

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4853617号  
(P4853617)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B	3/56	(2006.01)	C O 1 B	3/56	Z
CO 1 B	3/32	(2006.01)	C O 1 B	3/32	A
BO 1 D	53/22	(2006.01)	C O 1 B	3/32	Z
BO 1 D	63/08	(2006.01)	B O 1 D	53/22	
BO 1 D	71/02	(2006.01)	B O 1 D	63/08	

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-324653 (P2005-324653)

(22) 出願日

平成17年11月9日 (2005.11.9)

(65) 公開番号

特開2007-131471 (P2007-131471A)

(43) 公開日

平成19年5月31日 (2007.5.31)

審査請求日

平成20年10月30日 (2008.10.30)

(73) 特許権者 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 高村 光喜

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三

菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

(72) 発明者 生駒 太志

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三

菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素精製モジュール

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

パラジウム合金水素透過膜がシール部を介して直接、または当て板を用いて貼付けされてなる基本セルを複数枚組み合わせてなる水素精製モジュールであって、基本セルが邪魔板と該シール部、または当て板において一体化しており、該基本セルとして該邪魔板が一方の側に切り欠きを有する基本セル1が少なくとも三つ以上と、該邪魔板が両側に切り欠きを有する基本セル2とが用いられ、二つの該基本セル1に挟まれて設けられる該基本セル2の数が、水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって、段階的に小さくなる水素精製モジュール。

## 【請求項 2】

パラジウム合金水素透過膜がシール部を介して直接、または当て板を用いて貼付けされてなる基本セルを複数枚組み合わせてなる水素精製モジュールであって、基本セルが邪魔板と該シール部、または当て板において一体化しており、該基本セルとして該邪魔板が一方の側に切り欠きを有する基本セル1が少なくとも三つ以上と、該邪魔板が両側に切り欠きを有する基本セル2とが用いられ、二つの該基本セル1に挟まれて設けられる該基本セル2の数が、水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって、段階的に大きくなる水素精製モジュール。

## 【請求項 3】

前記膜がパラジウムと銀または銅との合金を主成分とする膜である請求項1又は2記載の水素精製モジュール。

**【請求項 4】**

水素精製用原料ガスとして、メタノールまたはジメチルエーテルを改質して得られる水素含有ガスを使用する請求項1～3のいずれかに記載の水素精製モジュール。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、パラジウム合金水素透過膜を用いた水素精製モジュールに関する。水素ガスは、例えばアンモニア合成、各種有機化合物の水素化、石油精製、脱硫などの化学工業用、更に冶金工業用、半導体工業用に多く使用されている。また、最近では燃料電池技術の進展により、新しいエネルギー源としても期待されており水素ガスの需要は益々増大の傾向にある。10

**【背景技術】****【0002】**

水素含有ガスから精製水素を製造する手段としては、一般的には PSA（圧力スイング吸着法）によってより純度の高い水素を取り出す方法が採用されている。PSAは吸着剤を充填した複数の吸収塔と、これらの入出口を制御する多数の自動弁から構成される複雑な装置である。

**【0003】**

水素を含有するガスは、たとえば液化石油ガス（LPG）、天然ガスおよびナフサなどの炭化水素、またはメタノールなどを水蒸気改質する方法で製造することが一般的である。水蒸気改質法には外部から熱供給する方法のほか、触媒層内で原料の一部を燃焼させる部分酸化法やオートサーマル法などのバリエーションがあるが、何れも製造された水素含有ガスは300～1000程度の高温で、組成として水分を含んでいる。20

**【0004】**

しかしながら、PSAを用いて水素を精製するためにはこうして得られた水素含有ガスを一旦冷却し、改質ガス中の水分を除去する必要があるため、水素製造装置は複雑で大がかりなものとなり、小型化・簡略化が阻害され、エネルギー利用の見地からも好ましいものではない。

**【0005】**

パラジウム合金水素透過膜、すなわちパラジウムを主成分とし、主な合金成分として銀や銅などを含む合金の膜は水素を選択的に透過させる性質を持ち、水素を含有する気体から非常に高純度の水素を得ることができる。この際、水素の透過速度は温度に比例し、実用的な水素透過能を得るために200から500程度の高温で使用することが望ましい。30

**【0006】**

また、水素含有ガスに含まれる水分は水素の分圧を引き下げるためにパラジウム合金水素透過膜における水素回収率を低下させるが、水分の存在自体がパラジウム合金水素透過膜の機能には影響しないため、必要な水素回収率が得られる場合には、PSAに対して適用するような水素含有ガスの冷却および水分の除去を省略することができ、水素製造装置の小型化、簡略化、効率化に貢献する。40

**【0007】**

上記の如く、パラジウム合金水素透過膜を用いた水素精製装置は水素製造システムの小型化、簡略化、効率化に貢献することが期待できるが、高い容積効率と利用効率とを両立させた水素精製装置を実現することは難しかった。

**【0008】**

例えば、パラジウム合金水素透過膜を使用した水素精製装置（特許文献1参照）では、パラジウム合金の変形破壊を防ぐため、パラジウム合金 자체を細管状に成型して使用しているが、この場合、パラジウム合金水素透過細管に自立強度を持たせるために膜厚が大きくなり、水素透過の低下を招く上、装置容積当たりの有効膜面積を大きくすることが難しく、高効率の装置を実現することは難しかった。50

**【0009】**

また、パラジウム合金水素透過膜の膜面積当たりの水素透過量を増やすために薄膜状に成型して使用する装置では、薄膜化した水素透過膜が、表裏の水素分圧差や温度、水素吸収により破壊されないために、多孔質基材上に薄膜を貼付、あるいはメッキなどの手段を用いて直接製膜して水素透過基本セルを構成させ、この水素透過基本セルを複数積層することで水素透過モジュールを形成させることができる（特許文献2参照）。しかしながら、水素透過基本セルの厚さが大きくなり、なおかつ基本セルに貼付された水素透過膜を効率良く利用するためにはガスの流れを制御する邪魔板を配置する必要がある（特許文献3参照）など、容積効率の向上には課題が残った。

【特許文献1】特開平1-145302号公報

10

【特許文献2】特表2002-530837号公報

【特許文献3】特開2002-201004号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明が解決しようとする課題は、高い容積効率と高い水素精製効率とを両立させることができる水素精製モジュールを提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明者らは上記の如き課題に対して鋭意検討した結果、パラジウム合金水素透過膜を両面に配置した水素透過基本セルを複数枚組み合わせてなる水素精製モジュールにおいて、水素透過基本セル自体に邪魔板の機能を持たせることによって、水素精製モジュールの容積効率を高めるとともに、水素含有ガスの流路と流速を制御し、高い水素精製効率が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、つぎのとおりである。

(1) パラジウム合金水素透過膜を両面に配置した基本セルを複数枚組み合わせてなる水素精製モジュールであって、基本セルが邪魔板と一体化した水素精製モジュール。

(2) 水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって、邪魔板の切り欠きによって流路を折り返す度に流路当たりの前記膜面積が段階的に小さくなる(1)記載の水素精製モジュール。

(3) 水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって、邪魔板の切り欠きによって流路を折り返す度に流路当たりの前記膜面積が段階的に大きくなる(1)記載の水素精製モジュール。

(4) 前記膜がパラジウムと銀または銅との合金を主成分とする膜である(1)記載の水素精製モジュール。

(5) 水素精製用原料ガスとして、メタノールまたはジメチルエーテルを改質して得られる水素含有ガスを使用する(1)記載の水素精製モジュール。

**【発明の効果】****【0012】**

パラジウム合金水素透過膜を用いたセルを複数枚組み合わせた水素精製モジュールにおいて、モジュールを構成する基本セルを邪魔板と一体化することで、水素透過膜上のガス流速を水素透過に最適な値に保ち、水素精製効率を最大限確保することができる。水素製造装置の小型化、簡略化、制御の容易化、省エネルギー化を図る上で有利に水素ガスを製造することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0013】**

本発明の水素精製モジュールは、基本セルの両面にパラジウム合金水素透過膜を配置し、当該水素透過膜を通じて精製水素を内部へ透過させたのち、導管にて外部へ導出させる仕組みを持つ基本セルを複数枚組み合わせたものであって、当該モジュールで使用する基本セルが、それ自体、邪魔板の機能を有する構造を持つことによって、モジュール内のガス流れを複数パス折り返しさせることのできる機能を持つものである。

20

30

40

50

## 【0014】

本発明の水素精製モジュールは、パラジウム合金水素透過膜を両面に配置した基本セルを通常複数枚積層した構造をとるが、積層させる基本セルの枚数に制限はなく、もっとも単純なものは一枚のセルを以て完結させるもので、それ以上は用意できる基本セルの規模と必要とする水素精製システムの規模、機器の経済性、原料ガスに含まれる水素の分圧と期待する回収率から適当な規模、枚数を選べばよい。当該基本セルから導管を通じて導出された精製水素は当該基本セル間を結ぶ集合導管により水素精製モジュールの外へ導出される。

## 【0015】

当該モジュールにおいて、水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に小さくすることによって、パラジウム合金水素透過膜表面のガス流速を一定以上に保つことができる。また、水素精製用原料ガスの入口側から出口側に向かって流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に大きくすることで、出口側に近づき水素分圧が低下した原料ガスからも効率良く水素を回収することができる。10

## 【0016】

本発明において用いられるパラジウム合金水素透過膜基本セルは、両面にパラジウム合金水素透過膜を配置し、当該基本セルの外側を水素含有ガスが流通し、パラジウム合金水素透過膜を透過した高純度の精製水素のみを当該基本セル内部に導入する方式をとる。パラジウム合金水素透過膜は直接、あるいは当て板を用いた溶接、レーザー溶接、拡散接着など既知の方法により原料ガス側と精製水素側を隔離するようにシールし、当該基本セルはパラジウム合金水素透過膜による水素の透過を極力阻害しない方法、たとえば金属やガラス、あるいはセラミックスなどの多孔質の支持体により、原料ガス側と精製水素側の差圧に耐えられるようにパラジウム合金水素透過膜を支持する。このような支持体には、多孔質の焼結金属やセラミックス、金属や非金属の網類など、一般的な材料を使用できる。20

## 【0017】

本発明においては基本セル当たりのパラジウム合金水素透過膜の有効面積を最大するために、精製水素導管を基本セルの側面に設置することが望ましい。基本セルにおける導管の配置位置は、本発明になんら影響を与えるものではなく、基本セルを連結してモジュールを製作する場合の加工性を考慮して適宜設計される。基本セルの形状については、例えば同心円状に成型したパラジウム合金水素透過膜を貼付した基本セルを中心部の精製水素導管にて結合する場合や、基本セルの形状が円形でない場合などを含め、水素精製モジュールを構成する基本セル自体が邪魔板の機能を有していればよく、特に制限を受けない。30

## 【0018】

本発明に用いられるパラジウム合金水素透過膜は、パラジウムと銅または銀との合金を主成分とする膜である。パラジウム合金の組成は水素透過能、被毒成分への耐久性、伸縮疲労への耐性、最適運転温度などから最適なものを選択できるが、パラジウムの含有量は合金重量に対して好ましくは30～100重量%、より好ましくは40～90重量%、特に好ましくは50～80重量%である。また、これらのパラジウム合金に対して、種々の特性を向上させる目的でその他の成分を添加してもよい。40

## 【0019】

本発明に用いられるパラジウム合金水素透過膜の厚さには特に制限は無いが、水素透過量は理想的には膜の厚さに反比例するため、できるだけ薄くすることが好ましい。パラジウムの実使用量や膜の実用強度、水素透過能を勘案すると、1μm～100μmの膜が好適に利用できる。

## 【0020】

本発明に使用するパラジウム合金水素透過膜の操作温度は、水素透過能や膜の耐久性から、好ましくは100～800、より好ましくは150～700、特に好ましくは200～500の範囲となる。そのため、原料ガスはこの運転温度範囲に制御する50

必要があり、原料ガスの温度が低い場合には加温、高い場合には冷却して使用することとなる。本発明の水素精製モジュール自体は、熱のロスを防ぐために保温または加温措置を備える必要がある。

#### 【0021】

本発明による水素精製モジュールを用いて水素を精製する場合には、パラジウム合金水素透過膜の表裏において、原料ガス側と製品水素側との間に水素の分圧差を与える必要がある。要求される製品水素圧力よりも高い水素分圧を原料ガス側に与えるため、不純物を含む原料ガス側の全圧は更に高くなり、水素透过膜を挟んだ全圧差は更に高くなる。しかし、使用するパラジウム合金水素透過膜は薄膜化して使用するため、耐久性と水素回収率を考慮して、全圧差は慎重に設定する必要がある。

10

#### 【0022】

パラジウム合金水素透過膜による水素の透過量Qは、一般的に  $Q = K \cdot A \cdot (P_1 - P_2)$  で示される。ここでKは水素透過に係る定数であり、Aはパラジウム合金水素透過膜の有効面積、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ原料ガス側の水素分圧と精製側の水素分圧である。水素の分圧差が低下した場合、Qを確保するにはAを増してやることが有効であることが分かる。よって本発明の水素精製モジュールにおいては、有効面積Aを増加させる手段として、邪魔板の切り欠き配置の変更によって流路を折り返す度に流路当たりの基本セル数を増やすことができる。

#### 【0023】

また、パラジウム合金水素透過膜の性状によっては、膜表面のガス流速に水素透過量が比例するものがあるため、こうした膜を用いて効率よく水素精製を進行させる場合には、邪魔板の切り欠き配置の変更によって流路を折り返す度に流路当たりの基本セル数を減らすこともできる。

20

#### 【0024】

水素精製モジュールの用途は、水素を含有する原料ガスから、高純度の水素を分離精製する用途であれば制限は無い。水素を含有する原料ガスとしては、例えば、メタノールやジメチルエーテルまたはメタンなどの炭化水素類を改質して得られるガス、アンモニアを分解して得られるガス、水の電気分解により得られるガス、あるいはこれらの原料ガスからPSAなど既存の水素精製工程を経て得られたガスなどが挙げられる。

#### 【0025】

30

メタノールまたはジメチルエーテルの改質反応温度は200～500の範囲にあり、本発明に使用するパラジウム合金水素透過膜の好ましい操作温度範囲にほぼ一致する。そのため、原料ガスの温度制御を容易に行うことが出来、本発明に使用する原料ガスとして他の原料ガスよりも適している。

#### 【0026】

つぎに、本発明について以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0027】

パラジウム合金水素透過膜1は、基本セル(図1)の両面に貼付されている。シール部2は直接、あるいは当該板を用いた溶接、レーザー溶接、拡散接着など既知の方法により原料ガス側と精製水素側を隔離するようにパラジウム合金水素透過膜1をシールしている。パラジウム合金水素透過膜1の下側、すなわち基本セルの内部にはパラジウム合金水素透過膜を支持する多孔質の焼結金属やセラミックス、金属や非金属の網類などを配置する。

40

#### 【0028】

パラジウム合金水素透過膜1を通じて精製された水素は導管3によって基本セルから導出され、集合導管部4で当該基本セルと上下に配置された他の基本セルからの製品水素と合流する。邪魔板部5によって基本セル表面を流れる原料ガスの流れ方向を制御する。

#### 【0029】

50

水素精製モジュールの製作性を向上させるために、集合導管4が基本セルを一枚おきに結合する場合には、邪魔板部5には集合導管4を貫通させるための穴7を設けることができる。図3は図1と同様の基本セルであるが、集合導管の方位を図1から90度変更している。

#### 【0030】

図2は図1を横から見た図であり、パラジウム合金水素透過膜1と邪魔板部5、導管3、集合導管4の位置関係を示している。

#### 【0031】

図6に水素精製モジュールの実装模式図を示す。水素精製モジュールは、原料ガス供給ノズル8および水素回収後の残存ガスを排出するブリードノズル9を備えた格納容器10内に、図1または図3の基本セル11を、邪魔板切り欠き部が交互に配置されるように積層している。容器10には、図では省略されているが、精製水素を集めた集合導管の出口ノズルが必要となる。パラジウム合金水素透過膜の使用には、所定の温度条件が必要となるので、原料ガスは該膜に接触する以前に、あるいは膜と接触する過程において、所定温度への調節が必要となる。温度調節の手段としては、原料ガス供給ノズル8以前にヒータなどの温度制御装置を設け、容器10には保温材などの断熱手段を設ける、あるいは両者に温度制御装置を設ける、などの処置をとる。

図4および図5は、邪魔板の両側に切り欠きを設けた基本セルにおいて、集合導管の配置が90度異なる場合の模式図を示している。

#### 【0032】

水素精製モジュールにおいて、原料ガスの入口側から出口側に向かって、流路を折り返す度に流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に小さく、あるいは大きくするには、邪魔板の切り欠きを両側に設けた基本セルを水素精製モジュール内に配置することで実現する。図7に示すように流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に大きくした場合には、合計した該膜面積が同一の場合でも、流路当たりの膜面積を等しくした場合にくらべて水素回収率が0.1~5%程度向上する。

#### 【0033】

一方、図8に示すように流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に小さくした場合には、水素精製モジュール内を原料ガスが水素分圧を低下させながら流れいくにつれ、パラジウム合金水素透過膜表面におけるガス流速が増加する。使用するパラジウム合金水素透過膜の水素透過能力が、膜表面におけるガス流速に比例する特性を持つ場合には、水素分圧の低下した原料ガスからの水素回収率を向上させ、合計した該膜面積が同一の場合でも、流路当たりの膜面積を等しくした場合にくらべて水素回収率が向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】パラジウム合金水素透過膜を貼付した基本セルの模式図。

【図2】パラジウム合金水素透過膜を貼付した基本セルの模式図(図1の横方向)。

【図3】パラジウム合金水素透過膜を貼付した基本セルの模式図(ノズル位置90度違い)。

【図4】パラジウム合金水素透過膜を貼付した基本セルの模式図(切り欠き両方向)。

【図5】パラジウム合金水素透过膜を貼付した基本セルの模式図(切り欠き両方向、ノズル位置90度違い)

【図6】流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を等しくした場合の水素精製モジュールの構成模式図。

【図7】邪魔板の切り欠きによって流路を折り返す度に流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に大きくする場合の水素精製モジュールの構成模式図。

【図8】邪魔板の切り欠きによって流路を折り返す度に流路当たりのパラジウム合金水素透過膜の面積を段階的に小さくする場合の水素精製モジュールの構成模式図。

#### 【符号の説明】

10

20

30

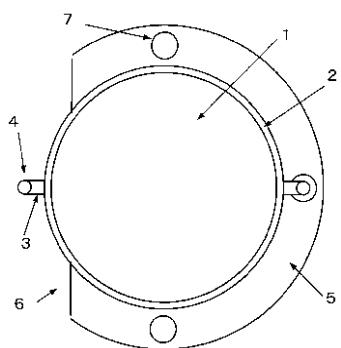
40

50

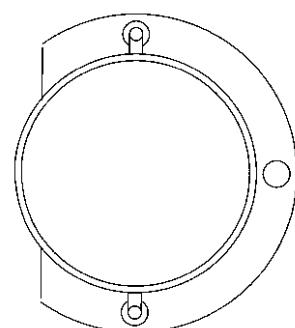
## 【0035】

1. パラジウム合金水素透過膜  
 2. 水素透過膜シール部  
 3. 製品水素導管  
 4. 製品水素集合導管  
 5. 邪魔板部  
 6. 切り欠き部  
 7. 製品水素集合導管貫通口  
 8. 原料ガス供給ノズル  
 9. プリードガス排出ノズル  
 10. 格納容器  
 11. 基本セル  
 12. 切り欠き両方向付き基本セル
- 10

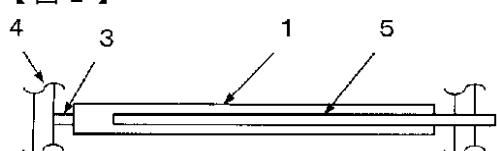
【図1】



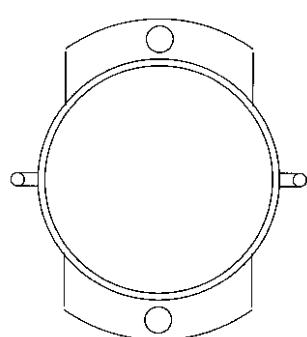
【図3】



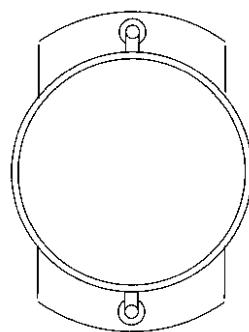
【図2】



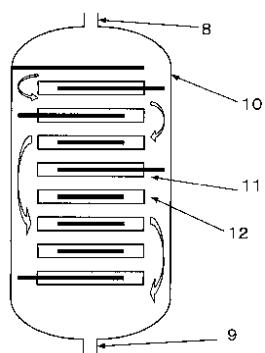
【図4】



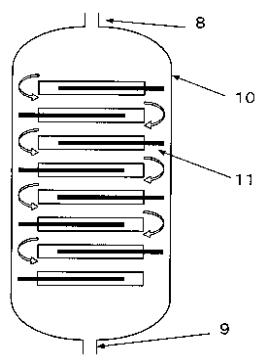
【図5】



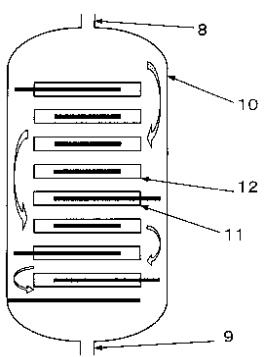
【図7】



【図6】



【図8】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 D 71/02 5 0 0

(72)発明者 岡田 英二  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

(72)発明者 安藤 智文  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特表2005-506268 (JP, A)  
特表2002-529220 (JP, A)  
特表2002-530837 (JP, A)  
特開2004-075440 (JP, A)  
特開2002-201004 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8  
B 0 1 D 5 3 / 2 2  
B 0 1 D 6 3 / 0 8  
B 0 1 D 7 1 / 0 2