

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231449

(P2004-231449A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl.⁷

C01B 3/50
B01D 5/00
B01D 53/14
// HO1M 8/04
HO1M 8/06

F I

C01B 3/50
 B01D 5/00
 B01D 53/14
 HO1M 8/04
 HO1M 8/06

テーマコード(参考)

4D020
 4D076
 4G140
 5H027
 Z
 C
 N
 R

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-20180 (P2003-20180)

(22) 出願日 平成15年1月29日(2003.1.29)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 林 高弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

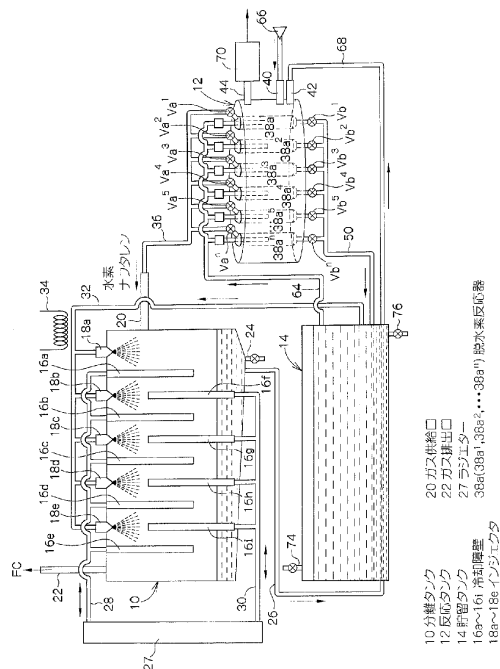
(54) 【発明の名称】 水素ガス分離タンク

(57) 【要約】

【課題】 水素ガスと炭化水素とを含んだ混合ガスに対する水素分離能が高く、高純度の水素ガスを供給することができる水素ガス分離タンクを提供する。

【解決手段】 水素ガスとナフタレンとを含む混合ガスが供給されるガス供給口20と、分離タンク10室内に配置され、ガス供給口20から供給された前記混合ガスを冷却してナフタレンを凝結し水素ガスと分離する冷却障壁16a~16eと、分離された水素ガスを排出するガス排出口22と、を備えた水素ガス分離タンクである。

【選択図】 図1



10 分離タンク
 12 中央軸
 14 冷却障壁
 16a~16e 冷却障壁
 18a~18e インジエクタ
 20 ガス供給口
 22 ガス排出口
 27 ラジエター
 38a(38a'), 38b(38b'), 38c(38c'), 38d(38d'), 38e(38e') 熱交換区配器

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素ガスと炭化水素とを含む混合ガスが供給される供給口と、タンク室内に配置され、前記供給口から供給された前記混合ガスを冷却して前記炭化水素を凝結し前記水素ガスを分離する冷却障壁と、分離された前記水素ガスを排出する排出口と、を備えた水素ガス分離タンク。

【請求項 2】

前記冷却障壁を複数配置した請求項 1 に記載の水素ガス分離タンク。

【請求項 3】

前記炭化水素を溶解する溶解成分を前記冷却障壁に噴射する噴射装置を備えた請求項 1 又は 2 に記載の水素ガス分離タンク。

10

【請求項 4】

前記溶解成分が加熱されている請求項 3 に記載の水素ガス分離タンク。

【請求項 5】

前記冷却障壁を冷媒によって冷却する冷却装置を備えた請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水素ガス分離タンク。

【請求項 6】

前記冷却障壁の内部に前記冷媒を循環させた請求項 5 に記載の水素ガス分離タンク。

【請求項 7】

前記冷却障壁が網目構造である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水素ガス分離タンク。

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、水素ガスと炭化水素とを含む混合ガスから水素ガスを分離する水素ガス分離タンクに係り、特に、電気自動車や水素エンジン車等の車両に搭載可能で、かつ車両に搭載された燃料電池や水素エンジンに水素ガスを供給することができる水素ガス生成装置に好適に用いることのできる水素ガス分離タンクに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来の電気自動車は、車両の駆動力を得るための電源としての燃料電池、及びこの燃料電池を用いて発電をおこなうための燃料である水素又は水素を生成するための原燃料を搭載している。また、水素エンジンを搭載した水素エンジン車も同様に燃料源として水素、又は水素を生成するための原燃料を搭載している。

30

【0003】

水素を搭載する電気自動車や水素エンジン車では、水素ガスを圧縮して高圧に若しくは液状にして充填したボンベ、又は水素を吸蔵する水素吸蔵合金や水素吸着材料により水素を搭載している。一方、原燃料を搭載する電気自動車では、原燃料としてのメタノール又はガソリン等の炭化水素と、この原燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する水素生成装置とを搭載している。

40

【0004】

しかしながら、車両に水素を搭載する場合、高圧タンクに圧縮した状態で搭載すると、高圧タンクは大きいわりに壁厚が厚く内容積を大きくできないために水素充填量が少ない。また、液体水素として搭載する場合は、気化ロスがあるほか、液化に多大なエネルギーを要するため総合的なエネルギー効率の点で望ましくない。更に、水素吸蔵合金や水素吸着材料では、電気自動車や水素エンジン車に必要とされる水素貯蔵密度が不十分であり、また水素の吸蔵や吸着等を制御するのが非常に困難である。加えて、水素を高圧化、液化したり、吸蔵するのに設備を別途整備する必要もある。

【0005】

一方、原燃料を搭載する電気自動車や水素エンジン車は、水素を搭載する水素エンジン車

50

に比較して、1回の燃料補給で走行可能な距離が長いという利点を有しており、炭化水素系の原燃料は水素ガスに比較して輸送等の取り扱いが容易であるという利点も有している。また、水素は燃焼しても空中の酸素と結合して水となるだけで公害の心配がない。更に、水素を燃焼させた場合、単位量あたりガソリンの数倍の熱を放出するため、その熱量を利用することが可能である。

【0006】

炭化水素系燃料の1つであるデカリン(デカヒドロナフタレン)は、常温では殆ど蒸気圧がゼロ(沸点が200近傍)で取り扱いし易いことから、原燃料としての使用の可能性が期待されている。

【0007】

デカリンの脱水素化方法としては、デカリンをコバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、ニッケル、及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で光照射し、デカリンから水素を生成する方法、又は加熱した触媒上にデカリンを吹き付けて水素を離脱する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

10

【0008】

燃料電池等に高純度の水素ガスを供給するためには、デカリン等の炭化水素系燃料の脱水素化反応によって発生した脱水素生成物(例えば、ナフタレン等)を水素ガスから分離する必要がある。また、このような脱水素生成物が混在したまま水素ガスが燃料電池に供給されると、燃料電池の電極で凝折し、発電効率を低下させる原因となり、燃料電池の性能を劣化させてしまうおそれがある。

20

【0009】

このため、水素ガスと炭化水素系燃料の脱水素生成物とを分離して高純度の水素ガスを供給するために、デカリンやナフタレン等の炭化水素を吸着除去し、水素ガスを精製して透過させる吸着精製用高表面積活性炭素装置や水素透過精製薄膜からなる水素分離膜等の分離手段を設けた水素ガス生成装置が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

【0010】

【特許文献1】

特開平6-121930号公報

【特許文献2】

特開2002-255503

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような分離手段を設けた水素生成装置であっても、水素分離能が充分でないことから、さらなる改良が求められている。特に、原燃料としてデカリンを主成分とする燃料を用いた場合には、冷えると固体になりやすいナフタレンが脱水素生成物として生成されるため、さらなる水素分離能の向上が要求される。

【0012】

本発明は、上述の問題に鑑み成されたもので、水素ガスと炭化水素とを含んだ混合ガスに対する水素分離能が高く、高純度の水素ガスを供給することができる水素ガス分離タンクを提供することを目的とする。

40

【0013】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の水素ガス分離タンクは、水素ガスと炭化水素とを含む混合ガスが供給される供給口と、タンク室内に配置され、前記供給口から供給された前記混合ガスを冷却して前記炭化水素を凝結し前記水素ガスを分離する冷却障壁と、分離された水素ガスを排出する排出口と、を備えて構成される。

【0014】

上記水素ガス分離タンクによれば、タンク室内に設置された冷却障壁によって水素ガスと炭化水素とを含んでなる混合ガスを冷却するため、単にタンクの壁面を冷却した場合に比

50

して冷却面積を広く確保することが可能である。このように、広く確保した冷却面積で混合ガスを冷却し、炭化水素を凝結して水素ガスを分離することができるため、吸着精製用高表面積活性炭素装置や水素透過精製薄膜からなる水素分離膜を設けた場合に比して水素分離能が高い。

【0015】

本発明の水素ガス分離タンクは、常温で固体になる炭化水素と水素ガスとを含む混合ガスに対して好適に用いることができ、特に気相ナフタレンと水素ガスとの混合ガスに有用である。

【0016】

本発明の水素ガス分離タンクは、混合ガスを冷却し、炭化水素を凝結させて水素ガスを分離する方法を利用して水素分離能を高めている。ここで、「凝結」とは、物が凝り固まることを意味し、具体的には、気体が液化すること、又は液体が固体になることを意味する。

10

【0017】

タンク内の冷却面積を更に広く確保するためには、前記冷却障壁を複数設けるのが好ましい。また、本発明の水素ガス分離タンクのタンク壁そのものをも冷却するように構成してもよい。

【0018】

また、本発明の水素ガス分離タンクは、前記炭化水素を溶解する溶解成分を前記冷却障壁に噴射する噴射装置を備えて構成することができる。

20

【0019】

本発明の水素ガス分離タンクは、前記噴射装置から溶解成分を噴射することで、凝結して冷却障壁等に付着した炭化水素を溶解して除去することができる。これにより、凝結した炭化水素が冷却障壁に付着することによって冷却効率が低下するのを防止することができる。

【0020】

また、溶解成分が冷却障壁に噴射されると同時に混合ガス自体にも溶解成分が噴射される。このように、混合ガスに溶解成分が噴射されると、混合ガス中に含まれる炭化水素が溶解成分中に溶解するため、炭化水素を混合ガスから分離させることができる。これにより、本発明の効果である水素分離能をより向上させることができる。更に、炭化水素を溶解して除去することによって、凝結して固体状になった炭化水素等を液化して貯留・回収することが可能となる。

30

【0021】

前記噴射装置によって噴射される溶解成分は加熱されていることが好ましい。加熱した前記溶解成分を用いることで炭化水素の溶解効率を向上させることができる。

【0022】

上記冷却障壁を冷却する為に、本発明の水素ガス分離タンクは冷媒によって前記冷却障壁を冷却する冷却装置を備えることができる。前記冷媒としては、冷却水、アルコール、不凍液等を用いることができる。前記冷却障壁を冷媒によって冷却するには、例えば、冷却障壁の内部に冷媒を循環させるように構成すればよい。冷却障壁の内部に冷媒を循環させることによって、冷却障壁の冷却効率を向上させることができる。

40

【0023】

また、前記冷却障壁は板状であってもよく、網目構造を有するものであってもよい。前記冷却障壁が板状である場合には、混合ガスの流通路を確保するために、例えば、水素ガス分離タンクの上壁と底壁とに流通方向に向かって交互に設置したり、両側壁に交互に設置すればよい。この場合、混合ガスが冷却障壁と接触する時間を多くするために、混合ガスがジクザグに流通するように冷却障壁を設置するのがよい。

【0024】

また、網目構造を有する冷却障壁を設置する場合、網目構造の網目を混合ガスの流通経路とすることができる。この際、凝結した炭化水素が網目に付着すると混合ガスの流通を阻

50

害するおそれがあるため、ある程度目の粗いものを用いるのがよい。

【0025】

本発明の水素ガス分離装置は、炭化水素系燃料から脱水素反応によって水素を生成し、水素使用装置（例えば燃料電池、水素エンジン）に供給する水素生成装置に好適に用いることができる。また、本発明の水素分離タンクを組み込んだ水素生成装置を用いることで、炭化水素系燃料から水素を生成する反応を迅速かつ高効率におこない、水素密度の高い水素ガスを良好に水素使用装置に供給し、更に装置全体の小型化、軽量化を図ることができると共に、炭化水素系燃料/脱水素生成物の循環系により、クリーンでエネルギー資源の利用効率の高いシステムを構築することができる。

【0026】

本明細書において、「炭化水素系燃料」とは、脱水素反応により水素を発生し得る化合物を含む燃料であり、脂環式炭化水素、脂肪族炭化水素等を含む燃料が含まれる。脂環式炭化水素には、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の単環式化合物、デカリン、メチルデカリン、テトラリン（テトラヒドロナフタレン）等の二環式化合物、テトラデカヒドロアントラセン等の三環式化合物、等が含まれる。脂肪族炭化水素等には、2-プロパノール、メタノール、エタノール等が含まれる。特に、デカリン、メチルデカリン、テトラリン、メチルテトラリンを含む燃料が好ましく、デカリンからなる燃料又はデカリンを主成分とする燃料がより好ましい。

【0027】

前記炭化水素系燃料から生成される脱水素生成物は、炭化水素系燃料を脱水素反応して水素を放出した後の反応生成物であり、例えば、デカリン、又はシクロヘキサンの場合には、水素と共に主として生成される、ナフタレン（若しくはテトラリン）、又はベンゼンが各々相当する。

【0028】

前記炭化水素系燃料を脱水素反応させると、水素ガスと共に、水素の放出により不飽和結合を持つ脱水素生成物が反応生成物として生成される。例えば、デカリンからなる燃料又はデカリンを主成分とする燃料を用いた場合には、デカリンの脱水素反応により、水素ガスと共に脱水素生成物としてナフタレンが生成される。逆に、該脱水素生成物であるナフタレンを水素添加により水素化反応させたときには、ナフタレンの水素化物であるデカリン及び/又はテトラリンを再生することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の水素ガス分離タンクについて説明する。尚、下記の実施形態においては、混合ガスに水素ガスとともに含まれる炭化水素としてナフタレンを用い、水素ガス生成装置に用いる原燃料として、脱水素反応によって水素ガスとナフタレンとを生成するデカリンを主成分とする燃料（以下、単に「デカリン」という。）を用いた場合を中心に説明する。但し、本発明はこれらの実施形態に制限されるものではない。

【0030】

（第1の実施の形態）

本実施の形態において水素ガス分離タンク（以下、単に「分離タンク」という場合がある。）は燃料電池（FC）に水素ガスを供給する水素生成装置に備えられており、反応タンクから供給された混合ガス（水素ガスと気相ナフタレンとかなる混合ガス。以下同様とする。）から水素ガスと気相ナフタレンとを分離し、水素ガスを燃料電池に供給する。

【0031】

図1を用いて水素ガス生成装置について説明する。図1は、第1の実施の形態に係る水素ガス分離タンクを備えた水素ガス生成装置を示す概略図である。図1において水素ガス生成装置は、分離タンク10と、反応タンク12と、貯留タンク14とから構成される。

【0032】

分離タンク10について説明する。分離タンク10は、反応タンク12から供給された混

10

20

30

40

50

合ガスをタンク内で水素ガスとナフタレンとに分離し、分離した水素ガスを燃料電池（FC）に供給する。図1において分離タンク10には、複数の冷却障壁16a～16i（総じて「冷却障壁16」という場合がある。）と、インジェクタ18a～18e（総じて「インジェクタ18」という場合がある。）と、が備えられており、更に、ガス供給口20とガス排出口22とナフタレン排出口24とが設けられている。

【0033】

冷却障壁16は、内部を循環する冷却水によって冷却されており、その表面に接触した混合ガスを冷却する。冷却障壁16によって混合ガスが冷却されると、気相ナフタレンが凝結して液相又は固相のナフタレンとなり、水素ガスと分離し混合ガスの水素ガス濃度を高めることができる。

10

【0034】

冷却障壁16は、分離タンク10内に設置される。図1において冷却障壁16a～16eは分離タンク10の上壁に設置されており、冷却障壁16f～16iは分離タンクの底面側に設置されている。本実施の形態においては、混合ガスの流通経路を確保して冷却障壁16との接触時間を多くするために、上壁側の冷却障壁と底面側の冷却障壁とが混合ガスの流通方向に向かって交互に設置されている。このように冷却障壁16を上壁側と底面側とで交互に設置することによって、混合ガスをジグザグに流通させ冷却時間を増加することでき、分離タンク10の水素分離能を高めることができる。また、図1に示すように分離タンク10には複数の冷却障壁16を設置するのが好ましい。尚、冷却障壁16の個数、大きさ等は分離タンク10のサイズに併せて適宜選定することができる。

20

【0035】

ここで、分離タンク10の底面にはインジェクタ18から噴射された溶解成分（デカリン）に溶解したナフタレンとデカリンとの混合液が貯留される。このため、分離タンク10の底面側に設置される冷却障壁16f～16iは前記混合液の流通路をも考慮に入れて設置箇所を決定するのがよい。混合液の流通路は、例えば、16f～16iに切り欠け部を設けて構成してもよいし、図1に示すように、分離タンク10の底面とある程度の間隔を有するように冷却障壁16f～16iを設置して構成してもよい。

【0036】

冷却障壁16は、分離タンク10の近傍に設置されたラジエター27と配管28、30を介して連結されており、ラジエター27から送液される冷却水によって冷却されている。

30

図2を用いて冷却障壁16の冷却構造について説明する。

図2は、冷却障壁の冷却構造を説明するための概略図である。

【0037】

図2に示すように冷却障壁16の内部にはラジエター27と連結する配管28又は30の一部が備えられている。冷却障壁16の内部に備えられた配管28又は30の一部は屈曲配管のように蛇行した形状をしており、配管内に冷却水を循環させることによって冷却障壁16の表面が冷却されるように構成されている。

【0038】

次に、インジェクタ18a～18eは、それぞれに対応する冷却障壁16に溶解成分を噴射して冷却障壁16に付着したナフタレンを除去するために設置される。本実施の形態においては前記溶解成分としてデカリン若しくはデカリンとナフタレンとの混合液を用いる。上記デカリン若しくはデカリンとナフタレンとの混合液（以下、「デカリン等」という場合がある。）は貯留タンク14に貯留されているものを用い、供給管32を介して貯留タンク14から各インジェクタ18に供給される。ここで、供給管32は、一端が貯留タンク14の底面側（ナフタレン/デカリン混合液貯留側）に接続されており、他端は分岐して各インジェクタ18に連結されている。また、溶解成分として用いられるデカリン等は、供給管32を介して供給される際にヒータ34によって加熱された後、インジェクタ18から噴射される。インジェクタ18から噴射されるデカリン等が加熱されていると、ナフタレンの溶解性を高めることができるため、水素分離能及びナフタレン除去効果を更に高めることができる。

40

50

【0039】

インジェクタ18は、噴射口を下方に向けて分離タンク10の上壁に設置される。インジェクタ18から冷却障壁16に向けてデカリン等が噴射されると、冷却障壁16に付着したナフタレンがデカリン等によって溶解し、分離タンク10の底面方向に流下する。これにより、冷却障壁16の表面に付着したナフタレンを効率よく除去することができる。

【0040】

また、冷却障壁16にデカリン等を噴射する際には、同時に混合ガスにも溶解成分であるデカリン等が噴射される。このため、混合ガスにデカリン等が噴射されると、混合ガス中のナフタレンがデカリン等に溶解し、混合ガスの水素ガス濃度を更に高めることができる。

10

【0041】

各インジェクタ18の基数、噴射口の口径及び形状、並びに、デカリン等の噴射形状等は、各インジェクタ18に対応した冷却障壁16に万遍なくデカリン等を噴射できるよう適宜決定される。

【0042】

上述のように冷却障壁16の表面等に付着したナフタレン等は、インジェクタ18から噴射されたデカリン等によって溶解され、分離タンク10の底面にまで流下し貯留される。分離タンク10の側壁の底面側には、一端が貯留タンク14の底面側（ナフタレン/デカリン混合液貯留側）に接続された排出管26が接続されており、貯留されたナフタレンとデカリンとの混合液を貯留タンク14に供給できようになっている。この際、排出管26と各インジェクタ18とを連結し、分離タンク10に貯留されているナフタレンとデカリンとの混合液をインジェクタ18に供給できるように構成してもよい。また、図1に示すように分離タンク10の底面にはナフタレン排出口24が設けられており、一定量以上の上記混合液が貯留した場合に排出できるようになっている。

20

【0043】

ガス供給口20は、タンク内に混合ガスを供給するために設けられる。ガス供給口20には、一端が反応タンク12に接続された供給管36が接続されており、反応タンク12で生成した水素ガスとナフタレンとの混合ガスを分離タンク10に供給されるようになっている。

【0044】

ガス排出口22からは、タンク内でナフタレンが除去された高純度の水素ガスが排出される。ガス排出口22から排出された水素ガスは、燃料電池に供給される。ガス排出口22には、更に水素ガスの純度を高めるために、加熱再生機能を備えると共に、デカリン、ナフタレン等の有機化合物を吸着除去し、水素を精製して透過させる吸着精製用高表面積活性炭素装置や、パラジウム若しくはパラジウム合金で構成された水素透過精製薄膜からなる水素分離膜等を設けてもよい。

30

【0045】

次に、反応タンク12について説明する。図1に示すように反応タンク12には、供給されたデカリンを加熱された脱水素触媒において脱水素反応させるn個の脱水素反応器38a¹～38aⁿ（総じて「脱水素反応器38a」という場合がある。）がタンク内に備えられており、更に、空気供給装置40と、加熱燃料供給装置42と、ガス排出口44とが設けられている。

40

【0046】

反応タンク12は、供給されたデカリンを脱水素反応によって水素ガスとナフタレンとの混合ガスを生成し、生成した混合ガスを分離タンク10に供給すると共に、脱水素反応に必要な熱をタンク内の酸化反応によって生じさせる。n個の脱水素反応器38aは、図3に示すように、反応タンク12の内壁に沿って互いに略平行となるように並べられて束状に配置されている。各脱水素反応器38aの上部端面には、脱水素反応後の水素ガスとナフタレンとの混合ガス（蒸発して残存する残存デカリンを含んでもよい）を排出するためのバルブ（Va¹～Vaⁿ）を備えた排出管46の一端が接続され、分離タンク10に混

50

合ガスを挿通する供給管36とそれぞれ連通されている。また、下部端面には、未反応デカリンを排出するためのバルブ($Vb^1 \sim Vb^n$)を備えた排出管48の一端が接続され、それぞれ戻し配管50と連通されている。なお、戻し配管50は、反応タンク12内において複数の排出管48が繋がるように管幅(内容積)が拡がっている。

【0047】

脱水素反応器38aは、内壁に脱水素触媒が設けられた円筒体であり、内部に複数の供給孔を有するインジェクタ(供給装置)が備えられている。図4~5を用いて脱水素反応器38aについて更に詳しく説明する。

【0048】

図4は、脱水素反応器の構造を説明するための斜視図である。図4に示すように、脱水素反応器38a($38a^1 \sim 38a^n$)は、内壁の曲面に脱水素触媒52が担持された円筒体54と、管状のインジェクタ(供給装置)56とを備えている。円筒体54は、両端が開口する断面円形の金属中空体であり、開口端の両方には閉塞部材58、60が取り付けられている。閉塞部材58、60には、それぞれ混合ガスを排出するための排出管46と、貯留された未反応デカリンを排出するための排出管48とが設けられている。また、脱水素反応器38aの外壁には酸化触媒62が備えられている。

10

【0049】

脱水素触媒52は、図4に示すように、円筒体54の内壁の曲面全面に備えられている。脱水素触媒52は、反応タンク12内における酸化反応によって生じた熱により加熱される。脱水素触媒52としては、触媒金属として、Pt、Pt-Ir、Pt-Re、Pt-W等の貴金属系の金属を用いた炭素担持Pt触媒、炭素担持Pt-Ir複合金属触媒、炭素担持Pt-Re複合金属触媒、又は炭素担持Pt-W複合金属触媒、又はニッケル系金属を使用することができる。

20

【0050】

脱水素反応器38aの内壁に脱水素触媒52を設けるには、例えば、脱水素反応器38aの内壁に触媒金属微粒子(触媒)を直接担持させ、脱水素反応器38aを担持体として機能させたり、又は、触媒金属微粒子が多孔性炭素担体等の担体に予め担持されてなる触媒を脱水素反応器38aの内壁に沿って設けるようにしてもよい。但し、触媒と担体との密着性は高いほど熱伝導性が良く好ましい。脱水素反応器38aをモノリス担体とする場合には、一体成形構造の担体の表面に触媒機能を持つ活性成分(触媒金属微粒子)を分散して付着、担持させたモノリス触媒として構成することもできる。

30

【0051】

インジェクタ56は、図4に示すように断面円形の管状に構成され、脱水素触媒52にデカリンを放射状に噴射できるように複数の供給孔が設けられている。インジェクタ56は、円筒体54の脱水素触媒52で取り囲まれた内側に配置されており、その上端で一端が貯留タンク14に接続された供給管64と連結されている。インジェクタ56は、供給管64を介して貯留タンク14から供給された純デカリンを複数の供給孔から放射状に噴射して、脱水素触媒52の全体に均一に供給可能なように構成される。

【0052】

インジェクタ56からデカリンを噴射する際、加熱された脱水素触媒52の表面が僅かに湿潤した状態、すなわち液膜状態が形成されることが好ましい。尚、液膜状態とするためにはインジェクタ56からデカリンを間欠的に噴射するのがよい。僅かに湿潤した液膜状態では、過熱(デカリンの沸点を越える温度での加熱)・液膜状態での脱水素反応のとき水素ガス生成量は最大になる。これは、デカリンの蒸発速度が、基質液量(デカリンの液量)が少ない程小さくなり、蒸発速度が小さくかつ高温の状態での脱水素反応させることにより転化率が向上するからである。すなわち、蒸発速度は液量・伝熱面積・加熱源と沸点との温度差の各々に比例するので、液体デカリンの量が少なれば蒸発速度が小さくなる。液体デカリンは、加熱触媒上(例えば、200~350)でも液膜状態で存在するので、触媒活性サイトは液相からのデカリンの速やかな吸着により十分に高い被覆度で常時補填される。すなわち、触媒表面上で液膜状態で脱水素反応させることにより、触媒表面

40

50

上で気体で反応させるよりも優れた反応性が得られる。

【0053】

インジェクタ56からデカリンが噴射されると、脱水素反応器38a内に設けられた脱水素触媒52上でデカリンが脱水素反応し、水素ガスとナフタレンとの混合ガスを生成する。未反応の気相デカリンをも含んだ混合ガスは、上部端面に接続された排出管46から排出され、供給管36を連通して分離タンク10に供給される。

【0054】

また、未反応の液相デカリンは反応により生じた液相のナフタレンとともに排出管48から排出され、戻し配管50を介して貯留タンク14の底面側(ナフタレン/デカリン混合液貯留側)に送液される。

10

【0055】

デカリンの脱水素反応には熱が必要であるため、脱水素触媒52は200~350程度に加熱されている必要がある。本実施の形態においては係る脱水素反応に必要な熱を反応タンク12内の酸化反応によって発生する熱でまかなうことができる。上記酸化反応は脱水素反応器38aの外壁に備えられた酸化触媒62上でおこなわれ、酸化反応によって生じた熱が円筒体54を介して脱水素触媒52に伝わり、脱水素触媒52を加熱することができる。酸化触媒62としては、公知の遷移金属酸化物触媒を用いることができる。

【0056】

また、複数の脱水素反応器38aは、図3に示すように、所定の間隙を有して配置されている。また、反応タンク内に配置する脱水素反応器の数やその間隙は、所望の脱水素反応がおこない得る範囲で水素ガスの必要生成量などに応じて適宜選択することができる。

20

【0057】

次に、反応タンク12内における酸化反応によって脱水素触媒52を加熱する機構について説明する。図1に示すように、反応タンク12には、酸化反応に必要な空気を供給する空気供給装置40と、酸化反応に必要な加熱燃料を供給する加熱燃料供給装置42とが備えられており、加熱燃料と空気とが共に反応タンク12に供給されるようになっている。また、反応タンク12には、加熱燃料の酸化反応によって生じた二酸化炭素及び水を排出するガス排出口44が設けられている。更にガス排出口44には、二酸化炭素を吸着する吸着材を備えた固定器70が接続されている。

【0058】

空気供給装置40は、コンプレッサー66によって反応タンク12内に空気を供給できるようになっている。また、本実施の形態では脱水素反応器38aの加熱燃料として貯留タンク14内に貯留されたデカリン等(デカリン若しくはナフタレン/デカリン混合液)を用いる。加熱燃料供給装置42には、一端が貯留タンク14の底面側(ナフタレン/デカリン混合液貯留側)に接続された供給管68が連結されており、加熱燃料としてデカリン等を供給できるようになっている。

30

【0059】

まず、貯留タンク14から供給管68及び加熱燃料供給装置42を介して反応タンク12内にデカリン等が供給されると、これと同時に空気供給装置40から空気が供給される。

【0060】

酸化触媒62上における酸化反応にも熱が必要とされるが、加熱燃料の供給初期段階においては、酸化触媒62は加熱されていない。このため、酸化触媒62と円筒体54の外壁との間には、図5に示すように、酸化触媒62を加熱するための燃焼開始ヒータ72が備えられている。燃焼開始ヒータ72は、ニクロム線等で形成され、加熱前の酸化触媒62を酸化反応開始温度にまで加熱する。酸化反応開始後は、酸化反応によって生じた熱によって酸化反応が進むため、燃焼開始ヒータ72はオフされる。

40

【0061】

空気と共に供給されたデカリン等は加熱された酸化触媒62上で酸化反応を起こし遠赤外線を発生する。酸化反応によって生じた熱は、円筒体54を介して脱水素触媒52に伝わり、脱水素触媒52を加熱することができる。これにより、脱水素触媒52は、加熱に必

50

要な脱水素吸熱反応熱を供給することができる。

【0062】

酸化反応によって発生した二酸化炭素と水とはガス排出口44から排出され、途中固定器70によって二酸化炭素が除去されて水のみが装置外に排出される。

【0063】

次に貯留タンク14について説明する。貯留タンク14には原燃料であるデカリンが貯留されており、側壁の上面側に接続された供給管64を介して反応タンク12にデカリンを供給できるようになっている。また、本実施の形態においては、分離タンク10で生じるナフタレンとデカリンとの混合液や反応タンク12において生じる未反応デカリンを回収し、貯留タンク14に貯留できるようになっている。

10

【0064】

貯留タンク14は側壁の底面側に接続された排出管26を介して分離タンク10と連通しており、分離タンク10の底面側に貯留されたデカリンとナフタレンとの混合液が貯留タンク14に供給されるようになっている。また、貯留タンク14は側壁の底面側に接続された戻し配管50を介して反応タンク12(脱水素反応器38a)と連通しており、未反応のデカリンが貯留タンク14に供給されるようになっている。

【0065】

このようにナフタレン混合物を貯留タンク14に貯留すると、比重の差によってナフタレンは貯留タンク14の底面側に移動する。このため、脱水素反応の燃料として用いる場合には貯留タンクの上面側の純度の高いデカリンを用い、加熱燃料や分離タンク10における溶解成分として用いる場合にはナフタレン濃度の高い底面側のデカリンを用いる。これにより、単一のタンクを有効に利用でき、装置の更なる小型化、狭い設置場所への設置や装置全体の軽量化を達成することができる。

20

【0066】

また、貯留タンク14の上部端面にはデカリン供給口74が設けられており、デカリンを供給できるようになっている。デカリン供給口74から純デカリンが供給され、ナフタレン混合物がなくデカリンが満タンであるときには、最大量のデカリンが貯留タンクに貯留されている。水素生成装置が始動すると、水素ガスの生成に伴って徐々に貯留タンク14中のナフタレン混合物の占める割合が増えていき、純デカリンの割合が減り一定量にまで貯留されると、あらたに純デカリンを供給するために、ナフタレン混合物は貯留タンク14の底面に設けられたナフタレン排出口76から排出される。

30

【0067】

また、貯留タンク14に移動可能なナフタレン非透過性の隔壁を設けて、隔壁によってタンク内を二つの室に区画し、区画された一方にデカリンを、他方にはナフタレン混合物を貯留するようにしてもよい。この際、ナフタレン混合物がなくデカリンが満タンであるときには、隔壁が最上部に位置して最大量のデカリンがデカリン貯留部に貯留され、水素ガスの生成、すなわちナフタレン混合物の生成量の増大にしたがって隔壁が徐々に下方に自動的に移動し、デカリン貯留部の容積が縮小され混合物貯留部の容積が拡大するように構成することができる。

【0068】

上記隔壁としては、ナフタレンの移動を抑え、かつデカリンに対して安定なものであれば、特に制限はなく公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、物質非透過性のもの、ナフタレン透過性の低いもの、ナフタレンを除いては透過性のもの等を用いることができる。また、変形し難い板状のものでも伸縮可能な軟性、弾性を有するものでもよい。さらに、一つの複室貯留タンク内に複数の隔壁を設けることもできる。

40

【0069】

貯留タンク14は、分離タンク10や反応タンク12との連結管にそれぞれ図示を省略する連結器(ジョイント)を設け、連結器において着脱可能に構成することができる。例えば、簡易にはめ込み、取り外しができる交換タンク(カートリッジタンク)の形態に構成できる。

50

【0070】

貯留タンク14を着脱可能に構成することにより、デカリンから所定量の水素ガスを生成後、複室貯留タンク自体を交換あるいは一旦取外してナフタレン混合物を再生することにより、貯留されたナフタレン混合物を回収、除去でき、車載するなど特定場所に定置しない場合でも簡易かつ継続的な水素の供給が可能となる。

【0071】

本実施の形態によれば、複数の冷却障壁16とインジェクタ18とを備えた分離タンクを用いることで、高い水素分離能を十分に発揮することができる。

【0072】

(第2の実施の形態)

本発明の水素ガス分離タンクの第2の実施の形態について図6を参照して説明する。本実施の形態における水素ガス分離タンクは第1の実施の形態における水素ガス分離タンクと転用可能であり、第2の実施の形態における水素ガス分離タンク以外の装置等については説明を省略する。

10

【0073】

図6は、第2の実施の形態に係る水素ガス分離タンクを示す概略図である。図6において分離タンク78は、反応タンク12から供給された混合ガスをタンク内で水素ガスとナフタレンとに分離し、分離した水素ガスを燃料電池(FC)に供給する。図6において分離タンク78には、複数の冷却障壁80a~80i(総じて「冷却障壁80」という場合がある。)と、インジェクタ82a~82i(総じて「インジェクタ82」という場合がある。)と、が備えられており、更に、ガス供給口84とガス排出口86とナフタレン排出口88とが設けられている。

20

【0074】

冷却障壁80は、内部を循環する冷却水によって冷却されており、その表面に接触した混合ガスを冷却する。冷却障壁80によって混合ガスが冷却されると、気相ナフタレンが凝結して液相又は固相のナフタレンとなり、水素ガスと分離し混合ガスの水素ガス濃度を高めることができる。

【0075】

本実施の形態における分離タンク78は、タンクの底面側から混合ガスを供給し、上面側から水素ガスを排出するように構成されている。図6において冷却障壁80a~80iは長手方向が略水平になるようにタンク内の側壁に設置される。本実施の形態においても同様に、混合ガスの流通経路を確保して冷却障壁80との接触時間を多くするために、冷却障壁は、混合ガスの流通方向に向かって(図面下方から上方に向かって)交互になるように左右の側壁に設置されている。このように冷却障壁16を交互に設置して混合ガスがジグザグに流通するようにすることで、分離タンク78の水素分離能を高めることができる。また、各冷却障壁80は、ナフタレン及びデカリンがタンク底面に流れやすいよう、各々が流下方向側に傾斜するように設置してもよい。尚、冷却障壁80の個数、大きさ等は分離タンク78のサイズに併せて適宜選定することができる。

30

【0076】

冷却障壁80は、分離タンク78の近傍に設置されたラジエター27と配管28,30を介して連結されており、ラジエター27から送液される冷却水によって冷却されている。冷却障壁80の内部には、第1の実施の形態と同様にラジエター27と連結する配管28,30の一部が屈曲配管のように蛇行して設置されており、配管内に冷却水を循環させることによって冷却障壁80の表面が冷却されるように構成されている。

40

【0077】

インジェクタ82a~82iは、それぞれに対応する冷却障壁80に溶解成分を噴射して冷却障壁80に付着したナフタレンを除去するために設置される。各インジェクタ82は、供給管32を介して貯留タンク14の底面側(ナフタレン/デカリン混合液貯留側)と連通しており、貯留タンク14からデカリンが供給されるようになっている。また、貯留タンク14から供給されるデカリン等はヒータ34によって加熱された後、インジェクタ

50

82から噴射される。

【0078】

インジェクタ82は、噴射口が対応する冷却障壁80に均一にデカリン等を供給できるように分離タンク78の側壁に設置される。インジェクタ82から冷却障壁80に向けてデカリン等が噴射されると、冷却障壁80に付着したナフタレンがデカリン等によって溶解し、分離タンク78の底面方向に流下する。これにより、冷却障壁80の表面に付着したナフタレンを効率よく除去することができる。

【0079】

各インジェクタ82の基数、噴射口の口径及び形状、並びに、デカリン等の噴射形状等は、各インジェクタ82に対応した冷却障壁80に万遍なくデカリン等を噴射できるよう適宜決定される。

10

【0080】

上述のように冷却障壁80の表面等に付着したナフタレン等は、インジェクタ82から噴射されたデカリン等によって溶解され、分離タンク78の底面にまで流下し貯留される。分離タンク78の側壁の底面側には、一端が貯留タンク14の底面側（ナフタレン/デカリン混合液貯留側）に接続された排出管26が接続されており、貯留されたナフタレンとデカリンとの混合液を貯留タンク14に供給できようになっている。この際、排出管26と各インジェクタ82とを連結し、分離タンク78に貯留されているナフタレンとデカリンとの混合液をインジェクタ82に供給できるように構成してもよい。また、図6に示すように分離タンク78の底面にはナフタレン排出口88が設けられており、一定量以上の上記混合液が貯留した場合に排出できるようになっている。

20

【0081】

ガス供給口84は、タンク内に混合ガスを供給するために分離タンク78の底面側に設けられる。ガス供給口84には、一端が反応タンク12に接続された供給管36が接続されており、反応タンク12で生成した水素ガスとナフタレンとの混合ガスを分離タンク78に供給されるようになっている。

【0082】

ガス排出口86からは、タンク内でナフタレンが除去された高純度の水素ガスが排出される。ガス排出口86から排出された水素ガスは、燃料電池に供給される。ガス排出口86には、吸着精製用高表面積活性炭素装置や、パラジウム若しくはパラジウム合金で構成された水素透過精製薄膜からなる水素分離膜等を設けてもよい。

30

【0083】

本実施の形態における水素分離タンクは、水素分離タンクの底面側から混合ガスが供給され、上方から水素ガスを排出する構成を有する。このため、比重の軽い水素ガスがタンクの上方に移動しやすく、更に高純度の水素ガスを排出することができる。

【0084】

（第3の実施の形態）

本発明の水素ガス分離タンクの第3の実施の形態について図7を参照して説明する。本実施の形態における水素ガス分離タンクは第1の実施の形態における水素ガス分離タンクと転用可能であり、第3の実施の形態における水素ガス分離タンク以外の装置等については説明を省略する。

40

【0085】

図7は、第3の実施の形態に係る水素ガス分離タンクを示す概略図である。図7において分離タンク90は、反応タンク12から供給された混合ガスをタンク内で水素ガスとナフタレンとに分離し、分離した水素ガスを燃料電池（FC）に供給する。本実施の形態は冷却障壁として網目状のフィルターを用いる。図7において分離タンク90には、複数の冷却障壁92a～92e（総じて「冷却障壁92」という場合がある。）と、インジェクタ94a～94e（総じて「インジェクタ94」という場合がある。）と、が備えられており、更に、ガス供給口96とガス排出口98とナフタレン排出口102とが設けられている。

50

【0086】

冷却障壁92は網目状のフィルターであり、その表面に備えられた配管内を循環する冷却水によって冷却される。ガス供給口96から供給された混合ガスは、冷却障壁92の網目を通過する際に冷却され、ナフタレンと水素ガスとに分離される。冷却障壁92の網目の大きさは特に限定はないが、あまりに小さいとナフタレンが凝結して付着した際に網目がふさがれてしまう為、ある程度粗い方が好ましい。

【0087】

冷却障壁92は、図7に示すように分離タンク90の上壁と底面とに挟持されるように設置されている。本実施の形態においては、混合ガスやナフタレンとデカリン等の混合液が冷却障壁92の網目を通して流通するため、第1及び第2の実施の形態のように敢えて流通経路を確保する必要はない。尚、冷却障壁92の個数、大きさ等も分離タンク90のサイズに併せて適宜選定することができる。

10

【0088】

冷却障壁92の表面には、ラジエター27と連結した配管100が屈曲配管のように蛇行して備えられている。このように冷却障壁92の表面は、ラジエター27から配管100を介して循環される冷却水によって冷却されるように構成されている。

【0089】

インジェクタ94a～eは、それぞれに対応する冷却障壁92に溶解成分を噴射して冷却障壁92に付着したナフタレンを除去するために設置される。各インジェクタ94は、供給管32を介して貯留タンク14の底面側（ナフタレン/デカリン混合液貯留側）と連通しており、貯留タンク14からデカリンが供給されるようになっている。また、貯留タンク14から供給されるデカリン等はヒータ34によって加熱された後、インジェクタ94から噴射される。

20

【0090】

インジェクタ94は、噴射口が対応する冷却障壁92に均一にデカリン等を供給できるように分離タンク90の側壁に設置される。インジェクタ94から冷却障壁92に向けてデカリン等が噴射されると、冷却障壁92に付着したナフタレンがデカリン等によって溶解し、分離タンク90の底面方向に流下する。これにより、冷却障壁92の表面に付着したナフタレンを効率よく除去することができる。各インジェクタ94の基数、噴射口の口径及び形状、並びに、デカリン等の噴射形状等は、各インジェクタ94に対応した冷却障壁92に万遍なくデカリン等を噴射できるよう適宜決定される。

30

【0091】

上述のように冷却障壁92の表面等に付着したナフタレン等は、インジェクタ94から噴射されたデカリン等によって溶解され、分離タンク90の底面にまで流下し貯留される。分離タンク90の側壁の底面側には、一端が貯留タンク14の底面側（ナフタレン/デカリン混合液貯留側）に接続された排出管26が接続されており、貯留されたナフタレンとデカリンとの混合液を貯留タンク14に供給できるようになっている。この際、排出管26と各インジェクタ94とを連結し、分離タンク90に貯留されているナフタレンとデカリンとの混合液をインジェクタ94に供給できるように構成してもよい。また、図7に示すように分離タンク90の底面にはナフタレン排出口102が設けられており、一定量以上の

40

【0092】

ガス供給口96には、一端が反応タンク12に接続された供給管36が接続されており、反応タンク12で生成した水素ガスとナフタレンとの混合ガスを分離タンク90に供給されるようになっている。

【0093】

また、ガス排出口98からは、タンク内でナフタレンが除去された高純度の水素ガスが排出される。ガス排出口98から排出された水素ガスは、燃料電池に供給される。ガス排出口98には、吸着精製用高表面積活性炭素装置や、パラジウム若しくはパラジウム合金で構成された水素透過精製薄膜からなる水素分離膜等を設けてもよい。

50

【 0 0 9 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、水素ガスと炭化水素とを含んだ混合ガスに対する水素分離能が高く、高純度の水素ガスを供給することができる水素ガス分離タンクを提供することができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 第 1 の 実 施 の 形 態 に 係 る 水 素 ガ ス 分 離 タ ン ク を 備 え た 水 素 ガ ス 生 成 装 置 を 示 す 概 略 図 である。

【 図 2 】 冷 却 障 壁 の 冷 却 構 造 を 説 明 す る た め の 概 略 図 である。

【 図 3 】 反 応 タ ン ク の 概 略 構 成 例 を 示 す 斜 視 図 である。

【 図 4 】 脱 水 素 反 応 器 の 構 造 を 説 明 す る た め の 斜 視 図 である。

【 図 5 】 図 4 の A - A ' 線 断 面 図 である。

【 図 6 】 本 発 明 の 第 2 の 実 施 形 態 の 水 素 ガ ス 分 離 タ ン ク を 示 す 概 略 図 である。

【 図 7 】 本 発 明 の 第 3 の 実 施 形 態 の 水 素 ガ ス 分 離 タ ン ク を 示 す 概 略 図 である。

【 符 号 の 説 明 】

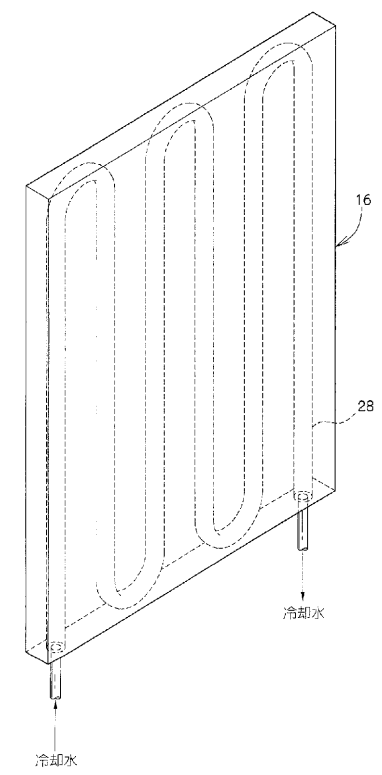
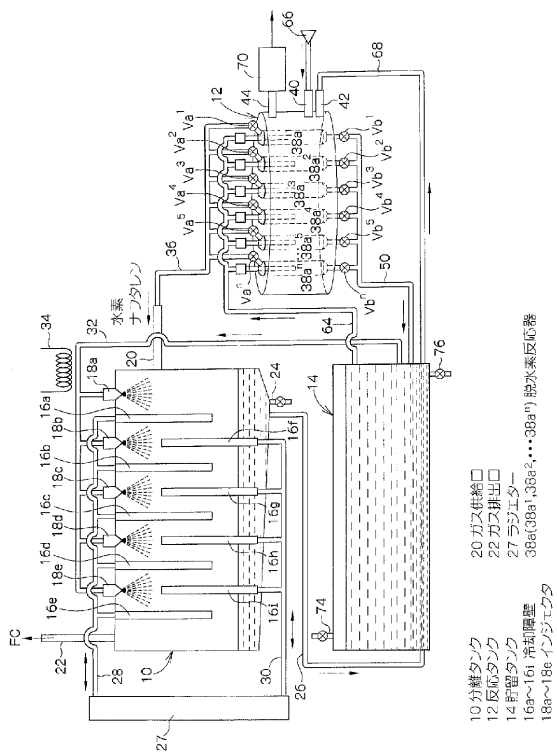
- 10, 78, 90 ... 分離タンク
- 12 ... 反応タンク
- 14 ... 貯留タンク
- 16a ~ 16i, 80a ~ 80i, 92a ~ 92e ... 冷却障壁
- 18a ~ 18e, 82a ~ 82i, 94a ~ 94e ... インジェクタ
- 20, 84, 96 ... ガス供給口
- 22, 86, 98 ... ガス排出口
- 27 ... ラジエター
- 38a (38a¹、38a² ... 38aⁿ) ... 脱水素反応器
- 52 ... 脱水素触媒
- 62 ... 酸化触媒

10

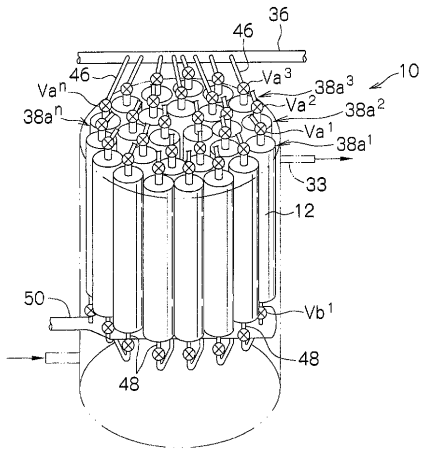
20

【 図 1 】

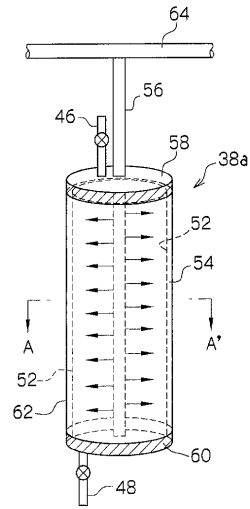
【 図 2 】



【 図 3 】

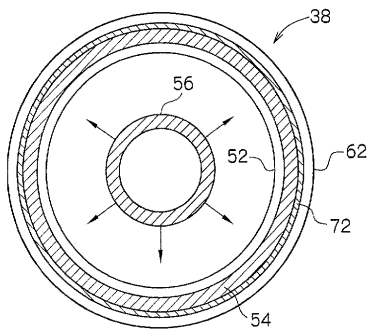


【 図 4 】

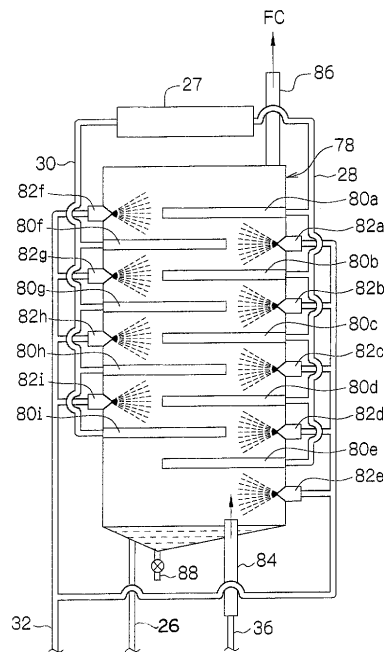


52 脱水素触媒
62 酸化触媒

【 図 5 】

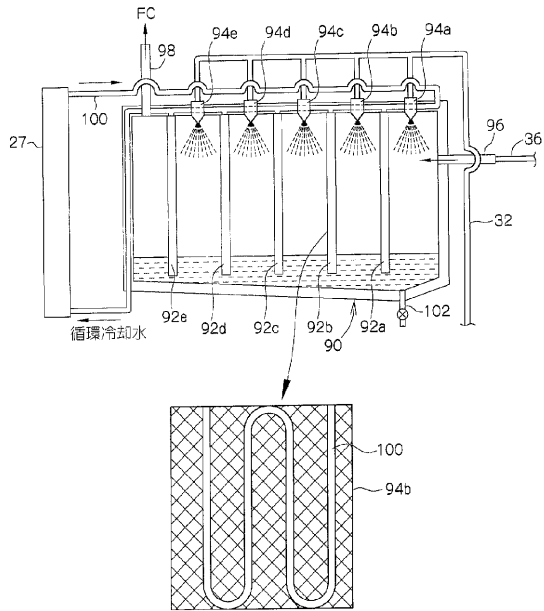


【 図 6 】



78 分離タンク
80a~80i 冷却障壁
82a~82i インジェクタ
84 ガス供給口
86 ガス排出口

【 図 7 】



90 分離タンク
92a~92e 冷却隔壁
94a~94e インジェクタ
96 ガス供給口
98 ガス排出口

フロントページの続き

- (72)発明者 杉山 雅彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 鈴木 寛
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 品川 知広
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- Fターム(参考) 4D020 AA08 BA15 BB02 BC06 CB25 CC06 CD04
4D076 AA13 AA24 BC01 FA02 FA12 HA11 JA03
4G140 AA32 FA02 FB05 FC09 FE01
5H027 AA02 BA16