

(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2005-85598

(P2005-85598A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

HO1M 8/00  
F28D 20/00  
F28F 27/00  
HO1M 8/04  
HO1M 8/10

F I

HO1M 8/00 Z  
F28F 27/00 511F  
HO1M 8/04 J  
HO1M 8/04 N  
HO1M 8/10

テーマコード(参考)

5H026  
5H027

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-316320(P2003-316320)

(22) 出願日 平成15年9月9日(2003.9.9)

(71) 出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

(72) 発明者 田中 洋一

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 梅田 良人

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 倉知 清悟

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06

5H027 AA04 AA06 BA01 BA14 DD05

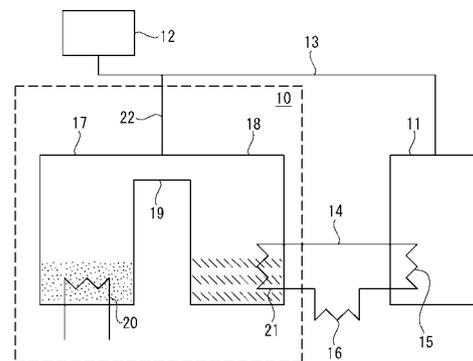
(54) 【発明の名称】 化学蓄熱蓄水素装置

(57) 【要約】

【課題】蓄熱と水素貯蔵が同時にでき、又、燃料電池の水素消費量を平準化できる化学蓄熱蓄水素装置を提供すること。

【解決手段】水素を放出する吸熱反応A又はその逆反応である水素を吸収する発熱反応A<sup>\*</sup>が起こる第1反応器17、第1反応器17の圧力と同圧条件下、所定温度以下で水素を吸収する発熱反応B又はその逆反応である水素を放出する吸熱反応B<sup>\*</sup>が起こる第2反応器18、両器を連通する第1連通管19、第1反応器17内と環境の間で熱交換する第1熱交換器20、燃料電池11と第2反応器18との間で熱媒体流体を循環させる循環回路14に接続され、電池11の排熱を回収して加熱された熱媒体流体と熱交換する第2反応器18内を加熱し、反応Bの発熱を回収して熱媒体流体を加熱する第2熱交換器21、水素供給装置12から電池11に水素を供給する水素供給管13と第1連通管19とを連通する第2連通管22を備えた化学蓄熱蓄水素装置とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水素供給装置から導出された水素供給管を通じて供給される水素を燃料ガスとして用いる燃料電池と組み合わせて使用されるものであって、

水素を放出する吸熱反応 A またはその逆反応である水素を吸収する発熱反応 A<sup>\*</sup> が起こる第 1 反応器と、

前記第 1 反応器内の圧力と同圧条件下、所定温度以下で水素を吸収する発熱反応 B またはその逆反応である水素を放出する吸熱反応 B<sup>\*</sup> が起こる第 2 反応器と、

前記第 1 反応器と前記第 2 反応器とを連通する第 1 連通管と、

前記第 1 反応器に設けられ、この第 1 反応器内と外部環境との間で熱交換を行う第 1 熱交換器と、 10

前記第 2 反応器に設けられるとともに前記燃料電池と前記第 2 反応器との間で熱媒体流体を循環させる循環回路に接続され、前記燃料電池からの排熱を回収して加熱された前記熱媒体流体と熱交換を行い器内を加熱し、かつ、前記発熱反応 B による発熱を回収して前記循環回路内の熱媒体流体を加熱可能な第 2 熱交換器と、

一端が前記第 1 反応器、前記第 2 反応器または前記第 1 連通管の少なくとも何れかに連通されるとともに他端が前記水素供給管に連通される第 2 連通管とを備えたことを特徴とする化学蓄熱蓄水素装置。

## 【請求項 2】

前記水素は、純水素または改質水素であることを特徴とする請求項 1 に記載の化学蓄熱蓄水素装置。 20

## 【請求項 3】

前記燃料電池は、固体高分子型燃料電池、りん酸型燃料電池または固体酸化物型燃料電池であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学蓄熱蓄水素装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、化学蓄熱蓄水素装置に関し、さらに詳しくは、水素を燃料ガスとして用いる燃料電池と組み合わせて用いられる化学蓄熱蓄水素装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、水素を放出する吸熱反応とその逆反応である水素を吸収する発熱反応とを利用した装置としては、次のものが知られている。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 には、水素供給装置から供給した水素により十分に水素化させた水素吸蔵合金を排熱源から回収した排熱により脱水素化して高圧水素を発生させ、熱利用地において、この高圧水素を作用させて他の水素吸蔵合金を水素化し、この際に発生した熱を利用する蓄熱装置が開示されている。

## 【0004】

また、特許文献 2 には、水素解離圧の異なる 2 種類の水素吸蔵合金と動力の異なる 2 種類のコンプレッサとを使用し、夜間電力を利用して空調冷房のための蓄熱用冷水の製造を行うようにした蓄熱装置が開示されている。 40

## 【0005】

また、特許文献 3 には、平衡水素圧の異なる 2 種類の水素吸蔵合金を充填したヒートポンプに燃料電池を連結し、このヒートポンプの熱源として燃料電池の排熱を利用するとともに、水素吸蔵合金からの水素放出時に得られる冷熱を冷房などに利用し、さらに、水素吸蔵合金から放出される水素を燃料電池に供給するようにした水素精製装置が開示されている。

## 【0006】

【特許文献 1】特開平 7 - 2 1 8 0 3 0 号公報

【特許文献2】特開平10-122695号公報

【特許文献3】特開2000-340242号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1および2に開示される蓄熱装置は、水素吸蔵合金を利用した単なる蓄熱装置であり、熱と水素の両方を貯蔵することができない。

【0008】

また、特許文献3に開示される水素精製装置は、燃料電池と組み合わせて用いられるものであるが、基本的には、水素吸蔵合金で水素を吸脱着して水素を精製しながら冷熱を取り出すものであり、燃料電池で使用される水素消費量の平準化などに利用することができない。

10

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、蓄熱と水素貯蔵とを同時に行うことが可能であり、また、燃料電池の水素消費量を平準化することが可能な化学蓄熱蓄水素装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するため、本発明に係る化学蓄熱蓄水素装置は、水素供給装置から導出された水素供給管を通じて供給される水素を燃料ガスとして用いる燃料電池と組み合わせて使用されるものであって、水素を放出する吸熱反応Aまたはその逆反応である水素を吸収する発熱反応A<sup>\*</sup>が起こる第1反応器と、前記第1反応器内の圧力と同圧条件下、所定温度以下で水素を吸収する発熱反応Bまたはその逆反応である水素を放出する吸熱反応B<sup>\*</sup>が起こる第2反応器と、前記第1反応器と前記第2反応器とを連通する第1連通管と、前記第1反応器に設けられ、この第1反応器内と外部環境との間で熱交換を行う第1熱交換器と、前記第2反応器に設けられるとともに前記燃料電池と前記第2反応器との間で熱媒体流体を循環させる循環回路に接続され、前記燃料電池からの排熱を回収して加熱された前記熱媒体流体と熱交換を行い器内を加熱し、かつ、前記発熱反応Bによる発熱を回収して前記循環回路内の熱媒体流体を加熱可能な第2熱交換器と、一端が前記第1反応器、前記第2反応器または前記第1連通管の少なくとも何れかに連通されるときとも他端が前記水素供給管に連通される第2連通管とを要旨とする。

20

30

【0011】

また、前記水素は、純水素または改質水素であることを要旨とする。

【0012】

また、前記燃料電池は、固体高分子型燃料電池、りん酸型燃料電池または固体酸化物型燃料電池であることを要旨とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係る化学蓄熱蓄水素装置によれば、上記構成を採用したことにより、第1反応器、第2反応器ともに水素を放出しながら蓄熱を行うことができ、さらに、第1反応器、第2反応器ともに熱を放出しながら水素を貯蔵することができる。

40

【0014】

そのため、水素の使用量が増加し、かつ、放出される排熱量が増加するといった燃料電池の出力が大きい場合に、本化学蓄熱蓄水素装置は非常に有効なものとなる。また、逆に、水素の使用量は減少し、かつ、放出される排熱量が減少するといった燃料電池の出力が小さい場合に、本化学蓄熱蓄水素装置は非常に有効なものとなる。

【0015】

また、燃料電池が最大出力で発電を行っている場合などには、水素使用量が多いため、水素供給装置から供給される水素だけでは水素が不足するが、その際には、本化学蓄熱蓄水素装置より水素を補給することができる。一方、燃料電池が停止している場合などには

50

、水素が使用されないため、水素供給装置から供給される水素が余剰となるが、その際には、本化学蓄熱蓄水素装置により水素を貯蔵することができる。そのため、本発明に係る化学蓄熱蓄水素装置によれば、燃料電池の水素消費量を平準化することが可能となる。

【0016】

したがって、例えば、水素供給装置として改質器を用いた場合には、可能な限り改質器の出力を変えたくない、一定運転したいという要請があるが、本発明に係る化学蓄熱蓄水素装置によれば、そのような要請にも応ずることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に、本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置について詳細に説明する。図1は、本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の概略構成を示した図である。 10

【0018】

化学蓄熱蓄水素装置10は、基本的には、燃料ガスとして水素を用いる燃料電池11と組み合わせて使用される。燃料電池11には、水素供給装置12、水素供給管13、循環回路14などが接続される。

【0019】

燃料電池11は、電解質(図示されない)の一方面に燃料極(図示されない)、他方面に空気極(図示されない)が接合された単セルを有し、改質水素、純水素といった水素が燃料ガスとして燃料極に供給されるとともに、酸素、空気などの酸化剤ガスが空気極に供給されることにより、両電極間に起電力を発生するものである。このような燃料電池11 20  
としては、具体的には、電解質として固体高分子を用いた固体高分子型燃料電池(PEFC)、電解質としてりん酸を用いたりん酸型燃料電池(PAFC)、電解質として固体酸化物を用いた固体酸化物型燃料電池(SOFC)などが挙げられる。

【0020】

水素供給装置12は、燃料電池11に水素を供給するためのもので、例えば、高温の水蒸気と都市ガスを反応させて改質水素を生成する改質器、ガソリンやメタノールなどを分解して改質水素を生成する改質器、シクロヘキサンやデカリンなどの有機物の脱水素反応により水素を取り出す装置、純水素を充填した水素ボンベなどを用いることができる。水素供給装置12からは水素供給管13が導出され、燃料電池11の燃料極へ水素を供給 30  
することができるようになっている。

【0021】

循環回路14は、図示しないポンプなどの循環装置が取り付けられ、水などの熱媒体流体を循環させることができるようになっている。これにより、熱交換器15を介して燃料電池11の排熱を回収し、加熱された熱媒体流体を循環させることができる。なお、図1では、この循環回路14上に温熱利用部16が設けられている。

【0022】

化学蓄熱蓄水素装置10は、第1反応器17、第2反応器18、第1連通管19、第1熱交換器20、第2熱交換器21、第2連通管22とを備えている。

【0023】

かかる化学蓄熱蓄水素装置10において、第1反応器17は、水素を放出する吸熱反応Aまたはその逆反応である水素を吸収する発熱反応A\*が起こるよう構成されている。第1反応器17には、第1熱交換器20が設けられており、第1反応器17内と外部環境との間で熱交換を行うことができるようになっている。これにより、第1反応器17内の温度を外気温度と同温度に維持することができる。 40

【0024】

この第1反応器17では、第1反応器17内の水素圧力が減少方向に進めば、これを打ち消すように吸熱反応Aが起こり、第1反応器17内の水素圧力が増加方向に進めば、これを打ち消すように発熱反応A\*が起こる。なお、第1反応器17内の圧力は、第1反応器17内の化学反応の平衡圧力により決められている。

【0025】

一方、第2反応器18は、第1反応器17内の圧力と同圧条件下、所定温度（例えば、温熱利用部16において、給湯に熱を利用する場合であれば80℃）以下で水素を吸収する発熱反応Bまたはその逆反応である水素を放出する吸熱反応B\*が起こるよう構成されている。第2反応器18には、第2熱交換器21が設けられており、循環回路14に接続することができるようになっている。これにより、燃料電池11の排熱により加熱された熱媒体流体と熱交換を行って第2反応器18内を加熱したり、第2反応器18内における発熱反応Bによる発熱を回収して循環回路14内の熱媒体流体を加熱したりすることができる。

【0026】

この第2反応器18では、第2反応器18内の温度が所定温度より下がる方向に進めば、これを打ち消すように発熱反応Bが起こり、第2反応器18内の温度が所定温度より上がる方向に進めば、これを打ち消すように吸熱反応B\*が起こる。

10

【0027】

また、これら第1反応器17と第2反応器18とは、第1連通管19により連通されている。これにより、両反応器17、18内は相等しい圧力にされるとともに、第1反応器17または第2反応器18で発生した水素は各反応器間を行き来することができる。

【0028】

ここで、上記吸熱反応Aと発熱反応Bとは対をなし、発熱反応A\*と吸熱反応B\*とは対をなす。また、水素を放出する吸熱反応A、吸熱反応B\*としては、水素の物理または化学脱着、脱水素反応などが用いられる。一方、水素を吸収する発熱反応A\*、発熱反応Bとしては、水素の物理または化学吸着、水素化反応などが用いられる。具体的な化学反応の組み合わせとしては、作動温度の異なる水素吸蔵合金などを用いることができる。

20

【0029】

なお、上記化学反応の組み合わせの一例としては、媒体物質として、第1反応器17内に比較的低温で作動する水素吸蔵合金を充填し、第2反応器18内により高温で作動する水素吸蔵合金を充填しておけば良い。

【0030】

第1反応器17に $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 、第2反応器18に $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ を入れた場合には、圧力は約4気圧、温度は第1反応器17が約25℃、第2反応器18が約85℃となる。また、第1反応器17に $MmNi_5$ 、第2反応器18に $LaNi_5$ を入れた場合には、圧力は約1.4気圧、温度は第1反応器17が約25℃、第2反応器18が約85℃となる（Mm：ミッシュメタル）

30

【0031】

また、第1連通管19と水素供給管13とは、第2連通管22により連通されている。これにより、第1反応器17または第2反応器18で発生した水素を燃料電池11に供給することができ、水素供給装置12により発生した水素を第1反応器17または第2反応器18に供給することができる。なお、この第2連通管22は、第1反応器17または第2反応器18に連通されていても良い。また、複数の第2連通管22により化学蓄熱蓄水素装置10と水素供給管13とが連通されていても良い。

【0032】

次に、本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置10の動作を、図2～図7を用いて詳細に説明する。なお、本化学蓄熱蓄水素装置10は、常に一定圧力で動作する。

40

【0033】

図2は、蓄熱時の動作を示した図である。水素供給装置12（一定の出力で稼働しているものとする）から水素供給管13を通じて水素が供給されると、燃料電池11は、この水素を使用して発電し、排熱が生じる。この排熱の使い途がない（温熱利用部16における温熱利用が少ない）場合、排熱は蓄熱にまわされる。すなわち、燃料電池11の排熱は、熱交換器15により回収され、この回収された排熱により循環回路14内の熱媒体流体が加熱される。加熱された熱媒体流体は、第2反応器18側へ送られ（図中矢印方向）、第2反応器18では、第2熱交換器21を介して熱媒体流体と熱交換が行われる。これに

50

より第2反応器18内に燃料電池11の排熱が投入され、器内の温度が上昇しようとするため、吸熱反応 $B^*$ が起こって水素が発生する。

【0034】

一方、生じた水素は、圧力差により第1連通管19内を通過して第1反応器17側へ移動する。第1反応器17内では、第2反応器18から水素が流入しようとするため、水素圧力を保とうとして発熱反応 $A^*$ が起こり、水素は吸収される。この際、生じた熱は、第1熱交換器20を介して環境（外気温度）に捨てられる。

【0035】

図3は、放熱時の動作を示した図である。図3において、燃料電池11は、基本的に停止しており、水素は全く使用されていない。このような場合、温熱利用部16において温熱を利用すると、第2反応器18内の温度が低下しようとするため、所定温度を保とうとして第2反応器18では発熱反応 $B$ が起こり、水素は吸収される。この際、生じた熱は、第2熱交換器21を介して回収され、この回収された熱により循環回路14内の熱媒体流体が加熱される。加熱された熱媒体流体は、温熱利用部16へ送られ、温熱利用に供される。

10

【0036】

一方、第1反応器17では、第2反応器18に水素が吸い込まれようとするので、水素圧力を保とうとして吸熱反応 $A$ が起こり、水素が発生する。この際、反応に必要な熱は、第1熱交換器20を介して環境（外気温度）から取り込まれる。

【0037】

図4は、水素貯蔵時の動作を示した図である。図4において、燃料電池11は、基本的に停止しており、温熱利用もなされていない。このような場合、水素供給装置12から供給される水素は、水素供給管13内において余剰となる。そのため、第1反応器17内の媒体物質を利用して余剰水素の貯蔵が行われる。すなわち、水素供給管13内で余剰となった水素は、圧力差により水素供給管13から第2連通管22を通過して第1反応器17側へ移動する。第1反応器17内では、水素が流入しようとするため、水素圧力を保とうとして発熱反応 $A^*$ が起こり、水素は吸収される。この際、生じた熱は、第1熱交換器20を介して環境に捨てられる。なお、第2反応器18では反応は起こらない。

20

【0038】

図5は、水素放出時の動作を示した図である。図5において、燃料電池11は、十分な発電状態にあり、温熱利用部16において温熱利用もなされている。このような場合、水素供給装置12から供給される水素だけでは水素が不足するため、第1反応器17内の媒体物質に貯蔵された水素を利用して水素の補給が行われる。すなわち、燃料電池11による水素の使用量が多くなると、水素供給管13内の圧力が低下するため、第1反応器17では、水素圧力を保とうとして吸熱反応 $A$ が起こり、水素が発生する。この際、反応に必要な熱は、第1熱交換器20を介して環境（外気温度）から取り込まれる。発生した水素は、第2連通管22、水素供給管13を通じて燃料電池11に供給される。なお、第2反応器18では反応は起こらない。

30

【0039】

上述した図2および図3における蓄熱時および放熱時の動作は、基本的には、作動媒体を水素とする化学蓄熱と同じものである。また、図4および図5における水素貯蔵時および水素放出時の動作は、基本的には、水素吸蔵合金などによる水素の化学貯蔵と同じものである。

40

【0040】

ここで、本化学蓄熱蓄水素装置10の有用性が特に高まるのは、蓄熱・水素放出時および放熱・水素貯蔵時である。以下、蓄熱・水素放出時および放熱・水素貯蔵時の動作について説明する。

【0041】

図6は、蓄熱・水素放出時の動作を示した図である。水素供給装置12から水素供給管13を通じて水素が供給されると、燃料電池11は、この水素を使用して発電し、排熱が

50

生じる。図 2 の蓄熱動作で説明したのと同様に、第 2 反応器 18 に燃料電池 11 の排熱が投入されると、第 2 反応器 18 内の温度が上昇しようとするため、吸熱反応 B<sup>\*</sup> が起こって水素が発生する。

【0042】

このとき、第 2 反応器 18 で発生する水素量以上に、本化学蓄熱蓄水素装置 10 から第 2 連通管 22 を通じて水素が取り出されると、反応器内の水素圧力が減少しようとするため、第 1 反応器 17 では、水素圧力を保とうとして吸熱反応 A が起こり、水素が発生する。すなわち、本動作では、第 1 反応器 17、第 2 反応器 18 とともに水素を放出しつつ蓄熱が行われる。

【0043】

図 7 は、放熱・水素貯蔵時の動作を示した図である。図 7 において、燃料電池 11 は、基本的に停止しており、水素は全く使用されていない。このような場合、温熱利用部 16 において温熱を利用すると、第 2 反応器 18 内の温度が低下しようとするため、所定温度を保とうとして第 2 反応器 18 では発熱反応 B が起こり、水素は吸収される。生じた熱は、第 2 熱交換器 21 を介して回収され、この回収された熱により循環回路 14 内の熱媒体流体が加熱される。加熱された熱媒体流体は、温熱利用部 16 へ送られ、温熱利用に供される。

【0044】

このとき、水素供給管 13 より本化学蓄熱蓄水素装置 10 に流入する水素量が、発熱反応 B により吸収される水素量を上回ると、容器内の水素圧力が増加しようとするため、第 1 反応器 17 では、水素圧力を保とうとして発熱反応 A<sup>\*</sup> が起こり、水素は吸収される。すなわち、本動作では、第 1 反応器 17、第 2 反応器 18 とともに熱を放出しつつ水素が貯蔵される。

【0045】

図 6 および図 7 を用いて説明したように、燃料電池の出力が大きいときには、水素の使用量は増加し、放出される排熱量は増加するので、蓄熱と水素の放出が同時にできる機能は非常に有用である。また、逆に、燃料電池の出力が小さいときには、水素の使用量は減少し、放出される排熱量は減少するので、放熱と水素の貯蔵が同時にできる機能は非常に有用である。またそのときの放熱は、温熱として利用することができる。

【0046】

さらに、燃料電池における水素使用量に合わせて水素供給装置の出力を変更する必要がほとんどないため、水素供給装置を一定出力でもって運転させることができる。

【0047】

なお、上記実施形態は本発明を何ら限定するものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において種々の変形・改良が可能なものである。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の概略構成を示した図である。

【図 2】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の蓄熱時の動作を示した図である。

【図 3】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の放熱時の動作を示した図である。

【図 4】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の水素貯蔵時の動作を示した図である。

【図 5】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の水素放出時の動作を示した図である。

【図 6】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の蓄熱・水素放出時の動作を示した図である。

【図 7】本実施形態に係る化学蓄熱蓄水素装置の放熱・水素貯蔵時の動作を示した図である。

【符号の説明】

【0049】

10 化学蓄熱蓄水素装置

11 燃料電池

10

20

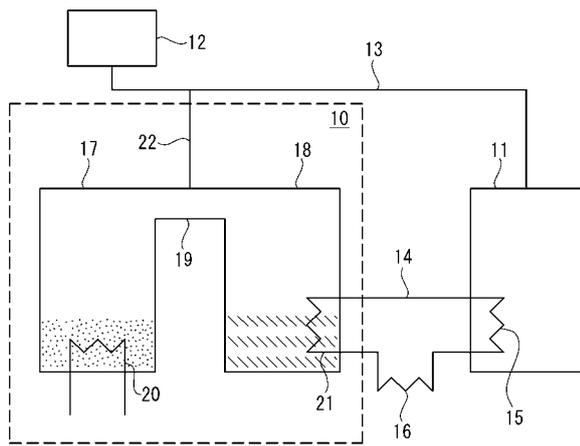
30

40

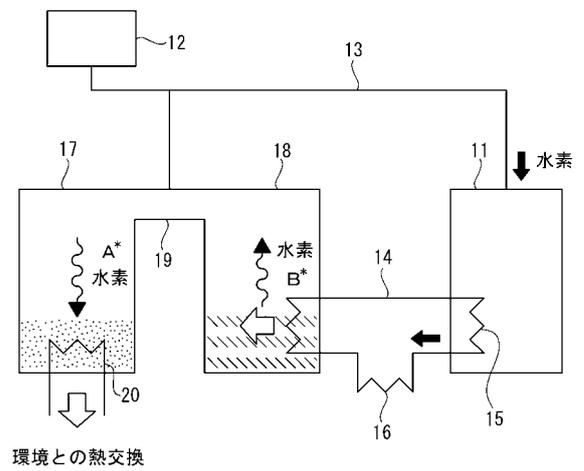
50

- 1 2 水素供給装置
- 1 3 水素供給管
- 1 4 循環回路
- 1 5 熱交換器
- 1 6 温熱利用部
- 1 7 第 1 反応器
- 1 8 第 2 反応器
- 1 9 第 1 連通管
- 2 0 第 1 熱交換器
- 2 1 第 2 熱交換器
- 2 2 第 2 連通管

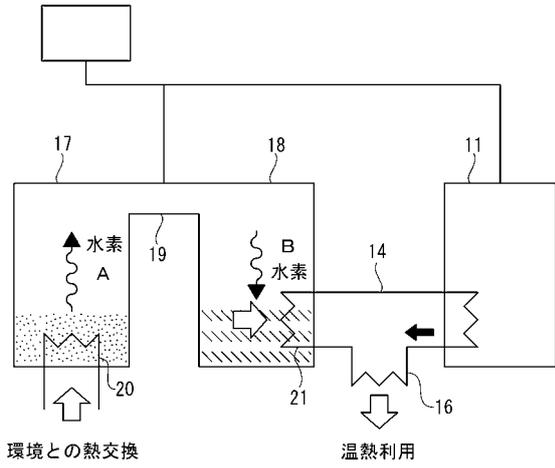
【 図 1 】



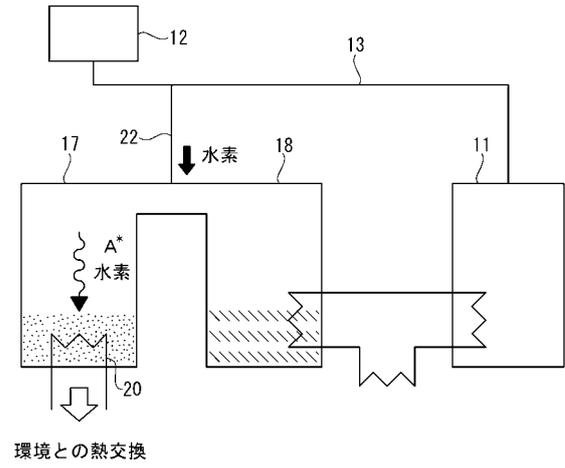
【 図 2 】



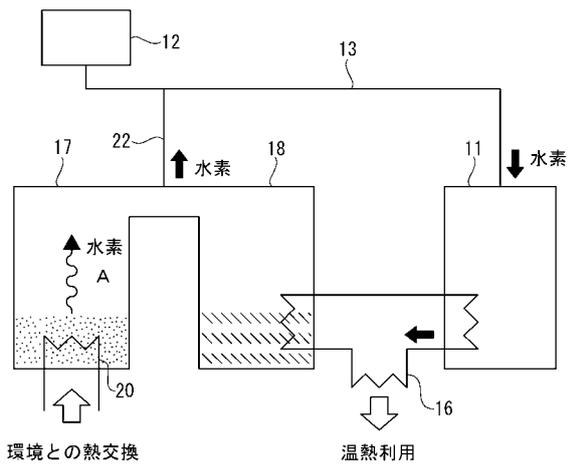
【 図 3 】



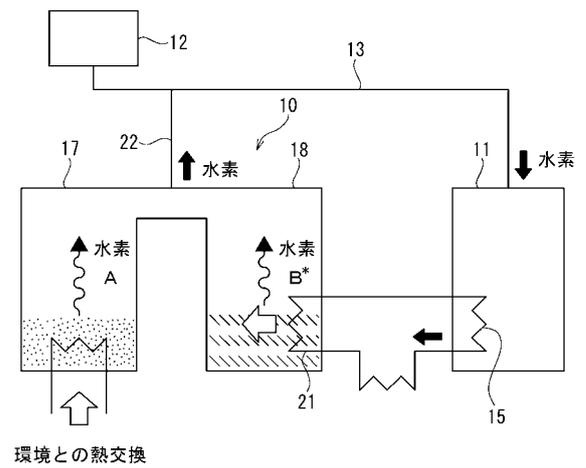
【 図 4 】



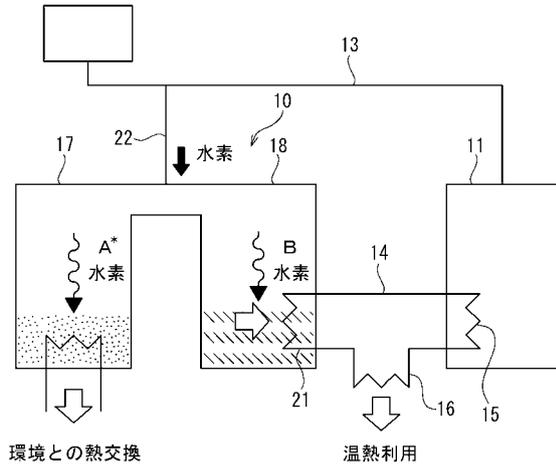
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

F 2 8 D 20/00

G