

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-190963

(P2009-190963A)

(43) 公開日 平成21年8月27日(2009.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 3/04 (2006.01)</b>	CO1B 3/04 R	4G073
<b>CO1B 39/00 (2006.01)</b>	CO1B 39/00	4G169
<b>BO1J 29/06 (2006.01)</b>	BO1J 29/06 M	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-224171 (P2008-224171)	(71) 出願人	504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年9月1日(2008.9.1)	(71) 出願人	000233619 株式会社ニチリン
(31) 優先権主張番号	12/045405	(74) 代理人	100088904 弁理士 庄司 隆
(32) 優先日	平成20年3月10日(2008.3.10)	(74) 代理人	100124453 弁理士 資延 由利子
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100135208 弁理士 大杉 卓也
(31) 優先権主張番号	特願2007-224244 (P2007-224244)	(74) 代理人	100152319 弁理士 曾我 亜紀
(32) 優先日	平成19年8月30日(2007.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

特許法第30条第1項適用申請有り

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成用ゼオライト膜及び該膜を使用した水素生成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】長時間かつ高温域での反応に耐えうる特性を有し、かつ水素生成継続時間が長い特性も有するゼオライト膜の製造方法の提供。

【解決手段】ゼオライト膜の作製工程において、ゼオライト種結晶を滴下していない多孔質支持体の表面を減圧することで種結晶を高密度に細孔内に充填し、さらに水熱処理を施すことにより高緻密性ゼオライト膜の作製。さらに、該作製方法で得られたゼオライト膜が長時間の水素生成特性を有する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ゼオライト膜に、水若しくは水を含むガス又は水蒸気若しくは水蒸気を含むガスを接触させ、該ゼオライト膜を触媒として該水又は該水蒸気を分解することを特徴とする水素の生成方法。

**【請求項 2】**

前記ゼオライト膜が、多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内に形成されたゼオライト層を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の水素の生成方法。

**【請求項 3】**

前記ゼオライト膜の製造工程において、ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることにより、該圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することを特徴とする請求項 2 に記載の水素の生成方法。

10

**【請求項 4】**

前記ゼオライトと前記水若しくは水を含むガス又は水蒸気若しくは水蒸気を含むガスの接触温度が、400 ~ 800 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載の水素の生成方法。

**【請求項 5】**

多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内にゼオライト層が形成されたゼオライト膜を含有する水素発生材料。

20

**【請求項 6】**

ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることによって、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することにより細孔内にゼオライト層が形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の水素発生材料。

**【請求項 7】**

前記多孔質支持体の平均細孔径が200nm ~ 5mmであり、前記ゼオライト種結晶の平均粒径が200nm ~ 700nmであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の水素発生材料。

30

**【請求項 8】**

水又は水蒸気を反応容器に送り込む水供給手段と、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜を含有する反応容器と、該反応容器内で発生した水素を反応容器外に取り出す水素取り出し手段を少なくとも備えることを特徴とする水素生成装置。

**【請求項 9】**

請求項 8 に記載の水素生成装置において、ゼオライト膜を含有する反応容器を400 ~ 800 に保持し、水又は水蒸気を連続して該反応容器に供給して、少なくとも10時間以上連続して水素を生成する水素生成システム。

**【請求項 10】**

前記ゼオライト膜が、多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内に形成されたゼオライト層を含有することを特徴とする請求項 9 に記載の水素生成システム。

40

**【請求項 11】**

前記ゼオライト膜が、ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることによって、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することにより細孔内にゼオライト層が形成されていることを特徴とする請求項 10 に記載の水素生成システム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

50

本発明は、水素生成用ゼオライト膜及び該膜を使用した水の分解（水の熱分解）による水素生成方法、該方法を実行するための装置、並びに水素生成システムに関する。

【背景技術】

【0002】

水素は燃焼生成物が水のみであるため、その持っている物理的性質から質の高いエネルギー源であること、さらにはクリーンなエネルギー源であることで大変注目され、近年様々な製造法が検討されている。中でも、水を原料とした水素の製造は環境負荷が低いという観点から実用化への期待は高い。

しかしながら、安価かつ安定的、高効率に水素を生成できるシステムは未だ完成していない。

【0003】

水素を製造する方法としては、水の電気分解方法、熱化学サイクル方法が知られている。水の電気分解方法では、電気分解に必要な電力と生成できる水素エネルギーを比較すると、有効な方法とは言えない。

また、熱化学サイクルによる方法は、以下に例示する各種の方法が提案されているが、それぞれに課題を有している。

【0004】

水蒸気改質法は、メタンガスと700 ~ 800 に加熱された水蒸気とを反応させて水素を得る方法である。この方法は、反応温度が高く、二酸化炭素の放出を伴い、更に設備も大規模化するという欠点がある。

一酸化炭素の転化反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) は、酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 又は酸化亜鉛 銅系の触媒を用いて行う。この反応は、前記同様に反応温度が高く二酸化炭素の放出を伴う問題がある。

四酸化三鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) による水の直接分解方法は、鉄 - 水蒸気系の8つのプロセスからなっている。この反応は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から脱酸して  $\text{FeO}$  を生成する反応温度が高く、多段の反応を組み合わせるため装置も複雑化する問題がある。

【0005】

加えて、触媒（酸化鉄、フェライト）を使用して水の分解による水素の生成方法が多数報告されている（特許文献1、2、3、4）。

しかし、いずれの方法でも、反応温度と水素生成効率において問題がある。

【0006】

ゼオライトを触媒として使用する水の分解による水素の生成方法も報告されている（特許文献5、6、7）。

特許文献5、6は、天然ゼオライト粉末を反応容器に入れ、真空状態にした後に300 ~ 600 の水蒸気を接触させて水蒸気分子から水素を分離する方法である。

また、特許文献7は、金属ハロゲン化物を添加して造粒した天然ゼオライト粉末を触媒として水分解による水素発生方法である。

上記ゼオライト粉末を触媒とした方法では、水分解反応におけるゼオライトの役割、即ち水分解反応にゼオライト細孔が寄与しているか否かが明確になっていない。また、閉塞された系（反応容器に連続的に水蒸気を供給していない系、すなわち反応容器に水蒸気を一旦供給した後に反応容器の弁を閉じて一定時間反応させる系）で水素発生を検出している。特に、水素生成の確認を反応1時間後又は2時間後に行っている。本実施例より得られた結果（参照：図4、5）では、ゼオライトによる水素生成の最初の数時間は、非常に高い水素濃度が検出される。これらはゼオライトの触媒作用により、供給した水が分解されただけでなく、ゼオライト内部に既に存在している吸着水の分解も寄与した結果と考えられる。特許文献5 ~ 7に記載のゼオライト粉末を触媒とした方法では、水素生成の確認を反応1時間後又は2時間後のみで行っているため、水素を継続して生成できているかに疑問がある。更に、試料に天然ゼオライトが用いられているので、それに含まれる種々の不純物による水素発生も否定できない。

【0007】

一方、ゼオライト膜の作製方法として、Secondary growth法、Dry conversion法、電気泳動法などの方法が知られている（特許文献 8、9、10）。

特許文献 8 は、多孔質基板の表面および細孔内にゼオライト種結晶を付着させ、水熱法によりゼオライト膜を基板の表面および細孔内に作製している。

特許文献 9 は、ゼオライト種結晶を含む溶液に多孔質基板を浸漬することにより、基板表面および細孔内にゼオライト種結晶を付着させ、水熱法により100 程度で利用可能なゼオライト膜を基板の表面および細孔内に作製している。

上記特許文献では、ゼオライト膜の水素生成触媒としての使用の開示及び／又は示唆がない。さらには、上記で作製されたゼオライト膜は、水素生成用触媒として使用できるための耐熱性、特に100 以上の高温域において長時間の使用に耐えられないという問題がある。

10

#### 【0008】

上記従来技術の結果、ゼオライト膜を使用して長時間かつ安定的に水素を生成する方法がなかった。

【特許文献 1】特開2004-231459

【特許文献 2】特開2004-269296

【特許文献 3】特開2006-298658

【特許文献 4】特開2006-298660

【特許文献 5】特開平11-171501

【特許文献 6】国際公開WO98/51612

【特許文献 7】国際公開WO01/87769

【特許文献 8】特開2007-61775

【特許文献 9】特開2005-53747

【特許文献 10】特開2006-159144

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は、上記記載の従来技術の問題を解決すべく、水素生成に使用するゼオライト膜の作製方法を検討した。詳しくは、長時間かつ高温域での反応に耐えうる特性を有し、かつ水素生成継続時間が長い特性も有するゼオライト膜の製造方法の提供を課題とした。さらに、本発明では、該ゼオライト膜を使用して、長時間水素を生成する方法の提供を課題とした。

30

【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ゼオライト膜の作製工程において、ゼオライト種結晶を付着させた多孔質支持体の表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることにより、該圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を高密度に細孔内に充填し、さらに水熱処理を施すことにより高緻密性ゼオライト膜の作製に成功した。さらに、該作製方法で得られたゼオライト膜が長時間の水素生成特性を有することを確認した。

40

#### 【0011】

つまり、本発明は、以下の通りである。

「1. ゼオライト膜に、水若しくは水を含むガス又は水蒸気若しくは水蒸気を含むガスを接触させ、該ゼオライト膜を触媒として該水又は該水蒸気を分解することを特徴とする水素の生成方法。

2. 前記ゼオライト膜が、多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内に形成されたゼオライト層を含有することを特徴とする前項1に記載の水素の生成方法。

3. 前記ゼオライト膜の製造工程において、ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることにより、該圧力差を利用して該ゼオラ

50

イト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することを特徴とする前項 2 に記載の水素の生成方法。

4 . 前記ゼオライトと前記水若しくは水を含むガス又は水蒸気若しくは水蒸気を含むガスの接触温度が、400 ~ 800 であることを特徴とする前項 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載の水素の生成方法。

5 . 多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内にゼオライト層が形成されたゼオライト膜を含有する水素発生材料。

6 . ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることによって、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することにより細孔内にゼオライト層が形成されていることを特徴とする前項 5 に記載の水素発生材料。

7 . 前記多孔質支持体の平均細孔径が200nm ~ 5mmであり、前記ゼオライト種結晶の平均粒径が200nm ~ 700nmであることを特徴とする前項 5 又は 6 に記載の水素発生材料。

8 . 水又は水蒸気を反応容器に送り込む水供給手段と、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜を含有する反応容器と、該反応容器内で発生した水素を反応容器外に取り出す水素取り出し手段を少なくとも備えることを特徴とする水素生成装置。

9 . 前項 8 に記載の水素生成装置において、ゼオライト膜を含有する反応容器を400 ~ 800 に保持し、水又は水蒸気を連続して該反応容器に供給して、少なくとも 10 時間以上連続して水素を生成する水素生成システム。

10 . 前記ゼオライト膜が、多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内に形成されたゼオライト層を含有することを特徴とする前項 9 に記載の水素生成システム。

11 . 前記ゼオライト膜が、ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることによって、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することにより細孔内にゼオライト層が形成されていることを特徴とする前項 10 に記載の水素生成システム。」

【発明の効果】

【0012】

本発明のゼオライト膜を用いた水分解による水素生成方法では、持続的に水素生成を可能とし、水分解反応にゼオライト細孔が寄与していることを確認した。さらに、本発明により作製したゼオライト膜は100 以上の高温域で使用可能であり、高効率で水素生成が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

(本発明の水素(ガス)生成方法)

本発明では、400 ~ 800 のゼオライト膜に水蒸気又は水を接触させ、水蒸気分子又は水分子から水素を分離することにより水素を生成する。

【0014】

(反応温度)

本発明のゼオライト膜と水蒸気又は水の接触温度は、約400 ~ 約800 、好ましくは約420 ~ 約700 であり、より好ましくは約440 ~ 約600 である。

なお、上記接触温度が高すぎると、ゼオライト膜にクラックが生じ、長時間及び高効率の水素生成を行うことができない。また、接触温度が低すぎると、水素を生成することができない。

【0015】

(圧力)

本発明のゼオライト膜と水蒸気又は水の接触時の圧力は、常圧である大気圧が良い。本発明の反応では、外圧を加える必要がなくかつ高圧力下で反応を行う必要がないので経済

10

20

30

40

50

的に利点がある。

【0016】

(使用する担体ガス)

本発明で使用する担体ガス(ガス)は、希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴン又は窒素、並びに空気を使用することができる。

【0017】

(多孔質支持体について)

多孔質支持体の材料としては、セラミックス、有機高分子、金属等が挙げられる。セラミックスとしては、ムライト、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等が挙げられ、金属としては、ステンレススチール等が挙げられる。多孔質支持体の材料としては、液体中で溶出しにくく、高温でも安定であるという点で、セラミックスが好ましく、特にアルミナが好ましい。

多孔質支持体の平均細孔径は、200nm~5 $\mu$ m、好ましくは300nm~4 $\mu$ mであり、より好ましくは400nm~2 $\mu$ mである。

多孔質支持体の気孔率は、好ましくは40%~60%であり、より好ましくは45%~50%である。

多孔質支持体の形状としては、平板状、管状、筒状、中空糸状、ハニカム状(蜂の巣状)、ペレット状等が挙げられる。特に好ましい形状は、平板状(円盤状)である。

多孔質支持体の大きさは特に限定されず、使用する反応容器の大きさに依存するが、例えば平らな円盤状の場合は、直径約5mm~10cm、好ましくは10mm~5cm、厚さが0.5mm~1cm、好ましくは1~5mm程度がよい。

【0018】

(ゼオライトについて)

ゼオライトとしては、各種親水性ゼオライト、疎水性ゼオライトを用いることができる。親水性ゼオライトとしては、A型、X型、Y型、L型、P型等、疎水性ゼオライトとしては、高シリカのZSM類、高シリカのY型、モルデナイト類、シリカライト等が挙げられる。

基板に充填されたゼオライト層の厚さは表面から5 $\mu$ m~15 $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは6 $\mu$ m~10 $\mu$ mである。

なお、ゼオライトの原料となるアルカリ成分としては、一般的に水酸化ナトリウムが用いられ、その他に水酸化カリウムや水酸化リチウム等を用いることもできる。シリカ成分としては、ケイ酸ナトリウム、水ガラス、コロイダルシリカ、アルコキシシランの加水分解物等を用いることができる。ゼオライトのアルミナ成分としては、アルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ペーサイト等を用いることができる。必要に応じて構造規制剤として、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、ピロリジン等の有機物が用いられる。

【0019】

(本発明のゼオライト膜について)

ゼオライト膜の製造方法としては一般に、ゼオライトの原料を含有する溶液に、ゼオライト種結晶が表面及びその近傍に付着した多孔質支持体を浸漬させ、水熱反応を行うという方法が用いられている。この方法においては、多孔質支持体を該溶液に浸漬すると、多孔質支持体に付着したゼオライト種結晶は溶解して、その周囲に過飽和領域を形成し、核を生成する。ゼオライト結晶は、種結晶、及びその周囲に生成された核を中心に、水熱反応により成長し、多孔質支持体の表面にゼオライト層を形成する。

多孔質支持体にゼオライト種結晶を付着させる時に該多孔質支持体の細孔径よりも大きなゼオライト種結晶を用いた場合、該ゼオライト種結晶は該多孔質支持体の表面上にのみ堆積し、水熱反応により該多孔質支持体の表面にゼオライト層を形成する。

多孔質支持体の表面にゼオライト層をもつゼオライト膜を高温域で使用すると、熱処理によって該ゼオライト層に生じるクラックが貫通孔になることが問題となる。

これに対して、本発明のゼオライト膜の製造方法では、多孔質支持体の表面及び細孔内

10

20

30

40

50

にゼオライト層を形成させるために、ゼオライトの種結晶を多孔質支持基板面に接触させる。次に、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と付着させていない表面との間に圧力差を発生させ、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該基板の細孔内に高密度に充填し、さらに水熱処理によりゼオライト膜を作製する。このように多孔質支持体の細孔内部に緻密なゼオライト層を形成した場合、高温域で使用した際に生じるクラックが支持体によって抑制される為、貫通孔の発生を防ぐことができる。

これにより、本発明のゼオライト膜は高い緻密度を達成できる。さらには、本発明のゼオライト膜の水素生成継続時間も上昇することができる。

なお、本発明者は、本発明のゼオライト膜は、従来のゼオライト膜とは異なり、400以上の高温で耐えることができる耐熱性を有することをすでに確認している。

10

#### 【0020】

なお、ゼオライト種結晶の平均粒径は、好ましくは200nm~700nmであり、より好ましくは300nm~600nmである。

また、ゼオライト種結晶は、必ずしも目的とするゼオライトと同種のものでなくてもよく、結晶構造が類似したものであれば、異なる種類のものでよい。

また、ゼオライト種結晶を多孔質支持体に付着させる方法としては、ゼオライト種結晶を含有するスラリーを多孔質支持体に接触させる方法、ゼオライト種結晶を直接多孔質支持体に擦り付ける方法等が挙げられる。ゼオライト種結晶を含有するスラリーを多孔質支持体に接触させる方法としては、ディップコート法（多孔質支持体をスラリーに浸漬させ引き上げる方法）、スピコート法（スラリーを回転している多孔質支持体上に滴下する方法）、スプレーコート法（スラリーを多孔質支持体にスプレー噴霧する方法）、塗布法、濾過法等が挙げられる。スラリーを多孔質支持体に接触させる時間は、好ましくは0.5分~60分であり、より好ましくは1分~10分である。

20

#### 【0021】

（水素の分離方法）

生成した水素は、公知の方法によりゼオライト膜を通過したガスから高純度で分離することができる。例えば、膜分離装置、圧力スイング方式（PSA）分離装置を利用することができる。

#### 【0022】

（本発明の水素生成装置について）

本発明の水素生成装置としては、水から水蒸気を生成する水蒸気発生手段と、この水蒸気発生手段で生成された水蒸気を反応容器に送り込む水蒸気供給手段と、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜を充填する反応容器と、該反応容器内で発生した水素ガスを反応容器外に取り出すガス取出し手段とを備える。

30

なお、水蒸気を直接反応容器に送り込む場合には、上記水蒸気発生手段は不要である。

#### 【0023】

反応容器の形態としては、縦型と横型が考えられ、縦型反応容器の場合には、水蒸気供給手段は反応容器の上部（又は下部）に接続し、ガス取出し手段は反応容器の下部（又は上部）に接続するのが効率的であり、また横型反応容器の場合には、水蒸気供給手段は反応容器の一側面から反応容器に接続し、ガス取出し手段は反応容器の他側面に接続するのが効率的である。

40

#### 【0024】

本発明に係る水素生成を実施する装置の一例を図1に示す。アルゴンガスが流量計1を介して水蒸気発生装置2にキャリアガスとして供給される。

#### 【0025】

水蒸気発生装置2にはキャリアガスとともに発生した水蒸気を導出する配管3が接続され、この配管3にはプレヒータ11が設けられ、配管3の先端は縦型反応容器4の上部に接続されている。

また、横型反応容器の場合には、配管3の先端は横型反応容器の一側に接続している。

#### 【0026】

50

本発明に係る水素生成を実施する装置では、好適には、円盤状のゼオライト膜5を使用する。ステンレス製ガスケット9（ワッシャーの様な形状をして、中心に穴の開いた平らな円盤）の中にゼオライト膜5をはめ込み、ガスケット9とゼオライト膜5の間をセラミックス製耐熱ボンド10でシールする。このガスケット部分をステンレス管で挟むようにして反応容器4に設置する（参照：図1）。

#### 【0027】

反応容器4内にはゼオライト膜5が1枚又は複数枚設置しており、反応容器4の周囲にはヒータ6が配置され、更に反応容器4の下端には配管7が接続され、この配管7には未反応の水蒸気を除去するための水蒸気トラップ8が設けられ、水蒸気トラップ8の後にガスクロマトグラフ又は水素回収装置が接続されている。

10

#### 【0028】

（本発明の水素発生材料）

本発明の水素発生材料は、多孔質支持体と該多孔質支持体のいずれかの表面及び細孔内にゼオライト層が形成されたゼオライト膜を含有する。

特に、多孔質支持体の細孔内のゼオライト層の生成では、ゼオライト種結晶を多孔質支持体のいずれかの表面に付着させ、該ゼオライト種結晶を付着させた表面と該ゼオライト種結晶を付着させていない表面との間に圧力差を発生させることによって、圧力差を利用して該ゼオライト種結晶を該多孔質支持体の細孔内に充填することにより細孔内にゼオライト層が形成されることを特徴とする。また、本発明の水素発生材料は、自体公知の反応容器に充填し、水蒸気を供給することで容易に水素を生成することができる。また、水素発生材料は、従来の水素発生材料と比較して、長時間の高温反応に耐えうることができ、かつ持続的に水素を生成することができる。

20

水素発生材料は、使用する反応容器の大きさに依存するが、例えば平らな円盤状の場合は、直径約5mm～10cm、好ましくは10mm～5cm、厚さが0.5mm～1cm、好ましくは1mm～5mm程度である。

#### 【0029】

（本発明の水素生成システムについて）

本発明の水素生成システムは、自体公知の反応容器に本発明のゼオライト膜を1枚又は複数枚設置して、水又は水蒸気を該反応容器に連続的供給することで持続的に水素を生成できる。特に、本発明の水素生成システムでは、従来の水素生成方法とは異なり、反応継続時間中に一旦反応容器を閉める必要がなく（いわゆる開放系）、連続的に水又は水蒸気を供給することで長時間の水素生成を可能とした。加えて、本発明の水素生成システムでは、従来の水素生成方法とは異なり、反応継続時間中に反応容器を加圧又は減圧をする必要がない。

30

特に、本発明の水素生成システムの好適な条件は、本発明の水素生成装置を使用して、本発明のゼオライト膜を含有する反応容器を400～800に保持し、水又は水蒸気を連続して該反応容器に供給することで水素を生成することである。これにより、少なくとも10時間以上連続して水素を生成することができる。

さらに、反応容器にゼオライト膜を複数枚設置することにより、ゼオライト膜を1枚設置することと比較して、より高効率かつ長時間の水素生成を達成することができる。

40

#### 【0030】

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、これらの実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0031】

（本発明のゼオライト膜の評価）

本発明のゼオライト膜を詳しく評価した。詳細を以下に示す。

Na-Aゼオライト粉末（粒子径75 $\mu$ m以下、販売元：和光純薬工業株式会社）を、ボールミルを用いて粉碎（24時間）した。粉碎後のゼオライト粉末を超純水中に超音波分散させることで懸濁液を調整し（0.2g/l, 50ml）、この懸濁液1mlを多孔質アルミナ支持体（基板

50



：直径10mm、厚さ1mm）に滴下した。滴下した基板表面の反対側を減圧（ $10^{-1} \sim 10^{-4}$  torr）し、懸濁液を吸引することで、種粒子を多孔質アルミナ基板の細孔内に充填した。次に、テフロン（登録商標）台を用いて種粒子吸引面が下向きになるようにオートクレーブ中に設置し、反応溶液（ $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=50:1:5:1300$ ）中で水熱処理（75℃、3時間）を施した。

なお、得られたゼオライト膜の水熱処理前後の微構造をSEMで評価した。

#### 【0032】

図2は、水熱処理前の種粒子を細孔内に入り込ませた多孔質アルミナ基板の表面及び断面SEM像を示す。断面SEM像{SEM像上方が種粒子吸引面：図2（b）}において、比較的大きな粒子がアルミナ粒子で、小さな粒子がゼオライト粒子である。この断面像から、約2μmの深さまで種粒子が入り込んでいることが分かった。また、表面SEM像{図2（a）}において、全体的に種粒子が堆積していることを確認した。

10

#### 【0033】

図3は、水熱処理後の種粒子を細孔内に入り込ませた多孔質アルミナ基板（ゼオライト膜）の表面及び断面SEM像を示す。表面SEM像{図3（a）}において、全体的に緻密性が高い膜が出来ていることを確認した。これは、多孔質アルミナ基板全体にわたって種粒子が堆積しているためである。また、断面SEM像{図3（b）}において、アルミナ粒子の間が緻密化していることを確認した。この緻密層の厚みは5～10μm程度であった。

#### 【実施例2】

#### 【0034】

（本発明のゼオライト膜による水からの水素製造）

実施例1で作製したゼオライト膜による水分解特性を評価した。詳細を以下に示す。

実施例1で作製したゼオライト膜1枚（直径約10mm、膜厚約5～10μm）をステンレス製ガスケット（内径約11mm）の中にはめ込み、ガスケットとゼオライト膜の間をセラミック製耐熱ボンドでシールした。そして、ガスケット部分をステンレス管で挟むようにして反応容器に設置した（図1参照）。

次に、反応容器内が450℃に達するまでに、水蒸気を含まないガス（Ar）を反応容器内に供給し（1ml/min）、450℃に達した後に、反応容器から排出されるガス（1ml）をサンプリングし、ガスクロマトグラフにより水素濃度を測定した。乾燥雰囲気中での水素の生成がほぼ終了した後に、85℃の飽和水蒸気を含んだガス（Ar）を供給し、同様に水素濃度を測定した。

30

測定方法は、以下の通りである。

アルゴンガス流量：1ml/min

反応容器の容積：約12cm<sup>3</sup>

ガスクロマトグラフ：GC-8A（島津製作所）

#### 【0035】

測定結果を図4に示す。乾燥Ar雰囲気下で試料温度が450℃に到達してからの経過時間に対して、採取ガス中の水素濃度をプロットした。乾燥雰囲気下でゼオライト中の吸着水が分解したことによる水素の生成が観測された。吸着水の分解による水素生成が終了した後に、加湿Arを供給すると、採取ガス中の水素濃度が上昇した。この結果より、供給された水がゼオライト膜を通過することによって分解することが判明した。さらに、不純物を含まない合成ゼオライトから水素を生成させることが可能であり、その反応にゼオライトの細孔が寄与していることが分かった。

40

#### 【実施例3】

#### 【0036】

（本発明のゼオライト膜による水素生成継続時間の評価及びゼオライト粉末試料との比較）

実施例1で作製したゼオライト膜の水素生成特性を評価した。また、本発明のゼオライト膜を用いた水素生成継続時間を、コントロール試料（多孔質アルミナ基板の表面及び細孔内に形成されたゼオライト層と同重量のゼオライト粉末を多孔質アルミナ基板上に乗せ

50

たもの)を用いた水素生成継続時間と比較した。詳細を以下に示す。

【0037】

実施例1で作製したゼオライト膜1枚(直径約10mm、膜厚約5~10 $\mu$ m)をステンレス製ガスケット(内径約11mm)の中にはめ込み、ガスケットとゼオライト膜の間をセラミックス製耐熱ボンドでシールした。そして、ガスケット部分をステンレス管で挟むようにして反応容器に設置した(図1参照)。

次に、反応容器内が450 に達するまでに、85 の飽和水蒸気を含むガス(Ar)を反応容器内に供給し(1ml/min)、450 に達した後に、反応容器から排出されるガス(1ml)を採取し、ガスクロマトグラフにより水素濃度を測定した。

なお、コントロール試料についても上記同様に水素濃度を測定した。

測定方法は、以下の通りである。

アルゴンガス流量：1ml/min

反応容器の容積：約12cm<sup>3</sup>

ガスクロマトグラフ：GC-8A(島津製作所)

【0038】

測定結果を図5に示す。図5では、横軸に反応容器内が450 に到達してからの経過時間を、縦軸にサンプリングガス1ml中における水素濃度をプロットした。コントロール試料では、最初にゼオライト中の吸着水による水素の生成が見られたものの、時間の経過と共に水素濃度は著しく減少し、水素生成に持続性が見られなかった。一方、ゼオライト膜を用いた水素生成では、同一実験条件にも関わらず、測定開始から24時間以上経過した後も水素濃度約3.2~3.5 $\times 10^{-3}$ vol%を維持していた。

以上の結果により、本発明のゼオライト膜を用いた水素生成方法では、長時間に渡って安定して水素を生成することが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0039】

長時間かつ高温域での反応に耐えうる特性を有し、かつ水素生成継続時間が高い特性も有する水素生成用ゼオライト膜の製造方法の提供を可能とした。さらに、該ゼオライト膜を使用して、長時間水素を生成する方法の提供を可能とした。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】水素生成を実施する装置の一例

【図2】水熱処理前の種粒子を細孔内に入り込ませた多孔質アルミナ基板(SEM像)：(a)表面、(b)断面

【図3】水熱処理後の種粒子を細孔内に入り込ませた多孔質アルミナ基板(SEM像)：(a)表面、(b)断面

【図4】水素生成濃度の検出結果

【図5】水素生成継続時間の評価

【符号の説明】

【0041】

1：流量計

2：水蒸気発生装置

3：配管

4：縦型反応容器

5：ゼオライト膜

6：ヒータ

7：配管

8：水蒸気トラップ

9：ガスケット

10：セラミックス製耐熱ボンド

11：プレヒータ

10

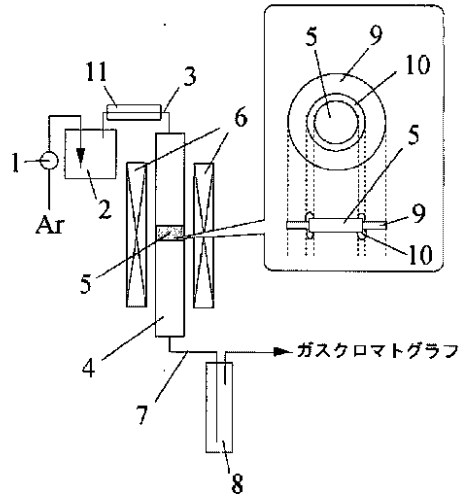
20

30

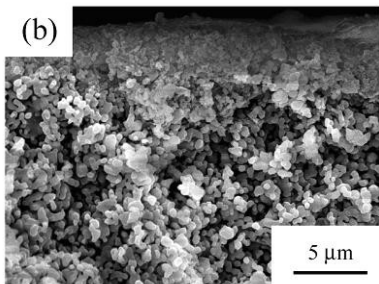
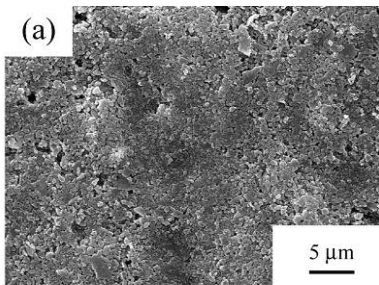
40

50

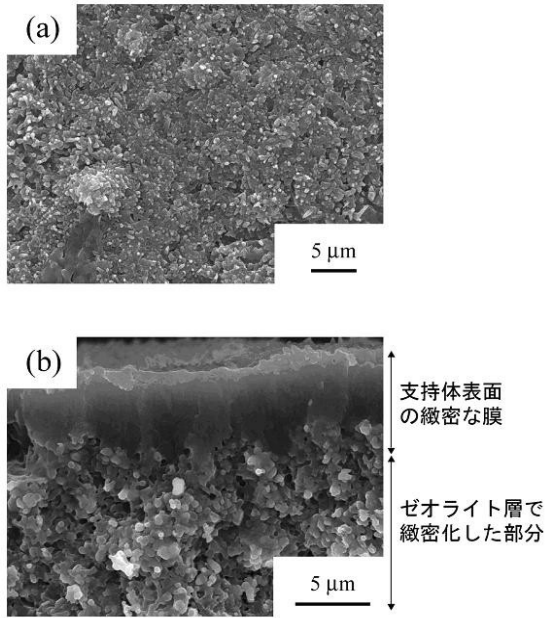
【 図 1 】



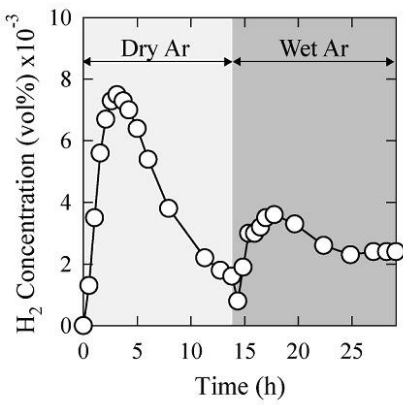
【 図 2 】



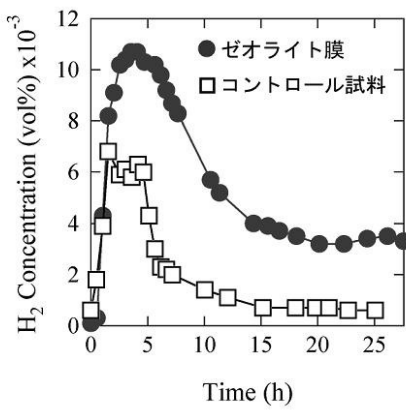
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 三宅 通博  
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院環境学研究科内
- (72)発明者 松田 元秀  
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院環境学研究科内
- (72)発明者 井野川 人姿  
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院環境学研究科内
- (72)発明者 中野 好夫  
兵庫県姫路市別所町佐土1118番地 株式会社ニチリン姫路工場内
- (72)発明者 後藤 慎一郎  
兵庫県姫路市別所町佐土1118番地 株式会社ニチリン姫路工場内
- (72)発明者 木村 健造  
兵庫県神崎群市川町東川辺632番地の1
- Fターム(参考) 4G073 BD18 CZ01 FC03 FC12 UA01  
4G169 AA06 BA07A BA07B CC31 DA05 ZA00