

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7090279号  
(P7090279)

(45)発行日 令和4年6月24日(2022.6.24)

(24)登録日 令和4年6月16日(2022.6.16)

(51)Int.Cl.	F I
C 01 B 3/56	(2006.01) C 01 B 3/56
C 01 B 3/04	(2006.01) C 01 B 3/04
B 01 D 53/22	(2006.01) B 01 D 53/22
B 01 D 53/04	(2006.01) B 01 D 53/04 110

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2018-63816(P2018-63816)
(22)出願日	平成30年3月29日(2018.3.29)
(65)公開番号	特開2019-172520(P2019-172520A)
(43)公開日	令和1年10月10日(2019.10.10)

審査請求日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(73)特許権者	504139662 国立大学法人東海国立大学機構 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(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
(74)代理人	110000659 弁理士法人広江アソシエイツ特許事務所
(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】水素精製装置及び水素精製方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を含有する原料ガスを放電空間に供給する原料ガス源と、

前記放電空間の少なくとも一部を規定するプラズマ反応容器と、

前記放電空間に接続されて前記原料ガス源から精製された水素を導出する水素流路と、水素原子のみを透過する水素分離膜であって、前記放電空間と前記水素流路とを区画して、一方の面によって前記放電空間の少なくとも一部を規定しており、且つ他方の面によつて水素流路の少なくとも一部を規定している水素分離膜と、

前記放電空間の外側に配置されている電極と、

前記放電空間に充填されて、水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を吸着する吸着剤と、

を備えており、

更に、前記放電空間を加圧する加圧手段を備えていることを特徴とする水素精製装置。

## 【請求項2】

前記吸着剤が、ゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方であることを特徴とする請求項1記載の水素精製装置。

## 【請求項3】

前記原料ガス源が水素分子を含むガスを供給する容器であり、前記吸着剤が水素分子を吸着する水素吸着剤であることを特徴とする請求項1または2に記載の水素精製装置。

**【請求項 4】**

前記原料ガス源がアンモニアを含むガスを供給する容器であり、前記吸着剤がアンモニアを吸着するアンモニア吸着剤であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の水素精製装置。

**【請求項 5】**

プラズマ反応容器と水素分離膜とによって壁部の少なくとも一部が規定されている放電空間と、前記放電空間に収容された吸着剤と、前記水素分離膜によって前記プラズマ反応容器から区画されている水素流路と、を備える水素精製装置によって水素を精製する方法であって、

前記放電空間に水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を含有する原料ガスを供給する工程と、

前記水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を前記吸着剤に吸着させる工程と、

前記放電空間に放電を発生させて、前記吸着剤に吸着されている物質を原子として前記吸着剤から脱着させる工程と、

前記水素流路を減圧し、前記放電空間の水素原子が前記水素分離膜を透過する工程と、前記水素分離膜を透過した水素原子を、水素分子として前記水素流路へ導入する工程と、

、  
前記放電空間を加圧する工程と、

を備えていることを特徴とする水素精製方法。

10

**【請求項 6】**

前記放電空間の出口における前記原料ガスの濃度を測定する工程と、

前記原料ガスの濃度の測定値と基準値とを比較する工程と、

前記原料ガスの濃度の測定値が前記基準値を上回ったときに、前記原料ガスの供給量を減少させる制御、前記水素流路を更に減圧する制御、および前記放電空間の放電電圧を上げる制御、から選択される一または複数の制御を行う工程と、

をさらに備えていることを特徴とする請求項 5 記載の水素精製方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

30

本発明は、水素精製装置に関する。特に、原料ガスから高収率で高純度の水素を精製する水素精製装置および水素精製方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

40

原料ガスから高純度の水素を精製して安定供給する技術が求められている。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うことができる。

**【0003】**

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、プラズマ反応器の容量に従って増加させる必要があった。大型のプラズマ反応器では、小型のプラズマ反応器よりもむしろエネルギー効率が悪くなることがあり、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る恐れがあった。また特許文献 1 の水素生成装置では、連続して大量に水素を生成した場合に、水素とならなかった原料ガスが排気ガスとして排出されがあり、水素生成量の増加に伴って排気ガスの処理が必要となることがあった。プラズマ容器に原料ガスが滞留する

50

時間をより長くすれば、原料ガスをより効率よくプラズマにできる可能性がある。

#### 【0004】

特許文献2には、放電空間に有毒ガス成分や臭気成分を吸着する吸着構造体を配置し、有害ガス成分や臭気成分を吸着捕捉させるかあるいはその移動速度が小さくなるようにして、プラズマにより分解処理する有害ガス分解装置が開示されている。しかしながら、水素の原料となる気体の移動速度を制御できるような吸着構造体は、これまで知られていない。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

10

##### 【0005】

【特許文献1】特開2014-70012号公報

【特許文献2】特開平11-319486号公報

##### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0006】

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであって、原料ガスから高収率で水素を精製することができ、しかも高純度の水素を提供する水素精製装置及び水素精製方法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】

20

##### 【0007】

本発明の水素精製装置は、水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を含有する原料ガスを放電空間に供給する原料ガス源と、放電空間の少なくとも一部を規定するプラズマ反応容器と、放電空間に接続されて前記原料ガス源から精製された水素を導出する水素流路と、水素原子のみを透過する水素分離膜であって、放電空間と水素流路とを区画して、一方の面によって放電空間の少なくとも一部を規定しており、且つ他方の面によって水素流路の少なくとも一部を規定している水素分離膜と、放電空間の外側に配置されている電極と、放電空間に充填されて、水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を吸着する吸着剤と、を備えている。

##### 【0008】

30

本発明の水素精製装置は、吸着剤がゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方であることが好ましい。

##### 【0009】

本発明の水素精製装置は、原料ガス源が水素分子を含むガスを供給する容器であり、前記吸着剤が水素分子を吸着する水素吸着剤であることが好ましい。

あるいは、本発明の水素精製装置は、原料ガス源がアンモニアを含むガスを供給する容器であり、吸着剤がアンモニアを吸着するアンモニア吸着剤であることが好ましい。

##### 【0010】

本発明の水素精製装置は、さらに、前記放電空間を加圧する加圧手段を備えることを特徴とする。

40

##### 【0011】

本発明はまた、水素精製方法を提供する。本発明の水素精製方法は、プラズマ反応容器と水素分離膜とによって規定される放電空間と、前記放電空間に収容された吸着剤と、前記水素分離膜によって前記プラズマ反応容器から区画されている水素流路と、を備える水素精製装置によって水素を精製する方法である。本発明の水素精製方法は、放電空間に水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を含有する原料ガスを供給する工程と、この水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を吸着剤に吸着させる工程と、放電空間に放電を発生させて、前記吸着剤に吸着されている物質を原子として吸着剤から脱着させる工程と、水素流路を減圧し、前記放電空間の水素原子が前記水素分離膜を透過さ

50

せる工程と、水素分離膜を透過した水素原子を、水素分子として水素流路へ導入する工程と、を備えていることを特徴とする。

【0012】

本発明の水素精製方法は、放電空間の出口における原料ガスの濃度を測定する工程と、原料ガスの濃度の測定値と基準値とを比較する工程と、原料ガスの濃度の測定値が基準値を上回ったときに、原料ガスの供給量を減少させる制御、水素流路を更に減圧する制御、および放電空間への印加電圧を上げる制御、から選択される一または複数の制御を行う工程を備えていることが好ましい。

【0013】

本発明の水素精製方法は、放電空間を加圧する工程を更に備えることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明の水素精製装置は、放電空間内に充填されている吸着剤が、供給された原料ガスを吸着する。原料ガスは、放電によって水素原子とその他の原子に分解するまで吸着剤に吸着された状態で放電空間に滞留するので、原料ガスのほぼ全量を水素原子と他の原子に分解することができる。水素分離膜が放電空間で生成された分解生成物のうち水素原子のみを透過するので、水素流路には原料ガスの供給量に応じた高純度の水素ガスが、高収率で導入される。結果として、本発明の水素精製装置は、原料ガスの供給量に応じた高純度の水素ガスを高収率で精製することができる。

【0015】

20

本発明の水素精製装置は、供給された原料ガスを放電空間でほぼ全量分解することで、原料ガスのまま装置外に排出されるガスの量を極めて少なくすることができる。このため、排出ガスに含まれる原料ガスの回収処理手段を簡素化できるか、もしくは排出ガスの処理手段が不要となる。

【0016】

本発明の水素精製装置は、充填する吸着剤の種類を変えることで、多様な原料ガスに対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の形態に従った水素精製装置1のブロック図である。

30

【図2】図2は、本発明の実施例1に従ったプラズマ反応容器2の縦断面図である。

【図3】図3は、実施例1の原料ガス流量と水素精製率の関係を示す図である。

【図4】図4は、実施例2の原料ガス流量と水素精製率の関係を示す図である。

【図5】図5は、実施例3の原料ガス流量と水素精製率の関係を示す図である。

【図6】図6は、実施例4の原料ガス流量と水素精製率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1は、本発明の水素精製装置1の主要な構成を模式的に示すブロック図である。図2は、好適な実施形態のプラズマ反応容器2の縦断面図を示す。以下、図1及び図2を参照しつつ、本発明の水素精製装置1の好適な実施形態を説明する。

40

【0019】

本発明の水素精製装置1は、原料ガス源9と、プラズマ反応容器2と、水素分離膜4と、水素流路5と、水素タンク16と、制御部15とを備えている。

【0020】

プラズマ反応容器2は、内部に発生した放電によって、収容した物質をプラズマにする。プラズマ反応容器2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することができる。プラズマ反応容器2の最も好ましい材料は、ガラスである。プラズマ反応容器2は、その内部に放電空間3を形成するか、または、他の部材と共に、放電空間3を規定する隔壁の一部を形成することが好ましい。放電空間3を規定する他の部材として、水素分離

50

膜4か、他の電極を用いることができる。

【0021】

水素原子だけを透過させることのできる水素分離膜4として、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。それ以外の水素分離膜4に適用可能な材料は、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)、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)、ジルコニウム(Zr)、タンタル(Ta)およびハフニウム(Hf)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ある。

10

【0022】

好ましいプラズマ反応容器2と水素分離膜4の配置の形態は、プラズマ反応容器2が閉鎖可能な空間を形成しており、プラズマ反応容器2の内部に水素分離膜4が水素流路5を規定するように収容されている形態である。言い換えれば、プラズマ反応容器2と水素分離膜4との間に放電空間3が形成されており、水素分離膜4によって、放電空間3の内部に水素流路5が区画形成されており、水素分離膜4の一方の面が放電空間3に曝され、他方の面が水素流路5に曝されている。

【0023】

電極7は、プラズマ反応容器2を隔てて水素分離膜4と対向する位置に配置されることが好ましい。図2に示したように、水素分離膜4が高電圧電源8に接続された場合は、水素分離膜4が高電圧電極として機能し、電極7はアースされて接地電極として機能する。電極7が高電圧電源8に接続された場合は、電極7が高電圧電極として機能し、水素分離膜4はアースされて接地電極として機能する。電極7と水素分離膜4との間の誘電体バリア放電によって、放電空間3の中の原料ガスを大気圧非平衡プラズマとすることができます。高電圧電源8は、高電圧電極に対して、両極性パルス波形を印加する事が好ましい。

20

【0024】

原料ガス源9は、水素分子および水素化物のいずれか一方または両方を含有する原料ガスを放電空間3に供給する。原料ガス源9は、タンク等の原料ガスの貯蔵容器であっても良いし、また原料ガスのパイプラインや輸送機器であっても良く、また、化学反応によって原料ガスを生成する製造装置であっても良い。原料ガス源9が供給する原料ガスとして、たとえば、水素と他の気体との混合ガス、アンモニア、尿素、メタン等の炭化水素系ガス、またはアンモニアと不活性ガスの混合ガスとすることができます。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ます。更には、アンモニアの一部を触媒によって分解したアンモニアと水素と窒素の混合ガスを用いることができる。原料ガス源9は、原料ガスの圧力を調節して供給することができる。

30

【0025】

原料ガス源9と放電空間3とは原料ガス流路11によって接続されている。原料ガス源9から放電空間3に至る経路上には、原料ガスの流量を制御するバルブ13を設けることができる。原料ガス源9から所定の圧力で原料ガス流路11に供給された原料ガスは、バルブ13によって流量が調整された状態で、放電空間3に供給される。

40

【0026】

放電空間3に充填される吸着剤6として、ゼオライト及び活性アルミナのいずれか一方または両方を用いることができる。原料ガスとして、水素分子またはアンモニアを主成分とするガスを用いた場合は、細孔径が0.2~0.8nm(2~8)であるゼオライトを用いることが好ましい。また、原料ガスとして、炭化水素系ガスを主成分とするガスを用いた場合は、細孔径が0.5~1.0nm(5~10)であるゼオライトを用いることが好ましい。

【0027】

放電空間3で生成されて水素分離膜4を透過することで高純度に精製された水素は、水

50

素流路 5 に導入され、さらに水素タンク 16 に導入される。精製した水素を水素流路 5 に導入するために、水素流路 5 上に減圧ポンプ 14 が設けられている。減圧ポンプ 14 によって、水素流路 5 内の圧力を制御することができる。

【0028】

放電空間 3 から排出される排気ガスは、排気ガス流路 12 を経由して排気処理装置 18 に導入される。排気処理装置 18 は、排気ガスに含まれる水素ガスの濃度と原料ガスの濃度を、放電空間 3 の出口のガス濃度として常時監視しており、排気ガスの成分によって、ガスの貯蔵、反応処理、原料ガスとしての再利用または放出のいずれかの処理を行う。

【0029】

より水素の精製率を高めるために、放電空間 3 を加圧する手段を設けることができる。  
ここでいう放電空間 3 を加圧するとは、放電空間 3 を大気圧よりも高い圧力に維持することをいう。従来、放電によって原料ガスをプラズマとするためには低圧にすることが好ましいとされてきた。しかし今回、吸着剤 6 に原料ガスを吸着させた状態で、放電空間 3 を加圧することにより、より高収率に水素ガスを精製できることが確認された。

10

【0030】

本実施形態における放電空間 3 を加圧する手段は、原料ガス流路 11 上に設けられたバルブ 13 と、追加で設けられた排気ガス流路 12 上のバルブ 19 である。バルブ 13 の開閉量を制御することで原料ガスの供給量を調整すると同時に、バルブ 19 の開閉量を制御することで排気ガスの流量を調整することで、放電空間 3 を大気圧よりも高い圧力に維持することができる。

20

【0031】

水素精製装置 1 によって水素を精製する方法について説明する。原料ガス源 9 から放電空間 3 に供給された原料ガスは、吸着剤 6 に吸着されて放電空間 3 に滞留する。電極 7 と水素分離膜 4 との間の放電によって、吸着剤 6 に吸着されている原料ガスがプラズマとなると、原料ガスの成分は吸着剤 6 から脱着する。原料ガスがプラズマとなって生成した水素原子は、水素流路 5 が減圧されていることによって水素分離膜 4 に吸着し、水素分離膜 4 の中を拡散しながら通過して水素流路 5 に到達し、再結合して水素分子となる。さらに、水素流路 5 から水素タンク 16 に導入される。放電空間 3 で、放電によって原料ガスはほぼ全量が分解され、水素のみが水素流路 5 に導入され、原料ガスの水素以外の成分は排気処理装置 18 によって排気される。

30

【0032】

本発明の水素精製装置 1 は、制御部 15 を備えている。制御部 15 は、制御線 21、22、23、24、25、26、27 によって、水素精製装置 1 の他の構成要素と相互接続されており、水素精製に関するデータを収集して稼働条件を制御する。制御部 15 が行う制御の内容は、以下のとおりである。

- 原料ガス源 9 から供給する原料ガスの流量の監視と制御。
- バルブ 13、19 の開閉量を操作することによる、放電空間 3 の圧力の制御。
- 高電圧電源 8 の印加電圧の制御。
- 減圧ポンプ 14 の圧力制御による、水素流路 5 の減圧の維持。
- 排気処理装置 18 に導入される排気ガスの成分の監視と、排気ガスの成分に基づいたフィードバック制御。
- 水素タンク 16 の残量の監視。

40

【0033】

特に、制御部 15 は、放電空間 3 の出口における原料ガスの濃度を監視して、予め記憶している基準値とを常時比較しており、排気ガスに含まれる原料ガスの濃度の測定値が基準値を上回ったときに、以下の一以上の制御を行う。

- 原料ガス源 9 に命令を出して原料ガスの供給量を減少させる。
- 減圧ポンプ 14 に命令を出して、水素流路 5 を更に減圧する。
- 高電圧電源の電圧を上げて、放電空間 3 の印加電圧を上げる。

【実施例】

50

## 【0034】

## (実施例1)

以下、本発明にかかる水素精製装置の好適な実施例について、図2及び図3を参照しつつ説明する。図2は、本発明の実施例に従ったプラズマ反応容器2の縦断面図である。円筒状の誘電体である石英ガラス製のプラズマ反応容器2の中に、パラジウム合金の薄膜を円筒形に成形した水素分離膜4が収容されている。本実施例の水素分離膜4は、支持体17によって支持された状態でプラズマ反応容器2に対して同心円状に配置されており、プラズマ反応容器2の内面と、水素分離膜4の外面との間に、放電空間3が規定されている。放電空間3は、原料ガス流路11と連通しており、原料ガス源9から原料ガスが供給される。また水素分離膜24の内側の円筒状の空間が水素流路5を形成しており、水素流路5が水素タンク16に連通している。

10

## 【0035】

放電空間3に、吸着剤6が充填されている。本実施例では、吸着剤6として、ペレット形状を有しており、平均細孔径が0.65nmである疎水性ゼオライト(HSZ(登録商標)成形体、HSZ-900、東ソー株式会社製)を使用した。

## 【0036】

プラズマ反応容器2の外側に接して、アースされている電極7が配置されている。本実施例では、高電圧電源8に水素分離膜4が接続されており、水素分離膜4が高電圧電極として機能する。高電圧電源8は、波形保持時間が10μs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4に供給する。水素分離膜4に高電圧が印加されると、プラズマ反応容器2の内面と水素分離膜4との間の放電空間3に、誘電体バリア放電が発生する。

20

## 【0037】

本実施例では、原料ガスとして純度99.9%の水素ガスを用いている。原料ガス源9から供給された原料ガスの中の水素分子は、吸着剤6に吸着されて放電空間3に滞留する。バルブ13とバルブ19の開閉量の制御により、放電空間3の圧力は、ゲージ圧力で100kPaに維持されている。

## 【0038】

水素分子は放電によって水素原子に分解され、水素分離膜4の表面に吸着し、水素分離膜4を通過して水素流路5から水素タンク16に導入される。水素原子を水素分離膜に吸着させて透過させるために、減圧ポンプ14は水素流路を減圧する。本実施例では、水素流路5は、ゲージ圧力で-50kPaから-90kPaに減圧されている。

30

## 【0039】

以下の表1に、本実施例の水素精製装置1を用いて、水素分子を含む原料ガスから水素を精製した結果を示す。本実施例では、原料ガスである純度99.9%の水素ガスの供給量を約1.0~5.0L/minまで変化させた。そして、原料ガスの供給量ごとに、水素分離膜4を通過して水素タンク16に導入される水素ガスの流量を測定し、原料ガスに含まれる水素の供給量(流量)に対する水素精製量の割合を、水素精製率(%)として算出した。

## 【表1】

40

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給流量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
99.9	5.00	3.72	74.5
99.9	3.05	3.05	100.0
99.9	1.02	1.02	100.0

## 【0040】

50

比較例として、吸着剤のゼオライトを除去した水素精製装置1を用い、実施例と同一の純度99.9%の水素ガスを同一の流量で供給して水素の精製を行った。そして実施例と同様に、水素分離膜4を通過して水素タンク16に導入される水素ガスの流量を測定し、水素精製量(L/min)とした。さらに、原料ガスに含まれる水素の流量に対する水素精製量の割合を、水素精製率(%)として算出した。結果を、以下の表2に示す。

【表2】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給流量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
99.9	5.00	0.67	13.4
99.9	3.00	0.55	18.3
99.9	1.00	0.51	51.0

## 【0041】

本実施例と比較例の水素精製率を比較したグラフを図3に示す。グラフの横軸に、原料ガスの供給流量を供給ガス流量として示す。実施例においても比較例においても、水素流路5に導入される水素ガスの純度は、99.999%以上と非常に高純度であり、水素の精製方法として有効であることが確認された。

20

## 【0042】

一方で、図3の比較結果から明らかであるように、本実施例の水素精製装置1は、放電空間3に吸着剤6を配置したことによって、原料ガスの供給量を増加させた場合であっても、吸着剤6のない比較例よりも常時高い収率で水素を精製することができた。特に、原料ガスの流量が3.0L/minまでの間では、ほぼ100%の精製率で高純度の水素ガスを得ることができてあり、より多量の水素の精製に適していることが確認された。

## 【0043】

また、本実施例では、原料ガスに含まれる水素が高い精製率で精製されて水素タンクに導入されるため、排気処理装置18には、極めてわずかな不純物が排気される。このため排気ガスの処理はほとんど不要となっている。

30

## 【0044】

## (実施例2)

本実施例では、原料ガスとして水素ガス75%と窒素ガス25%からなる混合ガスを用いて、水素を精製した。その他の水素精製装置1の構成と水素の精製工程の条件は同一であり、重複説明を割愛する。

## 【0045】

以下の表3に、本実施例の水素75%と窒素25%のガスの供給量を約1.0~5.0L/minまで変化させたときの、水素精製量と水素精製率を示す。

【表3】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
75	4.95	3.32	89.4
75	3.00	2.25	100.0
75	1.00	0.75	100.0

## 【0046】

比較例として、吸着剤のゼオライトを除去した水素精製装置1を用い、実施例と同一の

50

水素 75 %、窒素 25 %の原料ガスを供給して水素を精製した。原料ガスの供給量は、実施例と同様に、約 1.0 ~ 5.0 L / min まで変化させた。本比較例の水素精製量と水素精製率を、以下の表 4 に示す。

【表 4】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
75	5.00	0.6	16.0
75	3.00	0.49	21.8
75	1.00	0.45	60.0

## 【0047】

本実施例と比較例の水素精製率を比較したグラフを図 4 に示す。本実施例においても比較例においても、実施例 1 と同様に、水素流路 5 に導入される水素ガスの純度は、99.999 % 以上と非常に高純度であり、吸着剤の有無にかかわらず、水素の精製方法として有効であった。一方で、図 4 の比較結果から明らかであるように、本実施例の水素精製装置 1 は、水素と窒素の混合ガスを用いた場合であっても、原料ガスの供給量の増加にほぼ比例して常時高い収率で高純度の水素を精製することができた。すなわち、吸着剤 6 の効果は本実施例でも確認されており、水素精製装置 1 の構成がより多量の水素の製造に適していることが確認された。

20

## 【0048】

また、本実施例では、原料ガスに含まれる水素が高い精製率で精製されて水素タンクに導入されるため、排気処理装置 18 には、ほとんど窒素のみが排気される。窒素ガスはそのまま大気中に排出することが可能であり、排気ガスの処理はほとんど不要となっていた。また、排気ガスは高純度の窒素であるため、高純度窒素の精製装置としても機能する。

## 【0049】

## (実施例 3)

本実施例の水素精製装置 1 は、原料ガス源 9 に触媒を用いたアンモニア分解装置を適用した。原料ガス源 9 からは、水素ガス約 75 %、窒素ガス約 25 %、及び、1000 ppm のアンモニアを含む混合ガスを用いて、水素を精製した。その他の水素精製装置 1 の構成と水素の精製工程の条件は同一であり、重複説明を割愛する。

30

## 【0050】

以下の表 5 に、本実施例のアンモニア分解ガスの供給量を約 1.0 ~ 5.0 L / min まで変化させたときの、水素精製量と水素精製率を示す。

【表 5】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
75	5.00	2.99	79.7
75	3.00	2.03	90.1
75	1.00	0.68	90.1

## 【0051】

比較例として、吸着剤のゼオライトを除去した水素精製装置 1 を用い、実施例と同一のアンモニア分解ガスを原料ガスとして供給して水素を精製した。原料ガスの供給量は、実施例と同様に、約 1.0 ~ 5.0 L / min まで変化させた。本比較例の水素精製量と水素精製率を、以下の表 6 に示す。

50

【表 6】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
75	5.00	0.30	8.0
75	3.14	0.65	27.6
75	1.12	0.77	91.7

## 【0052】

10

本実施例と比較例の水素精製率を比較したグラフを図5に示す。本実施例においても比較例においても、実施例1と同様に、水素流路5に導入される水素ガスの純度は、99.999%以上と非常に高純度であり、吸着剤の有無にかかわらず、水素の精製方法として有効であった。

## 【0053】

本実施例では、水素精製装置1の水素精製率が、原料ガスの供給量の増加に応じて、90%から79%まで変化し、アンモニアの存在が精製率に影響している可能性が考えられた。しかしながら、吸着剤6のない場合と比較すると、流量が多い場合の精製量と精製率の効果は、非常に高く、水素精製装置1の構成がより多量の水素の製造に適していることが、アンモニア分解ガスを用いる場合でも確認された。

20

## 【0054】

## (実施例4)

本実施例では、原料ガスとして純度99.9%の水素ガスを用いている。また、バルブ13とバルブ19の開閉量の制御により、放電空間3の圧力は、ゲージ圧力で200kPaに加圧した状態で維持されている。その他の構成については、他の水素精製装置1の構成と水素の精製工程の条件は同一であり、重複説明を割愛する。

## 【0055】

以下の表7に、本実施例の水素ガスの供給量を約1.0~7.0L/minまで変化させたときの、水素精製量と水素精製率を示す。

【表7】

30

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給流量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
99.9	7.00	6.43	91.9
99.9	6.00	5.99	99.9
99.9	5.00	5.00	100.0
99.9	3.00	3.00	100.0
99.9	1.00	1.00	100.0

## 【0056】

比較例として、吸着剤のゼオライトを除去した水素精製装置1を用い、実施例と同一の水素ガスを原料ガスとして供給して水素を精製した。原料ガスの供給量は、約1.0~5.0L/minまで変化させた。本比較例の水素精製量と水素精製率を、以下の表8に示す。吸着剤を充填していない水素精製装置1に、加圧した状態の原料ガスを供給すると、原料ガスがプラズマとならず、原料ガスから水素原子は得られなかった。このため、比較例では、水素流路に水素が導入されず、水素を精製することができなかった。

【表8】

原料ガス水素濃度 %	原料ガス供給流量 L/min	水素精製量 L/min	水素精製率 %
99.9	5.00	0.00	0.00
99.9	3.00	0.00	0.00
99.9	1.00	0.00	0.00

## 【0057】

10

本実施例と比較例の水素精製率を比較したグラフを図6に示す。本実施例では、原料ガスの流量を7.0 L/minまで上げても、水素精製率が91%以上であり、極めて高い効率で水素を精製することが確認された。放電空間を加圧した状態に維持することが、本発明の水素精製装置および水素精製方法で好ましいことが、確認された。

## 【0058】

20

実施例で説明した水素精製装置1の構成は、適宜変更が可能である。吸着剤6は、ペレット状、粉末状、その他、放電空間3に充填可能な形態であれば良く、原料ガスの種類によって選択することができる。プラズマ反応容器2の変形例として、放電空間3が内部に形成された箱状、あるいは平板上の誘電体を適用することができる。この場合、水素分離膜4が放電空間3を覆い、その上に別体の容器として水素流路5を設けることができる。

## 【符号の説明】

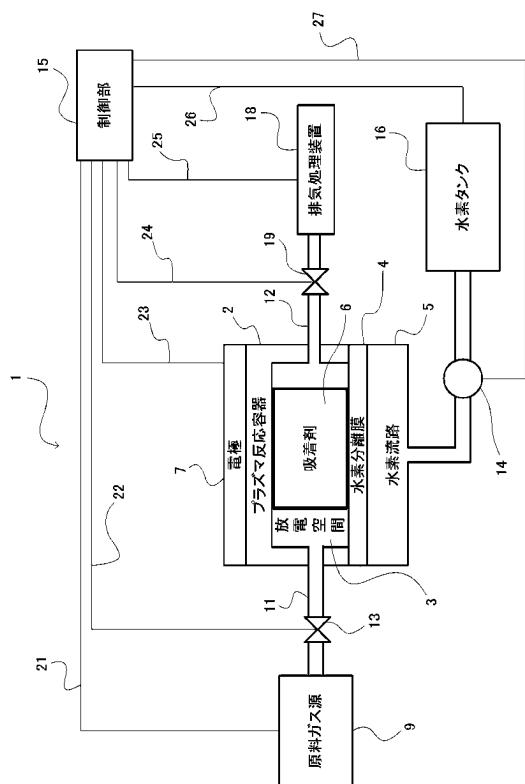
## 【0059】

- 1 水素精製装置
- 2 プラズマ反応容器
- 3 放電空間
- 4 水素分離膜
- 5 水素流路
- 6 吸着剤
- 7 電極
- 8 高電圧電源
- 9 原料ガス源
- 11 原料ガス流路
- 12 排気ガス流路
- 13、19 バルブ
- 14 減圧ポンプ
- 15 制御部
- 16 水素タンク
- 17 支持体
- 18 排気処理装置
- 21、22、23、24、25、26、27 制御線

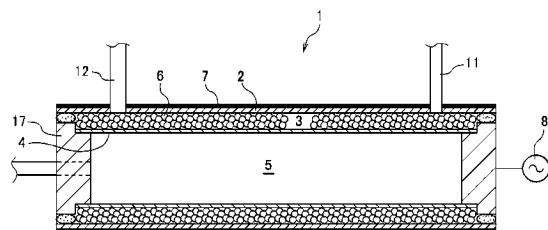
30

40

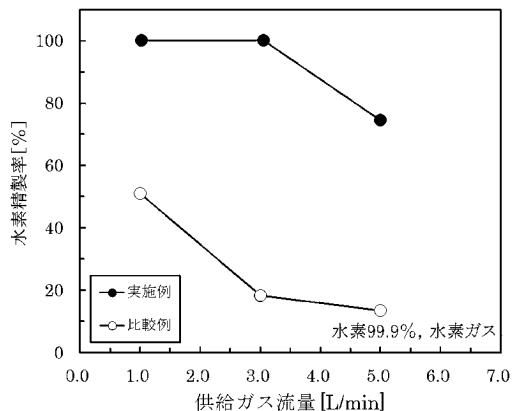
【図 1】



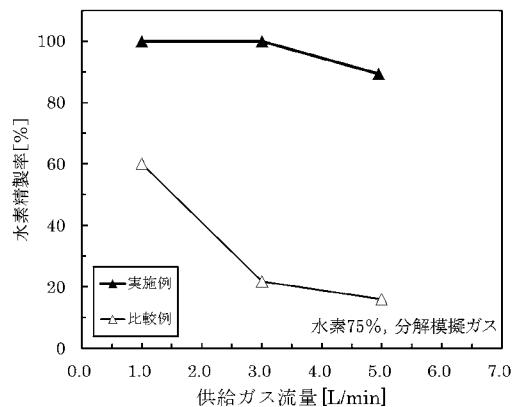
【図 2】



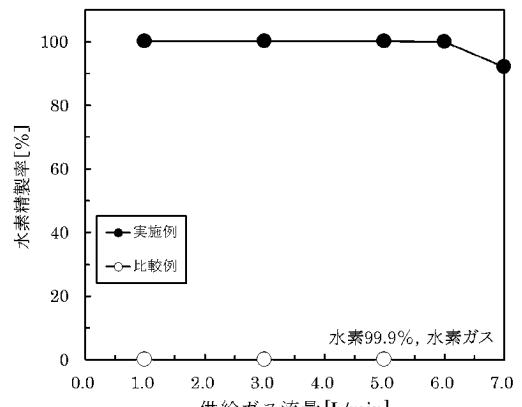
【図 3】



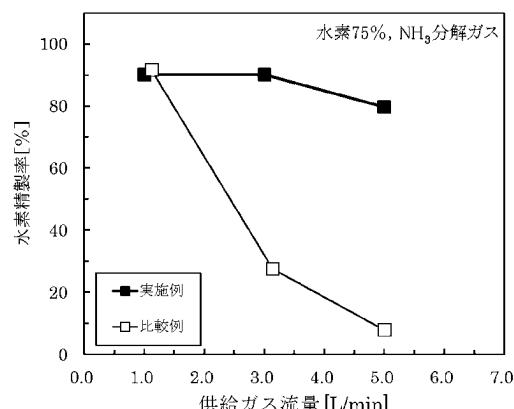
【図 4】



【図 6】



【図 5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 早川 幸男  
岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内

審査官 印出 亮太

(56)参考文献 特許第6241803(JP, B1)  
特開2005-313108(JP, A)  
特開2006-312133(JP, A)  
特開平05-184852(JP, A)  
特許第6241804(JP, B1)  
特開平11-285613(JP, A)  
特開2015-186769(JP, A)  
特開2003-154235(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00  
B01D 53/22  
B01D 61/00 - 71/82