部に封止する（組み付け工程）。

【 0 0 3 6 】

4 . 分離膜モジュール 1 0 の検査

次に、分離膜モジュール 1 0 の検査を実施する。以下においては、検査用液体を用いた検査の一例として、O リング 3 周辺、すなわち分離膜構造体 1 とケーシング 2 との接合部分からのリーク検査について説明する。 30

【 0 0 3 7 】

（ 1 ）検査用液体の選定

まず、リーク検査に用いられる検査用液体の選定手法について説明する。

【 0 0 3 8 】

リーク検査に用いられる検査用液体は、分離膜 1 2 の細孔に吸着しにくい特性を有していることが好ましい。そのため、検査用液体が分離膜 1 2 の細孔に吸着しにくいものであることを、以下の手法で予め確認しておく必要がある。

【 0 0 3 9 】

まず、分離膜構造体 1 の重量を計測する。

【 0 0 4 0 】

次に、分離膜構造体 1 に O リング 3 を取り付けてケーシング 2 内に封止する。 40

【 0 0 4 1 】

次に、図 2 に示すように、供給路 2 1 から 0 . 1 M P a G の H e （ヘリウム）ガスを本体部 2 0 内に充填する。この際、第 1 回収路 2 2 を封止弁で封止してもよい。

【 0 0 4 2 】

次に、分離膜 1 2 を透過して第 2 回収路 2 3 から流出する H e ガスの透過流量に基づいて、H e ガス透過速度 $[n m o l / m ^ 2 s P a]$ を測定する。

【 0 0 4 3 】

次に、分離膜構造体 1 をケーシング 2 から取り出して、図 3 に示すように、分離膜構造体 1 を検査用液体に 6 0 分間浸漬する。ただし、浸漬は検査用液体が分離膜 1 2 に接して 50

いればよく、セル内のみを検査用液体を充填する方法でもよい。

【0044】

次に、図4に示すように、分離膜構造体1を検査用液体から引き揚げて、分離膜構造体1を150で24時間、乾燥気体中で乾燥する。乾燥気体は、水分を含んでいないことが好ましい。具体的に、乾燥気体における含水率は、500ppm以下が好ましく、100ppm以下がより好ましい。

【0045】

次に、乾燥させた分離膜構造体1の重量を再計測して、検査用液体への浸漬前の重量に対する増加分が1%以下であることを確認する。

【0046】

次に、分離膜構造体1にリング3を取り付けてケーシング2内に再度封止する。

【0047】

次に、図2に示すように、供給路21から0.1MPaGのHeガスを本体部20内に再充填する。

【0048】

次に、分離膜12を透過して第2回収路23から流出するHeガスの透過流量に基づいて、Heガス透過速度[nmol/m²sPa]を再測定する。

【0049】

次に、検査用液体への浸漬後に測定したHeガス透過速度を検査用液体への浸漬前に測定したHeガス透過速度で除すことによって、検査用液体への浸漬後におけるHeガス透過速度低下率を算出する。

【0050】

そして、算出したHeガス透過速度低下率が10%以下であれば、この検査用液体は、分離膜12の細孔に吸着しにくいいため、リーク検査に好適であると判断できる。一方、算出したHeガス透過速度低下率が10%より大きい場合には、他の検査用液体についてHeガス透過速度低下率を算出し、再度、10%以下か否かを判定すればよい。

【0051】

以上のようにHeガス透過速度低下率が10%以下になる特性を有する検査用液体は、分離膜12の種類や組成などによって変わる。そのため、検査用液体は、実際に使用される分離膜12を用いて選定すればよく、その種類は特に制限されるものではないが、例えば、フッ素系液体、シリコン系液体から選択される少なくとも1種を用いることができる。フッ素系液体としては、例えばフロリナート(登録商標)、ノベック(登録商標)、ガルデン(登録商標)などが挙げられる。シリコン系液体としては、例えばKF96L(信越化学製)などが挙げられる。なお、検査用液体としては、入手容易性と取り扱い性を考慮すると、フロリナートが特に好ましい。

【0052】

また、25における検査用液体の蒸気圧は、 1.0×10^3 Pa以上であることが好ましい。これにより、後述するリーク検査後において、検査用液体を速やかに蒸発させることができる。

【0053】

また、分離膜12として、SiO₂/Al₂O₃が200以下のゼオライト膜を用いる場合には、検査用液体における含水率は20%未満であることが好ましい。SiO₂/Al₂O₃が200以下のゼオライト膜では、水分が細孔に吸着して透過速度が低減しやすいため、検査用液体の含水率を20%未満にすることによって、透過速度が低減することを特に抑制できる。検査用液体における含水率は、10%以下がより好ましく、5%以下が特に好ましい。

【0054】

また、検査用液体は、不燃性であることが好ましい。これにより、検査用液体を用いた検査を安全に実施することができる。

【0055】

10

20

30

40

50

また、検査用液体は、分離膜構造体 1 及びケーシング 2 に対して不活性であることが好ましい。これにより、分離膜 1 2 が検査用液体と反応して劣化したり、ケーシング 2 が検査用液体と反応して腐蝕したりすることを抑制できる。

【0056】

(2) リーク検査

次に、上述の手法で選定された検査用液体を用いたリーク検査について説明する。

【0057】

上述の組み付け工程において、分離膜構造体 1 はケーシング 2 内に封止されている。

【0058】

まず、図 5 に示すように、第 1 回収路 2 2 を封止弁 2 4 で封止した後、供給路 2 1 から検査用液体を本体部 2 0 内に充填する。これによって、検査用液体が分離膜 1 2 の第 1 主面側に満たされた状態になる。

10

【0059】

次に、図 6 に示すように、供給路 2 1 側から加圧プースターポンプ 3 0 を用いて、分離膜 1 2 の第 1 主面側に満たされた検査用液体を所定圧力（例えば、1 MP a ~ 2 0 MP a）で加圧する。

【0060】

次に、プースターポンプ 3 0 を止めて、検査用液体の圧力をリアルタイムで計測しながら、そのまま所定時間（例えば、1 分 ~ 6 0 分）保持する。

【0061】

そして、計測開始時の圧力と所定時間経過後の圧力との差を算出して、その差に基づいてリークの程度を判定する（検査工程）。

20

【0062】

次に、第 1 回収路 2 2 の封止弁 2 4 を開放して、ケーシング 2 内から検査用液体を抜き取る。

【0063】

次に、分離膜 1 2 を乾燥気体中で乾燥する（乾燥工程）。この際、Oリングの耐熱限界温度以下で分離膜 1 2 を乾燥することが好ましい。このように Oリングの耐熱限界温度以下で分離膜 1 2 を乾燥するのであれば、分離膜構造体 1 をケーシング 2 から取り出さずに乾燥できるため簡便である。また、乾燥気体は、水分を含んでいないことが好ましい。具体的に、乾燥気体における含水率は、5 0 0 p p m 以下が好ましく、1 0 0 p p m 以下がより好ましい。

30

【0064】

以上により、分離膜モジュール 1 0 が完成する。

【0065】

（変形例）

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

【0066】

上記実施形態では、本発明に係る検査用液体を用いた検査方法を、分離膜モジュール 1 0 のリーク検査に適用した場合について説明したが、それ以外の様々な検査に適用することができる。例えば、本発明に係る検査用液体を用いた検査方法は、分離膜構造体 1 の検査に適用することができる。分離膜構造体 1 の検査とは、例えば、特許文献 2（特開 2 0 1 4 - 4 6 2 8 6 号公報）に開示された強度試験などである。このように、本発明に係る検査用液体を用いた検査方法を分離膜構造体 1 の検査に適用した場合には、分離膜形成工程の後、検査工程が終了した時点で分離膜構造体 1 が完成したとみなすことができる。

40

【0067】

上記実施形態において、分離モジュール 1 0 の検査工程では、検査用液体の圧力変化に基づいてリーク検査することとしたが、これに限られるものではない。例えば、検査用液体を加圧する加圧プースター 3 0 からの吐出量、圧縮量及び加圧終了までの経過時間の少

50

なくとも1つに基づいてリーク検査することができる。或いは、分離膜12の第2主面側にガスを満たし、そのガスを加圧した際における検査用液体中の発泡状況に基づいてリーク検査することもできる。

【0068】

上記実施形態では、分離膜12が多孔質基材11上に直接形成されることとしたが、分離膜12と多孔質基材11の間には1層ないし複数層の中間層が配置されていてもよい。中間層は、多孔質基材11と同様の材料によって構成することができる。中間層の細孔径は、多孔質基材11の細孔径よりも小さいことが好ましい。

【実施例】

【0069】

(サンプルNo. 1)

1. 分離膜構造体の作製

まず、平均粒径12 μm のアルミナ粒子(骨材)70体積%に対して無機結合材30体積%を添加し、更に有機バインダ等の成形助剤や造孔剤を添加して乾式混合した後、水、界面活性剤を加えて混合し混練することにより坏土を調製した。無機結合材としては、平均粒径が1~5 μm であるタルク、カオリン、長石、粘土等を SiO_2 (70質量%)、 Al_2O_3 (16質量%)、アルカリ土類金属およびアルカリ金属(11質量%)の混合物を用いた。

【0070】

次に、坏土を押出成形して、モノリス型の多孔質基材の成形体を作成した。そして、多孔質基材の成形体を焼成(1250、1時間)して、多数のセルを有するアルミナ基体を得た。

【0071】

次に、アルミナ粉末にPVA(有機バインダ)を添加してスラリーを調製し、スラリーを用いた濾過法によってアルミナ基体のセルの内表面上に中間層の成形体を形成した。続いて、中間層の成形体を焼成(1250、1時間)することによって中間層を形成した。

【0072】

次に、アルミナ基体の両端面をガラスでシールした。以上により、モノリス型の多孔質基材が完成した。

【0073】

次に、国際公開番号W02011105511に記載の方法に基づき、多孔質基材の各セルの内表面の中間層上にDDR型ゼオライト膜(細孔径:0.40nm)を分離膜として形成した。以上により、DDR型ゼオライト膜と、DDR型ゼオライト膜が形成された多孔質基材とによって構成されるサンプルNo.1に係る分離膜構造体が完成した。

【0074】

2. 検査用液体としてのフロリナートについての検討

まず、分離膜構造体の重量を計測した。

【0075】

次に、図2に示したように、分離膜構造体をケーシング内にセットし、0.1MPaGのHeガスを供給路から供給しながら、第2回収路から流出するHeガスの透過流量に基づいて、Heガス透過速度を測定した。検査用液体への浸漬前のHeガス透過速度は、149[nmol/m²sPa]であった。

【0076】

次に、分離膜構造体をケーシングから取り出して、図3に示したように、分離膜構造体を検査用液体であるフロリナート中に60分間浸漬した。

【0077】

次に、図4に示したように、分離膜構造体をフロリナートから引き上げて、分離膜構造体1を150で24時間、乾燥気体中で乾燥した。乾燥気体にはHeを用いた。

【0078】

10

20

30

40

50

次に、乾燥させた分離膜構造体の重量を再計測して、フロリナートへの浸漬前の重量に対する増加分が1%以下であることを確認した。

【0079】

次に、分離膜構造体にOリングを取り付けてケーシング2内に再度封止し、図2に示したように、0.1MPaGのHeガスを供給路から供給しながら、第2回収路から流出するHeガスの透過流量に基づいて、Heガス透過速度を再測定した。フロリナートへの浸漬前のHeガス透過速度は、149[nmol/m²sPa]であった。

【0080】

そして、フロリナートへの浸漬後に測定したHeガス透過速度をフロリナートへの浸漬前に測定したHeガス透過速度で除すことによって、フロリナートへの浸漬後におけるHeガス透過速度低下率を算出した。

10

【0081】

サンプルNo.1の分離膜構造体におけるHeガス透過速度低下率は、0%であったため、フロリナートはDDRゼオライト膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0082】

3.リーク検査

まず、分離膜構造体をケーシング内に封止して、あらかじめCO₂とCH₄の混合ガスをDDR型ゼオライト膜に供給して、ガス分離性能を測定した。分離係数()は120[nmol/m²sPa]であり、CO₂の透過速度は744[nmol/m²sPa]であった。

20

【0083】

次に、図5に示したように、供給路からフロリナートを充填した。そして、図6に示したように、供給路側から加圧プースターポンプを用いて、分離膜の第1主面側に満たされたフロリナートを10MPaで加圧した。

【0084】

次に、プースターポンプを止めて、フロリナートの圧力をリアルタイムで計測しながら、そのまま10分保持し、計測開始時の圧力と10分経過後の圧力との差に基づいてリークの程度を判定した。

【0085】

次に、ケーシング2からフロリナートを抜き取って、供給路側から乾燥気体であるHeを供給することによって、DDR型ゼオライト膜を150℃で乾燥した。

30

【0086】

4.ガス分離試験

上記リーク検査後、リーク検査前に行ったガス分離試験と同様に、CO₂とCH₄の混合ガスをDDR型ゼオライト膜に供給して、ガス分離性能を再測定した。

【0087】

Heガス透過速度低下率が0%であるフロリナートを用いてリーク検査を行ったサンプルNo.1において、DDR型ゼオライト膜の分離係数()は120[nmol/m²sPa]であり、CO₂透過速度は、744[nmol/m²sPa]であった。すなわち、リーク検査後における分離係数及び透過速度の低下率は、0%であった。

40

【0088】

(サンプルNo.2)

サンプルNo.1と同じ分離膜構造体を作製し、検査用液体としてガルデン(登録商標)を用いてHeガス透過速度低下率を測定したところ、-2%であったため、ガルデンはDDRゼオライト膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0089】

また、サンプルNo.1と同様に、ガルデンを用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は0%と良好であった。

【0090】

(サンプルNo.3)

50

サンプルNo. 1と同じ分離膜構造体を作製し、検査用液体としてKF96L（信越化学製）を用いてHeガス透過速度低下率を測定したところ、-8%であったため、KF96LはDDRゼオライト膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0091】

また、サンプルNo. 1と同様に、KF96Lを用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は、-5%と良好であった。

【0092】

（サンプルNo. 4）

分離膜としてAEI型ゼオライト膜（細孔径：0.38nm）を形成した以外は、サンプルNo. 1と同じ手法で分離膜構造体を作製した。AEI型ゼオライト膜は、国際公開番号W02014/157324に記載の方法に基づき作製した。

10

【0093】

そして、サンプルNo. 1と同じ手法でHeガス透過速度低下率を測定したところ、0%であったため、フロリナートはAEI型ゼオライト膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0094】

また、サンプルNo. 1と同様に、フロリナートを用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は、0%と良好であった。

【0095】

（サンプルNo. 5）

分離膜としてシリカ膜（細孔径：1.0nm）を形成した以外は、サンプルNo. 1と同じ手法で分離膜構造体を作製した。シリカ膜は、国際公開番号W02011118252に記載の方法に基づき作製した。

20

【0096】

そして、サンプルNo. 1と同じ手法でHeガス透過速度低下率を測定したところ、0%であったため、フロリナートはシリカ膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0097】

また、サンプルNo. 1と同様に、フロリナートを用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は、0%と良好であった。

【0098】

（サンプルNo. 6）

分離膜として炭素膜（細孔径：0.3nm）を形成した以外は、サンプルNo. 1と同じ手法で分離膜構造体を作製した。炭素膜は、国際公開番号W02013145863に記載の方法に基づき作製した。

30

【0099】

そして、サンプルNo. 1と同じ手法でHeガス透過速度低下率を測定したところ、0%であったため、フロリナートは炭素膜のリーク検査に好適であることが確認された。

【0100】

また、サンプルNo. 1と同様に、フロリナートを用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は、0%と良好であった。

40

【0101】

（サンプルNo. 7）

サンプルNo. 1と同じ分離膜構造体を作製し、検査用液体としてイオン交換水を用いてHeガス透過速度低下率を測定したところ、-28%であったため、イオン交換水はDDRゼオライト膜のリーク検査に好適ではないことが確認された。

【0102】

また、サンプルNo. 1と同様の手法で、イオン交換水を用いたリーク検査の前後でガス分離試験を行ったところ、リーク検査後における透過速度の低下率は-31%と過大であった。

【0103】

50

【表 1】

No.	分離膜		検査用液体		乾燥			評価ガス		検査用液体浸漬前 の透過速度 [nmol/m ² sPa]	検査用液体浸漬後 の透過速度 [nmol/m ² sPa]	検査用液体への 浸漬後における 透過速度の低下率 [%]	ガス分離試験結果 透過速度の低下率 (CO ₂ /CH ₄ 分離試験) [%]
	種類	型	種類	蒸気圧Pa	温度℃	時間h	ガス、雰囲気	種類					
No.1	ゼオライト	DDR	フッ素系液体	1.3×10 ³	150	24	He	He	149	149	0	0	
No.2	ゼオライト	DDR	フッ素系液体	2.2×10 ³	150	24	He	He	155	152	-2	0	
No.3	ゼオライト	DDR	シリコン系液体	5.0×10 ³	150	24	He	He	154	142	-8	-5	
No.4	ゼオライト	AEI	フッ素系液体	1.3×10 ³	150	24	He	He	369	369	0	0	
No.5	シリカ	-	フッ素系液体	1.3×10 ³	150	24	He	He	847	844	0	0	
No.6	炭素	-	フッ素系液体	1.3×10 ³	150	24	He	He	300	300	0	0	
No.7	ゼオライト	DDR	水	3.2×10 ³	150	24	He	He	148	107	-28	-31	

10

20

30

40

【0104】

表1に示すように、分離膜構造体を60分間浸漬した後に150で24時間乾燥した場合の分離膜のHeガス透過速度低下率が10%以下になる特性を有する検査用液体を用いてリーク試験を実施したサンプルNo.1~6では、リーク検査後に透過速度が低下することを抑制できた。これは、各分離膜に適した検査用液体が選定されているため、リーク検査中に検査用液体が分離膜の細孔に吸着することを抑制できたためである。

【0105】

一方、サンプルNo.7では、リーク検査中に検査用液体が分離膜の細孔に吸着したた

50

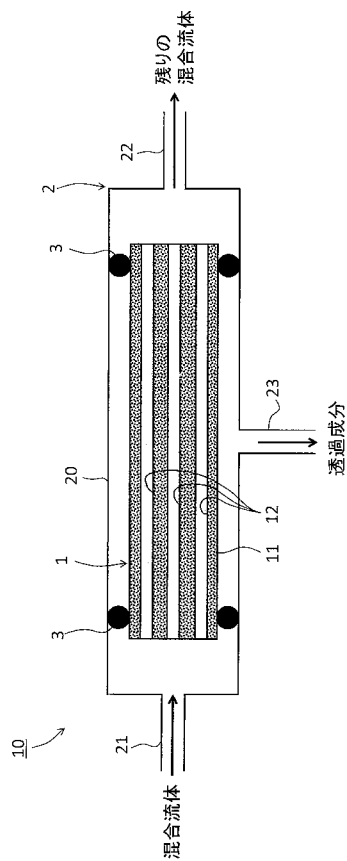
め、リーク検査後に透過速度が大幅に低下してしまった。

【符号の説明】

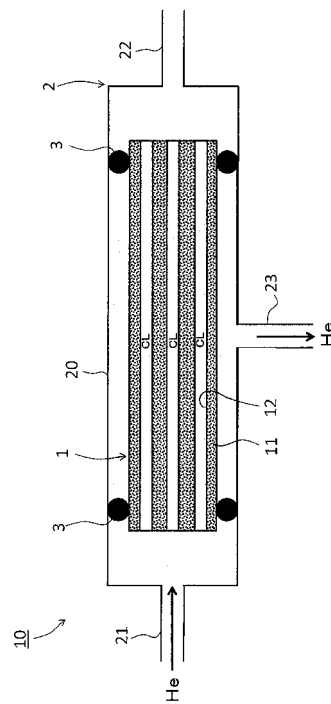
【0106】

- 10 分離膜モジュール
- 1 分離膜構造体
- 11 多孔質基材
- 12 分離膜
- 2 ケーシング
- 21 供給路
- 22 第1回収路
- 23 第2回収路
- CL セル

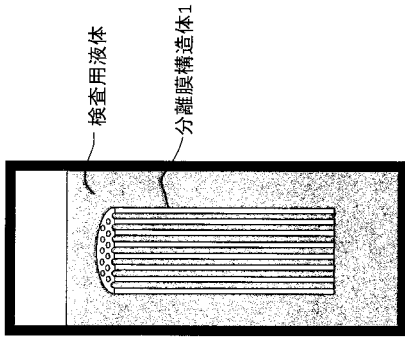
【図1】



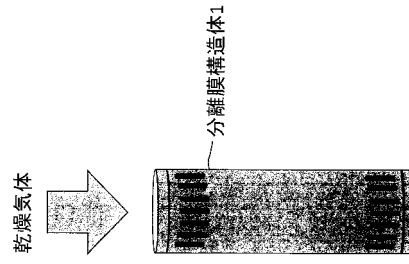
【図2】



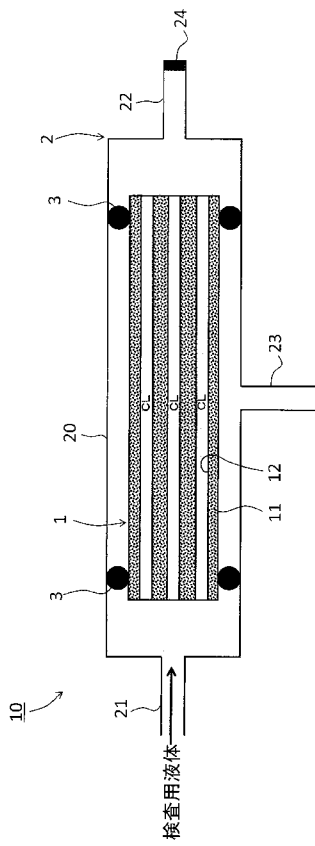
【 図 3 】



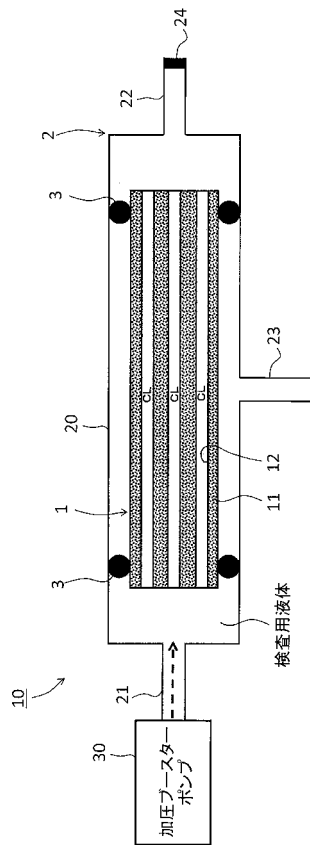
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/005263
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. B01D65/10(2006.01) i, B01D69/10(2006.01) i, B01D69/12(2006.01) i, B01D71/02(2006.01) i, G01N15/08(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) Int. Cl. B01D65/10, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, G01N15/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 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	JP 2004-286635 A (NGK INSULATORS, LTD.) 14 October 2004, claim 1, paragraphs [0001], [0023]-[0026], [0041]-[0051] & WO 2004/086008 A1	1, 5-7, 10-11 2-4, 8-9
Y	JP 2001-242066 A (TOYOBO CO., LTD.) 07 September 2001, paragraph [0003] (Family: none)	2-4
Y	JP 60-58530 A (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO.) 04 April 1985, claim 1 & US 4872974 A, claim 1 & EP 139202 A1	3
Y	JP 2007-17171 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 25 January 2007, paragraph [0023] (Family: none)	4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 12.03.2018		Date of mailing of the international search report 27.03.2018
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/JP2018/005263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/158583 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 06 October 2016, paragraph [0046] (Family: none)	8-9
Y	WO 2010/90049 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 12 August 2010, paragraph [0075] & US 2011/0287261 A1, paragraph [0092] & EP 2394958 A1 & CN 102307811 A	8-9
A	US 2011/0167897 A1 (MANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 July 2011, paragraphs [0006], [0016] & WO 2010/072104 A1 & CN 101435763 A	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 5 2 6 3													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D65/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, G01N15/08(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. B01D65/10, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, G01N15/08															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2018年														
日本国実用新案登録公報	1996-2018年														
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)															
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 Y	JP 2004-286635 A (日本碍子株式会社) 2004.10.14, 請求項 1, [0001], [0023]-[0026], [0041]-[0051] & WO 2004/086008 A1	1, 5-7, 10-11 2-4, 8-9													
Y	JP 2001-242066 A (東洋紡績株式会社) 2001.09.07, [0003] (ファミリーなし)	2-4													
Y	JP 60-58530 A (藤沢薬品工業株式会社) 1985.04.04, 請求項 1 & US 4872974 A, 請求項 1 & EP 139202 A1	3													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 12.03.2018		国際調査報告の発送日 27.03.2018													
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) 関根 崇	4D 3838												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3421													

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 5 2 6 3

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
Y	JP 2007-17171 A (東レ株式会社) 2007.01.25, [0023] (ファミリーなし)	4
Y	WO 2016/158583 A1 (日本碍子株式会社) 2016.10.06, [0046] (ファミリーなし)	8-9
Y	WO 2010/90049 A1 (日本碍子株式会社) 2010.08.12, [0075] & US 2011/0287261 A1, [0092] & EP 2394958 A1 & CN 102307811 A	8-9
A	US 2011/0167897 A1 (MANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2011.07.14, [0006], [0016] & WO 2010/072104 A1 & CN 101435763 A	1-11

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 萩尾 健史

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA21 HA77 JA15A JA15C JA19A JA19C JA22A JA25A JA25C
LA03 LA06 MA02 MA04 MA09 MA22 MC03X MC05 MC09 NA46
PA01 PA02 PB18 PB19 PB64 PB68
4G073 BD18 CZ41 UA06

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。