

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4515253号  
(P4515253)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>HO 1 M</b>	<b>8/04</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	8/04	T
<b>B 6 O L</b>	<b>11/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 O L	11/18	G
<b>HO 1 M</b>	<b>8/00</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	8/00	Z
<b>HO 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	8/06	G
<b>HO 1 M</b>	<b>8/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 M	8/06	R

請求項の数 13 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-506114 (P2004-506114)	(73) 特許権者	500101988
(86) (22) 出願日	平成15年5月20日(2003.5.20)		セラミック・フューエル・セルズ・リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-535068 (P2005-535068A)		オーストラリア3174ビクトリア州ノーブル・パーク、ブラウンズ・ロード170番
(43) 公表日	平成17年11月17日(2005.11.17)	(74) 代理人	100100158
(86) 国際出願番号	PCT/AU2003/000609		弁理士 鮫島 睦
(87) 国際公開番号	W02003/098728	(74) 代理人	100068526
(87) 国際公開日	平成15年11月27日(2003.11.27)		弁理士 田村 恭生
審査請求日	平成18年5月15日(2006.5.15)	(74) 代理人	100103115
(31) 優先権主張番号	PS 2448		弁理士 北原 康廣
(32) 優先日	平成14年5月21日(2002.5.21)	(74) 代理人	100091465
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)		弁理士 石井 久夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素、蒸気、少なくとも1種の炭素酸化物、そして必要によりメタンを含む燃料供給ストリームをメタネータにより処理して所望濃度のメタンを含む燃料電池供給ストリームを製造し、そして燃料電池の内部で燃料電池供給ストリーム中に存在するメタンを改質する燃料電池の熱管理方法であって、

燃料電池の温度の変動に応じて、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度が燃料電池内部で所望のメタン改質濃度となるようにメタネータを運転し、燃料電池に対する異なる負荷需要への移行に伴う燃料電池温度の変動に対してメタン生成を速やかに応答させるように、メタネータで処理される燃料供給ストリームの量を変化させるため、メタネータをバイパスさせる燃料電池の熱管理方法。

【請求項2】

上記燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を、メタネータを運転する温度及び/又は圧力を変化させることにより調整する請求項1記載の方法。

【請求項3】

上記燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を、メタネータに供給される蒸気の変化する量により調整する請求項1記載の方法。

【請求項4】

上記燃料供給ストリームを製造するために、メタネータの上流で燃料を処理する請求項1記載の方法。

## 【請求項 5】

上記燃料が、ガソリン、ディーゼル油、LPG、LNG、アルコール又は天然ガスである請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

上記燃料が、バイオエタノール、バイオディーゼル油、なたね油、なたね油メチルエステル、キャノーラオイル、キャノーラオイルメチルエステル、トウモロコシ油、大麻油、スイッチグラスオイル、脂肪酸メチルエステル、アマニ油、アマニ油メチルエステル、ヒマワリ油、ヒマワリ油メチルエステル、大豆油、パルミチン酸、ラウリル酸、ステアリン酸又はラノレイン酸である請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 7】

上記燃料を、自熱式改質器、触媒部分酸化反応器又は部分酸化反応器を用いて処理する請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 8】

上記燃料電池が、固体酸化物燃料電池又は熔融炭酸塩燃料電池である請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

上記燃料電池が、補助電力装置の一部である請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

上記補助電力装置が、自動車に使用される請求項 9 記載の方法。

## 【請求項 11】

水素、蒸気、少なくとも 1 種の炭素酸化物、そして必要によりメタンを含む燃料供給ストリームを処理して所望濃度のメタンを含む燃料電池供給ストリームを製造するのに適したメタネータと、

上記メタネータの下流側に上記メタネータと連続して配置され、上記メタネータからアノードに供給される燃料電池供給ストリーム中に存在するメタンを改質するに適した燃料電池とからなる燃料電池システムであって、

該システムは、燃料電池の温度の変動に応じて、上記燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度が燃料電池内部で所望のメタン改質濃度となるように上記メタネータの運転を調整する調整手段を有し、該調整手段は、上記メタネータに供給される燃料供給ストリームの量を変化させるメタネータのバイパスを有する燃料電池システム。

## 【請求項 12】

補助電力装置の一部を構成する請求項 11 記載の燃料電池システム。

## 【請求項 13】

上記補助電力装置が、自動車に使用される請求項 12 記載の燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池の熱管理方法と、燃料電池の熱管理を促進する燃料電池システムに関する。本発明は、さらに、本発明の燃料電池システムを備えた補助電力装置 (APU) に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は、気体燃料 (燃料と酸化剤) を電気化学プロセスにより直接電気に変換する。一般に、燃料電池の発電反応は、発熱反応であり、電池の温度を上昇させる。燃料電池を高温で運転した場合でも、この温度の上昇は、燃料電池の効率を低下させ、熱暴走の原因となる。そのため、燃料電池の冷却手段が必ず必要とされる。

## 【0003】

燃料電池の冷却方法の一つとして、冷媒を用い、電池と熱交換するように循環させる方法がある。冷媒に吸収された熱は、かなりの熱として燃料電池から放散されるが、熱交換器を用いてシステムから廃棄することもできる。冷媒は、電池にリサイクルされる。この

10

20

30

40

50

一般的な方法の一例として、発電に必要とされる以上の酸化剤（例えば空気）を燃料電池に供給することにより冷却する方法を用いることができ、過剰の酸化剤は冷媒として作用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、この方法の場合、燃料電池システムの中に特別の冷却配管が必要となり、及び/又は好ましい冷却フローを達成させるため、燃料電池内の流路サイズの増大をもたらす。これは、また、典型的には大きなファン/コンプレッサーの使用が必要となり、結果として寄生的な電力損失の増大をもたらす。これらの要因は、特に大きな、及び/又は多数の熱交換器が必要な場合において、結果的に、燃料電池システムのサイズと複雑さを増大させ、かつ全体のコストを増大させる。さらに、燃料ガスを冷媒として用いた場合、要求される過剰流速は、システム内の圧力損失を増大させる。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

燃料電池との熱交換が冷媒の循環のみに依存しないように、燃料電池の温度を調整することが好ましい。特に、電池自身内部で起こる反応に依存する、燃料電池の熱管理手段を設けることが好ましい。これにより、システムのデザインを簡素かつコンパクトにし、効率を向上させ、そして前述の従来冷却技術に比べコストを低減することが可能となる。

【0006】

20

そこで、本発明は燃料電池の熱管理方法を提供するものであり、本発明は、水素、蒸気、少なくとも1種の炭素酸化物、そして必要によりメタンを含む燃料供給ストリームをメタネータにより処理して所望濃度のメタンを含む燃料電池供給ストリームを製造し、そして燃料電池の内部で燃料電池供給ストリーム中に存在するメタンを改質する燃料電池の管理方法であって、燃料電池の温度の変動に応じて、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度が燃料電池内部で所望のメタン改質濃度となるようにメタネータを運転し、燃料電池に対する異なる負荷需要への移行に伴う燃料電池温度の変動に対してメタン生成を速やかに応答させるように、メタネータで処理される燃料供給ストリームの量を変化させるため、メタネータをバイパスさせる、燃料電池の熱管理方法である。

【0007】

30

燃料電池による発電は発熱反応であり、エントロピー増大に伴う不可逆的なエネルギー損失により熱が発生する。メタネーションも発熱反応である。燃料電池内部でのメタンの改質（ここでは内部改質ともいう）は吸熱反応である。本発明は、メタネーションの発熱反応を利用して燃料電池の熱管理を達成したものであり、燃料に含まれるエネルギーが冷却ストリームに拒否されるようにし、その拒否された熱を内部改質の吸熱反応により吸収される熱に用いるものである。これは、熱バランスに注意して実行されるが、周囲への好ましくない損失や、流入/流出反応物のエネルギーのアンバランスの影響を受ける。システムの熱管理は反応物の組成、したがって電池自身の内部で起こる反応を制御することにより実行される。本発明の重要な態様の一つは、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を制御するための、したがって燃料電池内部における内部改質に用いるメタンの量を制御するための、メタネータの実際の運転方法にある。この制御は、メタネータを運転する温度及び/又は圧力、メタネータに供給される蒸気量（例えば、アノードリサイクルから供給されるもの又は外部から供給されるもの）、そしてメタネータのバイパス（以下に説明する）の大きさを変化させることにより達成される。吸熱内部改質反応は、燃料電池内部の発熱性発熱反応により発生した熱のヒートシンクとして働くので、内部改質に使用するメタンの量を制御することにより、燃料電池の温度を制御することが可能となる。次に、これは前述の燃料電池冷却システムのような種類のものを採用するニーズを低下させるが、実際には、小スケールのシステムに、本発明に基づく熱管理方法を組み合わせることは有効である。外部の熱交換システムがまだ必要であるとしても、顕著に小型化できるので、顕著に省コストと省スペースを実現することができる。

40

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度は、メタネータの運転温度を調整することにより制御することができる。実際には、メタネータは特定の運転温度範囲を有しており、この温度範囲は、多くの要因の中で、用いる触媒に最も依存する。本発明では、メタネータはこの運転範囲内の好ましい温度で運転され、それにより所望のメタン生成量が得られるように制御することができる。高メタン濃度が必要な場合には、メタン生成が進むように、メタネータ運転温度範囲の下限温度でメタネータを運転する。したがって、高負荷条件下では、流入ストリームからメタネータへの、及び/又はメタネータ自身からの多くの熱を拒否する必要がある。逆に、低メタン濃度が必要な場合には、メタネータ運転温度範囲の上限温度でメタネータを運転する。

10

## 【0009】

通常、メタネータの温度は、加熱するよりも冷却することにより保持される。これは、メタネータに流入する燃料供給ストリームが、メタネーション反応に必要な反応物を生成させるためにメタネータの上流で常に改質され、通常、この改質がメタネータの運転温度よりも高温で起きるためである。実際に熱力学的にメタネーションを行うには、メタネータの運転温度を上流改質域の温度よりも低くする必要がある。したがって、メタネータに供給するに先立って、燃料供給ストリームは通常冷却され、冷却することによりメタネーションが起きる温度を制御することができる。メタネータを高温で運転する必要がある場合には（低レベルのメタネーション）、メタネータを低温で運転する場合（高レベルのメタネーション）に比べ、あまり冷却は必要ではない。燃料供給ストリームは、熱交換器を用いる等の従来技術により冷却することができる。メタネータ自身は、従来方法、例えば、エアプロアー、パイプコイル、熱交換板、そしてメタネータ内部に配設された冷却溝により冷却することができる。

20

## 【0010】

燃料電池システムの出力量を上げるには、不要又は予想外の熱損失を防ぐためにメタネータを熱的に絶縁することが好ましい（メタネータが十分に絶縁されていない場合、それらの損失を考慮する必要がある）。メタネータからの不要又は予想外の損失は、燃料電池の運転に悪影響を与え、特に、燃料電池に対する負荷需要が低く、熱バランスを確保するために最小限のメタン内部改質が必要なターンダウン状態では悪影響が大きい。その場合、燃料供給ストリームの上流側での処理が行われる温度と同じ又は概ね同じ高温でメタネータを運転する。その条件で運転を行うと、メタン生成が最小となる、又はメタン生成が起きない。しかしながら、メタネータの温度を下げると、例えば熱損失により、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度が予想以上に高くなり、燃料電池内部におけるメタンの吸熱性内部改質反応のレベルが増加する。その結果、吸熱性メタン改質反応により吸収される熱が、燃料電池内部の発電反応により生成する発熱を超える場合には、電池が冷却される。

30

## 【0011】

しかしながら、メタネータを絶縁すると、速やかに冷却することが困難になることは理解されるであろう。例えば、メタンの生成量を増加させるため、高負荷状態でメタネータの温度を下げる必要があるような場合である。システムの動応答を増加させるためには、絶縁をせず、メタネータ供給ストリームをメタネータとバイパスに分けることが好ましい。バイパスの大きさを変えることにより、システムに対する負荷需要の変化に応じてメタネータの運転を制御することができる。例えば、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を低くする必要がある場合、メタネータをバイパスすることによりこれを達成することができる。バイパスの大きさにより、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を迅速かつ簡単に行うことができる。

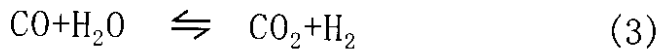
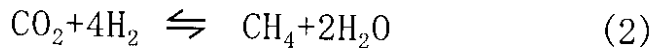
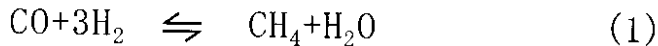
40

## 【0012】

別の手段又は付加的な手段として、メタネータへの流入ストリーム中の水（蒸気）の量を調整することにより、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を制御することができる。

50

メタネータ中では、以下の反応が起きる。



#### 【 0 0 1 3 】

10

メタネータへの流入ストリーム中の水分濃度が低いと、メタンが生成し易くなるが、水分濃度が高いとそうならないことが理解されるであろう。メタネータへの流入ストリーム中の水分濃度を変化させることも、希釈効果により水素濃度に影響を与える。水分濃度が低いと、希釈の程度が低くなり、水素濃度は相対的に高くなる。これも、メタンの生成を促進する。メタネータへの流入ストリーム中の水分濃度が高いと、水素濃度は希釈により低下するが、これはメタン生成を抑制する。メタネータのバイパス比を調整することは、メタネータの選択された運転温度と組み合わせることにより、メタン生成量を制御する有効な手段となる。

#### 【 0 0 1 4 】

20

メタネータに供給される蒸気の量は、以下に説明する上流側における処理操作及び/又はメタネータにリサイクルされるアノードの廃ストリームの比率を変化させることにより制御することができる。本発明の方法は、水を別途流入させることなく、かつ水分量を最小限にすることが好ましい。これにより、水の保管容器やコンデンサ装置等が不要となる。しかしながら、必要により、貯留槽又は外部水供給装置を、特定の用途、例えば、始動時に設けることもできる。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明の顕著な利点は、スタックへの流入ストリーム中のメタン濃度を、連続的かつ迅速に変化させることにより、燃料電池に対する負荷需要が変化する時に起こる燃料電池温度の変動に応じて、燃料電池内部のメタン内部改質反応を制御できることにある。例えば、燃料電池に対する負荷需要が増加すると、発電に伴う発熱量の増加により熱拒否の要求が高まる。この場合、得られる燃料電池供給ストリームのメタン濃度が十分高くなるようにメタネータを運転すると、電池内の内部改質反応が十分に進行し、それにより、発熱性発電反応により発生した余分の熱が消費される。逆に、燃料電池が低負荷状態にあると、燃料電池内の低効率の発電反応から発生する熱の量は、高負荷状態の場合よりも少ない。この場合、燃料電池内で発電により発生する熱を内部改質メタンが余り必要としなくなるため、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度は低下する。メタネータを用いることは、流出メタンの量を連続的に調整することができるので、燃料電池の熱管理を可能とする。

30

#### 【 0 0 1 6 】

望ましくは、本発明は、運転モード間の移行時において、熱バランスの進行を達成するため、燃料電池の温度変動に対する動応答を提供する。高負荷状態では、燃料電池への流入ストリーム中のメタンを高濃度にすべく、メタネータを低温で運転する。低負荷への移行時には、熱バランスに必要なメタン量は大きく低下する。メタネータの温度を上昇させることにより、これを達成することができる。しかしながら、これは迅速に行うことができないので、これらの運転状態間の移行に際しては遅れが発生する。これに対しては、燃料供給ストリームのいくつか又は全てを一緒に、メタネータをバイパスすることにより軽減することができる。バイパスを用いることにより、同じ効果を得るためメタネータの温度を上昇させるといった手段をとることなく、メタンの生成量を最小限に、あるいはメタンの生成が起きないようにすることができる。これにより、高負荷と低負荷の運転状態間の移行に対するより動的な動応答を可能とする。逆に、低負荷状態から高負荷状態への移行の場合、増加した負荷状態の下で燃料電池の熱バランスを達成する必要があり、メタネー

40

50

ションが増加するため、メタネータをバイパスさせる燃料供給の割合が制限される。燃料は、必要により、最初からメタンを含んでいても良い。選択した燃料に応じて、好ましいいかなる燃料加工装置を用いることができる。実際には、燃料の転換は、自熱式改質器（ATR）又は触媒部分酸化（CPOX）又は部分酸化（POX）反応器を用いて行うことができる。自熱式改質は、触媒部分酸化（又は部分酸化）と水蒸気改質反応、吸熱（蒸気）改質反応に熱を提供する酸化反応と組み合わせることができる。

【0017】

自熱式改質又は触媒部分酸化は、適切な触媒上で起きる。典型的には、その触媒は、アルミナ等の耐熱性金属酸化物上に一体型等の適切な形状で保持された白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウムを含む。あるいは、部分酸化触媒又は自熱式改質触媒には、硫黄を含む燃料にもより耐えうる酸化物基触媒を用いることができる。メタネータの触媒及び/又はアノードを被毒しないように硫黄を除去する必要があるが、触媒部分酸化に有効な触媒は、硫黄化合物が存在しても有効であることが好ましい。触媒部分酸化の起きる温度は、典型的には400から1000、例えば、800から900である。

【0018】

部分酸化は、完全に熱反応であり、触媒は不要である。ディーゼル油を燃料として用いる場合、POX反応器に加熱（白金）素子を取り付けて冷却時の始動を補助することができる、これによりディーゼル油の着火温度以上に反応器の温度を上昇させるに十分な熱を発生させることができる。

【0019】

自熱式改質器では、触媒部分酸化又は部分酸化は、通常、第1の触媒領域で行われる。自熱式改質器の水蒸気改質触媒は、典型的には第2の触媒領域に配置されている。水蒸気改質反応に用いられる触媒には、水蒸気改質に有効な公知のあらゆる触媒金属を用いることができ、例えば、ニッケル、コバルト、白金、ルテニウム、そしてそれらの混合物を用いることができる。触媒は、粒状床又は、前述の部分酸化触媒の場合のように、不活性な支持体上に保持することができる。好ましくは、前述のように、自熱式改質器に加熱（白金）素子を取り付けることができる。

【0020】

上流側の装置（すなわち、ATR、CPOX又はPOX）からの燃料ストリーム中のメタンの含有量が低負荷条件に対し高すぎる場合、メタネータを第2段階の改質器として運転することもできる。この反応に対し所望の蒸気量を供給するために、アノードのリサイクル蒸気を分割して、メタネータに向かう別のスプリットを設け、この条件でのみ動作するようにすることもできる。

【0021】

システムの始動時には、自熱式改質器には改質に用いる蒸気はない。したがって、最初は、自熱式改質器を部分酸化反応器として乾燥状態で運転する。いくらかの蒸気を外部から導入することもできるが、これは重要ではない。好ましい態様としては、最初の段階で自熱式改質器を用いる場合、アノードの廃ストリームの一部を自熱式改質器へリサイクルして、その運転に必要な蒸気を賄うことができる。これにより、別の水分供給機構をシステムに設ける必要がない。別の好ましい態様としては、アノードの廃ストリームをリサイクルし、アノード流入口に供給する。アノード廃ストリームのこの部分を、メタネータの下流側の燃料電池供給ストリームに供給する。このようにリサイクルのループを分割することにより、両方の成分中の蒸気と炭素の比率（S/C）を別々に調整することができる（燃料電池では高いS/Cが必要とされる）。この調整は、制御バルブ（バルブ群）の使用、ブローア、突出装置（ejector）又は静的フロー分割装置（passive flow splitter device）を設置することにより行うことができる。メタネータの下流側の燃料電池アノード用の燃料電池供給に蒸気を添加することにより、メタネータに蒸気を供給することなく、S/Cを調整することができる。メタネータへの蒸気供給量を最小にすることにより、希釈の効果が減ることにより、メタネータ供給ガス中の水素濃度を増加させることができる。これらのいずれも、高効率のメタネーションを実現するのに有効である。次に、これは、高

10

20

30

40

50

負荷状態における燃料電池温度の熱管理により自由度を与えるものである。また、脱硫装置への供給ガス中の水分量を減らすことが好ましい。吸着剤床中の硫黄を除去することができるからである。結果として、吸着剤床の大きさを小さくすることができる。メタネータ中のフロー体積を減らすことにより、より小さな（そして安価な）メタネータを用いることができる。

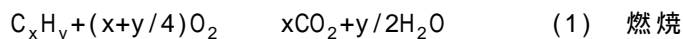
【0022】

POX反応器は乾燥状態で運転し、その運転には蒸気は不要である。この場合、アノードの廃ストリームの一部をリサイクルし、メタネーション促進のため、前述のようにメタネータに供給することができる。メタネータの上流側でのアノードリサイクルにより、メタネータ内における炭素析出を抑制することができる。この実施態様では、アノードの廃ストリームのリサイクルガスを分割し、その一部を燃料電池アノードに供給することが好ましい。この一部は、メタネータの下流側の燃料電池供給ストリームに導入される。燃料電池への流入ガス中のS/C比は、このようにして制御される。

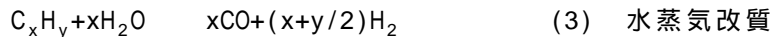
10

【0023】

以下の式は、触媒部分酸化及び高級炭化水素（ $C_xH_y$ ）の水蒸気改質（反応1~3）をまとめたものである。



20



【0024】

本発明の一実施態様として、部分酸化反応と水蒸気改質反応の触媒を、自熱式改質器に使用する容器内部の単一の反応領域に集めることができる。

【0025】

使用される燃料とメタネータに使用される触媒によっては、燃料を処理して硫黄含有化合物を除去することが好ましい。低硫黄燃料（5ppm以下）又はバイオディーゼル油を燃料として用いる場合、メタネータの上流側でさらに処理することにより、硫黄濃度を約1ppm以下にすることもできる。この場合、硫黄除去手段を設けなくても、上流側の改質器及び/又はメタネータ及び/又は燃料電池アノードにおける触媒の被毒を抑制することができる。

30

【0026】

燃料が、チオフェンやメルカプタン等の有機硫黄含有化合物や、硫化カルボニルや二硫化炭素等の他の炭素含有硫黄化合物を含む炭化水素燃料である場合、上流の装置において、これらは二酸化硫黄や硫化水素に転換される。このような場合及び燃料が硫化水素のみをだけを含む場合には、硫化水素を除去する必要がある、そうしないとメタネータ及び/又は燃料電池アノードの触媒が被毒する。典型的には、上流の改質器からの処理済み燃料を、吸着剤床に供給する前に約400℃に冷却する。脱硫装置は、従来の運転条件で運転する。あるいは、その燃料を、ATR又はCPOXの上流側の燃料硫黄トラップ装置を通過させることもできる。ATR又はCPOXの触媒が燃料中の硫黄濃度のレベルに耐性がない場合には、これは有効な方法である。

40

【0027】

燃料電池に燃料電池供給ストリームを供給するに先立って、ストリームの硫黄含有量を、典型的には約1重量ppm以下、好ましくは0.2重量ppm以下に低減する必要がある。

【0028】

必要な硫黄除去に続いて、燃料ストリームをメタネータに供給することができる。なお、前述のように、メタネータをバイパスすることもできる。

50

## 【0029】

燃料電池に供給するに先立って、燃料電池供給ストリームを加熱する。これは、ヒータを用いることにより、又は燃料電池運転時にアノードの廃ストリームを熱交換することにより行うことができる。

## 【0030】

説明した本発明のシステムにおいては、自熱式改質器、CPOX又はPOX反応器を硫黄除去装置と連続して配置することができ、後者の位置は用いる燃料の種類に依存することが理解されるであろう。次に、本システムのメタネータは、燃料電池の上流側に燃料電池と連続して配置されており、メタネータからの流出ガス（燃料電池供給ストリーム）は燃料電池のアノードに供給される。

10

## 【0031】

本発明の燃料電池システムを構成する種々の装置は、従来のガス供給導管を介して相互に接続されている。これら装置としては、熱交換器、制御バルブ、マニホールド、ポンプ、そして必要によりコンデンサ等の補助的な装置が挙げられる。「上流」と「下流」の用語は、システムを構成する種々の装置の相対的な位置を示すものである。添付の図面もこのことを示している。

## 【0032】

燃料電池の熱管理を行うため、燃料電池供給ストリームのメタン濃度を变化させる。一般に、最大の電池負荷条件下で適切な冷却を行うには、燃料電池供給ストリームのメタン濃度は、湿量基準で最大約30%である。好ましいメタン濃度は、負荷需要、アノードリサイクル及び/又は燃料電池からの熱損失等に依存する。例えば、高負荷、低アノードリサイクルそして低熱損失の条件下では、メタン濃度はこの範囲の上限値又はそれに近い値となる。低負荷、高アノードリサイクル、そして、システムへの単位流入燃料当たりの比較的高い熱損失の条件では、メタン濃度はこの範囲の下限値である。燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度が非常に高いと、スタックの改質反応における吸熱の結果、過剰に冷却される可能性がある。

20

## 【0033】

燃料電池供給ストリーム中のメタンは、燃料電池のアノードで改質される。アノードは、ジルコニア、セリア、サマリア又は他の希土類酸化物等の適切な材料に保持されたニッケル、コバルト、鉄又は他の遷移金属等の金属成分から成り、メタン改質反応と燃料電池反応を触媒する。アノードは、さらに、酸化マグネシウム又は他のアルカリ酸化物等の材料を促進剤として含むこともできる。改質用アノード触媒を、燃料電池のアノード面の内部の燃料の流路溝の中に配置することもできる。

30

## 【0034】

本発明では、燃料電池供給ストリーム中のメタン濃度を、燃料電池の温度に基づいて調整するが、その温度は負荷需要により変化する。制御には、燃料電池の温度の計測とメタネータを運転するための適切な調整が含まれ、結果として電池内部の吸熱改質反応の進行と電池の熱管理に影響を与える。制御には、上流の装置の温度制御も含まれ、メタネータに必要とされる冷却を最小限に抑制する。例えば、高負荷条件では、高濃度のメタンを製造するため、上流の装置は低温で運転する必要があるからである。したがって、メタネーション反応と冷却は抑制される。低負荷状態では、スタックの熱自給（thermal sustainability）は、より困難となり、メタン濃度を下限値（水素濃度は上限値である）にする必要があり、これはバイパス又はメタネータの温度を上昇させることにより達成することができる。この方法により、燃料電池の温度は、所定の負荷需要に対して最適化される。典型的には、燃料電池の基準運転温度は約650-850 である。

40

## 【0035】

前述した従来の冷媒技術を用いて燃料電池を冷却することもでき、この方法は、燃料電池の温度が突然スパイク（spikes）した時には、特に有効である。熱慣性（thermal inertia）によるため、この方法は燃料電池の大きさに影響される。しかしながら、燃料電池内部の反応が、主に高負荷状態で好適に自給型である本発明を実施する場合には、その従

50



来の冷媒技術に対する信頼性は低下する。すなわち、補助的な冷却システムは、もし必要であったとしても、簡略化でき、大きさも小さくできることを意味する。本発明は、迅速応答可能で、かつ続く急速負荷に対応可能な熱管理手段を提供することを目的としている。

#### 【0036】

燃料電池及びそれと組み合わせる装置は適切なあらゆる形状をとることができ、固体酸化燃料電池(SOFC)又は熔融炭酸塩燃料電池(MCFC)がある。内部改質反応によりメタンを実質的に完全に転換するに十分な温度で、燃料電池を運転することが好ましい。これにより、熱管理システムの効率は最大となる。燃料電池内に配置された改質触媒は、燃料電池の運転時において最大メタン濃度を改質するに十分な量存在することが好ましい。これも、本発明の燃料電池システムの効率に寄与する。

10

#### 【0037】

燃料電池供給ストリームは、慣用手段により燃料電池のアノードに供給される。予熱された酸化剤、典型的には空気を、燃料電池のカソードに供給する。燃料電池の廃ガスは触媒酸化器により処理される。アノードの廃ストリームをリサイクルすることにより、自熱式改質器及び/又は燃料電池(内部改質用)に蒸気を供給することが好ましい。ホットガスブローアを用いアノードの廃ストリームを、自熱式改質器用の燃料供給ストリームへ戻し混合することができる。アノードの廃ストリームを使用する場合、CPOX又はPOX反応器にリサイクルすることもできる。しかし、これらの反応器は、作動するのに自熱式改質器ほどの蒸気を必要としない。

20

#### 【0038】

説明した燃料電池システムは、ディーゼル油等の燃料を、内部改質を最高効率で行う燃料電池用の燃料に変換することができる。燃料電池(又は実際のケースのように燃料電池のスタック)の熱管理は、本発明によれば、効率を最大化でき、冷却のためのエアフローが不要となるという直接的な効果を有する。本システムは、水を自給することができ、別の供給源から水を供給する必要がない。これにより、コンデンサ等の補助的な装置をシステムから除くことが可能となる。また、アノードの廃ストリームが吸着剤床の出口からリサイクルされるので、硫化水素の除去のためには比較的小さな吸着剤床をもちいれば良いという利点もある。水の流入を最小限にすることにより、吸着剤床の効率を増大させることができる。これらの要因は、全体の効率を向上させ、コンパクトなシステムの提供に寄与する。これにより、本発明の燃料電池システムは、APUとしての用途、特に自動車用途に好適に用いることができる。その応用においては、自動車用証明や加熱/冷却システム等に電力を供給するのにAPUを用いることができる。後者の場合、APUを用いない場合、動力を供給する動力源から間接的に電力を得る必要がある。これは燃料の非効率的な使用方法であり、自動車のアイドリング時には特に非効率である。したがって、本発明は、以下に説明する熱管理方法を用いるAPUも提供する。本発明は、ここで説明した燃料電池システムを含むAPUも提供するものであり、好ましくは自動車用に使用される。典型的には、APUは、動力を提供する動力源と同じ燃料、通常、ディーゼル油、ガソリン、LNG、LPG又はアルコールを用いて運転することができる。

30

#### 【0039】

一般に、燃料供給ストリームは多数の燃料電池に供給されるが、それらはプレーナー型SOFCの場合、燃料電池スタックと呼ばれている。しかしながら、本発明は、単一の燃料電池又は他のタイプの燃料電池、例えばMCFCを用いて行われるプロセスにも適用することができる。一例として、複数の異なるプレーナー型SOFC部材とシステム、SOFC群そして材料群が我々の国際特許出願PCT/AU96/00140、PCT/AU96/00594、PCT/AU98/00437、PCT/AU98/00719、PCT/AU98/00956に記載されており、出典を示し本明細書の一部とすることができるものであり、米国国内段階特許第5,942,349号、特許出願第09/155061号、第09/445735号、第09/486501号、そして第09/554709号にそれぞれ対応する。他には、我々の国際特許出願PCT/AU99/01140、PCT/AU99/01140、PCT/AU00/00630、そしてPCT/AU00/631にも開示されている。

40

50

## 【0040】

本発明を添付の特に限定しない図面を用いて説明するが、図1と2は本発明の燃料電池システムを示す模式図である。

## 【0041】

より詳しくは、図1は燃料電池システムの一例を示しており、揮発性の高級 $C_{2+}$ 炭化水素（及び有機硫黄含有化合物）を含む燃料ストリーム（1）がポンプ（2）を介して自熱式改質器（3）に供給されている。自熱式改質器（3）への供給に先立って、約200℃で運転する電気式加熱気化装置（4）を用いて燃料を気化させる。空気（5）も、自熱式改質器に供給する。選択した触媒とその活性に応じて自熱式改質器（3）を約600℃で運転し、水素と一酸化又は二酸化炭素を含む処理された燃料ストリームを製造する。次に、処理された燃料ストリームは、熱交換器（6）を通過して、ZnO吸着剤床を有する脱硫装置（7）に供給される。本実施態様では、脱硫装置（7）を約400℃で運転している。脱硫装置（7）の中で $H_2S$ が吸着される。

10

## 【0042】

得られた脱硫された燃料ストリームは、次に約400℃で運転されているメタネータ（8）に供給される。本態様では、メタネータ（8）に供給される燃料ストリームを冷却する必要はない。メタネータ（8）を、脱硫装置（7）から流出する燃料の温度よりも低温で運転する場合には冷却は不要である。メタネータ内での反応は発熱反応であるので、メタネータに必要とされる温度が脱硫装置の温度より高い場合であっても、メタネータを冷却する必要がある。メタネータ（8）中の水素と一酸化炭素又は二酸化炭素は、適切な触媒上で反応し、メタンが生成する。本システムには、メタネータのバイパス（8A）が含まれ、それが脱硫された燃料ストリームをメタネータを迂回させる。このことは、前述した通り、特定の条件下で有効である。得られた燃料電池供給ストリーム（9）は、ヒータ（10）により加熱され、燃料電池スタック（12）のアノード（11）に供給される前に燃料温度が上昇する。アノード（11）では、メタンが改質され、この反応により吸熱改質反応からの熱が消費される。アノード廃ストリームの一部は、リサイクル用ブロアー（15）によって自熱式改質器（3）に供給される前に、リサイクルされ熱交換器（14）を用いて冷却される。アノード廃ストリーム（13）は蒸気を含んでおり、リサイクルの程度を変化させることは、メタネータ（8）からのメタンの生成量を変化させる手段を提供する。アノードの廃ストリーム（13）の一部は、熱交換器（10）を用いて燃料電池供給ストリーム（1）を予熱するのに用いることができる。その部分は、触媒酸化器（16）に供給することができる。アノード廃ストリームの一部を脱硫された燃料ストリームと混合しても良い。その燃料ストリームは、メタネータへ供給する、及び/又は燃料電池供給ストリームをアノード（11）に供給する前にその供給ストリームに供給することができる。燃料電池スタック（12）のカソード（17）には、熱交換器（6, 19）で予熱された酸化剤（空気）（18）が供給される。カソード廃ストリーム（20）は、触媒酸化器（16）に供給されるが、熱交換器（19）で流入してくる酸化剤供給ガスと熱交換する。

20

30

## 【0043】

燃料電池スタック（12）の温度を、熱電対又は他の手段（図示せず）で計測し、燃料電池の熱バランスを達成するのに必要な程度の内部改質が起きるように、アノード（11）へ適切な量のメタンを供給すべく、メタネータの出力を制御する。

40

## 【0044】

燃料がディーゼル油の場合、気化器（4）はディーゼル油を気化させることはできない。この場合、気化器（4）を取り除き、アノード廃ストリームの一部をディーゼル油を気化させるのに使用する。この場合、リサイクル用ブロアー（15）を用いてアノード廃ストリームをループ状に循環させ、熱交換器（14）の上流に設けた熱交換器を熱交換させることもできる。次に、ディーゼル油を予熱したアノード廃ストリームに注入すると、ディーゼル油のコーキングを防止又は最小限に抑制できる。代わりに又は加えて、燃料の処理に用いる反応器に電気で加熱される触媒を設けることもできる。ディーゼル油を反応器

50

内に噴霧し、熱いアノードのリサイクルガスや空気と混合し、電気で加熱される触媒の上で発火させることもできる。

【 0 0 4 5 】

図 2 のシステム配置は、実質的に図 1 の場合と同じであるが、図 1 の自熱式改質器に代えて部分酸化反応器 ( 2 2 ) を用いている。この場合、蒸気を反応器 ( 2 2 ) にリサイクルする必要はなく、したがって、アノード廃ストリーム ( 1 3 ) を含むリサイクルのループは少し異なっている。図 2 では、アノード廃ストリーム ( 1 3 ) の一部が、熱交換器 ( 1 4 ) を通ってメタネータ ( 8 ) にリサイクルされている。この結果、脱硫装置 ( 7 ) の ZnO 床に蒸気が供給されないので、床の大きさを小さくすることができる。

【 0 0 4 6 】

本明細書及び以下のクレームを通して、文脈において必要がなければ、「有する」という用語や、「含む」や「備える」等の変形は、示された要素又は工程あるいは示された要素群又は工程群を含むことを意味するものであり、他の要素又は工程あるいは他の要素群又は工程群を排除するものではない。

【 図 1 】

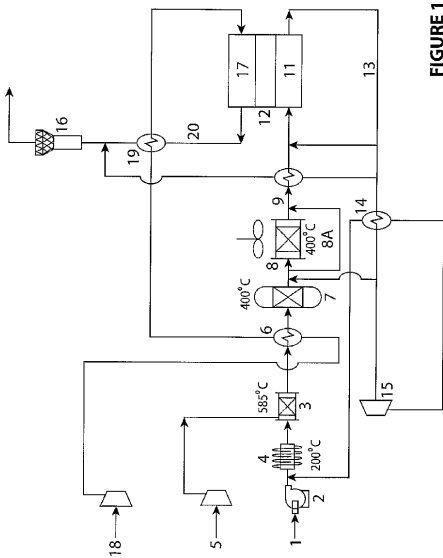


FIGURE 1

【 図 2 】

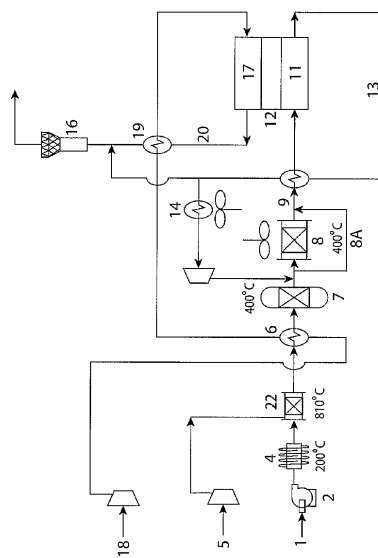


FIGURE 2

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 8/12

(72)発明者 カール・フォーガー

オーストラリア 3 1 0 1 ビクトリア州キュー、マカートニー・アベニュー 2 番

(72)発明者 スコット・ニール・バーレット

オーストラリア 3 8 1 0 ビクトリア州ベイクナム、マーフィー・ロード 6 7 番

(72)発明者 タン・ファム

カナダ、アルバータ、カルガリー、5 2 ストリート・サウスイースト 4 9 0 8 番

(72)発明者 カリク・アーメッド

オーストラリア 3 1 7 8 ビクトリア州ロービル、フェアウェイ・ドライブ 2 7 番

審査官 平城 俊雅

(56)参考文献 国際公開第 0 0 / 0 7 8 4 4 3 ( W O , A 1 )

特開平 0 4 - 2 4 9 8 6 5 ( J P , A )

特開平 0 7 - 2 3 0 8 1 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 8/04

B60L 11/18

H01M 8/00

H01M 8/06

H01M 8/12