



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103260728 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201180059289. 9

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(22) 申请日 2011. 12. 13

公司 11021

(30) 优先权数据

代理人 洪秀川

2010-277869 2010. 12. 14 JP

(51) Int. Cl.

B01D 53/22(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B01D 63/00(2006. 01)

2013. 06. 08

B01D 63/02(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C01B 3/56(2006. 01)

PCT/JP2011/078789 2011. 12. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02012/081576 JA 2012. 06. 21

(71) 申请人 独立行政法人产业技术综合研究所

权利要求书1页 说明书16页 附图23页

地址 日本国东京都

(72) 发明人 原重树 向田雅一 须田洋幸

原谷贤治

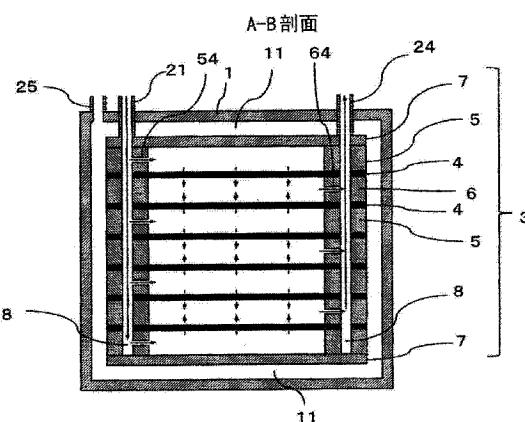
(54) 发明名称

氢分离装置

(57) 摘要

CN 103260728 A

本发明提供一种在稳定的条件下组装，具备耐久性优异的氢分离用的层叠体，并能实现优异的密封的层叠型氢分离装置。其具备层叠体及容器，容器内置层叠体并充满有缓冲气体，层叠体是通过层叠氢分离层、混合气体层及透过气体层并一体化而得到的，氢分离层使氢选择性透过，混合气体层与氢分离层的一方的面相邻，且具有供含氢气体流通的混合气体流路及包围露出于表面的混合气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，透过气体层与氢分离层的另一方的面相邻，且具有供透过了氢分离层的氢流通的透过气体流路及包围露出于表面的透过气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，在层叠体与容器的内壁之间，在层叠体的层叠方向的至少一方的端面设置有缓冲气体能到达的缓冲空间，且缓冲空间的压力等于或高于混合气体流路及透过气体流路中的压力较高者的压力。



1. 一种氢分离装置，其具备层叠体及容器，所述容器内置层叠体并充满有缓冲气体，所述层叠体是通过层叠氢分离层、混合气体层及透过气体层并一体化而得到的，

所述氢分离层使氢选择性透过，

所述混合气体层与氢分离层的一方的面相邻，且具有供含氢气体流通的混合气体流路及包围露出于表面的混合气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，

所述透过气体层与氢分离层的另一方的面相邻，且具有供透过了氢分离层的氢流通的透过气体流路及包围露出于表面的透过气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，

在层叠体与容器的内壁之间，在层叠体的层叠方向的至少一方的端面设置有缓冲气体能到达的缓冲空间，

且缓冲空间的压力等于或高于混合气体流路及透过气体流路中的压力较高者的压力。

2. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

上述混合气体流路及上述透过气体流路中压力较高者与缓冲空间连通。

3. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

上述混合气体流路与缓冲空间连通。

4. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

含氢气体经上述缓冲空间而流向上述混合气体流路。

5. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

与上述层叠体相连结，并连接层叠体内的流路与容器外的配管为 2 条。

6. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于层叠体的与层叠方向的端面垂直的面。

7. 如权利要求 6 所述的氢分离装置，其中，

层叠体包括层厚比混合气体层及 / 或透过气体层的层厚厚的配管连结用板，

连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于该配管连结用板的周围的面。

8. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

在层内连接流路中具有其层内方向的宽度在 1mm 以下的部分，所述层内连接流路设置于上述混合气体层及上述透过气体层的与氢分离层密接的密封部，并与上述混合气体层或上述透过气体层的氢透过部对应区域相连通，并对氢透过部对应区域导入或导出气体。

9. 如权利要求 1 所述的氢分离装置，其中，

上述混合气体层及上述透过气体层的至少一者是由多片的板状构件构成的，构成所述层的至少 1 片的板状构件具有上述层内连接流路，且以该板状构件的氢透过部对应区域不会平面性相连通的方式分割流路。

10. 如权利要求 9 所述的氢分离装置，其中，

在上述氢透过部对应区域中，相邻的氢分离层与构成混合气体层及透过气体层的板状构件并未密接。

氢分离装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用选择性地使氢气透过的金属膜等氢透过膜 (hydrogen permeating film) 而从含氢气体中分离氢的氢分离装置 (hydrogen separating device)。

背景技术

[0002] 作为此种氢分离装置,已知有一种以夹住由氢透过膜所构成的氢分离层的方式层叠有供给含氢气体的混合气体层及回收所透过的氢的透过气体层的装置(例如,参考专利文献 1 至 6)。

[0003] 如此所构成的层叠型的氢分离装置可在小型的装置中组装多个氢透过膜,且可回收大量的氢。

[0004] 然而,在层叠型的氢分离装置中,通过氢分离层将混合气体层与透过气体层完全隔离是非常困难的。例如,在专利文献 1 中,公开有一种在混合气体层的气体流入口与透过气体层的流入口之间等处具备防止漏泄机构的构成。然而,并未言及氢分离层、混合气体层以及透过气体层之间的密封。

[0005] 构成层叠体的各层间的密封,需要使面彼此密接,不能使用由如刀刃 (knife edge) 那样的线加以密封的技术。构成层叠体的各层较薄,难以利用焊接来进行接合以进行密封。并且,用于氢分离层的最前端的氢透过膜在机械性质上不耐热,且必须在稳定的条件下接合以进行密封。

[0006] 即,必须在不影响氢分离层的氢分离能力的情况下组装层叠体,且实现充分的密封。当各层间的密封不完全时,混合气体层的成分将混入透过气体层中,不仅造成透过气体的氢质量降低,有时还会有层叠体外的大气混入于透过气体中的情形。

[0007] 先前技术文献

[0008] 专利文献

[0009] [专利文献 1] 日本特开 2002-128506 号公报

[0010] [专利文献 2] 日本特开 2003-81611 号公报

[0011] [专利文献 3] 日本特开 2003-34506 号公报

[0012] [专利文献 4] 日本特开 2005-288290 号公报

[0013] [专利文献 5] 日本特开 2005-296746 号公报

[0014] [专利文献 6] 日本特表 2005-503314 号公报

发明内容

[0015] 本发明的课题在于提供一种能解决如上所述的现有技术的问题点,在稳定的条件下组装层叠体,且能实现优异的密封的层叠式氢分离装置。

[0016] 为了解决该课题,组装各种构成的层叠体以研究性能,结果发现:在其过程中,如仅靠螺栓的栓紧或扩散接合这样的通常的方法,则难以实现充分的密封。于是,从不同的观点,就实现优异的密封的方法专心研究的结果发现,刻意将单独即能发挥作为氢分离装置

的功能的层叠体收纳于容器中，并使用高压气体对层叠体施加压缩力的作法有效。

[0017] 由于在需要氢分离装置的操作现场中，一般采用各种各样的气体，因此容易利用高压气体。进而，研究自然地施加压缩力那样的构造，结果发现不仅可获得优异的密封性，还可获得耐久性等各种效果，从而完成本发明。

[0018] 本发明的氢分离装置是由层叠体及容器构成的，所述层叠体是通过一体化地层叠氢分离层、混合气体层及透过气体层而得到的，所述容器将所述层叠体内置且装满有缓冲气体 (buffer gas)，其中，氢分离层有选择性地使氢透过，混合气体层与氢分离层相邻，并具有供含氢气体流动的混合气体流路，透过气体层与氢分离层相邻，并具有供透过了氢分离层后的氢流动的透过气体流路。

[0019] 并且，在层叠体与容器的内壁之间，至少在层叠体的层叠方向的一方端面设置有缓冲气体能到达的缓冲空间 (buffer space)，并设定成缓冲空间的压力等于或高于混合气体流路及透过气体流路中压力较高者的压力。即，使得在层叠体内不会有比缓冲空间的压力更高的部分。

[0020] 结果是，由于通过缓冲气体对层叠体均匀地施加压缩力，或至少不会有压散层叠体而使其崩溃的力施加，因此可获得优异的密封，且层叠体的构造稳定性亦获改善。

[0021] 作为氢分离层，可采用：氢透过性的金属膜、于多孔质陶瓷上薄薄地形成氢透过性的金属的复合膜、具有分子标度 (molecular scale) 的细孔的多孔质陶瓷膜、致密且能使氢选择性透过的钙钛系陶瓷膜 (perovskite ceramic film) 等。

[0022] 作为金属膜，可采用：Pd 膜、Pd-Ag 合金膜、Pd-Cu 合金膜、V-Ni 合金膜、非晶形 Zr-Ni 合金膜等各种膜。另外，近年来，主要以提升氢透过速度为目的的薄膜化技术显著进步，而开发有厚度低于 20 μm 的箔状膜，而本发明亦可采用此种箔状膜。

[0023] 氢分离层由 3 个部分构成。即：并未与混合气体层或透过气体层的构成构件密接而能供氢透过的氢透过部；在氢透过部的周围与相邻接的混合气体层或透过气体层的构成构件密接的密封部；以及构成设置在密封部的区域内的层间连通孔的贯穿孔。

[0024] 氢分离层不一定在其整面需要具有氢透过性，特别是在密封部不需要有氢透过性。另外，即使在氢透过部，亦可使构成或组成倾斜而使得在密封部附近使氢透过性降低。例如，亦可为下述方式：氢透过部由 Pd 构成，并随着接近密封部而添加 Ni 成分，密封部为 Ni。

[0025] 已知氢透过性金属膜当氢透过时会溶解氢而膨胀，同时机械性强度会降低。于是，通过成为如上述那样的构成，从而由于 Ni 的氢溶解性比 Pd 的低，因此随着接近密封部可使氢溶解性降低。

[0026] 结果是，当氢透过时会膨胀的氢透过性金属膜与不会膨胀的相邻的层的密封部的构成构件之间的变形被分散，以致膜不易坏。

[0027] 混合气体层及透过气体层与氢分离层同样，分别由 3 个部分构成。即：并未与相邻接的氢分离层等的构成构件密接，对应于氢分离层的氢透过部而供氢等气体流通的氢透过部对应区域；包围露出在表面的气体流路的全周而与相邻的氢分离层等的构成构件密接的密封部；以及设置于密封部的区域内，以构成层间连通孔的贯穿孔。进而，在密封部设置有连接氢透过部对应区域与贯穿孔的层内连接流路 (inside layer connecting pass)。

[0028] 所谓本发明中的混合气体流路，是指在氢透过部对应区域中可供混合气体流通的

空间及与此空间相连通的层内连接流路。另外，所谓透过气体流路是指在氢透过部对应区域中可供透过了氢分离层的氢气流通的空间及与此空间相连通的层内连接流路。即，在氢透过部对应区域的上游的层内连接流路中，虽然亦有可能不会流通氢的情形，但该层内连接流路亦包含在透过气体流路中。

[0029] 混合气体层及透过气体层虽然亦可构成为仅在单面露出氢透过部对应区域的混合气体流路或透过气体流路，仅在该单面设置氢分离层，但如果构成为在两面露出氢透过部对应区域的混合气体流路或透过气体流路，在两面上设置氢分离层的构成时，由于当欲设置多个氢分离层时可使层叠体小型化，故较为理想。

[0030] 在构成为仅在混合气体层及透过气体层的单面露出氢透过部对应区域的混合气体流路或透过气体流路，仅在该单面设置氢分离层的构成时，如果在成为层叠体的层叠方向的端部的混合气体层或透过气体层的端面安装配管，则不一定需要如后述那样的端板。

[0031] 当构成为在混合气体层或透过气体层的双面设置氢分离层的构成时，混合气体层及透过气体层隔着它们之间的氢分离层而在层叠方向上交替设置，在成为层叠体的层叠方向的端部的混合气体层或透过气体层的端面，设置将该端面加以封锁、密封的端板。

[0032] 端板具有与氢透过部对应区域及相邻的混合气体层或透过气体层的构成构件密接的密封部。端板上的氢透过部对应区域仅用于封锁相邻的混合气体层或透过气体层的氢透过部对应区域的混合气体流路或透过气体流路，并不需要特别的构成。在安装有配管的一侧的端板设置有使该配管与层间连通孔连通的贯穿孔等气体流路。

[0033] 为了使氢分离层、混合气体层、透过气体层（以及根据需要为端板或后述的配管连结用板）一体化，可适当地采用利用螺栓的栓紧、扩散接合、软焊（soldering）等。当组装氢分离装置时，优选对氢分离层施加高温或大的力。

[0034] 根据本发明，层叠体只要经一体化即可，并不需要牢固的接合。采用螺栓的组装，可减少螺栓的数目，且可使螺栓变细。结果的，可将氢分离装置小型化。

[0035] 在扩散接合或软焊时，则可降低接合用的热处理温度，且可在短时间内完成接合。还可降低接合时的压力。根据本发明，还能够组装一种以上述方式将由不耐高温且容易变形的较薄的箔状膜或脆弱的陶瓷所构成的氢透过膜采用为氢分离层的氢分离装置。

[0036] 对氢分离装置要求具备装置内外的气密性，但由于本发明中采用坚固的容器，因此可容易地确保气密性。在由已知的层叠体构成的氢分离装置中，难以确保层叠体内外的气密性。层间的密封必须将面彼此进行密接而实现，故不能利用由如刀刃般的线来密封的技术。另外，由于在数百℃下运转的缘故，也不能使用高分子制的垫片。当将作为气密性方面可信赖的密封技术的焊接应用于较薄的层状构件的层叠体上时，则有损害其复杂构成或氢分离层的性能的危险。

[0037] 根据本发明，由于容器从层叠体分离，且能采用焊接进行容器的密封，因而容易实现高的气密性。结果是，即使层叠体在使用中崩溃时，氢也不致于漏泄到氢分离装置外，所以很安全。

[0038] 所谓充满于容器内的缓冲气体，优选为导入氢、水蒸气或惰性气体。在导入氢时，即使层叠体因接合不良而引起漏泄，由于只有围绕层叠体的氢会流入，因此透过气体的纯度不致于降低。作为缓冲气体所导入的氢不一定需要为高纯度氢。只要是透过氢分离层的高纯度氢的量比因漏泄而混入的氢的量充分大，则因漏泄而混入的氢中的杂质即成为可忽

视的程度。

[0039] 当使水蒸气流入透过气体流路中以进行所透过的氢气的扫除(sweeping)时,可采用水蒸气作为缓冲气体。即使在层叠体因接合不良而引起漏泄时,由于只有水蒸气流入,因此不致于降低透过气体的质量。水蒸气虽然还可从氢分离装置外导入,但通过向容器内加水后密封的作法也能发挥功能。一般而言,氢分离装置在300°C至500°C中运转,在此温度下,容器内所封入的水即成为水蒸气,可使其比混合气体流路及透过气体流路的压力高。如此作法,则不需要特别准备水蒸气。

[0040] 在即使在利用氢分离装置所得的氢中含有惰性气体亦无妨的情形时,可采用惰性气体作为缓冲气体。即使层叠体有因接合不良而引起漏泄的情形下,只有惰性气体的混入,因此在功能上并不成问题。

[0041] 进而,通过制成使缓冲空间与混合气体流路和上述透过气体流路中压力较高者连通的氢分离装置,能简化装置的构成。即,可使用流通于混合气体流路或透过气体流路的气体本身作为缓冲气体,而不需要另外导入新的气体。

[0042] 例如,已知有一种在向透过气体流路导入扫除用气体(sweeping gas)以降低透过气体的氢分压而进行氢的透过时,特别使透过气体流路的压力比混合气体流路高,由此防止混合气体中的杂质向透过气体中混入的技术,但在此情形下,通过使透过气体流路与缓冲空间连通,从而在层叠体内不会存在比缓冲空间的压力高的部分。

[0043] 此时,由于层间连通孔等的压力损力的缘故,严密来说,透过气体流路与缓冲空间的压力不同。然而,在本发明中,当透过气体流路与缓冲空间连通时,它们的压力即视为相同。对于混合气体流路与缓冲空间连通的情形,亦同样视为它们的压力相同。

[0044] 特别是制成混合气体流路与缓冲空间连通的氢分离装置的方式较为有效的情形较多。在从透过气体流路得到纯氢的氢分离装置中,在运转中,混合气体流路的压力比透过气体流路高。在此情形下,通过使混合气体流路与缓冲空间连通,在层叠体内不会有压力比缓冲空间的压力高的部分。另外,万一一层叠体在运转中崩溃时,亦不致有纯度比所供给的含氢气体低的气体作为透过气体而被排出的情况,故可安心使用。

[0045] 另一方面,在仅由层叠体构成的氢分离装置中,当层叠体在运转中崩溃时,由于大气成分会混入透过气体中,因此有时会对氢分离装置后段的系统造成严重的影响。

[0046] 作为使混合气体流路与缓冲空间连通的方法,通过制成含氢气体经上述缓冲空间后流至上述混合气体流路的氢分离装置,即可更进一步简化氢分离装置的构造。此种构造通过例如在容器上安装向缓冲空间导入含氢气体的配管,并将层叠体的混合气体流路的层内连接流路开放向缓冲空间而制得。

[0047] 如此,能够减少1条连结于层叠体并连接层叠体内的流路与容器外的配管的数目。由于连结于层叠体并连接层叠体内的流路与容器外的配管的装配需要耗费工夫,因此减少此种配管的数目有助于提升氢分离装置的制造效率或成品率。进而,开放于缓冲空间的混合气体流路的层内连接流路并不需要每层各1条,而可根据需要而设置多条。或者,亦可成为将连通于层内连接流路的层间连通孔开放于缓冲空间的构造。

[0048] 进而,可制成与层叠体相连结并连接层叠体内的流路与容器外的配管为2条的氢分配装置。在不采用扫除用气体的氢分离装置中,连接透过气体流路与容器外的配管可为1条。如果制成含氢气体经缓冲空间而流至混合气体流路的氢分离装置,则可构成设置1条

取出未透过氢分离层的气体的配管,合计将 2 条配管连结于层叠体的氢分离装置。

[0049] 通过如此构成,可更节省配管装配的工夫,而可提升氢分离装置的制造效率或成品率,亦可简化氢分离装置的构造。亦可成为将含氢气体通过配管而导入混合气体流路,并将未透过氢分离层的气体通过缓冲空间而取出到容器外的构成。连结于层叠体的配管依然仅为 2 条,而可获得同样的效果。

[0050] 进而,通过制成连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于层叠体的端面的内侧的层的氢分离装置,从而可使层叠体的组装容易。即,由于在层叠体的层叠方向的 2 个端面并无配管等复杂的构成,因而可容易从两端栓紧,并可容易进行扩散接合或软焊。

[0051] 当连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于层叠体的端面更内侧的层时,连通该配管与层间连通孔的气体流路亦可设置于混合气体层或透过气体层,但还可作为层叠体的层而在周围的面设置具有配管连结部的厚度较厚的配管连结用板,并在该板上形成连通该配管与层间连通孔的气体通路。

[0052] 另外,优选制在层内连接流路具有层内方向的宽度在 1mm 以下的部分的氢分离装置。在层内连接流路中具有:用以将混合气体导入混合气体流路的氢透过部对应区域者;用以排出经过混合气体流路的氢透过部对应区域而未透过的残余的气体者;用以向透过气体流路的氢透过部对应区域导入扫除用气体者;及用以将所透过的氢从透过气体流路取出者;而连通于层间连通孔或缓冲空间。

[0053] 经组装各种层叠体并研究其性能的结果发现,在混合气体流路与透过气体流路间产生漏泄的情形较多。经调查其原因的结果发现,如后所述,是由于层内连接流路周边的密封不良所致。并且,得知通过在层内连接流路设置层内方向的宽度在 1mm 以下、优选为 0.6mm 以下的部分,从而可容易抑制此种漏泄。

[0054] 并且,通过在层内连接流路设置层内方向的宽度在 1mm 以下、优选为 0.6mm 以下的部分,从而能对层叠体的各层均等地流通气体,其结果是,由于所有层会有效地发挥功能,因此可与层叠数成正比地增大氢分离装置的透过量。

[0055] 进而,上述混合气体层及上述透过气体层优选为分别由多片板状构件构成,而其中的至少 1 片板状构件具有上述层内连接流路,且优选以令该板状构件的氢透过部对应区域不会平面性相连通的方式分割流路。

[0056] 确保密封部的密封性,且将密封部的层内连接流路或氢透过部对应区域的氢分离层支承构造挤在 1 片混合气体层或透过气体层的构件中是相当困难的事。然而,通过以多片的板状构件来构成,从而可容易制造混合气体层或透过气体层。

[0057] 此时,虽然在板状构件的一片中具有具备上述层内连接流路的构件,但在该板状构件中,以不会平面性连通的方式将氢透过部对应区域的流路加以分割。若进一步将另外的板状构件形成为连接该被分割的流路,则从层内连接流路导入的气体能三维地产生表面波纹 (external waviness) 同时均匀地流动,并有效地进行氢的分离。并且,每 1 片的板状构件的构造简单,结果可抑制制造成本。

[0058] 在板状构件中,氢分离层的密封部或与其他板状构件的密封部密接以提高气密性或接合强度的密封构件亦可同样构成为:以不会平面性连通的方式分割流路。密封构件大多采用较薄且柔软的素材,仅由密封部所成的密封构件容易变形,故难以操作处理。

[0059] 于是,在密封构件中,也以不会平面性连通的方式将流路加以分割,并在分割部进

行桥接，则构造会稳定，而可容易操作处理。其他板状构件只要是形成为连接被分割的流路间，则不但不会影响有效膜面积，反而由于气体会均匀地流通于氢透过部对应区域，因此氢分离效率提高。

[0060] 进而，在上述氢透过部对应区域中，通过构成相邻的氢分离层与构成混合气体层及透过气体层的构件并未密接的氢分离装置，从而可形成将氢透过部的整面应用于氢透过且能承受压力差的构造。采用箔状金属膜作为氢分离层时，公开有一种为了弥补其机械性强度而使用将支承构件与箔状金属膜密接而一体化的构造的方法。

[0061] 然而，与支承构件密接的部分并不会透过氢，以致可利用于透过的有效膜面积会减少。而且，经组装各种层叠体以研究其性能的结果发现，如果与支承构件密接，则在组装时氢分离层容易破损，宁可不要密接而使用板状构件的分割部支承的作法有效。根据其成果，完成有关氢透过部对应区域的构件间的密接的本发明。

[0062] 本发明具有如上所述的特征，其要旨如下所示。

[0063] (1) 一种氢分离装置，其具备层叠体及容器，所述容器内置层叠体并充满有缓冲气体，所述层叠体是通过层叠氢分离层、混合气体层及透过气体层并一体化而得到的，

[0064] 所述氢分离层使氢选择性透过，

[0065] 所述混合气体层与氢分离层的一方的面相邻，且具有供含氢气体流通的混合气体流路及包围露出于表面的混合气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，

[0066] 所述透过气体层与氢分离层的另一方的面相邻，且具有供透过了氢分离层的氢流通的透过气体流路及包围露出于表面的透过气体流路的全周并与氢分离层密接的密封部，

[0067] 在层叠体与容器的内壁之间，在层叠体的层叠方向的至少一方的端面设置有缓冲气体能到达的缓冲空间，

[0068] 且缓冲空间的压力等于或高于混合气体流路及透过气体流路中的压力较高者的压力。

[0069] (2) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0070] 上述混合气体流路及上述透过气体流路中压力较高者与缓冲空间连通。

[0071] (3) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0072] 上述混合气体流路与缓冲空间连通。

[0073] (4) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0074] 含氢气体经上述缓冲空间而流向上述混合气体流路。

[0075] (5) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0076] 与上述层叠体相连结，并连接层叠体内的流路与容器外的配管为2条。

[0077] (6) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0078] 连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于层叠体的与层叠方向的端面垂直的面。

[0079] (7) 如上述(6)所记载的氢分离装置，其中，

[0080] 层叠体包括层厚比混合气体层及/或透过气体层的层厚厚的配管连结用板，连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于该配管连结用板的周围的面。

[0081] (8) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0082] 在层内连接流路中具有其层内方向的宽度在1mm以下的部分，所述层内连接流路

设置于上述混合气体层及上述透过气体层的与氢分离层密接的密封部，并与上述混合气体层或上述透过气体层的氢透过部对应区域相连通，并对氢透过部对应区域导入或导出气体。

[0083] (9) 如上述(1)所记载的氢分离装置，其中，

[0084] 上述混合气体层及上述透过气体层的至少一者是由多片的板状构件构成的，构成所述层的至少1片的板状构件具有上述层内连接流路，且以该板状构件的氢透过部对应区域不会平面性相连通的方式分割流路。

[0085] (10) 如上述(9)所记载的氢分离装置，其中，

[0086] 在上述氢透过部对应区域中，相邻的氢分离层与构成混合气体层及透过气体层的板状构件并未密接。

[0087] 发明效果

[0088] 依据本发明，可制得使用耐久性优异的层叠体的氢分离装置。并且，由于在不会对氢分离层施加高温或大的力的情形下可组装层叠体并使其一体化，因此可利用比以往更高性能但较薄的膜或脆弱的氢分离层。当使层叠物一体化时，不需要稳固的接合，而能达成装置的小型化。构成变得简单，而能提高制造良率或抑制成本。并且，即使万一层叠体崩溃时，大气亦不致于混入透过气体中，氢亦不致于漏泄到装置外。

附图说明

[0089] 图1是表示氢分离装置的第1实施方式的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。

[0090] 图2是表示氢分离装置的第1实施方式的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。

[0091] 图3是图2的A-B剖面图。

[0092] 图4是图2的C-D剖面图。

[0093] 图5是表示第1实施例的混合气体层的平面图。

[0094] 图6是表示第1实施例的透过气体层的平面图。

[0095] 图7是表示第1实施例的氢分离层的平面图。

[0096] 图8是表示氢分离装置的第2实施方式的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。

[0097] 图9是表示氢分离装置的第2实施方式的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。

[0098] 图10是图9的A-B剖面图。

[0099] 图11是图9的C-D剖面图。

[0100] 图12是表示氢分离装置的第3实施方式的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。

[0101] 图13是表示氢分离装置的第3实施方式的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。

[0102] 图14是图13的A-B剖面图。

[0103] 图15是图13的C-D剖面图。

- [0104] 图 16 是表示第 3 实施例的混合气体层的平面图。
- [0105] 图 17 是表示第 3 实施例的透过气体层的平面图。
- [0106] 图 18 是表示第 3 实施例的氢分离层的平面图。
- [0107] 图 19 是表示氢分离装置的第 4 实施方式的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。
- [0108] 图 20 是表示氢分离装置的第 4 实施方式的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。
- [0109] 图 21 是图 20 的 A-B 剖面图。
- [0110] 图 22 是表示氢分离装置的第 5 实施方式的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。
- [0111] 图 23 是表示氢分离装置的第 5 实施方式的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。
- [0112] 图 24 是图 23 的 A-B 剖面图。
- [0113] 图 25 是图 23 的 C-D 剖面图。
- [0114] 图 26 是表示混合气体层的构成构件（板状构件）的平面图。
- [0115] 图 27 是表示混合气体层的构成构件（板状构件）的另一例的平面图。
- [0116] 图 28 是表示用于实施例的混合气体层的构成构件（板状构件）的平面图。
- [0117] 图 29 是表示另一实施例的混合气体层的构成构件（板状构件）的平面图。
- [0118] 图 30 是表示实施例 3 的氢分离装置的立体图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体及配管）。
- [0119] 图 31 是表示实施例 3 的氢分离装置的俯视图（为了方便起见，以透视方式表示容器内的层叠体）。
- [0120] 图 32 是图 31 的 A-B 剖面图。
- [0121] 图 33 是图 31 的 C-D 剖面图。
- [0122] 图 34 是表示混合气体流路的压力 (P_f) 与透过气体流路的压力 (P_p) 的差值，与从当时的透过气体排出配管所得的氢流量之间的关系的曲线图。
- [0123] 图 35 是表示以 800kPa/min 将混合气体流路的压力升压 / 降压后对混合气体流路中导入混合气体时从混合气体排出配管（虚线）及透过气体排出配管（实线）所得的气体的气体层析仪测定结果的曲线图。
- [0124] 图 36 是表示运转时间与从透过气体排出配管所得的氢流量之间的关系的曲线图。

具体实施方式

- [0125] 以下，一面参考附图一面详细说明本发明的实施方式。
- [0126] 图 1 表示本发明的氢分离装置的第 1 实施方式。该第 1 实施方式由层叠体 3 及内置层叠体 3 的容器 1 构成。设置有：从容器 1 外向层叠体 3 导入混合气体的混合气体导入配管 21；将未透过氢分离层 4 的残余的气体从层叠体 3 往容器 1 外导引的混合气体排出配管 23；为了降低透过气体流路的氢分压而从容器 1 外往层叠体 3 内导入扫除用气体（スイープガス）的扫除用气体导入配管 22；从层叠体 3 内往容器 1 外导引透过气体的透过气体

排出配管 24；及向层叠体 3 与容器 1 的内壁之间的缓冲空间 11 导入缓冲气体的缓冲气体导入配管 25。

[0127] 图 2 是上述氢分离装置的俯视图，此图中的 A-B 剖面是图 3。如图 3 所示，层叠体 3 是氢分离层 4、混合气体层 5、透过气体层 6 的层叠，并与层叠方向两端的端板 7 一起，例如通过扩散接合等适当的接合手段而一体化。

[0128] 混合气体从容器 1 外被导入层叠体 3 内，并通过层间连通孔 8 被分配于图中有 4 层的混合气体层 5。在流通于混合气体流路的氢透过部对应区域的期间，氢透过氢分离层 4 而流向透过气体流路的氢透过部对应区域。该气体通过透过气体流路的层内连接流路 64、层间连通孔 8 而聚集，并经过配管 24 而被取出于容器 1 外。如此，可使氢从混合气体中分离。

[0129] 图 4 表示图 2 的 C-D 剖面。在混合气体层 5 中，未透过氢分离层 4 的气体通过此剖面的混合气体流路的层内连接流路 54、层间连通孔 8 而聚集，并通过配管 23 而排出至容器 1 外。另一方面，扫除用气体通过该剖面的层间连通孔 8、透过气体流路的层内连接流路 64 而导入透过气体流路的氢透过部对应区域。

[0130] 向缓冲空间 11 导入例如与扫除用气体同样的气体。通过使该压力等于或高于混合气体层 5 内的混合气体流路、透过气体层 6 内的透过气体流路之中的压力较高者，从而不会因层叠体 3 内的气体压力而施加会压散层叠体 3 而使其崩溃的力。结果是可获得优异的耐久性。另外，由于缓冲气体与扫除用气体为相同的气体，所以即使透过气体层 6 双面的密封不充分，或万一一层叠体 3 在使用中发生崩溃，亦不会混入正在导入的混合气体及缓冲气体的成分以外的成分。另外，容器 1 通过焊接而密闭，从而可提升气密的可靠性。在未采用容器的氢分离装置中，如果层叠体崩溃，则不仅透过气体中会混入大气成分，含有氢的混合气体还会漏泄于大气中而有危险。

[0131] 混合气体层 5、透过气体层 6、氢分离层 4 的构成在图 5、图 6、图 7 中示出。混合气体层 5、透过气体层 6、氢分离层 4 都在周边部全周具有密封部 53、63、43，且在密封部 53、63、43 的区域内的四角具有贯穿孔 56、66、46。所述贯穿孔 56、66、46 在层叠时，构成在层叠方向上连通的层间连通孔。

[0132] 氢分离层 4 在中心部具有氢透过部 41。混合气体层 5 及透过气体层 6 在中心具有开口部，该部分成为混合气体流路的氢透过部对应区域 51 及透过气体流路的氢透过部对应区域 61。它们为氢透过部对应区域，而通过相邻的氢分离层 4 而进行氢的透过。

[0133] 混合气体层 5 及透过气体层 6 的密封部 53、63 为供密封用的平面，在密封部 53、63 的内部，设置有不会露出于密封部表面的层内连接流路 54、64。通过该层内连接流路 54、64，从层间连通孔 8 用贯穿孔 56（或 66、46）向氢透过部对应区域 51、61 导入气体，或者从氢透过部对应区域 51、61 向层间连通孔 8 用贯穿孔 56（或 66、46）取出气体。

[0134] 层内连接流路的宽度设为 1mm 以下，优选设为 0.6mm 以下。如果有比此更宽的部分亦无妨，优选为至少设置 1 处的这样的部分。如果宽度较宽，则在与混合气体层的层内连接流路 54 的层叠方向对应的透过气体层的密封部使层叠物一体化时，不能施加足够的压力，可能发生漏泄。

[0135] 即，在透过气体层中从流通有混合气体的贯穿孔（层间连通孔）66，会有混合气体流入透过气体层的氢透过部对应区域 61，以致透过气体的质量下降。或者，在与透过气体

层的层内连接流路 64 的层叠方向对应的混合气体层的密封部使层叠物一体化时,不能施加足够的压力,以致会发生漏泄。即,从混合气体层的氢透过部对应区域 51,会有混合气体流入混合气体层中流通有透过气体的贯穿孔(层间连通孔)56,以致透过气体的质量下降。在此,一般而言,混合气体层 5 及透过气体层 6 的形状并不需要相同,如本实施方式那样可以成为翻面时即同样的构成。通过此种方式,可减少构件的种类,并能廉价地制造。

[0136] 图 8 表示本发明的氢分离装置的第 2 实施方式。在第 2 实施方式中,导入混合气体的配管 21 连通于容器内的缓冲空间 11,层叠体 3 的供混合气体导入用的层间连通孔 8 开口于容器内。进而,除了拆除用于将气体导入于层叠体 3 与容器 1 内壁间而设置的配管以外,其余与第 1 实施方式为相同构成。本实施方式适用于混合气体流路 51(或 54)的压力等于或高于透过气体流路 61(或 64)的压力的情形。

[0137] 图 9 是上述氢分离装置的俯视图,图中的 A-B 剖面是图 10。从混合气体导入配管 21 导入于容器内的混合气体充满于缓冲空间 11 内。该混合气体被导入层叠体 3 内的混合气体流路 51(及 54) 中。即,缓冲空间 11 的压力与混合气体流路 51(或 54) 相同。

[0138] 结果是,在层叠体 3 内不存在比缓冲空间 11 的压力高的空间,以致不再施加压散层叠体 3 而使其崩溃的力。结果是,可获得优异的耐久性。另外,由于缓冲气体是供给的混合气体,因此,即使透过气体层 6 双面的密封不充分,或万一层叠体 3 在使用中发生崩溃时,不会混入导入的混合气体成分以外的成分。

[0139] 另外,容器 1 通过焊接而密闭,从而可提升气密的可靠性。在未采用容器的氢分离装置中,如果层叠体发生崩溃,则不仅在透过气体中会混入大气成分,并且含氢的混合气体亦会漏泄于大气中而有危险。

[0140] 图 11 是图 9 的 C-D 剖面图,与第 1 实施方式相同。由于所使用的混合气体层 5、透过气体层 6 及氢分离层 4 的构成也与第 1 实施方式相同,因此省略其附图。

[0141] 图 12 表示本发明的氢分离装置的第 3 实施方式。在第 3 实施方式中,并无导入扫除用气体的配管,因此,如图 13 的俯视图所示,除了不具有层叠体 3 左端的一部分的配管、层间连通孔等以外,其余与第 2 实施方式相同。在此第 3 实施方式中,并未使用扫除用气体,而可从透过气体排出配管 24 获得高纯度的氢。由于进行氢透过需要氢分压的差,因此所导入的混合气体的压力比透过气体高。

[0142] 图 14 表示图 13 的 A-B 剖面。从混合气体导入配管 21 导入容器 1 内的混合气体充满于缓冲空间 11。该混合气体通过层内连接流路 54 而导入层叠体 3 内的混合气体流路的氢透过部对应区域 51。即,缓冲空间 11 的压力与混合气体流路 51(或 54) 相同。

[0143] 结果是,在层叠体 3 内不存在压力比缓冲空间 11 的压力高的空间,因而不会施加压散层叠体 3 而使其崩溃的力。结果是,可获得优异的耐久性。另外,由于缓冲气体是供给的混合气体,因此即使透过气体层 6 双面的密封不充分,或万一层叠体 3 在使用中发生崩坏,除了正在导入的混合气体的成分以外,其他气体不会混入。

[0144] 另外,容器 1 通过焊接而密闭,从而可提升气密的可靠性。在未采用容器的氢分离装置中,如果层叠体崩溃,则不仅在透过气体中会混入大气成分,并且含氢的混合气体亦会漏泄于大气中而有危险。

[0145] 图 15 是图 13 的 C-D 剖面图。所使用的混合气体层 5、透过气体层 6 以及氢分离层 4 的构成示于图 16、图 17 以及图 18。与第 1 及第 2 实施方式相比,并未设置扫除用气体导

入用的层内连接流路。如此,在第3实施方式中,连接层叠体3内的流路与容器1外的配管只有配管23、24这两根,容易制作氢分离装置。

[0146] 图19表示氢分离装置的第4实施方式。另外,图19的俯面图示于图20,图20的A-B剖面示于图21。除了层叠体3的上端与容器1一体化以外,其余与第3实施方式相同。即,仅于层叠体的层叠方向的一方的端面设置有缓冲气体能到达的缓冲空间。在此情形下,由于在层叠体3内没有压力比缓冲空间11的压力高的空间,因此不会施加压散层叠体而使其崩溃的力。结果是,可获得优异的耐久性。

[0147] 另外,由于缓冲气体是供给的混合气体,因此即使透过气体层6双面的密封不充分,或万一层叠体3在使用中发生崩溃,除了正在导入中的混合气体的成分以外,其他气体不会混入。进而,容器1通过焊接而密闭,可提升气密的可靠性。在未采用容器的氢分离装置中,如果层叠体崩溃,则不仅在透过气体中会混入大气成分,并且含氢的混合气体亦会漏泄于大气中而有危险。

[0148] 如上述那样将容器1作为层叠体3的一部分加以利用,由此,不仅安装对层叠体3内的流路与容器1外进行连接的配管的作业变容易,还可以制成对振动的耐性强的氢分离装置。

[0149] 图22表示本发明的氢分离装置的第5实施方式。另外,图22的俯视图示于图23,图23的A-B剖面及C-D剖面示于图24及图25。除了将氢分离层及透过气体层的一部分取代为配管连结用板71这一点及将层叠体3内的气体导引至容器1外的配管23、24连结于配管连结用板71周围的面这一点以外,其余与第3实施方式相同。因而,可获得完全同样的功能。并且,配管23、24连结于与层叠体的层叠方向的端面垂直的面,由于层叠体3的层叠方向两端平坦,因此更容易从两侧施加压力以进行扩散接合,从而可抑制制造成本。

[0150] 图26表示作为混合气体层5的构成构件的板状构件55。在密封部53由混合气体层5的一个构件制作出不会露出于密封部53双面的层内连接流路54很困难,但通过在具有图26所示的层内连接流路54的层内连接流路构件(b)及其双面上,重合不具有层内连接流路54的层内流路构件(a)、(c),由此可容易构建图5的混合气体层5。图6的透过气体层6亦可通过将重合有同样板状构件者翻面而制得。这些板状构件55可通过蚀刻(etching)而大量生产。

[0151] 图27表示作为混合气体层5的构成构件的板状构件55的另一例。在此情形下,混合气体流路51是通过将7个构件(a)至(g)依序加以层叠而构成的。即为下列构件:在氢透过部对应区域51具有微细的贯穿孔而利用适于密封的柔软的材料所制作的(a)、(g)的氢分离层支承兼密封构件551;将氢透过部对应区域51分割为多个并利用强度高的材料所制作的(b)、(f)的氢分离层支承兼层内流路构件552;将氢分离层支承兼层内流路构件552与氢分离层支承兼层内连接流路构件554之间加以密封的(c)、(e)的支承构件间密封构件553;在密封部53具有层内连接流路54而于氢透过部对应区域51以与所述(b)、(f)不同的图案且层内连接流路间于面内未平面性地连通的方式加以分割并利用强度高的材料所制作的(d)的氢分离层支承兼层内连接流路构件554。通过以上方式组合构造不同的(a)至(g)的板状构件551至554,可构建混合气体层5。透过气体层6也可通过将重合了同样的(a)至(g)的板状构件551至554的构件翻面而得到。

[0152] 通过使用如此得到的混合气体层5及透过气体层6,可得到氢分离层每1层的有效

膜面积大且能承受大的压力差的氢分离装置。在此，氢分离层支承兼层内流路构件 552 与氢分离层支承兼层内连接流路构件 554 的各自的分割部正交，其正交部分的层叠方向在支承构件间密封构件 553 形成空间，而以其厚度的量，具有裕度 (allowance)。结果是，当使层叠物一体化时，在其层叠方向上不会施加压力，氢分离层 4 与氢分离层支承兼密封构件 551 之间不密接。即，互相不接合，也互相不受拘束。通过这种方式，可在不破坏氢分离层 4 的情况下，容易使层叠物一体化。

[0153] [实施例]

[0154] 以下，通过实施例更具体地说明本发明，本发明并不限于这些实施例，在不脱离本发明的要旨的范围内，当然能加以各种设计变更。

[0155] (实施例 1)

[0156] 使用 1 片厚度 $200 \mu\text{m}$ 的纯 Pd 膜作为氢分离层，并将图 28 所示的 (a) 至 (g) 的板状构件 55 顺次重合而制作混合气体层，将该混合气体层翻面而形成透过气体层，将氢分离层夹在混合气体层与透过气体层之间而层叠。

[0157] 在 (d) 的板状构件上形成的层内连接流路 54 的面内方向的宽度为 0.6mm ，氢透过的有效膜面积为 2.4cm^2 。作为层内流路构件的 (b)、(f) 的板状构件 55 及作为层内连接流路构件的 (d) 的板状构件 55 都使用厚度 0.5mm 的 SUS430，而作为密封构件的 (a)、(c)、(e)、(g) 的板状构件 55 使用厚度 0.2mm 的 Ni。

[0158] 利用厚度 20mm 的 SUS430 的附配管端板夹住所层叠的氢分离层、混合气体层以及透过气体层，并使用夹具利用直径 8mm 的六个螺栓从两侧以 32Nm 的扭矩加以栓紧。将其在 700°C 下，于 $95\% \text{Ar}-5\% \text{H}_2$ 的环境气体下进行热处理 1 小时，由此实施扩散接合，制作一体化的层叠体。

[0159] 以在层叠方向的两端面形成缓冲空间的方式将该层叠体收纳于容器内，并在层叠体内的流路与容器外之间连接混合气体导入配管、扫除用气体导入配管、透过气体排出配管，未透过氢分离层的混合气体通过容器内的缓冲空间而导引至容器外。

[0160] 升温至 300°C 后，向混合气体流路中以 900kPa (绝对压力) 导入纯氢 75 小时 30 分钟。在此期间，透过气体流路的压力为 120kPa 。此时， 10ml (常温常压的体积)/min 的氢会透过而从透过气体排出配管获得。然后，替代纯氢而将混合气体 ($73.4\% \text{H}_2$ 、 $23.8\% \text{CO}_2$ 、 $2.8\% \text{CO}$) 导入混合气体流路，结果是，从透过气体排出配管获得 $6\text{ml}/\text{min}$ 的氢。

[0161] 虽然利用气体层析仪检查其成分，并未验出杂质，可知获得有至少纯度 99.99% 以上的纯氢。在此状态下降至 250°C ，向混合气体流路导入氢起至合计检查 76 小时 40 分钟，结果从透过气体排出配管获得 $4\text{ml}/\text{min}$ 的氢，虽然因降低运转温度而造成所得的氢流量减少，但并未从气体中验出杂质。由此，可确认在长时间下层叠体并未崩溃，而能获得高纯度氢。

[0162] (比较例 1)

[0163] 组装与实施例 1 相同的层叠体，制作在同样条件下扩散接合而一体化的层叠体。以在其层叠方向的两端面形成缓冲空间的方式将此层叠体收纳于容器中，并在层叠体内的流路与容器外之间连接混合气体导入配管、扫除用气体导入配管、透过气体排出配管、混合气体排出配管这所有的配管。为了安全起见，虽然容器密封，但以大气压的空气充满。容器内的压力在运转温度的 300°C 下约 200kPa 。

[0164] 升温至 300℃后,向混合气体流路以 900kPa 导入 Ar,向透过气体流路以大气压导入 Ar,并放置 6 小时 40 分钟。接着,向混合气体流路中以 900kPa 导入混合气体 (73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO),透过气体流路为 180kPa。

[0165] 导入混合气体 4 小时后,在从透过气体排出配管得到的氢中验出 CO₂ 等杂质,得知层叠体已崩溃。解体并检查后发现,在端板的接合部分发生漏泄。

[0166] 在该实验中,层叠体周围的压力约为 200kPa,而层叠体内有比其压力高的 900kPa 的空间。因此,认为会有要压散层叠体的力作用,层叠体发生崩溃。由此结果与实施例 1 的比较得知,使混合气体流路与缓冲空间连通,会有层叠体的构造稳定性提升的效果。

[0167] (实施例 2)

[0168] 使用 4 片厚度 20 μm 的 Pd₇₅Ag₂₅ 膜 (下标为原子%) 作为氢分离层,将图 29 所示的 (a) 至 (g) 的板状构件 55 依此顺序重合而制作混合气体层,将该混合气体层翻面而形成透过气体层,将氢分离层夹在混合气体层与透过气体层之间而层叠。(b) 至 (f) 的板状构件 55 与图 28 中的相同,作为氢分离层支承兼密封构件的 (a)、(g) 的板状构件 55,使用厚度 0.3mm 且于氢透过部对应区域具有多个直径 0.35mm 的微细的贯穿孔的 Ni。

[0169] 利用厚度 20mm 的 SUS430 的附配管端板夹住所层叠的氢分离层、混合气体层以及透过气体层,使用夹具,利用直径 8mm 的六根螺栓从两侧以 32Nm 的扭矩加以栓紧。将其在 700℃下,于 95% Ar-5% H₂ 的环境气体中进行热处理 1 小时,由此实施扩散接合,制作一体化的层叠体。氢透过的有效膜面积为 9.6cm² (氢分离层的每 1 层为 2.4cm²)。

[0170] 以在其层叠方向的两端面形成缓冲空间的方式将此层叠体收纳于容器内,并在层叠体内的流路与容器外之间连接扫除用气体导入配管、透过气体排出配管以及混合气体排出配管,混合气体通过容器内的缓冲空间而导引至层叠体内的混合气体流路。

[0171] 升温至 300℃后,向混合气体流路以 900kPa 导入混合气体 (73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。其间,透过气体流路的压力为大气压 (100kPa)。经过 40 小时后,从透过气体排出配管获得 53ml/min 的氢。虽然利用气体层析仪检验其成分,并未验出杂质,得知制得纯度至少 99.99% 的纯氢。由此可确认:根据本发明,即使由四片厚度薄至 20 μm 的氢分离层构成的情形下,在长期内层叠体也不会崩溃而能获得高纯度氢。

[0172] (实施例 3)

[0173] 使用 8 片厚度 20 μm 的 Pd₇₅Ag₂₅ 膜作为氢分离层,将图 27 所示的 (a) 至 (g) 的 7 个构件顺次重合而制作混合气体层,将该混合气体层翻面而形成透过气体层,将氢分离层夹在混合气体层与透过气体层之间后加以层叠。在作为氢分离层支承兼层内连接流路构件 554 的 (d) 上形成的层内连接流路 54 的面内方向的宽度为 0.6mm。

[0174] 作为氢分离层支承兼层内流路构件 552 的 (b)、(f) 以及作为氢分离层支承兼层内连接流路构件 554 的 (d) 都使用厚度 0.5mm 的 SUS430,作为支承构件间密封构件 553 的 (c)、(e) 使用厚度 0.2mm 的 Ni,作为氢分离层支承兼密封构件 551 的 (a)、(g) 使用厚度 0.3mm 且在氢透过部对应区域具有多个直径 0.35mm 的微细贯穿孔的 Ni。附配管端板则采用厚度 10mm 的 SUS430,以连接层叠体内的流路与容器外的配管连结于层叠体的与层叠方向的端面垂直的面的方式设计。

[0175] 利用附配管端板及厚度 5mm 的 SUS430 的端板夹住所层叠的氢分离层、混合气体层以及透过气体层,使用夹具,利用六根直径 10mm 的螺栓从两侧以 65Nm 的扭矩加以栓紧。将

其在 700℃下,于 95% Ar-5% H₂ 的环境气体中进行热处理 5 小时,由此实施扩散接合,以制作一体化的层叠体。

[0176] 氢透过的有效膜面积为 81cm²(氢分离层的每 1 层为 10.1cm²)。以在其层叠方向的两端面形成缓冲空间的方式将此层叠体收纳于容器内。此时,混合气体导入配管以与缓冲空间连通的方式直接连结于容器壁,在端板设置与混合气体流路连通的贯穿孔。即,所导入的混合气体经混合气体导入配管、缓冲空间、贯穿孔而到达混合气体流路。另一方面,连结于层叠体的混合气体排出配管及透过气体排出配管连结至容器外。如此组装的氢分离装置的尺寸,除了装置外的配管,为 96cm²(宽度 64mm×高度 44mm×深度 34mm)。

[0177] 图 30 表示实施例 3 采用的氢分离装置的立体图,图 31 表示俯视图、图 32 及图 33 表示图 31 的 A-B 剖面及 C-D 剖面。在此,该氢分离装置并无导入扫除用气体的配管,且配管连结于与层叠方向的端面垂直的面,此点为与第 5 实施方式类似的构成。

[0178] 升温至 350℃后,向混合气体流路中以 1000kPa(绝对压力)导入纯氢。其间,透过气体流路的压力则为大气压(100kPa)。图 34 表示混合气体流路的压力(P_f)与透过气体流路的压力(P_p)的差值与此时从透过气体排出配管得到的氢流量的关系。

[0179] 在 350℃(623K)、压力差 900kPa 下,从透过气体排出配管获得 6.4L(常温常压下的体积)/min 的氢。同样,在运转温度 300℃(573K)下,从透过气体排出配管获得 5.7L(常温常压下的积体)/min 的氢,在运转温度 400℃(673K)下,从透过气体排出配管获得 6.9L(常温常压下的积体)/min 的氢。

[0180] 进而,向混合气体流路中以 200kPa 导入纯氢,以 800kPa/min 的速度升压至 1000kPa 后,以相同速度降压至 200kPa 为止。其间,透过气体流路的压力为大气压(100kPa)。降压后,取代纯氢,而以 300kPa 导入混合气体(73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。经过 30 分钟后,对于从混合气体排出配管及透过气体排出配管所得的气体,利用气体层析仪加以分析,并将其结果表示于图 35。

[0181] 虽然从混合气体排出配管验出有未透过氢分离层的 CO₂ 及 CO,但从透过侧排出配管仅验出氢,确认获得至少 99.99% 的纯氢。由此可确认,即使对于急剧的升压/降压,层叠体仍然不崩溃而能获得高纯度氢。

[0182] 图 36 表示这些试验中的运转时间与从透过气体排出配管所得的氢流量之间的关系。其间,总计实施 4 次氢分离装置的停机/再起动。停机时,使透过气体排出配管与流通有 Ar 的配管相连通,向混合气体流路中以流量 0.2L/min、大气压(100kPa)导入纯 Ar,并炉冷至室温。图 36 所示的时间后仍继续试验,合计实施 467 小时的氢透过试验后,在 350℃下向混合气体流路以 300kPa 导入混合气体(73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。其间,透过气体流路的压力为大气压(100kPa)。

[0183] 经过 30 分钟后,虽然利用气体层析仪检验由透过气体排出配管所得的氢,并未验出杂质,而确认制得纯度至少 99.99% 的纯氢。由以上可确认,在停机/再起动的反复操作时不破损而能维持氢分离功能,此外,即使长时间运转也不致于破损而能维持氢分离功能。

[0184] 进而,向本装置的混合气体流路及透过气体流路以 950kPa 导入 Ar 后沈积于水中,结果发现,并未在氢分离装置表面观察到气泡的产生,而可确认保持有装置内外的气密性。由以上的结果证明,与实施例 2 相比在宽广的面积下增加 8 片氢分离层时,能实现优异的功能。

[0185] (比较例 2)

[0186] 采用 6 片氢分离层，并组装与实施例 3 同样构成的氢分离装置。此时，在端板的周缘部设置 8 处螺栓用贯穿孔，使用 8 根直径 10mm 的螺栓加以组装。此时，为了设置螺栓用的贯穿孔，使用更大的端板以配合混合气体层、透过气体层以及氢分离层。如此组装的氢分离装置的尺寸，除了装置外的配管，为 640cm³(宽度 100mm× 高度 80mm× 深度 80mm)，为实施例 3 的 5 倍以上。

[0187] 以 80Nm 的扭矩栓紧螺栓后，向混合气体流路及透过气体流路中以 950kPa 导入 Ar 并沈积于水中，结果发现，在氢分离装置的层叠体表面观察到大量气泡的产生，而得知气密性不充分。

[0188] 接着，栓紧至 100Nm 的扭矩后，向混合气体流路及透过气体流路以 950kPa 导入 Ar 并沈积于水中，结果发现，虽然氢分离装置的层叠体表面所产生的气泡减少，但仍然观察到很多气泡，因而得知装置内外的气密性不充分。在此，由于得知本装置的装置内外的气密性不充分，因此为了安全起见，未实施氢透过试验。

[0189] 由该比较例 2 的结果与实施例 3 的比较即可明了：并非仅靠采用现有的螺栓的组装，还通过将层叠体内置于容器，反而可减小氢透过装置，且可容易确保气泡性。

[0190] 工业实用性

[0191] 由于本发明的氢分离装置的耐久性及性能优异，且能使装置小型化而降低成本，因此可有效地利用在营业用燃料电池、家庭用燃料电池、燃料电池汽车等燃料电池系统、化学工厂等需要各种氢的领域中的氢分离装置。

[0192] 符号说明

[0193] 1 容器

[0194] 11 缓冲空间

[0195] 2 配管

[0196] 21 混合气体导入配管

[0197] 22 扫除用气体导入配管

[0198] 23 混合气体排出配管

[0199] 24 透过气体排出配管

[0200] 25 缓冲气体导入配管

[0201] 3 层叠体

[0202] 4 氢分离层

[0203] 41 氢透过部

[0204] 43 密封部

[0205] 46 贯穿孔（层间连通孔用贯穿孔）

[0206] 5 混合气体层

[0207] 51 混合气体流路氢透过部对应区域

[0208] 53 密封部

[0209] 54 混合气体流路层内连接流路

[0210] 55 构成构件（板状构件）

[0211] 551 氢分离层支承兼密封构件

- [0212] 552 氢分离层支承兼层内流路构件
- [0213] 553 支承构件间密封构件
- [0214] 554 氢分离层支承兼层内连接流路构件
- [0215] 56 贯穿孔（层间连通孔用贯穿孔）
- [0216] 6 透过气体层
- [0217] 61 透过气体流路氢透过部对应区域
- [0218] 63 密封部
- [0219] 64 透过气体流路层内连接流路
- [0220] 65 构成构件（板状构件）
- [0221] 66 贯穿孔（层间连通孔用贯穿孔）
- [0222] 7 端板
- [0223] 71 配管连结用板
- [0224] 8 层间连通孔

第 1 实施方式

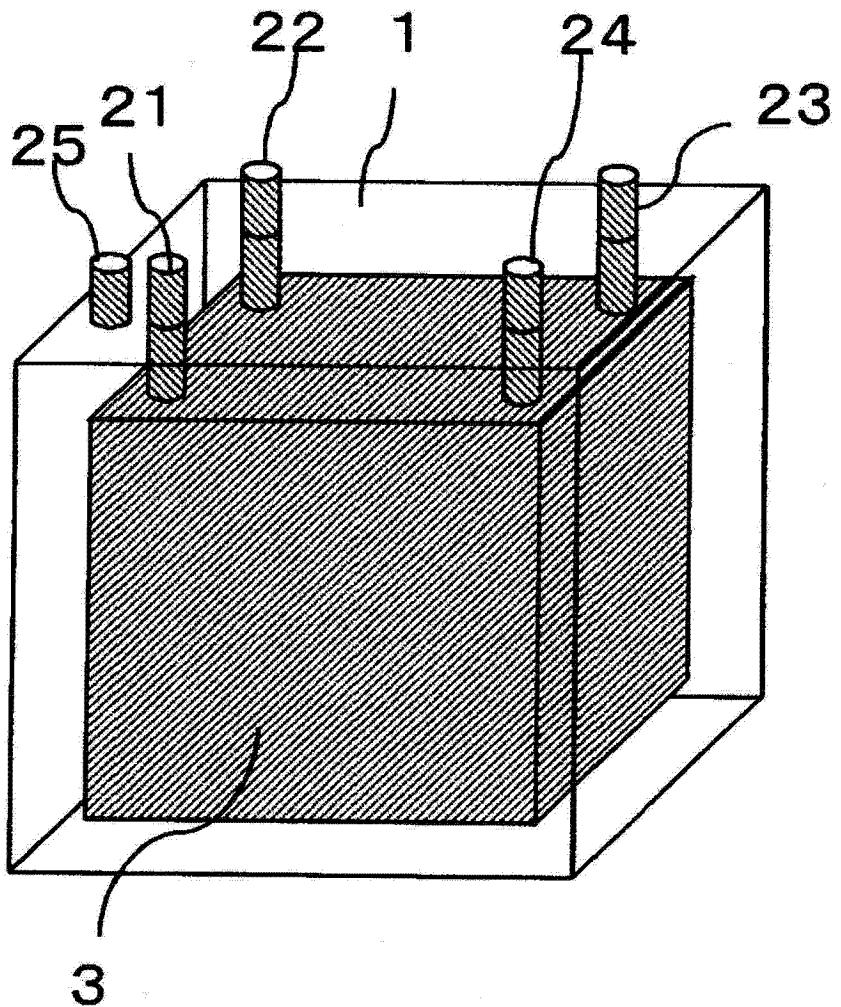


图 1

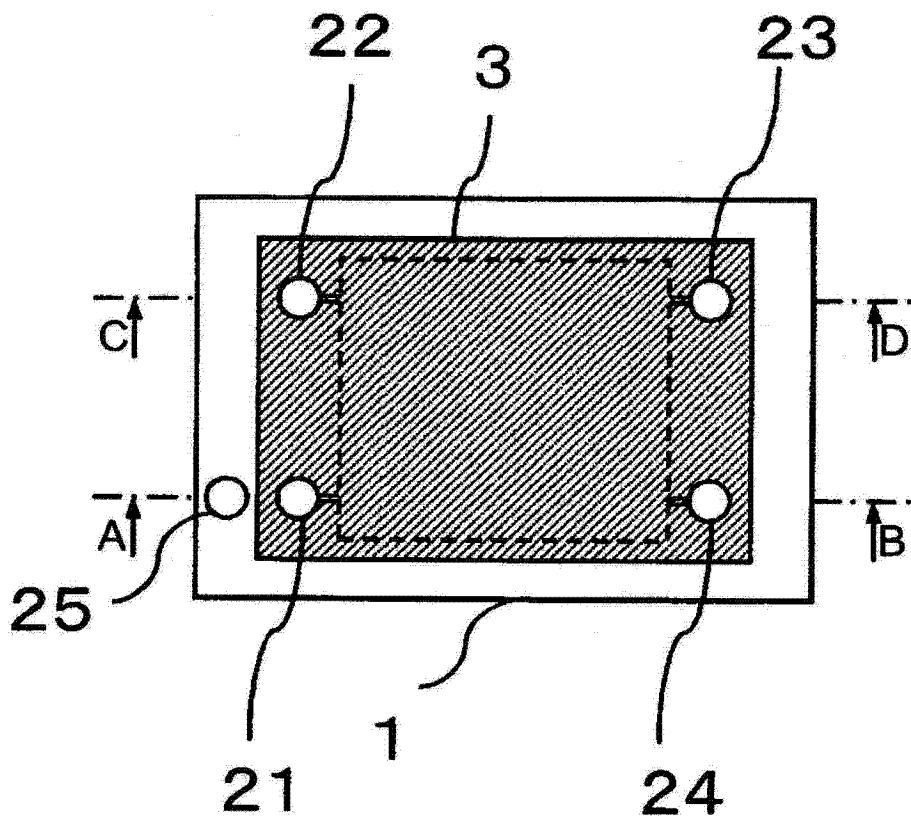


图 2

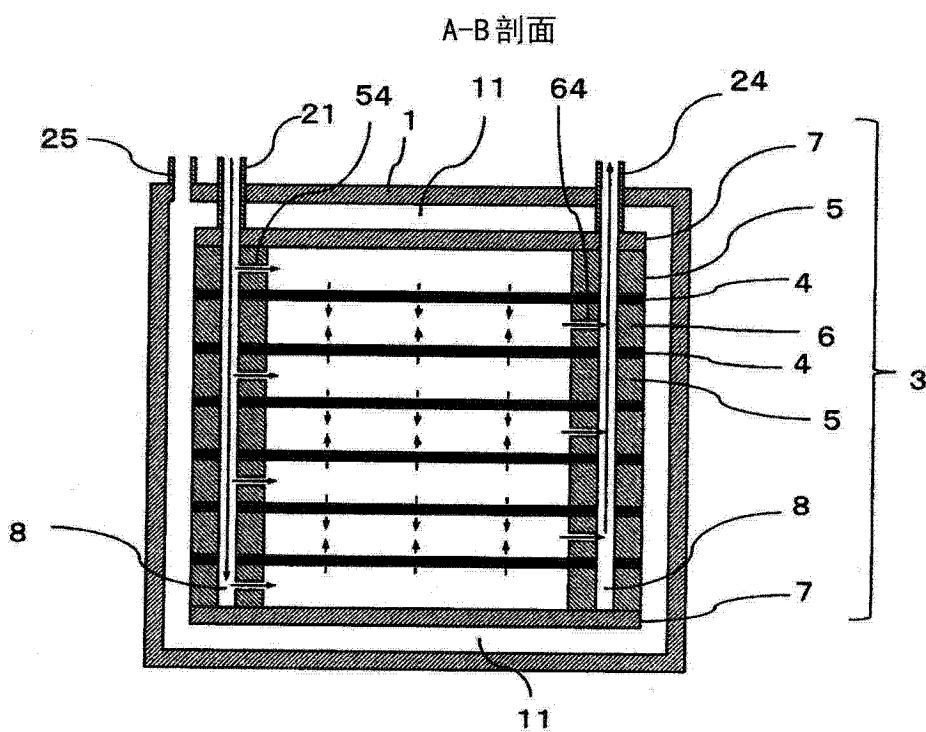


图 3

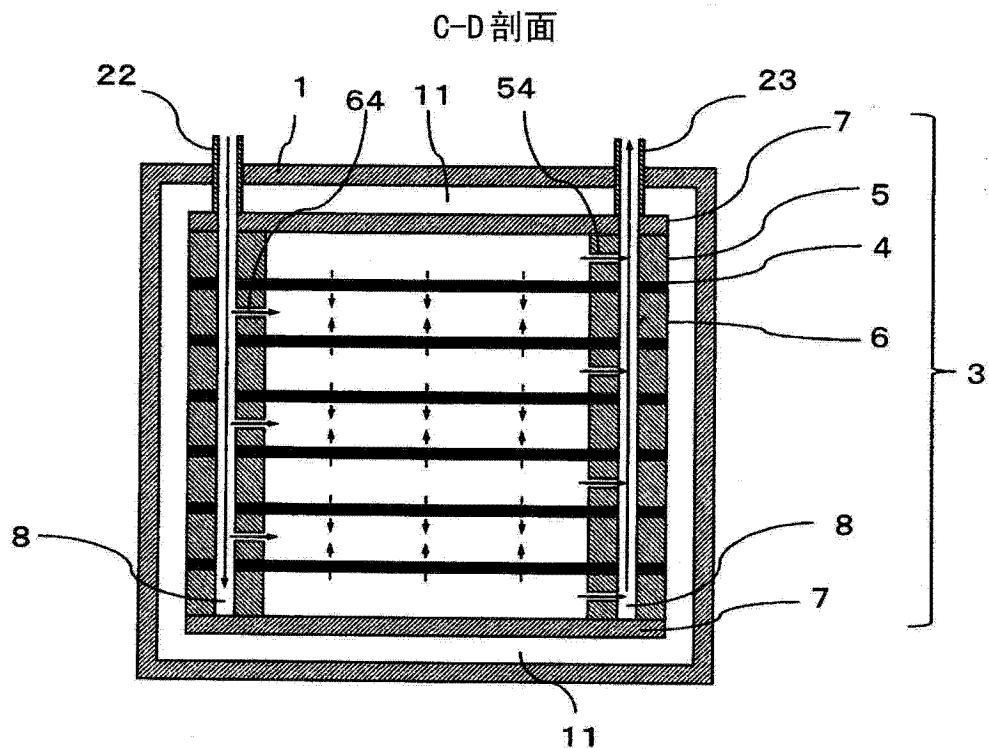


图 4

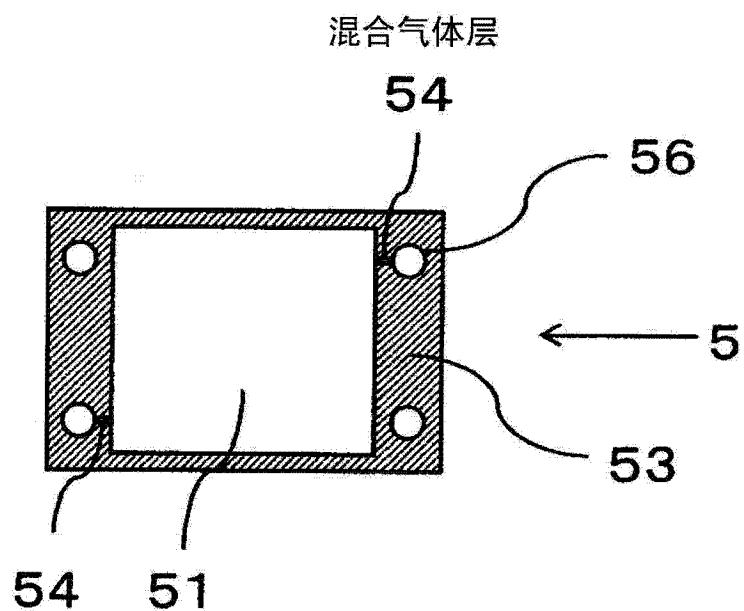


图 5

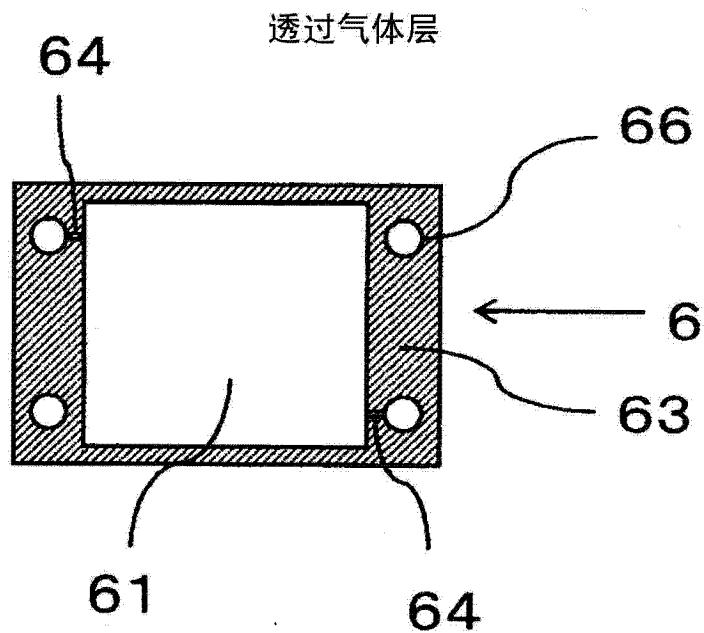


图 6

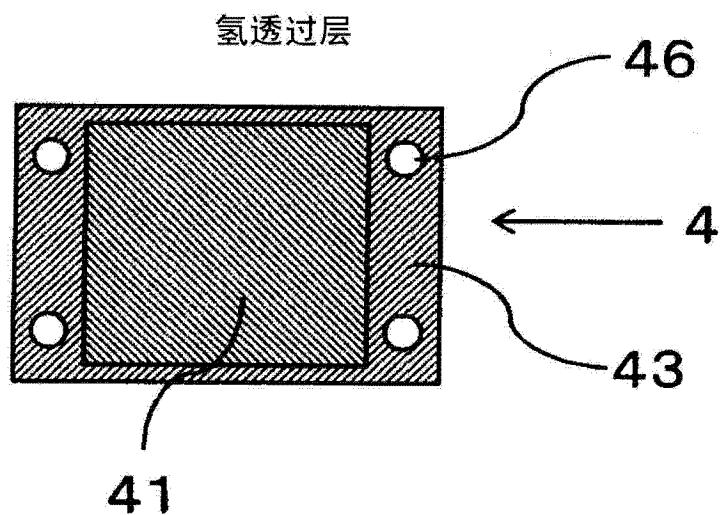


图 7

第 2 实施方式

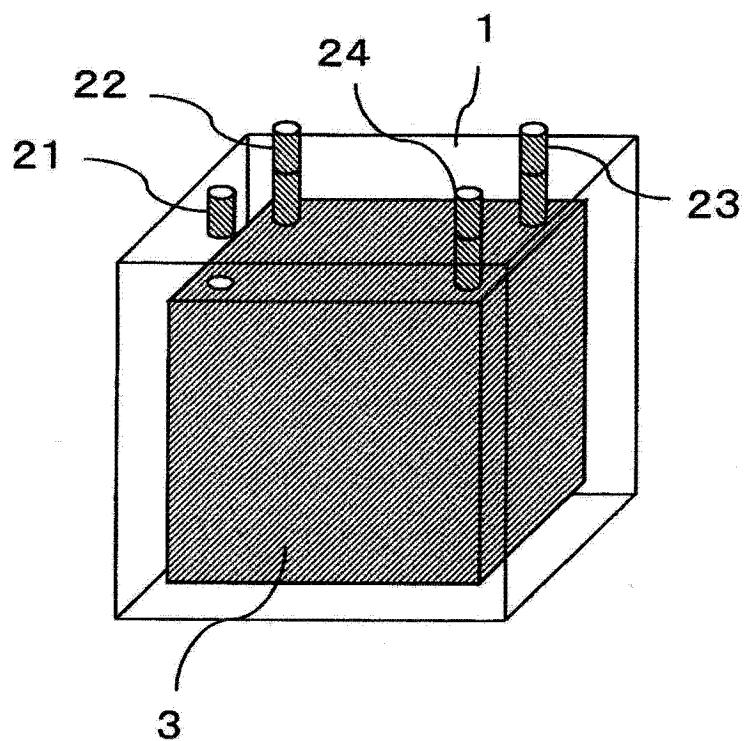


图 8

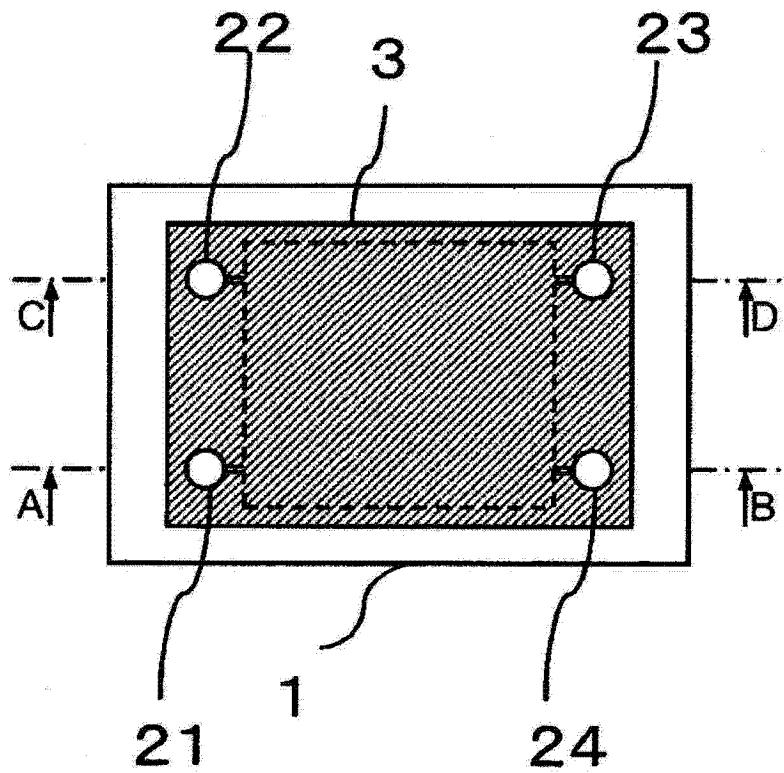


图 9

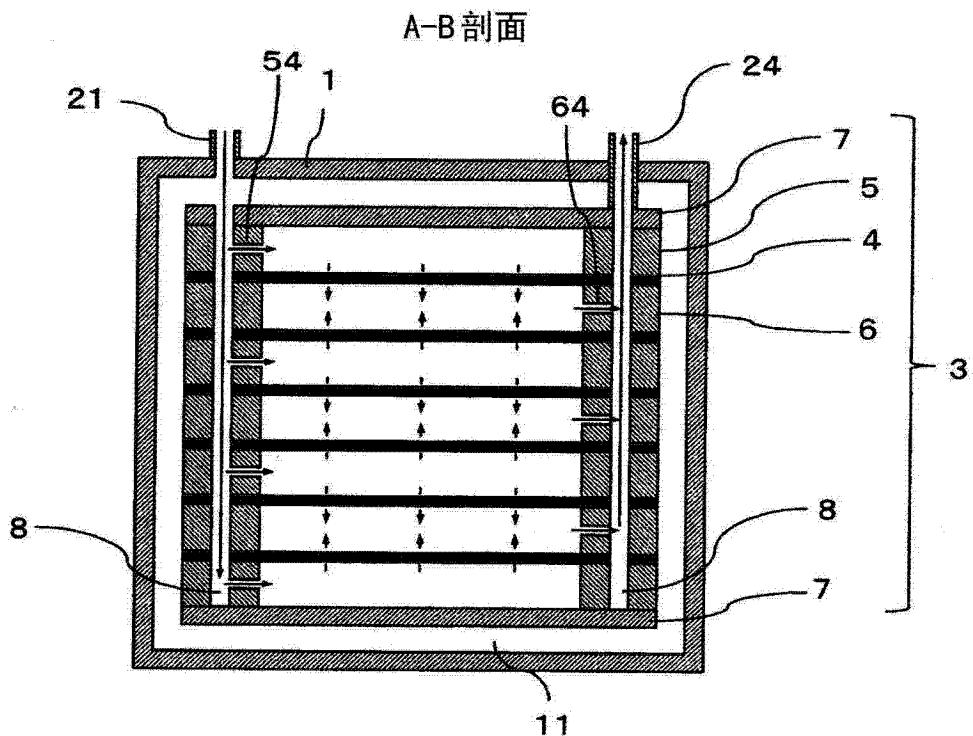


图 10

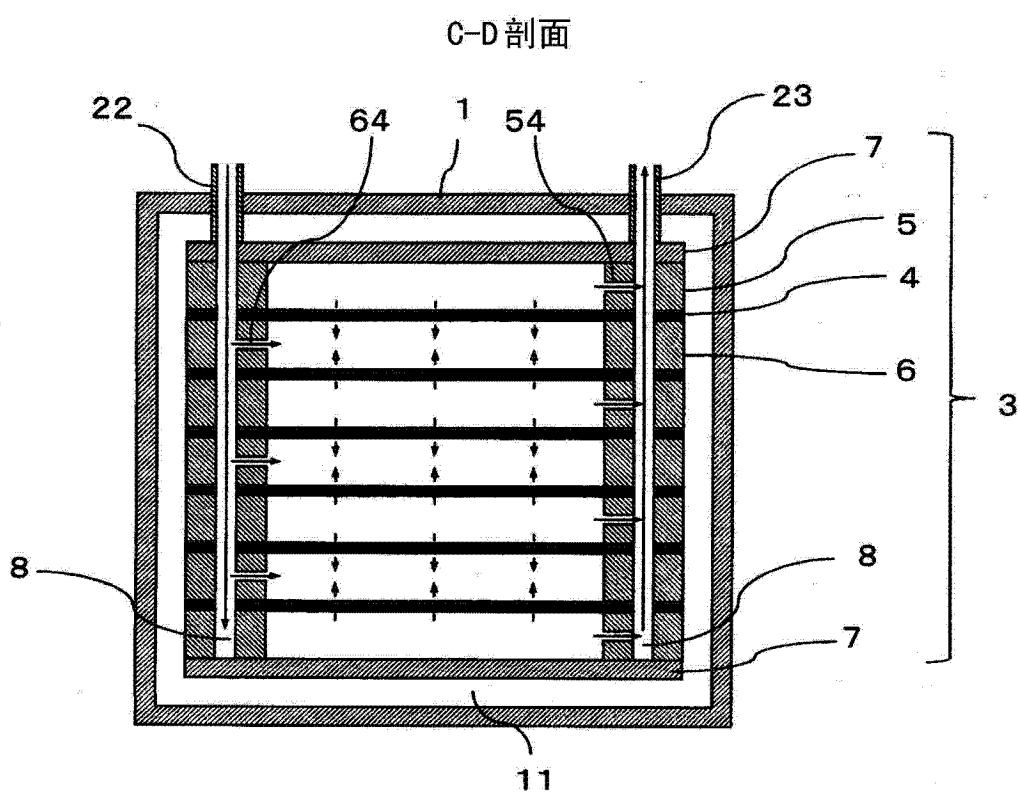


图 11

第 3 实施方式

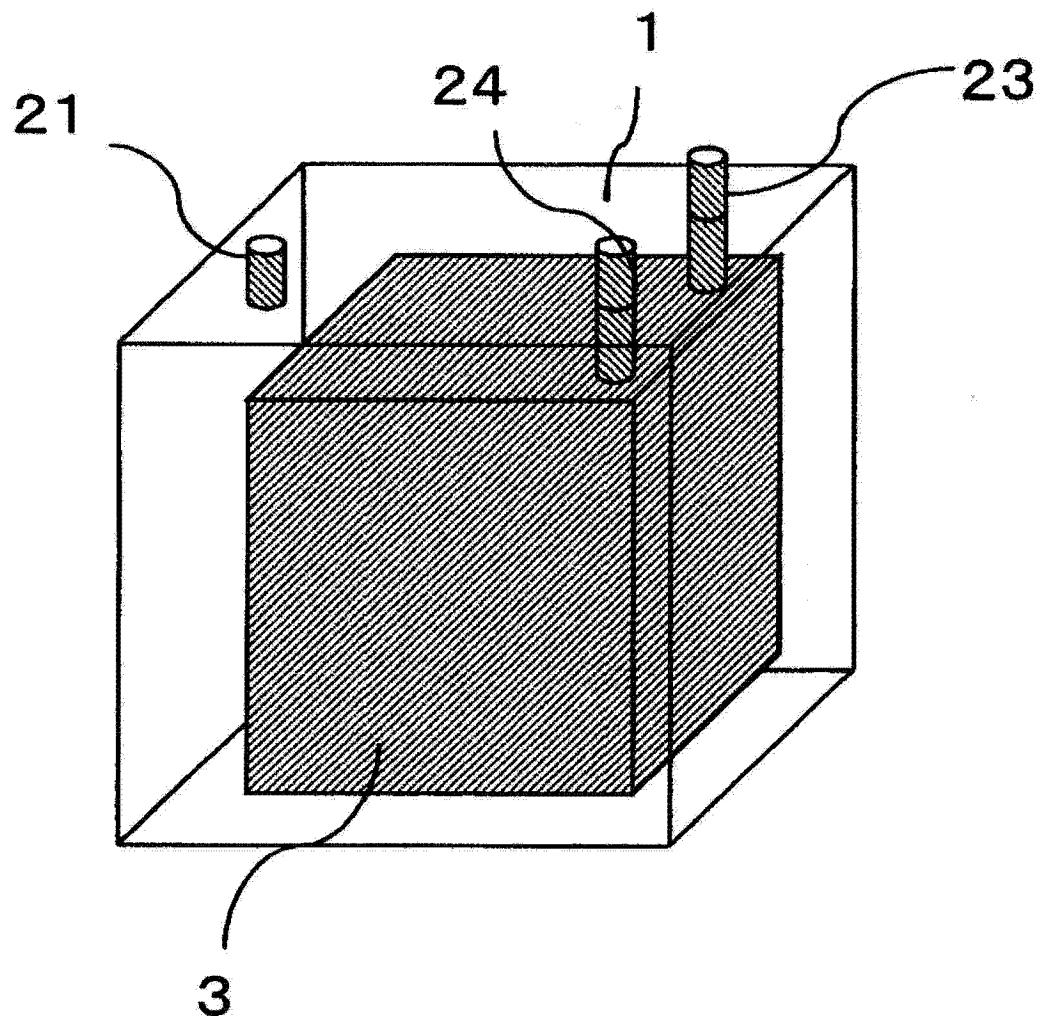


图 12

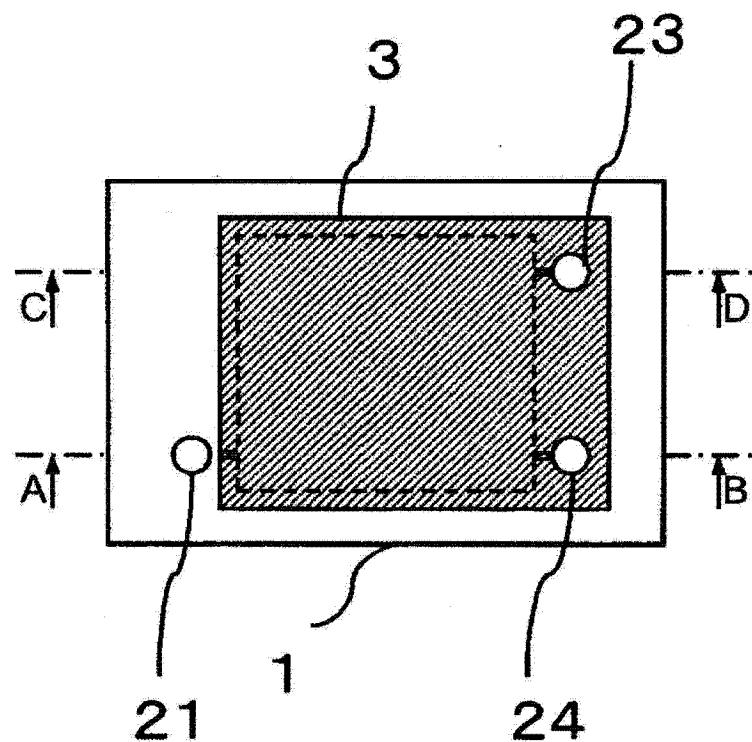


图 13

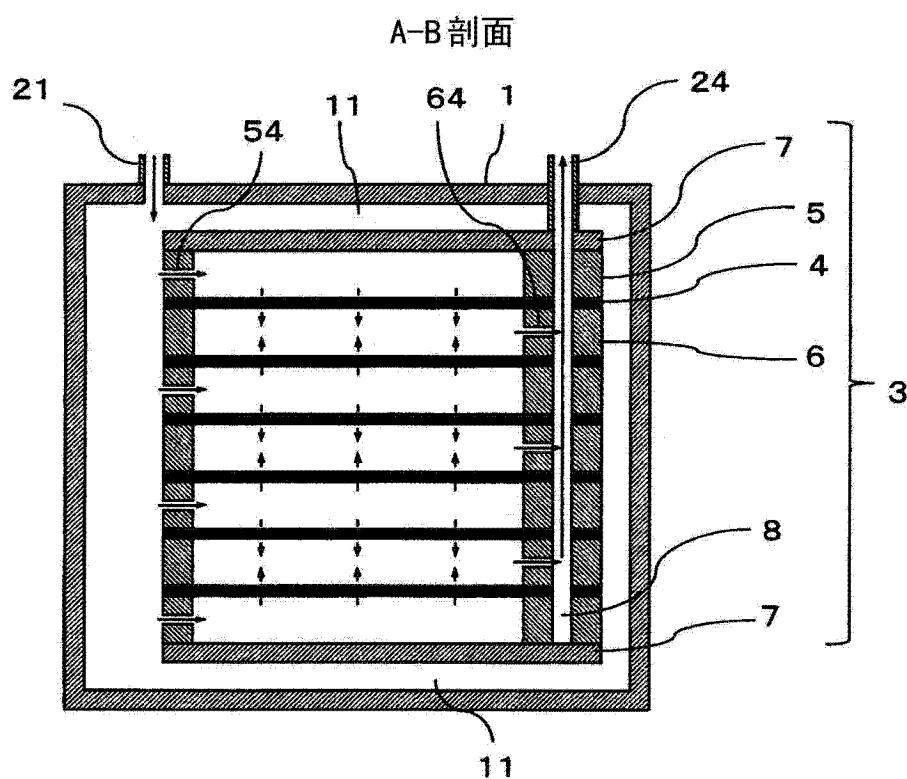


图 14

C-D 剖面

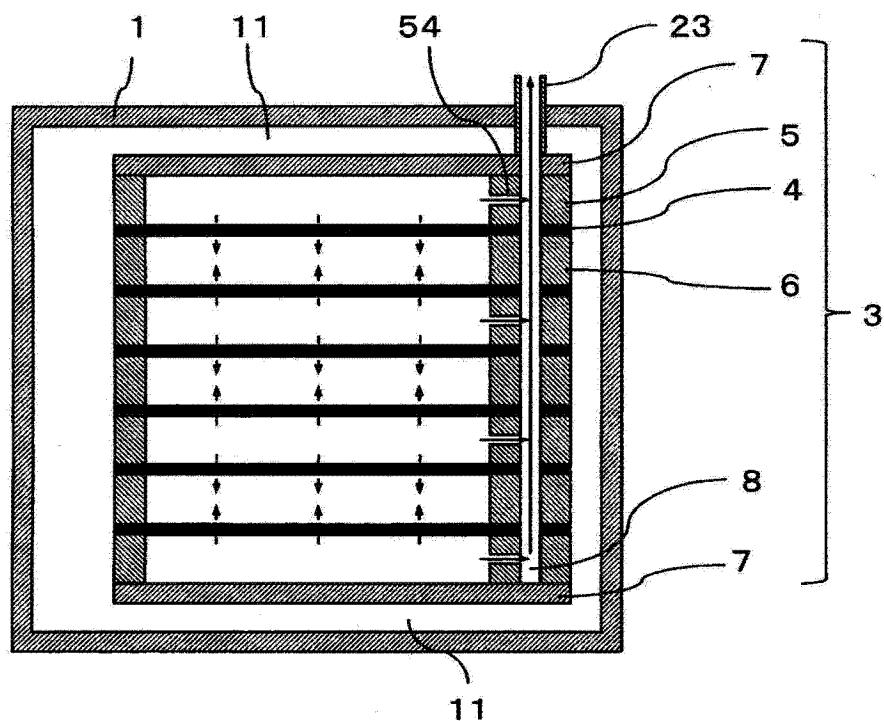


图 15

混合气体层

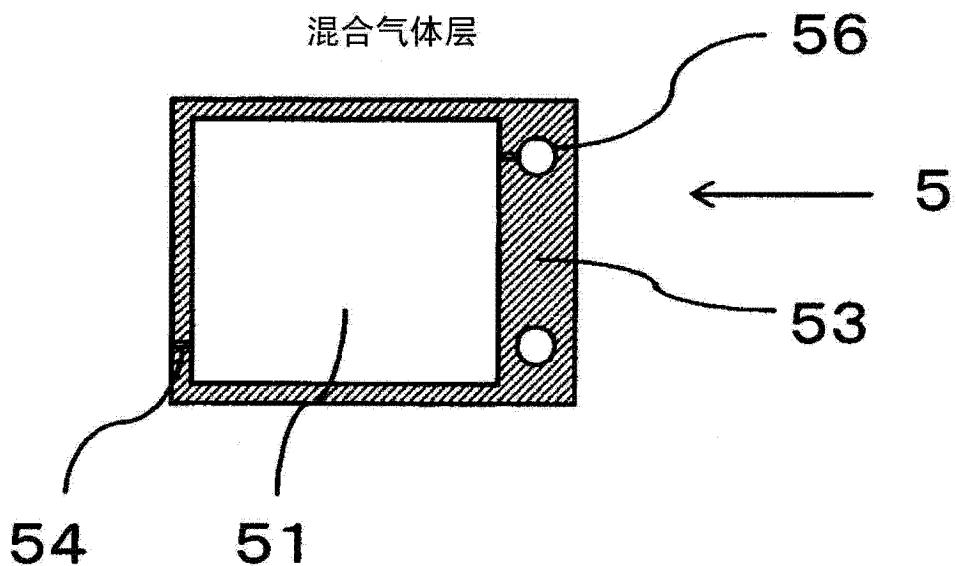


图 16

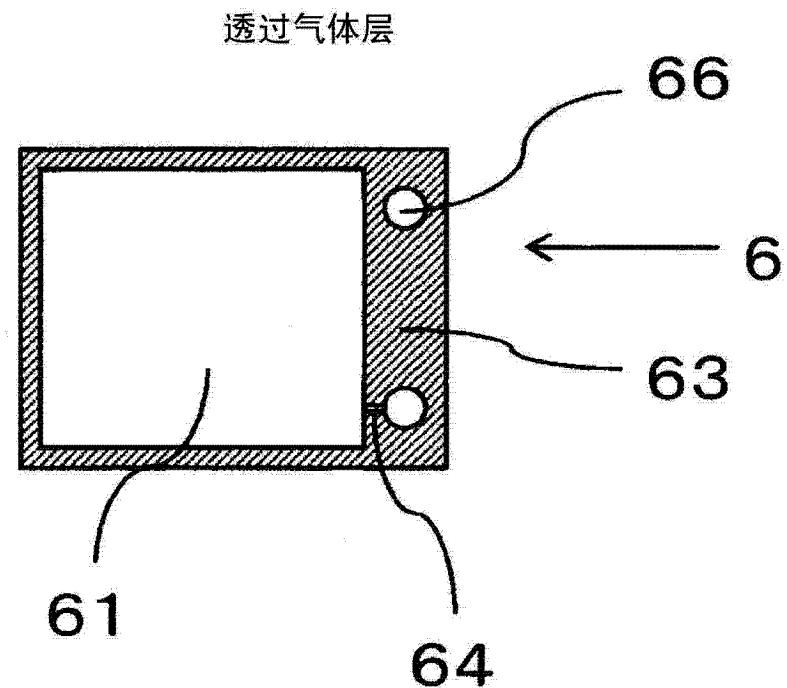


图 17

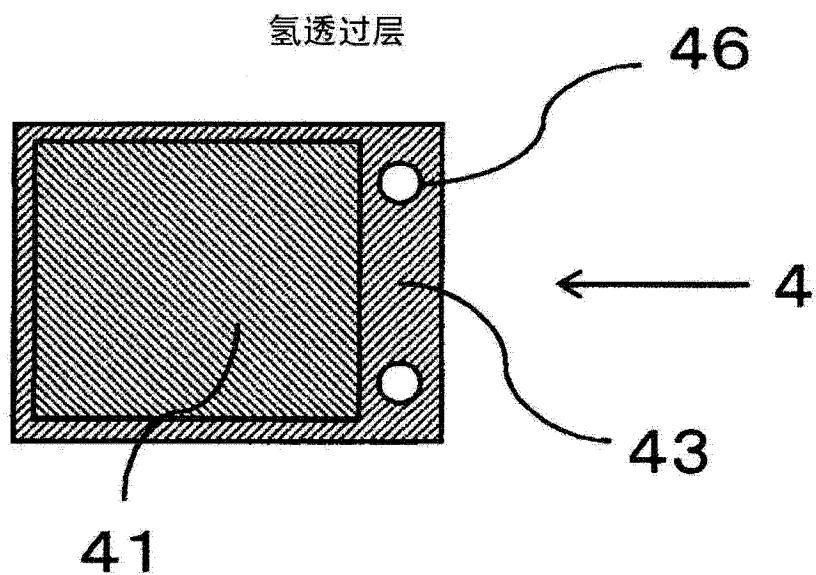


图 18

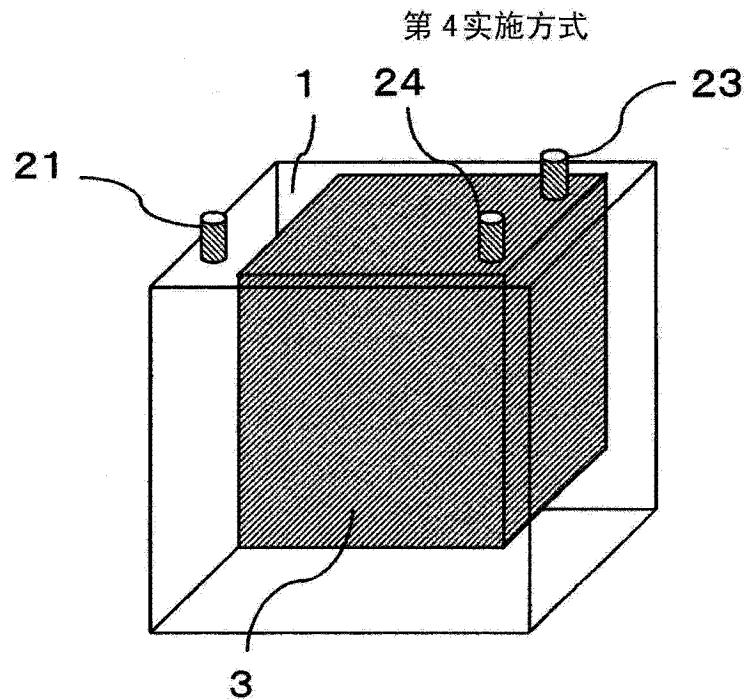


图 19

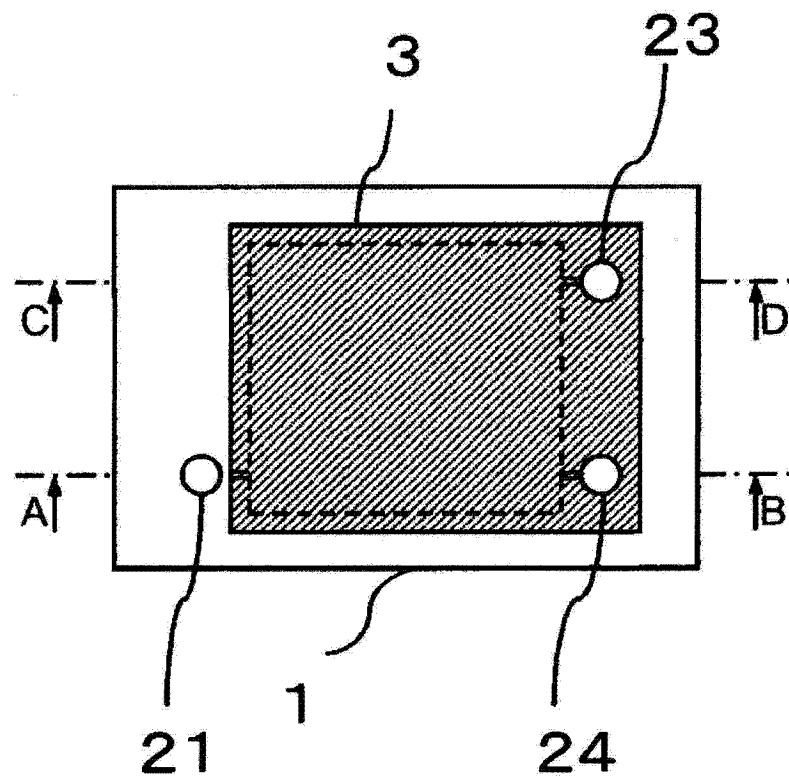


图 20

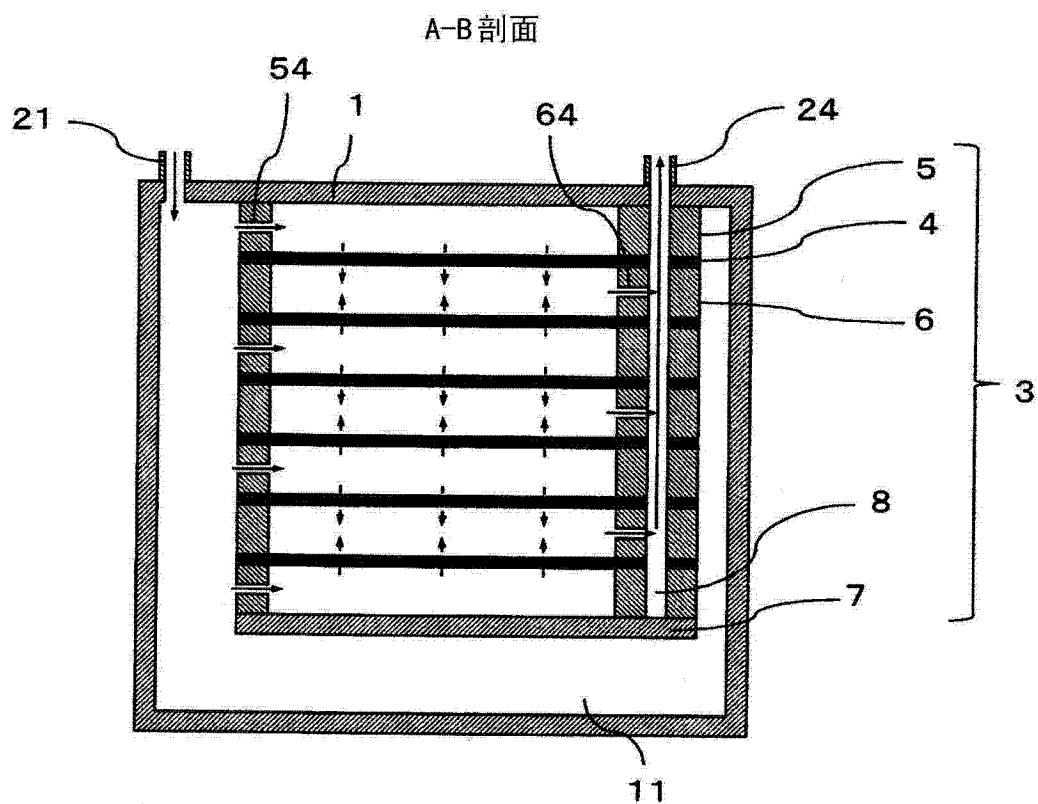


图 21

第 5 实施方式

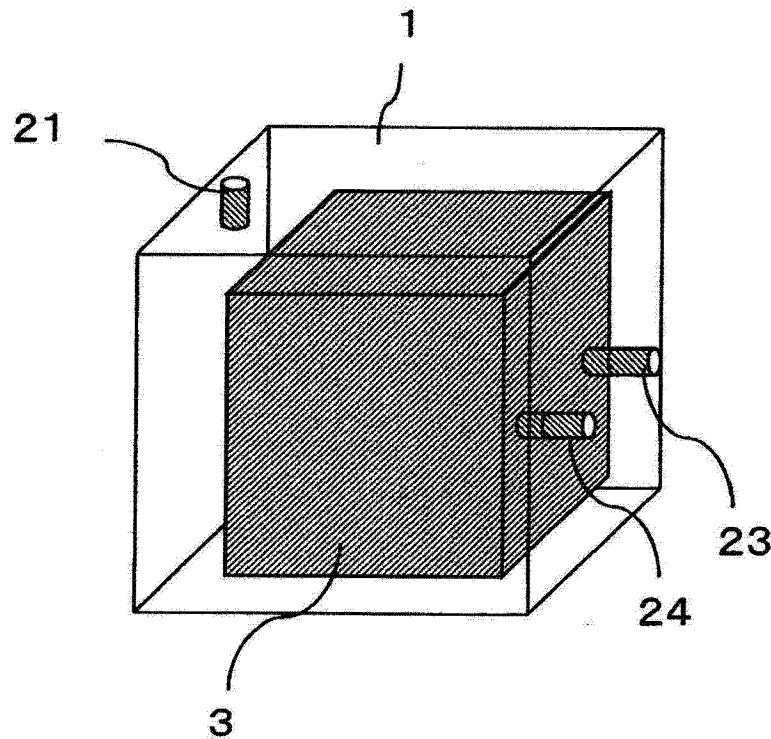


图 22

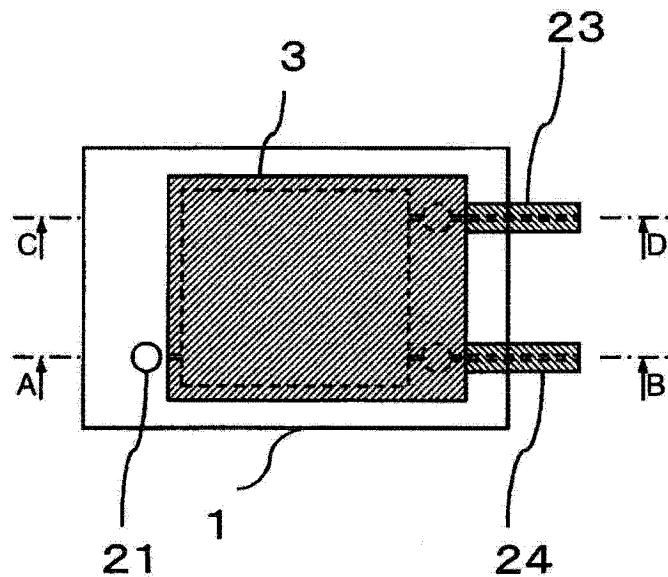


图 23

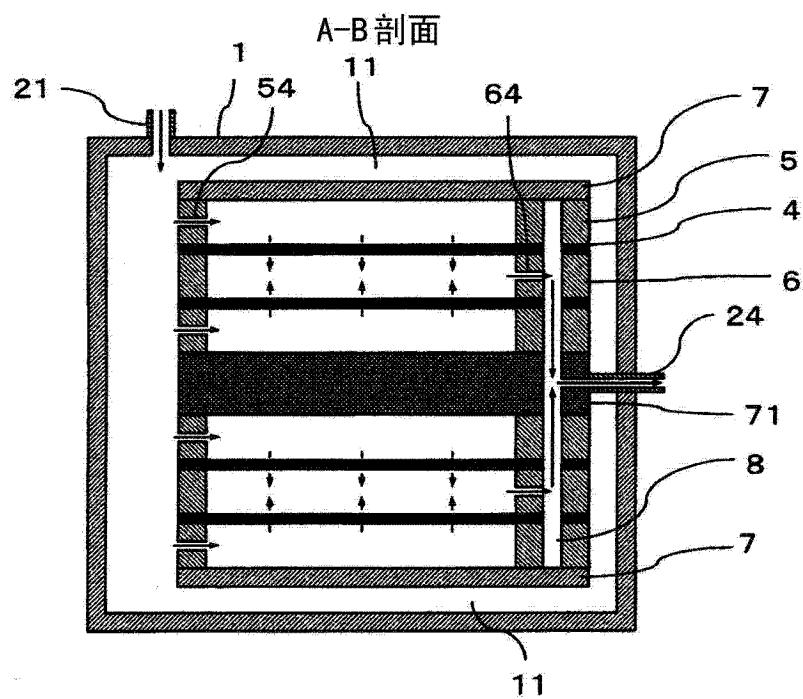


图 24

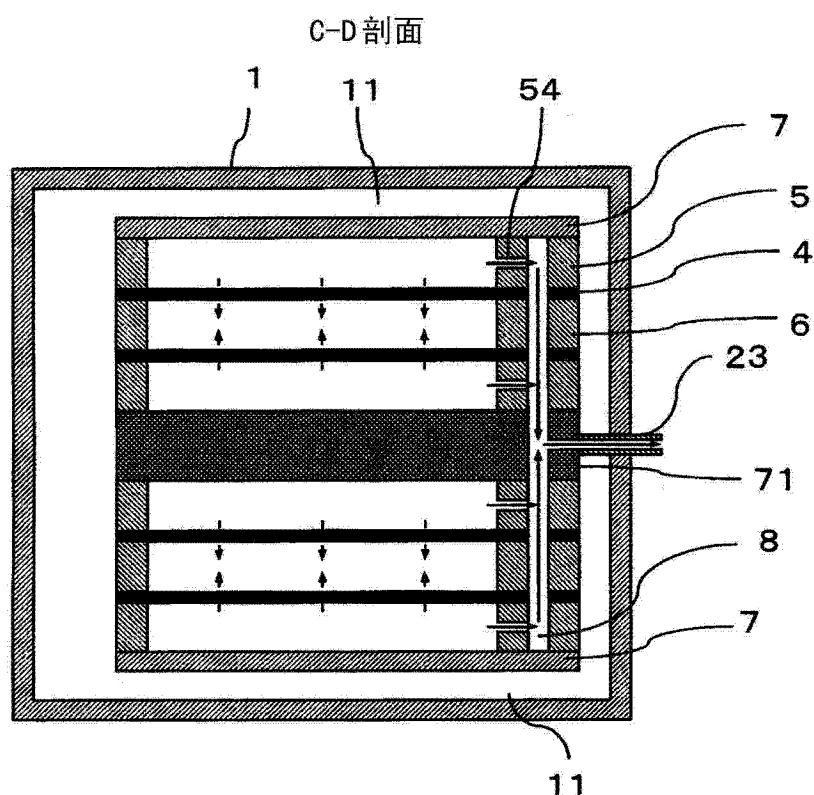


图 25

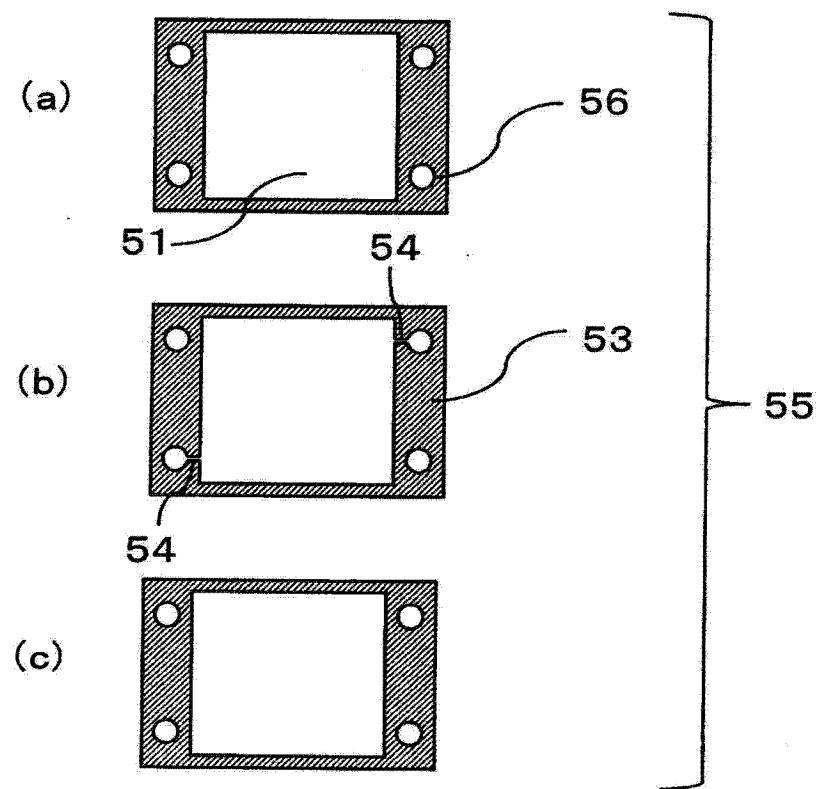


图 26

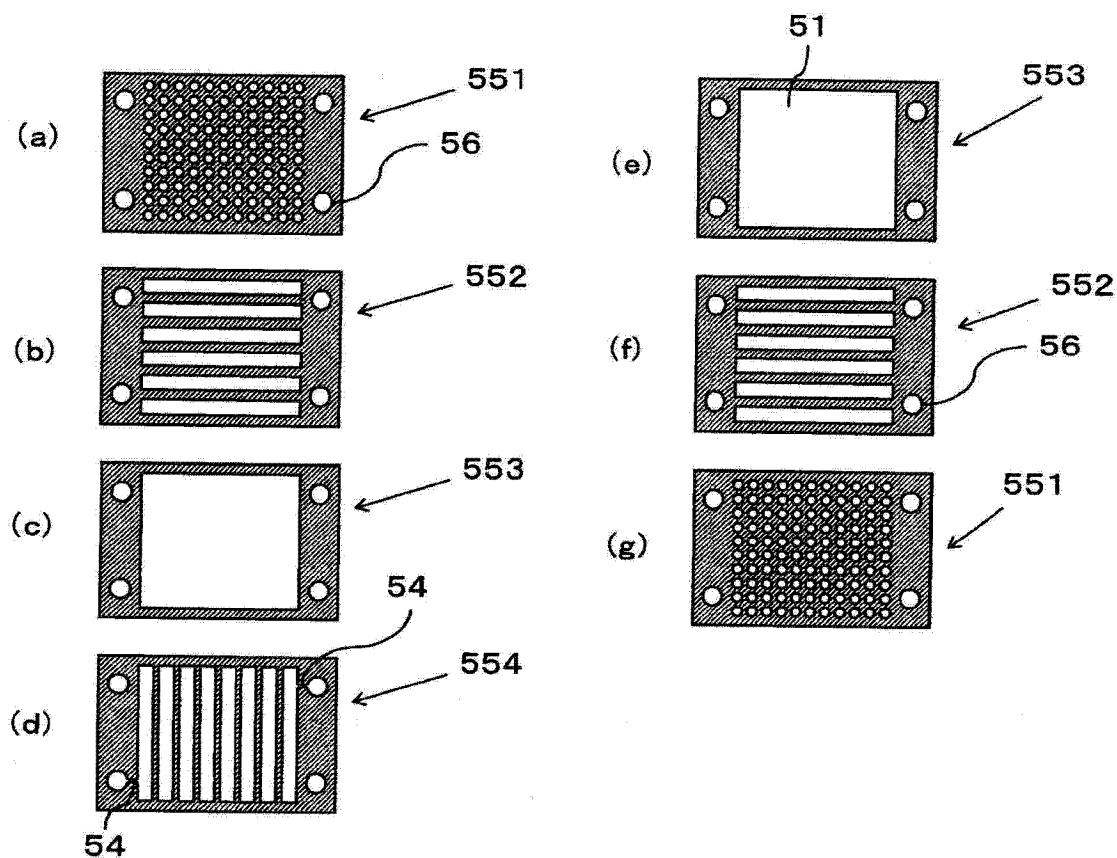


图 27

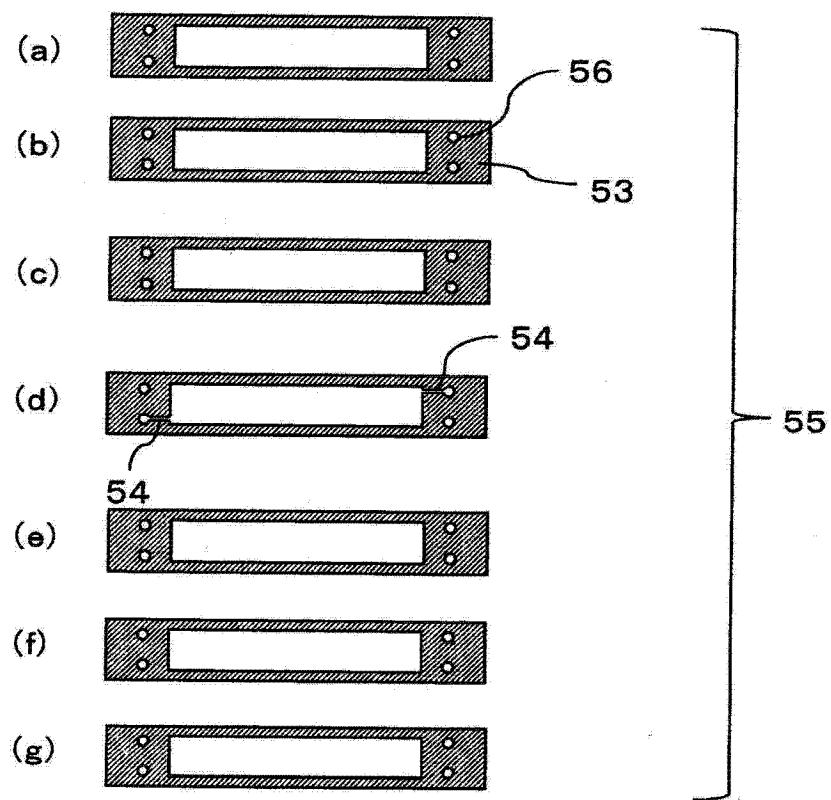


图 28

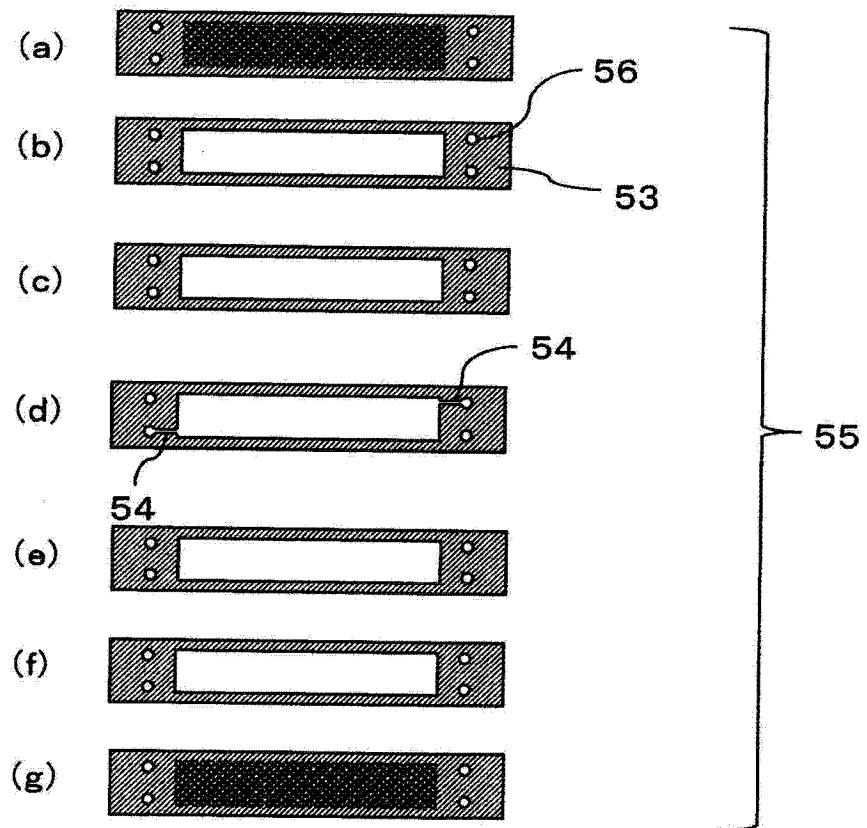


图 29

实施例 3

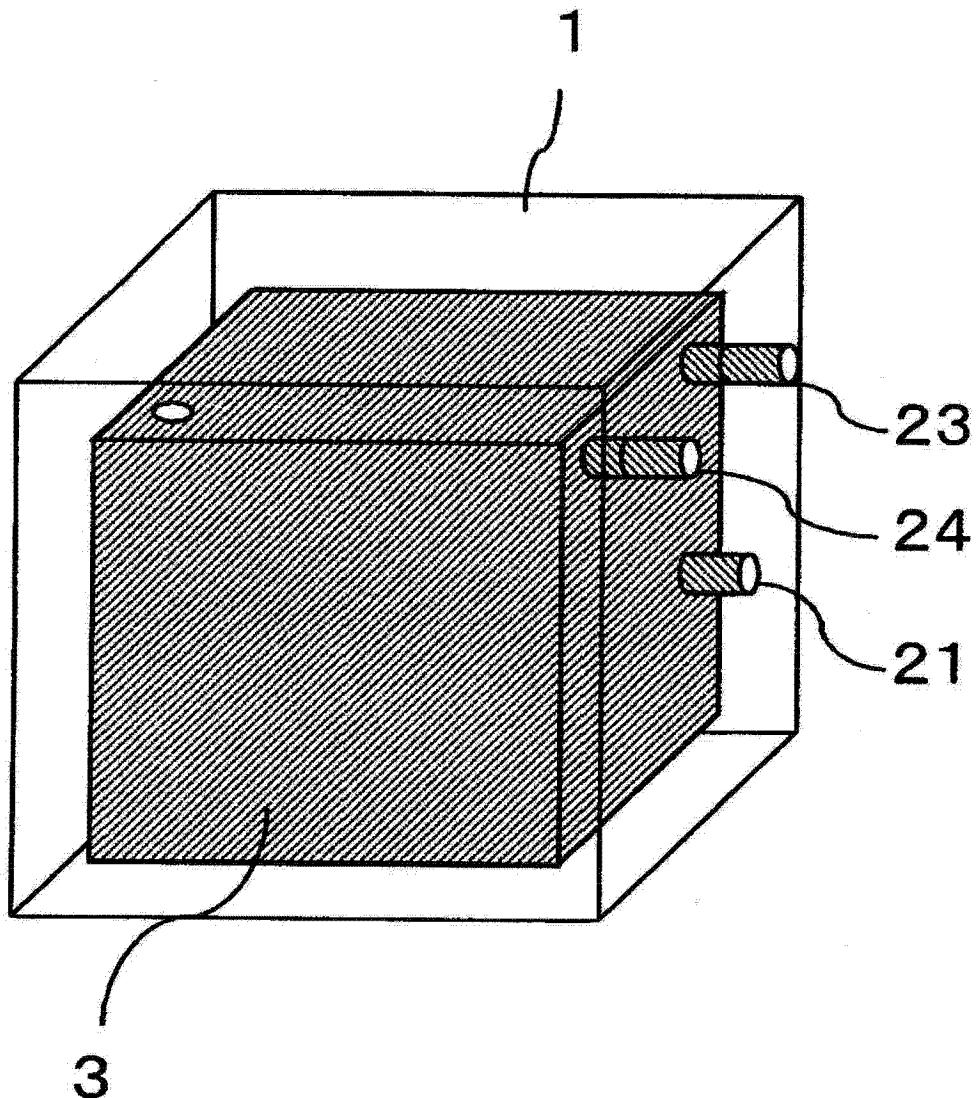


图 30

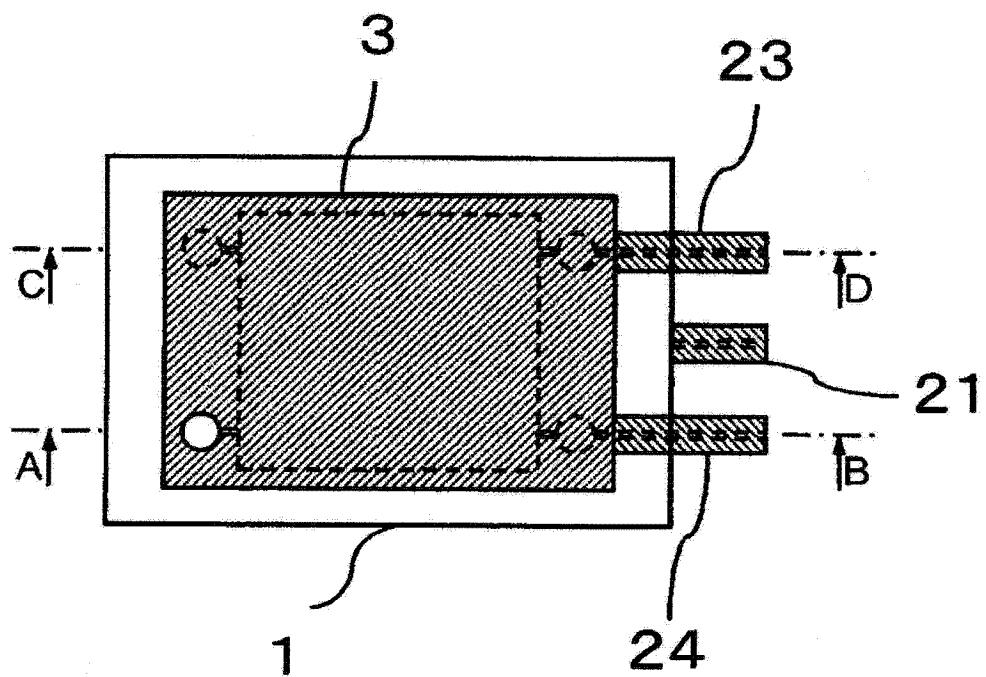


图 3-1

A-B 剖面

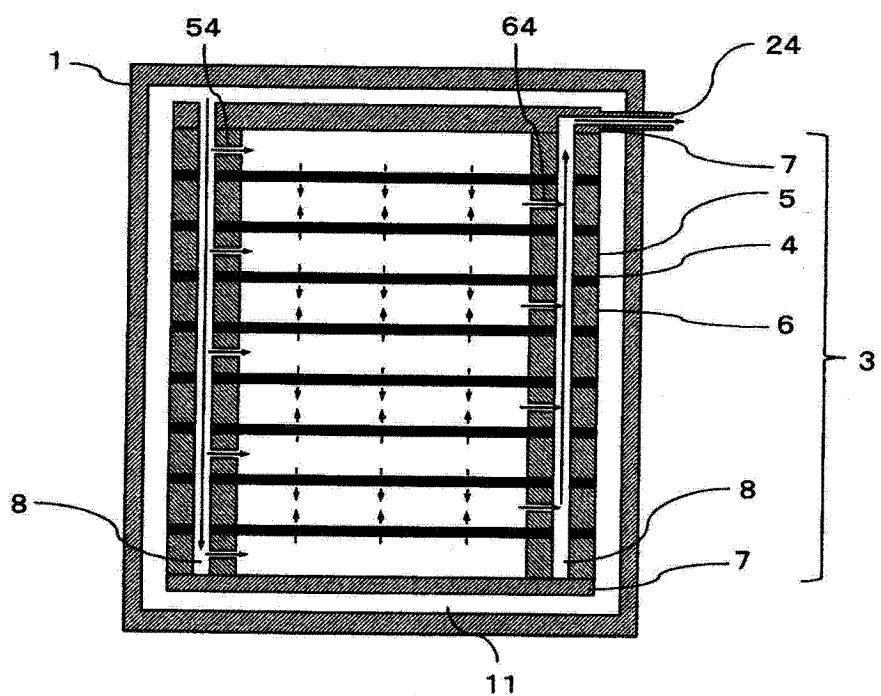


图 32

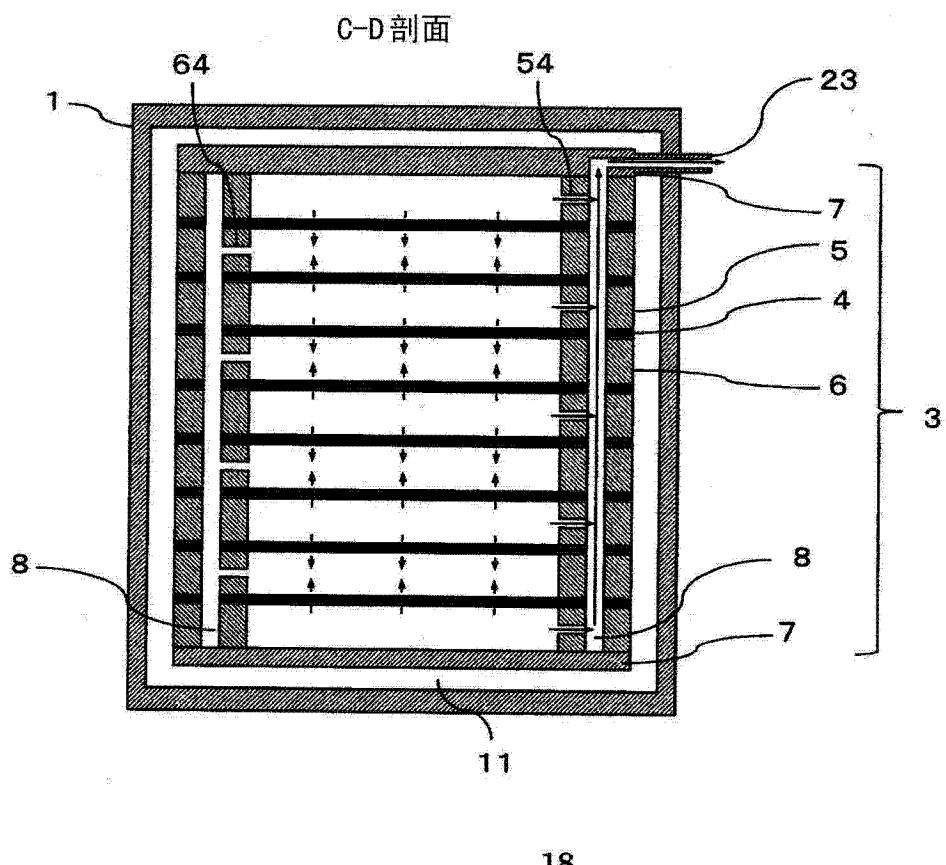


图 33

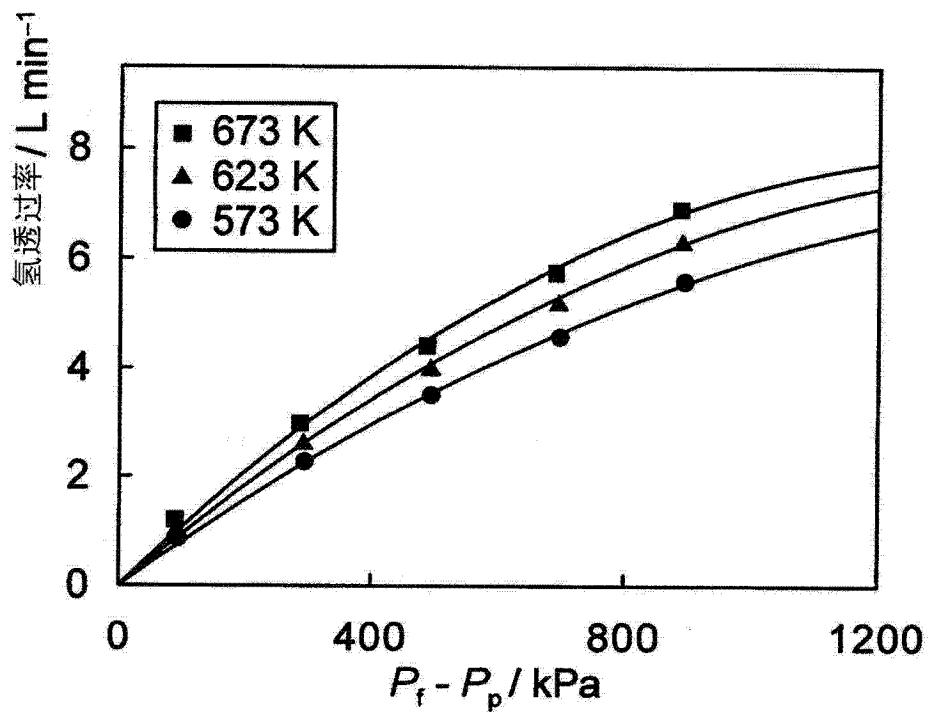


图 34

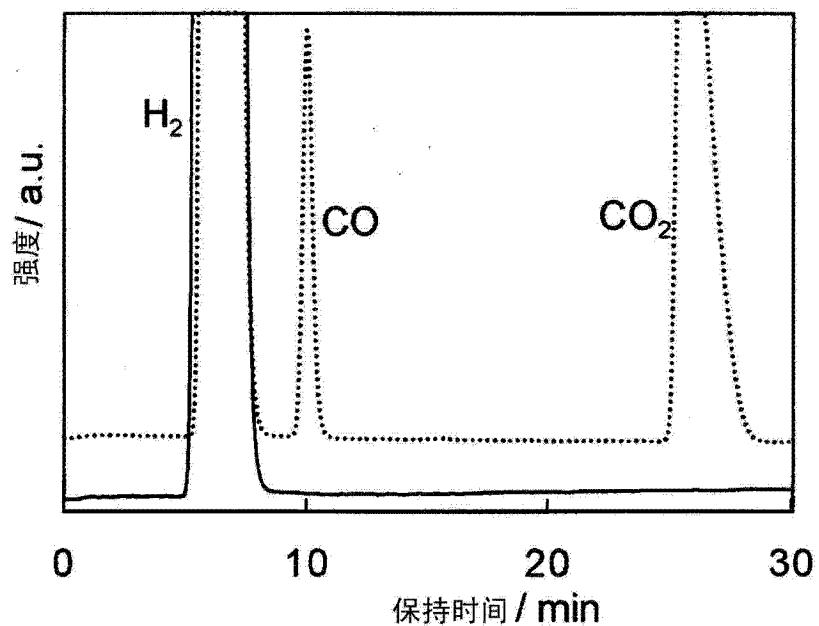


图 35

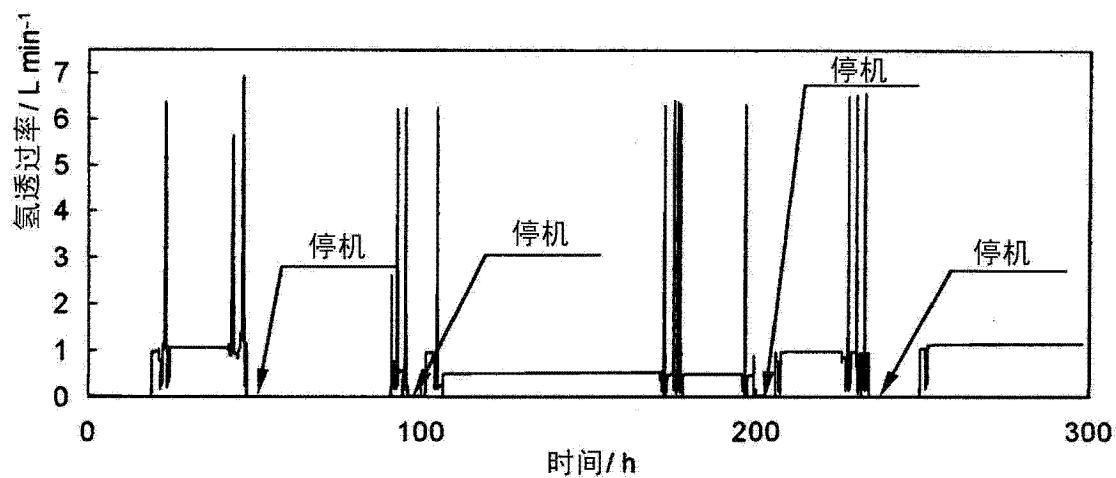


图 36