

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年9月13日 (13.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/102278 A1

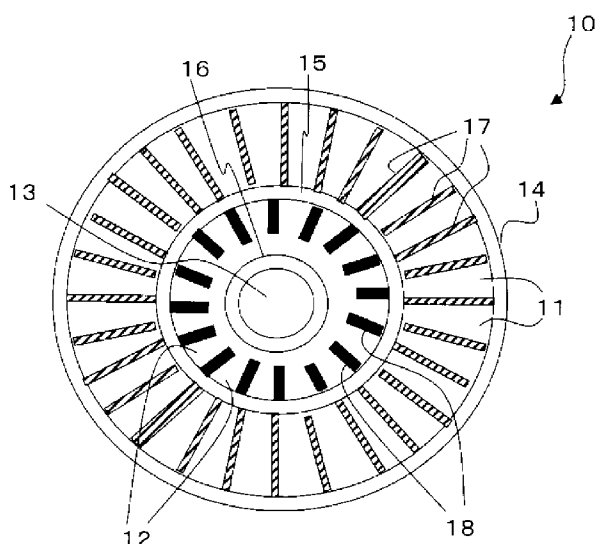
- (51) 国際特許分類:  
C01B 3/00 (2006.01) F17C 11/00 (2006.01)  
C01B 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/050057
- (22) 国際出願日: 2007年1月9日 (09.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-059027 2006年3月6日 (06.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
フレイン・エナジー (HREIN ENERGY, INC.) [JP/JP];  
〒0600002 北海道札幌市中央区北2条西2丁目29番  
2号 UENOビル5F Hokkaido (JP). 株式会社アル  
ミ表面技術研究所 (ALUMI SURFACE TECHNOLO-  
GIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3020034 茨城県取手市戸頭  
9丁目18番3号 Ibaraki (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 市川 勝 (ICHIKAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒  
1670031 東京都杉並区本天沼2丁目25番17号  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田邊 克守 (TAN-  
ABE, Katsumori) [JP/JP]; 〒0600002 北海道札幌市  
中央区北2条西2丁目29番2号 UENOビル5F 株  
式会社フレイン・エナジー内 Hokkaido (JP). 櫻元 正  
(SAKURAMOTO, Tadashi) [JP/JP]; 〒0600002 北海道

- 札幌市中央区北2条西2丁目29番2号 UENOビ  
ル5F 株式会社フレイン・エナジー内 Hokkaido (JP).  
菊池 哲 (KIKUCHI, Tetsu) [JP/JP]; 〒3020034 茨城県  
取手市戸頭9丁目18番3号 株式会社アルミ表面技  
術研究所内 Ibaraki (JP). 三田 幸満 (MITA, Yukimitsu)  
[JP/JP]; 〒3020034 茨城県取手市戸頭9丁目18番  
3号 株式会社アルミ表面技術研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アイアット国際特許業務法人 (IAT WORLD  
PATENT LAW FIRM); 〒1631127 東京都新宿区西新  
宿6丁目2番1号新宿スクエアタワー27階 Tokyo  
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

[ 続葉有 ]

(54) Title: HYDROGEN GENERATOR AND HYDROGENATION APPARATUS

(54) 発明の名称: 水素発生装置および水素添加反応装置



(57) Abstract: The efficiency of dehydrogenation or hydrogenation is heightened. A hydrogen generator is provided which generates hydrogen by the dehydrogenation of an organic hydride in the presence of a catalyst. The hydrogen generator has a reaction vessel (10) of a multitubular structure which has a region (12) which receives a fuel for generating heat necessary for the dehydrogenation and has a combustion catalyst for use in burning the fuel and a region (11) having a dehydrogenation catalyst necessary for the dehydrogenation, the regions (12) and (11) adjoining each other through a wall in the radial directions. Also provided is a hydrogenation apparatus which synthesizes an organic hydride by the hydrogenation reaction of an unsaturated hydrocarbon with hydrogen in the presence of a catalyst. The hydrogenation apparatus has a reaction vessel (10) of a multitubular structure which has a region (12) for removing the heat generated by the hydrogenation and a region (11) having a hydrogenation catalyst necessary for the hydrogenation, the regions (12) and (11) adjoining each other through a wall in the radial directions.

[ 続葉有 ]

WO 2007/102278 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、脱水素反応、又は水素添加反応の効率を高めることを目的とする。

本発明の水素発生装置は、触媒存在下における有機ハイドライドの脱水素反応により水素を発生させる水素発生装置であって、脱水素反応に必要な熱を発生するための燃料を供給する領域であって、その燃料の燃焼に利用される燃焼用触媒を有する領域（12）と、脱水素反応に必要な脱水素触媒を有する領域（11）とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器（10）を有する水素発生装置である。

本発明の水素添加反応装置は、触媒存在下における不飽和炭化水素と水素との水素添加反応で有機ハイドライドを合成する水素添加反応装置であって、水素添加反応で発生する熱を除去する領域（12）と、その水素添加反応に必要な水素化触媒を有する領域（11）とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器（10）を有する水素添加反応装置である。

## 明 細 書

### 水素発生装置および水素添加反応装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機ハイドライドの脱水素反応により水素を発生させる水素発生装置、および不飽和炭化水素の水素添加反応で有機ハイドライドを合成することにより水素を貯蔵する水素添加反応装置に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、化石燃料の消費に伴い発生する公害および温暖化や、原子力エネルギーの利用に伴う被爆リスクを低減するべく、水素エネルギーが注目を集めている。水素は、水の電気分解により生成できるため、地球上にはほぼ無尽蔵に存在すると言っても良い。また、燃焼後に二酸化炭素を発生させないクリーンなエネルギー源でもある。このような点が、水素が注目を集める主な理由である。

[0003] ところで、水素を利用するには、水素を安全かつ効率よく貯蔵する必要がある。現在、実用化されている水素貯蔵方法としては、例えば、高圧ボンベ内に気体として封入する方法、水素貯蔵合金内部に貯蔵する方法、液体水素として貯蔵する方法などが挙げられる。

[0004] しかし、これらの方法により水素を貯蔵する場合、莫大な設備投資が必要であったり、水素の貯蔵能力が低い等の問題があり、いずれの方法も、エネルギー源として水素を利用するには利用困難である。

[0005] 一方、同じ炭素数を有する環状炭化水素として、ベンゼンとシクロヘキサンが知られている。前者のベンゼンは、炭素同士の結合が部分的に二重結合となっている不飽和炭化水素であるのに対し、後者のシクロヘキサンは、炭素同士の結合に二重結合を持たない飽和炭化水素である。このため、ベンゼンに水素を付加させると、シクロヘキサンが得られ、シクロヘキサンから水素の一部を除くと、ベンゼンが得られる。同様に、ナフタレンの水素添加反応によりデカリンが得られ、デカリンの脱水素反応によりナフタレンが得られる。以後、飽和炭化水素のように、脱水素反応により水素を外部に供給可能な有機化合物を、「有機ハイドライド」と称する。このように、これらの炭

化水素の水素添加反応と脱水素反応とを利用することにより、水素の貯蔵および供給が可能となる。かかる水素の貯蔵あるいは供給の技術は、自動車の動力、発電に期待されている(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1:特開2002-187702号公報(要約書など)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記のシクロヘキサン、デカリン等の有機ハイドライドと、ベンゼン、ナフタレン等の不飽和炭化水素との間における脱水素反応および水素添加反応を利用した水素の供給および貯蔵を実用化するには、さらに反応効率を向上させ、効率よく水素を供給および貯蔵することが望まれている。特に、脱水素反応に必要なエネルギーあるいは水素添加反応で得られるエネルギーを効率的に利用する必要がある。

[0007] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、脱水素反応あるいは水素添加反応の効率を高めることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明は、触媒存在下における有機ハイドライドの脱水素反応により水素を発生させる水素発生装置であって、脱水素反応に必要な熱を発生するための燃料を供給する領域であってその燃料の燃焼に利用される燃焼用触媒を有する領域と、上記脱水素反応に必要な脱水素触媒を有する領域とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器を有する水素発生装置としている。有機ハイドライドの脱水素反応は、極めて大きな吸熱反応であり、通常の充填式反応器では、反応に必要なエネルギーを供給することが困難とされている。本発明の水素発生装置を採用すると、燃料の燃焼により発生したエネルギーは他方の領域の脱水素触媒に直接伝達され、エネルギーの利用効率が極めて高く、その上、水素発生速度をより大きくすることができる。

[0009] また、別の本発明は、先の発明における燃焼用触媒および脱水素触媒の内の少なくともいずれか1つの触媒を、反応器内の壁面に担持した水素発生装置としている。このため、壁面を通じて燃焼触媒からの熱が、直接、触媒に伝わる。したがって、水素発生速度をより大きくすることができる。

- [0010] また、別の本発明は、先の発明における壁面を、フィン、ひだ、格子またはハニカム形状の部材の壁面とした水素発生装置としている。このため、触媒を担持する単位体積あたりの面積が大きくなり、反応効率をより高めることができる。
- [0011] また、別の本発明は、先の各発明における燃焼触媒および脱水素触媒の内の少なくともいずれか1つの触媒を、陽極酸化処理によるアルミニウム化合物に担持した水素発生装置としている。このため、熱伝導性の良い触媒担持体ができる。さらに、熱伝導性の良いアルミニウムを、各領域の壁面若しくはフィンに使用することにより、発熱領域の熱を速やかに吸熱領域に伝えることができる。
- [0012] また、別の本発明は、先の各発明における燃料を、脱水素反応による生成物とする水素発生装置としている。このため、外部から供給する燃料を少なくあるいは全く使用せずに、原料の反応生成物を利用した自給的水素発生を実現できる。
- [0013] 別の本発明は、触媒存在下における不飽和炭化水素の水素添加反応から有機ハイドライドを合成することにより水素を貯蔵するための水素添加反応装置であって、水素添加反応で生じる熱を除去する領域と、水素添加反応に必要な水素化触媒を有する領域とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器を有する水素添加反応装置としている。水素貯蔵のための不飽和炭化水素の水素添加反応は、大きな発熱反応であると共に平衡反応であり、温度が上昇すると反応率は低下する。本発明の水素添加反応装置を採用すると、反応温度の上昇が制御され、水素添加反応の効率が向上し、水素添加反応速度をより大きくすることができる。
- [0014] また、別の本発明は、先の発明における水素化触媒を反応器内の壁面に担持した水素添加反応装置としている。このため、壁面を通じて水素添加反応で発生した熱が直ちに除去される。したがって、水素添加反応速度をより大きくすることができる。
- [0015] また、別の本発明は、先の発明における壁面を、フィン、ひだ、格子またはハニカム形状の部材の壁面とする水素添加反応装置としている。このため、触媒を担持する単位体積あたりの面積が大きくなり、反応効率をより高めることができる。
- [0016] また、別の本発明は、先の各発明における前記水素化触媒を、陽極酸化処理によるアルミニウム化合物に担持した水素添加反応装置としている。このため、熱伝導性の高い触媒担持体ができる。さらに、熱伝導性の良いアルミニウムを、各領域の壁面

若しくはフィンに使用することにより、一方の領域の熱を速やかに他方の領域に伝えることができる。

### 発明の効果

[0017] 本発明によれば、脱水素反応あるいは水素添加反応の効率を高めると共に全体のエネルギー効率を上げることができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係る水素発生装置の好適な実施の形態を模式的に示す図である。

[図2]図1に示す反応器を模式的に示す斜視図である。

[図3]図2に示す反応器をA面で切断した際の断面Bを示す図である。

[図4]本発明に係る水素添加反応装置の好適な実施の形態を模式的に示す図である。

### 符号の説明

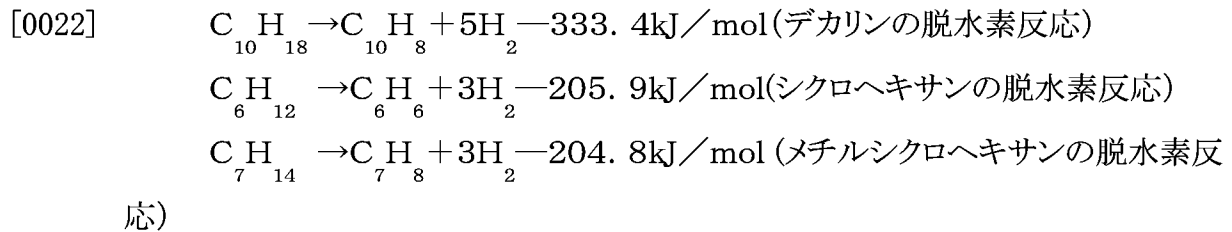
- [0019] 1 水素発生装置  
10 反応器  
11 外側領域(領域)  
12 内側領域(領域)  
17 フィン  
18 フィン  
40 水素添加反応装置

### 発明を実施するための最良の形態

[0020] (1. 水素発生装置)

以下、本発明に係る水素発生装置の好適な実施の形態について、図面に基づいて詳細に説明する。

[0021] まず、本発明に係る水素発生装置における脱水素反応について簡単に説明する。次に示す3種類の反応式は、有機ハイドライドの脱水素反応を示す式の一例である。これらの反応式に示すように、有機ハイドライドからの水素の脱離によって、不飽和炭化水素が生成する。



[0023] 有機ハイドライドのように、脱水素反応により、それ自身の炭素同士の結合の一部または全部が二重結合若しくは三重結合に変わり、外部に水素を放出する化合物を利用することによって、水素発生装置を構築することができる。

[0024] 図1は、本発明に係る水素発生装置の好適な実施の形態の構成を模式的に示す図である。本図は、水素発生装置の一形態を示すものであって、これらに限定されるものではない。

[0025] 本発明の実施の形態に係る水素発生装置1は、有機ハイドライドの一例であるメチルシクロヘキサン(図1では、「OHY」と示す。)の脱水素反応の場となる反応器10を備えている。反応器10は、縦長の筒形状を有し、その径方向に三重に管を重ねた三重管構造を有している。反応器10の最も内側の管は、燃料(図1では、「FU」と示す。)と空気の混合物の燃焼により生成した排ガスの通路13である。燃料には、都市ガス、LPG、灯油等も含まれる。通路13の上方および下方は、ともに開口部となっている。排ガスは、通路13の上方から下方に向かって流れ、反応器10から排出される。

[0026] 通路13の外側には、通路13よりも径の大きい管が配置されている。この管と通路13の外壁に挟まれた領域は、燃料と空気との混合物が導入されて燃焼する領域(この実施の形態では、「内側領域」と称する。)12となっている。内側領域12は、反応器10の下方側面と通路13の上方に繋がっている。反応器10の下方側面には、内側領域12に繋がる1つ若しくは複数の口が設けられている。図1では、2つの口のみを示しているが、1つあるいは3つ以上としても良い。燃料と空気は、反応器10の下方側面から内側領域12に入り、そこで燃焼する。燃焼により生成した排ガスは、通路13の上方から入り、反応器10の外部へと流れる。

[0027] 内側領域12よりさらに外側には、反応器10の外壁を兼ねる管が配置されている。この管の内壁と内側領域を構成する管の外壁とに挟まれた領域は、メチルシクロヘキサンの脱水素反応によりトルエン(図1では、「TL」と示す。)と水素が生成する領域(

この実施の形態では、「外側領域」と称する。)11となっている。外側領域11は、反応器10の下方側面と反応器10の上方に繋がっている。反応器10の下方側面には、外側領域11に繋がる1つ若しくは複数の口が設けられている。図1では、2つの口のみを示しているが、1つあるいは3つ以上としても良い。メチルシクロヘキサンは、反応器10の下方側面から外側領域11に入り、そこで脱水素される。脱水素反応により生成したトルエンと水素は、外側領域11の上方に向かって流れ、反応器10上部から外部に排出される。反応器10の構造のさらなる詳細については、後述する。

[0028] 反応器10内の脱水素反応に必要な熱エネルギーは、燃料を加熱して燃焼触媒にこれを供給することによって得られる。その燃料は、ポンプ20aにより、流路切り替えバルブ21、熱交換器22、熱交換器23へと送られて、その後、加熱手段の一例である電気ヒータ24で加熱される。一方、ブローア25から、燃料混合用の空気(以後、単に、「空気」という。図1では、「AR」と示す。)が熱交換器26に送られ、空気はさらにその後に加熱手段の一例である電気ヒータ27で加熱され、混合器28内で前述の燃料と混合される。混合器28には、加熱手段の一例である電気ヒータ29が備えられている。このため、燃料と空気の混合物は、混合器28内で十分に加熱される。混合器28で混合された燃料と空気の混合物は、反応器10の下方側面に設けられた複数の口(燃料導入口)から、反応器10内の内側領域12に導かれる。尚、ここでの加熱手段の一例として挙げている電気ヒータは主に起動時に利用するものであり、定常運転時には、熱エネルギーの自給が可能のため必ずしも利用する必要はない。

[0029] 熱交換器22は、反応器10においてメチルシクロヘキサンの脱水素反応により生成したトルエンと水素の混合物と燃料との間で熱を交換する場である。ここで、燃料は、トルエンと水素の混合物から熱をもらうことにより、予備加熱される。一方、トルエンと水素の混合物は、燃料に熱を奪われて、冷却される。また、熱交換器23は、燃料と空気の混合物の燃焼により発生する排ガスと燃料との間で熱を交換する場である。ここで、燃料は、排ガスから熱をもらうことにより、予備加熱される。一方、排ガスは、燃料に熱を奪われて、冷却される。熱交換器26は、燃料と空気の混合物の燃焼により発生する排ガスと燃料混合用の空気との間で熱を交換する場である。ここで、空気は、排ガスから熱をもらうことにより、予備加熱される。一方、排ガスは、空気に熱を奪わ

れて、冷却される。

- [0030] 反応器10内にて脱水素されるメチルシクロヘキサンは、ポンプ20bにより、熱交換器30、熱交換器31へと送られる。メチルシクロヘキサンは、その後、加熱手段の一例である電気ヒータ32で加熱され、反応器10の下方側面に設けられた複数の口(原料導入口)から、外側領域11に送られる。
- [0031] 熱交換器30は、燃料と空気の混合物の燃焼により発生する排ガスと原料との間で熱を交換する場である。ここで、原料は、排ガスから熱をもらうことにより、予備加熱される。一方、排ガスは、原料に熱を奪われて、冷却される。その後、排ガスは、外部に排出される。また、熱交換器31は、反応器10においてメチルシクロヘキサンの脱水素反応により生成したトルエンと水素の混合物と原料との間で熱を交換する場である。ここで、原料は、トルエンと水素の混合物から熱をもらうことにより、予備加熱される。一方、トルエンと水素の混合物は、原料に熱を奪われて、冷却される。
- [0032] トルエンと水素の混合物は、熱交換器31、熱交換器22、熱交換器33を順に通って、反応物容器35に入る。反応物容器35内に入った水素は、熱交換器34を通して、反応物容器35の外部へと送られる。熱交換器33は、トルエンと水素の混合物と、冷却水(図1では、「CW」と示す。)との間で熱を交換する場である。ここで、トルエンと水素の混合物は、冷却水に熱を奪われて、冷却されてから、反応物容器35に入る。熱交換器34は、水素と冷却水との間で熱を交換する場である。ここで、水素は、冷却水に熱を奪われて、冷却されてから外部に排出される。
- [0033] 反応物容器35の底部とポンプ36、ポンプ36と流路切り替えバルブ21は、それぞれ繋がれており、反応物容器35内のトルエンは、流路切り替えバルブ21から熱交換器22、熱交換器23、混合器28を経て、反応器10の燃料導入口に送ることができる。これにより、脱水素反応により得られたトルエンを、燃料として使用することができ、外部からの燃料は、脱水素反応の初期のみ使用し、その後、トルエンを燃料に使用することにより、コストパフォーマンスの高い水素発生を実現することができる。すなわち、外部から脱水素反応に必要な熱量を確保することを目的とした燃料を少なくあるいは全く使用せずに、原料の反応生成物を利用した自給的水素発生を実現できる。外部から反応器10への燃料の供給と、反応器10へのトルエンの供給とは、流路切り

替えバルブ21により容易に切り替え可能である。なお、外部から反応器10への燃料の供給と、反応器10へのトルエンの供給とを完全に切り替えるのではなく、流量調節器を使用して、外部の燃料とトルエンの各流量比を調整するようにしても良い。

[0034] 図2は、反応器10の模式的な斜視図である。図3は、図2に示すA面で反応器10を切断したときの断面Bを示す図である。

[0035] 図3に示すように、反応器10は、反応器10の外壁を兼ねる最も大径の管14と、管14より小径の管15と、管15より小径の管16とを同心状に重ね合わせて備えた三重構造の容器である。管14と管15との間の領域は、メチルシクロヘキサンの脱水素反応によりトルエンと水素を生成する外側領域11である。外側領域11には、管14から管15に向かう方向に配置される複数のフィン17が設けられている。管15と管16との間の領域は、燃料(トルエンを燃料とする場合も含む)と空気の混合物を導入する内側領域12である。内側領域12には、管15から管16に向かう方向に延出配置される複数のフィン18が設けられている。

[0036] フィン17およびフィン18は、触媒担持体あるいは触媒担持体を外面に付けた部材である。触媒担持体は、好ましくは、アルミニウムの陽極酸化処理によって作製される酸化アルミニウムである。フィン17には、燃料と空気の混合物の燃焼に必要な燃焼触媒が担持されている。フィン18には、メチルシクロヘキサンの脱水素反応に必要な脱水素触媒が担持されている。脱水素触媒としては、例えば、白金が好適である。酸化アルミニウム製の触媒担持体は、耐熱性の高い触媒担持体である。さらに、フィン17、18が熱伝導性の良いアルミニウム製であるため、内側領域12の熱を速やかに外側領域11に伝えることができる。

[0037] 燃料と空気の混合物が燃焼触媒を利用して燃焼すると、その熱が外側領域11のフィン17に伝達し、フィン17の表面に担持された脱水素触媒の温度が上昇する。メチルシクロヘキサンは、温度上昇した脱水素触媒表面にて脱水素を起こし、トルエンと水素が生成する。脱水素触媒の温度は、有機ハイドライドの種類により異なるが、メチルシクロヘキサンを用いる場合には、約270~400℃、好ましくは約285~370℃の範囲にするのが良い。上記のように、燃料の燃焼と、有機ハイドライドの脱水素反応を、それぞれ隣接する領域(内側領域12および外側領域11)にて行わせることに

より、脱水素反応の効率およびエネルギーの利用効率を高め、もって、単位時間当たりの水素発生量(水素発生速度)を高めることができる。

[0038] なお、外側領域11に、フィン17以外の形態を有する触媒担持体を配置しても良い。例えば、管14または15の表面にひだを形成し、そのひだに脱水素触媒を担持しても良い。また、外側領域11に、格子またはハニカム形状の部材を配置し、それら各壁面に脱水素触媒を担持しても良い。同様に、管15または16の表面にひだを形成し、そのひだに燃焼触媒を担持しても良い。また、内側領域12に、格子またはハニカム形状の部材を配置し、それら各壁面に燃焼触媒を担持しても良い。このように、フィン17, 18、ひだ、格子またはハニカム形状の部材を採用すると、触媒を担持する単位体積あたりの面積が大きくなり、反応効率をより高めることができる。内側領域12も同様に、フィン17以外の形態を有する触媒担持体を配置しても良い。

[0039] 以上説明したように、内側領域12と、その内側領域12と壁を隔てた外側にあつて脱水素反応に必要な脱水素触媒を有する外側領域11とを備えた三重管構造の反応器10を採用すると、燃料の燃焼により発生した熱により、外側領域11の脱水素触媒がすぐに加熱され脱水素反応の効率がすぐに上昇し、水素発生速度をより大きくすることができる。また、燃焼用触媒および脱水素触媒を、反応器10内のフィン17, 18に担持しているため、フィン17, 18の壁面を通じて熱がガス境膜抵抗無しに直接脱水素触媒に伝わる。したがって、エネルギー利用効率が極めて高く、水素発生速度をより大きくすることができる。

[0040] 表1は、メチルシクロヘキサンの供給量を変化させ、各供給量における水素発生量を調べた結果を示す。

[0041] [表1]

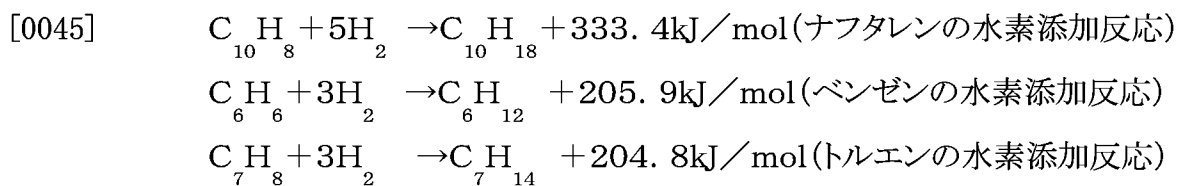
原料供給量 (ml/min)	水素発生量 (NL/min)	転化率 (%)
10	5.2	98
30	13.4	85
40	14.3	68

[0042] 表1に示すように、メチルシクロヘキサンの供給量を増やすと、水素発生速度が高くなる結果が得られた。

[0043] (2. 水素添加反応装置)

次に、本発明に係る水素添加反応装置の好適な実施の形態について、図面に基づいて詳細に説明する。

[0044] まず、本発明に係る水素添加反応装置における水素添加反応について簡単に説明する。次に示す3種類の反応式は、不飽和炭化水素の水素添加反応を示す式の一例である。これらの反応式に示すように、不飽和炭化水素の水素添加によって、有機ハイドライドが生成する。同時に大きな発熱を伴う。



[0046] 不飽和炭化水素のように、水素添加反応により水素を分子レベルで貯蔵する化合物を利用することによって、水素を大量に、かつ安全に貯蔵することができる。

[0047] 図4は、本発明に係る水素添加反応装置の好適な実施の形態の構成を模式的に示す図である。

[0048] 本発明の実施の形態に係る水素添加反応装置40は、不飽和炭化水素の一例であるトルエン(図4では、「TL」と示す。)の水素添加反応の場となる反応器10を備えている。反応器10は、縦長の筒形状を有し、その径方向に三重に管を重ねた三重管構造を有している。反応器10の最も内側の管は、冷却用空気あるいは冷却水の通路13である。通路13の上方および下方は、ともに開口部となっている、加温された空気あるいは水は、通路13の上方から下方に向かって流れ、反応器10から排出される。トルエンは、反応器10の外側領域11にて水素添加反応を起こし、有機ハイドライドの一例であるメチルシクロヘキサン(図4では、「OHY」と示す。)となって、反応器10の外に移動し、反応生成物容器35に入る。

[0049] トルエンに水素を添加させる場合には、反応器10内の水素添加触媒の温度を70～250℃の範囲にするのが好ましい。水素添加反応は発熱反応であるため、250℃を超える温度になると、水素添加反応が抑制され逆に脱水素反応が優勢となり、トル

エンからメチルシクロヘキサンへの転化率が低下する。したがって、水素添加触媒の温度を70～250℃の範囲に維持するのが良い。より好ましい温度は、80～200℃の範囲である。

- [0050] 水素添加反応装置40の構成は、前述の水素発生装置1の構成と多くの共通部分を有するので、同じ符号で示すと共に、その説明を省略する。
- [0051] 水素添加反応装置40において、水素発生装置1と異なる主な点は、トルエンが反応器10内に入る前に水素と混合される点と、反応生成物容器35から排出される物質が、反応しきれなかった余剰の水素を含む点である。図4では、トルエンと水素とが混合される場所は、熱交換器30と熱交換器31との間であるが、熱交換器30よりも上流側若しくは熱交換器31より下流側であっても良い。
- [0052] 内側領域12と、その内側領域12と壁を隔てた外側にあつて水素添加反応に必要な水素添加触媒を有する外側領域11とを備えた三重管構造の反応器10を採用すると、発生した熱が直ちに除かれ、反応の効率が上昇し、水素添加反応速度をより大きくすることができる。また、冷却用空気(または冷却用水)および水素添加触媒を、反応器10内のフィン17, 18に接触するようにしているため、フィン17, 18の壁面を通じて水素添加触媒から熱がすぐに除去される。したがって、水素添加反応速度および転化率をより大きくすることができる。
- [0053] フィン17, 18、あるいはフィン17, 18以外のひだ、格子若しくはハニカム形状の部材を採用すると、冷却面積および触媒を担持する単位体積あたりの面積が大きくなり、反応効率をより高めることができる。また、酸化アルミニウム製の触媒担持体は、耐熱性の高い触媒担持体である。さらに、フィン17, 18が熱伝導性の良いアルミニウム製であるため、内側領域12と外側領域11との熱移動速度を大きくすることができる。
- [0054] 以上、本発明に係る水素発生装置および水素添加反応装置の各実施の形態について説明したが、本発明は、上記各実施の形態に限定されることなく、種々変形を施して実施可能である。
- [0055] 触媒担持体は、酸化アルミニウム以外に、酸化ジルコニウム、窒化珪素等の材料で製造された部材であっても良い。また、触媒担持体に担持される触媒は、白金触媒以外に、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、レニウム、ニッケル、モリブデン、タングス

テン、ニテニウム、バナジウム、オスミウム、クロム、コバルトまたは鉄のいずれかあるいはこれらの任意の組み合わせであっても良い。

[0056] また、反応器10は、三重管構造を有しているが、2重あるいは4重以上の多重管構造を有していても良い。また、上述の各実施の形態と逆に、脱水素反応若しくは水素添加反応の起きる領域を内側領域に、当該内側領域と壁を隔てて隣接する領域を外側領域にしても良い。さらに、本反応器を多数並列に組み合わせた構造にしても良い。

#### 産業上の利用可能性

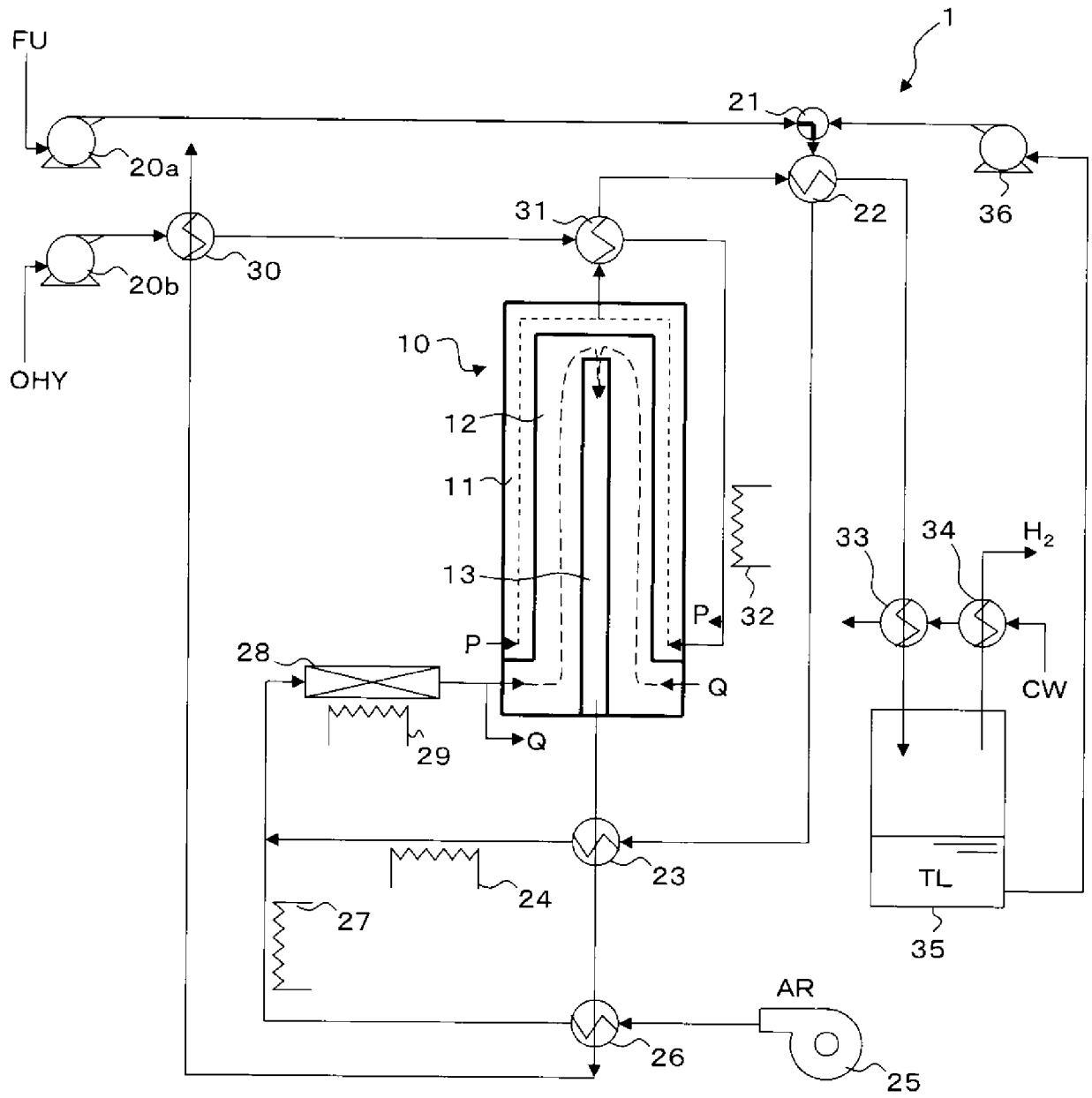
[0057] 本発明は、水素を使用または貯蔵する産業に利用可能である。

## 請求の範囲

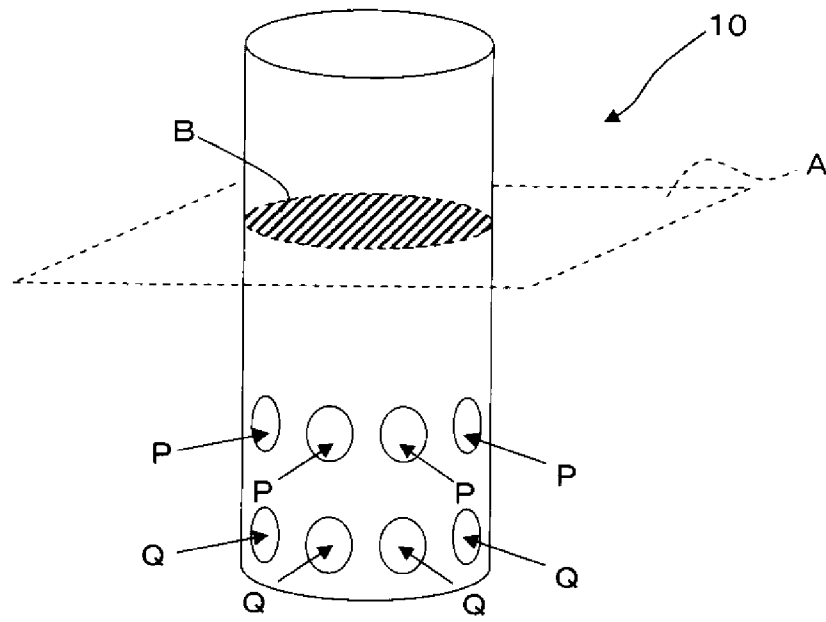
- [1] 触媒存在下における有機ハイドライドの脱水素反応により水素を発生させる水素発生装置であって、  
上記脱水素反応に必要な熱を発生するための燃料を供給する領域であって、その燃料の燃焼に利用される燃焼用触媒を有する領域と、上記脱水素反応に必要な脱水素触媒を有する領域とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器を有することを特徴とする水素発生装置。
- [2] 前記燃焼用触媒および前記脱水素触媒の内の少なくともいずれか1つの触媒を、前記反応器内の壁面に担持していることを特徴とする請求項1に記載の水素発生装置。
- [3] 前記壁面は、フィン、ひだ、格子またはハニカム形状の部材の壁面であることを特徴とする請求項2に記載の水素発生装置。
- [4] 前記燃焼触媒および前記脱水素触媒の内の少なくともいずれか1つの触媒を、陽極酸化処理によるアルミニウム化合物に担持していることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の水素発生装置。
- [5] 前記脱水素反応に必要な熱を発生するための燃料を、前記脱水素反応による生成物としていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の水素発生装置。
- [6] 触媒存在下における不飽和炭化水素と水素との水素添加反応で有機ハイドライドを合成することにより水素を貯蔵するための水素貯蔵装置であって、  
上記水素添加反応で発生する熱を除去する領域と、上記水素添加反応に必要な水素化触媒を有する領域とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器を有することを特徴とする水素添加反応装置。
- [7] 前記水素化触媒を、前記反応器内の壁面に担持していることを特徴とする請求項6に記載の水素添加反応装置。
- [8] 前記壁面は、フィン、ひだ、格子またはハニカム形状の部材の壁面であることを特徴とする請求項7に記載の水素添加反応装置。
- [9] 前記水素化触媒を、陽極酸化処理によるアルミニウム化合物に担持していることを

特徴とする請求項6から8のいずれか1項に記載の水素添加反応装置。

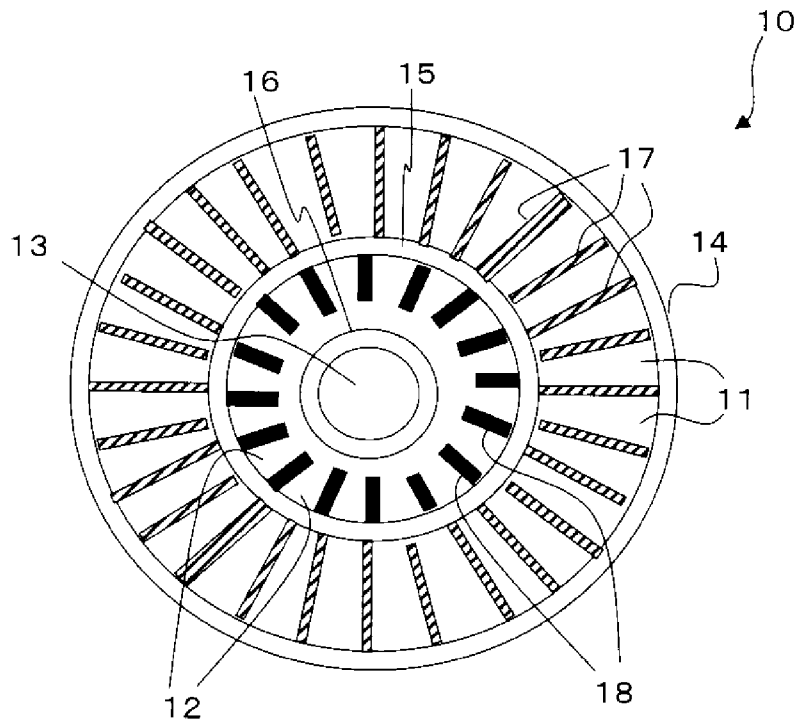
[図1]



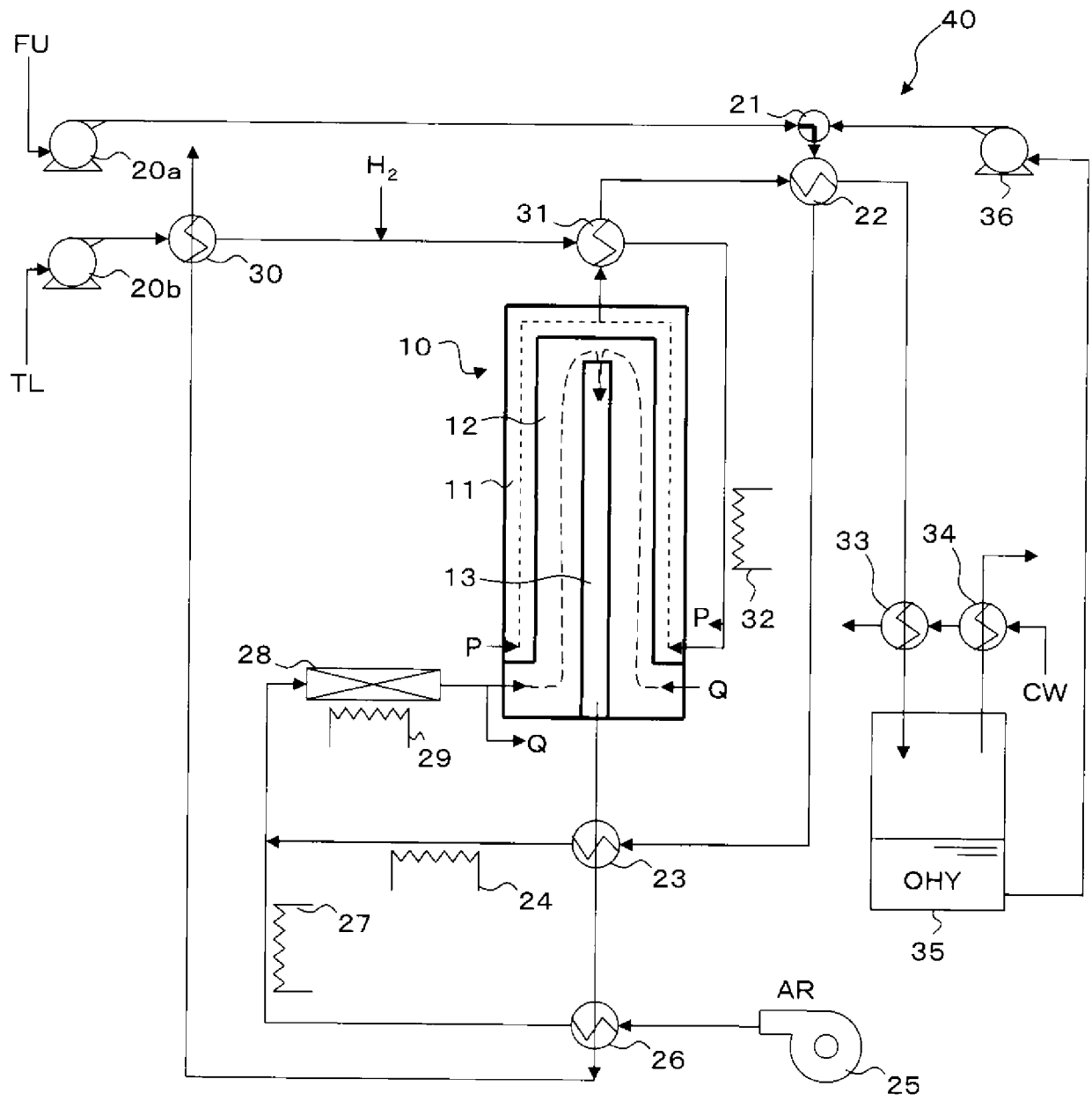
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050057

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C01B3/00(2006.01) i, C01B3/22(2006.01) i, F17C11/00(2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C01B3/00, C01B3/22, F17C11/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-359494 A (Toyota Motor Corp.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims 1, 5; Par. Nos. [0024] to [0025], [0063] to [0066], [0083]; Fig. 3 (Family: none)	1, 2, 5, 6 1-5, 7-9
X Y	JP 2005-152854 A (Toyota Motor Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Claim 1; Par. Nos. [0041], [0045], [0052]; Fig. 3 (Family: none)	6-8 1-5, 7-9
Y	JP 2005-281103 A (Nippon Oil Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. Nos. [0026], [0027] & WO 2005/085127 A1	3, 4, 7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2007 (02.02.07)

Date of mailing of the international search report  
13 February, 2007 (13.02.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-168631 A (Toyota Motor Corp.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims 1 to 3, 5; Fig. 3 (Family: none)	1-5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050057

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

An investigation on the relationship between claim 1 and claim 6 revealed that a matter common therebetween is "an apparatus having a reaction vessel of a multitubular structure which has a region for controlling the amount of heat necessary for a reaction and a region having a catalyst necessary for the reaction, the regions adjoining each other through a wall in the radial directions." However, as a result of a search, it has become obvious that the matter is not novel because it is disclosed in the document JP 2004-359494 A (Toyota Motor Corp.); 24 December, 2004 (24.12.04); claims 1 and 5, Fig. 3, etc.

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050057

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, that matter is within the scope of the prior art. That common matter is hence not a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Any other common matter is not considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. No technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can hence be found between those different subject matters

Therefore, claims 1 and 6 do not have a common matter.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B3/00(2006.01)i, C01B3/22(2006.01)i, F17C11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B3/00, C01B3/22, F17C11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-359494 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 12. 24 請求項 1, 5, [0024]-[0025], [0063]-[0066], [0083]段落, 図 3 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 1-5, 7-9
X Y	JP 2005-152854 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 06. 16 請求項 1, [0041], [0045], [0052]段落, 図 3 (ファミリーなし)	6-8 1-5, 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.02.2007	国際調査報告の発送日 13.02.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3343
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-281103 A (新日本石油株式会社) 2005. 10. 13 [0026], [0027]段落 & WO 2005/085127 A1	3, 4, 7-9
Y	JP 2004-168631 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 06. 17 請求項 1-3, 5, 図 3 (ファミリーなし)	1-5

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1と請求の範囲6の関係を検討すると、それぞれに共通の事項は、「反応に必要な熱量を調節する領域と、反応に必要な触媒を有する領域とを、壁を隔てて径方向に隣接して備えた多重管構造の反応器を有する装置」であるが、調査の結果、当該事項は文献JP 2004-359494 A (トヨタ自動車株式会社), 2004.12.24, 請求項1, 5, 図3等に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、前記事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。また、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連性を見いだすことはできない。

したがって、請求の範囲1, 6 は共通の事項を有さない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。