(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3711577号
(P3711577)
(45)発行日　平成17年11月2日(2005.11.2)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01B 3/38	C01B	3/38
H01M 8/06	H01M	8/06　G

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-287187
(22)出願日　平成6年10月28日(1994.10.28)
(65)公開番号　特開平8-119602
(43)公開日　平成8年5月14日(1996.5.14)
審査請求日　平成13年10月26日(2001.10.26)

(73)特許権者　591261509
株式会社エクォス・リサーチ
東京都千代田区外神田２丁目１９番１２号
(74)代理人　100085589
弁理士　▲桑▼原　史生
(72)発明者　谷崎　勝二
東京都千代田区外神田２丁目１９番１２号
株式会社エクォス・リサーチ内
(72)発明者　石子　超基
東京都千代田区外神田２丁目１９番１２号
株式会社エクォス・リサーチ内

審査官　廣野　知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料改質装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、
前記熱源ガスによって改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、
前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水素リッチな改質ガスに変換する改質部と、
前記改質部内の温度を検出する改質部温度検出手段と、
前記改質部温度検出手段により検出された前記改質部内温度が前記改質触媒の活性温度未満であるときに前記改質部を加熱する通電加熱手段と、
前記気化部内の温度を検出する気化部温度検出手段と、
前記気化部温度手段により検出された前記気化部内の温度を前記改質触媒の活性温度よりも高くなるように前記燃焼部への前記燃焼剤および前記助燃剤ガスの供給量を制御する制御手段と、
を備えたことを特徴とする燃料改質装置。
【請求項２】
前記通電加熱手段は、前記改質部を構成する改質触媒担持体に取り付けられる電極端子または前記改質部に隣接して設けられる発熱体と、
前記電極端子または発熱体への通電加熱のための電流を供給する外部電源と、前記外部電源から前記電極端子または発熱体への通電を許容する電源スイッチと、

から構成されることを特徴とする請求項１の燃料改質装置。
【請求項３】
燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、
前記熱源ガスによって改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、
前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水素リッチな改質ガスに変換する改質部と、
前記改質ガス中の一酸化炭素を変成触媒の下での変成反応によって除去する変成部と、
前記変成反応を経た改質ガス中の一酸化炭素を酸化触媒の下での酸化反応によって除去する一酸化炭素除去部とを備えた燃料改質装置において、
更に、前記燃料改質装置の起動時に前記改質部を前記改質触媒の活性温度域に加熱する通電加熱手段を備えたことを特徴とする燃料改質装置。
【請求項４】
更に、前記燃料改質装置の起動時に前記変成部を前記変成触媒の活性温度域に加熱する第２の通電加熱手段を備えたことを特徴とする請求項３の燃料改質装置。
【請求項５】
更に、前記燃料改質装置の起動時に前記一酸化炭素除去部を前記酸化触媒の活性温度域に加熱する第３の通電加熱手段を備えたことを特徴とする請求項３または４の燃料改質装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は燃料改質装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
電解質の両側に燃料極と酸化極とを配し、これら燃料極と酸化極とにそれぞれ水素と酸素とを供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置において、発電効率を高め、大気汚染を防止するために、燃料極にはできるだけ水素リッチなガスを供給することが望まれる。
【０００３】
このために、メタノール等の炭化水素またはアルコール類を主成分とする原燃料ガスを改質触媒の作用により改質して水素リッチな改質ガスを生成させる改質装置が開発されている。
【０００４】
このような改質装置の一例が特開平２－１１６６０４号公報に示されている。この従来例による改質装置は、改質触媒機能を有する反応層と該反応層を加熱するための熱媒体流路が通過する加熱層とが交互に積層されてなるサンドイッチ構造を有している。反応層には、炭化水素と水蒸気とからなる燃料ガスが供給され、改質触媒上において以下の改質反応（吸熱反応）により水素リッチな改質ガスが製造される。
【０００５】
ＣＨ３ＯＨ（ｇ）＋Ｈ２Ｏ（ｇ）→３Ｈ２＋ＣＯ２－４９．９ｋｃａｌ
加熱層を通過する熱媒体としては、たとえば、気化部を通過した後の熱源ガスが用いられる。すなわち、触媒燃焼部にメタノール等の加熱燃料を供給して触媒燃焼させ、得られた熱源ガスを気化部に供給して液体燃料を燃料ガスとし、その後の排ガス（３００℃前後）を改質部の上記加熱層に通過させて改質ガスとの間で熱交換を行うことによって改質ガスを加熱するものである。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、このような燃料改質装置が所定の性能を発揮するのは２５０～３００℃の範囲であり、触媒燃焼で得た熱媒体を加熱層に通過させて反応層を加熱する従来技術では

、起動後にこの温度域にまで昇温させるには長時間を要する欠点があった。
【０００７】
また、反応層ごとに隣接して加熱層を設ける必要があるため、装置の大型化が余儀なくされていた。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
そこで本発明は上記した従来技術の問題点を解消し、燃料改質装置の起動性を改善すると共に軽量小型化を達成することを目的とする。
【０００９】
この目的を達成するため、本発明では、従来技術では気化部における加熱と改質部における加熱の双方に使用されていた燃焼部からの熱源ガスを、気化部における加熱のみのために供給して気化部から改質部に導入される改質原料ガス温度を従来よりも高温状態とし、該気化部からの改質原料ガスの持ち込み熱量によって、改質部における改質反応（吸熱反応）に要する熱量が賄われるようにすることを提案する。
【００１０】
たとえば、気化部で得られる気化ガス温度が従来の３００℃前後から６００～７００℃の高温となるように、燃焼部からの熱源ガスを気化部に供給する。このような気化ガス温度とすることにより、改質反応に必要な吸熱量が賄われ、かつ、熱交換後の改質ガス温度が２５０～３００℃の最適温度に維持される。
【００１１】
より具体的には、気化部内の温度を検出する温度検出手段を設置して、気化部温度が改質部における改質反応に適した温度（２５０～３００℃）よりも十分に高い所定の温度範囲（たとえば６００～７００℃）に常に維持されるよう、コントローラの制御により燃焼剤と助燃剤ガスとの混合比率を調整する。
【００１２】
本発明の改質部には熱源を別途供給する必要がないため、従来の加熱層は不要となり、改質触媒を担持する反応部のみから改質部を構成することができる。
【００１３】
起動時に反応温度であるたとえば２５０℃にまで昇温させるために、改質部には通電加熱手段が設けられる。
【００１４】
通電加熱手段としては、（１）耐熱ステンレス製の改質反応部構造体の電極端子に外部電源より電流を供給することにより、触媒担持プレートを電気抵抗発熱させる、（２）ヒータを改質触媒反応部に挿入する、（３）小型電熱器を反応部の外壁に設置する、等の手法が考えられるが、いずれにおいても、電源スイッチを備えた外部電源を別途設置し、改質部内に設置された温度検出手段により検出された改質部温度がたとえば２５０℃に達した時点で電源が切れるよう、温度検出手段と電源スイッチとをコントローラにより連動させる。
【００１５】
以上より、本発明による燃料改質装置は、燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、前記熱源ガスによって改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水素リッチな改質ガスに変換する改質部と、前記改質部内の温度を検出する改質部温度検出手段と、前記改質部温度検出手段により検出された前記改質部内温度が前記改質触媒の活性温度未満であるときに前記改質部を加熱する通電加熱手段と、前記気化部内の温度を検出する気化部温度検出手段と、前記気化部温度手段により検出された前記気化部内の温度を前記改質触媒の活性温度よりも高くなるように前記燃焼部への前記燃焼剤および前記助燃剤ガスの供給量を制御する制御手段と、を備えたことを特徴とする。前記通電加熱手段は、前記改質部を構成する改質触媒担持体に取り付けられる電極端子または前記改質部に隣接して設けられる発熱体と、前記電極端子または発熱体への通電加熱のための

電流を供給する外部電源と、前記外部電源から前記電極端子または発熱体への通電を許容する電源スイッチと、から構成されるものとすることができる。

【００１６】

また、本発明による燃料改質装置は、燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、前記熱源ガスによって改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水素リッチな改質ガスに変換する改質部と、前記改質ガス中の一酸化炭素を変成触媒の下での変成反応によって除去する変成部と、前記変成反応を経た改質ガス中の一酸化炭素を酸化触媒の下での酸化反応によって除去する一酸化炭素除去部とを備えた燃料改質装置において、更に、前記燃料改質装置の起動時に前記改質部を前記改質触媒の活性温度域に加熱する通電加熱手段を備えたことを特徴とする。更に、前記燃料改質装置の起動時に前記変成部を前記変成触媒の活性温度域に加熱する第２の通電加熱手段、および／または、前記燃料改質装置の起動時に前記一酸化炭素除去部を前記酸化触媒の活性温度域に加熱する第３の通電加熱手段を備えることができる。

【００１７】

【作用】

気化部内の温度が改質反応最適温度（２５０～３００℃）よりも十分に高い温度範囲（たとえば６００～７００℃）に維持され、これにより該高温の改質原料ガスが気化部から改質部に導入されるため、改質原料ガス自体が持つ熱量で改質反応に必要な吸熱量を賄うことができる。したがって熱源ガスを改質部に導入する必要がなくなり、改質部を改質触媒担持体のみで構成することができるため、装置の小型軽量化がなされる。改質部にはヒータ等の通電加熱体が設けられ、起動時に迅速に活性温度にまで昇温される。

【００１８】

【実施例】

図１は本発明の一実施例による燃料改質装置１０を用いた燃料電池発電装置のシステム構成を示している。

【００１９】

燃料改質装置１０の触媒燃焼部１２には、液体メタノールがタンク２２からポンプ２４により導入されると共に、エアポンプ２６からの空気が助燃剤ガスとして調整ポンプ２７により導入され、該触媒燃焼部１２に充填される燃焼触媒上で液体メタノールを燃焼することによって熱源ガスを生成する。ヒータ１４は、該燃焼触媒を活性温度まで加熱するために設けられている。なお、熱源は上記に特定されるものではなく、たとえば、空気を助燃剤ガスとして水素ガスや液体メタノールをバーナーで燃焼させて熱源ガスを生成してもよい。熱源ガスは、後述する気化部１６における気化反応により６００～７００℃の改質原料ガスを得るための熱量を与えた後、気化部１６から外気に排出される。

【００２０】

改質原料であるメタノールおよび水の混合液体燃料（混合比１：１～１：４）はタンク２８に収容されており、該タンクより気化部１６に導入される。該気化部にて順次気化された改質原料ガスは、導入バルブ３８を介して、隣接する改質部１８の改質触媒上に導入されて、改質反応（ＣＨ３ＯＨ（ｇ）＋Ｈ２Ｏ（ｇ）→３Ｈ２＋ＣＯ２）により水素リッチな改質ガスが生成される。改質反応の活性温度範囲は２５０～３００℃である。なお、タンク２８中の混合液体燃料を直接気化部１６に導入するに代えて、後述する一酸化炭素除去部３０に担持される選択酸化触媒を冷却するための冷媒として該一酸化炭素除去部の冷却層に通過させた後に気化部１６に導入するようにしてもよい。また、気化部１６には、気化部内温度を検出するための気化部温度センサ３６が設けられる。

【００２１】

改質部１８は改質触媒の担持体であり、たとえばＣｕ／Ｚｎからなる改質触媒が含浸、溶射、電着、スパッタ、塗布等により改質部構造体に担持されている。より具体的には、改質触媒を両面に担持した導電性金属プレートを並設して改質部構造体とすることができる。あるいは改質部構造体の各改質ガス通路内に直系２～３ｍｍのアルミナビーズ表面に上

記改質触媒を担持したものを充填してもよい。改質部１８には、改質部内温度を検出するための改質部温度センサ４０が設けられる。また、改質部１８内を昇温させるための通電加熱体としてヒータ４２が設けられる。

【００２２】

改質触媒の下で改質反応を受けて生成される改質ガスは水素リッチなものではあるが、余剰水蒸気、二酸化炭素および微量（１％程度）の一酸化炭素が含まれている。改質ガス中の一酸化炭素は、燃料電池３４の燃料極において電極上の触媒（Ｐｔ）を被毒するため、１００ｐｐｍ以下に低減する必要があり、このために、図示システムにおいては、変成部２０における変成反応および一酸化炭素除去部３０における選択酸化反応により改質ガス中の一酸化炭素濃度を１００ｐｐｍ以下に低減させるように構成している。

【００２３】

すなわち、変成部２０は改質部１８の下流側に隣接して接合されており、変成部２０において、第一段階の一酸化炭素低減処理として、変成触媒の下での変成反応（$CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$）により一酸化炭素が除去され、改質ガス中の一酸化炭素濃度が０．５％程度にまで低減される。

【００２４】

変成反応の活性温度範囲は１５０～２３０℃であり、起動時に変成部を活性温度にまで昇温させるための加熱源としてヒータ４４が設けられる。この場合には、変成触媒を担持した触媒担持層の積層体よりなる積層構造体として変成部２０を構成することができる。また、変成部２０にはその内部温度を検出するための変成部温度センサ４５が設けられる。

【００２５】

変成部２０における変成反応を経た改質ガスは、エアマニホールド４８にてエアポンプ２６からの空気と混合された後、一酸化炭素除去部３０に導入される。一酸化炭素除去部３０は、触媒充填層と冷媒が通過せしめられる冷却層とが交互に積層された積層構造体とされ、あるいは、一つの触媒充填体の周囲に冷媒が流れる冷却管が配されるように構成することができる。触媒充填層に充填される酸化触媒としては、粒状のＡｌ２Ｏ３，ＴｉＯ２，ＳｉＯ２等の担体にＰｔあるいはＲｕ，Ｐｄ，Ｒｈ等の貴金属を担持させたものが用いられる。

【００２６】

上記酸化触媒は、その活性温度域（７０～２００℃）において、一酸化炭素を優先的に酸化させる反応（$CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2$）を活性化するので、改質ガス中の含有一酸化炭素濃度を低減させることができる。

【００２７】

一酸化炭素除去部３０には、起動時に酸化触媒を上記活性温度まで昇温させるための加熱源としてヒータ４６が設けられる、また、一酸化炭素除去部内の温度を検出する一酸化炭素除去部温度センサ４７が設けられる。

【００２８】

一酸化炭素除去部３０において含有一酸化炭素濃度を１００ｐｐｍ以下に低減された改質ガスは、恒温水槽およびヒーターよりなる加湿器３２に導入された後、固体高分子電解質型燃料電池３４の燃料極（－）に供給される。加湿器３２において改質ガスが冷却されると共に加湿されるので、燃料電池が５０～１００℃の最適作動温度域に保持され、かつ、電解質膜に水分補給がなされてその湿潤状態が維持される。燃料電池３４の酸化極（＋）には酸化剤ガスとしての空気がエアポンプ２６から供給される。

【００２９】

次に図２を参照して燃料改質装置１０の動作制御について説明する。

【００３０】

気化部温度センサ３６、改質部温度センサ４０、変成部温度センサ４５および一酸化炭素除去部温度センサ４７によってそれぞれ検出された温度を示す信号は、コントローラ５０に入力される。改質部温度センサ４０からの入力信号によって改質部１８がその活性温度に達していないこと（２５０℃未満であること）が知られたとき、コントローラ５０は、

コンデンサあるいはバッテリ等の外部電源（図示せず）からの電流をヒータ４２に流すようヒータ電源スイッチ４１をＯＮにする。改質部１８の温度が２５０℃に達したとき、コントローラ５０は、ヒータ電源スイッチ（図示せず）をＯＦＦにすると共に、導入バルブ３８を開いて気化部１６から改質原料ガスを改質部１８に導入させる。その後、改質部内の温度が２５０℃を境として上下するごとにヒータ電源スイッチがＯＮ／ＯＦＦ制御される。

【００３１】

コントローラ５０は、気化部１６の内部温度を常に６００～７００℃に維持するように制御する。気化部温度センサ３６からの入力信号によって気化部内温度が上記温度範囲から外れていることが知られたとき、コントローラ５０は、気化部内の温度が上記温度範囲内となるように、燃焼剤を供給するポンプ２４および助燃剤としての空気を供給する調整ポンプ２７の吐出量を制御する。気化部内の温度が上記範囲に維持されることにより、開かれている導入バルブ３８を介して改質部１８に導入される改質原料ガスの持ち込み熱量によって、改質反応のための吸熱量が補われる。

【００３２】

また、コントローラ５０は、変成部温度センサ４５からの入力信号を受けて変成部２０をその活性温度域（１５０℃以上）に維持するようヒータ４４に対する電源スイッチ（図示せず）をＯＮ／ＯＦＦ制御すると共に、一酸化炭素除去部温度センサ４７からの入力信号を受けて一酸化炭素除去部３０をその活性温度域（７０℃以上）に維持するようヒータ４６に対する電源スイッチ（図示せず）をＯＮ／ＯＦＦ制御する。

【００３３】

なお、図示実施例では、燃料改質装置１０の起動直後や断続運転時において、変成部２０および一酸化炭素除去部３０をそれらの活性温度以上に昇温させるための加熱源としてヒータ４４、４６が設けられているが、気化部１６から排出される熱源ガスを変成部２０および一酸化炭素除去部３０に順次導入して加熱源として用いてもよい。この場合のシステム構成例が図３に示されている。図３において図１と共通する部分、要素については同一の符号を付してそれらの説明を省略する。

【００３４】

触媒燃焼部１２で生成された熱源ガスは、気化部１６において液体燃料を加熱気化して改質原料ガスを生成するための気化熱を与えた後、変成部２０の底部等に接合された熱源ガスマニホールド５１に導入される。変成部温度センサ４５によって変成部２０内の温度がその活性温度域（１５０℃以上）に達していないことが知られたとき、コントローラ５０の制御によって開閉バルブ５２が開かれ、該バルブを介して熱源ガスマニホールド５１から変成部２０内に導入される熱源ガスにより変成部２０が昇温される。変成部温度が１５０℃に達したとき、コントローラ５０は開閉バルブ５２を閉じるよう制御する。

【００３５】

更に、熱源ガスは変成部２０から、一酸化炭素除去部３０の頂部等に接合された熱源ガスマニホールド５３に導入される。一酸化炭素除去部温度センサ４７によって一酸化炭素除去部３０内の温度がその活性温度域（７０℃以上）に達していないことが知られたとき、コントローラ５０の制御によって開閉バルブ５４が開かれ、該バルブを介して熱源ガスマニホールド５３から一酸化炭素除去部３０内に導入される熱源ガスにより一酸化炭素除去部３０が昇温される。一酸化炭素除去部温度が７０℃に達したとき、コントローラ５０は開閉バルブ５４を閉じるよう制御する。熱源ガスは、一酸化炭素除去部３０から外気に排出される。

【００３６】

請求項１の発明によれば、改質部における改質反応に必要な吸熱量が気化部から導入される高温の改質原料ガスの放熱量によって賄われるため、改質部に熱媒体を通過させる加熱層を設ける必要がなくなり、改質触媒担持層のみを積層させて改質部を構成することが可能となり、燃料改質装置を小型軽量化することができる。

【００３７】

請求項２～５の発明によれば、改質部に通電加熱体を設けたため短時間内に改質部内温度を改質触媒の活性温度にまで昇温させることが可能となり、装置の起動性が大幅に改善される。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施例による燃料改質装置を含んで構成される固体高分子電解質型燃料電池の概略システム構成図である。

【図２】図１における燃料改質装置に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

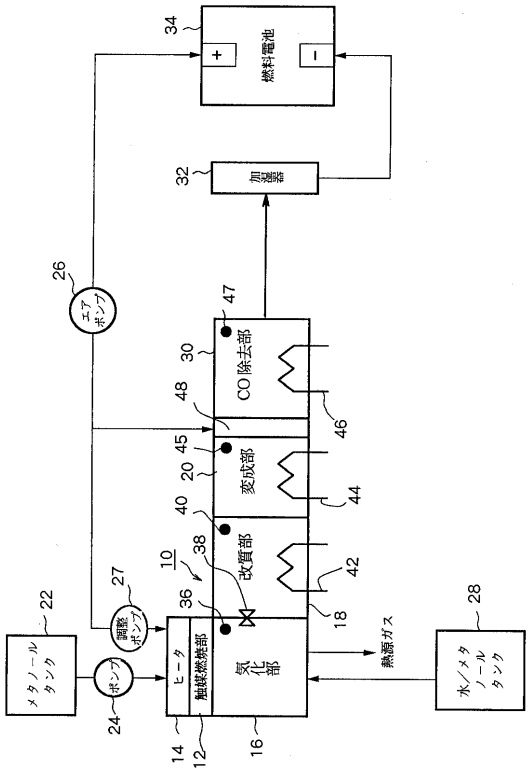
【図３】図１の変形例を示す概略システム構成図である。

【図４】図３における燃料改質装置に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

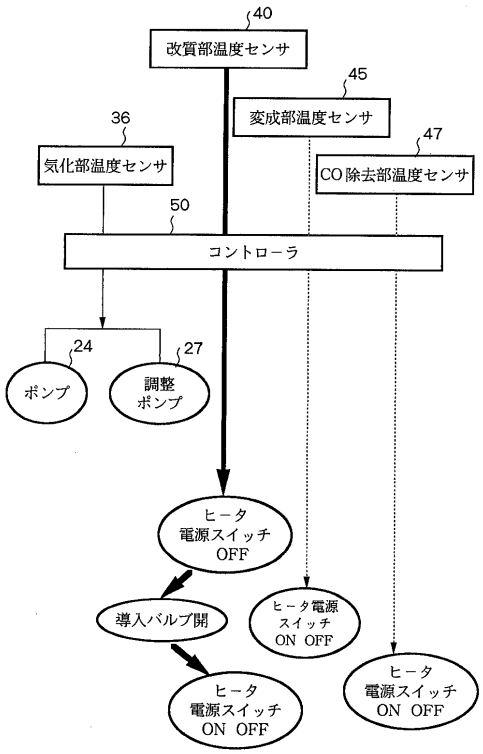
【符号の説明】

１０　燃料改質装置
１６　気化部
１８　改質部
２４　ポンプ
２７　調整ポンプ
３４　燃料電池
３６　気化部温度センサ
３８　導入バルブ
４０　改質部温度センサ
４２　ヒータ
５０　コントローラ

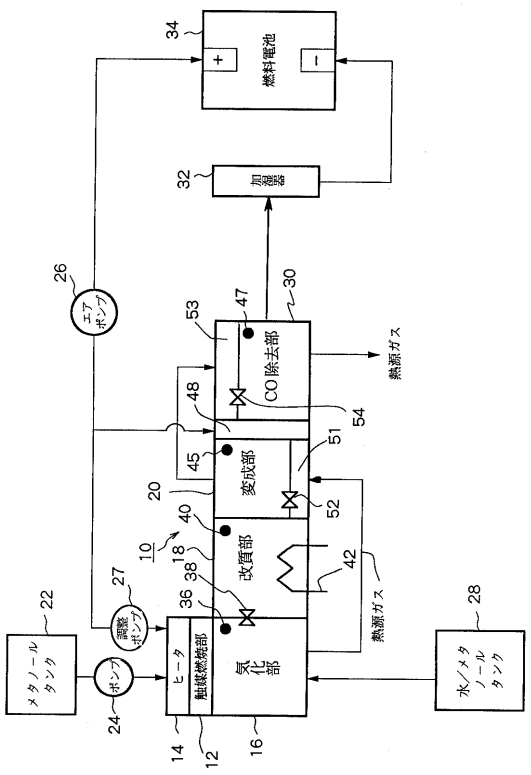
【図１】



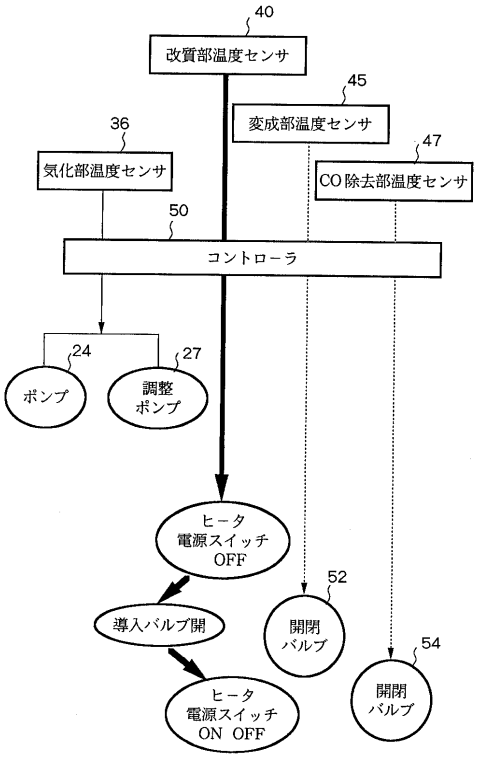
【図２】



【図３】


34
燃料電池
+
-
32
加湿器
26
エア
ポンプ
53
47
30
CO除去部
熱源ガス
48
54
51
45
変成部
52
20
40
10
18
改質部
42
38
27
調整
ポンプ
36
熱源ガス
22
メタノール
タンク
ポンプ
24
ヒータ
触媒燃焼部
気化部
28
水/メタノール
タンク
14
12
16

【図４】


40
改質部温度センサ
45
変成部温度センサ
36
気化部温度センサ
47
CO除去部温度センサ
50
コントローラ
24
ポンプ
27
調整
ポンプ
ヒータ
電源スイッチ
OFF
導入バルブ開
52
開閉
バルブ
ヒータ
電源スイッチ
ON OFF
54
開閉
バルブ

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－１７０３６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１４７９０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01B 3/00-6/34
H01M 8/06