

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526559  
(P2004-526559A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 D 0 0 6
B O 1 D 53/22	B O 1 D 53/22	4 K O 1 8
B O 1 D 69/12	B O 1 D 69/12	
B 2 2 F 5/10	B 2 2 F 5/10	

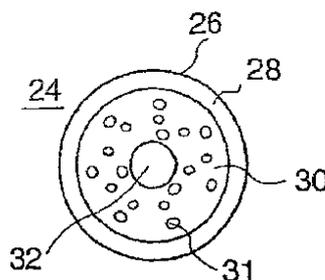
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2002-565698 (P2002-565698)	(71) 出願人	503295910 コムパニー デトウデ デ テクニーク デ リドロジネ (セック) フランス国 サンオバン 9 1 1 2 4 レ ザルゴリスメ バエスコブ イルドウシエ ンセインドウストリ
(86) (22) 出願日	平成14年2月14日 (2002. 2. 14)	(74) 代理人	100079119 弁理士 藤村 元彦
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月15日 (2003. 8. 15)	(74) 代理人	100114568 弁理士 北島 恒之
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/000578	(74) 代理人	100109036 弁理士 永岡 重幸
(87) 国際公開番号	W02002/066144	(72) 発明者	クロード エチバン フランス国 ベルサイユ エフー7800 0 リュサンシャルル 44 最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成14年8月29日 (2002. 8. 29)		
(31) 優先権主張番号	01/02219		
(32) 優先日	平成13年2月19日 (2001. 2. 19)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 水素を選択的に透過できる膜の複合構造体及びこれを使用する可燃性ガス処理装置

(57) 【要約】

本発明は、水素を選択的に透過でき、パラジウム若しくは銀の合金からなる極薄の層(26)が外側に形成されている、比較的長い濾過棒を含む複合構造体に関する。前記層は、比較的滑らかな表面を有する中間薄層(28)によって覆われた、透過性で、強固な、耐火性の基体(30)上に配されている。基体(30)と中間薄層(28)は、それぞれ微細及び超微細のインコネル粒子を焼結することによって形成される。堅固な金属性の軸状の構造体(32)は、基体(30)内に埋設されている。焼結の間に熱破壊ワイヤが破壊されることによって基体(30)内に形成されている筋部(31)は、該基体の透過率を上昇させる。本発明は、水素を製造する可燃性ガス処理装置に特に適用できる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

抽出された水素を捕集する管(20-34-52)に接続された強固な孔質の耐火性基体(1-30-46)に設けられたパラジウム若しくはパラジウムベース合金からなりかつ数ミクロン厚さを有する連続しているフィルタ薄膜(12-26-42)によって構成されて水素を選択的に透過できる複合膜構造体(10-24-40)であって、前記基体は良好な機械的抵抗を有しかつ数ミクロンから略10ミクロンの間の大きさの開口孔を有する透過性の焼結金属体(16-30-46)であり、前記基体上に、20乃至50ミクロンの間の厚さを有して、1ミクロン未満の大きさの開口孔を含む中間薄膜としての金属薄膜(14-28-44)が形成されており、前記基体の本体および前記中間薄膜は、構造体の使用温度及び圧力の範囲と水素存在下における熱膨張係数との双方がパラジウムのそれらと両立できる金属または合金からなり、前記中間薄膜を構成している材料は、前記基体の本体及びフィルタ薄膜に関して前記範囲内で十分な化学的安定性を有する、ことを特徴とする水素を選択的に透過できる膜構造体。

10

## 【請求項 2】

前記構造体の前記基体の本体と前記中間薄膜とを構成している材料の熱膨張係数は、前記フィルタ薄膜を構成する材料の熱膨張係数よりも小であるか若しくはほんのわずか大である、ことを特徴とする請求項1記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

## 【請求項 3】

極薄の前記フィルタ薄膜(12-26-42)は、銀および/またはニッケルを含むパラジウムベースの合金からなり、前記基体の焼結された本体(16-30-46)は、クロムおよび鉄を含むニッケルベースのスーパーアロイ若しくはインコネル600からなる適当なサイズ粒度を有する比較的細かい粉から形成され、前記中間薄膜(14-28-44)は、前記構造体の前記本体に使用される材料と同一のニッケル若しくはスーパーアロイからなる適当なサイズ粒度を有する超微細粉から形成され、前記フィルタ薄膜は、前記中間薄膜の表面粒子の先端に、微溶接されて固定されている、ことを特徴とする請求項2記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

20

30

## 【請求項 4】

前記本体(16-34-46)が透過性を改良するのに適している小なる筋部(17-31-47)を含むことを特徴とする請求項1乃至3の1に記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

## 【請求項 5】

前記構造体(16-30)は、一方の端部に抽出された水素を排気するカラー(20-34)が設けられ、妥当であるならば、他方の端部にベクトルガス供給カラーが備えられている円筒状ロッド(10-24)であることを特徴とする請求項1乃至4の1に記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

## 【請求項 6】

前記円筒状ロッド(24a-b-c)は、比較的長く、かつそれに良好な機械的抵抗を与えるのに適合している堅固な軸状の金属強化材(32a-b-c)を含む、ことを特徴とする請求項5記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

40

## 【請求項 7】

比較的多くの数の請求項6によるロッド群によって(なるべくなら正方形で比較的大きい)グリッドが構成され、前記ロッド群が、互いに小なる距離で配され、かつ抽出された水素の捕集とベクトルガスの供給にそれぞれ割り当てられる2つの中空横断ビームに固定されて載置されている、ことを特徴とする水素を選択的に透過できる膜構造体。

## 【請求項 8】

比較的長い前記ロッド(24c)がベクトルガス注入部を有する手袋指型であり、前記口

50

ッドの軸状強化材(32c)は、中空であり、前記注入部に割り当てられ、かつ他方の端部で溶接された灰吹皿(40)によって形成された空洞(38)中で開いている、ことを特徴とする請求項7記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

【請求項9】

前記基体は、孔質体(46)と中間薄膜(44)とを含み、かつ開口部に抽出された水素を取出すための管(52a-b)が接続されて妥当であるならば他方の反対側の開口部にベクトルガス供給管(50a-b)が接続されている金属縁部(48a-b)に適合した封止された板体である、ことを特徴とする請求項1乃至4の1に記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

【請求項10】

前記板体は比較的大なる寸法を有し、前記基体は良好な機械的抵抗を提供するのに適している堅固な金属の内部強化材(49)が設けられている、ことを特徴とする請求項9記載の水素を選択的に透過できる膜構造体。

【請求項11】

可燃性ガス、水蒸気及び空気からなる1次混合気体を供給する調節セルによって適切な状態にされた常温プラズマ反応室(58-66-92)が水素、二酸化炭素及び一酸化炭素をふくむ2次混合気体を形成する可燃性ガス処理装置(54-65-91)であって、前記反応室(58-66-92)は、複数の請求項1乃至10の1に記載の水素を選択的に透過できる膜構造体を含み、かつ所定の形状と寸法を有する前記構造体に共通の水素捕集部(76)が接続されており、

前記構造体の近くに、高誘電率係数を有する非導電性耐火性被覆(60-62、68a-b、96a-b)が設けられ、かつ適切な電源(84)に応じて前記電極と構造体とを隔てる空間において前記常温プラズマを発生させるバリア放電を生成することが企図されたユニットを構成するように前記構造体に効果的に協働できる適合した形状と寸法を備えている、1以上の電極が配されている、ことを特徴とする可燃性ガス処理装置。

【請求項12】

前記反応室(65-92)において、フィルタ構造体(68a-bまたは94)に関係する絶縁電極(78a-cまたは96a-b)によって形成されるユニットのそれぞれが、絶縁電極(78b-d)及び高温「水性ガスシフト」反応用の触媒微粒粉を含むバスケット(80a-bまたは98a-b)によって形成されるユニットに続いていることを特徴とする請求項11記載の可燃性ガス処理装置。

【請求項13】

関係する反応に対して特定の化学触媒を提供する反応室を含むタイプのガス処理装置であって、請求項1乃至10の1に記載の水素を選択的に透過できる膜構造体が前記触媒の近くに配されていることを特徴とする可燃性ガス処理装置。

【請求項14】

前記フィルタ構造(68a-b-c-d)および絶縁電極(78a-b-c-d)は、所定の寸法のグリッド(特に正方形)に集合された長い鉛筆体(24a-b)を有し、前記グリッドは、フィルタ構造(68)に対して中性ガス注入管若しくは水素排気管、又は絶縁電極(78)に対して電氣的に絶縁されたリンク導体(79a-b)の何れかである2つの突設ビーム(71-73)にほぼ接触して固定された多数の鉛筆体によって形成され、前記ビーム(71-73)が前記反応室に据付けられた枠に固定されるように載置されている、ことを特徴とする請求項11若しくは12記載の可燃性ガス処理装置。

【請求項15】

水素精製装置(100)であって、水素を選択的に透過できる1以上の膜(108<sub>1...n</sub>)を含む非導電性被覆(144)によって覆われた耐火性筐体(106)により構成されたフィルタ室(102)と、前記膜(108)の最適状態に対応する内部圧力と温度範囲にそれぞれ適合する温度状態と圧力状態によって精製された水素流を提供するのに適した加熱手段(118-120-126)、温度調整手段(140-142-138)および圧縮手段(130)と、を含

10

20

30

40

50

み、

前記装置は請求項 1 乃至 10 の 1 に記載された装置であり、  
前記膜はベクトルガスの供給と抽出された水素の捕集にそれぞれ割り当てられている 2 つの共通の管に接続されている、ことを特徴とする水素精製装置。

【請求項 16】

前記加熱手段はボイラ(116)と前記ボイラを通過して熱伝導加熱管(120)に結合しているバーナー(118)とを含み、

前記ボイラ(116)は、精製される水素を過剰圧力で供給し、孔質板(122)を介してフィルタ室(102)に連通し、

バーナー(118)は、捕集管(136)によりフィルタ室(102)の下流で排気された残留水素と、コンプレッサ(138)により供給された圧縮空気と、が供給され、前記圧縮空気の流れがフィルタ室(102)に配された熱伝対(140)によって供給された信号によって制御される調整装置(142)に依存し、

バーナー(118)のチムニー(126)は、環状部分を有し、前記フィルタ室(102)を囲繞しかつ非導電性被覆(144)によって覆われている、ことを特徴とする請求項 15 記載の水素精製装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、純粋な水素を生産するために水素を選択的に透過できて可燃性ガス処理装置に使用できる膜を有する複合構造体に対する改良に関する。また、形成された複合構造体の使用のために、当該処理装置に施される改良にも関する。

【背景技術】

【0002】

選択的なフィルタ膜を介して高いガス流量を得るには、概して、次の 4 つの状態を同時に満たす必要がある。

【0003】

膜を形成している材料が、抽出されるガスに対して極めて選択的でありかつ高い透過率を有する必要がある。

【0004】

膜もできるだけ薄くする必要があり、濾過されたガス流量はその膜厚の逆関数である。

【0005】

抽出されたガスの分圧の差は、膜の上流部分と下流部分の間で、できるだけ高くなっている必要があり、濾過効率は、かかる圧力差に直接依存している。

【0006】

膜の表面は、できるだけ大きい必要がある。

【0007】

さらに、特定の場合の可燃性ガス処理装置において、反応室の温度が高く(一般に 300 乃至 600 の間)、膜を形成しかつかかる温度内で動作することを企図された唯一の材料は、パラジウムまたはパラジウムをベースとした合金であることが知られている。前記材料は、明白な経済的理由により、全量を減らす必要がある。

【0008】

更に、陽子交換膜型(PEM)の可燃性電池を備える電気牽引車を生産する自動車工業の分野において検討されている容易に移動できる純水素発生装置の場合、該電池は、50 乃至 100 kW の電力を必要とし、膜複合構造体によっておよびこれらが据付けられた反応室によって占有される全体積はできるだけ削減されている方が良い。

【0009】

比較的大であるものの可能な限り薄い膜を形成するために、多くの研究者が、環境の圧力に耐性を有する透過性の剛体基板上に配されたパラジウム若しくはパラジウム合金の薄膜によって構成された複合構造体を提案している。

## 【0010】

エー・ジェイ・デロセット氏 (A.J. Derosset) に付与された米国特許第 2,958,391 号において、水素を選択的に透過できる膜を有する複合構造体が記載され、前記構造体は、板状若しくは延長した円筒状の形状の孔質焼結金属基体に直に設けられたパラジウム若しくはパラジウム合金の薄膜を含んでいる。原則として、水素のみが、薄いフィルムによって形成された膜を介して濾過されて、捕集管に結合された透過性孔質基体に浸透する。真に有効とされるフィルタ薄膜が十分に厚い場合、および焼結させられた基体が上述の 4 つの状態を満たす有孔率にもかかわらず十分な機械的抵抗を呈する場合、この種の構造は明らかに有利である。

## 【0011】

しかし、かかる種類の構造体は、ある欠点を有する。第 1 は、基体の表面の比較的有意な表面荒さに起因して、マイクロホールがフィルタ薄膜において形成されるという危険性である。かかる表面荒さは、孔質基体に対して最低限で必要とされる透過率によって要求された金属粒の大きさが比較的大きいことによる。また、かかる文献は、基体を構成するために、フィルタ薄膜の比較的低い熱膨張係数 (すなわち、パラジウムに対して  $11.8 \times 10^{-6} /$  ) と両立できる熱膨張率を有する金属の選択を提供していないという事実に、第 2 の危険性の原因がある。不利な膨張差に起因してマイクロクラックが発生するという理由により、かかる金属は、上記透過性薄膜の十分な選択性を許容するのに必要である。

## 【0012】

加えて、精製される水素を含有するガス混合物が、高圧および高温にされる場所において、上述の 6 つの状態は、基体上に設けられたフィルタ薄膜を含む構造体に対して十分ではない。なお、実際に、当該高温高圧状態 (一般的に 300 乃至 600 であり 5 乃至 15 パール) において、フィルタ薄膜の金属は、水素に対する膜の選択的な透過性が非常に低い基体の金属中を拡散しない。すなわち、接している 2 つの金属は関係する温度および圧力の各々に対して化学的に安定であることが重要であることを意味する。

## 【0013】

ディ・ジェイ・エドランド氏 (D.J. Edlund) に付与された米国特許第 5,498,278 号は、上述の種々の問題の解決手段を示している。当該文献では、3 つの要素を含む複合構造物が記載されている。すなわち、(1) 可撓性の孔質中間薄膜は、非焼結体であり、織られて形成されかつ熱的および化学的に安定しており、(2) パラジウム、若しくはパラジウム、銀、および / 又はニッケル合金等の水素を選択的に透過できる薄い金属薄膜と、(3) 透過性の強固な基体と、の間に配置されている。当該中間薄膜は、たとえばアルミニウム、珪素、ガラスまたは炭素繊維からなる織られた又は織られていない薄膜である。それは外側のフィルタ薄膜を内側の透過性剛体基板から全く切り離し、それらが各々完全に独立せしめる。上記フィルタ薄膜材料とその基体材料との間の直接的な両立性 (特に熱的および化学的) は、バリアとして提供される所定の中間薄膜の存在によって、実質的に役に立たないものとして原則的に排除される。従って、基体は、あらゆる材料、たとえば切断若しくは穴あけによって透過できる緻密なセラミック材若しくは完全な金属からなることができる。上記構造においてかつ刊行物によれば、基体に対してあらゆる異なる動きを吸収するように適合されたマイクロブロー (micro-blowers) としてそれらが動作できる 2 つの直交方向にそれらが微細波を含む場合に、フィルタ薄膜および可撓性中間薄膜は最高効率を呈する。しかしながら、上記構成は、中間薄膜の非金属特性の直接的な結果である 1 つの大きな障害を有する。実際、これによって、上記のようではない金属フィルタ薄膜および中間薄膜のいかなる真の溶接もできない。異なる性質を有する上記 2 つの薄膜の相互固定は、相対的安定性および効率性を有する一種の接着剤によってのみ可能である。かかる状況において、運転および停止が連続している期間を含む比較的短い使用期間の最後において、中間薄膜の熱収縮および膨張 (実際上ゼロ) に対して比較的重大な熱収縮および膨張を受けるフィルタ薄膜は、その支持体から必然的に離れて、急速に脆くなり、それからひび割れて最後に機能しなくなる。基体および中間薄膜の何れか若しくは双方が、セラミック材からなる場合であっても、同一の状況、すなわち脆くなって碎け易

10

20

30

40

50

くなる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の第1の目的は、水素を含有するガス混合物がある場合に、高温高压下において組成成分を保持する堅固な孔質基体上に設けられた薄いフィルタ薄膜を含み、かつ水素を選択的に透過できる膜を有する、複合構造体を提供することである。

【0015】

本発明の第2の目的は、水素がある場合に、熱的と同様に化学的にも互いに両立できる上記膜と基体を提供することである。

10

【0016】

本発明の第3の目的は、上記構造体が所定の使用状態に容易に適用されるように、大なる表面、小なる個々の体積および形状を有する上記膜複合構造体を提供することである。

【0017】

本発明の第4の目的は、上記膜構造体の使用により該構造体の機能を最適化するように適合された様々な種類の可燃性ガス処理装置に関する。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の実施例によれば、抽出された水素を捕集する管に接続された堅固な耐火性の孔質基体に設けられたパラジウム若しくはパラジウムベース合金からなりかつ数ミクロン厚さを有する極薄のフィルタ薄膜によって構成されて水素を選択的に透過できる改良された複合膜構造体は、

20

該基体が良好な機械的抵抗を有しかつ数ミクロンから略10ミクロンの間の大きさの開口孔を有する焼結金属体であり、

該基体上に、20乃至50ミクロンの間の厚さを有して、1ミクロン未満の大きさの開口孔を含む中間薄膜としての金属薄膜が形成されており、

該基体の本体および該中間薄膜は、水素存在下における熱伸び率と熱膨張率の双方がパラジウムのそれらと両立できる金属または合金からなり、

該中間薄膜を構成している材料は、該構造体の使用温度の範囲内で、該基体の本体及びフィルタ薄膜に関して十分な化学的安定性を有する、ことを特徴とする。

30

【0019】

ある実施例によれば、該基体の本体および中間薄膜を構成している材料の熱膨張率は、該フィルタ薄膜を構成している材料の熱膨張率よりも低いか若しくはわずかに大であることを特徴とする。

【0020】

ある変形例によれば、極薄のフィルタ薄膜は、銀および/またはニッケルを含むパラジウムベースの合金からなり、

該基体の本体は、極めて低い熱膨張係数を有し、かつニッケル、クロムおよび鉄をベースとするスーパーアロイからなる適当なサイズ粒度を有する比較的細かい粉から形成され、

該中間薄膜は、該構造体の該本体に使用される材料と同一のニッケル若しくはスーパーアロイからなる適当なサイズ粒度を有する超微細粉から形成され、

40

該フィルタ薄膜は、該中間薄膜の表面粒子の先端に、微溶接(micro-welds)されて固定されている、ことを特徴とする。

【0021】

上記構成によれば、フィルタ薄膜は、適切な支持体を構成している極めて小さい表面粗さを呈している薄い中間薄膜の上に設けられている。かかる支持体は、様々な形状と大きさを有する球形の微細粉を不規則に並べて焼結操作(特に適切な圧力および温度を加えることによる金属粉体の凝集化)の間に溶接されて形成される非常になめらかな面を有する。開口孔(すなわち互いに連通しかつ最大で1ミクロンの大きさの孔)を含む上記中間薄膜のために、使用される微粉粒は、妥当なサイズ粒度、すなわち上記孔の最大の大きさの略

50

3乃至5倍の大きさを有することを必要とする。上記範囲の外側にある粒子の焼結体は、必要とされているサイズを有するピンホールを形成することができるものの、ほとんどは閉じており、従って相対的に不透過となる。

**【0022】**

金属の支持体上に極薄の金属薄膜を形成するために、これらの有効性に対して知られている方法（特に真空蒸着法、電気分解法、非電着性金属析出法及びPVD（物理蒸着法））が、利用可能である。上記担持体が焼結される場合に、上記技術は支持体の表面微粒子の上の超極薄薄膜に対して直に、有効で安定的なマイクロ溶接が適用できる。

**【0023】**

数ミクロンの大きさの粒子を使用することによって、2乃至5ミクロン厚で微細孔がほとんどない連続的な極薄のフィルタ薄膜を直接形成できる、非常になめらかな中間薄膜が得られる。局所的に、この層厚は、(1)中間薄膜の2つの並置された上部微粒子の上面間に存在している間隔の大きさに近く、かつ(2)上記上面を切り離しているマイクロギャップの平均深度よりも大である、こととしても良い。かかる薄いフィルタ薄膜が形成できることは、本発明による複合構造体の製造に要求されるパラジウムに対して許容される費用（すなわち、4分の1グラムの重量で、厚さ2ミクロンで平方デシメートルあたり略3USドル（2001年1月の価格））を導くことを意味する。

**【0024】**

水素がある場合に、基体の本体および中間薄膜を構成しているパラジウムおよび合金の両立性に関して、以下に記載する。「トピックズインアプライドフィジックス（Topics in Applied Physics）（第28巻）」-金属中の水素I、p56と名付けられた研究によれば、膜の使用の状況（通常300で10パール）において原子状態の水素とパラジウムの密度である $C = H / M$ 比の最大値は $C = 2 \times 10^{-3}$ であると評価されている。また、結果として $10^{-4}$ の線膨張になる。同じオーダーの値が、銀およびニッケルに対して計算されている。従って、第1に、本発明による複合構造体の成分が、使用される標準球面において互いに完全に両立できること、第2に、上記係数が、上述の反応室における構造体の温度の温度上昇の間、これらの係数がパラジウム（略 $4 \times 10^{-3}$ ）の熱膨張よりも低い、という結果が示される。

**【0025】**

パラジウムと基体の金属との熱的な両立性が提供されることに関して、それが処理チャンバの温度を（20の常温環境から350乃至400の基準点に）上昇する間、それが特に重要性を呈することが判る。本発明によれば、基体の本体および中間薄膜の熱膨張率が、フィルタ薄膜の熱膨張率よりも小若しくはわずかに大である。溶接されるように微粒子の上部によって画定されているフィルタ薄膜のマイクロエレメントは、かかる薄膜のマイクロクラックを生じるあらゆる引張り応力の影響を受けないようにすることができる。パラジウムおよびインコネル600（ニッケル、クロムおよび鉄ベースのスーパーアロイ）の場合、熱膨張率は、第1番目のものに対して $11.8 \times 10^{-6} /$  および第2番目のものに対して $11.5 \times 10^{-6} /$  である。かかる事項は、本発明による複合構造体を形成するために上記スーパーアロイが好適に選択できることを示している。

**【0026】**

他方、本発明の構造体を形成するために（関連する複合構造体の基体の標準的な構成要素として多数の刊行物において引用されている）ステンレス鋼304を使用することが望まれる場合、その熱膨張係数（ $17.4 \times 10^{-6} /$ ）は、フィルタ薄膜の係数よりも非常に大であり、上述の種類の実施例に使用されることが企図された複合構造体の実施例に対して不相当であることを示している。実際、上記場合において、フィルタ薄膜のマイクロエレメントが処理室の温度を上昇させる間に牽引応力の影響を受け、その結果、水素に対するフィルタ薄膜の選択的な透過性を大きく低下させる長いマイクロクラックが発生する。

**【0027】**

上述のインコネルとパラジウムの熱的な両立性に加え、それらの相対的な化学的な両立性

、すなわち本発明による水素を選択的に濾過できる複合構造体の一般的な使用温度と圧力の範囲内において金属拡散の速度が無視できることが、確実にされる。すなわち、インコネル（クロムおよび鉄を含む所定のニッケルスーパーアロイ）の実験的に観察された特性から得られる。

【0028】

本発明による複合構造体の1つの第1実施例によれば、該基体は、抽出された水素を除去するカラーが一方の端部に形成され、適切であれば他方の端部にベクトルガス（vector gas）を供給するカラーが備えられている、円筒状ロッドであり、該カラーとその溶接は、基体の材料と両立できる材料からなり、かつ水素に対して安定である。

【0029】

本発明による第2実施例によれば、該基体は、基体材料と両立できる金属縁部に固定された封止された板であり、前述の排気管に接続された開口を有し、かつ適切であれば、ベクトルガス供給管に連結される第1とは反対に他の開口が設けられている。

【0030】

上記発明の第1の重要な用途によれば、可燃性ガス、水蒸気及び空気からなる1次混合気体により適切な状態にされた常温プラズマ反応室が水素、二酸化炭素及び一酸化炭素からなる2次混合気体を提供する可燃性ガス処理装置は、

該反応室が、複数の水素を選択的に透過できる膜構造体を含み、かつ所定の形状と寸法を有し、かつ水素を捕集する共通の管に接続されており、

該構造体のすぐ近くに、高誘電体係数を有する非導電性耐火性被覆が設けられ、かつ適切な電源に応じて該電極と構造体とを隔てる空間において該常温プラズマを発生させるバリア放電を生成することが企図されたユニットを構成するように該構造体に効果的に協働できる適合した形状と寸法を備えている、1以上の電極が配されている、ことを特徴とする。

【0031】

上記構成によれば、水素を選択的に透過できてかつそれらに関係する全ての仕様を同時に満たすことができる適切な基体を含む、改良された膜構造体を形成することができる。上記構造体に与えられる形状に関しては、適切な軸状の強化材を備える長くて薄いロッド体が、比較的大きくて特に有利なグリッドを有する構造を形成できる点を注記する。実際、上記グリッドは、本発明の発明者のうちの1人によって出願された国際特許出願第W O 9 8 / 2 8 2 2 3号の教示による可燃性ガス処理装置の常温プラズマ反応室を最適化するために、同一形状および寸法を有する絶縁電極と関連することができる。

【0032】

本発明の特性および利点は、添付図面に関して非限定的な実施例によって示される以下の実施例の記載を読むことによってより正確に理解できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

図1a及び図2a-b、図1b及び図3a-b-c、図1c及び図4a-bのユニットによれば、水素を選択的に透過できる様々な膜構造体（非限定的な実施例としてこの後付与される寸法を有する）が示されている。詳細には、短いロッド状の構造体10a-b（直径20mm、長さ120mm）、長いロッド状の構造体24a-b-c（直径8mm、長さ400mm）、および3乃至8mmの厚さを有する矩形若しくは正方形の板40b（側辺が100乃至400mmの間）若しくは円形若しくはだ円形の板40a（直径が100乃至200mmの間）の構造40a-bが示されている。上記の如き構造体が示されている図面によれば、かかる種々の構造は、全て、外側から、（1）極薄のフィルタ薄膜12、26または42、（2）薄い中間薄膜14、28または44及び（3）剛直な焼結基体16、30または46（図1a-b-c）を順に含む。極薄のフィルタ薄膜は、パラジウム（70から80%）および銀（20から30%）の合金からなり、その膜厚は3乃至4ミクロンである。薄い中間薄膜は、ニッケル若しくはニッケルベースのスーパーアロイからなる適切なサイズ粒度（たとえば3乃至5ミクロンの範囲）を有する超微粉から形成される。該中間

10

20

30

40

50

薄膜は、厚さが50ミクロン以下であり、1ミクロン未満の比較的小さい開口孔を含み、有孔率および透過率が減じられているものの非常に滑らかな面を提供している。堅固で焼結させられた基体の本体は、インコネル600からなる適切なサイズ粒度（たとえば30乃至50ミクロンの範囲）を有する比較的微細な粉から形成される。該本体は、数ミクロンから略10ミクロンの大きさの相対的に大なる大きさの開口孔を含み、上記のものよりも相対的に有意な表面粗さであるものの、比較的大なる有孔率および透過率を提供する。フィルタ薄膜12-26-42に対して上述された構成は、実施例として記載されたものであり、銀および/またはニッケルを含むパラジウムベースの合金が使用できる点に注意されたい。

#### 【0034】

インコネル600は、75%のニッケル、15.5%のクロム及び8%の鉄を含み、小なる割合の炭素、マンガンおよび珪素が加えられているステンレス鋼スーパーアロイである。インコネルの溶解温度は1370であり、弾性率が200GPaであり、牽引による弾性限界が800MPaである。公正な比較によれば、インコネル600の上記3つの特性の値が、上記した特許の発明者の何人かによって使用された幾つかの材料（すなわち、ステンレス鋼304）とほぼ等しいか若しくはわずかに大きいということを注記する。実際、インコネルの熱膨張係数がパラジウムの当該係数に非常に近似しており、一方当該鋼の熱膨張係数はこれから相対的に離れていることよって、基体16-30-46を構成するためにインコネルが好ましく選択される。上記の如く、かかる係数によって、当該鋼が所定の処理チャンバに使用されることが不相当であることが示されている。他方、低熱膨張係数合金として知られているインコネルおよびニッケルベース合金は、可燃性ガス処理チャンバの全ての種類に適している。

#### 【0035】

図1bによれば、長いロッド形状の構造体24は、インコネル600からなる軸線上の強化材32を含む。図1cによれば、プレート構造40はインコネル600からなる金属縁部48を含む。図2a-bおよび図3a-b-cによれば、短いロッド状構造体10a-b又は長いロッド状構造体24a-b-cは、互換溶接（compatible welding）によって薄い中間薄膜14a-b又は28a-b-cに溶接されかつインコネル600からなるカラー20a-b又は34a-b-cが一方の端部に全て設けられている。

手袋指（1つの極薄フィルタ薄膜13または27が末端部に配置されている）形状を有する膜構造体10a-24aのカラー20a若しくは34aは、抽出された水素の除去と当該構造体を集合管に固定することの双方を提供することを企図している。短いロッド状構造体10b若しくは長いロッド状構造体24bは、超極薄薄膜13または27の代わりに、他方の端部に固定されるカラー22若しくは36を含む。かかるカラー22-36は、生成された水素が徐々に抽出されるように、基体16または30に中性のベクトルガス（たとえば窒素）を注入するために提供される。

#### 【0036】

図3a-b-cによれば、長いロッド状構造体24a-b-cの全ては、鉛筆形状になっているインコネル600からなる堅固な金属製の軸線上の補強材32a-b-cを含む。補強材32a-bは、直径2mmのフルロッド体であり、補強材32cは、外径及び内径がそれぞれ3mm及び1.5mmである中空ロッド体である。2つの手袋指形状の膜構造体24aおよび24cは、手袋指形状の膜によって抽出される水素のベクトルガスが使用できるように、鉛筆状体24aの超極薄薄膜27の代わりに長いロッド状体24cの他方の端部に溶接されたポート40によって提供される空洞38中に中空の軸線上の補強材32cが開いているという事実によって、互いに異なっている。

#### 【0037】

補強材32a-b-cも、インコネル600からなり、当該材料は、それらが容易に取扱うことができるように十分な堅固性と強靱性と、輸送手段に載置された可燃性ガス処理装置においてそれらが使用される間に必然的に蒙る衝撃に対して良好な耐性と、を備えて、それらが組み込まれている長い鉛筆構造体24a-b-cの透過性孔質体を提供するのに

10

20

30

40

50

適した有利な機械特性を有する材料である。

【0038】

鉛筆体24a-b-cの軸線上の補強材32a-b-cは、固定カラー34a-bおよび34c-36から伸長しており、前者の2つに対しては水素集合管に、後者の2つに対してはベクトルガス注入管に、それぞれ溶接されるようになっている。上記配列の目的は、構造体の固定の効果を改良することである。

【0039】

図4a-bによれば、円形40aおよび矩形40bのプレート形状構造体は、それぞれ金属縁部48a-bを含み、基体45a-bが本発明によってシール固定されている。線A-A'若しくは線B-B'に沿って示された上記構造体の断面が、図1cに示されている。

10

【0040】

大なる正方形板または円形板（たとえば直径または側辺が略10cmを超える大きさ）の場合、幾つかの相対的に微細で堅固な金属ロッドを形成する2つの層が、基体46a-bを形成する前に、縁部48a-b内を横切る形状に配され、上述した長いロッド体の軸線上の補強材32と同じ役割を発揮するように後者に溶接されてもよい点に注意する。大きくて比較的細長い円形であるか矩形の板の場合、それらの最も近い縁部の中心部を接続されている上記層の1つ（図4b上の49）のみが、十分となる。

【0041】

縁部48a-bは、それぞれ2つの反対に位置する口部を含み、該口部は、1つのベクトルガスの注入と抽出された水素の除去にそれぞれ割り当てられる筒50a-52aおよび50b-52bに接続している。いかなるベクトルガスも存在しない場合、筒50a-bは排除されてもよい。

20

【0042】

基体16、30または46は、調整されたサイズ粒度を有する比較的微細なインコネル600の粒体を適切な形状を有する鋳型の中で必要な有孔率及び透過率に適合し、かつその後続く動作によって10ミクロン以下の開口孔を含有している十分な透過率と有孔率を有する剛体を生成することに適合している適切な焼結手段（上記参照）によって形成される。適切な形状を有する上記鋳型は、ロッド状基体に対して2つの半円柱体若しくは板状基体に対して2つの皿状体であっても良い。上記皿状体の一方は、縁部48の外側形状と同一形状でありかつこれの厚さと同一の深さを有するの凹部を含む。

30

【0043】

上記基体の透過率を改良するために、熱破壊できる材料からなる細素線が、焼結の前に鋳型に注入される金属微粉中にいくつかの薄膜の形で、予め配される。上記焼結操作の間、当該線は破壊されて、図1a-b-cの点で現れられたマイクロチャネルまたは小なる筋部（例えば17、31または47）のネットワークが確立される。図2aおよび4bにおいて点によって示された小なる筋部17a-bおよび47bは縦であり（図2bおよび図3a-b-cのロッド状体においてそれらは省略されている）、図4aの小なる筋部47aは縁部48aの口部50a-52aを接続している曲線に従う。

【0044】

薄い中間薄膜14は、サイズ粒度が調製された超微細金属粉を含む適切なゲルを本体16に配することによって形成され、かつその後の適切な焼結操作によって1ミクロン未満の小なる大きさで互いに連通している開口孔を形成するのに適した小なる粒に形成されたニッケルまたはニッケルベースのスーパーアロイ（インコネル600としても良い）からなる。薄い中間薄膜14（厚さが30乃至50ミクロンに調整されている）の有孔率および透過率は、比較的わずかである。また、その外部表面は、厚さ2乃至4ミクロンの極薄のフィルタ薄膜が配される支持体として特に適切である非常に滑らかな状態の表面荒さを呈する。公知文献を参照して、かかる極薄のフィルタ薄膜12は、本発明の目的に適合しかつその有効性が知られているあらゆる方法（特に上述した方法の1つ）によって実行されるパラジウムおよび銀合金の堆積によって形成される。

40

50

## 【0045】

極めてなめらかな中間薄膜14が存在することによって、極薄のフィルタ薄膜12は、ほぼ完全に連続的、すなわちいかなるマイクロホールもマイクロクラックもほとんどない状態になり、かつ水素を除くいかなる気体に対してほぼ完全に不透過性を提供する。該フィルタ薄膜の厚さが4乃至5ミクロンの間にある場合に精製された純水素中の不純物の割合を略5ppm未満とすることができる。

## 【0046】

孔質体16と中間薄膜14を形成するために使用される金属粉(インコネル600)の性質により、構造体10a-b、24a-b-c及び40a-bのパラジウム若しくはパラジウム/銀合金からなるフィルタ薄膜12の熱膨張係数と上記2つの部品の熱膨張係数は略同一になる。従って、300乃至600の間を変化する温度で動作する可燃性ガス処理装置の反応室において、本発明によるフィルタ構造体の部品間の膨張差の問題が可能な限り小さくなる。さらに、上記範囲の温度においてパラジウム及び銀合金からなる超極薄薄膜の水素に対する選択的な透過性が最大になり、かかる選択的な透過性は上記範囲の下限閾値よりも低い温度に対して急速に減少するということを注記しておく。

## 【0047】

上記反応室において、全圧は、3乃至6バールの間の水素分圧を有して12乃至15バールの間に到達できる。極薄のフィルタ薄膜12の下流で、水素圧力は、略2バールだけ上流に存在している水素の分圧よりも小である。故に、超極薄膜12は、10バールよりも大なる全圧力差を必要とする。

## 【0048】

ほぼ完全な孔質体16と膜12の基体を構成して当該基体に高機械抵抗を与える薄い中間薄膜14とによって、かかる膜の下流に発揮される圧力は、超極薄の薄膜12に対していかなる損傷も与えることなく、該膜の全表面に対して連続的な支持体を構成する基体16に、圧縮圧力として適用される。故に、本発明の極薄フィルタ膜構造体は、高温および圧力に耐えるのに適している一方で、大なる表面と削減された個々の空間的要件との双方を有することができる。

## 【0049】

図5は、上述の国際特許出願第W098/28223号に記載されている型の可燃性ガス処理装置(すなわち、水素発生装置)の常温プラズマ反応室54の断面を示している。

## 【0050】

図5によれば、56乃至70mmの内径を有し、かつ高い熱絶縁を提供し、かつ内部の相対的に高い圧力及び温度(10乃至15バールと300乃至600)に耐えるのに適している円筒状の筐体が、反応室58を囲繞している。200mmの長さを有する軸線上の円筒電極60は、このチャンバ58内に据付けられ、高誘電係数を有しかつ3mm厚のセラミック材料からなる非伝導性被覆62が設けられている。この絶縁電極は外径20mmである。かかる絶縁電極60-62の周囲に小なる距離間隔(たとえば3mm)で、図2a-bに示された実施例のうちの一つと同じである6つの短い円筒ロッド形状構造体64<sub>1</sub>...<sub>6</sub>が完全に配置される。上記ロッド状体は、電極と同じ寸法を有する。

## 【0051】

図6-8は、水素製造能力が、本発明による水素を選択的に透過できる膜構造体を使用することによってかなり改良され、かつ絶縁電極と適切な触媒を含むバスケットとに関連している2つの可燃性ガス処理装置の縦断面図を示している。これらの処理装置の反応室を構成している種々の部品の寸法は、単に非限定的な実施例として明確に後述する。

## 【0052】

図6に示す如く、自動車に据付けられることが企図される処理装置の反応室65は、50cmの長さと同径の円筒形状筐体66を有し、図5の筐体56の仕様と同一である。本発明による水素を選択的に透過できる膜構造体の20セット(図中にはわずか4つ、すなわち68a-b-c-dが示されている)が、チャンバ65中に互いに配置されている。構造体68の上記セットは、300mmの側辺と8mmの厚さとを有する矩形グリッドの形

10

20

30

40

50

状を有する。それらは、図3bに記載された2つのカラーを有する種類の鉛筆形状膜によって構成され、これらの2つの末端が2つの中空ビーム (beam) 70 a - b - c - d および 72 a - b - c - d に溶接されており、第1ビームにたいしてはベクトルガス注入が割り当てられ、第2ビームに対しては水素の捕集に割り当てられている。中空ビーム70および72は、グリッドから突出しており、それぞれ第1ビームに対してベクトルガス (例えば窒素) を供給し、第2ビームに対してチャンバにおいて精製された水素の取出しを行う2つの管74及び76に接続している。

#### 【0053】

構造体68の鉛筆体の距離は小さく (< 1 mm)、その結果、各グリッドの水素のフィルタ面が、それが形成する矩形の表面の3倍よりもわずかに小である。上記グリッド68 a - b - c - d は、チャンバ65に据付けられた枠 (図示せず) に堅く固定され、12 mmの間隔によってお互いに分離される。

10

#### 【0054】

電極78 a - b が、水素をフィルタリングするグリッド68 a - c の下に据え置かれて同一枠に固定され、さらに、グリッド68 a - c と外面的に同一のグリッド形状に配される。電極の上記グリッドは、グリッド68 a - c のそれらと同様に、長い鉛筆体から成り立っており、図5に示される絶縁電極要素60 - 62 に一致するそれぞれ1つの軸線上の電極と1つの非伝導性被覆から成る。鉛筆体のグリッド68 a - b と78 a - b はジグザグに配置され、これらを切り離している自由空間の大きさは少なくとも2 mmである。

#### 【0055】

図7は、水素をフィルタリングするグリッドの構造と、上記電極のグリッドと、の外側形態を示している。図6の処理装置の正方形グリッドは30 cmの側辺を有し、各々が長さ2.8 cmおよび直径8 mmである34本の鉛筆体を含み、互いに0.8 mmの間隔を有して配置されている。これらの鉛筆体の端部は、長さ3.6 cmおよび直径1 cmの2つのビーム71および73に固定されている。フィルタ構造体のグリッドの場合、かかるビーム71 - 73は、ベクトルガスの注入及び抽出された水素の取出しがそれぞれ割り当てられている管である。絶縁電極のグリッドの場合、ビーム71 - 73は、上記電極へ給電を行う絶縁導体である。そして、かかる導体のうちの1つの一方の端部が発生装置とのリンクを確立するように構成される。電極の上記グリッドは、まず最初に、裸線のユニットを構成し、その後焼結操作が行われる間に、鑄込からのセラミック成形が適用されても良い。それぞれの個々の機能に加えて、上記ビーム71 - 73も、上述の枠によって2つの種類のグリッドの定着を確実にする。

20

30

#### 【0056】

10 mm厚を有する点を除いてフィルタグリッド68 a - b - c - d の如き300 mmの側辺と堅固な縁部とを有する2つの矩形金属バスケット80 a - b は、上述の枠に固定されかつグリッド68 b - d の下に据付けられる。その結果、上記バスケットとグリッドを切り離している差が略1 mmである。上記バスケット80 a - b は、300乃至550 (かかる範囲は、本発明のフィルタ構造体の最高効率範囲と一致する) の温度範囲内で「水性ガスシフト (water-gas shift)」反応に特有の鉄およびクロム酸化物の混合物で被覆されているセラミック粒子で形成された公知の触媒を含む。上記反応は、後述するものとする。上記バスケットに関しては、これらの構造からみて、ガスに対して完全に透過できる。

40

#### 【0057】

上述の国際特許出願第W098/28223号によれば、電極78 a - b は、たとえば1ミリ秒の周期でパルス送信される高周波 (たとえば1 MHz) でかつ極めて高い交流電圧 (10乃至20 kV) を供給する発電機84に、電気的な高絶縁導線82によって接続される。

#### 【0058】

ガス調節セル88の外側に据付けられた管86<sub>1</sub>...<sub>6</sub>は、反応室65が処理するガスの供給を確実にして、その結果、上記チャンバの筐体66の底部で規則正しく分配された開口

50

に突出する。2つの電極78a-bのグリッドならびに4つのフィルタ構造68a-b-c-dの形状とバスケットの微粒子82a-bの高透過性とによって、反応室65を循環しているさまざまなガス混合物は、最高の状態にされる。

#### 【0059】

管86によって提供されるガスは、可燃性ガス(特に炭化水素またはアルコール)、水蒸気および空気の適切な1次混合物を形成する。かかる適切な混合は、調節セル88において実施される。該セルは、動揺され、加熱され、かつ圧縮され、かつできるだけ最も必要とされている結果が提供される状態で動作されるように反応室65に必要とされる300乃至500の温度で10乃至15バールの全圧において適切な分圧と相対的な流れによって最終的に搬送されるように関係する3つのガスを受容する。配管90は、反応室65において生産された二酸化炭素の排気を行う。

10

#### 【0060】

図8よると、本発明の他のフィルタ構造体を使用している処理装置91の反応室92が示されている。当該反応室92の説明は、図6の処理装置65の反応室66から、それを区別することに関するものだけとする。12mmの間隔を有する2つの群が上記反応室92に置かれている。各群は、図4bに示されている構造体と同じ8mm厚の大きい矩形板(たとえば30×20cm)の形で、本発明による20枚のフィルタ構造体(4つの構造体94a-b-c-dだけが示されている)を含んでいる。15×20cmの大きさで8mmの厚さを有する矩形板からなる2つの絶縁電極(例えば96a-b)と、15×20cmの大きさで11mmの厚さを有しかつ上述のものと同じの触媒粒子が充填された孔質の強固な縁部を有する2つの矩形バスケット(例えば98a-b)と、が2つのフィルタ板94の間に配されている。この反応室において行われる変換効率が上昇するように、フィルタ構造体94a-b-c-d中におけるベクトルガスの循環方向と反応室内に注入された反応性混合物の循環方向が、各々に対して逆にされても良い。上記40セットの板の全ては、60cmの長さで40cmの側辺の矩形断面を有する。直径60cmで長さ80cmの円筒状の筐体93は、前記セットに適合されても良い。まとめられた上記膜構造体の全面積は960の $d^2$ である。そして、図8の反応室92に関する供給および排気は、図5の反応室58のそれら全てのように、図6の反応室65のそれらと同一である。一方、ガスの循環の方向に配置された記載されたプレートが、それらの末端のいずれかにおいて代替的に配置された通路によってかかる方向に対して垂直に配置される点を注記する。

20

30

#### 【0061】

図9aは水素精製装置の縦断面図を示しており、図9bはその加熱室の断面図である。精製される水素は、標準工業用水素(略 $10^{-4}$ の不純物を含んでいる)であり、略5ppmまで不純物量を削減することを目的としている。上記装置100は、主にフィルタ室102と加熱室104とを含む。フィルタ室102は、図7による30cmの側辺を有する正方形グリッドの形で、比較的多数の水素を選択的に透過できる膜108<sub>1...n</sub>を含んでいるステンレス鋼円筒状筐体106から成る。圧力に従って、パラメータの1つであるグリッド膜の数は、得られる純粋な水素の流れによって決定される。グリッド膜108の各々は、ベクトルガスの供給及び抽出された純粋な水素の捕集に各々割り当てられている2つの管110および112に連結される。そして、前記管がフィルタ室102の下流の底部114を横切る。

40

#### 【0062】

加熱室104は、ボイラ116と、ボイラ116(図9b参照)を横切って孔質隔壁126を介してチムニー124に連通している空洞122内に開いている高熱伝導体からなる数本の管120の上流に配置されたバーナー118と、を含む。チムニー124は、フィルタ室102の壁部を囲繞するように断面形状が環状の筒状体からなる。ボイラ116は、貫通孔が設けられてチャンバ102に入る精製される水素の流れを均一に分配するのに適合している境界壁128によって、フィルタ室102から切り離されている。ボイラ116は、4乃至10バールの過剰圧力を生成しかつ有孔壁134によってボイラ116に連通している分配箱132で開いているコンプレッサ130によって精製される水素が供

50

給される。フィルタ室 102 の下流の底部 114 の近くにおいて、管 136 は、残留水素を捕集するように連結されかつコンプレッサ 138 による圧縮空気が更に供給されるパーナ 118 の入口に結合している。

【0063】

空気コンプレッサ 138 からの流れを制御するための信号を発生するのに適している調整装置 142 に接続されている（手段は図示されていない）熱電対 140 が、フィルタ室 102 の中央に配置されている。フィルタ室 102、加熱室 104 および環形状のチムニー 124 によって形成されるユニットは、岩綿を含む非導電性被覆 144 によって熱絶縁されている。

【0064】

図 5、6 及び 8 を参照すると、水素に変換されるメタンガスの場合において、上述の反応室 58 - 65 - 92 に 1 次混合物を適切に供給するために欠くことができない状態にするの目的は、以下の化学反応式によって規定される変換をできる限り実行する反応室を可能にすることであることを注記しておく。

【0065】

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  (1) ... 強い発熱反応  
 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$  (2) ... 強い吸熱反応  
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  (3) ... 中位の吸熱反応  
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (4) ... 中位の発熱反応

メタン以外の、アルコール若しくは炭化水素を含む 1 次ガス混合物の改質の場合において、同様の反応式が、記載できる。

【0066】

できる限り上記の変換を実行することは、高い吸熱反応 (2) によって消費された熱量が高い発熱の部分酸化反応 (1) によって解放された熱量とほぼ同じ若しくは若干小であることを確実にすることが特に重要である。理論および実験を好適に組み合わせることによって、上記目標が達成できる。同様のことが、2 つの中位の発熱反応 (4) 及び吸熱反応 (3) に対しても適用される。

【0067】

反応式 (1) - (2) - (3) によって規定される 3 つの変換は、反応室 58 (図 5) において、又は絶縁電極 78a - b 若しくは 96a - b と関係するフィルタ構造体 68a - b 若しくは板体 94a - b - c - d によって占有される反応室 65 及び 92 (図 6 及び 8) の部分において完全に実行される。「水性ガスシフト」として公知である上記反応式 (4) による変換は、図 6 及び 8 のバスケット 80a - b 及び 98a - b の鉄およびクロム酸化物の混合物で被覆された微粒子によって遂行される触媒作用により行われる。バスケット 98a - b から 0.5 mm の間隔でその両側部に配されているフィルタプレート 94 の部分は、当該バスケットに含まれる触媒と直接的に協力する。

【0068】

図 5、6 及び 8 および上述の国際特許出願第 WO 98 / 28223 号の教示を参照すると、水素フィルタ構造体 64 - 68 - 96 のすぐ近くに据付けられた電極 60 - 78 - 96 の高誘電係数の非伝導性被覆が存在することによって、極めて短い HF 電界 (3 乃至 4 マイクロ秒) が、上記被覆を上記フィルタ構造体から切り離している当該 1 次混合物が横切る自由空間において周期的 (1,000 Hz) に一様に形成される。かかる電界は、該空間において、適切な化学触媒と同じ役割を演ずる常温プラズマ (適度な初期温度で受動的な媒体において発生した極めて高いエネルギーの電子の小なる集団) を生成することに関係するバリエー放電を生成する。バリエー放電が開始する期間よりも非常に長い持続期間において、上述の反応式 (1) - (2) - (3) によって規定された一連の反応が生じる。水素および残留ガスからなる 2 次混合物は、主に一酸化炭素 (PEM 型の可燃性電池に対しては毒物質) および二酸化炭素を含み、上記した状況において発生する。

【0069】

反応室 58 (図 5) の水素が透過できる膜の構造体 64 は、水素を徐々に抽出した。すな

10

20

30

40

50

わち、特に削減が必要な空間において可能な限り効果的に、関係する上記3つの反応(1)、(2)および(3)が、可能になる。しかし、参照文献として引用された特許出願の情報を正確に取り上げた構造の反応室58も上述の残留ガスの混合物を生産し、上記情報によれば、水素を発生せしめる能力を依然として有するにもかかわらず、該残留ガスが反応室に関連する調節セルのボイラ中で熱源としてのみ再利用されている。

【0070】

図6および図8の反応室65および92において、一酸化炭素によって供与される上記の能力は、(逆反応の削減およびより完全な反応の方向に化学的均衡をずらすことによって)優れた収率で効果的に発揮される。かかる事項は、上述の反応式(4)による「水性ガスシフト」反応の触媒微粒子で充填されたバスケット80a-b及び98a-bを絶縁電極78a-b及び94a-bの下流側のすぐ下流に配し、かつフィルタ膜構造68a-bおよび94a-bにすぐ近くに据付けることによって、効果的になる。

10

【0071】

反応室65及び92によって提供されるものと同じ結果が得られるように、図5の構造体の反応室54中に、上述した絶縁電極60-62よりも2倍長いロッド体であり、電極と同一形状で適切な触媒を含むバスケットが、容易に据付けられることを注記しておく。

【0072】

上記環境において、適切な触媒を有するバスケットと絶縁電極とが関連して、高温高圧下において本発明による膜構造を使用することによって改良された、比較的削減された空間的な要求を有する処理装置の反応室65及び92は、適切な可燃性ガス、水蒸気および空気を含む1次混合物から開始して、分離排気通路(例えば76及び90)において、基本的にほぼ純水素及び二酸化炭素(初期の1次混合物の3つの化合物の残留分に概して後者のものが添加されている)を相当な効率で、すなわち高収率で生成する。かかる高収率の原因は、絶縁電極78a-b若しくは96a-bとフィルタ構造体68a-c若しくは94とによって形成された対(第1セクション)によって製造された2次混合物中の一酸化炭素パーセントが、該反応室内で循環している反応ガス混合物の経路に沿って続いている、触媒バスケット80a-b若しくは98a-bとフィルタ構造体68b-d若しくは94とによって形成された対(第2セクション)によってすぐに処理されるという事実による。

20

【0073】

反応室58-65-92において生産される水素は、一般に、上述のPEM型可燃性電池に供給されて使用されることが企図されている。100Wの電力を供給する上記電池を形成するには、略1dm<sup>2</sup>の水素を選択的に透過できる膜を有する必要があることを、実験が示している。従って、長さ20cmで直径2cmの短いロッド状の膜を6本有し、内径が最高で12cm以下で長さが30cmの反応室58は、多数の分野(特に余暇活動産業)において、様々な用途を許容しかつ750Wを出力するPEM型電池に十分な量の水素を供給することができる。

30

【0074】

同様に、略26dm<sup>2</sup>の全フィルタ膜面領域をそれぞれ有する図6のグリッド膜構造体68a-b-c-dを用いて、10の電極構造体対と10のバスケット構造体対を含む50cmの長さで直径を有する反応室を製造することができる。前記反応室は、52kWを出力するPEM型電池に供給できる水素流を生成できる。かかる出力は、自動車による汚染を削減する将来の通常のパワーを供給するために、自動車工業によって要求される電力に一致する。

40

【0075】

同様の考察が、96kWの出力のPEM型電池を提供できる板状フィルタ構造体を含みかつ削減された空間的な要求を有する図8の反応室92に、明らかに適用され得る。

【0076】

図9a-bを参照すると、コンプレッサ130中で常温でかつ低圧状態である精製される水素は、分配箱132中及びボイラー116中に圧縮されて注入される。精製装置100

50

を起動段階から動作段階に至る間中、コンプレッサ 130 によって注入された水素がフィルタ室 102 を通過し、その後パーナー 118 の入り口に通じるリカバリ管 136 を通ることによって、ボイラ 116 は、冷却される。すなわち、選択的に水素を透過できてかつフィルタ室 102 の主要な部分を占有しているグリッド膜 108 が冷却されることから、動作温度が 300 乃至 550 の間にある該グリッド膜は動作できない。パーナー 118 において、注入された水素は、コンプレッサ 138 によって提供される圧縮空気と混合され、該混合物は直ちに点火される。炎は加熱配管 120 を横切り、可燃性ガスは環形状のチムニー 124 によって排気される。精製される水素は、加熱管 120 の加熱された壁部を掃くようにしてボイラ 116 中を循環する。この流路の間において、水素は急速に加熱され、それは境界壁 128 の貫通孔を介してフィルタ室 102 に浸透する。その後、水素は膜 108 が正しく機能できる範囲内の温度になる。さらに、フィルタ室 102 は、それを囲繞している絶縁被覆 144 によって覆われる環形状のチムニー 124 によって加熱される。加えて、熱電対 140 は、空気コンプレッサ 138 のフローを制御する装置 142 に信号を送り出して、フィルタ室 102 の温度を最適値に調整することができる。上記事項が実施されるとすぐに、純粋な水素が、最高の状態で動作している膜 108 によって抽出されて、その後管 110 内に導入されたベクトルガスによって運搬されて捕集管 112 によって取出される。残留水素は、最初に注入された精製される水素の不純物よりも高濃度の不純物濃度を有し、かつ最初に注入された精製される水素に比べて少なくとも 1 若しくは 2 パールだけ低い圧力を有する。かかる残留水素は、リカバリ管 136 によって排気され、上述の如く使用されるパーナー 118 内に注入される。したがって、最高の状態で PEM 型可燃性電池に供給するために使用される入手可能な純水素（不純物率 10 ppm 未満）を製造できる標準工業用水素精製装置が形成できる。

#### 【0077】

上記の如き極めて純粋な水素を必要とする期間が比較的短い（たとえば数時間）場合には、図 9 a - b に図示されている水素精製装置はかなり単純化されても良い。例えば、フィルタ室は図 2 b に示されている短いロッド状の単一膜を含み、加熱室は熱電対で測定されるフィルタ室の温度により調整される電流が供給される電気加熱抵抗器を含むこととしても良い。外被材で覆われた被覆若しくは熱絶縁材が保持されても良い。また、フィルタ室からの流出物を捕集する管と同様に、チムニーは削除されても良い。短い使用期間の後、比較的高濃度の不純物を含む（フィルタ室に存在する）水素は、適切な弁の動作によって排気されても良い。

#### 【0078】

その場合は、図 9 による精製装置によって若しくは図 5, 6, 8 による処理装置によって製造された不純物が極めて純粋な水素中の減少できない不純物濃度は、主に一酸化炭素に起因しており、これにより、PEM 型可燃性電池に供給されるには依然として非常に多いと考えられる。水素の精製フローが、工業用の周知の適切な触媒によって CO を除去し、200 乃至 250 の間で温度で動作している付加処理チャンバに導入されても良い。かかる装置は、数種類の触媒を使用することができて、特にアルミニウム微粒子に蒸着されるルテニウムを利用することができる。これは、上述の化学反応式 (3) によって規定される反応の逆反応（メタン生成）、すなわち、  

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
 である。それは、関係する電池によって完全に支持されたメタンおよび水蒸気の混合物を得る純水素に予め加えられている。

#### 【0079】

本発明は、上記実施例に限定されない。

#### 【0080】

この点において、手袋指形状の有無にかかわらず、短い若しくは長いロッド状構造体が、同一の反応室内でプレート形の絶縁電極および触媒バスケットと関連することが可能であることを注記する。かかる種々の構造体の寸法に関して、それらは主に材料の耐性を考慮して、例えば使用中に受ける衝撃の最大値を考慮して、決定されても良い。

#### 【0081】

10

20

30

40

50

更に、上述のインコネル600が、他のインコネルグレードによって、または所定の種類のハステロイにさえよって、置換されても良い点に注意されたい。当該ハステロイの種類は、クロムおよび鉄を含むニッケルベースのスーパーアロイである。そして、高温での機械特性および化学的耐性は、ステンレス鋼に近く、上記ハステロイの熱膨張率は、パラジウムの熱膨張率（すなわち、 $11.3 \times 10^{-6} /$  ）より低い。

#### 【0082】

本発明の水素フィルタ膜構造体は、純水素を生産する可燃性ガス処理装置に対してのみ企図されているのではない。実際、上記構造体が、以下の反応を実行する可燃性ガス処理装置に使用できる。すなわち、

- 炭化水素またはアルコールの触媒蒸気形成反応、
- エタンの脱水素反応、
- プロパンの脱水素反応、
- シクロヘキサンの脱水素反応、
- エチルベンゼンの脱水素反応、
- 上述の如き「水性ガスシフト」による一酸化炭素の変換反応、である。

10

#### 【0083】

関連する工業において公知である特定の触媒がある場合に、上記の転換反応は、実行される。

#### 【0084】

上述の化学反応式(4)による一酸化炭素の変換反応の場合、処理装置の反応室65の構成の単純な改良によって、上記変換が実現できるということを注記する。かかる改良は、第1に絶縁電極78a-bが符号80a-bによって示された触媒バスケットに置換され、第2に発電機84を排除してCOによって若しくはCO及びH<sub>2</sub>が過剰のあらゆる合成ガスによって調節セル88のCH<sub>4</sub>を供給するように置換して、構成される。反応室の温度が150乃至300の範囲内にある場合、使用される触媒は、銅および亜鉛の酸化物の混合物としても良い。しかし、かかる場合において、パラジウムまたはパラジウム/銀合金フィルタ薄膜が提供する膜構造体の効率は、もはや最大でない。

20

#### 【0085】

反応室92を一酸化炭素の処理に適応させるために、フィルタ構造体94a-b-c-d（または触媒微粒の塊でさえ）と同一の長さ及び幅の触媒バスケットが、上記構造体の間に挿入されても良い。上記構造体中の水蒸気ガスの循環方向が反応室における反応ガスの循環の方向とは反対方向である。

30

#### 【0086】

上記反応に対して、本発明による水素フィルタ膜と高温高圧下に置くことの利益は、以下の事項による。すなわち、逆反応の排除と、COからCO<sub>2</sub>へのより完全な変換反応の方向に化学平衡を移動せしめること、及び上記処理装置において実行される方法の収率を大幅に増大させることである。反応性混合物の温度が本発明による構造体のフィルタ薄膜の最適機能温度の範囲内にあるときに、上記効果が、圧力によって増加する。

#### 【0087】

上記全ての実施例は、水素を選択的に透過できる本発明による膜構造体に関する様々な工業に対して利点を確認し、極薄であって比較的大きい有効フィルタ薄膜を有する前記構造体は、小なる個々の空間を占有し、高圧下において十分な損傷を受けることなく機能して、高温下において最適に動作する。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0088】

【図1a】本発明によるフィルタ膜の短いロッド形状構造体の断面図である。

【図1b】本発明によるフィルタ膜の短いロッド形状構造体の断面図である。

【図1c】本発明によるフィルタ膜のプレート形状の構造体を示す断面図である。

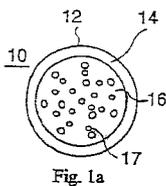
【図2a】本発明による短いロッド状体を示す縦断面図である。

【図2b】本発明による短いロッド状体を示す縦断面図である。

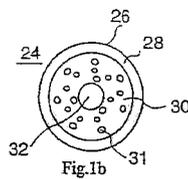
50

- 【図 3 a】本発明による長いロッド状体を示す縦断面図である。
- 【図 3 b】本発明による長いロッド状体を示す縦断面図である。
- 【図 3 c】本発明による長いロッド状体を示す縦断面図である。
- 【図 4 a】本発明によるフィルタ膜であり、円形板の構造体を示す正面図である。
- 【図 4 b】本発明によるフィルタ膜であり、矩形板の構造体を示す正面図である。
- 【図 5】短いロッド形状でありこれと同一形状の絶縁電極に関係している本発明によるフィルタ膜構造を備えている、水素を生産する可燃性ガス処理装置の反応室の断面図である。
- 【図 6】長いロッド形状でありこれと同一の形状の絶縁電極と適切な触媒を含むバスケットとに関係している本発明によるフィルタ構造体を備えている、改良された収率を有する水素を生産する可燃性ガス処理装置の反応室の縦断面図である。
- 【図 7】図 6 の反応室において数倍使用されるフィルタ構造体若しくは絶縁電極のセットを示す図である。
- 【図 8】図 6 と同一であり、絶縁電極に関係している矩形形状板のフィルタ構造体と適切な触媒を含み矩形形状板のバスケットとを備える反応室を示す縦断面図である。
- 【図 9 a】水素精製装置であり、特に一般に市場で入手できる水素を精製する装置を示す図である。
- 【図 9 b】水素精製装置であり、特に一般に市場で入手できる水素を精製する装置の部分断面図である。

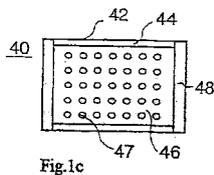
【図 1 a】



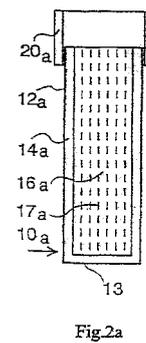
【図 1 b】



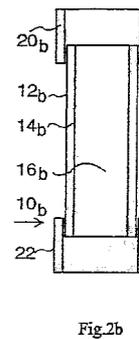
【図 1 c】



【図 2 a】



【図 2 b】



【 図 3 a 】

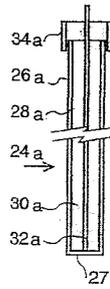


Fig.3a

【 図 3 c 】

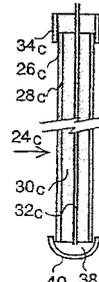


Fig.3c

【 図 3 b 】

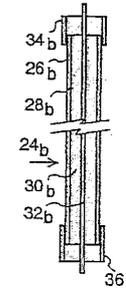


Fig.3b

【 図 4 a 】

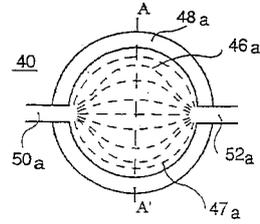


Fig.4a

【 図 4 b 】

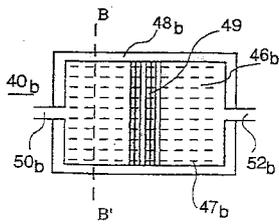


Fig.4b

【 図 6 】

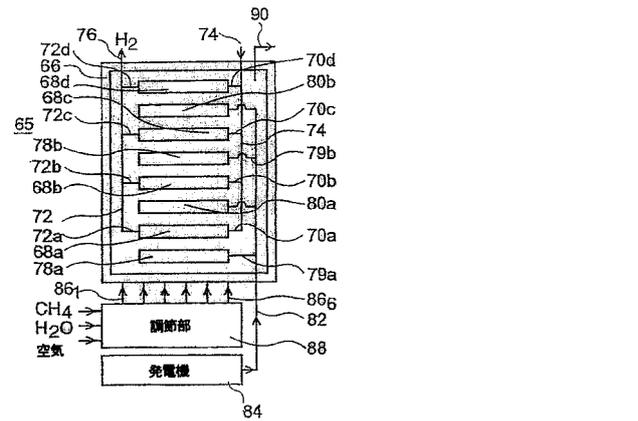


Fig. 6

【 図 5 】

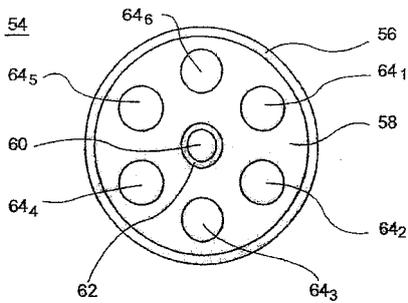


Fig. 5

【 図 7 】

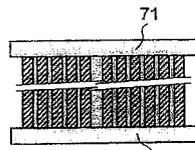


Fig. 7

【 図 8 】

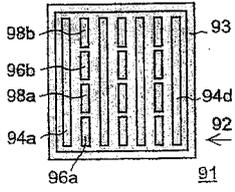


Fig.8

【 図 9 b 】

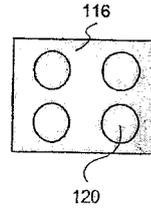


Fig.9b

【 図 9 a 】

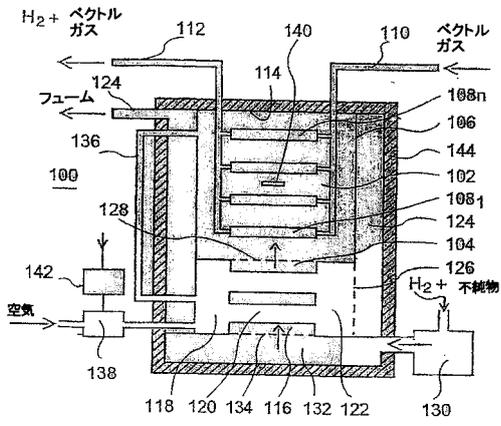


Fig.9a

## 【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
29 août 2002 (29.08.2002)

PCT

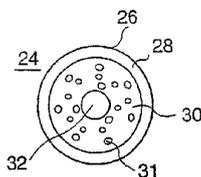
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/066144 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01D 53/22(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00578(22) Date de dépôt international :  
14 février 2002 (14.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/02219 19 février 2001 (19.02.2001) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
COMPAGNIE D'ETUDE DES TECHNIQUES DE  
L'HYDROGENE (CETH) [FR/FR]; Ile de Sciences  
Industrie, Bât. Escopie, Les Algorithmes, 91124 St. Aubin  
(FR).(72) Inventeurs/déposants (pour US seulement) :  
ETIEVANT, Claude [FR/FR]; 44, rue Saint Charles,  
F-78000 Versailles (FR). GAILLARD, Fanny [FR/FR];40, rue de la Folie Bessin, F-91620 Nozay (FR). DE LAP-  
PARENT, Dominique [FR/FR]; 14, rue de Longchamp,  
F-75116 Paris (FR). LE CREN, Roger [FR/FR]; 5,  
avenue de Joinville, F-94130 Nogent Sur Marne (FR).  
POINTET, Karine [FR/FR]; 24, allée des Robiniers,  
F-91360 Villemaison Sur Oge (FR).(74) Mandataire : DE SAINT PALAIS, Arnaud; Cabinet  
Moutard, 35, rue de la Paroisse, F-78005 Versailles (FR).(81) États désignés (national) : AL, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GI, GM,  
GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PK, PL, PT, RO, RU, SD, SE,  
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KI,  
LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN,  
TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURES OF MEMBRANES THAT ARE SELECTIVELY PERMEABLE TO HYDROGEN AND  
COMBUSTIBLE GAS PROCESSORS USING SAME(54) Titre : STRUCTURES COMPOSITES DE MEMBRANES SELECTIVEMENT PERMEABLES A L'HYDROGENE ET  
PROCESSEURS DE GAZ COMBUSTIBLES EN FAISANT USAGE(57) Abstract: The invention relates to a composite structure consisting of a  
relatively long filtration bar comprising, from the outside, an ultra-thin layer  
(26) that is selectively permeable to hydrogen and made from palladium or  
silver alloy. Said layer is disposed on a permeable, rigid, refractory substrate  
consisting of a more or less solid body (30) that is covered with an intermedi-  
ary thin layer (28) having a relatively smooth surface. The body (30) and the  
intermediary layer (28) are made respectively by sintering with fine and ul-  
tra-fine Inconel grains. A rigid metallic axial structure (32) is embedded in the  
body (30). Veinlets (31), which are made in the body (30) through the destruc-  
tion of thermo-destructible wires during sintering, increase the permeability  
of the substrate. The invention is particularly applicable to hydrogen-produc-  
ing combustible gas processors.(57) Abrégé : Une telle structure composite comprend un crayon de filtration  
relativement long comportant à partir de l'extérieur, une couche ultra-mince  
(26), sélectivement perméable à l'hydrogène, réalisée en alliage de palladium  
et d'argent, déposée sur un substrat réfractaire, rigide, perméable, constitué par un corps sensiblement plein (30), revêtu d'une couche  
mince intermédiaire (28), à surface relativement lisse. Le corps (30) et la couche intermédiaire (28) sont respectivement réalisés par  
frittage de grains d'Inconel fins et ultra-fins. Une armature axiale métallique rigide (32) est noyée dans le corps (30). Des veinules  
(31) réalisées dans le corps (30) par destruction de fils thermo-destructibles au cours du frittage, augmentent la perméabilité du  
substrat. L'invention s'applique notamment aux processeurs de gaz combustibles produisant de l'hydrogène.

WO 02/066144 A2

---

**WO 02/066144 A2** **Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

STRUCTURES COMPOSITES DE MEMBRANES  
SELECTIVEMENT PERMEABLES A L'HYDROGENE  
5 ET PROCESSEURS DE GAZ COMBUSTIBLES EN FAISANT USAGE

L'invention se rapporte à des perfectionnements aux structures composites de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, susceptibles d'être utilisées dans les processeurs de combustibles gazeux pour produire de l'hydrogène pur. Elle concerne également des perfec-  
10 tionnements apportés à ces mêmes processeurs, du fait de l'emploi de structures composites ainsi réalisées.

On sait, d'une manière générale, que pour obtenir un flux de gaz élevé à travers une membrane de filtration sélective, il est nécessaire de simultanément satisfaire les quatre conditions suivantes:

- le matériau constitutif de la membrane doit être très sélectif et très perméable au gaz à extraire ;
- 15 - la membrane doit être aussi mince que possible, le flux de gaz filtré étant une fonction inverse de son épaisseur ;
- la différence des pressions partielles du gaz à prélever doit être aussi élevée que possible entre l'amont et l'aval de la membrane, l'efficacité de la filtration dépendant directement de cette différence de pressions ;
- 20 - la surface de la membrane doit être aussi grande que possible.

Par ailleurs, on sait également que dans le cas particulier des processeurs de gaz combustibles, la température dans la chambre de réaction est élevée (généralement de 300 à 600 °C) et que, de ce fait, le seul matériau réellement efficace pour la réalisation d'une membrane, destinée à opérer dans cette plage de températures, est du palladium ou un alliage à base de palladium, dont il est  
25 nécessaire pour des raisons économiques évidentes de diminuer la quantité totale.

En outre, dans le cas des générateurs d'hydrogène pur aisément transportables, que recherche l'industrie automobile pour construire des voitures à traction électrique, équipées de piles à combustible du type à membranes échangeuses de protons (PEM), il est impératif que, pour les puissances de 50 à 100 kW électriques nécessaires, le volume total occupé par les structures compo-  
30 sites de membranes, et donc par la chambre de réaction où elles sont installées, soit aussi réduit que possible.

Afin de réaliser des membranes aussi minces que possible et cependant relativement grandes, différents chercheurs ont proposé de fabriquer des structures composites, constituées d'une

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

couche mince de palladium ou d'alliage de palladium, déposée sur un substrat rigide perméable, résistant à la pression du milieu.

Le brevet US 2.958.391, accordé à A.J. Derosset, décrit une structure composite de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène qui comprend une couche mince de palladium ou d'alliage de palladium, directement déposée sur un substrat métallique fritté poreux, en forme de plaque ou de cylindre allongé. En principe, seul l'hydrogène filtre à travers la membrane formée par la couche mince et pénètre dans le substrat poreux perméable, relié à un conduit collecteur. Ce type de structures a pour avantage évident, dès lors que la couche de filtration est suffisamment épaisse pour être réellement efficace et que le substrat fritté possède une résistance mécanique suffisante malgré sa porosité, de satisfaire les quatre conditions énoncées plus haut.

Ce type de structures présente cependant quelques défauts. Le premier est le risque de laisser se former des micro-trous dans la couche mince filtrante, du fait de la rugosité relativement importante de la paroi du substrat. Une telle rugosité résulte de la taille relativement importante des grains métalliques utilisés qui est imposée par la perméabilité minimale recherchée pour le substrat poreux. Le deuxième a son origine dans le fait que le document ne prévoit pas, pour constituer le substrat, de choisir un métal présentant un coefficient de dilatation thermique compatible avec celui, relativement faible (à savoir  $11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  pour le palladium), de la couche de filtration. Cela, afin de ne pas diminuer la sélectivité de la perméabilité de cette couche, en y provoquant des microfissures, dues à des dilatations différentielles dommageables.

En outre, dans le cas où le mélange gazeux, comprenant l'hydrogène à filtrer, est à une température et une pression élevées, les six conditions nécessaires visées ci-dessus ne sont pas suffisantes pour une structure comprenant une couche de filtration déposée sur un substrat. En effet, il faut également qu'aux températures et aux pressions élevées en question (généralement de 300 à 600 °C et de 5 à 15 bars), le métal de la couche filtrante ne diffuse pas dans le métal du substrat, ce qui aurait pour conséquence de notablement diminuer la perméabilité sélective de la membrane à l'égard de l'hydrogène. Ce qui signifie aussi qu'il est impératif que les deux métaux en contact soient chimiquement stables l'un par rapport à l'autre, aux températures et pressions concernées.

Le brevet US 5.498.278 accordé à D.J. Edlund propose une solution à ces différents problèmes. Pour cela, la structure composite décrite comprend trois éléments : (1) une couche intermédiaire poreuse souple, non frittée, texturée, stable aux points de vue chimique et thermique, disposée entre (2) une couche métallique mince, sélectivement perméable à l'hydrogène, par exemple, en palladium ou en un alliage de palladium, d'argent et/ou de nickel, et (3) un substrat rigide perméable. La couche intermédiaire en question est une pellicule tissée ou non tissée réalisée, par exemple, en fibres d'alumine, de silice, de verre ou de carbone. Elle sépare totalement la couche

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

filtrante extérieure du substrat rigide perméable intérieur et les rend totalement indépendants l'un de l'autre. Toute considération de compatibilité directe, notamment chimique ou thermique, entre le matériau de la couche filtrante et celui du substrat est, en principe, écartée parce que pratiquement inutile, du fait de la présence de cette couche intermédiaire particulière faisant office de barrière. Le substrat pourra en conséquence être plus ou moins quelconque et, par exemple, être réalisé en métal

5 plein ou en céramique dense, rendu perméable par des découpes ou des perforations. Dans une telle structure, la couche filtrante et la couche intermédiaire souple ont, d'après le document, une efficacité maximale lorsqu'elles comportent des micro-ondulations dans deux directions orthogonales qui leur permettent d'opérer comme des micro-soufflets, adaptés à absorber tout déplacement

10 différentiel par rapport au substrat. De telles dispositions présentent toutefois un défaut majeur qui est la conséquence directe de la nature non-métallique de la couche intermédiaire. En effet, cela rend impossible toute vraie soudure de la couche filtrante métallique et de la couche intermédiaire qui ne l'est pas. La fixation réciproque de ces deux couches de natures différentes ne peut être

15 d'utilisation relativement courte, comportant des périodes d'arrêt et de fonctionnement successives, la couche de filtration, qui subit des contractions et des expansions thermiques relativement importantes par rapport à celles, pratiquement nulles, de la couche intermédiaire, se décollera inévitablement de son support et deviendra rapidement fragile, puis fissurée et finalement inopérante. Une situation identique se présenterait si le corps du substrat et la couche intermédiaire

20 étaient, l'un et/ou l'autre, réalisés en céramique, par ailleurs fragile et cassante.

Le premier objet de l'invention est de réaliser une structure composite de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, comprenant une couche mince de filtration déposée sur un substrat poreux rigide, qui conserve ses qualités constitutives, à pressions et températures élevées,

25 en présence d'un mélange gazeux incluant de l'hydrogène.

Le deuxième objet de l'invention est de réaliser de telles membranes et de tels substrats qui, en présence d'hydrogène, soient compatibles entre eux, du point de vue chimique aussi bien que thermique.

Le troisième objet de l'invention est de réaliser de telles structures composites de membranes qui aient à la fois, de grandes surfaces, de faibles volumes individuels et des formes susceptibles

30 d'être aisément adaptées à leurs conditions particulières d'emploi.

Le quatrième objet de l'invention concerne différents types de processeurs de combustibles gazeux, adaptés à optimiser leur fonctionnement grâce à l'usage de telles structures de membranes.

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

Selon l'invention, une structure composite perfectionnée de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, constituée par une couche continue ultra-mince de filtration, mesurant quelques microns d'épaisseur, réalisée en palladium ou en un alliage à base de palladium, déposée sur un substrat poreux réfractaire rigide, relié à un conduit collecteur de l'hydrogène extrait, est caractérisée en ce que :

- 5
- ledit substrat comprend un corps métallique fritté, pourvu d'une relativement bonne résistance mécanique et de pores ouverts mesurant de quelques microns à environ dix microns ;
  - une couche métallique mince frittée, dite couche intermédiaire, mesurant environ vingt à cinquante microns d'épaisseur et enfermant des pores ouverts inférieurs au micron, est déposée sur le corps

10

  - dudit substrat ;
  - le corps du substrat et la couche intermédiaire sont réalisés en un ou en des alliages dotés de coefficients de dilatation thermique et d'expansion en présence d'hydrogène, qui sont tous deux compatibles avec ceux du palladium ;
  - le matériau constituant la couche intermédiaire présente, dans la plage des températures d'utili-

15

  - sation de la structure, une stabilité chimique satisfaisante à l'égard de la couche de filtration et du corps du substrat.

Selon une caractéristique complémentaire, les coefficients de dilatation thermique des matériaux constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, sont inférieurs ou, au plus, peu supérieurs à celui du matériau constituant la couche de filtration.

20 Selon un ensemble de caractéristique complémentaires,

- la couche ultra-mince de filtration est réalisée en un alliage à base de palladium, incluant de l'argent et/ou du nickel;
- le corps du substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée, formée à partir d'un superalliage à très faible coefficient de dilatation thermique, de préférence à

25

- base de nickel, de chrome et de fer ;
- la couche intermédiaire est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée, de nickel ou d'un super-alliage semblable à celui utilisé pour le corps du substrat ;
- ladite couche de filtration est fixée par des micro-soudures aux grains superficiels de ladite couche intermédiaire.

30 Grâce à ces dispositions, la couche de filtration est déposée sur une couche mince intermédiaire à très faible rugosité, qui en constitue un support approprié. Ce support est en effet une surface particulièrement lisse qui, en fait, est constituée de micro-grains arrondis, de formes et de tailles différentes, juxtaposés d'une manière irrégulière et soudés entre eux, au cours d'une opération de frittage (agglomération de poudres, notamment métalliques, soumises à une pression et une

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

température appropriées). Pour que cette couche intermédiaire contiennent des pores ouverts, c'est-à-dire communiquant entre eux, mesurant au plus un micron, il faut que les grains de poudre utilisés aient une granulométrie appropriée, c'est-à-dire qu'ils aient environ trois à cinq fois la taille maximale de ces pores. Le frittage de grains, situés en dehors de cette plage, peut en effet conduire à 5 réaliser des pores de la taille recherchée, mais plus ou moins fermés et donc relativement imperméables.

Pour effectuer le dépôt d'une couche métallique ultra-mince sur un support métallique, plusieurs techniques, connues pour leur efficacité, sont disponibles et notamment la vaporisation sous vide, l'électrolyse, l'électroless et le PVD (Physical Vapour Deposition). Dans le cas où ce 10 support est fritté, ces techniques permettent de réaliser des micro-soudures ponctuelles, efficaces et stables, de la couche ultra-mince sur les sommets des micro-grains superficiels du support.

En utilisant des grains mesurant quelques microns, une couche intermédiaire particulièrement lisse est obtenue qui a pour effet direct de permettre de réaliser une couche de filtration ultra-mince continue, sensiblement sans aucun micro-trou, ayant une épaisseur de deux à cinq microns. 15 Localement, cette épaisseur sera à la fois (1) proche de la dimension de l'intervalle qui existe entre les sommets de deux micro-grains superficiels juxtaposés de la couche intermédiaire et (2) supérieure à la profondeur moyenne du micro-creux qui sépare ces sommets. Cette possibilité de réaliser une couche de filtration de faible épaisseur entraîne un coût acceptable pour le palladium nécessaire à la fabrication d'une structure composite selon l'invention, à savoir un poids d'un quart de gramme et 20 un prix, en janvier 2001, d'environ trois dollars US, pour un décimètre carré épais de deux microns.

Pour ce qui concerne la compatibilité en présence d'hydrogène du palladium et des alliages constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, on notera ce qui suit. En accord avec ce que dit l'ouvrage « Topics in Applied Physics (Volume 28) » - Hydrogen in Métaux I, page 56, on 25 évalue la valeur maximale du rapport  $C = H/M$  des densités de l'hydrogène atomique et du palladium dans le cadre d'utilisation de la membrane (typiquement 10 bars et 300°C) à  $C = 2 \cdot 10^{-3}$ , ce qui conduit à une expansion linéaire de  $10^{-4}$ . Des valeurs du même ordre sont calculées pour l'argent et le nickel. Il en résulte, d'une part, que les constituants des structures composites selon l'invention sont tout à fait compatibles entre eux, dans leur domaine d'utilisation usuel, et, d'autre 30 part, que ces coefficients sont inférieurs à la dilatation thermique du palladium (environ  $4 \cdot 10^{-3}$ ) au cours de la montée en température de ces structures dans la chambre de réaction visée plus haut.

Pour ce qui donne la compatibilité thermique du palladium et du métal du substrat, on notera qu'elle prend une importance particulière, au cours de la montée en température de la chambre de traitement (des 20°C de l'ambiante aux 350 ou 400°C de consigne). Selon l'invention, les dilatations thermiques du corps du substrat et de la couche intermédiaire sont ou inférieures ou, au

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

plus, très peu supérieures à celle de la couche filtrante. Cela, pour que les micro-éléments de la couche filtrante, délimités par les sommets des micro-grains auxquels ils sont soudés, ne puissent subir aucune contrainte de traction, susceptible de provoquer des micro-fissures de cette couche. Dans le cas du palladium et de l'Inconel 600 (super-alliage à base de nickel, de chrome et de fer), les coefficients de dilatation thermique, sont de  $11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  pour le premier et de  $11,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  pour le second. Ce qui explique le choix privilégié de ce superalliage pour la réalisation d'une structure composite selon l'invention.

En revanche, si l'on envisageait d'utiliser de l'acier Inox 304 (cité dans de nombreuses publications comme étant un composant usuel du substrat des structures composites concernées) pour réaliser une structure selon l'invention, son coefficient de dilatation thermique de  $17,4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  notablement supérieur à celui de la couche filtrante, s'avèrerait impropre à la réalisation de structures composites, destinées à être utilisées dans une chambre de traitement telle que celles visées plus haut. Dans ce cas en effet, les micro-éléments de la couche filtrante seraient soumis à une contrainte de traction, au cours de la montée en température de la chambre de traitement et, en conséquence, pourraient présenter des micro-fissures susceptibles, à la longue, de considérablement diminuer la perméabilité sélective de la couche filtrante à l'égard de l'hydrogène.

En plus de la compatibilité thermique du palladium et de l'Inconel commentée plus haut, leur compatibilité chimique relative, c'est-à-dire leur vitesse négligeable de diffusion intermétallique, dans la plage des pressions et des températures de fonctionnement usuel des structures composites de filtration sélective de l'hydrogène selon l'invention, est également assurée. Cela résulte de propriétés expérimentalement constatées de l'Inconel, du nickel et de certains super-alliages de nickel, incluant du chrome et du fer.

Selon une première forme de réalisation d'une structure composite selon l'invention, ledit substrat est un bâtonnet cylindrique pourvu à une extrémité d'un collier d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, équipé d'un collier d'alimentation en gaz vecteur à l'autre extrémité, lesdits colliers ainsi que leurs cordons de soudure sont réalisés en des métaux compatibles avec le matériau du substrat et stables vis à vis de l'hydrogène.

Selon une deuxième forme de réalisation de l'invention, ledit substrat est une plaque enchâssée étanche dans une bordure métallique, compatible avec le matériau du substrat, pourvue d'un orifice relié audit conduit d'évacuation et, le cas échéant, muni d'un autre orifice opposé au précédent, relié à un conduit d'alimentation en gaz vecteur.

Selon une première application importante de l'invention ci-dessus, un processeur de gaz combustible, dans lequel une chambre de réaction à plasma froid, alimentée dans des conditions

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

adéquates par un mélange primaire dudit gaz, de vapeur d'eau et d'air, produit un mélange secondaire formé d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, est caractérisé en ce que :

- ladite chambre comporte plusieurs desdites structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, lesquelles ont une forme et des dimensions données et sont reliées à un conduit commun de collecte d'hydrogène ;

5  
- au proche voisinage de ces structures, sont disposées des électrodes pourvues d'une gaine isolante réfractaire, à fort coefficient diélectrique, lesquelles ont une forme et des dimensions appropriées leur permettant de coopérer efficacement avec lesdites structures, pour constituer un ensemble adapté à produire, en réponse à une alimentation électrique appropriée, des décharges électriques

10 barrières générant ledit plasma froid dans les espaces séparant électrodes et structures.

Grâce à ces dispositions, il est possible de réaliser des structures perfectionnées de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, qui comportent un substrat adéquat leur permettant de satisfaire simultanément toutes les spécifications les concernant. Quant aux formes à donner à ces structures, on notera dès à présent que des bâtonnets longs et minces, équipés d'une armature axiale

15 adéquate, permettent de réaliser des structures en forme de grilles relativement grandes, particulièrement intéressantes. De telles grilles peuvent en effet, être aisément associées à des électrodes isolées ayant la même forme et les mêmes dimensions, pour optimiser la chambre de réaction à plasma froid d'un processeur de gaz combustibles, conforme à l'enseignement de la demande de brevet international WO 98/28223, déposée par l'un des auteurs de la présente invention.

20 Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'une manière plus précise de la description ci-après de formes de réalisation, données à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 a-b-c représentent les vues en coupe transversale de deux structures en forme de

25 bâton-nets, respectivement court et long, et de structures en forme de plaques, d'une membrane filtrante selon l'invention ;

- les figures 2 a-b représentent les vues en coupe longitudinale de deux bâtonnets courts selon l'invention ;

- les figures 3 a-b-c représentent les vues en coupes longitudinales de trois bâtonnets longs selon

30 l'invention ;

- les figures 4 a-b représentent les vues de face de deux structures en forme de plaques, respectivement circulaire et carrée, de deux membranes filtrantes selon l'invention ;

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

- la figure 5 représente le schéma d'une vue en coupe transversale de la chambre de réaction d'un processeur de combustibles gazeux produisant de l'hydrogène, équipée de structures de membranes filtrantes en bâtonnets courts, selon l'invention, associées à une électrode isolée de même forme ;
- la figure 6 représente le schéma d'une vue en coupe longitudinale de la chambre de réaction d'un processeur de gaz combustibles produisant de l'hydrogène, avec un rendement amélioré, équipée de structures filtrantes en bâtonnets longs selon l'invention, associées à des électrodes isolées de même forme et à des paniers contenant un catalyseur approprié ;
- la figure 7 représente un ensemble de structures filtrantes ou d'électrodes isolées, utilisé plusieurs fois dans la chambre de réaction de la figure 6 ;
- la figure 8 représente le schéma d'une vue en coupe longitudinale d'une chambre de réaction, semblable à celle de la figure 6, équipée de structures filtrantes, en forme de plaques rectangulaires, associées à des électrodes isolées et à des paniers contenant un catalyseur approprié, également en forme de plaques rectangulaires.
- les figures 9 a-b représentent le schéma et une vue en coupe partielle d'un appareil de purification de l'hydrogène et notamment de l'hydrogène généralement disponible sur le marché.

Selon les ensembles de figures 1a et 2 a-b, 1b et 3 a-b-c, 1c et 4 a-b, diverses structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène (aux dimensions données ci-après, à titre d'exemples non limitatifs) sont représentées et notamment des structures 10 a-b, en forme de bâtonnets courts (diamètre 20 mm et longueur 120 mm), des structures 24 a-b-c en forme de bâtonnets longs (diamètre 8 mm et longueur 400 mm) et des structures 40 a-b, en forme de plaques circulaires ou elliptiques 40a (diamètre de 100 à 200 mm) ou rectangulaires ou carrées 40b (côté de 100 à 400 mm), ayant une épaisseur de 3 à 8 mm. Selon les figures visées ci-dessus, ces diverses structures, comprennent toutes, à partir de l'extérieur, (1) une couche métallique ultra-mince de filtration 12, 26 ou 42, (2) une couche mince intermédiaire 14, 28 ou 44 et (3) un substrat rigide fritté, 16, 30 ou 46 (fig. 1 a-b-c). La couche ultra-mince de filtration est en alliage de palladium (70 à 80 %) et d'argent (20 à 30%) et son épaisseur est de 3 à 4 microns. La couche mince intermédiaire est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée (plage de 3 à 5 microns, par exemple), en nickel ou en superalliage à base de nickel. Elle mesure jusqu'à cinquante microns d'épaisseur et enferme des pores ouverts relativement petits, inférieurs au micron, qui lui donne une surface particulièrement lisse mais une porosité et une perméabilité réduites. Le corps rigide et fritté du substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée (plage de 30 à 50 microns par exemple), en Inconel 600. Il enferme des pores ouverts relativement grands mesurant de quelques microns à environ dix microns, qui lui donnent une porosité et une perméabilité relative-

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

ment grandes mais aussi, comme cela a été dit plus haut, une rugosité relativement importante. On notera que la composition donnée ci-dessus pour la couche de filtration 12-26-42, l'a été à titre d'exemple et qu'un alliage à base de palladium incluant de l'argent et/ou du nickel peut également convenir.

5 L'Inconel 600 est un superalliage inoxydable comprenant 75 % de nickel, 15,5% de chrome et 8% de fer, auxquels s'ajoutent de faibles proportions de carbone, de manganèse et de silice. La température de fusion de l'Inconel est de 1.370°C, son module d'élasticité de 200 GPa et sa limite d'élasticité en traction de 800 MPa. A titre de comparaison justificative, on notera que les valeurs des trois caractéristiques précédentes de l'Inconel 600 sont sensiblement égales ou légèrement supérieures à celles d'un matériau utilisé par plusieurs des auteurs des brevets visés plus haut, à savoir de l'acier inoxydable du type 304. En fait, le choix préférentiel de l'Inconel pour constituer le substrat 16-30-46 est déterminé par son coefficient de dilatation thermique très proche de celui du palladium alors que le coefficient de dilatation thermique de l'acier en question en est relativement éloigné. Comme on l'a vu plus haut, un tel coefficient rend cet acier impropre à un usage dans 10 certaines chambres de traitement. En revanche, l'Inconel et les alliages à base de nickel connus pour leur faible coefficient de dilatation thermique conviennent à tous les types de chambres de traitement des gaz combustibles.

Selon la fig.1b, une structure 24 en forme de bâtonnet long comporte une armature axiale 32, en Inconel 600. Selon la fig.1c, une structure en plaque 40 comporte une bordure métallique 48 également en Inconel 600. Selon les fig.2 a-b et 3 a-b-c, les structures en bâtonnets courts 10 a-b ou 20 longs 24 a-b-c comportent toutes à une extrémité, un collier 20 a-b ou 34 a-b-c, de préférence en Inconel 600, soudé à la couche mince intermédiaire 14 a-b ou 28 a-b-c, par un cordon de soudure compatible. Ces colliers 20a ou 34a des structures 10a-24a de membranes en doigt de gant (une couche ultra-mince de filtration 13 ou 27 est déposée sur la tranche d'extrémité) sont destinés à 25 assurer à la fois l'évacuation de l'hydrogène extrait et la fixation de ces structures sur un conduit collecteur. Les structures en bâtonnets court 10b ou long 24b comportent un collier 22 ou 36, fixé à l'autre extrémité, à la place de la couche ultra-mince 13 ou 27. Ces colliers 22-36 sont prévus pour injecter un gaz vecteur neutre (azote, par exemple) dans le substrat 16 ou 30, afin d'entraîner l'hydrogène produit, au fur et à mesure de son extraction.

30 Selon les fig. 3 a-b-c, les structures en bâtonnets longs 24 a-b-c comportent toutes une armature axiale métallique rigide 32 a-b-c, en Inconel 600, qui leur donne la forme de crayons. Les armatures 32 a-b sont des tiges pleines de 2 mm de diamètre et l'armature 32c, une tige creuse de 3 et 1,5 mm de diamètres extérieur et intérieur. Les deux structures 24a et 24c de membranes en doigt de gant diffèrent l'une de l'autre, par le fait que l'armature axiale creuse 32c débouche dans une

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

cavité 38 aménagée dans une coupelle 40, soudée à l'autre extrémité du bâtonnet long 24c, à la place de la couche ultra-mince 27 du crayon 24a. Cela, afin de permettre l'emploi d'un gaz vecteur de l'hydrogène extrait par une membrane en doigt de gant.

5 Les armatures 32 a-b-c sont elles aussi réalisées en Inconel 600, un matériau aux caractéristiques mécaniques intéressantes, adaptées à conférer aux corps poreux perméables des structures en crayons longs 24 a-b-c qui les incorporent, une solidité et une raideur suffisantes pour en autoriser une manipulation aisée et une bonne tenue aux chocs inévitablement subis, au cours de leur utilisation dans des processeurs de gaz combustibles montés sur véhicules.

10 Les armatures axiales 32 a-b-c des crayons 24 a-b-c débordent des colliers de fixation 34 a-b et 34c-36 afin de pouvoir être soudés au conduit collecteur d'hydrogène pour les deux premiers et au conduit injecteur de gaz vecteur pour les deux derniers. Cette disposition a pour objet d'améliorer l'efficacité des fixations des structures.

15 Selon les fig. 4 a-b, les structures en plaques, circulaire 40a et rectangulaire 40b, comportent respectivement des bordures métalliques 48 a-b, dans lesquelles sont enchâssés étanches des substrats 46 a-b selon l'invention. La vue en coupe transversale de ces structures, réalisée suivant des lignes A-A' ou B-B' est représentée à la fig. 1c.

20 On notera que, dans le cas de plaques circulaires ou carrées de grandes dimensions (par exemple, de diamètre ou de côté supérieur à environ 10 cm), deux nappes formées de plusieurs tiges métalliques rigides relativement fines pourront, avant réalisation du substrat 46 a-b, être disposées en croix dans les bordures 48 a-b et soudées à elles, afin de jouer le même rôle que les armatures axiales 32 a-b-c des bâtonnets longs visés plus haut. Dans le cas de grandes plaques rectangulaires ou elliptiques relativement allongées, une seule de ces nappes, telle 49 sur la fig. 4b, reliant les parties centrales de leurs sections de bordures les plus rapprochées, pourra suffire.

25 Les bordures 48 a-b comportent chacune deux orifices opposés, reliés à des conduits 50a-52a et 50b-52b, respectivement affectés à une injection de gaz vecteur et à l'évacuation de l'hydrogène extrait. En l'absence de gaz vecteur, les conduits 50 a-b pourront être supprimés.

30 Les substrats 16, 30 ou 46 sont réalisés par un frittage approprié (voir plus haut), adapté à la porosité et la perméabilité recherchées, dans des moules de formes adéquates, de grains d'Inconel 600 relativement fins, à granulométrie calibrée, adaptés, à la suite de cette opération, à engendrer des corps rigides, à porosité et perméabilité élevées, enfermant des pores ouverts mesurant jusqu'à dix microns. De tels moules aux formes adéquates seront deux demi-cylindres pour les substrats en bâtonnets et deux plateaux pour les plaques, l'un de ces plateaux comportant un creux ayant une forme identique à la forme extérieure de la bordure 48 et une profondeur identique à son épaisseur.

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

Pour améliorer la perméabilité de ces substrats, des fils fins en matériau thermo-destructible sont préalablement disposés en plusieurs couches dans la masse de poudre métallique déversée dans le moule avant frittage. Au cours de l'opération de frittage, les fils en question sont détruits et un réseau de micro-canaux ou veinules, telles 17, 31 ou 47, est constitué, qui apparaît en points sur les figures 1 a-b-c. Les veinules 17 a-b et 47b, représentées en pointillés sur les figures 2a et 4b, sont longitudinales (celles des bâtonnets des figures 2b et 3 a-b-c ont été omises) et les veinules 47a de la fig. 4a suivent des lignes courbes reliant les orifices 50a-52a de la bordure 48a.

La couche mince intermédiaire 14 est réalisée par dépôt sur le corps 16, d'un gel approprié, contenant une poudre métallique ultra-fine, à granulométrie calibrée, en nickel ou en un superalliage à base de nickel (qui pourra être de l'Inconel 600), formée de petits grains, adaptés à engendrer, à la suite d'une opération de frittage adéquate, des pores ouverts, communiquant entre eux, inférieurs au micron. La porosité et la perméabilité de la couche mince intermédiaire 14 (laquelle mesure de 30 à 50 microns d'épaisseur) sont relativement faibles mais sa rugosité petite donne à sa surface extérieure un état particulièrement lisse qui convient tout à fait comme support pour le dépôt d'une couche métallique ultra-mince de filtration, ayant de 2 à 4 microns d'épaisseur. Cette couche ultra-mince filtrante 12 peut, en référence aux documents publiés visés plus haut, être réalisée par un dépôt de l'alliage de palladium et d'argent, effectué au moyen de toute technique adaptée à cet effet, connue pour son efficacité, notamment une de celles visées plus haut.

Grâce à la présence de la couche intermédiaire très lisse 14, la couche ultra-mince filtrante 12 est presque parfaitement continue, c'est-à-dire pratiquement sans micro-trous ou micro-fissures, ce qui la rend presque totalement imperméable à tout gaz autre que l'hydrogène, le taux d'impuretés de l'hydrogène pur ainsi filtré pouvant descendre jusqu'à environ 5 ppm, lorsque l'épaisseur de la couche de filtration est de 4 à 5 microns.

Grâce à la nature (Inconel 600) des grains métalliques utilisés pour réaliser le corps poreux 16 ainsi que pour la couche intermédiaire 14, les coefficients de dilatation thermique de ces deux composants et de la couche de filtration 12, en palladium ou en alliage de palladium et d'argent, des structures 10 a-b, 24 a-b-c et 40 a-b, sont sensiblement identiques. Ce qui minimise au mieux les problèmes de dilatation différentielle entre les composants des structures filtrantes selon l'invention, dans les chambres de réaction des processeurs de gaz combustibles, opérant à des températures pouvant varier de 300 à 600 °C. On notera par ailleurs, que cette plage de température est celle dans laquelle est maximale la perméabilité sélective à l'égard de l'hydrogène d'une couche ultra-mince en alliage de palladium et d'argent et que cette perméabilité sélective diminue rapidement aux températures inférieures au seuil bas de cette plage.

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

Dans ces chambres de réaction, la pression totale peut atteindre 12 à 15 bars avec une pression partielle d'hydrogène de 3 à 6 bars environ. En aval de la couche ultra-mince filtrante 12, la pression d'hydrogène est inférieure de près de 2 bars à la pression partielle d'hydrogène existant en amont. De ce fait, la membrane ultra-mince 12 peut être soumise à une pression différentielle totale notablement supérieure à 10 bars.

Grâce au corps poreux sensiblement plein 16 et à la couche mince intermédiaire 14, qui ensemble constituent le substrat de la membrane 12 et donnent à ce substrat une résistance mécanique élevée, la pression exercée sur l'aval de cette membrane est en fait, sans aucun dommage pour la couche ultra-mince 12, appliquée en compression au substrat 16, lequel constitue un support continu pour toute la surface de la membrane. De ce fait, les structures de membranes filtrantes ultra-minces selon l'invention, peuvent présenter à la fois des surfaces importantes et des encombrements individuels réduits, tout en étant adaptées à supporter des températures et des pressions élevées.

La figure 5 représente la section transversale d'une chambre de réaction à plasma froid d'un processeur de gaz combustibles, générateur d'hydrogène, du genre décrit dans la demande de brevet international WO 98/28223 visée plus haut.

Selon cette fig.5, une enveloppe cylindrique 56 de 70 mm de diamètre intérieur, pourvue d'une haute isolation thermique et adaptée à supporter une pression et une température intérieures relativement élevées (10 à 15 bars et 300 à 600 °C), entoure une chambre de réaction 58. Dans cette chambre 58, est installée une électrode cylindrique axiale 60 de 200 mm de long, pourvue d'une gaine isolante 62, à fort coefficient diélectrique, en céramique de 3 mm d'épaisseur, donnant à cette électrode isolée un diamètre extérieur de 20 mm. Tout autour et à faible distance (3 mm par exemple) de cette électrode isolée 60-62, sont symétriquement disposées en cercle, six structures en bâtonnets cylindriques courts 64, conformes à l'un des modèles décrits aux figures 2 a-b. Ces bâtonnets ont les mêmes dimensions que l'électrode.

Les figures 6-8 représentent les schémas de vues longitudinales de deux processeurs de gaz combustibles, dont la productivité en hydrogène est notablement améliorée par l'utilisation de structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'invention, associées à des électrodes isolées et à des paniers contenant un catalyseur approprié. Les dimensions des divers éléments qui constituent les chambres de réaction de ces processeurs sont bien évidemment données ci-après, uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

Selon la figure 6, la chambre de réaction 65 d'un processeur, destiné à être installé sur une automobile, possède une enveloppe cylindrique 66, de 50 cm de diamètre et de longueur, conforme aux spécifications de l'enveloppe 56 de la figure 5. Dans cette chambre 65 sont disposées l'un après

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

l'autre, vingt ensembles (dont quatre, 68 a-b-c-d, seulement sont représentés) de structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, selon l'invention. Ces ensembles de structures 68 ont la forme de grilles carrées de 300 mm de côté et de 8 mm d'épaisseur. Elles sont constituées par des membranes en crayons longs, du genre à deux colliers décrit à la figure 3b, dont les deux extrémités sont soudées à deux poutres creuses 70 a-b-c-d et 72 a-b-c-d, affectées à l'injection de gaz vecteur pour les premières et à la collecte d'hydrogène pour les secondes. Les poutres creuses 70 et 72 débordent de la grille et sont respectivement reliées à deux canalisations 74 et 76 qui assurent l'alimentation en gaz vecteur (azote, par exemple) pour la première et l'évacuation de l'hydrogène produit dans la chambre pour la seconde.

10 L'écart entre les crayons des structures 68 est faible (< 1 mm), de sorte que la surface filtrant l'hydrogène de chaque grille est un peu inférieure à trois fois la surface du carré qu'elle forme. Ces grilles 68 a-b-c-d sont rigidement fixées à un bâti non représenté, installé dans la chambre 65, et elles sont séparées les unes des autres par des intervalles de 12 mm.

15 Sous les grilles filtrant l'hydrogène 68 a-c, sont installées et fixées au même bâti, des électrodes 78 a-b, également en forme de grilles extérieurement identiques aux grilles 68 a-c. Ces grilles d'électrodes sont constituées de crayons longs, semblables à ceux des grilles 68 a-c, qui comportent une électrode axiale et une gaine isolante respectivement conformes aux constituants 60-62 de l'électrode isolée représentée à la figure 5. Les crayons des grilles 68 a-b et 78 a-b sont disposés en quinconce et les espaces libres qui les séparent, ont au moins 2 mm.

20 La figure 7 représente l'aspect extérieur des grilles de structures filtrant l'hydrogène et des grilles d'électrodes visées ci-dessus. Les grilles carrées du processeur de la figure 6 ont 30 cm de côté et comprennent chacune trente quatre crayons ayant 28 cm de long et 8 mm de diamètre, espacés les uns des autres de 0,8 mm. Les extrémités de ces crayons sont fixées à deux poutres débordantes 71 et 73 de 36 cm de long et de 1 cm de diamètre. Dans le cas d'une grille de structures filtrantes, ces poutres 71-73 sont des conduits respectivement affectés à l'injection de gaz vecteur et à l'évacuation de l'hydrogène extrait. Dans le cas d'une grille d'électrodes isolées, les poutres 71-73 sont des conducteurs électriques isolés assurant l'alimentation de ces électrodes, une extrémité de l'un de ces conducteurs étant adaptée à établir une liaison avec un générateur. Une telle grille d'électrodes pourra tout d'abord constituer un ensemble nu, auquel un surmoulage de céramique est ensuite appliqué au cours d'une opération de frittage. En plus de leurs fonctions individuelles res-  
30 pectives, ces poutres 71-73 assurent également la fixation au bâti visé plus haut des deux types de grilles concernés.

Sous les grilles 68 b-d sont installés et fixés au bâti visé plus haut, deux paniers métalliques carrés 80 a-b à bordure rigide, ayant 300 mm de côté comme les grilles de filtrage 68 a-b-c-d mais

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

une épaisseur de 10 mm, de manière que les écarts qui séparent ces paniers et ces grilles soient d'environ 1 mm. Ces paniers 80 a-b contiennent un catalyseur de type connu, formé de granulés de céramique recouverts d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, spécifique de la réaction dite de « water-gas shift », dans la plage de température 300 à 550°C (qui correspond à la plage d'efficacité maximale des structures filtrantes selon l'invention). Cette réaction sera présentée ci-après. Quant aux paniers, ils sont, vu leur constitution, parfaitement perméables aux gaz.

Selon la demande de brevet international WO 98/28223 visée plus haut, les électrodes 78 a-b sont connectées, par des conducteurs à haut isolement électrique 82, à un générateur 84 délivrant une très haute tension alternative (10 à 20 kV) à haute fréquence (1 MHz, par exemple), pulsée avec une période de 1 ms, par exemple.

Des conduits 86...s, installés en sortie d'une cellule de conditionnement de gaz 88, assurent l'alimentation en gaz à traiter de la chambre de réaction 65 et, à cet effet, débouchent sur des orifices régulièrement répartis au fond de l'enveloppe 66 de cette chambre. Grâce à la forme de grilles des deux électrodes 78 a-b et des quatre structures filtrantes 68 a-b-c-d ainsi qu'à la perméabilité élevée des paniers de granulés 82 a-b, les différents mélanges gazeux, qui circulent dans la chambre de réaction 65, le font dans les meilleures conditions.

Les gaz fournis par les conduits 86 constituent un mélange primaire approprié de gaz combustible (hydrocarbure ou alcool notamment), de vapeur d'eau et d'air. Ce mélange approprié est réalisé dans la cellule de conditionnement 88 qui reçoit chacun des trois gaz concernés, pour y être brassés, chauffés et comprimés, puis finalement, délivrés avec des débits relatifs et des pressions partielles adéquats, à une pression totale de 10 à 15 bars et une température de 300 à 550°C, conformes à ce que requiert la chambre de réaction 65 pour opérer dans des conditions fournissant au mieux les résultats recherchés. Une canalisation 90 assure l'évacuation du dioxyde de carbone produit dans la chambre 65.

Selon la figure 8, la chambre de réaction 92 d'un processeur 91, utilisant d'autres structures filtrantes selon l'invention, est représentée. La description de cette chambre 92 ne portera que sur ce qui la distingue de la chambre 66 du processeur 65 de la fig. 6. Dans cette chambre 92, sont disposés avec des intervalles de 12 mm, deux groupes comprenant chacun vingt structures filtrantes selon l'invention (dont seulement quatre structures, 94 a-b-c-d, sont représentées) en forme de plaques rectangulaires de grandes dimensions (par exemple de 30 x 20 cm) et de 8 mm d'épaisseur, conformes à celle décrite à la figure 4b. Entre deux plaques filtrantes 94 sont alternativement disposées deux électrodes isolées, telles 96 a-b, en forme de plaques rectangulaires mesurant 15 x 20 cm et 8 mm d'épaisseur et deux paniers rectangulaires à bordure rigide perforée, tels 98 a-b, mesurant également 15 x 20 cm mais 11 mm d'épaisseur, remplis de granulés catalyseurs identiques aux

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

précédents. Pour augmenter l'efficacité des conversions réalisées dans cette chambre de réaction, le sens de circulation du gaz vecteur dans les structures filtrantes 94 a-b-c-d et celui du mélange réactif injecté dans la chambre, seront inversés l'un de l'autre. L'ensemble de ces quarante groupes de plaques possède une section transversale carrée de 40 cm de côté et une longueur de 60 cm. Une  
5 enveloppe cylindrique 93 de 60 cm de diamètre et de 80 cm de long leur conviendra. La surface totale de ces structures de membranes ainsi rassemblées est de 960 dm<sup>2</sup>. Les alimentations et les évacuations de cette chambre 92 de la figure 8, tout comme celles de la chambre 58 de la figure 5, sont identiques à celles de la chambre 65 de la figure 6. On notera que les plaques décrites dispo-  
sées dans le sens de circulation des gaz, peuvent au contraire être placées perpendiculaires à ce sens,  
10 avec des passages alternativement disposés à l'une et l'autre de leurs extrémités.

La figure 9a représente le schéma en coupe longitudinale d'un appareil de purification de l'hydrogène et la figure 9b, une vue en coupe transversale de sa chambre de chauffage. L'hydrogène à purifier est notamment de l'hydrogène industriel usuel (contenant environ 10<sup>-4</sup> d'impuretés), avec  
15 pour objectif de réduire jusqu'à 5 ppm cette proportion d'impuretés. Cet appareil 100 comprend principalement une chambre de filtration 102 et une chambre de chauffage 104. La chambre de filtration 102 comporte une enveloppe cylindrique 106, en acier inoxydable, enfermant un nombre relativement important de membranes 108<sub>1...n</sub> sélectivement perméables à l'hydrogène, en forme de  
grilles carrées de 30 cm de côté, selon la fig. 7. Le nombre de membranes-grilles est, avec la pression, un des paramètres déterminés par le débit d'hydrogène pur à obtenir. Chacune des  
20 membranes-grilles 108 est raccordée à deux conduits 110 et 112, respectivement affectés à l'alimentation en gaz vecteur et à la collecte de l'hydrogène pur extrait, qui traversent le fond aval 114 de la chambre de filtration 102.

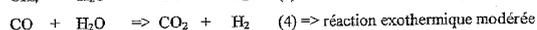
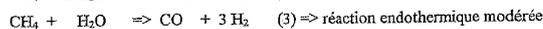
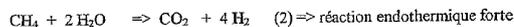
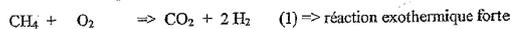
La chambre de chauffage 104 comprend une chaudière 116 et un brûleur 118, disposé en amont de plusieurs conduits 120, à haute conduction thermique, qui traversent la chaudière 116 (voir  
25 figure 9b) et débouchent dans une cavité 122 communiquant avec une cheminée 124 par une cloison perforée 126. La cheminée 124 constitue un conduit, à section transversale en anneau, qui entoure la paroi de la chambre de filtration 102. La chaudière 116 est séparée de la chambre de filtration 102 par une cloison mitoyenne 128, pourvue de perforations, adaptées à uniformément distribuer le flux d'hydrogène à purifier entrant dans la chambre 102. La chaudière 116 est alimentée en hydrogène à  
30 purifier par un compresseur 130 qui engendre une surpression de 4 à 10 bars et débouche dans une boîte de répartition 132, communiquant avec la chaudière 116 par une cloison perforée 134. Au voisinage du fond aval 114 de la chambre de filtration 102, un conduit 136 de récupération de l'hydrogène résiduel est branché, qui aboutit à l'entrée du foyer 118, lequel est par ailleurs alimenté en air comprimé par un compresseur 138.

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

Au centre de la chambre de filtration 102 est placé un thermocouple 140 relié (par des moyens non représentés) à un dispositif de régulation 142, adapté à produire un signal de contrôle du débit du compresseur d'air 138. L'ensemble formé par la chambre de filtration 102, la chambre de chauffage 104 et la cheminée en couronne 124, est calorifugé au moyen d'une gaine isolante 144, en  
5 laine de roche.

En référence aux figures 5, 6 et 8, on notera que les conditions impératives pour alimenter correctement en mélange primaire les chambres de réaction 58-65-92 décrites, ont pour objet, dans le cas d'un gaz méthane à convertir en hydrogène, de permettre à ces chambres de réaction de  
10 réaliser d'une manière optimale les conversions définies par les équations chimiques suivantes :



15 Dans le cas du réformage d'un mélange gazeux primaire contenant un alcool ou un hydrocarbure autre que le méthane, des équations analogues peuvent être écrites.

Réaliser d'une manière optimale les conversions ci-dessus signifie notamment faire en sorte que la quantité de chaleur consommée par la réaction (2) fortement endothermique soit sensiblement égale ou un peu inférieure à la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'oxydation partielle (1)  
20 fortement exothermique. Une bonne combinaison de théorie et d'expérimentation permet d'atteindre cet objectif. Il en est de même pour les deux réactions modérément exothermique (4) et endothermique (3).

Les trois conversions définies par les équations (1) - (2) - (3) sont réalisées dans toute la chambre de réaction 58 (fig.5) et dans les sections des chambres 65 et 92 (fig. 6 et 8), occupées par  
25 les structures filtrantes 68 a-b ou les sections des plaques 94 a-b-c-d associées aux électrodes isolées 78 a-b ou 96 a-b. La conversion selon l'équation (4) ci-dessus, dite de « water-gas shift », est assurée par l'action de catalyse réalisée par les granulés recouverts d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome des paniers 80 a-b et 98 a-b des fig. 6 et 8. Les parties des plaques filtrantes 94, placées de part et d'autre à 0,5 mm des paniers 98 a-b coopèrent directement avec le catalyseur contenu dans  
30 ces paniers.

En référence aux figures 5, 6 et 8, ainsi qu'à l'enseignement de la demande de brevet international WO 98/28223 visé plus haut, grâce à la présence des gaines isolantes à fort coefficient diélectrique des électrodes 60-78-96, installées au voisinage immédiat des structures filtrant l'hydrogène 64-68-96, un champ électrique HIF intense de très courte durée (de 3 à 4 microsecondes) est

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

uniformément créé d'une manière périodique (1.000 Hz), dans les espaces libres, traversés par le mélange primaire en question, qui séparent ces gaines de ces structures filtrantes. Un tel champ engendre des décharges électriques barrières dans les espaces concernés, lesquelles créent un plasma froid (petite population d'électrons à très haute énergie, noyés dans un milieu passif à température  
5 initiale modérée) qui joue le même rôle qu'un catalyseur chimique approprié. Un ensemble de réactions définies par les équations (1) - (2) - (3) ci-dessus se produit alors, dont la durée de persistance est notablement supérieure à la durée de la décharge électrique barrière qui l'a fait démarrer. Un mélange secondaire formé d'hydrogène et de gaz résiduels, comprenant principalement du monoxyde de carbone (un poison pour les piles à combustible du type PEM) et du dioxyde de carbone, est produit à cette occasion.

10 Les structures 64 de membranes perméables à l'hydrogène de la chambre de réaction 58 (fig.5) extraient l'hydrogène produit au fur et à mesure de sa production. Cela permet aux trois réactions (1), (2) et (3) concernées d'être réalisées au mieux, dans un encombrement particulièrement réduit. Mais cette chambre 58, dont l'architecture reprend exactement l'enseignement de  
15 la demande de brevet citée en référence, produit aussi le mélange de gaz résiduels visé plus haut, lequel mélange, malgré la capacité de produire de l'hydrogène qu'il possède encore, est, selon cet enseignement, seulement recyclé en chaleur, dans la chaudière de la cellule de conditionnement associée à la chambre de réaction.

Dans les chambres de réaction 65 et 92 des figures 6 et 8, cette capacité particulière, que  
20 possède le monoxyde de carbone, est récupérée avec une grande efficacité et un excellent rendement (par élimination de la réaction inverse et déplacement de l'équilibre chimique dans le sens d'une réaction plus complète). Cela, grâce à la présence immédiate en aval des électrodes isolées 78 a-b et 94 a-b, des paniers 80 a-b et 98 a-b, remplis de granules catalyseurs de la réaction de « water-gas shift », selon l'équation (4) visée plus haut, installés au proche voisinage des structures de membranes filtrantes 68 a-b et 94 a-b.

25 On notera qu'il est aisé d'installer dans la chambre de réaction 54 de la fig.5, des structures en bâtons deux fois plus longs que ceux décrits et, au-dessus de l'électrode isolée 60-62, un panier de même forme, contenant le catalyseur approprié, pour obtenir les mêmes résultats que ceux fournis par les chambres 65 et 92.

30 Dans ces conditions, à partir d'un mélange primaire approprié de gaz combustible, de vapeur d'eau et d'air, les chambres de réaction 65 et 92, à encombrement relativement réduit, de processeurs, perfectionnées par l'utilisation de structures de membranes à haute pression et haute température selon l'invention, alternativement associées à des électrodes isolées et à des paniers de catalyseur adéquat, produisent, dans des canalisations d'évacuation séparées, telles 76 et 90, avec

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

grande efficacité et donc un rendement élevé, essentiellement de l'hydrogène quasiment pur et du dioxyde de carbone (un résidu des trois composants du mélange primaire initial est toutefois généralement ajouté à ce dernier). Ce rendement élevé trouve son origine dans le fait que le monoxyde de carbone présent dans le mélange secondaire, produit par le couple formé par l'électrode isolée 78 a-b ou 96 a-b et par la structure filtrante 68 a-c ou 94 (première section), est immédiatement traité par le couple formé par le panier de catalyseur 80 a-b ou 98 a-b et par la structure filtrante 68 b-d ou 94 (seconde section) qui le suit le long du trajet des mélanges gazeux réactifs qui circulent dans la chambre de réaction.

L'hydrogène produit dans les chambres de réaction 58-65-92 est généralement destiné à être utilisé pour l'alimentation de piles à combustible du genre PEM visé plus haut. L'expérience a montré que, pour alimenter une telle pile délivrant 100 W électriques, il faut disposer d'environ 1 dm<sup>2</sup> de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène. En conséquence, avec les six membranes en bâtonnets courts de 20 cm de long et de 2 cm de diamètre, la chambre de réaction 58 qui mesure au plus 12 cm de diamètre intérieur et 30 cm de long, peut fournir une quantité d'hydrogène suffisante pour alimenter une pile PEM produisant 750 W. Ce qui ouvre des applications intéressantes dans de nombreux domaines, notamment dans l'industrie des loisirs.

De même, avec les structures de membranes en grille 68 a-b-c-d de la figure 6, qui présentent chacune une surface totale de membrane filtrante d'environ 26 dm<sup>2</sup>, il est possible de réaliser une chambre de réaction de 50 cm de diamètre et de long, enfermant dix couples électrode/structure et dix couples panier/structure, qui peut produire un débit d'hydrogène susceptible d'alimenter une pile PEM fournissant 52 kW. Ce qui correspond à la puissance électrique demandée par l'industrie automobile pour alimenter ses futurs véhicules de puissance moyenne, à pollution réduite.

Des considérations semblables peuvent bien évidemment s'appliquer à la chambre de réaction 92 de la figure 8 qui, avec un encombrement réduit, comportent des structures filtrantes en plaques, susceptibles d'alimenter une pile PEM délivrant 96 kW.

En référence aux figures 9 a-b, l'hydrogène à purifier, qui entre froid et à faible pression dans le compresseur 130, est injecté comprimé dans la boîte de répartition 132 et dans la chaudière 116. Pendant le tout début de la phase de mise en route de l'appareil de purification 100, cette chaudière 116 est elle-même froide, de sorte que la totalité de l'hydrogène ainsi injecté par le compresseur 130, traverse la chambre de filtration 102 puis le conduit de récupération 136 pour aboutir à l'entrée du brûleur 118. Il en est ainsi parce que les membranes-grilles 108<sub>1...n</sub>, sélectivement perméables à l'hydrogène, qui occupent la majeure partie de la chambre de filtration 102, sont froides et ne peuvent donc opérer, leurs températures de fonctionnement étant comprises entre 300 et 550°C. Dans le brûleur 118, l'hydrogène injecté est mélangé à l'air comprimé fourni par le compresseur

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

138 et le mélange est immédiatement enflammé. Les flammes traversent les conduits de chauffage 120 et les gaz de combustion sont évacués par la cheminée en anneau 124. L'hydrogène à purifier circule dans la chaudière 116 en léchant les parois chaudes des conduits de chauffage 120. Au cours de ce parcours, il s'échauffe rapidement puis pénètre dans la chambre de filtration 102, en traversant les perforations de la cloison mitoyenne 128. Il est alors à une température située dans une plage permettant aux membranes 108 de fonctionner correctement. La chambre de filtration 102 est par ailleurs chauffée par la cheminée en anneau 124, calorifugée par la gaine isolante 144, qui l'entoure. En outre, le thermocouple 140, qui adresse un signal au dispositif 142 de contrôle de débit du compresseur d'air 138, permet de réguler à une valeur optimale la température de la chambre de filtration 102. Dès qu'il en est ainsi, de l'hydrogène pur est extrait par des membranes 108, opérant dans les meilleures conditions, puis il est évacué par le conduit collecteur 112, entraîné par le gaz vecteur introduit dans le conduit 110. L'hydrogène résiduel qui en résulte, possède un coefficient d'impuretés très supérieur à celui de l'hydrogène à purifier initialement injecté mais une pression inférieure d'au moins un ou deux bars à celle de celui-ci. Cet hydrogène résiduel est évacué par le conduit de récupération 136 et injecté dans le brûleur 118 où il est utilisé comme indiqué plus haut. De la sorte, un appareil de purification de l'hydrogène industriel usuel est réalisé, qui permet de disposer d'hydrogène pur (taux d'impureté généralement inférieur à 10 ppm), ce qui autorise son emploi pour alimenter dans les meilleures conditions des piles à combustible du type PEM.

Dans le cas où la durée du besoin d'un tel hydrogène très pur est relativement brève (quelques heures par exemple), l'appareil de purification d'hydrogène décrit aux figures 9 a-b peut être grandement simplifié. A titre d'exemple, la chambre de filtration contiendra une unique membrane, du type en bâtonnet court décrit à la figure 2b, et la chambre de chauffage contiendra une résistance électrique de chauffage, alimentée par un courant régulé en fonction de la température de la chambre de filtration, mesurée par un thermocouple. La gaine de calorifugeage sera conservée mais la cheminée sera bien entendu supprimée ainsi que le conduit de récupération des effluents de la chambre de filtration. Après une courte durée d'usage, l'hydrogène à taux d'impuretés relativement élevé, qui se trouvera alors dans la chambre de filtration, sera évacué par action sur un robinet approprié.

Au cas où le taux d'impureté irréductible de l'hydrogène très pur, produit par un appareil de purification selon la figure 9 ou par un processeur selon les figures 5, 6, 8 proviendrait essentiellement du monoxyde de carbone et serait de ce fait considéré comme encore trop important pour l'alimentation d'une pile à combustible du type PEM, le flux d'hydrogène ainsi purifié pourrait être introduit dans une chambre de traitement complémentaire, fonctionnant à des températures de 200 à 250°C, réalisant l'élimination du CO, par une catalyse appropriée bien connue de l'industrie concernée. Une telle opération peut faire appel à plusieurs types de catalyseurs et notamment à du

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

ruthénium déposé sur des granulés d'alumine. C'est une transformation inverse (méthanation) de celle définie par l'équation chimique (3) visée ci-dessus., c'est-à-dire :  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Elle ajoute à l'hydrogène pur précédemment obtenu, un mélange de méthane et de vapeur d'eau parfaitement supporté par les piles concernées.

5 L'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus.

A cet égard, on notera que des structures en bâtonnets courts ou longs, en doigt de gant ou non, peuvent, dans la même chambre de réaction, être associées à des électrodes isolées et à des paniers de catalyseur, en forme de plaques. Quant aux dimensions de ces diverses structures, elles seront principalement déterminées par des considérations de résistance des matériaux, compte-tenu  
10 de l'amplitude maximale des chocs qu'elles pourraient être amenées à subir au cours de leur utilisation.

Par ailleurs, on notera que l'Incoïnel 600 présenté ci-dessus à titre préférentiel, pourra être remplacé par d'autres nuances d'Inconel ou même par certains types d'Hastelloy. Ces derniers sont également des superalliages à base de nickel incorporant du chrome et du fer, dont les caracté-  
15 ristiques mécaniques et de stabilité chimique à haute température sont proches de celles de l'acier inoxydable et le coefficient de dilatation thermique d'au moins l'un d'entre eux, inférieur à celui du palladium, à savoir  $11,3 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

Les structures de membranes filtrant l'hydrogène selon l'invention ne sont pas exclusivement destinées à des processeurs de gaz combustibles produisant de l'hydrogène pur. En effet, de telles  
20 structures seront avantageusement utilisées dans des processeurs de gaz combustibles réalisant les réactions ci-après :

- le vapo-réformage catalytique d'hydrocarbures ou d'alcools,
- la déshydrogénation de l'éthane,
- la déshydrogénation du propane,
- 25 - la déshydrogénation du cyclohexane,
- la déshydrogénation de l'éthylbenzène,
- la conversion du monoxyde de carbone par la réaction «water-gas shift », visée plus haut.

Les réactions de conversion ci-dessus sont réalisées en présence de leurs catalyseurs spécifiques, bien connus des industries concernées.

30 Dans le cas de la conversion du monoxyde de carbone, selon l'équation chimique (4) visée ci-dessus, on remarquera qu'une modification simple de l'architecture de la chambre de réaction 65 du processeur, permet de la réaliser au mieux. Cette modification consistera, d'une part, à remplacer les électrodes isolées 78 a-b par des paniers de catalyseur identiques à ceux référencés 80 a-b et, d'autre part, à supprimer le générateur électrique 84 et à remplacer l'alimentation en  $\text{CH}_4$  de la cellule de

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

conditionnement 88, par du CO ou par tout gaz de synthèse riche en CO et H<sub>2</sub>. Au cas où la température dans la chambre de réaction serait comprise dans une plage de 150 à 300°C, le catalyseur utilisé serait un mélange d'oxydes de cuivre et de zinc. Mais dans ce cas, l'efficacité de structures de membranes pourvues d'une couche filtrante en palladium ou en alliage de palladium et d'argent ne serait plus maximale.

Pour adapter la chambre de réaction 92 au traitement du monoxyde de carbone, des paniers de catalyseurs aussi longs et larges que les structures filtrantes 94 a-b-c-d (ou encore des granulés de catalyseurs en vrac) seront intercalés entre ces structures, le sens de circulation du gaz vecteur dans ces structures étant l'inverse du sens du courant de gaz réactifs circulant dans la chambre.

Pour de telles réactions, l'effet bénéfique des structures de membranes filtrant l'hydrogène selon l'invention, susceptibles d'être soumises à des pressions et des températures élevées, est rappelé : élimination des réactions inverses et déplacement de l'équilibre chimique dans le sens d'une réaction plus complète de conversion du CO en CO<sub>2</sub> et donc augmentation importante du rendement des procédés mis en œuvre dans ces processeurs. Cet effet augmente avec la pression et lorsque la température du mélange réactif est située dans la plage des températures optimales de fonctionnement des couches de filtration des structures selon l'invention.

Ce qui confirme tout l'intérêt pour diverses industries des structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'invention, qui possèdent une couche de filtration efficace, à la fois ultra-mince et relativement étendue, qui ont un faible encombrement individuel et qui fonctionnent sans dommage à haute pression et d'une manière optimale à haute température.

25

30

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

## REVENDEICATIONS

1. Structure composite perfectionnée de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, (10-24-40), constituée par une couche continue de filtration (12-26-42), mesurant quelques microns d'épaisseur, réalisée en palladium ou en un alliage à base de palladium, déposée sur un substrat réfractaire poreux rigide (16-30-46), relié à un conduit (20-34-52) de collecte de l'hydrogène extrait, caractérisée en ce que :
- ledit substrat est un corps métallique fritté perméable, (16-30-46), pourvu d'une bonne résistance mécanique et de pores ouverts mesurant de quelques microns à environ dix microns ;
  - une couche métallique mince (14-28-44), dite couche intermédiaire, mesurant environ vingt à cinquante microns d'épaisseur et enfermant des pores ouverts inférieurs au micron, est déposée sur le corps du substrat ;
  - le corps du substrat et la couche intermédiaire sont réalisés en un métal ou en un alliage présentant, dans la plage des températures et des pressions d'utilisation de la structure, des coefficients de dilatation thermique et d'expansion en présence d'hydrogène qui sont tous deux compatibles avec ceux du palladium ;
  - le matériau constituant la couche intermédiaire présente, dans ladite plage, une stabilité chimique satisfaisante à l'égard de la couche de filtration et du corps du substrat.
2. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le coefficient de dilatation thermique des matériaux constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, est inférieur ou, au plus, peu supérieur à celui du matériau constituant la couche de filtration.
3. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon la revendication 2, caractérisée en ce que :
- la couche ultra-mince de filtration (12-26-42) est réalisée en un alliage à base de palladium incluant de l'argent et/ou du nickel;
  - le corps fritté (16-30-46) dudit substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée, formée à partir d'un superalliage à base de nickel, incluant du chrome et du fer, et notamment à partir d'une poudre d'Inconel 600;
  - la couche intermédiaire (14-28-44) est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée, de nickel ou d'un super-alliage semblable à celui utilisé pour le corps du substrat.

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

- la couche de filtration est fixée par des micro-soudures aux sommets des grains superficiels de la couche intermédiaire.

4. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps (16-34-46) dudit substrat comporte des veines (17-31-47), adaptées à en améliorer la perméabilité.

5. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit substrat (16-30) est un bâtonnet cylindrique (10-24), pourvu à une extrémité d'un collier (20-34) d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, équipé d'un collier (22-36) d'alimentation en gaz vecteur, à l'autre extrémité.

6. Structure de membrane selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit bâtonnet cylindrique (24 a-b-c) est relativement long et comporte une armature métallique axiale rigide (32 a-b-c), adaptée à lui donner une bonne résistance mécanique.

7. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle est en forme de grille, de préférence carrée et relativement grande, constituée par un nombre relativement important de bâtonnets selon la revendication 6, disposés à faible distance les uns des autres et montés fixes sur deux poutres transversales creuses (71-73), respectivement affectées à la collecte de l'hydrogène extrait et à l'alimentation en gaz vecteur.

8. Structure de membrane selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit bâtonnet relativement long (24c) devant être du genre en doigt de gant avec injection de gaz vecteur, son armature axiale (32c) est creuse et affectée à ladite injection et elle débouche dans une cavité (38) aménagée dans une coupelle (40), soudée à ladite autre extrémité.

9. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit substrat, qui comprend un corps poreux (46) et une couche intermédiaire (44), est une plaque enchâssée étanche dans une bordure métallique (48 a-b), pourvue d'un orifice relié à un conduit (52 a-b) d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, à un autre orifice opposé au premier, relié à un conduit d'alimentation en gaz vecteur (50 a-b).

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

10. Structure de membrane selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite plaque possédant des dimensions relativement importantes, ledit substrat est pourvu d'une armature intérieure métallique rigide (49), adaptée à lui donner une bonne résistance mécanique.

5 11. Processeur de gaz combustible (54-65-91), dans lequel une chambre de réaction (58-66-92) à plasma froid, alimentée dans des conditions adéquates par une cellule de conditionnement (83), fournissant un mélange primaire dudit gaz, de vapeur d'eau et d'air, produit un mélange secondaire formé d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, caractérisé en ce que :

10 - ladite chambre (58-66-92) comporte plusieurs structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène (64-68-94) selon l'une des revendications 1 à 10 ci-dessus, reliées à un collecteur commun d'hydrogène (76), lesdites structures ayant une forme et des dimensions données ;

15 - au proche voisinage de ces structures, sont disposées une ou plusieurs électrodes pourvues d'une gaine isolante réfractaire (60-62, 68 a-b, 96 a-b), à fort coefficient diélectrique, ayant une forme et des dimensions adaptées à leur permettre d'efficacement coopérer avec lesdites structures, pour constituer un ensemble destiné à produire, en réponse à une alimentation électrique appropriée (84), des décharges électriques barrières générant ledit plasma froid dans les espaces séparant électrodes et structures.

20 12. Processeur de gaz combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que dans la chambre de réaction (65-92), chaque ensemble, formé par une électrode isolée (78 a-c ou 96 a-b) associée à une structure filtrante (68 a-b ou 94), est suivi par un ensemble formé par une électrode isolée (78 b-d) et par un panier (80 a-b ou 98 a-b), contenant des granules catalyseurs de la réaction dite « water-gas shift » à température élevée.

25 13. Processeur de gaz, du genre comprenant une chambre de réaction pourvue d'un catalyseur chimique spécifique de la réaction concernée, caractérisé en ce que des structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'une des revendications 1 à 10, sont disposées au proche voisinage dudit catalyseur.

30 14. Processeur de gaz combustibles selon les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que :  
- les structures filtrantes (68 a-b-c-d) et les électrodes isolées (78 a-b-c-d) ont la forme de crayons longs (24 a-b), assemblés en grilles de mêmes dimensions, notamment carrées ;  
- lesdites grilles sont constituées par un nombre relativement important de crayons presque jointifs, fixés à deux poutres débordantes (71-73) qui sont soit des conduits d'injection de gaz neutre et

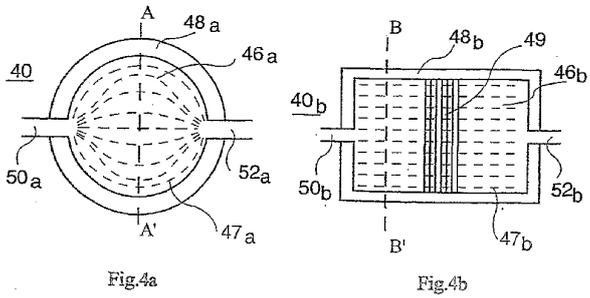
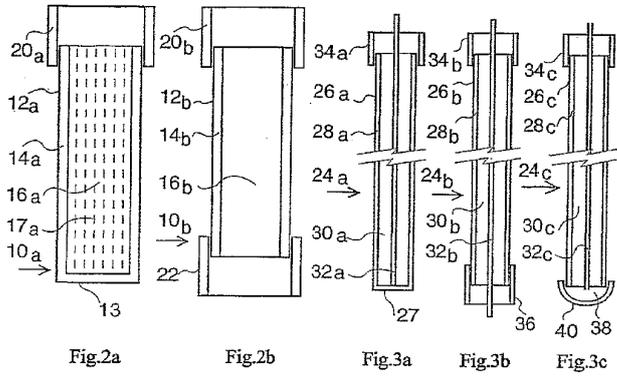
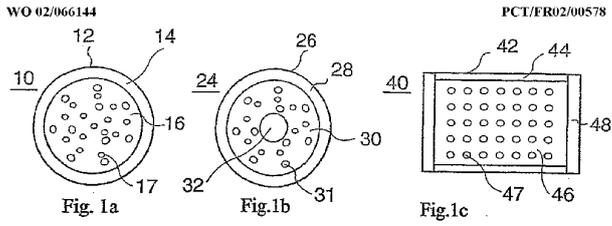
WO 02/066144

PCT/FR02/00578

d'évacuation d'hydrogène pour les structures filtrantes (68) soit des conducteurs électriques de liaison isolés (79 a-b) pour les électrodes isolées (78), lesdites poutres (71-73) étant adaptées à être montées fixes sur un bâti installé dans la chambre de réaction.

- 5           15. Appareil (100) de purification d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il comprend
- une chambre de filtration (102) constituée par une enveloppe réfractaire (106), calorifugée par une couverture isolante (144), enfermant une ou plusieurs membranes (108<sub>1...n</sub>) sélectivement perméables à l'hydrogène, du type défini par l'une des revendications 1 à 10 ci-dessus, lesdites membranes étant raccordées à deux conduits communs (110-112), respectivement affectés à l'alimentation en
  - 10 gaz vecteur et à la collecte de l'hydrogène extrait ;
  - des moyens de chauffage (118-120-126), de régulation de température (140-142-138) et de compression (130), adaptés à donner au flux d'hydrogène à purifier une température et une pression respectivement situées dans les plages de températures et de pressions correspondant au fonctionnement optimal des membranes (108).
- 15
16. Appareil de purification d'hydrogène selon la revendication 15, caractérisé en ce que :
- lesdits moyens de chauffage comprennent une chaudière (116) et un brûleur (118), associé à des conduits de chauffage (120), à haute conduction thermique, traversant la chaudière (116) ;
  - la chaudière (116) est alimentée en surpression par de l'hydrogène à purifier et elle communique
  - 20 avec la chambre de filtration (102) par une cloison perforée (122) ;
  - le brûleur (118) est alimenté par l'hydrogène résiduel, évacué en aval de la chambre de filtration (102) par un conduit de récupération (136), et par de l'air comprimé, fourni par un compresseur (138), dont le débit est sous la dépendance d'un dispositif de régulation (142), contrôlé par un signal délivré par un thermocouple (140), placé dans la chambre de filtration (102) ;
  - 25 - la cheminée (126) du brûleur (118) possède une section en anneau, elle entoure la chambre de filtration (102) et elle est calorifugée par la couverture isolante (144).

30



WO 02/066144

PCT/FR02/00578

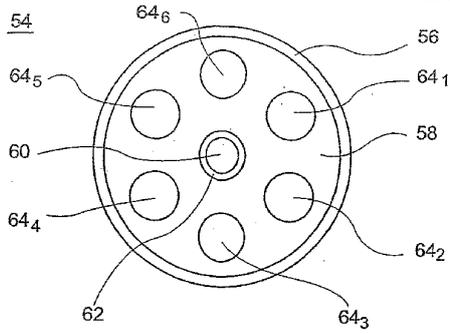


Fig. 5

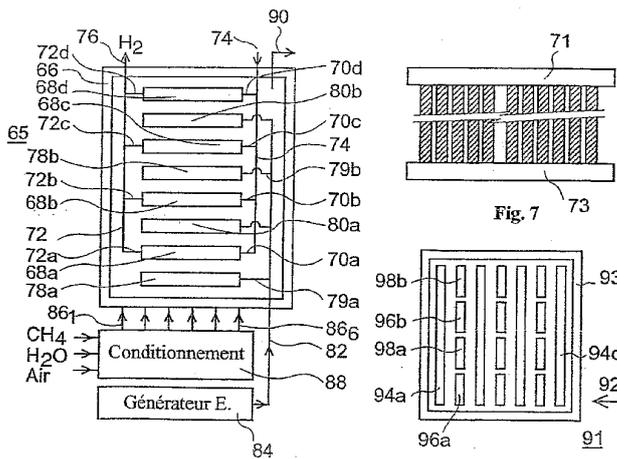


Fig. 6

Fig. 8

WO 02/066144

PCT/FR02/00578

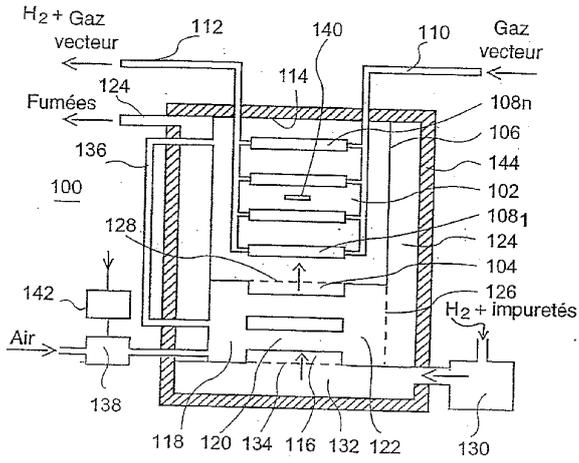


Fig.9a

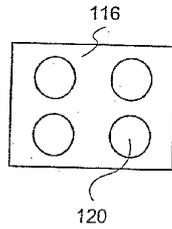


Fig.9b

【 国際公開パンフレット ( コレクション ) 】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 août 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/066144 A3

(51) Classification internationale des brevets : B01D 53/22

I:75116 Paris (FR). **LE CREN, Roger** [FR/FR]; 5, avenue de Joinville, F-94130 Nogent Sur Marne (FR). **POINTET, Karine** [FR/FR]; 24, allée des Robinières, F-91360 Villemaison Sur Orge (FR).

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/00578

(22) Date de dépôt international : 14 février 2002 (14.02.2002)

(74) Mandataire : **DE SAINT PALAIS, Arnaud**; Cabinet Moutard, 35, rue de la Paroisse, F-78005 Versailles (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 01/02219 19 février 2001 (19.02.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COMPAGNIE D'ETUDE DES TECHNIQUES DE L'HYDROGENE (CETH)** [FR/FR]; Ile de Sciences Industrie, Bât. Escopé, Les Algorithmes, 91124 St. Aubin (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ETIEVANT, Claude** [FR/FR]; 44, rue Saint Charles, F-78000 Versailles (FR). **GAILLARD, Fanny** [FR/FR]; 40, rue de la Folie Bessin, F-91620 Nozay (FR). **DE LAPARENT, Dominique** [FR/FR]; 14, rue de Longchamp,

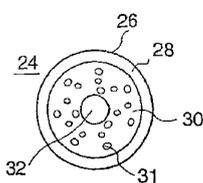
Publiée : avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURES OF MEMBRANES THAT ARE SELECTIVELY PERMEABLE TO HYDROGEN AND COMBUSTIBLE GAS PROCESSORS USING SAME

(54) Titre : STRUCTURES COMPOSITES DE MEMBRANES SELECTIVEMENT PERMEABLES A L'HYDROGENE ET PROCESSEURS DE GAZ COMBUSTIBLES EN FAISANT USAGE

WO 02/066144 A3



(57) Abstract: The invention relates to a composite structure consisting of a relatively long filtration bar comprising, from the outside, an ultra-thin layer (26) that is selectively permeable to hydrogen and made from palladium or silver alloy. Said layer is disposed on a permeable, rigid, refractory substrate consisting of a more or less solid body (30) that is covered with an intermediary thin layer (28) having a relatively smooth surface. The body (30) and the intermediary layer (28) are made respectively by sintering with fine and ultra-fine Inconel grains. A rigid metallic axial structure (32) is embodied in the body (30). Veinules (31), which are made in the body (30) through the destruction of thermo-destructible wires during sintering, increase the permeability of the substrate. The invention is particularly applicable to hydrogen-producing combustible gas processors.

(57) Abrégé : Une telle structure composite comprend un crayon de filtration relativement long comportant à partir de l'extérieur, une couche ultra-mince (26), sélectivement perméable à l'hydrogène, réalisée en alliage de palladium et d'argent, déposée sur un substrat réfractaire, rigide, perméable, constitué par un corps sensiblement plein (30), revêtu d'une couche mince intermédiaire (28), à surface relativement lisse. Le corps (30) et la couche intermédiaire (28) sont respectivement réalisés par frittage de grains d'Inconel fins et ultra-fins. Une armature axiale métallique rigide (32) est noyée dans le corps (30). Des veinules (31) réalisées dans le corps (30) par destruction de fils thermo-destructibles au cours du frittage, augmentent la perméabilité du substrat. L'invention s'applique notamment aux processeurs de gaz combustibles produisant de l'hydrogène.

WO 02/066144 A3 

---

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:  
28 novembre 2002

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 02/00578
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01D53/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 652 042 A (BEND RES INC) 10 May 1995 (1995-05-10) page 3, line 14 -page 4, line 35 ---	1
A	WO 99 30806 A (WORCESTER POLYTECH INST) 24 June 1999 (1999-06-24) page 3, line 16 -page 6, line 3 ---	1
A	EP 0 783 919 A (BEND RES INC) 16 July 1997 (1997-07-16) column 8, line 7 -column 12, line 53 ---	1
A	US 5 498 278 A (EDLUND DAVID J) 12 March 1996 (1996-03-12) cited in the application claims 1-8 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document 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. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
22 May 2002	31/05/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentsstr 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer:  Clement, J-P	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
 information on patent family members

International Application No.  
 PCT/FR 02/00578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0652042	A	10-05-1995	US 5393325 A 28-02-1995
			AU 7766494 A 23-02-1995
			CA 2135153 A1 09-05-1995
			EP 0652042 A1 10-05-1995
			JP 7185277 A 25-07-1995
			US 5498278 A 12-03-1996
			US 5645626 A 08-07-1997
WO 9930806	A	24-06-1999	US 6152987 A 28-11-2000
			AU 1725199 A 05-07-1999
			CA 2315029 A1 24-06-1999
			EP 1042049 A1 11-10-2000
			WO 9930806 A1 24-06-1999
EP 0783919	A	16-07-1997	US 5645626 A 08-07-1997
			CA 2193776 A1 12-07-1997
			EP 0783919 A1 16-07-1997
			JP 9248416 A 22-09-1997
US 5498278	A	12-03-1996	US 5393325 A 28-02-1995
			CA 2162084 A1 20-06-1996
			EP 0718031 A1 26-06-1996
			JP 8215547 A 27-08-1996
			US 5645626 A 08-07-1997
			AU 7766494 A 23-02-1995
			CA 2135153 A1 09-05-1995
			EP 0652042 A1 10-05-1995
			JP 7185277 A 25-07-1995
			AU 3701693 A 18-11-1993
			BR 9301821 A 30-11-1993
			CA 2094198 A1 16-11-1993
			EP 0570185 A2 18-11-1993
			JP 6007625 A 18-01-1994
			AT 140164 T 15-07-1996
			AU 636049 B2 08-04-1993
			AU 8173591 A 27-02-1992
			BR 9103432 A 19-05-1992
			CA 2048849 A1 11-02-1992
			DE 69120740 D1 14-08-1996
			DE 69120740 T2 07-11-1996
			EP 0470822 A1 12-02-1992
			JP 4227035 A 17-08-1992
			NO 913090 A 11-02-1992
			US 5139541 A 18-08-1992
			US 5217506 A 08-06-1993
			US 5259870 A 09-11-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dem. Internationale No PCT/FR 02/00578
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01D53/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 652 042 A (BEND RES INC) 10 mai 1995 (1995-05-10) page 3, ligne 14 -page 4, ligne 35	1
A	WO 99 30806 A (WORCESTER POLYTECH INST) 24 juin 1999 (1999-06-24) page 3, ligne 16 -page 6, ligne 3	1
A	EP 0 783 919 A (BEND RES INC) 16 juillet 1997 (1997-07-16) colonne 8, ligne 7 -colonne 12, ligne 53	1
A	US 5 498 278 A (EDLUND DAVID J) 12 mars 1996 (1996-03-12) cité dans la demande revendications 1-8	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément. *Y* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 mai 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/05/2002
Nom et adresse postale de l'Administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Clement, J-P

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**  
 renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

 Demande internationale No  
 PCT/FR 02/00578

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
EP 0652042	A	10-05-1995	US 5393325 A	28-02-1995
			AU 7766494 A	23-02-1995
			CA 2135153 A1	09-05-1995
			EP 0652042 A1	10-05-1995
			JP 7185277 A	25-07-1995
			US 5498278 A	12-03-1996
			US 5645626 A	08-07-1997
WO 9930806	A	24-06-1999	US 6152987 A	28-11-2000
			AU 1725199 A	05-07-1999
			CA 2315029 A1	24-06-1999
			EP 1042049 A1	11-10-2000
			WO 9930806 A1	24-06-1999
EP 0783919	A	16-07-1997	US 5645626 A	08-07-1997
			CA 2193776 A1	12-07-1997
			EP 0783919 A1	16-07-1997
			JP 9248416 A	22-09-1997
US 5498278	A	12-03-1996	US 5393325 A	28-02-1995
			CA 2162084 A1	20-06-1996
			EP 0718031 A1	26-06-1996
			JP 8215547 A	27-08-1996
			US 5645626 A	08-07-1997
			AU 7766494 A	23-02-1995
			CA 2135153 A1	09-05-1995
			EP 0652042 A1	10-05-1995
			JP 7185277 A	25-07-1995
			AU 3701693 A	18-11-1993
			BR 9301821 A	30-11-1993
			CA 2094198 A1	16-11-1993
			EP 0570185 A2	18-11-1993
			JP 6007625 A	18-01-1994
			AT 140164 T	15-07-1996
			AU 636049 B2	08-04-1993
			AU 8173591 A	27-02-1992
			BR 9103432 A	19-05-1992
			CA 2048849 A1	11-02-1992
			DE 69120740 D1	14-08-1996
			DE 69120740 T2	07-11-1996
			EP 0470822 A1	12-02-1992
			JP 4227035 A	17-08-1992
			NO 913090 A	11-02-1992
			US 5139541 A	18-08-1992
			US 5217506 A	08-06-1993
			US 5259870 A	09-11-1993

Formule PCT/ISA210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ガイヤール ファニー

フランス国 ノゼイ エフ - 9 1 6 2 0 リュデュラフォリアベッサン 4 0

(72) 発明者 デ ラップラン ドミニク

フランス国 パリ エフ - 7 5 1 1 6 リュデュロンシャン 1 4

(72) 発明者 ル クレン ロジェール

フランス国 ノジャンシュルマルヌ エフ - 9 4 1 3 0 アブニウドウジョワンビル 5

(72) 発明者 ポワンテ カリンヌ

フランス国 ヴィレモアソンシュルオルジュ エフ - 9 1 3 6 0 アレデロビニール 2 4

F ターム(参考) 4D006 GA41 MA02 MA04 MA08 MA22 MA31 MB04 MB16 MC02 PA01

PB18 PB66

4K018 AA08 FA23 KA22