



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素を選択的に透過させる水素分離層、水素分離層の一方の面に隣接する混合ガス層であって、水素含有ガスが流れる混合ガス流路と、表面に露出する混合ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する混合ガス層、及び、水素分離層の他方の面に隣接する透過ガス層であって、水素分離層を透過した水素が流れる透過ガス流路と、表面に露出する透過ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する透過ガス層を積層して得られる積層体と、積層体を内包しバッファーガスを満たした容器を具備し、積層体と容器の内壁の間には積層体の積層方向の少なくとも一方の端面においてバッファーガスが到達するバッファー空間が設けられており、かつ、バッファー空間の圧力が混合ガス流路と透過ガス流路のうち高い方の圧力と等しいかそれより高い水素分離装置。

明 細 書

発明の名称：水素分離装置

技術分野

[0001] 本発明は、水素を選択的に透過する金属膜等の水素透過膜を用いて水素含有ガスから水素を分離する水素分離装置に関する。

背景技術

[0002] この種の水素分離装置としては、水素透過膜からなる水素分離層を挟むように水素含有ガスを供給する混合ガス層と透過した水素を回収する透過ガス層を積層したものが知られている。（例えば、特許文献１～６参照）

このように構成された積層型の水素分離装置は、コンパクトな装置に多数の水素透過膜を組み込むことが可能となり、多くの水素を回収することが可能となる。

[0003] ところが、積層型の水素分離装置では、混合ガス層と透過ガス層を、水素分離層を介して完全に隔離することは意外に難しい。例えば特許文献１では、混合ガス層のガス流入口と透過ガス層の流入口の間等にリーク防止機構を備える構成が開示されている。しかしながら、水素分離層、混合ガス層及び透過ガス層の間のシールについては何ら言及されていない。

[0004] 積層体を構成する各層の間のシールは、面同士を密接して実現する必要があるが、ナイフエッジのような線でシールする技術が使用できない。積層体を構成する各層は薄く、溶接で接合してシールするのも困難である。しかも、水素分離層に用いる最先端の水素透過膜は機械的にも熱にも弱く、穏やかな条件で接合してシールしなければならない場合が多い。

[0005] すなわち、水素分離層がその水素分離能を損なわないように積層体を組み立てて、しかも十分なシールを実現しなければならない。各層の間のシールが不完全だと、透過ガス層へ混合ガス層の成分が混入して透過ガスの水素の質が低下するばかりか、場合によっては積層体外の大気が透過ガスに混入することさえある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-128506号公報
特許文献2：特開2003-81611号公報
特許文献3：特開2003-34506号公報
特許文献4：特開2005-288290号公報
特許文献5：特開2005-296746号公報
特許文献6：特表2005-503314号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決し、穏やかな条件で積層体を組み立て、しかも優れたシールを実現できる積層型水素分離装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0008] この課題を解決するため、様々な構成の積層体を組立てて性能を調べたところ、その過程で、ボルトによる締付けや拡散接合といった通常の方法だけでは十分なシールを達成するのが困難であることが判明した。そこで、異なる視点から、優れたシールを実現する方法について鋭意検討した結果、単独でも水素分離装置として機能する積層体を取えて容器に収め、高圧ガスを用いて積層体に圧縮力を加えることが有効であることに気づいた。
- [0009] 水素分離装置が必要になる現場では、一般に多種多様なガスが用いられているので、高圧ガスを利用するのは容易である。さらに、圧縮力が自然に加わるような構造を検討した結果、優れたシール性のみならず、耐久性等様々な効果が得られることが判明し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 本発明の水素分離装置は、水素を選択的に透過させる水素分離層と、水素分離層に隣接し水素含有ガスが流れる混合ガス流路を有する混合ガス層と、水素分離層に隣接し水素分離層を透過した水素が流れる透過ガス流路を有す

る透過ガス層を積層し一体化して得られる積層体と、これを内包しバッファーガスを満たした容器から構成されている。

[0011] そして、積層体と容器の内壁の間には少なくとも積層体の積層方向の一方の端面においてバッファーガスが到達しうるバッファー空間が設けられており、バッファー空間の圧力が混合ガス流路と透過ガス流路のうち高い方の圧力と等しいかそれより高い水素分離装置となるように設定する。すなわち積層体内にバッファー空間より圧力の高い部分がないようにする。

[0012] その結果、積層体にはバッファーガスによって均一に圧縮力が加わるか、又は少なくとも積層体を押し広げて崩壊させようとする力が加わらなくなるため、優れたシールが得られ、積層体の構造安定性も改善する。

[0013] 水素分離層としては、水素透過性の金属膜、多孔質セラミックスの上に薄く水素透過性の金属を形成した複合膜、分子スケールの細孔を有する多孔質セラミックス膜、緻密で水素を選択的に透過させるペロブスカイト系セラミックス膜等を用いることができる。

[0014] 金属膜としては、Pd膜、Pd-Ag合金膜、Pd-Cu合金膜、V-Ni合金膜、アモルファスZr-Ni合金膜等様々なものを用いることができる。また、近年、主として水素透過速度向上を目指した薄膜化の技術が著しく進歩し、厚さ20 μ mを下回る箔状膜が開発されており、本発明ではそのような箔状膜も用いることができる。

[0015] 水素分離層は3つの部分から構成されている。すなわち、混合ガス層や透過ガス層の構成部材と密接しておらず水素が透過しうる水素透過部、水素透過部の周囲において隣接する混合ガス層や透過ガス層の構成部材と密接しているシール部及びシール部の領域内に設けられた層間連通孔を構成する貫通孔である。

[0016] 水素分離層は、必ずしもその全面において水素透過性を有している必要はなく、特に、シール部において水素透過性は必要ない。また、水素透過部においてもシール部近傍で水素透過性が低くなるような構成や組成を傾斜させても構わない。例えば、水素透過部はPdで構成し、シール部に近づくにつ

れてNi成分を添加して、シール部はNiとなるようにしてもよい。

[0017] 水素透過性金属膜は、水素透過の際に水素を溶解して膨張し、併せて機械的強度が低下することが知られている。そこで前記のような構成とすることにより、NiはPdに比べ水素溶解性が低いため、シール部に近づくにつれて水素溶解性を低下させることができる。

[0018] その結果、水素透過の際に膨張する水素透過性金属膜と膨張しない隣接する層のシール部の構成部材との間の歪みが分散され、膜が壊れにくくなる。

[0019] 混合ガス層及び透過ガス層は、水素分離層と同様に、それぞれ3つの部分から構成されている。すなわち、隣接する水素分離層等の構成部材と密接しておらず、水素分離層の水素透過部に対応して、水素等のガスが流れる水素透過部対応領域、表面に露出するガス流路の全周を囲み、隣接する水素分離層等の構成部材と密接しているシール部及びシール部の領域内に設けられ、層間連通孔を構成する貫通孔である。さらに、シール部には水素透過部対応領域と貫通孔をつなぐ層内連絡流路が設けられている。

[0020] 本発明における混合ガス流路とは、水素透過部対応領域で混合ガスが流れうる空間及びこれに連通する層内連絡流路のことを指す。また、透過ガス流路とは、水素透過部対応領域で水素分離層を透過した水素ガスが流れうる空間及びこれに連通する層内連絡流路のことを指す。すなわち、水素透過部対応領域の上流の層内連絡流路には水素が流れない場合もあり得るが、この層内連絡流路も透過ガス流路に含まれる。

[0021] 混合ガス層及び透過ガス層は、片面にのみ水素透過部対応領域の混合ガス流路又は透過ガス流路を露出させ、該片面にのみ水素分離層を設ける構成とすることもできるが、両面に水素透過部対応領域の混合ガス流路又は透過ガス流路を露出させ、両面に水素分離層を設ける構成とすると、水素分離層を多く設けるときに、積層体をコンパクト化できるので望ましい。

[0022] 混合ガス層及び透過ガス層の片面にのみ水素透過部対応領域の混合ガス流路又は透過ガス流路を露出させ、該片面にのみ水素分離層を設ける構成とする場合、積層体の積層方向の端部となる混合ガス層又は透過ガス層の端面に

配管を取り付けるようにすれば、後述のような端板は必ずしも必要でない。

[0023] 混合ガス層や透過ガス層の両面に水素分離層を設ける構成とする場合、混合ガス層と透過ガス層は、それらの間の水素分離層を介して積層方向に交互に設けられ、積層体の積層方向の端部となる混合ガス層又は透過ガス層の端面には、該端面を封鎖、シールする端板が設けられる。

[0024] 端板は、水素透過部対応領域及び隣接する混合ガス層又は透過ガス層の構成部材と密接しているシール部を有する。端板における水素透過部対応領域は、隣接する混合ガス層又は透過ガス層の水素透過部対応領域の混合ガス流路又は透過ガス流路を封鎖するためだけのものであり、特別な構成は必要とされない。配管が取り付けられる側の端板には、該配管と層間連通孔とを連通させる貫通孔等のガス流路が設けられる。

[0025] 水素分離層、混合ガス層、透過ガス層（及び必要により、端板や後述の配管連結用プレート）を一体化するにはボルトによる締付け、拡散接合、ロウ付け等を適宜用いることができる。水素分離装置を組み立てる際には水素分離層に高温や大きな力を加えないことが好ましい。

[0026] 本発明によれば積層体は一体化していればよく、強固な接合を必要としない。ボルトを用いた組立では、ボルトの数を減らし、ボルトを細くすることができる。その結果、水素分離装置をコンパクトにすることができる。

[0027] 拡散接合やロウ付けでは、接合のための熱処理温度を低くし、短時間で接合できる。接合時の圧力も低くすることができる。本発明によれば、こうして高温に弱く変形しやすい薄い箔状膜や脆いセラミックスからなる水素透過膜を水素分離層に用いた水素分離装置が組み立て可能となる。

[0028] 水素分離装置には、装置内外の気密性が求められるが、本発明では、頑強な容器を用いることで、容易に気密性を確保することができる。従来の積層体からなる水素分離装置では、積層体内外の気密性を確保するのが困難であった。層間のシールは面同士を密接して実現する必要があるが、ナイフエッジのような線でシールする技術が利用できない。また、数百℃で運転するため、高分子製のガスケットも使用することができない。気密性で信頼できるシ

ール技術としての溶接を薄い層状部材の積層体に適用した場合、その複雑な構成や水素分離層の性能を損なう懸念がある。

[0029] 本発明によれば、容器は積層体から離れており、溶接を用いて容器を封止することが可能で、高い気密性を容易に実現できる。その結果、積層体が使用中に崩壊した場合でも水素が水素分離装置外に漏えいすることがなく安全である。

[0030] 容器に満たすバッファーガスとしては、水素、水蒸気又は不活性ガスを導入するのが好ましい。水素を導入した場合には、積層体に接合不良に起因するリークがあったとしても積層体を取り巻く水素が流入するだけなので、透過ガスの純度が低下することはない。バッファーガスとして導入する水素は必ずしも高純度水素である必要はない。リークで混入する水素に比べ、水素分離層を透過する高純度水素の量が十分に大きければ、リークで混入する水素中の不純物は無視できる程度になる。

[0031] 水蒸気を透過ガス流路に流入させて透過した水素をスweepしている場合には、バッファーガスとして水蒸気を用いることができる。積層体に接合不良に起因するリークがあったとしても、水蒸気が流入するだけなので透過ガスの質を落とすことはない。水蒸気は水素分離装置の外から導入してもよいが、容器内に水を入れて封入することでも機能を実現することができる。水素分離装置は、一般に300℃から500℃で運転されるのが普通であり、その温度では容器内に封入した水は水蒸気となり、混合ガス流路及び透過ガス流路の圧力より高くすることができる。このようにすれば、特別に水蒸気を用意する必要がなくなる。

[0032] 水素分離装置を用いて得られた水素中に不活性ガスが含まれていても構わない場合は、バッファーガスとして不活性ガスを用いることができる。積層体に接合不良に起因するリークがあったとしても、不活性ガスが混入するだけであり、機能上問題にならない。

[0033] さらに、混合ガス流路と上記透過ガス流路のうち圧力の高い方と、バッファー空間が連通している水素分離装置とすることにより、装置の構成を簡素

化することが可能となる。すなわち、バッファーガスとして混合ガス流路又は透過ガス流路を流れるガスそのものを用いることができ、新たなガスを導入する必要がなくなる。

[0034] 例えば、透過ガス流路にスweepガスを導入して透過ガスの水素分圧を下げることで水素を透過させる際に、特に透過ガス流路の圧力を混合ガス流路より高くすることで、混合ガス中の不純物の透過ガス中への混入を防止する技術が知られているが、そのような場合、透過ガス流路をバッファー空間と連通させることにより、積層体内にバッファー空間より圧力の高い部分がないようにできる。

[0035] その際、透過ガス流路とバッファー空間の圧力は、層間連通孔等の圧力損失のため厳密には異なる。しかし、本発明では透過ガス流路とバッファー空間が連通している場合、それらの圧力は等しいとみなす。混合ガス流路とバッファー空間が連通している場合についても同様にそれらの圧力は等しいとみなす。

[0036] 特に混合ガス流路がバッファー空間と連通している水素分離装置とするのが有効な場合が多い。透過ガス流路から純水素を得る水素分離装置では、運転中、混合ガス流路は透過ガス流路より圧力が高い。この場合、混合ガス流路とバッファー空間を連通させることにより、積層体内にバッファー空間より圧力の高い部分がないようにできる。また、万が一積層体が運転中に崩壊した場合でも、供給している水素含有ガスより純度の低いガスが透過ガスとして排出されることがなく、安心して使用することができる。

[0037] 一方、積層体のみから構成されている水素分離装置において、運転中に積層体が崩壊した場合は、透過ガスに大気成分が混入するため、水素分離装置後段のシステムに深刻な影響をもたらすことがある。

[0038] 混合ガス流路とバッファー空間を連通させる方法として、水素含有ガスが上記バッファー空間を経て上記混合ガス流路に流れる水素分離装置とすることで、水素分離装置の構造をさらに簡素化することができる。このような構造は、例えば、バッファー空間に水素含有ガスを導入する配管を容器に取り

付け、積層体の混合ガス流路の層内連絡流路をバッファ空間に開放することと得ることができる。

[0039] こうして積層体に連結し積層体内の流路と容器外をつなぐ配管の数を1本減らすことが可能となる。積層体に連結し積層体内の流路と容器外をつなぐ配管の取り付けには手間がかかるため、この配管の数を減らすことは水素分離装置の製造効率や歩留まりを向上させることにつながる。なお、バッファ空間に開放する混合ガス流路の層内連絡流路は各層1つずつである必要はなく、必要に応じて複数設けることができる。あるいは層内連絡流路に連通する層間連通孔をバッファ空間に開放する構造としても良い。

[0040] さらに積層体に連結し、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が2本の水素分離装置とすることができる。スweepガスを用いない水素分離装置においては、透過ガス流路と容器外をつなぐ配管は1本とすることができる。水素含有ガスがバッファ空間を経て混合ガス流路に流れる水素分離装置とすれば、水素分離層を透過しなかったガスを取り出す配管を1本設け、併せて2本の配管を積層体に連結した水素分離装置を構成することができる。

[0041] このような構成とすることにより、配管取り付けの手間が一層軽減され、水素分離装置の製造効率や歩留まりを向上させることができ、水素分離装置の構造も簡素化される。水素含有ガスを配管を通じて混合ガス流路に導入し、水素分離層を透過しなかったガスをバッファ空間を通じて容器外に取り出す構成としてもよい。やはり積層体に連結する配管は2本のみであり、同様の効果が得られる。

[0042] さらに、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が積層体の端面より内側の層に連結している水素分離装置とすることで、積層体の組み立てを容易にすることができる。すなわち積層体の積層方向の2つの端面に配管等の複雑な構成がないため、両端から容易に締付けることができ、拡散接合やロウ付けが容易になる。

[0043] 積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が積層体の端面より内側の層に連結する場合、該配管と層間連通孔とを連通するガス流路は、混合ガス層や透過

ガス層に設けてもよいが、積層体の層として周囲の面に配管連結部を有する比較的厚肉の配管連結用プレートを設け、該プレートに、該配管と層間連通孔とを連通するガス流路を形成するようにしてもよい。

[0044] また、層内連絡流路に、層内方向の幅が1 mm以下の部分を有する水素分離装置とするのが好ましい。層内連絡流路には、混合ガスを混合ガス流路の水素透過部対応領域に導入するためのもの、混合ガス流路の水素透過部対応領域を経て透過しなかった残りのガスを排出するもの、透過ガス流路の水素透過部対応領域にスイープガスを導入するためのもの、透過した水素を透過ガス流路から取り出すためのものがあり、層間連通孔又はバッファー空間と連通している。

[0045] 様々な積層体を組立てて性能を調べたところ、混合ガス流路と透過ガス流路の間でリークのある場合が多かった。その原因を調べた結果、後述のように層内連絡流路周辺のシール不良であることが分かった。そして、層内連絡流路に層内方向の幅が1 mm以下、好ましくは0.6 mm以下の部分を設けることにより、このリークを容易に抑えられることが明らかとなった。

[0046] しかも、層内連絡流路に層内方向の幅を1 mm以下、好ましくは0.6 mm以下の部分を設けることにより、積層体の各層に均等にガスを流すことが可能となり、結果として、すべての層が有効に機能するため積層数に比例して水素分離装置の透過量を大きくできることが分かった。

[0047] さらに、上記混合ガス層及び上記透過ガス層が、それぞれ複数枚の板状部材から構成されており、そのうちの少なくとも1枚は上記層内連絡流路を有し、かつ、この板状部材の水素透過部対応領域を平面的には連通しないよう流路が分割されている板状部材とするのが好ましい。

[0048] シール部におけるシール性を確保し、かつシール部における層内連絡流路や水素透過部対応領域における水素分離層支持構造を一枚の混合ガス層や透過ガス層の部材の中に作りこむのは困難である。しかし、これを複数の板状部材から構成することで容易に混合ガス層や透過ガス層を製造することができる。

[0049] この際、板状部材の一つには上記層内連絡流路を有する部材があるが、この板状部材において、平面的には連通しないように水素透過部対応領域の流路を分割する。さらに別の板状部材をこの分割された流路をつなぐように形成すれば、層内連絡流路から導入されたガスは3次元的にうねりながら均一に流れ、効率よく水素を分離することが可能となる。しかも一つ一つの板状部材の構造は単純になり、製造コストを抑えることができる。

[0050] 板状部材のうち、水素分離層のシール部や他の板状部材のシール部と密接し気密性や接合強度を高めるシール部材も同様に平面的には連通しないように流路が分割されている構成にしてもよい。シール部材は薄く柔らかい素材を用いることが多く、シール部のみからなるシール部材は容易に変形し、取り扱いが難しい。

[0051] そこで、シール部材においても平面的には連通しないように流路を分割し、分割部において橋渡しすることで構造が安定し、容易に取り扱うことができるようになる。他の板状部材が分割された流路間をつなぐように形成されていれば、有効膜面積を損なうことはなく、むしろ水素透過部対応領域を均一にガスが流れるため、水素分離効率は向上する。

[0052] さらに、上記水素透過部対応領域において、隣接する水素分離層と混合ガス層及び透過ガス層を構成する部材が密接していない水素分離装置とすることにより、水素透過部の全面を水素透過に生かすとともに、圧力差に耐える構造とすることができる。水素分離層に箔状金属膜を用いる際、その機械的強度を補うため支持部材と箔状金属膜が密接して一体化したものをを用いる方法が開示されている。

[0053] しかし、支持部材と密接した部分は水素が透過せず、透過に利用できる有効膜面積は減少する。しかも、様々な積層体を組立てて性能を調べたところ、支持部材と密接していると組立の際に水素分離層が破損しやすく、むしろ密接せずに板状部材の分割部で支えるのが有効であることを見出した。その成果に基づいて水素透過部対応領域の部材間の密接に関わる本発明に至った。

[0054] 本発明は、上記のような特徴を有するものであり、整理すると、次のとおりである。

(1) 水素を選択的に透過させる水素分離層、水素分離層の一方の面に隣接する混合ガス層であって、水素含有ガスが流れる混合ガス流路と、表面に露出する混合ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する混合ガス層、及び、水素分離層の他方の面に隣接する透過ガス層であって、水素分離層を透過した水素が流れる透過ガス流路と、表面に露出する透過ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する透過ガス層を積層し一体化して得られる積層体と、積層体を内包しバッファガスを満たした容器を具備し、積層体と容器の内壁の間には積層体の積層方向の少なくとも一方の端面においてバッファガスが到達しうるバッファ空間が設けられており、かつ、バッファ空間の圧力が混合ガス流路と透過ガス流路のうち高い方の圧力と等しいかそれより高い水素分離装置。

(2) 上記混合ガス流路と上記透過ガス流路のうち圧力の高い方とバッファ空間が連通している上記(1)に記載の水素分離装置。

(3) 上記混合ガス流路がバッファ空間と連通している上記(1)に記載の水素分離装置。

(4) 水素含有ガスが上記バッファ空間を経て上記混合ガス流路に流れる上記(1)に記載の水素分離装置。

(5) 上記積層体に連結し、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が2本である上記(1)に記載の水素分離装置。

(6) 積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が積層体の積層方向の端面に対し直角の面に連結している上記(1)に記載の水素分離装置。

(7) 積層体は、混合ガス層や透過ガス層より層厚が大きい配管連結用プレートを含み、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が該配管連結用プレートの周囲の面に連結している上記(6)に記載の水素分離装置。

(8) 上記混合ガス層及び上記透過ガス層の水素分離層と密接するシール部に設けられ、上記混合ガス層又は上記透過ガス層の水素透過部対応領域と連

通し、水素透過部対応領域に対しガスを導入又は導出する層内連絡流路に、その層内方向の幅が1 mm以下の部分を有する上記（1）に記載の水素分離装置。

（9）上記混合ガス層及び上記透過ガス層の少なくとも一方が複数枚の板状部材から構成されており、前記層を構成する少なくとも1枚の板状部材は上記層内連絡流路を有し、かつ、この板状部材の水素透過部対応領域を平面的には連通しないよう流路が分割されている上記（1）に記載の水素分離装置。

（10）上記水素透過部対応領域において、隣接する水素分離層と混合ガス層及び透過ガス層を構成する板状部材が密接していない上記（9）に記載の水素分離装置。

発明の効果

[0055] 本発明により、耐久性に優れた積層体を用いた水素分離装置が得られる。その上、水素分離層に高温や大きな力を加えることなく積層体を組立、一体化できるため、これまでより高性能だが薄い膜や脆い水素分離層を利用することができる。積層物を一体化する際に強固な接合が不要となり、装置の小型化が可能となる。構成が単純になり、製造歩留まりやコストを抑えることが可能となる。しかも、万が一、積層体が崩壊しても透過ガスには大気が入混入することはなく、水素が装置外に漏えいすることもない。

図面の簡単な説明

[0056] [図1]水素分離装置の第1の実施形態を示す斜視図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図2]水素分離装置の第1の実施形態を示す上面図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図3]図2のA－B断面図である。

[図4]図2のC－D断面図である。

[図5]第1実施例の混合ガス層を示す平面図である。

[図6]第1実施例の透過ガス層を示す平面図である。

[図7]第1実施例の水素分離層を示す平面図である。

[図8]水素分離装置の第2の実施形態を示す斜視図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図9]水素分離装置の第2の実施形態を示す上面図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図10]図9のA－B断面図である。

[図11]図9のC－D断面図である。

[図12]水素分離装置の第3の実施形態を示す斜視図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図13]水素分離装置の第3の実施形態を示す上面図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図14]図13のA－B断面図である。

[図15]図13のC－D断面図である。

[図16]第3実施例の混合ガス層を示す平面図である。

[図17]第3実施例の透過ガス層を示す平面図である。

[図18]第3実施例の水素分離層を示す平面図である。

[図19]水素分離装置の第4の実施形態を示す斜視図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図20]水素分離装置の第4の実施形態を示す上面図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図21]図20のA－B断面図である。

[図22]水素分離装置の第5の実施形態を示す斜視図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図23]水素分離装置の第5の実施形態を示す上面図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図24]図23のA－B断面図である。

[図25]図23のC－D断面図である。

[図26]混合ガス層の構成部材（板状部材）を示す平面図である。

[図27]混合ガス層の構成部材（板状部材）の別の例を示す平面図である。

[図28]実施例に用いた混合ガス層の構成部材（板状部材）を示す平面図である。

[図29]別の実施例の混合ガス層の構成部材（板状部材）を示す平面図である。

[図30]実施例3の水素分離装置を示す斜視図である（容器内の積層体と配管を、便宜上、透視して表示）。

[図31]実施例3の水素分離装置を示す上面図である（容器内の積層体を、便宜上、透視して表示）。

[図32]図31のA－B断面図である。

[図33]図31のC－D断面図である。

[図34]混合ガス流路の圧力（ P_f ）と透過ガス流路の圧力（ P_p ）の差と、その時の透過ガス排出配管から得られた水素流量の関係を示すグラフである。

[図35]混合ガス流路の圧力を800kPa/minで昇圧・降圧した後に混合ガス流路に混合ガスを導入した際の混合ガス排出配管（点線）及び透過ガス排出配管（実線）から得られたガスのガスクロマトグラフ測定結果を示すグラフである。

[図36]運転時間と透過ガス排出配管から得られた水素流量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0057] 以下本発明の実施形態を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0058] 図1に、本発明の水素分離装置の第1の実施形態を示す。この第1の実施形態は、積層体3とそれを内包する容器1から構成されている。容器1外から積層体3へ混合ガスを導く混合ガス導入配管21、水素分離層4を透過しなかった残りのガスを積層体3から容器1外へ導く混合ガス排出配管23、透過ガス流路の水素分圧を下げるため容器1外から積層体3内へスweepガスを導入するスweepガス導入配管22、透過ガスを積層体3内から容器1外へと導く透過ガス排出配管24、積層体3と容器1の内壁の間のバッファ

一空間 11 にバッファーガスを導入するバッファーガス導入配管 25 が設けられている。

[0059] 図 2 は上記水素分離装置の上面図で、この中の A-B 断面が図 3 である。図 3 に示すように、積層体 3 は、水素分離層 4、混合ガス層 5、透過ガス層 6 の積層となっており、積層方向両端の端板 7 とともに例えば拡散接合等の適宜の接合手段で一体化されている。

[0060] 混合ガスは、容器 1 外から積層体 3 内に導入され、層間連通孔 8 を通じて、図中に 4 つある混合ガス層 5 に振り分けられる。混合ガス流路の水素透過部対応領域を流れるうち、水素は水素分離層 4 を透過して透過ガス流路の水素透過部対応領域に流れる。このガスは透過ガス流路の層内連絡流路 64、層間連通孔 8 を通じて集められ、配管 24 を通して容器 1 外に取り出される。こうして水素を混合ガスから分離することができる。

[0061] 図 4 に図 2 の C-D 断面を示す。混合ガス層 5 において、水素分離層 4 を透過しなかったガスはこの断面における混合ガス流路の層内連絡流路 54、層間連通孔 8 を通じて集められ、配管 23 を通して容器 1 外へ排出される。一方、スイープガスはこの断面の層間連通孔 8、透過ガス流路の層内連絡流路 64 を通じて透過ガス流路の水素透過部対応領域に導入される。

[0062] バッファー空間 11 には例えばスイープガスと同じガスを導入する。この圧力を混合ガス層 5 内の混合ガス流路、透過ガス層 6 内の透過ガス流路のうち圧力の高いほうと同じかより高くすることで積層体 3 内のガス圧により積層体 3 を押し広げて崩壊させようとする力が加わらなくなる。その結果、優れた耐久性を得ることができる。また、バッファーガスとスイープガスが同一のガスであるため、透過ガス層 6 両面のシールが不十分だったとしても、又は万が一使用中に積層体 3 が崩壊したとしても、導入している混合ガスとバッファーガスの成分以外は混入しない。また、容器 1 は溶接により密閉することで、気密の信頼性をあげることができる。容器を用いない水素分離装置では積層体が崩壊すると透過ガスに大気成分が混入するばかりでなく、水素を含む混合ガスが大気中に漏えいし危険である。

- [0063] 混合ガス層 5、透過ガス層 6、水素分離層 4 の構成を図 5、図 6、図 7 に示す。混合ガス層 5、透過ガス層 6、水素分離層 4 は、いずれも、周辺部全周にシール部 5 3、6 3、4 3 及びシール部 5 3、6 3、4 3 の領域内の四隅に貫通孔 5 6、6 6、4 6 を有する。これらの貫通孔 5 6、6 6、4 6 は積層した際に積層方向に連通する層間連通孔を構成する。
- [0064] 水素分離層 4 は、中心部に水素透過部 4 1 を有する。混合ガス層 5 及び透過ガス層 6 は中心に開口部を有し、この部分が混合ガス流路の水素透過部対応領域 5 1 及び透過ガス流路の水素透過部対応領域 6 1 となる。これらは水素透過部対応領域であり、隣接する水素分離層 4 を通じて水素の透過が行われる。
- [0065] 混合ガス層 5 及び透過ガス層 6 のシール部 5 3、6 3 はシールのため平面となっており、シール部 5 3、6 3 の内部には、シール部の表面に露出しない層内連絡流路 5 4、6 4 が設けられている。この層内連絡流路 5 4、6 4 を通じて、層間連通孔 8 用貫通孔 5 6（又は 6 6、4 6）から水素透過部対応領域 5 1、6 1 へガスを導入し、又は水素透過部対応領域 5 1、6 1 から層間連通孔 8 用貫通孔 5 6（又は 6 6、4 6）へガスを取り出せるようになっている。
- [0066] 層内連絡流路の幅は 1 mm 以下、好ましくは 0.6 mm 以下とするのが好ましい。それより広い部分があっても構わないが、少なくとも 1 ヶ所そのような部分を設けるのが好ましい。幅が広いと、混合ガス層の層内連絡流路 5 4 の積層方向に対応する透過ガス層のシール部において積層物を一体化する際に十分な圧力を加えることができず、リークが生じる場合がある。
- [0067] すなわち、透過ガス層において混合ガスが流れる貫通孔（層間連通孔）6 6 から、透過ガス層の水素透過部対応領域 6 1 に混合ガスが流入し、透過ガスの質が低下してしまう。又は透過ガス層の層内連絡流路 6 4 の積層方向に対応する混合ガス層のシール部において積層物を一体化する際に十分な圧力を加えることができず、リークが生じてしまう。すなわち、混合ガス層の水素透過部対応領域 5 1 から、混合ガス層において透過ガスが流れる貫通孔（

層間連通孔) 5 6 に混合ガスが流入し、透過ガスの質が低下してしまう。なお、混合ガス層 5 及び透過ガス層 6 の形状は一般には同一である必要はないが、この実施形態のように裏返すと同じ構成にすることができる。こうすることにより部材の種類を減らすことができ、安価に製造することが可能となる。

[0068] 図 8 に、本発明の水素分離装置の第 2 の実施形態を示す。第 2 の実施形態では、混合ガスを導入する配管 2 1 が容器内のバッファー空間 1 1 に連通し、積層体 3 の混合ガス導入のための層間連通孔 8 が容器内に開口している。さらに積層体 3 と容器 1 内壁の間にガスを導入するために設けてあった配管を取り除いたことの他は、第 1 の実施形態と同じ構成となっている。この実施形態は混合ガス流路 5 1 (又は 5 4) の圧力が透過ガス流路 6 1 (又は 6 4) の圧力と等しいか高い場合に適用される。

[0069] 図 9 は上記水素分離装置の上面図で、この中の A-B 断面が図 10 である。混合ガス導入配管 2 1 から容器内に導入された混合ガスはバッファー空間 1 1 に充満する。この混合ガスが積層体 3 内の混合ガス流路 5 1 (及び 5 4) に導入される。すなわち、バッファー空間 1 1 の圧力は混合ガス流路 5 1 (又は 5 4) と同じになる。

[0070] その結果、積層体 3 内にバッファー空間 1 1 より圧力の高い空間がなくなり、積層体 3 を押し広げて崩壊させようとする力が加わらなくなる。その結果、優れた耐久性を得ることができる。また、バッファーガスは供給する混合ガスであるため、透過ガス層 6 両面のシールが不十分だったとしても、又は万が一使用中に積層体 3 が崩壊したとしても、導入している混合ガスの成分以外は混入しない。

[0071] また、容器 1 は溶接により密閉することで、気密の信頼性をあげることができる。容器を用いない水素分離装置では積層体が崩壊すると透過ガスに大気成分が混入するばかりでなく、水素を含む混合ガスが大気中に漏えいし危険である。

[0072] 図 11 は図 9 の C-D 断面図であり、第 1 の実施形態と同じである。使用

する混合ガス層 5、透過ガス層 6 及び水素分離層 4 の構成も第 1 の実施形態と同じであるため図面は省略した。

[0073] 図 1 2 に、本発明の水素分離装置の第 3 の実施形態を示す。第 3 の実施形態では、スweepガスを導入する配管はなく、そのため、図 1 3 の上面図に示すように、積層体 3 左端の一部の配管、層間連通孔等がなくなっているのは第 2 の実施形態と同じである。この第 3 の実施形態では、スweepガスは使用しておらず、透過ガス排出配管 2 4 からは高純度の水素が得られる。水素透過には水素分圧の差が必要なため、導入される混合ガスの圧力は透過ガスより高い。

[0074] 図 1 4 は図 1 3 の A - B 断面を示す。混合ガス導入配管 2 1 から容器 1 内に導入された混合ガスはバッファ空間 1 1 に充満する。この混合ガスが層内連絡流路 5 4 を通じて積層体 3 内の混合ガス流路の水素透過部対応領域 5 1 に導入される。すなわち、バッファ空間 1 1 の圧力は混合ガス流路 5 1 (又は 5 4) と同じになる。

[0075] その結果、積層体 3 内にバッファ空間 1 1 より圧力の高い空間がなくなり、積層体 3 を押し広げて崩壊させようとする力が加わらなくなる。その結果、優れた耐久性を得ることができる。また、バッファガスは供給する混合ガスであるため、透過ガス層 6 両面のシールが不十分だったとしても、又は万が一使用中に積層体 3 が崩壊したとしても、導入している混合ガスの成分以外は混入しない。

[0076] また、容器 1 は溶接により密閉することで、気密の信頼性をあげることができる。容器を用いない水素分離装置では積層体が崩壊すると透過ガスに大気成分が混入するばかりでなく、水素を含む混合ガスが大気中に漏えいし危険である。

[0077] 図 1 5 は図 1 3 の C - D 断面図である。使用する混合ガス層 5、透過ガス層 6 及び水素分離層 4 の構成を図 1 6、図 1 7 及び図 1 8 に示す。第 1 及び第 2 の実施形態と比較し、スweepガス導入のための層内連絡流路が設けられていない。このように第 3 の実施形態では積層体 3 内の流路と容器 1 外を

つなぐ配管が配管 23、24 の 2 本だけとなり、水素分離装置を作製するのが容易となる。

[0078] 図 19 に水素分離装置の第 4 の実施形態を示す。また、図 19 の上面図を図 20 に、図 20 の A-B 断面を図 21 に示す。積層体 3 の上端が容器 1 と一体化している他は第 3 の実施形態と同じである。すなわち積層体の積層方向の一方の端面においてのみバッファーガスが到達しうるバッファー空間が設けられている。この場合も積層体 3 内にバッファー空間 11 より圧力の高い空間はないため、積層体を押し広げて崩壊させようとする力が加わらなくなる。その結果、優れた耐久性を得ることができる。

[0079] また、バッファーガスは供給する混合ガスであるため、透過ガス層 6 両面のシールが不十分であったとしても、また、万が一使用中に積層体 3 が崩壊したとしても、導入している混合ガスの成分以外は混入しない。さらに、容器 1 は溶接により密閉することで、気密の信頼性をあげることができる。容器を用いない水素分離装置では積層体が崩壊すると透過ガスに大気成分が混入するばかりでなく、水素を含む混合ガスが大気中に漏えいし危険である。

[0080] このように容器 1 を積層体 3 の一部として利用することにより、積層体 3 内の流路と容器 1 外をつなぐ配管を取り付ける作業が容易になるほか、振動に対して強い水素分離装置にすることが可能となる。

[0081] 図 22 に、本発明の水素分離装置の第 5 の実施形態を示す。また、図 22 の上面図を図 23 に、図 23 の A-B 断面及び C-D 断面を図 24 及び図 25 に示す。水素分離層と透過ガス層の一部を配管連結用プレート 71 に置き替えたこと及び積層体 3 内のガスを容器 1 外に導く配管 23、24 が配管連結用プレート 71 の周囲の面に連結していることの他は第 3 の実施形態と同じである。したがって全く同様の機能を得ることができる。しかも、配管 23、24 は積層体の積層方向の端面に対し垂直の面に連結されており、積層体 3 の積層方向両端が平らになっているため、両側から圧力を加えて拡散接合するのが一層容易になり、製造コストを抑えることができる。

[0082] 図 26 には混合ガス層 5 の構成部材としての板状部材 55 を示す。シール

部 5 3 にその両面に露出しない層内連絡流路 5 4 を混合ガス層 5 の一つの部材で作りこむのは難しいが、図 2 6 に示す層内連絡流路 5 4 を有する層内連絡流路部材 (b) とその両面に、層内連絡流路 5 4 を有しない層内流路部材 (a)、(c) を重ね合わせることで図 5 の混合ガス層 5 を容易に構築することができる。図 6 の透過ガス層 6 も同じ板状部材を重ね合わせたものを裏返すことで得られる。これら板状部材 5 5 はエッチングにより大量生産が可能である。

[0083] 図 2 7 には混合ガス層 5 の構成部材としての板状部材 5 5 の別の例を示す。この場合混合ガス流路 5 1 は 7 つの部材 (a) ~ (g) をこの順番で積層することで構成されている。すなわち、水素透過部対応領域 5 1 に微細な貫通孔を有しシールに適した柔らかい材料で作製した (a)、(g) の水素分離層支持兼シール部材 5 5 1、水素透過部対応領域 5 1 を複数に分割し強度の高い材料で作製した (b)、(f) の水素分離層支持兼層内流路部材 5 5 2、水素分離層支持兼層内流路部材 5 5 2 と水素分離層支持兼層内連絡流路部材 5 5 4 の間をシールする (c)、(e) の支持部材間シール部材 5 5 3、シール部 5 3 に層内連絡流路 5 4 を有し水素透過部対応領域 5 1 に前記 (b)、(f) と異なるパターンでかつ層内連絡流路間が面内において平面的には連通しないよう分割し強度の高い材料で作製した (d) の水素分離層支持兼層内連絡流路部材 5 5 4 である。このように構造が異なる (a) ~ (g) の板状部材 5 5 1 ~ 5 5 4 を組み合わせることにより混合ガス層 5 を構築することができる。透過ガス層 6 も同じ (a) ~ (g) の板状部材 5 5 1 ~ 5 5 4 を重ね合わせたものを裏返すことで得られる。

[0084] こうして得られた混合ガス層 5 及び透過ガス層 6 を用いることにより、水素分離層 1 層当たりの有効膜面積が大きくかつ大きな圧力差に耐えられる水素分離装置が得られる。ここで、水素分離層支持兼層内流路部材 5 5 2 と水素分離層支持兼層内連絡流路部材 5 5 4 それぞれの分割部は直交しているが、その直交部分の積層方向は支持部材間シール部材 5 5 3 において空間となっており、その厚みの分だけ余裕がある。結果として、積層物を一体化した

際、この積層方向については圧力がかからず、水素分離層4と水素分離層支持兼シール部材551の間は密接しない。すなわち接合されず、互いに拘束されない。こうすることで水素分離層4を破損させることなく容易に積層物を一体化できるようになる。

実施例

[0085] 以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で各種の設計変更が可能であることは言うまでもない。

(実施例1)

厚さ200 μ mの純Pd膜を水素分離層として1枚用い、図28に示す(a)～(g)の板状部材55をこの順番で重ね合わせて作製された混合ガス層と、該混合ガス層を裏返して形成された透過ガス層との間に挟んで積層した。

[0086] (d)の板状部材に形成された層内連絡流路54の面内方向の幅は0.6mmで、水素透過の有効膜面積は2.4cm²となっている。層内流路部材としての(b)、(f)の板状部材55及び層内連絡流路部材としての(d)の板状部材55にはいずれも厚さ0.5mmのSUS430を、シール部材としての(a)、(c)、(e)、(g)の板状部材55には厚さ0.2mmのNiを使用した。

[0087] 積層された水素分離層、混合ガス層及び透過ガス層を厚さ20mmのSUS430の配管付き端板で挟み、治具を用いて8mm径のボルト6本で両側から32Nmのトルクで締め付けた。これを700℃、1時間、95%Ar－5%H₂の雰囲気中で熱処理することにより拡散接合して一体化した積層体を作製した。

[0088] この積層体をその積層方向の両端面においてバッファ空間が形成されるように容器に収め、混合ガス導入配管、スweepガス導入配管、透過ガス排出配管を積層体内の流路と容器外の間で接続し、水素分離層を透過しなかった混合ガスは容器内のバッファ空間を通じて、容器の外に導いた。

[0089] 300℃まで昇温した後、混合ガス流路に純水素を900kPa（絶対圧）で75時間30分導入した。その間透過ガス流路の圧力は120kPaとした。この時、10mL（常温常圧の体積）/minの水素が透過し透過ガス排出配管から得られた。その後、純水素の代わりに混合ガス（73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO）を混合ガス流路に導入したところ6mL/minの水素が透過ガス排出配管から得られた。

[0090] その成分をガスクロマトグラフで調べたが不純物は検出されず、少なくとも純度99.99%以上の純水素が得られていることが分かった。そのまま250℃に下げ、混合ガス流路に水素を導入してから合計76時間40分まで調べたが、透過ガス排出配管からは4mL/minの水素が得られ、運転温度を下げたため得られる水素流量は減ったものの、そのガスから不純物は検出されなかった。このことから、長時間にわたって積層体が崩壊せず高純度水素が得られることが確認された。

（比較例1）

実施例1と同じ積層物を組み立て、同じ条件で拡散接合して一体化した積層体を作製した。この積層体をその積層方向の両端面においてバッファ空間が形成されるように容器に収め、混合ガス導入配管、スweepガス導入配管、透過ガス排出配管、混合ガス排出配管の全てを積層体内の流路と容器外の間で接続した。安全のため、容器は密封したが、大気圧の空気で満たした。容器内の圧力は運転温度の300℃で約200kPaとなる。

[0091] 300℃に昇温した後、混合ガス流路に900kPaでArを、透過ガス流路には大気圧でArを導入し6時間40分放置した。続いて、混合ガス流路に混合ガス（73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO）を900kPaで導入し透過ガス流路は180kPaとした。

[0092] 混合ガス導入4時後、透過ガス排出配管から得られた水素にCO₂等の不純物が検出され、積層体が壊れたことが分かった。解体して調べたところ、端板の接合部分にリークが生じていた。

[0093] この実験で、積層体周囲の圧力は約200kPaであり、積層体内にはこ

れより高い900 kPaの空間があった。このため積層体を押し広げようとする力が働き、積層体が壊れたものと考えられる。この結果と実施例1との比較から、混合ガス流路とバッファ空間を連通させることが積層体の構造安定性向上に効果があることが明らかとなった。

(実施例2)

厚さ20 μ mのPd₇₅Ag₂₅膜(下付添字は原子%)を水素分離層として4枚用い、図29に示す(a)～(g)の板状部材55をこの順番で重ね合わせて作製した混合ガス層と、該混合ガス層を裏返して形成した透過ガス層との間に挟んで積層した。(b)～(f)の板状部材55は図28のものと同じで、水素分離層支持兼シール部材としての(a)、(g)の板状部材55には厚さ0.3 mmで水素透過部対応領域に直径0.35 mmの微細な貫通孔を多数有するNiを使用した。

[0094] 積層した水素分離層、混合ガス層及び透過ガス層を厚さ20 mmのSUS430の配管付き端板で挟み、治具を用いて8 mm径のボルト6本で両側から32 Nmのトルクで締め付けた。これを700℃、1時間、95%Ar-5%H₂の雰囲気中で熱処理することにより拡散接合して一体化した積層体を作製した。水素透過の有効膜面積は9.6 cm²となっている(水素分離層1層当たり2.4 cm²)。

[0095] この積層体をその積層方向の両端面においてバッファ空間が形成されるように容器に収め、スweepガス導入配管、透過ガス排出配管及び混合ガス排出配管を積層体内の流路と容器外の間で接続し、混合ガスは容器内のバッファ空間を通じて積層体内の混合ガス流路に導いた。

[0096] 300℃まで昇温した後、混合ガス流路に混合ガス(73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)を900 kPaで導入した。その間透過ガス流路の圧力は大気圧(100 kPa)とした。40時間経過後53 mL/minの水素が透過ガス排出配管から得られた。その成分をガスクロマトグラフで調べたが不純物は検出されず、少なくとも99.99%の純水素が得られていることが分かった。このことから、本発明によれば厚さ20 μ mと薄い

水素分離層 4 枚から構成した場合においても長時間にわたって積層体が崩壊せず高純度水素が得られることが確認された。

(実施例 3)

厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ 膜を水素分離層として 8 枚用い、図 27 に示す (a) ~ (g) の 7 つの部材を、この順番で重ね合わせて作製した混合ガス層と、該混合ガス層を裏返して形成した透過ガス層との間に挟んで積層した。水素分離層支持兼層内連絡流路部材 554 である (d) に形成された層内連絡流路 54 の面内方向の幅は 0.6 mm となっている。

[0097] 水素分離層支持兼層内流路部材 552 である (b)、(f) 及び水素分離層支持兼層内連絡流路部材 554 である (d) にはいずれも厚さ 0.5 mm の SUS430 を、支持部材間シール部材 553 である (c)、(e) には厚さ 0.2 mm の Ni を、水素分離層支持兼シール部材 551 である (a)、(g) には厚さ 0.3 mm で水素透過部対応領域に直径 0.35 mm の微細な貫通孔を多数有する Ni を使用した。配管付き端板には厚さ 10 mm の SUS430 を用い、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が積層体の積層方向の端面に対し垂直の面に連結するように設計した。

[0098] 積層した水素分離層、混合ガス層及び透過ガス層を配管付き端板及び厚さ 5 mm の SUS430 の端板で挟み、治具を用いて 10 mm 径のボルト 6 本で両側から 65 Nm のトルクで締め付けた。これを 700°C 、5 時間、 $95\% \text{ Ar} - 5\% \text{ H}_2$ の雰囲気中で熱処理することにより拡散接合して一体化した積層体を作製した。

[0099] 水素透過の有効膜面積は 81 cm^2 となっている (水素分離層 1 層当たり 10.1 cm^2)。この積層体をその積層方向の両端面においてバッファ空間が形成されるように容器に収めた。その際、混合ガス導入配管はバッファ空間と連通するよう容器壁に直結し、端板には混合ガス流路と連通する貫通孔を設けた。すなわち、導入される混合ガスは混合ガス導入配管、バッファ空間、貫通孔を経て、混合ガス流路に達する。一方、積層体に連結している混合ガス排出配管及び透過ガス排出配管は容器外までつながっている。こ

うして組み立てた水素分離装置の大きさは装置外の配管を除いて 96 cm^3 (幅 64 mm × 高さ 44 mm × 奥行き 34 mm) であった。

[0100] 実施例3で用いた水素分離装置の斜視図を図30に示し、図31に上面図を、図32及び図33に図31のA-B断面及びC-D断面を示す。なお、当該水素分離装置はスweepガスを導入する配管がなく、配管が積層方向の端面に対し垂直の面に連結している点で第5の実施形態と類似の構成となっている。

[0101] 350°C まで昇温した後、混合ガス流路に純水素を 1000 kPa (絶対圧)で導入した。その間透過ガス流路の圧力は大気圧 (100 kPa)とした。図34に混合ガス流路の圧力 (P_f)と透過ガス流路の圧力 (P_p)の差と、その時に透過ガス排出配管から得られた水素流量の関係を示す。

[0102] 350°C (623 K)、圧力差 900 kPa においては 6.4 L (常温常圧の体積) / min の水素が透過ガス排出配管から得られた。同様に運転温度 300°C (573 K)では 5.7 L (常温常圧の体積) / min の水素が、運転温度 400°C (673 K)では 6.9 L (常温常圧の体積) / min の水素が透過ガス排出配管から得られた。

[0103] さらに、混合ガス流路に純水素を 200 kPa で導入し、 800 kPa / min の速度で 1000 kPa まで昇圧後、同速度で 200 kPa まで降圧した。その間透過ガス流路の圧力は大気圧 (100 kPa)とした。降圧後、純水素の代わりに混合ガス ($73.4\% \text{H}_2$ 、 $23.8\% \text{CO}_2$ 、 $2.8\% \text{CO}$)を 300 kPa で導入した。30分経過後、混合ガス排出配管及び透過ガス排出配管から得られたガスを、ガスクロマトグラフを用いて分析した結果を図35に示す。

[0104] 混合ガス排出配管からは、水素分離層を透過しなかった CO_2 及び CO が検出されているが、透過側排出配管からは水素しか検出されず、少なくとも 99.99% の純水素が得られていることが確認された。このことから急激な昇圧・降圧に対しても積層体は崩壊せず高純度水素が得られることが確認された。

[0105] 図36に、これらの試験における運転時間と透過ガス排出配管から得られた水素流量の関係を示す。この間、水素分離装置の停止、再起動は通算4回行なった。停止の際は透過ガス排出配管をArが流れる配管と連通させ、混合ガス流路に純Arを流量0.2 L/min、大気圧(100 kPa)で導入して室温まで炉冷した。図36に示す時間の後も試験を続け、合計で467時間水素透過試験を行った後、350℃で混合ガス流路に混合ガス(73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)を300 kPaで導入した。その間透過ガス流路の圧力は大気圧(100 kPa)とした。

[0106] 30分経過後透過ガス排出配管から得られた水素をガスクロマトグラフで調べたが不純物は検出されず、少なくとも99.99%の純水素が得られていることが確認された。以上のことから、停止・再起動の繰り返しにも破損することなく水素分離能を維持できることに加え、長時間にわたっても破損することなく水素分離能を維持できることが確認された。

[0107] さらに、本装置に混合ガス流路及び透過ガス流路にArを950 kPa導入して水中に沈めたところ、水素分離装置表面において気泡の発生は観察されず、装置内外の気密性が保たれていることを確認した。以上の結果から実施例2に比べ広い面積で水素分離層を8枚に増やしても優れた機能を実現できることが実証された。

(比較例2)

水素分離層6枚を用い、実施例3と同様の構成の水素分離装置を組み立てた。その際、端板の周縁部に8ヶ所のボルト用貫通孔を設け、10 mm径のボルト8本を用いて組み立てた。この場合ボルト用の貫通孔を設けるため、混合ガス層、透過ガス層及び水素分離層をより大きな端板を使用した。こうして組み立てた水素分離装置の大きさは、装置外の配管を除いて640 cm³(幅100 mm×高さ80 mm×奥行き80 mm)であり、実施例3の5倍以上であった。

[0108] 80 Nmのトルクでボルトを締め付けた後、混合ガス流路及び透過ガス流路にArを950 kPa導入して水中に沈めたところ、水素分離装置の積層

体表面において気泡の発生が多数観察され、気密性が不十分であることが分かった。

[0109] 続いて100Nmのトルクまで締め付けた後、混合ガス流路及び透過ガス流路にArを950kPa導入して水中に沈めたところ、水素分離装置の積層体表面に発生する気泡は減少したもののそれでも多数観察され、装置内外の気密性が不十分であることが分かった。なお、本装置は装置内外の気密性が不十分であったことから、安全のため水素透過試験は行わなかった。

[0110] この比較例2の結果と実施例3との比較から、従来のボルトを用いた組み立てのみではなく、積層体を容器に内包させることにより、むしろ水素透過装置が小さくなり、気密性も容易に確保できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の水素分離装置は、耐久性や性能に優れている上、装置の小型化が可能で、コストも低減できるので、業務用燃料電池、家庭用燃料電池、燃料電池自動車等の燃料電池システム、化学プラント等各種の水素が必要な分野における水素分離装置として効果的に使用することができる。

符号の説明

[0112] 1：容器

11：バッファー空間

2：配管

21：混合ガス導入配管

22：スweepガス導入配管

23：混合ガス排出配管

24：透過ガス排出配管

25：バッファースガス導入配管

3：積層体

4：水素分離層

41：水素透過部

43：シール部

- 4 6 : 貫通孔（層間連通孔用貫通孔）
- 5 : 混合ガス層
- 5 1 : 混合ガス流路水素透過部対応領域
- 5 3 : シール部
- 5 4 : 混合ガス流路層内連絡流路
- 5 5 : 構成部材（板状部材）
- 5 5 1 : 水素分離層支持兼シール部材
- 5 5 2 : 水素分離層支持兼層内流路部材
- 5 5 3 : 支持部材間シール部材
- 5 5 4 : 水素分離層支持兼層内連絡流路部材
- 5 6 : 貫通孔（層間連通孔用貫通孔）
- 6 : 透過ガス層
- 6 1 : 透過ガス流路水素透過部対応領域
- 6 3 : シール部
- 6 4 : 透過ガス流路層内連絡流路
- 6 5 : 構成部材（板状部材）
- 6 6 : 貫通孔（層間連通孔用貫通孔）
- 7 : 端板
- 7 1 : 配管連結用プレート
- 8 : 層間連通孔

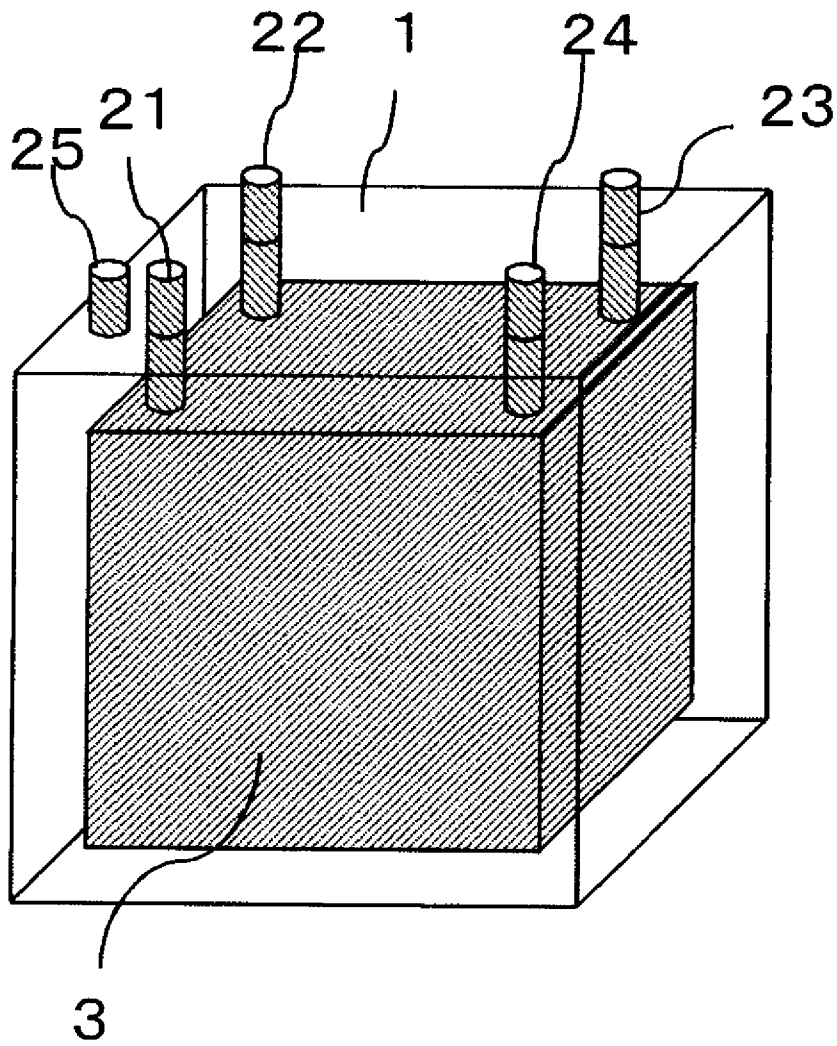
請求の範囲

- [請求項1] 水素を選択的に透過させる水素分離層、水素分離層の一方の面に隣接する混合ガス層であって、水素含有ガスが流れる混合ガス流路と、表面に露出する混合ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する混合ガス層、及び、水素分離層の他方の面に隣接する透過ガス層であって、水素分離層を透過した水素が流れる透過ガス流路と、表面に露出する透過ガス流路の全周を囲み、水素分離層に密接するシール部とを有する透過ガス層を積層し一体化して得られる積層体と、
積層体を内包しバッファガスを満たした容器を具備し、
積層体と容器の内壁の間には積層体の積層方向の少なくとも一方の端面においてバッファガスが到達しうるバッファ空間が設けられており、
かつ、バッファ空間の圧力が混合ガス流路と透過ガス流路のうち高い方の圧力と等しいかそれより高い水素分離装置。
- [請求項2] 上記混合ガス流路と上記透過ガス流路のうち圧力の高い方とバッファ空間が連通している請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項3] 上記混合ガス流路がバッファ空間と連通している請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項4] 水素含有ガスが上記バッファ空間を経て上記混合ガス流路に流れる請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項5] 上記積層体に連結し、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が2本である請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項6] 積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が積層体の積層方向の端面に対し直角の面に連結している請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項7] 積層体は、混合ガス層や透過ガス層より層厚が大きい配管連結用プレートを含み、積層体内の流路と容器外をつなぐ配管が該配管連結用プレートの周囲の面に連結している請求項6に記載の水素分離装置。

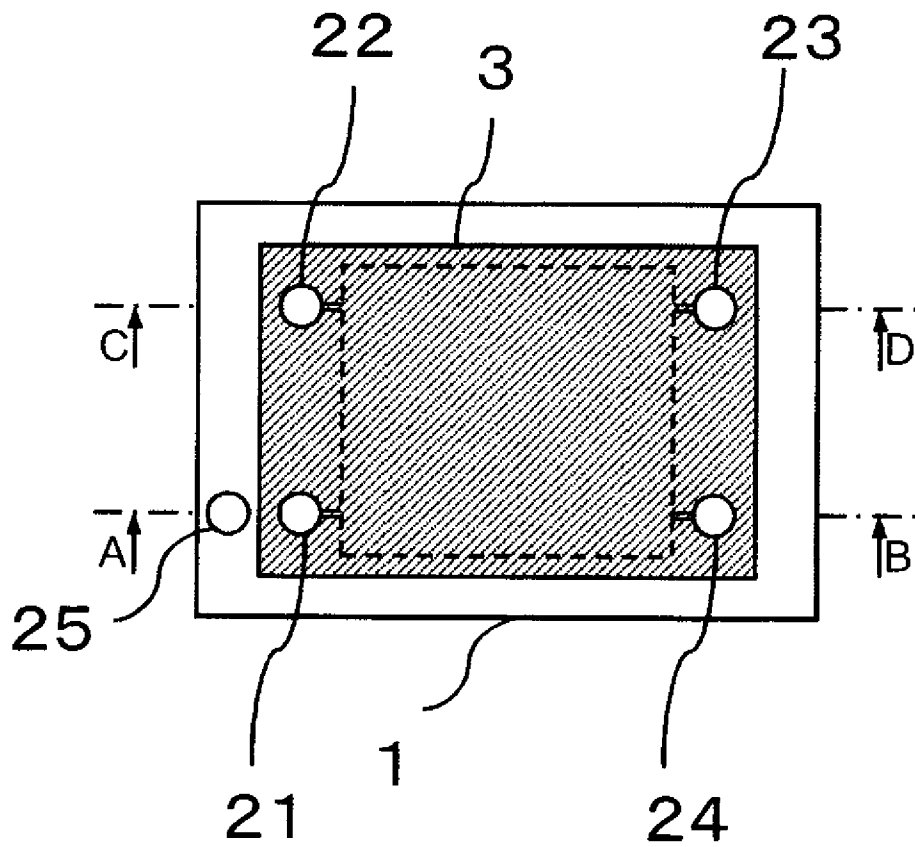
- [請求項8] 上記混合ガス層及び上記透過ガス層の水素分離層と密接するシール部に設けられ、上記混合ガス層又は上記透過ガス層の水素透過部対応領域と連通し、水素透過部対応領域に対しガスを導入又は導出する層内連絡流路に、その層内方向の幅が1 mm以下の部分を有する請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項9] 上記混合ガス層及び上記透過ガス層の少なくとも一方が複数枚の板状部材から構成されており、前記層を構成する少なくとも1枚の板状部材は上記層内連絡流路を有し、かつ、この板状部材の水素透過部対応領域を平面的には連通しないよう流路が分割されている請求項1に記載の水素分離装置。
- [請求項10] 上記水素透過部対応領域において、隣接する水素分離層と混合ガス層及び透過ガス層を構成する板状部材が密接していない請求項9に記載の水素分離装置。

[図1]

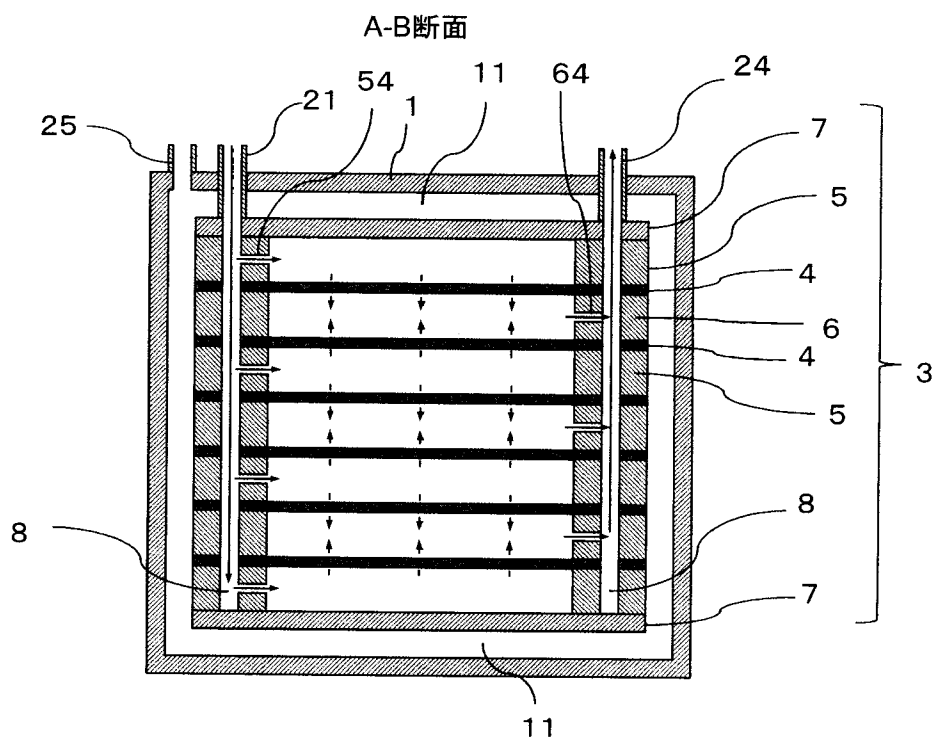
第1の実施形態



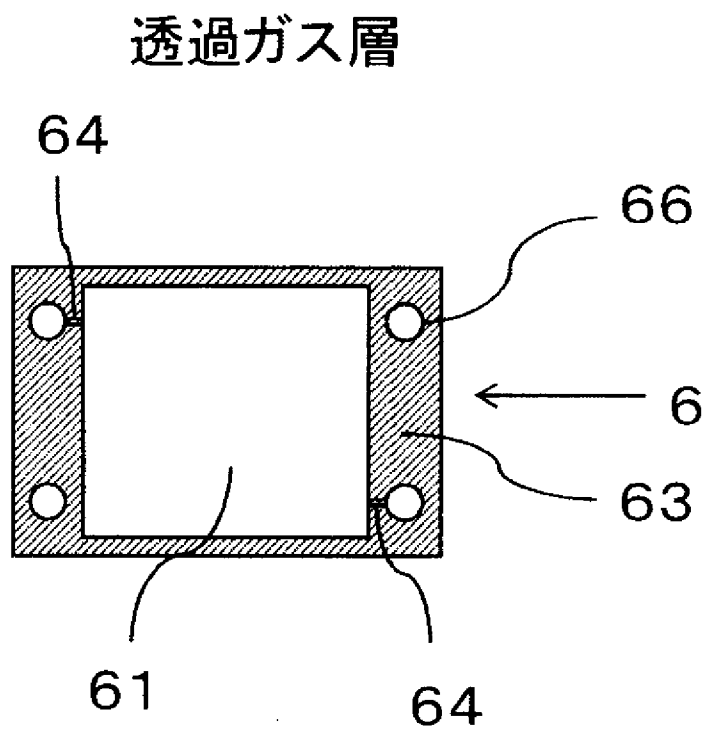
[図2]



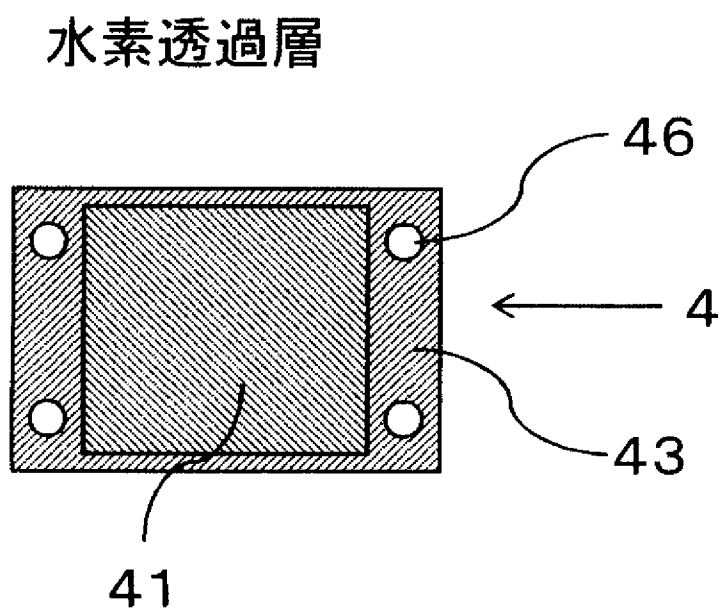
[図3]



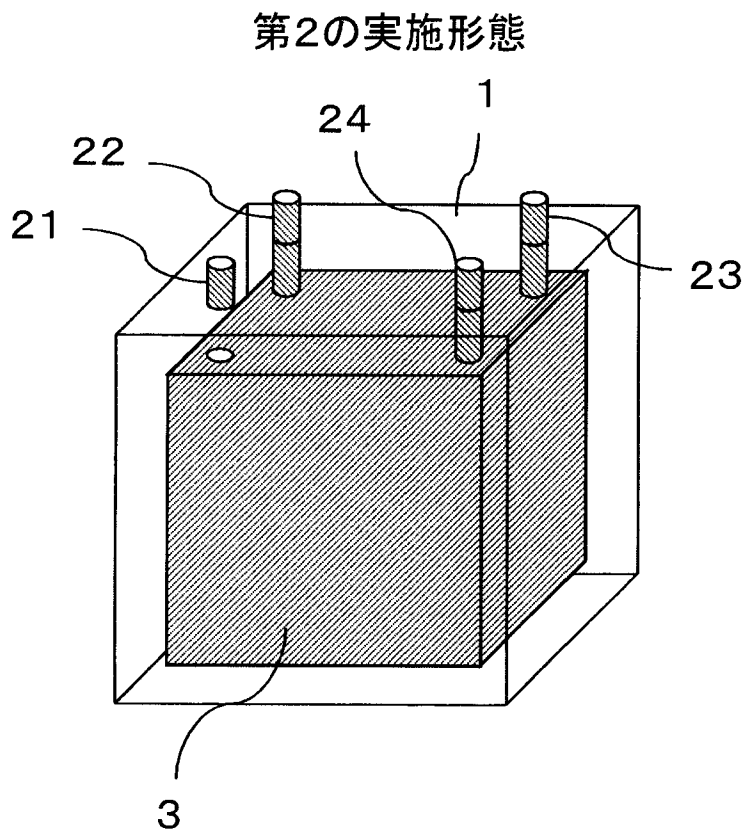
[図6]



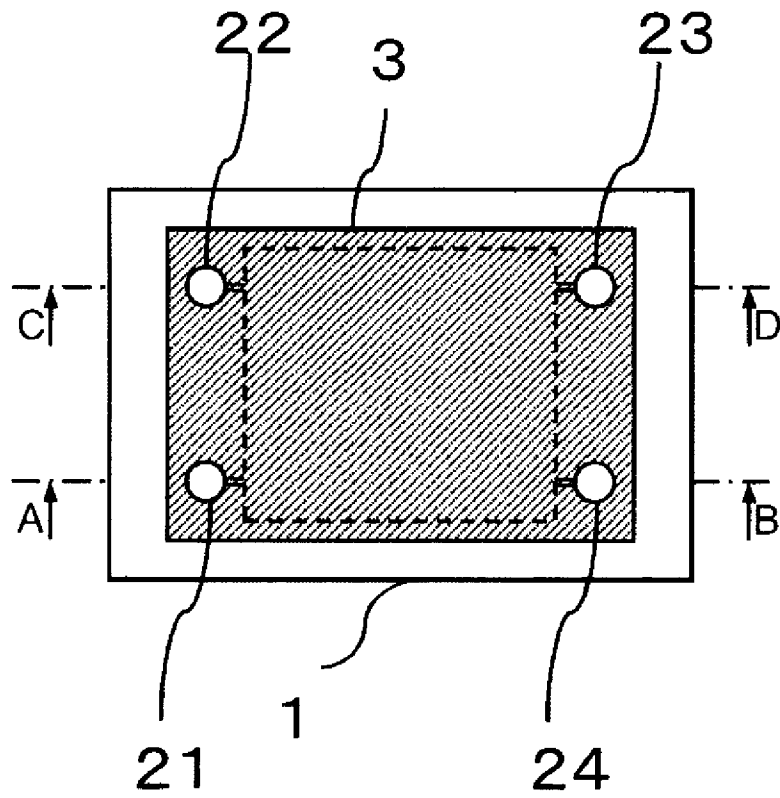
[図7]



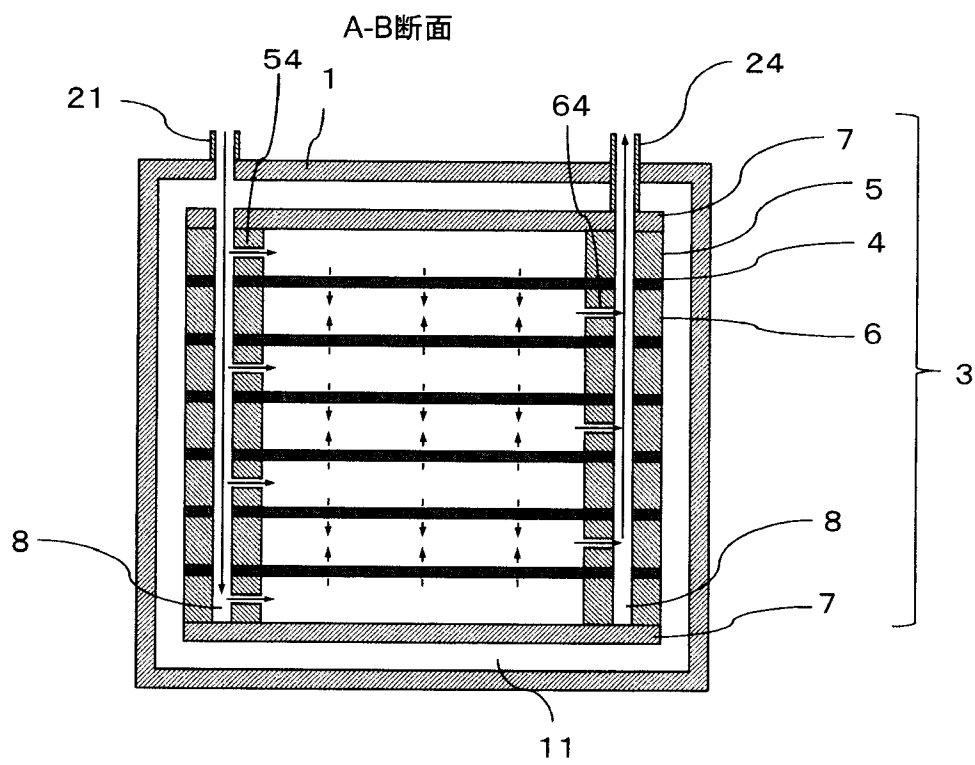
[図8]



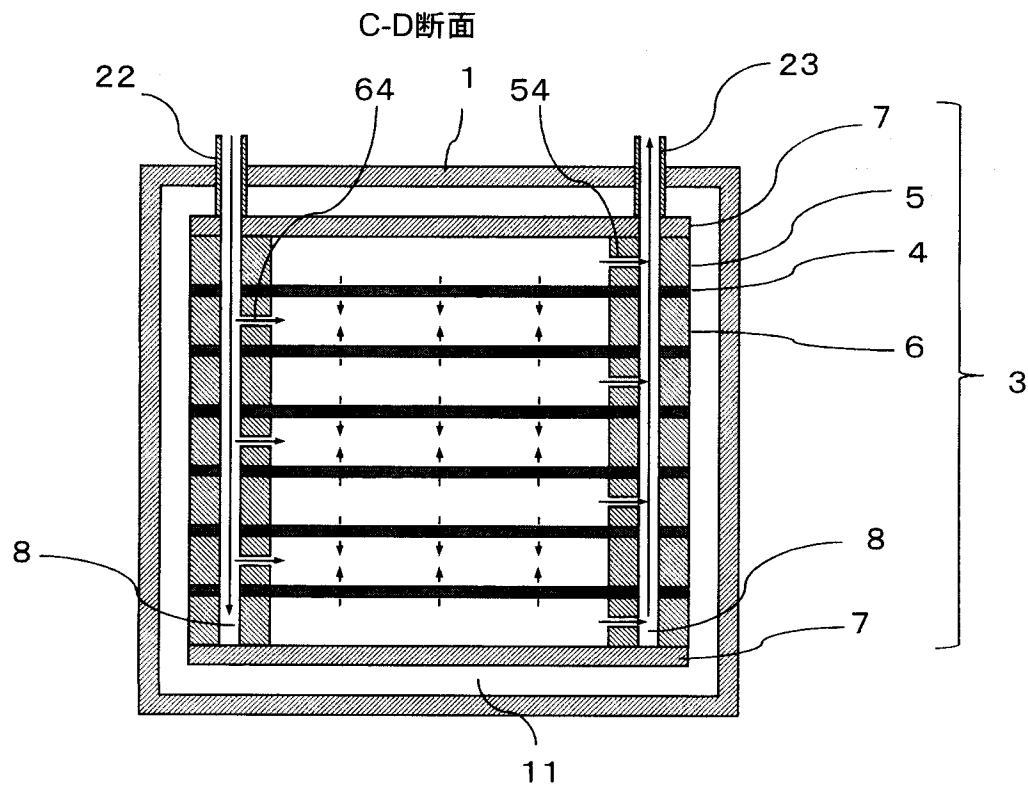
[図9]



[図10]

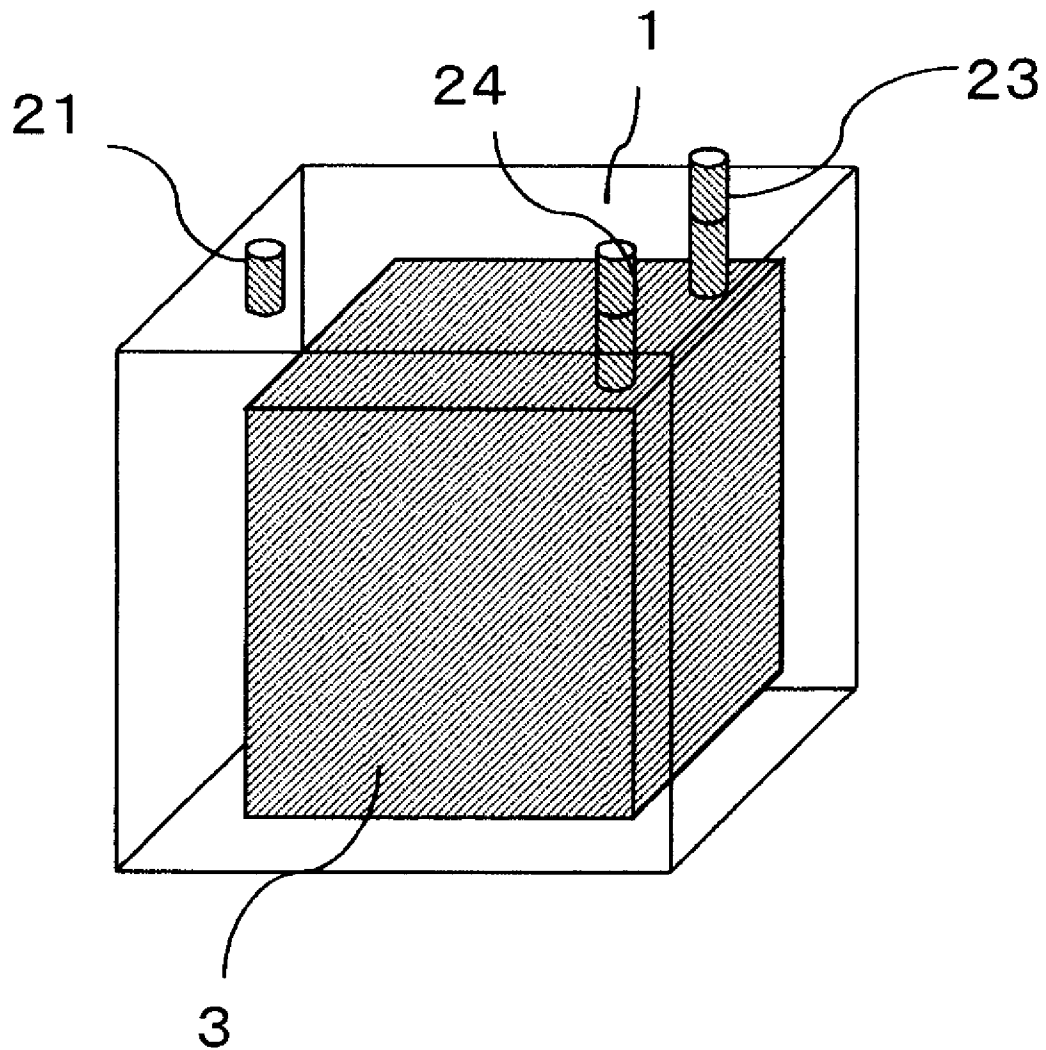


[図11]

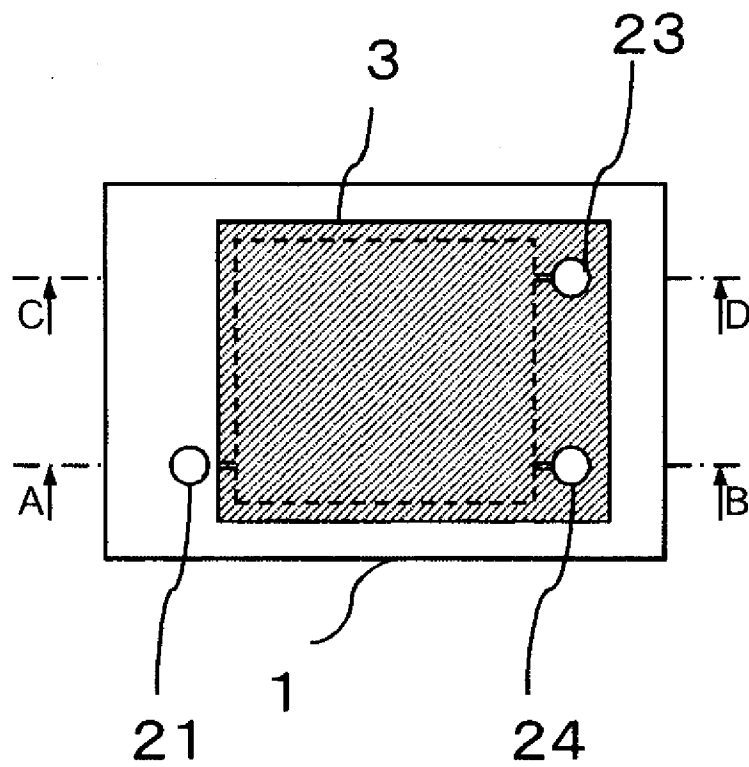


[図12]

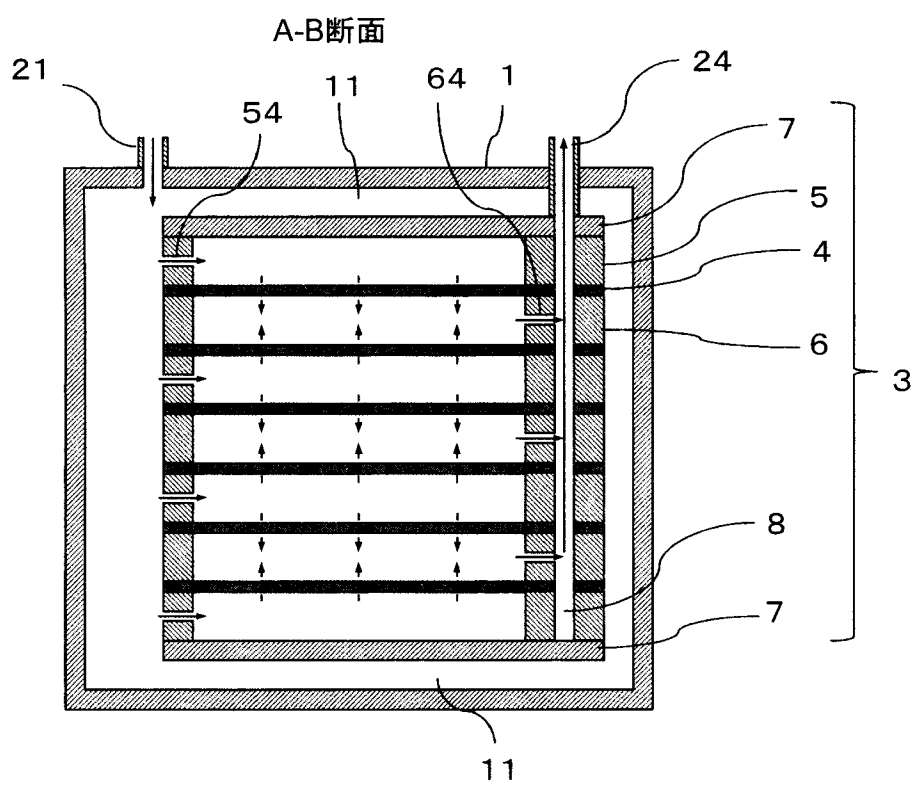
第3の実施形態



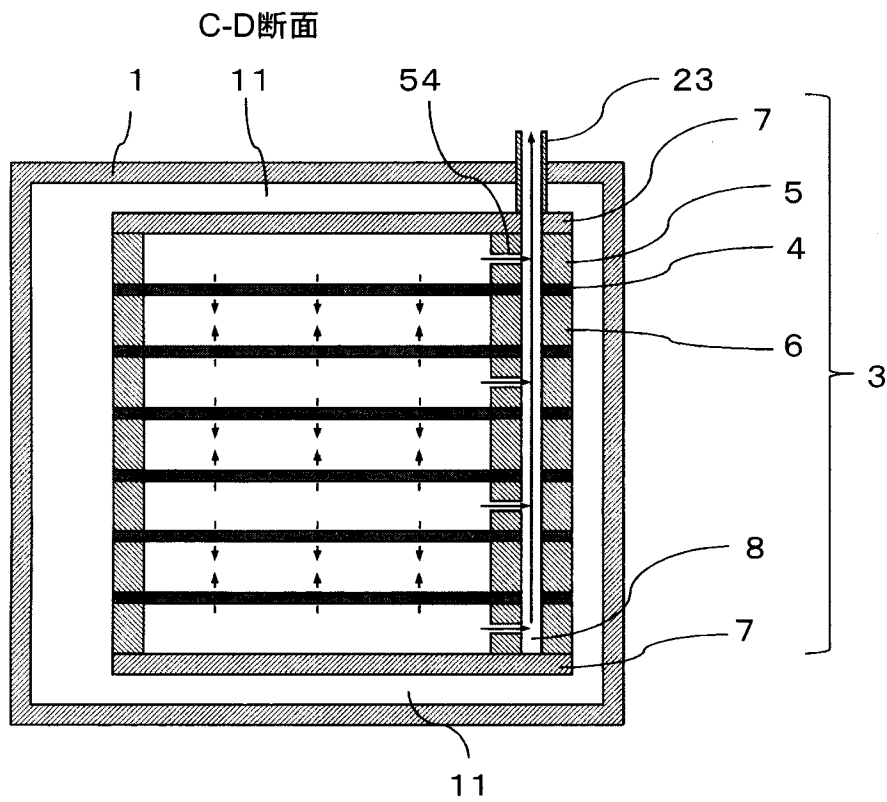
[図13]



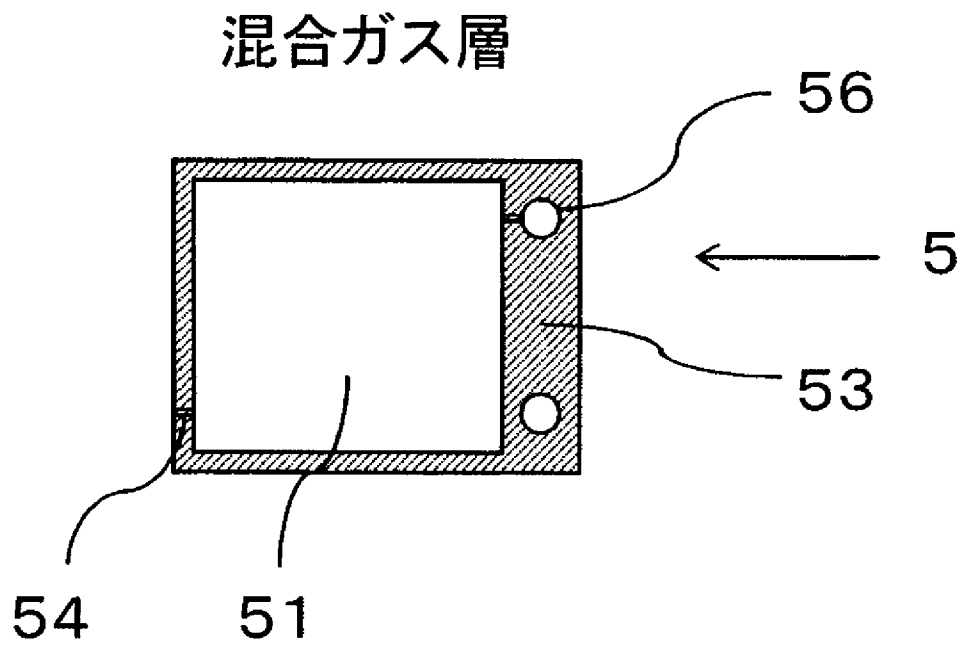
[図14]



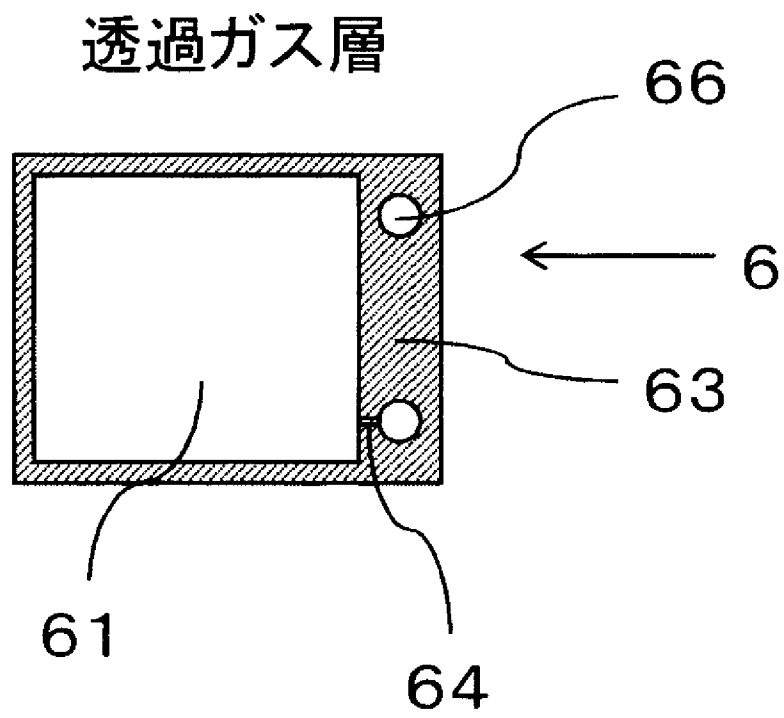
[図15]



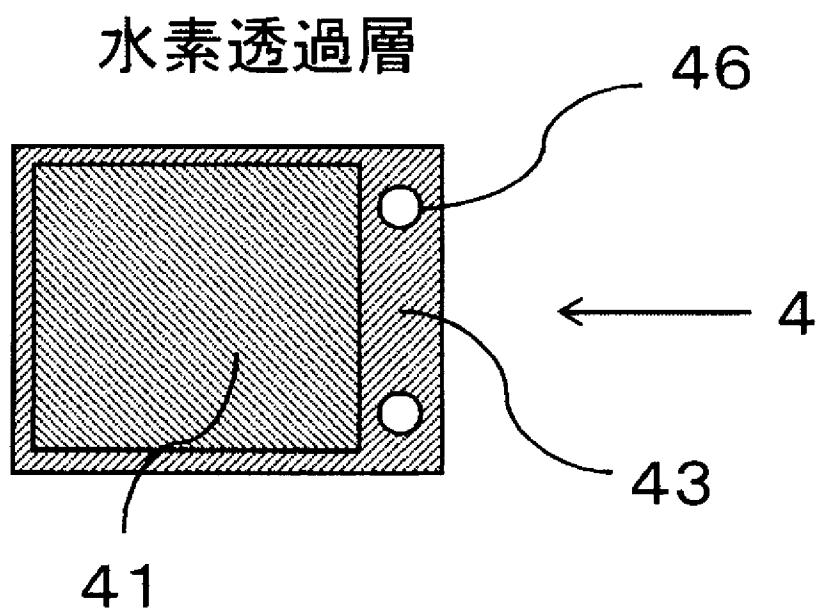
[図16]



[図17]

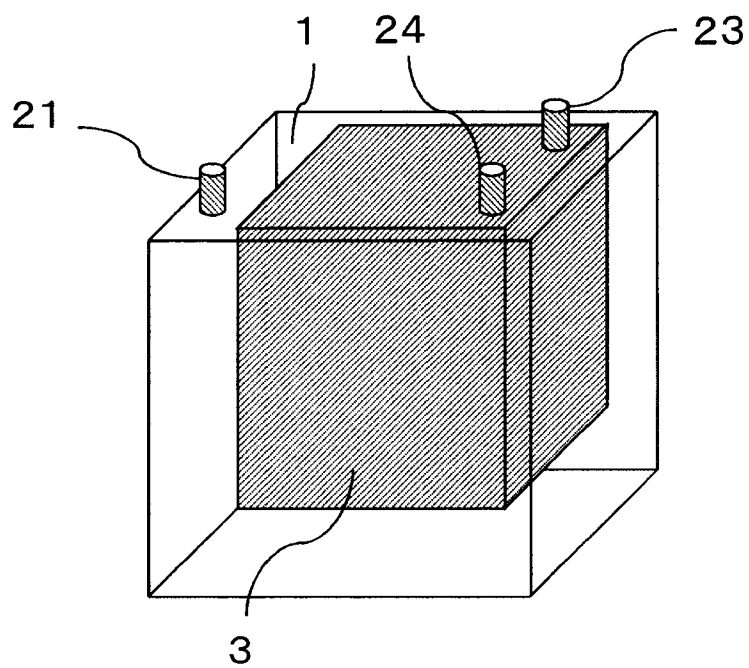


[図18]

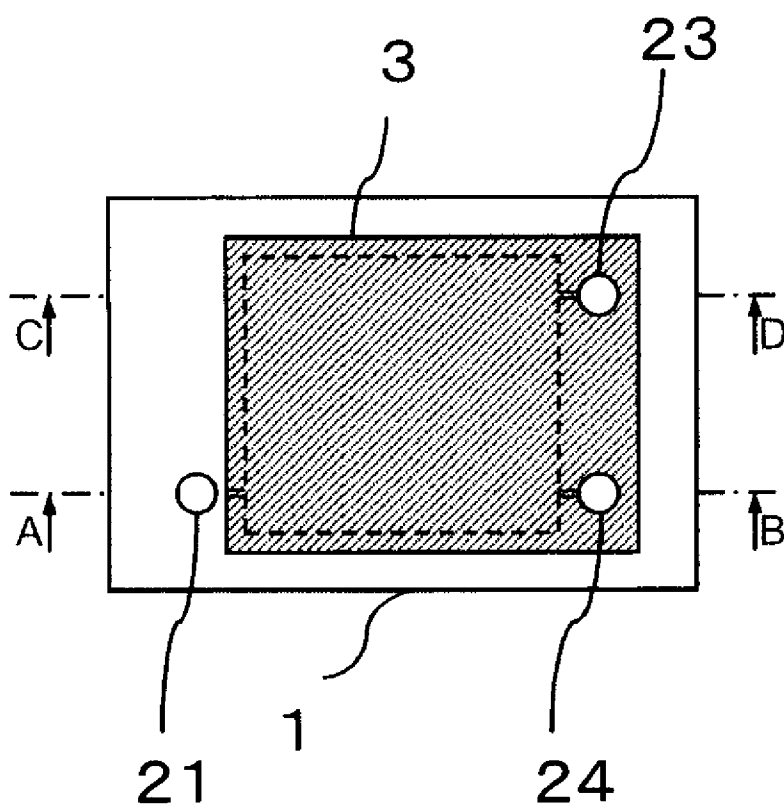


[図19]

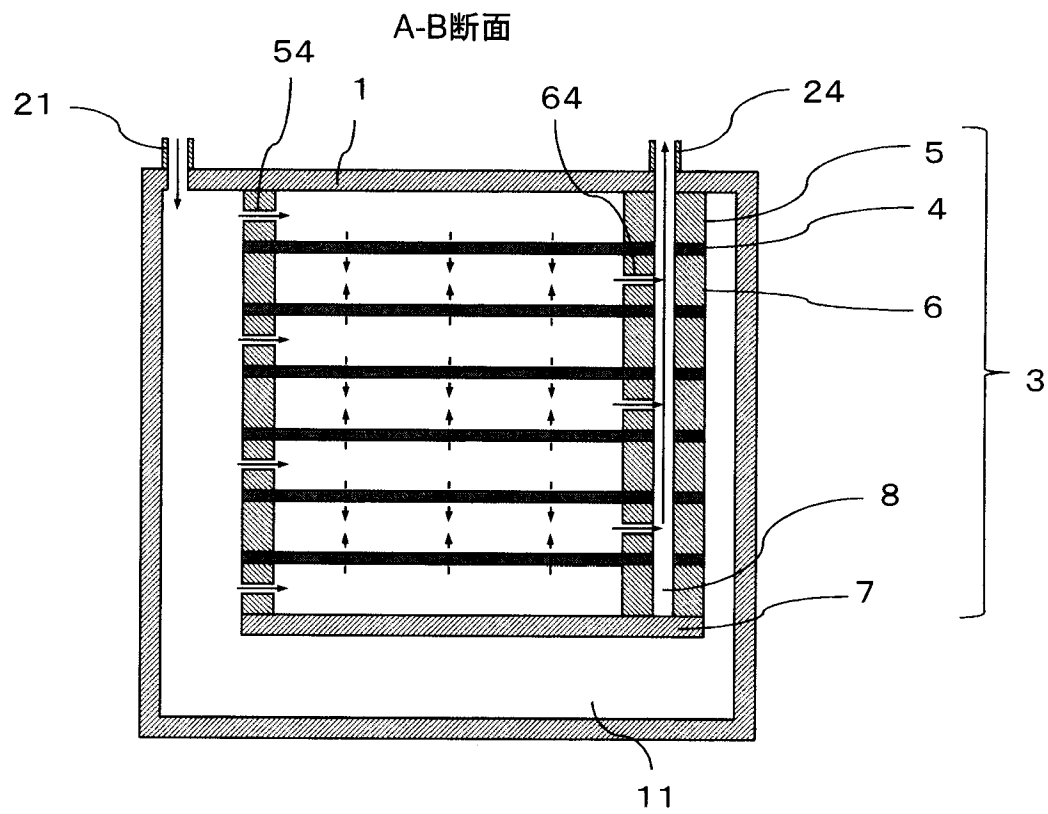
第4の実施形態



[図20]

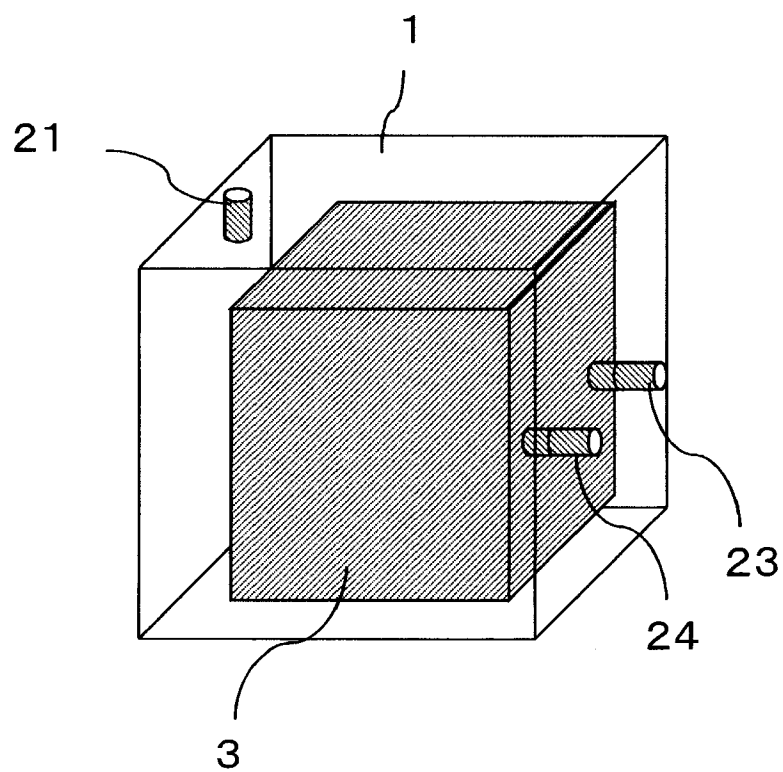


[図21]

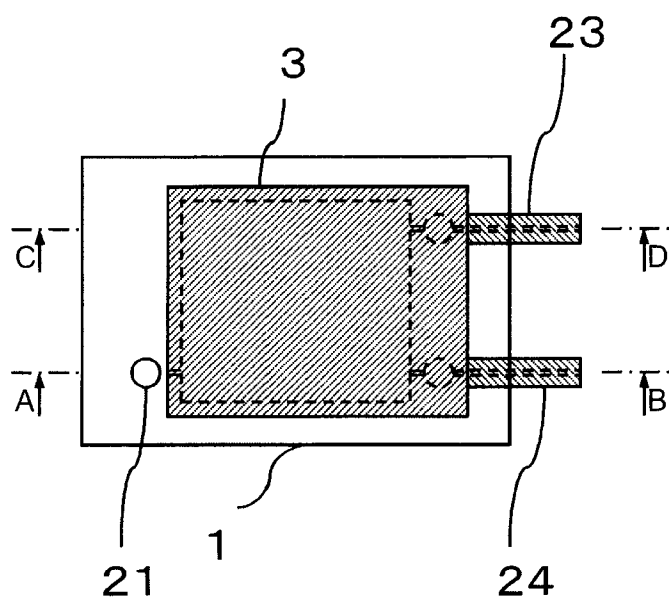


[図22]

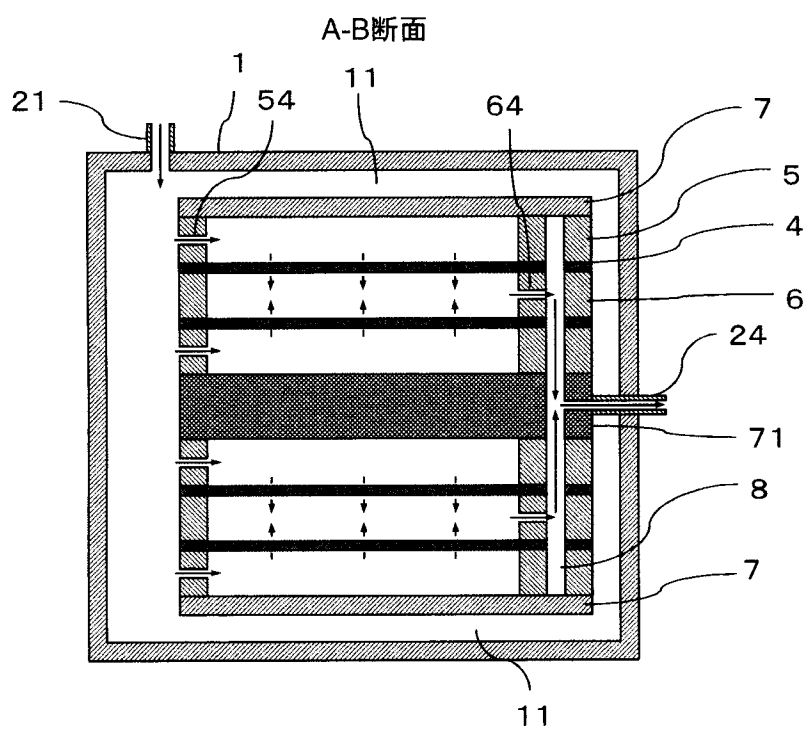
第5の実施形態



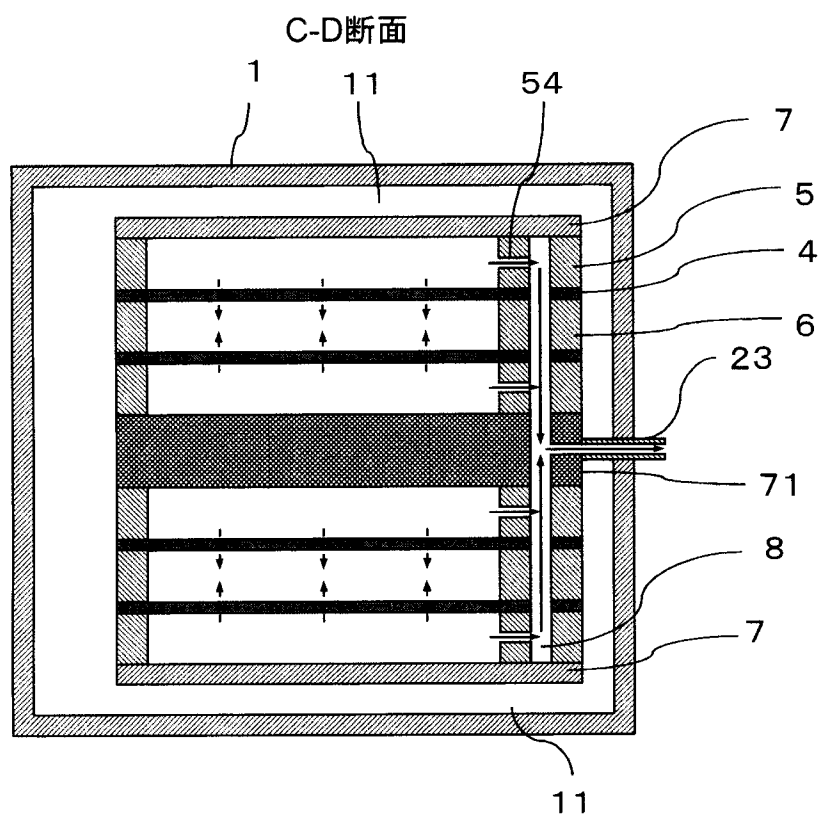
[図23]



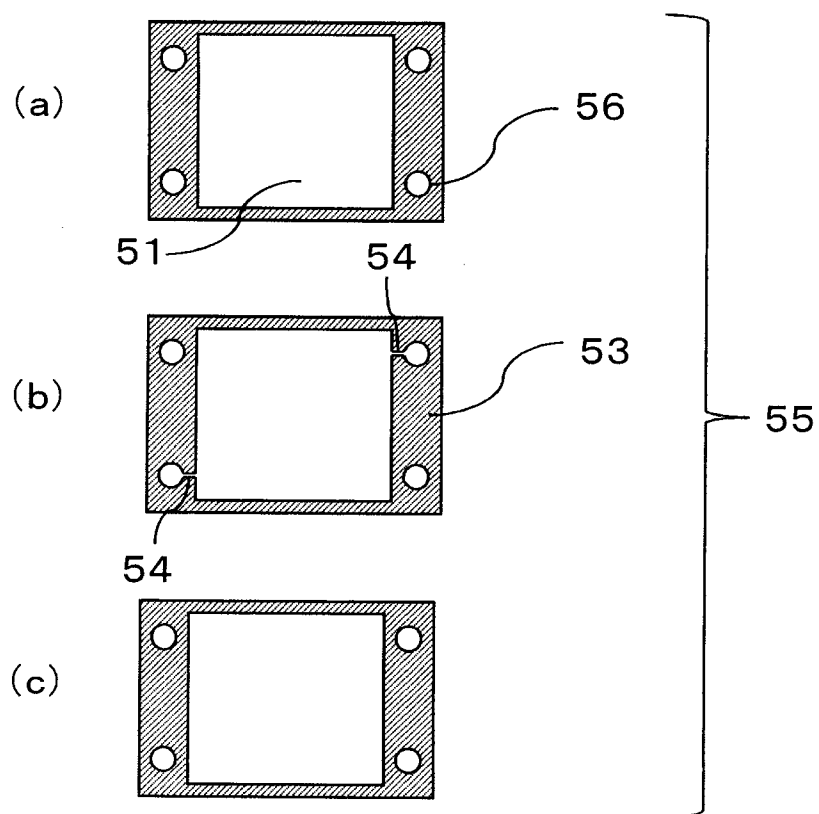
[図24]



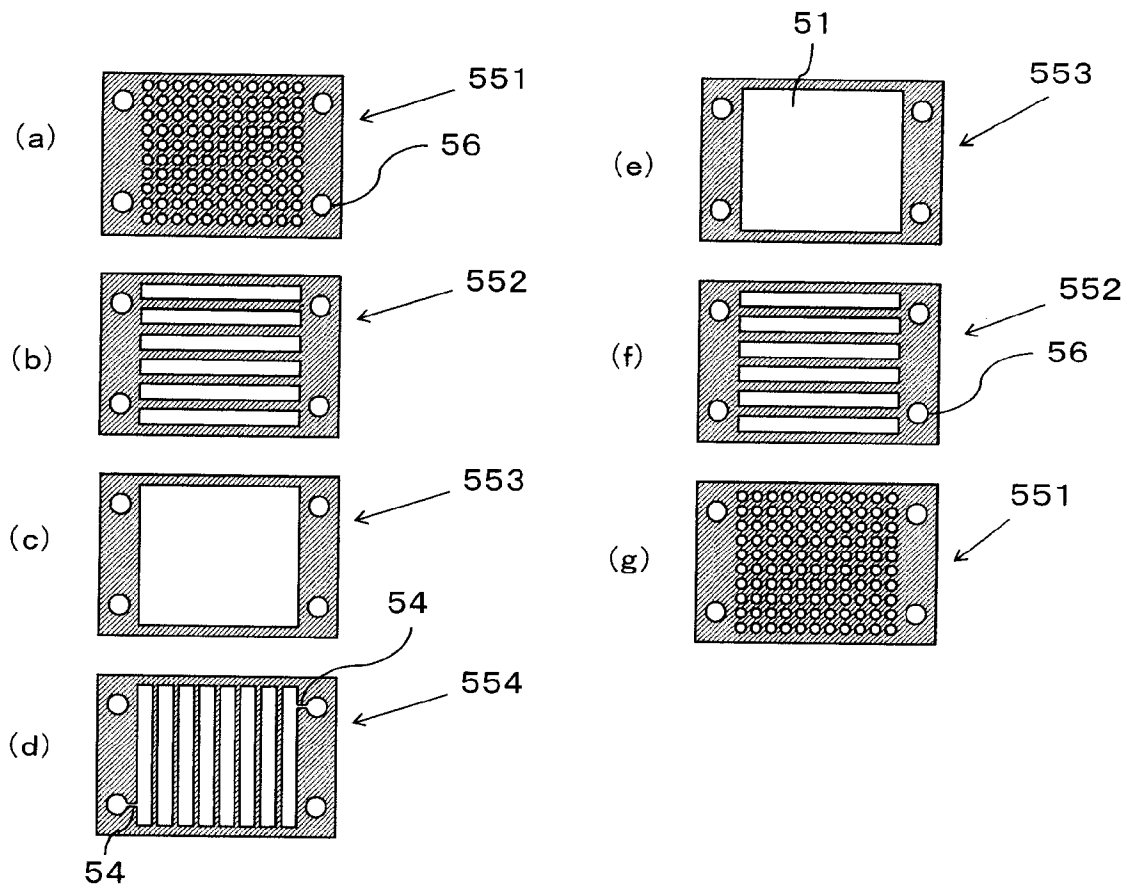
[図25]



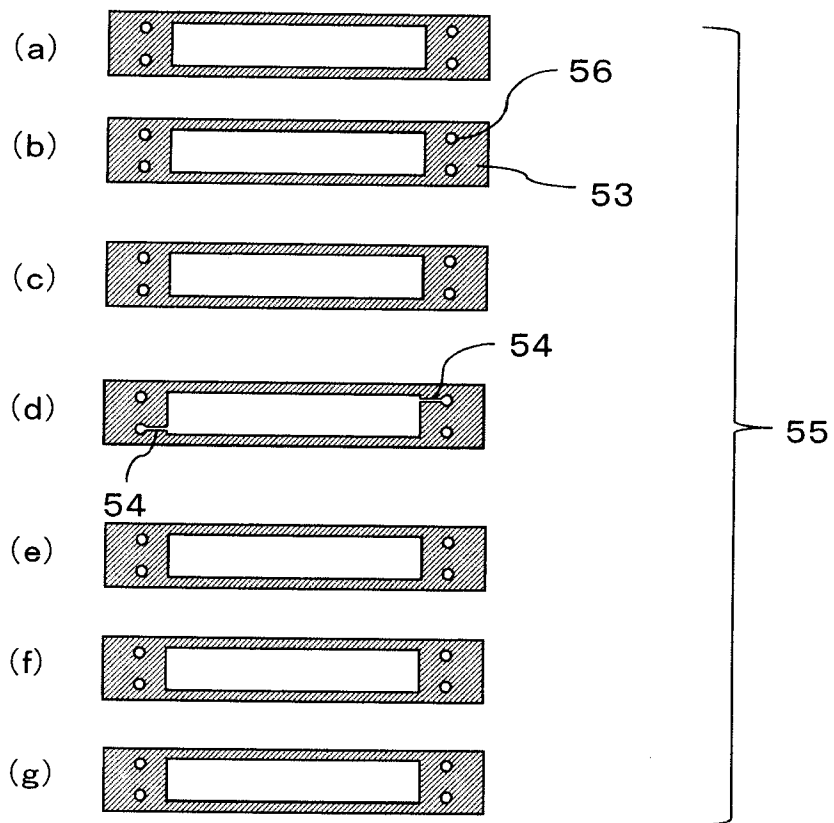
[図26]



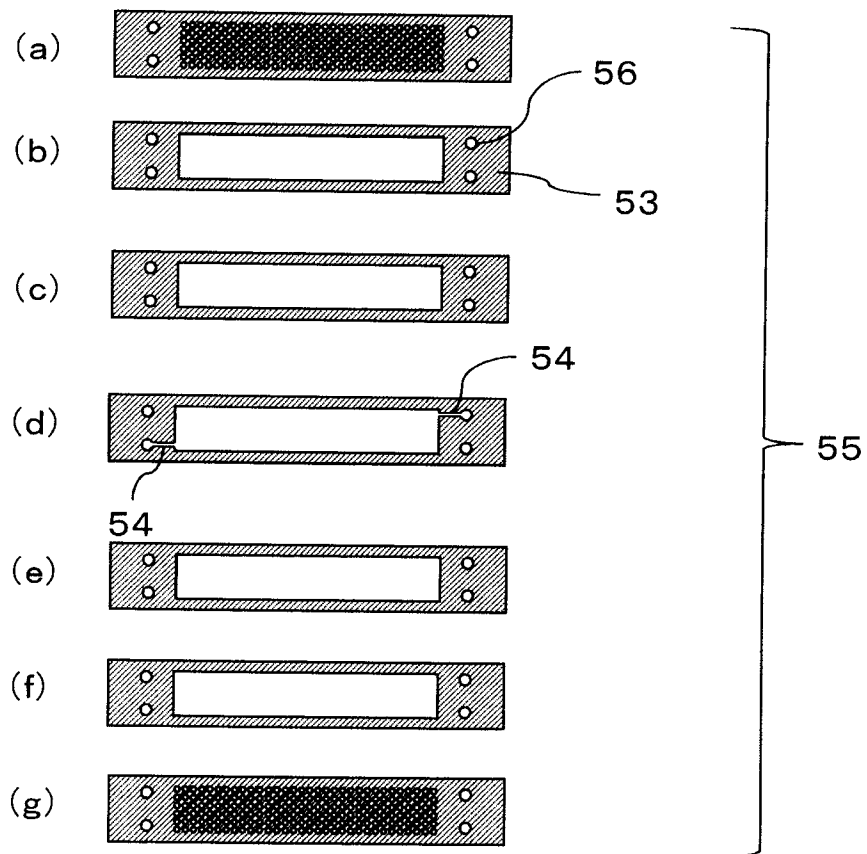
[図27]



[図28]

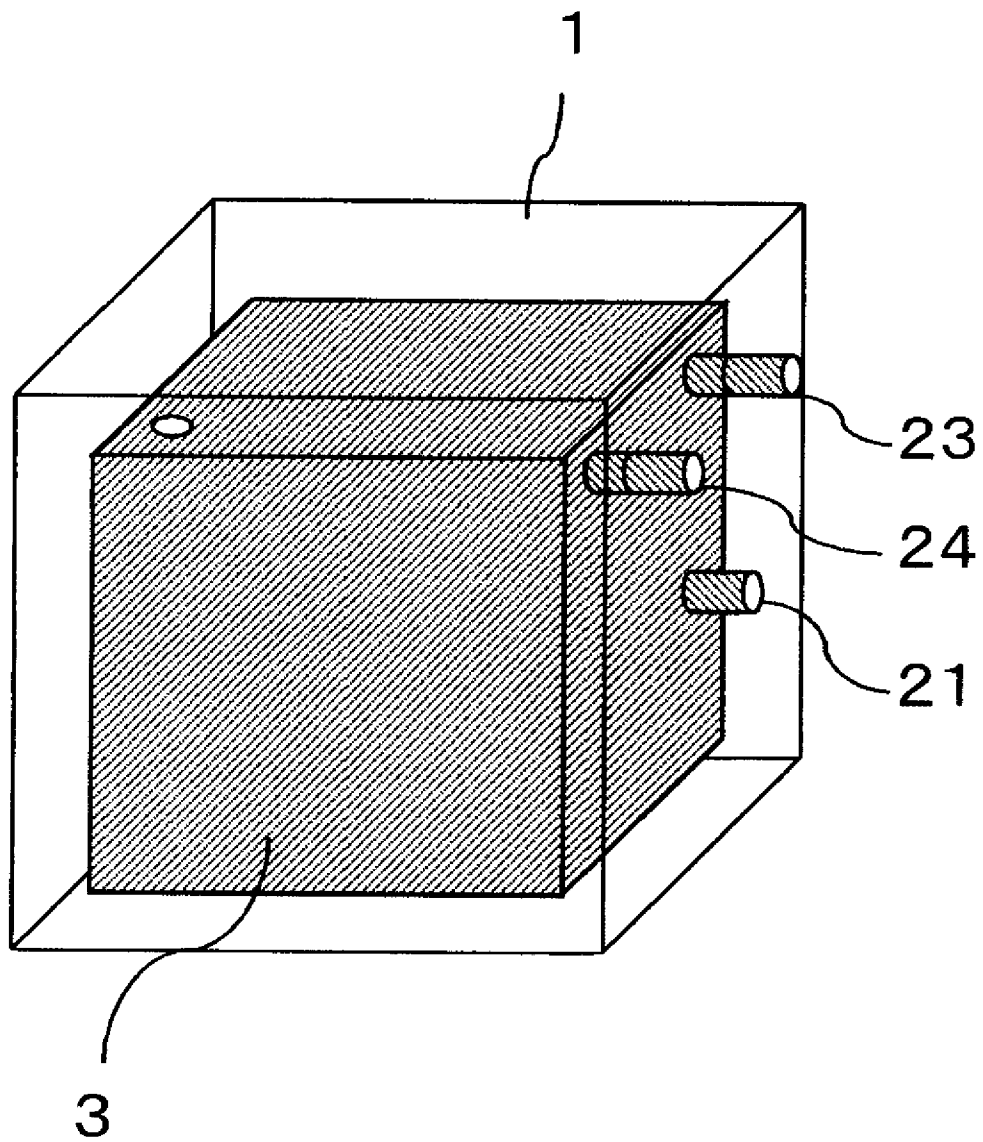


[図29]

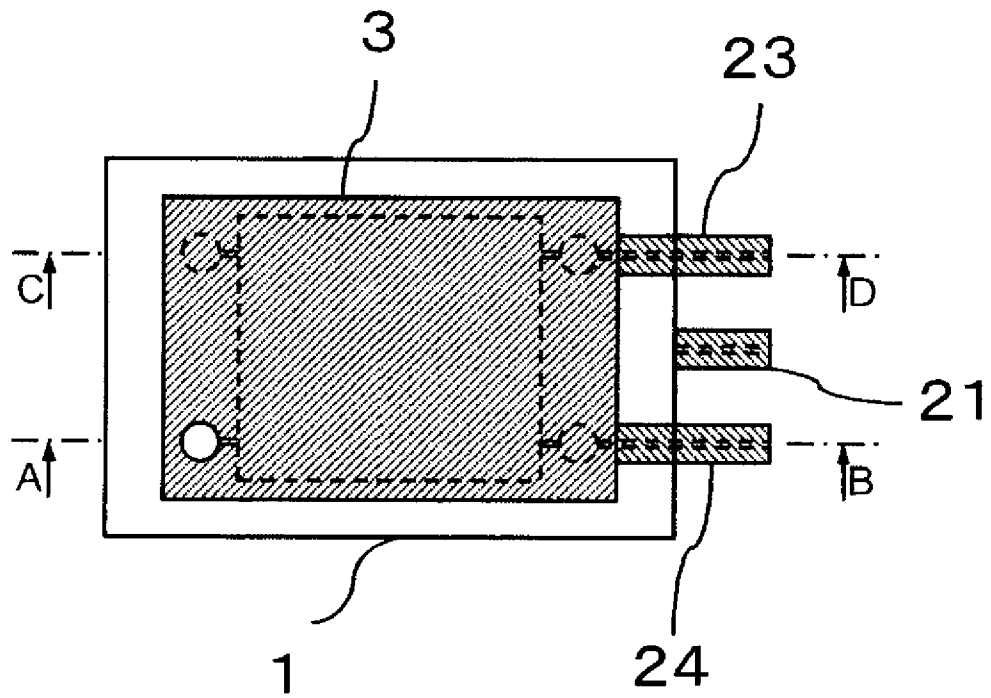


[図30]

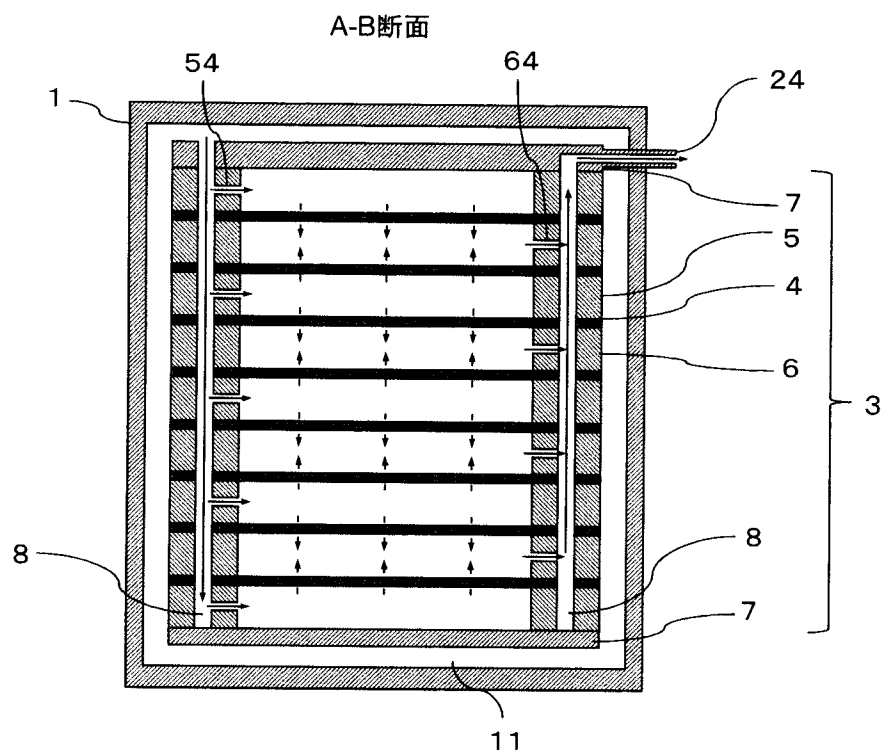
実施例3



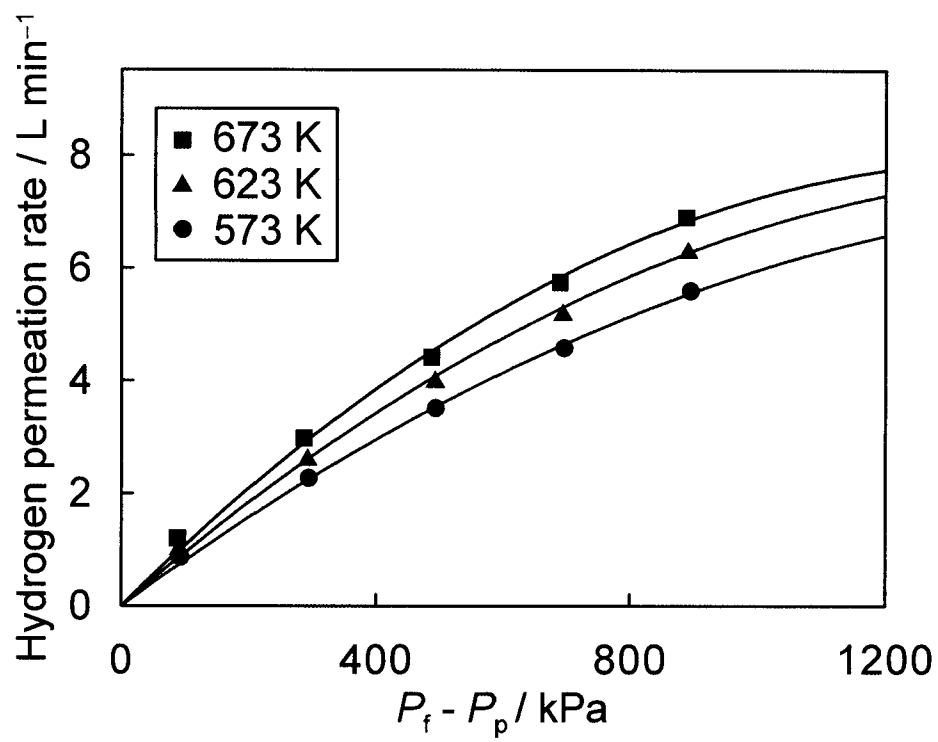
[図31]



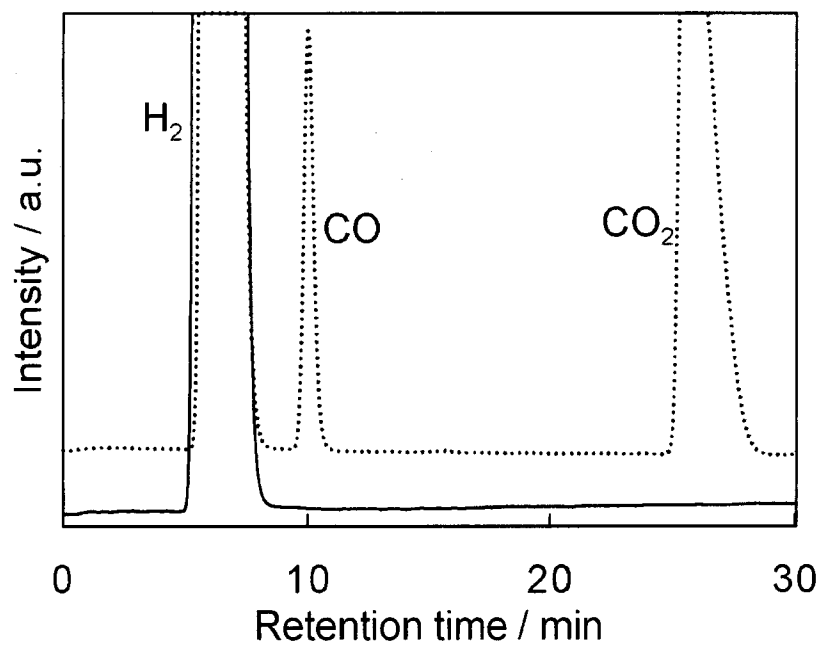
[図32]



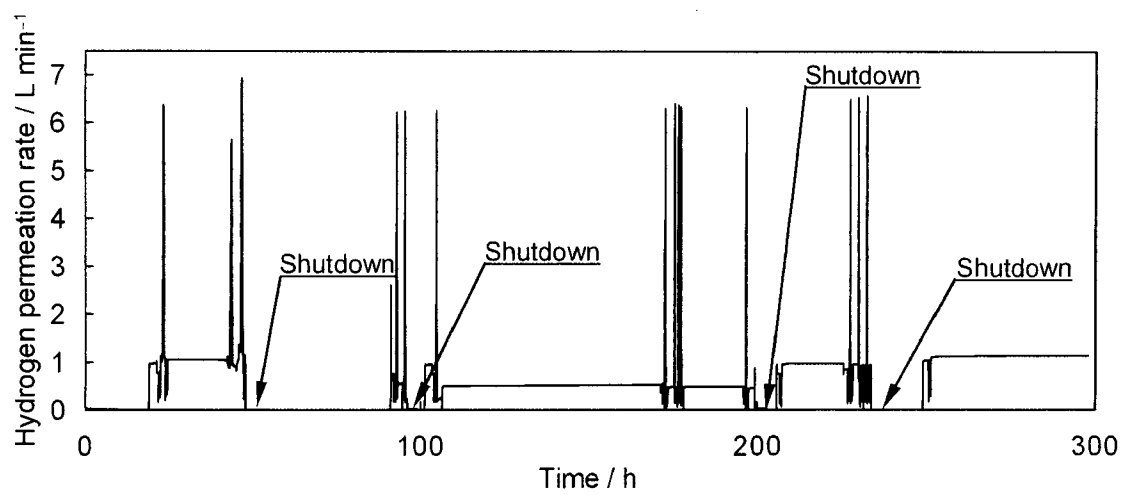
18



[図35]



[図36]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/22(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, C01B3/56(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)

B01D53/22, B01D63/00, B01D63/02, C01B3/56

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 49-4158 B1 (Engelhard Minerals & Chemicals Corp.), 30 January 1974 (30.01.1974), column 7, lines 8 to 32; fig. 1 to 5 & US 3486301 A & GB 1256153 A & DE 1939638 A & FR 2015085 A	1-10
A	JP 1-27620 A (Chiyoda Corp.), 30 January 1989 (30.01.1989), page 3, upper right column, line 7 to page 5, upper right column, line 5; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-240637 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

☐ 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
12 March, 2012 (12.03.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D53/22 (2006.01)i, B01D63/00 (2006.01)i, B01D63/02 (2006.01)i, C01B3/56 (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. B01D53/22, B01D63/00, B01D63/02, C01B3/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 49-4158 B1 (エンゲルハード・ミネラルス・アンド・ケミカルス・コーポレーション) 1974.01.30, 第7欄第8-32行, 第1-5図 & US 3486301 A & GB 1256153 A & DE 1939638 A & FR 2015085 A	1-10
A	JP 1-27620 A (千代田化工建設株式会社) 1989.01.30, 第3頁右上欄第7行-第5頁右上欄第5行, 第1-6図 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

1 2 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

北村 龍平

4 Q

3 3 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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	JP 2010-240637 A (東京瓦斯株式会社) 2010. 10. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10