

(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
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/36077 A1

(51)国際特許分類⁷:

B01D 71/02

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP00/07915

(72)発明者; および

(22)国際出願日: 2000年11月9日 (09.11.2000)

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤博道 (SATO, Hiromichi) [JP/JP]. 井口 哲 (IGUCHI, Satoshi) [JP/JP]. 中田俊秀 (NAKATA, Toshihide) [JP/JP]. 青山智 (AOYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(74)代理人: 五十嵐孝雄, 外 (IGARASHI, Takao et al.); 〒460-0003 愛知県名古屋市中区錦一丁目3番2号 中央伏見ビル3階 Aichi (JP).

(30)優先権データ:

特願平11/328480

1999年11月18日 (18.11.1999) JP

特願平2000-137637

2000年5月10日 (10.05.2000) JP

特願平2000-237297

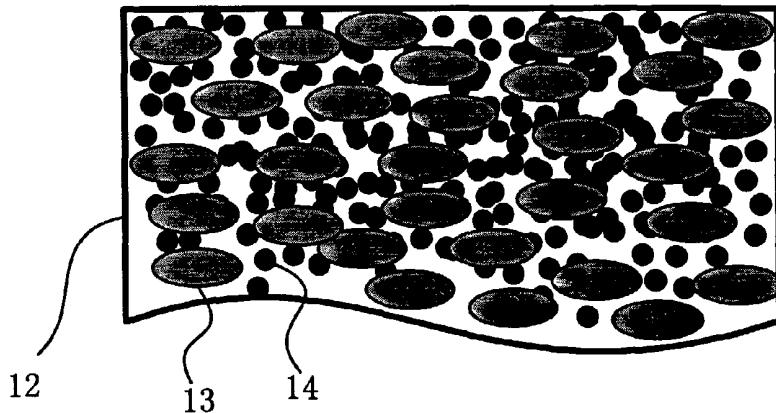
2000年8月4日 (04.08.2000) JP

(81)指定国(国内): BR, CA, CN, IN, KR, RU, US.

[続葉有]

(54)Title: DEVICE FORMING FUEL GAS FOR FUEL CELL AND COMPOSITE MATERIAL FOR HYDROGEN SEPARATION

(54)発明の名称: 燃料電池用燃料ガス生成装置および水素分離用複合材



WO 01/36077 A1

(57)Abstract: A reforming device which decompose a hydrocarbon mixture such as natural gas and carry out the selective permeation of hydrogen using a composite material for separating hydrogen, to thereby form a fuel gas for a fuel cell, wherein the composite material for hydrogen separation comprises a porous support formed of ceramic or the like and a hydrogen separation metal carried thereon so as to block pores thereof within it. The composite material may further comprise a modification catalyst carried on the porous support. The composite material has an increased area for the contact of the hydrogen separation metal with a gas to be separated, due to the above-mentioned structure, and thus improved performance capabilities for hydrogen separation. Further, a method wherein a total pressure is set higher than that of a raw material gas supplying side, without increasing the pressure of hydrogen, is provided for preventing the leak of the raw material gas through pin holes. The above-mentioned means and the like allow the realization of a reforming device exhibiting improved performance capabilities for hydrogen separation with a miniaturized size.

[続葉有]



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

天然ガスなどの炭化水素化合物を分解した後、水素分離用複合材を用いて水素を選択的に透過させ、燃料電池用の燃料ガスを生成する改質装置において、次の構造を有する水素分離用複合材を用いる。セラミックスなどで多孔質支持体を形成し、その細孔を支持体内部で塞ぐようにして水素分離金属を担持させる。さらに、改質触媒をも担持させてもよい。こうすることにより、水素分離金属がガスと接触する面積を増大することができ、水素透過性能が向上する。さらに、ピンホールによる原料ガスのリークを防ぐため、水素抽出側に高圧ガスを供給し、水素分圧を高めることなく、全圧を原料ガス供給側の圧力よりも高くする。これらの手段により、改質装置における水素分離性能を向上し、装置の小型化を図ることができる。

明細書

燃料電池用燃料ガス生成装置および水素分離用複合材

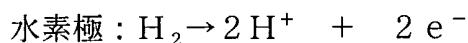
技術分野

5 本発明は、炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒドなど水素原子を含有する所定の原料から燃料電池に供給される水素リッチな燃料ガスを生成する燃料ガス生成装置、および該燃料ガス生成装置において生成されたガスから水素を分離するために使用される水素分離用の複合材に関する。

10

背景技術

水素イオンを透過する電解質層を挟んで水素極と酸素極とを備え、水素極と酸素極でそれぞれ次の反応式で表される反応を生じさせることによって、起電力を発生する燃料電池が提案されている。



15 酸素極 : $(1/2) \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

こうした燃料電池を電源として利用するシステムにおいては、水素極側に水素ガスを供給する必要がある。水素ガスの供給には、水素吸蔵合金などをを利用して貯蔵された水素ガスを直接利用する方法と、燃料として用意されたメタノールおよび天然ガスなどの所定の原料から改質反応等の化学反応により取り出された水素を利用する方法とがある。天然ガスなどの燃料は、一般に次式などの反応によって水素を含む混合ガスに分解される。



混合ガスを燃料電池に直接供給することも可能ではあるが、電極における水素分圧が低下して電極での反応を阻害する他、電極が一酸化炭素により被毒し

て安定した反応が阻害されるという弊害が生じるおそれがあるため、混合ガスは一酸化炭素濃度を低減するための処理、または水素のみを分離する処理を施された上で燃料電池に供給されるのが通常である。

これらの反応において、生成されたガスから水素を分離するためには、水素のみを選択的に透過する性質を有する水素分離膜が用いられる。水素分離膜としては、パラジウムまたはパラジウム銀合金で形成された膜や、これらの金属をセラミックスのような多孔質支持体にコーティングしたものが知られている。水素分離膜は、その表側と裏側との水素分圧差によって、水素が膜内を移動する性質を有しており、かかる性質を利用して混合ガスから水素を分離することができる。

特に、多孔質支持体を用いた水素分離膜およびその製造方法に関する技術としては、例えば特開平1-266833記載の技術や、特開昭63-171617記載の技術などがある。前者は、ピンホールの発生を抑制した水素分離膜の製造方法に関する技術であり、ステンレス金属粉の焼結体などで構成された通気性多孔質基板に、水素分離性を有する金属 LaNi_5 をスパッタ法により薄膜を形成する。この際、スパッタリングの放出方向を調整することで、多孔質基板の表層にピンホールのない水素分離膜を形成する技術である。

後者は、無機多孔質膜にパラジウムを担持させて水素分離膜を形成することにより、透過性、耐熱性、高温における分離性などの改良を図った技術である。予めパラジウムで蒸着処理した無機多孔質膜に、減圧脱気法によりパラジウムを添着させることにより、細孔内にまでパラジウムを担持させた水素分離膜を形成する。より具体的には、多孔質膜の表面にパラジウム薄膜が形成され一部が細孔内にアンカー状に入り込んだ態様の薄膜、および細孔内壁に微粒状パラジウムが担持された薄膜などが提案されている。

しかしながら、従来の水素分離膜では、膜厚が厚く、水素透過速度が低いという課題があった。また、水素分離膜にピンホールが生じやすく、ページ側に

混合ガスがリークすることがあるという課題があった。

例えば、上述の特開平1-266833記載の技術では、多孔質基板の表層に水素分離膜が形成されるため、必然的に水素分離部全体の厚さが増大していた。また、ピンホールを十分に防ごうとすれば、必然的に水素分離膜の膜厚が
5 厚くなっていた。特開昭63-171617記載の水素分離膜は、多孔質膜の細孔内にまでパラジウムを担持させるものの、表面にパラジウム薄膜が形成された上で一部が細孔内に入り込むか、又は細孔内壁に微粒状パラジウムが担持される程度に過ぎず、その効果は十分とはいえないかった。

10 ところで、近年では、燃料電池を車両などに搭載することも検討されており、燃料電池システムの小型化に対する要求が特に厳しくなっている。水素分離膜における透過速度は、分離膜の表面積に比例し、膜厚に反比例することが知られており、従来の水素分離膜を用いた場合には、膜厚が厚いことにより装置が大型化することに加え、膜厚が厚い分を表面積で補償する必要が生じるため、
15 分離部の小型化を十分に図ることができなかった。また、ピンホールによるガスのリークを回避するために、膜厚は更に厚くなる傾向にあり、分離部の小型化の支障となっていた。なお、水素分離膜を用いずに燃料ガス生成装置を構成する際には、混合ガスに含まれる一酸化炭素の濃度低減部などが必要となり、更に装置の大型化を招くことになる。このように燃料電池システムの小型化を
20 図るために、燃料ガス生成装置に水素分離膜を用いることが必要であり、近年の厳しい小型化の要求を満足するためには、水素の分離性能を更に向上し、ピンホールによる弊害を確実に回避する必要があった。

発明の開示

25 本発明は、燃料電池用の燃料ガス生成装置において、水素を分離する性能を

向上し、燃料ガス生成装置の小型化を図る技術を提供することを目的とする。

かかる目的を達成するため、本発明では第1に水素を分離する性能に優れる水素分離用複合材を適用する。第2に燃料ガス生成装置において、水素の分離性能を向上する構成を適用する。これらの発明によって、水素の分離速度が向上するとともにピンホールなどの弊害を回避して、燃料ガス生成装置の小型化を図ることができる。なお、本発明のうち、燃料ガス生成装置に適用する構成は、必ずしも本発明の水素分離用複合材を前提とするものではないが、本発明の水素分離用複合材を適用すれば、燃料ガス生成装置をより小型化できる利点があることはいうまでもない。以下、本発明について、水素分離用複合材およびその製造方法、燃料ガス生成装置に適用する構成の順に説明し、更に、かかる燃料ガス生成装置を適用した燃料電池システムを説明する。なお、これらの発明は、燃料電池に関する産業上の利用分野において、水素を分離する性能を向上し、装置の小型化を図るという課題が共通する関係にある。

15 本発明の第1の水素分離用複合材は、

多孔質支持体に少なくとも水素分離金属を担持することで構成され、気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材であって、

前記水素分離金属は、前記多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されるとともに、該多孔質支持体の細孔を該多孔質支持体内部で塞ぐ状態で、担持されることを特徴とする。

この場合において、前記水素分離金属は、前記細孔内部に膜状に担持されることが、より望ましい。

水素、一酸化炭素などを含有する混合ガスを、かかる水素分離用複合材の一方の面から貫通させると、混合ガスは水素分離用複合材の細孔を通って他方の面に抜けようとする。この際、本発明の水素分離用複合材は、細孔が水素分離

金属で塞がれているから、水素のみを選択的に透過させることができる。一般に、水素分離金属で構成された分離膜による水素透過速度は、金属が混合ガスと接触する表面積に比例し、分離膜の膜厚に比例することが知られている。本発明の水素分離用複合材は、細孔内に水素分離金属を担持させることにより、

5 水素分離金属と水素との接触面積を飛躍的に増大させることができる。従って、水素透過速度を向上することができ、水素分離金属が担持される層の厚さを低減することもできる。水素分離金属としてパラジウムまたはパラジウム合金を用いた場合、層の厚さをおよそ1／10程度以下に薄くすることが可能である。このことにより、燃料ガス生成装置の小型化に寄与することができるとともに、
10 水素分離金属の量を低減することができ、水素分離用複合材の製造コストを低減することができる利点もある。また、水素分離金属を細孔内で膜状に担持すれば、それぞれの膜の厚さを薄くすることができるとともに、水素分離金属と混合ガスとの接触面積をより増大させることができるために、水素透過速度を更に向上することができる。

15 本発明の水素分離用複合材は、細孔を塞ぐようにして水素分離金属を担持するため、いわゆるピンホールを生じにくいという利点もある。一般に水素分離金属の膜厚を薄くすれば、ピンホールが生じやすくなる弊害が生じるが、本発明は多孔質の細孔内に水素分離金属を担持するため、かかる弊害を招くことなく薄膜化を図ることができる。

20 ここで、本発明の水素分離用複合材の意義を従来技術との比較でより明確に説明する。従来技術としては、先に説明した通り、特開平1-266833記載の技術や、特開昭63-171617記載の技術が挙げられる。これらの技術と本発明とは、多孔質の支持体に基づいて水素分離膜を形成する点で共通するが、従来技術では結果として多孔質支持体の細孔に水素分離金属の一部が担持されるに留まるのに対し、本発明は多孔質支持体の内部で細孔を塞ぐ程度にまで水素分離金属

が担持されており、水素分離金属が主として多孔質支持体の内部に担持されている点で相違する。

特開平1-266833記載の水素分離膜は、該公報の第2図（b）に示される通り、多孔質支持体の表層に水素分離金属が形成されている。また、特開昭63-5 171617記載の水素分離膜は、該公報の実施例に記載されている通り、表面にパラジウム薄膜が形成され、一部が細孔内にアンカー状に入り込んだもの、および細孔内壁にパラジウムが担持されたものである。いずれの場合も、水素分離金属が多孔質内部で細孔を塞ぐまでには至っておらず、ピンホールは実質的に表層の水素分離金属層で防いでいるとともに、水素の分離も実質的に表層の水素分離金属層で行っているに過ぎない。仮にこれらの従来技術で開示された水素分離膜では、表層に形成された水素分離金属層を除去すれば、水素の分離を十分に行うことができないことが伺われる。従来技術においては、多孔質支持体は、主として薄膜化の過程で機械的強度を確保するために用いられているに過ぎない。

これに対し、本発明の水素分離用複合材は、水素を分離する層が主として多孔質支持体内部に形成されている点で従来技術と大きく相違する。つまり、本発明は、細孔を塞ぐ程度に水素分離金属を担持させ、主として多孔質支持体内部で水素を分離させるようすれば、水素分離金属と混合ガスとの接触面積を大きく増大することができるという着眼に基づいてなされたものであり、この点において、あくまでも水素分離金属単体で構成された表層部で水素の分離を行う従来技術と根本的に異なるものである。本発明は、水素の分離性能を向上するために単に機械的強度を保ちつつ薄膜化を図った従来技術に対し、混合ガスと水素分離金属との接触面積を増大するという別のアプローチを提供した点に大きな技術的意義を有している。本発明の水素分離用複合材は、かかるアプローチの具体的手段として、多孔質支持体内部に水素分離金属を担持しており、のことにより、機械的強度も保ちつつ、さらにピンホールも防ぐことができるという非常に優れた効果を奏する。

なお、ここで「塞ぐ」とは、細孔に十分高い密度で水素分離金属が担持されることを意味する。水素分離金属は、細孔を完全に気密にする状態で担持されることは望ましいが、必ずしもかかる場合のみに限定されるものではない。

この意味で、本発明の水素分離用複合材は、換言すれば、前記水素分離金属は、

5 前記多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されるとともに、主として該多孔質支持体内部の細孔に担持されることを特徴とすると言うこともできる。従来技術では、水素分離金属の一部が細孔内に担持されるに過ぎないのに対し、細孔内に主として担持されることによって上記効果を得ることができるのである。

10 本発明の第1の水素分離用複合材は、例えば、次の製造方法により製造することができる。

第1の製造方法は、いわゆる含浸担持法による製造方法であり、

前記多孔質支持体を形成する工程と、

前記細孔に担持されるべき被担持物質を含有する溶液を生成する工程と、

15 前記多孔質支持体に前記溶液中に含浸させた上で、主として該多孔質支持体の孔内に該被担持物質を析出させる工程とを備える製造方法である。

被担持物質には、少なくとも水素分離金属が含まれるが、水素分離金属のみに限定されるものではない。多孔質支持体は種々の材料で形成可能であり、例えればセラミックスを用いることができる。溶液は水素分離金属に応じて種々選

20 択することができ、パラジウムを水素分離金属として用いる場合には、例えば、硝酸パラジウム水溶液を上記溶液として用いることができる。なお、溶液を多孔質支持体に含浸させる工程では、溶液中に多孔質支持体を単に浸すものとしてもよいし、一方の面を溶液に浸しつつ他方の面から脱気するものとしてもよい。

25 第2の製造方法は、

前記多孔質支持体を形成する工程と、

前記細孔に担持されるべき被担持物質を該多孔質支持体の細孔径と同等またはそれ未満にするとともに有機溶媒と混合して、該細孔中に浸透可能な粘度のペーストを生成する工程と、

- 5 前記多孔質支持体に前記ペーストを塗布した後、焼成して、主として該多孔質支持体の孔内に該被担持物質を担持させる工程とを備える製造方法である。

有機溶媒は、焼成する工程で焼失するから、多孔質支持体に被担持物質を担持させることができる。上記ペーストを塗布する工程においては、細孔中への浸透を助けるよう、塗布する面に対向する面から脱気するなどの処理を施すことも好適である。なお、有機溶媒は、被担持物質の種類などに応じて多種多様の溶媒を用いることができ、例えば、ポリマーを用いるものとしてもよい。

第3の製造方法は、

前記多孔質支持体を構成する微粒子、前記担持されるべき被担持物質の微粒子、および有機溶媒の混合物を生成する工程と、

- 15 該混合物を成形し、焼成することにより前記多孔質支持体の孔内に前記被担持物質を担持させる工程とを備える製造方法である。

製造方法Bと同様、有機溶媒が焼失することにより、本発明の水素分離用複合材を形成することができる。

- 第3の製造方法においては、前記多孔質支持体を構成する微粒子に、被担持物質の微粒子を予め担持させた上で、有機溶媒と混合するものとしてもよい。
- 予め担持させる方法としては、例えば、被担持物質の溶液に多孔質支持体を構成する微粒子を浸した後、乾燥させる方法などが挙げられる。前記多孔質支持体を構成する微粒子に、被担持物質の微粒子を予め担持されば、最終的に得られる水素分離用複合材における被担持物質の担持態様を以下に示す通り、比較的容易に調整することが可能となる利点がある。第1に、被担持物質の担持

量を調整することができる。第2に、被担持物質が複数存在する場合、各被担持物質ごとの担持量を調整することができる。また、各被担持物質を担持した多孔質支持体の微粒子を遠心分離などで偏らせることにより、それぞれを層状に担持した複合材を比較的容易に形成することが可能となる。第3に、被担持物質と多孔質支持体とがそれぞれ複数種類存在する場合、担持される組み合わせを調整することができる。予めなじみやすい組み合わせや特別な作用を奏する組み合わせで多孔質支持体に被担持物質を担持させておけばよい。

上述の第1～第3の製造方法などで、細孔内に水素分離金属を担持した多孔質支持体を形成した後、該多孔質支持体を、さらに焼成することにより、該細孔内に前記水素分離金属の膜を形成する工程を設けても良い。

こうすることにより、細孔内に微粒子として担持されていた水素分離金属同士が結合して細孔内を塞ぐ膜を形成することができる。この際の焼成温度は、水素分離金属の種類、細孔の径などに応じて適宜設定する必要がある。もっとも、水素分離金属は非常に微細化されているため、必ずしもその融点まで温度を高める必要はない。

本発明の第2の水素分離用複合材は、上述した第1の水素分離用複合材に対し、さらに、前記多孔質支持体内部の細孔に、所定の原料から水素を生成する改質反応に適用可能な触媒が担持されていることを特徴とする。

この場合には、前記水素分離金属と、前記触媒とが前記多孔質支持体内部に層状に担持されることが、より望ましい。

第2の水素分離用複合材には、触媒も含まれているから、単体で改質反応と水素分離とを行うことができ、燃料ガス生成装置の小型化を図ることができる。水素分離金属と触媒とが多孔質支持体の内部で混在していれば、かかる効果は、一応得られるものの、両者を層状に備えることにより、改質反応と水素の分離

とを順序立てて行うことができるため、水素分離金属をより有効に活用できる。また、第2の水素分離用複合材では、触媒を混合ガスと広い面積で接触させることができ、改質反応を促進させることができる利点もある。

前記水素分離金属と、前記触媒とが前記多孔質支持体内部に層状に担持された第2の水素分離用複合材においては、

前記触媒は、前記多孔質支持体内部に前記水素分離金属よりも疎な状態で担持されるものとしてもよい。

これは、換言すれば、触媒の分散性を水素分離金属よりも高めることを意味する。こうすることにより、触媒と原料ガスとの接触面積をより増大させることができる、改質反応をより促進することができる。

かかる様で担持するためには、例えば、前記水素分離金属が担持された層と、前記触媒が担持された層とで、前記多孔質支持体の物理的構造が異なるものとすることができる。

物理的構造とは、例えば、多孔質支持体の細孔の径や、単位体積当たりの細孔の占める割合（以下、気孔率という）などが挙げられる。例えば、触媒を担持する側の細孔の径を大きくすれば、触媒を高分散化することができる。触媒を担持する側の気孔率を高くするものとしてもよい。

前記水素分離金属と、前記触媒とが前記多孔質支持体内部に層状に担持された第2の水素分離用複合材においては、前記水素分離金属が担持された層と、前記触媒が担持された層とを異なる組成の多孔質支持体で形成することも好適である。

一般に被担持物質と多孔質支持体の組成との組み合わせによって、被担持物質の特性が向上する場合があることが知られている。従って、触媒を担持する側では、その触媒活性の向上効果を奏する多孔質支持体を用いることにより、改質反応を促進することができる。一例として、ロジウム貴金属を触媒として

用いる場合には、セリア粒子を多孔質支持体に適用することで触媒活性を向上させることができる。一方、水素分離金属を担持する側では、水素分離金属となじみやすい多孔質支持体を用いることにより、細孔内に密に水素分離金属を担持したり、水素分離金属を膜状に担持したりしやすくなる。パラジウム貴金属を水素分離金属として用いる場合には、アルミナ粒子を多孔質支持体に用いることにより、水素分離金属を膜状に付け易くなる。

第2の水素分離用複合材は、第1の水素分離用複合材について先に説明した第1ないし第3の製造方法において、水素分離金属と触媒とを被担持物質とすることによって製造することができる。さらに、両者を層状に備える場合には、以下に示す第4ないし第6の製造方法によって製造することができる。

水素分離用複合材の第4の製造方法は、

- (a) 前記水素分離金属を細孔内に担持した第1の多孔質支持体を形成する工程と、
- 15 (b) 前記触媒を細孔内に担持した第2の多孔質支持体を形成する工程と、
- (c) 該第1および第2の多孔質支持体を接合し一体化する工程とを備える製造方法である。

即ち、水素分離金属を担持する層と、触媒を担持する層とを別工程で製造し、両者を一体に接合する方法である。こうすれば、水素分離金属と触媒とを容易20に層状に担持することができるのみならず、触媒を水素分離金属よりも疎な状態で担持させたり、両者の担持量を変えたりすることも容易に実現できる。当然、両者で多孔質支持体の組成を変えたり、物理的構造を変えたりすることも容易に実現できる。従って、かかる製造方法によれば改質反応および水素分離にそれぞれ適した性質を有する水素分離用複合材を比較的容易に形成すること25が可能となる。

かかる製造方法において、前記工程（c）に先立って、前記第1の多孔質支持体を焼成し、該多孔質支持体の細孔内部に前記水素分離金属の膜を形成する工程を備えるものとしてもよい。

こうすれば、水素分離金属を多孔質支持体の内部で膜状に担持することができる。

5 水素の分離速度をより向上することができる。

水素分離用複合材の第5の製造方法は、

前記多孔質支持体を構成する微粒子、前記水素分離金属の微粒子、前記触媒の微粒子、および有機溶媒の混合物を生成する工程と、

遠心分離により前記混合物中の各微粒子の分布を偏らせる工程と、

10 該混合物を成形し、焼成する工程とを備える製造方法である。

かかる製造方法において、前記多孔質支持体を構成する微粒子には、比重の異なる少なくとも2種類の微粒子が含まれるものとしてもよい。

かかる製造方法によれば、触媒を担持する層と、水素分離金属を担持する層とを一の工程で同時に形成することができ、製造工程を簡略化することができる。また、多孔質支持体として比重の異なる2種類の微粒子を含めれば、触媒を担持する層と水素分離金属を担持する層とで多孔質支持体の組成を変えることも可能である。さらに、有機溶媒の比重を触媒と同程度に調整すれば、触媒を担持する層に有機溶媒が偏る結果、かかる層の気孔率を高めたり、細孔の径を大きくしたりすることも可能である。かかる製造方法においては、先に第3の製造方法で説明したのと同様、多孔質支持体を構成する微粒子に、予め水素分離金属の微粒子および触媒の微粒子をそれぞれ担持させておくことも望ましい。こうすることにより、先に第3の製造方法で説明した種々の効果を得ることができる。

水素分離用複合材の第6の製造方法は、

25 前記多孔質支持体を形成する工程と、

該多孔質支持体に前記水素分離金属または触媒の一方を含有した溶液を含浸させる工程と、

該溶液が含浸した多孔質支持体を、厚み方向の一面に作用する流体圧と他方の面に作用する流体圧との間に格差がある条件、および厚み方向に遠心力が作用する条件の少なくとも一方を満足する環境下におくことによって、前記溶液の厚み方向の分布を偏らせた後、溶液に含有された成分を析出させる工程と、
5

前記水素分離金属および触媒の他方を含有した溶液を前記多孔質支持体に含浸させた後、細孔内で析出させる工程とを備える製造方法である。

流体圧に格差がある条件は、例えば、多孔質支持体の一面側に空気を吹き付
10 けることによって実現できる。もちろん、空気圧は、細孔内部の溶液を移動させることができ程度に高く、かつ、空気が多孔質支持体の他面側に吹き抜けてしまわない程度に抑えた範囲で吹き付ける必要がある。なお、吹き付ける流体は、空気に限らず水素分離金属や触媒に影響を与えない不活性ガスを用いたり、種々の液体を用いるものとしてもよい。流体の圧力差は、一面から吹き付
15 ける方法の他、他面側を減圧するものとしてもよい。

本発明における第1および第2の水素分離用複合材については、厚さ0.1mm～5mm程度の平坦な膜状に形成するものとしてもよいが、厚み方向に凹凸を有する形状に成形することも望ましい。例えば、被担持物質、多孔質支持体の微粒子、有機溶媒を混合し、凹凸を有する状態に形成した後、焼成すれば、かかる形状に成形することができる。また、予め凹凸形状に成形された多孔質支持体に含浸担持法などによって被担持物質を担持させるものとしてもよい。
20 このように凹凸形状をもたせれば、水素分離用複合材が、単位体積当たりに、原料ガスまたは混合ガスと接触する面積を増大することができるため、燃料ガス生成装置を小型化することが可能となる。
25

本発明における第1および第2の水素分離用複合材については、凹凸形状に成形するか否かに関わらず、厚み方向の少なくとも一方の面において、機械的強度を確保可能な厚みを有する多孔質材料と接合してもよい。この場合の多孔質材料は水素分離用複合材を形成する多孔質支持体と同じ組成であっても異なる組成であってもよい。両者の接合は水素分離用複合材への各種ガスの供給および抽出を妨げない種々の方法を適用することができる。

次に、本発明の燃料ガス生成装置について説明する。

本発明は、所定の原料から水素リッチな燃料ガスを生成する燃料ガス生成装置において、

本発明の水素分離用複合材と、

該水素分離用複合材に、前記原料から化学反応によって生成された水素を含む混合ガスを供給する供給部と、

該水素分離用複合材で分離された水素が抽出される抽出部とを備えるものとした。かかる構成により、水素分離用複合材で、抽出部に効率的に水素を分離することができ、燃料ガスの生成効率を向上することができる。

本発明の水素分離用複合材のうち、触媒と水素分離金属とを層状に備える水素分離用複合材を用いる場合には、前記触媒が担持された層が前記供給面側に配置されているように配置することが望ましい。こうすることにより、供給面から供給された原料ガスを触媒が担持された層で改質した後、水素分離金属が担持された層で水素を分離するという生成過程を効率的に実現することができる。

本発明の燃料ガス生成装置においては、

前記供給面側に、該供給面に沿って前記混合ガスを供給する流路を、その断面積が下流ほど狭くなる構造で備え、

前記抽出面側に、該抽出面に沿って前記燃料ガスを運搬する流路を、その断面積が下流ほど広くなる構造で備えるものとすることも望ましい。

流路の断面積が一定であるものとすれば、水素が供給側から抽出側に移動する分だけ、供給側の圧力は下流に行くにつれて低下し、抽出側の圧力は下流に

5 行くにつれて上昇する。一方、流体の圧力は流路の断面積に反比例するから、

上述の構造で構成された流路は、供給側では下流ほど混合ガスの圧力が高くなる作用を奏し、抽出側では燃料ガスの圧力を低下させる作用を奏する。この結

果、供給側では圧力の低下を補償し、抽出側では圧力の上昇を補償することができる。従って、上述の構造で流路を備えることにより、燃料ガス生成装置は

10 供給面の圧力と抽出面の圧力との差違の変動を水素分離用複合材全域に亘って抑制でき、断面形状の設計次第でほぼ均一にすることができる。一般に燃料ガ

ス生成装置では、原料ガスまたは混合ガスの圧力を制御することによって、燃料ガスの生成量を制御するため、水素分離用複合材全域に亘ってほぼ均一の圧力が実現されれば、かかる制御が容易になるという利点がある。また、圧力差

15 により水素分離用複合材に加えられる加重分布の偏りを抑制でき、複合材の変形、破損を回避しやすいという利点もある。

また、本発明の燃料ガス生成装置においては、

水素を運搬する運搬ガスを前記抽出部に流す運搬ガス供給部を備え、

前記供給部における混合ガスの流れ方向と対向する方向に運搬ガスの流すこ

20 とも望ましい。

水素の抽出に伴って、供給部の水素分圧は下流ほど低くなる。逆に、抽出部の水素分圧は下流ほど高くなる。両者の流れ方向を対向させれば、水素分圧が低い部位同士および高い部位同士が、水素分離用複合材を挟んで対面する。従

って、水素分圧が低い供給部の下流側でも、抽出部よりは高い水素分圧を維持

25 できるため、水素分離用複合材の全領域で水素分離を行うことができる。結果

として、水素分離効率を向上することができ、燃料ガス生成装置の小型化を図ることができる。

供給部側で水素を生成する化学反応も同時に行われる場合には、次の作用もある。この場合、化学反応による混合ガスの生成により、供給面側の水素分圧
5 は下流側ほど高くなる。従って、供給面に沿って原料ガスを流す方向と対向するように抽出面側に運搬ガスを流せば、供給面側の下流と抽出面側の上流とが水素分離用複合材を挟んで対向するようになる。この結果、かかる領域では大きな水素分圧差が生じる。一般に水素分離用複合材における水素透過速度は対向する面の水素分圧に比例するため、この領域では非常に効率的に水素の透過
10 が行われることになる。

このように供給側と抽出側にガスを流す場合、抽出側のガスは種々選択可能であり、一例として、前記供給部は、原料ガスと水蒸気とを混合して前記混合ガスを生成する機構とし、前記運搬ガスは水蒸気とすることができます。

また、前記運搬ガスとして前記化学反応部に供給されるべき原料ガスを直接
15 用いるものとしてもよい。原料ガスは水素原子を含有する所定のガスであり、燃料ガスに混在しても燃料電池の電極を被毒するおそれがないため、運搬ガスとして用いることが可能である。水蒸気の場合と同様、抽出側から供給側に透過した原料ガスを改質反応に利用できる利点もある。また、水蒸気を利用する場合、運搬ガス用の水蒸気を生成するために少なからぬ熱を要するが、原料ガスを用いる場合には、かかる熱エネルギーが不要であるため、水蒸気を用いる場合に比較してエネルギー効率が高いという利点もある。

本発明の燃料ガス生成装置において、供給部および抽出部は、供給部の水素分圧が抽出部の水素分圧よりも高く、かつ、供給面の全圧が抽出面の全圧よりも低くなるよう圧力を調整することが望ましい。

25 供給面の全圧を抽出面の全圧よりも低くすることにより、水素分離用複合材

にピンホールが存在した場合でも、供給面側から抽出面側に原料ガスまたは混合ガスがリークすることを回避できる。全圧の差異は、供給面側の水素分圧が抽出面側の水素分圧よりも高くなる条件下で設けられているため、水素分離用複合材における水素透過は通常通り実現される。かかる圧力差は、例えば、水素の抽出面側に水素を含まない高圧ガスを供給することによって容易に実現することができる。かかる圧力調整は、本発明の水素分離用複合材のみならず、従来の水素分離用複合材を用いた燃料ガス生成装置に適用しても有効である。

上述のピンホールには、水素分離用複合材の製造工程における一種の欠陥として生じるピンホールと、水素分離用複合材の構造に基づき予め予定されている隙間の双方が含まれる。例えば、本発明における水素分離用複合材には、先に説明した通り、必ずしも細孔を水素分離金属で気密に塞いだものには限られず、気体が通過できる程度の隙間を持って水素分離金属が担持される様態も含まれる。かかる隙間も上述のピンホールに含まれる。上記構成において、抽出面側の全圧を高めておけば、このように予め隙間を持った状態で水素分離金属が担持されている場合でも、ガスのリークを防ぎつつ、水素を分離することが可能となる。

なお、水蒸気を運搬ガスとして生成された燃料ガスを、低温型の燃料電池に供給する場合には、燃料ガス中の水蒸気分圧を、所定の値以下に低減する湿度低減部を介して供給することが望ましい。低温型の燃料電池としては、固体高分子膜型燃料電池が挙げられる。

低温型の燃料電池では、水蒸気を豊富に含んだ燃料ガスを供給すると、アノード電極内で水が結露し、発電効率を低下させる可能性がある。上述の通り、燃料ガス生成装置と燃料電池との間に湿度低減部を設け、水蒸気分圧を低下させれば、かかる弊害を回避することができる。湿度低減部としては例えば、熱交換機を利用して、燃料ガス中の水蒸気を凝縮水として回収する装置を適用す

ることができる。なお、低温型の燃料電池として固体高分子膜型燃料電池を用いる場合には、電解質膜の加湿が必要となるため、湿度低減部ではこの加湿に必要となる湿度を保持できる程度に水蒸気分圧を低減させることが望ましい。

湿度低減部を設けることなく燃料電池システムを構成する場合には、前記燃料電池は、高温型の燃料電池とすることが望ましい。高温型の燃料電池とは、運転温度が150°C程度以上となる燃料電池を意味し、リン酸型や溶融炭酸塩型の燃料電池などが知られている。これらの燃料電池を用いる場合には、燃料ガス中の水蒸気が結露しないため、湿度低減部を設ける必要がなく、装置構成を簡略化することができる。

10 本発明の水素分離用複合材を用いて、所定の原料から燃料電池用の燃料ガスを生成する燃料ガス生成装置は、種々の構成が可能である。

例えば、前記原料から水素を含む混合ガスを生成する化学反応部と、所定の運搬ガスを流すことにより、該混合ガスから分離された水素を運搬する運搬流路とを備え、

15 前記化学反応部および運搬流路の一方の要素は、本発明の水素分離用複合材によって、他方の要素内に形成された管状流路とすることができる。

管状流路は、第1の構成として、
該化学反応部および運搬流路の一方は、本発明の水素分離用複合材で形成された管であるとともに、他方の内部に貫通する状態で設けられている構成とす
20 ることができる。管の断面は円形には限られない。

これは比較的簡易な構成であり、製造および整備が容易となる利点がある。
上記構成には、管の内部を運搬流路とする構成と、化学反応部とする構成の2通りがある。前者の構成では、管が貫通する化学反応部は、略気密な容器で構成し、該容器内に化学反応を促進する触媒を充填する構成とすることができる。

25 この場合、触媒は粒状にして充填するものとすれば、原料ガスの拡散を図り、

反応を促進できる利点がある。また、前者の構成において、前記化学反応部は、触媒を担持するとともに、前記運搬流路となる管を挿入する孔を設けた多孔質材料のモノリスで構成するものとしてもよい。粒状の触媒が充填されている場合には、触媒との接触により管の表面に水素分離用複合材で形成された分離膜が摩耗するおそれがあるが、触媒を担持した多孔質材料を用いればかかる弊害を回避することができる利点がある。なお、これらの構成において、強度を向上するために、運搬ガスの流路自体を多孔質モノリスで構成し、その表面に水素分離膜が形成された柱状の部材を管として用いても良い。かかる部材も運搬ガスの流路を構成する点で管と同様の作用を奏すため、広義には本発明の管に相当する。

後者の構成、即ち、管の内部を化学反応部とする構成は、前記管内に触媒を担持することにより構成することができる。触媒は粒状にして管内に充填することができる。また、触媒を担持した多孔質材料の周囲に水素分離膜を形成することにより管を構成してもよい。粒状の触媒を充填する構成では、触媒の入れ替えによる化学反応部の整備が容易になる利点がある。また、管の外表面に形成された水素分離膜と充填された触媒とは接触しないから、水素分離膜を保護することができる利点がある。触媒を担持した多孔質材料を用いる構成では、触媒の分布を均一に維持することができる利点、燃料ガス生成装置の製造が容易になる利点、管の強度を確保できる利点がある。

本発明の燃料ガス生成装置において、前記管は直管としてもよいが、管が貫通する他方の要素の内部で湾曲部を有する形状をなすものとしてもよい。湾曲部とは、ガスの流れ方向が変化する部分をいう。必ずしも管自体が湾曲している必要はない。湾曲部を有することにより、他方の要素の内部に効率的に配管することができ、水素の透過量を向上することができる。また、湾曲部は熱ひずみに対する自由度を有しているため、運転時の熱による影響を回避できる利

点もある。このように湾曲部を有する管を用いる場合には、水素分離用複合材は、金属の多孔質材料を前記多孔質支持体とする複合材とすることが望ましい。金属は延性があるため、振動などの要因で水素分離用複合材が破壊することを抑制できる。

- 5 管に湾曲部を設ける場合には、湾曲部を取り外し可能な機構を備えることにより、整備性を向上できる。この構成は、特に管内を化学反応部として用いる場合に有効であり、湾曲部を取り外し可能とすることで、管内に充填または担持された触媒の取り替えが容易になる利点がある。特に、湾曲部の上流側と下流側の 2 力所で取り外し可能とすれば、整備性がより向上する。
- 10 本発明の燃料ガス生成装置において、前記管は一端が開口した外管に、両端が開口した内管を挿入した二重管とすることもできる。ガスは、内管から流入し、外管の閉口した端部で折り返して、外管の開口部から排出される。この逆の流れをとることもできる。かかる構成によれば、外管、内管のそれぞれに熱ひずみに対する自由度を持たせることができ、熱による影響をより抑制しやすい利点がある。
- 15

前記二重管を用いる場合には、前記内管に改質反応用の触媒を備え、外管に一酸化炭素低減反応用の触媒を備えて前記化学反応部を構成してもよい。こうすれば、2種類の化学反応部を一体的に構成でき、装置の小型化を図ることができる。一酸化炭素低減反応としては、シフト反応や一酸化炭素を選択的に酸化させる反応が挙げられる。触媒は粒状にして充填してもよいし、多孔質材料に担持させてもよい。

上記構成においては、特に、外管ではシフト反応を行うものとすることが好ましい。一般に改質反応の反応温度は非常に高温であり、シフト反応の反応温度はそれに比して若干低い。燃料電池の運転温度はシフト反応の反応温度により近い。外管でシフト反応を行うものとすれば、改質反応、シフト反応の反応

温度を維持しつつ、分離される水素の温度を燃料電池の運転温度に近づけることができる。

本発明の燃料ガス生成装置においては、

5 前記管が貫通する他方の内部には、その内部流れについて、該管内の流れ方向と同方向の速度成分を抑制する抑制機構を備えるものとすることが望ましい。例えば、管に直交する流れを実現する機構や、管内の流れに対向する流れを実現する機構を備えることが望ましい。抑制機構は、仕切板、ベーンなどを適用できる。かかる構成をとることにより、水素分離膜の水素分圧差を拡大するこ
10 とができる、水素の分離効率を向上することができる。

本発明の燃料ガス生成装置においては、前記管が貫通する他方の要素の内部のガスを攪拌する攪拌機構を備えることが望ましい。ガスを攪拌すれば、水素の分離効率を向上することができる。管の内部に運搬ガスを流す場合を例にとって説明する。他方の要素となる化学反応部では、改質反応等が行われ、水素を含有した混合ガスが生成される。攪拌機構がない場合、混合ガスから管内に水素が抽出されるため、化学反応部内の水素分布が、管の近傍で低くなるため、水素の分離効率が低下する。これに対し、攪拌機構で化学反応部の混合ガスを攪拌すれば、管内に水素が抽出された後でも管近傍の水素分布が極端に低下することを回避でき、水素の分離効率の低下を抑制できる。管内を化学反応部として使用する場合も同様である。この場合は、水素が抽出されることにより管近傍で抽出側の水素分圧が高くなることを回避でき、水素分離効率を向上することができる。

第1の構成において、両端が開口した管を用いる場合には、

管の両端に、前記混合ガスと運搬ガスとを隔離する隔離機構を備えるとともに、少なくとも一端には、該管の熱応力を抑制する抑制機構を備えることが

望ましい。 運転時の熱により管に生じる熱応力を抑制することにより、管の破損等を回避することができる。水素分離用複合材で形成された管の一部が抑制機構として作用する構成であってもよいし、管に別途取り付けられた部材が抑制機構として作用する構成であってもよい。

5 例えは、一端が前記隔離機構を貫通する自由端となるよう管を支持すれば、その自由端が抑制機構として作用する。自由端が隔離機構を貫通しているため、熱ひずみの有無で自由端の位置が変動しても、混合ガスと運搬ガスとのリークを回避することができる。隔離機構は、例えは、管の周囲をガスケットでシールすることができる。混合ガスおよび運搬ガスよりも高圧の不活性ガスを両者
10 間に供給する高圧ガス層としてもよい。後者の態様では、不活性ガスの圧力をを利用して、より確実に混合ガスと運搬ガスのリークを回避することができる。不活性ガスとしては水蒸気を利用することができます。

抑制機構は、他の構成として、管および該抑制機構を含む全長が略一定となるよう、熱ひずみを吸収する伸縮機構としてもよい。こうすれば、管の両端を
15 隔離機構に固定しても、熱応力を抑制することができる。かかる構成には、例えは、管の一端にベローズを連接する構成が適用できる。スライド管を適用してもよい。つまり、管を外管、内管の組み合わせで構成し、外管は一方の隔離機構に一端が固定され他端が自由端となっており、内管は、他方の隔離機構に一端が固定され他端が自由端となっており、内管の自由端は外管の自由端に挿
20 入された構成としてもよい。外管、内管の自由端がスライドすることによって、熱応力を抑制することができる。内管と外管の隙間にはシールを施すことが望ましい。

管状流路は、水素分離用複合材で形成された管を用いる他、第2の構成として、

25 貫通孔が形成された多孔質材料のモノリスを有し、

該貫通孔の周囲の多孔質内には前記水素分離金属が担持された水素分離層が形成され、

該多孔質内の前記水素分離層を除く部分には前記化学反応に適用される触媒が担持された触媒担持部が形成され、

5 該触媒担持部が前記化学反応部、前記水素分離層および貫通孔が前記運搬流路となる構成を探っても良い。

多孔質材料のモノリスとは、水素生成ユニットとして活用できる程度の大きさの多孔質材料の固まり、即ちブロック体を利用することができます。多孔質材料のモノリスの表面に分離膜を形成することは、含浸担持、物理蒸着、化学蒸着など種々の手法によって比較的容易に実現できる。单一の部材表面の加工によってユニットを形成することができるため、制作が比較的容易である利点がある。また、モノリスを利用し、その表面に水素分離膜を形成することにより、ユニットの強度を確保できる利点もある。水素分離膜は、従来から用いられてきたパラジウム等の薄膜としてもよいが、本発明における水素分離用複合材を用いることがより望ましい。

本発明の燃料ガス生成装置においては、

前記化学反応部に前記原料を気化させた原料ガスを供給する原料供給機構と、前記運搬流路に前記運搬ガスを供給する運搬ガス供給機構とを備え、

20 前記原料供給機構および運搬ガス供給機構の少なくとも一方には、該化学反応部または前記運搬流路への流量分布の偏りを抑制する流量平均化機構を備えることが望ましい。原料および運搬ガスを原料ガス、運搬ガスを均一的に供給することにより、水素生成および水素分離の効率を向上することができる。流量分布の偏りは、原料ガス、運搬ガスを供給する配管の断面積よりも、化学反応部、運搬流路の入口断面積が広い場合に生じやすい。配管出口正面近傍では、

流量分布が高くなり、出口から離れるにつれて流量分布が低くなることが多い。

流量平均化機構としては、例えば、化学反応部、運搬流路へのガスの供給口を分散させる機構が適用できる。一例として、配管出口付近に、複数のオリフィスを設けたバッフル板を配設した構成とすることができる。出口正面付近で
5 小径、正面から離れるほど大径となるよう、オリフィスの径を設定することにより、更に均一化を図ることができる。

また、供給されるガスの動圧を分散させる機構を適用してもよい。例えば、配管出口正面に流れを偏向させる偏向板を設ける構成とすることができる。偏向板の作用により、出口正面にガスの動圧が集中してかかるのを回避できる。
10 動圧の分散という観点から、偏向板は流れを 90 度偏向させる方向に設けることが効果的である。また、偏向板は、1 枚のみならず、多段階で設置してもよい。化学反応部、運搬流路の入口に略平行にガスを供給するよう、配管出口を設けてもよい。

15

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。

図 2 は、燃料ガス生成装置 10 の内部構成を示す説明図である。

図 3 は、実施例としての水素分離用複合材 12 の断面図である。

20 図 4 は、水素分離用複合材 12 の製造方法 A における製造工程を示す工程図である。

図 5 は、水素分離用複合材 12 の製造方法 B における製造工程を示す工程図である。

図 6 は、水素分離用複合材 12 の製造方法 C における製造工程を示す工程図
25 である。

図 7 は、燃料ガス生成装置 1 0 の流路構成を示す説明図である。

図 8 は、化学反応部側とパージ側の水素分圧を示す説明図である。

図 9 は、改質側とパージ側の圧力に関する条件を示す説明図である。

図 1 0 は、第 1 の変形例としての水素分離用複合材 1 2 A の断面図である。

5 図 1 1 は、水素分離用複合材 1 2 A の製造方法を示す工程図である。

図 1 2 は、第 2 の変形例としての水素分離用複合材 1 2 B の断面図である。

図 1 3 は、第 3 の変形例としての水素分離用複合材の断面図である。

図 1 4 は、第 1 の変形例としてのパージガスの流路を示す説明図である。

図 1 5 は、第 2 の変形例としてのパージガスの流路を示す説明図である。

10 図 1 6 は、変形例としての燃料電池システムを示す説明図である。

図 1 7 は、第 2 実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。

図 1 8 は、燃料ガス生成装置 1 0 A の概略構成を示す説明図である。

図 1 9 は、水素分離用複合材 2 2 の断面図である。

15 図 2 0 は、水素分離用複合材 2 2 の製造方法 D の工程図である。

図 2 1 は、水素分離用複合材 2 2 の製造方法 E の工程図である。

図 2 2 は、水素分離用複合材 2 2 の製造方法 F の工程図である。

図 2 3 は、水素生成分離機構の分類を示す説明図である。

20 図 2 4 は、構成 1 としての水素生成分離機構 1 0 0 の構成を示す説明図である。

図 2 5 は、分離管 1 1 0 の構成を示す説明図である。

図 2 6 は、構成 2 としての水素生成分離機構 1 5 0 の構成を示す説明図である。

図 2 7 は、分離管 1 6 0 の構成を示す説明図である。

25 図 2 8 は、構成 3 としての水素生成分離機構 2 0 0 の構成を示す説明図である。

る。

図29は、構成4としての水素生成分離機構250の構成を示す説明図である。

図30は、構成5としての水素生成分離機構300の構成を示す説明図である。

図31は、構成6としての水素生成分離機構350の構成を示す説明図である。

図32は、構成7としての水素生成分離機構400の構成を示す説明図である。

図33は、構成8としての水素生成分離機構450の構成を示す説明図である。

図34は、構成9としての水素生成分離機構500の構成を示す説明図である。

図35は、構成10としての水素生成分離機構550の構成を示す説明図である。

図36は、構成11としての水素生成分離機構600の構成を示す説明図である。

図37は、生成分離管610の構成を示す説明図である。

図38は、構成12としての水素生成分離機構650の構成を示す説明図である。

図39は、構成13としての水素生成分離機構700の構成を示す説明図である。

図40は、構成14としての水素生成分離機構750の構成を示す説明図である。

図41は、ファン755による攪拌効果を示す説明図である。

図42は、構成15としての水素生成分離機構800の構成を示す説明図である。

図43は、構成16としての水素生成分離機構900の構成を示す説明図である。

5 図44は、構成17としての水素生成分離機構900Aの構成を示す説明図である。

図45は、構成18としての水素生成分離機構900Bの構成を示す説明図である。

図46は、構成19としての水素生成分離機構の構成を示す説明図である。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について、以下の項目に分けて説明する。

- A. 燃料電池システムの構成：
- B. 水素分離用複合材の構造および製造方法：
- C. 燃料ガス生成装置の流路構成：
- D. 水素分離用複合材の変形例：
- F. 燃料電池システムの変形例：
- G. 第2実施例：
- H. 水素生成分離機構の構成例：

15

- A. 燃料電池システムの構成：

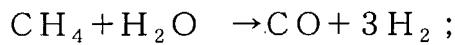
図1は実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。燃料電池システムは、水素と酸素とを用いた電気化学反応により起電力を得る燃料電池4、燃料電池4に供給する燃料ガスを原料ガスから生成する燃料ガス生成装置10を主な要素として構成されている。

20

25

燃料電池4は、固体高分子膜型の燃料電池であり、電解質膜、カソード、アノード、およびセパレータとから構成されるセルを複数積層して構成されている。電解質膜は、フッ素系樹脂などの固体高分子材料で形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜である。カソードおよびアノードは、共に炭素繊維を織成したカーボンクロスにより形成されている。セパレータは、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンなどガス不透過の導電性部材により形成されている。カソードおよびアノードとの間に燃料ガスおよび酸化ガスの流路を形成する。酸化ガスは圧縮した空気が用いられ、燃料ガスは以下に示す装置構成により、燃料タンク1に貯蔵された原料から生成される。

10 本実施例では、原料として天然ガスを用いた。原料ガスは水および空気とともに燃料ガス生成装置10に供給される。燃料ガス生成装置10は、まず、次の反応により天然ガスを分解して一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含有する混合ガスを生成する。



こうして生成された混合ガスを、燃料ガス生成装置10の内部に備えられた水素分離用複合材を通過させることによって、燃料ガスとなる水素が分離される。この際、本実施例では、水素のみを安定して抽出し、運搬する役割を果たすバージガスとして、蒸発部2で水を蒸発させて得られた水蒸気を用いる。なお、蒸発部2で水蒸気を得るための熱源は、混合ガスの残りに含まれる水素及び一酸化炭素を燃焼することによって得られる。

燃料ガス生成装置10からかかる過程を経て、バージガスとしての水蒸気と燃料ガスとしての水素を含有したガスが排出される。このガスを直接燃料電池4に供給するものとしても構わないが、本実施例では、熱交換機3により、ガスの温度を下げて、水蒸気を凝縮水として取り出し、湿度を低減させた後、燃料電池4に供給

している。固体高分子膜型の燃料電池4は、運転時の温度が比較的低いため、水蒸気を豊富に含んだガスを供給すると、燃料電池4のアノード部で水蒸気が結露し、安定した運転を妨げるおそれがあるからである。湿度を低減させることにより、かかる結露を抑制することができ、燃料電池4を安定して運転することが可能となる。なお、図示を省略したが、これらの各構成要素の運転は、C P 5 Uを備える制御装置によって制御されている。

図2は燃料ガス生成装置10の内部構成を示す説明図である。原料ガスからの反応の様子に基づいて示した。燃料ガス生成装置には、化学反応部11と水素分離用複合材12とが備えられている。化学反応部11には、原料ガスに応じて、改質反応を促進する触媒が担持されている。天然ガスを原料ガスとする場合には、ロジウム貴金属を触媒として用いることができ、メタノールを原料として用いる場合には、CuO-ZnO系触媒、Cu-ZnO系触媒などが有効であることが知られている。

原料ガスであるメタンと水蒸気が化学反応部11に供給されると、先に説明した改質反応が生じ、水素と二酸化炭素、一酸化炭素を含有する混合ガスが生成される。こうして生成された混合ガスが水素分離用複合材12に供給されると、混合ガス中の水素のみが選択的に透過される。この際、水素が抽出される側には、バージガスとして水蒸気が供給される。こうして、燃料ガスとしての水素はバージガスとともに燃料ガス生成装置10から排出される。

20

B. 水素分離用複合材の構造および製造方法：

次に、燃料ガス生成装置10に備えられる水素分離用複合材12について詳細に説明する。図3は実施例としての水素分離用複合材12の断面図である。図2中のA-A断面に相当する。本実施例の水素分離用複合材12は水素分離25 金属が担持された厚さ0.1mm~5mmの多孔質支持体である。図示する通

り、水素分離用複合材 1 2 の内部では多孔質支持体を構成するセラミック微粒子 1 3 が数百Å程度の間隔を空けて存在しており、細孔を形成している。この細孔内部に水素分離金属であるパラジウム微粒子 1 4 が担持されている。図示の都合上、パラジウム微粒子 1 4 は散在するように示されているが、実際には、
5 多孔質支持体の細孔を内部で塞ぐ程度に密に担持されている。但し、必ずしも全ての細孔を塞いでいるとは限らない。一方から供給された混合ガスが、セラミック微粒子 1 3 の隙間を通過する際に、パラジウム微粒子 1 4 で塞がれたいずれかの細孔を必然的に通過する程度に、パラジウム微粒子 1 4 が担持されていればよい。なお、以下に説明する種々の態様に共通する事項であるが、担持
10 する金属は、水素を選択的に透過する性質を有する種々の物質を適用でき、パラジウムと銀の合金や、ランタンとニッケルの合金などを用いることができる。また、セラミック微粒子としては、アルミナ、窒化珪素、シリカ等を用いるこ
とができる。

本実施例の水素分離用複合材 1 2 は、次に示す 3 通りの製造方法によって製
15 造することができる。図 4 は水素分離用複合材 1 2 の製造方法 A における製造工程を示す工程図である。製造方法 A は、いわゆる含浸担持法と呼ばれる製造方法である。図示する通り、この製造工程では、まず、水素分離用複合材に用いられる多孔質支持体を形成する（ステップ S 1 0）。本実施例では、セラミック微粒子を有機溶媒と混合し、成形したものを焼成して形成した。次に、形成
20 された多孔質支持体に含浸させるための硝酸パラジウム溶液を生成する（ステップ S 1 2）。本実施例では、パラジウムを水素分離金属として用いるため硝酸パラジウム水溶液を用いているが、溶液の種類は、担持する水素分離金属の種類に応じて適宜選択すればよい。また、その濃度は、パラジウムが細孔に十分担持される程度に含有されている必要があり、含浸させる多孔質支持体の体積、
25 気孔率、細孔の径などに応じて調整する。

こうして生成された水溶液を多孔質支持体に含浸させ（ステップS14）、その後、多孔質支持体を乾燥させると、溶液中に溶けていたパラジウムが析出し、細孔内に担持される（ステップS16）。なお、細孔内に十分に水溶液を含浸させるため、併せて脱気処理を施すものとしてもよい。

5 図5は水素分離用複合材12の製造方法Bにおける製造工程を示す工程図である。まず、製造方法Aと同様の方法で多孔質支持体を形成する（ステップS20）。次に、パラジウムと有機溶媒を混合してペーストを生成する（ステップS22）。パラジウムは多孔質支持体の細孔に担持される程度に予め微細化しておく。有機溶媒には特に制限はなく、種々の樹脂を用いることができるが、パ
10 ラジウムと混合した状態で、多孔質支持体の細孔内部に十分浸透できる程度の粘性となる材質を選択することが望ましい。こうして生成された有機溶媒を多孔質支持体の表面に塗布する（ステップS24）と、表面に有機溶媒の層が形成されるとともに、細孔内部にも有機溶媒が充填される。この場合も、有機溶媒をより確実に充填するために、有機溶媒を塗布した面からガスを吹き付けた
15 り、塗布したのと逆の面から脱気したりすることが好ましい。こうして細孔内部にまで有機溶媒が十分に充填された後、多孔質支持体を焼成すると（ステップS26）、有機溶媒が焼失するため、細孔内にパラジウムが担持された多孔質支持体が形成される。

20 図6は水素分離用複合材12の製造方法Cにおける製造工程を示す工程図である。製造方法Aおよび製造方法Bでは、多孔質支持体を最初に形成した後、水素分離金属を担持する場合を例示した。製造方法Cは、両者を一度に製造する方法である。この製造方法では、まず、セラミックス微粒子、パラジウム微粒子、有機溶媒の混合物を生成する（ステップS30）。有機溶媒には特に制限はなく、後の成形が容易になる程度の粘度のものを選択すればよい。例えば、
25 ポリマーを用いることも可能である。

次に、この混合物を成形し（ステップS32）、焼成する（ステップS34）。

有機溶媒は焼失し、セラミックスの細孔にパラジウム微粒子が担持された多孔質支持体を形成することができる。製造方法Cは、多孔質支持体の形成とパラジウムの担持とを同一の製造工程で完了することができるため、多孔質支持体の製造コストを低減することができる利点がある。なお、製造方法Cでは、ステップ30における混合物の生成に先立って、セラミックス微粒子にパラジウム微粒子を担持させる工程を設けるものとしてもよい。例えば、パラジウム溶液にセラミックス微粒子を浸し、乾燥させることで担持させることができる。

本実施例の水素分離用複合材12では、細孔内にパラジウムを担持させることによって、混合ガスのうち水素のみを透過する透過速度を向上することができる。一般に、水素透過速度は、パラジウムが混合ガスと接触する表面積に比例し、その膜圧に反比例することが知られており、本実施例では、細孔内にパラジウムを担持することによって混合ガスとパラジウムとの接触面積を大きく増大することができるため、水素透過速度を飛躍的に向上することができる。また、本実施例の水素分離用複合材12は、細孔内部にパラジウムを担持するためピンホールを生じにくい利点がある、水素分離用複合材12の薄膜化を図ることができる。かかる作用により、本実施例の水素分離用複合材12を用いて燃料ガス生成装置を構成すれば、装置の小型化を図ることが可能となる。

20

C. 燃料ガス生成装置の流路構成：

図7は燃料ガス生成装置10の流路構成を示す説明図である。図2では、ガスの反応を中心に模式的に燃料ガス生成装置10の構成を示したが、実際には、化学反応部11は、水素分離用複合材22に接触するように設けられている。

25 図示する通り、一方の入り口から原料ガスが流入し、化学反応部11内で改質

反応が生じて水素が発生すると、その水素は水素分離用複合材 1 2 を通ってページ側に抽出されるようになっている。

ここで、本実施例の燃料ガス生成装置 1 0 では、原料ガスが流れる方向と対向する方向にページガスが流れるように流路が構成されている。かかる理由について説明する。図 8 は化学反応部側とページ側の水素分圧を示す説明図である。横軸には図 7 に示す方向、即ち、原料ガスが流れる方向に x 軸を取り、原料ガスの入り口部を原点 O、出口部を点 L として示した。図 8 は、x 軸の各位置における水素分圧を示したものである。図 8 (a) は化学反応部側とページ側とでガスの流れを対向させた場合の水素分圧である。図 8 (b) には比較例として、両者のガスを同一方向に流した場合の水素分圧を示した。

化学反応部側では、下流に向かうにつれて、改質反応が進むため、水素の割合が増え、水素分圧が高くなる。一般に原料ガスの入り口付近では急激に改質反応が進み、その後は混合ガス中の水素が抽出されて化学平衡が崩れることに呼応するようにして徐々に反応が進む傾向を示すことが知られている。これに対し、ページ側は、下流に向かうにつれて、抽出された水素の量が増えるため、水素分圧が徐々に上昇する。

従って、図 8 (a) に示す通り、化学反応部側とページ側とでガスの流れを対向させた場合には、化学反応部側の出口側、即ち x 軸の点 L 付近で、化学反応部側とページ側の水素分圧が非常に大きくなる。これに対し、図 8 (b) に示す通り、両者の流れを同一方向にした場合には、点 L に向かうにつれて、化学反応部、ページ側ともに水素分圧が増大するから、両者の水素分圧差は比較的小さいままである。一般に水素分離用複合材 1 2 を水素が透過する速度は、水素分圧差が大きいほど速くなることが知られている。従って、本実施例の燃料ガス生成装置 1 0 のように、化学反応部側とページ側とのガスの流れを対向させれば、水素の透過速度を向上することができる。これは、水素を効率的に

分離でき、水素ガスを効率的に生成することができることを意味しているため、本実施例の流路構成を適用すれば、燃料ガス生成装置 10 の小型化を図ることができる。

また、本実施例の燃料ガス生成装置 10 では、化学反応部 11 の流路が、上 5 流から下流に向かうに連れて断面積が狭くなるように構成されている。図 7 では、断面積が直線的に変化する状態を例示したが、かならずしも直線的である必要はない。一方、バージ側の流路は、上流から下流に向かうに連れて断面積 10 が広くなるように構成されている。一般にガスの圧力は流路の断面積に反比例する。従って、本実施例の燃料ガス生成装置では、化学反応部の圧力は下流に行くほど高くなり、バージ側の圧力は下流に行くほど低くなるように流路が構 15 成されていることになる。一方、化学反応部では、下流に行くほど水素が抽出されるから、その分、圧力が低下する。バージ側では下流に行くほど抽出した水素が増えるから、その分、圧力が上昇する。本実施例では、これらが相殺して、化学反応部側、バージ側ともに全域に亘って全圧がほぼ一定に保たれるよ うに流路が構成されている。燃料ガス生成装置 10 での燃料ガスの生成量は、 原料ガスやバージガスの圧力に基づいて制御されることが多いため、このよう 20 に燃料ガス生成装置 10 の全域で全圧をほぼ一定に保つことによって、制御が 比較的容易になる利点がある。

本実施例の燃料ガス生成装置 10 では、上述の通り、バージガスを用いて水 25 素を抽出している。水素分離用複合材 12 を用いて水素を分離する場合、バージガスは必ずしも必要ではないが、本実施例では、バージガスを次に示す条件で用いることにより、効率的かつ安定した水素の抽出を実現している。図 9 は改質側とバージ側の圧力に関する条件を示す説明図である。図示する通り、本実施例では、改質側の全圧がバージ側の全圧よりも低い条件、および改質側の水素分圧がバージ側の水素分圧よりも高い条件を同時に満たすようにバージガ

スを供給している。かかる条件は、改質側の全圧を越える程度に、図 9 中にハッチングで示した水素分圧を補うだけの量の水蒸気をバージガスとして供給することにより満足することができる。

水素分離用複合材 1 2 は、水素分圧が高い側から低い側に水素を選択的に透過する作用を奏するものであるから、バージ側の水素分圧が改質側よりも低いという条件は、水素を分離するために必須の条件である。一方、バージ側の全圧が改質側の全圧よりも高いという条件は、混合ガスがバージ側にリークすることを防ぐ作用を奏する。例えば、水素分離用複合材 1 2 にピンホールが存在する場合であっても、かかる圧力条件にしておけば、混合ガスがバージ側にリークすることを回避できる。従って、燃料ガス中に一酸化炭素が混入して燃料電池 4 の電極が被毒することを回避でき、燃料電池 4 を安定して運転できるようになる。

バージガスをかかる圧力条件で供給しない場合には、一酸化炭素が燃料ガス中に混入した場合に備え、一酸化炭素低減部を設けたり、またはピンホールが確実に防げる程度に水素分離用複合材 1 2 を厚くする必要がある。これに対し、本実施例では、上述の圧力条件でバージガスを供給することにより、ピンホールが存在してもガスのリークを防止することができるため、一酸化炭素低減部を設けるなどの対策が不要となり、燃料ガス生成装置 1 0 を小型化することが可能となる。なお、本実施例の場合、化学反応部側よりも高圧で供給されたバージガスの一部は、その圧力差に起因して図 7 に示す通り、化学反応部側に透過されるため、原料ガスの改質に供することもできる。

以上で説明した本実施例の水素分離用複合材 1 2 およびそれを利用した燃料ガス生成装置 1 0 によれば、装置の小型化を図りつつ、効率的に燃料ガスを生成することができる。なお、実施例では、多孔質支持体にパラジウムを担持した水素分離用複合材を用いた場合を例示したが、図 7 ~ 図 9 で示した流路構成、

ガスの流通方向、圧力条件については、水素分離用複合材 1 2 の種類に関わらず個別に適用可能であるため、いわゆるパラジウムのみで形成される従来の水素分離膜を用いることも可能である。

5 D. 水素分離用複合材の変形例：

図 1 0 は第 1 の変形例としての水素分離用複合材 1 2 A の断面図である。多孔質支持体にパラジウムが担持されて構成されている点では実施例の水素分離用複合材 1 2 と同じであるが、担持される態様が実施例と相違する。実施例では、図 3 に示した通り、パラジウムは細孔内に微粒子の状態で担持されていた。

10 これに対し、変形例の水素分離用複合材 1 2 A は、パラジウム 1 4 A がセラミック微粒子 1 3 の細孔内で膜状に担持される。

図 1 1 は水素分離用複合材 1 2 A の製造方法を示す工程図である。変形例の水素分離用複合材 1 2 A は、パラジウムを担持した多孔質支持体を形成した後（ステップ S 4 0）、その多孔質支持体を焼成することによって形成される（ステップ S 4 2）。ステップ S 4 0 で形成される多孔質支持体は、実施例で示した製造方法 A～製造方法 C のいずれかにより製造すればよい（図 4～図 6 参照）。こうして製造された多孔質支持体を焼成すると、担持されたパラジウム微粒子が部分的に溶融し、細孔内に膜を形成する。当初、パラジウムは非常に微細な粒子で担持されているため、焼成の際、必ずしもその融点まで温度を上昇させなくとも膜が形成されることが確認されている。

変形例の水素分離用複合材 1 2 A によれば、多孔質支持体を焼成する工程が新たに必要となるものの、細孔内に膜状にパラジウムを担持することにより、ピンホールを更に抑制することができるとともに、水素の透過速度を向上することができる。

25 図 1 2 は第 2 の変形例としての水素分離用複合材 1 2 B の断面図である。実

施例では、平板上に成形された水素分離用複合材を例示した。これに対し、水素分離用複合材 12B は厚み方向に凹凸を有する形状に成形されている点で相違する。かかる水素分離用複合材 12B は、実施例で示した製造方法 A および製造方法 B (図 4 および図 5 参照)において、予め凹凸を有する状態に成形された多孔質支持体を用いることで形成することができる。また、実施例で示した製造方法 Cにおいて (図 6 参照)、セラミック微粒子、パラジウム微粒子、有機溶媒の混合物を凹凸を有する形状に成形した後、焼成することによっても形成可能である。

第 2 の変形例では、凹凸形状とすることにより、幅 W当たりに水素分離用複合材 12B が混合ガスと接触する面積を増大することができる。水素分離用複合材が水素を透過する速度は、混合ガスとの接触面積に比例することが知られているから、第 2 の変形例によれば、単位幅当たりの透過効率を向上することができる。従って、この水素分離用複合材 12B を用れば、燃料ガス生成装置 10 を小型化することが可能となる。なお、凹凸は図 12 に示す波状に限られるものではない。

図 13 は第 3 の変形例としての水素分離用複合材の断面図である。第 3 の変形例では、実施例の水素分離用複合材 12 の一方の面に多孔質支持体 17 が接合される。多孔質支持体 17 は、水素分離用複合材 12 を構成する多孔質支持体と同じ組成のセラミックスを用いており、水素分離用複合材 12 と同じセラミック微粒子 13 が細孔を形成している。多孔質支持体 17 は水素分離用複合材 12 とは異なる素材を用いることも可能であるが、同じ素材を用いるものとしておけば、製造工程を減らすことができる利点がある。

先に説明した通り、実施例の水素分離用複合材 12 は気孔率が高いため、機械的強度が不十分である場合がある。第 3 の変形例では、多孔質支持体 17 を接合することにより、機械的強度を向上することができる。多孔質支持体 17

は、水素分離用複合材に要求される機械的強度を確保可能な厚さを備える必要がある。

水素分離用複合材 1 2 と多孔質支持体 1 7との接合は、両者間でガスがやりとり可能な態様で行う必要がある。例えば、セラミック微粒子と有機溶媒とを
5 混合したペーストを両者間に塗布し、焼成すればよい。また、焼成前の多孔質支持体 1 7 を水素分離用複合材 1 2 の上に成形してから、全体を焼成するものとしてもよい。ここでは、実施例の水素分離用複合材 1 2 に多孔質支持体 1 7 を接合する場合を例示したが、第 1 および第 2 の変形例の水素分離用複合材を用いるものとしても構わない。また、多孔質支持体は、水素分離用複合材の両
10 面に接合するものとしてもよい。

E. ガス流路の変形例：

図 1 4 は第 1 の変形例としてのパージガスの流路を示す説明図である。図 7 と異なり、パージガスが水素分離用複合材 1 2 の上面を流れる状態で示した。
15 第 1 の変形例では、パージガスは水素分離用複合材 1 2 に沿って、葛折状に流れる。図中にハッチングで示した領域 a など、部分的にパージガスの流れと混合ガスの流れとは対向する。パージガスと混合ガスとは、水素分離用複合材 1 2 の全域に亘って対向するように流す必要はなく、このように部分的に対向するように流しても構わない。

20 図 1 5 は第 2 の変形例としてのパージガスの流路を示す説明図である。第 2 の変形例では、水素分離用複合材 1 2 D を筒状に形成し、その内部を混合ガスが通過する。パージガスは、水素分離用複合材 1 2 D の周囲を取り巻くようにして通過する。図中の領域 b 1 , b 2 において、パージガスと混合ガスとは対向する方向に流れる。このように一方の流路を 3 次元的に構成することも可能
25 である。パージガスをらせん状に通過させるものとしてもよい。また、図 1 5

中に一点鎖線で示す通り、混合ガスの流れと交差する方向にパージガスを流出させるものとしてもよい。

上述した変形例では、いずれも実施例と同様、水素分圧差を大きく確保することができる。水素分圧差を確保するためには、一部、特に混合ガスの出口近
5 傍で、混合ガスとパージガスとが対向する種々の流路構成を適用可能である。

F. 燃料電池システムの変形例：

図16は変形例としての燃料電池システムを示す説明図である。実施例の燃料電池システム（図1参照）は、燃料電池4として固体高分子膜型を適用して
10 おり、アノード部での結露を防止するため、熱交換機3を備える構成を例示した。これに対し、変形例の燃料電池システムでは、燃料電池4Aとして運転時の温度が150°C以上となる高温型の燃料電池を用いる。例えば、リン酸型や溶融炭酸塩型の燃料電池がこれに該当する。

このような高温型の燃料電池を用いる場合、アノード部で水滴が結露する可能性は低い。従って、変形例に示す通り、熱交換機を省略し、燃料ガス生成装置10で得られた燃料ガスと水蒸気の混合ガスを直接、燃料電池4Aに供給することができる。このように変形例の燃料電池システムによれば、高温型の燃料電池を用いることにより、システム構成を簡略化することができる利点がある。
20

G. 第2実施例：

図17は第2実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。第1実施例では、燃料ガス生成装置10におけるパージガスとして水蒸気を用いた場合を例示した。第2実施例では、パージガスとして原料ガスを用いる。これに伴い、水蒸気を発生するための蒸発部2、燃料電池4への供給ガス
25

の水蒸気を凝縮させる熱交換機3など、第1実施例で備えられていた要素が不要となり（図1参照）、システムの全体構成が簡略化される。

第2実施例では、また、燃料ガス生成装置10Aの構成も第1実施例と相違する。第1実施例では、化学反応部11で混合ガスを生成し、水素分離用複合材12でその中の水素のみを抽出する場合を例示した。即ち、第1実施例では、燃料ガス生成装置10が主として2つの構成要素から成る場合を例示した。これに対し、第2実施例では、水素分離用複合材内部で改質反応および水素分離の双方の作用を行う場合を例示する。なお、バージガスとして原料ガスを用いる構成は、第2実施例の燃料ガス生成装置10Aに固有のものではなく、第1実施例で適用することも可能である。逆に、第2実施例においても第1実施例と同様、バージガスとして水蒸気を用いるものとしてもよい。

図18は燃料ガス生成装置10Aの概略構成を示す説明図である。燃料ガス生成装置10Aは、单一の構成要素である水素分離用複合材22で構成される。第2実施例の水素分離用複合材22は、図示する通り、内部に改質層と水素分離層の2つが接合された状態で構成されている。この水素分離用複合材22に原料ガスと水蒸気が供給されると、改質層で改質反応が起き、水素および一酸化炭素、二酸化炭素が生成される。こうして生成された混合ガスはそのまま水素分離層に供給され水素のみが抽出される。第2実施例では、水素を抽出するためのバージガスとして原料ガスを用いているため、燃料ガス生成装置10Aからは、燃料ガスと原料ガスを含有するガスが排出される。このように単体として構成された水素分離用複合材22の内部で原料ガスに対して、改質反応と水素分離という2つの作用を施して燃料ガスを生成する点が第2実施例の燃料ガス生成装置10Aの特徴である。

図19は水素分離用複合材22の断面図である。上述の通り、水素分離用複合材22は、改質層と水素分離層とから構成されている。水素分離層は、第1

実施例の水素分離用複合材と同じ構造であり、セラミック微粒子13で構成された多孔質支持体の細孔に水素分離金属であるパラジウム微粒子14が担持されている。図示の都合上、パラジウム微粒子14は隙間を空けて示されているが、実際には、第1実施例と同様、多孔質支持体の細孔を塞ぐ程度の密度で担持されている。

改質層は、同じくセラミック微粒子15で構成された多孔質支持体の細孔に触媒であるロジウム微粒子16が担持されている。改質層は、セラミック微粒子15の大きさを水素分離層よりも小さくして、細孔の径および気孔率が水素分離層よりも多く構成されている。また、ロジウム微粒子16は、細孔を完全に塞ぐ程、高い密度で担持されている訳ではなく、水素分離層よりも疎な状態で担持されている。このように改質層では、細孔の径、気孔率、およびロジウム微粒子16の密度を調整して、原料ガスが改質層の内部に十分に拡散できるように図っている。このようにロジウム微粒子16の分散性を高め、原料ガスが十分に拡散できるように構成することで、原料ガスとロジウム微粒子との接触機会が増え、改質反応を促進することができる。ここでは、改質層と水素分離層とで細孔の径および気孔率が異なる場合を例示したが、水素分離用複合材22はかかる態様に限らず、双方の層で同じ構造の多孔質支持体を用いて形成しても差し支えないことはいうまでもない。

さらに、水素分離用複合材22では、改質層と水素分離層とでセラミック微粒子の組成をも変えている。水素分離層では、パラジウム微粒子14を細孔を塞ぐ状態で確実に担持するため、パラジウム微粒子14と非常になじみやすい性質を有するアルミナ粒子をセラミック微粒子13として用いている。一方、改質層では、ロジウム微粒子の触媒活性向上し、改質反応を促進する性質を有するセリア粒子をセラミック微粒子15として用いている。こうすることで、各層の改質作用、水素分離作用がより効果的に働くようになる。ここに挙げた

のは、一例に過ぎず、各層ごとに、上述の効果を有するセラミック微粒子を担持する物質の種類に応じて選択することができる。なお、改質層と水素分離層とで同じ組成のセラミック微粒子を用いて構成しても差し支えない。

水素分離用複合材 22 は、以下に示す 3 通りの製造方法により製造すること 5 ができる。図 20 は水素分離用複合材 22 の製造方法 D の工程図である。この 製造方法では、水素分離金属を担持した多孔質支持体と触媒を担持した多孔質 支持体とを別個に製造し（ステップ S50、S52）、両者を接合して一体化す る（ステップ S54）。接合は、2 種類の多孔質支持体を合わせて焼成すればよ い。水素分離金属を担持した多孔質支持体および触媒を担持した多孔質支持体 10 の製造方法は、第 1 実施例で説明した製造方法 A～製造方法 C（図 4～図 6 参 照）をそれぞれ用いることができる。かかる製造方法によれば、水素分離層と 改質層とを別個に製造するため、各層の構造をその作用効果に適した状態にし やすい利点がある。

図 21 は水素分離用複合材 22 の製造方法 E の工程図である。この製造方法 15 では、水素分離層および改質層をまとめて製造する点で製造方法 D と相違する。 即ち、製造方法 E では、まず、水素分離金属、触媒、セラミック微粒子および 有機溶媒の混合物を生成する（ステップ S60）。水素分離層と改質層とでセラ ミック微粒子の組成を変える場合には、それぞれに用いられる 2 種類のセラミ 20 ック微粒子を混合する。この際、2 種類のセラミック微粒子は比重が異なるこ とが望ましい。

なお、この工程に先だって、セラミック微粒子に予め水素分離金属、触媒を 担持させておくことも好ましい。水素分離層にパラジウムおよびアルミナ粒子、 改質層にロジウムおよびセリウム粒子を用いて多孔質支持体を構成する場合など、 各層の組成を変える場合には、この組み合わせでパラジウム、ロジウムを予め 25 担持させた上で有機溶媒と混合すれば、両者を比較的容易に層状に形成するこ

とが可能となる利点がある。

こうして生成された混合物を遠心分離により、水素分離金属、触媒を分離した後（ステップS62）、成形して焼成する（ステップS64）。混合物に比重の異なる2種類のセラミック微粒子が含まれている場合は、これらの微粒子も
5 水素分離金属、触媒に併せて分離される。当然のことながら、水素分離金属の比重が触媒の比重よりも大きい場合には、水素分離層のセラミック微粒子の比重を改質層のセラミック微粒子の比重よりも大きくしておく必要があり、水素分離金属と触媒の比重の大小関係が逆の場合には各層のセラミック微粒子の比重の大小関係もこれに併せておく必要がある。製造方法Eによれば、水素分離
10 層と改質層とを一度に製造できるため、水素分離用複合材22の製造工程を簡略化することができ、製造コストを低減することができる利点がある。

図22は水素分離用複合材22の製造方法Fの工程図である。多孔質支持体に水素分離金属と触媒とを順次含浸させる製造方法である。まず、多孔質支持体を製造し（ステップS70）、水素分離金属の溶液を含浸させる（ステップS
15 72）。次に、流体圧を利用して水素分離金属を多孔質支持体内部で移動させる（ステップS74）。本実施例では、多孔質支持体の一面からガスを吹き付けるものとした。ガスを吹き付けると、その圧力によって含浸された溶液は多孔質支持体の細孔内を移動し、ガスが吹き付けられた面と逆側の面に集められる。この状態で多孔質支持体を乾燥させ、水素分離金属を析出させることにより水
20 素分離層が形成される（ステップS76）。

ステップS74は含浸された溶液を多孔質支持体の内部で偏らせる目的で行う処理であるため、ガスを吹き付ける場合には、溶液を移動させるのに足る圧力、かつガスが他方に吹き抜けない程度の圧力で吹き付ける必要がある。ステップS74の処理は、この他、一方の面から脱気するものとしてもよいし、多孔質支持体の両面に圧力差がある環境に置くことによっても実現できる。
25

こうして水素分離層が形成された後、多孔質支持体に触媒の溶液を含浸させ（ステップS78）、乾燥させて触媒を析出させれば改質層を形成することができる（ステップS80）。なお、改質層を形成する際には、流体圧により溶液を移動させる処理を施す必要はない。

5 こうして製造された水素分離用複合材22を用いた燃料ガス生成装置10Aについては、ガス流路を第1実施例と同様の構成で設けることが望ましい。この場合、原料ガスが供給される側に改質層が接触するように水素分離用複合材22を配置することが好ましいことはいうまでもない。

10 以上で説明した第2実施例の燃料電池システムによれば、水素分離用複合材22の内部で改質反応と水素分離とを行うことができるため、燃料ガス生成装置10Aの構造を簡素化することができ、装置の小型化を図ることができる。また、水素分離用複合材22は、第1実施例と同様に高い水素分離性能を有しており、かかる効果は第2実施例でも同様に得られる。

15 なお、第2実施例には、第1実施例における種々の変形例を適用することも可能である。例えば、水素分離層を第1の変形例で示した構造とすることもできる（図10参照）。かかる水素分離用複合材は、例えば、製造方法Dにおいて、水素分離金属を担持した多孔質触媒を形成した後、この多孔質触媒を焼成して水素分離金属を膜状に担持させてから、改質層を接合することによって製造することができる。また、第2実施例の水素分離用複合材22を、図12に示したように凹凸を有する形状に成形したり、図13に示したように機械的強度を確保可能な多孔質支持体と接合することも好適である。

20 第2実施例では、水素分離金属と触媒とが層状に担持されている水素分離用複合材22を例示した。一つの多孔質支持体内部で改質反応と水素分離とを同時に行わせるためには、水素分離金属と触媒とを必ずしも層状に備える必要はなく、両者を多孔質支持体内部にランダムに混在させる態様で水素分離用複合

材を形成するものとしてもよい。これは、製造方法Eにおいて、遠心分離による工程を省略すれば容易に実現することができる。

H. 水素生成分離機構の構成例：

5 以上 の 実 施 例 に お い て 、 改 質 装 置 と し て 説 明 し た ユ ニ ッ ト の 内 部 構 成 に つ いて 更 に 詳 細 に 説 明 す る 。 図 2 で は 、 改 質 装 置 1 0 の 内 部 構 成 と し て 、 改 質 部 1 1 と 分 離 用 複 合 材 1 2 と か ら 構 成 さ れ る 例 を 模 式 的 に 示 し た 。 以 下 の 説 明 で は 、 原 料 ガ ス か ら 改 質 反 応 等 に よ っ て 水 素 を 含 む 混 合 ガ ス を 生成 す る 部 分 と 、 混 合 ガ ス か ら 水 素 を 分 離 す る 部 分 と を 一 体 的 に 構 成 し た 例 を 示 す (以 下 、 「 水 素 生成 分 離 機 構 」 と 呼 ぶ) 。 改 質 装 置 は 、 生成 分 離 機 構 を 中 心 と し て 、 そ れぞれ 原 料 ガ ス 、 パ ー ジ ガ ス の 供 給 、 反 応 後 の 混 合 ガ ス や 燃 料 ガ ス の 排 出 機 構 、 化 学 反 応 に 必 要 な 温 度 を 保 つ 機 構 な ど を 備 え る こ と に よ り 構 成 さ れ る 。

10

15 図 2 3 は 水 素 生成 分 離 機 構 の 分 類 を 示 す 説 明 図 で ある 。 上 段 に は 、 流 路 構 成 、 流 路 を 流 れ る ガ ス の 種 類 な ど に よ る 分 類 を 示 し た 。 下 段 に は 、 付 加 的 な 機 構 の 種 類 に よ る 分 類 を 示 し た 。 図 示 す 通 り 、 流 路 構 成 と し て は 、 单 管 、 二 重 構 造 を 有 す る 二 重 管 、 お よ び 多 孔 質 モ ノ リ ス の 内 部 に 形 成 さ れ た 流 路 を 用 い る 場 合 に 大 き く 分 類 で き 、 そ れぞれ に つ い て 、 湾 曲 部 の な い 直 管 と し て 流 路 を 構 成 す る 場 合 と 、 湾 曲 部 を 有 す る 屈 曲 管 と し て 流 路 を 構 成 す る 場 合 と に 分 類 で き る 。 さ ら に 、 各 流 路 構 成 に つ い て 、 流 路 内 に パ ー ジ ガ ス を 流 す 場 合 と 、 原 料 ガ ス を 20 流 す 場 合 と に 分 類 で き る 。 前 者 は 流 路 内 に パ ー ジ ガ ス を 流 す こ と に よ り 、 流 路 外 か ら 流 路 内 に 水 素 を 抽 出 す る 構 成 で あ る 。 後 者 は 流 路 内 で 改 質 反 応 等 の 水 素 生成 反 応 を 行 わ せ 、 流 路 外 に パ ー ジ ガ ス を 流 し て 水 素 を 抽 出 す る 構 成 で あ る 。 以 下 の 実 施 例 で は 、 上 述 し た 分 類 に つ い て 代 表 的 な も の に 対 し 、 具 体 的 な 構 成 例 を 示 す 。 例 示 す 構 成 と 分 類 と の 対 応 を 図 2 3 中 に 示 し た 。 図 2 3 中 に お い 25 て 空 白 の 分 類 は 、 具 体 的 に 例 示 す 構 成 か ら 類 推 可 能 な 構 成 で あ る た め 、 例 示

を省略したものである。実現不可能な分類を意味するものではない。

付加的な機構としては、流れを制御する仕切り板、攪拌機、取り外し部が挙げられる。また、これらの各機構が設けられている部位に流れるガスの種類がページガスである場合と原料ガスである場合とに分類される。以下の実施例では、図23に示す対応関係でこれらの分類中の代表的な構成を例示する。

H 1. 構成 1（湾曲部を有しない単管を用いた構成 1）：

図24は構成1としての水素生成分離機構100の構成を示す説明図である。

図24（a）は、機構の外観斜視図である。図24（b）は対称面で切断した断面図である。図示する通り、水素生成分離機構100は、本体101と複数の分離管110から構成される。本体101は、多孔質材料のモノリスで円柱状に形成されている。多孔質材料には、改質触媒が担持されている。本体101には、原料ガス供給口102が接合されており、多孔質の細孔に炭化水素等の原料ガスが供給される。この原料ガスは、多孔質材料に担持された改質触媒の作用により、改質反応を生じ、水素を含有した混合ガスを生成する。

本体101には、端面104から軸方向にモノリスを貫通する孔105が複数設けられている。この孔105は、分離管110の径に対し若干余裕のある径となっている。分離管110は、この孔105に挿入されている。図25は分離管110の構成を示す説明図である。分離管110は先に第1実施例、第2実施例で説明した水素分離用複合材を用いて形成されている。即ち、図25（a）に示す通り、分離管110は円管状の多孔質支持体111の表面にパラジウムを担持した分離膜112が設けられている。分離膜112の形成方法は、先に実施例で説明した種々の方法を適用できる。分離膜110の内部はページガスとしての水蒸気が流通する。構成1では、図25（a）に示す通り、中空の分離管110を用いたが、図25（b）に示すように管内部を多孔質材料で

形成してもよい。図示する通り、変形例としての分離管 110A は、円柱状に形成された多孔質支持体 111A の表面に分離膜 112 を設けることにより構成されている。変形例によれば、分離管 110A の形成が容易になるとともに、強度を向上することができる利点がある。構成 1 では、分離管 110、110
5 A のいずれを用いても構わない。

本体 101 で生成された混合ガス中の水素は、図 24 (b) に示す通り、孔 105 内で、分離管 110 内に抽出される。この水素は、バージガスとともに燃料ガスとして下流に運ばれる。本体 101 内に残ったガス、即ち、混合ガスから水素が分離された後のガスは、排出口 103 から排出される。

10 図 24 では、図示を省略したが、上述の流れを実現するため、第 1 の構成では、混合ガスが流出しないように本体 101 の表面がシールされている。また、原料ガス供給口 102 の接合部（図中の領域 A）、排出口 103 の接合部、分離管 110 を挿入する孔と分離管 110 の隙間（図中の領域 B）も、それぞれガスの漏洩を回避するようシールされている。水素生成分離機構 100 を気密性
15 のケーシングで覆うものとしてもよい。

構成 1 は、湾曲部を有しない単管の分離管 110 を挿入することにより構成されるため、製造が容易である利点がある。本体 101 で改質しつつ、分離管 110 で水素を抽出できるため、装置の小型化を図ることができる利点もある。第 1 実施例等で説明した通り、バージガスを用いることにより、水素分離効率
20 が高い利点もある。

構成 1 では、改質反応を行う本体 101 を多孔質材料のモノリスで形成した場合を例示した。本体 101 は種々の構成が適用可能である。例えば、気密性の容器内に触媒を充填して構成してもよい。構成 1 では、円柱形状の構成を例示したが、直方体など種々の形状を適用可能である。分離管 110 についても、
25 円管に限らず、種々の断面形状を適用可能である。分離管 110 の数および配

置も図 24 に示した例に拘束されるものではない。

H 2. 構成 2（湾曲部を有しない単管を用いた構成 2）：

図 26 は構成 2 としての水素生成分離機構 150 の構成を示す説明図である。

5 対称面での断面図を示した。外観は構成 1 と同じである。構成 2 は、パージガスと原料ガスの流れる部位が構成 1 と逆になる。装置の構成自体は、構成 1 と同様であり、多孔質材料のモノリスで形成された本体 151 に設けられた孔 155 に分離管 160 が挿入されている。本体 151 に接合された供給口 152 からパージガスとしての水蒸気が供給され、分離管 160 から水素を抽出した
10 後、燃料ガスとして排出口 153 から排出される。本体 151 では、化学反応は生じないため、何ら触媒は担持されていない。

図 27 は分離管 160 の構成を示す説明図である。構成 2 では、分離管 160 の内部に原料ガスを供給し、改質反応を行うため、触媒が用意されている点で構成 1 と相違する。分離管 160 は、第 1 実施例等で説明した水素分離用複合材を用いて構成されている。図 27 (a) に示す通り、多孔質支持体 161 の表面に分離膜 162 が設けられている。分離管 160 の内部には、ペレット状の改質触媒 163 が充填されている。多孔質支持体 161 があるため、改質触媒 163 は分離膜 162 に直接触れることがない。従って、運転時の振動などによって改質触媒 163 の粒が分離膜 162 に損傷を与えるおそれがないという利点がある。また、ペレット状の改質触媒 163 は、容易に詰め替え可能であるため、水素生成分離機構の整備が容易となる利点もある。

分離管 160 の触媒は多孔質支持体に担持してもよい。図 27 (b) は変形例としての分離管 160A の構成である。図示する通り、変形例の分離管 160A は、円柱状に形成された多孔質支持体の表面に分離膜 162A が形成される。多孔質支持体 161A には、改質触媒が担持されている。かかる構成を用

いれば、改質触媒を均一に担持することが容易であるとともに、分離管 160 A の強度を確保できる利点がある。

構成 2 の水素生成分離装置 150 によれば、構成 1 と同様の利点がある。構成 2 についても、構成 1 と同様の変形例を実現することが可能である。

5

H 3. 構成 3（湾曲部を有する単管を用いた構成 1）：

図 28 は構成 3 としての水素生成分離機構 200 の構成を示す説明図である。

対称面で切断した状態の斜視図を示した。構成 3 の水素生成分離機構 200 は、

本体 201 内に U 字形状の分離管 210 が貫通している。分離管 210 の構造

10 は、構成 1 の分離管 110（図 25 参照）と同じである。本体 201 には、原

料ガスの供給口 202 と排出口 203 が接合されている。本体 201 は、気密

性の容器であり、内部（図中のハッチングの部分）に改質触媒が充填されてい

る。供給口 202 から供給された原料ガスは、本体 201 内部で改質される。

分離管 210 内には、バージガスが流れしており、本体 201 で生成された水素

15 は、分離管 210 内に抽出される。

構成 3 の水素生成分離機構 200 は、比較的製造が容易であるなど、構成 1

と同様の利点を有している。分離管 210 が U 字形に湾曲しているため、熱ひ

ずみに強い利点もある。一般に改質反応は高温下で行われるため、水素生成分

離機構 200 は運転時と休止時の温度差が激しい。これらの温度差は、分離管

20 210 の伸縮を招く。構成 3 では、分離管 210 の湾曲部は本体 201 に固定

されていない自由端となっているため、分離管 210 は熱によって軸方向に比

較的自由に伸縮可能となる。従って、構成 3 は、熱応力による分離管 210 の

損傷が生じる可能性を抑制できる利点がある。湾曲部を有する分離管 210 は、

容積効率を向上することができる利点もある。つまり、湾曲部を有することに

25 より、分離管 210 は本体 201 に効率的に収納することができる。この結果、

分離管 210 が混合ガスに接触する面積を向上することができ、水素の分離効率を向上することができる。

構成 3 では、本体 201 を気密性の容器として構成した場合を例示した。本体 201 は、改質触媒が担持された多孔質材料で形成するものとしてもよい。

5

H 4. 構成 4（湾曲部を有する単管を用いた構成 2）：

図 29 は構成 4 としての水素生成分離機構 250 の構成を示す説明図である。対称面で切断した状態の斜視図を示した。構成 4 の水素生成分離機構 250 は、本体 251 内にバージガスを流し、分離管 260 内で原料ガスからの改質を行う点で構成 3 と相違する。本体 251 内は、何の触媒も担持されていない。分離管 260 の構造は、構成 2 の分離管 160（図 27 参照）と同じである。構成 4 でも、製造容易という利点、熱ひずみに強い利点、容積効率および水素分離効率に優れる利点などを有している。また、構成 2 と同様、触媒と水素分離膜の接触を回避でき、水素分離膜を保護できる利点もある。

15

H 5. 構成 5（湾曲部を有する単管を用いた構成 3）：

分離管に湾曲部を持たせて容積効率および水素分離効率を向上させる構成は、種々の態様で実現可能である。図 30 は構成 5 としての水素生成分離機構 300 の構成を示す説明図である。対称面で切断した状態の斜視図を示した。構成 5 の機構では、本体 301 内に複数の湾曲部を有する分離管 310 が貫通されている。分離管 310 の構造は、構成 2 の分離管 160（図 27 参照）と同様である。本体 301 には、供給口 302、排出口 303 が接合されている。供給口 302 から供給されたバージガスによって分離管 310 内で生成された水素が本体 301 内に抽出される。このように、複数の湾曲部を有する構造とすれば、分離管 310 の容積効率をより向上させることができ、装置の薄型化を

図ることもできる。なお、分離管 310 内にパージガスを流し、本体 301 内で改質する構成も可能である。また、分離管 310 の湾曲部の数および形状は、図示したものに限定されない。

5 H 6. 構成 6（湾曲部を有する単管を用いた構成 4）：

図 31 は構成 6 としての水素生成分離機構 350 の構成を示す説明図である。上面から見た断面図を示した。本体 351 は円形の容器であり、供給口 352、排出口 353 が接合されている。本体 351 は、供給口 352 から供給された原料ガスを改質するための改質触媒が担持されている。分離管 360 はスパイラル状に形成されており、内部にパージガスが供給される。分離管 360 の構造は、構成 1（図 25 参照）と同じである。

10 このように、連続的な湾曲部を有する構造とすれば、分離管 360 の容積効率をより向上させることができ、装置の薄型化を図ることもできる。なお、分離管 360 内で改質し、本体 351 内にパージガスを供給する構成も可能である。

H 7. 構成 7（湾曲部を有する単管を用いた構成 5）：

図 32 は構成 7 としての水素生成分離機構 400 の構成を示す説明図である。本体 401 は気密性の容器であり、供給口 402、排出口 403 が接合されている。本体 401 は、供給口 402 から供給された原料ガスを改質するための改質触媒が担持されている。分離管 410 は螺旋状に形成されており、内部にパージガスが供給される。分離管 410 の構造は、構成 1（図 25 参照）と同じである。

20 このように分離管 410 を立体的に配置するものとすれば、分離管 410 の容積効率をより向上することができ、水素の分離効率を向上することができる。

なお、多くの湾曲部を有する分離管 410 を形成する場合には、多孔質支持体として、金属の多孔質材料を用いることが望ましい。金属の延性により、分離管 410 の形成が容易になるとともに、運転中の振動による損傷を回避しやすくなる利点がある。金属の多孔質材料の適用は、構成 7 に限らず、分離管に湾曲部を設ける場合に有効である。

H 8. 構成 8（湾曲部を有しない二重管を用いた構成 1）：

図 33 は構成 8 としての水素生成分離機構 450 の構成を示す説明図である。

構成 8 の機構は、本体 451 に二重管として構成された分離管 460 が挿入されて構成されている。本体 451 には供給口 452、排出口 453 が接合されている。本体 451 は、改質触媒が充填された気密性の容器であり、供給口 452 から原料を改質する。改質触媒を担持した多孔質材料で本体 451 を形成してもよい。

分離管 460 は、一端のみが開口している外管 462 に両端が開口している内管 461 が挿入された構造となっている。外管 462、内管 461 は、それぞれ構成 1 の分離管 110（図 25 参照）と同様の構成である。外管 462、内管 461 は、それぞれ図中の右方で固定されている。内管 461 には、バージガスが供給され、外管 462 からは、本体 451 で生成された水素を抽出した燃料ガスが排出される。内管 461、外管 462 の流れは逆であってもよい。

構成 8 の機構によれば、内管 461、外管 462 がそれぞれ熱によって自由に伸縮可能な二重管として分離管 460 が構成されているため、熱ひずみによる影響をより低減することができる利点がある。また、改質反応によって生成された高温の水素を、燃料電池の運転に適した温度にまで下げつつ抽出することができる利点もある。例えば、水蒸気をバージガスとして用いる場合に、内管 461 には水蒸気でなく水を噴霧する。本体 451 で改質を行う場合、分離

管 4 6 0 は高温雰囲気中に晒されているから、その熱によって噴霧された水が気化する。水は、外管 4 6 2 中の燃料ガスから熱を吸収して気化するから、燃料ガスの温度は気化熱に応じて低下する。構成 8 では、かかる作用により、燃料ガスの温度を燃料電池の運転温度により近づけることが可能となる。

5

H 9. 構成 9（湾曲部を有しない二重管を用いた構成 2）：

図 3 4 は構成 9 としての水素生成分離機構 5 0 0 の構成を示す説明図である。本体 5 0 1 内にパージガスを流し、二重管として構成された分離管 5 1 0 で改質反応等を行う点で構成 8 と相違する。本体 5 0 1 は何ら触媒が担持されない気密性の容器である。本体 5 0 1 は、多孔質材料で形成してもよい。パージガスは供給口 5 0 2 から供給され、分離管 5 1 0 で生成された水素を抽出して排出口 5 0 3 から排出される。

分離管 5 1 0 は、構成 8 と同様、内管 5 1 1 と外管 5 1 2 の二重構造をなしでいる。原料ガスは、内管 5 1 1 に供給され、外管 5 1 2 から排出される。内管 5 1 1 、外管 5 1 2 は、それぞれ構成 2 の分離管 1 6 0 （図 2 7 参照）と同様の構造である。内管 5 1 1 、外管 5 1 2 には、それぞれ原料ガスから水素を生成するための触媒が充填されている。構成 9 では、内管 5 1 1 には改質反応用の触媒を担持し、外管 5 1 2 にはシフト反応用の触媒を担持した。原料ガスは、改質反応、シフト反応の双方を経て排出される。

構成 9 によれば、改質反応、シフト反応という 2 種類の化学反応を行うユニットを单一の構成で実現することができ、装置の小型化を図ることができる。また、反応熱の観点からの利点もある。一般に改質反応は 600 ~ 800 °C 程度の高温で行われ、シフト反応は 200 ~ 400 °C 程度の温度で行われる。燃料電池の運転温度はシフト反応の温度よりも若干低い。構成 9 によれば、パージガスと接触するのは、シフト反応を行う外管 5 1 2 であり、改質反応を行う

内管 511 はその内側に設けられている。つまり、内管 511、外管 512、本体 501 の順にガスの温度が低くなる構成となっている。従って、構成 9 は、改質、シフトの各反応を進行させる観点、および抽出される水素の温度を燃料電池の運転温度に近づける観点の双方にとって利点がある。なお、構成 9 においては、改質反応、シフト反応の組み合わせの他、外管 512 で一酸化炭素の選択酸化反応を行わせるものとしてもよい。

H 1 0. 構成 1 0（湾曲部を有しない二重管を用いた構成）：

図 3 5 は構成 1 0 としての水素生成分離機構 550 の構成を示す説明図である。構成 1 0 の機構では、分離管 560 内で单一の化学反応を行う点で構成 9 と相違する。本体 551、供給口 552、排出口 553 はそれぞれ構成 9 と同じ構造である。分離管 560 は、内管 561、外管 562 から構成され、両者ともに改質触媒が担持されている点で構成 9 と相違する。かかる構成によっても、製造容易である利点、改質部と水素分離部を一体的に構成でき装置の小型化を図ることができる利点、熱ひずみの影響を受けにくい利点がある。

H 1 1. 構成 1 1（多孔質モノリス内の流路を用いた構成）：

図 3 6 は構成 1 1 としての水素生成分離機構 600 の構成を示す説明図である。対称面での断面における斜視図を示した。構成 1 1 は、多孔質材料のモノリスで構成された生成分離管 610 が気密性のケーシング 601 に取り付けられた構造となっている。

図 3 7 は生成分離管 610 の構成を示す説明図である。図示する通り、生成分離管 610 の本体 611 は、多孔質モノリスで円柱状に構成されている。その細孔には、改質触媒が担持されている。本体 611 内部には、バージガスの流路となる孔 613 が複数設けられている。図 3 6 に示す通り、孔 613 は湾

曲部のない状態で形成されているが、湾曲部をもたせても構わない。

本体 611 の孔 613 および端面 612 には、先に第 1 実施例等で説明した水素分離用複合材によって水素分離膜が形成されている。図 36 中に太線で示した部分が水素分離膜である。図示する通り、孔 613 の内周および端面 612 を覆うように水素分離膜は形成される。分離膜は、含浸担持法、物理蒸着法、化学蒸着法など種々の方法によって形成可能である。図 37においてハッチングを付した部分は、水素分離膜が形成されず、多孔質材料が見えている部分を意味している。

構成 11 のケーシング 601 には、生成分離管 610 にガスを供給するための管が設けられている。図 36 に示す通り、生成分離管 610 の側面に原料ガスを供給し、排出する供給口 602、排出口 603 である。ケーシング 601 は、供給口 602 から供給された原料ガスが生成分離管 610 の端面 612 に漏れないよう、生成分離管 610 との接合部がシールされている。また、供給口 602 から供給された原料ガスが生成分離管 610 の周囲を通って排出口 603 にリークするのを防ぐ機構も設けられている。ケーシング 601 の軸方向には、バージガスの供給および排出を行うためのマニホールド 604、605 が設けられている。マニホールド 604 から供給されたバージガスは、図 36 中に矢印で示す通り、生成分離管 610 の孔 613 を通り抜け、本体 611 での改質により生成された水素を抽出しつつ、マニホールド 605 から排出される。

構成 11 の機構によれば、生成分離管 610 が単体のユニットで水素の生成および分離を実現するため、装置の小型化を図ることができる。多孔質モノリスの孔に水素分離膜を形成すれば済むため、製造が容易という利点もある。本体 611 を多孔質モノリスで形成するため、強度に優れる利点もある。なお、構成 11 においては、本体 611 にバージガスを供給し、孔 613 内で改質を

行うものとしてもよい。この場合には、構成 2 と同様、孔 6 1 3 内に改質触媒と充填等すればよい。

H 1 2. 構成 1 2 (仕切り板を用いた構成 1) :

5 図 3 8 は構成 1 2 としての水素生成分離機構 6 5 0 の構成を示す説明図である。主要な構成は、構成 4 と同様である。本体 6 5 1 にパージガスの流れを制御するための仕切板 6 5 4 が設けられている点で構成 4 と相違する。

構成 1 2 においては、図中に白抜きの矢印で示す通り、パージガスは供給口 6 5 3 から供給され、仕切板 6 5 4 に沿って流れた後、排出口 6 5 2 から排出 10 される。一方、原料ガスは図中に塗りつぶしの矢印で示す方向に分離管 6 6 0 内を流れる。仕切板 6 5 4 に沿ってパージガスが流れる部分では、分離管内の混合ガスとパージガスが対向流となる。先に図 7 で説明した通り、混合ガスとパージガスの流れを対向流にすれば、両者の水素分圧を拡大することができ、水素分離効率を向上することができる。構成 1 2 は、かかる作用により、水素 15 を効率的に分離することができる利点がある。なお、構成 1 2 において、分離管 6 6 0 にパージガスを流し、本体 6 5 1 に原料ガスを供給するものとしても構わない。

H 1 3. 構成 1 3 (仕切り板を用いた構成 2) :

20 図 3 9 は構成 1 3 としての水素生成分離機構 7 0 0 の構成を示す説明図である。主要な構成は、構成 8 と同様である。本体 7 0 1 にパージガスの流れを制御するための仕切板 7 0 4 が設けられている点で構成 8 と相違する。

パージガスは、二重管として構成された分離管 7 1 0 を図中に白抜きの矢印 25 で示す通り、内管から外管に向けて流れる。外管から内管に向けて流しても良い。原料ガスは、図中に矢印で示す通り、供給口 7 0 2 から供給され、仕切板

704によって複数回流れ方向を折り返された後、排出口703から排出される。仕切板704の数および形状は、図示した例に限定されない。

構成13によれば、原料ガスが分離管710に直交する方向に流れる。かかる方向に流すことにより、水素の分離効率が向上することが実験的に確認され5ている。なお、構成13においては、分離管710内で改質し、本体701にバージガスを供給するものとしてもよい。原料ガスは分離管710に厳密に直交する方向に流す様に限定されるものではなく、分離管710に対して傾きを持った方向に流しても良い。原料ガスの流れを制御する機構としては、仕切板704の他、ベーンを適用してもよい。

10

H14. 構成14（攪拌機を用いた構成）：

図40は構成14としての水素生成分離機構750の構成を示す説明図である。対称面で切断した場合の断面における斜視図を示した。主要な構成は構成3と同様である。本体751内のガスを攪拌するファン755が設けられてい15る点で構成3と相違する。

本体751には改質触媒が充填または担持されており、供給口752から供給された原料ガスは、本体751内で改質され、水素が抽出された後、排出口753から排出される。分離管760には、バージガスが供給され、本体751から水素を抽出する。

20 本体751に充填された改質触媒がファン755の回転を阻害するのを回避するため、ファン755の前面には、ゲージ754が設けられている。ファン755は本体751の外部に備えられたモータ756で駆動される。ここでは燃料電池4の運転時に生じる廃熱をペルチェ素子757で電力に変換してモータ756を駆動する例を示した。モータ756は、かかる構成に限らずバッテ25リ、燃料電池からの出力で駆動するものとしてもよい。

構成 1 4 の効果について説明する。図 4 1 はファン 7 5 5 による攪拌効果を示す説明図である。分離管 7 6 0 近傍の水素分圧の時間変化を示した。実線はファン 7 5 5 を運転した場合の変化、破線はファン 7 5 5 を使用しない場合の変化を示している。

5 運転当初（図中の状態 A）において、本体 7 5 1 内で原料が改質されて水素および一酸化炭素が生成されたものとする。この時点では、分離管 7 6 0 近傍の水素分圧は比較的高い。分離管 7 6 0 の内外の水素分圧差によって水素は徐々に分離管 7 6 0 内に抽出される。一定時間経過後の水素および一酸化炭素の分布を状態 B, C に示した。水素は分離管 7 6 0 近傍から徐々に抽出される
10 ため、ファン 7 5 5 を使用しない場合（状態 B）では、分離管 7 6 0 近傍には一酸化炭素が主として存在するようになる。つまり、分離管 7 6 0 近傍の水素分圧は、図中に破線で示す通り、時間とともに徐々に低下する。一方、ファン
15 7 5 5 によって本体 7 5 1 内の混合ガスを攪拌すれば、一定時間経過後も、分離管 7 6 0 近傍には、運転当初と同等の水素が存在し（状態 C）、水素分圧は低減しない。構成 1 4 によれば、このように本体 7 5 1 内の混合ガスを攪拌することにより、分離管 7 6 0 近傍の水素分圧の低下を抑制でき、水素の分離効率を維持することができる。

構成 1 4 においては、分離管 7 6 0 に原料ガスを供給し、本体 7 5 1 にパージガスを供給するものとしてもよい。本体 7 5 1 は触媒が充填等されないため、
20 ゲージ 7 5 4 は省略しても差し支えない。かかる構成によれば、ファン 7 5 5 は分離管 7 6 0 近傍の水素分圧を常に低い状態に維持する作用を奏するため、水素分離効率を維持することができる。

H 1 5. 構成 1 5 （取り外し部を有する構成）：

25 図 4 2 は構成 1 5 としての水素生成分離機構 8 0 0 の構成を示す説明図であ

る。対称面で切断した状態の斜視図を示した。主要な構成は、構成 4 と同様である。本体 801 には供給口 802 から排出口 803 にバージガスが流される。分離管 810 には、改質触媒が充填されており、原料ガスを改質する。但し、構成 15 は、分離管 810 に整備用の取り外し部 811 が設けられている点で構成 4 と相違する。図示する通り、分離管 810 の湾曲部は、直管部分との接合部から軸方向に引き抜き可能となっている。取り外し部 811 を引き抜くことにより、この部分に充填された触媒の交換などの整備を容易に行うことができる。取り外し部 811 を引き抜けば、分離管 810 の直管部分内の触媒の交換も容易となる。

10 本体 801 は、かかる整備を可能にするために、取り外し部 811 を引き抜く側に蓋体 804 が設けられている。整備時には、蓋体 804 をはずして取り外し部 811 を引き抜く。気密性を保つように蓋体 804 と本体 801 の間はシールされている。

構成 15 の機構によれば、水素分離効率の向上など構成 4 と同様の利点がある他、整備性に優れる利点がある。分離管 810 に触媒が充填または担持されている構成に適用するときに有効である。分離管 810 にバージガスを流し、本体 801 で改質を行う構成に適用することも可能である。なお、構成 15 においては、湾曲部の上下流で取り外しが可能な種々の構成を適用可能である。図 42 では、軸方向に引き抜く構成を例示したが、これに限られるものではない。

20

H 16. 構成 16 (熱応力抑制機構を用いた構成) :

図 43 は構成 16 としての水素生成分離機構 900 の構成を示す説明図である。対称面で切断した断面図を示した。運転時の熱によって水素分離管が破損することを回避する熱応力抑制機構として、ベローズを用いた場合を例示した。

水素生成分離機構 900 は、多孔質モノリス 950 と水素分離管 910 とが、ケースに組み込まれて構成される。多孔質モノリス 950 は、改質触媒が担持されている。水素分離管 910 は、水素分離金属を担持した多孔質支持体で形成された管である。これらの構成は、構成 1（図 24 参照）と同じである。

5 ケースは、両端が開口した本体 901 の両端にカバー 901A、901B がボルト 901C で締結されて構成される。本体 901 とカバー 901A、901B との間には、バージガスと混合ガスのリークを防ぐ隔離板 930、931 が挿入される。水素分離管 910 は、両端の開口部に S U S 管 911 がとりつけられ、それぞれ隔離板 930、931 に設けられた孔に連接される。バージ 10 ガスが供給される側の隔離板 930 には、ベローズ 920 を介して連接される。

隔離板 930、931 で仕切られた内側の部分は、原料ガスの流路となる。図示する通り、供給口 902M から供給された原料ガスは、ベローズ 920 の周囲を通って、多孔質モノリス 950 に供給される。多孔質モノリス 950 の入口付近には、流量分布の偏りを抑制するため、複数のオリフィスを有するバッフル板 906 が設けられている。多孔質モノリス 950 を通った原料ガスは、排出口 903M から排出される。バッフル板 906 は、S U S 管 911 の動きを所定範囲に規制するガイドの機能も果たしている。これにより、振動に対する強度を向上することができる。

隔離板 930、931 で仕切られた外側の部分は、バージガスの流路となる。図示する通り、供給口 902P から供給されたバージガスは、ベローズ 920 を通って水素分離管 910 に供給され、排出口 903P から排出される。ベローズ 920 の入口近傍には、バージガスの流量分布の偏りを抑制するため、複数のオリフィスを有するバッフル板 905 が設けられている。なお、バッフル板 905、906 の各オリフィスの径は、ほぼ均一な流量分布が得られるよう、各部位ごとに実験等により設定される。オリフィスの径は、一定である必要は

ない。

構成 1 6 の水素生成分離機構 9 0 0 によれば、ベローズ 9 2 0 により、熱応力を抑制することができる。運転時には、この機構は高温となるから、水素分離管 9 1 0 には熱ひずみが生じる。水素分離管 9 1 0 の両端が拘束されている
5 場合には、この熱ひずみによって熱応力が生じる。これに対し、構成 1 6 では、ベローズ 9 2 0 が熱ひずみに応じて伸縮するため、熱応力を抑制できる。従つて、熱応力による水素分離管 9 1 0 の破損等を回避することができる。

構成 1 6 の水素生成分離機構 9 0 0 では、バッフル板 9 0 5, 9 0 6 の作用により、パージガスおよび原料ガスを偏りなく供給することができる。パージガス、原料ガスの配管断面積よりも、多孔質モノリス 9 5 0 、水素分離管 9 1 0 の断面積が大きい場合には、部位によってガスの流れ易さに差違が生じることが多い。かかる差違は、流量分布の偏りを招く。バッフル板 9 0 5, 9 0 6 を設けることによって、かかる偏りを抑制することができる。ほぼ均一にガスを供給することにより、化学反応および水素分離の効率を向上することができる
15 る。

構成 1 6 のベローズ 9 2 0 およびバッフル板 9 0 5, 9 0 6 は、必要に応じて選択的に適用可能である。ベローズ 9 2 0 を省略した構成としてもよいし、バッフル板 9 0 5, 9 0 6 を省略した構成としてもよい。構成 1 6 では、ベローズ 9 2 0 に代えて、その他の伸縮機構を適用してもよい。

20

H 1 7. 構成 1 7 (熱応力抑制機構の変形例) :

図 4 4 は構成 1 7 としての水素生成分離機構 9 0 0 A の構成を示す説明図である。熱応力抑制機構として、構成 1 6 のベローズに代えて、高圧水蒸気層を備える場合を例示した。

25 水素生成分離機構 9 0 0 A は、ガスの供給側に 2 枚の隔離板 9 3 0 A, 9 3

0 B が設けられている。本体 9 0 1 と連結部 9 0 1 D とが隔壁板 9 3 0 B を挟んで連結されている。連結部 9 0 1 D はカバー 9 0 1 A と隔壁板 9 3 0 A を挟んで連結されている。連結部 9 0 1 D には、水蒸気が供給される。この水蒸気の圧力は、バージガスおよび原料ガスの圧力よりも高く設定されている。

- 5 水素分離管 9 1 0 は、排出側の隔壁板 9 3 1 によって方持ち支持されている。他端は自由端であり、隔壁板 9 3 0 A、9 3 0 B を貫通して開口している。供給口 9 0 2 P から供給されたバージガスは、図示する通り、水素分離管 9 1 0 の各開口部から管内に流れ込む。その他の部分の構成は構成 1 6 と同じである。
連結部 9 0 1 D の水蒸気層は、隔壁板 9 3 0 A、9 3 0 B とともに、バージガスと原料ガスとがリークするのを防止する隔壁機構として作用する。水素分離管 9 1 0 と隔壁壁 9 3 0 A、9 3 0 Bとの間に隙間が存在したとしても、水蒸気の圧力がバージガス、原料ガスよりも高いため、これらのガスは水蒸気層に流れ込まない。

- 15 構成 1 7 の水素生成は、水素分離管 9 1 0 の一端が自由端となっているため、熱応力が生じない。また、水蒸気層の作用により、水素分離管 9 1 0 の一端を自由端としつつ、バージガスと原料ガスのリークを容易に防止することができる。

- 20 構成 1 7 では、水素分離管 9 1 0 に他の材質による管を連結して、隔壁壁 9 3 0 B、9 3 0 A を貫通可能な長さとしてもよい。連結部 9 0 1 D には、水蒸気以外の不活性ガスを種々適用できる。連結部 9 0 1 D に代えて、ガスケット等によるシールを施すものとしてもよい。

構成 1 7 では、バッフル板を省略した構成を例示した。流量分布の均一化を図るため、必要に応じてバッフル板を設けることもできる。

- 25 H 1 8. 構成 1 8 (熱応力抑制機構の変形例) :

図45は構成18としての水素生成分離機構900Bの構成を示す説明図である。熱応力抑制機構として、構成16のベローズに代えて、スライド管を用いる場合を例示した。

図示する通り、本体901とカバー901Aの間に挿入される隔離板930には、水素分離管910Bよりも若干径の大きい外管910Cが連接される。
5 水素分離管910Bは、この外管910Cに一端が挿入され、他端は排出側の隔離板931に連接される。外管910Cと水素分離管910Bとの間はシールされている。外管910Cの材料は水素分離管910Bと同じ材料でも異なる材料でもよい。供給口902Pから供給されたバージガスは、隔離板930
10 から外管910Cを通って、水素分離管910Bに供給される。その他の部位の構成は、構成16と同じである。

構成18の水素生成分離機構900Bは、水素分離管910Bの自由端が外管910C内でスライド可能である。従って、水素分離管910Bに熱ひずみが生じても、熱応力を生じない。

15 構成18では、バッフル板を省略した構成を示した。流量分布の均一化を図るため、必要に応じてバッフル板を設けることも可能である。

H19. 構成19（流量平均化機構の変形例）：

図46は構成19としての水素生成分離機構の構成を示す説明図である。バ
20 ページガスの供給口近傍のみを示した。その他の部分は、構成16と同じである。

供給されるガスの流量分布を平均化する機構として、構成16のバッフル板に代えて、構成19は、偏向板905Aを備える。供給口902Pから供給されたバージガスは、偏向板905Aで流れの方向が軸方向から周方向に約90度偏向される。偏向板905Aは多段階に設けられており、バージガスは、これ
25 らの偏向板905Aによって、流量分布の平均化が図られる。従って、各水

素分離管にはほぼ同等のパージガスが供給される。

構成 1 9 では、3カ所に偏向板 9 0 5 A を設けた場合を例示した。偏向板 9 0 5 A の数および位置は流量分布の平均化の観点から、種々設定可能である。

構成 1 9 では、パージガスの供給側に偏向板を設けたが、原料ガスの供給側に
5 設けることも可能である。

構成 1 9 では、軸方向にパージガスが供給される場合を例示した。構成 1 6 のように周方向から供給される場合に適用してもよい。逆に、構成 1 6 において、図 4 6 に示したような軸方向の供給口を設けるものとしてもよい。流量の平均化機構と、熱応力抑制機構とは、構成 1 6 ~ 1 9 に示した種々の機構を適
10 宜組み合わせて適用可能である。

以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を探ることができるこ
とはいうまでもない。

15

産業上の利用可能性

本発明は、炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒドなど水素原子を含有する所定の原料から水素リッチな燃料ガスを生成する装置において、水素を分離する性能の向上、装置の小型化を図るために適用できる。

請求の範囲

1. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材であって、

多孔質支持体と該多孔質支持体に担持された水素分離金属とを有し、

該水素分離金属は、前記多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されるととも

5 に、該多孔質支持体の細孔を該多孔質支持体内部で塞ぐ状態で、担持されるこ

とを特徴とする水素分離用複合材。

2. 前記水素分離金属が、前記細孔内部に膜状に担持されることを特徴

とする請求の範囲 1 記載の水素分離用複合材。

10

3. さらに、前記多孔質支持体内部の細孔に、所定の原料から水素を生

成する化学反応に適用可能な触媒が担持されていることを特徴とする請求の範

囲 1 記載の水素分離用複合材。

15

4. 前記水素分離金属と、前記触媒とが前記多孔質支持体内部に層状に

担持されることを特徴とする請求の範囲 3 記載の水素分離用複合材。

5. 前記触媒は、前記多孔質支持体内部に前記水素分離金属よりも疎な

状態で担持されることを特徴とする請求の範囲 4 記載の水素分離用複合材。

20

6. 前記水素分離金属が担持された層と、前記触媒が担持された層とで、

前記多孔質支持体の物理的構造が異なることを特徴とする請求の範囲 5 記載の

水素分離用複合材。

25

7. 前記水素分離金属が担持された層と、前記触媒が担持された層とが

異なる組成の多孔質支持体で形成されることを特徴とする請求の範囲 4 記載の水素分離用複合材。

8. 厚み方向に凹凸を有する形状をなしていることを特徴とする請求の範囲 1 記載の水素分離用複合材。

9. さらに、厚み方向の少なくとも一方の面において、機械的強度を確保可能な厚みを有する多孔質材料と接合されたことを特徴とする請求の範囲 1 記載の水素分離用複合材。

10

10. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材であって、多孔質支持体と該多孔質支持体に担持された水素分離金属とを有し、該水素分離金属は、前記多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されるとともに、主として該多孔質支持体内部の細孔に担持されることを特徴とする水素分離用複合材。

11. 前記水素分離金属が、前記細孔内部に膜状に担持されることを特徴とする請求の範囲 10 記載の水素分離用複合材。

20

12. さらに、前記多孔質支持体内部の細孔に、所定の原料から水素を生成する化学反応に適用可能な触媒が担持されていることを特徴とする請求の範囲 10 記載の水素分離用複合材。

25

13. 前記水素分離金属と、前記触媒とが前記多孔質支持体内部に層状に担持されることを特徴とする請求の範囲 12 記載の水素分離用複合材。

14. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

多孔質支持体を形成する工程と、

5 前記多孔質支持体の細孔に担持されるべき被担持物質を含有する溶液を生成する工程と、

前記多孔質支持体を前記溶液中に含浸させた上で、主として該多孔質支持体の細孔内に該被担持物質を析出させる工程とを備える製造方法。

10 15. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

多孔質支持体を形成する工程と、

前記多孔質支持体の細孔に担持されるべき被担持物質を該多孔質支持体の細孔径と同等またはそれ未満に微細化するとともに有機溶媒と混合して、該細孔15 中に浸透可能な粘度のペーストを生成する工程と、

前記多孔質支持体に前記ペーストを塗布した後、焼成して主として該多孔質支持体の孔内に該被担持物質を担持させる工程とを備える製造方法。

16. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

多孔質支持体を構成する微粒子、担持されるべき被担持物質の微粒子、および有機溶媒の混合物を生成する工程と、

該混合物を成形し、焼成して、主として前記多孔質支持体の孔内に前記被担持物質を担持させる工程とを備える製造方法。

17. 前記混合物を生成する工程に先立って、前記被担持物質の微粒子を前記多孔質支持体を構成する微粒子に担持せしめる工程を備える請求の範囲
16 記載の製造方法。

5 18. 気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

水素分離金属を細孔内に担持した多孔質支持体を形成する工程と、
該多孔質支持体を、さらに焼成することにより、該細孔内に前記水素分離金属の膜を形成する工程とを備える製造方法。

10

19. 所定の原料から化学反応によって水素を含む混合ガスを生成しつつ、該混合ガス中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

15 (a) 水素分離金属を細孔内に担持した第1の多孔質支持体を形成する工程と、

(b) 前記化学反応に適用される触媒を細孔内に担持した第2の多孔質支持体を形成する工程と、

(c) 該第1および第2の多孔質支持体を接合し一体化する工程とを備える製造方法。

20

20. 請求の範囲19記載の製造方法であって、前記工程(c)に先立って、前記第1の多孔質支持体を焼成し、該多孔質支持体の細孔内部に前記水素分離金属の膜を形成する工程を備える製造方法。

25

21. 所定の原料から化学反応によって水素を含む混合ガスを生成しつ

つ、該混合ガス中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

多孔質支持体を構成する微粒子、水素分離金属の微粒子、前記化学反応に適用される触媒の微粒子、および有機溶媒の混合物を生成する工程と、

5 遠心分離により前記混合物中の各微粒子の分布を偏らせる工程と、

該混合物を成形し、焼成する工程とを備える製造方法。

22. 前記多孔質支持体を構成する微粒子には、比重の異なる少なくとも2種類の微粒子が含まれることを特徴とする請求の範囲21の製造方法。

10

23. 所定の原料から化学反応によって水素を含む混合ガスを生成しつつ、該混合ガス中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材の製造方法であって、

多孔質支持体を形成する工程と、

15 該多孔質支持体に水素分離金属または前記化学反応に適用される触媒の一方を含有した溶液を含浸させる工程と、

該溶液が含浸した多孔質支持体を、厚み方向の一面に作用する流体圧と他方の面に作用する流体圧との間に格差がある条件、および厚み方向に遠心力が作用する条件の少なくとも一方を満足する環境下におくことによって、前記溶液の厚み方向の分布を偏らせた後、溶液に含有された成分を析出させる工程と、

20 前記水素分離金属および触媒の他方を含有した溶液を前記多孔質支持体に含浸させた後、細孔内で析出させる工程とを備える製造方法。

24. 所定の原料から水素リッチな燃料ガスを生成する燃料ガス生成裝

25 置であって、

気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材と、
該水素分離用複合材に、前記原料から化学反応によって生成された水素を含
む混合ガスを供給する供給部と、

該水素分離用複合材で分離された水素が抽出される抽出部とを備え、

5 前記水素分離用複合材は、

多孔質支持体と、該多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されて該多孔質
支持体内部の細孔に担持された水素分離金属とを有する燃料ガス生成装置。

25. 請求の範囲 24 記載の燃料ガス生成装置であって、

10 前記水素分離用複合材は、更に、所定の原料から水素を生成する化学反応に
適用される触媒を担持した触媒層を備え、

該水素分離用複合材は、前記触媒が担持された層が前記供給部側に接する状
態で配置されている燃料ガス生成装置。

15 26. 請求の範囲 24 記載の燃料ガス生成装置であって、

前記供給部は、前記混合ガスを供給する流路の断面積が下流ほど狭くなる構
造をなし、

前記抽出部は、前記燃料ガスを運搬する流路の断面積が下流ほど広くなる構
造をなしている燃料ガス生成装置。

20

27. 請求の範囲 24 記載の燃料ガス生成装置であって、

水素を運搬する運搬ガスを前記抽出部に流す運搬ガス供給部を備え、

該運搬ガスの流れ方向が、前記供給部における混合ガスの流れ方向と対向す
る燃料ガス生成装置。

25

28. 請求の範囲 2 7 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記供給部は、原料と水蒸気とを混合して前記混合ガスを生成する機構であ
り、
前記運搬ガスは水蒸気である燃料ガス生成装置。

5

29. 請求の範囲 2 7 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記供給部は、原料から前記混合ガスを生成する機構であり、
前記運搬ガスは該原料を気化させたガスである燃料ガス生成装置。

10 30. 所定の原料から水素リッチな燃料ガスを生成する燃料ガス生成裝
置であって、

　　気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材と、
　　該水素分離用複合材に、前記原料から化学反応によって生成された水素を含
む混合ガスを供給する供給部と、

15 該水素分離用複合材で分離された水素が抽出される抽出部とを備え、
　　前記供給部および抽出部は、供給部の水素分圧が抽出部の水素分圧よりも高
く、かつ、供給面の全圧が抽出面の全圧よりも低くなるよう圧力が調整されて
いる燃料ガス生成装置。

20 31. 所定の原料を燃料ガス生成装置で分解して生成された水素を含む
燃料ガスを用いて発電を行う燃料電池システムであって、

　　請求の範囲 2 4 記載の燃料ガス生成装置と、
　　低温型の燃料電池と、
　　該燃料ガス生成装置で生成された燃料ガス中の水蒸気分圧を、所定の値以下
25 に低減して前記燃料電池に供給する湿度低減部を備える燃料電池システム。

32. 所定の原料を燃料ガス生成装置で分解して生成された水素を含む燃料ガスを用いて発電を行う燃料電池システムであって、
請求の範囲 2 4 記載の燃料ガス生成装置と、
5 高温型の燃料電池とを備える燃料電池システム。

33. 所定の原料から燃料電池用の燃料ガスを生成する燃料ガス生成装置であって、

前記原料から水素を含む混合ガスを生成する化学反応部と、
10 所定の運搬ガスを流すことにより、該混合ガスから分離された水素を運搬する運搬流路とを備え、
前記化学反応部および運搬流路の一方の要素は、気体中の水素を選択的に透過する水素分離用複合材によって、他方の要素内に形成された管状流路であり、
該水素分離用複合材は、

15 多孔質支持体と、該多孔質支持体の細孔の径よりも微細化されて該多孔質支持体内部の細孔に担持された水素分離金属とを有する燃料ガス生成装置。

34. 請求の範囲 3 3 記載の燃料ガス生成装置であって、

前記一方の要素は、前記水素分離用複合材で形成された管であり、該管が他
20 方の要素の内部に貫通する状態で設けられた燃料ガス生成装置。

35. 請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置であって、

前記運搬流路は前記管で構成され、
前記化学反応部は、触媒を担持するとともに、前記運搬流路となる管を挿入
25 する孔を設けた多孔質材料のモノリスで構成された燃料ガス生成装置。

3 6 . 前記化学反応部は、前記管内に触媒を担持して構成されている請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置。

5 3 7 . 前記管は、前記他方の要素の内部で湾曲部を有する形状をなす請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置。

3 8 . 前記管を構成する水素分離用複合材は、金属の多孔質材料を前記多孔質支持体とする複合材である請求の範囲 3 7 記載の燃料ガス生成装置。

10

3 9 . 前記管は、該湾曲部を取り外し可能な機構を備える請求の範囲 3 7 記載の燃料ガス生成装置。

4 0 . 前記管は一端が開口した外管に、両端が開口した内管を挿入した
15 二重管である請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置。

4 1 . 請求の範囲 4 0 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記化学反応部は、前記二重管において、前記内管に改質反応用の改質触媒
を備え、外管に一酸化炭素低減反応用の触媒を備えた構成である燃料ガス生成
20 装置。

4 2 . 請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記管が貫通する前記他方の要素の内部には、その内部流れについて、該管
内の流れ方向と同方向の速度成分を抑制する抑制機構を備える燃料ガス生成裝
25 置。

4 3 . 前記管が貫通する前記他方の要素の内部のガスを攪拌する攪拌機構を備える請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置。

5 4 4 . 請求の範囲 3 4 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記管の両端には、前記混合ガスと運搬ガスとを隔離する隔離機構が備えられ、

前記管の少なくとも一端には、該管の熱応力を抑制する抑制機構が備えられる燃料ガス生成装置。

10 4 5 . 請求の範囲 4 4 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記管は、一端が前記隔離機構を貫通し、前記抑制機構として作用する自由端となるよう支持されている燃料ガス生成装置。

15 4 6 . 請求の範囲 4 5 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記抑制機構が設けられている側の隔離機構は、前記混合ガスおよび運搬ガスよりも高圧の不活性ガスを両者間に供給する高圧ガス層である燃料ガス生成装置。

20 4 7 . 請求の範囲 4 4 記載の燃料ガス生成装置であって、
前記抑制機構は、前記管および該抑制機構を含む全長が略一定となるよう、熱ひずみを吸収する伸縮機構である燃料ガス生成装置。

4 8 . 請求の範囲 3 3 記載の燃料ガス生成装置であって、
25 貫通孔が形成された多孔質材料のモノリスを有し、

該貫通孔の周囲の多孔質内には前記水素分離金属が担持された水素分離層が形成され、

該多孔質内の前記水素分離層を除く部分には前記化学反応に適用される触媒が担持された触媒担持部が形成され、

- 5 該触媒担持部が前記化学反応部、前記水素分離層および貫通孔が前記運搬流路となる燃料ガス生成装置。

4 9 . 請求の範囲 3 3 記載の燃料ガス生成装置であって、

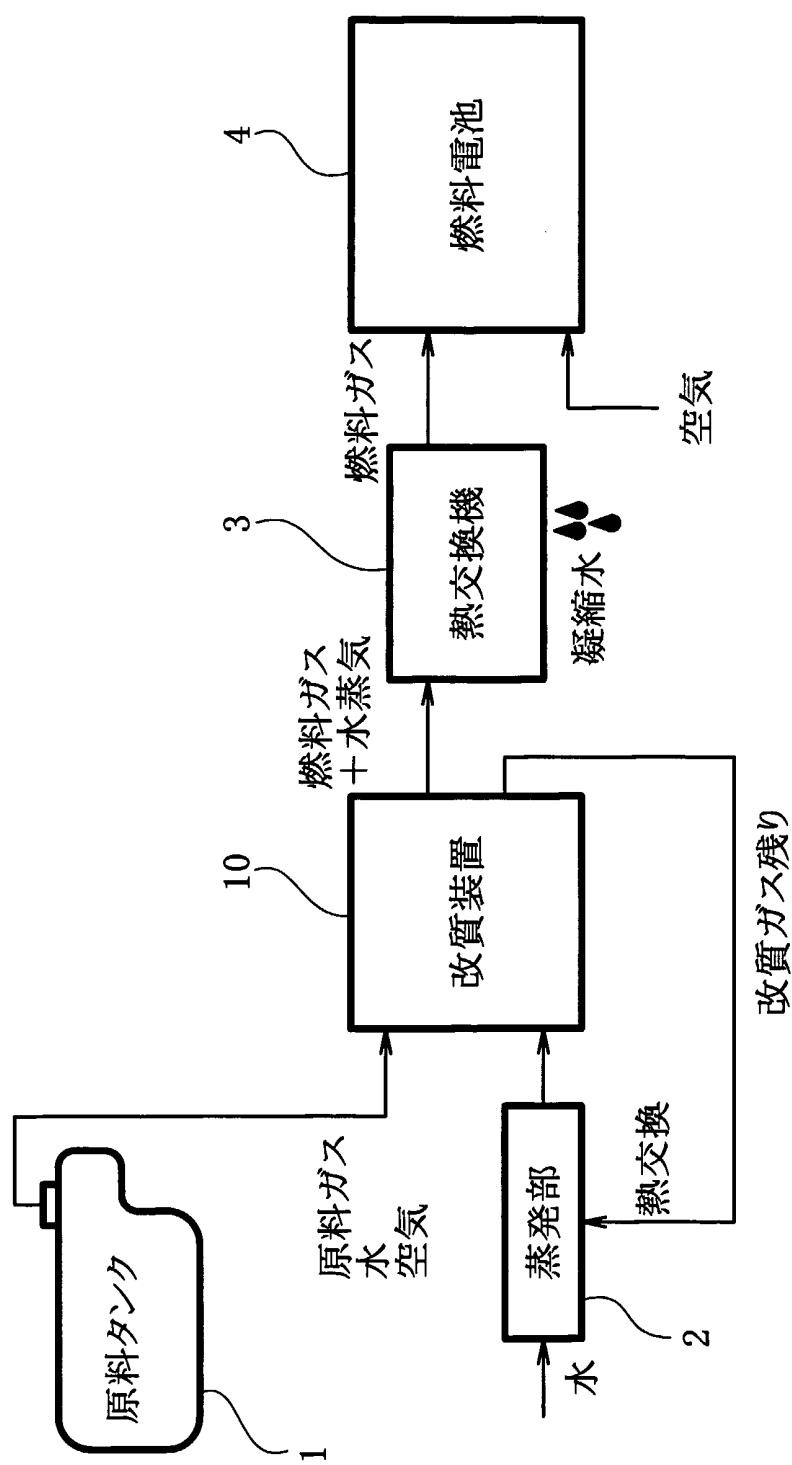
前記化学反応部に前記原料を気化させた原料ガスを供給する原料供給機構と、

- 10 前記運搬流路に前記運搬ガスを供給する運搬ガス供給機構とを備え、

前記原料供給機構および運搬ガス供給機構の少なくとも一方には、該化学反応部または前記運搬流路への流量分布の偏りを抑制する流量平均化機構を備える燃料ガス生成装置。

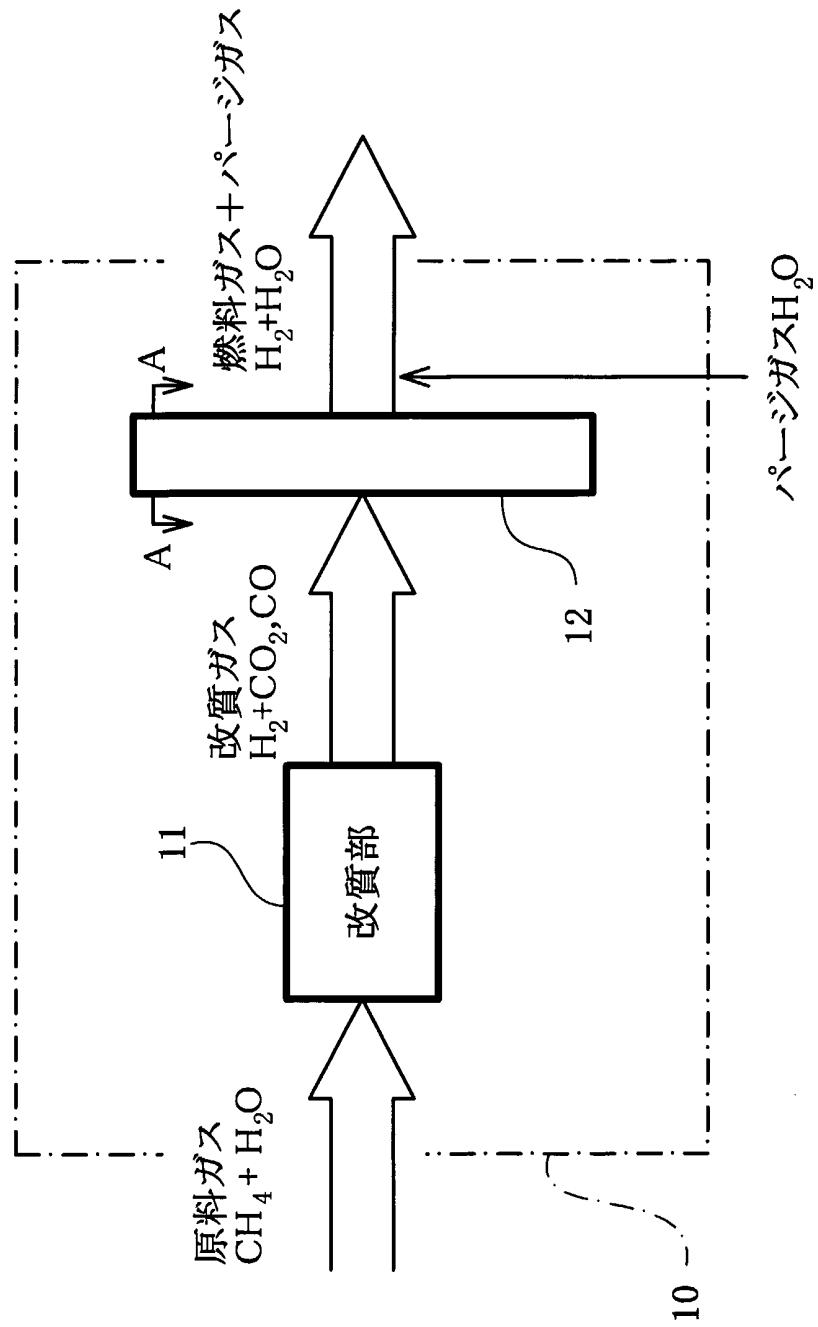
1/46

図 1 図 2



2/46

図2



3/46

図3

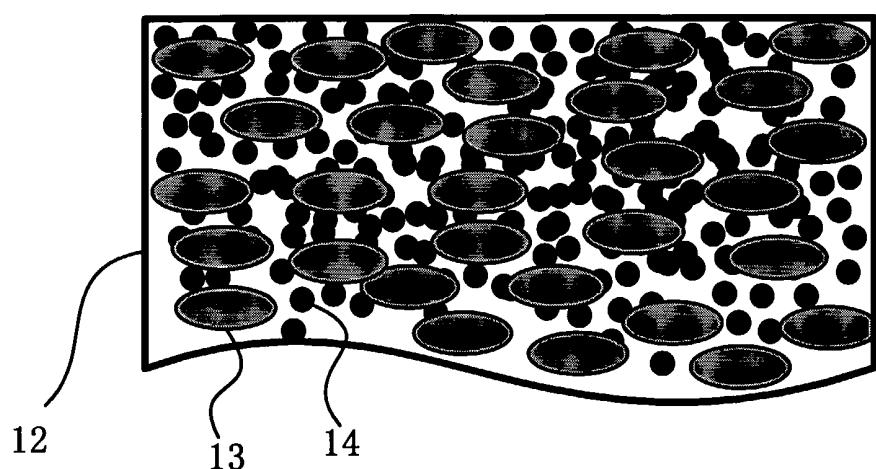
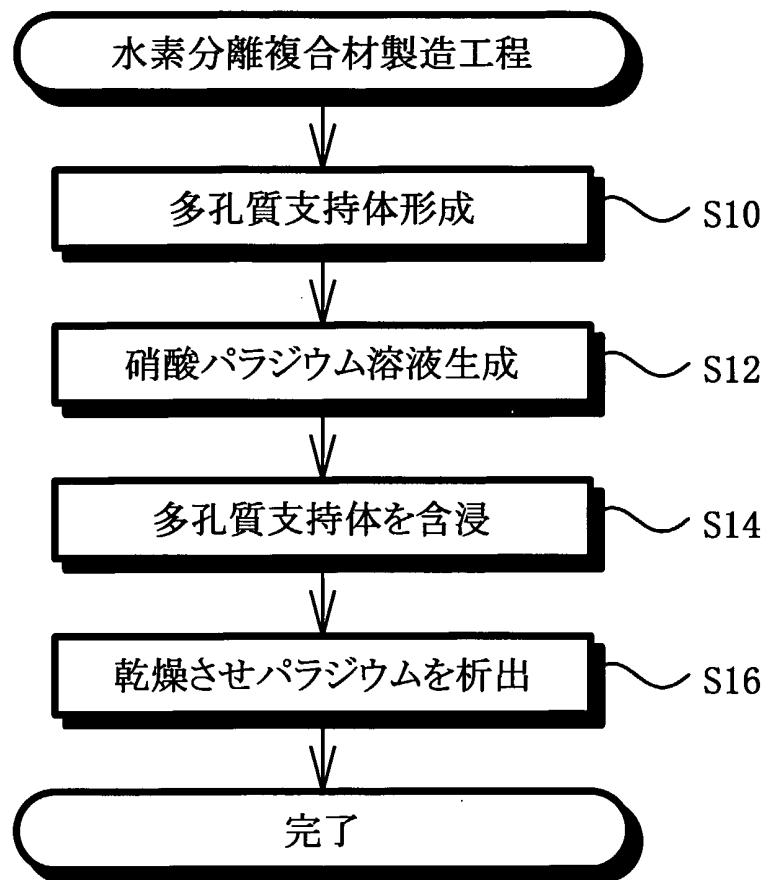


図4

4/46



5/46

図5

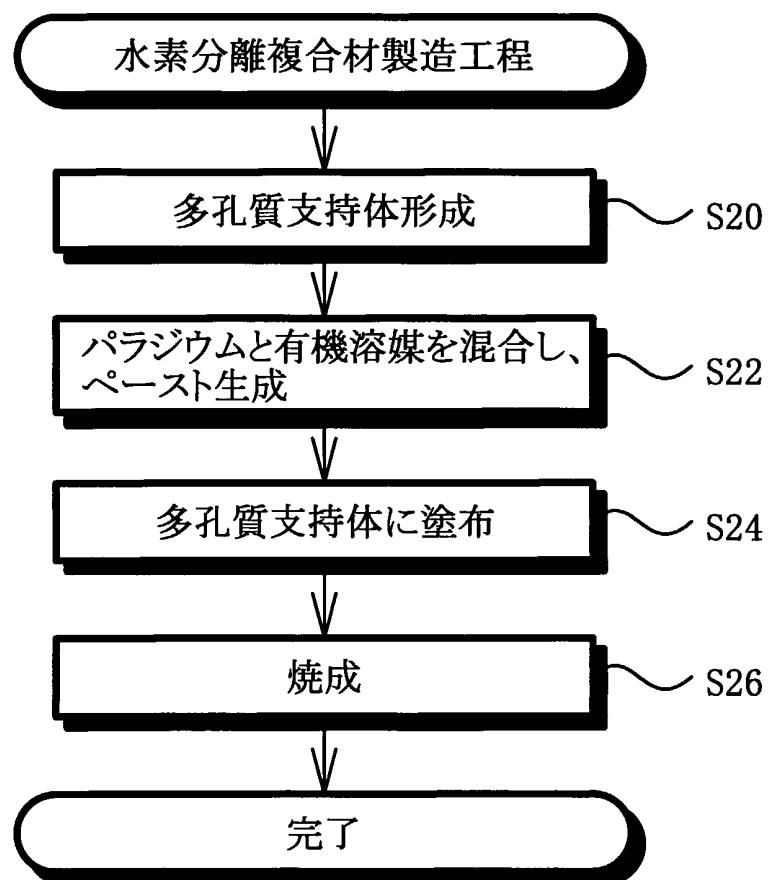


図6

6/46

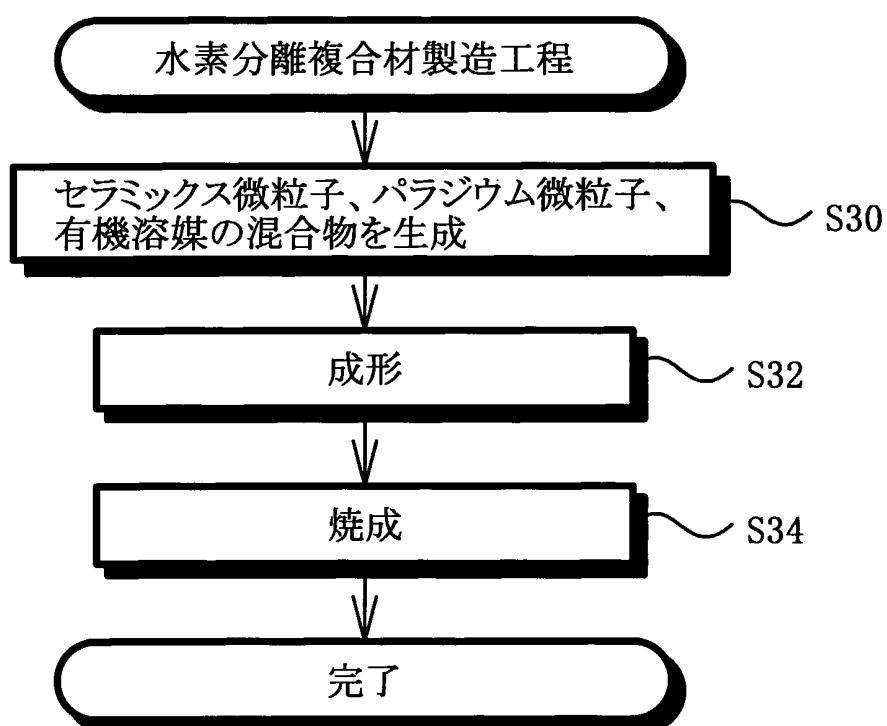
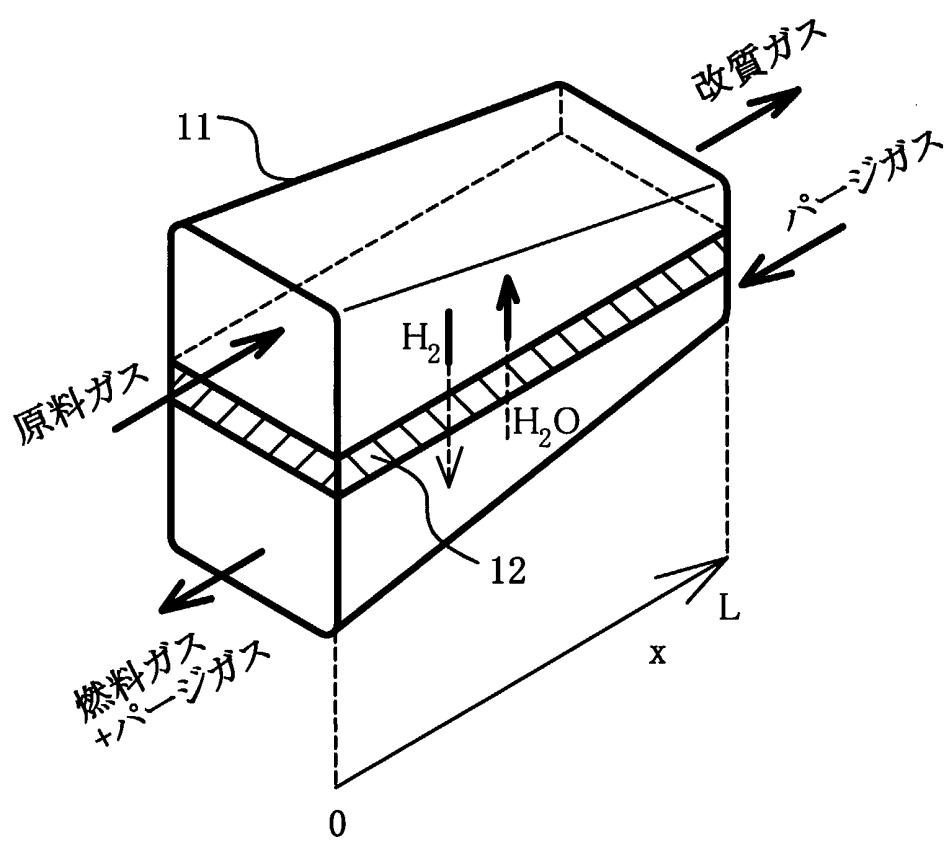


図7

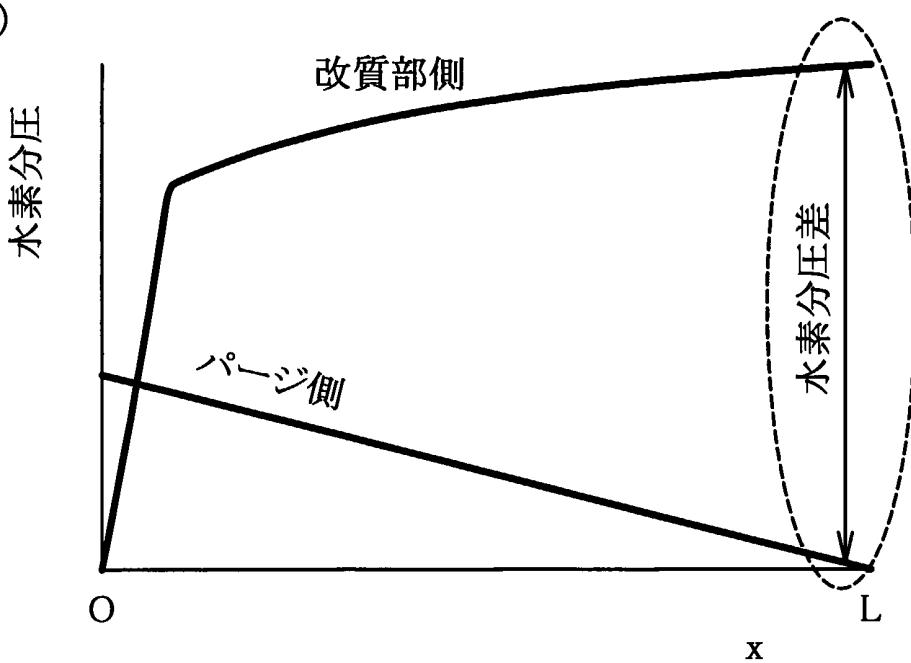
7/46



8/46

図8

(a)



(b)

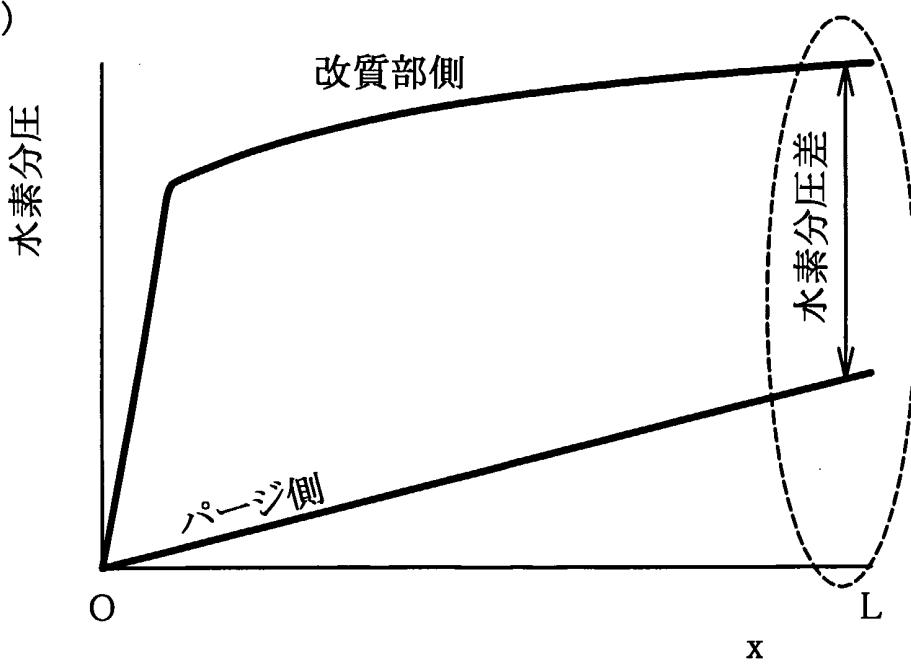


図9

9/46

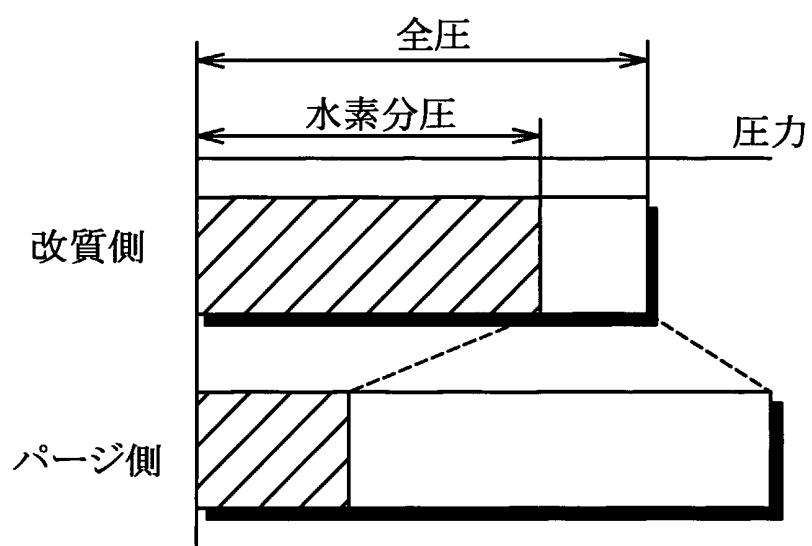


図10

10/46

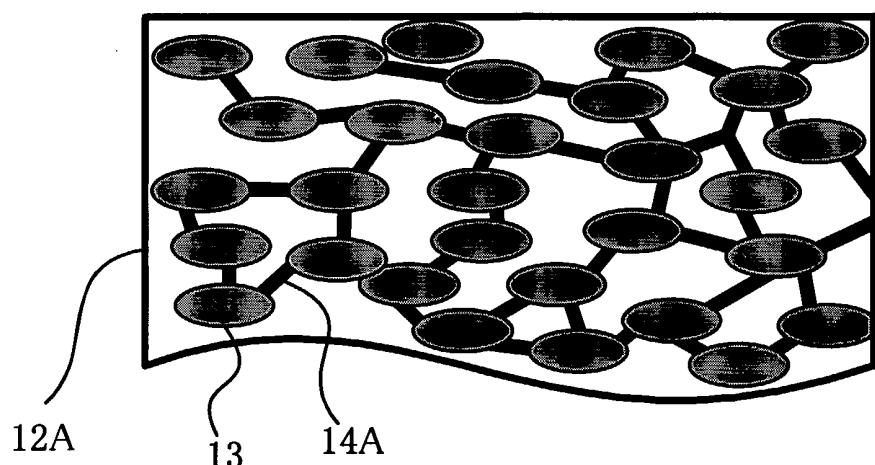


図11

11/46

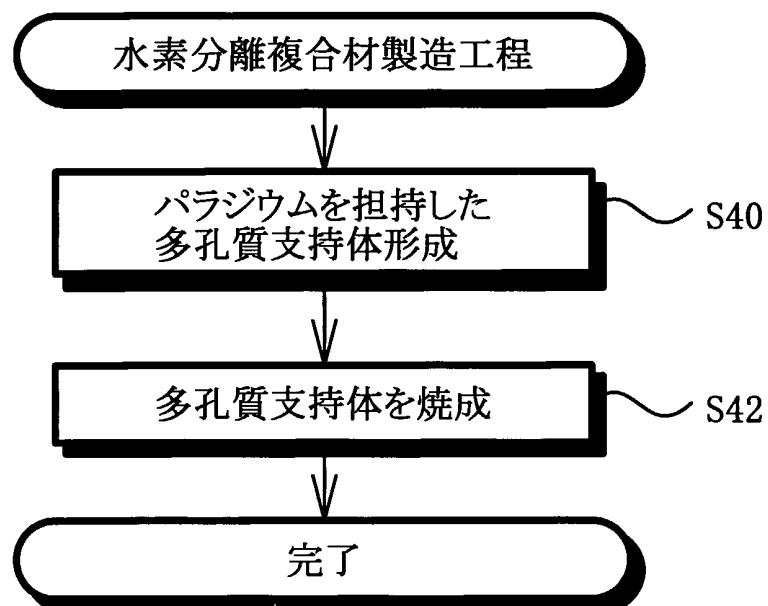
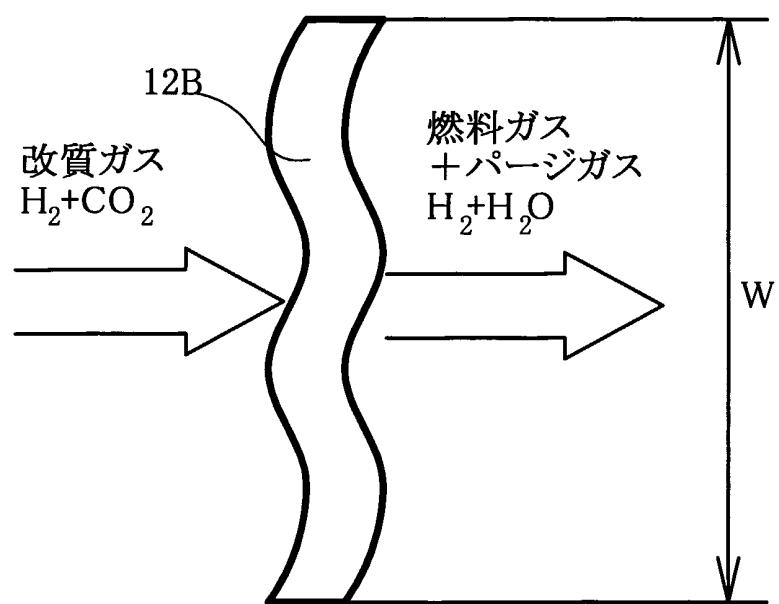


図12

12/46



13/46
図13

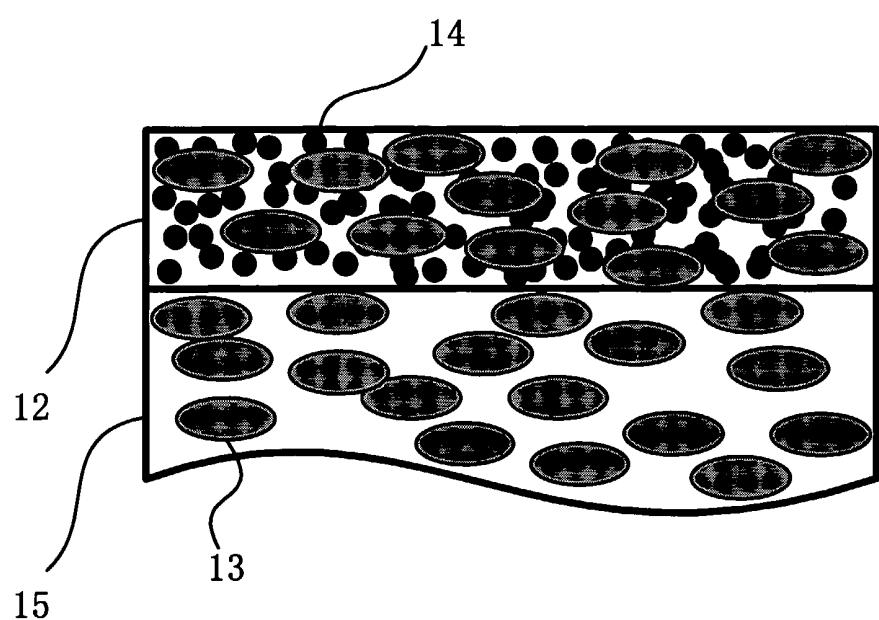


図14

14/46

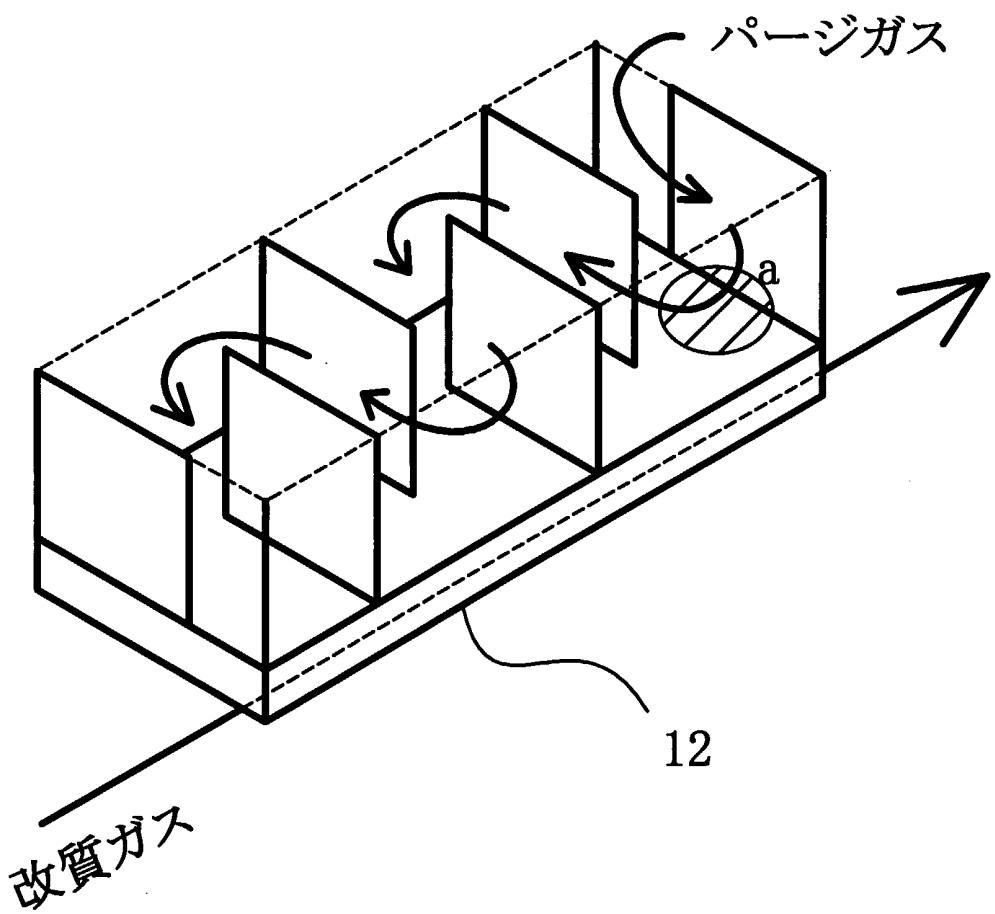
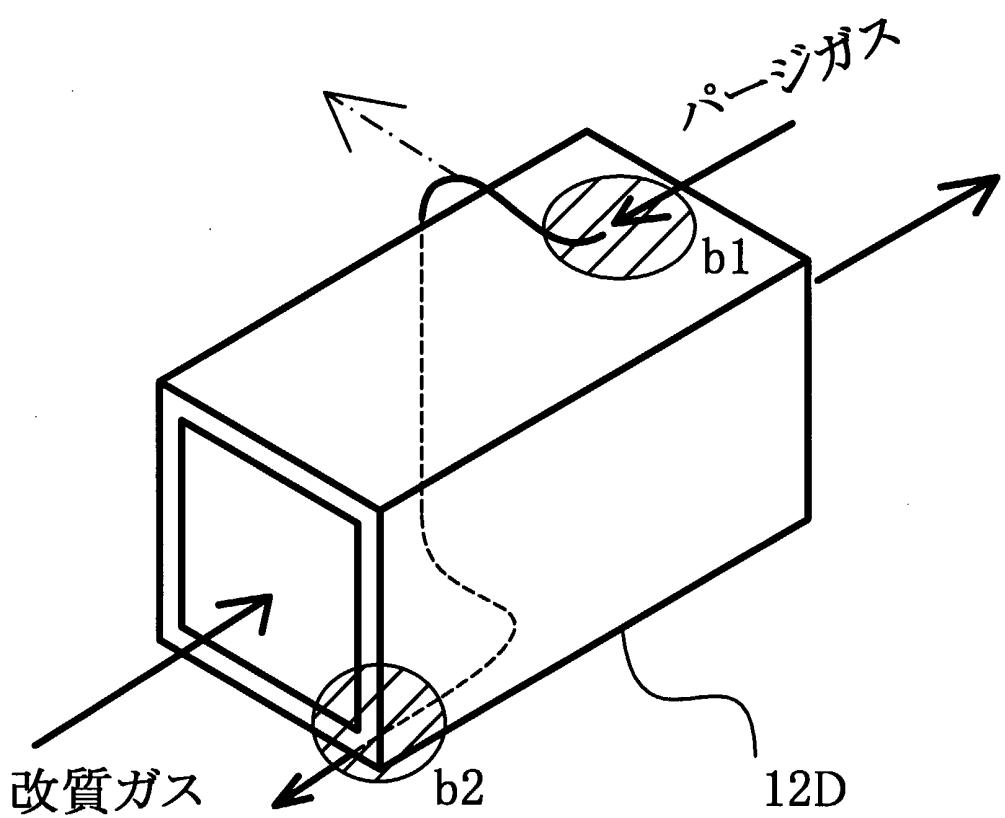


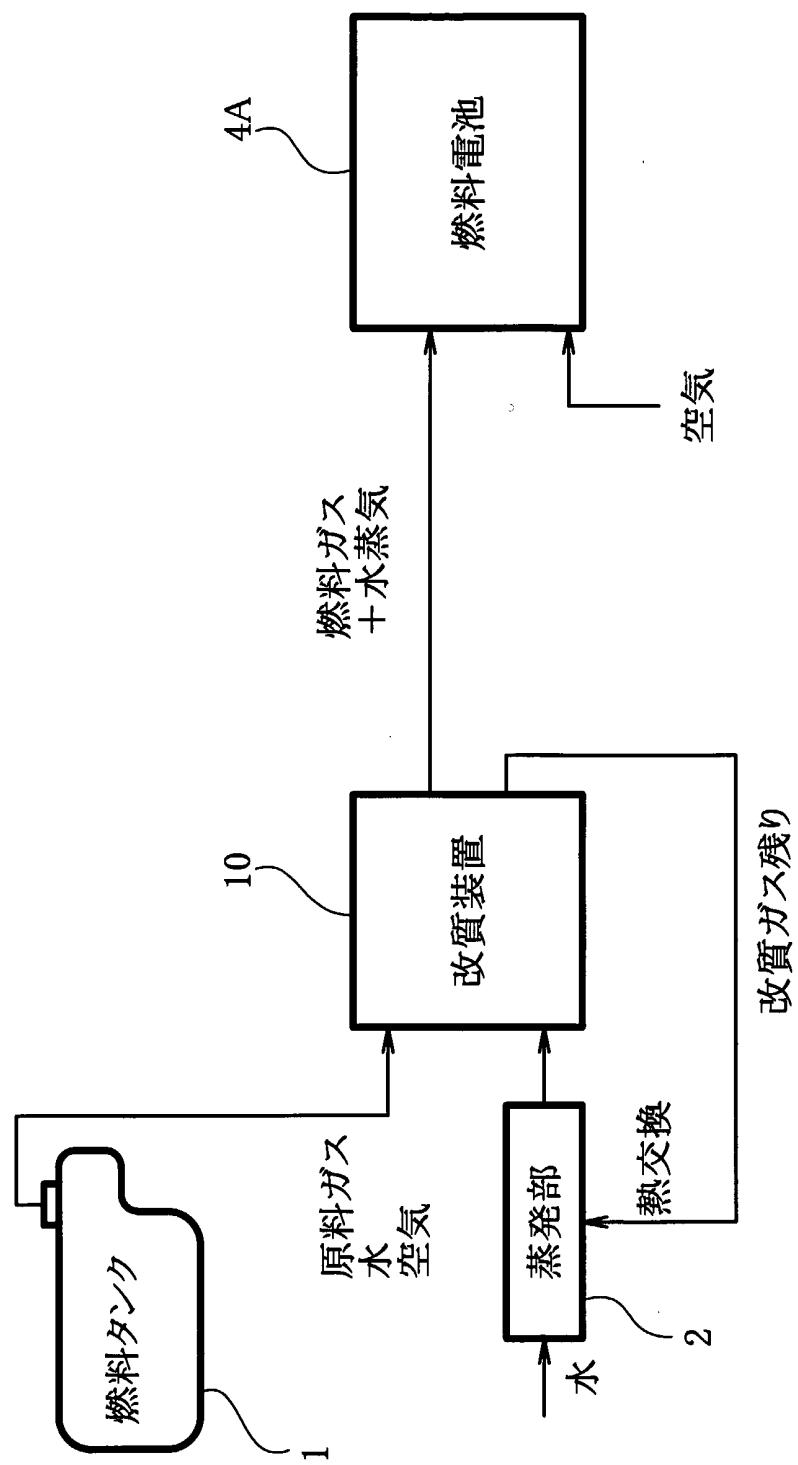
図15

15/46



16/46

図16



17/46

図17

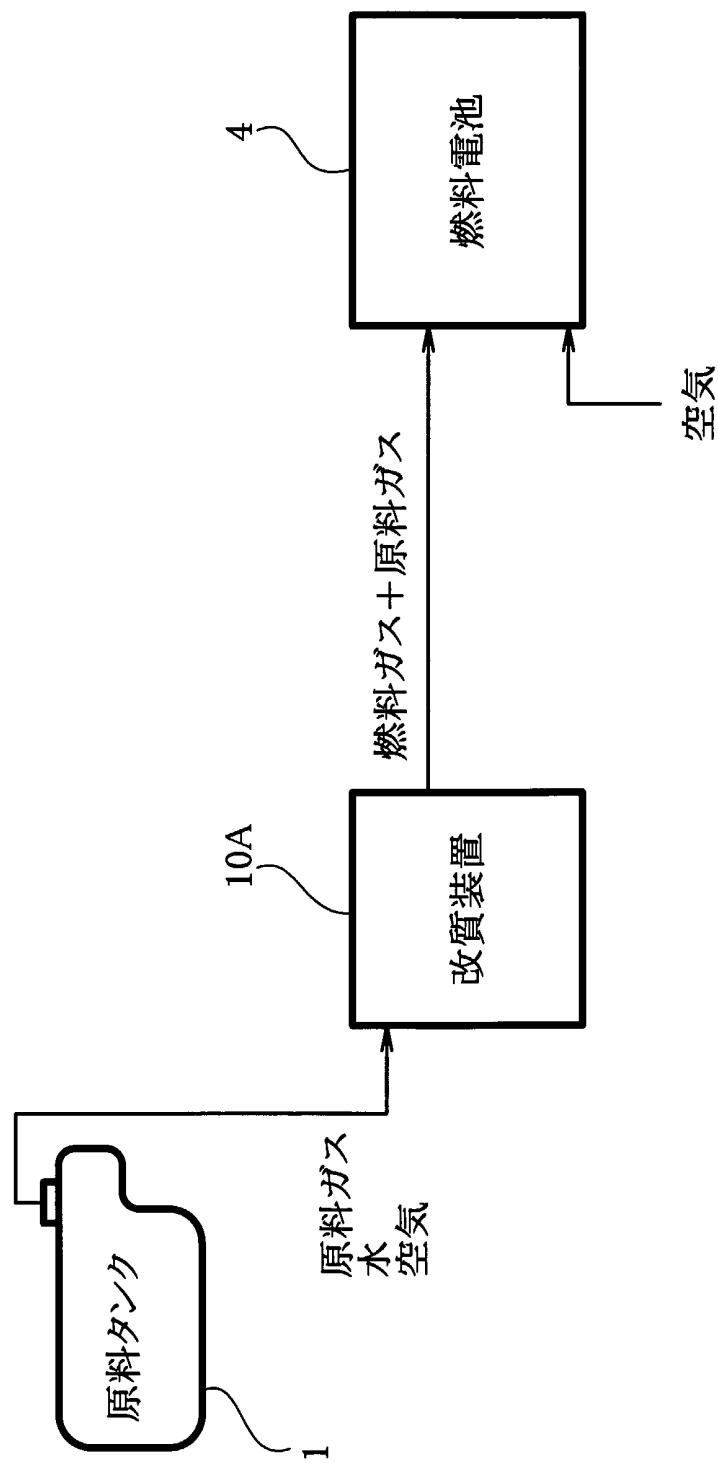


図18

18/46

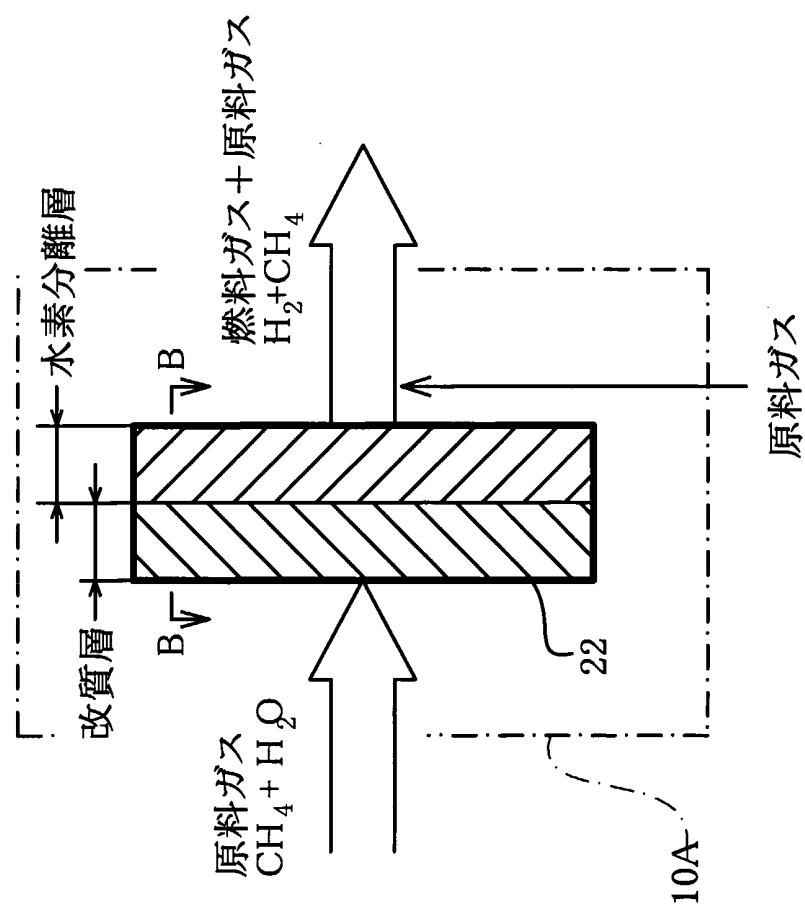


図19

19/46

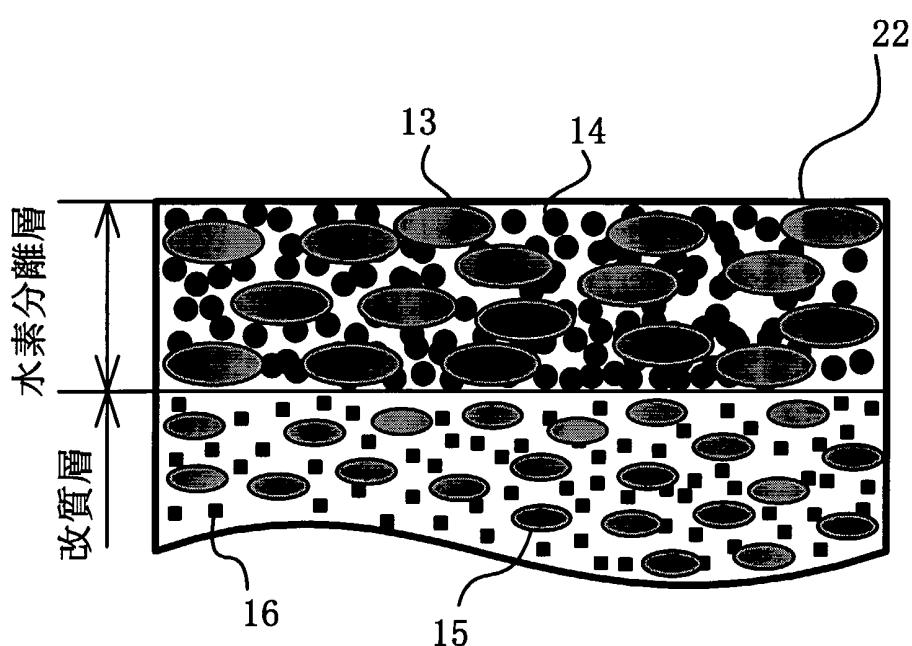


図20

20/46

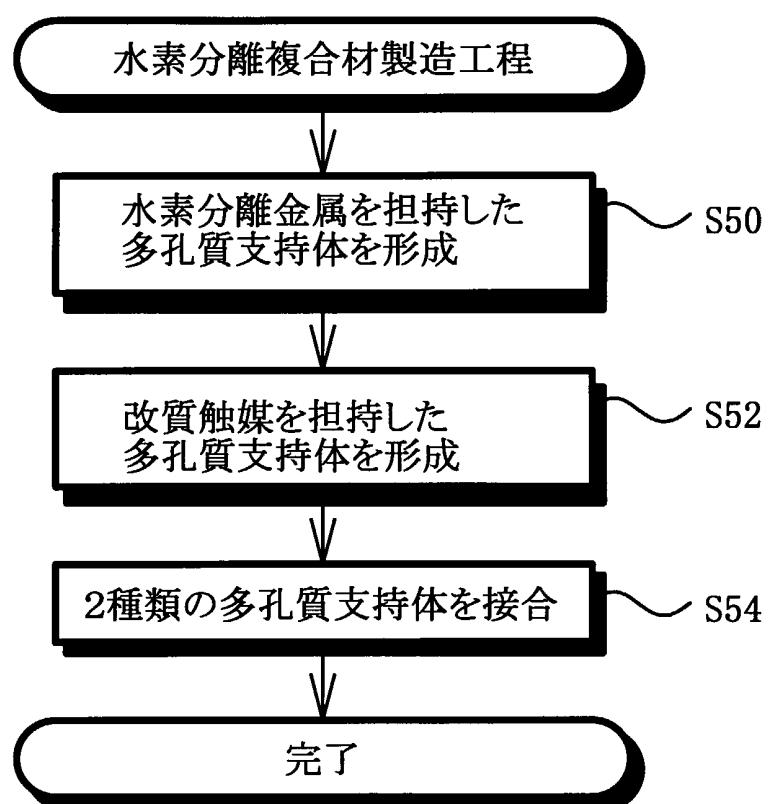


図21

21/46

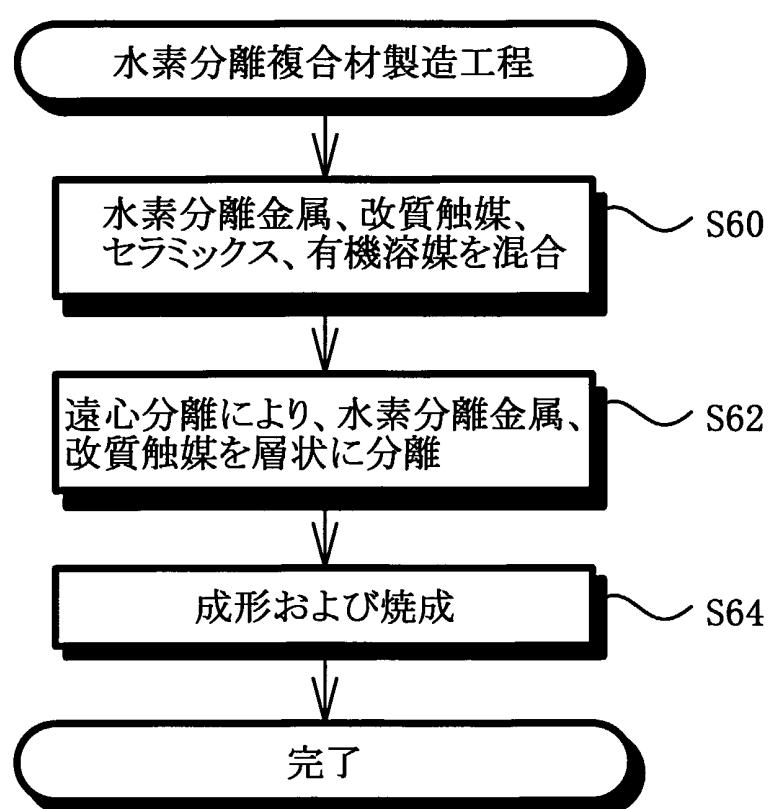
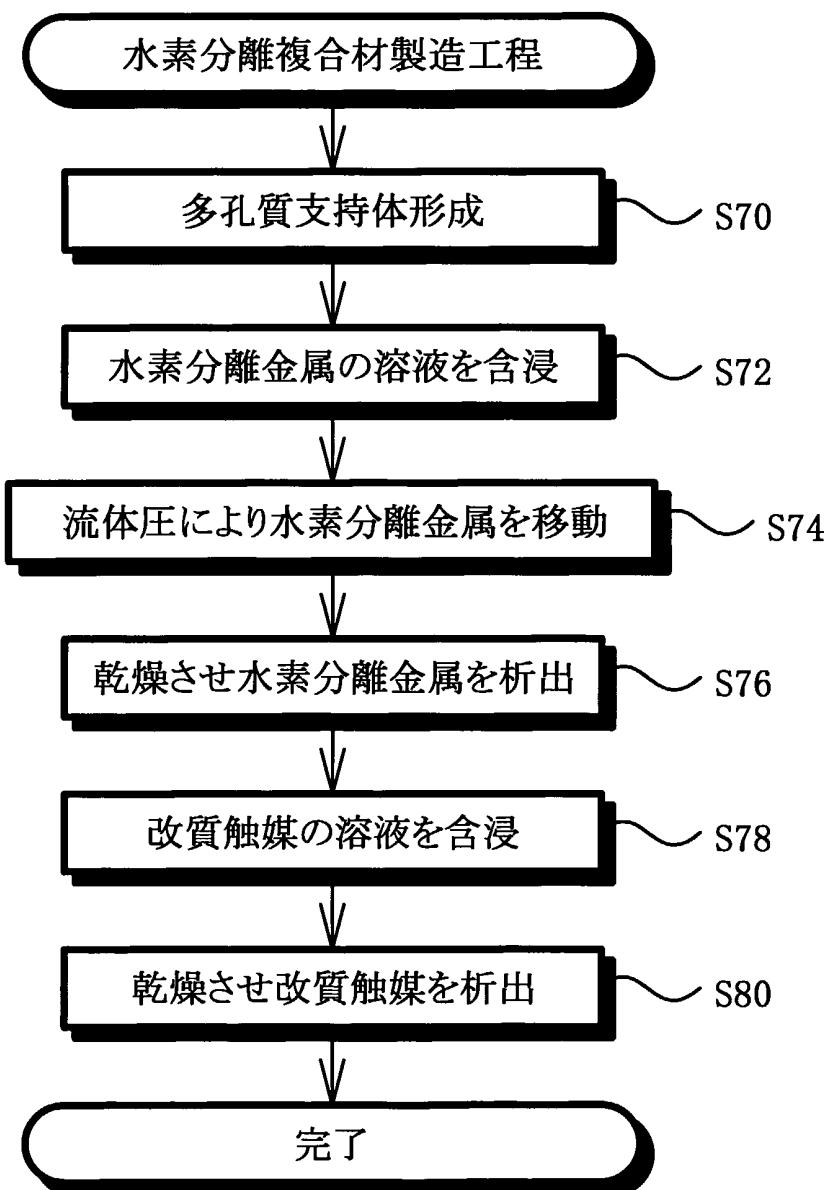


図22

22/46



23/46

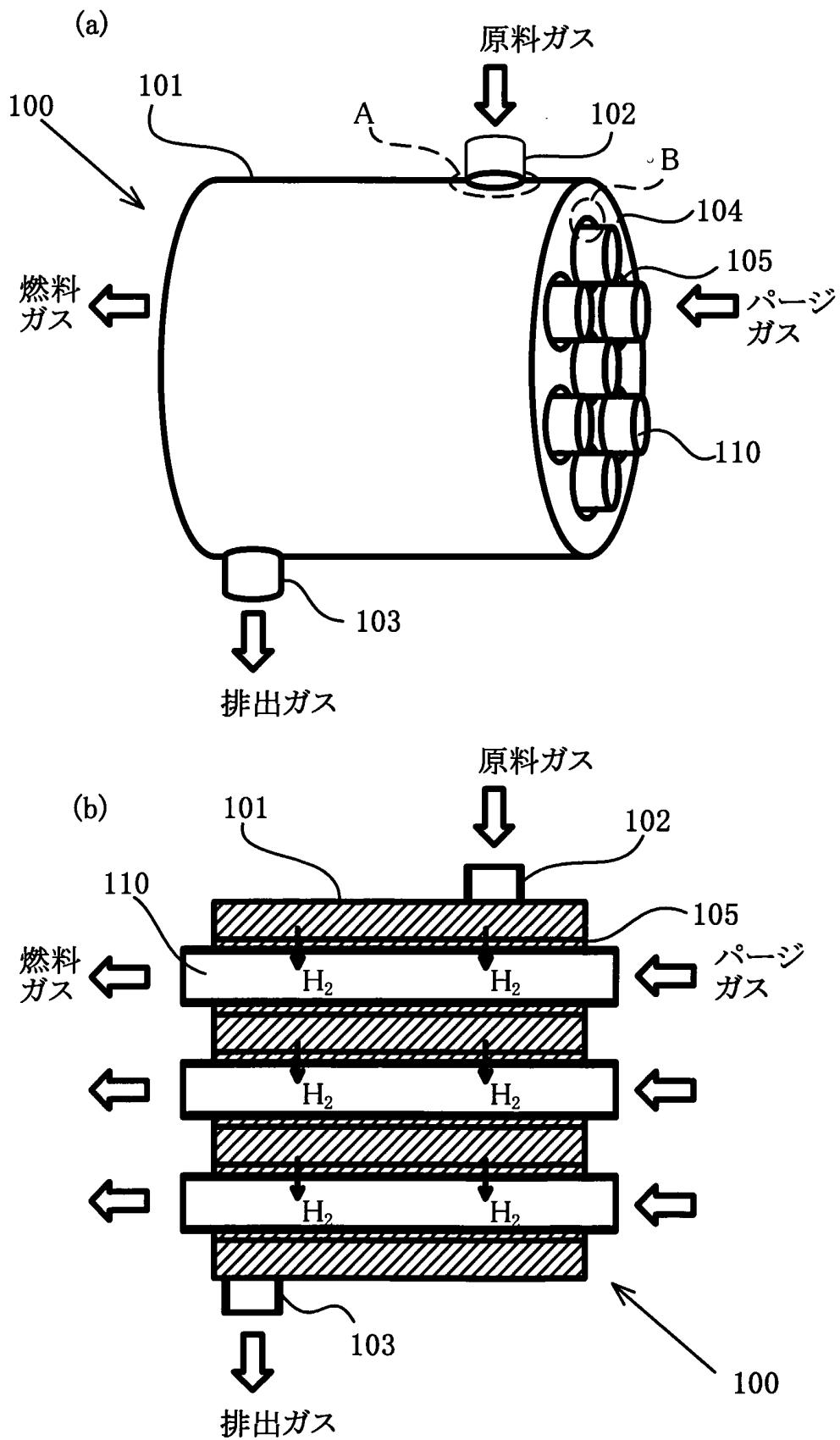
図23

流路内を流れるガス		ページガス	原料
流路構成	単管	直管	構成1
		屈曲管	構成3,5,6,7
	二重管	直管	構成8
		屈曲管	
	多孔質モノリス内部	直管	構成11
		屈曲管	

付加機構	仕切り板		構成12
		構成13	
	攪拌機	構成14	
	取り外し部		構成15
	熱応力抑制機構	構成16～18	
	流量平均化機構	構成16,19	

24/46

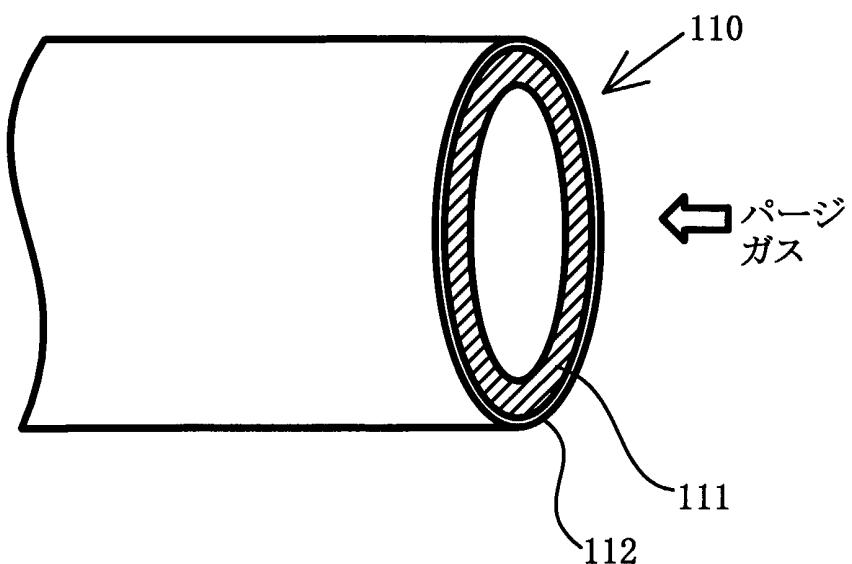
図24



25/46

図25

(a)



(b)

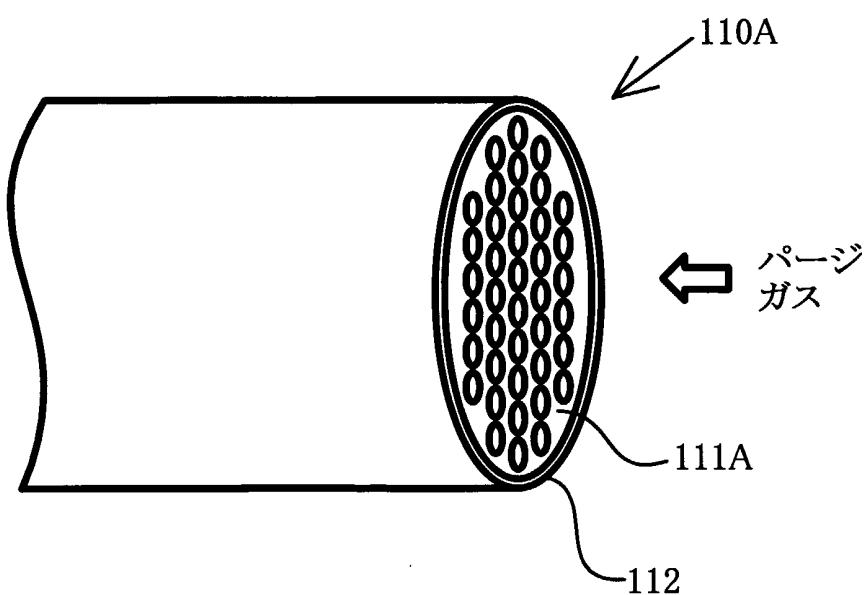
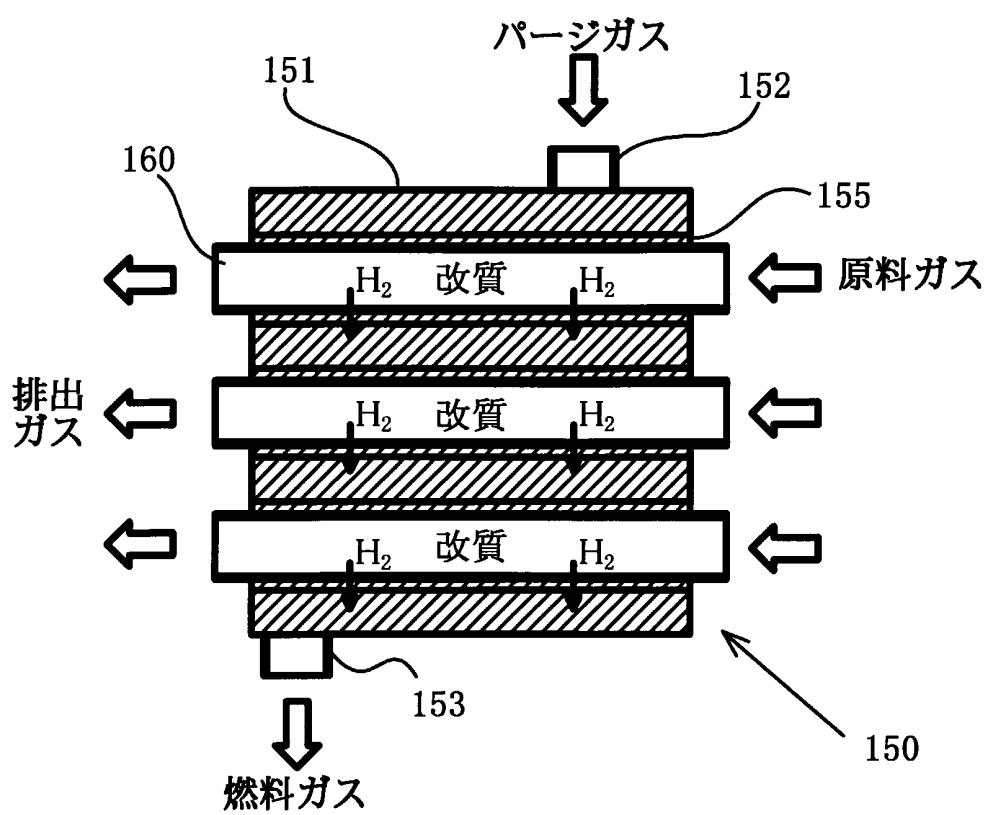


図26

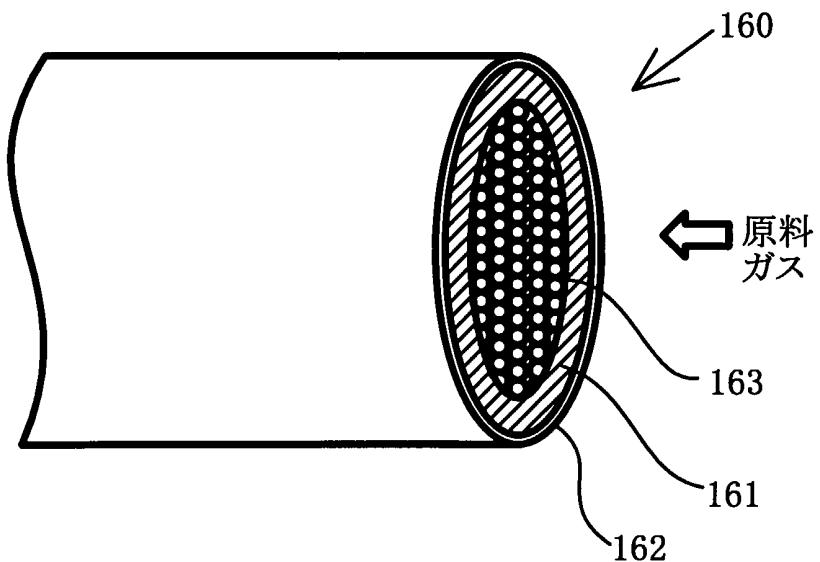
26/46



27/46

図27

(a)



(b)

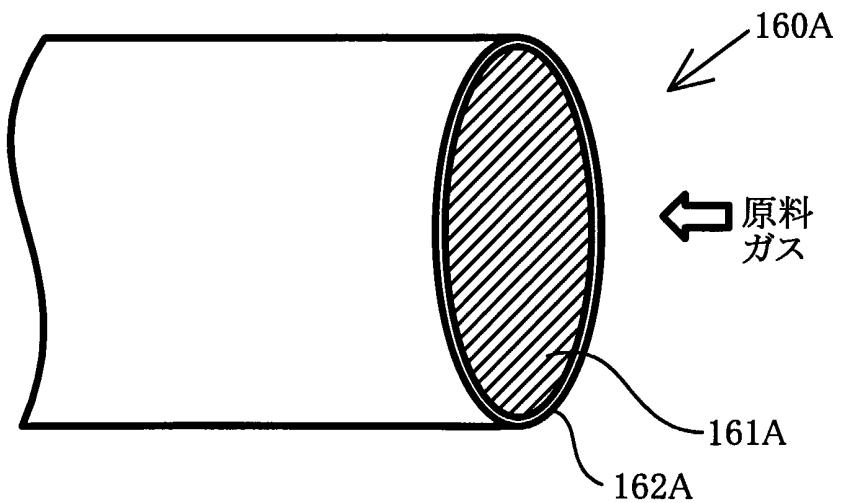


図28

28/46

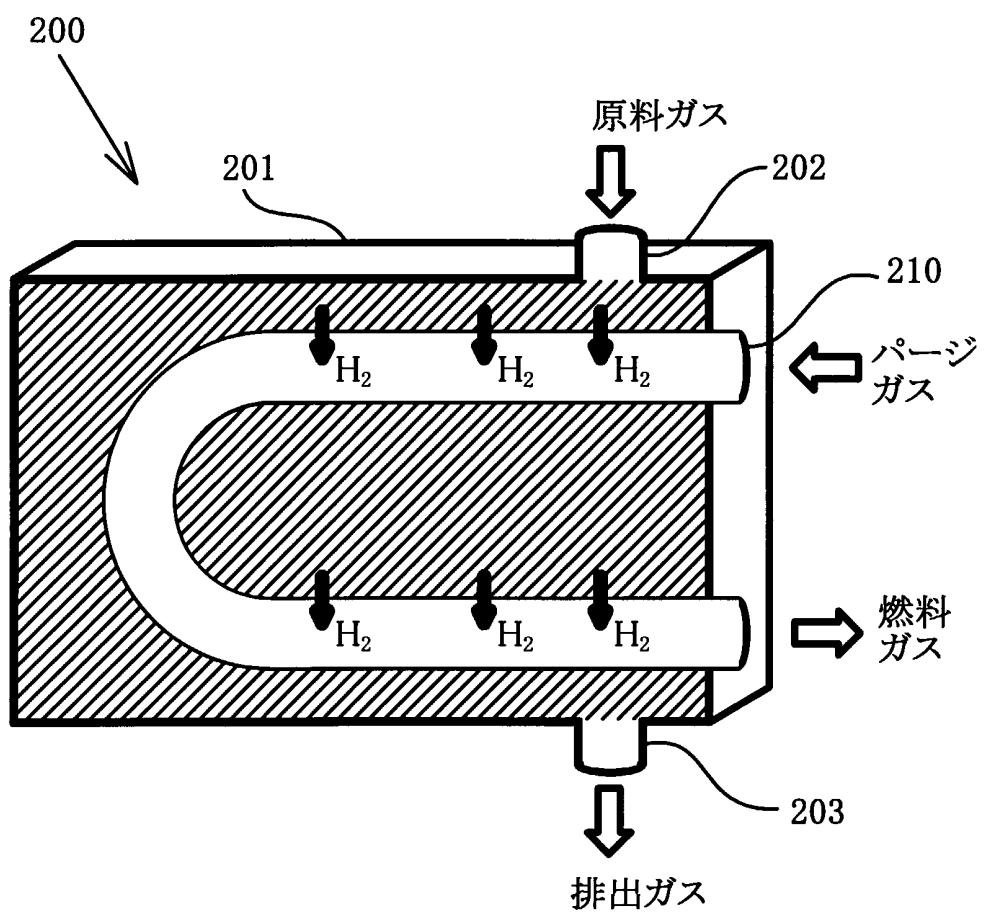


図29

29/46

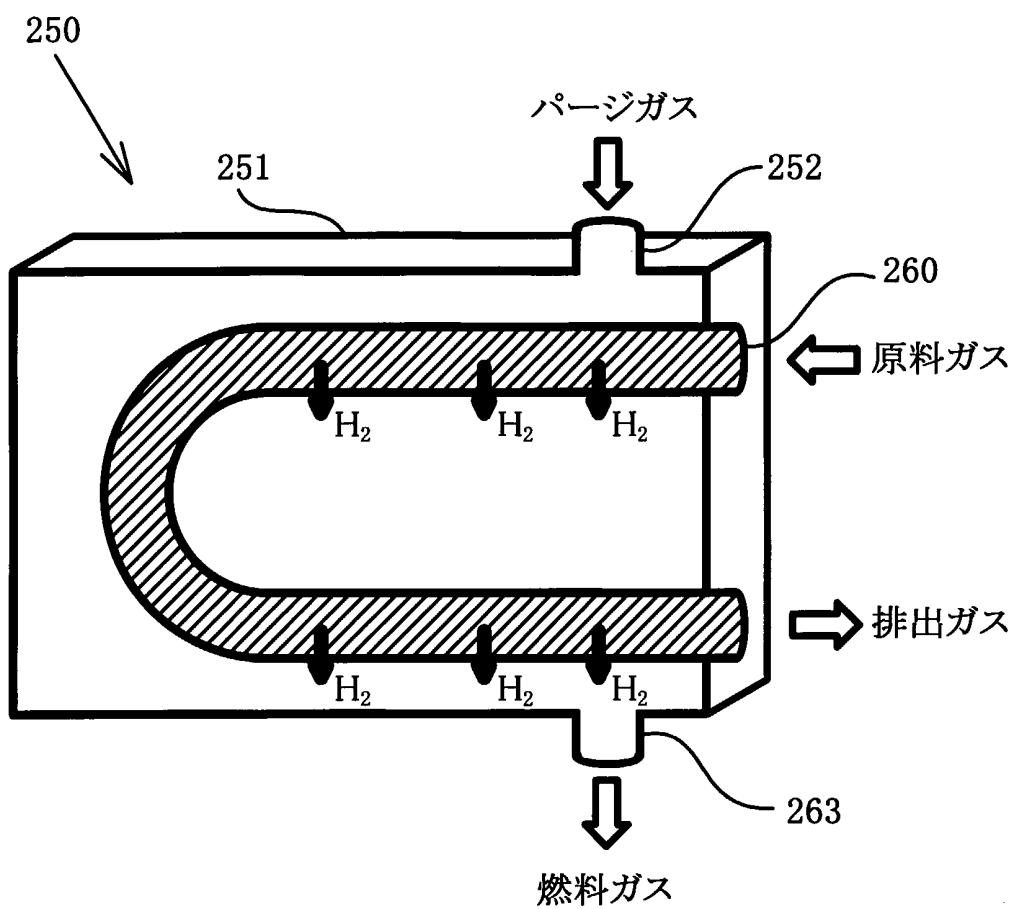
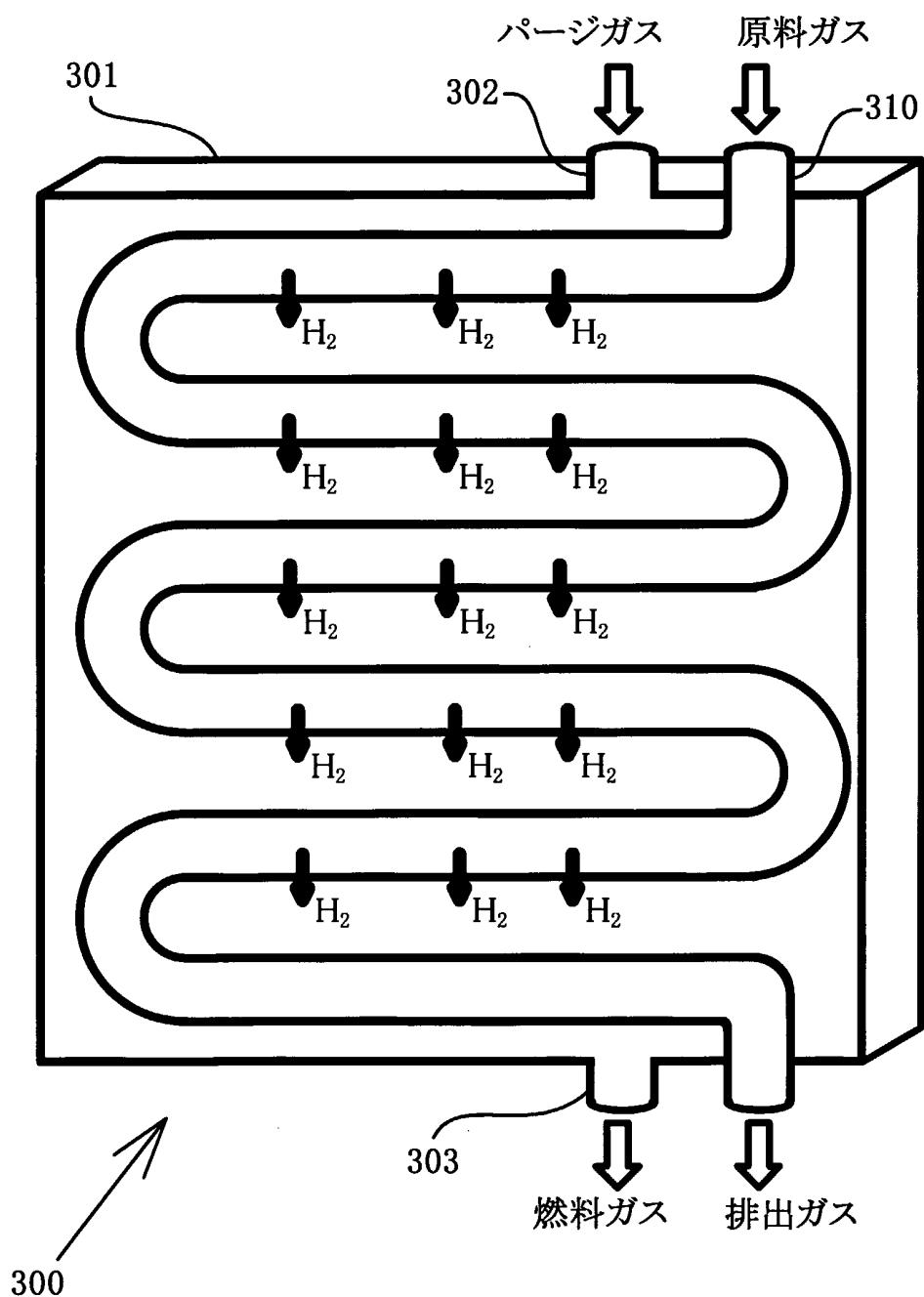


図30

30/46



31/46
図31

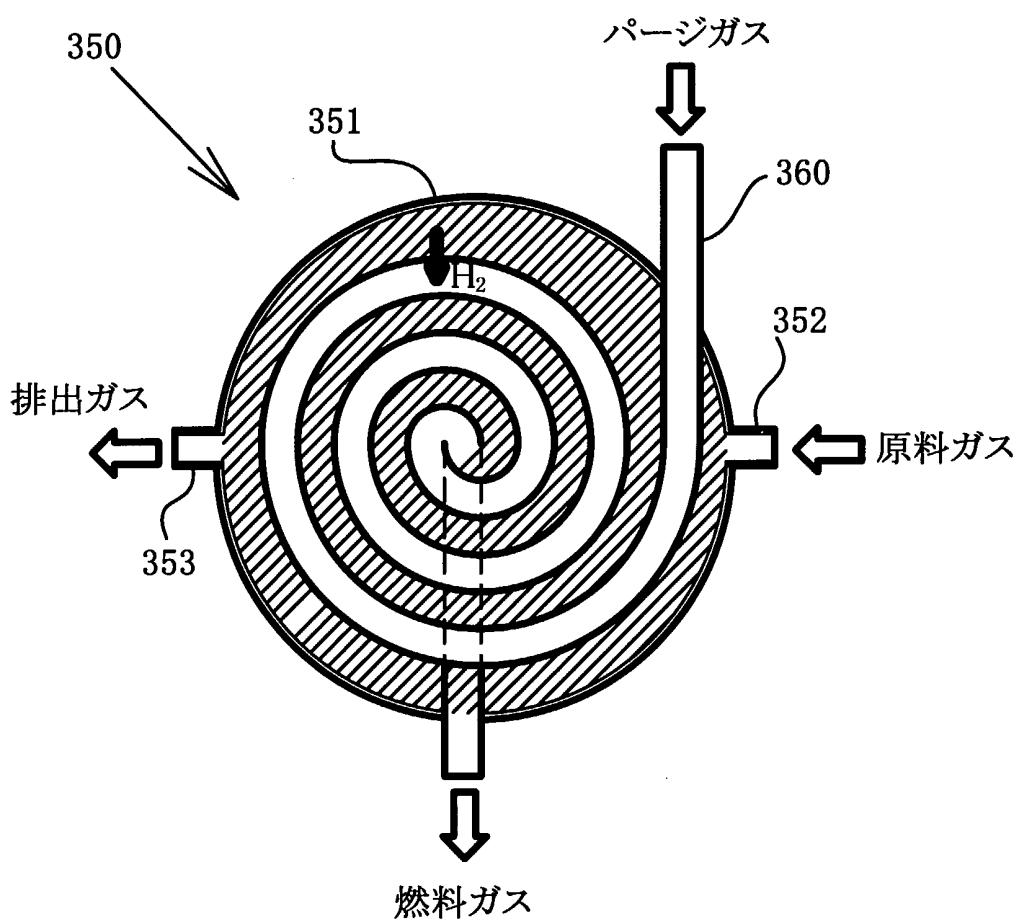


図32

32/46

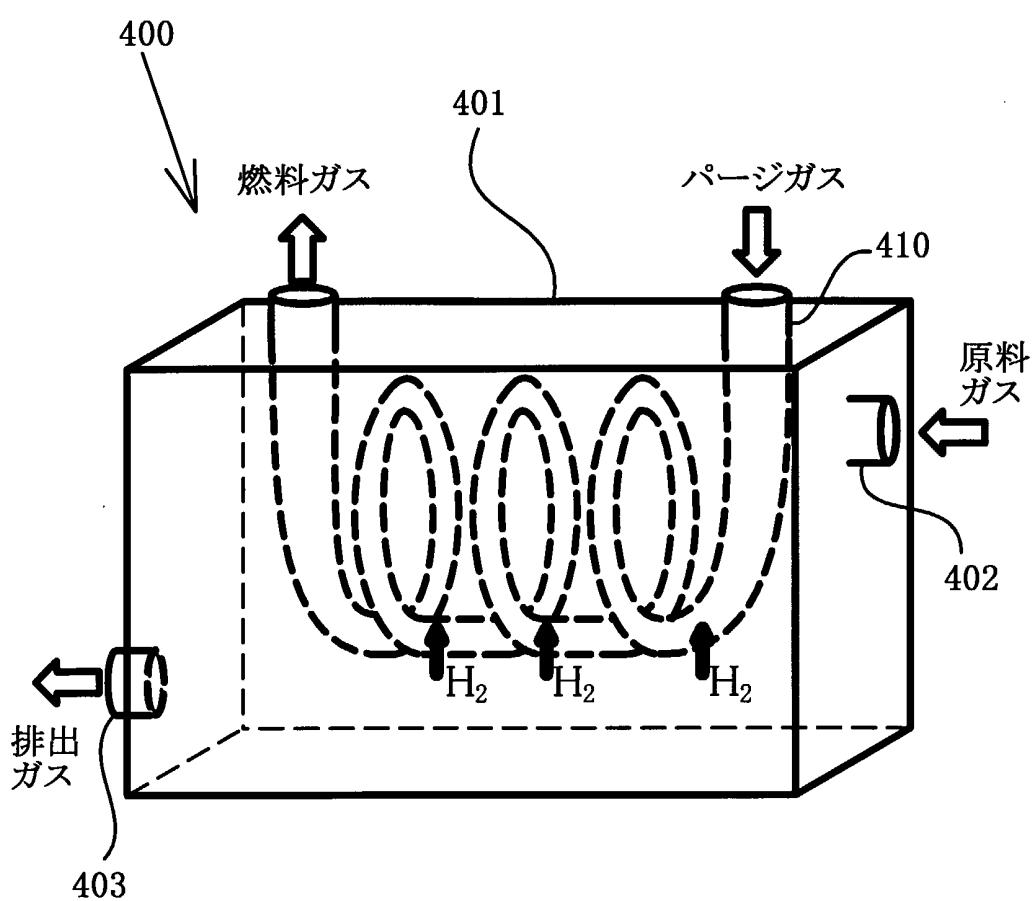


図33

33/46

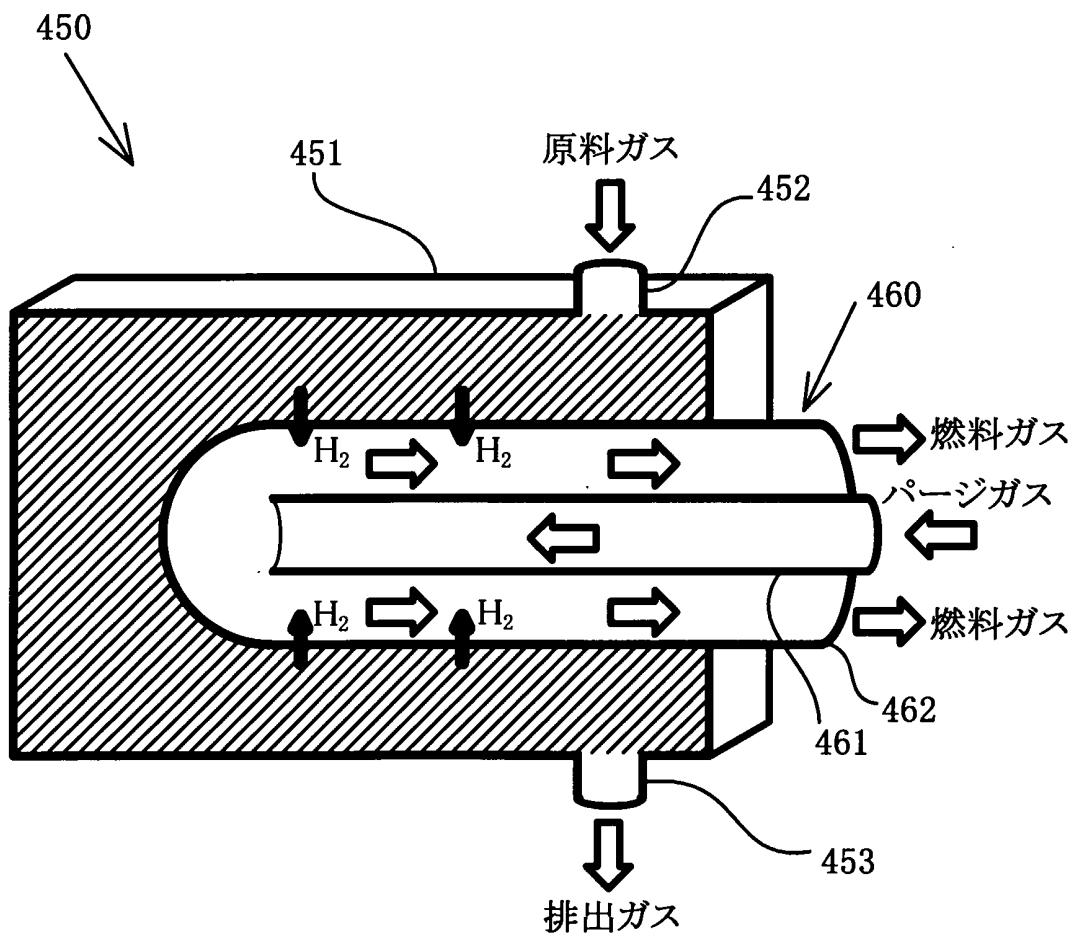


図34

34/46

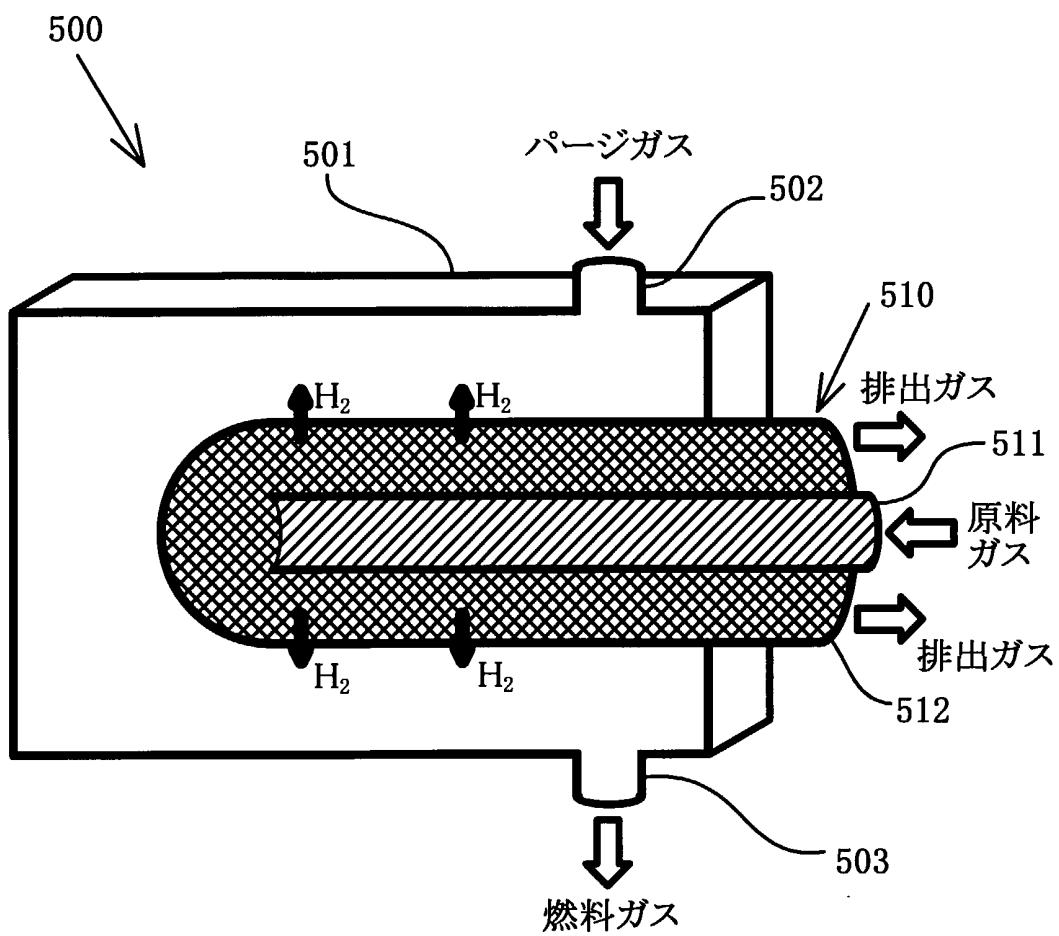


図35

35/46

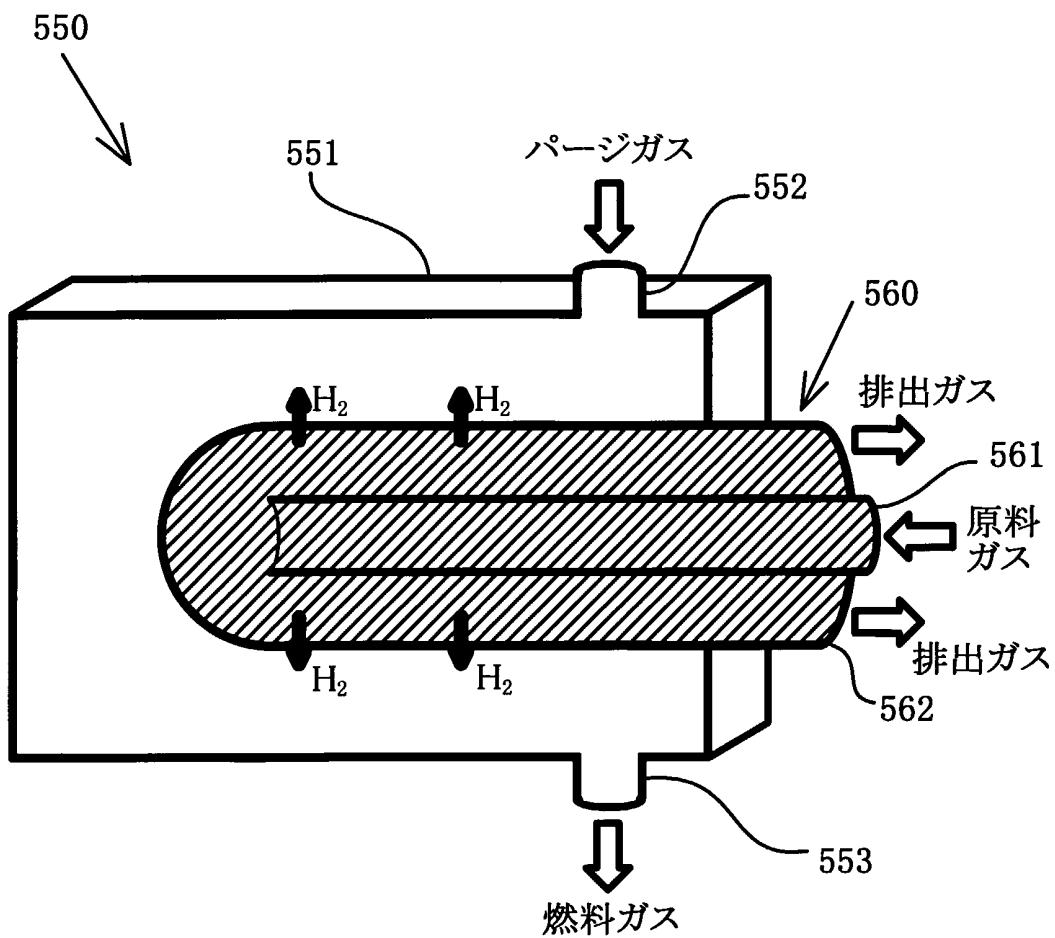
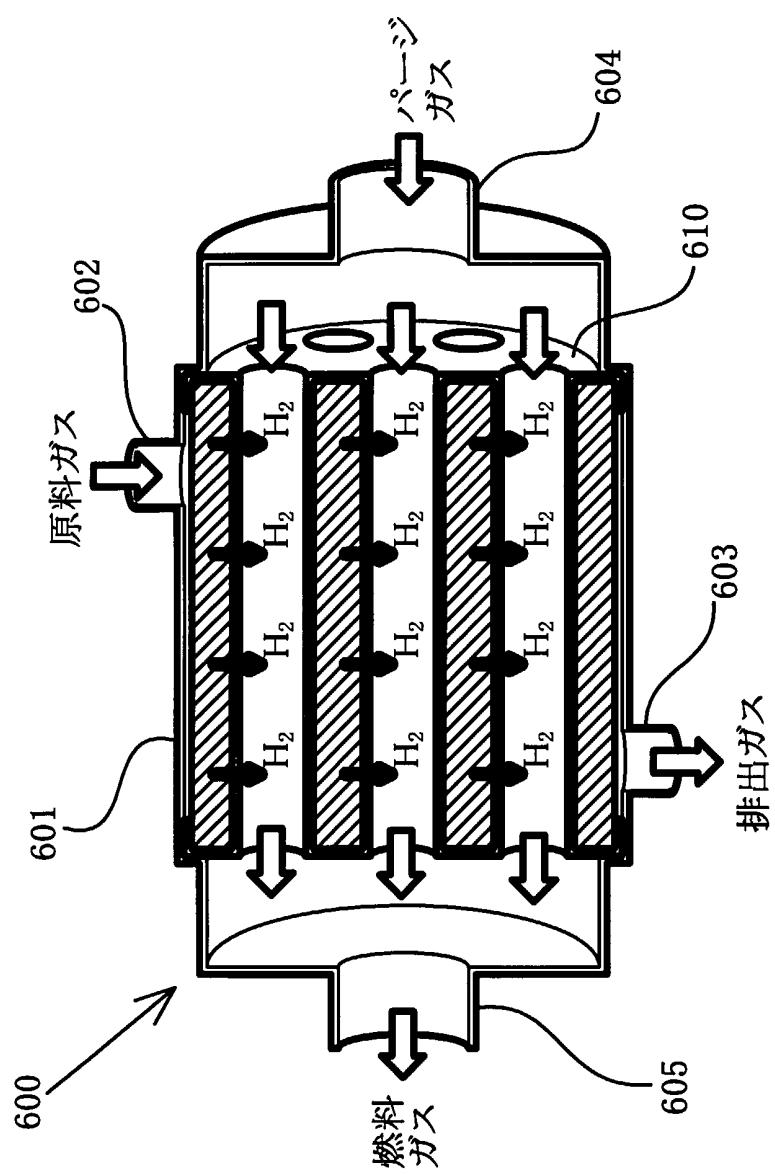


図36

36/46



37/46

図37

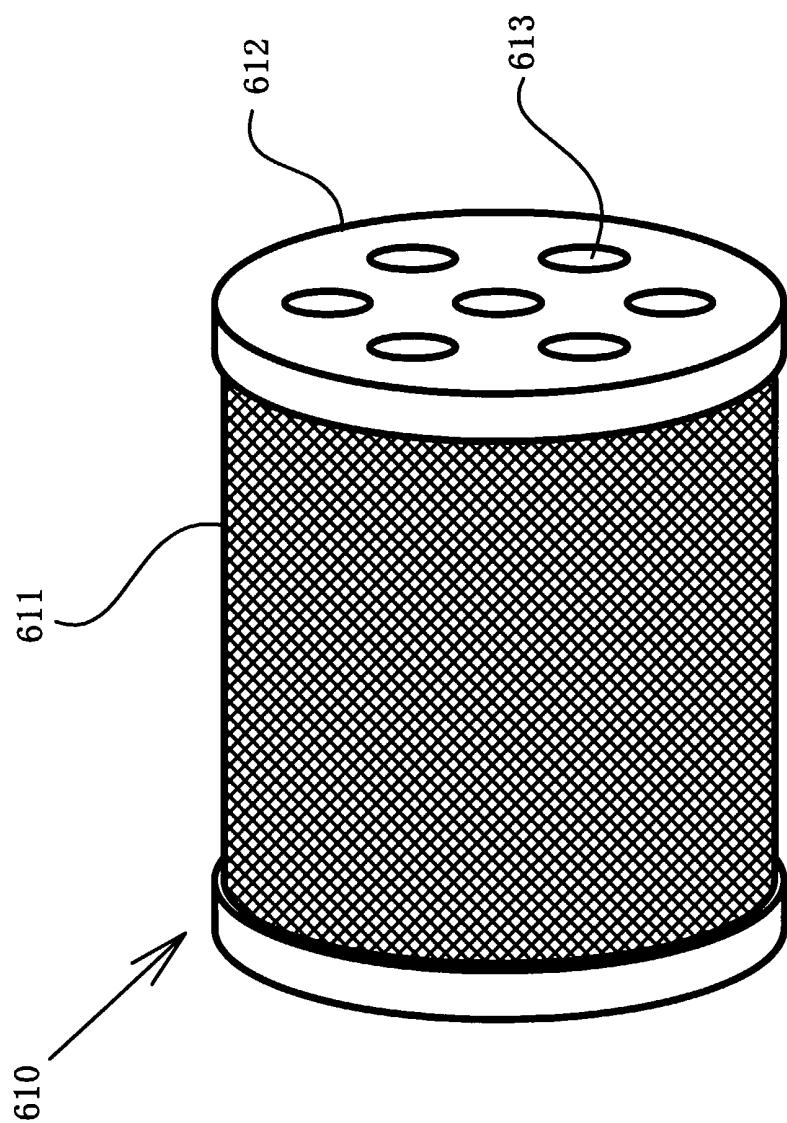


図38

38/46

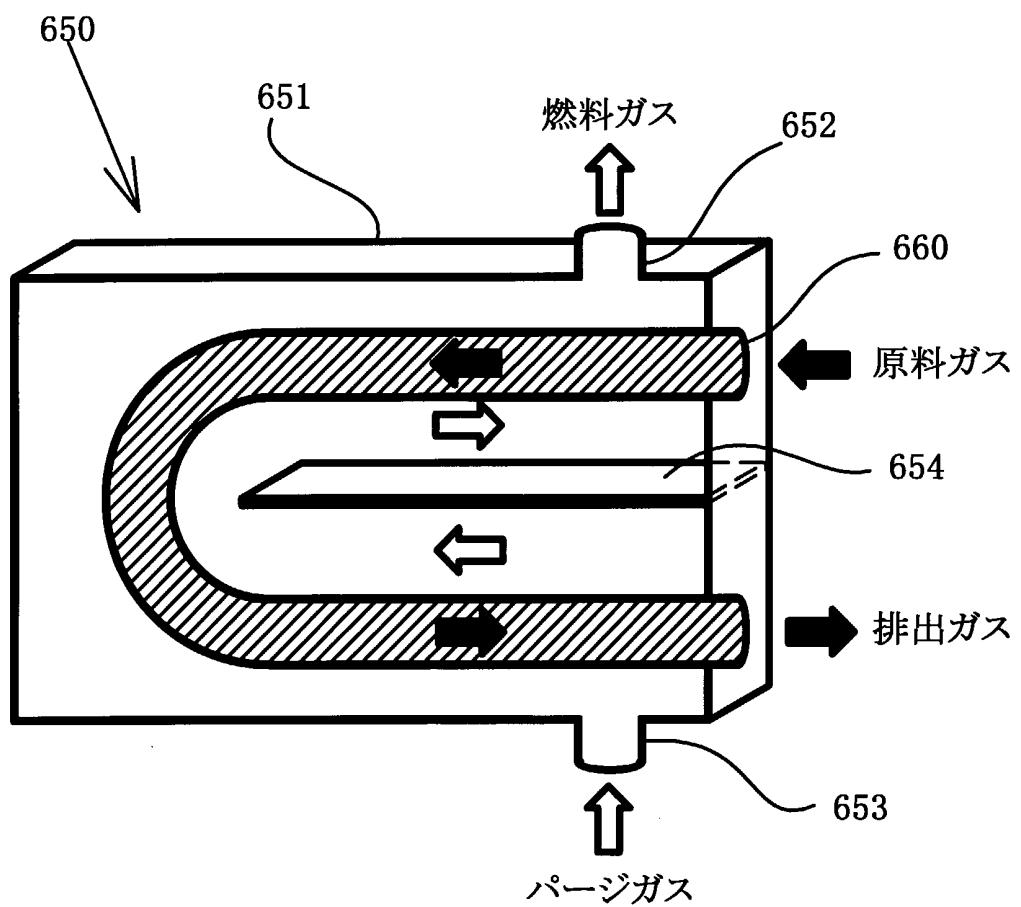
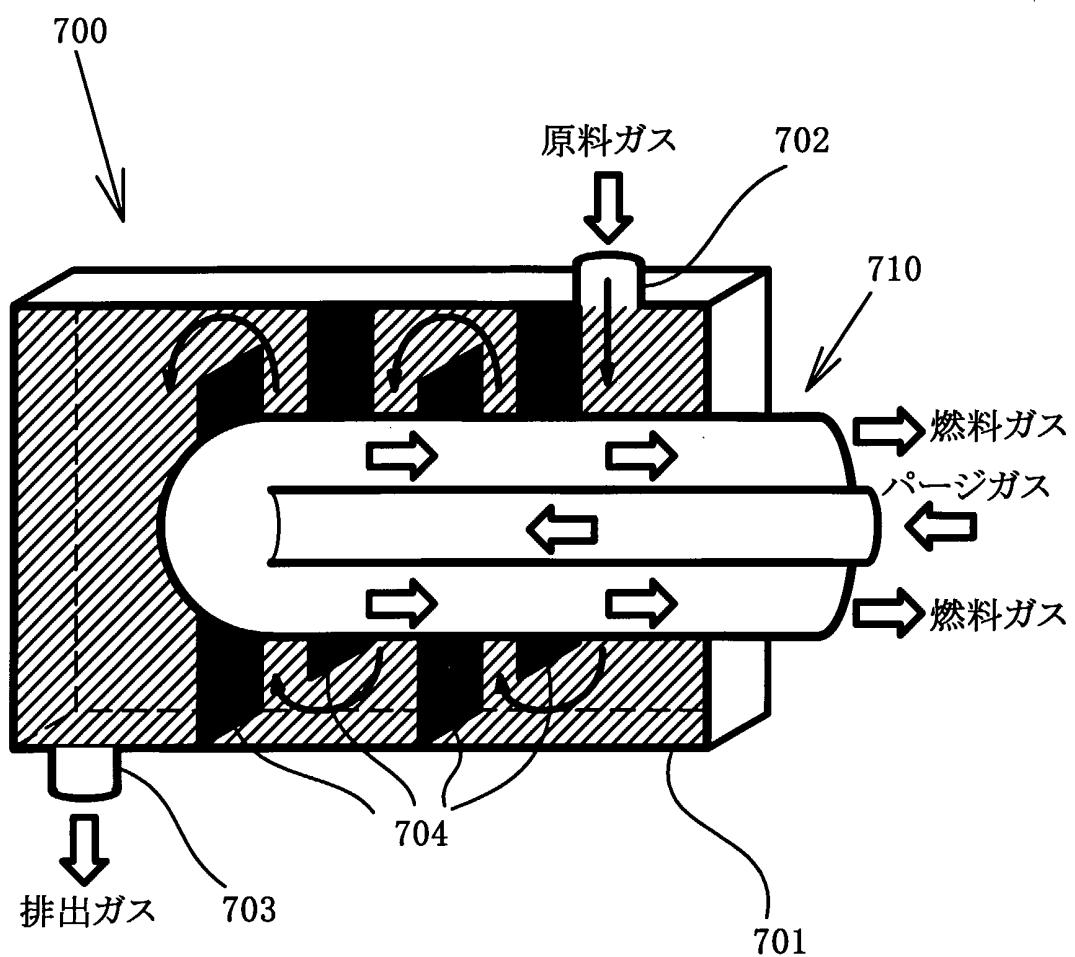


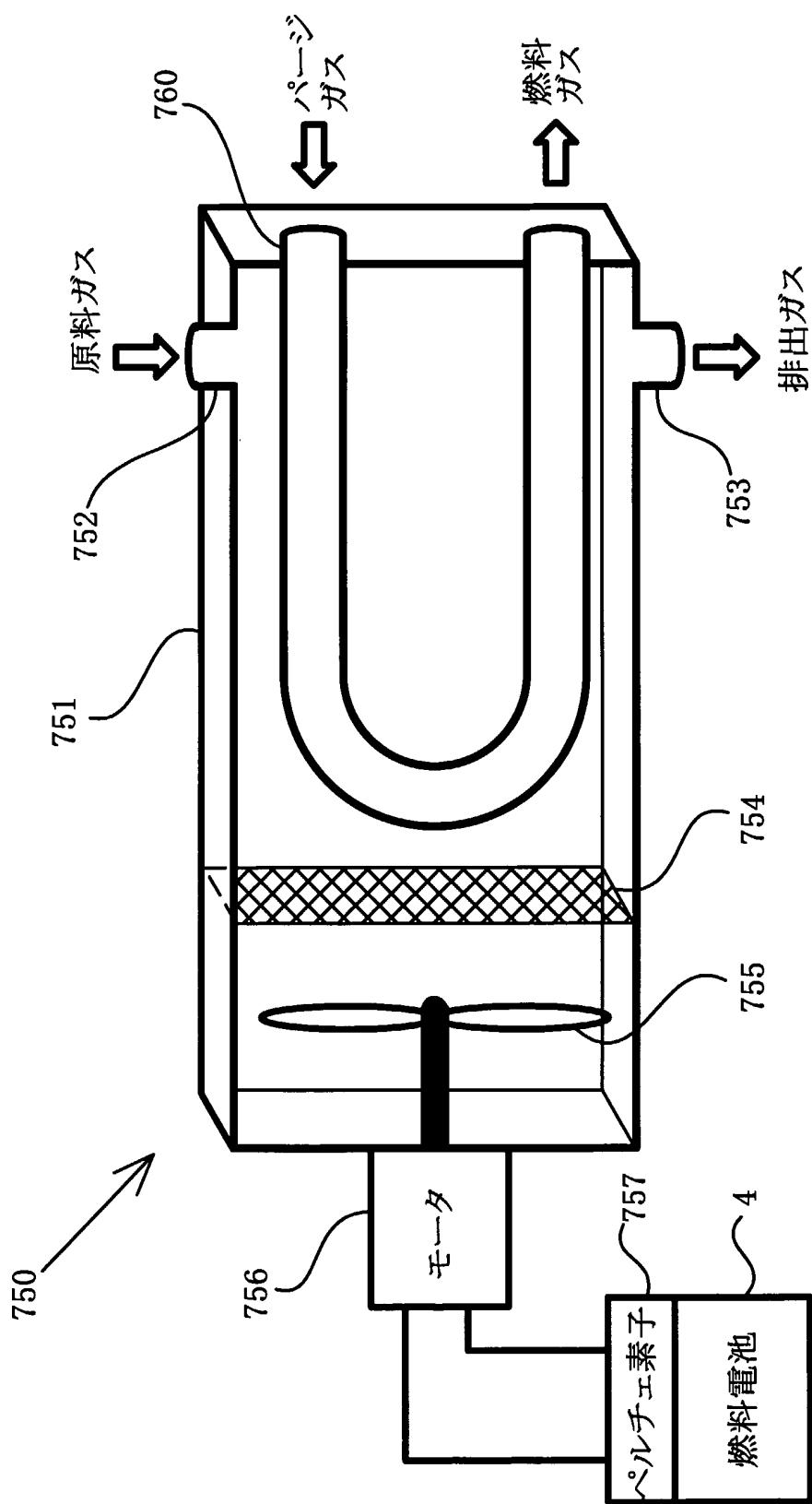
図39

39/46



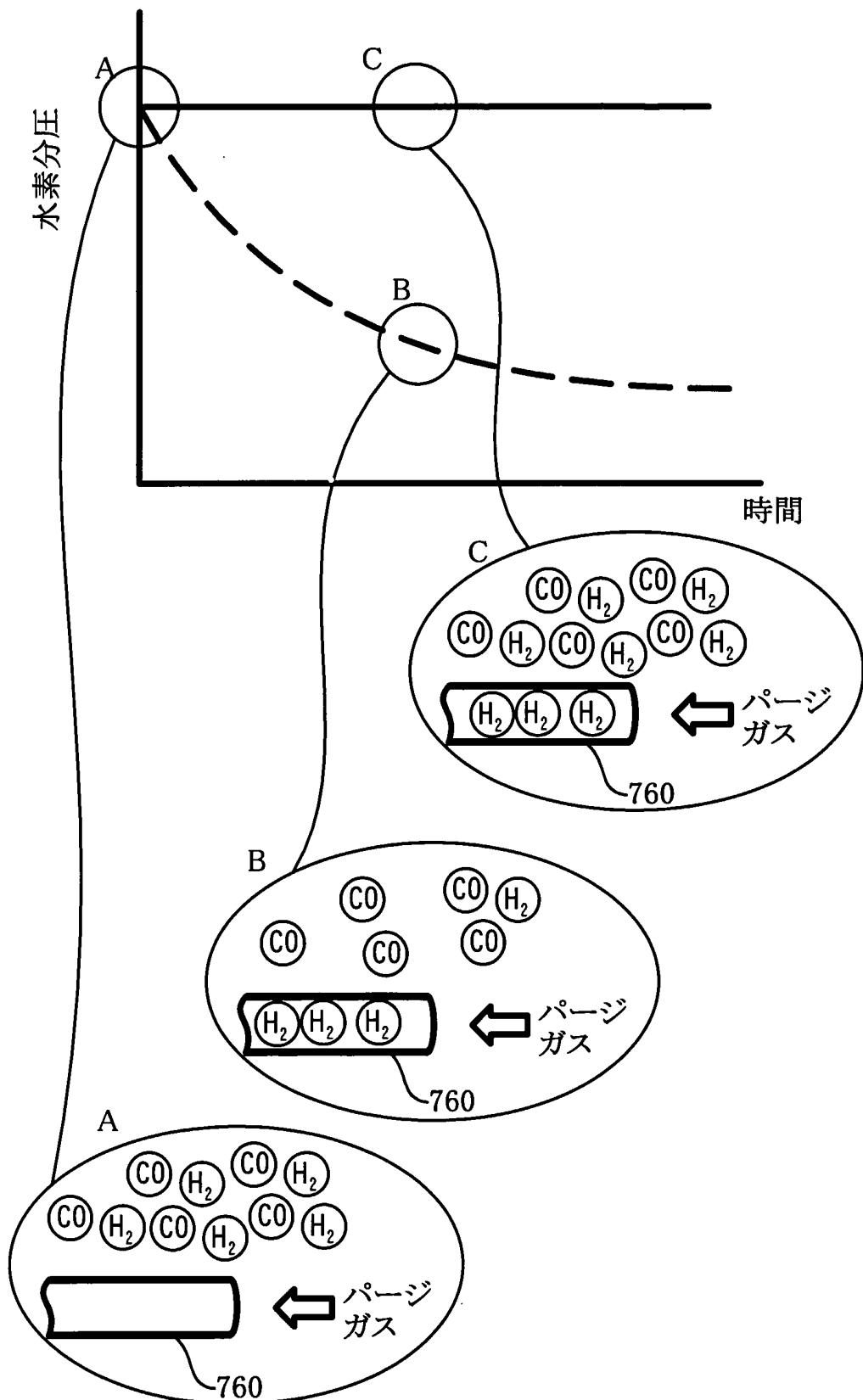
40/46

図40



41/46

図41



42/46

図42

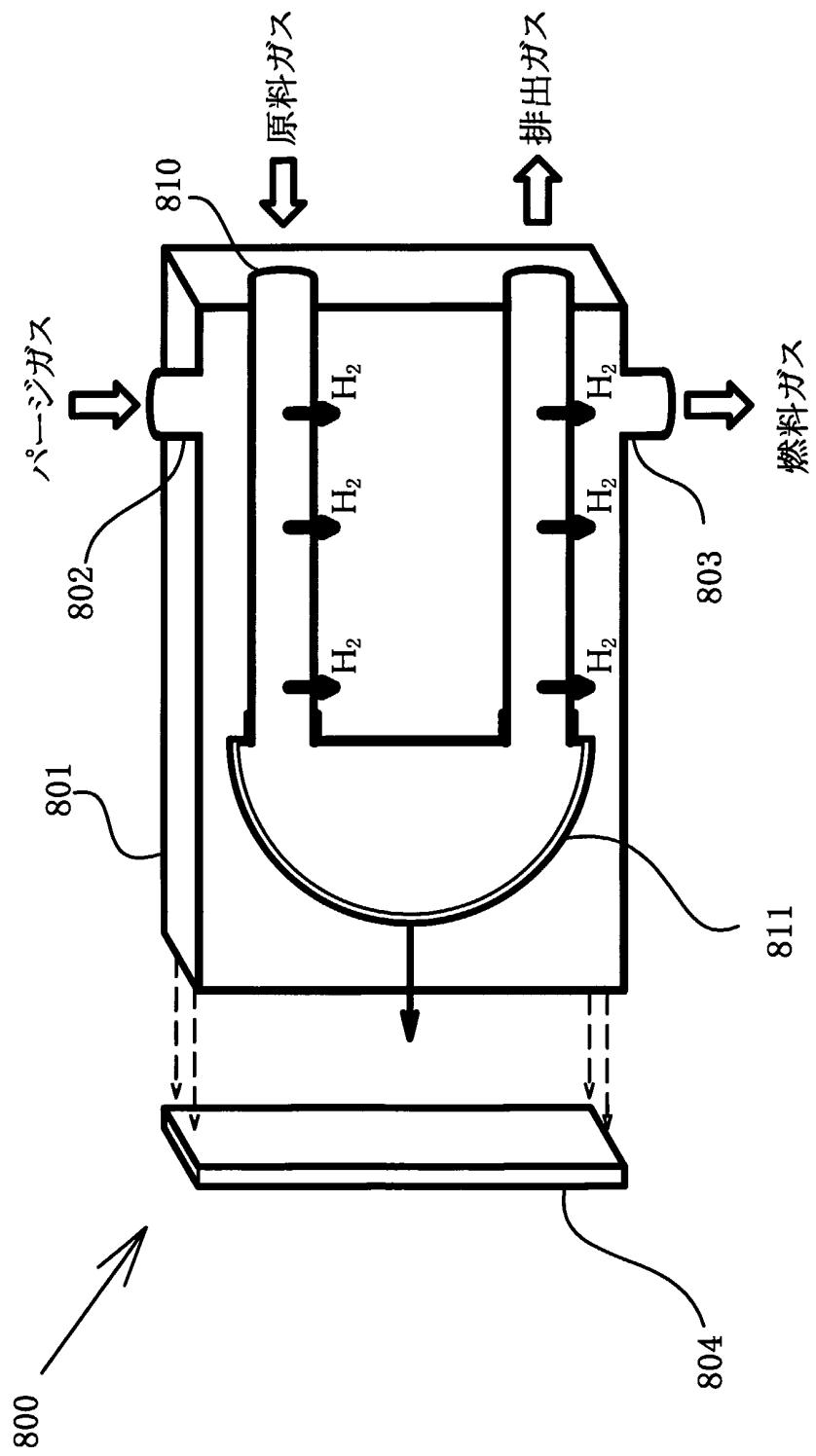
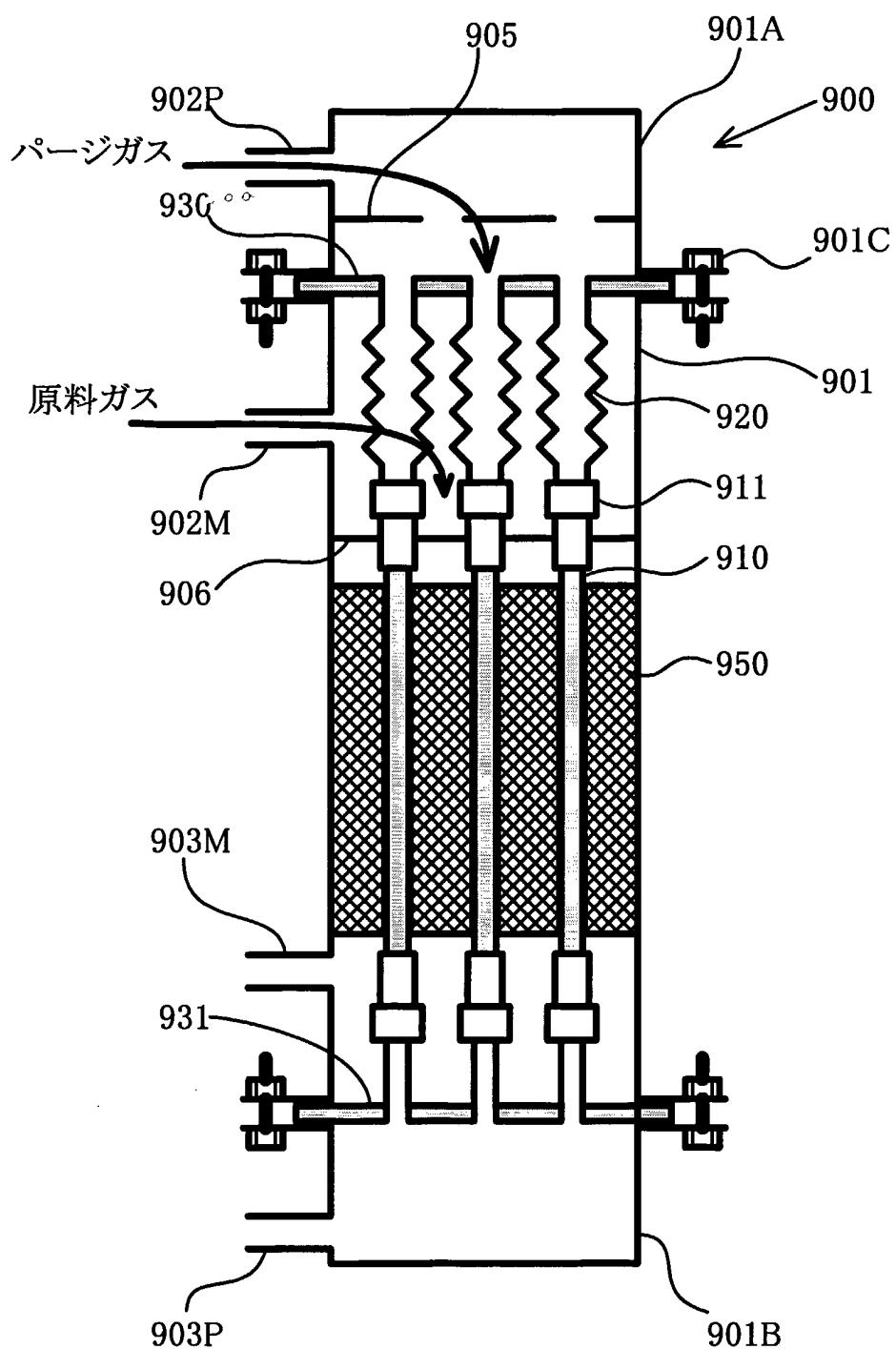


図43

43/46



44/46

図44

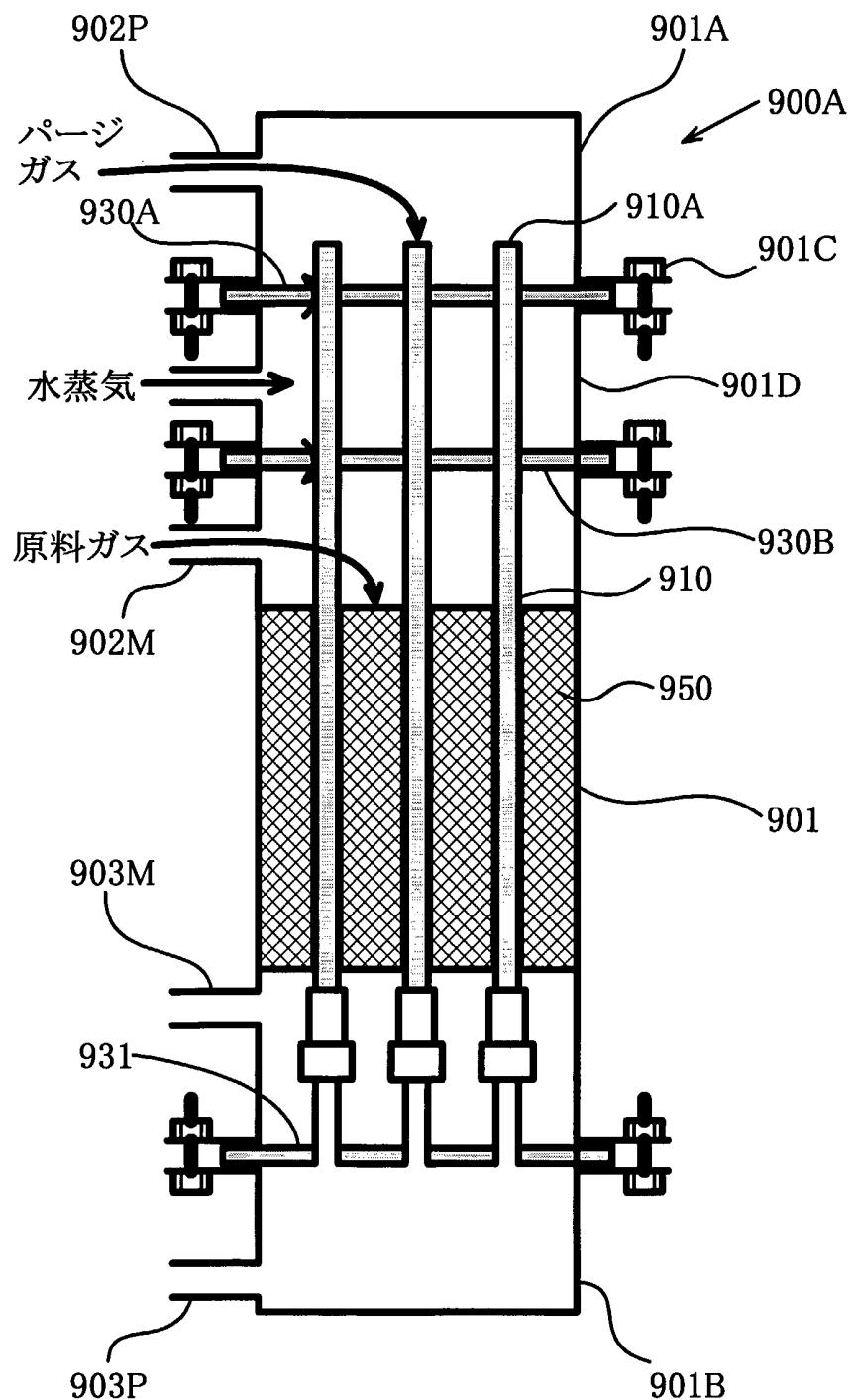
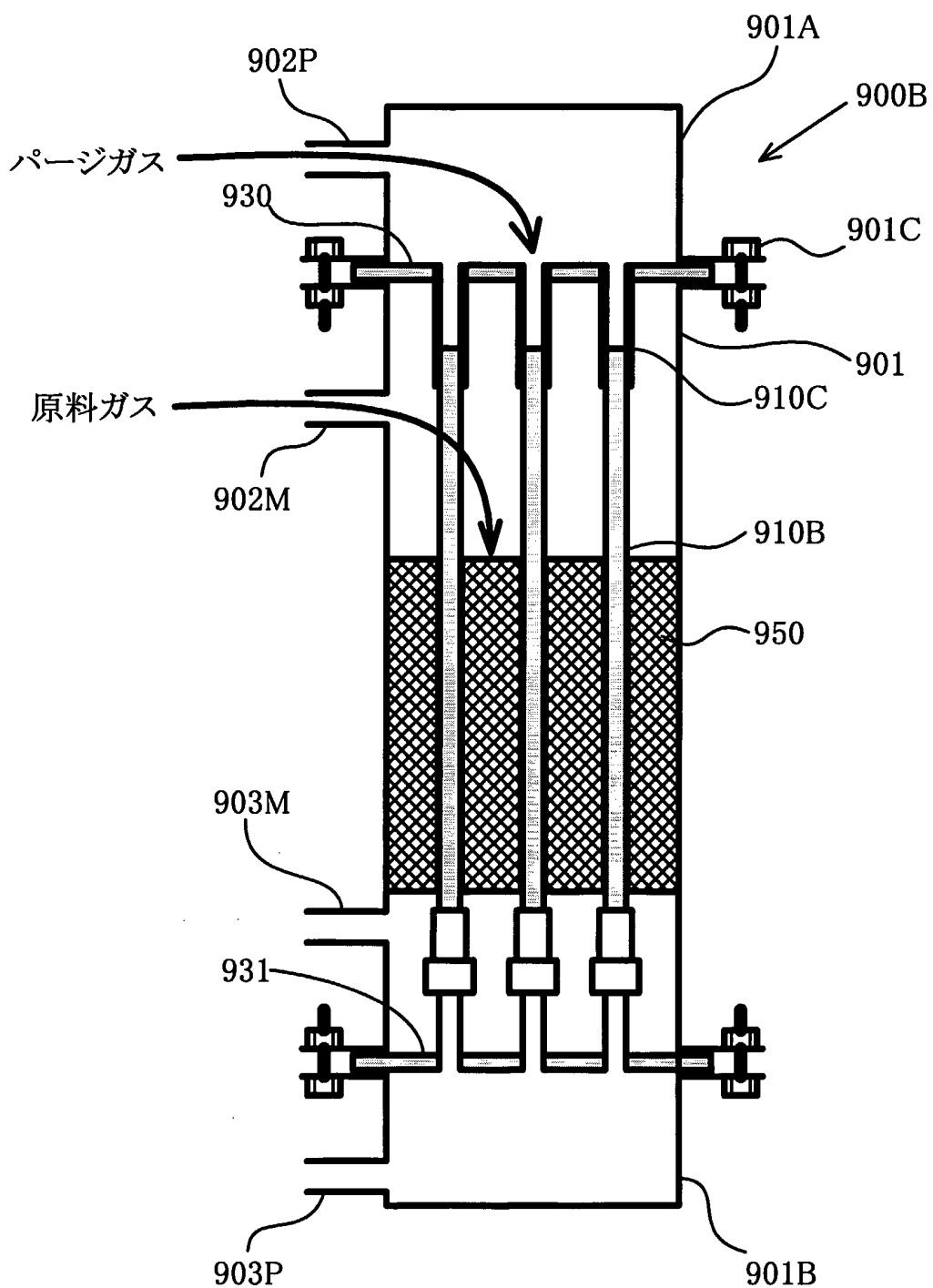
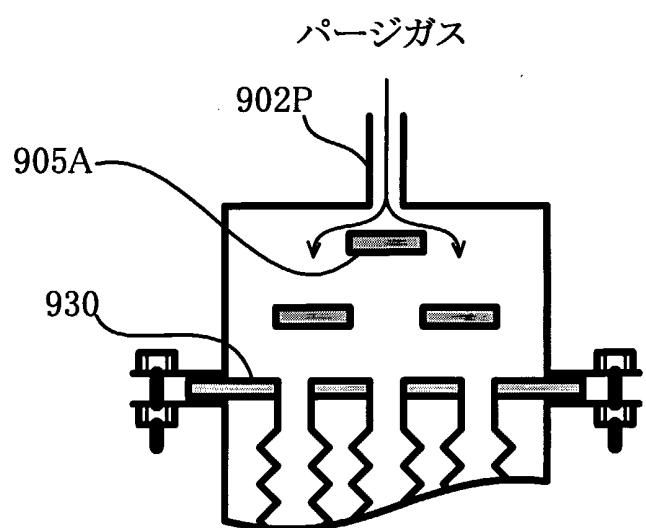


図45

45/46



46/46
図46



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D71/02

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.Cl⁷ B01D71/02

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

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, 6-277472, A (NGK INSULATORS, LTD.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims (Family: none)	1-14, 21-25, 33-49
X	US, 5614001, A (NGK INSULATORS LTD), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims & JP, 8-38863, A, Claims	1-14, 18, 21-29, 33-49
X	JP, 9-24233, A (NGK INSULATORS, LTD.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims (Family: none)	1-13, 24-29, 33-49
X	EP, 818233, A (NGK INSULATORS LTD), 14 January, 1998 (14.01.98), Claims & JP, 10-113544, A Claims & US, 5989319, A & US, 6066592, A	1-14, 21-25, 33-49
X	US, 5645626, A (BEND RES INC), 08 July, 1997 (08.07.97),	1-13, 24-25

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 February, 2001 (06.02.01)	Date of mailing of the international search report 20 February, 2001 (20.02.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims & JP, 9-248416, A, Claims & EP, 783919, A & CA, 2193776, A & KR, 97058769, A	
X	US, 5498278, A (BEND RES INC), 12 March, 1996 (12.03.96), Claims & JP, 8-215547, A, Claims & EP, 718031, A & CA, 2162084, A	1-13, 24-25
X	JP, 42-5642, B (Hitachi, Ltd.), 08 March, 1967 (08.03.67), Claims; Figs. 1-2 (Family: none)	1-14, 18
X	JP, 38-17806, B (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO), 11 September, 1963 (11.09.63), Claims (Family: none)	1-14, 18, 24-49
X	JP, 10-310403, A (TONEN CORPORATION), 24 November, 1998 (24.11.98), A Claims; Figs. 1-4 (Family: none)	10-13, 15, 24-25, 33-49 16-17, 19-20
X	JP, 8-40703, A (NGK INSULATORS, LTD.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Figs. 1-6 (Family: none)	10-13, 18, 24-29, 33-49
X	JP, 7-8766, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 January, 1995 (13.01.95), Claims; example 1; Figs. 1-3 (Family: none)	10-14, 24-29, 33-49
X	JP, 5-105407, A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claims (Family: none)	10-14, 24-29, 33-49
X	JP, 4-325402, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 13 November, 1992 (13.11.92), Claims; Figs. 1-2 (Family: none)	10-14, 24-49
X	JP, 2-311301, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 December, 1990 (26.12.90), Claims; Figs. 1-3 (Family: none)	10-14, 24-49
X	JP, 2-271901, A (NIPPON SANSO CORPORATION), A 06 November, 1990 (06.11.90), Claims (Family: none)	10-15, 18 16-17, 19-20
X	JP, 63-295402, A (Ise Kagaku Kogyo K.K.), 01 December, 1988 (01.12.88), Claims (Family: none)	10-14, 18, 24-49
X	JP, 62-143801, A (Agency of Ind. Science & Technol. Iwatani & Co.), 27 June, 1987 (27.06.87), Claims; Figs. 1-2 (Family: none)	10-14, 18, 24-49

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' B01D71/02

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. C1' B01D71/02

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

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 請求の範囲の番号
X	JP, 6-277472, A (日本碍子株式会社) 4.10月.1994 (04.10.94), 請求の範囲 (ファミリなし)	1-14, 21-25, 33-49
X	US, 5614001, A (NGK INSULATORS LTD) 25.3月.1997 (25.03.97), 請 求の範囲 & JP, 8-38863, A, 請求の範囲	1-14, 18, 21-29, 33-49
X	JP, 9-24233, A (日本碍子株式会社) 28.1月.1997 (28.01.97), 請 求の範囲 (ファミリなし)	1-13, 24-29, 33-49

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 06.02.01	国際調査報告の発送日 20.02.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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） 中野 孝一 4D 9153 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 請求の範囲の番号
X	EP, 818233, A (NGK INSULATORS LTD) 14.1月.1998 (14.01.98), 請求の範囲 & JP, 10-113544, A, 請求の範囲 & US, 5989319, A & US, 6066592, A	1-14、 21-25、 33-49
X	US, 5645626, A (BEND RES INC) 8.7月.1997 (08.07.97), 請求の範囲 & JP, 9-248416, A, 請求の範囲 & EP, 783919, A & CA, 2193776, A & KR, 97058769, A	1-13、 24-25
X	US, 5498278, A (BEND RES INC) 12.3月.1996 (12.03.96), 請求の範囲 & JP, 8-215547, A, 請求の範囲 & EP, 718031, A & CA, 2162084, A	1-13、 24-25
X	JP, 42-5642, B (株式会社日立製作所) 8.3月.1967 (08.03.67), 請求の範囲及び第1-2図 (ファミリなし)	1-14、 18
X	JP, 38-17806, B (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO) 11.9月.1963 (11.09.63), 請求の範囲 (ファミリなし)	1-14、 18、 24-49
X	JP, 10-310403, A (東燃株式会社) 24.11月.1998 (24.11.98), 請求の範囲及び図1-4 (ファミリなし)	10-13、 15、 24-25、 33-49
A		16-17, 19-20
X	JP, 8-40703, A (日本碍子株式会社) 13.2月.1996 (13.02.96), 請求の範囲及び図1-6 (ファミリなし)	10-13、 18、 24-29、 33-49
X	JP, 7-8766, A (三菱重工業株式会社) 13.1月.1995 (13.01.95), 請求の範囲、実施例1及び図1-3 (ファミリなし)	10-14、 24-29、 33-49
X	JP, 5-105407, A (三井造船株式会社) 27.4月.1993 (27.04.93), 請求の範囲 (ファミリなし)	10-14、 24-29、 33-49
X	JP, 4-325402, A (三菱重工業株式会社) 13.11月.1992 (13.11.92), 請求の範囲及び図1-2 (ファミリなし)	10-14、 24-49
X	JP, 2-311301, A (三菱重工業株式会社) 26.12月.1990 (26.12.90), 請求の範囲及び第1-3図 (ファミリなし)	10-14、 24-49
X	JP, 2-271901, A (日本酸素株式会社) 6.11月.1990 (06.11.90), 請求の範囲 (ファミリなし)	10-15、 18
A		16-17, 19-20
X	JP, 63-295402, A (伊勢化学工業株式会社) 1.12月.1988 (01.12.88), 請求の範囲 (ファミリなし)	10-14、 18、 24-49
X	JP, 62-143801, A (岩谷産業株式会社) 27.6月.1987 (27.06.87), 請求の範囲及び第1-2図 (ファミリなし)	10-14、 18、 24-49