

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5237519号  
(P5237519)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月5日 (2013. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 3/56 (2006. 01)

C O 1 B 3/56 Z

C O 1 B 3/38 (2006. 01)

C O 1 B 3/38

H O 1 M 8/06 (2006. 01)

H O 1 M 8/06 G

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 19 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-571205 (P2003-571205)  
 (86) (22) 出願日 平成15年2月25日 (2003. 2. 25)  
 (65) 公表番号 特表2005-519012 (P2005-519012A)  
 (43) 公表日 平成17年6月30日 (2005. 6. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2003/000314  
 (87) 国際公開番号 W02003/072493  
 (87) 国際公開日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4)  
 審査請求日 平成17年12月20日 (2005. 12. 20)  
 審判番号 不服2012-2156 (P2012-2156/J1)  
 審判請求日 平成24年2月3日 (2012. 2. 3)  
 (31) 優先権主張番号 0200589-0  
 (32) 優先日 平成14年2月27日 (2002. 2. 27)  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)

(73) 特許権者 502196511  
 ボルボ テクノロジー コーポレイション  
 スウェーデン国 エス-405 08 イ  
 エテポリィ  
 (74) 代理人 100098729  
 弁理士 重信 和男  
 (74) 代理人 100116757  
 弁理士 清水 英雄  
 (74) 代理人 100123216  
 弁理士 高木 祐一  
 (74) 代理人 100163212  
 弁理士 溝渕 良一  
 (74) 代理人 100173048  
 弁理士 小椋 正幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素燃料発生システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次燃料を水素に転化するリフォーミングプロセスを実行するための装置ならびに C O<sub>2</sub> に対して選択的透過性を示す第一の膜 ( 1 0 ) を包含する燃料電池用水素燃料発生システムであって、

前記第一の膜 ( 1 0 ) がマイクロポラス構造を有するセラミック材料によって構成され、該第一の膜 ( 1 0 ) の細孔のサイズが、C O<sub>2</sub> を膜に吸着させて該 C O<sub>2</sub> を吸着した膜を通しての水素の輸送を阻害するとともに、C O<sub>2</sub> に対して選択的透過性を示すように形成されていることを特徴とするシステム。

【請求項 2】

第一の膜 ( 1 0 ) の一次側が第一の室 ( 8 a ) に面しており、該第一の室 ( 8 a ) は、前記リフォーミングプロセスの少なくとも一部のための反応室として意図されていることを特徴とする請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記第一の室 ( 8 a ) が、一次燃料をとりわけ水素および C O / C O<sub>2</sub> に転化させることからなるリフォーミングプロセスのための反応室として意図されていることを特徴とする請求項 2 に記載のシステム。

【請求項 4】

第一の膜 ( 1 0 ) の一次側が、リフォーミング触媒 ( 9 ) の層によって少なくとも部分的に被覆されていることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のシステム。

## 【請求項 5】

前記システムが主として一次燃料、水および空気を前記第一の室（８a）へ供給するべく準備されていることおよび空気供給が別個に配置されていて、第一室（８a）中の空気の割合を変えることでできることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のシステム。

## 【請求項 6】

第一の膜（１０）の二次側が第二の室（８b）に面しており、該第二の室を通してフラッシングガス、または空気を通過させるように配置されていることを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のシステム。

## 【請求項 7】

フラッシングガスの水分含量が、第一室（８a）中の水分含量にほぼ対応するものであることを特徴とする請求項 6 に記載のシステム。

10

## 【請求項 8】

フラッシングガスの流れが、第一の膜（１０）に沿って、第一室（８a）中での流れの主方向に対して本質的に逆の方向に流れるように配置されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のシステム。

## 【請求項 9】

前記システムが、室（８a、８b）を去る少なくとも 1 つの流れ（２，４）と室（８a、８b）に入る少なくとも 1 つの流れ（１，３）の間で熱を移動させるように配置された少なくとも 1 基の熱交換器（５）を包含していることを特徴とする請求項 2 ～ 8 のいずれかに記載のシステム。

20

## 【請求項 10】

前記システムが、CO に対して選択的透過性を示す第二の膜（２２）を包含しており、該第二の膜（２２）が、該リフォーミングプロセス装置を去る水素燃料の流れ（２）から CO を分離するように配置されていることを特徴とする請求項 2 ～ 9 のいずれかに記載のシステム。

## 【請求項 11】

第二の膜（２２）が本質的にセラミック材料によって構成されていることを特徴とする請求項 10 に記載のシステム。

## 【請求項 12】

第二の膜（２２）の一次側が第一の流路（２１）に面しており、該第一の流路を通過して水素燃料の流れ（２）が通過するように配置されていること、および、該第二の膜（２２）の二次側（２５）が酸化触媒の層（２３）によって少なくとも部分的に被覆されていることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のシステム。

30

## 【請求項 13】

第二の膜（２２）の二次側（２５）が第二の流路（２４）に面しており、該第二の流路（２４）を酸素含有フラッシングガス、または空気の流れが、第一の流路（２１）中の主たる流れの方向とは本質的に逆の方向に、通過するように配置されていることを特徴とする請求項 12 に記載のシステム。

## 【請求項 14】

第二の流路（２４）中のガス流が、第二の室（８b）へ入る流れ（３）からなることを特徴とする請求項 13 に記載のシステム。

40

## 【請求項 15】

第二の膜（２２）が CO<sub>2</sub> に対しても選択的透過性を示すことを特徴とする請求項 10 ～ 14 のいずれかに記載のシステム。

## 【請求項 16】

第二の膜（２２）がマイクロポラス構造を示すことを特徴とする請求項 10 ～ 15 のいずれかに記載のシステム。

## 【請求項 17】

第一および/または第二の膜の少なくとも一方が 20 より小さいサイズの細孔を有することを特徴とする請求項 16 に記載のシステム。

50

## 【請求項 18】

第一および/または第二の膜(10、22)の少なくとも一方がゼオライト構造またはゼオライト様構造を示すことを特徴とする請求項10～17のいずれかに記載のシステム。

## 【請求項 19】

前記システムが移動性用途向けに配置されていることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載のシステム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

本発明は、水素を生成するために一次燃料をリフォーミング(改質)するプロセスを包含する燃料電池用水素燃料発生システムに関するものである。本発明は、とりわけ、あるタイプの運搬手段、たとえば自家用車、ローリー、バス、工場の機械、トラック、ボート、飛行機、ヘリコプター、宇宙船などの駆動および/または付加動力源(しばしばAPU-補助動力装置と呼ばれる)のための動力源を構成しているのが燃料電池であるといった移動性の用途を意図したものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

20

燃料電池は、環境に有害な代替物の排出が低度であるゆえにきわめて関心のもたれる動力源である。しかしながら、その技術を、内燃機関などのより伝統的な動力源と比較して真に競争力のあるものとするには、効率の増進、コストの低下など、さらなる改良の必要がある。とくに移動性用途の場合には、燃料電池システムが軽量で、必要とする空間がよりわずかであることも、おおいに必要とされる。

## 【0003】

乗物用途にもっとも関心がもたれると現今考えられている燃料電池は、燃料として水素を使用するPEM(プロトン交換膜)燃料電池と呼ばれているものである。この燃料電池では、水素が酸素と反応し、これとの関連で、水が生成される一方で、電気エネルギー(電流)を取り出すことができる。

## 【0004】

30

水素の分配および貯蔵に関連したいくつかの問題があるゆえに、とくに移動性用途のためには、他の燃料、すなわち一次燃料を使用し、これをリフォーミングと呼ばれる手段によって、燃料電池に接続されたシステム内で水素に転化するのが、より好都合である。該一次燃料は、メタノール、エタノール、ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット推進燃料、バイオガス、天然ガスなどの炭化水素化合物からなっていてよい。このタイプの燃料電池システムが申し分なく機能するためには、一次燃料の発生、すなわちリフォーミングが、採用されていてもよい何らかの精製段階とともに、効率的に行われることが重要である。一般的には、従前の開発が実際の燃料電池サイズの減少をもたらしているが、燃料発生システムなどの末梢システムの開発はそれほど速やかに行われてはいない。

## 【0005】

40

水素を製造するための一次燃料のリフォーミングは、一次燃料のタイプに部分的に依存したいくつかの異なる化学反応によって行われる。そのプロセスも、多少異なったやり方で構成されていてよい。一般的には、リフォーミングの結果、前記の炭化水素が主として水素( $H_2$ )、一酸化炭素( $CO$ )および二酸化炭素( $CO_2$ )に転化されることになる。

## 【0006】

リフォーミングに際しては、炭化水素化合物、空気および水( $H_2O$ )が、反応室内のリフォーミング触媒と混合され、高昇温度でのスチームリフォーミング(水蒸気改質)および/または部分的酸化によって炭化水素化合物が主として転化されて、水素および $CO$ となる。そのとき、たとえば、温度に応じて、メタノールなどの若干の炭化水素は、主として水素および $CO_2$ を生成する。この燃料リフォーミングの間に、他の重要な反応、す

50

なわちWGS反応（水性ガスシフト反応）と呼ばれる反応も生起する：



反応1で示されているように、WGS反応は平衡反応と呼ばれるものであり、このことは、反応が左に向かっても進行することを意味する。究極的に反応が右へ進むか左へ進むかは、温度、関与する物質の濃度などの操作条件に依存する。たとえば、平衡状態にある反応混合物に水またはCOが供給されれば、究極的反応は右へ進むであろう。CO<sub>2</sub>または水素を反応混合物から除去しても、同じことが起こる。これとの関連で、可能な最大量の水素を生じさせるために、反応をできるだけ右へ推し進めることが原則として望ましいが、反応速度などの他のパラメータも考慮に入れなければならない。スチームリフォーミングおよび部分酸化には適当な比較的高い温度では、反応1の平衡が左へ、すなわち水およびCOが生成する方向へ、移動する。水素の生成を増すために、また、燃料電池では普通望ましくないCOの量を減少させるために、従来のシステムは、第一段階で生成したプロセスガスの冷却後に、WGS反応をより低温で進行させて、平衡を右へ移動させる第二のリフォーミング段階を包含しているのが普通である。

【0007】

リフォーミング（第二のWSG段階を含めて）後、従来のリフォーミングプロセスで生成されたガス混合物は、典型的には、約2%のCOを含有している。しかし、COは燃料電池の触媒を失活させるので、その濃度を少なくとも約0.1%未満にまで減少させなければならない；この理由から、普通には、しばしばCOクリーンアップと呼ばれる追加の段階が、水素燃料からCOを除去するために必要とされる。

【0008】

水素燃料流からCOを分離するためにクリーニング（清浄化）段階が必要な主たる理由は、WGS反応（反応1）がその平衡によって限定されることである。この場合、温度上昇は反応速度の増大に導くが、それはまた平衡を左へ移動させ、水素産生量を減少させることになるゆえに、温度は重要なパラメータである。水素の収率を高めるために反応をより低温で進行させるならば、そのときに必要とされるリフォーミング装置はきわめて大きくなり、移動性用途には適さないものとなる。比較的小さい移動性システムにおいて十分に高い反応速度を得るために必要とされる温度においては、水素の生成は完全といえるものではなく、結果として、CO濃度が無視できるほどには小さくならない。

【0009】

従来は、CO濃度は、クリーニング段階において、COの選択的酸化とよばれる方法によって減少させられてきた。この方法の一つの短所は、約5%の水素も酸化されるという段階を越えるほどに選択率を高めることができなかったことである。換言すると、燃料の約5%が、燃料電池に到達する前にすでに消費されるのである。その上、この方法は、さらに多量の水素が消費されないようにするために、複雑な温度管理を必要とする。

【0010】

燃料クリーニングのための選択的酸化に対する一代替法として、EP1065741は、たとえば、水素に対して選択的透過性を示す膜の使用を提案している。この分離技術は、普通、水素分子および水素原子が他の物質のそれらよりも小さいという事実を利用するものである。しかし、一般的には、かかる水素膜は相対的に低い透過性を示し、膜が大きい圧力低下を生じさせる結果となり、これを克服するには相当量のエネルギーが必要となる。あるいは、大きい膜面積が必要となり、そのことが、今度は、相対的に高価で、重く、かさばるシステムを生じさせることとなる。

【0011】

WO99/06138は、水素をクリーニングすることおよび/または反応1をさらに右へ推し進めることを目的として、ガス混合物からCO<sub>2</sub>を分離するために、重合体とハロゲン化アンモニウム塩から構成された非多孔性のCO<sub>2</sub>選択性膜を使用することを開示している。メタノールを一次燃料として使用する特別な場合は別として、提案されているシステムは、従来の方法通り、いくつかのプロセス段階に分けられ、とりわけ一次燃料をCOおよび水素に転化させる段階に、WGS反応を目的とした特別な段階が続く。前記の

10

20

30

40

50

膜が、WGS段階に包含され、あるいは該システム中で追加の段階を構成することが提案されている。さらに、提案されているすべてのシステムは、残留COおよびCO<sub>2</sub>を水素の消費下にメタンおよび水に転化させることによって水素ガスをクリーニングする最終処理段階を包含している。

【0012】

燃料電池商業化の可能性を増すために、より一層、燃料発生システムを改良し、それらの効率を高めることがきわめて望ましい。

【発明の開示】

【0013】

本発明の目的は、先行技術と比較して、より効率的な燃料発生をもたらし、より小型で、より単純で、より頑丈なシステムをもたらすところの、燃料電池用燃料発生システムを提供することである。この目的は、請求項1に記載の特徴をもつシステムによって達成される。本発明の有利なさらなる展開および変形は従属請求項に記載されている。本発明の背後にある基本的着想は、セラミック膜を有利に使用することである。

【0014】

本発明は、一次燃料を水素に転化するリフォーミングプロセスを実行するための装置ならびにCO<sub>2</sub>に対して選択的透過性を示す膜を包含する燃料電池用水素燃料発生システムを提供する。本発明は、該膜が本質的にセラミック材料によって構成されていることを特徴とする。セラミック膜の主たる利点は、それらの温度および化学物質に対する耐性であり、これらの性質はそれらの膜をシステム内の暴露部位においても適用可能とし、しかも問題なく長時間機能することを可能にする。セラミック膜は、意図するガス成分（単数または複数）に対して高度の選択性を示すように配置することもできる。さらに、セラミック膜は、触媒材料によって被覆するのに好適であり、それにより、膜表面近傍の触媒材料のところで生成または消費されるガス成分によって、膜の全面にわたって、分離したいガス成分に対する大きい分圧差を生じさせることが可能になる。分圧差を増すと、膜を通しての輸送の効率がより一層高まる。生成したCO<sub>2</sub>をシステムから除去することは、リフォーミングプロセスにおいてWGS反応を水素生成増加の方向へ押し進める上でも、のちの燃料生成段階で水素濃縮を増進するためにも、有利である。従って、セラミック膜は、他のタイプの膜よりもより高温でWGS反応を水素生成増大の方向へ押し進めるために使用することができる。これにより、高温がもたらす高められた反応速度と、CO<sub>2</sub>の除去がWGS反応を押し進めることによってもたらされる効率の増進とを組み合わせることが可能になる。

【0015】

本発明の第一の好ましい実施態様にあつては、該膜の一次側が第一の室に面しており、該第一の室は、該リフォーミングプロセスの少なくとも一部のための反応室として意図される。リフォーミングプロセスのこの部分は、たとえば、WGS反応からなる。該第一の室は、一次燃料をとりわけ水素およびCO/CO<sub>2</sub>に転化することからなるリフォーミングプロセスのための反応室として意図されていることが好ましい。この転化は、もっぱら、WGS反応における平衡が強度に左側に移動させられるほどの高温におけるスチームリフォーミングおよび/または部分酸化によって行われる。温度耐性膜の一次側にかかる反応室に面するようにすることによって、CO<sub>2</sub>を除去することができ、それにより、温度がきわめて高いにもかかわらず、WGS反応を水素産生増大の方向へ押し進めることが可能になる。この配置は、一次燃料の転化とWGS反応を同一反応室内で行わせることを可能ならしめ、それにより、WGS反応をより低温で進行させる後続リフォーミング段階を包含する従来の解決法を回避することを可能ならしめる。この配置のさらなる利点は、従来の場合よりもより高い温度でリフォーミングプロセス全体が進行し、結果として反応速度が増すことである。このことはまた、リフォーミング段階における滞留時間を減少させることが可能であることを意味し、これとの関連で、システムをより小型で、より軽量なものとすることができる。

【0016】

本発明の第二の好ましい実施態様にあつては、該膜の一次側がリフォーミング触媒の層によって少なくとも部分的に被覆される。その結果、膜の表面では $\text{CO}_2$ が主として生成され、それにより、 $\text{CO}_2$ の該膜を通してのより効率的な除去がもたらされる。該システムの当を得た他の構成ならびに物質流量、温度、圧力、滞留時間などのシステムパラメータの良好な制御によって、本発明は、きわめて効率的な水素生成ならびに燃料電池への水素燃料の流れにおけるきわめて低い $\text{CO}$ 濃度をもたらし。それによって、本発明は、高度の燃料生成効率を達成し、燃料電池への水素燃料の流れから $\text{CO}$ を分離するためのクリーニング段階の必要性を減じる。該システムを最適に制御するとき、このクリーニング段階を完全に削除する可能性をもたらしさえる。これにより、先行技術と比べて、該システムはかなり単純化される。

10

#### 【0017】

本発明はまた、一次燃料をとりわけ水素に転化するリフォーミングプロセスを実行するための装置ならびにリフォーミングプロセスを去っていく水素燃料の流れをクリーニングする少なくとも1つの装置を包含する燃料電池用水素燃料発生システムを提供する。本発明は、該クリーニング装置が、 $\text{CO}$ に対して選択的透過性を示す膜を包含すること、および、該膜が本質的にセラミック材料によって構成されていることを特徴とする。かくして、選択的酸化と呼ばれる従来技術および水素透過性フィルターによるよりも、もっと簡単により効率よく水素燃料流から $\text{CO}$ を分離することができる。たとえば、 $\text{CO}$ 透過性膜を、選択的酸化と呼ばれるものよりもより選択性に行うことができ、この膜は、なんらの込み入った温度制御をも必要としない。さらに、水素透過性膜に関連した背圧問題を生じさせることのない比較的高い透過性を示すように、 $\text{CO}$ 透過性膜を構成することができる。セラミック膜の主たる利点は、それらの温度および化学物質に対する耐性であり、そのことが、システム内の暴露部位においてもそれらを適用することを可能ならしめ、しかも、問題なく長時間それらを機能させることを可能ならしめる。セラミック膜は、また、意図するガス成分（単数または複数）に対して高度の選択性を示すように配置することができる。さらに、セラミック膜は触媒材料により被覆するのに好適であり、それにより、膜表面に近い触媒材料のところで生成または消費されるガス成分によって分離したいと欲するガス成分のために、膜全面にわたって大きい分圧差を生じさせることを可能になる。分圧差を増大させると、膜を通しての輸送の効率がより一層増進する。

20

#### 【0018】

本発明の第一の好ましい実施態様にあつては、該膜の一次側が第一の流路に面していて、該第一の流路を通して水素燃料の流れが通過するように配置されているとともに、該膜の二次側が酸化触媒の層によって少なくとも部分的に被覆されている。その結果、 $\text{CO}$ の大部分が、膜を通しての輸送後に直ちに消費されて、膜を介して $\text{CO}$ について大きい分圧差が生じることとなる。

30

#### 【0019】

本発明の第二の好ましい実施態様にあつては、該膜の二次側が第二の流路に面しており、該第二の流路を酸素含有フラッシングガス、好ましくは空気の流れが通過するように配置されている。その結果、該膜の二次側からの $\text{CO}$ の効率的酸化が行われる。フラッシングガスの流れが、第一の流路の中の流れの主たる方向に対して本質的に反対の方向に通過するように配置されていることが好ましい。この配置は、該膜を横切つての $\text{CO}$ についての濃度差または分圧差を全般的に増大させることとなり、それにより、該膜を横切つての $\text{CO}$ のより効率的な輸送が提供される。

40

#### 【0020】

本発明の第三の好ましい実施態様にあつては、該膜を $\text{CO}_2$ に対しても選択的透過性を示すものとする。このようにすれば、水素がさらに濃縮され、それにより、燃料電池が、水素分圧が低くなりすぎる前に、より大きい割合の水素を利用することが可能になる。このようにして、この特徴の結果、水素がより効率的に利用され、従って、一次燃料がより効率的に利用される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 0 2 1 】

以下、図面を参照しながら、本発明をさらに説明する。

## 【 0 0 2 2 】

「燃料電池用水素燃料発生システム」という表現は、主として、とりわけ水素を製造するために一次燃料をリフォーミングするプロセスおよびリフォーミングプロセスにおいて生成された水素をクリーニングするための可能なプロセス段階を示す。該システムには、他のプロセス／装置が包含されていてもよい。「リフォーミング」という表現は、一次燃料のとりわけ水素および $\text{CO}$ ／ $\text{CO}_2$ への転化および $\text{WGS}$ 反応と呼ばれるものを包含する。「一次燃料」という表現は、メタノール、エタノール、ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット噴射燃料、バイオガスまたは天然ガスあるいはこれらの混合物などの炭化水素を主成分とした物質を示す。

10

## 【 0 0 2 3 】

「膜の一次側」とは、それより一つまたは若干のガス成分を分離するべきガス混合物に面する側をいう。「膜の二次側」とは、反対側、すなわち、該膜を通過することを許されたガス成分がそこを通過して出てくる側をいう。

## 【 0 0 2 4 】

「膜が、あるガス成分（たとえば $\text{CO}$ または $\text{CO}_2$ ）に対して選択的透過性を示す」なる表現は、膜が、ガス混合物中の他の関心対象のガス成分と比較して、そのガス成分だけを通過させる、より大きな傾向を示すことをいう。このことは、該ガス混合物の大きい部分を構成する他のなんらかのガス成分、たとえば水素のわずかな部分の通過を該膜が許容できることを妨げるものではなく、あるいは、該ガス混合物のわずかな部分を構成するさらに他のガス成分の大きい部分の通過を該膜が許容できることを妨げるものではない。選択的透過性とは、ある群のガス成分、たとえば $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ に関するものでもありうる。

20

## 【 0 0 2 5 】

図 1 は、本発明の第一の有利な実施態様の図を示す。水と一次燃料との混合物を含有する第一の流入流 1 が、熱交換器 5 および加熱器 7 を経由して、リフォーミングユニット 8 の第一室 8 a へと導かれる。空気流 6 が、熱交換器 5 と加熱器 7 との間で第一の流入流 1 へ供給される。 $\text{CO}_2$ に対して選択的透過性を示すセラミック膜 10 が、リフォーミングユニット 8 を第一室 8 a と第二室 8 b に分けている。その第一室 8 a に面した側、すなわち一次側において、該膜 10 はリフォーミング触媒 9 の層によって被覆されている。反応生成物、主として水素および水である第一の流出流 2 は、第一室 8 a から、熱交換器 5 を経て、導出される。この第一の流出流 2 中の熱を利用するために、熱交換器 5 において第一の（冷）流入流 1 との熱交換が行われる。該第一の流出流 2 は、つぎに、さらなる処理のために先へ、あるいは直接燃料電池（図示せず）へ導かれる。

30

## 【 0 0 2 6 】

第一室 8 a 内で、とりわけリフォーミング触媒 9 のところで、いくつかの化学反応が生起するが、そのうちもっとも重要なのは、スチームリフォーミングおよび／または部分酸化による炭化水素化合物の水素、 $\text{CO}$ および $\text{CO}_2$ への転化ならびに $\text{WGS}$ 反応（反応 1）と呼ばれるものである。膜 10 が $\text{CO}_2$ に対して選択的に透過性であるため、 $\text{CO}_2$ は第一室 8 a から膜 10 を通して第二室 8 b へと運ばれる。この輸送の効果は、第一室 8 a 内の $\text{CO}_2$ 濃度が減少するか、あるいは、一定に保たれるか、または少なくとも、膜 10 が存在しない場合にはそうなるという程度まで増大することが阻止されるというものであり、そのことが、また、 $\text{WGS}$ 反応がさらに右へ向かって、すなわち水素生成が増加し、 $\text{CO}$ 生成が減少する方向へ、押し進められるという効果を生じる。リフォーミング触媒 9 が膜 10 に塗布されているために、主に膜 10 の間近で $\text{CO}_2$ が生成され、そのため $\text{CO}_2$ の除去に有利になる。もちろん、第一室 8 a の他の表面をもリフォーミング触媒で被覆することも可能である。

40

## 【 0 0 2 7 】

リフォーミング触媒 9 は、 $\text{WGS}$ 反応ならびに炭化水素化合物の転化の両方の触媒となることが好ましい。該リフォーミング触媒は、 $\text{Ni}$ および／または $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ など

50

の貴金属を含有していることが好ましい。

【0028】

空気と水の混合物を含有する第二の流入流3が、熱交換器5を経由して、リフォーミングユニット8の第二室8bへ導入される。この第二の流入流3は、フラッシングガスとして働き、第一室8aから第二室8bへと運ばれてきた $\text{CO}_2$ をリフォーミングユニット8から運び去り、主として空気、水および $\text{CO}_2$ を含有する第二の流出流4を形成し、これは、たとえば、熱交換器5を経由して、排気管(図示せず)を通して先へ導くことができる。

【0029】

できるだけ多量の熱を回収するために、また、膜10に生じる熱応力を極小化するために、第二の流入流3は、第二の流出流4と熱交換を行うような配置とする。さらに、リフォーミングユニット8へ入ってくる2つの流れ1、3と、リフォーミングユニット8を離れる2つの流れ2、4が、膜10に沿って向流的に流れるような配置とする。この向流構造の結果、膜10を横切って $\text{CO}_2$ の大きい分圧差がその長さ全体に沿って達成され、 $\text{CO}_2$ も第一室8aにおいて主として膜10の間近で生成される結果、膜10を横切って $\text{CO}_2$ の可能な限りの最大の分圧差が達成され、このことが、今度は、膜10を通しての $\text{CO}_2$ の可能な最大限の輸送という結果をもたらす。それゆえ、WGS反応を十分に右へ、すなわち水素の実質的に完全な生成およびごく少量の $\text{CO}$ の生成へ向かって、推し進めることができる。

【0030】

加熱器7は、主として、システムを始動するときのエネルギー寄与をもたらすことを意図している。いったん反応が始まってしまえば、とりわけ部分酸化が十分な熱をシステムに提供する。

【0031】

膜10を通しての水の輸送を減少させるため、第二の流入流3中の水の含量は、第一室8a内のガス混合物中のそれと同一とする。かかる輸送は、他の成分が同伴される原因となる可能性がある。

【0032】

熱交換は、可能な限り高い効率を達成するべく、向流的に行われるようにする。

【0033】

熱生成性部分酸化のために予定された空気流6が、別個に第一の流入流1へ供給されるという事実は、システムを最適に制御するための可能性を向上させる。

【0034】

膜10がセラミック材料から製造されているために、該膜は高温に耐え、それにより、リフォーミングプロセスが高温で行われる反応室内に膜10を配置することが可能となり、その結果、高い反応速度が得られる。膜10が $\text{CO}_2$ の選択的除去を可能にするので、温度が高いにもかかわらず、WGS反応がはるかに右へ推し進められうることになる。従って、WGS反応のための追加のプロセス段階は必要とされない。膜表面を触媒で被覆し、流れを向流的とするなどの追加の有利な手はずをととのえることによって、WGS反応をさらに一層右側へ推し進めることができる。物質流量、温度、圧力、滞留時間などのシステムパラメータを満足裏に制御するとき、本発明のこの実施態様は、きわめて効率的な水素生成および燃料電池への水素燃料流中のきわめて低い $\text{CO}$ 濃度をもたらす。それにより、これは、燃料電池への水素燃料流から $\text{CO}$ を分離するクリーニング段階の必要性を低下させる。システムが最適に制御されるとき、本発明はさらに、このクリーニング段階を完全になしですますことの可能性さえももたらす。さらに、リフォーミングユニット8中での高い反応速度は、リフォーミングユニット8中での滞留時間を短くすることを可能にするという結果を生じ、それにより該ユニットを小型、軽量にすることが可能になる。

【0035】

膜10は、 $\text{CO}_2$ に対してはきわめて高い透過性を示し、水素、 $\text{CO}$ などの他のガス成分に対してはきわめて低い透過性を示すものであることが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の第二の実施態様にあつては、水素燃料流をクリーニングするために、COに対して選択的透過性を示すセラミック膜を使用する。図2は、本発明のこの第二の実施態様の図を示す。そこからCOを分離すべきガス混合物（水素燃料）の流れが、第一の流路21を通過する。該ガス混合物は、COに対して選択的透過性を示す第二のセラミック膜22と接触させられ、COは膜22を通して運ばれる。第二の膜22の二次側25には酸化触媒層23が塗布されており、酸素含有フラッシングガス、たとえば空気が、第二の膜22の二次側25にある第二の流路24を通過する。COが第二の膜22の二次側25に達すると、酸化触媒23の存在および第二流路24内のフラッシングガス中の酸素の存在により、COのCO<sub>2</sub>への酸化が起こる。この酸化は、第二の膜22の二次側25におけるきわめて低いCO濃度（低い分圧）をもたらす。すなわち、該酸化が、膜22を横切つての大きいCO濃度勾配をもたらす。該濃度勾配が第二の膜22を通してのCOの輸送を増加させ、それゆえ、この輸送は、膜22を横切つての高い圧力降下を要求することなしに、有意なものとなりうる。

10

## 【 0 0 3 7 】

膜22を横切つてのCO濃度勾配をより一層増大させるために、流路21、24中の流れを反対方向に通過させ、向流的構成が得られるようにする。これにより、すべてのCOが触媒のところで直ちに酸化されなくても、膜22の全長にわたって、膜22を横切つての有用なCO濃度勾配を達成することが可能になる。

20

## 【 0 0 3 8 】

該酸化触媒は、Ptなどの貴金属を含有していることが好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

酸化過程で生じた熱は、回収してリフォーミングプロセスへ供給することが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

本発明のこの第二の実施態様は、単純で、頑丈で、信頼性があり、軽量で、大きいスペースを必要としない。この実施態様は、ほとんどのタイプの燃料発生システムに好適であり、たとえば、従来システムにおける選択的酸化または水素ガス透過性膜のためのプロセス／装置に置き換わることができる。当然のことながら、該第二の膜22は、該システムにおける唯一の膜であってもよい。

30

## 【 0 0 4 1 】

上記本発明の第二の実施態様は、たとえば燃料電池への燃料の流れのさらなる精製を目的として、または燃料の品質を確保するために、第一の実施態様と組合せるのにも好適である。かかる場合、第一流路21中のガス混合物は、たとえば、図1に示した第二の流出流2からなっていてよい。第二の流路24を通過するフラッシングガスは、別の流れからなっていてよい；あるいは、該フラッシングガスは、図1に示した第二の流入流3からなっていてよい。かかる場合には、CO分離のためのクリーニング段階は、図1に示した熱交換器5の中に収容されていることが好ましい。このようにして、COの酸化に関連して生成された熱が回収されると同時に、システムをきわめてコンパクトにすることができる。そのとき、第二の流入流3中のCO<sub>2</sub>濃度が若干上昇し、このことが、第一の膜10を通してのCO<sub>2</sub>の輸送に影響を与える可能性があるが、この影響は、第二の流出流2中のCO濃度が低いレベルに保たれているかぎり、小さいものである。

40

## 【 0 0 4 2 】

第二の膜22は、CO<sub>2</sub>に対しても選択的透過性を示すことが好ましい。このガスは燃料電池にとって有害ではないが、それは水素を希釈し、スペースを要求する。CO<sub>2</sub>をも除去することにより、燃料流をさらに水素に富んだものとし、それにより分圧が低くなりすぎる前に、燃料電池が水素のより大きい部分を利用することが可能になる。

## 【 0 0 4 3 】

膜22は、COおよびCO<sub>2</sub>に対してきわめて高い透過性を示し、水素に対してはきわめて低い透過性を示すことが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

50

各膜 10、22 は、セラミック材料から構成されており、細孔の直径が概して 20 (オングストローム) より小さいマイクロポラス構造を示すのが好都合である。該膜は、熱、化学物質および磨耗に対して通常十分な耐性を示し、触媒材料によって被覆するのに好適なゼオライトまたはゼオライト様材料で製作されていることが好ましい。好適なゼオライトおよびゼオライト様材料の例は、ZSM-5 およびシリカライト-1 である。ゼオライト類には多くの異なるタイプのものがあり、通常、ケイ素酸化物 ( $\text{SiO}_x$ ) で構成された多孔性、結晶性物質からなり、若干の Si はアルミニウム (Al) によって置換されていてもよい。ゼオライト様材料中では、Si または Al が、たとえば P または B によって置換されていてもよい。たとえば Al による Si の置換は、空電荷点を生じさせ、そのためある種の対イオンが必要とされるが、これらはまちまちであってよい。細孔径は、ガス分子のサイズにほぼ対応する約 3 - 10 である。従って、細孔内に吸着されたガス分子は、同じ細孔を通して他のガス分子が輸送されるのを阻止する。

10

#### 【0045】

一酸化炭素および/または二酸化炭素の輸送が水素のそれと比較して増大する機構は、 $\text{CO}/\text{CO}_2$  濃度の増大と該膜内での水素の可動性の阻害とに基づいている。 $\text{CO}/\text{CO}_2$  に対して高い親和性をもつ膜を選択することにより、および/または  $\text{CO}/\text{CO}_2$  が膜の細孔内の壁に吸着されうるように膜を修飾することにより、高い  $\text{CO}/\text{CO}_2$  濃度を得ることができる。この修飾は、 $\text{CO}/\text{CO}_2$  に対して高い親和性をもつイオンを交換によって組み込み、またはかかる分子を吸着させることによって行うことができる。 $\text{CO}$  が極性をもち、 $\text{CO}_2$  は分極させうることから、これらの分子は、交換によって組み込まれたイオンに静電的に結びつく。電氣的に陰性の酸素原子も、吸着されたイオンまたは分子と水素結合を形成できる。水素は、これらの吸着されたイオンまたは分子に対しての親和性が低い小型の無極性分子である。

20

#### 【0046】

膜がきわめて小さい細孔 (< 約 10 - 20 ) をもち、安定であれば、すなわち吸着により膨潤しないならば、水素の輸送が阻害されうる。 $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  が該膜および交換により導入されたイオンまたは分子に対して高い親和性をもっているため、それらは反発されることなく通過することができる。

#### 【0047】

$\text{CO}_2$  選択性膜を形成する目的でゼオライトを修飾するときには、Na、Ba、Ca などのアルカリ金属およびアルカリ土類金属が適当である。 $\text{CO}$  選択性膜を形成するためにゼオライトを修飾するときには、Pt、Cu、Fe、Cr、Co などの遷移金属が適当である。

30

#### 【0048】

図 1 および 2 の膜 10 および 22 を担持するために担体を配置するのが好ましい。適当な担体の例は、細孔径が十分に大きくて、分離過程に影響しない多孔性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  である。

#### 【0049】

セラミックのマイクロポラス膜は、申し分ない選択性が得られる十分な可能性をもたらし、広い温度範囲内で使用できる。さらに、マイクロポラス膜は、膜を通して高い流量が得られる十分な可能性をもたらす。高い流量は、同じ分離性能を維持しながら該ユニットを軽量でコンパクトにすることを可能ならしめる結果となり、また、膜を通してのたとえば  $\text{CO}_2$  の輸送に関連した大きい (ポンプ) 損失が生じないことをも意味する。また、高い流量は、膜が小さい亀裂や漏出性などの欠陥に対してあまり敏感でなくなるという結果にもなる。これは、たとえば亀裂を通して膜を通り抜ける流れが、膜を通しての流量の多少にかかわらずほぼ一定となりうることによる。膜を通しての流量が高ければ、膜を通しての総流量が大きくなり、膜を通してスリップする流れの部分に由来する相対的寄与が小さくなる。

40

#### 【0050】

本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲内で多くの変更・

50

修正を考えることが可能である。

【 0 0 5 1 】

たとえば、 $\text{CO}_2$  選択性膜を、システム内の他の部位に配置するようにしてもよい。水素燃料流からの  $\text{CO}_2$  の除去は、燃料電池に到達する流れの中の水素の割合を高めるからである。従って、かかる膜を数個使用することができる。

【 0 0 5 2 】

他の例としては、膜表面以外の部位に触媒材料を位置させることも可能である。

【 0 0 5 3 】

本発明の第一の実施態様（図 1）は、代替的に配置することができる。たとえば、空気流 6 を直接第一室 8 a へ導入してもよく、加熱器 7 は、異なるやり方で、たとえばリフォーミングユニット 8 の内部に、配置することができる。さらに、当然のことながら、システム内の異なる部位にいくつかの加熱器を用いることが可能であり、加熱器（単数または複数）は、電氣的または化学的なく（たとえば一次燃料の燃焼による）ものなど種々のタイプのものであってよい。さらに、いくつかの膜およびいくつかのリフォーミングユニットを使用することが可能である。これらのユニットは、直列または並列に配置することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

【図 1】本発明の第一の有利な実施態様を示す図である。

【図 2】本発明の第二の有利な実施態様を示す図である。

20

【図 1】

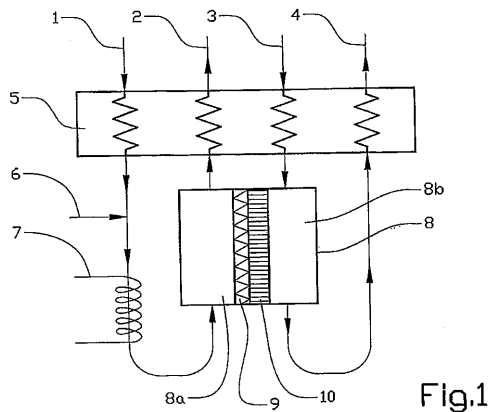


Fig.1

【図 2】

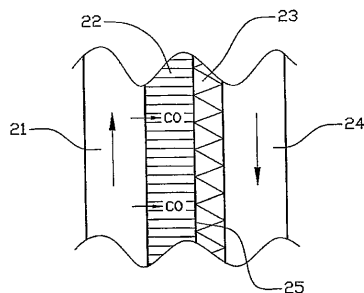


Fig.2

---

フロントページの続き

(74)代理人 100148161

弁理士 秋庭 英樹

(74)代理人 100156535

弁理士 堅田 多恵子

(72)発明者 ペテルッソン, マルティン

スウェーデン国 エス - 4 2 5 4 3 ヒシングス ケーラ クラットスコグスヴェーゲン 4 3

(72)発明者 アンデルッソン, ベント

スウェーデン国 エス - 4 1 1 1 1 イエテボリィ アドレル サルヴィウス ガタ 7

合議体

審判長 松本 貢

審判官 中澤 登

審判官 國方 恭子

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 3 9 3 0 4 ( J P , A )

特開平 1 0 - 1 1 4 5 1 6 ( J P , A )

国際公開第 0 1 / 8 9 6 6 5 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 3/00- 6/34

H01M 8/04- 8/06

H01M 8/00- 8/02, 8/08- 8/24

C01B33/20-39/54

B01D53/22,61/00-71/82,C02F 1/44

B01J20/00-20/34