

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6241804号  
(P6241804)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO1B</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO1B</b>	<b>3/04</b>	<b>B</b>
<b>CO1B</b>	<b>3/56</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO1B</b>	<b>3/56</b>	<b>Z</b>
<b>BO1J</b>	<b>35/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>BO1J</b>	<b>35/02</b>	<b>311Z</b>
<b>BO1D</b>	<b>53/22</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>BO1D</b>	<b>53/22</b>	
<b>HO1M</b>	<b>8/0606</b>	<b>(2016.01)</b>	<b>HO1M</b>	<b>8/06</b>	<b>R</b>

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-89365 (P2017-89365)	(73) 特許権者	304019399 国立大学法人岐阜大学 岐阜県岐阜市柳戸1番1
(22) 出願日	平成29年4月28日(2017.4.28)	(73) 特許権者	000253075 澤藤電機株式会社 群馬県太田市新田早川町3番地
審査請求日	平成29年7月10日(2017.7.10)	(74) 代理人	110000659 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
早期審査対象出願		(72) 発明者	神原 信志 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内
		(72) 発明者	三浦 友規 群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料ガス流路を規定する誘電体と、  
前記原料ガス流路を流れる原料ガスの少なくとも一部を分解して水素ガスを生成する触媒と、

前記誘電体に接して配置される電極と、  
前記誘電体を隔てて前記電極に対向する水素分離膜と、  
前記水素分離膜が分離した水素を導出する水素流路と、  
電力を供給して前記水素分離膜と前記電極との間で放電を発生させる高電圧電源と、  
を備えていることを特徴とする水素生成装置。

10

【請求項2】

前記原料ガス流路が平板状の前記誘電体の表面に溝として形成されており、  
前記溝の開口を薄板状の前記触媒が覆っており、  
前記触媒に前記水素分離膜が積層されており、  
前記水素分離膜は、放電または触媒反応によって原料ガスから生成した水素を分離して前記水素流路に導入することを特徴とする請求項1記載の水素生成装置。

【請求項3】

前記誘電体が円筒形であり、  
前記電極が前記誘電体の外側に配置されており、  
前記誘電体の内側に前記水素分離膜が同心円状に配置されて、前記誘電体と前記水素分

20

離膜との間に前記原料ガス流路が規定されており、

前記触媒が、前記原料ガス流路の中の前記水素分離膜よりも上流となる位置に配置されており、

前記水素分離膜は、放電または触媒反応によって原料ガスから生成した水素を分離して前記水素流路に導入することを特徴とする請求項 1 記載の水素生成装置。

【請求項 4】

前記原料ガスがアンモニアであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の水素生成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水素生成装置に関する。特に、水素の収率が高く、しかも水素の生成量を容易に制御することができる水素生成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

高純度の水素を生成し、燃料電池の燃料として安定供給する技術が求められている。水素を生成する方法として、たとえば炭化水素ガスを水蒸気改質する方法が知られている。しかし炭化水素の水蒸気改質では、原料に対して水蒸気のマール比が低くなったときに炭素が析出して触媒が失活するため、水素の製造量に対応して製造条件を厳しく管理する必要がある。

20

【0003】

水素を生成する他の方法として、アンモニアを触媒で分解する方法が知られている。しかしながら、アンモニア分解触媒を用いた場合、アンモニアの分解によって水素を生成することはできるが、アンモニアを分解して得られたアンモニア、水素、窒素からなる混合ガスから水素を分離することができない。

【0004】

発明者らは、アンモニアを放電によりプラズマとして水素を生成する方法および装置を発明し、特許文献 1 として開示した。特許文献 1 には、プラズマ反応器と、高電圧電極と、接地電極とを備えている水素生成装置を開示している。特許文献 1 の水素生成装置は、水素分離膜が高電圧電極として機能しており、常温常圧の条件下で、水素分離膜が接地電極との間で誘電体バリア放電し、供給されたガスに含まれるアンモニアをプラズマとすることによって高純度の水素を生成する。また、水素分離膜を放電に用いることで、混合ガスからの高純度の水素の分離が常温常圧で行える。

30

【0005】

特許文献 1 のプラズマ放電を利用した水素生成装置では、円筒形の反応容器内の原料を均一にプラズマ化するための電力を、反応容器の容量に従って増加させる必要があった。大型の反応容器では、小型の反応容器よりもむしろエネルギー効率が悪くなることもあり、水素の大量生産が必要となったときに、水素の収率が低くなり、エネルギー効率が悪化する恐れがあった。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2014 - 70012 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はかかる現状に鑑みてなされものであって、水素の生成量を容易に制御することができ、しかも高純度の水素を常時高収率で生成可能な水素生成装置を提供することを解決すべき課題としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0008】

本発明の水素生成装置は、原料ガス流路を規定する誘電体と、原料ガス流路を流れる原料ガスの少なくとも一部を分解して水素ガスを生成する触媒と、誘電体に接して配置される電極と、誘電体を隔てて前記電極に対向する水素分離膜と、水素分離膜が分離した水素を導出する水素流路と、電力を供給して水素分離膜と電極との間で放電を発生させる高電圧電源と、を備えていることを特徴とする。

## 【0009】

本発明の水素生成装置は、触媒の作用、及び水素分離膜と電極との間の放電の両方の作用によって、原料ガスから水素ガスを高収率に生成する。

## 【0010】

本発明の水素生成装置は、原料ガス流路を平板状の前記誘電体の表面に溝として形成し、原料ガス流路の溝の開口を薄板状の触媒で覆い、さらに薄板状の触媒に水素分離膜を積層する形態とすることができる。水素分離膜は、放電または触媒反応によって原料ガスから生成した水素を分離して水素流路に導入する。

10

## 【0011】

また本発明の水素生成装置は、誘電体を円筒形とし、電極を前記誘電体の外側に配置し、誘電体の内側に水素分離膜を同心円状に配置して、誘電体と水素分離膜との間に原料ガス流路を規定する形態とすることができる。触媒は、原料ガス流路の中の水素分離膜よりも上流となる位置に配置することができる。水素分離膜は、放電または触媒反応によって原料ガスから生成した水素を分離して、水素流路に導入することを特徴とする。

20

## 【0012】

本発明の水素生成装置は、アンモニアを原料ガスとすることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の水素生成装置は、触媒作用によって原料ガスの少なくとも一部を分解して水素ガスを生成し、さらに水素分離膜と電極との間の放電によって残りの原料ガスをプラズマ化して水素ガスを生成することができる。触媒と放電の両方の作用によって、原料ガスから水素ガスを高収率に生成する。

## 【0014】

本発明の水素生成装置は、溝として形成した原料ガス流路を触媒が覆う形態とすることで、原料ガスが溝を通過していく間に、触媒によって効率よく原料ガスを分解して水素ガスを生成することができる。これに加えて、触媒と水素分離膜を積層することによって、水素分離膜と電極との間の原料ガス流路内に、原料ガスが通過する方向を横断するように放電を発生させることができる。放電によって原料ガスが均一にプラズマ化するので、原料ガスの流量にかかわらず、常時高収率で水素ガスを生成することができる。

30

## 【0015】

また本発明の水素生成装置は、触媒を水素分離膜よりも上流に配置することによって、流路内の原料ガスのより多くの部分を触媒により水素ガスとし、さらに放電によるプラズマ化によって、従来よりも高収率に水素ガスを生成することができる。触媒によって原料ガスを95%以上分解して水素ガスを生成した場合、残りの原料ガスは、放電によるプラズマ化でほぼ100%分解する。生成装置から排出されるガスの中には原料ガスが残存することがなく、原料ガスの回収処理手段を設ける必要がない。

40

## 【0016】

本発明の水素生成装置は、誘電体と、触媒と、電極と、水素分離膜と、水素流路とを一体化して1つのモジュールとすることができる。本発明の水素生成装置を複数並列に組み合わせることで、水素の供給量の変化に柔軟に対応することができる。また、設置箇所の条件を緩和することができる。

## 【0017】

本発明の水素生成装置を、プラズマによる水素生成と触媒による水素生成のハイブリッド方式（混成方式）にすることにより、水素収率が高く、しかも水素生成量の大容量化に

50

対応することが可能となる。

【0018】

本発明の水素生成装置は、プラズマ反応器内部に触媒を配置することで、今までは利用されなかったプラズマ反応器内で発生した熱を、アンモニア分解触媒の動作に利用することができ、この結果、エネルギー効率をあげることができる。触媒の加熱方法としてはヒーターなどの加熱手段も利用できる。また、プラズマ反応器を保温構造にすることで、排熱利用の効率化が図れる。アンモニア分解反応は、吸熱反応であるため、加熱すると分解反応が促進される。

【0019】

アンモニア分解触媒は、動作温度範囲が150 ~ 600 との条件があり、アンモニア分解を開始するまで時間がかかる。また、自立起動、自立運転ができない。しかしながら、本発明の水素生成装置のプラズマ方式による水素生成方法では、立ち上がりが早く、自立起動、自立運転が可能である。プラズマによる水素生成と触媒による水素生成のハイブリッド方式による水素生成装置は、起動時はプラズマのみで起動し、アンモニアから水素を生成する。プラズマ反応器内の触媒温度が150 以上になるとアンモニア分解触媒が動作し、温度上昇に比例して、触媒によるアンモニア分解量が多くなり、水素の生成量の制御が容易になり、大容量化も可能である。この結果、燃料電池車への搭載などの応用範囲が広がる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明の実施例1に従った水素生成装置の分解斜視図である。

【図2】図2は、本発明の実施例2に従った水素生成装置の縦断面図である。

【図3】図3は、本発明の実施例3に従った水素生成装置の縦断面図である。

【図4】図4は、本発明の水素生成装置と従来例とのアンモニアガスの流量に対する水素生成量の違いを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明にかかる、プラズマによる水素生成と触媒による水素生成のハイブリッド方式（混成方式）の水素生成装置は、プラズマ反応器で発生したジュール加熱、誘電加熱の熱を、同じプラズマ反応器内部に配置した触媒に供給する。これにより、今までは熱損失となっていたプラズマ反応器で発生した熱を、アンモニア分解触媒の動作に利用することができ、エネルギー効率が高まる。触媒の加熱のために、ヒーターなどの加熱手段を利用することができる。また、プラズマ反応器を保温構造にすることができる。アンモニア分解反応は、吸熱反応であるため、加熱すると分解反応が促進される。

【0022】

本発明に係る水素生成装置は、起動時、常温常圧でアンモニアからプラズマによる水素生成を行って水素を生成し、自立起動し、自立運転を行う。触媒は動作温度範囲150 ~ 600 であり、プラズマ反応器内の触媒温度が150 以上になるとアンモニア分解触媒が動作を開始する。以後、温度上昇に比例して、触媒によるアンモニア分解量が多くなるため、水素の生成量の制御が容易になり、大容量化が可能となる。

【0023】

以下に、本発明の水素生成装置の、他の好適な実施形態を列記する。

(1) 水素生成装置で好適に用いられる原料ガスは、アンモニア、尿素、またはメタン等の炭化水素系ガス、アンモニア単体ではなくアンモニアと不活性ガスの混合ガスとすることができる。また、液化アンモニアや尿素から発生したアンモニア単体またはそのアンモニアと不活性ガスの混合ガスとすることができる。

(2) 触媒は、Ni、またはRuといった触媒金属を、酸化マグネシウム(MgO)またはアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に担持させたアンモニア分解触媒が好適に用いられる。

(3) 水素分離膜は、高電圧電源に接続された場合、高電圧電極として機能する。水素分離膜が高電圧電極となっているとき、誘電体を挟んで対向している電極は、アースされて

10

20

30

40

50

接地電極として機能する。

(4) 水素分離膜は、アースされている場合、接地電極として機能する。水素分離膜が接地電極となっているとき、誘電体を挟んで対向している電極は高電圧電源に接続されて高電圧電極として機能する。

(5) 高電圧電極と接地電極とは誘電体を隔てて対向している形態となっており、誘電体バリア放電によって、原料ガス流路の中の原料ガスを大気圧非平衡プラズマとする。高電圧電源は、高電圧電極に対して、両極性パルス波形を印加する。

(6) 誘電体は、石英ガラスなどのガラス、アルミナなどのセラミックス、チタン酸バリウム、ポリカーボネート、アクリルなどの絶縁性の高い樹脂で形成される。

(7) 水素分離膜は、パラジウム合金薄膜を特に好適に使用することができる。

(8) 水素流路は、水素流路板と水素分離膜によって区画された空間を用いることができる。

(9) 水素流路は、水素分離膜と水素分離膜を支持する支持体の内部に形成される空間を用いることができる。

【実施例】

【0024】

(実施例1)

以下、本発明にかかる水素生成装置の好適な実施例について、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の実施例に従った水素生成装置1を模式的に示す分解斜視図である。水素生成装置1は、誘電体2と、電極3と、水素流路板4と、水素分離膜5と、高電圧電源6と、絶縁スペーサ9と、触媒10とを備えている。尚、以下の記載においては、図1において右側に表示した各要素の側面を右側面と称し、左側に表示した各要素の側面を左側面と称する。

【0025】

誘電体2は、図1に右側面として表示される第一の面11と、第一の面11に対して略平行な第二の面とを有した石英ガラスである。誘電体2の第一の面11に、右側面上に開口を有する溝として、原料ガス流路13が形成されている。原料ガス流路13の形成されるパターンは、原料ガスの流量と原料ガスに印加する電圧とを考慮して適宜設定することができる。図1には、一例として、原料ガス流路入口14に連通して、誘電体2の上面と平行な直線状に延びる往路部分16と、折り返して往路部分16と平行に延びる復路部分17と、が交互に均一な間隔で複数回接続した原料ガス流路13を示している。

【0026】

電極3は、誘電体2の左側面として表示される第二の面に対向するように配置された、平板状の電極である。電極3は、高電圧電源6に接続されており、高電圧電極として機能する。電極3の左側に、絶縁スペーサ9が配置される。

【0027】

触媒10は、薄板上に形成されており、誘電体2の第一の面11に対向するように配置される。触媒10は原料ガス流路13を覆っており、誘電体2と触媒10とによって原料ガス流路13の閉断面を有する壁面が規定される。触媒10は、ニッケルやルテニウムなどの触媒金属を酸化マグネシウムまたはアルミナに担持したアンモニア分解触媒を板状に成形したものが用いられており、原料ガス流路13を流れる原料ガスの少なくとも一部を分解して水素ガスを生成して、誘電体バリア放電により、水素分子が水素原子となり、水素原子が水素分離膜表面に吸着することで、水素原子が水素分離膜5を透過する。

【0028】

水素分離膜5は、触媒10の右側面とほぼ同一の面積を有する薄膜であり、触媒10の右側面に積層される。水素分離膜5はアースされており、接地電極として機能する。水素分離膜5は、パラジウム合金薄膜、ジルコニウム-ニッケル(Zr-Ni)系合金薄膜、バナジウム-ニッケル(V-Ni)系合金薄膜、ニオブ-ニッケル(Nb-Ni)系合金薄膜、および、ニオブ(Nb)と、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)およびモリブデン(Mo)よりなる群から選ばれる1種以上の金属と、バナジウム(V)、チタン(Ti

10

20

30

40

50

)、ジルコニウム ( Z r )、タンタル ( T a ) およびハフニウム ( H f ) よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属との合金よりなる薄膜などで形成することができる。本実施例の水素分離膜 5 は、パラジウム合金薄膜を特に好適に使用することができる。水素分離膜 5 は、これらの金属からなる単層の膜、またはこれらの金属から選択される 2 以上の金属の積層によって形成することができる。また、シリカ系分離膜や、ゼオライト系分離膜、ポリイミド分離膜、ポリスルホン分離膜などの非金属を水素分離膜として用いることも可能であるが、その場合は、より強度の高い支持体を水素分離膜 5 と接合して形状を維持する必要がある。

【 0 0 2 9 】

水素流路板 4 は、左側面側に開口している水素流路 1 8 と、この水素流路 1 8 に連通している水素導出口 1 9 とを備えた板状の部材である。水素流路板 4 は、誘電体 2 との間触媒 1 0 と水素分離膜 5 とを挟んで保持するように、水素分離膜 5 の右側に配置される。水素流路板 4 の水素流路 1 8 は、誘電体 2 の原料ガス流路 1 3 と対向する位置に設けられており、水素分離膜 5 によって左側面側の開口が閉鎖される。

10

【 0 0 3 0 】

本実施例では、高電圧電源 6 は電極 3 に接続されており、電極 3 に高電圧を印加する。高電圧電源 6 は、波形保持時間が  $10 \mu s$  と極めて短い両極性パルス波形を発生させることで、電子エネルギー密度の高い電力を供給する。

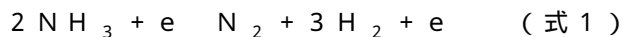
【 0 0 3 1 】

水素生成装置 1 を構成する、誘電体 2 と、電極 3 と、水素流路板 4 と、水素分離膜 5 と、触媒 1 0 とを、高さ及び奥行き寸法がほぼ同一の矩形形状で構成することができる。これにより、水素生成装置 1 は、全体として略直方体の形状となる。このような水素生成装置 1 は、各部材を重ね合わせた状態で、ボルトとナットを用いて、強固に結合することができる。原料ガス流路 1 3 と水素流路 1 8 を確実に封止して気密性を確保する必要がある場合には、ガスケットの配置若しくは、シール材の塗布が追加的に行われる。

20

【 0 0 3 2 】

本実施例の水素生成装置 1 は、原料としてアンモニアが最も好適に使用される。アンモニアを原料として水素を生成する場合の反応式を、以下の式 1 に示す。



30

【 0 0 3 3 】

水素生成装置 1 でアンモニアを原料ガスとして水素を生成する方法を説明する。図示しない原料供給手段は、原料ガスの流速を制御する流速制御手段を備えており、誘電体 2 の原料ガス流路入口 1 4 を経て、所定の速度で原料ガス流路 1 3 に供給される。触媒 1 0 は、プラズマ反応器で発生した熱または、ヒーターなどの加熱手段で触媒の動作温度となり、原料ガス流路 1 3 を流れるアンモニアの少なくとも一部を分解して水素を生成する。生成した水素は、触媒 1 0 を通過して水素分離膜 5 に吸着し、水素分離膜 5 の中を拡散しながら通過して水素流路板 4 の水素流路 1 8 に到達し、再結合して水素分子となる。

【 0 0 3 4 】

高電圧電源 6 が電極 3 に電圧を印加することで、水素分離膜 5 と電極 3 との間で誘電体バリア放電が発生する。放電によって、原料ガス流路 1 3 内の残りのアンモニアが、大気圧非平衡プラズマとなる。アンモニアの大気圧非平衡プラズマは触媒 1 0 を通過し、水素分離膜 5 はプラズマに曝される。プラズマから発生した水素は触媒反応で生成した水素と同様に、水素原子の形態で水素分離膜 5 に吸着し、水素分離膜 5 の中を拡散しながら通過して水素流路板 4 の水素流路 1 8 に到達し、再結合して水素分子となる。このようにして、水素分離膜 5 は水素流路 1 8 側に水素のみを通過させ、水素が分離される。

40

【 0 0 3 5 】

原料ガス流路 1 3 を通過するアンモニアは、流速を充分制御することで触媒に接触する時間と放電に曝される時間とを確保することができ、アンモニアに含まれる水素のほぼ 1 0 0 % を水素として分離して水素流路 1 8 に導入することが可能である。得られる水素含

50

有ガスは99.999%以上の高純度であるので、そのまま燃料電池に使用することができる。

【0036】

触媒10の動作温度は150～600程度であり、温度に比例してアンモニアの分解率があがる。触媒10の昇温に伴い、得られる水素含有ガスも高温となる。得られた水素含有ガスは、高温で動作する燃料電池である、リン酸形燃料電池(PAFC)、溶融炭酸塩形燃料電池(MCFC)、固体酸化物形燃料電池(SOFC)に供給することができる。

【0037】

本実施例の水素生成装置1を、並列に複数組み合わせ、それぞれの水素生成装置1に同時に原料ガスを供給することで、個々の水素生成装置1が、高収率で高純度の水素を生成することができる。また、原料を供給する水素生成装置1の数を制御することで、水素の生成量を容易に制御することができる。さらに、個々の水素生成装置1が略直方体の形状を有しているため、積み重ねや並列配置などの配置の自由度が高く全体の形状を変更することも容易である。

【0038】

(実施例2)

図2に、本実施例の水素生成装置21を示す。水素生成装置21は、誘電体である石英ガラス製のプラズマ反応器22の中に、触媒を収容した触媒管23と、パラジウム合金の薄膜を円筒形に成形した水素分離膜24が収容されている。本実施例の触媒管23と水素分離膜24は、ほぼ同一の径で形成されて直列に接続されており、プラズマ反応器22に対して同心円状に配置されている。プラズマ反応器22の内面と、触媒管23および水素分離膜24の外面との間に、原料ガス流路26が規定されている。水素分離膜24の内側の円筒状の空間が、水素流路27を形成する。

【0039】

プラズマ反応器22の外側に接して、接地電極25が配置されている。本実施例では、高電圧電源6に水素分離膜24が接続されており、水素分離膜24が高電圧電極として機能する。高電圧電源6は、実施例1と同様に、波形保持時間が10 $\mu$ sと極めて短い両極性パルス波形を発生させることで、電子エネルギー密度の高い電力を水素分離膜24に供給する。水素分離膜24に高電圧が印加されると、プラズマ反応器22の内面と水素分離膜24との間の原料ガス流路26は放電空間となり、原料ガスの流れる方向と垂直に、誘電体バリア放電が発生する。

【0040】

本実施例の触媒管23は、抵抗発熱体であるNi-Cr合金で形成されている。触媒管23の中には、Ni、またはRuといった触媒金属を、酸化マグネシウム(MgO)またはアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に担持させたペレット状(3～5mmの粒子状)のアンモニア分解触媒である触媒30が充填されている。

【0041】

水素生成装置21でアンモニアを原料ガスとして水素を生成する方法を説明する。アンモニアは水素分離膜24の上流に接続された触媒管23に導入される。触媒管23は、プラズマ反応器で発生した熱または、ヒーターなどの加熱手段で約500に加熱される。アンモニアは触媒管23の中の触媒30で分解され、原料ガスが水素ガスと窒素ガスとアンモニアガスの混合物となって、触媒管23の側面に複数開口する孔29から原料ガス流路26に導入される。触媒管23を通過させる原料ガスの流量と経路および触媒の温度条件を最適化することによって、触媒によりアンモニアを95%以上分解することができる。

【0042】

プラズマ反応器22の内面と水素分離膜24との間の原料ガス流路26内の誘電体バリア放電により、原料ガスのアンモニアは大気圧非平衡プラズマとなって、水素ガスを発生させる。触媒によりアンモニアが95%以上分解された状態の原料ガスは、プラズマとな

10

20

30

40

50

ったときに、残りのアンモニアが完全に分解して水素ガスとなる。水素ガスは水素分離膜 24 を通過して水素分離膜 24 の内側の水素流路 27 に移動し、さらに水素導出口 28 から外部に供給される。水素ガスが分離された後の原料ガスは窒素ガスとなっており、原料ガス流路出口 43 から導出される。

#### 【0043】

図4に、水素生成装置 21 の、アンモニア供給量に対する水素生成量の変化をグラフで示す。水素生成量を測定した水素生成装置 21 は、触媒金属としての Ru を酸化マグネシウムに担持させたものを、400 に加熱している。原料ガスは、アンモニアガス 100% であり、その流量を 0.2 ~ 1.0 L/min まで変化させたときの、水素導出口 43 の流量を測定している。このときの空間速度 (SV, Space Velocity、 $\text{m}^3/\text{h} \div \text{m}^3$  で表される値) は、334 ~ 1670  $\text{h}^{-1}$  となっている。比較例として、特許文献 1 の円筒形水素生成装置に同一条件でアンモニアを供給した場合の水素生成量を示している。いずれの水素生成装置も、生成された水素の純度は、99.999% と非常に高純度であった。一方で、図4から明らかであるように、本実施例の水素生成装置 1 は、アンモニアの流量にほぼ比例して、比較例よりも常時高い収量で水素を生成することができ、より多量の水素の製造に適していることが確認された。

#### 【0044】

##### (実施例 3)

図3に、本実施例の水素生成装置 31 を示す。水素生成装置 31 は、プラズマ反応器 32 と、このプラズマ反応器 32 の中に収容された高電圧電極 40 と、プラズマ反応器 32 の外側を覆うように配置された接地電極 42 とを備えている。プラズマ反応器 32 は、石英ガラス製であり、円筒形に形成されて誘電体として機能する。高電圧電極 40 は、円筒形の水素分離膜 34 と、水素分離膜 34 の両端を支持する円盤状の支持体 35 とを備えている。水素分離膜 34 の好適な素材は、パラジウム合金の薄膜である。高電圧電極 40 は高電圧電源 6 に接続されており、高電圧が印加される。

#### 【0045】

水素分離膜 34 の外側に、水素分離膜 34 を覆うシート状の触媒 41 が配置されている。触媒 41 は、ニッケルやルテニウムなどの触媒金属を酸化マグネシウムまたはアルミナに担持したアンモニア分解触媒で形成されている。

#### 【0046】

プラズマ反応器 32 の内壁に対して水素分離膜 34 及び触媒 41 が同心円状に配置されており、プラズマ反応器 32 の内壁と触媒 41 との間には、一定の間隔が維持された原料ガス流路 36 が形成されている。また、水素分離膜 34 の内側には、水素分離膜 34 と支持体 35 とでとり囲まれて閉空間となっている水素ガス流路 37 が形成されている。

#### 【0047】

本実施例では、原料ガスはアンモニアであり、原料ガス流路入口 38 からアンモニアガスとして、原料ガス流路 36 に供給される。原料ガス流路 36 を規定する触媒 41 はプラズマ反応器で発生した熱で高温となっており、原料ガス流路 36 を通過するアンモニアの一部を分解して水素ガスを生成する。

#### 【0048】

同時に、高電圧電源 6 から高電圧を印加された水素分離膜 34 は、原料ガス流路 36 に誘電体バリア放電を発生させる。放電によって、触媒 41 では分解されなかった残りのアンモニアがプラズマとなって分解される。水素分離膜 34 は触媒 41 を通過するプラズマに曝されている。そして、誘電体バリア放電または触媒 41 の反応によって原料ガスから生成した水素ガスは、水素分離膜 34 を透過して水素流路 37 に導入され、水素ガス導出口 39 から外部に供給される。水素ガスが分離された後の原料ガスは窒素ガスとなっており、原料ガス流路出口 43 から導出される。

#### 【0049】

##### (変形例)



実施例で説明した水素生成装置 1、21、31 の構成は、適宜変更が可能である。たとえば、実施例 1 の変形例として、誘電体上に形成する原料ガス流路 13 のパターンは、原料ガス流路 13 内で放電を発生させる範囲で、その位置および形状を変更することができる。実施例 1 から 3 の接地電極と高電圧電極は、いずれか一方が高電圧電極となつて他方が接地電極となれば良く、電極の素材、高電圧電源や絶縁スペーサの配置等に会わせて適宜入れ替えが可能である。実施例 3 の円筒型のプラズマ反応器 32 を用いた水素生成装置 31 では、触媒 41 が水素分離膜 34 に対して上流に配置されれば良く、たとえば水素分離膜 34 の外側表面に触媒を担持または塗布することも可能である。また、プラズマ反応器 32 と水素分離膜 34 との間の原料ガス流路 36 に、実施例 2 で適用したペレット状の触媒 30 を充填することも可能である。

10

## 【符号の説明】

## 【0050】

- 1、21、31 水素生成装置
- 2 誘電体
- 3 電極
- 4 水素流路板
- 5 水素分離膜（接地電極）
- 6 高電圧電源
- 9 絶縁スペーサ
- 10、30、41 触媒
- 11 第一の面
- 13、26、36 原料ガス流路
- 14、38 原料ガス流路入口
- 15、43 原料ガス流路出口
- 16 原料ガス流路の往路部分
- 17 原料ガス流路の復路部分
- 18、27、37 水素流路
- 19、28、39 水素導出口
- 22、32 プラズマ反応器（誘電体）
- 23 触媒管
- 24、34 水素分離膜（高電圧電極）
- 25、42 接地電極
- 40 高電圧電極

20

30

## 【要約】

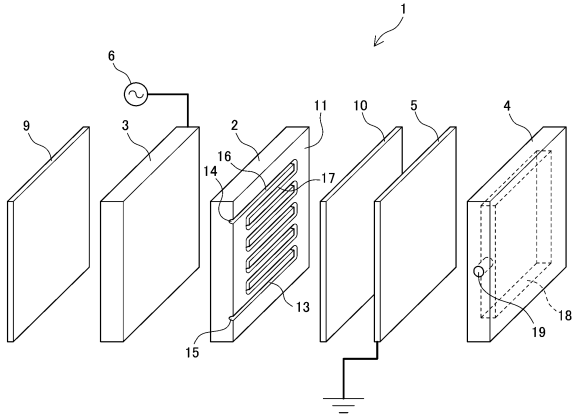
【課題】水素の供給量の変化に柔軟に対応することができ、特に、水素の大量生産に容易に対応可能であつて、高純度の水素を高収率で生成可能な水素生成装置を提供する。

【解決手段】水素生成装置 1 は、触媒による分解、及び放電による原料ガスのプラズマ化の作用によって、原料ガスから水素ガスを高収率に生成する。水素生成装置 1 は、原料ガス流路 13 を規定する誘電体 2 と、原料ガス流路 13 を流れる原料ガスの少なくとも一部を分解して水素ガスを生成する触媒 10 と、誘電体 2 に接して配置される電極 3 と、誘電体 2 を隔てて電極 3 に対向する水素分離膜 5 と、水素分離膜 5 が分離した水素を導出する水素流路 18 と、電力を供給して水素分離膜 5 と電極 3 との間で放電を発生させる高電圧電源 6 と、を備えている。

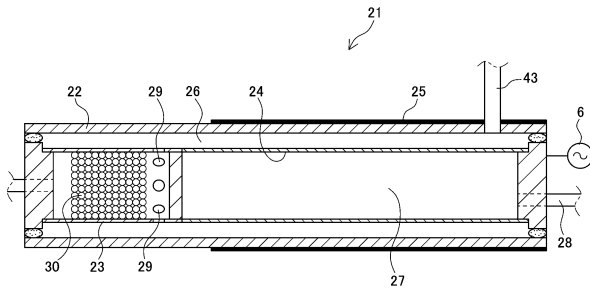
40

## 【選択図】図 1

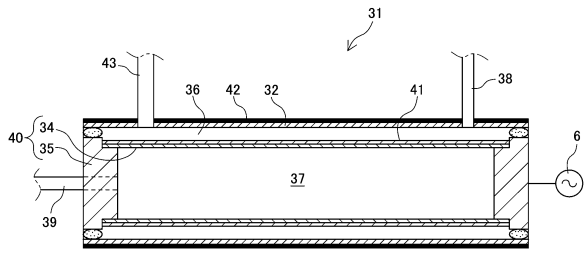
【図1】



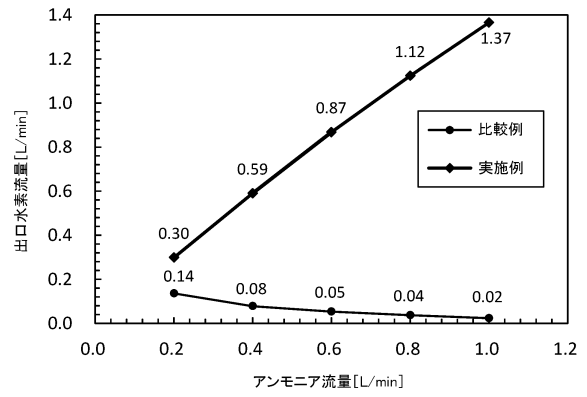
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 池田 達也  
群馬県太田市新田早川町3番地 澤藤電機株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2017-42734(JP,A)  
特開2013-78716(JP,A)  
米国特許第3730774(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 3/00-3/58  
H01M 8/06-8/0656  
DWPI(Derwent Innovation)