



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 06 737 T2** 2005.03.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 272 259 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 06 737.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/40364**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 931 116.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/070376**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.03.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B01D 71/02**

**B01D 69/10, B01D 53/22, B01D 63/08**

(30) Unionspriorität:

<b>191891 P</b>	<b>23.03.2000</b>	<b>US</b>
<b>812499</b>	<b>19.03.2001</b>	<b>US</b>

(73) Patentinhaber:

**IdaTech, LLC., Bend, Oreg., US**

(74) Vertreter:

**Koepe & Partner Patentanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**EDLUND, J., David, Bend, US; PLEDGER, A.,  
William, Sisters, US; STUDEBAKER, Todd, Bend,  
US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSERSTOFFSELEKTIVER METALLMEMBRANMODULE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Bereich der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft allgemein Wasserstoff-Reinigungs-Systeme und betrifft noch spezieller Verfahren zur Ausbildung von Membran-Modulen, die eine Mehrzahl von für Wasserstoff selektiven Membranen enthalten, und betrifft auch wasserstoffproduzierende und -reinigende Systeme, die diese enthalten.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Für Wasserstoff selektive Membranen, die aus für Wasserstoff durchlässigen Metallen gebildet sind, am meisten bemerkenswert aus Palladium und Legierungen von Palladium, sind bekannt. Insbesondere wurden planare Palladium-Legierungs-Membranen offenbart zur Reinigung von Wasserstoffgas-Strömen, wie beispielsweise Wasserstoffgas-Strömen, die durch Dampf-Reformieranlagen, autothermale Reformieranlagen, Partialoxidations-Reaktoren, Pyrolyse-Reaktoren und andere Brennstoff-Verarbeitungsanlagen hergestellt werden, einschließlich solcher Brennstoff-Verarbeitungsanlagen, die so konfiguriert sind, daß sie gereinigten Wasserstoff an Brennstoff-Zellen oder andere Prozesse leiten, die Wasserstoff hoher Reinheit benötigen.

**[0003]** Die Druckschrift US-A 5,997,594 beschreibt eine Dampf-Reformieranlage, die einen konzentrischen zylindrischen Aufbau aufweist. Die Reformieranlage schließt in konzentrischer Beziehung ein äußeres Metall-Rohr, ein inneres Metall-Rohr, ein für Wasserstoff selektives Membran-Rohr und ein innerstes Metall-Rohr ein. Die Rohre haben einen sukzessive kleiner werdenden Durchmesser und sind in konzentrischer Beziehung zueinander angeordnet. Es besteht ein ringförmiger Verbrennungsbereich in dem Raum innerhalb des äußersten Rohrs, jedoch außerhalb des inneren Metallrohrs. Es existiert ein ringförmiger Reformier-Bereich innerhalb des inneren Metall-Rohrs, jedoch außerhalb des Membran-Rohrs. Es existiert ein ringförmiger Wasserstoff-Transport-Bereich innerhalb des Membran-Rohrs, jedoch außerhalb des innersten Metall-Rohrs. Ein zylindrischer Polier-Bereich liegt innerhalb des innersten Metall-Rohrs.

**[0004]** Innerhalb des Reformier-Bereichs reagiert ein Reformier-Katalysator mit der verdampften Mischung aus Methanol und Wasser unter Herstellung von Wasserstoff in der Nähe des Membran-Rohrs. Das Membran-Rohr ist aus einem aus einer Vielzahl von für Wasserstoff durchlässigen und für Wasserstoff selektiven Materialien aufgebaut, einschließlich Keramik-, Kohlenstoff- und Metall-Materialien. Besonders bevorzugte Materialien zum Herstellen des

Membran-Rohrs sind für Wasserstoff durchlässige Palladium-Legierungen, z.B. Palladium, das mit 35 bis 45 Gew.-% Silber legiert ist. Jedes Ende des Membran-Rohrs ist mittels einer Metall-Kappe abgedichtet. Eine Metall-Gaze innerhalb des Reformier-Bereichs umgibt jede Kappe. Ein Wasserstoff-Strom wandert aufgrund des Druck-Gefälles durch das Membran-Rohr und in den Wasserstoff-Transport-Bereich. Ein dünnes Membran-Rohr erfordert eine Stütze gegen Deformation unter dem Druck-Gefälle zwischen dem Reformier-Bereich und dem Wasserstoff-Transport-Bereich. Für diesen Zweck stützt eine Spannfeder das Membran-Rohr von innen, während sie dem Wasserstoffstrom vorbeizustreichen, in den Transport-Bereich einzutreten und in diesem entlangzuströmen erlaubt.

**[0005]** Eine dünne Palladium-Legierungs-Membran, d.h. das für Wasserstoff selektive Membran-Rohr, ist an den Endkappen dadurch befestigt, daß man zuerst eine Folie, z.B. eine Kupfer- oder Nickel-Folie, an den Enden des Rohrs durch Ultraschall-Verschweißen befestigt und dann die mit Folie umwickelten Enden des Rohrs an die End-Kappen lötet.

**[0006]** Die Druckschrift US-A 5,645,626 beschreibt ein Membran-Modul, das umfasst: ein Gehäuse, in das wenigstens eine Wasserstoff-Trenn-Membran eingepaßt ist, wenigstens eine Zustrom-Einlaß-Öffnung, wenigstens eine Raffinat-Ablaß-Öffnung und wenigstens eine Permeat-Auslaß-Öffnung. Zustrom-Gas tritt in das Modul durch die Zustrom-Öffnung ein und fließt über die Außenflächen der Membranen) und verläßt das Modul gelegentlich als an Wasserstoff verarmter Raffinat-Strom. Die Wasserstoff-Trenn-Membran ist ein Verbundmaterial, das eine beschichtende Metall-Schicht, eine Zwischen-Schicht und eine Träger-Matrix umfasst. Die Verbund-Membran weist wenigstens ein Loch entlang einer Achse auf, die im wesentlichen senkrecht zu den Membran-Oberflächen liegt. Ein derartiges axiales Loch reicht durch alle drei Komponenten der Membran entlang einer Achse hindurch, die im wesentlichen allen drei Komponenten gemeinsam ist und das Netzwerk aus Löchern in der Träger-Matrix schneidet, wobei es einen Gang für die Permeation von Wasserstoff aus der Träger-Matrix unter Herausfließen aus dem Membran-Modul liefert, wobei dieser das Modul durch die Permeat-Ablaß-Öffnung verläßt. Damit sie wirtschaftlich sind, müssen Membranen aus Palladium und Palladium-Legierung dünn sein, beispielsweise sind planare Membranen typischerweise etwa 25 µm (0,001 in) dick. Jedoch unterliegen diese extrem dünnen Membranen einer Faltenbildung während dem Anordnen in einem Membran-Modul, das eine oder mehrere für Wasserstoff selektive Membranen) enthält. Eine Membran, die eine oder mehrere Falte(n) aufweist, unterliegt einem vorzeitigen Versagen aufgrund von Spannungsbrüchen,

die sich an der Falte ausbilden. Wenn ein solches Versagen auftritt, können Verunreinigungen, die sonst nicht in der Lage wären, durch die Membran hindurchzutreten, nun durch die Membran hindurchtreten, so daß dadurch die Reinheit des Produkt-Wasserstoff-Stroms verringert wird und der Brennstoff-Zellen-Stapel oder eine andere, Wasserstoff verbrauchende Vorrichtung, in der der gereinigte Strom verwendet wird, potentiell geschädigt wird.

**[0007]** Daher besteht ein Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung von für Wasserstoff selektiven Membranen zur Verwendung in einem Brennstoff-Prozessor oder einer anderen, Wasserstoff reinigenden Vorrichtung ohne Faltenbildung bei den Membranen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0008]** Die vorliegende Erfindung ist gerichtet insbesondere auf Verfahren zur Herstellung von Membran-Modulen, die eine oder mehrere für Wasserstoff selektive Membranen) enthalten. Die Membran-Module schließen ein Paar von für Wasserstoff selektiven Membranen ein, die auf einem Träger angebracht sind, von dem eine Vielzahl von Ausführungsformen offenbart ist. Bei der Herstellung werden die Membranen haftend auf der Sieb-Struktur während des Zusammenbaus angeordnet. Das Verfahren und dessen Ausführungsformen sind in den Patentansprüchen dargelegt, wie dies auch für die anderen Gegenstände der Erfindung zutrifft.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

**[0009]** Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm eines Brennstoff-Zellen-Systems, das einen Brennstoff-Prozessor mit einem Membran-Modul, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist, enthält.

**[0010]** Fig. 2 ist ein schematisches Diagramm einer anderen Ausführungsform des Brennstoff-Zellen-Systems von Fig. 1.

**[0011]** Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm eines Brennstoff-Prozessors, der zur Verwendung in den Brennstoff-Zellen-Systemen der Fig. 1 und 2 geeignet ist und ein Membran-Modul einschließt, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0012]** Fig. 4 ist ein schematisches Diagramm einer anderen Ausführungsform des Brennstoff-Prozessors von Fig. 3.

**[0013]** Fig. 5 ist ein schematisches Diagramm einer Wasserstoff-Reinigungs-Vorrichtung, die ein Membran-Modul enthält, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0014]** Fig. 6 ist eine fragmentarische seitliche Aufriss-Ansicht einer Membran-Umhüllung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist und eine Sieb-Struktur einschließt.

**[0015]** Fig. 7 ist eine isometrische Explosions-Ansicht einer anderen Ausführungsform einer Membran-Umhüllung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist und eine Sieb-Struktur mit verschiedenen Schichten einschließt.

**[0016]** Fig. 8 ist eine Querschnittsansicht der Membran-Umhüllung von Fig. 7.

**[0017]** Fig. 9 ist eine fragmentarische isometrische Ansicht eines expandierten Metall-Sieb-Bauteils, das zur Verwendung in der Sieb-Struktur von Fig. 7 geeignet ist.

**[0018]** Fig. 10 ist eine isometrische Explosions-Ansicht einer anderen Membran-Umhüllung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0019]** Fig. 11 ist eine isometrische Explosions-Ansicht einer weiteren Membran-Umhüllung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0020]** Fig. 12 ist eine isometrische Explosions-Ansicht einer weiteren Membran-Umhüllung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0021]** Fig. 13 ist eine isometrische Explosions-Ansicht eines weiteren Membran-Moduls, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0022]** Fig. 14 ist eine Querschnittsansicht eines Brennstoff-Prozessors, der ein Membran-Modul einschließt, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

**[0023]** Fig. 15 ist eine Querschnittsansicht eines weiteren Brennstoff-Prozessors, der ein Membran-Modul einschließt, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist.

#### Detaillierte Beschreibung und beste Ausführungsform der Erfindung

**[0024]** Ein Brennstoff-Zellen-System, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist, ist in Fig. 1 gezeigt und allgemein mit der Bezugsziffer „10“ bezeichnet. Das System 10 schließt wenigstens einen Brennstoff-Prozessor 12 und wenigstens einen Brennstoff-Zellen-Stapel 22 ein. Der Brennstoff-Prozessor 12 ist dafür ausgerich-

tet, einen Produkt-Wasserstoff-Strom **14** zu produzieren, der Wasserstoff-Gas enthält, und zwar aus einem Zufuhr-Strom **16**, der ein Start-Material enthält. Der Brennstoff-Zellen-Stapel ist dafür ausgerichtet, einen elektrischen Strom aus dem Anteil des Produkt-Wasserstoff-Stroms **14** zu produzieren, der an diesen geliefert wurde. In der veranschaulichten Ausführungsform sind ein einzelner Brennstoff-Prozessor **12** und ein einzelner Brennstoff-Zellen-Stapel **22** gezeigt und beschrieben. Es versteht sich jedoch, daß mehr als einer von einer oder beiden dieser Komponenten verwendet werden kann. Es versteht sich auch, daß diese Komponenten schematisch veranschaulicht wurden und daß das Brennstoff-Zellen-System weitere Komponenten einschließen kann, die nicht speziell in den Figuren veranschaulicht sind, wie beispielsweise Zufuhr-Pumpen, Luft-Zufuhr-Systeme, Wärmetauscher, Heiz-Anordnungen und dergleichen.

**[0025]** Der Brennstoff-Prozessor **12** produziert Wasserstoff-Gas durch irgendeinen geeigneten Mechanismus. Beispiele geeigneter Mechanismen schließen das Reformieren von Dampf und das autothermale Reformieren ein, bei denen Reformier-Katalysatoren zum Produzieren von Wasserstoff-Gas aus einem Zufuhr-Strom produziert werden, der ein Kohlenstoff enthaltendes Ausgangsmaterial und Wasser enthält. Andere geeignete Mechanismen zum Produzieren von Wasserstoff-Gas schließen eine Pyrolyse und eine katalytische partielle Oxidation eines Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsmaterials ein; in diesen Fällen enthält der zugeleitete Strom kein Wasser. Noch ein anderer geeigneter Mechanismus zum Produzieren von Wasserstoff-Gas ist die Elektrolyse; in diesem Fall ist das Ausgangsmaterial Wasser. Für Zwecke der Veranschaulichung beschreibt die nachfolgende Diskussion den Brennstoff-Prozessor **12** als Dampf-Reformier-Anlage, die so ausgelegt ist, daß sie einen Zufuhr-Strom **16**, der ein Kohlenstoff enthaltendes Ausgangsmaterial **18** enthält, und Wasser **20** aufnimmt. Jedoch liegt es innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß der Brennstoff-Prozessor **12** auch andere Formen annehmen kann, wie dies oben diskutiert wurde.

**[0026]** Beispiele geeigneter Kohlenstoff enthaltender Ausgangsmaterialien schließen wenigstens einen Kohlenwasserstoff oder Alkohol ein. Beispiele geeigneter Kohlenwasserstoffe schließen Methan, Propan, Naturgas, Diesel, Kerosin, Benzin und dergleichen ein. Beispiele geeigneter Alkohole schließen Methanol, Ethanol und Polyole, wie beispielsweise Ethylenglycol und Propylenglycol ein.

**[0027]** Der Zufuhr-Gas-Strom **16** kann an den Brennstoff-Prozessor über irgendeinen geeigneten Mechanismus geleitet werden. Obwohl nur ein einzelner Zufuhr-Strom **16** in **Fig. 1** gezeigt ist, versteht es sich, daß mehr als ein Strom **16** verwendet wer-

den kann und daß diese Ströme dieselben oder unterschiedliche Komponenten enthalten können. Wenn Kohlenstoff enthaltendes Ausgangsmaterial **18** mit Wasser mischbar ist, wird das Ausgangsmaterial typischerweise mit der Wasser-Komponente des Zufuhr-Stroms **16** zugeleitet, wie dies in **Fig. 1** gezeigt ist. Wenn das Kohlenstoff enthaltende Ausgangsmaterial mit Wasser nicht mischbar oder nur schwach mischbar ist, werden diese Komponenten typischerweise dem Brennstoff-Prozessor **12** in separaten Strömen zugeleitet, wie dies in **Fig. 2** gezeigt ist.

**[0028]** In den **Fig. 1** und **2** ist der Zufuhr-Strom **16** in der Weise gezeigt, daß er dem Brennstoff-Prozessor **12** über ein Zufuhr-Strom-Zuleit-System **17** zugeleitet wird. Das Zuleit-System **17** schließt jeden beliebigen geeigneten Mechanismus, jede Vorrichtung oder eine Kombination daraus ein, der/die den Zufuhr-Strom dem Brennstoff-Prozessor **12** zuleitet. Beispielsweise kann das Zuleit-System eine oder mehrere Pumpe(n) einschließen, die die Komponenten des Stroms **16** von einer Versorgungs-Einrichtung zuleiten. Zusätzlich oder alternativ dazu kann das System **17** eine Ventil-Anordnung einschließen, die dafür ausgerichtet ist, den Strom der Komponenten von einer mit Druck beaufschlagten Versorgungs-Einrichtung zu regulieren. Die Versorgungs-Einrichtungen können außerhalb des Brennstoff-Zellen-Systems angeordnet sein oder können innerhalb des Systems oder dem System benachbart enthalten sein.

**[0029]** Der Brennstoff-Zellen-Stapel **22** enthält wenigstens eine und typischerweise mehrere Brennstoff-Zelle(n) **24**, die dafür ausgerichtet ist/sind, einen elektrischen Strom aus dem Anteil des Produkt-Wasserstoff-Stroms **14** zu produzieren, der ihr/ihnen zugeleitet wird. Dieser elektrische Strom kann dazu verwendet werden, den Energie-Anforderungen oder der angelegten Ladung einer damit verbundenen, energieverbrauchenden Vorrichtung **25** zu genügen. Veranschaulichende Beispiele von Vorrichtungen **25** schließen ein, sollten jedoch nicht beschränkt werden auf ein Motor-Fahrzeug, ein Freizeit-Fahrzeug, ein Boot, ein Werkzeug, Licht- oder Beleuchtungs-Anlagen, Geräte (wie beispielsweise Haushaltsgeräte oder andere Geräte), Haushalts-, Signal- oder Kommunikations-Anlagen usw.. Es versteht sich, daß die Vorrichtung **25** in **Fig. 1** schematisch veranschaulicht ist und daß es nicht beabsichtigt ist, daß diese für eine oder mehrere Vorrichtungen oder eine Sammlung von Vorrichtungen stehen, die dafür angepasst sind, elektrischen Strom von dem Brennstoff-Zellen-System abzuziehen. Ein Brennstoff-Zellen-Stapel schließt typischerweise mehrere Brennstoff-Zellen, die zwischen gemeinsamen End-Platten **23** vereinigt sind, ein, die Leitungen zum Zuleiten/Entfernen eines Fluids enthalten (nicht gezeigt). Beispiele geeigneter Brennstoff-Zellen schließen Protonenaustauschmembran-(PEM)-Brennstoff-Zel-

len und Alkali-Brennstoff-Zellen ein. Ein Brennstoff-Zellen-Stapel **22** kann den gesamten Produkt-Wasserstoff-Strom **14** aufnehmen. Ein Teil des Stroms **14** oder der gesamte Strom **14** kann zusätzlich oder alternativ dazu über eine geeignete Leitung zur Verwendung in einem anderen wasserstoffverbrauchenden Prozess geleitet werden, als Brennstoff oder Hitze verbrannt werden oder zur späteren Verwendung gelagert werden.

**[0030]** Der Brennstoff-Prozessor **12** ist irgendeine geeignete Vorrichtung, die Wasserstoff-Gas produziert. Vorzugsweise ist der Brennstoff-Prozessor dafür eingerichtet, im wesentlichen reines Wasserstoff-Gas zu produzieren, und der Brennstoff-Prozessor ist noch weiter bevorzugt dafür eingerichtet, reines Wasserstoff-Gas zu produzieren. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist im wesentlichen reines Wasserstoff-Gas mehr 90 % rein, vorzugsweise mehr als 95 % rein und noch mehr bevorzugt mehr als 99 % rein und noch weiter bevorzugt mehr als 99,5 % rein. Geeignete Brennstoff-Prozessoren sind offenbart in den US-Patenten 5,997,594 und 5,861,137.

**[0031]** Ein Beispiel eines geeigneten Brennstoff-Prozessors **12** ist eine Dampf-Reformiereinheit. Ein Beispiel eines geeigneten Dampf-Reformers ist in **Fig. 3** gezeigt und allgemein mit der Bezugsziffer „**30**“ bezeichnet. Die Reformieranlage **30** schließt einen reformierenden – oder wasserstofferzeugenden – Bereich **32** ein, der einen Dampf-Reformier-Katalysator **34** einschließt. Alternativ dazu kann die Reformieranlage **30** eine autothermale Reformieranlage sein, die einen Autothermal-Reformier-Katalysator einschließt. In dem Reformier-Bereich **32** wird ein Reformat-Strom **36** von dem Wasser und dem Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsmaterial erzeugt, die den Zufuhr-Strom **16** bilden. Der Reformat-Strom enthält typischerweise Wasserstoff-Gas und Verunreinigungen und wird daher einem Trennungs-Bereich oder Reinigungs-Bereich **38** zugeleitet, wo das Wasserstoff-Gas gereinigt wird. In dem Trenn-Bereich **38** wird der wasserstoffenthaltende Strom in einen oder mehrere Nebenprodukt-Ströme, die gemeinsam bei der Bezugsziffer „**40**“ veranschaulicht sind, und einen wasserstoffreichen Strom **42** aufgetrennt, und zwar mittels irgendeines geeigneten, druckgetriebenen Trenn-Prozesses. In **Fig. 3** ist der Wasserstoff-reiche Strom **42** so gezeigt, daß er den Produkt-Wasserstoff-Strom **14** bildet. Der Trenn-Bereich **38** schließt ein Membran-Modul **44** gemäß der vorliegenden Erfindung ein und enthält eine oder mehrere für Wasserstoff selektive Membranen **46**. Das Membran-Modul **44** wird nachfolgend weiter im einzelnen diskutiert und veranschaulicht.

**[0032]** Die Reformier-Anlage **30** kann, jedoch muss nicht notwendigerweise weiter einen Polier-Bereich **48** einschließen, wie er in **Fig. 4** gezeigt ist. Der Po-

lier-Bereich **48** nimmt den Wasserstoff-reichen Strom **42** von dem Trenn-Bereich **38** auf und reinigt den Strom weiter durch Verringern der Konzentration an ausgewählten, darin vorhandenen Zusammensetzungen oder vollständiges Entfernen solcher Zusammensetzungen. Wenn beispielsweise der Strom **42** zur Verwendung in einem Brennstoff-Zellen-Stapel wie im Stapel **22** vorgesehen ist, können Zusammensetzungen, die den Brennstoff-Zellen-Stapel schädigen können, wie beispielsweise Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, von dem Wasserstoff-reichen Strom entfernt werden. Die Konzentration an Kohlenmonoxid sollte geringer sein als 10 ppm (parts per million), um zu verhindern, daß das Kontroll-System den Brennstoff-Zellen-Stapel isoliert. Vorzugsweise begrenzt das System die Konzentration an Kohlenmonoxid auf weniger als 5 ppm und noch weiter bevorzugt auf weniger als 1 ppm. Die Konzentration an Kohlendioxid kann größer sein als die des Kohlenmonoxids. Beispielsweise können Konzentrationen von weniger als 25 % Kohlendioxid annehmbar sein. Vorzugsweise ist die Konzentration geringer als 10 %, noch weiter bevorzugt weniger als 1 %. Speziell bevorzugte Konzentrationen sind weniger als 50 ppm. Es versteht sich, daß die oben angegebenen akzeptablen Minimal-Konzentrationen veranschaulichende Beispiele sind und daß Konzentrationen, die von den vorstehend angegebenen verschieden sind, angewendet werden können und im Bereich des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen. Beispielsweise können spezielle Anwender oder Hersteller Werte der Minimum- oder Maximum-Konzentration oder Bereiche fordern, die von denen verschieden sind, die oben angegeben wurden.

**[0033]** Der Bereich **48** schließt irgendeine geeignete Struktur zum Entfernen der gewählten Zusammensetzungen im Strom **42** oder zum Reduzieren von deren Konzentration ein. Beispielsweise kann es dann, wenn der Produkt-Strom zur Verwendung in einem PEM-Brennstoff-Zellen-Stapel oder einer anderen Vorrichtung vorgesehen ist, die beschädigt wird, wenn der Strom mehr als vorbestimmte Konzentrationen Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid enthält, wünschenswert sein, wenigstens ein Methanisierungs-Katalysator-Bett **50** einzuschließen. Das Bett **50** wandelt Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Methan und Wasser um, und diese beide Verbindungen schädigen einen PEM-Brennstoff-Zellen-Stapel nicht. Der Polier-Bereich **48** kann auch eine andere, Wasserstoff produzierende Vorrichtung **52** einschließen, wie beispielsweise ein anderes Reformier-Katalysator-Bett zur Umwandlung von irgendwelchen nicht-umgesetzten Ausgangsverbindungen in Wasserstoff-Gas. In einer derartigen Ausführungsform ist es bevorzugt, daß das zweite Reformier-Katalysator-Bett stromaufwärts, bezogen auf das Methanisierungs-Katalysator-Bett, angeordnet ist, so daß kein Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid an einer Stelle stromabwärts von dem Methanisierungs-Katalysa-

tor-Bett eingeführt wird.

**[0034]** Dampf-Reformier-Einrichtungen arbeiten typischerweise bei Temperaturen im Bereich von 200 °C und 700 °C und bei Drücken im Bereich von 50 psi und 1000 psi (0,35 MPa und 6,9 MPa), obwohl Temperaturen außerhalb dieses Bereichs innerhalb des Umfangs der Erfindung sind, wie beispielsweise solche, die abhängen von dem speziellen Typ und der Konfiguration des verwendeten Brennstoff-Prozessors. Irgendein geeigneter Heiz-Mechanismus oder eine Heiz-Vorrichtung können verwendet werden, um diese Hitze zu liefern, wie beispielsweise Heiz-Einrichtungen, Brenner, Verbrennungs-Katalysatoren oder dergleichen. Die Heiz-Anordnung kann außerhalb des Brennstoff-Prozessors angeordnet sein oder kann eine Verbrennungskammer bilden, die einen Teil des Brennstoff-Prozessors bildet. Der Brennstoff für die Heiz-Anordnung kann von dem Brennstoff-Verarbeitungs-System oder Brennstoff-Zellen-System geliefert werden, von einer externen Quelle oder von beiden.

**[0035]** In den Fig. 3 und 4 ist eine Reformier-Einrichtung **30** gezeigt, die eine Schale **31** einschließt, in der die oben beschriebenen Komponenten enthalten sind. Die Schale **31**, die auch als „Gehäuse“ bezeichnet werden kann, macht es möglich, daß der Brennstoff-Prozessor, wie beispielsweise die Reformier-Einheit **30**, als Einheit bewegt werden kann. Sie/es schützt auch die Komponenten des Brennstoff-Prozessors vor einer Beschädigung, indem sie eine Schutz-Umhüllung bereitstellt, und sie verringert die Anforderungen an das Heizen des Brennstoff-Prozessors, da die Komponenten des Brennstoff-Prozessors als Einheit erhitzt werden können. Die Schale **31** kann, muss jedoch nicht notwendigerweise, ein Isolier-Material **33**, wie beispielsweise ein festes Isolier-Material, ein Decken-Isoliermaterial oder einen Luft-gefüllten Hohlraum einschließen. Es ist jedoch innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß die Reformier-Einheit ohne ein Gehäuse oder eine Schale ausgebildet ist. Wenn die Reformier-Einheit **30** ein Isolier-Material **33** einschließt, kann das Isolier-Material innerhalb der Schale, außerhalb der Schale oder beides angeordnet sein. Wenn das Isolier-Material außerhalb einer Schale angeordnet ist, die die oben beschriebenen Reformier-, Trenn- und/oder Polier-Bereiche enthält, kann der Brennstoff-Prozessor weiter eine äußere Umhüllung oder eine Verkleidung außerhalb der Isolierung einschließen.

**[0036]** Es liegt innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß sich eine oder mehrere der Komponenten entweder über die Schale hinaus erstrecken können oder wenigstens außerhalb der Schale **31** angeordnet sein können. Beispielsweise kann – wie schematisch in Fig. 4 veranschaulicht ist – der Polier-Bereich **48** außerhalb der Schale **31** angeordnet sein,

und/oder es kann sich ein Abschnitt des Reformier-Bereichs **32** über die Schale hinaus erstrecken.

**[0037]** Obwohl der Brennstoff-Prozessor **12**, das Zustrom-Zuleitsystem **17**, der Brennstoffzellen-Stapel **22** und die energieverbrauchende Einheit **25** alle aus einer oder mehreren getrennten Komponenten gebildet sein können, liegt es auch innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß zwei oder mehrere dieser Vorrichtungen mit einem externen Gehäuse oder Körper integriert, kombiniert oder in anderer Weise aufgebaut sein können. Beispielsweise können ein Brennstoff-Prozessor und ein Zustrom-Zuleit-System kombiniert werden und so eine Wasserstoff produzierende Vorrichtung mit einem an Bord befindlichen oder integrierten Zustrom-Zuleit-System zur Verfügung stellen, wie dies beispielsweise schematisch bei der Bezugsziffer **26** in Fig. 1 veranschaulicht ist. In ähnlicher Weise kann ein Brennstoff-Zellen-Stapel zusätzlich angebaut werden und damit eine energieerzeugende Vorrichtung mit einem integrierten Zustrom-Zuleit-System bereitstellen, wie dies schematisch bei der Bezugsziffer „**27**“ in Fig. 1 veranschaulicht ist. Das Brennstoff-Zellen-System **10** kann zusätzlich mit einer energieverbrauchenden Vorrichtung kombiniert werden, beispielsweise mit der Vorrichtung **25**, um eine Vorrichtung mit einer integrierten oder an Bord befindlichen Energiequelle bereitzustellen. Beispielsweise ist der Körper einer solchen Vorrichtung schematisch in Fig. 1 bei der Bezugsziffer „**28**“ veranschaulicht. Beispiele solcher Vorrichtungen schließen ein Motor-Fahrzeug, wie beispielsweise ein Freizeit-Fahrzeug, ein Automobil, ein Boot oder ein anderes Wasserfahrzeug und dergleichen, eine Wohnstätte, wie beispielsweise ein Haus, ein Appartement, ein Zweifamilienhaus, einen Appartementkomplex, ein Büro, einen Laden oder dergleichen oder ein abgeschlossenes Gerät, wie beispielsweise ein Haushaltsgerät, eine Licht-Anlage, ein Werkzeug, eine Mikrowellen-Relay-Station, eine Übertragungs-Anordnung, ein ferngesteuertes Signal- oder Kommunikations-Gerät usw., ein.

**[0038]** Es ist innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß der oben beschriebene Brennstoff-Prozessor **12** unabhängig von einem Brennstoff-Zellen-Stapel verwendet werden kann. In einer derartigen Ausführungsform kann das System als „Brennstoff-Verarbeitungs-System“ bezeichnet werden, und es kann dazu verwendet werden, einen Zustrom von reinem oder im wesentlichen reinem Wasserstoff zu einer wasserstoffverbrauchenden Vorrichtung bereitzustellen, beispielsweise einem Brenner zum Heizen, Kochen oder für andere Anwendungen. Ähnlich der obigen Diskussion über die Integration des Brennstoff-Zellen-Systems mit einer energieverbrauchenden Vorrichtung können der Brennstoff-Prozessor und die wasserstoffverbrauchende Vorrichtung kombiniert oder miteinander integriert werden.

**[0039]** Es liegt auch innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, daß die Membran-Module, die nach einem Verfahren erhältlich sind, das in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen offenbart ist, als Wasserstoff-Reinigungs-Anlage unabhängig von einem Brennstoff-Prozessor oder einem Brennstoff-Zellen-Stapel verwendet werden können. Ein Beispiel eines Membran-Moduls **44**, das zur Verwendung als Wasserstoff-Reinigungs-Anlage konfiguriert ist, ist schematisch in **Fig. 5** veranschaulicht und allgemein mit der Bezugsziffer „**60**“ bezeichnet. Wie gezeigt, wird ein Misch-Gas-Strom **61**, der Wasserstoff-Gas **62** und andere Gase **63** enthält, der Reinigungs-Anlage **60** zugeleitet, die ein Membran-Modul **44** enthält, das gemäß der vorliegenden Erfindung aufgebaut ist. Das Membran-Modul enthält wenigstens eine für Wasserstoff selektive Membran **46** und trennt den Misch-Gas-Strom in einen Produkt-Strom **64**, der wenigstens im wesentlichen Wasserstoff-Gas enthält, und einen Nebenprodukt-Strom **65**, der wenigstens im wesentlichen die anderen Gase enthält. Ein anderer Weg zur Beschreibung der Reinigungseinheit ist, daß der Produkt-Strom wenigstens einen wesentlichen Mengen-Anteil des Wasserstoff-Gases in dem Misch-Gas-Strom enthält und daß der Nebenprodukt-Strom wenigstens einen wesentlichen Mengenanteil der anderen Gase enthält. Ähnlich den Brennstoff-Prozessoren und den Brennstoff-Zellen-Systemen, die oben diskutiert wurden, kann die Reinigungs-Anlage **60** mit einer Wasserstoff produzierenden Vorrichtung integral angeordnet sein und so eine Wasserstoff produzierende Vorrichtung mit einer integrierten Wasserstoff-Reinigungs-Einheit bereitstellen und/oder kann mit einer Wasserstoff verbrauchenden Vorrichtung integriert sein, um so eine Wasserstoff verbrauchende Vorrichtung mit einer integrierten Wasserstoff-Reinigungs-Anlage bereitzustellen. Es versteht sich, daß die Wasserstoff-Reinheit des Produkt-Stroms, der Wasserstoff-Gehalt des Nebenprodukt-Stroms, die Prozentmenge an Wasserstoff aus dem Misch-Gas-Strom, der den Nebenprodukt-Strom bildet, und ähnliche Zusammensetzungen der Produkt- und Nebenprodukt-Ströme in Abhängigkeit von dem Aufbau des Membran-Moduls und/oder den Betriebsbedingungen, innerhalb derer das Membran-Modul verwendet wird, selektiv variiert werden können. Beispielsweise können die Zusammensetzungen des Produkt-Stroms und des Nebenprodukt-Stroms wenigstens teilweise in Reaktion auf wenigstens die folgenden Faktoren schwanken: die Temperatur des Membran-Moduls, der Druck des Membran-Moduls, die Zusammensetzung der für Wasserstoff selektiven Membran, dem Verschleiß-Zustand der für Wasserstoff selektiven Membran, der Dicke der für Wasserstoff selektiven Membran, der Zusammensetzung des Misch-Gas-Stroms, der Zahl der für Wasserstoff selektiven Membranen, die in dem Membran-Modul verwendet werden, und der Zahl aufeinanderfolgender Membranen, durch die der Misch-Gas-Strom, der

Produkt-Strom und/oder der Nebenprodukt-Strom hindurchtreten können.

**[0040]** Wie diskutiert, ist eine geeignete Struktur zur Verwendung in einem Trenn-Bereich **38** ein Membran-Modul **44**, das eine oder mehrere für Wasserstoff durchlässige und für Wasserstoff selektive Membranen **46** enthält. Die Membranen können aus irgendeinem für Wasserstoff selektiven Material gebildet sein, das zur Verwendung in der Betriebs-Umgebung und bei den Betriebs-Bedingungen geeignet ist, in denen das Membran-Modul betrieben wird, wie beispielsweise einer Reinigungs-Einrichtung, einem Brennstoff-Prozessor oder dergleichen. Beispiele geeigneter Materialien für Membranen **46** sind Palladium und Palladium-Legierungen und insbesondere dünne Filme aus derartigen Metallen und Metall-Legierungen. Palladium-Legierungen haben sich als besonders wirksam herausgestellt, beispielsweise Palladium mit 35 Gew.-% bis 45 Gew.-% Kupfer. Diese Membranen werden typischerweise aus einer dünnen Folie gebildet, die etwa 0,001 in (25 µm) dick ist. Es liegt jedoch innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung, daß die Membranen aus für Wasserstoff selektiven Metallen und Metall-Legierungen gebildet sein können, die von den oben diskutierten verschieden sind, und daß die Membranen Dicken aufweisen können, die größer oder kleiner als die oben diskutierten sind. Beispielsweise kann die Membran dünner ausgebildet sein, bei einem vergleichbaren Anstieg des Wasserstoff-Durchstroms. Geeignete Mechanismen zur Reduzierung der Dicke der Membran schließen ein Walzen, Sputtern und Ätzen ein. Ein geeigneter Ätz-Prozess ist offenbart in der US-Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen Nr. 09/274,154, die am 22. März 1999 eingereicht wurde und den Titel „Hydrogen-Permeable Metal Membrane and Method for Producing the Same“ aufweist; die vollständige Offenbarung dieser Anmeldung wird durch die Inbezugnahme in die vorliegende Anmeldung übernommen.

**[0041]** Die für Wasserstoff durchlässigen Membranen können paarweise um einen gemeinsamen Permeat-Kanal herum angeordnet sein und so eine Membran-Umhüllung bilden, wie dies in den in Bezug genommenen Patentanmeldungen offenbart und schematisch in **Fig. 6** bei der Bezugsziffer **66** veranschaulicht ist. In einer derartigen Konfiguration können die Membran-Paare als Membran-Umhüllung bezeichnet werden, und zwar dahingehend, daß sie einen gemeinsamen Permeat-Kanal oder Gewinnungs-Gang definieren, durch den das Gas nach der Permeation gesammelt und unter Bildung eines Wasserstoff-reichen Stroms **42** (oder eines Produkt-Wasserstoff-Stroms **14** oder eines Stroms **64** von gereinigtem Wasserstoff, abhängig von der speziellen Implementierung des Membran-Moduls) entfernt werden kann.

**[0042]** Es versteht sich, daß die Membran-Paare eine Vielzahl von geeigneten Formen annehmen können, wie beispielsweise planare Umhüllungen und rohrförmige Umhüllungen. In ähnlicher Weise können die Membranen unabhängig voneinander durch einen Träger gestützt sein, wie beispielsweise in Bezug auf eine End-Platte oder um einen zentralen Durchgang. Zu Zwecken der Veranschaulichung beschreibt die folgende Beschreibung und die damit verbundenen Figuren das Membran-Modul als eine oder mehrere Membran-Umhüllungen **66**. Es versteht sich, daß die die Umhüllung bildenden Membranen zwei getrennte Membranen sein können oder eine einzige Membran sein können, die gefaltet, gewalzt oder in anderer Weise konfiguriert ist und so zwei Membran-Bereiche oder Oberflächen **67** mit Permeat-Flächen **68** definieren, die zueinander orientiert sind und so einen Durchgang **69** zwischen ihnen definieren, von dem das Permeat-Gas gesammelt und abgezogen werden kann.

**[0043]** Um die Membranen gegen hohe Zufuhr-Drücke zu stützen, wird eine Stütze oder Sieb-Struktur **70** verwendet. Die Sieb-Struktur **70** liefert eine Stütze für die Wasserstoff selektiven Membranen und schließt noch spezieller Oberflächen **71** ein, gegenüber denen, die Permeat-Seiten **68** der Membranen abgestützt werden. Die Sieb-Struktur **70** definiert auch einen Gewinnungs-Durchgang **69**, durch den Gas nach der Permeation strömen kann, und zwar sowohl quer als auch parallel zu der Fläche der Membran, durch die das Gas hindurchtritt, wie dies schematisch in **Fig. 6** veranschaulicht ist. Das Permeat-Gas, das wenigstens im wesentlichen reines Wasserstoff-Gas ist, kann dann gewonnen oder in anderer Weise von dem Membran-Modul abgezogen werden, wie beispielsweise unter Bildung von Strömen **42**, **64** und/oder **14**. Da die Membranen an der Sieb-Struktur anliegen, ist es bevorzugt, daß die Sieb-Struktur den Strom von Gas durch die für Wasserstoff selektive Membran nicht behindert. Das Gas, das nicht durch die Membranen hindurchtritt, bildet einen oder mehrere Nebenprodukt-Ströme, wie dies schematisch in **Fig. 6** veranschaulicht ist.

**[0044]** Um es zu wiederholen: Das in der vorliegenden Beschreibung diskutierte Membran-Modul kann eine oder mehrere Membran-Umhüllungen **66** einschließen, typischerweise zusammen mit geeigneten Einlaß- und Auslaß-Öffnungen, durch die der Misch-Gas-Strom, wie beispielsweise der Reformat-Strom **36** oder der Misch-Gas-Strom **61** dem Membran-Modul zugeleitet wird und über die die Wasserstoff-reichen und Nebenprodukt-Ströme entfernt werden. In einigen Ausführungsformen kann das Membran-Modul eine Mehrzahl von Membran-Umhüllungen einschließen. Wenn das Membran-Modul eine Mehrzahl von Membran-Umhüllungen einschließt, kann das Modul Fluid-Leitungen, die die Umhüllungen miteinander verbinden, einschlie-

ßen, wie beispielsweise um einen Misch-Gas-Strom dem Modul zuzuleiten, gereinigtes Wasserstoff-Gas daraus abzuziehen und/oder das Gas abzuziehen, das nicht durch die Membranen an dem Membran-Modul hindurchtritt. Wenn das Membran-Modul eine Vielzahl von Membran-Umhüllungen einschließt, können der Permeat-Strom, der Nebenprodukt-Strom oder beide von einer ersten Membran-Umhüllung zu einer weiteren Membran-Umhüllung für eine weitere Reinigung geschickt werden.

**[0045]** Eine Ausführungsform einer geeigneten Sieb-Struktur **70** ist in den **Fig. 7** und **8** gezeigt und allgemein mit der Bezugsziffer „**72**“ bezeichnet. Die Sieb-Struktur **72** schließt mehrere Sieb-Bauteile ein. In der veranschaulichten Ausführungsform schließen die Sieb-Bauteile ein grobmaschiges Sieb **74**, das zwischen feinmaschigen Sieben **76** sandwichartig angeordnet ist, ein. Es versteht sich, daß die Begriffe „fein“ und „grob“ relative Begriffe sind. Vorzugsweise werden die äußeren Sieb-Bauteile zur Stützung von Membranen **46** ausgewählt, ohne daß sie die Membranen durchlöchern und ohne daß sie ausreichende Öffnungen, Kanten und andere Vorsprünge haben, die die Membran durchlöchern, schwächen oder in anderer Weise unter den Betriebsbedingungen, unter denen das Membran-Modul verwendet wird, schädigen können. Obwohl die Sieb-Struktur dafür sorgen muss, daß ein Strömen des permeierten Gases allgemein parallel zu den Membranen gewährleistet ist, ist es bevorzugt, ein relativ gröberes Innen-Sieb-Bauteil zu verwenden und so verstärkte parallele Strömungsdurchgänge zu schaffen. Mit anderen Worten: Die feinmaschigeren Siebe liefern einen besseren Schutz für die Membranen, während das gröbermaschige Sieb ein besseres Strömen allgemein parallel zu den Membranen vorsieht.

**[0046]** Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Klebstoff, wie beispielsweise ein Kontakt-Klebstoff, zum Befestigen von Membranen **46** an der Sieb-Struktur während der Herstellung verwendet. Ein Beispiel eines geeigneten Klebstoffs wird von der Firma 3M unter der Handelsbezeichnung „SUPER 77“ verkauft. Ein Klebstoff kann zusätzlich oder alternativ dazu verwendet werden, um während des Zusammenbaus die feinmaschigen Siebe an den grobmaschigen Sieben **74** zu befestigen. In **Fig. 7** werden die Bezugsziffern **78** und **80** dazu verwendet, um jeweils eine Klebe-Verbindung von Membran **46** mit der Sieb-Struktur **70** und den einzelnen Sieb-Bauteilen **73** zu bezeichnen. Es versteht sich, daß die Klebstoffe **78** und **80** die gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung(en), Dicke(n) und/oder Aufbringungsverfahren aufweisen können.

**[0047]** Die Verwendung eines Klebstoffs **78** ermöglicht es, daß die sandwichartige Sieb-Struktur als eine Einheit in einer ausgewählten Konfiguration erhalten bleiben kann, wie beispielsweise die flache,



planare Konfiguration, wie sie in den **Fig. 7** und **8** gezeigt ist. Die Verwendung eines Klebstoffs **80** ermöglicht es, daß die dünnen Membranen fest an der Sieb-Struktur ohne das Auftreten von Falten in der Membran befestigt werden. Es ist wichtig, daß diese Komponenten flach und in engem Kontakt während des Zusammenbaus des Membran-Moduls gehalten werden. Wenn sich die Membran auffaltet oder wenn sich die Sieb-Struktur auffaltet, dann bildet sich eine Faltung in der Membran während des Gebrauchs. Wenn in ähnlicher Weise die Membranen ungenau in Relation zu der Sieb-Struktur angeordnet werden, können ebenfalls Falten auftreten, beispielsweise dann, wenn das Membran-Modul mit Druck beaufschlagt wird. Wie oben ausgeführt, führen Falten in der Membran zu Spannungsbrüchen und Ermüdungsbrüchen, was ein Versagen des Membran-Moduls und eine Verunreinigung des gereinigten Gas-Stroms hervorruft.

**[0048]** In der Praxis wird eine leichte Beschichtung aus Kontakt-Klebstoff **78** auf die beiden einander gegenüberliegenden Haupt-Flächen des grobmaschigen Siebs **74** aufgesprüht oder in anderer Weise aufgebracht, und die feinmaschigen Siebe **76** werden befestigt, und zwar eines an jeder Haupt-Oberfläche des groben Siebs. Der Klebstoff **78** hält die Sieb-Struktur **72** zusammen. Alternativ dazu kann der Klebstoff auf Siebe **76** aufgebracht werden, statt auf das grobmaschige Sieb aufgebracht zu werden. In ähnlicher Weise wird der Klebstoff **80** zwischen den entsprechenden Flächen des feinmaschigen Siebs aufgebracht, und die für Wasserstoff selektiven Membranen **46** können dann klebmäßig auf den einander gegenüberliegenden Flächen der feinmaschigen Siebe befestigt werden. Wie in der vorliegenden Beschreibung diskutiert, wird der Klebstoff wenigstens im wesentlichen oder sogar vollständig nach der Fabrikation der Membran-Umhüllung und/oder der Membran-Module entfernt, damit er den Betrieb der Membran-Umhüllungen nicht stört.

**[0049]** Es liegt innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß die Sieb-Bauteile von ähnlicher oder der gleichen Konstruktion sein können und daß mehr oder weniger Sieb-Bauteile verwendet werden können. Es liegt auch im Umfang der vorliegenden Erfindung, daß irgendein geeignetes Träger-Medium, das es ermöglicht, daß permeiertes Gas in dem Gewinnungs-Gang allgemein parallel und quer zu den Membranen strömt, verwendet werden kann. Beispielsweise können poröse Keramik-Materialien, poröser Kohlenstoff, poröses Metall, Keramik-Schaum, Kohlenstoff-Schaum und Metall-Schaum zum Ausbilden der Sieb-Struktur **70** entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Sieb-Bauteilen **73** verwendet werden. Als anderes Beispiel können feinmaschige Siebe **76** aus dem expandierten Metall statt aus einem Vlies-Material gebildet werden. Vorzugsweise wird die Sieb-Struktur **70** aus ei-

nem gegen Korrosion beständigen Material gebildet, das nicht die Arbeitsweise des Membran-Moduls und der Vorrichtungen stört, mit denen das Membran-Modul verwendet wird. Beispiele geeigneter Materialien für Metall-Sieb-Bauteile schließen nicht-rostende Stähle, Titan und Legierungen daraus, Zirkonium und Legierungen darauf, korrosionsbeständige Legierungen einschließlich Inconel™-Legierungen, wie beispielsweise 800H™- und Hastelloy™-Legierungen sowie Legierungen aus Kupfer und Nickel, wie beispielsweise Monel™, ein.

**[0050]** Ein Beispiel eines expandierten Metall-Sieb-Bauteils ist in **Fig. 9** gezeigt und allgemein mit der Bezugsziffer **82** bezeichnet. Expandierte Metall-Platten schließen ein Gitterwerk **83** aus Metall ein, das eine Vielzahl von Öffnungen **84** definiert, durch die permeiertes Gas fließen kann. Obwohl andere Prozesse verwendet werden können, können expandierte Metall-Platten gebildet werden durch Einkerbungen einer Platte aus Metall und anschließendes Recken des Metalls unter Schaffen von Öffnungen, wie beispielsweise den Öffnungen **84** an den Kerben. Es versteht sich, daß das expandierte Metall-Sieb-Bauteil in **Fig. 9** nur schematisch veranschaulicht wird und daß die tatsächliche Form der Öffnungen schwanken kann und oft Formen aufweist, die allgemein Sechsecken, Parallelogrammen oder anderen geometrischen Formen ähneln, wie dies beispielsweise in **Fig. 12** gezeigt ist. Die Platte kann auch einen stabilen Umfangs-Bereich **86** einschließen, was deswegen vorteilhaft ist, weil dieser frei von Vorsprüngen, Graten und anderen drahtartig dünnen Enden ist, wie sie in vliesmaschigen Siebbauteilen vorhanden sind und die für Wasserstoff selektive Membranen durch Stechen oder in anderer Weise schädigen können. Obwohl nur ein Teilabschnitt des expandierten Metall-Sieb-Bauteils **82** in **Fig. 9** gezeigt ist, kann sich der Umfangs-Bereich **86** des Sieb-Bauteils um das ganze Sieb-Bauteil herum erstrecken. Alternativ dazu können nur die Umfangs-Bereiche, die in Kontakt mit den Membranen **46** treten, stabile Flächen sein.

**[0051]** Alle vorstehend beschriebenen Metallsieb-Zusammensetzungen können einen Überzug **85** auf einer Oberfläche **71** einschließen (wie beispielsweise in **Fig. 6** gezeigt). Beispiele geeigneter Überzüge schließen solche aus Aluminiumoxid, Wolframcarbid, Wolframnitril, Titancarbid, Titanitrid und Mischungen daraus ein. Diese Beschichtungen sind allgemein gekennzeichnet als thermostabil im Hinblick auf die Zersetzung in Gegenwart von Sauerstoff. Geeignete Überzüge werden aus Materialien, wie beispielsweise Oxiden, Nitriden, Carbiden oder intermetallischen Verbindungen gebildet, die als Überzug aufgebracht werden können und die thermodynamisch stabil im Hinblick auf eine Zersetzung in Gegenwart von Wasserstoff unter den Betriebsparametern (Temperatur, Druck usw.) sind, denen das Mem-

bran-Modul unterworfen wird. Alternativ dazu kann der Überzug auf expandiertes Metall-Sieb-Bauteil aufgebracht werden, das anstelle eines feinmaschigen Siebs verwendet wird; in diesem Fall wird der Überzug auf wenigstens eine Oberfläche des expandierten Maschenwerks aufgebracht, das mit der für Wasserstoff selektiven Membran **46** in Kontakt kommt. Geeignete Verfahren zum Aufbringen solcher Beschichtungen auf das Sieb oder das expandierte Metall-Sieb-Bauteil schließen chemische Abscheidung aus der Dampfphase, Sputtern, thermische Verdampfung, thermisches Aufsprühen und – im Fall von wenigstens Aluminiumoxid – die Abscheidung des Metalls (z.B. Aluminium) und die anschließende Oxidation des Metalls unter Erhalt von Aluminiumoxid ein. In wenigstens einigen Ausführungsformen können die Überzüge in der Weise beschrieben werden, daß sie eine intermetallische Diffusion zwischen den für Wasserstoff selektiven Membranen und der Sieb-Struktur verhindern.

**[0052]** Vorzugsweise werden die Sieb-Struktur und die Membranen in ein Membran-Modul eingearbeitet, das Rahmen-Bauteile **88** einschließt, die dafür angepasst sind, die Membran-Umhüllungen zu versiegeln, zu tragen und/oder miteinander zu verbinden, und zwar zur Verwendung in Brennstoff-Verarbeitungssystemen, Gas-Reinigungs-Systemen und dergleichen. Ein feinmaschiges Metallsieb **76** passt in den Permeat-Rahmen **90**. Ein expandiertes Metallsieb-Bauteil **86** kann entweder in den Permeat-Rahmen **90** passen oder sich wenigstens teilweise über die Oberfläche des Permeat-Rahmens **90** hinaus erstrecken. Beispiele geeigneter Rahmen-Bauteile **88** schließen Träger-Rahmen und/oder Dichtungen ein. Diese Rahmen, Dichtungen oder andere Träger-Strukturen können auch wenigstens teilweise die Fluid-Leitungen definieren, die die Membran-Umhüllungen in einer Ausführungsform eines Membran-Moduls **44** verbinden, das zwei oder mehr Membran-Umhüllungen enthält. Beispiele geeigneter Dichtungen sind flexible Graphit-Dichtungen, obwohl andere Materialien verwendet werden können, wie dies beispielsweise von den Betriebs-Bedingungen abhängt, bei denen ein spezielles Membran-Modul verwendet wird.

**[0053]** Ein Beispiel einer Membran-Umhüllung **66**, die Rahmen-Bauteile **88** einschließt, ist in **Fig. 10** gezeigt. Wie gezeigt, wird die Sieb-Struktur **70** in einem Permeat-Rahmen **90** angeordnet, der einen Teil eines Membran-Moduls **44** bildet. Die Sieb-Struktur und der Rahmen **90** können gemeinsam als Sieb-Rahmen oder Permeat-Rahmen **91** bezeichnet werden. Permeat-Dichtungen **92** und **92'** sind an dem Permeat-Rahmen **90** befestigt, vorzugsweise, jedoch nicht notwendigerweise, unter Verwendung einer weiteren dünnen Aufbringung eines Klebstoffs. Als nächstes sind Membranen **46** an der Sieb-Struktur **70** unter Anwendung einer dünnen Aufbringung eines

Klebstoffs befestigt, wie beispielsweise durch Aufsprühen oder anderweitiges Ausbringen des Klebstoffs auf eine der beiden Komponenten Membran und/oder Sieb-Struktur oder auf beide. Sorgfalt sollte aufgewendet werden, um sicherzustellen, daß die Membranen flach und fest an dem entsprechenden Sieb-Bauteil **73** befestigt sind. Am Ende werden Zufuhr-Platten oder Dichtungen **94** und **94'** gegebenenfalls befestigt, beispielsweise durch Anwendung einer weiteren dünnen Aufbringung eines Klebstoffs. Die resultierende Membran-Anordnung wird dann mit Zufuhr- oder End-Platten unter Bildung eines Membran-Moduls **44** gestapelt. Gegebenenfalls können zwei oder mehr Membran-Umhüllungen zwischen den Endplatten gestapelt werden.

**[0054]** Gegebenenfalls kann jede Membran **46** an einem Rahmen **104** fixiert werden, wie beispielsweise einem Metallrahmen und einem solchen Rahmen, wie er in **Fig. 11** gezeigt ist. Wenn dies der Fall ist, wird die Membran an dem Rahmen, beispielsweise durch Ultraschall-Schweißen oder einem anderen geeigneten Befestigungs-Mechanismus, befestigt, und die Membran-Rahmen-Anordnung wird dann an der Sieb-Struktur **70** unter Verwendung eines Klebstoffs befestigt. Andere Beispiele von Befestigungsmechanismen zum Fixieren der Membran **46** an einem Rahmen **104** erreichen gasdichte Abdichtungen zwischen Platten, die die Membran-Umhüllung **66** bilden, sowie zwischen den Membran-Umhüllungen, und schließen einen oder mehrere der Schritte Verlöten, Abdichten und Verschweißen ein. Die Membran und der daran befestigte Rahmen können gemeinsam als Membran-Platte **96** bezeichnet werden.

**[0055]** Zu Zwecken der Veranschaulichung wird die Geometrie einer Fluid-Durchström-Membran-Umhüllung **66** im Hinblick auf die in **Fig. 10** gezeigte Ausführungsform der Umhüllung **66** beschrieben. Wie gezeigt, wird ein Misch-Gas-Strom, wie beispielsweise ein Reformat-Strom **36**, der Membran-Umhüllung zugeleitet und kommt mit den Außenflächen **97** der Membranen **46** in Kontakt. Das Wasserstoff-Gas, das durch die Membranen hindurchtritt, tritt in den Gewinnungs-Gang **69** ein, der zwischen den Permeat-Flächen **68** der Membranen gebildet ist. Der Gewinnungs-Gang steht in Fluid-Verbindung mit Gängen **100**, durch die der Permeat-Strom aus der Membran-Umhüllung abgezogen werden kann. Der Teil des Misch-Gas-Stroms, der nicht durch die Membranen hindurchtritt, strömt zu einem Gang **98**, durch den dieses Gas als Nebenprodukt-Strom **40** abgezogen werden. In **Fig. 10** ist ein einziger Nebenprodukt-Gang **98** gezeigt, während in **Fig. 11** ein Paar von Gängen **98** und **102** gezeigt ist, um zu veranschaulichen, daß irgendeiner der in der vorliegenden Beschreibung beschriebenen Gänge alternativ mehr als einen Flüssigkeitsgang einschließen kann. Es versteht sich, daß die Pfeile, die zum Veranschaulichen der Strömung der Ströme **40** und **42** verwendet

werden, schematisch veranschaulicht wurden und daß die Strömungsrichtung durch die Gänge **98**, **100** und **102** schwanken kann, beispielsweise in Abhängigkeit von der Konfiguration eines speziellen Membran-Moduls.

**[0056]** In **Fig. 12** ist ein anderes Beispiel einer geeigneten Membran-Umhüllung **66** gezeigt. Zu Zwecken der Veranschaulichung ist die Umhüllung **66** so gezeigt, daß sie eine allgemein rechtwinklige Form aufweist. Die Umhüllung von **Fig. 12** liefert auch ein anderes Beispiel einer Membran-Umhüllung, die ein Paar Nebenprodukt-Gänge **98** und **102** und ein Paar Wasserstoff-Gänge **100** aufweist. Wie gezeigt, schließt die Umhüllung **66** Dichtungen oder Abstandshalter-Platten **94** als äußerste Platten in den Stapel ein. Allgemein schließt jede der Abstandshalter-Platten einen Rahmen **106** ein, der einen inneren offenen Bereich **108** definiert. Jeder innere offene Bereich **108** schließt seitlich an Gänge **98** und **102** an. Die Gänge **100** sind jedoch – bezogen auf den offenen Bereich **108** – geschlossen und isolieren dadurch den Wasserstoff-reichen Strom **42**. Membran-Platten **96** liegen benachbart und innerhalb der Platten **94**. Die Membran-Platten **96** schließen jeweils als zentralen Abschnitt davon eine für Wasserstoff selektive Membran **46** ein, die an einem Außenrahmen **104** befestigt sein kann, der für Zwecke der Veranschaulichung gezeigt ist. Bei den Platten **96** sind alle Öffnungen in Bezug auf die Membran **46** geschlossen. Jede Membran liegt benachbart einer entsprechenden Membran mit offenen Bereichen **108**, d.h. benachbart dem Strom von Misch-Gas, das bei der Umhüllung ankommt. Dies liefert die Gelegenheit für Wasserstoff, durch die Membran hindurchzutreten, wobei die verbleibenden Gase, d.h. die Gase, die den Nebenprodukt-Strom **40** bilden, den offenen Bereich **108** durch die Leitung **102** verlassen. Die Sieb-Platte **91** liegt zwischen den Membran-Platten **96**, d.h. auf der Innenseite oder Permeat-Seite jeder der Membranen **46**. Die Sieb-Platte **91** schließt eine Sieb-Struktur **70** ein. Die Gänge **98** und **102** sind in Bezug auf den zentralen Bereich der Sieb-Platte **91** geschlossen, und sie isolieren dadurch den Nebenprodukt-Strom **40** und den Reformat-reichen Strom **36** von dem Wasserstoff-reichen Strom **42**. Die Gänge **100** sind für den Innenbereich der Sieb-Platte **91** offen. Wasserstoff, der durch die angrenzenden Membranen **46** hindurchgetreten ist, wandert entlang der und durch die Sieb-Struktur **70** zu den Gängen **100** und möglicherweise zu einer Auslaß-Öffnung als Wasserstoff-reicher Strom **42**.

**[0057]** Wie diskutiert, kann das Membran-Modul **44** eine oder mehrere Membran-Umhüllungen einschließen, in denen die Membranen klebend an die Siebstruktur gebunden wurden und/oder in denen die Sieb-Struktur zwei oder mehr Sieb-Bauteile **83** einschließt, die klebmäßig aneinandergebunden sind. Typischerweise schließt das Membran-Modul weiter

End-Platten mit Einlaß- und Auslaß-Öffnungen ein, durch die das Misch-Gas, der Produkt-Strom (oder Wasserstoff-reiche Strom) und der Nebenprodukt-Strom aus dem Membran-Modul entfernt werden. Ein Beispiel eines geeigneten Membran-Moduls ist in **Fig. 13** in Form eines Platten-Membran-Moduls gezeigt. Wie gezeigt, enthält das Modul End-Platten **110**, zwischen denen eine oder mehrere Membran-Umhüllungen **66** enthalten sind. In der veranschaulichten Ausführungsform sind drei Membran-Umhüllungen für Zwecke der Veranschaulichung gezeigt; es versteht sich jedoch, daß mehr oder weniger Umhüllungen verwendet werden können. Die Membran-Umhüllungen stehen in Fluid-Verbindung mit wenigstens einer der End-Platten, durch die der Misch-Gas-Strom zugeleitet wird und von denen der Nebenprodukt-Strom **40** und der Wasserstoff-reiche Strom **42** entfernt werden.

**[0058]** Wie in der veranschaulichenden Ausführungsform von **Fig. 13** gezeigt, enthält eine der End-Platten eine Reformat-Einlaß-Öffnung **112** für einen Misch-Gas-Strom, wie beispielsweise einen Reformat-Strom **36** oder für irgendeinen der anderen Zufuhr-Ströme zu den Membran-Modulen, die in der Beschreibung diskutiert wurden. Die End-Platten schließen weiter ein Paar Auslaß-Öffnungen **114** für den Permeat-Strom oder Wasserstoff-reichen Strom **42** und eine Ablaß-Öffnung **116** für einen Nebenprodukt-Strom **40** ein. Es versteht sich, daß die Zahl und die Größe der Öffnungen für jeden Strom schwanken kann und daß wenigstens eine der Öffnungen in der anderen End-Platte oder an irgendeiner anderen Stelle an dem Membran-Modul enthalten sein kann, wie beispielsweise an dem Gehäuse **118** zwischen den End-Platten, wie dies in **Fig. 15** gezeigt ist.

**[0059]** Wie gezeigt, schließen die Membran-Umhüllungen Leitungen **98**, **100** und **102** ein, die eine Fluid-Verbindung mit den Einlaß- und Auslaß-Öffnungen und zwischen den Membran-Umhüllungen darstellen. Wenn die Membran-Umhüllungen **66** im Stapel angeordnet sind, liegen diese verschiedenen Öffnungen in Reihe und stellen Fluid-Leitungen dar.

**[0060]** Beim Betrieb wird Reformat-Gas in das Membran-Modul durch die Öffnung **112** eingeleitet und wird den Membran-Umhüllungen zugeleitet. Wasserstoff-Gas, das durch die für Wasserstoff selektiven Membranen **46** hindurchtritt, strömt zu den Leitungen **100** und wird aus dem Membran-Modul über die Öffnungen **114** entfernt. Der Rest der Reformat-Gase, nämlich der Mengenanteil, der nicht durch die für Wasserstoff selektiven Membranen hindurchtritt, strömt zum Gang **102** und wird aus dem Membran-Modul als Nebenprodukt-Strom **40** durch die Öffnung **116** entfernt.

**[0061]** Es versteht sich, daß die Geometrie der Rahmen-Bauteile, Dichtungen, Membranen und

Sieb-Bauteile, die in den **Fig. 7** bis **13** gezeigt sind, als veranschaulichende Beispiele gezeigt werden, und es versteht sich, daß diese Komponenten irgendeine geeignete Form aufweisen können. Beispielsweise werden Veranschaulichungen von kreisförmigen und rechtwinkligen Platten-Membran-Umhüllungen in den **Fig. 10** bis **13** für Veranschaulichungszwecke veranschaulicht. Andere Formen und andere Konfigurationen, wie beispielsweise rohrförmige Konfigurationen, liegen ebenfalls im Umfang der vorliegenden Erfindung. In ähnlicher Weise kann die Konfiguration und Orientierung der Durchgänge durch die Dichtungen und Platten schwanken, und zwar in Abhängigkeit von der speziellen Anwendung, mit der das Membran-Modul verwendet wird.

**[0062]** Membran-Module, die Palladium-Legierungs-Membranen enthalten, die durch Kleben an die Sieb-Struktur **70** gebunden sind, werden zur Entfernung der Klebstoffe oxidierenden Bedingungen vor dem anfänglichen Betrieb des Membran-Moduls unterworfen. Wenn der Kleber nicht vollständig vor dem Betrieb entfernt ist, kann sich der Kohlenstoff-Rest von dem Kleber mit der Membran aus Palladium-Legierung verschmelzen und ein Sinken der Wasserstoff-Permeabilität hervorrufen. In extremen Fällen kann der mit der Palladium-Legierungs-Membran verschmolzene Kohlenstoff eine brüchige Legierung ausbilden, die unter Betriebsbedingungen physisch versagt. Der Betrieb des Membran-Moduls bildet keinen zwingenden Teil des Verfahrens der Erfindung zur Bildung eines Membran-Moduls.

**[0063]** Das Ziel der oxidativen Konditionierung ist, den Kleber herauszubrennen, ohne übermäßig die Palladium-Legierungs-Membran zu oxidieren. Ein Satz geeigneter Bedingungen unter Verwendung der oben beschriebenen Membran-Zusammensetzungen und des oben beschriebenen Klebstoffs ist, das Membran-Modul auf 200 °C zu erhitzen, während man Luft sowohl über die Zustrom-Seite als auch über die Permeat-Seite der Membran leitet. Ein bevorzugtes Verfahren ist es, das Membran-Modul auf 200 °C zu erhitzen, während die Zufuhr-Seite mit einem Druck beaufschlagt wird, der größer ist als der Druck auf der Permeat-Seite der Membranen, indem man einen langsamen Spül-Strom von Luft anwendet (> 1 ml/min). Drücke im Bereich von etwa 50 psig (0,35 MPa) bis etwa 200 psig (1,4 MPa) haben sich als wirksam herausgestellt. Luft mit einem Druck von etwa Umgebungsdruck wird über die Permeat-Seite der Membran mit einer Geschwindigkeit > 1 ml/min geleitet. Diese Bedingungen werden für etwa 15 bis 25 Stunden aufrechterhalten. Danach wird die Temperatur auf 400 °C erhöht, während man den Luftdruck und die Strömungsgeschwindigkeit über der Zufuhr-Seite und der Permeat-Seite der Membranen aufrechterhält. Die Temperatur wird bei 400 °C für etwa 2 bis 5 h gehalten. Nach Abschluss dieser Konditionierung des Membran-Moduls ist der Klebstoff

aus dem Membran-Modul herausgebrannt, und das Modul ist bereit für die Aufnahme eines Wasserstoff enthaltenden Zufuhr-Stroms, der gereinigt werden soll. Experimente haben gezeigt, daß diese Verfahrensweise zu Membran-Modulen führen, die Membranen enthalten, die frei sind von Falten und die keine übermäßig starke Kontamination mit Kohlenstoff aufweisen.

**[0064]** Es versteht sich, daß die oben beschriebenen Bedingungen präsentiert wurden, um ein veranschaulichendes Beispiel zu liefern, und daß die Betriebsbedingungen schwanken können. Beispielsweise können unterschiedliche Bedingungen verwendet werden aufgrund solcher Faktoren wie unterschiedlicher Membran-Zusammensetzung, unterschiedlicher Membran-Dicke und unterschiedlicher Klebstoffe. In ähnlicher Weise kann das erfundene Verfahren unter Verwendung eines Klebstoffs zur Befestigung von für Wasserstoff selektiven Membranen auf einem oder mehreren Träger-Sieben bei Reinigungsanordnungen verwendet werden, die verschieden sind von den Brennstoff-Verarbeitungs-Anordnungen, wie sie in der vorliegenden Beschreibung und in den durch Inbezugnahme angesprochenen Patentanmeldungen beschrieben sind.

**[0065]** Ein Beispiel eines Brennstoff-Prozessors **12**, der ein Membran-Modul **44** gemäß der vorliegenden Erfindung enthält, ist in **Fig. 14** gezeigt. In der veranschaulichten Ausführungsform ist der Brennstoff-Prozessor **12** als Dampf-Reformier-Einrichtung **30** gezeigt, die einen Reformier-Katalysator **34** enthält. Alternativ dazu kann die Reformier-Anlage **30** eine autothermale Reformier-Anlage sein, die ein Autothermal-Reformier-Katalysator-Bett enthält. Es versteht sich, daß der Brennstoff-Prozessor **12** irgendeine Vorrichtung sein kann, die dafür angepasst ist, Wasserstoffgas zu produzieren, wie beispielsweise die Vorrichtungen, die in der vorliegenden Beschreibung diskutiert wurden.

**[0066]** In der Ausführungsform einer Dampf-Reformier-Anlage **30**, wie sie in **Fig. 14** gezeigt ist, wird ein Zufuhr-Strom **16** einem Verdampfungs-Bereich **150** zugeleitet, der – wie gezeigt – eine Verdampfungs-spule **151** enthält, in der der Zufuhr-Strom verdampft wird. Bei einer Dampf-Reformier-Einheit schließt ein geeigneter Zufuhr-Strom Wasser und ein Kohlenstoff enthaltendes Ausgangsmaterial ein, wie beispielsweise einen oder mehrere Alkohole oder Kohlenwasserstoffe. Wenn das Kohlenstoff enthaltende Ausgangsmaterial mit Wasser mischbar ist, können das Ausgangsmaterial und Wasser gemischt und dann verdampft werden. Wenn das Kohlenstoff enthaltende Ausgangsmaterial nicht mit Wasser mischbar ist, wird das Wasser typischerweise verdampft und dann mit dem Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsmaterial gemischt. In der veranschaulichten Ausführungsform ist die Verdampfungs-spule **190** innerhalb der Schale

**31** der Reformieranlage enthalten. Es liegt innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß der Verdampfungs-Bereich (und die Verdampfungs-Spule) außerhalb der Schale des Brennstoff-Prozessors angeordnet sein kann/können, wie beispielsweise sich um die Schale erstrecken können oder in anderer Weise außerhalb der Schale angeordnet sein können.

**[0067]** Der verdampfte Zufuhr-Strom wird dann dem Wasserstoff produzierenden Bereich **32** zugeleitet, der – im Zusammenhang mit einer Reformier-Anlage – wenigstens ein Reformier-Katalysator-Bett enthält. Der Reformat-Strom **36**, der ein Misch-Gas-Strom ist, der Wasserstoff-Gas und andere Gase enthält, wird dann dem Membran-Modul **44** zugeleitet, das den Misch-Gas-Strom in einen Wasserstoff-reichen Strom **42** und einen Nebenprodukt-Strom **40** trennt, wie dies oben diskutiert wurde. Die veranschaulichte Reformier-Anlage demonstriert, daß der Nebenprodukt-Strom verwendet werden kann, um etwas oder die gesamte Menge an Brennstoff für die Heiz-Einrichtung **152** der Reformier-Anlage zu liefern. Die Heiz-Anlage **152** schließt ein Heiz-Element **153** ein, das – in der veranschaulichten Ausführungsform – die Form einer Zündkerze annimmt. Beispiele anderer geeigneter Heiz-Elemente schließen Glüh-Kerzen, Pilot-Lichter, Verbrennungs-Katalysatoren, Widerstandsheizter und Kombinationen daraus ein, wie beispielsweise eine Glühkerze in Kombination mit einem Verbrennungs-Katalysator.

**[0068]** Die Heiz-Anlage **152** verbraucht einen Brennstoff-Strom **154**, der ein verbrennbarer Brennstoff-Strom oder ein elektrischer Strom sein kann, abhängig von dem Typ Heizelement, das in der Heiz-Anlage verwendet wird. In der veranschaulichten Ausführungsform bildet die Heizanlage einen Teil einer Verbrennungskammer **155** oder eines Verbrennungs-Bereichs **155**, und der Brennstoff-Strom schließt einen verbrennbaren Brennstoff und Luft von einem Luft-Strom **156** ein. Der Brennstoff kann von einer externen Quelle stammen, wie dies schematisch bei **157** veranschaulicht ist, oder kann wenigstens teilweise von dem Nebenprodukt-Strom **40** von dem Membran-Modul **44** gebildet werden. Es liegt innerhalb des Umfangs der Erfindung, daß wenigstens eine Teilmenge des Brennstoff-Stroms auch von dem Produkt-Wasserstoff-Strom **14** gebildet werden kann. In der veranschaulichten Ausführungsform strömt das Abgas von dem Verbrennungsbereich **155** durch Heizleitungen **158** in dem Reformier-Bereich **32** und liefert so zusätzliches Heizen für den Reformier-Bereich. Die Leitungen **168** können eine Vielzahl von Formen annehmen, einschließlich mit Lamellen versehener Röhren und Spiralen und stellen eine ausreichende Oberfläche und eine erwünschte einheitliche Verteilung von Hitze im gesamten Reformier-Bereich **132** sicher.

**[0069]** In **Fig. 15** ist ein weiteres veranschaulichen-

des Beispiel einer Dampf-Reformier-Anlage gezeigt, die ein Membran-Modul **44** enthält, das nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlich ist. Wie gezeigt, schließt der Reformier-Bereich eine Mehrzahl von Reformier-Katalysator-Röhren **162** ein, die einen Reformier-Katalysator **34** enthalten. Der verdampfte Zufuhr-Strom von dem Verdampfungs-Bereich **150** wird an die Röhren **162** über einen Verteiler **172** geleitet, der den Zufuhr-Strom zwischen den Reformier-Katalysator-Röhren verteilt. Wie in **Fig. 15** in gestrichelten Linien gezeichnet ist, kann der Verteiler alternativ außerhalb der Schale **31** angeordnet sein und ermöglicht so einen Zugang zu dem Verteiler von außerhalb der Schale, wie beispielsweise für den Zweck, die relative Verteilung des verdampften Zufuhr-Stroms zwischen den Reformier-Katalysator-Röhren einzustellen. In ähnlicher Weise ist auch gezeigt, daß sich Bereiche **160** der Reformier-Katalysator-Röhren über die Schale **31** hinaus erstrecken.

**[0070]** Die Dampf-Reformier-Einheit von **Fig. 15** liefert auch ein Beispiel eines Brennstoff-Prozessors **12**, in dem der Nebenprodukt-Strom entweder als ein Teil des Brennstoff-Stroms **154** für den Verbrennungsbereich **155** verwendet werden kann oder (beispielsweise durch eine Druck-Ablauf-Ventil-Anordnung **164**) abgelassen werden kann oder durch eine Fluid-Leitung **166** zur Lagerung oder Verwendung außerhalb des Brennstoff-Prozessors **12** geleitet werden kann. Auch sind in **Fig. 10** Strömungs-Regulatoren **160** für Hitze gezeigt, die durch die Heiz-Anlage **152** in dem Verbrennungsbereich **155** produziert wird. In der veranschaulichten Ausführungsform haben die Regulatoren **168** die Form von Öffnungen in einem Verbrennungsverteiler **170**. Die Öffnungen regulieren den Weg, entlang dem Verbrennungs-Abgas von dem Verbrennungsbereich **155** durch den Reformier-Bereich **32** wandern. Beispiele einer geeigneten Stelle der Anordnung der Öffnungen schließen eine oder mehrere Öffnungen distal zu der Heiz-Anordnung **152** und eine Mehrzahl von Öffnungen ein, die entlang der Länge des Verteilers **170** verteilt sind. Wenn eine Verteilung der voneinander entfernt angeordneten Öffnungen verwendet wird, können die Öffnungen in gleichem Abstand entfernt angeordnet sein, oder die Öffnungen können entfernt von dem Brenner mehr vorherrschend sein. In ähnlicher Weise kann die Größe der Öffnungen einheitlich sein oder kann schwanken, beispielsweise unter Verwendung größerer Öffnungen entfernt von der Heiz-Anordnung **152**.

**[0071]** Es versteht sich, daß die in den **Fig. 14** und **15** gezeigten Dampf-Reformier-Anlagen für Zwecke der Veranschaulichung gezeigt und beschrieben wurden und nicht so verstanden werden sollten, daß sie ausschließliche Ausführungsformen von Brennstoff-Prozessoren oder Dampf-Reformier-Anlagen darstellen, mit denen die Membran-Module verwen-

det werden können, die nach einem Verfahren gemäß der Erfindung erhältlich sind. Stattdessen können die Struktur und die Komponenten von Reformier-Anlagen und Brennstoff-Prozessoren, die Membran-Module gemäß der Erfindung enthalten, unterschiedlich ausgebildet sein.

#### Industrielle Anwendbarkeit

**[0072]** Die vorliegende Erfindung ist anwendbar bei irgendeiner Vorrichtung, bei der ein Strom, der Wasserstoff-Gas enthält, gereinigt wird und so ein gereinigter Wasserstoff-Strom erzeugt wird. Die Erfindung ist in ähnlicher Weise anwendbar auf Brennstoff-Prozessor-Systeme, in denen Wasserstoff-Gas aus einem Zufuhr-Strom erzeugt und anschließend gereinigt wird, wie beispielsweise für die Abgabe an einen Brennstoff-Zellen-Stapel oder eine andere, Wasserstoff verbrauchende Vorrichtung.

**[0073]** In den Fällen, in denen die Ansprüche „ein Element“ oder „ein erstes Element“ oder das Äquivalent davon nennen, sollten solche Ansprüche in der Weise verstanden werden, daß sie die Einbeziehung eines oder mehrerer derartiger Elemente einschließen, wobei sie zwei oder mehr derartige Elemente weder erfordern noch ausschließen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung eines für Wasserstoff selektiven Membran-Moduls (44), wobei das Verfahren umfasst:

- das Bereitstellen eines Paares von für Wasserstoff selektiven Metall-Membranen (46), die Zufuhr-Seiten und Permeat-Seiten (68) aufweisen;
- das Bereitstellen eines Trägers (70), der Kontakt-Flächen (71) einschließt, durch die Wasserstoff-Gas strömen kann;
- das Montieren der Permeat-Seite (68) einer der für Wasserstoff selektiven Metall-Membranen an eine der Kontakt-Flächen (71) des Trägers (70) und das Montieren der Permeat-Seite einer anderen der für Wasserstoff selektiven Metall-Membranen an die andere der Kontakt-Flächen (71) des Trägers unter Bildung einer Membran-Umhüllung (66), die einen Gewinnungs-Gang (69) aufweist, der sich zwischen den Permeat-Seiten der für Wasserstoff selektiven Metall-Membranen erstreckt; und
- das Anordnen der Membran-Umhüllung in einem Membran-Modul, das ein Paar End-Platten (110) aufweist,
- **dadurch gekennzeichnet**, daß die Permeat-Seiten an den Kontakt-Flächen (71) unter Verwendung eines Klebers (78, 80) angebracht werden und daß zu einem Zeitpunkt, nach dem die Membran-Umhüllung in dem Membran-Modul angebracht wurde, jedoch vor der Verwendung des Membran-Moduls (44) zur Erhöhung der Wasserstoff-Reinheit eines Misch-Gas-Stroms, der Wasserstoff und andere

Gase enthält, das Membran-Modul (44) oxidierenden Bedingungen zum Entfernen wenigstens eines wesentlichen Teils des Klebstoffs unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Unterziehens-Schritt das Erhitzen des Membran-Moduls (44) unter Überleiten von Luft über und durch die Membran-Umhüllung (66) einschließt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, worin der Unterziehens-Schritt das Halten der Zufuhr-Seiten der Membranen bei einem Druck über dem der Permeat-Seiten (68) einschließt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Unterziehens-Schritt das Erhitzen des Membran-Moduls (44) auf eine erste Temperatur für ein erstes Zeitintervall und das anschließende Erhitzen des Membran-Moduls (44) auf eine zweite Temperatur für ein zweites Zeitintervall einschließt und worin weiter die zweite Temperatur höher ist als die erste Temperatur.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend weiter das Wiederholen der Bereitstellungs- und Aufbau-Schritte für eine Mehrzahl von Malen unter Bildung einer Mehrzahl von Membran-Umhüllungen (66) vor dem Unterziehens-Schritt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Träger eine Mehrzahl von Sieb-Bauteilen (73) einschließt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Verfahren weiter das klebemäßige Zusammenbauen eines ersten und eines zweiten Sieb-Bauteils unter Bildung des Trägers einschließt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, worin die Mehrzahl der Sieb-Bauteile (73) ein äußeres Sieb-Bauteil einschließt, das aus einem expandierten Metall-Material gebildet ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin die Mehrzahl der Sieb-Bauteile (73) ein inneres Sieb-Bauteil und ein Paar äußerer Sieb-Bauteile einschließt, die die Kontakt-Flächen (71) bilden, an denen die für Wasserstoff selektiven Membranen (46) während der Herstellung der Membran-Umhüllung (66) klebemäßig angebracht werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das innere Sieb-Bauteil (74) gröber ist als die äußeren Sieb-Bauteile (76).

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin vor dem Schritt des klebemäßigen Zusammenbauens das Verfahren weiter das Aufgingen eines Überzugs (85) auf die Kontakt-Flächen (71) des Trägers umfasst, der dafür angepasst ist, eine inter-

metallische Diffusion zwischen den Außenflächen und den Membranen zu verhindern.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Überzug (85) dafür angepasst ist, thermodynamisch stabil im Hinblick auf einen Zerfall in Gegenwart von Wasserstoff zu sein.

13. Verfahren nach Anspruch 12, worin der Überzug (85) dafür angepasst ist, thermodynamisch stabil in Bezug auf einen Zerfall in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen weniger als im wesentlichen 700 °C und gegebenenfalls bei Temperaturen weniger als im wesentlichen 400 °C zu sein, und/oder dafür angepasst ist, thermodynamisch stabil in Bezug auf einen Zerfall in Gegenwart von Wasserstoff bei Drücken weniger als im wesentlichen 1000 psi (6,89 MPa) und gegebenenfalls bei Drücken weniger als im wesentlichen 500 psi (3,45 MPa) zu sein.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, worin der Überzug (85) aus wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe gebildet ist, die besteht aus Oxiden, Nitriden, Carbiden und intermetallischen Verbindungen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin der Überzug (85) gewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Aluminiumoxid, Wolframcarbid, Wolframnitrid, Titan-carbid, Titanitrid und Mischungen daraus.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, worin der Überzug (85) auf die Kontakt-Flächen (71) mit wenigstens einem Verfahren aus der Gruppe chemische Abscheidung aus der Dampfphase, Sputtern, thermische Verdampfung, thermisches Sprühen und Abscheidung im Anschluss an eine Oxidation aufgebracht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, worin der Träger (70) dafür angepasst ist, ein Strömen von Gas sowohl parallel als auch quer zu den Permeat-Seiten (68) der Membran-Bereiche (46) zu erlauben.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, worin der Träger (70) einen Gas-Strom-Weg durch einen Gewinnungs-Gang (69) definiert, worin der Strom-Weg sich parallel und quer zu den Permeat-Seiten der Membran-Bereiche (46) erstreckt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, worin der Träger (70) aus einem porösen Material gebildet ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, worin die Kontakt-Flächen (71) aus einem expandierten Metall-Material gebildet sind.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

20, worin jede für Wasserstoff selektive Membran (46) aus wenigstens einem Material aus der Gruppe Palladium und Palladium-Legierung oder gegebenenfalls einer Legierung gebildet ist, die Palladium und 35 Gew.-% bis 45 Gew.-% Kupfer enthält.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, worin das Membran-Modul planar oder rohrförmig ist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, worin vor dem Montage-Schritt die Membranen (46) an einem Rahmen (104) fixiert werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, welches weiter die Herstellung einer Wasserstoff-Reinigungs-Anordnung umfasst, die umfasst:

- das Membran-Modul (44), wobei das Modul (44) dafür angepasst ist, einen Misch-Gas-Strom (61) aufzunehmen, der Wasserstoff-Gas (62) und andere Gase (63) enthält, einen Produkt-Auslaß, durch den ein Produkt-Strom (14, 42, 64) aus dem Membran-Modul (44) entfernt wird, und einen Nebenprodukt-Auslaß, durch den ein Nebenprodukt-Strom (65) aus dem Membran-Modul (44) entfernt wird, wobei der Produkt-Strom (64) wenigstens im wesentlichen Wasserstoff-Gas enthält und weiter worin der Nebenprodukt-Strom (65) wenigstens einen wesentlichen Teil der anderen Gase enthält; und

- wenigstens eine Membran-Umhüllung (66), die in dem Membran-Modul (44) enthalten ist und umfasst:

- das Paar für Wasserstoff selektiver Membranen (46), worin die Membranen (46) räumlich voneinander entfernt sind, wobei ihre Permeat-Seiten (68) einander zugewandt sind und den Gewinnungs-Gang (69) definieren, der sich zwischen ihnen erstreckt, worin der Gewinnungs-Gang (69) in Fließ-Verbindung mit dem Produkt-Ablaß steht und ermöglicht, daß Gas, das durch die Membranen (46) in den Gewinnungs-Gang hindurchtritt, von dem Membran-Modul (44) durch den Produkt-Ablaß abgezogen wird, und weiter worin die Zufuhr-Seiten in Fließ-Verbindung mit dem Misch-Gas-Strom stehen; und

- den Träger (70) innerhalb des Gewinnungs-Gangs (69), der dafür angepasst ist, die Permeat-Seiten (68) der Membranen (46) mittels der Kontakt-Flächen (71) zu stützen, die im allgemeinen in einander gegenüberliegender Beziehung angeordnet sind und dafür angepasst sind, jeweils die Permeat-Seiten (68) zu stützen, und weiter worin die Kontakt-Flächen (71) gewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus Kontakt-Flächen (71), die einen Überzug (85) einschließen, der dafür eingerichtet ist, eine intermetallische Diffusion zwischen den Kontakt-Flächen (71) und den Membran-Bereichen (46) zu verhindern, und Kontakt-Flächen (71), die aus einem expandierten Metall-Material gebildet sind.

25. Verfahren nach Anspruch 24, worin das Membran-Modul (44) eine Mehrzahl von Memb-

ran-Umhüllungen umfasst und End-Platten (110) einschließt, zwischen denen die Mehrzahl der Membran-Umhüllungen (66) gestützt werden, und eine Einlaß-Öffnung (12), durch die der Misch-Gas-Strom (41) von dem Membran-Modul (44) aufgenommen wird, eine Produkt-Auslaß-Öffnung (114), durch die der Produkt-Strom (42) aus dem Membran-Modul (44) abgezogen wird, und eine Nebenprodukt-Öffnung (116), durch die der Nebenprodukt-Strom (40) aus dem Membran-Modul (44) abgezogen wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, worin das Membran-Modul (44) eine Mehrzahl von Gas-Transport-Leitungen einschließt, die dafür ausgerichtet sind, selektiv den Misch-Gas-Strom (41) den Zufuhr-Seiten der Membran-Regionen (46) zuzuleiten, den Produkt-Strom (14, 42, 64) von den Gewinnungs-Leitungen (69) zu entfernen und den Nebenprodukt-Strom (65) von dem Membran-Modul (44) zu entfernen.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, worin jede Membran-Umhüllung (66) einen Einlaß, durch den wenigstens eine Teilmenge des Misch-Gas-Stroms (41) den Zufuhr-Seiten der Membran-Bereiche (46) zugeleitet wird, einen Nebenprodukt-Auslaß, durch den die Teilmenge des Misch-Gas-Stroms (41), die nicht durch die für Wasserstoff selektiven Membran-Bereiche (46) hindurchtritt, aus der Membran-Umhüllung (66) entfernt wird, und einen Produkt-Auslaß einschließt, durch den die Teilmenge des Misch-Gas-Stroms (41), die durch die für Wasserstoff selektiven Membran-Bereiche (46) hindurchtritt, aus der Gewinnungs-Leitung (69) entfernt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, worin die entsprechenden Einlässe, Produkt-Auslässe und Nebenprodukt-Auslässe der Mehrzahl von Membran-Umhüllungen (66) in Fließ-Verbindung miteinander stehen und jeweils eine Einlaß-Leitung, eine Produkt-Leitung (100) und eine Nebenprodukt-Leitung (98, 102) bilden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 28, worin die Wasserstoff-Reinigungs-Anordnung in Kombination mit einer Wasserstoff produzierenden Vorrichtung steht, die dafür angepasst ist, einen Misch-Gas-Strom (61) zu produzieren.

30. Verfahren nach Anspruch 29, worin die Anordnung wenigstens teilweise in der Wasserstoff produzierenden Einrichtung enthalten ist und gegebenenfalls vollständig innerhalb der Wasserstoff produzierenden Einrichtung enthalten ist.

31. Verfahren nach Anspruch 29 oder Anspruch 30, worin die Wasserstoff produzierende Einrichtung einen Wasserstoff produzierenden Bereich einschließt, der dafür angepasst ist, einen Zufuhr-Strom

(16) aufzunehmen und daraus den Misch-Gas-Strom (61) zu produzieren.

32. Verfahren nach Anspruch 31, worin der Wasserstoff produzierende Bereich ein Dampf-Reformier-Bereich (30) ist, der wenigstens ein Reformier-Katalysator-Bett (34) einschließt, und der Zufuhr-Strom (16) Wasser und ein Kohlenstoffenthaltendes Ausgangsmaterial einschließt.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 32, worin die Wasserstoff-Reinigungs-Anordnung in Kombination mit einem Polier-Katalysator-Bett steht, das einen Methanisierungs-Katalysator einschließt und das dafür angepasst ist, den Produkt-Strom aufzunehmen.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 33, worin die Wasserstoff-Reinigungs-Anordnung in Kombination mit einer Wasserstoff verbrauchenden Vorrichtung steht, die dafür angepasst ist, wenigstens eine Teilmenge des Produkt-Stroms aufzunehmen, worin die Wasserstoff verbrauchende Einrichtung gegebenenfalls einen Brennstoff-Zellen-Stapel (22) oder einen Brenner einschließt.

35. Verwendung einer Klebstoff-Bindung (78) zwischen der Permeat-Seite (68) einer für Wasserstoff selektiven Metall-Membran und einem Träger (70) zum Vermeiden der Bildung von Membran-Falten beim Befestigen der Membran an dem Träger (70), wobei der Kleber im wesentlichen oder vollständig durch ein oxidatives Konditionieren nach der Befestigung, jedoch vor der Verwendung des Membran-Moduls (44) zum Erhöhen der Wasserstoff-Reinheit eines Misch-Gas-Stroms entfernt wird, der Wasserstoff und andere Gase enthält.

36. Verwendung nach Anspruch 35, wobei die für Wasserstoff selektive Membran gebildet wird aus wenigstens einem der Materialien Palladium und Palladium-Legierung.

37. Verwendung nach Anspruch 35, worin die für Wasserstoff selektive Membran gebildet wird aus einer Legierung, die Palladium und 35 Gew.-% bis 45 Gew.-% Kupfer enthält.

38. Verwendung nach einem der Ansprüche 35 bis 37, worin der Träger (70) aus einem porösen Material gebildet wird.

39. Verwendung nach einem der Ansprüche 35 bis 37, worin der Träger (70) aus einem expandierten Metall-Material gebildet wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen



Fig. 1

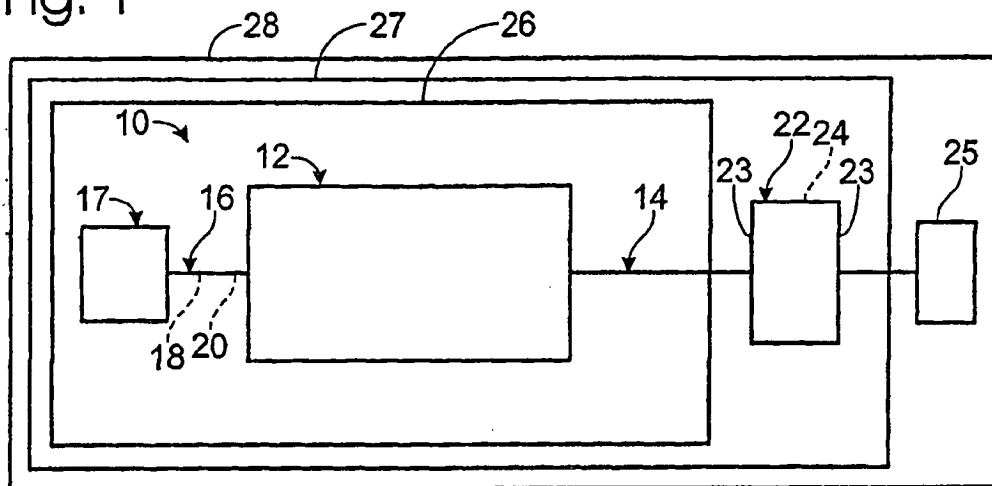


Fig. 2

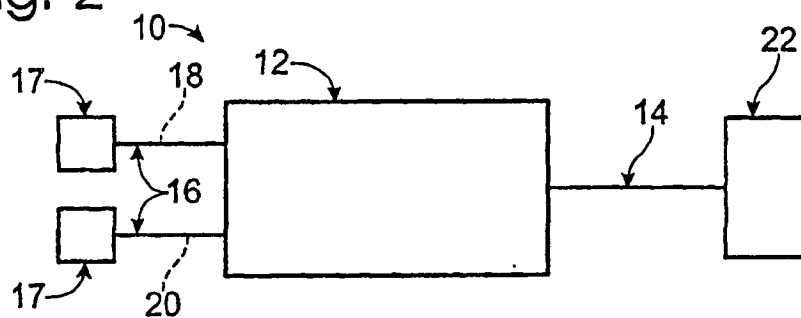


Fig. 3

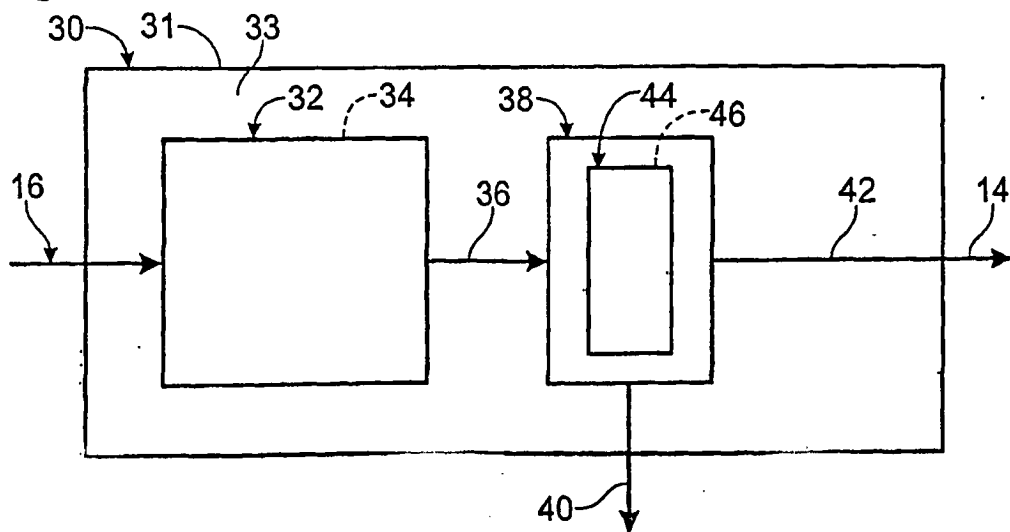




Fig. 7

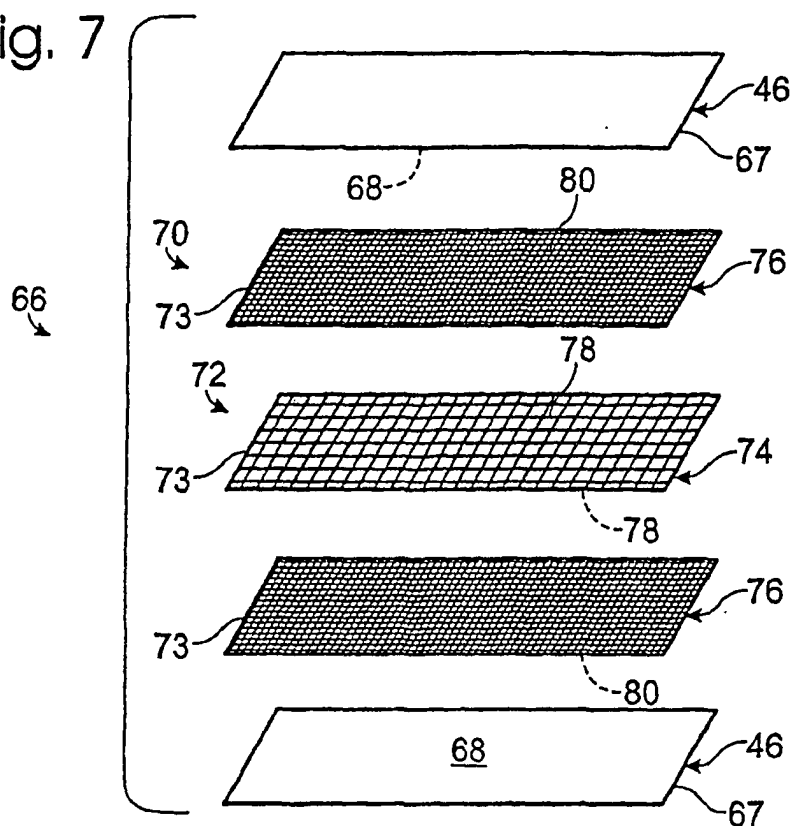


Fig. 8

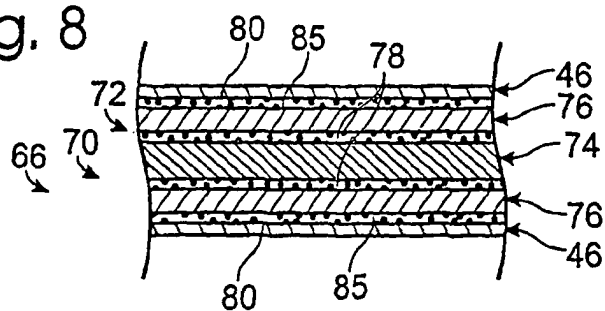


Fig. 9

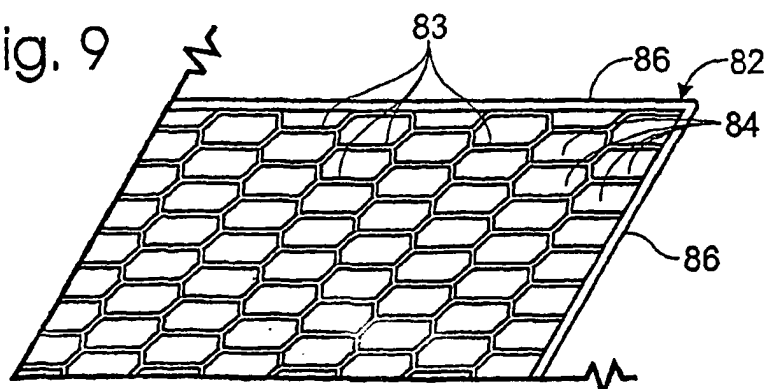


Fig. 10

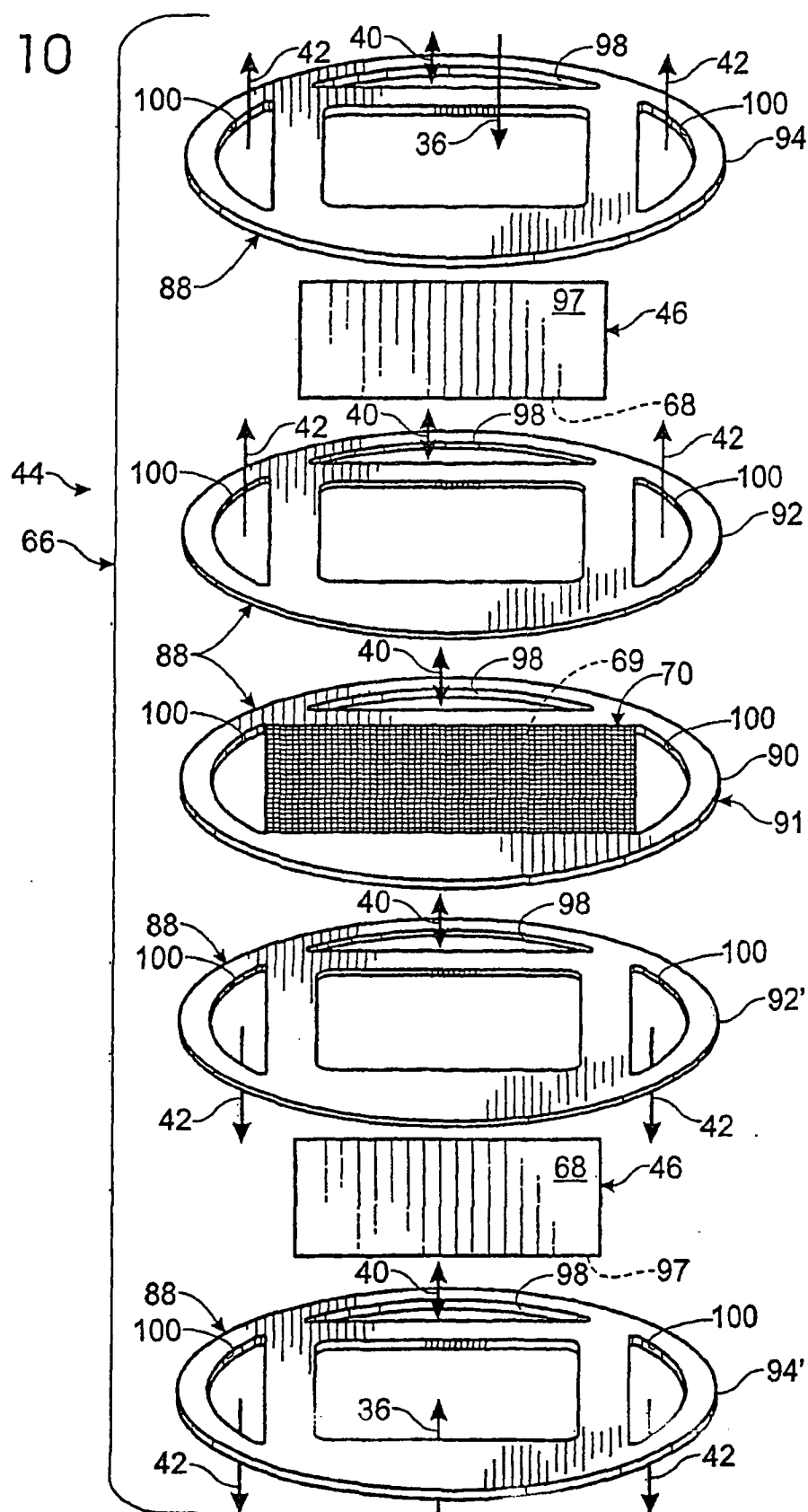
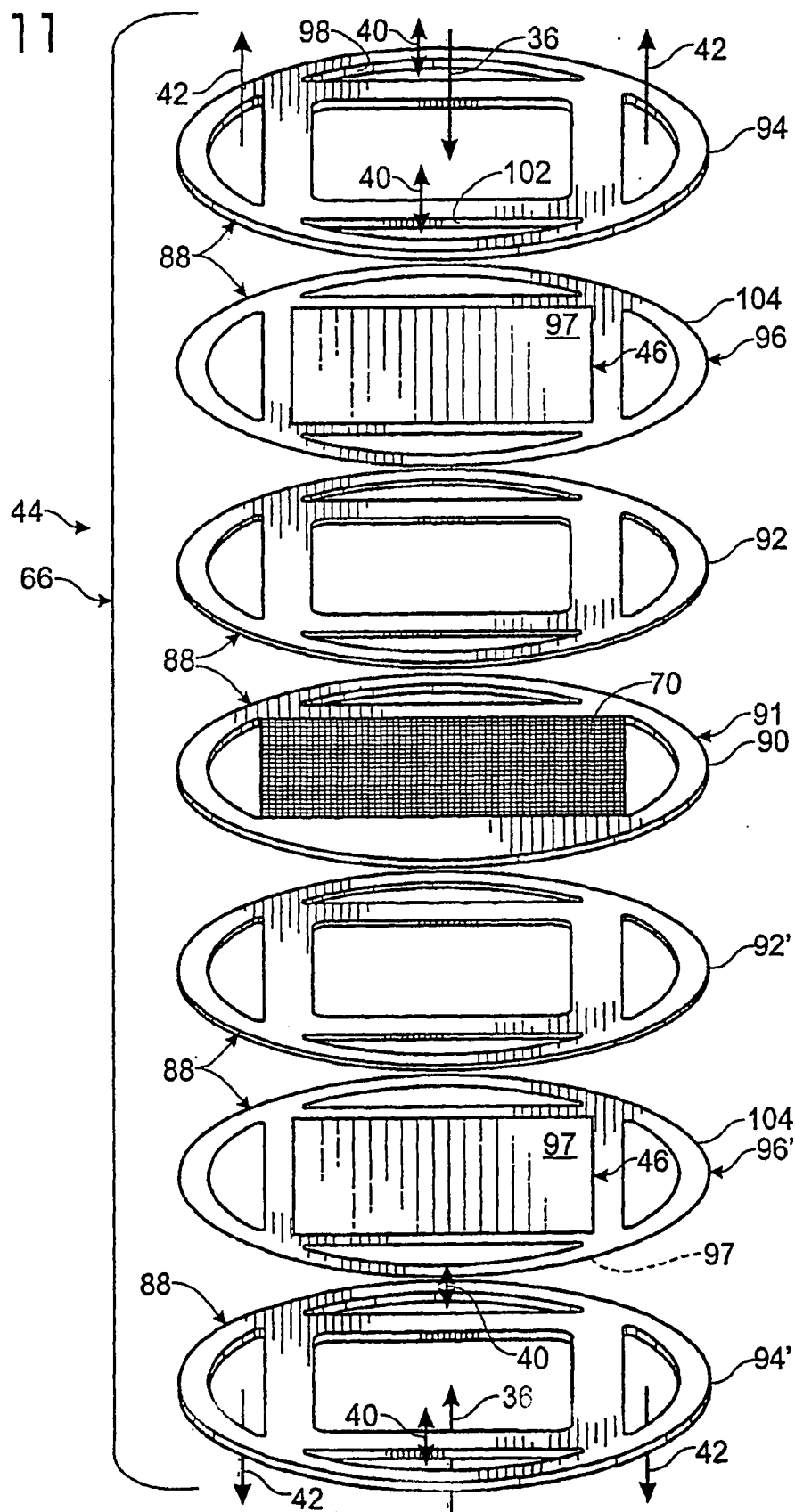


Fig. 11



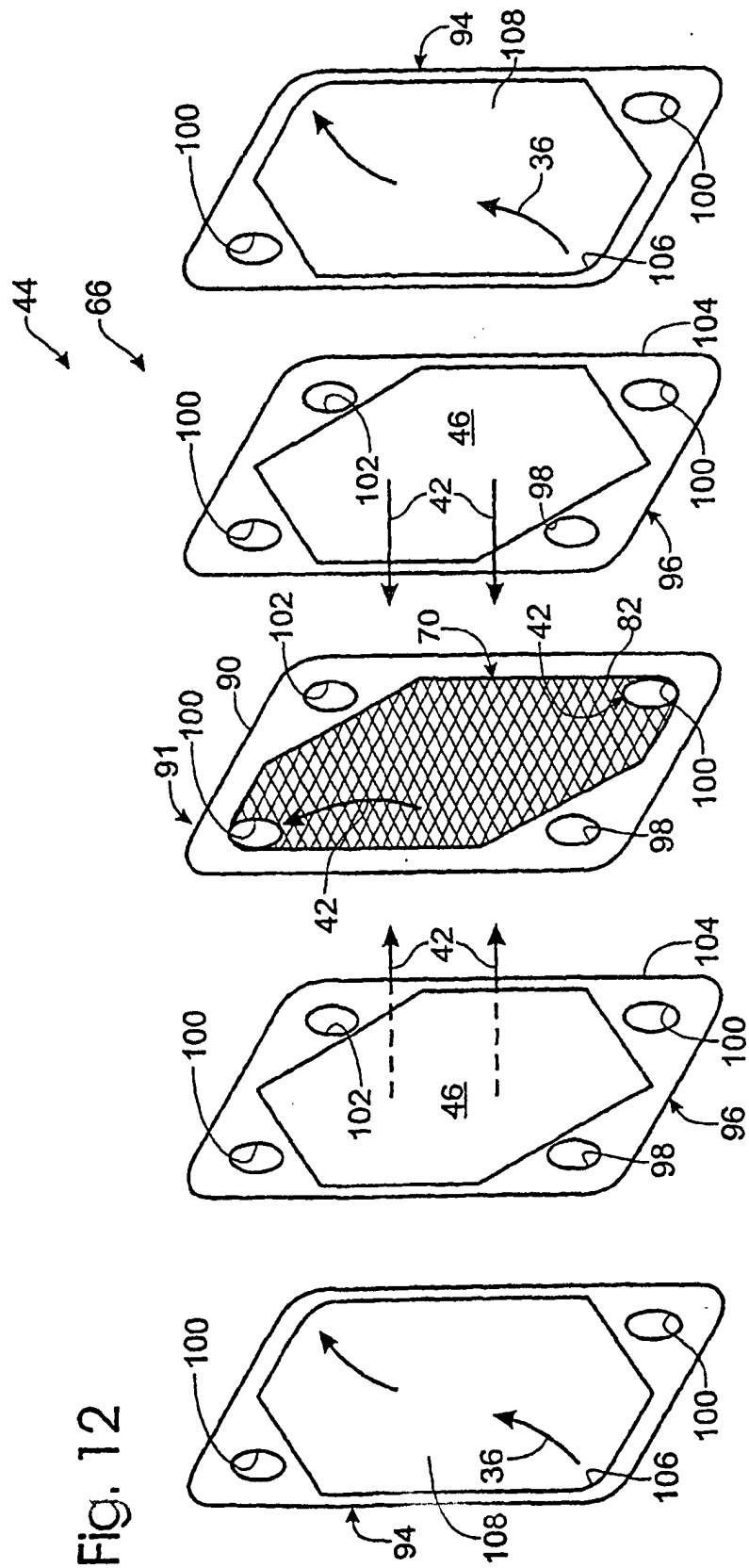
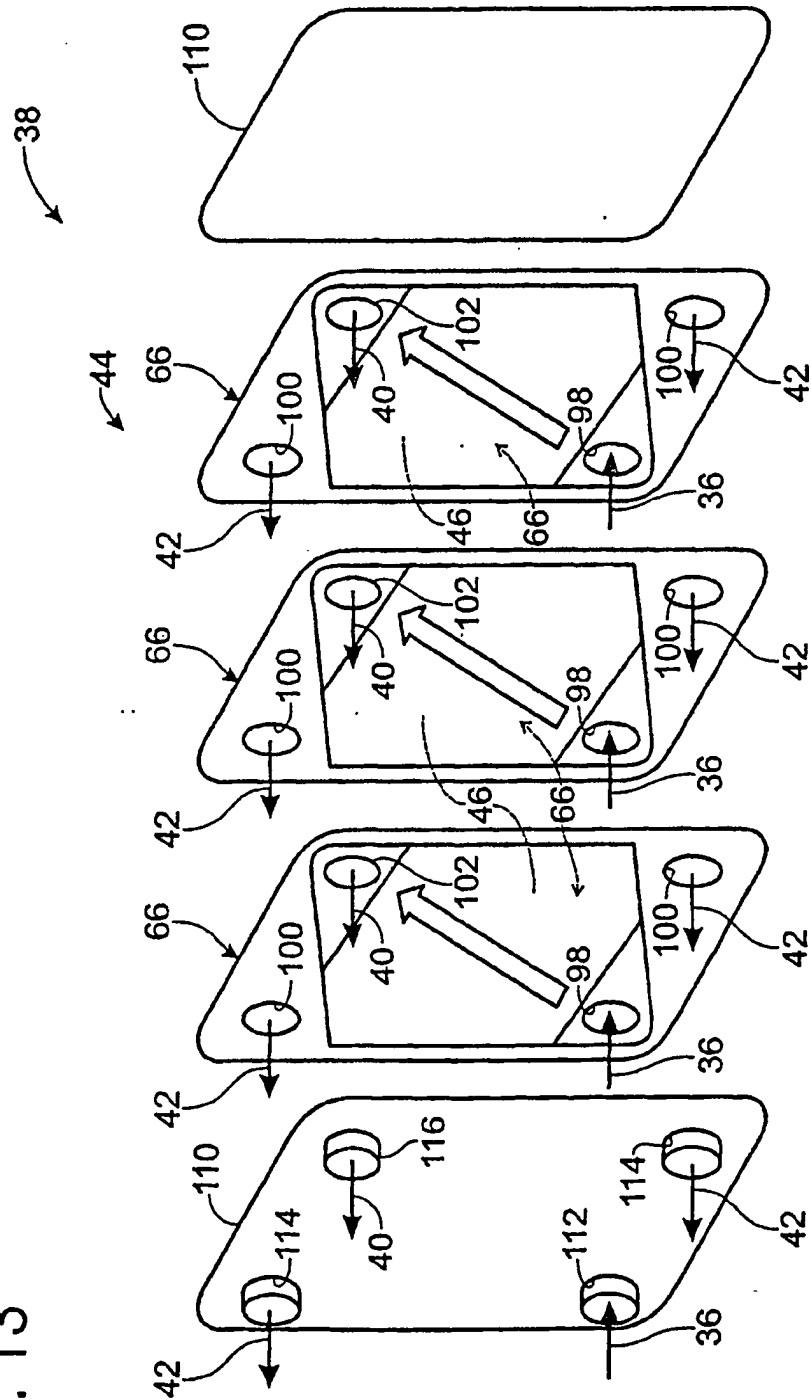


Fig. 13



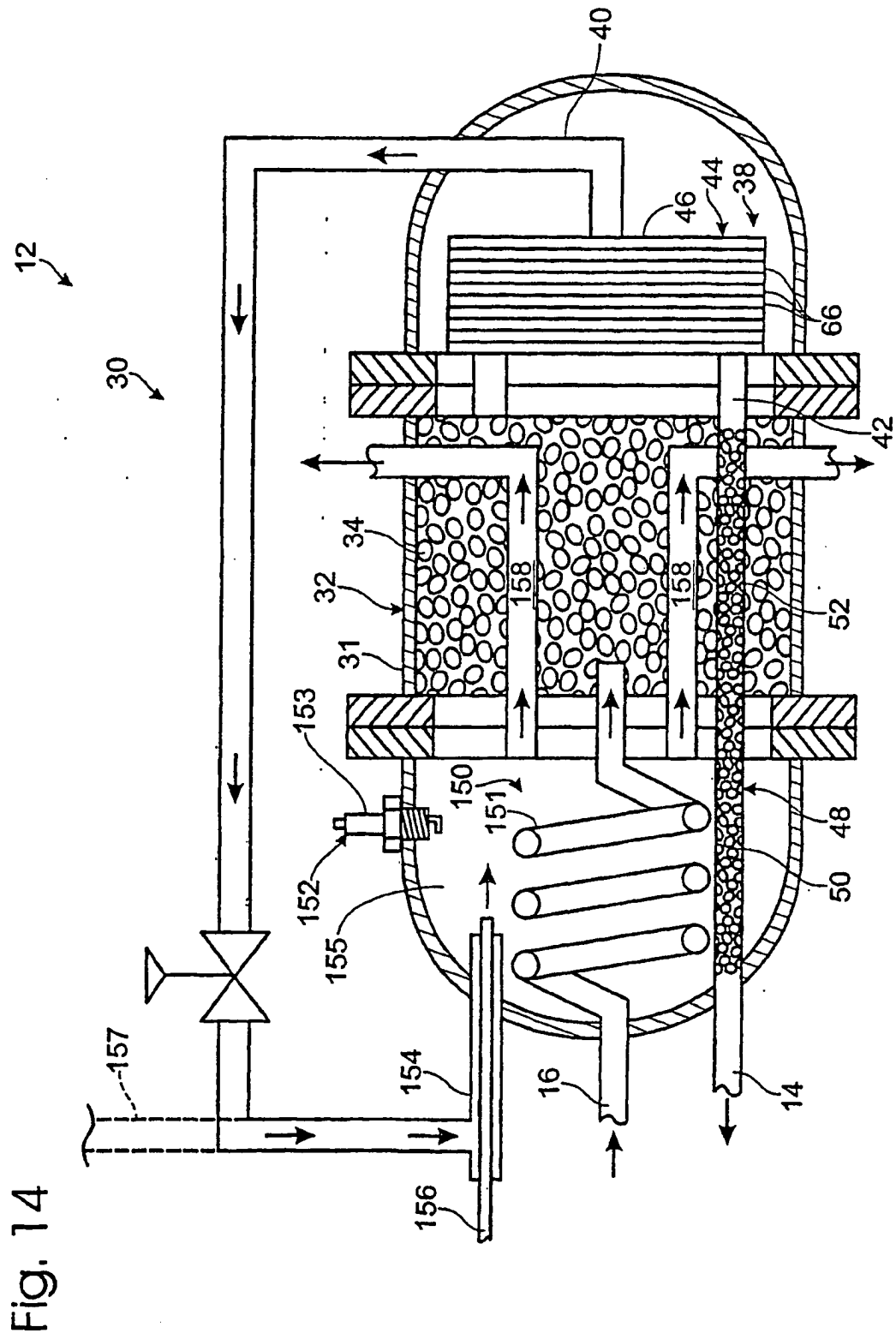




Fig. 15

