



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I523679 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100145918

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/22 (2006.01)****B01D63/08 (2006.01)****C01B3/50 (2006.01)**

(30)優先權：2010/12/14 日本

2010-277869

(71)申請人：獨立行政法人產業技術綜合研究所(日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：原重樹 HARA, SHIGEKI (JP)；向田雅一 MUKAIDA, MASAKAZU (JP)；須田洋幸 SUDA, HIROYUKI (JP)；原谷賢治 HARAYA, KENJI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 583012

DE 10123410B4

JP 49-4158B1

US 5645626A

審查人員：曹世力

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：36 共 61 頁

(54)名稱

氫分離裝置

HYDROGEN SEPARATION APPARATUS

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種在穩定的條件下組裝，具備耐久性優異的氫分離用的積層體，並能實現優異的密封之積層型氫分離裝置。

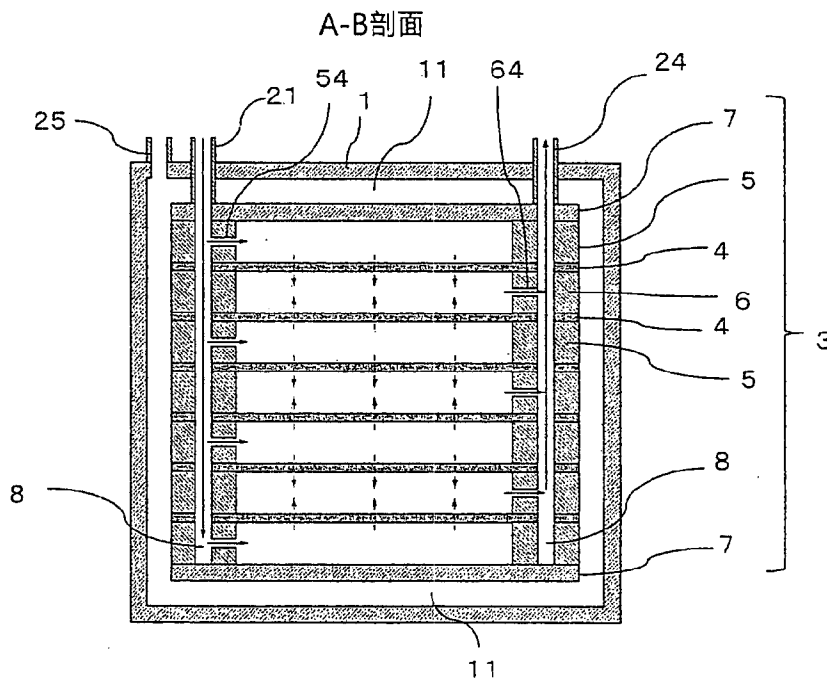
本發明之氫分離裝置係具備積層體及容器，其中，該積層體係積層下列層並予以一體化所得者：使氫選擇性穿透之氫分離層；本身屬於與氫分離層之一方的面相鄰接之混合氣體層，且具有供含氫之氣體流通之混合氣體流路、及包圍露出於表面之混合氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之混合氣體層；以及本身屬於與氫分離層之另一邊的面相鄰接之穿透氣體層，且具有供穿透氫分離層之氫氣流通之穿透氣體流路、及包圍露出於表面之穿透氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之穿透氣體層；該容器係內包積層體並裝滿有緩衝氣體者；在積層體與容器的內壁之間，於積層體的積層方向之至少一方的端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間，且緩衝空間的壓力係等於或高於混合氣體流路或穿透氣體流路之中的較高者的壓力。

An objective of this invention is to provide a stacked type hydrogen separation apparatus assembled in stable conditions, including a stacked body for separation of hydrogen having excellent durability, and capable of realizing excellent sealing.

A hydrogen separation apparatus of this invention includes: a stacked body which is obtained by stacking and integrating the following layers: a hydrogen separation layer allowing hydrogen to selectively pass through, a mixed gas layer, which is adjacent to one surface of the hydrogen separation layer, having a mixed gas flow path allowing a hydrogen-containing gas to flow therein and a seal part surrounding the whole

circumference of the mixed gas flow path exposed in a surface thereof and being closely attached to the hydrogen separation layer, and a passed gas layer, which is adjacent to the other surface of the hydrogen separation layer, having a passed gas flow path allowing the hydrogen which has passed the hydrogen separation layer to flow therein and a seal part surrounding the whole circumference of the passed gas flow path exposed in a surface thereof and being closely attached to the hydrogen separation layer; and a vessel encapsulating the stacked body and full of a buffer gas, wherein a buffer space to which the buffer gas can reach is provided on at least one end surface of the stacked body in a stacking direction and between the stacked body and an inner wall of the vessel, and the pressure in the buffer space is equal to or higher than the higher one of the pressures in the mixed gas flow path and the passed gas flow path.

指定代表圖：

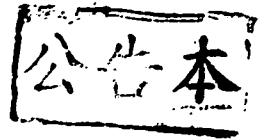


第3圖

符號簡單說明：

- 1 . . . 容器
- 3 . . . 積層體
- 4 . . . 氫分離層
- 5 . . . 混合氣體層
- 6 . . . 穿透氣體層
- 7 . . . 端板
- 8 . . . 層間連通孔
- 11 . . . 緩衝空間
- 21 . . . 混合氣體導入配管
- 24 . . . 穿透氣體排出配管
- 25 . . . 緩衝氣體導入配管
- 54 . . . 混合氣體流路的層內連絡流路
- 64 . . . 穿透氣體流路的層內連絡流路

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100145918

B01D53/2

(2006.01)

※ 申請日：100.12.13 ※IPC 分類：

63/08

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01B 3/50

(2006.01)

氫分離裝置

HYDROGEN SEPARATION APPARATUS

二、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供一種在穩定的條件下組裝，具備耐久性優異的氫分離用的積層體，並能實現優異的密封之積層型氫分離裝置。

本發明之氫分離裝置係具備積層體及容器，其中，該積層體係積層下列層並予以一體化所得者：使氫選擇性穿透之氫分離層；本身屬於與氫分離層之一方的面相鄰接之混合氣體層，且具有供含氫之氣體流通之混合氣體流路、及包圍露出於表面之混合氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之混合氣體層；以及本身屬於與氫分離層之另一邊的面相鄰接之穿透氣體層，且具有供穿透氫分離層之氫氣流通之穿透氣體流路、及包圍露出於表面之穿透氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之穿透氣體層；該容器係內包積層體並裝滿有緩衝氣體者；在積層體與容器的內壁之間，於積層體的積層方向之至少一方的端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間，且緩衝空間的壓力係等於或高於混合氣體流路或穿透氣體流路之中的較高者的壓力。

三、英文發明摘要：

An objective of this invention is to provide a stacked type hydrogen separation apparatus assembled in stable conditions, including a stacked body for separation of hydrogen having excellent durability, and capable of realizing excellent sealing.

A hydrogen separation apparatus of this invention includes: a stacked body which is obtained by stacking and integrating the following layers: a hydrogen separation layer allowing hydrogen to selectively pass through, a mixed gas layer, which is adjacent to one surface of the hydrogen separation layer, having a mixed gas flow path allowing a hydrogen-containing gas to flow therein and a seal part surrounding the whole circumference of the mixed gas flow path exposed in a surface thereof and being closely attached to the hydrogen separation layer, and a passed gas layer, which is adjacent to the other surface of the hydrogen separation layer, having a passed gas flow path allowing the hydrogen which has passed the hydrogen separation layer to flow therein and a seal part surrounding the whole circumference of the passed gas flow path exposed in a surface thereof and being closely attached to the hydrogen separation layer; and a vessel encapsulating the stacked body and full of a buffer gas, wherein a buffer space to which the buffer gas can reach is provided on at least one end surface of the stacked body in a stacking direction and between the stacked body and an inner wall of the vessel, and the pressure in the buffer space is equal to or higher than the higher one of the pressures in the mixed gas flow path and the passed gas flow path.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	容器	3	積層體
4	氫分離層	5	混合氣體層
6	穿透氣體層	7	端板
8	層間連通孔	11	緩衝空間
21	混合氣體導入配管		
24	穿透氣體排出配管		
25	緩衝氣體導入配管		
54	混合氣體流路的層內連絡流路		
64	穿透氣體流路的層內連絡流路		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種使用選擇性穿透氫氣之金屬膜等氫穿透膜(hydrogen permeating film)而從含有氫之氣體中分離氫之氫分離裝置(hydrogen separating device)。

【先前技術】

就此種氫分離裝置而言，已知有一種以夾住由氫穿透膜所成之氫分離層(hydrogen separating layer)之方式積層有供給含有氫氣之氣體之混合氣體層(mixed gas layer)及回收所穿透之氫之穿透氣體層者(例如，參考專利文獻1)。

如此所構成之積層型的氫分離裝置，係可在小型的(compact)裝置中組裝多數個氫穿透膜，且可回收多量之氫氣。

然而，在積層型的氫分離裝置中，欲隔介氫分離層而將混合氣體層與穿透氣體層完全隔離，出乎意外地困難。例如，專利文獻1中，揭示有於混合氣體層的氣體流入口與穿透氣體層的流入口之間等處具備防止漏洩(leakage)機構之構成。然而，並未言及有關氫分離層、混合氣體以及穿透氣體層之間的密封(seal)。

構成積層體(laminate)之各層間的密封，需要將面彼此相作到密接，故不能使用如刀刃(knife edge)般的線加以密封之技術。構成積層體之各層較薄，故亦難以利用焊接來進行接合(junction)以進行密封。並且，用於氫分離

層之最前端的氫穿透膜大多是機械性質上不耐熱者，且必須在穩定的條件下接合以進行密封。

亦即，必須在不影響氫分離層之氫分離能力(hydrogen separability)之方式組裝積層體，且實現充分的密封。當各層之間的密封不完全時，混合氣體層的成分將混入於穿透氣體層中，不僅造成穿透氣體的氫氣品質降低，有時還會有積層體外的大氣混入於穿透氣體中之情形。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2002-128506 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2003-81611 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2003-34506 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2005-288290 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2005-296746 號公報

[專利文獻 6]日本特表 2005-503314 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明之課題在於提供一種能解決如上述之先前技術的問題點，在穩定的條件下組裝積層體，且能實現優異的密封之積層式氫分離裝置。

[用以解決課題之手段]

為了解決該課題，組裝各種構成的積層體以研究性能之結果發現，在其過程中，如僅靠螺栓(bolt)之栓緊或擴散接合(diffusive junction)之通常的方法，則難以實現

充分的密封。於是，從不同的觀點，就實現優異的密封之方法專心研究之結果發現，刻意將單獨即能發揮作為氫分離裝置之功能的積層體予以收納於容器中，並使用高壓氣體對積層體施加壓縮力之作法係有效者。

由於在需要氫分離裝置之操作現場中，一般採用各種各樣的氣體，因此容易利用高壓氣體。再者，經研究自然地施加壓縮力的構造之結果發現，不僅可獲得優異的密封性，還可獲得耐久性等種種效果，而完成本發明。

本發明之氫分離裝置係由積層體及容器所構成，該積層體係一體化地積層有以選擇性方式使氫穿透之氫分離層、與氫分離層相鄰接並具有供含氫之氣體流動之混合氣體流路之混合氣體層、及與氫分離層相鄰接並具有供經穿透氫分離層之氫會流動之穿透氣體流路之穿透氣體層所得者，該容器係將此積層體內包後裝滿有緩衝氣體(buffer gas)者。

並且，在積層體與容器的內壁之間，至少於積層體的積層方向的一方端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間(buffer space)，並設定成緩衝空間的壓力等於或高於混合氣體流路及穿透氣體流路之中較高者的壓力之氫分離裝置之方式加以設定。亦即，作成積層體內不會有較緩衝空間之壓力為高的部分之方式。

結果，由於藉由緩衝氣體對積層體均勻地施加壓縮力，或至少不會有推開積層體而使其崩潰之力量被施加，因此可獲得優異的密封，且積層體的構造穩定性亦獲改善。

就氫分離層而言，可採用：氫穿透性之金屬膜、於多孔質陶瓷之上薄薄地形成氫穿透性之金屬之複合膜、具有分子標度(molecular scale)之細孔之多孔質陶瓷膜、緻密且能使氫選擇性穿透之鈣鈦系陶瓷膜(perovskite ceramic film)等。

就金屬膜而言，可採用：Pd(鈀)膜、Pd-Ag(銀)合金膜、Pd-Cu(銅)合金膜、V(釩)-Ni(鎳)合金膜、非晶形 Zr(鋯)-Ni 合金膜等各種膜。又，近年來，主要以提升氫穿透速度為目的之薄膜化技術顯著進步，而開發有厚度低於 $20\ \mu\text{m}$ 之箔狀膜，而本發明亦可採用此種箔狀膜。

氫分離層係由 3 個部分所構成者。亦即為：並未與混合氣體層或穿透氣體層的構成構件密接而能供氫氣穿透之氫穿透部；於氫穿透部的周圍與相鄰接之混合氣體層或穿透氣體層的構成構件密接之密封部；以及構成設置在密封部的區域內之層間連通孔之貫穿孔(penetration hole)。

氫分離層不一定在其整面需要具有氫穿透性，特別是在密封部不需要有氫穿透性。又，即使在氫穿透部，亦可使構成或組成傾斜而在密封部附近使氫穿透性降低的。例如，亦可作成下述方式：氫穿透部係以 Pd 所構成，並隨著接近密封部而添加 Ni 成分，而密封部則作為 Ni。

已知氫穿透性金屬膜係當氫氣穿透時會溶解氫而膨脹，同時機械性強度亦會降低。於是，藉由作成如前述之構成，則由於 Ni 之氫溶解性係較 Pd 為低，因此隨著接近密封部即可使氫溶解性降低。

結果，當氫穿透時會膨脹之氫穿透性金屬膜與不會膨脹之相鄰接之層的密封部的構成構件之間的變形(distortion)即被分散，以致膜變成不易崩潰。

混合氣體層及穿透氣體層係與氫分離層同樣地，分別由3個部分所構成。亦即為：並未與相鄰接之氫分離層等的構成構件密接，而對應於氫分離層的氫穿透部而供氫等氣體流通之氫穿透部對應區域；包圍露出在表面之氣體流路之全周而與相鄰接之氫分離層等的構成構件密接之密封部；以及設置於密封部之區域內，以構成層間連通孔之貫穿孔。再者，於密封部設置有連絡氫穿透部對應區域與貫穿孔之層內連絡流路(inside layer connecting pass)。

本發明中之混合氣體流路係指在氫穿透部對應區域中可供混合氣體流通之空間及與此空間相連通之層內連絡流路。又，穿透氣體流路係指在氫穿透部對應區域中供穿透氫分離層之氫氣流通之空間及與此空間相連通之層的連絡流路。亦即，在氫穿透部對應區域的上游的層內連絡流路中，雖然亦有可能不會流通氫氣之情形，惟該層內連絡流路亦包含在穿透氣體流路中。

混合氣體層及穿透氣體層雖然亦可作為僅在單面露出氫穿透部對應區域的混合氣體流路或穿透氣體流路，而僅在該單面設置氫分離層之構成，惟如作成在兩面露出氫穿透部對應區域的混合氣體流路或穿透氣體流路，而在兩面上設置氫分離層之構成時，由於當欲設置多數個氫分離層時可使積層體小型化，故較為理想。

在作成僅在混合氣體層及穿透氣體層的單面露出氫穿透部對應區域的混合氣體流路或穿透氣體流路，而僅在該單面設置氫分離層之構成時，如在將成為積層體的積層方向之端部之混合氣體層或穿透氣體層的端部安裝配管，則如後述之端板則不一定需要。

如作成在混合氣體層或穿透氣體層的雙面設置氫分離層之構成時，則混合氣體層及穿透氣體層即隔介此等之間的氫分離層而在積層方向交互地設置，於將成為積層體的積層方向的端部之混合氣體層或穿透氣體層的端面，則設置將該端面加以封鎖、密封之端板。

端板係具有與氫穿透部對應區域及相鄰接之混合氣體層或穿透氣體層的構成構件密接之密封部。於端板上之氫穿透部對應區域，僅係為封鎖相鄰接之混合氣體層或穿透氣體層的氫穿透部對應區域的混合氣體流路或穿透氣體流路之用者，並不需要特別的構成。於裝設有配管之側的端板，則設置使該配管與層間連通孔連通之貫穿孔等氣體流路。

如欲使氫分離層、混合氣體層、穿透氣體層(以及依需要為端板或後述的配管連結用板)一體化時，可適當地採用利用螺栓之栓緊、擴散接合、軟焊(soldering)等。當組裝氫分離裝置時，較佳為對氫分離層施加高溫或大的力量。

依據本發明，壓層體只要是經一體化者即可，並不需要穩固的接合。採用螺栓之組裝，則可減少螺栓之數目，且可使螺栓變細。結果，可將氫分離裝置作成小型化。

在擴散接合或軟焊時，則可降低接合用之熱處理溫度，且可在短時間內完成接合。亦可降低接合時的壓力。依據本發明，即能夠組裝一種以上述方式將由不耐高溫且容易變形之較薄的箔狀膜或脆弱的陶瓷所構成之氫穿透膜採用為氫分離層之氫分離裝置。

對氫分離裝置要求具備裝置內外之氣密性，惟由於本發明中採用堅固的容器，因此可容易地確保氣密性。由習知的積層體所成之氫分離裝置，難以確保層體內外之氣密性。層間的密封必須將面彼此進行密接而實現，故不能利用如刀刃般的線加以密封之技術。又，由於在數百°C下運轉之故，亦不能使用高分子製的墊片(gasket)。如將作為氣密上可信賴之密封技術的焊接應用於較薄的層狀構件的積層體時，則有損害其複雜構成或氫分離層的性能之危險。

如採用本發明，則由於容器係從積層體分離，且能採用焊接進行容器之密封，因而容易實現高的氣密性。結果，即使積層體在使用中崩潰時，氫氣亦不致於漏洩在氫分離裝置外，所以很安全。

就裝滿於容器內之緩衝氣體而言，較佳為導入氫氣、水蒸氣或惰性氣體。如導入氫氣時，即使積層體因接合不良而引起漏洩時，由於只有圍繞積層體之氫氣會流入，因此穿透氣體的純度不致於降低。作為緩衝氣體所導入之氫氣不一定需要為高純度氫氣。只要是穿透氫分離層之高純度氫的量比因漏洩而混入之氫氣的量充分大時，則因漏洩而混入之氫氣中的雜質即成為可忽視之程度。

當使水蒸氣流入於穿透氣體流路中以進行所穿透之氫氣之掃除(sweeping)時，可採用水蒸氣作為緩衝氣體。即使在積層體有因接合不良所引起之漏洩，亦由於只有水蒸氣流入，因此不致於降低穿透氣體的品質。水蒸氣雖然亦可從氫分離裝置之外導入，惟於容器內加水後密封之作法亦能發揮功能。一般而言，氫分離裝置係在 300°C 至 500°C 中運轉，在此溫度下，容器內所密封之水即成為水蒸氣，可使其比混合氣體流路及穿透氣體流路的壓力高。如此作法，則不需要特別準備水蒸氣。

在即使在利用氫分離裝置所得之氫氣中含有惰性氣體亦無妨之情形時，可採用惰性氣體作為緩衝氣體。即使積層體有因接合不良所引起之漏洩之情形，只有惰性氣體之混入，因此在功能上並不成問題。

再者，如作成緩衝空間與混合氣體流路或上述穿透氣體流路之中壓力較高者連通之氫分離裝置，則能簡化裝置之構成。亦即，可使用流通於混合氣體流路或穿透氣體流路之氣體本身作為緩衝氣體，而不需要另外導入氣體。

例如，已知有一種在對穿透氣體流路導入掃除用氣體(sweeping gas)以降低穿透氣體的氫氣分壓而進行氫氣之穿透時，特別將穿透氣體流路的壓力設為比混合氣體流路者高，藉以防止混合氣體中的雜質往穿透氣體中混入之技術，惟在此情形下，藉由使穿透氣體流路與緩衝空間相連通時，則可作成在積層體內無較緩衝空間之壓力高的部分。

此時，由於層間連通孔等的壓力損力之故，嚴密來說，

穿透氣體流路與緩衝空間的壓力係相異者。然而在本發明中，穿透氣體流路與緩衝空間連通之情形時，則此等壓力即視為相同者。針對混合氣體流路與緩衝空間連通之情形，亦同樣視為此等壓力為相同者。

特別是作成混合氣體流路與緩衝空間連通之氫分離裝置之方式較為有效之情形較多。在從穿透氣體流路製得純氫氣之氫分離裝置中，於運轉中，混合氣體流路之壓力係較穿透氣體流路者高。在此情形下，藉由使混合氣體流路與緩衝空間互相連通，則可作成在積層體內不會有較緩衝空間之壓力為高的部分。又，萬一積層體在運轉中崩潰時，亦不致有較所供給之含氫氣之氣體之純度為低的氣體作為穿透氣體而被排出之情況，故可安心使用。

另一方面，於僅由積層體所構成之氫分離裝置中，當積層體在運轉中崩潰時，由於大氣成分會混入穿透氣體中，因此有時會對氫分離裝置後段的系統造成嚴重的影響。

就使混合氣體流路與緩衝空間相連通之方法而言，藉由作成含氫之氣體經過上述緩衝空間後流至上述混合氣體流路之氫分離裝置，即可更進一步簡化氫分離裝置之構造。此種構造係藉由例如在容器上安裝對緩衝空間導入含氫之氣體之配管，並將積層體的混合氣體流路的層內連絡流路開放於緩衝空間而製得。

如此，能夠減少 1 條與連結於積層體並連絡積層體內的流路與容器外之配管的數目。由於與連結於積層體並連絡積層體內的流路與容器外之配管的裝配需要耗費工夫，

因此減少此種配管的數目係有助於提升氫分離裝置的製造效率或良率。再者，開放於緩衝空間之混合氣體流路的層內連絡流路並不需要各層各 1 條，而可按照需要而設置複數條。或者，亦可作成將連通於層內連絡流路之層間連通孔開放於緩衝空間之構造。

再者，亦可作成與積層體相連結並連絡積層體內的流路與容器外之配管為 2 條之氫分配裝置。於不採用掃除用氣體之氫分離裝置中，連絡穿透氣體流路與容器外之配管係可作成 1 條。如作成含氫之氣體經過緩衝空間而流至混合氣體流路之氫分離裝置，則可構成設置 1 條取出未穿透氫分離層之氣體之配管，合計將 2 條配管連結於積層體之氫分離裝置。

藉由作成此種構成，則可更節省配管裝配之工夫，而可提升氫分離裝置的製造效率或良率，亦可簡化氫分離裝置的構造。亦可作成將含氫之氣體通過配管而導入於混合氣體流路，將未穿透氫分離層之氣體通過緩衝空間而取出於容器外之構成。連結於積層體之配管依然僅為 2 條，而可獲得同樣之效果。

再者，藉由作成連絡積層體內的流路與容器外之配管為連結於較積層體的端面更內側的層之氫分離裝置，即可使積層體的組裝容易化。亦即，由於在積層體的積層方向的 2 個端面並無配管等的複雜的構成，因而可容易地從兩端栓緊，並可容易進行擴散接合或軟焊。

如連絡積層體內的流路與容器外之配管為連結於較積

層體的端面更內側的層時，則連通該配管與層間連通孔之氣體流路亦可設置於混合氣體層或穿透氣體層，惟亦可作為積層體的層而在周圍的面設置具有配管連結部之厚度較厚的配管連結用板，並在該板(plate)形成連通該配管與層間連通孔之氣體通路。

又，較佳為作成在層內連絡流路具有層內方向的寬度在 1mm 以下的部分之氫分離裝置。在層內連絡流路中具有：用以將混合氣體導入於混合氣體流路的氫穿透部對應區域者；用以排出經過混合氣體流路的氫穿透部對應區域而未穿透之殘餘的氣體者；用以對穿透氣體流路的氫穿透部對應區域導入掃除用氣體者；及用以將所穿透之氫氣從穿透氣體流路取出者；而連通於層間連通孔或緩衝空間。

經組裝各種積層體並研究其性能之結果發現，在混合氣體流路與穿透氣體流路之間產生漏洩之情形較多。經調查其原因之結果發現，如後所述，係因層內連絡流路周邊的密封不良所致。並且，得知藉由在層內連絡流路設置層內方向的寬度在 1mm 以下、較佳為 0.6mm 以下的部分，即可容易地抑制此種漏洩。

並且，由於在層內連絡流路設置層內方向的寬度在 1mm 以下、較佳為 0.6mm 以下的部分，因此能對積層體的各層均等地流通氣體，其結果得知，由於所有層會有效地發揮功能，因此可與積層數成正比地增大氫分離裝置的穿透量。

再者，上述混合氣體層及上述穿透氣體層較佳為分別由複數片的板狀構件所構成，而其中之至少 1 片板狀構件

係具有上述層內連絡流路，且以令該板狀構件的氫穿透部對應區域不會於平面性相連通之方式分割有流路。

確保密封部之密封性，且將密封部之層內連絡流路或氫穿透部對應區域之氫分離層支撐構造擠作在 1 片混合氣體層或穿透氣體層的構件之中，係相當困難的事。然而，藉由以複數片的板狀構件來構成此等時，則可容易地製造混合氣體層或穿透氣體層。

此時，在板狀構件的一片中雖具有具備上述層內連絡流路之構件，惟於此板狀構件中，以不致於平面性相連通之方式將氫透過部對應區域的流路加以分割。如進一步將別的板狀構件形成為能連絡該經分割之流路時，則從層內連絡流路所導入之氣體係能在三維地(three-dimensionally)產生表面波紋(external waviness)之下均勻地流動，並有效地進行氫氣之分離。並且，每 1 片的板狀構件的構造即成為單純者，結果可抑制製造成本。

板狀構件之中，氫分離層之密封部或與其他板狀構件的密封部密接以提高氣密性或接合強度之密封構件亦可同樣地作成以不致於平面性相連通之方式分割有流路之構成。密封構件係大多採用較薄且柔軟的素材，僅由密封部所成之密封構件則容易變形，故難以操作處理。

於是，在密封構件方面，亦以不致於平面性相連通之方式將流路加以分割，並在分割部進行橋接，則構造會穩定，而可容易地操作處理。如其他板狀構件只要是形成為連絡被分割之流路間，則不但不會影響有效膜面積，反而

由於氣體會均勻地流通於氫穿透部對應區域，因此氫分離效率將獲提升。

再者，於上述氫穿透部對應區域中，藉由作成相鄰接之氫分離層與構成混合氣體層及穿透氣體層之構件並未密接之氫分離裝置時，則可作成將氫穿透部的整面應用於氫穿透且能承受壓力差之構造。採用箔狀金屬膜作為氫分離層時，揭示有一種為了彌補其機械性強度而使用將支撐構件與箔狀金屬膜密接而一體化者之方法。

然而，與支撐構件密接之部分並不會穿透氫，以致可利用為穿透之有效膜面積會減少。經組裝各種積層體以研究其性能之結果發現，如與支撐構件密接時，則在組裝時氫分離層容易破損，寧可不要密接而使用板狀構件的分割部支撐之作法較為有效。根據其成果，而完成有關氫穿透部對應區域的構件間的密接之本發明。

本發明係具有如上所述之特徵者，其要旨乃為如下所示。

(1)一種氫分離裝置，係具備積層體及容器，其中，該積層體係積層下列層並予以一體化所得者：

使氫選擇性穿透之氫分離層；

本身屬於與氫分離層之一方的面相鄰接之混合氣體層，且具有供含氫之氣體流通之混合氣體流路、及包圍露出於表面之混合氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之混合氣體層；以及

本身屬於與氫分離層之另一方的面相鄰接之穿透氣體

層，且具有供穿透氫分離層之氫氣流通之穿透氣體流路、及包圍露出於表面之穿透氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部之穿透氣體層；

該容器係內包積層體並裝滿有緩衝氣體者，

在積層體與容器的內壁之間，於積層體的積層方向之至少一方端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間，

且緩衝空間的壓力係等於或高於混合氣體流路及穿透氣體流路之中的較高者的壓力。

(2)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，上述混合氣體流路及上述穿透氣體流路之中壓力較高者與緩衝空間係相連通。

(3)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，上述混合氣體流路與緩衝空間係相連通。

(4)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，含氫之氣體係經由上述緩衝空間而流通至上述混合氣體流路。

(5)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，與上述積層體相連結，並連絡積層體內的流路與容器外之配管為2條。

(6)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，連絡積層體內的流路與容器外之配管係連結於積層體的與積層方向的端面垂直的面。

(7)如上述(6)所記載之氫分離裝置，其中，積層體係含有較混合氣體層及或穿透氣體層之層厚為厚之配管連結用板，而連絡積層體內的流路與容器外之配管係連結於該配管連結用板之周圍的面。

(8)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，設置於上述混合氣體層及上述穿透氣體層的與氫分離層密接之密封部，與上述混合氣體層或上述穿透氣體層的氫穿透部對應區域相連通，並對氫穿透部對應區域導入或導出氣體之層內連絡流路中，具有其層內方向的寬度在1mm以下的部分。

(9)如上述(1)所記載之氫分離裝置，其中，上述混合氣體層及上述穿透氣體層之至少一者係由複數片的板狀構件所構成，而構成前述層之至少1片的板狀構件具有上述層內連絡流路，且以該板狀構件的氫穿透部對應區域不會於平面性相連通之方式分割有流路。

(10)如上述(9)所記載之氫分離裝置，其中，於上述氫穿透部對應區域中，相鄰接之氫分離層與構成混合氣體層及穿透氣體層之板狀構件並未密接。

[發明之效果]

依據本發明，可製得採用耐久性優異的積層體之氫分離裝置。並且，由於在不會對氫分離層施加高溫或大的力量之情形下可組裝積層體並使其一體化，因此可利用比以往更高性能但較薄的膜或脆弱的氫分離層。當使積層物一體化時，不需要穩固的接合，而能達成裝置的小型化。構成變得單純，而能抑制製造良率或成本。並且，即使萬一積層體崩潰時，大氣亦不致於混入穿透氣體中，氫氣亦不致於漏洩於裝置外。

【實施方式】

以下，一面參考圖式一面詳細說明本發明之實施形態。

第 1 圖中，表示本發明之氫分離裝置之第 1 實施形態。本第 1 實施形態係由積層體 3 及內包積壓體 3 之容器 1 所構成者。設置有：從容器 1 外往積層體 3 導入混合氣體之混合氣體導入配管 21；將未穿透氫分離層 4 之殘餘的氣體從積層體 3 往容器 1 外導引之混合氣體排出配管 23；為了降低穿透氣體流路的氫氣分壓而從容器 1 外往積層體 3 內導入掃除用氣體之掃除用氣體導入配管 22、從積層體 3 往容器 1 外導引穿透氣體之穿透氣體排出配管 24；及對積層體 3 與容器 1 的內壁之間的緩衝空間 11 導入緩衝氣體之緩衝氣體導入配管 25。

第 2 圖係上述氫分離裝置的俯視圖，此圖中之 A-B 剖面係第 3 圖。如第 3 圖所示，積層體 3 係成為氫分離層 4、混合氣體層 5、穿透氣體層 6 的積層，而與積層方向兩端的端板 7 一起，藉由例如擴散接合等適當的接合手段而一體化者。

混合氣體係從容器 1 外導入於積層體 3，並分配於圖中有 4 層之混合氣體層 5。在流通混合氣體流路的氫穿透部對應區域之中，氫氣係穿透氫分離層 4 而流通至穿透氣體流路的氫穿透部對應區域。該氣體則通過穿透氣體流路的層內連絡流路 64、層間連通孔 8 而聚集，並經過配管 24 而被取出於容器 1 外。如此即可使氫氣從混合氣體分離。

第 4 圖中表示第 2 圖的 C-D 剖面。於混合氣體層 5 中，未穿透氫分離層 4 之氣體係通過在此剖面之混合氣體流路的層內連絡流路 54、層間連通孔 8 而聚集，並經過配管 23

而排出至容器 1 外。另一方面，掃除用氣體係通過該剖面的層間連通孔 8、穿透氣體流路的層內連絡流路 64 而導入於穿透氣體流路的氫穿透部對應區域。

對緩衝空間 11，導入例如與掃除用氣體同樣的氣體。藉由使該壓力等於或高於混合氣體層 5 內的混合氣體流路、穿透氣體層 6 內的穿透氣體流路之中壓力較高者，則不會因積層體 3 內的氣體壓力而施加會推開積層體 3 以使其崩潰之力量。結果，可獲得優異的耐久性。又，由於緩衝氣體與掃除用氣係相同氣體之故，即使穿透氣體層 6 雙面的密封不充分，或萬一積層體 3 在使用中發生崩潰，亦不會混入除了正在導入之混合氣體及緩衝氣體的成分之外的成分。又，容器 1 係藉由焊接而使其密閉時，則可提升氣密的可靠性。在未採用容器之氫分離裝置中，如積層體崩潰時，則不僅穿透氣體中會混入大氣成分，含有氫氣之混合氣體亦會漏洩於大氣中而有危險。

將混合氣體層 5、穿透氣體層 6、氫分離層 4 之構成表示於第 5 圖、第 6 圖、第 7 圖。混合氣體層 5、穿透氣體層 6、氫分離層 4 皆係在周邊部全周具有密封部 53、63、43，且在密封部 53、63、43 的區域內的四角落具有貫穿孔 56、66、46。此等貫穿孔 56、66、46 係在積層時，構成往積層方向連通之層間連通孔。

氫分離層 4，在中心部具有氫穿透部 41。混合氣體層 5 及穿透氣體層 6 係在中心具有開口部，而該部分將成為混合氣體流路的氫穿透部對應區域 51 及穿透氣體流路的

氫穿透部對應區域 61。此等為氫穿透部對應區域，而通過相鄰接之氫分離層 4 而進行氫氣之穿透。

混合氣體層 5 及穿透氣體層 6 的密封部 53、63 係為供密封用之平面，於密封部 53、63 的內部，設置有不會露出密封部表面之層內連絡流路 54、64。通過該層內連絡流路 54、64，從層間連通孔 8 用貫穿孔 56(或 66、46)對氫穿透部對應區域 51、61 導入氣體，或者從氫穿透部對應區域 51、61 往層間連通孔 8 用貫穿孔 56(或 66、46)取出氣體。

層內連絡流路的寬度係設為 1mm 以下，較佳為設為 0.6mm 以下。如有比此更寬的部分亦無妨，惟較佳為至少設置 1 處之該部分。如寬度較寬時，則在對應於混合氣體層的層內連絡流路 54 的積層方向之穿透氣體層的密封部使積層物一體化時不能施加足夠的壓力，以致可能發生漏洩。

亦即，於穿透氣體層中從流通有混合氣體之貫穿孔(層間連通孔)66，會有混合氣體流入穿透氣體層的氫穿透部對應區域 61，以致降低穿透氣體的品質。或者，於對應於穿透氣體層的層內連絡流路 64 的積層方向之混合氣體層之密封部使積層物一體化時不能施加足夠的壓力，以致會發生漏洩。亦即，從混合氣體層的氫穿透部對應區域 51，會有混合氣體流入混合氣體層中流通有穿透氣體之貫穿孔(層間連通孔)56，以致降低穿透氣體的品質。在此，一般而言，混合氣體層 5 及穿透氣體層 6 的形狀並不需要相同，惟如本實施形態翻面時即可成為同樣之構成。藉由此種方

式，即可減少構件的種類，並能廉價地製造。

第 8 圖中表示本發明之氫分離裝置的第 2 實施形態。第 2 實施形態中，導入混合氣體之配管 21 係連通於容器內的緩衝空間 11，積層體 3 之供混合氣體導入用的層間連通孔 8 係開口於容器內。再者，除了拆除用以將氣體導入於積層體 3 與容器 1 內壁之間而設置之配管以外，其餘與第 1 實施形態為相同構成者。本實施形態係適用於混合氣體流路 51(或 54)的壓力等於或高於穿透氣體流路 61(或 64)的壓力之情形。

第 9 圖係上述氫分離裝置的俯視圖，圖中之 A-B 剖面圖係第 10 圖。從混合氣體導入配管 21 導入於容器內之混合氣體係裝滿於緩衝空間 11 內。該混合氣體會導入於積層體 3 內的混合氣體流路 51(或 54)中。亦即，緩衝空間 11 的壓力即成為與混合氣體流路 51(或 54)相同者。

結果，在積層體 3 內不存在比緩衝空間 11 之壓力為高的空間，以致不再施加欲推開積層體 3 而使其崩潰之力量。結果，可獲得優異的耐久性。又，由於緩衝氣體係供給用之混合氣體，因此即使穿透氣體層 6 雙面的密封不充分時，或萬一積層體 3 在使用中發生崩潰時，除了正在導入中之混合氣體的成分以外，其他氣體不會混入。

又，容器 1 係藉由焊接而使其密閉，即可提升氣密的可靠性。在未採用容器之氫分離裝置中，如積層體發生崩潰時，則不僅在穿透氣體中會混入大氣成分，並且含有氫氣之混合氣體亦會漏洩於大氣中而有危險。

第 11 圖係第 9 圖之 C-D 剖面圖，而與第 1 實施形態相同。由於所使用之混合氣體層 5、穿透氣體層 6 及氫分離層 4 的構成亦與第 1 實施形態相同，因此省略其圖式。

第 12 圖中表示本發明之氫分離裝置的第 3 實施形態。第 3 實施形態中，並無導入掃除用氣體之配管，因此，如第 13 圖之俯視圖所示，除了未具有積層體 3 左端的一部分的配管、層間連通孔等以外，其餘則與第 2 實施形 2 相同。在此第 3 實施形態中，並未使用掃除用氣體，而可從穿透氣體排出配管 24 獲得高純度的氫氣。由於進行氫氣穿透需要氫氣分壓之差值，因此所導入之混合氣體的壓力係較穿透氣體者為高。

第 14 圖表示第 13 圖的 A-B 剖面圖。從混合氣體導入配管 21 導入於容器 1 內之混合氣體係充滿於緩衝空間 11。該混合氣體會通過層內連絡流路 54 而導入於積層體 3 內的混合氣體流路的氫穿透部對應區域 51。亦即，緩衝空間 11 的壓力係與混合氣體流路 51(或 54)相同。

結果，在積層體 3 內不存在較緩衝空間 11 之壓力為高的空間，因而不會施加欲推開積層體 3 以使其崩潰之力量。結果，可獲得優異的耐久性。又，由於緩衝氣體係供給用之混合氣體，因此即使穿透氣體層 6 雙面的密封不充分時，或萬一積層體 3 在使用中發生崩壞時，除了正在導入中之混合氣體的成分以外，其他氣體不會混入。

又，容器 1 係藉由焊接而使其密閉，即可提升氣密的可靠性。在未採用容器之氫分離裝置中，如積層體崩潰時，

則不僅在穿透氣體中會混入大氣成分，並且含有氫氣之混合氣體亦會漏洩於大氣中而有危險。

第 15 圖係第 13 圖之 C-D 剖面圖。將所使用之混合氣體層 5、穿透氣體層 6 以及氫分離層 4 的構成表示於第 16 圖、第 17 圖以及第 18 圖。與第 1 及第 2 實施形態相比較時，並未設置有掃除用氣體導入用的層內連絡流路。如此，在第 3 實施形態中，連絡積層體 3 內的流路與容器 1 外之配管只有配管 23、24 之 2 條，而容易製作氫分離裝置。

第 19 圖中表示氫分離裝置之第 4 實施形態。又，將第 19 圖之俯面圖表示於第 20 圖，將第 20 圖之 A-B 剖面表示於第 21 圖。除了積層體 3 的上端與容器 1 一體化以外，其餘則與第 3 實施形態相同。亦即，僅於積層體的積層方向之一方的端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間。在此情形下，在積層體 3 內亦無較緩衝空間 11 之壓力為高的空間，因此不會施加欲推開積層體以使其崩潰之力量。結果，可獲得優異的耐久性。

又，由於緩衝氣體係供給用之混合氣體，因此即使穿透氣體層 6 雙面的密封不充分時，或萬一積層體 3 在使用中發生崩潰時，除了正在導入中之混合氣體的成分以外，其他氣體不會混入。再者，容器 1 係藉由焊接而使其密閉，即可提升氣密的可靠性。在未採用容器之氫分離裝置中，如積層體崩潰時，則不僅在穿透氣體中會混入大氣成分，並且含有氫氣之混合氣體亦會漏洩於大氣中而有危險。

如上述方式將容器 1 作為積層體 3 的一部分加以利

用，藉此除了裝配連絡積層體 3 內的流路與容器 1 外之配管之作業會變得容易之外，亦可作成對振動之耐性強的氫分離裝置。

第 22 圖中表示本發明之氫分離裝置之第 5 實施形態。又，將第 22 圖之俯視圖表示於第 23 圖，將第 23 圖之 A-B 剖面及 C-D 剖面表示於第 24 圖及第 25 圖。除了將氫分離層及穿透氣體層之一部分取代為配管連結用板 71 之作法及將積層體 3 內之氣體導引至容器 1 外之配管 23、24 係連結於配管連結用板 71 周圍的面之作法以外，其餘與第 3 實施形態相同。因而，可獲得完全同樣的功能。並且，配管 23、24 係連結於與積層體之積層方向的端面垂直之面，並且積層體 3 之積層方向兩端係成為平坦，因此更容易從兩側施加壓力以進行擴散接合，而可抑制製造成本。

第 26 圖中表示作為混合氣體層 5 之構成構件之板狀構件 55。於密封部 53 使用混合氣體層 5 之一個構件製作出不會露出於其雙面之層內連絡流路 54 係困難的作法，惟於具有第 26 圖所示之層內連絡流路 54 之層內連絡流路構件 (b) 及其雙面，疊合未具有層內連絡流路 54 之層內流路構件 (a)、(c)，藉此即可容易地建構第 5 圖之混合氣體層 5。第 6 圖之穿透氣體層 6 亦可藉由將疊合有同樣板狀構件者翻面而製得。此種板狀構件 55 係可藉由蝕刻 (etching) 而大量生產。

第 27 圖表示作為混合氣體層之構成構件之板狀構件 55 的另一例。在此情形下，混合氣體流路 51 係將 7 個構

件(a)至(g)依序加以積層所構成者。亦即為下列構件：在氫穿透部對應區域 51 具有微細的貫穿孔而利用適合於密封之柔軟的材料所製作之(a)、(g)的氫分離層支撐兼密封構件 551；將氫穿透部對應區域 51 分割為複數個並利用強度高的材料所製作之(b)、(f)的氫分離層支撐兼層內流路構件 552；將氫分離層支撐兼層內流路構件 552 與氫分離層支撐兼層內連絡流路構件 554 之間加以密封之(c)、(e)的支撐構件間密封構件 553；在密封部 53 具有層內連絡流路 54 而於氫穿透部對應區域 51 以與前述(b)、(f)相異的圖案(pattern)且層內連絡流路間於面內未平面性地連通之方式加以分割並利用強度高的材料所製作之(d)的氫分離層支撐兼層內連絡流路構件 554。藉由以上方式組合構造不相同之(a)至(g)的板狀構件 551 至 554，即可建構混合氣體層 5。穿透氣體層 6 亦可藉由將疊合自相同(a)至(g)的板狀構件 551 至 554 者翻面而製得。

藉由採用如此方式所得之混合氣體層 5 及穿透氣體層 6，即可製得氫分離層每 1 層之有效膜面積大且能承受大的壓力差之氫分離裝置。在此，氫分離層支撐兼層內流路構件 552 與氫分離層支撐兼層內連絡流路構件 554 之各分割部係垂直相交者，惟其垂直相交部分的積層方向係於支撐構件間密封構件 553 形成空間，而相當於其厚度的程度，具有裕度(allowance)。結果，當使積層物一體化時，在其積層方向不會施加壓力，氫分離層 4 與氫分離層支撐兼密封構件 551 之間則不會密接。亦即，互相不會接合，亦互

相不受拘束(constraint)。藉由此種方式，即可在不致於破壞(breakage)氫分離層 4 之下，容易地使積層物一體化。

[實施例]

以下，藉由實施例更具體地說明本發明，惟本發明並非由此等實施例所限定，在不脫離本發明之要旨之範圍內，當然能加以變更各種設計。

(實施例 1)

使用 1 片厚度 $200\ \mu\text{m}$ 的純 Pd(鈀)膜作為氫分離層，並將第 28 圖所示(a)至(g)的板狀構件 55 夾介於依此順序疊合所製作之混合氣體層、與將該混合氣體層翻面而形成之穿透氣體層之間後加以積層。

形成為(d)板狀構件之層內連絡流路 54 的面內方向的寬度為 0.6mm ，而氫穿透的有效膜面積則為 2.4cm^2 。作為層內流路構件之(b)、(f)的板狀構件 55 及作為層內連絡流路構件之(d)的板狀構件 55 皆係使用厚度 0.5mm 的 SUS(不銹鋼)430，而作為密封構件之(a)、(c)、(e)、(g)的板狀構件 55 則使用厚度 0.2mm 的 Ni(鎳)。

利用厚度 20mm 的 SUS430 的附配管之端板夾住所積層之氫分離層、混合氣體層以及穿透氣體層，並使用夾具(jig)利用直徑 8mm 的螺栓 6 支從兩側以 32Nm (核矩)的扭矩(torque)加以栓緊。將此等層在 700°C 下，於 $95\%\text{Ar}$ (氬)- $5\%\text{H}_2$ (氫)的環境氣體下進行熱處理 1 小時，藉以實施擴散接合，以製作一體化之積層體。

以於其積層方向的兩端面形成緩衝空間之方式將此積

層體收納於容器內，並在積層體內的流路與容器外之間連結混合氣體導入配管、掃除用氣體導入配管、穿透氣體排出配管，未穿透氫分離層之混合氣體則通過容器內的緩衝空間而導引至容器之外。

升溫至 300°C 之後，於混合氣體流路中以 900kPa(仟帕(絕對壓力))導入純氫氣 75 小時 30 分鐘。在此期間，穿透氣體流路的壓力係設為 120kPa。此時，10ml(常溫常壓之體積)/min 的氫氣會穿透而從穿透氣體排出配管獲得。然後，替代純氫氣而將混合氣體(73.4% H₂、23.8% CO₂(二氧化碳)、2.8% CO(一氧化碳))導入於混合氣體流路之結果，從穿透氣體排出配管獲得 6ml/min 的氫氣。

雖然利用氣體層析儀檢查其成分，惟並未驗出雜質，而得知獲得有至少純度 99.99% 以上的純氫氣。在此狀態下降至 250°C，對混合氣體流路中導入氫氣起至合計檢查 76 小時 40 分鐘，結果從穿透氣體排出配管獲得 4ml/min 的氫氣，雖然因降低運轉溫度造成所得之氫氣流量減少，惟並未從氣體驗出雜質。由此即可確認在長時間積層體並未崩潰之下能獲得高純度氫氣之事實。

(比較例 1)

組裝與實施例 1 相同之積層體，以製作在同樣條件下擴散接合而一體化之積層體。以於其積層方向的兩端面形成緩衝空間之方式將此積層體收納於容器中，並在積層體內的流路與容器外之間連結：混合氣體導入配管、掃除用氣體導入配管、穿透氣體排出配管、混合氣體排出配管之

全部。為了安全起見，雖然容器係加以密封，惟係以大氣壓的空氣加以裝滿。容器內的壓力係在運轉溫度的 300°C 下成為約 200kPa 。

升溫至 300°C 之後，於混合氣體流路中以 900kPa 導入 Ar，於穿透氣體流路中則以大氣壓導入 Ar，並放置 6 小時 40 分鐘。接著，於混合氣體流路中以 900kPa 導入混合氣體 ($73.4\% \text{H}_2$ 、 $23.8\% \text{CO}_2$ 、 $2.8\% \text{CO}$)，穿透氣體流路則設為 180kPa 。

導入混合氣體 4 小時之後，在從穿透氣體排出配管所得之氫氣中驗出 CO_2 等雜質，得知積層體已崩潰。加以解體並檢查後發現，在端板的接合部分發生有漏洩。

於此實驗中，積層體周圍的壓力為約 200kPa ，而積層體內有較此壓力為高的 900kPa 之空間。因此會有欲推開積層之力量作用，而成為積層體發生崩潰者。由此結果與實施例 1 之比較得知，使混合氣體流路與緩衝空間連通時，會有積層體的構造穩定性提升之效果。

(實施例 2)

使用 4 片厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ 膜(下標字為原子%)作為氫分離層，並夾介於經將第 29 圖所示(a)至(g)之板狀構件 55 夾介於依此順序相疊合所製作之混合氣體層、與將該混合氣體層翻面而形成之穿透氣體之間後加以積層。(b)至(f)之板狀構件 55 係與第 28 圖中者相同，而作為氫分離層支撐兼密封構件之(a)、(g)之板狀構件 55，則使用厚度 0.3mm 且於氫穿透部對應區域具有多數個直徑 0.35mm 的微

細貫穿孔之 Ni。

利用厚度 20mm 的 SUS430 的附配管之端板夾住所積層之氫分離層、混合氣體層以及穿透氣體層，使用夾具，利用直徑 8mm 的螺栓 6 支從兩側以 32Nm 的扭矩加以栓緊。將此等層在 700°C 下，於 95% Ar-5% H₂ 的環境氣體下進行熱處理 1 小時，藉以實施擴散接合，以製作一體化之積層體。氫穿透之有效膜面積係成為 9.6cm² (氫分離層之每 1 層為 2.4cm²)。

以於其積層方向的兩端面形成緩衝空間之方式將此積層體收納於容器內，並在積層體內的流路與容器外之間連結：掃除用氣體導入配管、穿透氣體排出配管以及混合氣體排出配管，混合氣體則通過容器內的緩衝空間而導引至積層體內的混合氣體流路中。

升溫至 300°C 之後，於混合氣體流路中以 900kPa 導入混合氣體 (73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。其間，穿透氣體流路的壓力係設為大氣壓 (100kPa)。經過 40 小時後，從穿透氣體排出配管獲得 53ml/min 的氫氣。雖然利用氣體層析儀檢驗其成分，惟並未驗出雜質，而得知製得純度至少 99.99% 的純氫氣。由此可確認，如依據本發明，即使由厚度薄至 20 μm 之氫分離層 4 片所構成之情形時，在長時間之下積層體亦不會崩潰而能獲得高純度氫氣。

(實施例 3)

使用 8 片厚度 20 μm 的 Pd₇₅Ag₂₅ 膜作為氫分離層，並將第 27 圖所示 (a) 至 (g) 之 7 個構件夾介於依此順序疊合所

製作之混合氣體層、與將該混合氣體層翻面而形成之穿過氣體層之間後加以積層。於屬於氫分離層支撐兼層內連絡流路構件 554 之(d)所形成之層內連絡流路 54 的面內方向的寬度係成為 0.6mm。

屬於氫分離層支撐兼層內流路構件 552 之(b)、(f)以及屬於氫分離層支撐兼層內連絡流路構件 554 之(d)皆係使用厚度 0.5mm 的 SUS430，屬於支撐構件間密封構件 553 之(c)、(e)係使用厚度 0.2mm 的 Ni，屬於氫分離層支撐兼密封構件 551 之(a)、(g)則使用厚度 0.3mm 且在氫穿透部對應區域具有多數個直徑 0.35mm 的微細貫穿孔之 Ni。附配管之端板則採用厚度 10mm 的 SUS430，以連絡積層體內的流路與容器外之配管連結於積層體的與積層方向的積層方向的端面垂直的面之方式設計。

利用附配管之端板及厚度 5mm 的 SUS430 的端板夾住所積層之氫分離層、混合氣體層以及穿透氣體層，使用夾具，利用直徑 10mm 的螺栓 6 支從兩側以 65Nm 的扭矩加以栓緊。將此等層在 700°C 下，於 95% Ar-5% H₂ 的環境氣體下進行熱處理 5 小時，藉以實施擴散接合，以製作一體化之積層體。

氫穿透之有效膜面積係成為 81cm²(氫分離層之每 1 層為 10.1cm²)。以於其積層方向的兩端面形成緩衝空間之方式將此積層體收納於容器內。此時，混合氣體導入配管係以與緩衝空間連通之方式直結於容器壁，在端板則設置與混合氣體流路相連通之貫穿孔。亦即，所導入之混合氣體

係經由混合氣體導入配管、緩衝空間、貫穿孔而到達混合氣體流路。另一方面，連結於積層體之混合氣體排出配管及穿透氣體排出配管係連結至容器外。以如以上方式組裝之氫分離裝置的尺寸，係除了裝置外的配管之外為 96cm^2 (寬度 64mm ×高度 44mm ×深度 34mm)。

第 30 圖中表示用於實施例 3 之氫分離裝置的斜視圖，第 31 圖表示上面圖、第 32 圖及第 33 圖表示第 31 圖的 A-B 剖面及 C-D 剖面。在此，該氫分離裝置並無導入掃除用氣體之配管，且配管連結於與積層方向的端面垂直的面，此點為與第 5 實施形態類似之構成。

升溫至 350°C 之後，於混合氣體流路中以 1000kPa (絕對壓力) 導入純氫氣。其間，穿透氣體流路的壓力則設成大氣壓 (100kPa)。第 34 圖中表示混合氣體流路的壓力 (P_f) 與穿透氣體流路的壓力 (P_p) 的差值、與此時從穿透氣體排出配管所得之氫氣流量之關係。

於 350°C (623K (絕對溫度))、壓力差 900kPa 下，從穿透氣體排出配管獲得 6.4 公升 (常溫常壓下的體積)/分鐘的氫氣。同樣地在運轉溫度 300°C (573K) 下從穿透氣體排出配管獲得 5.7 公升 (常溫常壓下的積體)/分鐘的氫氣，在運轉溫度 400°C (673K) 下從穿透氣體排出配管獲得 6.9 公升 (常溫常壓下的積體)/分鐘的氫氣。

再者，於混合氣體流路中以 200kPa 導入純氫氣，以 $800\text{kPa}/\text{min}$ 的速度升壓至 1000kPa 後，以相同速度降壓至 200kPa 為止。其間穿透氣體流路的壓力係設為大氣壓

(100kPa)。降壓後，替代純氫氣而以 300kPa 導入混合氣體 (73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。經過 30 分鐘後，將從混合氣體排出配管及穿透氣體排出配管所得之氣體，利用氣體層析儀加以分析，並將其結果表示於第 35 圖。

雖然從混合氣體排出配管驗出有未穿透氫分離層之 CO₂ 及 CO，惟從穿透側排出配管則僅驗出氫氣而經確認獲得至少純度 99.99% 的純氫氣。由此可確認，即使對於急激的升壓·降壓積層體仍然不致於崩潰而能獲得高純度氫氣。

第 36 圖中表示於此等試驗之運轉時間、與從穿透氣體排出配管所得之氫氣流量之關係。其間，總計實施 4 次氫分離裝置之停機、再起動。停機時，使穿透氣體排出配管與流通有 Ar 之配管相連通，於混合氣體流路中以流量 0.2 公升/分鐘、大氣壓(100kPa)導入純 Ar，並爐冷(furnace cooling)至室溫。第 36 圖所示之時間後仍繼續試驗，合計實施 467 小時之氫透穿試驗後，在 350°C 下於混合氣體流路中以 300kPa 導入混合氣體(73.4% H₂、23.8% CO₂、2.8% CO)。其間，穿透氣體流路之壓力係設為大氣壓(100kPa)。

經過 30 分鐘後，雖然利用氣體層析儀檢驗由穿透氣體排出配管所得之氫，惟並未驗出雜質，而確認製得純度至少 99.99% 以上的純氫氣。由以上可確認，除了於停機/再起動的反覆操作時不致於破損而能維持氫分離功能以外，即使長時間運轉時亦不致於破損而能維持氫分離功能。

再者，經於本裝置之混合氣體流路及穿透氣體流路中以 950kPa 導入 Ar 後沈積於水中之結果，並未於氫分離裝

置表面觀察到氣泡之產生，而可確認保持有裝置內外的氣密性。由以上的結果證明，與實施例 2 相比較在寬廣的面積下增加氫分離層為 8 片時更能實現優異的功能。

(比較例 2)

採用 6 片氫分離層，並組裝與實施例 3 同樣構成之氫分離裝置。此時，於端板之周緣部設置 8 處之螺栓用貫穿孔，使用直徑 10mm 的螺栓 8 支加以組裝。此時，為了設置螺栓用之貫穿孔，係使用更大的端板作為混合氣體層、穿透氣體層以及氫分離層。如此方式所組裝之氫分離裝置的尺寸，係除了裝置外的配管以外，為 640cm^2 (寬度 $100\text{mm} \times$ 高度 $80\text{mm} \times$ 深度 80mm)，為實施例 3 的 5 倍以上。

以 80Nm 的扭矩栓緊後，於混合氣體流路及穿透氣體流路中以 950kPa 導入 Ar 並沈積於水中之結果，於氫分離裝置之積層體表面觀察到多數氣泡之產生，而得知氣密性不充分。

接著，經栓緊至 100Nm 的扭矩後，於混合氣體流路及穿透氣體流路中以 950kPa 導入 Ar 並沈積於水中之結果，雖然氫分離裝置之積層體表面所產生之氣泡會減少，惟仍然觀察有多數氣泡，因而得知裝置內外的氣密性不充分。在此，由於得知本裝置之裝置內外的氣密性不充分，因此為了安全起見，未實施氫穿透試驗。

由該比較例 2 的結果與實施例 3 的比較即可明瞭，並非僅靠採用習知的螺栓之組裝，亦藉由使積層體內含於容器，反而可減小氫穿透裝置之體積，且可容易地確保氣泡性。

[產業上之可利用性]

由於本發明之氫分離裝置之耐久性及性能優異，且能使裝置小型化而降低成本，因此可有效地利用在營業用燃料電池、家庭用燃料電池、燃料電池汽車等的燃料電池系統、化學工廠等需要各種氫氣之領域中之氫分離裝置。

【圖式簡單說明】

第1圖係表示氫分離裝置之第1實施形態之斜視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第2圖係表示氫分離裝置之第1實施形態之俯視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第3圖係第2圖之A-B剖面圖。

第4圖係第2圖之C-D剖面圖。

第5圖係表示第1實施例之混合氣體層之平面圖。

第6圖係表示第1實施例之穿透氣體層之平面圖。

第7圖係表示第1實施例之氫分離層之平面圖。

第8圖係表示氫分離裝置之第2實施形態之斜視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第9圖係表示氫分離裝置之第2實施形態之俯視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第10圖係第9圖之A-B剖面圖。

第11圖係第9圖之C-D剖面圖。

第12圖係表示氫分離裝置之第3實施形態之斜視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第13圖係表示氫分離裝置之第3實施形態之俯視圖

(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第 14 圖係第 13 圖之 A-B 剖面圖。

第 15 圖係第 13 圖之 C-D 剖面圖。

第 16 圖係表示第 3 實施例之混合氣體層之平面圖。

第 17 圖係表示第 3 實施例之穿透氣體層之平面圖。

第 18 圖係表示第 3 實施例之氫分離層之平面圖。

第 19 圖係表示氫分離裝置之第 4 實施形態之斜視圖
(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第 20 圖係表示氫分離裝置之第 4 實施形態之俯視圖
(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第 21 圖係第 20 圖之 A-B 剖面圖。

第 22 圖係表示氫分離裝置之第 5 實施形態之斜視圖
(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第 23 圖係表示氫分離裝置之第 5 實施形態之俯視圖
(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第 24 圖係第 23 圖之 A-B 剖面圖。

第 25 圖係第 23 圖之 C-D 剖面圖。

第 26 圖(a)至(c)係表示混合氣體層之構成構件(板狀構件)之平面圖。

第 27 圖(a)至(g)係表示混合氣體層之構成構件(板狀構件)之另一例之平面圖。

第 28 圖(a)至(g)係表示用於實施例之混合氣體層之構成構件(板狀構件)之另一例之平面圖。

第 29 圖(a)至(g)係表示用於另一實施例之構成構件

(板狀構件)之平面圖。

第 30 圖係表示實施例 3 之氫分離裝置之斜視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體及配管)。

第 31 圖係表示實施例 3 之氫分離裝置之斜視圖(為了方便起見，以透視方式表示容器內的積層體)。

第 32 圖係第 31 圖之 A-B 剖面圖。

第 33 圖係第 31 圖之 C-D 剖面圖。

第 34 圖係表示混合氣體流路之壓力(P_f)與穿透氣體流路之壓力(P_p)的差值，與從當時之穿透氣體排出配管所得之氫氣流量之間的關係之曲線圖。

第 35 圖係表示以 800kPa/min (仟帕/分鐘)將混合氣體流路的壓力升壓/降壓後對混合氣體流路中導入混合氣體時從混合氣體排出配管(虛線)及穿透氣體排出配管(實線)所得之氣體之氣體層析儀測定結果之曲線圖。

第 36 圖係表示運轉時間與從穿透氣體排出配管所得之氫氣流量之間的關係之曲線圖。

【主要元件符號說明】

1	容器	2	配管
3	積層體	4	氫分離層
5	混合氣體層	6	穿透氣體層
7	端板	8	層間連通孔
11	緩衝空間	21	混合氣體導入配管
22	掃除用氣體導入裝置		
23	混合氣體排出配管		

- 24 穿透氣體排出配管
- 25 緩衝氣體導入配管
- 41 氫穿透部
- 46 貫穿孔(層間連通孔用貫孔)
- 51 混合氣體流路的氫穿透部對應區域
- 43、53、63 密封部
- 54 混合氣體流路的層內連絡流路
- 55、65 構成構件(板狀構件)
- 56、66 貫穿孔(層間連通孔用貫穿孔)
- 61 穿透氣體流路的氫穿透部對應區域
- 64 穿透氣體流路的層內連絡流路
- 71 配管連結用板
- 551 氫分離層支撐兼密封構件(板狀構件)
- 552 氫分離層支撐兼層內流路構件(板狀構件)
- 553 支撐構件間密封構件(板狀構件)
- 554 氫分離層支撐兼層內連絡流路構件(板狀構件)

七、申請專利範圍：

1. 一種氫分離裝置，係具備積層體及容器，其中，該積層體係積層下列層並予以一體化所得者：

具有使氫選擇性穿透之氫穿透部的氫分離層；

本身屬於與氫分離層之一方的面相鄰接之混合氣體層，該混合氣體層係具有包含供含氫之氣體流通之氫穿透部對應區域的混合氣體流路、及包圍露出於表面之混合氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部；以及

本身屬於與氫分離層之另一方的面相鄰接之穿透氣體層，該穿透氣體層係具有包含供穿透氫分離層之氫氣流通之氫穿透部對應區域的穿透氣體流路、及包圍露出於表面之穿透氣體流路的全周並與氫分離層密接之密封部；

該容器係內包積層體並裝滿有緩衝氣體者；

在積層體與容器的內壁之間，係於積層體的積層方向之至少一方的端面設置有緩衝氣體能到達之緩衝空間，

且緩衝空間的壓力係等於或高於混合氣體流路及穿透氣體流路之中的較高者的壓力，

與混合氣體層或穿透氣體層密接之氫分離層之密封部、混合氣體層之密封部及穿透氣體層之密封部係分別設置於氫分離層、混合氣體層及穿透氣體層之周邊部全周，

混合氣體層之密封部及穿透氣體層之密封部係為

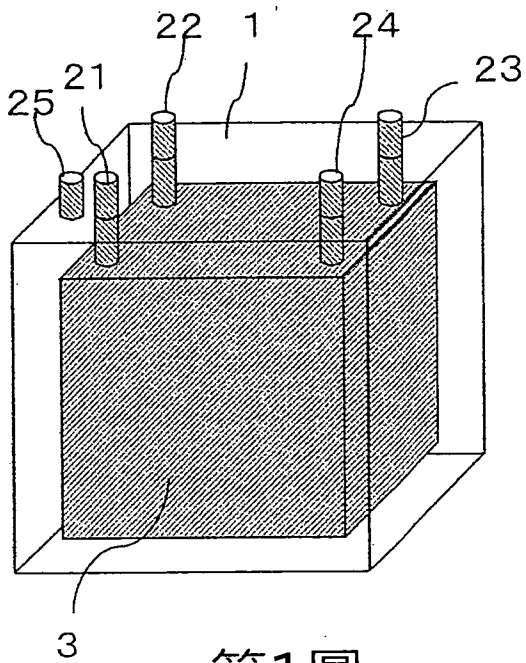
- 供密封用之平面。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，上述混合氣體流路及上述穿透氣體流路之中壓力較高者與緩衝空間係相連通。
 3. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，上述混合氣體流路與緩衝空間係相連通。
 4. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，含氫之氣體係經由上述緩衝空間而流通至上述混合氣體流路。
 5. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，與上述積層體相連結，並連絡積層體內的流路與容器外之配管為 2 條。
 6. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，連絡積層體內的流路與容器外之配管係連結於積層體之與積層方向的端面垂直的面。
 7. 如申請專利範圍第 6 項所述之氫分離裝置，其中，積層體係含有較混合氣體層及/或穿透氣體層之層厚為厚之配管連結用板，而連絡積層體內的流路與容器外之配管係連結於該配管連結用板之周圍的面。
 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫分離裝置，其中，在層內連絡流路中具有其層內方向的寬度在 1mm 以下的部分，該層內連絡流路係設置於上述混合氣體層及上述穿透氣體層的與氫分離層密接之密封部，與上述混合氣體層或上述穿透氣體層的氫穿透部對應區域相連通，並對

氫穿透部對應區域導入或導出氣體。

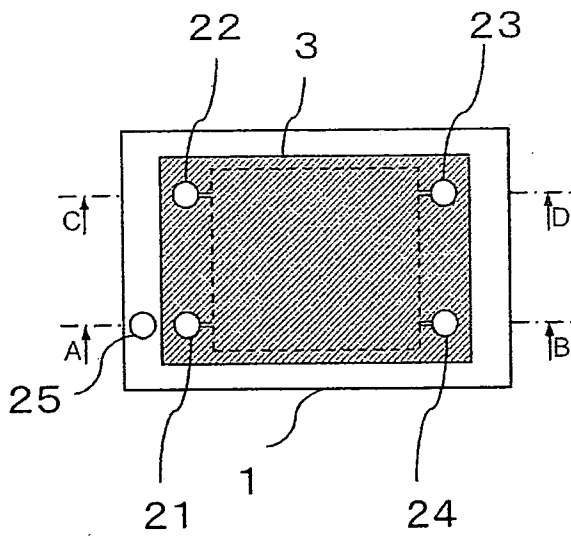
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之氫分離裝置，其中，上述混合氣體層及上述穿透氣體層之至少一者係由複數片的板狀構件所構成，而板狀構件之至少 1 片係具有上述層內連絡流路，且以該板狀構件的氫穿透部對應區域不會平面性相連通之方式分割有流路。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之氫分離裝置，其中，於上述氫穿透部對應區域中，相鄰接之氫分離層與構成混合氣體層及穿透氣體層之板狀構件並未密接。

八、圖式：

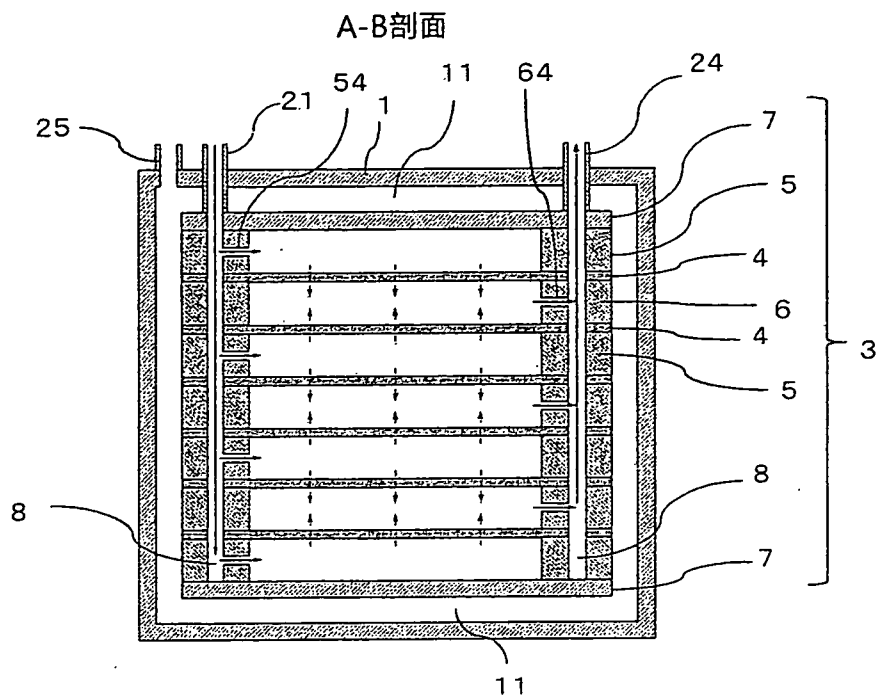
第1實施形態



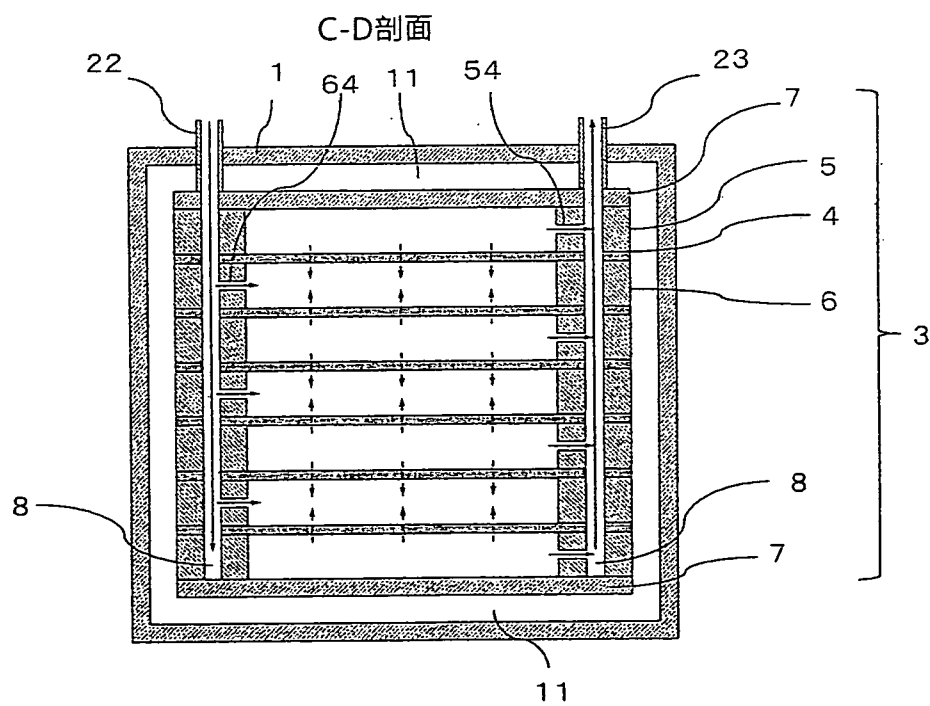
第1圖



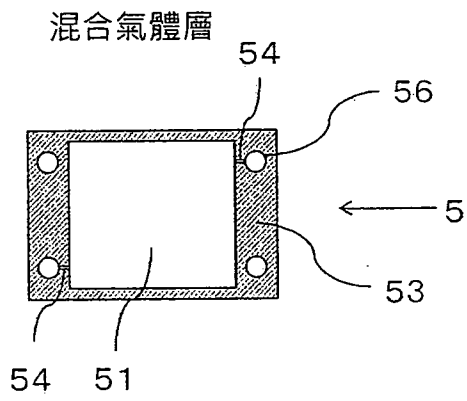
第2圖



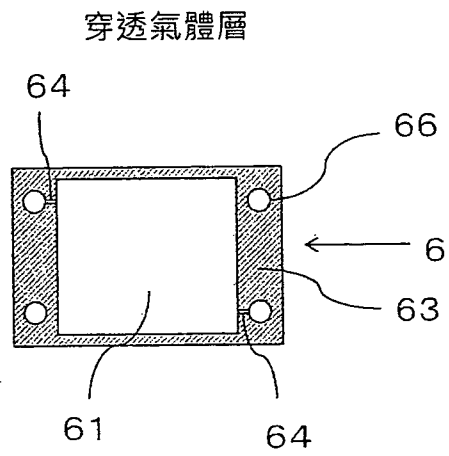
第3圖



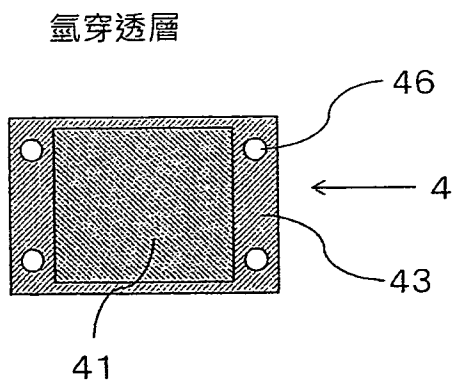
第4圖



第5圖

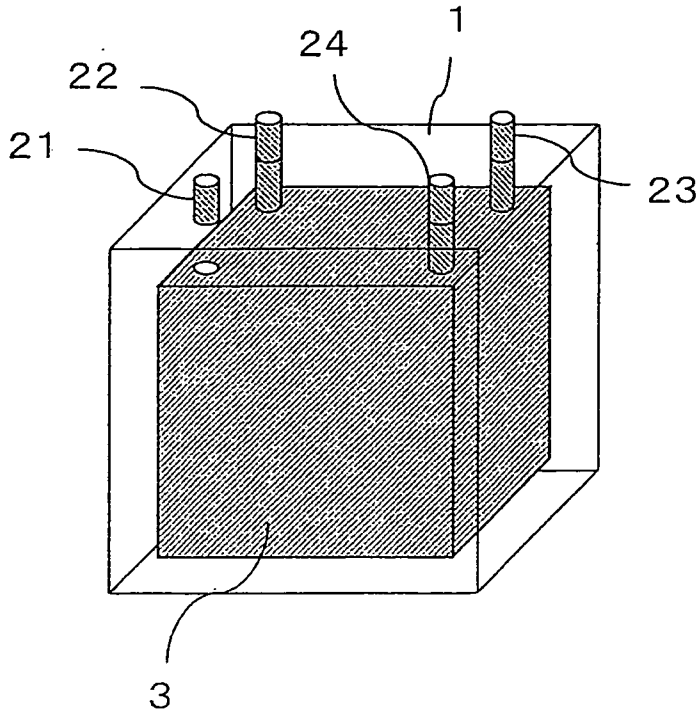


第6圖

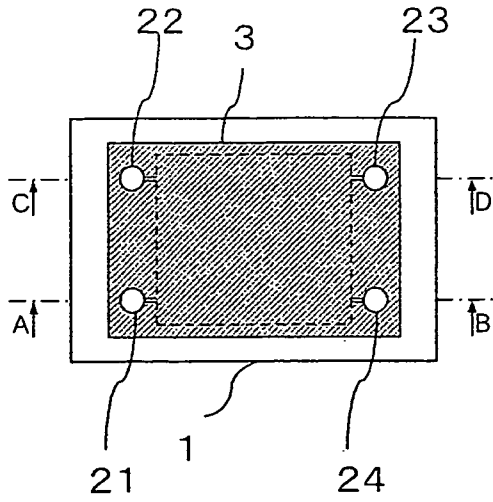


第7圖

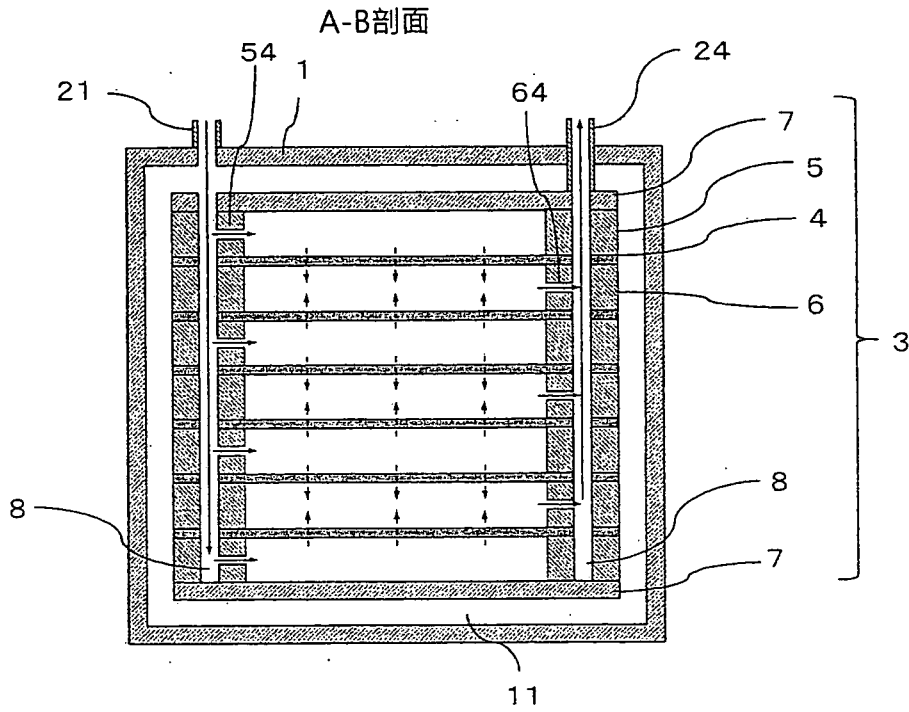
第2實施形態



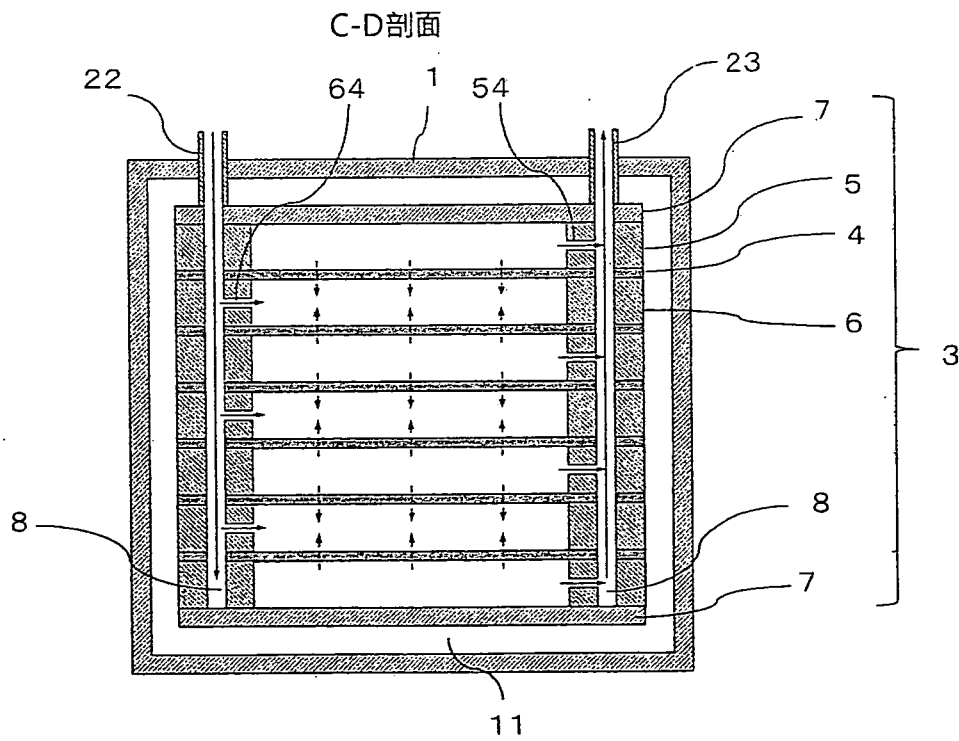
第8圖



第9圖

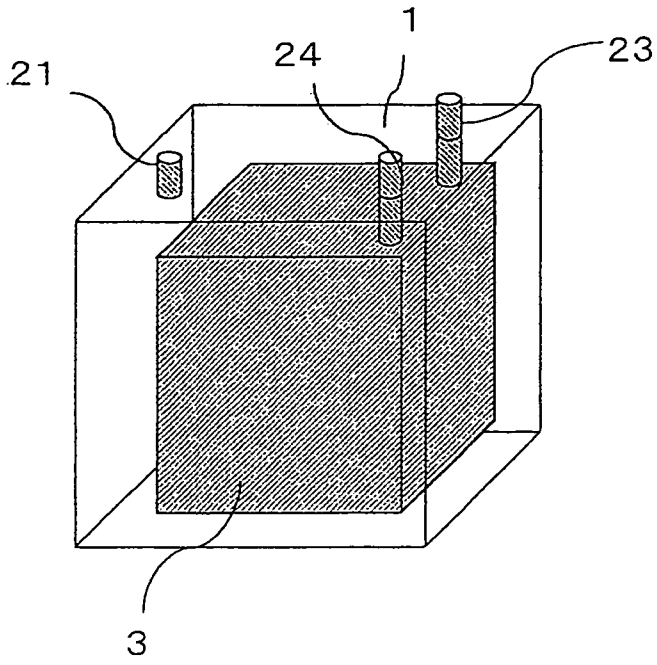


第10圖

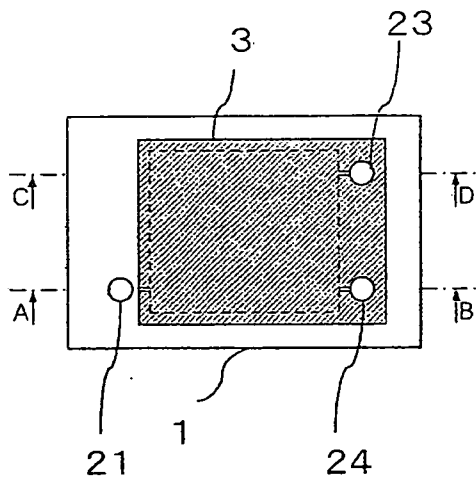


第11圖

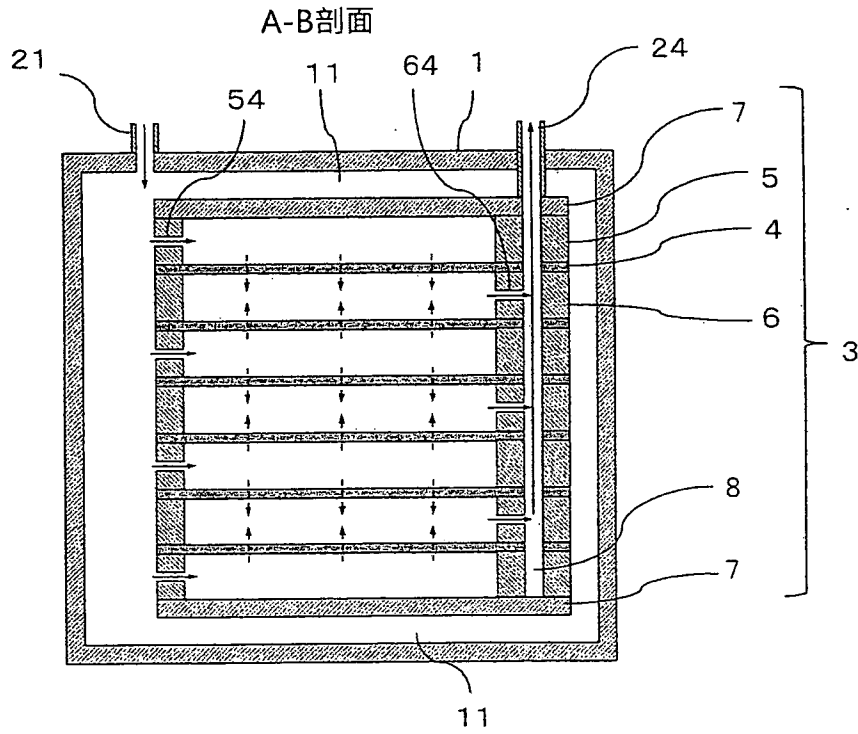
第3實施形態



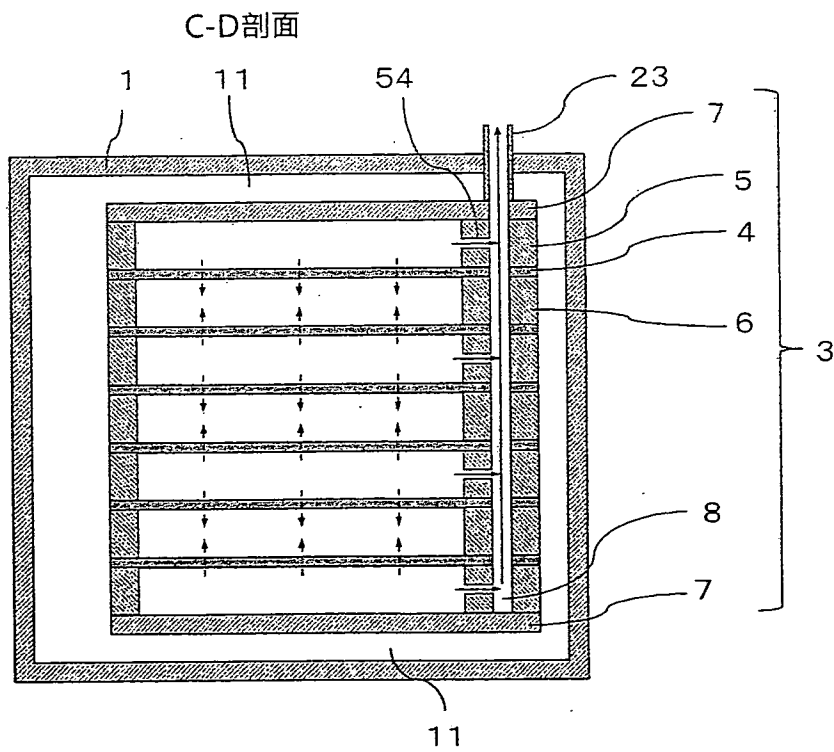
第12圖



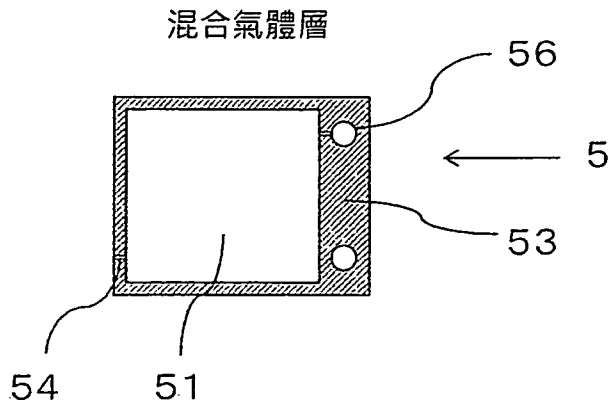
第13圖



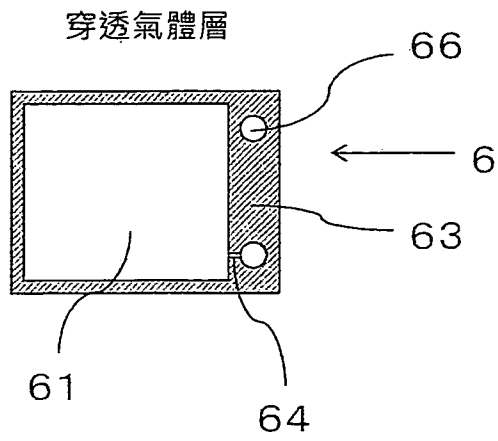
第14圖



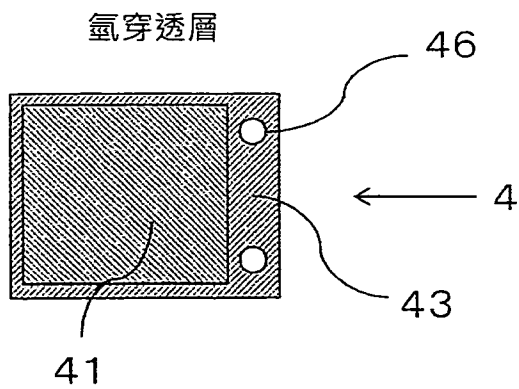
第15圖



第16圖

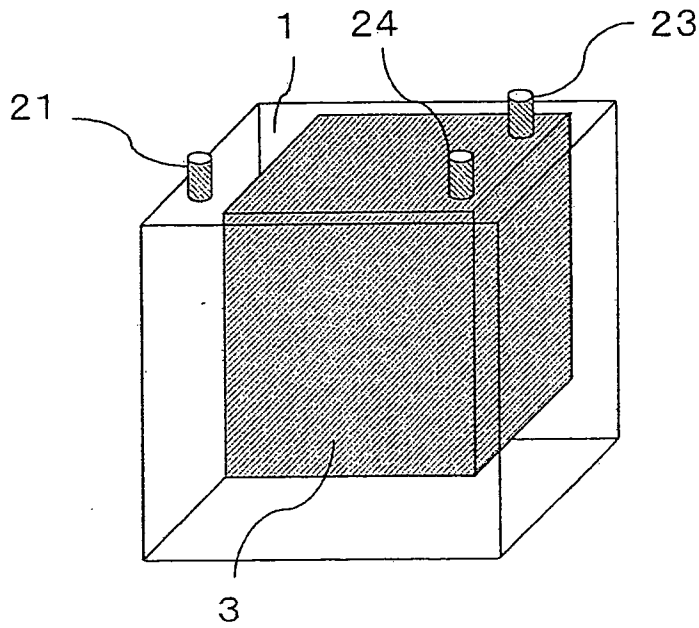


第17圖

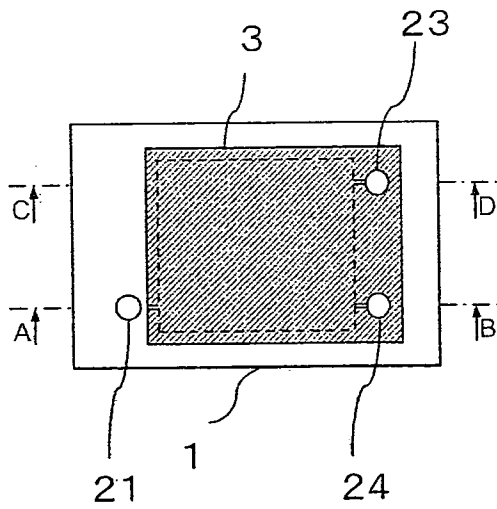


第18圖

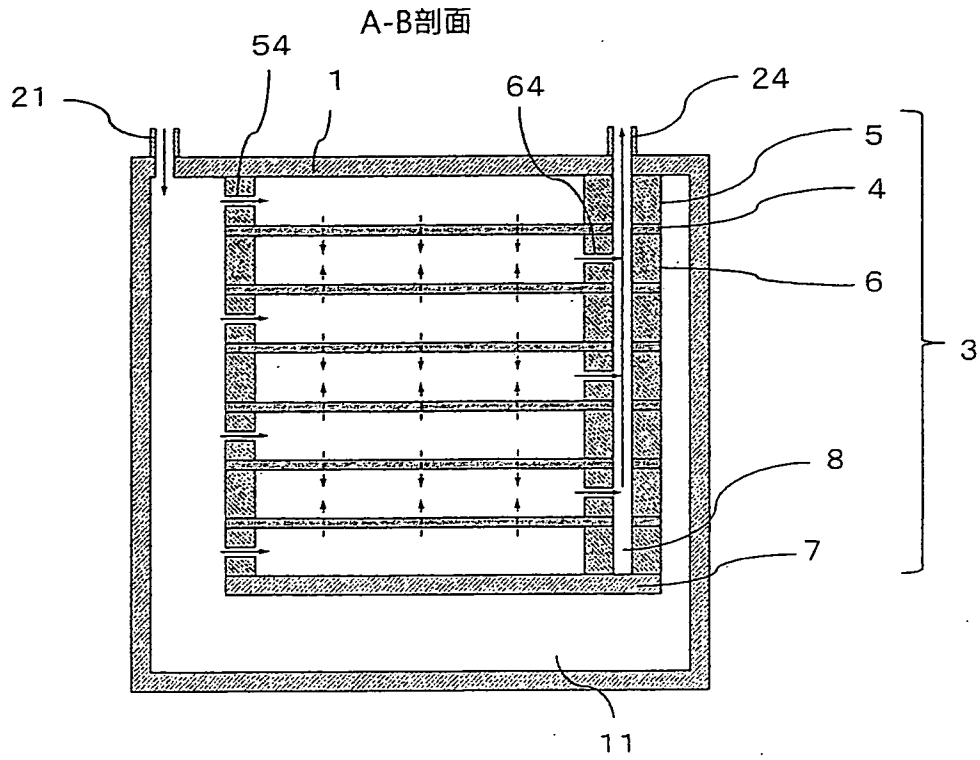
第4實施形態



第19圖

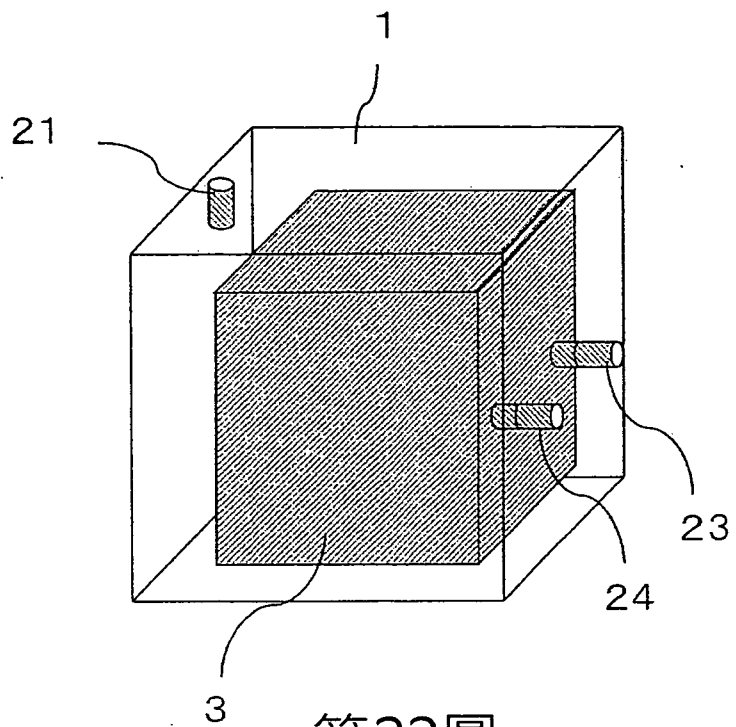


第20圖

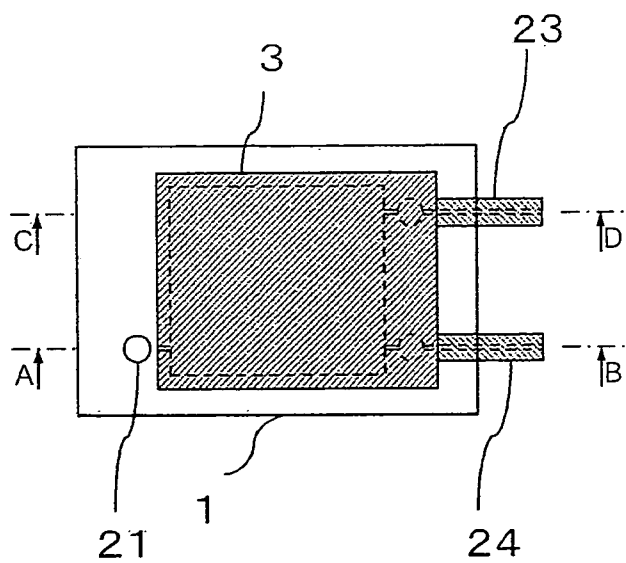


第21圖

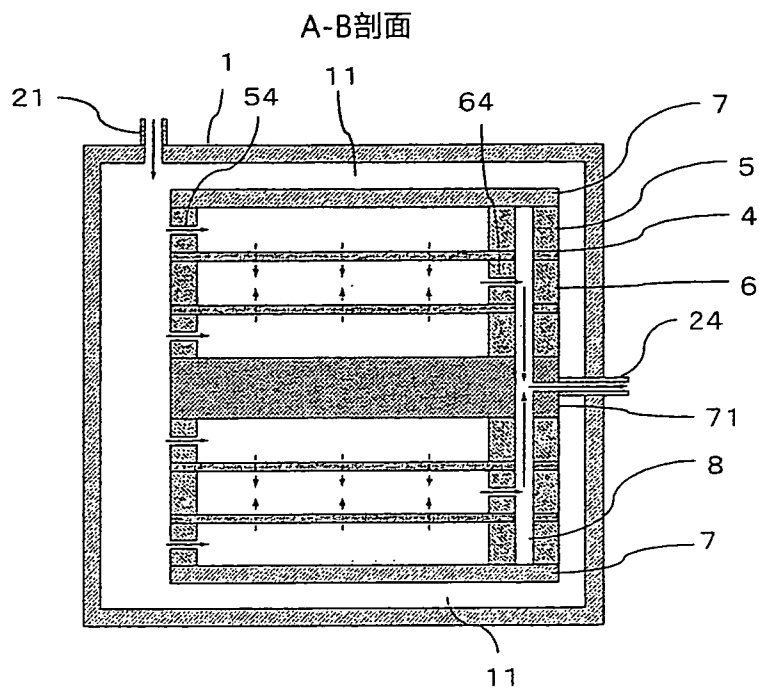
第5實施形態



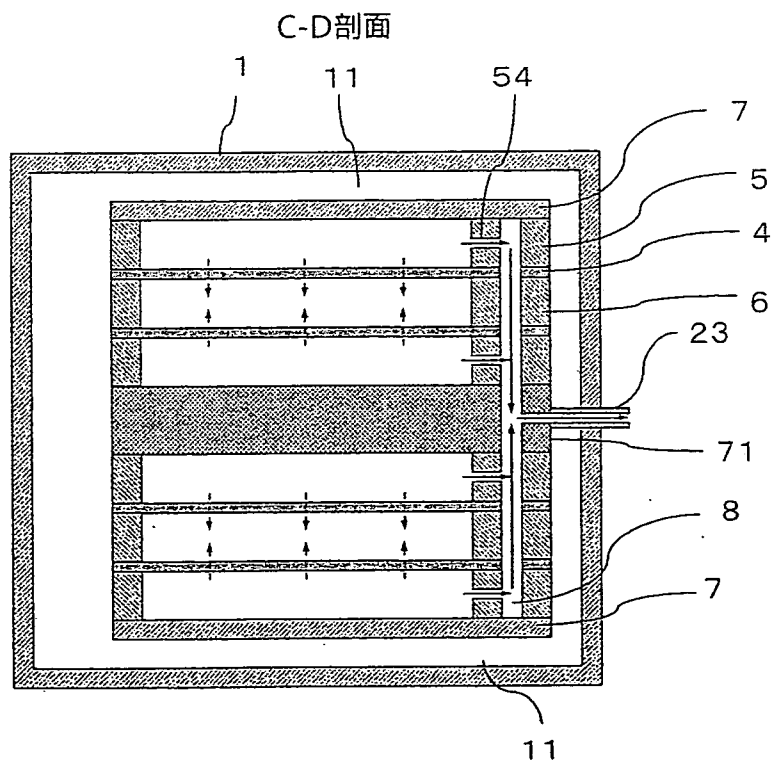
第22圖



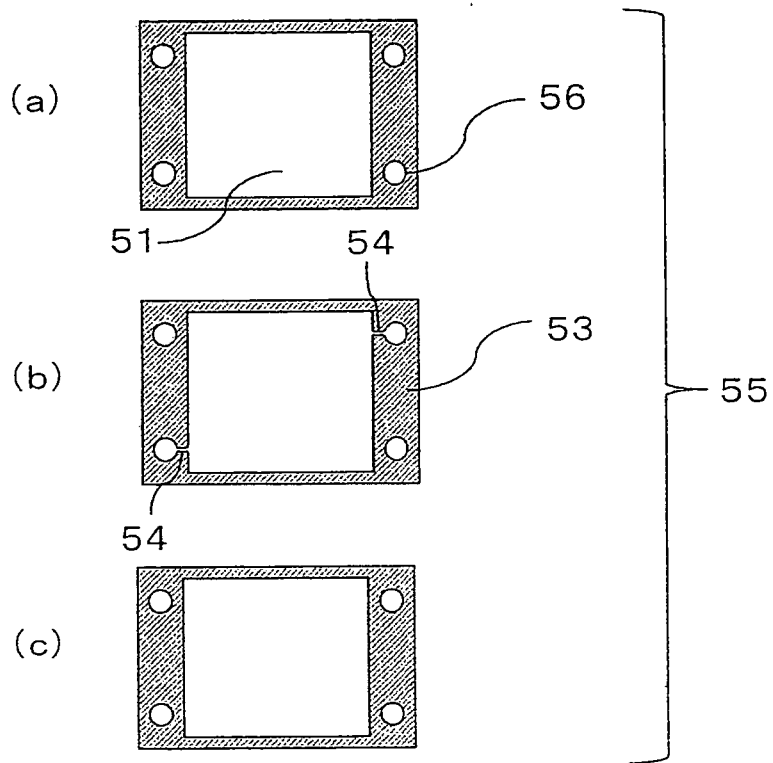
第23圖



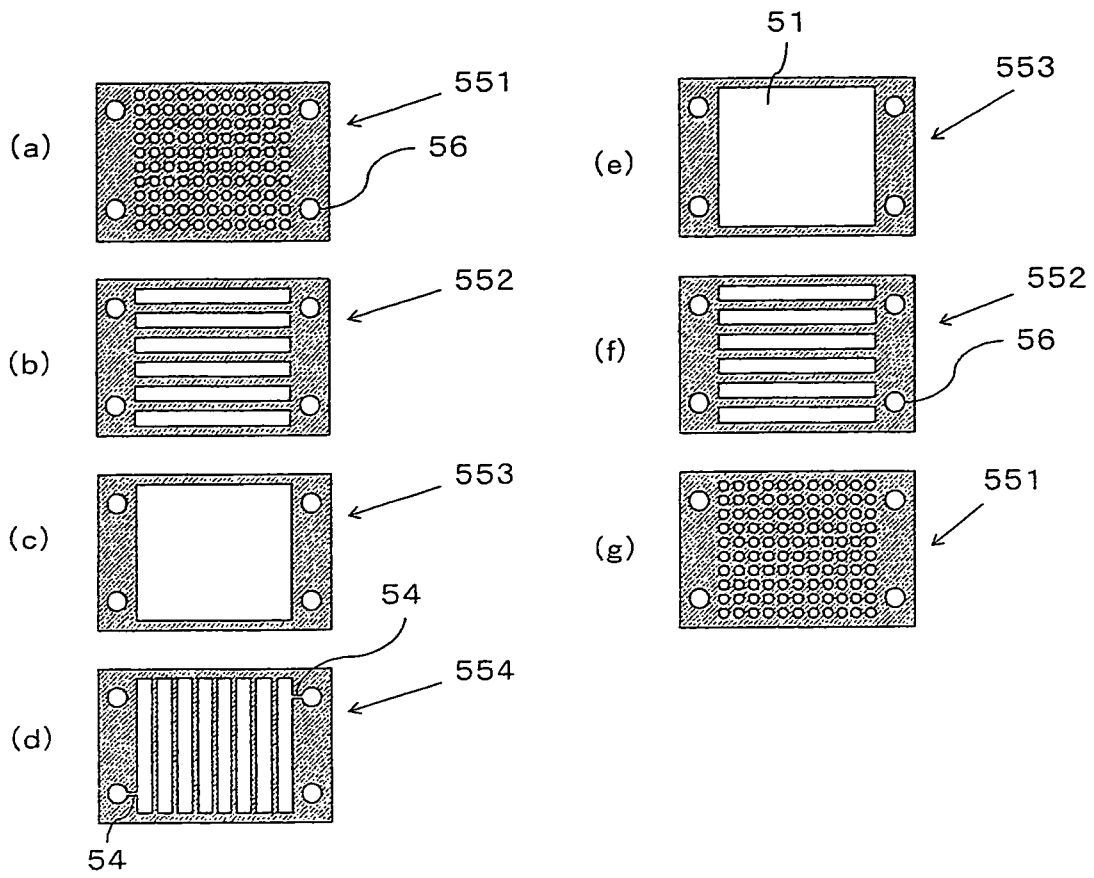
第24圖



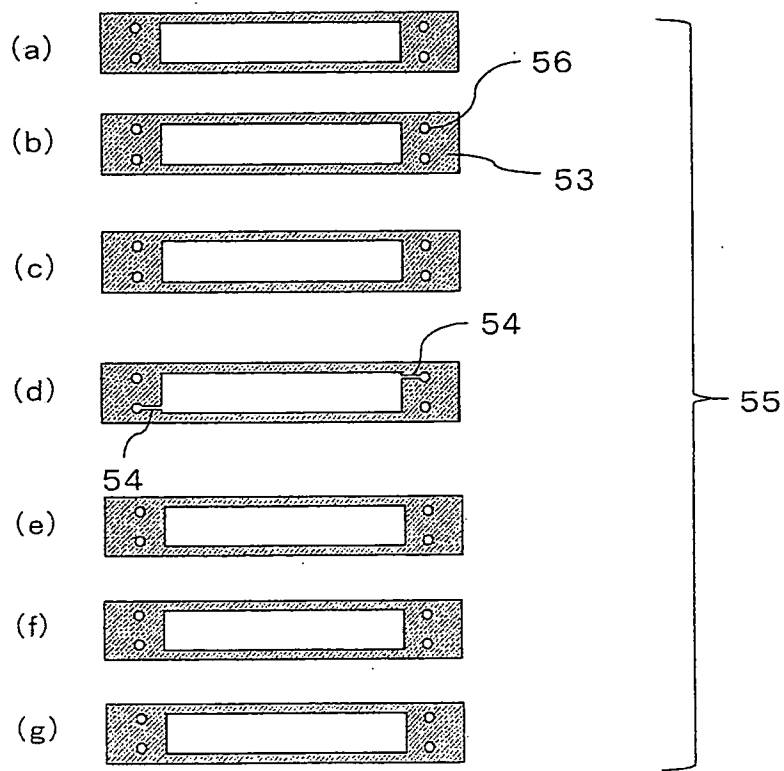
第25圖



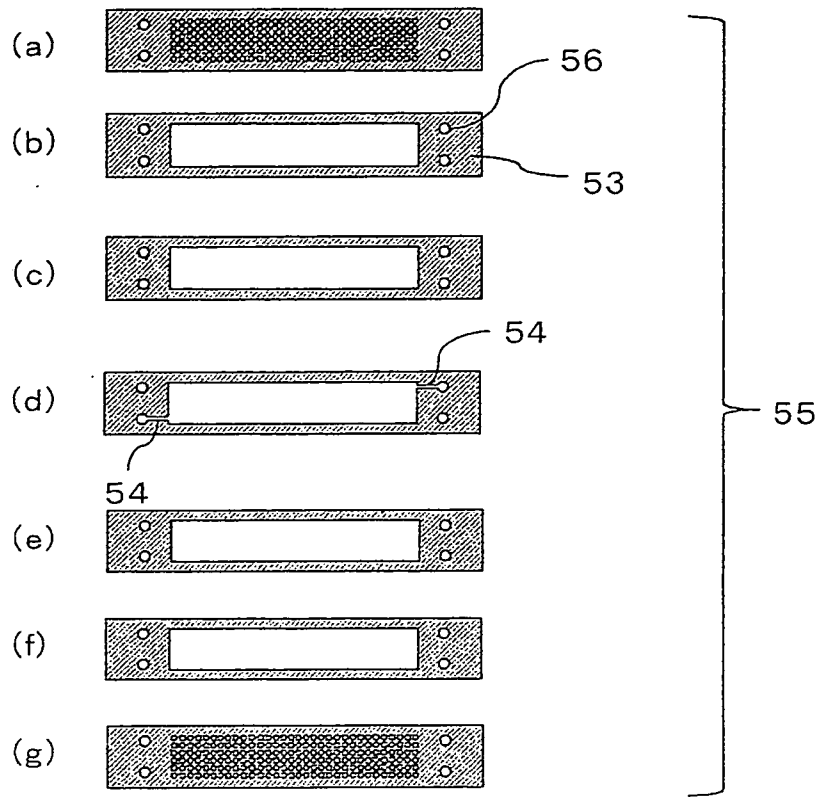
第26圖



第27圖

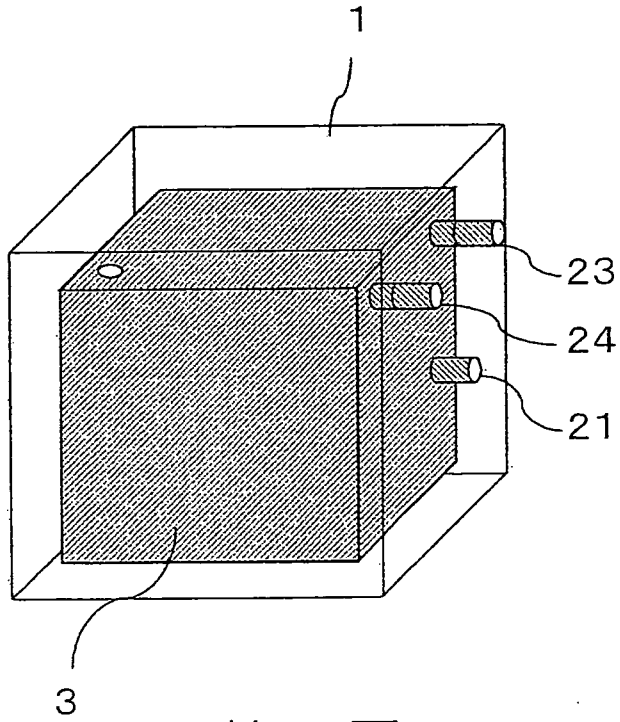


第28圖

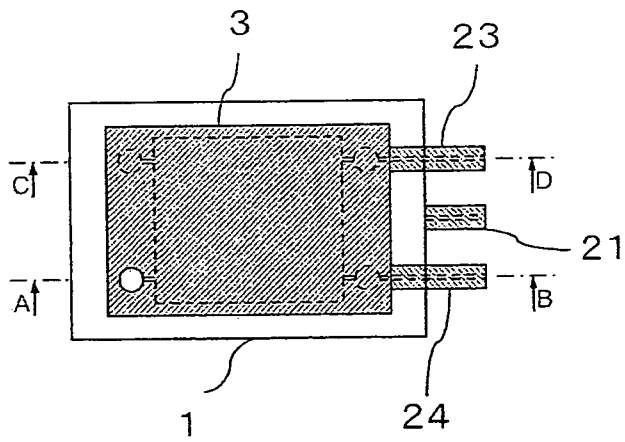


第29圖

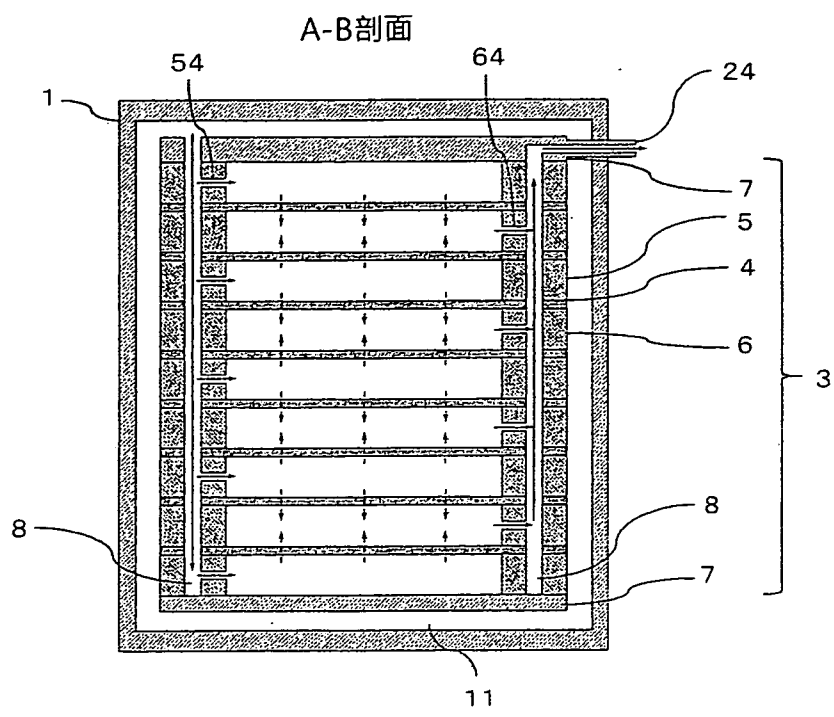
實施例3



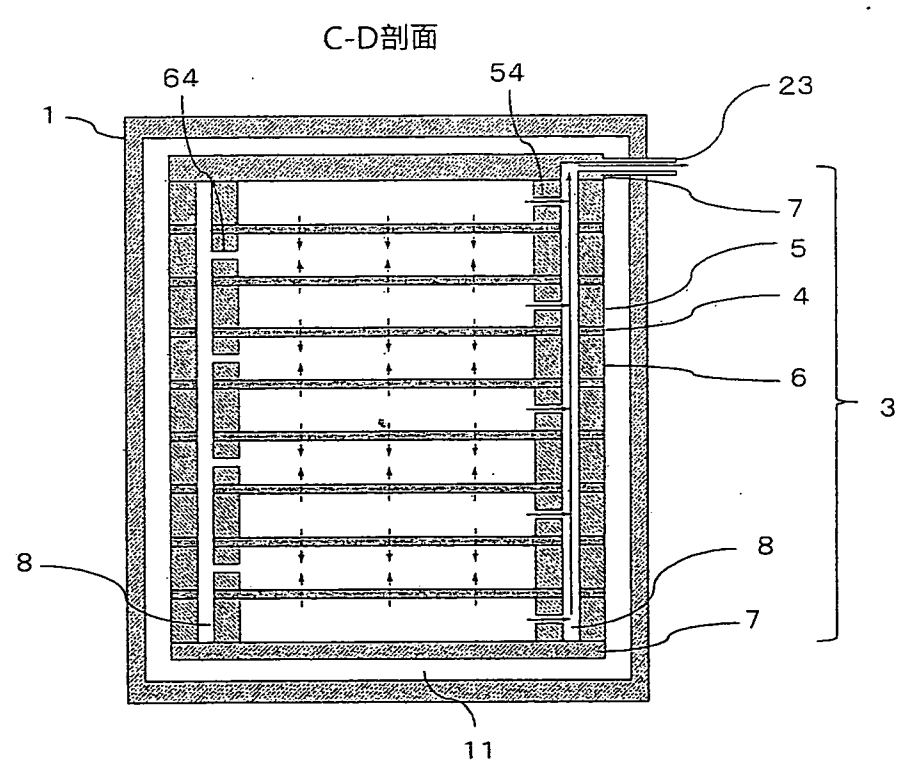
第30圖



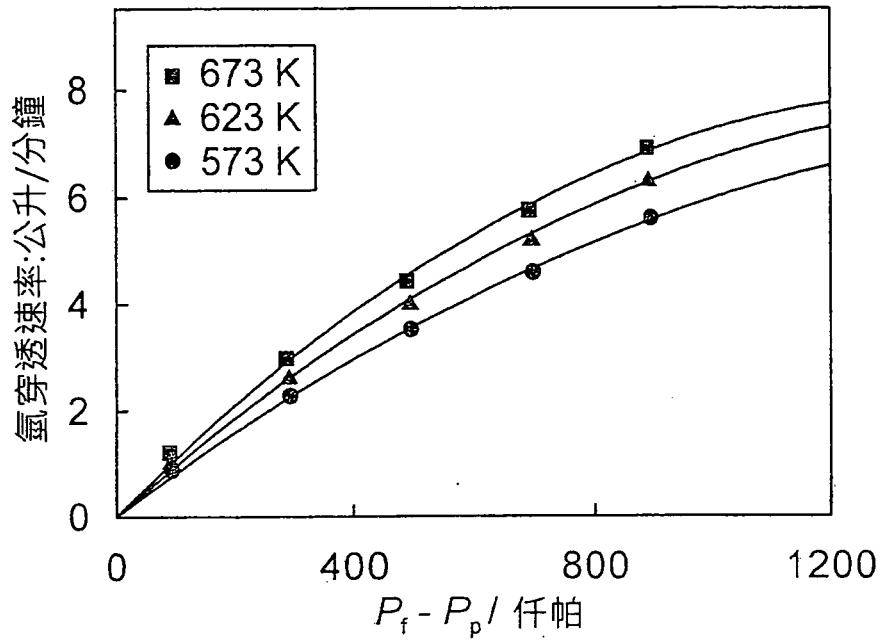
第31圖



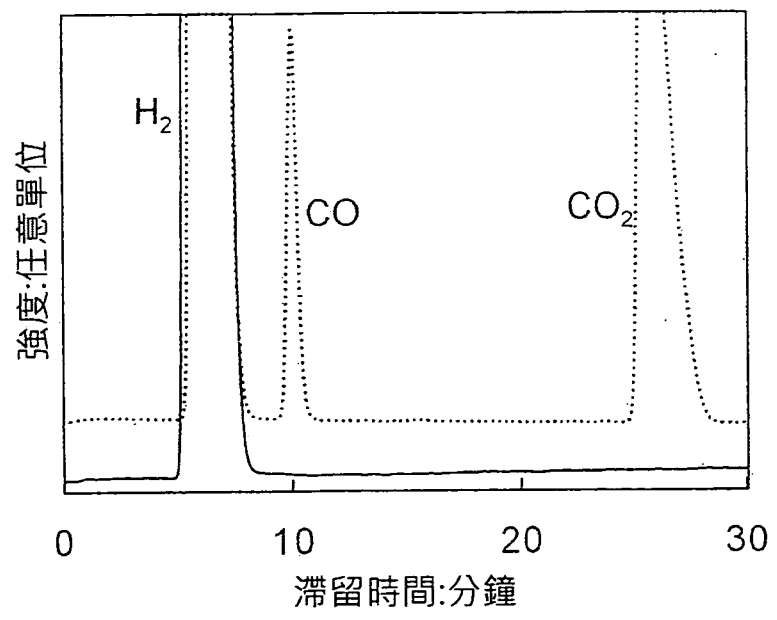
第32圖



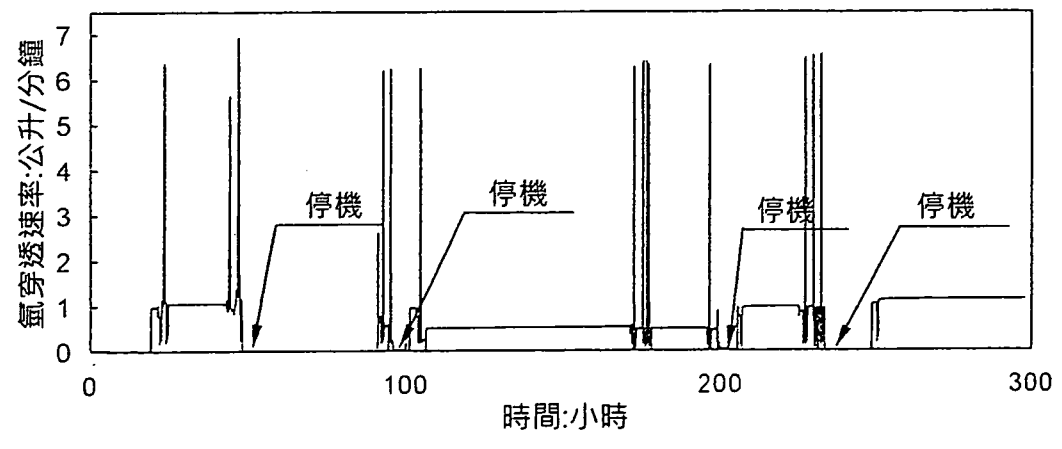
第33圖



第34圖



第35圖



第36圖