

(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9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154582 A1

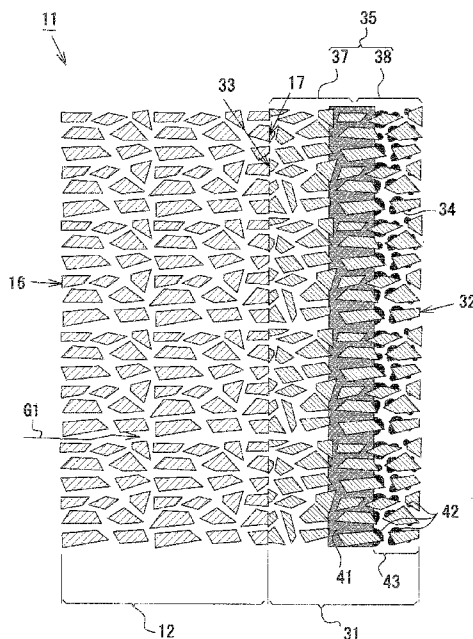
- (51) 国際特許分類:
B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006679
- (22) 国際出願日: 2017年2月22日(22.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-045506 2016年3月9日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 川瀬 広樹 (KAWASE Hiroki); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 梶谷 昌弘 (KAJITANI Masahiro); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渥美久彦 (ATSUMI, Hisahiko); 〒4660046 愛知県名古屋市昭和区広見町2丁目21番地の1 セイム滝子5階 渥美特許事務所 Aichi (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, 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, 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: CATALYST-CARRYING HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, CATALYST-CARRYING HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE MODULE, DEVICE FOR ADDING HYDROGEN AND DEVICE FOR REGENERATING LUBRICATING OIL

(54) 発明の名称: 触媒担持型水素透過膜及びその製造方法、触媒担持型水素透過膜モジュール、水素添加装置、潤滑油再生装置



(57) Abstract: Provided is a catalyst-carrying hydrogen permeable membrane which has excellent durability of a hydrogen separation metal layer and a catalyst metal layer, and which is not susceptible to deterioration in the processing efficiency. A catalyst-carrying hydrogen permeable membrane 31 according to the present invention is provided with a porous body 35, a hydrogen separation metal layer 41 and a catalyst metal layer 43. The porous body 35 internally has a plurality of fine pores 34 through which a front surface 32 and a back surface 33 thereof are in communication with each other. The hydrogen separation metal layer 41 is formed such that the fine pores 34 are filled therewith at a predetermined depth in the porous body 35. The hydrogen separation metal layer 41 selectively has hydrogen in a hydrogen-containing gas that flows from the back surface 33 to the front surface 32 permeate therethrough. The catalyst metal layer 43 is composed of a catalyst metal 42 that is supported by a surface layer part which is a region positioned between the front surface 32 and the hydrogen separation metal layer 41.

(57) 要約: 水素分離金属層及び触媒金属層の耐久性に優れるとともに、処理効率の低下を来しにくい触媒担持型水素透過膜を提供する。本発明の触媒担持型水素透過膜31は、多孔質体35と水素分離金属層41と触媒金属層43とを備える。多孔質体35は、表面32及び裏面33を連通する多数の細孔34を内部に有する。水素分離金属層41は、多孔質体35内の所定の深さ位置にて細孔34が充填された状態で形成される。水素分離金属層41は、裏面33から表面32へ流れる含水素ガス中の水素を選択的に透過させる。触媒金属層43は、表面32と水素分離金属層41との間の領域である。

表層部に担持された触媒金属42からなる。

WO 2017/154582 A1

明 細 書

発明の名称：

触媒担持型水素透過膜及びその製造方法、触媒担持型水素透過膜モジュール、水素添加装置、潤滑油再生装置

技術分野

[0001] 本発明は、触媒担持型水素透過膜及びその製造方法、触媒担持型水素透過膜モジュール、水素添加装置、潤滑油再生装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、水素を含むガス（含水素ガス）を原料とし、その含水素ガスから分離した水素を添加することで被処理物を処理する装置が種々開発されている。その具体例として、例えば潤滑油等の有機化合物の還元処理を連続的に行う還元処理装置が知られている（例えば、特許文献 1 を参照）。

[0003] この装置は、反応器、液体槽、貯蔵槽、水素ガス供給装置及び潤滑油供給装置を備えている。反応器は有底の円筒状であり、パラジウム・銀合金からなる内壁面及び外壁面を備えていて、内壁面に水素ガスが供給されるようになっている。液体槽は、反応器が内部に挿入される有底の円筒状部材であり、潤滑油の流入及び流出が可能となっている。水素ガス供給装置は、反応器の外部に設けられ、反応器の内壁面に水素ガスを供給するようになっている。潤滑油供給装置は、貯蔵槽から液体槽へ潤滑油を供給するようになっている。そして、反応器に連続的に水素ガスを供給することにより、反応器の外壁面で連続的に有機化合物の還元反応を行うことで、潤滑油が再生されるようになっている。

[0004] また、水素添加反応を行う装置に用いられる担持型パラジウム触媒に関する技術が従来提案されている（例えば、特許文献 2 を参照）。ここでは、支持体であるガス透過性膜の表面にパラジウムまたはパラジウム合金からなる層を形成し、さらにその表面に触媒であるパラジウムブラックを担持させた構造が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5 2 6 0 1 2 8号公報

特許文献2：特開2 0 0 3－2 7 5 5 8 5号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1においては、潤滑油を用いた設備の稼働中に潤滑油に水素添加をすることで、設備の稼働により酸化した潤滑油が還元再生し、潤滑油の寿命が延長されるといった記載がある。しかしながら、設備を循環する潤滑油には金属の摩耗粉などの異物が混入しており、それがパラジウムを含む層の表面を傷付ける結果、パラジウムを含む層が破損してしまうおそれがあった。ゆえに、従来のこの種の装置は耐久性に問題があった。また、層の破損に到る前であっても、異物による傷付けによって表面に担持されたパラジウムブラックの脱粒が起こり、次第に処理効率が低下するおそれがあった。

[0007] 本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、水素分離金属層及び触媒金属層の耐久性に優れるとともに、処理効率の低下を来しにくい触媒担持型水素透過膜及びその製造方法、触媒担持型水素透過膜モジュール、水素添加装置、潤滑油再生装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] そして上記課題を解決するための手段（手段1）としては、表面及び裏面を有し、前記表面及び前記裏面を連通する多数の細孔を内部に有する多孔質体と、前記多孔質体内の所定の深さ位置にて前記細孔が充填された状態で形成され、前記裏面から前記表面へ流れる含水素ガス中の水素を選択的に透過させる水素分離金属層と、前記表面と前記水素分離金属層との間の領域である表層部に担持された触媒金属からなる触媒金属層とを備えたことを特徴とする触媒担持型水素透過膜がある。

[0009] 従って、手段1に記載の発明によると、水素分離金属層が多孔質体内の所

定の深さ位置にて形成され、かつ触媒金属層が表面と水素分離金属層との間の領域である表層部に担持されているため、水素分離金属層及び触媒金属層が水素透過膜の表面に露出しなくなる。ゆえに、被処理物中に異物が含まれていたとしても、その異物によって水素分離金属層及び触媒金属層が傷付けられることはなく破損が防止されるため、耐久性が向上する。また、触媒金属層における触媒金属の担持量が維持されるため、処理効率の低下も防止することができる。なお、多孔質体の表面ではなく、比表面積の大きな表層部に触媒金属を担持することで、触媒金属層が形成されている。それゆえ、金属触媒の担持量が多い触媒金属層とすることができる。

[0010] 本発明の触媒担持型水素透過膜を構成する多孔質体は、表面及び裏面を有し、表面及び裏面を連通する多数の細孔を内部に有するものであって、その多数の細孔を介して表面及び裏面間でガス若しくは液体が透過できる構造体をいう。

[0011] 多孔質体を形成する材料は特に限定されないが、その好適な例としてセラミックを挙げることができ、具体的には、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、セリア、ドーブドセリア及びこれらの混合物などを挙げることができる。これらのなかでも、ジルコニアを選択することが好ましい。その理由は、ジルコニアはパラジウム合金（特にパラジウム銀合金）との相性が良く、水素分離金属層を形成する材料としてパラジウム合金を選択した場合に好都合だからである。具体的にいうと、ジルコニアは、パラジウム合金と熱膨張係数が近似していることに加え、パラジウム合金との反応性が低いからである。

[0012] 多孔質体を形成する材料としては、上記のようなセラミックのほか、例えばガラスや金属（ステンレス等）などを用いてもよく、この場合においては導電性の有無を問わず材料を選択することができる。また、このような無機材料ばかりでなく、例えば合成樹脂のような有機材料を用いることもできる。

[0013] ここで、多孔質体の気孔率は特に限定されないが、例えば10%以上90

%以下であることが好ましく、さらには30%以上50%以下であることがより好ましい。また、多孔質体の比表面積は特に限定されないが、例えば50 cm²/g以上400 cm²/g以下であることが好ましい。気孔率、比表面積が小さすぎると、緻密化が進むことで多孔質体における細孔の割合が少なくなってしまう、表面及び裏面間のガスまたは液体透過率が低下するおそれがある。一方、気孔率、比表面積が大きすぎると、多孔質体の機械的強度が低下してしまい、破壊しやすくなるおそれがある。

[0014] 多孔質体は自身の内部に水素分離金属層及び触媒金属層が形成可能な程度の厚さを備えている必要があり、その好適な厚さは例えば10 μm以上、より好適な厚さは15 μm以上であり、特に好適な厚さは20 μm以上である。この厚さが20 μm未満であると、水素分離金属層及び触媒金属層を薄くせざるを得なくなり、水素透過膜に十分な機能を付与できなくなるおそれがあるからである。

[0015] 水素分離金属層は、多孔質体内の所定の深さ位置にあり、細孔を充填するような状態（即ち、連通する細孔がない状態）で形成される。水素分離金属層は、多孔質体の裏面に供給した含水素ガスから水素を分離し、その水素を原子の状態で裏面から表面へ選択的に透過させることができるものである。ここで、細孔を充填する状態で多孔質内に水素分離金属層を形成した構造の利点は、上記のように水素分離金属層が水素透過膜の表面にて露出しなくなることである。また、多孔質体がいわば水素分離金属層を支持、補強する骨材としての役割を果たすため、水素分離金属層が熱負荷や荷重負荷等による影響を受けにくくなる。よって、多孔質体の表面上に水素分離金属層を形成したものとは異なり、熱負荷や荷重負荷等に起因して水素分離金属層が剥離等することがなくなり、耐久性の向上に貢献する。

[0016] 水素分離金属層の厚さとしては、水素のみを透過して他のガスを透過させないという基本的性質を担保できるのであれば、多孔質体の1/2以下程度の厚さの範囲内で任意の厚さに設定することができる。この場合、水素分離金属層の厚さは、例えば1 μm以上30 μm以下、特に3 μm以上15 μ

m以下に設定されることがよい。水素分離金属層が上記値よりも薄いと、水素のみを透過して他のガスを透過させないという基本的性質が担保できなくなるおそれがあるからである。逆に、水素分離金属層が上記値よりも厚いと、水素の透過性が悪くなる可能性があることに加え、水素分離金属層を形成する金属材料の使用量の増加に伴ってコスト高になるからである。

[0017] 水素分離金属層は、水素を分離するべく水素の吸着・解離に対する活性を有する金属を材料として形成され、具体的にはパラジウム（Pd）単体を主成分とするパラジウム層、またはパラジウムと他の1種以外の金属との合金からなるパラジウム合金層であることが好ましい。その理由は、パラジウム層やパラジウム合金層は水素の吸着・解離に対する活性が他の金属や合金に比べて高いため、水素を効率よく透過する水素分離金属層を実現しやすいからである。なお、水素脆化の抑制という観点からすると、パラジウム層よりもパラジウム合金層を採用することが望ましい。

[0018] パラジウム合金層の好適例としては、例えば、パラジウム銀合金（PdAg合金）、パラジウム銅合金（PdCu合金）、パラジウム金合金（PdAu合金）等が挙げられる。なお、パラジウム合金層は、パラジウムと銅、銀との合金、パラジウムと金、銀との合金、パラジウムと銅、金との合金、パラジウムと金、銅、銀との合金であってもよい。これらの合金のなかでも、とりわけパラジウム銀合金を選択することが望ましい。その理由は、パラジウム銀合金は上記合金のなかで最も効率よく水素を透過する性質を有するからである。

[0019] ここで、パラジウム合金層は、パラジウムと、金、銀及び銅から選択される少なくとも1種の金属とを主成分として含んでいるものであればよく、これら以外の金属を少量含んでいるものであっても勿論構わない。なお、「これら以外の金属」の例としては、例えば、パラジウム以外の白金族金属（白金（Pt）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os））があるほか、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）などが挙げられる。

- [0020] 触媒金属層は、多孔質体の表面と水素分離金属層との間の領域である表層部に担持された触媒金属からなる層である。触媒金属としては目的に応じて任意に選択することができる。例えば、触媒金属層を構成する触媒金属はパラジウムであってもよい。この場合には、触媒金属層によって水素付加反応が促進されるため、例えば潤滑油の再生等の用途に適した水素透過膜とすることができる。このとき、触媒金属層は必ずしもパラジウム単体によって構成されていなくてもよく、パラジウムを主成分として含んで構成されるもの（即ちパラジウム以外の金属を若干含むもの）であってもよい。
- [0021] 触媒金属層を構成する触媒金属は鉄（Fe）であってもよい。鉄を触媒金属とする触媒金属層は水素と窒素とからアンモニアを生成する化学反応を促進するため、例えばアンモニアの製造等の用途に適した水素透過膜とすることができる。このとき、触媒金属層は必ずしも鉄単体によって構成されていなくてもよく、鉄を主成分として含んで構成されるもの（即ち鉄以外の金属を若干含むもの）であってもよい。
- [0022] また、触媒金属層を構成する触媒金属はルテニウム（Ru）及びニッケル（Ni）から選択される少なくとも1種の金属であってもよい。ルテニウムやニッケルを触媒金属とする触媒金属層は炭化水素及び水から水素を発生させる化学反応を促進するため、例えば水素の製造等の用途に適した水素透過膜とすることができる。このとき、触媒金属層は必ずしもルテニウム単体及びニッケル単体の少なくともいずれかによって構成されていなくてもよく、ルテニウムやニッケルを主成分として含んで構成されるもの（即ちルテニウムやニッケル以外の金属を若干含むもの）であってもよい。
- [0023] また、触媒金属層を構成する触媒金属は白金（Pt）であってもよい。白金を触媒金属とする触媒金属層はNO_xに水素を付加して還元する化学反応を促進するため、例えばNO_xの浄化等の用途に適した水素透過膜とすることができる。このとき、触媒金属層は必ずしも白金単体によって構成されていなくてもよく、白金を主成分として含んで構成されるもの（即ち白金以外の金属を若干含むもの）であってもよい。

[0024] 水素分離金属層と触媒金属層との離間距離は特に限定されず任意に設定されるが、例えば100 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることがさらに好ましく、5 μm 以下であることが特に好ましい。その理由は、水素分離金属層と触媒金属層との離間距離が小さければ小さいほど、触媒金属が原子状態の水素と遭遇する機会が多くなり、水素と被処理物との反応性が高くなる結果、処理効率が高い水素透過膜とすることができるからである。

[0025] ここで、触媒金属層が形成される部位である表層部の厚さ（換言すると、表面から水素分離金属層がある位置までの深さ）は特に限定されず任意に設定されるが、例えば3 μm ～100 μm であることが好ましく、5 μm ～50 μm であることがより好ましく、10 μm ～30 μm であることが最も好ましい。即ち、表層部の厚さが上記値未満であると、触媒金属層が多孔質体の表面から近くなってしまい、被処理物中の異物によって触媒金属層が傷付けられる可能性が高くなる。また、この場合には触媒金属の担持量が少なくなってしまう。逆に表層部の厚さが上記値を超えるものであると、多孔質層内における被処理物の拡散性が悪くなり、処理効率が低下してしまう。なお、触媒金属層の厚さは上記表層部の厚さの範囲内で任意の厚さに設定することができ、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、特に好ましくは10 μm 以上に設定される。

[0026] 触媒金属層を構成する触媒金属は、基本的には表層部における細孔の内壁上にて、細孔を充填しない状態（即ち、細孔を閉塞しない状態）で担持される。ただし、触媒金属における少なくとも一部のものは、水素分離金属層に接触した状態で担持されていてもよい。つまり、水素分離金属層と触媒金属層との離間距離は0 μm であってもよい。このような構造であると、当該一部の触媒金属については、水素分離金属層を透過した原子状態の水素と遭遇する機会が非常に多くなり、水素と被処理物との反応性がいっそう高くなる。

[0027] 触媒金属層は触媒金属の濃度が均一であってもよいが、例えば、表面から

裏面へ行くほど触媒金属の濃度が高くなる濃度勾配を有していてもよい。このような濃度勾配を有したものであると、担持量を等しくしたときであっても、水素分離金属層を透過した原子状態の水素と遭遇する触媒金属の割合が多くなり、水素と被処理物との反応性がいっそう高くなる。また、多孔質体の表面付近における触媒金属が少なくなる結果、被処理物中の異物によって触媒金属層が傷付けられにくくなる。

[0028] また、上記課題を解決するための別の手段（手段２）としては、多孔質体製支持体の主面上に、手段１に記載の水素透過膜が支持された状態で形成されている触媒担持型水素透過膜モジュールがある。

[0029] 従って、手段２に記載の発明によると、手段１の作用効果を奏することに加え、多孔質体製支持体によってモジュールに必要な強度が付与されつつ水素透過膜が支持されるため、水素透過膜には必要最小限の強度を付与すればよくなり、水素透過膜を薄いものとすることができる。

[0030] 多孔質体製支持体は、支持体表面及び支持体裏面間で通気性を有するものであれば、用途に応じてその形状、大きさ、材料等を任意に選択することが可能である。

[0031] 多孔質体製支持体の材料の好適例としては、手段１にて水素透過膜の多孔質体として用いた材料と同様の材料（即ち、多数の細孔を有するセラミック、ガラス、金属、合成樹脂など）が挙げられるが、なかでもセラミックが特に好ましい。この場合のセラミックとしては、具体的には、ジルコニア、安定化ジルコニア、アルミナ、マグネシア、セリア、ドーパドセリア及びこれらの混合物などを挙げることができる。なお、多孔質体を形成するセラミックと多孔質体製支持体を形成するセラミックとは異種のものでよいが、同種のものであることが好ましい。同種のもの同士であると熱膨張係数差がなく、熱応力が殆ど付加しないので、例えば高温での使用に適したものとすることができる。従って、例えば多孔質体をイットリア安定化ジルコニアで形成した場合には、多孔質体製支持体についてもイットリア安定化ジルコニアで形成することが望ましい。

[0032] 多孔質体製支持体は、内部空間を有する形状、別の言い方をすると裏面としての内面と、表面としての外面を有する形状であることが好ましい。このような形状であると、水素の原料である含水素ガス及び被処理物を、モジュール内外にて互いに隔てた状態で供給しやすくなる。なお、多孔質体製支持体は例えば両端に開口を有する筒状体が好適であり、さらには一方の開口が閉塞された筒状体がより好適である。

[0033] また、上記課題を解決するための別の手段（手段３）としては、水素添加による処理を受ける被処理物が供給される処理槽と、前記処理槽内に配置され、開口端及び閉塞端を有する筒状体からなる多孔質体製支持体の外面上に、手段１に記載の水素透過膜が支持されてなる触媒担持型水素透過膜モジュールと、前記モジュールの前記開口端側に接続され、前記開口端を介して前記多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入するガス導入管とを備えた水素添加装置がある。

[0034] 従って、手段３に記載の発明によると、処理槽に被処理物を供給してモジュールの外面側に被処理物を接触させるとともに、ガス導入管からモジュールの開口端を介して多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入した場合、含水素ガス中の水素のみが原子状になって水素分離金属層を透過する。水素分離金属層を透過した水素原子は、多孔質体の表層部にある触媒金属層の触媒金属に遭遇し、そこで被処理物の水素付加反応を促進し、被処理物を効率よく還元する。ここで、水素分離金属層及び触媒金属層はともに水素透過膜の表面に露出していないので、被処理物中に異物が含まれていたとしても、その異物によって水素分離金属層及び触媒金属層が傷付けられることはなく破損が防止され、耐久性が向上する。また、触媒金属層における触媒金属の担持量が維持されるため、処理効率の低下も防止することができる。なお、多孔質体の表面ではなく、比表面積の大きな表層部に触媒金属層が担持されていることから、金属触媒の担持量が多い触媒金属とすることができる。しかも、触媒金属層を表層部に形成した本発明では、触媒金属層を多孔質体の表面に形成したものに比べて、触媒金属層と水素分離金属層との距離が近

くなる。よって、触媒金属が反応性の高い水素原子と遭遇する確率が高くなるという利点がある。

[0035] ここで、多孔質体製支持体の例えば軸方向端部などにガス透過性を有しない緻密部を接合して、モジュールを構成してもよい。ここで、「ガス透過性を有しない」とは、水素が分離される含水素ガス（原料ガス）の透過を防止できればよく、例えば相対密度70%以上の緻密さを有することであると定義できる。なお、緻密部を構成する好適な材料としてはセラミックが挙げられ、例えば、手段1にて水素透過膜の多孔質体として用いた材料や、多孔質体製支持体として用いた材料と同様の材料を緻密化して使用することができる。この場合、緻密部を構成するセラミックは、多孔質体及び多孔質体製支持体を構成するセラミックと同種でも異種でもよいが、熱膨張係数差をなくすという観点から同種のものとするのが好適である。

[0036] また、上記課題を解決するための別の手段（手段4）としては、水素添加による還元再生処理を受ける潤滑油が供給される還元処理槽と、酸化した前記潤滑油を前記還元処理槽に供給する酸化油回収管と、再生された前記潤滑油を前記還元処理槽から送出する再生油回収管と、前記還元処理槽内に配置され、開口端及び閉塞端を有する筒状体からなる多孔質体製支持体の外面上に、手段1に記載の水素透過膜が支持されてなる触媒担持型水素透過膜モジュールと、前記モジュールの前記開口端側に接続され、前記開口端を介して前記多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入するガス導入管とを備えた潤滑油再生装置がある。

[0037] 従って、手段4に記載の発明によると、酸化油回収管によって還元処理槽に酸化した潤滑油が供給され、モジュールの外面側に酸化した潤滑油が接触した状態となる。この状態でガス導入管からモジュールの開口端を介して多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入すると、含水素ガス中の水素のみが原子状になって水素分離金属層を透過する。水素分離金属層を透過した水素原子は、多孔質体の表層部にある触媒金属層の触媒金属に遭遇し、そこで酸化した潤滑油中に含まれる物質に対する水素付加反応を促進し、当該物

質を効率よく還元する。その結果、酸化した潤滑油が再生され、その再生された潤滑油が再生油回収管によって還元処理槽から送出される。ここで、水素分離金属層及び触媒金属層はともに水素透過膜の表面に露出していないので、潤滑油中に金属の摩耗粉などの異物が含まれていたとしても、その異物によって水素分離金属層及び触媒金属層が傷付けられることはなく破損が防止され、耐久性が向上する。また、触媒金属層における触媒金属の担持量が維持されるため、処理効率の低下も防止することができる。なお、多孔質体の表面ではなく、比表面積の大きな表層部に触媒金属層が担持されていることから、金属触媒の担持量が多い触媒金属層とすることができる。しかも、触媒金属層を表層部に形成した本発明では、触媒金属層を多孔質体の表面に形成したものに比べて、触媒金属層と水素分離金属層との距離が近くなる。よって、触媒金属が反応性の高い水素原子と遭遇する確率が高くなるという利点がある。

また、上記課題を解決するための別の手段（手段5）としては、上記手段1に記載の触媒担持型水素透過膜の製造方法であって、触媒金属を含有する触媒液に、前記水素分離金属層が形成された前記多孔質体を浸漬した状態で、前記多孔質体の前記裏面側から水素ガスを供給し、前記触媒液中の触媒金属イオンを還元することにより、前記表層部に前記触媒金属を析出させる触媒金属層形成工程を有することを特徴とする触媒担持型水素透過膜の製造方法がある。

従って、手段5に記載の発明によると、裏面側から水素分離金属層を通過して表面側に到った原子状の水素が、触媒液中の金属イオンを還元する。その結果、水素分離金属層上及び細孔の内壁面に当該金属が析出し、表層部に触媒金属層が形成される。ゆえに、このような触媒金属層形成工程によれば、表層部に触媒金属を比較的簡単にかつ確実に析出させることができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1] (a) は本発明を具体化した一実施形態の触媒担持型水素透過膜モジュールを示す概略断面図、(b) は同モジュールに金属継手を介して管を接続

した状態を示す概略正面図。

[図2]同モジュールにおける要部拡大断面図。

[図3] (a) ~ (d) は同モジュールの製造工程において、セラミック基体を成形する手順を説明するための概略図。

[図4]同モジュールの製造工程において、(a) は多孔質体製支持体上に多孔質体を形成する前の状態を示す一部破断概略図、(b) は多孔質体製支持体上に多孔質体を形成した後の状態を示す一部破断概略図。

[図5]同モジュールの製造工程において、触媒金属層を形成するときの前後の様子を示す要部拡大概略図。

[図6]実施例において、同モジュールを用いて構成された潤滑油再生試験装置を示す概略図。

[図7]同モジュールにおいて、水素分離金属層の形成後かつ触媒金属層の形成前の状態の多孔質体を示すSEM写真。

発明を実施するための最良の形態

[0039] 以下、本発明を触媒担持型水素透過膜モジュール及びそれを用いた潤滑油再生装置に具体化した一実施形態を図1～図7に基づき詳細に説明する。

[0040] 図1(a)に示される本実施形態の触媒担持型水素透過膜モジュール11は、原料ガスである含水素ガスG1から水素を分離するための機器であって、基本的に多孔質体製支持体12、緻密部21及び触媒担持型水素透過膜31により構成されている。

[0041] 水素透過膜モジュール11を構成する多孔質体製支持体12は、開口13を有する端部14（開口端）と開口13を有しない端部15（閉塞端）とを有する円筒状の部材である。この多孔質体製支持体12は、内面16及び外面17間で含水素ガスG1を透過しうる性質（ガス透過性）を有する多孔質セラミックにて構成されている。本実施形態において具体的には、厚さが1mm～2mm程度かつ気孔率が30%～50%程度の多孔質イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いて、多孔質体製支持体12が構成されている。なお、含水素ガスG1としては、例えば、天然ガスと水蒸気とを触媒に接

触させて生成した改質ガスなどが挙げられるが、純粋な水素ガスも含まれる。

[0042] 多孔質体製支持体 1 2 の開口側の端部 1 4 には、ガス透過性がなく、かつ多孔質体製支持体 1 2 よりも強度が高い緻密質セラミックからなる円筒状の緻密部 2 1 が一体的に設けられている。本実施形態の緻密部 2 1 は、具体的には、気孔率がほぼ 0 % の緻密質 Y S Z を用いて構成されている。その結果、多孔質体製支持体 1 2 と緻密部 2 1 とによりモジュール基体が構成され、その内側には内部空間 2 2 が形成されている。

[0043] また、図 1 (b) に示されるように、水素透過膜モジュール 1 1 の基端側に位置する緻密部 2 1 には、取付金具、押圧金具、シール材、固定金具等からなる金属継手 5 1 が螺着され、その金属継手 5 1 を介して含水素ガス G 1 を導入するための管（即ちガス導入管 5 2）が接続されるようになっている。

[0044] 多孔質体製支持体 1 2 と緻密部 2 1 の一部にまたがって、外面 1 7 全体を被覆するように触媒担持型水素透過膜 3 1 が一体的に形成されている。つまり、この水素透過膜 3 1 は多孔質体製支持体 1 2 と緻密部 2 1 とによって支持されていると把握することができる。

[0045] 図 2 にて拡大して示されるように、この水素透過膜 3 1 は、表面 3 2 及び裏面 3 3 を有し、膜状をなす多孔質体 3 5 を主体として構成されている。本実施形態における多孔質体 3 5 は、具体的には、厚さが $20\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ 程度かつ気孔率が 40 % ~ 60 % 程度の多孔質 Y S Z を用いて構成されている。この多孔質体 3 5 は、表面 3 2 及び裏面 3 3 を連通する多数の細孔 3 4 を内部に有することから、多孔質体製支持体 1 2 と同様に好適なガス及び液体透過性を有している。なお、本実施形態の多孔質体 3 5 は、第 1 多孔質層 3 7 上に第 2 多孔質層 3 8 を一体的に形成してなる構造を有する。

[0046] 多孔質体 3 5 内における所定の深さ位置、具体的には表面 3 2 から $10\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 程度の深さ位置には、水素分離金属層 4 1 が細孔 3 4 を充填するような状態で形成されている。従って、水素分離金属層 4 1 は、多孔質体

35内に完全に埋設されていて、多孔質体35の表面32から露出してない状態となっている。また、この水素分離金属層41は、多孔質体35の裏面33に供給した含水素ガスG1から水素を分離し、その水素を原子の状態で裏面33側から表面32側へ選択的に透過させることができる性質を備えている。本実施形態の水素分離金属層41は、厚さが $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 程度に設定されたPdAg合金層である。なお、このPdAg合金層は、後述するように、無電解めっきによって形成された内層側のPd層と、電解めっきによって形成された外層側のAg層とを合金化してなるものである。

[0047] 多孔質体35の表面32と水素分離金属層41との間の領域を「表層部」と定義した場合、その表層部には触媒金属層43が形成されている。その一方で、多孔質体35の表面32上にはこのような触媒金属層43が形成されていない。従って、触媒金属層43も水素分離金属層41と同様に、多孔質体35内に完全に埋設され、多孔質体35の表面32から露出してない状態となっている。本実施形態の触媒金属層43を構成する触媒金属42としては、Pd単体が使用されている。触媒金属42は、基本的には表層部における細孔34の内壁面上にて、細孔34を充填しない状態（即ち、細孔34を閉塞しない状態）で担持されている。

[0048] また、本実施形態における触媒金属層43は、表面32から裏面33へ行くほど、つまり内層にある水素分離金属層41に近づくほど触媒金属42の濃度が高くなる濃度勾配を有している。そして、触媒金属42における少なくとも一部のものは、水素分離金属層41に接触した状態で担持されている（図2、図5参照）。

[0049] ここで、この水素透過膜モジュール11を製造する手順を説明する。まず、水素透過膜モジュール11を構成するモジュール基体をプレス成形により作製する。

[0050] プレス成形は、図3（a）に示されるような型枠61を用いて行われる。この型枠61の筒状のゴム型62の軸中心には、モジュール基体の外形に対応した円柱形の内孔63が形成されている。この内孔63の軸中心には、内

部空間 2 2 の形状に対応した円柱状（試験管形状）の中心ピン 6 4 が立設され、これにより略円筒形状の型枠孔 6 5 が形成されている。

[0051] そしてこのゴム型 6 2 の型枠孔 6 5 内に、まず、緻密部を形成する材料である Y S Z 造粒粉を充填し、緻密部形成部 6 6 を形成する（図 3（a）参照）。次に、同じくゴム型 6 2 の型枠孔 6 5 内における緻密部形成部 6 6 の上側に、多孔質体製支持体 1 2 を形成する材料である Y S Z 造粒粉を充填し、多孔質体製支持体形成部 6 7 を形成する（図 3（b）参照）。この Y S Z 造粒粉には、造孔材としての有機ビーズが添加されている。次に、ゴム型 6 2 の上部に上部金型 6 8 を固定する。上部金型 6 8 の成形面には、多孔質体製支持体 1 2 の先端に対応する形状の凹部 6 9 が形成されている（図 3（c）参照）。この凹部 6 9 を嵌め込むことによって、多孔質体製支持体 1 2 と同じ形状の多孔質体製支持体形成部 6 7 が形成される。そして、この状態でゴム型 6 2 の外周側より加圧してプレス成形することにより、モジュール基体の形状（即ち試験管形状）に対応した成形体 7 1 を作製する（図 3（d）参照）。次に、ゴム型 6 2 より取り出した成形体 7 1 を脱脂した後、焼成することにより、緻密部 2 1 と多孔質体製支持体 1 2 が一体となったセラミック焼結体 7 2 を得る（図 4（a）参照）。

[0052] 次に、Y S Z 粉末を有機溶媒中に分散させたスラリーを作製し、ディップコーティング法によって、セラミック焼成体における多孔質体製支持体 1 2 の外面 1 7 の全体にスラリーを付着させる。そして、加熱して焼き付けを行い、多孔質体製支持体 1 2 の外面 1 7 を覆う第 1 多孔質層 3 7 を形成する。次に、第 1 多孔質層 3 7 の形成後の多孔質体製支持体 1 2 を S n イオン溶液に浸漬し、S n イオンを第 1 多孔質層 3 7 に吸着させる。そして水洗の後、上記多孔質体製支持体 1 2 を P d イオン溶液に浸漬させて、S n イオンと P d イオンとの交換反応により P d イオンを吸着させる。

[0053] その後、上記多孔質体製支持体 1 2 をヒドラジン溶液等の還元剤溶液に浸漬させることにより、P d イオンを還元し、P d 金属核とする。つまり、第 1 多孔質層 3 7 の細孔 3 4 の表面に P d 金属核を付着させる。次に、Y S Z

粉末を分散させた上記スラリーを再度ディップコーティングして焼き付けることにより、第1多孔質層37上に第2多孔質層38を形成する。これにより、第1多孔質層37と第2多孔質層38とが一体となった構造の多孔質体35が形成される。その後、無電解めっき法により多孔質体35内部のPd核を成長させ、Pdからなる無電解めっき層を形成する。このとき、無電解Pdめっき液は、上記多孔質体製支持体12における多孔質体35の外面17の側より供給される。

[0054] 次に、上記多孔質体製支持体12の内部空間22に電解液を導入するとともに、その電解液中に給電電極を挿し込む。この状態の多孔質体製支持体12を対極が配置された浴温30℃の電解Agめっき液中にセットして、定電流電解めっきを施すことにより、無電解めっき層上にAgからなる電解めっき層を形成する。この後、窒素中で熱処理を行ってPdとAgとを合金化し、水素分離金属層41としてのPdAg層を形成する（図4（b）参照）。なお、図7はこのときの状態を示すSEM写真である。

[0055] 次に、以下の手順で触媒金属層43を形成する。まず、Pdイオン（触媒金属42のイオン）を含む触媒液82を容器81に入れたものを用意し、これに水素分離金属層41の形成後の上記多孔質体製支持体12を浸漬する。そして、上記多孔質体製支持体12の内部空間22に水素を供給する。この場合、内部空間22に供給された水素は、原子の状態となって水素分離金属層41を通過し、触媒液82に供給される（図5参照）。すると、触媒液82中のPdイオンが還元され、水素分離金属層41上及び細孔34の内壁面にPdが析出し、表層部に触媒金属層43が形成される。以上の手順を経ることで、本実施形態の触媒担持型水素透過膜モジュール11が完成する。

以下、本実施形態をより具体化した実施例を示す。

実施例

[0056] ここでは、実施例の水素透過膜モジュール11を以下の手順で作製した。

[0057] まず、上述した型枠61を準備するとともに、そのゴム型62にYSZ造粒粉を充填し、次いで造孔材として48体積%の有機ビーズを添加したYS

Z造粒粉を充填した後、プレス成形法により試験管形状をなす成形体71を成形した。後にモジュール基体となるこの成形体71を、脱脂後、大気雰囲気下にて1400℃で焼成することにより、緻密部21と多孔質体製支持体12とが一体となった外径10mm×長さ300mmのセラミック焼結体72を得た。

[0058] 次に、YSZ粉末を有機溶媒中に分散させたスラリーを作製し、ディップコーティング法によって、セラミック焼結体72における多孔質体製支持体12の外面17の全体にスラリーを付着させた。そして、1200℃に加熱して焼き付けを行い、多孔質体製支持体12の外面17を覆う第1多孔質層37を形成した。次に、第1多孔質層37の形成後の多孔質体製支持体12をSnイオン溶液に浸漬し、Snイオンを第1多孔質層37の表面に吸着させた。そして水洗の後、上記多孔質体製支持体12をPdイオン溶液に浸漬させて、SnイオンとPdイオンとの交換反応によりPdイオンを吸着させた。

[0059] その後、上記多孔質体製支持体12をヒドラジン溶液に浸漬させることにより、Pdイオンを還元し、Pd金属核とした。次に、YSZ粉末を分散させた上記スラリーを再度ディップコーティングして焼き付けることにより、第1多孔質層37上に第2多孔質層38を形成した。これにより、第1多孔質層37と第2多孔質層38とが一体となった構造の多孔質体35を得た。その後、無電解めっき法により多孔質体35内部のPd核を成長させ、Pdからなる厚さ3.0μmの無電解めっき層を形成した。このとき、無電解Pdめっき液は、上記多孔質体製支持体12における多孔質体35の表面32の側より供給するようにした。

[0060] 次に、上記多孔質体製支持体12の内部空間22に、濃度6.0mol/LのNaCl水溶液を電解液として導入した。次いで、電解液中に給電電極を挿し込み、この状態の多孔質体製支持体12を、対極が配置された浴温30℃の電解Agめっき液（硝酸銀濃度37g/L）中にセットした。そして、電流値0.3A/dm²にて定電流電解めっきを2分間施すことにより、無

電解めっき層上にAgからなる1.0μmの電解めっき層を形成した。この後、窒素中750℃で熱処理を行ってPdとAgとを合金化し、水素分離金属層41としての4.0μmのPdAg層を形成した。

[0061] さらに、Pd濃度が0.1mol/L～10mol/Lになるように塩化パラジウム粉末を1規定の塩酸水溶液に溶解した触媒液82を作製し、これを容器81に入れたものを用意した。この触媒液82を40℃～95℃に加熱し、水素分離金属層41の形成後の上記多孔質体製支持体12を浸漬した。そして、上記多孔質体製支持体12を水素ポンベに接続するとともに、内部空間22に対し水素を0.0MPaG～0.2MPaGの圧力にて1秒間～60秒間供給した。その結果、水素分離金属層41を通過した原子状の水素により触媒液82中のPdイオンを還元し、水素分離金属層41上及び細孔34の内壁面にPdを析出させることで、表層部に触媒金属層43を形成した。この後、水素の供給を停止し、多孔質体35の表面32を洗浄することで、実施例の水素透過膜モジュール11を完成させた。

[0062] 次いで、実施例の水素透過膜モジュール11を用いて、図6に示されるような潤滑油再生試験装置101を作製した。この潤滑油再生試験装置101は、潤滑油102の酸化を促進する酸化槽103と、潤滑油102に対して水素添加による還元再生処理を行う還元処理槽104とを備えている。なお、潤滑油102としては酸化防止剤を配合したパラフィン系の鉱物油を用いている。本実施例において「潤滑油の再生」とは、鉱物油中における劣化（酸化）した酸化防止剤を還元処理して再生することを意味している。

[0063] 酸化槽103は上部に開口を有する丸底の容器であって、この容器の下側部分はマグネットスターラ付きヒータ105にセットされている。酸化槽103内には、潤滑油102を攪拌して均一にするための攪拌子106が投入されている。また、この酸化槽103には、空気導入管107と、ステンレスメッシュを巻き付けたガラス棒108とが挿入されている。空気導入管107は、潤滑油102に空気を導入する（即ちバブリングを行う）ためのものである。ガラス棒108は、潤滑油102の酸化を促進する触媒としての

役割を果たすものである。

- [0064] 還元処理槽 104 も上部に開口を有する丸底の容器であって、この容器の下側部分はマグネットスターラ付きヒータ 112 にセットされている。還元処理槽 104 内には、潤滑油 102 を攪拌して均一にするための攪拌子 113 が投入されている。この還元処理槽 104 には、金属継手 51 を介してガス導入管 52 を接続した実施例の水素透過膜モジュール 11 が挿入されている。ガス導入管 52 は、開口端を介して多孔質体製支持体 12 の内部空間 22 側に含水素ガス G1 を導入するためのものである。
- [0065] 酸化槽 103 と還元処理槽 104 との間には、酸化槽 103 にて酸化された潤滑油 102 を還元処理槽 104 に供給する酸化油回収管 114 が設けられ、その経路上には潤滑油 102 を還元処理槽 104 側に圧送するポンプ 115 が設けられている。また、酸化槽 103 と還元処理槽 104 との間には、還元処理槽 104 にて再生された潤滑油 102 を還元処理槽 104 から送出する再生油回収管 116 が設けられ、その経路上には潤滑油 102 を酸化槽 103 側に圧送するポンプ 117 が設けられている。
- [0066] ちなみに、上記潤滑油再生試験装置 101 において酸化槽 103 に属する構成を除いたもの（即ち、図 6 の右側半分の構成）が、水素添加装置の一形態である本発明の「潤滑油再生装置 101A」であると把握することが可能である。
- [0067] そして、この潤滑油再生試験装置 101 を利用して以下のような条件で潤滑油再生試験を実施した。本試験の場合、酸化槽 103 については、マグネットスターラ付きヒータ 105 により槽内の温度を 150℃ に設定するとともに、潤滑油 102 に対して 1 L / min の流量で空気を導入した。また、還元処理槽 104 については、マグネットスターラ付きヒータ 112 により槽内の温度を 130℃ に設定するとともに、水素透過膜モジュール 11 に対して水素を 20 kPa G の圧力で 25 時間供給した。そして、25 時間経過後に調査を行ったところ、潤滑油 102 が確実に還元再生されていることが確認された。

[0068] また、金属摩耗粉との接触による劣化に対する耐久性を調査するべく、上記の潤滑油再生試験の後に金属摩耗粉劣化試験を実施した。本試験では、金属摩耗粉を導入した潤滑油 102 を作製し、これに実施例の水素透過膜モジュール 11 を浸漬して 24 時間攪拌した。その後、従来周知のヘリウムリーク試験を行った。この試験では、水素透過膜モジュール 11 をヘリウムボンベに接続し、開口端を介して多孔質体製支持体 12 の内部空間 22 側にヘリウムを導入した。そしてその際に、モジュール外側に漏れ出たヘリウム量を石鹼膜流量計にて評価した。

[0069] その結果、金属摩耗粉劣化試験後においてもヘリウムの漏れは確認されず、金属摩耗粉に対して十分な耐久性があることが確認できた。

比較例

[0070] 次に、上記実施例に対する比較例の水素透過膜モジュールを以下の手順で作製した。

[0071] まず、上述した型枠 61 を準備するとともに、そのゴム型 62 に YSZ 造粒粉を充填し、次いで造孔材として 48 体積%の有機ビーズを添加した YSZ 造粒粉を充填した後、プレス成形法により試験管形状をなす成形体 71 を成形した。後にモジュール基体となるこの成形体 71 を、脱脂後、大気雰囲気下にて 1400℃で焼成することにより、緻密部 21 と多孔質体製支持体 12 とが一体となった外径 10mm×長さ 300mm のセラミック焼結体 72 を得た。

[0072] 次に、YSZ 粉末を有機溶媒中に分散させたスラリーを作製し、ディップコーティング法によって、セラミック焼結体 72 における多孔質体製支持体 12 の外面 17 の全体にスラリーを付着させた。そして、1200℃に加熱して焼き付けを行い、多孔質体製支持体 12 の外面 17 を覆う第 1 多孔質層 37 を形成した。次に、第 1 多孔質層 37 の形成後の多孔質体製支持体 12 を Sn イオン溶液に浸漬し、Sn イオンを第 1 多孔質層 37 の表面に吸着させた。そして水洗の後、上記多孔質体製支持体 12 を Pd イオン溶液に浸漬させて、Sn イオンと Pd イオンとの交換反応により Pd イオンを吸着させ

た。

[0073] その後、上記多孔質体製支持体 12 をヒドラジン溶液に浸漬させることにより、Pd イオンを還元し、Pd 金属核とした。なお、ここでは再度のディップコーティングによる第 2 多孔質層 38 の形成を行わず、第 1 多孔質層 37 をもって多孔質体 35 とした。その後、無電解めっき法により多孔質体 35 表面の Pd 核を成長させ、Pd からなる厚さ $8.0 \mu\text{m}$ の無電解めっき層を形成した。このとき、無電解 Pd めっき液は、上記多孔質体製支持体 12 における多孔質体 35 の表面 32 の側より供給するようにした。

[0074] 次に、上記多孔質体製支持体 12 の内部空間 22 に、濃度 6.0 mol/L の NaCl 水溶液を電解液として導入した。次いで、電解液中に給電電極を挿し込み、この状態の多孔質体製支持体 12 を、対極が配置された浴温 30°C の電解 Ag めっき液（硝酸銀濃度 37 g/L ）中にセットした。この状態で電流値 1.3 A/dm^2 にて定電流電解めっきを 2 分間施すことにより、無電解めっき層上に Ag からなる $2.0 \mu\text{m}$ の電解めっき層を形成した。この後、窒素中 750°C で熱処理を行って Pd と Ag とを合金化し、水素分離金属層 41 としての $10.0 \mu\text{m}$ の Pd Ag 層を形成した。

[0075] さらに、Pd 濃度が 0.5 mol/L になるように塩化パラジウム粉末を 1 規定の塩酸水溶液に溶解した触媒液 82 を作製し、これを容器 81 に入れたものを用意した。この触媒液 82 を 80°C に加温し、水素分離金属層 41 の形成後の上記多孔質体製支持体 12 を浸漬した。そして、上記多孔質体製支持体 12 を水素ポンペに接続するとともに、内部空間 22 に対し水素を 0.05 MPa の圧力にて 5 秒間供給した。その結果、水素分離金属層 41 を通過した原子状の水素により触媒液 82 中の Pd イオンを還元し、水素分離金属層 41 上に Pd を析出させることで、表面 32 にて露出するように触媒金属層 43 を形成した。この後、水素の供給を停止し、多孔質体 35 の表面 32 を洗浄することで、比較例の水素透過膜モジュールを完成させた。

[0076] そして、上記実施例の潤滑油再生試験装置 101 を利用するとともに、実施例の手法に準拠して潤滑油再生試験を実施したところ、比較例の水素透過

膜モジュールについても潤滑油 102 が確実に還元再生されていることが確認された。

[0077] 潤滑油再生試験の後、同じく実施例の手法に準拠して金属摩耗粉劣化試験（ヘリウムリーク試験）を実施したところ、ヘリウムリーク量が $150 \text{ cc} / \text{min}$ まで増大しており、劣化が起きていることが確認された。それゆえ、水素分離金属層 41 及び触媒金属層 43 がともに表面 32 にて露出している比較例の水素透過膜モジュールは、金属摩耗粉に対する耐久性が実施例よりも劣ると結論付けられた。

[0078] 従って、本実施形態の上記実施例によれば以下の効果を得ることができる。

[0079] （１）本実施例の水素透過膜モジュール 11 では、水素分離金属層 41 が多孔質体 35 内の所定の深さ位置にて形成され、かつ触媒金属層 43 が表面 32 と水素分離金属層 41 との間の領域である表層部に担持されている。このため、水素分離金属層 41 及び触媒金属層 43 が水素透過膜 31 の表面 32 に露出しなくなる。ゆえに、被処理物である潤滑油 102 中に金属摩耗粉などの異物が含まれていたとしても、その異物によって水素分離金属層 41 及び触媒金属層 43 が傷付けられることはなく、それらの破損が防止される。ゆえに、水素透過膜モジュール 11 の耐久性を向上させることができる。また、触媒金属層 43 における触媒金属 42 の担持量が維持されるため、処理効率の低下も防止することができる。なお、多孔質体 35 の表面 32 ではなく、比表面積の大きな表層部に触媒金属 42 が担持されることで、触媒金属層 43 が形成されている。それゆえ、触媒金属 42 の担持量が多い触媒金属層 43 とすることができる。

[0080] （２）本実施例の水素透過膜モジュール 11 では、触媒金属層 43 を構成する触媒金属 42 における少なくとも一部のものは、水素分離金属層 41 に接触した状態で担持されている。つまり、水素分離金属層 41 と触媒金属層 43 との離間距離は $0 \mu\text{m}$ となっている。ゆえに、当該一部の触媒金属 42 については、水素分離金属層 41 を透過した原子状態の水素と遭遇する機会

が非常に多くなる。その結果、水素と被処理物との反応性がいっそう高くなり、水素添加反応をより効率よく行わせることができる。

[0081] (3) 本実施例の水素透過膜モジュール 11 では、触媒金属層 43 が、表面 32 から裏面 33 へ行くほど触媒金属 42 の濃度が高くなる濃度勾配を有している。従って、担持量を等しくしたときであっても、水素分離金属層 41 を透過した原子状態の水素と遭遇する触媒金属 42 の割合が多くなり、水素と被処理物との反応性がいっそう高くなる。また、多孔質体 35 の表面 32 付近における触媒金属 42 が少なくなる結果、潤滑油 102 中の金属摩耗粉によって触媒金属層 43 が傷付けられにくくなるという利点がある。

[0082] (4) 本実施例の水素透過膜モジュール 11 は、多孔質体製支持体 12 の主面である外面 17 上に、水素透過膜 31 が支持された状態で形成されている。ゆえに、多孔質体製支持体 12 によってモジュール 11 全体に必要な強度が付与されつつ水素透過膜 31 が支持される。このため、水素透過膜 31 には必要最小限の強度を付与すればよくなり、水素透過膜 31 を薄いものとすることができる。

[0083] なお、本発明の実施の形態は以下のように変更してもよい。

[0084] ・本実施形態では、異なる金属で無電解めっき層と電解めっき層とを構成した後に、異なる金属の合金化を行って水素分離金属層 41 を形成したが、これに限定されない。例えば、無電解めっきによって Pd からなる無電解めっき層を形成した後、電解めっきによって同じ Pd からなる電解めっき層を形成して水素分離金属層としてもよい。あるいは、無電解めっきによって Pd からなる無電解めっき層を形成した後、電解めっきによって Pd と Ag との合金めっき層を形成するという方法を採用してもよい。

[0085] ・本実施形態では、PdAg 合金からなる水素分離金属層 41 を形成したが、これに限定されず、例えば、PdCu 合金、PdAu 合金等からなる水素分離金属層 41 を形成してもよい。

[0086] ・本実施形態では、表面 32 から裏面 33 へ行くほど触媒金属 42 である Pd の濃度が高くなる濃度勾配を有する触媒金属層 43 を形成したが、これ

に限定されず、濃度勾配を有さずPdの濃度が均一な触媒金属層43を形成しても勿論よい。

[0087] 次に、特許請求の範囲に記載された技術的思想のほかに、前述した実施の形態によって把握される技術的思想を以下に列挙する。

[0088] (1) 上記手段1乃至5のいずれか1項において、前記多孔質体は、安定化ジルコニア製であること。

(2) 上記手段1乃至5のいずれか1項において、前記水素分離金属層はパラジウム層またはパラジウム合金層であり、前記触媒金属層を構成する前記触媒金属はパラジウムであること。

(3) 上記手段1乃至5のいずれか1項において、前記水素分離金属層はパラジウム層またはパラジウム合金層であり、前記触媒金属層を構成する前記触媒金属はパラジウム以外の金属またはパラジウムを含まない合金であること。

(4) 上記手段1乃至5のいずれか1項において、前記水素分離金属層はパラジウム層またはパラジウム合金層であり、前記触媒金属層を構成する前記触媒金属は鉄、ニッケル、白金及びルテニウムから選択される少なくとも1種の金属であること。

(5) 表面及び裏面を有し、前記表面及び前記裏面を連通する多数の細孔を内部に有する多孔質体と、前記多孔質体内の所定の深さ位置にて前記細孔が充填された状態で形成され、前記裏面から前記表面へ流れる含水素ガス中の水素を選択的に透過させる水素分離金属層と、前記表面と前記水素分離金属層との間の領域である表層部に担持された触媒金属からなる触媒金属層とを備えた触媒担持型水素透過膜の製造方法であって、前記水素分離金属層の形成後、前記水素分離金属層の前記表面側に前記触媒金属のイオンを含む触媒液を存在させ、かつ前記水素分離金属層の前記裏面から前記表面へ向けて前記含水素ガスを流すことにより、前記触媒金属層を形成する工程を含むことを特徴とする触媒担持型水素透過膜の製造方法。

符号の説明

- [0089] 1 1 …触媒担持型水素透過膜モジュール
- 1 2 …多孔質体製支持体
- 1 7 …主面としての外面
- 3 1 …触媒担持型水素透過膜
- 3 2 …表面
- 3 3 …裏面
- 3 4 …細孔
- 3 5 …多孔質体
- 4 1 …水素分離金属層
- 4 2 …触媒金属
- 4 3 …触媒金属層
- 5 2 …ガス導入管
- 1 0 1 A …水素添加装置としての潤滑油再生装置
- 1 0 2 …被処理物としての潤滑油
- 1 0 4 …処理槽としての還元処理槽
- 1 1 4 …酸化油回収管
- 1 1 6 …再生油回収管

請求の範囲

- [請求項1] 表面及び裏面を有し、前記表面及び前記裏面を連通する多数の細孔を内部に有する多孔質体と、
- 前記多孔質体内の所定の深さ位置にて前記細孔が充填された状態で形成され、前記裏面から前記表面へ流れる含水素ガス中の水素を選択的に透過させる水素分離金属層と、
- 前記表面と前記水素分離金属層との間の領域である表層部に担持された触媒金属からなる触媒金属層と
- を備えたことを特徴とする触媒担持型水素透過膜。
- [請求項2] 前記水素分離金属層と前記触媒金属層との離間距離が $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項3] 前記触媒金属層は、前記表面から前記裏面へ行くほど前記触媒金属の濃度が高くなる濃度勾配を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項4] 前記触媒金属層を構成する前記触媒金属における少なくとも一部のものは、前記水素分離金属層に接触した状態で担持されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項5] 前記水素分離金属層は、パラジウム層またはパラジウム合金層であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項6] 前記触媒金属層を構成する前記触媒金属は、パラジウムであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項7] 前記多孔質体は、セラミック製であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の触媒担持型水素透過膜。
- [請求項8] 多孔質体製支持体の主面上に、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の水素透過膜が支持された状態で形成されている触媒担持型水素透

過膜モジュール。

[請求項9]

水素添加による処理を受ける被処理物が供給される処理槽と、

前記処理槽内に配置され、開口端及び閉塞端を有する筒状体からなる多孔質体製支持体の外面上に、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の水素透過膜が支持されてなる触媒担持型水素透過膜モジュールと、

前記モジュールの前記開口端側に接続され、前記開口端を介して前記多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入するガス導入管とを備えた水素添加装置。

[請求項10]

水素添加による還元再生処理を受ける潤滑油が供給される還元処理槽と、

酸化した前記潤滑油を前記還元処理槽に供給する酸化油回収管と、

再生された前記潤滑油を前記還元処理槽から送出する再生油回収管と、

前記還元処理槽内に配置され、開口端及び閉塞端を有する筒状体からなる多孔質体製支持体の外面上に、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の水素透過膜が支持されてなる触媒担持型水素透過膜モジュールと、

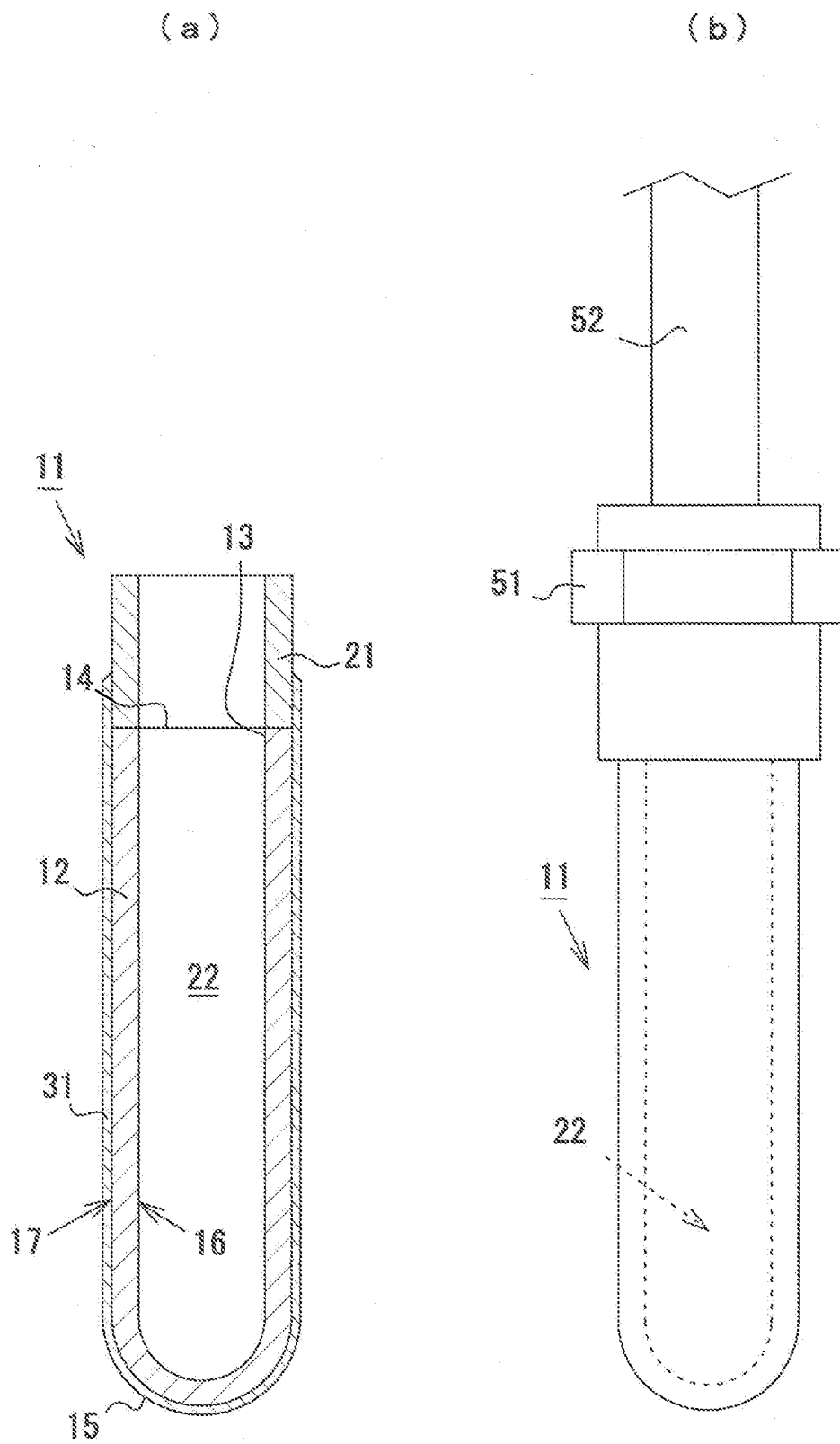
前記モジュールの前記開口端側に接続され、前記開口端を介して前記多孔質体製支持体の内面側に含水素ガスを導入するガス導入管とを備えた潤滑油再生装置。

[請求項11]

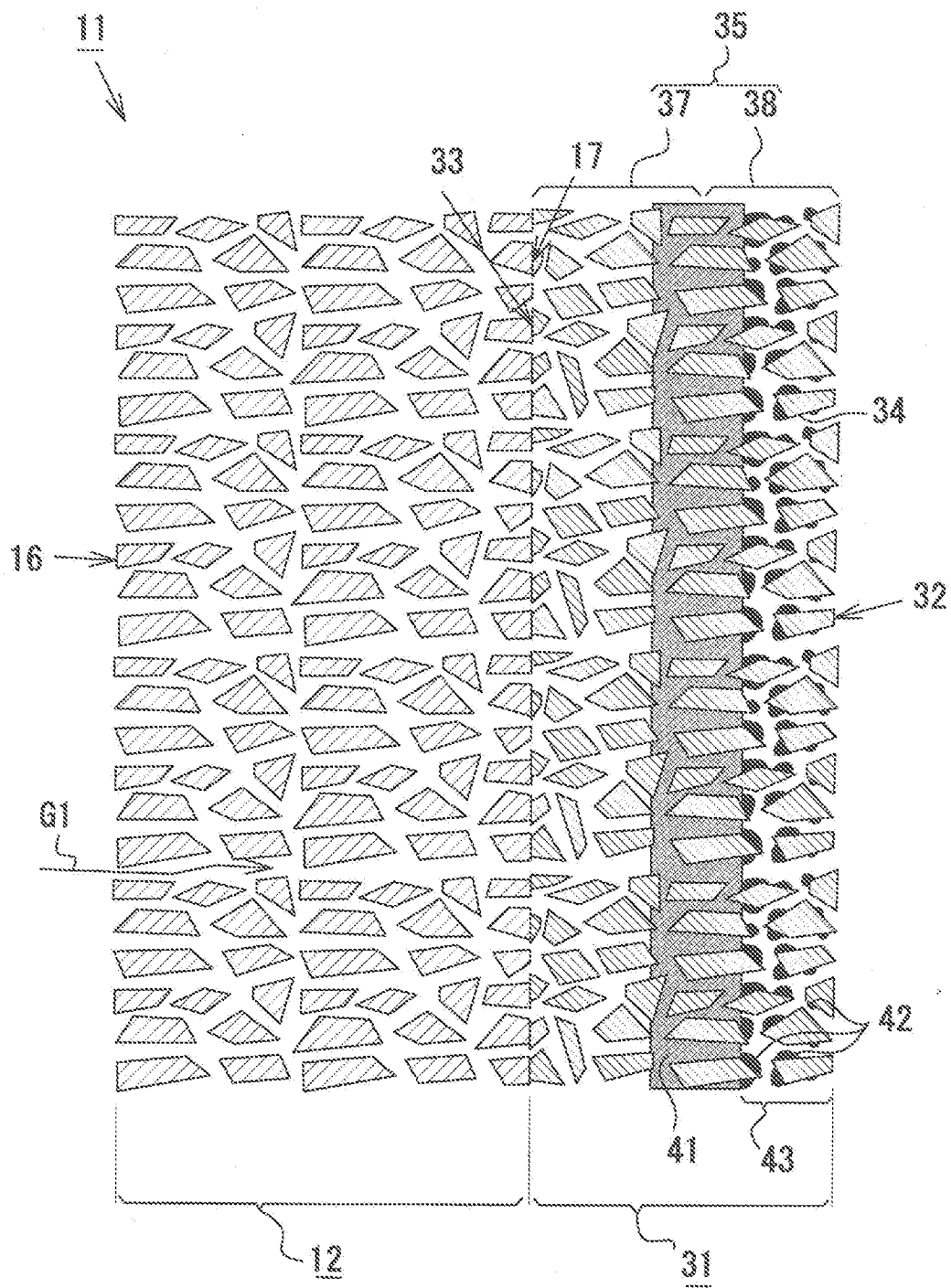
請求項1に記載の触媒担持型水素透過膜の製造方法であって、

触媒金属を含有する触媒液に、前記水素分離金属層が形成された前記多孔質体を浸漬した状態で、前記多孔質体の前記裏面側から水素ガスを供給し、前記触媒液中の触媒金属イオンを還元することにより、前記表層部に前記触媒金属を析出させる触媒金属層形成工程を有することを特徴とする触媒担持型水素透過膜の製造方法。

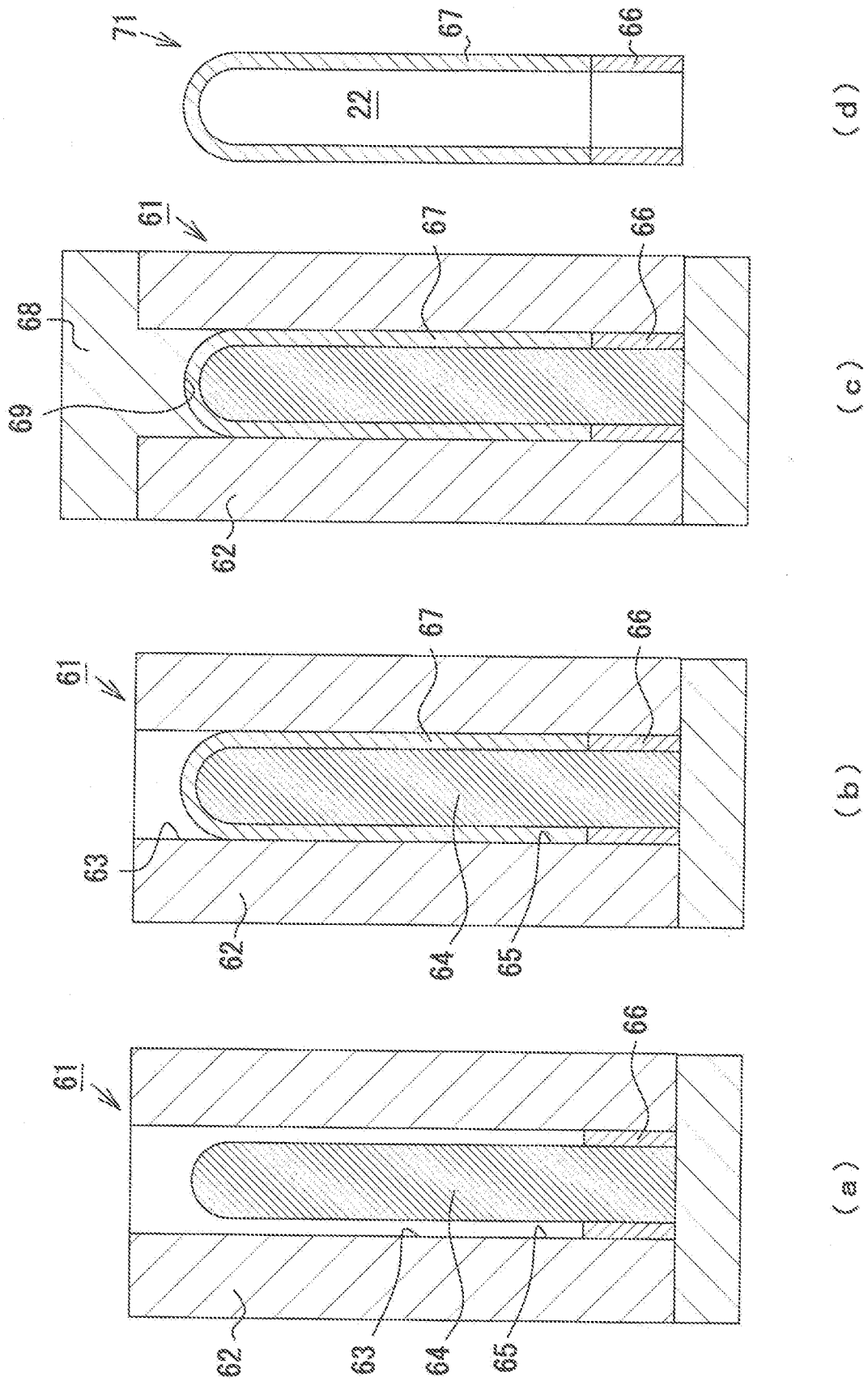
[図1]



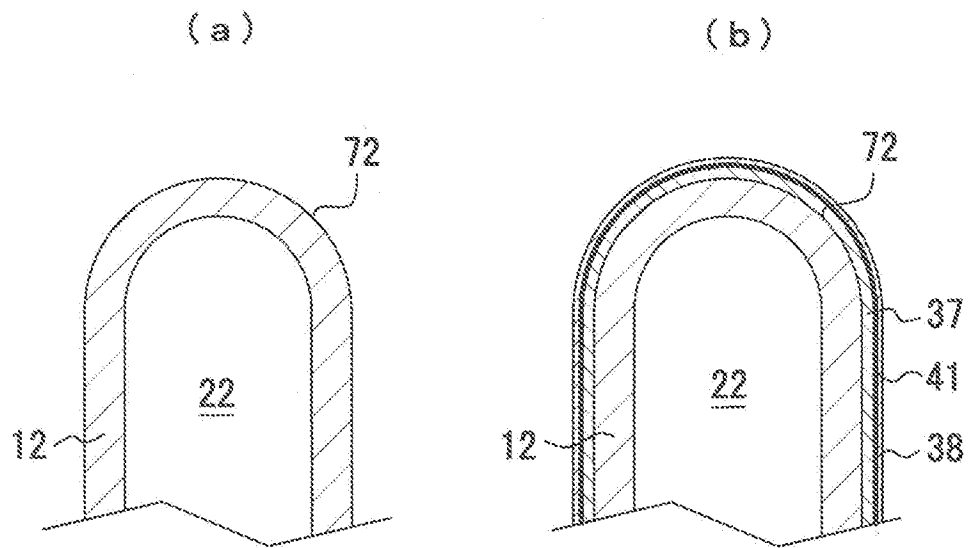
[図2]



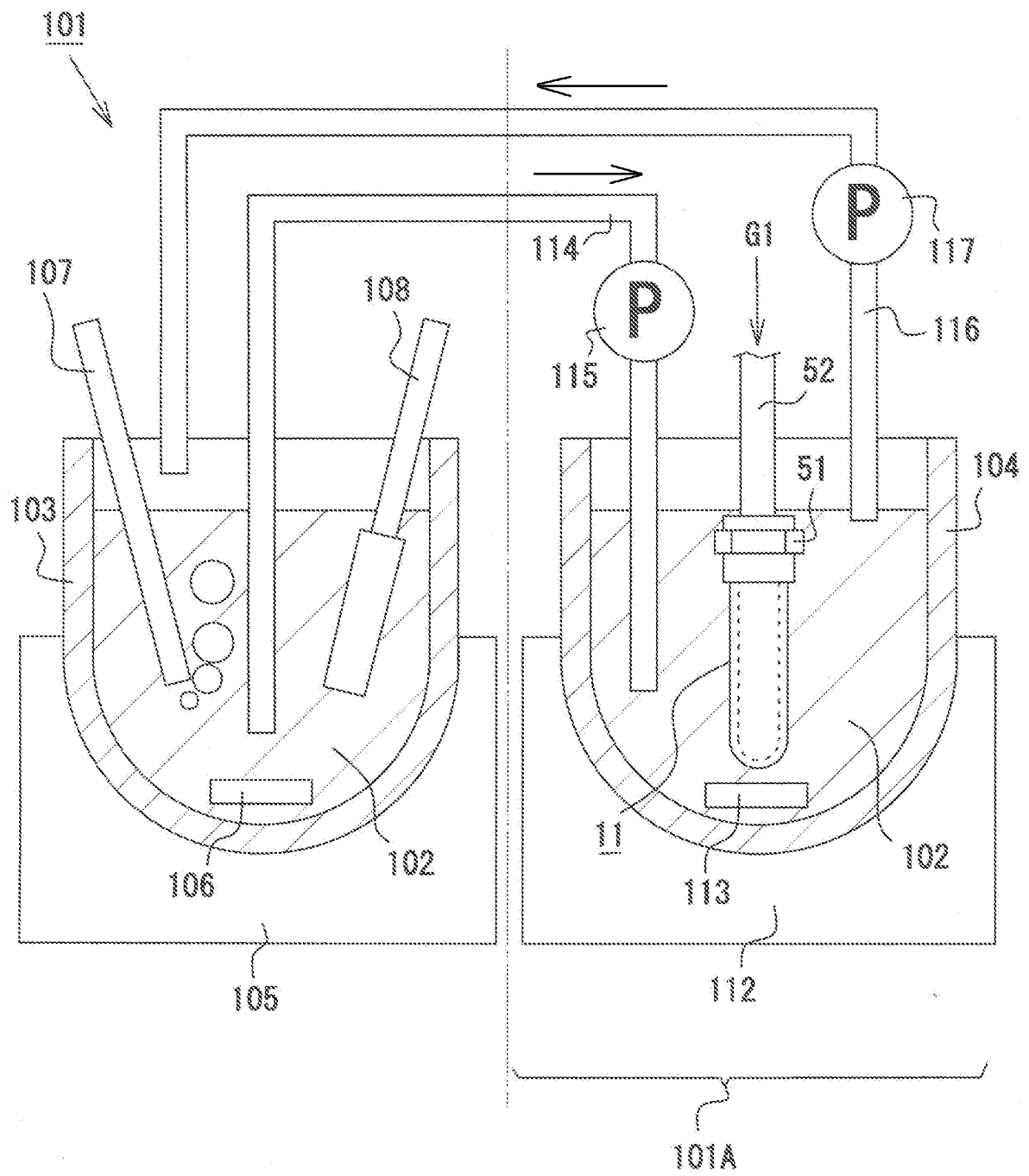
[図3]



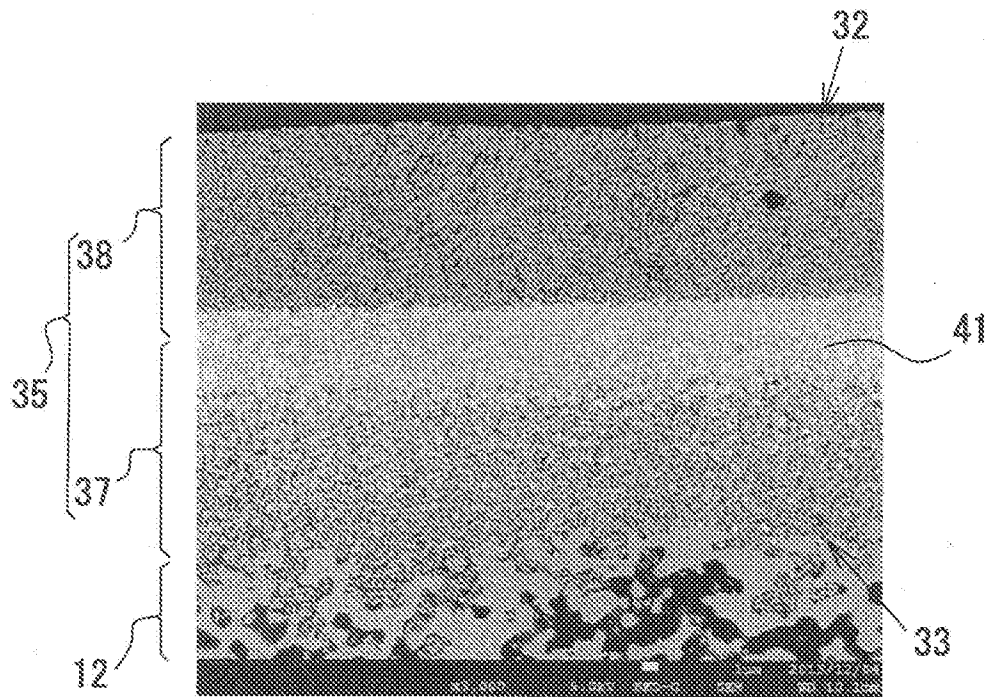
[図4]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01J23/44(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)

B01D71/02, B01D69/10, B01D69/12, B01J23/44

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2011-143335 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraphs [0033] to [0057]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-2, 4-8 3, 9-11
X Y	JP 2007-301514 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 November 2007 (22.11.2007), claims; paragraphs [0010] to [0037]; fig. 1 (Family: none)	1-2, 4-8 3, 9-11
X Y	JP 2015-205788 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 19 November 2015 (19.11.2015), claims; paragraphs [0048] to [0074]; examples; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-8 3, 9-11

☒ 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
10 April 2017 (10.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/006679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-263263 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0021] to [0022], [0025] to [0026], [0035] to [0042]; fig. 1 to 4 (Family: none)	9-10
Y	WO 2002/064241 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 22 August 2002 (22.08.2002), claims; examples; fig. 2 & US 2004/0037962 A1 claims; examples; fig. 2 & EP 1277512 A1 & CA 2406207 A & KR 10-2003-0001425 A	11
A	JP 2012-192349 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), (Family: none)	1-11
A	JP 2007-253152 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), & JP 2007-44684 A & JP 2007-98393 A & WO 2006/090785 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01J23/44(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（I P C））

Int.Cl. B01D71/02, B01D69/10, B01D69/12, B01J23/44

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2011-143335 A（日本特殊陶業株式会社），2011.07.28，特許請求の範囲，段落 0033-0057，図 1-3，（ファミリーなし）	1-2, 4-8 3, 9-11
X Y	JP 2007-301514 A（独立行政法人産業技術総合研究所），2007.11.22，特許請求の範囲，段落 0010-0037，図 1，（ファミリーなし）	1-2, 4-8 3, 9-11
X Y	JP 2015-205788 A（東京瓦斯株式会社），2015.11.19，特許請求の範囲，段落 0048-0074，実施例，図 1-5，（ファミリーなし）	1-8 3, 9-11

☒ 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

10.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

高橋 成典

4 D

5806

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2009-263263 A (出光興産株式会社), 2009. 11. 12, 段落 0021-0022, 0025-0026, 0035-0042, 図 1-4, (ファミリーなし)	9-10
Y	WO 2002/064241 A1 (住友電気工業株式会社), 2002. 08. 22, 請求の 範囲, 実施例, 図 2, & US 2004/0037962 A1, Claims, EXAMPLE, FIG. 2, & EP 1277512 A1 & CA 2406207 A & KR 10-2003-0001425 A	11
A	JP 2012-192349 A (住友電気工業株式会社), 2012. 10. 11, (ファミ リーなし)	1-11
A	JP 2007-253152 A (ダイキン工業株式会社), 2007. 10. 04, & JP 2007-44684 A & JP 2007-98393 A & WO 2006/090785 A1	1-11