

(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2010-95422

(P2010-95422A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/56 Z	4 D 0 0 6
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 G 1 4 0
B O 1 D 53/22 (2006.01)	B O 1 D 53/22	
B O 1 D 65/00 (2006.01)	B O 1 D 65/00	
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-269253 (P2008-269253)
 (22) 出願日 平成20年10月19日(2008.10.19)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100118131
 弁理士 佐々木 渉
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 西岡 将輝
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
 ンター内

最終頁に続く

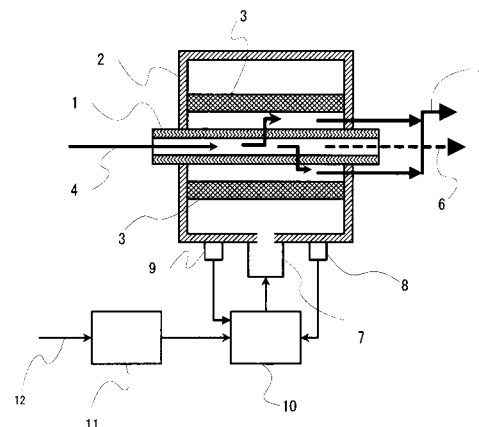
(54) 【発明の名称】 水素製造装置

(57) 【要約】

【課題】分散型、車載型に用いることが出来る小型の水素製造装置として、(1)不純物除去の性能が高く、(2)コールドスタート時の起動が早く、(3)負荷変動に対しても速やかに供給量を調整することが出来る、水素製造装置を提供する。

【解決手段】水素分離膜1を用いて原料ガス4から水素5を分離する水素製造装置であって、前記水素分離膜にマイクロ波を照射する手段7を有する水素製造装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素分離膜を用いて原料ガスから水素を分離する水素製造装置であって、前記水素分離膜にマイクロ波を照射する手段を有することを特徴とする水素製造装置。

【請求項 2】

前記水素分離膜が金属薄膜である請求項 1 に記載の水素製造装置。

【請求項 3】

前記水素分離膜が、円筒状の支持体の外表面または内表面に水素分離性能を有する金属薄膜を形成したものである請求項 1 又は 2 に記載の水素製造装置。

【請求項 4】

前記マイクロ波を照射する手段が共振空洞構造を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水素製造装置。

【請求項 5】

前記共振空洞構造として、円筒型共振空洞を有し、その内部に TM_{0n0} モード (n は 1 以上の任意の整数) 定在波、もしくは、同軸型共振空洞モードの定在波を励起するマイクロ波を照射する手段を有している請求項 4 に記載の水素製造装置。

【請求項 6】

水素分離膜を用いて原料ガスから水素を分離する水素製造方法であって、前記水素分離膜にマイクロ波を照射することを特徴とする水素製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素分離膜を用いて水素精製を行う水素製造装置と水素製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素利用が拡大する最近の社会状況において、天然ガスやバイオマスなど多種多様な原料を改質して燃料電池を始めとする各種の機器に必要な、純度の高い水素を供給できる分散型・コンパクトシステムが望まれている。しかしながら原料の多様化にともない、原料ガス中に水蒸気や二酸化炭素などの妨害ガスが水素製造時に大量に発生するため、パラジウム膜などの水素分離膜による不純物除去による高純度化の工程が必要となっている。特に、家庭用や車載用の燃料電池は、負荷変動が大きく、頻繁な始動・停止が行われるため、水素精製工程の迅速な起動や、水素精製量の迅速な制御が要求されている。

【0003】

一方、マイクロ波加熱を行う技術が近年提案されている。例えば、円筒内の流体をマイクロ波照射して均一に加熱する装置がある(特許文献 1)。しかし、この技術は誘電体円管を均一に加熱するものである。この技術では、水素分離膜としての機能を有するパラジウム膜などの金属薄膜は、マイクロ波を反射してしまうため加熱することができない。

【0004】

【特許文献 1】特開 2005-322582 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、分散型、車載型に用いることが出来る小型の水素製造装置として、(1) 不純物除去の性能が高く、(2) コールドスタート時の起動が早く、(3) 負荷変動に対しても速やかに供給量を調整、制御することが出来る、水素製造装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の課題は、下記的手段によって解決された。

(1) 水素分離膜を用いて原料ガスから水素を分離する水素製造装置であって、前記水素

10

20

30

40

50

分離膜にマイクロ波を照射する手段を有することを特徴とする水素製造装置。

(2) 前記水素分離膜が金属薄膜である(1)に記載の水素製造装置。

(3) 前記水素分離膜が、円筒状の支持体の外表面または内表面に水素分離性能を有する金属薄膜を形成したものである(1)又は(2)に記載の水素製造装置。

(4) 前記マイクロ波を照射する手段が共振空洞構造を有する(1)～(3)のいずれか1項に記載の水素製造装置。

(5) 前記共振空洞構造として、円筒型共振空洞を有し、その内部に TM_{0n0} モード(n は1以上の任意の整数)定在波、もしくは、同軸型共振空洞モードの定在波を励起するマイクロ波を照射する手段を有している(4)に記載の水素製造装置。

(6) 水素分離膜を用いて原料ガスから水素を分離する水素製造方法であって、前記水素分離膜にマイクロ波を照射することを特徴とする水素製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の水素製造装置は、高い不純物除去性能を有し、高速に起動することができ、さらに高精度に水素製造量を調整できる。水素製造量を応答速度よく制御することができるうえ、高いエネルギー効率で運転することができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の水素製造装置は、水素分離膜と、当該水素分離膜に均一にマイクロ波を照射するマイクロ波照射手段を有する。

水素分離膜としては、シリカ膜やカーボン膜、または、パラジウム、パラジウム合金、ニッケルジルコニア合金などの金属膜が利用される。分離性能や透過量の観点からは金属膜が好ましく、パラジウム膜、パラジウム合金膜が特に好ましい。膜厚は、通常、水素分離膜(水素透過膜)として用いられる厚さを特に制限なく選択することができるが、透過性能からは薄い膜が好ましく、耐久性の観点からは厚いものが望ましいとされている。マイクロ波加熱するうえでは $0.1 \sim 20 \mu m$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu m$ がより好ましい。

本発明において水素分離膜は、円筒状の支持体の外表面もしくは内表面に形成したものであることが好ましい。支持体は、多孔質などの水素を透過する材質のものをを用いる。具体的には、多孔質 α -アルミナ、多孔質ジルコニアなどの多孔質セラミックや、多孔質ステンレスなどの多孔質金属などがあげられ、多孔質セラミックが好ましい。円筒の大きさ、形状は、装置の目的等に応じ適宜定めることができる。

【0009】

本発明で用いるマイクロ波照射手段は、金属薄膜も加熱することができることを特徴とする。例えば、マイクロ波が導入される空間を円筒状の空洞共振器内に形成し、その中に水素分離膜を同軸的に配設することが好ましい。空洞共振器内に、大きさが円周に沿って一定で軸方向に対しても変化せず、向きが中心軸に平行な軸対称マイクロ波電界を発生させることによって水素分離膜を加熱する、共振空洞構造を用いることができる。

この共振空洞構造として、円筒型共振空洞を有し、その内部に TM_{0n0} モード(n は1以上の任意の整数で、半径方向に対し変化する次数を表し、好ましくは1である)定在波、もしくは、同軸型共振空洞モードの定在波を励起するマイクロ波を照射する手段を有することが好ましい。水素分離膜として有機系およびセラミック系の分離膜を用いる場合は、円筒型共振空洞が望ましく、金属膜を用いる場合は同軸型共振空洞を用いることが望ましい。なお、マイクロ波照射手段は円筒型共振空洞や同軸型共振空洞に限定されるものではなく、これ以外のマイクロ波照射手段も用いることができる。

マイクロ波照射の量は、水素分離膜の温度に合わせて自動的に調整されることが好ましい。照射方法は、連続的もしくはパルス的に照射することで水素分離膜の温度を安定に維持することが好ましい。波長は $900 MHz \sim 26 GHz$ が好ましく、ISMバンドとして工業的に使用が許可されている $902-928 MHz$ 、 $2.4-2.5 GHz$ 、 $5.725-5.875 GHz$ 、 $24-24.25 GHz$ がより好ましい。

10

20

30

40

50

水素精製量（水素製造量ともいう）の制御は、水素分離膜の温度検知を行い、これをもとにマイクロ波出力を調整して、加熱制御することにより行える。加えて、水素製造量検知を行えば、より高精度の制御が行える。

【0010】

本発明の水素製造装置においては、不純物として水素と分離除去できる成分としては、窒素、二酸化炭素、水などを分離できる。原料ガスとしては、炭化水素からの改質ガスなどを用いることができる。

【0011】

次に図面を参照して本発明をさらに詳細に説明する。

図1は、本発明の一実施形態を模式的に断面図で示した説明図である。不純物を含む水素ガス4を、円筒型（チューブ状）の水素分離膜1の内側に供給すると、水素は水素分離膜1を選択的に透過するため、水素分離膜1の外側に水素のみを導き出すことができる。内側には不純物が残るため、出口では高純度水素5と、不純物ガス6を分離することができる。

【0012】

本実施形態における水素分離膜1はパラジウム薄膜である。このパラジウム薄膜は金属であるため、マイクロ波を反射してしまう。そこで、本実施形態においては金属薄膜を加熱する方法として、同軸型空洞共振器2を用いる。特定の周波数を有するマイクロ波をマイクロ波供給導波管7から照射すると、金属製の水素分離膜1と、同軸型空洞共振器2の間で、定在波が形成される。この定在波の電界強度は、水素分離膜1と同軸型空洞共振器2表面ではほぼ0で、その中間の位置に極大を持つ。一方、磁界強度は水素分離膜1表面近傍で最大強度となり、電界強度の強いところで極小となる。また、水素分離膜表面軸方向では磁界強度分布は一定である。つまり、金属薄膜表面には強く、なおかつ金属表面では均一な磁界が形成される。この磁界により、金属内に電流が誘導され、金属薄膜はそれ自体が発熱する。薄膜自体が加熱されるため、水素分離膜は高速に温度制御することができる。

また、本発明においては必要に応じ電磁界強度検出器を用いることができる。本実施形態の装置に設けられた電磁界強度検出器9は、前述の定在波の形成を検出する役目を有する。また、この検出結果をもとに、適切な周波数を持つマイクロ波発振を制御することで、安定な定在波を維持させることができる。

【0013】

水素分離膜の表面温度を温度計測器8により検出し、その情報をもとにマイクロ波発信器・制御器10により、マイクロ波照射量を調整することで、高精度に水素分離膜の温度を制御することができる。水素製造時の水素分離膜の温度は150～700℃に加熱することが好ましく、200～500℃がより好ましい。

【0014】

水素製造量は、上記のように水素分離膜の温度の調整によって制御することができる。そこで、外部から指令される水素発生量指示信号12をもとに、水素発生量設定器11で水素分離膜の温度を計算することで、水素発生量を任意にかつ、高精度に制御することが可能となる。

最外周がアルミ製の同軸型空洞共振器2は、中心軸にパラジウム水素分離膜1を、その外側に石英ガラス管3を有する。不純物を含む水素4は、パラジウム水素分離膜1の内側から供給することができ、水素のみがパラジウム膜1内を透過したのち、石英ガラス管3とパラジウム水素分離膜1の間を通過して、高純度水素5として取り出すことが可能となる。

【0015】

上記実施形態において、パラジウム水素分離膜を、高速かつ高精度に調整することで、不純物除去性能が高く、コールドスタート時の起動が早く、負荷応答にも素早く追従でき、かつ高精度に水素製造量が調整できる、水素製造装置の実現が可能となる

【0016】

本発明の別の実施形態を図2に示す。図2は、図1の形態に対して、さらに安定した水素製造量を調整するために、水素発生量測定器13を組み込んだ構成である。図1と同符号は同じものを意味する。水素発生量測定器13で計測した水素製造量をもとに、水素分離膜の温度をフィードバック制御することにより、さらに安定性高く、高精度に高純度の水素製造が可能となる。

【実施例】

【0017】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

水素分離膜としてパラジウム薄膜を作製し、これを用いて図1に示す装置でマイクロ波照射を行った。

図3は本実施例で用いたパラジウム水素分離膜の構造を模式的に示す断面図である。多孔質 α -アルミナの基材14上に γ - Al_2O_3 -YSZ層15を形成させ、この層15の内部にパラジウムめっきを施し、パラジウムめっき層16（めっき量0.037g）を設けた。通常のパラジウム水素分離膜に対して、膜の耐久性を向上させるため、特開2006-95521号公報に記載された、細孔内にパラジウムをめっきした無眼compore-fillタイプのチューブ型パラジウム水素分離膜を用いた。Pore-fillタイプのチューブ型パラジウム水素分離膜の製法を以下に示す。

【0019】

パラジウム水素分離膜は、基材となる外径10mm、内径6mm、長さ20cmの多孔質 α -アルミナチューブの外側表面にめっき法で製膜を施した。基材チューブの片側を閉じるため、外径6mmのアルミナ緻密管を耐熱セラミック接着剤で封止を行った。パラジウム水素分離膜をめっきする部分の長さを中心部110mmとし、それ以外の部分はガラスでシールした。ガラスシールは α -テルピネオールとエチルセルロースおよび粉ガラスを混合したガラスペーストを調整し、中心部の110mmを除いて、ガラスペーストを塗布し、1150℃、20分間保持し焼成した。

その後、ガラスシールを行っていない中心部に γ - Al_2O_3 -YSZ層を形成させた。 γ - Al_2O_3 -YSZ層は、 γ - Al_2O_3 :YSZ:ポリビニルアルコール:ポリエチレングリコール:純水を1.35:1.35:1:0.3:96の混合比で調整した溶液に、ガラスシールを行った基材を10秒間浸漬させた後温度40℃、湿度60%下で6時間乾燥させた。その後500℃、3時間で焼成した。

先に形成した γ - Al_2O_3 -YSZ層内にめっきの核となるパラジウム微粒子を分散させるため（シーディング）、以下のシーディング処理を8回繰り返した。

【0020】

シーディング処理

- (1) 0.4%の酢酸パラジウムを含んだクロロホルム溶液に、15分間浸漬
- (2) 乾燥
- (3) 2Mのヒドラジンに浸し還元
- (4) 純水で洗浄後
- (5) 110℃の乾燥機で乾燥

【0021】

シーディングが終了したら再び γ - Al_2O_3 -YSZ溶液に10秒間浸漬させ乾燥後、600℃、3時間で焼成した。

シーディングを行った基材のめっきは、酢酸パラジウム0.02M、アンモニア（2M）、次亜リン酸（1M）およびギ酸（2M）に調整しためっき浴を用いた。50℃に保持しためっき浴中に、真空ポンプでチューブ内側を-0.4kPaに減圧したチューブを浸漬させ、チューブ外側からめっき液を吸引することで、パラジウムめっきを行った。めっき後、チューブは550℃、3時間焼成を行った。パラジウムめっきおよび焼成は計4回行った。4回のめっきの合計時間は36.5分であった。

【0022】

10

20

30

40

50

図4に、作成したパラジウム水素分離膜の温度に対する窒素透過流束、図5に、温度に対する水素透過流束を示す。各透過流束は、水素分離膜の外側に0~400kPaに加圧した窒素もしくは水素を供給したとき、水素分離膜の内側に流入したガス流量を測定した結果から、50kPa加圧時の各温度における単位時間、単位面積に単位圧力加えたときの透過流束を計算した。例えば300℃では、窒素は $1.1 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ しか透過しないが、水素は $1567 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ 透過しており、1500倍の水素選択率が実現できている（温度に対する、パラジウム水素分離膜の不純物除去による水素分離係数のグラフを図6に示した）。また、分離膜の温度が高くなると、水素透過流束が比例的に増えることから、分離膜温度を変化させることで水素透過量を調整できることがわかる。

【0023】

この同軸型空洞共振器の中央に取り付けてある、導波管からマイクロ波を照射したときの水素分離膜の温度変化を図7に示す。設定温度として、破線で示すようなプログラムを行った。プログラムは、最初300秒までは、水素分離膜温度を100℃と設定し、300秒~420秒の間に250℃昇温し、その後300秒間250℃を維持した。その後一旦150℃に温度を下げ、再び200℃と、温度の上下を繰り返している。実際の水素分離膜の温度変化は実線で示す。設定温度と実際の水素分離膜温度には大きな乖離はみられず、温度制御性が高いことが認められる。また、70℃/分の速さで昇温ができており、高速な起動操作ができることがわかる。

【0024】

この温度プログラムで水素分離制御を行った場合どのような水素製造量を得られるか、図5の結果を基にシミュレーションを行った結果を図8に示す。

図5より水素透過流束と水素分離膜温度の関係は、

$$\text{水素透過流束} = 5.48 \times 10^{-9} \times \text{水素分離膜温度} \quad (\text{式1})$$

と表すことが出来る。この関係式を用い、図7に示す温度プログラムで水素分離膜を加熱したときの水素透過流束は図8で示されるようになると予測できる。この予測結果から、始動後100秒で水素透過流束 $450 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ を得ることが出来る。300秒後には、急激な負荷変動を想定し、水素透過流束を上昇させている。3倍の水素透過流束である $1280 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ を得ることも100秒以内に達成できていることがわかる。このことより、マイクロ波照射によるパラジウム水素分離膜の温度制御をすることで、始動速度の高速化や、急激な負荷変動への応答が実現可能であることが示された。

【0025】

マイクロ波加熱により最高250℃に加熱したサンプルについて、マイクロ波照射前後の透過流束を調べた結果を図9に示す。マイクロ波照射によって水素透過流束は大きく変化していない。マイクロ波照射による水素分離膜のダメージは発生しないことが確認できる。

【0026】

以上の実施例より、本発明の水素製造装置は、高い不純物除去性能を有し、高速に起動することができ、負荷変動などに対しても、高精度に水素製造量を調整できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の一実施形態を模式的に断面図で示した説明図である。

【図2】本発明の他の実施形態を模式的に断面図で示した説明図である。

【図3】実施例で用いたパラジウム水素分離膜の構造を模式的に示す断面図である。

【図4】実施例で作成したパラジウム水素分離膜の温度に対する窒素透過流束を示すグラフである。

【図5】実施例で作成したパラジウム水素分離膜の温度に対する水素透過流束を示すグラフである。

【図6】温度に対する、パラジウム水素分離膜の不純物除去による水素分離係数のグラフである。

10

20

30

40

50

【図 7】導波管からマイクロ波を照射したときの水素分離膜の温度変化を示すグラフである。

【図 8】実施例の温度プログラムで水素分離制御を行ったときの水素製造量のシミュレーション結果を示すグラフである。

【図 9】マイクロ波加熱により最大250℃に加熱したサンプルに対し、マイクロ波照射前後の透過流束を調べた結果を示すグラフである。

【符号の説明】

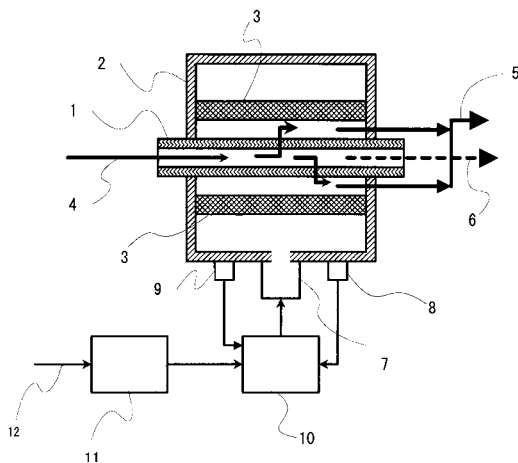
【0028】

- 1 水素分離膜
- 2 同軸空洞共振器
- 3 石英管
- 4 不純物を含んだ水素ガス
- 5 高純度水素
- 6 不純物ガス
- 7 マクロ波供給導波管
- 8 温度計測器
- 9 電磁界強度検出器
- 10 マイクロ波発振器・制御器
- 11 水素発生量設定器
- 12 水素発生量指示信号
- 13 水素発生量測定器
- 14 α -アルミナ基材
- 15 γ - Al_2O_3 -YSZ層
- 16 パラジウムめっき層

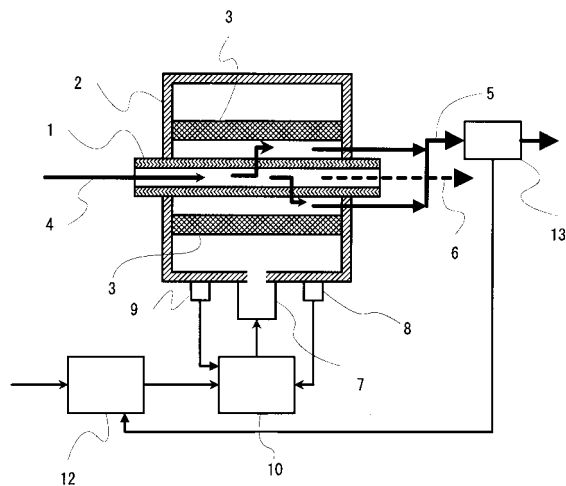
10

20

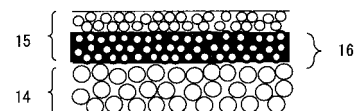
【図 1】



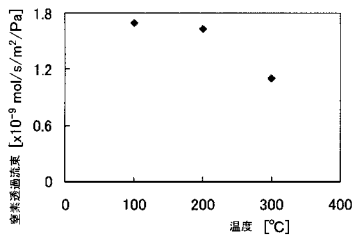
【図 2】



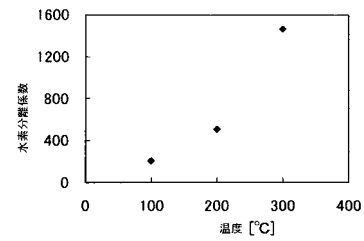
【図 3】



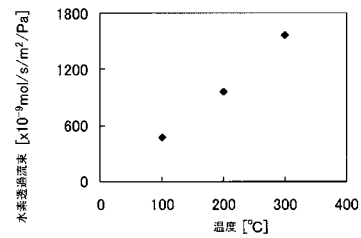
【図 4】



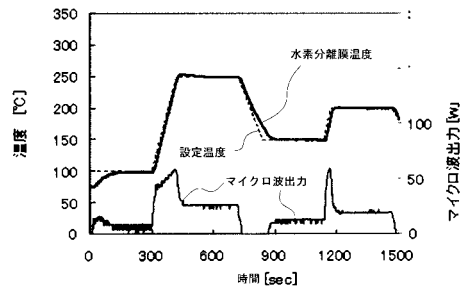
【図 6】



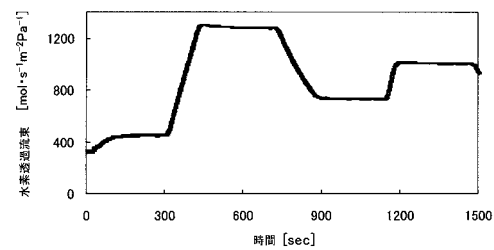
【図 5】



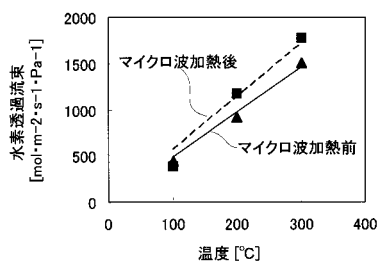
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 0 1 D 69/04 (2006.01) B 0 1 D 69/04

(72)発明者 佐藤 剛一
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内
(72)発明者 濱川 聡
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内
(72)発明者 井上 朋也
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内
(72)発明者 和久井 喜人
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内
(72)発明者 長谷川 泰久
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内
F ターム(参考) 4D006 GA41 HA22 JA51A KA31 KB03 KE16P KE16Q KE16R MA02 MA07
MA31 MC02X MC03 MC05 PA05 PB63 PB64 PB65 PB66 PC80
4G140 FA02 FB02 FB04 FB06 FC01 FE01