

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5155343号  
(P5155343)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>B O 1 D 53/22 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/22	
<b>B O 1 D 69/12 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/12	
<b>B O 1 D 71/02 (2006.01)</b>	B O 1 D 71/02	5 0 0
<b>C O 1 B 3/56 (2006.01)</b>	C O 1 B 3/56	Z
<b>C O 1 B 3/38 (2006.01)</b>	C O 1 B 3/38	
請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-4982 (P2010-4982)	(73) 特許権者	000004547 日本特殊陶業株式会社
(22) 出願日	平成22年1月13日(2010.1.13)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(65) 公開番号	特開2011-143335 (P2011-143335A)	(73) 特許権者	000220262 東京瓦斯株式会社
(43) 公開日	平成23年7月28日(2011.7.28)		東京都港区海岸1丁目5番20号
審査請求日	平成24年3月9日(2012.3.9)	(74) 代理人	110000578 名古屋国際特許業務法人
(出願人による申告)平成21年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 水素製造機器要素技術に関する研究開発 水素分離型リフォーマーの高耐久化・低コスト化研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	彦坂 英昭 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
		(72) 発明者	島森 融 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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】水素分離装置及び水素分離装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素を選択的に透過させる水素透過膜と、  
前記水素透過膜を支持するための多孔質支持体と、  
を備え、  
水素を前記水素透過膜の片面側から他面側に透過させることで水素を選択的に取り出す水素分離装置であって、  
前記多孔質支持体は、  
多孔質支持層と、  
前記多孔質支持層上に形成された水素透過性金属材料が充填された水素透過層と、  
前記水素透過層上に形成された多孔質層と、  
を有することを特徴とする水素分離装置。

【請求項2】

前記多孔質支持層が改質触媒機能を有することを特徴とする請求項1に記載の水素分離装置。

【請求項3】

前記多孔質支持層の改質触媒と前記水素透過層の水素透過性金属材料との反応を防止する、改質触媒を有しない反応防止層を前記多孔質支持層と前記水素透過層との間に備えたことを特徴とする請求項2に記載の水素分離装置。

【請求項4】

請求項 2 に記載の水素分離装置の製造方法であって、  
水素透過性金属材料が充填された層は、  
多孔質層中にパラジウムを充填した後、前記パラジウムを充填した前記多孔質層表面に銀を被覆し、

該銀を被覆した多孔質層上に再度パラジウムを形成することにより形成することを特徴とする水素分離装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素含有ガスから水素を選択して分離することができる水素分離装置に関し、特に、水素以外のガスのリークを防止し、得られる水素ガスの純度を高める構造を有する水素分離装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、水素分離装置は、水素含有ガスから水素を分離するための水素分離体を有しており、水素分離体は、その本体となる多孔質基体と水素分離層から構成されている。水素分離層は、本体となる多孔質基体の表面に対して所定の深さの部位から他方の表面側に向かって所定の厚さで多孔質基体中に水素透過性金属が充填されて構成されている。

【0003】

このような水素分離体では、多孔質基体の内部に水素透過性金属が充填された層として水素分離層が形成されているので、熱サイクルを負荷しても水素透過層の剥離や欠陥が生ずるのを抑制できるという特徴がある（例えば特許文献 1 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 13853 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが、この水素分離体を用いて、炭化水素ガスを改質した水素を含有するガスから水素ガスの分離を行う際、改質時に発生する水素ガス以外のガスを供給側に完全に密封することができず、水素ガス以外のガスのリークが発生する。例えば、特許文献 1 に記載の水素分離体では、He を用いた場合のリーク量は、 $0.54 \text{ mL} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$  である。したがって、水素含有ガスから得られる水素純度が低下してしまうという問題があった。

30

【0006】

本発明は、こうした問題に鑑みなされたもので、水素ガス以外のガスのリークを抑制するとともに高純度の水素ガスが得られる水素分離装置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】

【0007】

かかる問題を解決するためになされた本発明に係る水素分離装置（1：この欄においては、発明に対する理解を容易にするため、必要に応じて「発明を実施するための形態」欄において用いた符号を付すが、この符号によって請求の範囲を限定することを意味するものではない。）は、水素を選択的に透過させる水素透過膜（10）と水素透過膜（10）を支持するための多孔質支持体（60）とを備え、水素を水素透過膜（10）の片面側から他面側に透過させることで水素を選択的に取り出す水素分離装置であって、多孔質支持体（60）は、多孔質支持層（50）と、多孔質支持層（50）上に形成された水素透過性金属材料が充填された水素透過層（30）と、水素透過層（30）上に形成された多孔質層（20）と、を有することを特徴とする。

40

【0008】

50

本発明に係る水素分離装置(1)では、多孔質支持体(60)中に水素透過性金属材料が充填された層(30)を有している。水素透過性金属材料は、水素のみを透過するので、水素透過性金属材料が充填された層(30)は水素透過層として機能する。

【0009】

つまり、例えば、炭化水素ガスを改質した水素を含有するガス(以下、原料ガスと呼ぶ)は、水素透過性金属材料が充填された層(30)で水素が分離される。水素透過性金属材料が充填された層(30)で分離されたガスは、さらに水素透過膜(10)で高純度水素として分離される。

【0010】

つまり、水素分離を行う層を、多孔質支持体(60)上に設けられた水素透過膜(10)と水素金属材料が充填された層(30)との二重構造にすることで、水素透過膜(10)及び水素金属材料が充填された層(30)により、原料ガスから二重に水素を分離することができるので高純度の水素ガスを得ることができる。

【0011】

また、水素分離を行う層を、水素透過膜(10)と水素金属材料が充填された層(30)との二重構造にすることで、何れか一方の層でピンホールの生成等による原料ガスリークが発生しても、他方の層で、リークしたガスから水素ガスを分離することができるので、得られる水素ガスの純度が低下することがなくなり、耐久性を向上させることができる。

【0012】

また、水素金属材料が充填された層(30)は、多孔質層中に水素透過性金属材料を充填することにより形成されている。

このようにすると、水素透過性金属材料が充填された層(30)は、多孔質支持体(60)上に形成された水素透過膜(10)に比べ、圧力に対して強くなる。したがって、水素透過性金属材料が充填された層(30)で内圧を受ける構造とすれば、単に、多孔質支持体(60)上に水素透過膜(10)を形成した層を形成したものに比べ耐久性が向上する。

【0013】

逆に、水素分離装置(1)全体として、内圧に対する強度が同じ程度とするのであれば、多孔質支持体(60)上に設ける水素透過膜(10)を薄くすることができるので、水素透過膜(10)全体の厚さを抑制することができる。

【0014】

さらに、水素透過性金属材料は、多孔質中に層を形成するように充填されている。このように、多孔質中に水素透過性金属材料を層状に充填する方法は、本出願人が以前に出願した技術(例えば特願2009-273573や特願2009-273574)を用いれば容易に実現することができる。

【0015】

・ところで、従来の水素分離装置では、メタン等の原料ガスを改質して水素を取り出すために、別途燃料改質のための触媒を設置しているので、装置が小型化できないという問題があった。

【0016】

この問題を解決するため、本発明において、多孔質支持層(50)が改質触媒機能を有するようにすると、多孔質支持層(50)で原料ガスの改質が行われるので、別途改質触媒を設置する必要がない。したがって、水素分離装置(1)として小型化が可能となる。

【0017】

なお、改質触媒機能は、多孔質支持層(50)中に改質触媒を含有させることにより実現させることができる。

・また、本発明において、多孔質支持層(50)の改質触媒と、水素透過層(30)の水素透過性金属材料との反応を防止する、改質触媒を有しない反応防止層(40)を多孔質支持層(50)と水素透過層(30)との間に備えるようにするとよい。

10

20

30

40

50

## 【0018】

このようにすると、各反応防止層(40)によって、水素透過性金属材料が充填された層(30)及び水素透過膜(10)における改質触媒と水素透過性金属材料又は水素透過性金属材料同士の反応によるピンホール形成を抑制することができるので、より優れた水素分離装置(1)とすることができる。

## 【0019】

・本発明に係る水素分離装置(1)の製造方法は、水素透過性金属材料が充填された層(30)は、多孔質層中にパラジウムを充填した後、パラジウムを充填した多孔質層表面に銀を被覆し、その銀を被覆した多孔質層上に再度パラジウムを形成することを特徴としている。

10

## 【0020】

このようにすると、触媒作用のない銀表面においては無電解めっき法ではパラジウムが成長しないため、パラジウムを充填した多孔質層表面と銀層を介して形成したパラジウム層との間には、必ず空隙を形成することができる。したがって、水素透過膜(10)と水素透過性金属材料が充填された層(30)とを形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】水素分離装置1の概略の構造を示す構造図である。

【図2】水素分離筒3の概略の構造を示すための水素分離筒3の一部の断面図である。

【図3】第1実施形態における水素分離筒3の概略の製造方法を示す図である。

20

【図4】第3実施形態における水素分離筒3の概略の製造方法を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

以下、本発明が適用された実施形態について図面を用いて説明する。なお、本発明の実施の形態は、下記の実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の形態を採りうる。

## 【0023】

## [第1実施形態]

## (全体構成)

まず、本実施形態の水素分離装置1の全体構成について説明する。図1は、本発明が適用された水素分離装置1の概略の構造を示す構造図である。

30

## 【0024】

図1に示すように、本実施形態の水素分離装置(水素分離モジュール)1は、一端が閉そくされた試験管状の水素分離筒3と、水素分離筒3の開放端側が挿入された筒状の取付金具5と、水素分離筒3の外周面と取付金具5の内周面との間に配置された円筒形のシール部材7と、水素分離筒3を覆う試験管状の外筒11と、筒状部15と、水素分離筒3に原料ガスを供給するための内挿管17と、を備えている。

## 【0025】

水素分離筒3は、その軸中心の中心孔13に導入された原料ガス(例えばメタンなどの炭化水素ガスと水蒸気の混合ガス)から、水素を選択的に分離して、水素分離筒3の外周側に供給する部材である。この水素分離筒3については詳細を後述する。

40

## 【0026】

取付金具5は、水素分離装置1の基部を構成する筒状金具であり、軸中心には、原料ガスの流路となる貫通孔(中空部)が形成され、その貫通孔には、水素分離筒3の基端側(図1中右側)の端部が収容されている。詳しくは、貫通孔の内径は、水素分離筒3の外径より大きく設定されており、貫通孔の内周面と水素分離筒3の外周面とにより形成される空間にシール部材7が挿入されることによって、貫通孔に水素分離筒3が内嵌されている。

## 【0027】

シール部材7は、膨張黒鉛からなる円筒状の気密部材であり、取付金具5の内周面と水

50

素分離筒 3 の外周面との間の空間内に挿入されている。このシール部材 7 は、前述の空間内にて、圧縮された状態、したがって、周囲を押圧した状態に保持されているので、この空間における原料ガスの漏出を防止している。

【 0 0 2 8 】

外筒 1 1 は、試験管状に形成された例えば S U S 3 1 6 等のステンレスなどの金属筒であり、水素分離筒 3 の収納容器である。外筒 1 1 の開口部にはフランジが形成されており、そのフランジを溶接や図示しないボルトなどで取付金具 5 に密着させて固定する。

【 0 0 2 9 】

また、水素分離筒 3 の外周面と外筒 1 1 の内周面との間に空間を設けるため、外筒 1 1 の筒部の直径は、水素分離筒 3 の直径より大きく設定されている。この空間には、水素分離筒 3 で分離された水素ガスが一時的に滞留する。

10

【 0 0 3 0 】

さらに、外筒 1 1 の側面部には、水素分離筒 3 で分離された水素ガスを導出するための水素ガス導出管 8 が設けられており、空間に一時的に滞留している水素ガスを外部へ導出する。

【 0 0 3 1 】

筒状部 1 5 は、円筒状に形成された例えば S U S 3 1 6 等のステンレスなどの金属筒であり、底部の軸中心部分に貫通孔が設けられ、内挿管 1 7 が嵌挿されている。また、側面部に水素分離筒 3 での反応後のオフガス ( C O 、 C O <sub>2</sub> 、 H <sub>2</sub> 、 メタン、水蒸気 ) を外部に導出するためのオフガス導出管 9 が設けられている。

20

【 0 0 3 2 】

また、内挿管 1 7 は、原料ガスを、水素分離装置 1 の基端側から水素分離筒 3 の先端側に供給する部材であり、反応後のオフガスは、内挿管 1 7 の外周に沿って水素分離装置 1 の基端側へ導かれ、筒状部 1 5 に設けられているオフガス導出管 9 から外部へ排出される。

【 0 0 3 3 】

( 水素分離筒 3 の構成 )

次に図 2 に基づいて水素分離筒 3 の構造について説明する。図 2 は、水素分離筒 3 の概略の構造を示すための水素分離筒 3 の一部の断面図である。

【 0 0 3 4 】

水素分離筒 3 は、一端が閉塞された試験管状に形成されており ( 図 1 参照 ) 、図 2 に示すように複数の機能層から構成されている。

30

水素分離筒 3 は、( 改質触媒兼支持体である ) 多孔質支持体 6 0 及び水素分離膜 1 0 から構成されている。

【 0 0 3 5 】

多孔質支持体 6 0 は、多孔質支持層 5 0 と、多孔質支持層 5 0 の外側表面を覆う反応防止層 ( 第 1 多孔質層 ) 4 0 と、反応防止層 ( 第 1 多孔質層 ) 4 0 の外側表面を覆うように形成された水素透過層 3 0 と、水素透過層 3 0 の外側を覆う反応防止層 ( 第 2 多孔質層 ) 2 0 と、から構成されている。

【 0 0 3 6 】

上記多孔質支持層 5 0 は、改質触媒としての役割と水素透過膜 1 0 等を支持する役割とを有する通気性を有する試験管状の支持体であり、この多孔質支持層 5 0 では、原料ガスを水蒸気改質して改質ガスを生成する。

40

【 0 0 3 7 】

多孔質支持層 5 0 の気孔率及び気孔径を制御することにより、強度及び気体透過性等を調節することができる。多孔質支持層 5 0 の気孔率は、1 0 ~ 8 5 % であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

気孔率が 1 0 % 未満であると、多孔質支持層 5 0 中を原料ガスが速やかに流れず、圧力損失が大きくなることもあり、特に炭化水素の水蒸気改質をすることのできる触媒機能を

50

備えた多孔質支持層 50 を用いる場合には、炭化水素を十分に改質して必要な水素ガスを十分に生成させることができないことがある。一方、気孔率が 85% を超えると、多孔質支持層 50 の強度が低下することがある。

【0039】

多孔質支持層 50 の平均気孔径は 0.05 ~ 30  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。平均気孔径が 0.05  $\mu\text{m}$  未満であると、多孔質支持層 50 中を原料ガスが速やかに流れず、圧力損失が大きくなることがあるからである。

【0040】

特に炭化水素の水蒸気改質をすることのできる触媒機能を備えた多孔質支持層 50 を用いる場合には、原料ガスを十分に改質して必要な水素ガスを十分に生成させることができないことがある。一方、平均気孔径が 30  $\mu\text{m}$  を超えると、多孔質支持層 50 の十分な強度が保たれないおそれがある。

【0041】

また、多孔質支持層 50 は、気体が多孔質支持層 50 を流通することのできる気体透過性及び前述の水素透過膜 10 等を支持することのできる膜支持性を有している材料であれば良く、例えば、酸化アルミニウム、シリカ、シリカ - アルミナ、ムライト、コーゼライト、ジルコニア、安定化ジルコニア、多孔質ガラス等が挙げられる。更に、材料を単一で用いることもでき、混合して、又は複合して用いることもできる。

【0042】

改質触媒機能を有する改質触媒兼支持体としては、例えばニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物の焼結体、ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物を主体とする焼結体 (Ni - YSZ サーマット等) 等の、支持体としての機能と改質触媒としての機能とを合わせ持つ多孔質セラミックや多孔質サーメットが挙げられる。

【0043】

上記反応防止層 (第 1 多孔質層) 40 は、多孔質支持層 50 の改質媒体金属成分 (例えば Ni) と水素透過層 30 の成分 (例えば、パラジウム、以下 Pd と略称する。) とが互いに交じり合う (拡散する) ことにより、水素透過層 30 の水素選択分離性が劣化することを防止するための相互拡散防止層である。

【0044】

この反応防止層 (第 1 多孔質層) 40 は、多孔質支持層 50 に含まれる成分と水素透過層 30 を形成する成分が相互に拡散しない程度であれば、その層厚は特に限定されず、例えば、1 ~ 100  $\mu\text{m}$  に調整される。

【0045】

反応防止層 (第 1 多孔質層) 40 の層厚が 1  $\mu\text{m}$  未満であると、多孔質支持層 50 と水素透過層 30 とを形成する材料成分の相互拡散を防ぐことができないことがあり、一方、100  $\mu\text{m}$  を越えると、圧力損失が大きくなり水素透過性を妨げてしまうことがある。

【0046】

また、反応防止層 (第 1 多孔質層) 40 は、水素透過層 30 を形成する成分と反応しない材料で、かつ、気体が流通することのできる多孔質材料で形成されていればよく、例えばジルコニア、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、アルミナ、マグネシア、ランタンカルシウム、ランタンクロマイト、ランタンストロンチウム又はこれらの材料の混合物若しくは化合物を用いることができる。

【0047】

上記水素透過層 30 は、多孔質支持層 50 と水素透過膜 10 の間の反応防止層 (第 1 多孔質層) 40 と反応防止層 (第 2 多孔質層) 20 との間に積層された層であり、多孔質支持体 60 中に層を形成するように、水素透過性金属材料である Pd が充填された層である。

【0048】

充填される水素透過性金属材料は、水素を選択的に透過する材料であればよく、例えば Pd、Pd 合金、5 族金属 (V、Nb、Ta)、5 族金属合金あるいは、5 族金属又は 5

10

20

30

40

50

族金属合金とPd又はPd合金との多層構造が挙げられる。

【0049】

上記反応防止層（第2多孔質層）20は、水素透過層30の上に反応防止層（第1多孔質層）40と同じ材質及び製法で形成された層である。

反応防止層（第2多孔質層）20は、水素透過層30を形成する成分と水素透過膜10を形成する成分が相互に拡散しない程度であれば、その層厚は特に限定されず、例えば、0.1～100μmに調整される。

【0050】

反応防止層（第2多孔質層）20の層厚が0.1μm未満であると、水素透過層30と水素透過膜10とを形成する材料成分の相互拡散を防ぐことができないことがあり、一方、100μmを越えると、圧力損失が大きくなり水素透過性を妨げてしまうことがある。

【0051】

水素透過膜10は、多孔質支持層50内で改質された改質ガスから水素を選択的に透過して精製する薄膜であり、本第1実施形態ではPdの薄膜である。

上記水素透過膜10は、反応防止層（第2多孔質層）20の外側を覆うように形成されている。水素透過膜10は、水素を選択的に透過する材料であればよく、例えばPd膜、Pd合金膜、5族金属（V、Nb、Ta）膜、5族金属合金膜、あるいは、5族金属膜又は5族金属合金膜とPd膜又はPd合金膜との多層膜が挙げられる。

【0052】

（水素分離筒3の製造方法）

次に、図3に基づいて水素分離筒3の製造方法について説明する。図3は水素分離筒3の概略の製造方法を示す図である。

【0053】

まず、図3（a）に示すように、酸化ニッケル、イットリア安定化ジルコニアの各粉末と有機バインダを混合した後、押出成形法により、試験管状の円筒有底管形状に成形する。

【0054】

この成形体を、1400℃で焼結することにより、外径10mm×長さ100mmの多孔質支持層50（多孔質改質触媒層兼支持体）を作製した。

これとは別に、イットリア安定化ジルコニアの混合粉末を有機溶媒中に分散させたスラリーを作製し、図3（a）に示すように、ディップコーティング法（又はスプレー吹き付け法、印刷法等）により多孔質支持層50の上に形成した後、1300℃に加熱して焼付けを行い、反応防止層（第1多孔質層）40を形成した。

【0055】

上述のようにして作製したものを、塩化スズ二水和物の塩酸水溶液中に浸漬し、その後塩化パラジウムの塩酸水溶液中に浸漬した。この作業を3回繰り返した後、還元処理によりパラジウム核を形成した。（図3（a）参照）。このパラジウム核の層が水素透過層30となる。その後、反応防止層（第1多孔質層）40と同じプロセスで反応防止層（第2多孔質層）20を形成した（図3（b）参照）。

【0056】

このようにして形成したものをパラジウム錯体、ヒドラジン、アンモニア水を含むめっき液に浸漬することにより、パラジウム核を成長させ、多孔質層中に充填した（図3（c）参照）。このようにしてパラジウム核を成長させ、多孔質中に充填した部分が水素透過層30となる。水素透過層30は、10μm厚に形成した。

【0057】

そして、このようにして形成したものを、塩化スズ二水和物の塩酸水溶液中に浸漬し、その後塩化パラジウムの塩酸水溶液中に浸漬した。この作業を3回繰り返した後、パラジウム錯体、ヒドラジン、アンモニア水を含むめっき液に浸漬することにより、Pd膜を形成した（図3（d）参照）。このようにして形成したPd膜が水素透過膜10である。Pd膜は、3μm厚に形成した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

この水素分離筒 3 を用いた水素分離装置 1 を 6 0 0 にて、水素ガスの流量 5 0 c c / m i n / c m<sup>2</sup>水素透過試験を行うと、1 4 c c / m i n / c m<sup>2</sup>の水素透過量が得られた。2 0 h の水素透過試験を実施した後、圧力 0 . 9 k g f / c m<sup>2</sup>で H e リークチェックを行ったが、リークは全く見られなかった。

## 【 0 0 5 9 】

( 水素分離装置 1 の作動 )

以上のような水素分離装置で 1 では、原料ガスは、内挿管 1 7 から中心孔 1 3 に供給され、中心孔 1 3 から水素分離筒 3 へ供給される。水素分離筒 3 に供給された原料ガスは、水素分離筒 3 の多孔質支持層 5 0 で改質される。

10

## 【 0 0 6 0 】

多孔質支持層 5 0 で改質された改質ガスは、水素透過層 3 0 及び水素透過膜 1 0 で水素が分離されて、高濃度の水素ガスとなって水素ガス導出管 8 から外部の機器、例えば、燃料電池などへ供給される。

## 【 0 0 6 1 】

一方、水素分離筒 3 での反応後のオフガスは、中心孔 1 3 から筒状部 1 5 を通って、オフガス導出管 9 から外部へ排出される。

( 水素分離装置 1 の特徴 )

以上のような水素分離装置 1 では、多孔質支持層 5 0 と水素透過膜 1 0 の間に水素透過性金属材料 ( P d ) が充填された水素透過層 3 0 を有している。この水素透過層 3 0 の水素透過性金属材料 ( P d ) は、水素のみを透過する。

20

## 【 0 0 6 2 】

つまり、原料ガスは、多孔質支持層 5 0 を透過した後、水素透過層 3 0 で水素が分離され水素ガスとなる。その水素ガスは、さらに水素透過膜 1 0 で水素が分離され、純度の高い水素ガスとなる。

## 【 0 0 6 3 】

換言すれば、水素分離を行う層を、多孔質支持体 6 0 中に設けられた水素透過層 3 0 と水素透過膜 1 0 との二重構造にすることで、水素透過層 3 0 及び水素透過膜 1 0 により、原料ガスから二重に水素を分離することができるので高純度の水素ガスを得ることができるのである。

30

## 【 0 0 6 4 】

また、水素透過層 3 0 と水素透過膜 1 0 との二重構造にすることで、何れか一方の層で原料ガスのリークが発生しても、他方の層でリークした原料ガスから水素ガスを分離することができるので、高純度の水素ガスを得ることができる。

## 【 0 0 6 5 】

さらに、水素透過層 3 0 と水素透過膜 1 0 との二重構造にすることで、何れか一方の層で原料ガスのリークが発生しても、全体としては、気密性を確保することができ、耐久性を向上させることができる。

## 【 0 0 6 6 】

また、水素透過層 3 0 は、多孔質支持体 6 0 中に水素透過性金属材料を充填した層となっているので、多孔質支持体 6 0 上に水素透過膜 1 0 を形成する従来の水素分離装置に比べ圧力に対して強い。したがって、多孔質支持体 6 0 上に水素透過膜を形成した層を複数層重ねたものに比べ、水素分離装置 1 は、水素透過層 3 0 で内圧を受けるため圧力に対して強くなる。

40

## 【 0 0 6 7 】

このため、多孔質支持体 6 0 中に設ける水素透過層 3 0 を薄くすることができるので、水素透過層 3 0 全体の厚さを抑制することができる。

さらに、多孔質支持層 5 0 が改質触媒機能を有しているので、多孔質支持層 5 0 で原料ガスの改質が行われる。したがって、別途改質触媒を設置する必要がないので、水素分離装置 1 として小型化が可能となる。

50

[ 第 2 実施形態 ]

次に、第 2 実施形態として、水素分離筒 3 の他の製法について説明する。この製造方法では、円筒有底管形状の水素分離筒 3 を以下の手法により作製した。

【 0 0 6 8 】

まず、第 1 実施形態と同様に、酸化ニッケル、イットリア安定化ジルコニアの各粉末と有機バインダを混合した後、押出成形法により、円筒有底管形状に成形した。

この成形体を、1300 で焼結することにより、外径 10 mm × 長さ 100 mm の水素分離筒 3 (多孔質改質触媒層兼支持体) を作製した。イットリア安定化ジルコニア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り支持体の上に多孔質層として形成した後、1300 に加熱して焼き付けを行った。

10

【 0 0 6 9 】

Pd を核付け処理した後、塩酸と硝酸と水の混合溶液により表面及び細孔内の表面から所定深さまでの Pd 核を除去した。(反応防止層(第 1 多孔質層) 40 中のパラジウム核のみ残す作業である。パラジウム核を除去された表面からの所定深さが反応防止層(第 2 多孔質層) 20 の厚みとなる。)めっき法により Pd を多孔質内に充填し水素透過層 30 を形成した後、Pd 表面にめっき法により Ag を合計膜厚 5 μm となるよう形成した。その後、めっき法により Pd を反応防止層(第 2 多孔質層) 20 上に 3 μm 厚に形成した。その後、600 で還元及び合金化処理を実施した。

【 0 0 7 0 】

この水素分離筒 3 を用いた水素分離装置 1 に対して、圧力 0.9 kgf/cm<sup>2</sup> で He

20

リークチェックを実施したがリークは全く見られなかった。

[ 第 3 実施形態 ]

次に、第 3 実施形態として、図 4 に基づいて水素分離筒 3 の他の製造方法について説明する。

【 0 0 7 1 】

この製造方法では、第 1 実施形態と同様に多孔質支持層 50 及び反応防止層(第 1 多孔質層) 40 を製造した後、多孔質支持層 50 を、塩化スズ二水和物の塩酸水溶液中に浸漬し、その後塩化パラジウムの塩酸水溶液中に浸漬した。この作業を 3 回繰り返した後、還元処理によりパラジウム核を形成した。

【 0 0 7 2 】

その後、多孔質支持層 50 を塩酸と硝酸の混合溶液中に浸漬し、反応防止層(第 1 多孔質層) 40 表面のパラジウム核を除去した後、純水にて洗浄した。その後、パラジウム錯体、ヒドラジン、アンモニア水を含むめっき液に浸漬することにより、パラジウム核を成長させ、多孔質層中に充填した(図 4 (a) 参照)。

30

【 0 0 7 3 】

次に、銀錯体、アンモニア、還元剤を含むめっき液に浸漬し、パラジウム上に銀を析出させた(図 4 (b) 参照)。

次に、再度塩化スズ二水和物の塩酸水溶液中に浸漬し、その後塩化パラジウムの塩酸水溶液中に浸漬する、核付け処理を行った後、パラジウム錯体、ヒドラジン、アンモニア水を含むめっき液に浸漬することにより、パラジウム膜を形成した(図 4 (c) 参照)。

40

【 0 0 7 4 】

このようにすると、銀表面には、パラジウムメッキを施すことができないので、パラジウムを充填した多孔質層表面と銀層を介して形成したパラジウム層との間には、必ず空隙を形成することができる。したがって、二層の水素透過層、つまり、水素透過層 30 と水素透過膜 10 とを形成することができる。

【 符号の説明 】

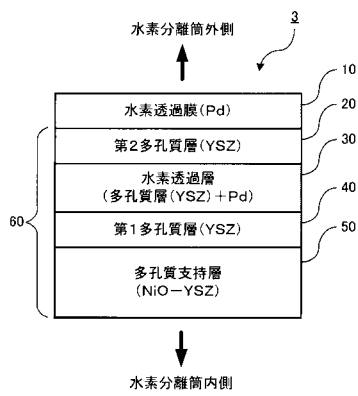
【 0 0 7 5 】

1 ... 水素分離装置、 3 ... 水素分離筒、 5 ... 取付金具、 7 ... シール部材、 8 ... 水素ガス導出管、 9 ... オフガス導出管、 10 ... 水素透過膜、 11 ... 外筒、 13 ... 中心孔、 15 ... 筒状部、 17 ... 内挿管、 20 ... 反応防止層(第 2 多孔質層)、 30 ... 水素透過層、 40 ... 反応

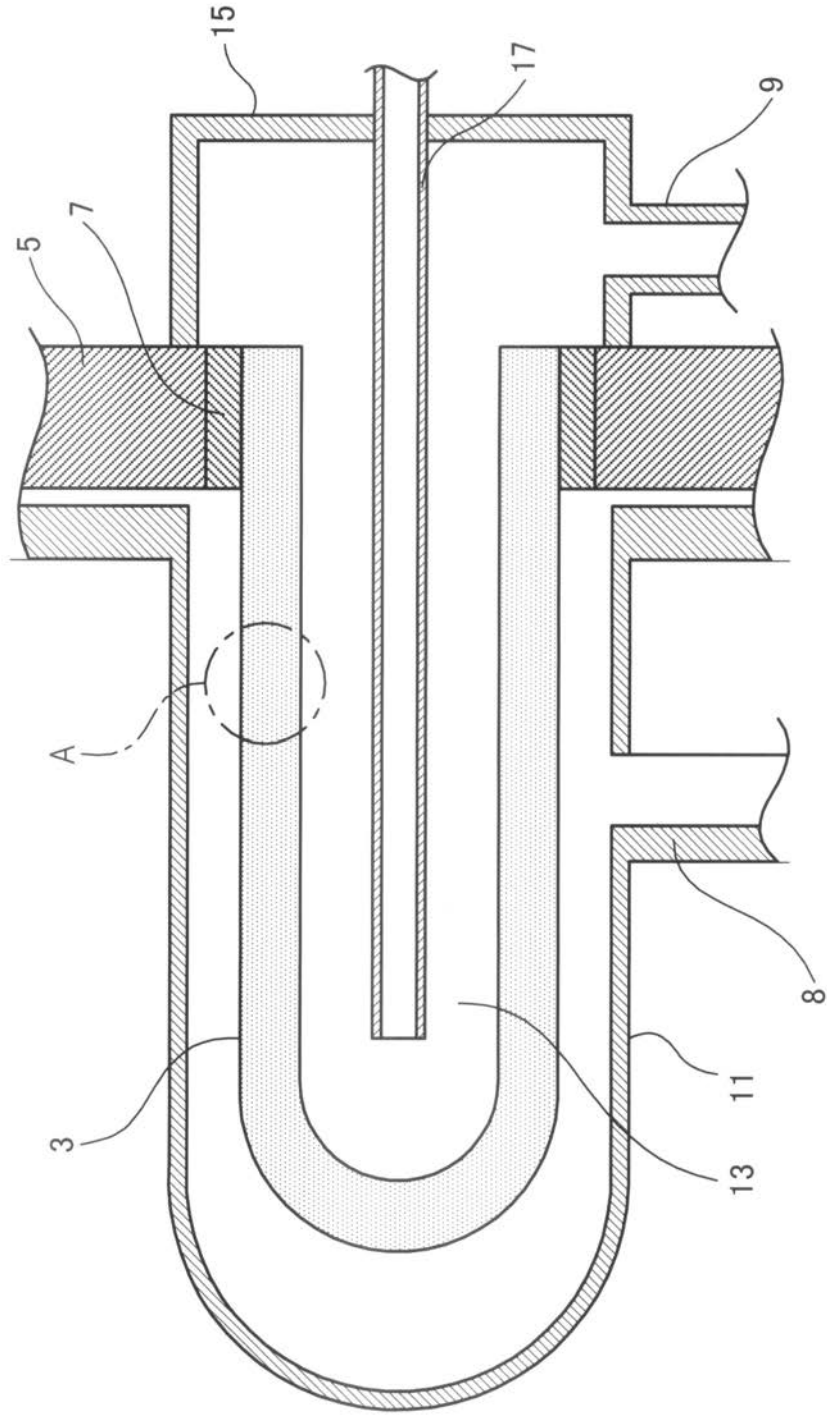
50

防止層（第1多孔質層）、50...多孔質支持層、60...多孔質支持体。

【圖2】

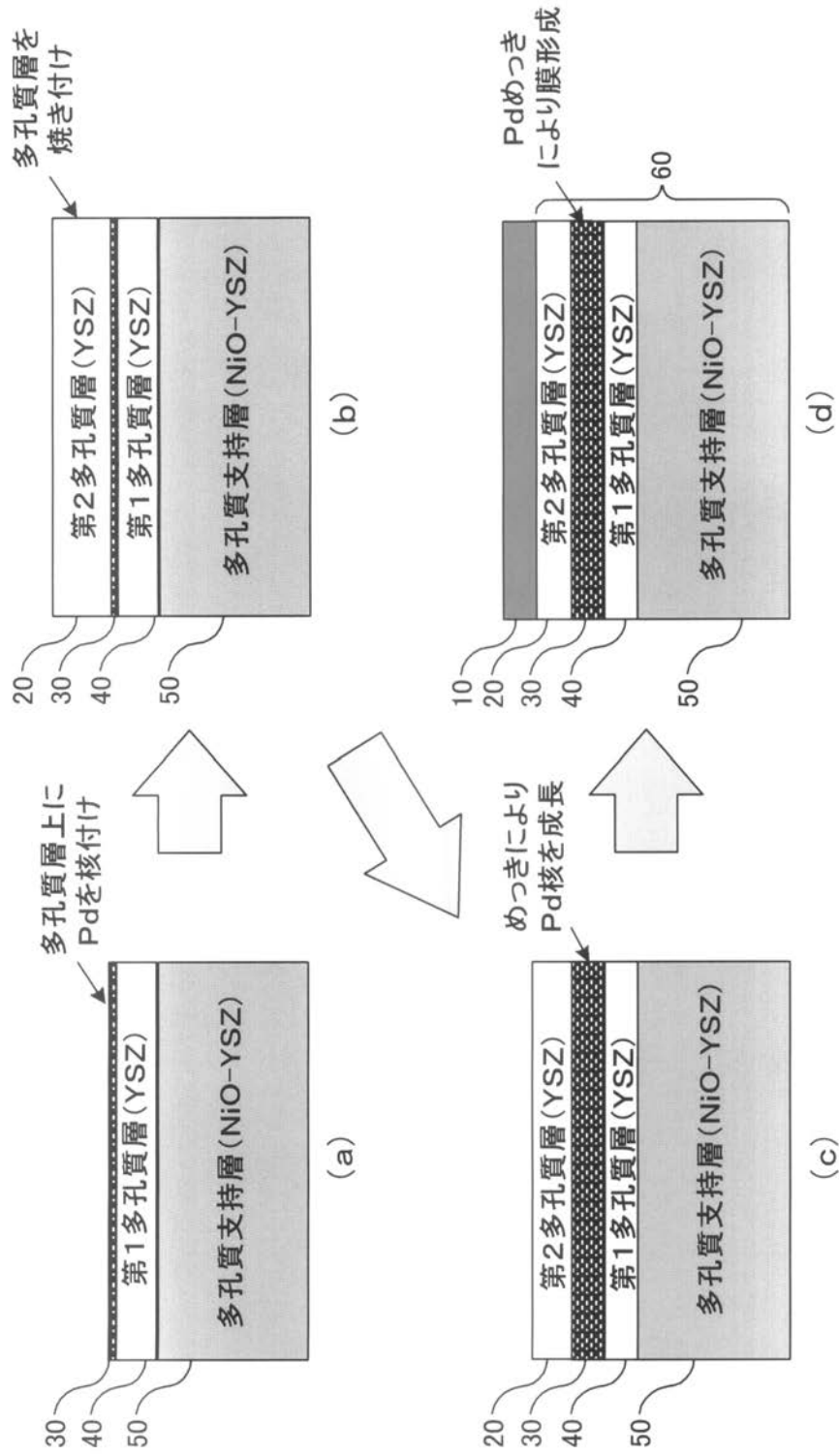


【図1】

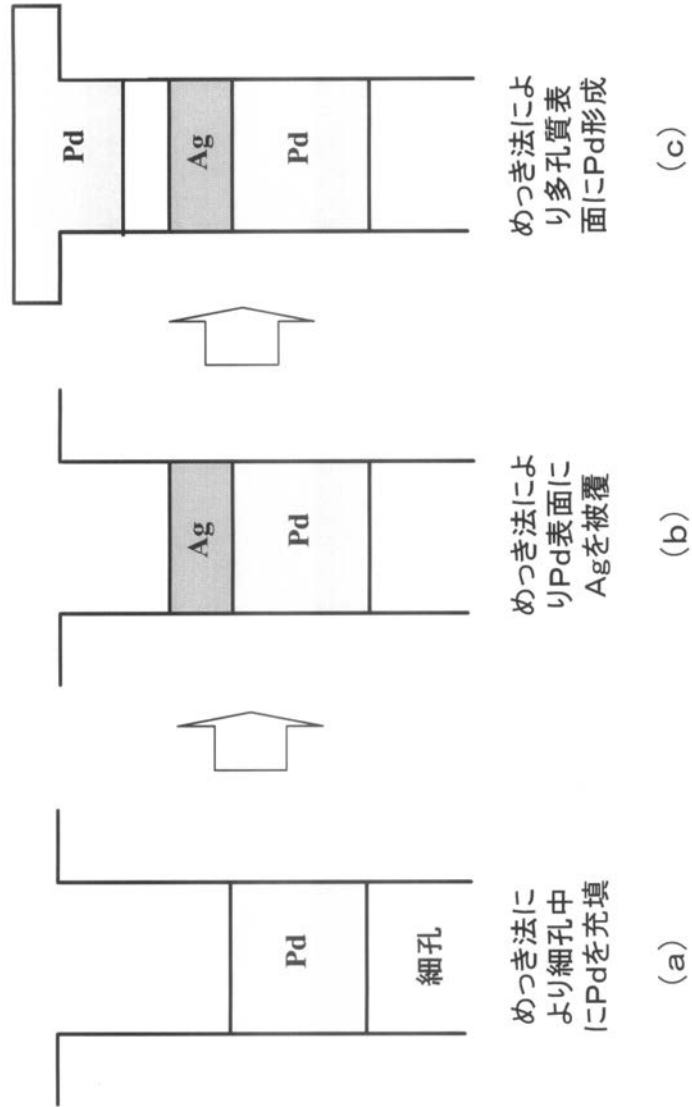


1

【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 8/06 (2006.01) H 0 1 M 8/06 R

(72)発明者 三矢 耕平  
愛知県名古屋瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 安田 勇  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 白崎 義則  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 黒川 英人  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 西井 匠  
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

審査官 池田 周士郎

(56)参考文献 特開平06-277472(JP,A)  
特開2005-066427(JP,A)  
特開2008-253932(JP,A)  
特開平11-267477(JP,A)  
特開2006-314875(JP,A)  
特開2005-013853(JP,A)  
特開2005-279536(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 D 5 3 / 2 2  
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2  
C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8