

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/192562 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/26 (2006.01) B01D 19/00 (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063103
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 16 日(16.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-113196 2013 年 5 月 29 日(29.05.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古田 智史(FURUTA Satoshi); 〒1008162
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日
鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命
ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN PRODUCTION METHOD AND HYDROGEN PRODUCTION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素の製造方法及び水素の製造システム

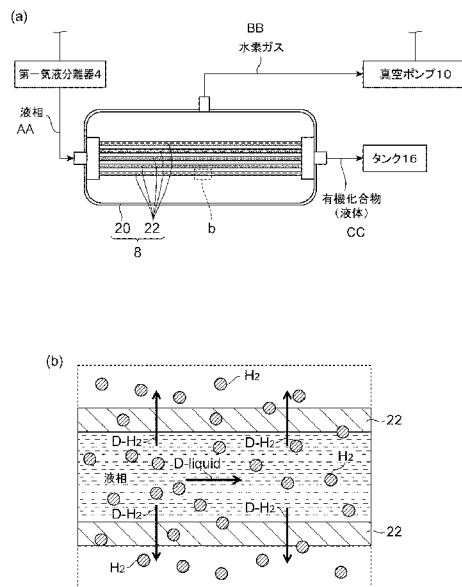


FIG. 2:
4 First gas/liquid separator
AA Liquid phase
BB Hydrogen gas
10 Vacuum pump
16 Tank
CC Organic compound (liquid)

(57) Abstract: Provided are a hydrogen production method and a hydrogen production system, in each of which the rate of collection of hydrogen can be improved. The hydrogen production method according to one aspect of the present invention comprises: a first step of dehydrogenating an organic halide to produce hydrogen; and a second step of separating hydrogen that is still dissolved in a liquid of an organic compound produced by the aforementioned dehydrogenation from the liquid. One embodiment of the hydrogen production system according to the present invention is equipped with: a dehydrogenation reactor (2) for dehydrogenating an organic halide to produce hydrogen and an organic compound; and a gas/liquid separator (a deaeration apparatus (8)) for separating hydrogen that is still dissolved in a liquid of the organic compound from the liquid.

(57) 要約: 水素の回収率を向上させることが可能な水素の製造方法及び水素の製造システムを提供する。本発明の一側面に係る水素の製造方法は、有機ハイドライドの脱水素化により水素を生成させる第一工程と、脱水素化によって生成した有機化合物の液体中に溶存する水素を液体から分離する第二工程と、を備える。本発明に係る水素の製造システムの一態様は、有機ハイドライドの脱水素化により水素及び有機化合物を生成させる脱水素反応器 2 と、有機化合物の液体中に溶存する水素を液体から分離する気液分離器 (脱気装置 8) と、を備える。

WO 2014/192562 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：水素の製造方法及び水素の製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、水素の製造方法及び水素の製造システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境負荷の小さい水素を燃料とする燃料電池を、自動車等の動力源に用いることが期待されている。水素の輸送、貯蔵及び供給の過程では、下記のように、メチルシクロヘキサン等の有機ハイドライドが利用される。

[0003] 例えば、水素の製造施設（太陽光発電所等）において、トルエンの水素化により、メチルシクロヘキサンを生成させる。メチルシクロヘキサンを、水素の消費地へ輸送したり、消費地で貯蔵したりする。消費地において、メチルシクロヘキサンの脱水素により、水素とトルエンとを生成させる。この水素を燃料電池へ供給する。トルエンは、水素の製造施設における水素化により、メチルシクロヘキサンとして再利用されてもよい。

[0004] 上記のように、有機ハイドライドとは、脱水素化反応及び水素化反応によって水素の放出及び吸蔵を可逆的に繰り返すことが可能な有機化合物である。有機ハイドライドは、常温常圧下において液体であり、水素ガスよりも体積が小さく、水素ガスよりも反応性が低く安全である。そのため、有機ハイドライドは水素ガスの単体に比べて輸送及び貯蔵に適している。

[0005] 有機ハイドライド用の脱水素触媒としては、白金－レニウムのバイメタルをアルミナ担体に担持させた触媒が知られている（下記非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：R. W. Coughlin, K. Kawakami, Akram Hasan, Journal of Catalysis, Vol. 88, 150 - 162 (1984) .

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 有機ハイドライドの実用化のためには、水素の回収率を向上させることが望まれる。ここで、水素の回収率とは、有機ハイドライドの脱水素化によって生成した水素全量のうち回収される水素の割合（単位：モル％等）である。

[0008] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、水素の回収率を向上させることが可能な水素の製造方法及び水素の製造システム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

[0009] 本発明の一側面に係る水素の製造方法は、有機ハイドライドの脱水素化により水素及び有機化合物を生成させる第一工程と、有機化合物の液体中に溶存する水素を液体から分離する第二工程と、を備える。

[0010] 本発明の一側面に係る水素の製造方法では、第二工程において、上記液体及び上記液体中に溶存する水素のうち水素を選択的に透過させる分離膜により、水素を前記液体から分離してよい。

[0011] 本発明の一側面に係る水素の製造方法では、第一工程で生成した水素、及び第二工程で上記液体から分離された水素は、燃料電池の燃料として用いられてもよい。

[0012] 本発明の一側面に係る水素の製造方法では、分離膜における水素の透過係数が、30℃において $4.0 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 以上であってよい。

[0013] 本発明の一側面に係る水素の製造方法では、分離膜は上記液体に不溶であってよい。

[0014] 本発明の一側面に係る水素の製造システムは、有機ハイドライドの脱水素化により水素及び有機化合物を生成させる脱水素反応器と、有機化合物の液体中に溶存する水素を液体から分離する気液分離器と、を備える。

[0015] 本発明の一側面に係る水素の製造システムでは、気液分離器が、上記液体

及び上記液体中に溶存する水素のうち水素を選択的に透過させる分離膜を有してよい。

[0016] 本発明の一側面に係る水素の製造システムは、燃料電池の燃料として用いられる水素を製造するためのものであってよい。

[0017] 本発明の一側面に係る水素の製造システムでは、分離膜における水素の透過係数は、30℃において $4.0 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 以上であってよい。

[0018] 本発明の一側面に係る水素の製造システムでは、分離膜は上記液体に不溶であってよい。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、水素の回収率を向上させることが可能な水素の製造方法及び水素の製造システムが提供される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明に係る水素の製造方法（水素の製造システム）の一実施形態を示す模式図である。

[図2]図2a及び図2bは、本発明に係る水素の製造方法の一実施形態が備える第二工程を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。ただし、本発明は下記実施形態に何ら限定されるものではない。

[0022] 本実施形態に係る水素の製造方法は、有機ハイドライドの脱水素化により水素を生成させる第一工程と、脱水素化によって生成した有機化合物の液体中に溶存する水素（水素ガス）を液体から分離する第二工程と、を備える。

[0023] 有機ハイドライドは、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン、1-メチルデカリン、2-メチルデカリン及び2-エチルデカリンからなる群より選ばれる1種又は複数種であってよい。なお本発明において、「脱水素化によって生成した有機化合物」とは、有機ハイドライドの脱水素化物（芳香族炭化水素、又は不飽和環式炭化

水素、等）であり、常温（約 15℃）において液体である。有機ハイドライドの脱水素化物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン、ナフタレン、メチルナフタレン及びエチルナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも一種であってよい。例えば、有機ハイドライドがメチルシクロヘキサンである場合、「脱水素化によって生成した有機化合物」とはトルエンである。

[0024] 本実施形態では、図 1、図 2 a 及び図 2 b に示す水素の製造システム 100 を用いて、水素を製造する。なお、水素の製造システム 100 とは、例えば燃料電池車に燃料として水素ガスを供給するための水素ステーションにおける水素製造システムである。

[0025] 第一工程では、有機ハイドライドを脱水素反応器 2 内へ供給する。脱水素反応器 2 内には脱水素触媒がある。脱水素反応器内は還元雰囲気である。脱水素反応器 2 内において有機ハイドライドが脱水素触媒に接触すると、脱水素化反応が起こり、少なくとも一対の水素原子が有機ハイドライドから引き抜かれ、水素分子と、芳香族炭化水素等の有機化合物と、が生成する。このように、脱水素化反応は気相反応である。

[0026] 第一工程で用いる脱水素触媒は、例えば、担体と、担体に担持された活性金属と、を備える触媒であってよい。担体は、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2) 及び炭素（活性炭）からなる群より選ばれる一種又は複数種であってよい。アルミナは、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ又はアルマイトであってよい。活性金属は、例えば、プラチナ (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、ニッケル (Ni)、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、オスミウム (Os) 及びレニウム (Re) からなる群より選ばれる一種又は複数種であってよい。

[0027] 脱水素触媒は、例えば、 γ -アルミナと、 γ -アルミナに担持されたプラチナと、第 3 族金属と、を備える触媒であってよい。この脱水素触媒は、特に脱水素活性に優れ、また脱水素反応に伴って経時的に失活し難い。第 3 族

金属は、スカンジウム（S c）、イットリウム（Y）、ランタノイド及びアクチノイドから選ばれる一種又は複数種であってよい。ランタノイドは、例えば、ランタン（L a）又はセリウム（C e）であってよい。これらの第3族金属のうち、セリウムが比較的に好ましい。脱水素触媒は、セリウムを含むことにより、顕著に高い脱水素活性を有することができる。

[0028] 脱水素化反応の生成物（水素分子及び有機化合物）は、脱水素反応器2から第一気液分離器4内へ供給される。第一気液分離器4内の温度は、有機化合物の融点以上有機化合物の沸点未満であり、常温（約15℃）であってよい。例えば、有機化合物がトルエンである場合、第一気液分離器4内の温度は-94.97～110.63℃程度であってもよく、15℃であってもよい。また、第一気液分離器4内の圧力は常圧（略大気圧）である。したがって、第一気液分離器4内の水素分子は気体であり、第一気液分離器4内の有機化合物は液体である。つまり、第一気液分離器4内において、脱水素化反応の生成物は、水素ガス（気相、気層）と、有機化合物の液体（液相、液層）と、に分離する。気相には、微量の有機化合物の蒸気が混入している。気相における有機化合物の分圧は最大で有機化合物の飽和蒸気圧程度である。一方、液相には、脱水素化によって生成した水素の一部（微量の水素分子）が溶存している。また、液相には、脱水素化されなかった有機ハイドライドが残存していてもよい。第一気液分離器4内の気相（水素ガス）は水素精製装置6へ供給される。第一気液分離器4内の液相（有機化合物の液体）は第二気液分離器へ供給される。以下では、第二気液分離器を脱気装置8と記す。

[0029] 脱気装置8を用いて第二工程を実施する。図2aに示すように、脱気装置8は、チャンバー20と、チャンバー20内に配置された複数の分離膜22と、を備える。各分離膜22は中空系（管）である。複数の分離膜22は束ねられている。図2bは、図2aの脱気装置8が備える分離膜22の部分bにおける、分離膜22の長手方向に平行な断面図である。

[0030] 分離膜22が中空系状であることにより、分離膜22の単位容積当たりの

表面積が、平坦な炭素膜に比べて増加するため、分離膜 22 の水素の分離能が向上する。また、中空糸状の分離膜 22 は耐圧性に優れるので、圧力差による気液分離に適している。さらに、中空糸状の分離膜 22 は加工しやすく、その単位容積当たりの表面積が大きい。したがって、中空糸状の分離膜 22 を用いることにより、小型で分離能に優れた脱気装置 8 を製造することが可能となる。

[0031] チャンバー 20 の内部は、真空ポンプ 10 によって脱気され、減圧される。チャンバー 20 の内部と各分離膜 22 の内側とは、各分離膜 22 によって隔てられている。第一気液分離器 4 から供給された有機化合物の液体は、各分離膜 22 の一方の端部から各分離膜 22 の内側へ導入される。各分離膜 22 には、分離膜 22 を厚さ方向に貫通する無数の細孔が形成されている。その細孔径は、複数の原子からなる分子のうち水素分子を選択的に透過させる程度に小さい。したがって、分離膜 22 の内側に導入された有機化合物の液体と当該液体中に溶存する水素分子のうち水素分子のみが、分離膜 22 の内側とチャンバー 20 の内部との圧力差に駆動されて、分離膜 22 を透過し、チャンバー 20 の内部へ移動する。分離膜 22 の内側からチャンバー 20 内へ移動した水素分子（水素ガス）は、真空ポンプ 10 を介して、低圧コンプレッサー 12 へ供給され、圧縮される。低圧コンプレッサー 12 で圧縮された水素ガスは、高圧コンプレッサー 14 において更に圧縮された後、燃料電池の燃料として用いられる。一方、分離膜 22 の内側にある有機化合物の液体は各分離膜 22 を透過することができない。したがって、分離膜 22 内の有機化合物の液体は、水素分子が分離された後、各分離膜 22 の他方の端部から脱気装置 8 の外へ排出され、タンク 16 内へ供給される。タンク 16 内の有機化合物は、水素化されることにより、有機ハイドライドとして再利用されてもよい。以上の方法により、水素分子が液相（有機化合物の液体）から分離される。

[0032] 上記の第二工程では、有機化合物の液体自体は常温及び常圧（略大気圧）の雰囲気下にあるが、分離膜 22 の内側とチャンバー 20 の内部との圧力差

によって、水素分子の分離（液体の脱気）を進行させることができる。つまり第二工程では、有機化合物の液体自体の加熱及び加圧を行うことなく、緩和な条件下で、水素分子を有機化合物の液体から効率的に分離することが可能である。

[0033] 仮に、分離膜 22 ではなく、窒素ガス等の水素以外のガスを用いた有機化合物の *degas* (*purge* 又は *bubbling* 等) によって水素分子を有機化合物の液体から分離する場合、分離された水素ガス中に他のガスが混入してしまう。その結果、最終的に製造される水素ガスの純度が低下する。この方法で製造された水素ガスは、極めて高い純度（例えば 99.99～99.9999 mol%）が要求される燃料電池用の燃料としては利用困難である。そもそも、*degas* は、その対象物（有機化合物の液体）から不純物（ガス）を除去することを本来の目的とする方法であるので、*degas* によって特定のガス（水素分子）のみを選択的に回収してガスの純度を高めることは困難である。また、仮に窒素ガス等の他のガスを用いた *degas* を行う場合、*degas* によって回収された水素ガスから他のガスを分離するための工程が更に必要となり、水素ガスの製造コストが増加してしまう。

[0034] 分離膜 22 における水素分子の透過係数が大きいほど、水素分子の分離に要する分離膜の面積、時間及び圧力差を低減することが可能である。つまり、透過係数が大きいほど、より多量の水素分子を有機化合物の液体から分離し、水素の回収率を顕著に向上させることが可能である。分離膜 22 における水素分子の透過係数は、30℃において、 $4.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ [mol·m/(m²·s·Pa)] であればよい。このような透過係数を有する分離膜 22 を用いることにより、水素分子を効率的に有機化合物の液体から分離することが可能となる。ただし、透過係数が上記範囲外であったとしても、本発明の効果は達成可能である。

[0035] 分離膜 22 は、有機化合物の液体に不溶であってよい。この場合、第二工程において分離膜 22 が劣化し難く、分離膜 22 における水素分子の選択的

分離能が維持され易い。例えば、有機ハイドライドとしてメチルシクロヘキサンを用いる場合、分離膜 22 は、メチルシクロヘキサンの脱水素化によって生成するトルエンに対して不溶であってよい。なお、分離膜 22 の劣化とは、分離膜 22 が有機化合物によって溶解し、分離膜 22 を貫通する細孔の径が大きくなり、水素分子よりも大きい有機化合物の分子も分離膜 22 を透過してしまうことを意味する。つまり、分離膜が有機化合物に溶解すると、分離膜の水素の分離能が低下する。

[0036] 分離膜 22 をその厚さ方向に貫通する細孔の径は、分子径の最大値が 0.289 nm である水素分子を透過させ、水素分子よりも分子径が大きい有機化合物（例えば分子径が 0.585 nm であるトルエン）を透過させない程度の大きさであればよい。したがって、細孔径は、例えば、0.25～0.5 nm であってよく、0.25～0.3 nm であってもよく、0.3～0.5 nm であってもよい。下記のような分子径の異なる複数の分子を用いて、分離膜 22 における各分子の透過度（分離膜 22 を透過した分子のモル数）を測定したとき、透過度（モル数）が検出限界値以上である分子の分子径の上下限值が、分離膜 22 の細孔径の上下限值にほぼ対応する。細孔径の平均値は、例えば、各分子の透過度の測定値に基づく各分子の分子径の加重平均値であってもよく、細孔径の分布曲線における細孔数の積分値が 50% となる細孔径（ d_{50} ）であってもよい。

He（単原子分子径：0.26 nm）

H₂（分子径：0.289 nm）

CO₂（分子径：0.33 nm）

O₂（分子径：0.346 nm）

N₂（分子径：0.364 nm）

CH₄（分子径：0.38 nm）

トルエン（分子径：0.585 nm）

[0037] 分離膜 22 の厚みは、5～100 μm であればよい。これにより分離膜 22 の十分な機械的強度と優れた水素の分離能とが両立し易くなる。

[0038] 30℃における水素分子の透過係数が $4.0 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 以上であり、且つ細孔径が約0.5nm以下であり、且つ有機化合物の液体に不溶である分離膜22は、例えば、フッ素樹脂膜、シリカ膜、ゼオライト膜又は炭素膜であってよい。これらの分離膜は、水素の分離能に優れると共に、有機化合物に溶解し難いため、分離膜の小さな孔径が維持され、分離膜の水素の分離能が経時的に低下し難い。

[0039] フッ素樹脂膜は、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体）及びETFE（テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体）からなる群より選ばれる少なくとも一種又は複数種から構成される膜であってよい。これらのフッ素樹脂膜の中でも、PFAから構成される膜が比較的に好ましい。PFA膜は、有機化合物中に溶存した水素を選択的に透過させ、且つ有機化合物を透過させない機能において、特に優れている。またPFA膜は、フッ素樹脂膜の中でも特にトルエン等の有機化合物に溶解し難いため、PFA膜の小さな孔径が維持され、PFA膜の水素の分離能が経時的に低下し難い。ゼオライト膜は、八員環構造を有するゼオライトから構成される膜であってよく、チャバサイト型ゼオライトから構成される膜が比較的に好ましい。炭素膜は、特に限定されない。例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンオキシド）誘導体等の有機高分子の不融化（加熱による架橋）及び焼成（炭化）によって生成した炭素から構成される膜を、分離膜22として用いてよい。中空糸状の分離膜22は、上記の組成物又はその原料の押出し成形工程、又は型を用いた成形工程を経て製造される。

[0040] 第一気液分離器4から水素精製装置6へ供給された水素ガスは、水素精製装置6において精製される。水素精製装置6は、例えば、外筒（チャンバー）と、チャンバー内に配置された複数の中空糸状の炭素膜と、を備える。複数の炭素膜は束ねられている。チャンバーの内部と各炭素膜の内側とは、各炭素膜によって隔てられている。水素ガスは、第一気液分離器4から水素精

製装置 6 のチャンバーの内部に導入される。各炭素膜の内側は、各炭素膜の一方の端部から、真空ポンプによって脱気され、減圧される。炭素膜には、炭素膜を厚さ方向に貫通する無数の細孔が形成されている。その細孔径は、複数の原子からなる分子のうち水素分子のみを透過させる程度に小さい。したがって、チャンバー内の水素分子は、チャンバーの内部と炭素膜の内側との気圧差に駆動されて、炭素膜の外側から内側へ移動する。チャンバーの内部から炭素膜の内側へ移動した水素ガスは、高圧コンプレッサー 14 において圧縮された後、燃料電池の燃料として用いられる。一方、チャンバー内の水素ガス中の有機化合物（有機ハイドライドを含む。）は、各炭素膜を透過することができない。なお、チャンバー内には、気相（非透過ガス）として、有機化合物のみならず、炭素膜を透過しなかった微量の水素が残存していることがある。したがって、チャンバー内の気相に残存した水素を回収するために、チャンバー内に残存した気相を、有機ハイドライドと共に脱水素反応器 2 内へ供給してもよい。または、チャンバー内に存存した有機化合物を、タンク 16 内へ回収してもよい。以上の方法により、有機化合物が気相（水素ガス）から分離され、水素ガスが精製される。

[0041] 水素精製装置 6 が備える炭素膜は、特に限定されない。例えば、ポリ（2，6－ジメチルー 1，4－フェニレンオキシド）誘導体等の有機高分子の押出成形工程、不融化工程（加熱による架橋）及び焼成工程（炭化）によって製造した中空糸状の炭素膜を用いてよい。

[0042] 本実施形態によれば、第二工程を行わない従来の水素の製造方法に比べて、水素の回収率が向上する。また本実施形態によれば、燃料電池に適した高純度（例えば 99.99～99.9999 mol %）の水素ガスを製造することが可能となる。

実施例

[0043] 以下、本発明の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0044] （実施例 1）

〔第一工程〕

白金を担持したアルミナ（脱水素触媒層）3.6 mlを、流通式の脱水素反応器内に設置した。メチルシクロヘキサン（分子径：0.56 nm）及び水素ガスを、脱水素反応器内に供給し、脱水素触媒層に接触させ、メチルシクロヘキサンを脱水素化した。脱水素反応では、脱水素反応器内の気圧を0.19 MPaに調整した。脱水素反応器では、脱水素反応器に付属の外部加熱装置を用いて、脱水素触媒層の中心部の温度を350℃に調整した。脱水素反応では、脱水素触媒に接触させるメチルシクロヘキサン（気体）の流量を0.18 ml／分に調整した。脱水素反応では、脱水素触媒に接触させる水素ガスの流量を8.0 ml／分に調整した。

[0045] 〔第二工程〕

上記の脱水素化反応の生成物を、脱水素反応器から気液分離器内へ供給した。気液分離器内の温度を15℃に調整することにより、脱水素化反応の生成物を、気体（水素ガス）と、液体（トルエン、及び脱水素化されずに残存したメチルシクロヘキサン）と、に分離した。液体中の水素分子の含有率を溶存水素計で測定した。液体の水素分子の含有率は5.9 mg／Lであった。

[0046] 続いて、図2a及び図2bに示す脱気装置8を用いて、以下の手順により、気液分離器内の液体の脱気を行った。なお、脱気装置8が備える中空糸状の分離膜22としては、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）からなる膜を用いた。分離膜22の厚さは100 μmであった。脱気装置8が備える複数の分離膜22の面積の合計値は0.5 m²であった。分離膜22における水素分子の透過係数は、30℃において 4.0×10^{-9} [mol · m / (m² · s · Pa)]であった。

[0047] 気液分離器内の液体を脱気装置8が備える各分離膜22の一方の端部から各分離膜22の内側へ導入した。同時に、脱気装置8が備えるチャンバー20の内部を、真空ポンプ10によって減圧し、チャンバー20の内部の気圧を50 kPaに調整することにより、分離膜22の内側にある液体の脱気を

行った。続いて、真空ポンプ 10 によりチャンバー 20 の内部から回収された気体の組成を、ガスクロマトグラフィーにより分析した。分析の結果、チャンバー 20 内の気体は水素ガスであることが確認された。また、チャンバー 20 の内部から回収した気体中にトルエン及びメチルシクロヘキサンは検出されなかった。なお、ガスクロマトグラフィーによるトルエン及びメチルシクロヘキサンそれぞれの検出限界値は $1 \text{ mol} \cdot \text{ppm}$ であった。脱気後に分離膜 22 内から排出された液体中の水素分子の含有率を、溶存水素計を用いて測定した。脱気後の液体中に水素分子は検出されなかった。なお、溶存水素計による水素分子の検出限界値は $100 \text{ mol} \cdot \text{ppb}$ であった。

[0048] 以上のことから、分離膜 22 内の水素分子のみが、分離膜 22 の内側とチャンバー 20 の内部との圧力差に駆動されて、分離膜 22 を透過し、減圧されたチャンバー 20 の内部空間へ移動し、分離膜 22 内のトルエン及びメチルシクロヘキサンは分離膜 22 を透過しないことが確認された。つまり、第二工程において、有機化合物の液体中に溶存する水素が液体から分離され、水素分子の回収率が高まることが確認された。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明に係る水素の製造方法によって製造される水素ガスは、例えば、燃料電池の燃料に適用される。

符号の説明

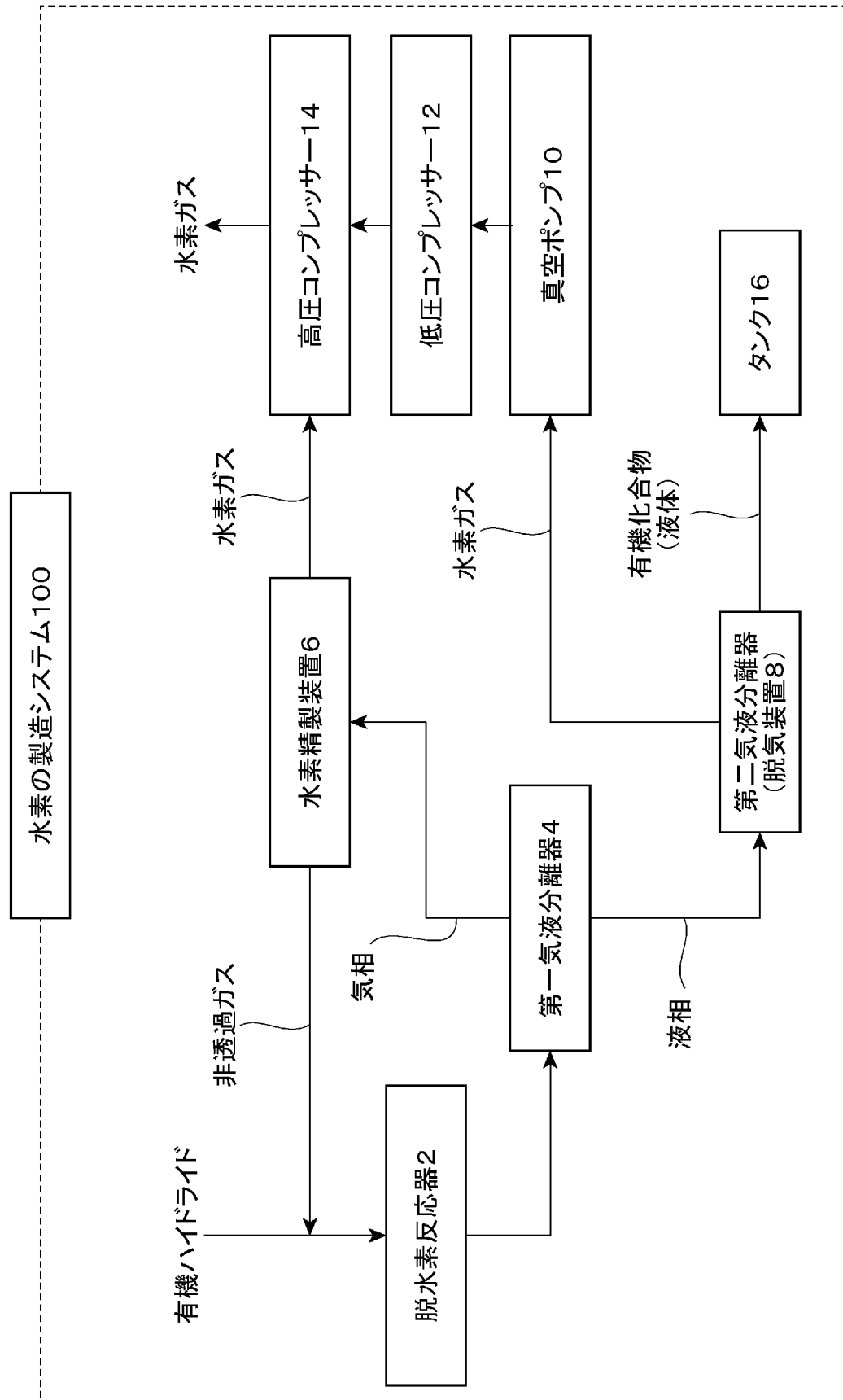
[0050] 2…脱水素反応器、4…第一気液分離器、6…水素精製装置、8…第二気液分離器（脱気装置）、10…真空ポンプ、12…低圧コンプレッサー、14…高圧コンプレッサー、16…タンク、20…チャンバー、22…中空糸状の分離膜、100…水素の製造システム、D - l i q u i d…液相が流れる方向、D - H₂…水素分子の移動方向。

請求の範囲

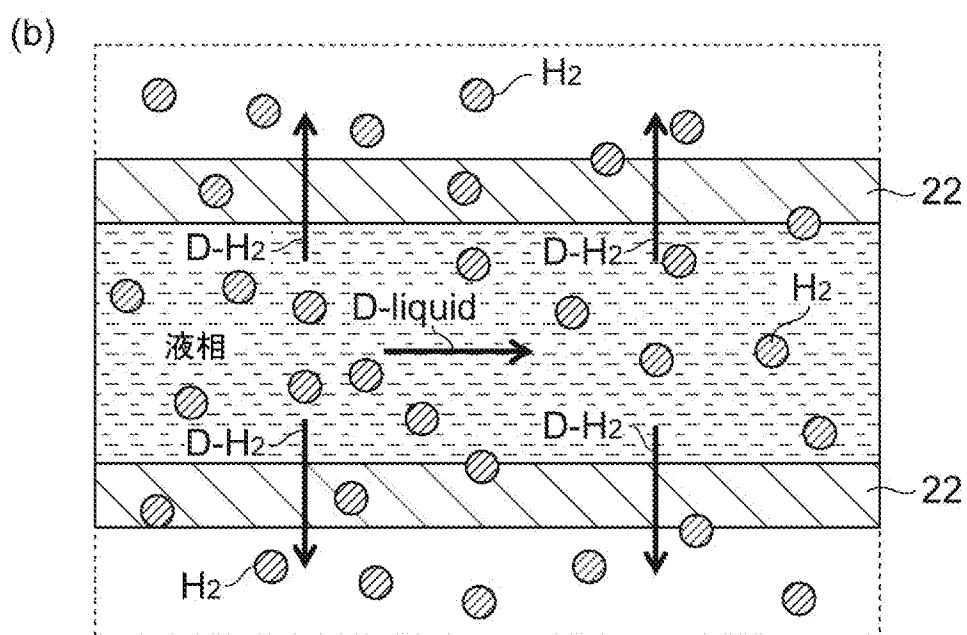
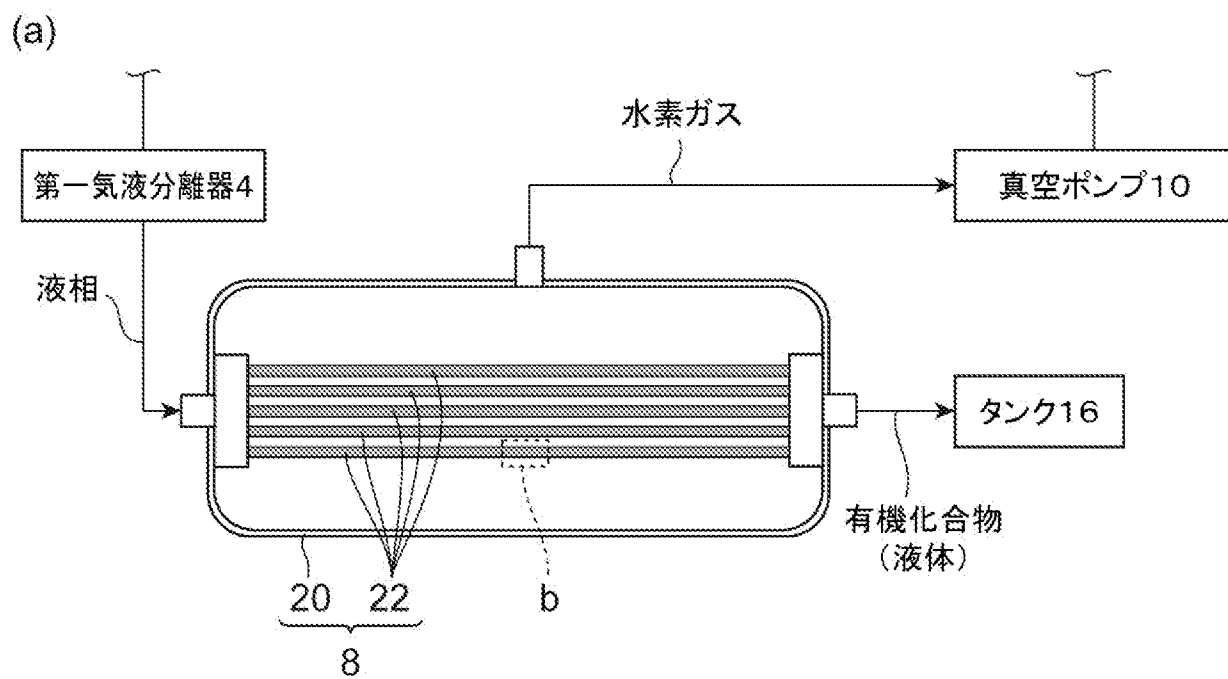
- [請求項1] 有機ハイドライドの脱水素化により水素及び有機化合物を生成させる第一工程と、
前記有機化合物の液体中に溶存する水素を前記液体から分離する第二工程と、
を備える、水素の製造方法。
- [請求項2] 前記第二工程において、前記液体及び前記液体中に溶存する前記水素のうち前記水素を選択的に透過させる分離膜により、前記水素を前記液体から分離する、
請求項1に記載の水素の製造方法。
- [請求項3] 前記第一工程で生成した水素、及び前記第二工程で前記液体から分離された水素は、燃料電池の燃料として用いられる、
請求項1又は2に記載の水素の製造方法。
- [請求項4] 前記分離膜における水素の透過係数は、30℃において $4.0 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 以上である、
請求項2又は3に記載の水素の製造方法。
- [請求項5] 前記分離膜は前記液体に不溶である、
請求項2～4のいずれか一項に記載の水素の製造方法。
- [請求項6] 有機ハイドライドの脱水素化により水素及び有機化合物を生成させる脱水素反応器と、
前記有機化合物の液体中に溶存する水素を前記液体から分離する気液分離器と、
を備える、水素の製造システム。
- [請求項7] 前記気液分離器が、前記液体及び前記液体中に溶存する前記水素のうち前記水素を選択的に透過させる分離膜を有する、
請求項6に記載の水素の製造システム。
- [請求項8] 燃料電池の燃料として用いられる水素を製造するための、
請求項6又は7に記載の水素の製造システム。

- [請求項9] 前記分離膜における水素の透過係数は、30℃において 4.0×10^{-9} [mol · m / (m² · s · Pa)] 以上である、
請求項7又は8に記載の水素の製造システム。
- [請求項10] 前記分離膜は前記液体に不溶である、
請求項7～9のいずれか一項に記載の水素の製造システム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/26(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)n, H01M8/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B3/26, B01D61/00, B01D19/00, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-505352 A (UOP L.L.C.), 12 February 2003 (12.02.2003), paragraphs [0069], [0070]; fig. 1 & US 6187981 B1 & US 6448458 B1 & US 6515169 B1 & WO 2001/005733 A1 & DE 60043983 D & AU 6198700 A & BR 12585 A & CA 2379548 A & ZA 200200609 A & RU 2237647 C & AT 460389 T & ES 2344625 T & MX PA02000708 A & AR 24800 A	1-10
A	JP 63-188382 A (Meidensha Corp.), 03 August 1988 (03.08.1988), page 3, upper right column, line 13 to lower right column, line 9; fig. 1 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2014 (31.07.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 168846/1988 (Laid-open No. 088214/1990) (Hochiki Corp.), 12 July 1990 (12.07.1990), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 7-278021 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraphs [0008], [0011] (Family: none)	1-10
A	JP 2000-191557 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 July 2000 (11.07.2000), claim 1; paragraph [0006]; example 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-006653 A (Japan Energy Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraph [0018] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/26(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)n, H01M8/06(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/26, B01D61/00, B01D19/00, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-505352 A（ユーオーピー エルエルシー） 2003.02.12, 【0069】, 【0070】, 【図1】 & US 6187981 B1 & US 6448458 B1 & US 6515169 B1 & WO 2001/005733 A1 & DE 60043983 D & AU 6198700 A & BR 12585 A & CA 2379548 A & ZA 200200609 A & RU 2237647 C & AT 460389 T & ES 2344625 T & MX PA02000708 A & AR 24800 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 63-188382 A (株式会社明電舎) 1988.08.03, 第3頁右上欄第13行ー右下欄第9行, 第1図 (ファミリーなし)	1-10
A	日本国実用新案登録出願63-168846号 (日本国実用新案登録出願公開2-088214号) の願書に添付した明細書及び図面 の内容を撮影したマイクロフィルム (ホーチキ株式会社) 1990.07.12, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 7-278021 A (旭化成工業株式会社) 1995.10.24, 【0008】, 【0011】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-191557 A (電気化学工業株式会社) 2000.07.11, 【請求項1】, 【0006】, 実施例1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-006653 A (株式会社ジャパンエナジー) 2010.01.14, 【特許請求の範囲】, 【0018】 (ファミリーなし)	1-10