

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4366136号  
(P4366136)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 3/38	(2006.01)	CO1B 3/38	
CO1B 3/48	(2006.01)	CO1B 3/48	
HO1M 8/06	(2006.01)	HO1M 8/06	G
HO1M 8/04	(2006.01)	HO1M 8/04	J

請求項の数 16 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-281457 (P2003-281457)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成15年7月29日(2003.7.29)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-149403 (P2004-149403A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成16年5月27日(2004.5.27)	(74) 代理人	100065868
審査請求日	平成18年1月19日(2006.1.19)		弁理士 角田 嘉宏
(31) 優先権主張番号	特願2002-297204 (P2002-297204)	(74) 代理人	100106242
(32) 優先日	平成14年10月10日(2002.10.10)		弁理士 古川 安航
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100110951
			弁理士 西谷 俊男
(出願人による申告)平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「高効率燃料電池システム実用化等技術開発事業(固体高分子形燃料電池低コスト化技術開発)」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの		(74) 代理人	100114834
			弁理士 幅 慶司
		(72) 発明者	鈴木 基啓
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生装置及び燃料電池発電システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水供給部から供給された水を水蒸発部で蒸発させて得た水蒸気を用いて改質原料を改質させて水素主体の改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に前記水蒸気と前記改質原料とを供給する改質原料流路と、前記改質ガス中の一酸化炭素を变成反応により二酸化炭素に転化する一酸化炭素变成部と、前記改質ガスを前記一酸化炭素变成部に供給する改質ガス流路と、前記一酸化炭素变成部から得られた变成後ガスを取り出す变成後ガス流路と、燃焼ガスを用いて前記改質部を加熱する燃焼部と、を備えた水素発生装置において、

前記改質ガス流路と前記水蒸発部とが熱交換可能に構成され、該熱交換により前記改質ガス流路を移動する改質ガスの保有熱の一部が前記水蒸発部における前記水蒸気の生成に利用されて前記改質ガスの冷却が行われ、

前記水蒸発部は、第1の水供給部から供給された水を前記燃焼部から得られる前記燃焼ガス及び/又は前記改質部の輻射熱を利用して蒸発させて第1の水蒸気を生成する第1の水蒸発部と、前記改質ガス流路との間で前記熱交換可能に構成され、第2の水供給部から供給された水を前記熱交換により回収した前記改質ガスの保有熱を利用して蒸発させて第2の水蒸気を生成する第2の水蒸発部とを備え、

前記改質原料流路は、前記第1の水蒸気を前記改質原料とともに前記改質部に供給する第1の水蒸气流路と、前記第2の水蒸気を前記改質部に供給する第2の水蒸气流路とを備え、

前記第2の水蒸气流路が前記第1の水蒸气流路に前記改質部の上流において接続され、

前記水素生成装置の本体内部では、所定の間隔で同心状に対向配置された複数の軸方向壁と、前記軸方向壁の所定の端部に前記軸方向壁と交差するように配置された複数の径方向壁とで区画されることにより、前記本体内部に、前記改質原料流路、前記改質ガス流路、前記変成後ガス流路、前記燃焼ガスの流路、及び、前記第1及び第2の蒸発部が形成され、本体中心軸に沿って前記改質部が形成されるとともに、前記改質部の軸方向側に前記一酸化炭素変成部が形成され、

前記第1の水蒸発部は、前記燃焼ガスの流路と熱交換可能、及び/又は、前記改質部からの輻射熱を利用可能に配置され、

前記改質原料流路の前記第1の水蒸気流路は、前記改質部の外側を囲むように配置され、一端が前記第1の水蒸発部に連通するとともに、他端が前記改質部の上流面たる軸方向の一端面に連通し、

10

前記改質ガス流路は、前記改質部の外周を囲むように配置され、一端が前記改質部の下流面たる軸方向の他端面に連通するとともに、他端が前記一酸化炭素変成部の上流面たる軸方向の一端面に沿って配置されて該面に連通し、

前記一酸化炭素変成部は、軸方向において、前記改質部の前記上流面たる前記一端面と対向するように配置され、

前記変成後ガス流路は、一端が前記一酸化炭素変成部の下流面たる他端面に連通し、

前記第2の水蒸発部は、前記一酸化炭素変成部の前記上流面に沿って配置された前記改質ガス流路と隣接して配置され、

前記第2の水蒸気流路は、一端が前記第2の水蒸発部に連通するとともに、他端が前記改質部の前記上流面たる前記一端面に連通することを特徴とする水素発生装置。

20

【請求項2】

前記一酸化炭素変成部の輻射熱が前記水蒸発部に伝達されるとともに、前記伝達された輻射熱が前記水蒸発部における前記水蒸気の生成に利用される請求項1記載の水素発生装置。

【請求項3】

前記第2の水蒸発部は、前記一酸化炭素変成部の上方に配置され、かつ、前記第2の水蒸発部の水蒸発面が略水平である請求項1又は2記載の水素発生装置。

【請求項4】

前記第2の水蒸気流路と前記変成後ガス流路とが熱交換可能に構成され、前記第2の水蒸気が前記変成後ガスの保有熱の少なくとも一部を回収する請求項1～3のいずれかに記載の水素発生装置。

30

【請求項5】

前記一酸化炭素変成部の温度を検出する温度検出器をさらに備え、

前記温度検出器により検出された前記一酸化炭素変成部の温度に基づいて、前記第2の水供給部から前記第2の水蒸発部に供給される水の量が調整される請求項1～4のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項6】

前記第1の水供給部から第1の水蒸発部に供給される水の量が、前記第2の水供給部から前記第2の水蒸発部に供給される水の量よりも多い請求項1～5のいずれかに記載の水素発生装置。

40

【請求項7】

前記第2の水蒸発部に水を供給する前記第2の水供給部は、水供給装置と、前記水供給装置から供給された水を前記第2の水蒸発部に導く供給管とを有し、

前記供給管の水出口と前記第2の水蒸部の水蒸発面との間の距離が、前記水出口で形成される水滴が滴下する前に前記水蒸発面と接触する距離である請求項1～6のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項8】

前記水出口の孔径が0.5mm以上5mm以下である請求項7記載の水素発生装置。

【請求項9】

50

前記水出口の流路断面積が  $0.7 \text{ mm}^2$  以上  $20 \text{ mm}^2$  以下である請求項 7 又は 8 記載の水素発生装置。

【請求項 10】

前記水供給装置からの水の供給量が約  $0.1 \text{ g/分}$  以上  $2 \text{ g/分}$  以下である請求項 9 記載の水素発生装置。

【請求項 11】

前記供給管は、前記水出口に向けて流路断面積が小さくなる請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項 12】

前記水出口を構成する前記供給管の管壁の縁部が、同一水平面上にない請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載の水素発生装置。

10

【請求項 13】

前記水出口を含む前記供給管の先端部が切り欠き形状を有する請求項 12 記載の水素発生装置。

【請求項 14】

前記水出口を含む前記供給管の前記先端部が、前記水蒸発面に対して垂直に配置された請求項 7 ~ 13 のいずれかに記載の水素発生装置。

【請求項 15】

前記水出口を含む前記供給管の前記先端部が、前記水蒸発面と平行に配置された請求項 7 ~ 13 のいずれかに記載の水素発生装置。

20

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の水素発生装置と、

前記水素発生装置から供給された水素を主成分とする燃料ガスと酸化剤ガスとを用いて発電する燃料電池とを備えたことを特徴とする燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、都市ガスやLPガス等の炭化水素系原料ガスを、水蒸気を用いて改質（以下、水蒸気改質又は改質反応と呼ぶ）して水素主体の改質ガスを生成する水素発生装置、及び、これを備えた燃料電池発電システムに関する。

30

【背景技術】

【0002】

都市ガスやLPガス等の炭化水素系原料ガスを水蒸気改質して水素主体の改質ガスを発生させる水素発生装置は、例えば、燃料電池で原料ガスとして使用する水素の製造等に用いられる。水素発生装置における改質反応は吸熱反応であることから、改質反応を維持するためには、改質部を  $550 \sim 800$  程度の温度に保つ必要がある。このため、水素発生装置では、バーナ等の加熱源を設置し、この加熱源から得られる高温の燃焼ガスや、その燃焼ガスの輻射熱を放出する輻射体等を利用して改質部を加熱する。

【0003】

一方、水素発生装置の改質部で得られた改質ガスは、前述のように水素が主体であるが、改質反応において副成したCOを含んでいる。このようにCOを含む改質ガスを燃料電池に直接供給すると、COが、燃料電池内の触媒の活性を低下させてしまう。それゆえ、水素発生装置では、COを除去するために、前記改質部の下流に、改質ガスに含まれるCOを变成反応によりCO<sub>2</sub>に転化するCO变成部及びCO浄化部が配設されている。

40

【0004】

従来の水素発生装置のCO变成部では、变成反応を効率よく行うために、温度が、变成反応に最適な  $180 \sim 400$  に設定されている。CO变成部をこのような温度とするためには、改質部で生成される  $550 \sim 800$  の改質ガスから熱を回収してこの熱をCO变成部の加熱に利用する一方で、例えば、改質部加熱の熱源として利用した後の燃焼ガス（いわゆる燃焼オフガス）とCO变成部との間で熱交換することによりCO变成部を冷却

50

するか（例えば、特許文献 1 参照）、あるいは、バーナ等の加熱源で用いる燃焼用燃料ガスや燃焼用空気と C O 変成部との間で熱交換することにより C O 変成部を冷却する（例えば、特許文献 2 参照）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 5 5 9 3 公報（第 4 - 7 頁、第 1 図）

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 8 7 7 0 5 公報（第 5 - 1 0 頁、第 1 図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

上記構成の従来の水素発生装置では、C O 変成部の冷却のために燃焼オフガス、燃焼用燃料ガスまたは燃焼用空気により C O 変成部から回収した熱が、いずれも原料や水蒸気側に伝熱されてはならず、この回収熱が有効に利用されていない。このため、実質的に全量の熱を改質部に還流することが困難であり、よって、十分に高い熱効率を得ることができない。

10

【 0 0 0 6 】

また、かかる構成では、改質部での水素の発生量の負荷を変化させると、それに伴って、燃焼オフガスの温度、燃焼用燃料ガスや燃焼用空気の供給流量等が変化する。このように燃焼オフガス、燃焼用燃料ガス、及び、燃焼用空気の状態が変化すると、これらのガスによる C O 変成部からの熱の回収量も変化する。このため、C O 変成部からの熱の回収量を制御することが困難となり、よって、C O 変成部の温度を一定に維持することが困難となる。その結果、C O 変成部を最適な温度に維持できず、十分に高い C O 除去性能が得られなくなる。そして、水素発生装置で生成された C O が十分に除去されていないガスが、例えば、燃料電池発電システムにおいて燃料電池に供給されると、燃料電池の性能劣化を引き起こす。

20

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、これら従来の水素発生装置の課題に鑑み、熱効率が向上するとともに C O 除去性能が向上する水素発生装置及びこれを備えた燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記の課題を解決するため、本発明に係る水素発生装置は、水供給部から供給された水を水蒸発部で蒸発させて得た水蒸気を用いて改質原料を改質させて水素主体の改質ガスを生成する改質部と、前記改質部に前記水蒸気と前記改質原料とを供給する改質原料流路と、前記改質ガス中の一酸化炭素を變成反応により二酸化炭素に転化する一酸化炭素変成部と、前記改質ガスを前記一酸化炭素変成部に供給する改質ガス流路と、前記一酸化炭素変成部から得られた變成後ガスを取り出す變成後ガス流路と、燃焼ガスを用いて前記改質部を加熱する燃焼部と、を備えた水素発生装置において、前記改質ガス流路と前記水蒸発部とが熱交換可能に構成され、該熱交換により前記改質ガス流路を移動する改質ガスの保有熱の一部が前記水蒸発部における前記水蒸気の生成に利用されて前記改質ガスの冷却が行われ、前記水蒸発部は、第 1 の水供給部から供給された水を前記燃焼部から得られる前記燃焼ガス及び / 又は前記改質部の輻射熱を利用して蒸発させて第 1 の水蒸気を生成する第 1 の水蒸発部と、前記改質ガス流路との間で前記熱交換可能に構成され、第 2 の水供給部から供給された水を前記熱交換により回収した前記改質ガスの保有熱を利用して蒸発させて第 2 の水蒸気を生成する第 2 の水蒸発部とを備え、前記改質原料流路は、前記第 1 の水蒸気を前記改質原料とともに前記改質部に供給する第 1 の水蒸气流路と、前記第 2 の水蒸気を前記改質部に供給する第 2 の水蒸气流路とを備え、前記第 2 の水蒸气流路が前記第 1 の水蒸气流路に前記改質部の上流において接続され、前記水素生成装置の本体内部では、所定の間隔で同心状に対向配置された複数の軸方向壁と、前記軸方向壁の所定の端部に前記軸方向壁と交差するように配置された複数の径方向壁とで区画されることにより、前記本体内部に、前記改質原料流路、前記改質ガス流路、前記變成後ガス流路、前記燃焼ガスの流路、及び、前記第 1 及び第 2 の蒸発部が形成され、本体中心軸に沿って前記改質部が形

30

40

50

成されるとともに、前記改質部の軸方向側に前記一酸化炭素変成部が形成され、前記第1の水蒸発部は、前記燃焼ガスの流路と熱交換可能、及び/又は、前記改質部からの輻射熱を利用可能に配置され、前記改質原料流路の前記第1の水蒸気流路は、前記改質部の外側を囲むように配置され、一端が前記第1の水蒸発部に連通するとともに、他端が前記改質部の上流面たる軸方向の一端面に連通し、前記改質ガス流路は、前記改質部の外周を囲むように配置され、一端が前記改質部の下流面たる軸方向の他端面に連通するとともに、他端が前記一酸化炭素変成部の上流面たる軸方向の一端面に沿って配置されて該面に連通し、前記一酸化炭素変成部は、軸方向において、前記改質部の前記上流面たる前記一端面と対向するように配置され、前記変成後ガス流路は、一端が前記一酸化炭素変成部の下流面たる他端面に連通し、前記第2の水蒸発部は、前記一酸化炭素変成部の前記上流面に沿って配置された前記改質ガス流路と隣接して配置され、前記第2の水蒸気流路は、一端が前記第2の水蒸発部に連通するとともに、他端が前記改質部の前記上流面たる前記一端面に連通するものである。

10

## 【0009】

かかる構成によれば、高温の改質ガスの保有熱の一部を水蒸発部での水蒸気生成に利用することにより、改質ガスの保有熱の一部を回収して改質ガスを冷却することができる。そして、この冷却された改質ガスを一酸化炭素変成部に供給することにより、一酸化炭素変成部の温度を制御することが可能となる。このように水と改質ガスとの間で熱回収を行う構成では、気体同士間、例えば、燃焼用燃料ガスや燃焼用空気や原料ガス等と改質ガスとの間で熱交換を行う場合よりも、熱回収量が大きくなり、よって、熱効率が向上する。

20

## 【0010】

また、かかる構成では、外部から直接供給される水を用いて一酸化炭素変成部の温度制御が行われるので、装置内の他の部分の状態変化の影響に左右されることなく温度制御を行うことができ、よって、制御性が向上する。特に、改質部における水素発生量の負荷が変化しても、高い温度制御性を実現することが可能となる。このことから、例えば、耐熱性の問題から使用可能な温度範囲が狭いCu-Zn系等の卑金属を、一酸化炭素変成部の触媒として用いることが可能となる。

また、かかる構成では、例えば、第2の水蒸発部で蒸発しきれない水が、第2の水蒸気流路から第1の水蒸気流路を介して第1の水蒸発部に供給され、第1の水蒸発部において蒸発する。したがって、改質部に水滴が直接供給されるのを防止することが可能となり、安定して改質反応が行われる。

30

## 【0011】

前記一酸化炭素変成部の輻射熱が、前記改質ガス流路を介して前記水蒸発部に伝達されるとともに、前記伝達された輻射熱が前記水蒸発部における前記水蒸気の生成に利用されてもよい。それにより、さらに熱効率が向上する。

## 【0014】

前記第2の水蒸発部は、前記一酸化炭素変成部の上方に配置され、かつ、前記第2の水蒸発部の水蒸発面が略水平であることが好ましい。かかる構成によれば、下方から加熱されるプール沸騰を実現することができ、よって、突沸による圧力変動を抑制することが可能となる。

40

## 【0015】

前記第2の水蒸気流路と前記変成後ガス流路とが熱交換可能に構成され、前記第2の水蒸気が前記変成後ガスの保有熱の少なくとも一部を回収してもよい。それにより、一酸化炭素変成部で生じる反応熱を回収することができるので、さらに熱効率が向上する。

## 【0017】

前記一酸化炭素変成部の温度を検出する温度検出器をさらに備え、前記温度検出器により検出された前記一酸化炭素変成部の温度に基づいて、前記第2の水供給部から前記第2の水蒸発部に供給される水の量が調整されてもよい。それにより、高い温度制御性を実現でき、一酸化炭素変成部を転化反応に最適な温度に保持することが可能となる。

## 【0018】

50

前記第1の水供給部から第1の水蒸発部に供給される水の量が、前記第2の水供給部から前記第2の水蒸発部に供給される水の量より多くてもよい。例えば、第2の水供給部からの水の供給量を第1の水供給部からの供給量の1/5以下とすると、第2の水供給部からの水の供給量を变化させても、改質部に供給される改質原料と水蒸気との圧力比は変動しない。そして、このように改質原料に対する圧力変動の抑制が可能であることにより、改質部において安定して改質反応が行われる。

【0019】

前記第2の水蒸発部に水を供給する前記第2の水供給部は、水供給装置と、前記水供給装置から供給された水を前記第2の水蒸発部に導く供給管とを有し、前記供給管の水出口と前記第2の水蒸発部の水蒸発面との間の距離が、前記水出口で形成される水滴が滴下する前に前記水蒸発面と接触する距離であってもよい。例えば、前記水出口の孔径が0.5mm以上5mm以下であってもよい。それにより、かかる構成を実現することができ、よって、水蒸発面に連続して水が供給されるので改質原料に対する圧力変動を抑制することが可能となる。

10

【0020】

前記水出口の流路断面積が $0.7\text{mm}^2$ 以上 $20\text{mm}^2$ 以下であってもよく、前記水供給装置からの水の供給量が約 $0.1\text{g/分}$ 以上 $2\text{g/分}$ 以下であってもよい。それにより、少なくとも供給管の先端部において連続した水の流れを形成することが可能となり、よって、水出口から連続して水蒸発面に水を供給することが可能となる。

【0021】

前記供給管は、前記水出口に向けて流路断面積が小さくなる構成であってもよい。

20

【0022】

前記水出口を構成する前記供給管の管壁の縁部が、同一水平面上にない構成であってもよく、例えば、前記水出口を含む前記供給管の先端部が切り欠き形状を有していてもよい。それにより、供給管の先端部と第2の水蒸発部の水蒸発面とが近づきすぎた場合にも、安定して水の連続供給を行うことが可能となる。

【0023】

前記水出口を含む前記供給管の前記先端部が、前記水蒸発面に対して垂直に配置されてもよく、また、前記水蒸発面と平行に配置されてもよい。

【0027】

本発明に係る燃料電池発電システムは、上記構成を有する水素発生装置と、前記水素発生装置から供給され水素を主成分とする燃料ガスと酸化剤ガスとを用いて発電する燃料電池とを備えものである。

30

【0028】

かかる構成によれば、熱効率が向上するとともに、耐久性が高く安定して発電を行うことが可能な燃料電池発電システムが実現可能となる。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、熱効率が向上するとともにCO除去性能が向上した水素発生装置が得られる。また、この水素生成装置を使用した燃料電池発電システムでは、エネルギー効率が向上するとともに、燃料電池の耐久性が高く安定した運転が実現可能となる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、図面は、実施の形態に係る水素発生装置及びこの装置を備えた燃料電池発電システムの特徴的な構成を示すものであり、従来から公知である構成については、図示及び詳細な説明を省略する。

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1に係る水素発生装置の構成を示す模式的な断面図である。また、図2及び図3は、図1の水素発生装置の第2の水蒸発部の構成を模式的に示す部分拡大断面図である。また、図5は、図1の水素発生装置を備えた燃料電池発電システム

50

の構成を示す模式図である。

【 0 0 3 1 】

本実施の形態では、まず、水素発生装置について説明し、次いで、この水素発生装置を備えた燃料電池発電システムについて説明する。

【 0 0 3 2 】

図 1 に示すように、水素発生装置は、上端及び下端が閉鎖された円筒状の本体 5 0 と、円筒状の輻射筒 2 1 とが取り付けられたバーナ 2 0 と、本体 5 0 の外周を覆う断熱材 5 3 とから主に構成されている。以下に、水素発生装置の詳細な構造について説明する。

【 0 0 3 3 】

輻射筒 2 1 が取り付けられたバーナ 2 0 が、本体 5 0 と同心状に収納配置されている。円筒状の本体 5 0 の内部、具体的には、本体 5 0 の内壁と輻射筒 2 1 との間の空間は、同心円筒形状を有し径方向及び軸方向の長さが各種異なる複数の縦壁 1 0 2 と、この縦壁 1 0 2 の所定の端部に適宜配設された複数の円板状又は中空円板状の横壁 1 0 3 とで区画されている。具体的には、本体 5 0 の内部に、複数の縦壁 1 0 2 が同心状に直立して配置されることにより縦壁 1 0 2 間に間隙 5 1 が形成され、この間隙 5 1 を利用して所望のガス流路が形成されるように、縦壁 1 0 2 の所定端部が横壁 1 0 3 によって適宜閉鎖されている。それにより、本体 5 0 内部に、改質部 1 0 と、CO 変成部 1 5 と、後述の各ガス流路とが形成されている。

【 0 0 3 4 】

各ガス流路は、本体 5 0 の径方向の I - I ' 断面においてリング状に形成され、外側から内側に向かって、二重構造を有する燃焼ガス流路 4 の下流側流路 4 A、二重構造を有する改質原料流路 1 の上流側流路 1 A 及び下流側流路 1 B、改質ガス流路 2、改質部 1 0、及び、前記燃焼ガス流路 4 の上流側流路 4 B が順に配設されている。燃焼ガス流路 4 の下流側流路 4 A と上流側流路 4 B とは、横壁 1 0 3 により形成された本体径方向の流路によって底部で連通している。そして、上流側流路 4 B の端部が、輻射筒 2 1 が取り付けられたバーナ 2 0 に連通するとともに、下流側流路 4 A の端部が排ガス取り出し口 8 を通じて外部に連通している。また、改質原料流路 1 の上流側流路 1 A と下流側流路 1 B とは、横壁 1 0 3 により形成された本体径方向の流路によって底部で連通しており、この連通する底部の領域が、第 1 の水蒸発部 9 となっている。後述するように、上流側流路 1 A を通じて第 1 の水蒸発部 9 に水が供給されて第 1 の水蒸気が発生し、この第 1 の水蒸気が下流側流路 1 B を移動する。そこで、ここでは、上流側流路 1 A 及び下流側流路 1 B によって形成される第 1 の水蒸気の経路を、第 1 の水蒸气流路 1 D と呼ぶ。

【 0 0 3 5 】

改質部 1 0 は、円筒形状を有し、燃焼ガス流路 4 の上流側流路 4 B を介して、輻射筒 2 1 の側部と上部とを囲むように配置されている。改質部 1 0 の本体軸方向の上方には、横壁 1 0 3 により、改質部 1 0 の上端面に沿う改質原料流路 1 の下流側流路 1 C が形成されている。このようにして形成された本体径方向の下流側流路 1 C は、前述の改質原料流路 1 の下流側流路 1 B に連通している。それにより、改質原料流路 1 の下流側端部が、改質部 1 0 の上端面に連通した構成となる。改質原料流路 1 の下流側流路 1 B は、さらに本体軸方向上方まで延設されており、後述するように、この延設部分によって、第 2 の水蒸气流路 3 0 が形成されている。したがって、第 2 の水蒸气流路 3 0 と改質原料流路 1 とが連通した構成となる。

【 0 0 3 6 】

また、改質部 1 0 の軸方向上方には、改質部 1 0 の上端面と対向するように、CO 変成部 1 5 が配設されている。CO 変成部 1 5 と改質部 1 0 とは、改質ガス流路 2 によって連通している。この改質ガス流路 2 は、上流側端部が改質部 1 0 の下端面に連通し、改質部 1 0 の外周を囲むように本体軸方向に延び、かつ、下流側領域が CO 変成部 1 5 の上端面に沿って本体径方向に形成されている。また、CO 変成部 1 5 の下端面と横壁 1 0 3 とにより、変成後ガス流路 3 が形成されている。上流側端部が CO 変成部 1 5 に連通する変成後ガス流路 3 の下流側端部は、変成後ガス取り出し口 7 を通じて CO 浄化部 4 0 ( 図 5 )

10

20

30

40

50

に連通している。

【0037】

改質原料流路1の上流側流路1Aは、原料供給部5及び第1の水供給部6に接続されている。ここでは図示を省略しているが、原料供給部5は、原料供給装置と、原料の供給管とを備えており、第1の水蒸発部6は、水供給装置と、水の供給管とを備えている。また、第2の水蒸気流路30は、第2の水供給部32に接続されている。ここでは図示を省略しているが、第2の水供給部32は、水供給装置と、水の供給管とを備えている。また、本体50に取り付けられたバーナ20には、燃焼用空気供給口20a及び燃焼用燃料ガス供給口20bが形成されており、ここでは図示を省略しているが、空気供給口20aは空気供給部に接続され、燃焼用燃料ガス供給口20bは燃焼ガス供給部に接続されている。

10

【0038】

改質部10は、粒状に成型された金属酸化物からなる担体上に改質触媒たる白金族金属が担持されたものが、縦壁102の間に形成された間隙51に充填されて形成されている。改質部10は、改質原料流路1や改質ガス流路2よりも装置の内側に形成され、上端面が改質原料流路1に連通するとともに、下端面が改質ガス流路2に連通している。

【0039】

CO変成部15は、セラミック製のハニカム基材上に形成された膜状の金属酸化物からなる担体上に、変成触媒たる白金族金属が分散して担持された構成を有する。また、CO変成部15には、内部の温度を検出する温度センサ33が配設されている。温度センサ33により検出されたCO変成部15の温度情報は、制御装置35に伝達される。そして、制御装置35は、後述するように、この情報に基づいて第2の水供給部32を制御し、第2の水供給部32から第2の水蒸気流路30に供給される水の流量を調整する。

20

【0040】

本体50及びバーナ20は、変成後ガス取り出し口7、排ガス取り出し口8、空気供給口20a及び燃焼用燃料ガス供給口20b、ならびに、原料供給部、第1の水供給部及び第2の水供給部32との接続部分を除いて、外周が断熱材53により覆われている。

【0041】

改質原料流路1の下流側流路1Bは、下流側流路1Cとの接続部（以下、この接続部で混合原料ガスの移動方向が変わる（偏向する）ことから、この接続部を偏向部と呼ぶ）を越えて、さらに、CO変成部15よりも本体軸方向上方まで延びている。そして、その延設端部領域が、CO変成部15の上端面に沿って形成された改質ガス流路2と横壁103を介して隣接するように配置されている。ここでは、このように形成された改質原料流路1の下流側流路1Bのうち、前記偏向部よりもCO変成部15側（すなわち上側）に位置する部分を、特に、第2の水蒸気流路30と呼ぶ。

30

【0042】

第2の水蒸気流路30の内部には、改質ガス流路2と横壁103を介して隣接する部分に、第2の水蒸発部31が形成されている。第2の水蒸発部31は、第2の水供給部32から供給された水を貯留可能に構成され、例えば、底面とこの底面外周に配置された側面とからなり所定の深さを有する容器が、第2の水蒸気流路30内に配置されて第2の水蒸発部31が構成されている。図2の説明で後述するように、第2の水蒸発部31では、容器の底面34が水の蒸発面となり、この底面34に向けて、第2の水供給部32の供給管32aの水出口32cから水が流れ出る。

40

【0043】

図2は、第2の水蒸発部及び第2の水供給部の構成を示す部分拡大図である。図2に示すように、水供給部32の供給管32aの先端部32bは、第2の水蒸発部31の底面34に対して垂直に配置されており、底面34と先端部32bの水出口32cとの間の距離hは、水出口32cで形成され底面34に向けて滴下される水滴の直径よりも小さく設定されている。それにより、第2の水蒸発部31に供給される水は、先端部32bの下方に離れて配置された第2の水蒸発部31に供給される際、滴を形成して第2の水蒸発部31の底面34に向け落下するのではなく、底面34との間の表面張力により、滑らかに底

50

面 3 4 に供給される。したがって、蒸発面たる底面 3 4 に、水滴として間欠的に周期的に水を供給するのではなく、連続して一定量の水を供給することが可能となる。

【 0 0 4 4 】

ここで、水が間欠的に第 2 の水蒸発部 3 1 の底面 3 4 に供給された場合には、第 2 の水蒸発部 3 1 における水の蒸発量が周期的に変動することになり、それゆえ、装置内の圧力変動が引き起こされるおそれがある。そして、このような圧力変動に伴って、改質部 1 0 に供給される水蒸気と改質原料ガスとの比率に変動が生じ、その結果、改質部 1 0 で生成する改質ガス中の水素の量や、この時に副成する C O の量に変動が生じる。

【 0 0 4 5 】

これに対して、第 2 の水蒸発部 3 1 の底面 3 4 と水供給部 3 2 の供給管 3 2 a の水出口 3 2 c との間の距離  $h$  を上記のように設定すると、水が、前述のように表面張力により連続して一定量で底面 3 4 に供給されるため、第 2 の水蒸発部 3 1 における水の蒸発量を安定させることができる。よって、上述のような圧力変動を防止することが可能となり、その結果、改質部 1 0 で生成する改質ガス中の水素の量や C O の量を安定させることが可能となる。また、このように連続して水を供給することにより、底面 3 4 は、水滴が重力により加速されて底面 3 4 に落下して供給される場合のような水滴落下の衝撃を受けることがない。それゆえ、装置を長期間運転しても、第 2 の水蒸発部 3 1 の底面 3 4 に局所的に傷や変形が発生するのを防止することができる。したがって、改質部において、安定して改質反応を行うことが可能となる。

【 0 0 4 6 】

水出口 3 2 c から滴下する水滴の直径は 1 ~ 5 mm であることが実験から確かめられたことから、水出口 3 2 c と第 2 の水蒸発部 3 1 の底面 3 4 との距離  $h$  はこの値よりも小さくする。それにより、水の連続供給が可能となる。かかる構成は、例えば、水供給部 3 2 の供給管 3 2 a の流路断面（特に水出口 3 2 c の断面）をこのような水滴の直径よりも小さく設定することにより実現され、ここでは、水出口 3 2 c の孔径を 0 . 5 ~ 5 mm としている。このような流路断面の設定は、供給管 3 2 a の全体にわたって行ってもよく、また、供給管 3 2 a の先端部 3 2 b をそれ以外の部分よりも細くし、先端部 3 2 b についてのみ行ってもよい。

【 0 0 4 7 】

また、例えば、第 2 の水供給部 3 2 から第 2 の水蒸発部 3 1 に供給される水の流量は約 0 . 1 ~ 2 g / 分程度であるが、このような少量の水をポンプ等の供給装置（図示せず）により連続的に供給するのは非常に困難である。このため、この場合には、ある周期に従って間欠的に第 2 の水供給部 3 2 の供給装置を動作させて供給管 3 2 a に水を導入する。ここで、間欠的に供給装置から供給管 3 2 a に導入された水を、第 2 の水蒸発部 3 1 に前記導入周期に従って間欠的に供給すると、第 2 の水蒸発部 3 1 では、周期的に脈動的に水蒸気の発生量が変化する。そして、それに伴って装置内に圧力変動が生じ、前述のように、改質部 1 0 において生成する水素や C O の量に変動を引き起こすおそれがある。

【 0 0 4 8 】

そこで、第 2 の水蒸発部 3 1 における水蒸気発生量の脈動的な変化を抑制するため、第 2 の水供給部 3 2 の供給装置から間欠的に供給管 3 2 a に導入された水に、供給管 3 2 a 内において連続した流れを形成させて第 2 の水蒸発部 3 1 に連続的に供給する必要がある。ここでは、かかる構成を実現するために、第 2 の水供給部 3 2 の供給管 3 2 a の内径を 1 ~ 5 mm としており、この内径に相当するように供給管 3 2 a の流路断面積を 0 . 7 ~ 2 0  $\text{mm}^2$  としている。このような内径及び流路断面積の設定は、供給管 3 2 a 全体にわたって行ってもよく、また、供給管 3 2 a の先端部 3 2 b をそれ以外の部分よりも細くして先端部 3 2 b のみについて行ってもよい。このような設定により、間欠的に供給管 3 2 a に導入された水は、管内を徐々に流れていき、例えば、少なくとも先端部 3 2 b において、間欠的ではなく連続した水の流れを形成する。

【 0 0 4 9 】

なお、供給管 3 2 a の内径が 1 mm 未満の場合、水に含まれる不純物により管内で目詰

10

20

30

40

50

まりが生じやすくなる。また、第2の水供給部32やその周辺部が加熱されると、供給管32aに熱応力による歪みが生じ変形による目詰まりが生じるおそれがある。また、管内で不純物等の熱膨張が生じるために目詰まりが生じやすくなる。したがって、この場合には、第2の水蒸発部31への水の供給が停止したり、また、水の供給圧を増加させる必要が生じて供給装置に与える負担が大きくなる。一方、供給管32aの内径を5mmより大きくすると、約0.1~2g/分程度の流量で供給された水は管内全体に広がって流れず、管内の一部を伝って流れ落ちるので、水の流れが間欠的なものとなる。

#### 【0050】

さらに、第2の水供給部32の供給管32aの先端部32bが第2の水蒸発部31の底面34に対して垂直に配置された構成では、例えば、装置の変形等によって先端部32bの水出口32cと底面34との間の距離hが短くなり過ぎると、水出口32cから底面34に向かう水の流れが悪くなるおそれがある。そこで、図3(a)、(b)に示すように、供給管32aの先端部32bに、切り欠き36を設けることが好ましい。図3(a)、(b)では、供給管32aの先端部32bの管壁の一部を、三角形及び放物状に切り欠いて切り欠き36を形成する。このように先端部32bに切り欠き36を設けることにより、万が一、先端部32bと第2の水蒸発部31の底面34とが接触した場合でも、先端部32bの切り欠き36から水が流れて水の流路が確保できる。なお、先端部32bに形成される切り欠き36の形状は、図3(a)、(b)に示す形状に限定されるものではない。また、先端部32bの管壁の一部を除去する以外に、例えば、図3(c)、(d)に示すように、先端部32bの管壁の所定領域を周方向にわたって除去し、それにより、全体的に先端部32bを尖らせた構成としてもよい。

#### 【0051】

次に、上記水素生成装置の動作について説明する。

#### 【0052】

燃焼用燃料ガス供給口20bを通じてバーナ20に燃料ガスが供給されるとともに、燃焼用空気供給口20aを通じてバーナ20に空気が供給される。ここでは、図5において後述するように、燃焼用燃料ガスとして、燃料電池発電システムの燃料電池151において利用されなかった余剰燃料(いわゆる燃料オフガス)を使用している。そして、供給された燃料オフガスと空気とを用いて拡散燃焼が行われる。ここでは、バーナ20が輻射筒21で囲まれているため、輻射筒21内において燃焼が行われ、それにより、高温の燃焼ガスが生成される。燃焼ガスの熱は、輻射筒21を介して、本体50の径方向外側へ輻射により伝達される。このような輻射熱によって改質部10の改質触媒が加熱されるとともに、燃焼ガスが輻射筒21内を軸方向上方に移動して直接的に改質触媒を加熱する。それにより、改質部10が550~800程度の温度に維持される。上昇した燃焼ガスは、燃焼ガス流路4の上流側流路4B内を縦壁102に沿って軸方向下向きに移動し、さらに、下流側流路4A内を軸方向上向きに移動して最終的に排ガス取り出し口8から外部に排出される(図中の矢印i)。ここで、後述するように、燃焼ガスが燃焼ガス流路4を移動する過程で、燃焼ガスの保有する熱と、改質原料流路1内を移動する水との間で熱交換が行われ、燃焼ガスの熱が、第1の水蒸発部9で蒸発潜熱として利用される。

#### 【0053】

原料供給部5から供給された、少なくとも炭素及び水素から構成される化合物を含む原料ガス(例えば、都市ガス、LPガス等の炭化水素ガスや、メタノール等のアルコール)と、第1の水供給部6から供給された水とは、改質反応原料として、改質原料流路1を通じて改質部10に送られる。ここでは、まず、各供給部5,6から供給された原料ガスと水とが、異なる物質状態(すなわち気体と液体)のまま、改質原料流路1の上流側流路1A内を縦壁102に沿って軸方向下向きに移動する(図中の矢印a)。そして、上流側流路1Aの底部、すなわち第1の水蒸発部9において、水が、前述の燃焼ガスの保有熱及び輻射熱ならびに後述の改質部10からの熱を利用して蒸発し、水蒸気となる。この第1水蒸発部9において発生した水蒸気を、第1の水蒸気と呼ぶ。第1の水蒸気は、原料ガスと混合され、この混合原料ガスが、下流側流路1B内を縦壁102に沿って軸方向上向きに

移動する（図中の矢印 b）。そして、この混合原料ガスは、改質部 10 の上端面に沿って形成された改質原料流路 1 の下流側流路 1C に入り、この流路 1C 内を横壁 103 に沿って内側に向かって移動した後、改質部 10 に供給される（図中の矢印 c）。

【0054】

原料ガス及び第 1 の水蒸気は、改質部 10 の上端面からその内部に導入され、改質触媒中を縦壁 102 に沿って軸方向下向きに移動する（図中の矢印 d）。この移動の間に、第 1 の水蒸気及び原料ガスは加熱されて温度が上昇し、改質反応が行われて改質ガスが生成する。改質ガスは、水素を主体とし、副成した CO を含むものである。そして、生成した改質ガスは、改質部 10 の下端面から改質ガス流路 2 に放出され、改質ガス流路 2 内を縦壁 102 に沿って軸方向上向きに移動する（図中の矢印 e）。そして、改質ガス流路 2 内を横壁 103 に沿って移動し、CO 変成部 15 に達する（図中の矢印 f）。

10

【0055】

CO 変成部 15 に供給された改質ガスは、変成触媒中を軸方向下向きに移動する。この過程において、改質ガス中に含まれる CO が CO<sub>2</sub> に転化する反応、すなわち変成反応が行われ、変成後ガスが生成する。この変成反応は、発熱反応である。変成後ガスは、CO 変成部 15 の下流面から変成後ガス流路 3 に鉛直下向きに噴出され（図中の矢印 g）、その後、この流路内を横壁 103 に沿って移動し、縦壁 102 に沿って該流路内を軸方向上向きに移動して変成後ガス取り出し口 7 から取り出される（図中の矢印 h）。変成後ガス取り出し口 7 から取り出された変成後ガスは、図 5 で後述するように、CO 浄化部 40 に送られる。

20

【0056】

ここで、上記のように改質ガスが改質ガス流路 2 内を移動する際に、第 2 の水供給部 32 から第 2 の水蒸気流路 30 に水が供給される。詳細には、図 2 に示すように、第 2 の水供給部 32 の供給装置（図示せず）から水が供給管 32a に導入され、供給管 32a を通じて、第 2 の水蒸気流路 30 内の第 2 の水蒸発部 31 に前述のように連続して水が供給される。ここでは、第 2 の水供給部 32 から第 2 の水蒸気流路 30 に供給される水の量は、第 1 の水供給部 6 から改質原料流路 1 に供給される水の量の 1/5 以下である。このようにして第 2 の水蒸発部 31 に供給された水は、第 2 の水蒸発部 31 で一旦貯留される。

【0057】

第 2 の水蒸発部 31 は、横壁 103 を介して改質ガス流路 2 と接しているため、改質ガス流路 2 を流れる改質ガスの保有する熱の一部が、横壁 103 を介して第 2 の水蒸発部 31 に伝達され、第 2 の水蒸発部 31 における蒸発潜熱として利用される。このように保有する熱の一部が蒸発潜熱として回収されることにより、改質部 10 と同程度に高温であった改質ガスが冷却される。また、CO 変成部 15 の上流面からの輻射熱も、改質ガス流路 2 を介して第 2 の水蒸発部 31 に伝達されて蒸発潜熱として利用される。その結果、変成反応により CO 変成部 15 内で発熱が起こっても、CO 変成部 15 の温度を、変成反応に最適な 180 ~ 400 に維持することが可能となる。したがって、CO 変成部 15 において、安定して効率よく変成反応が行われて CO の除去が行われる。

30

【0058】

ここでは、CO 変成部 15 の温度を温度センサ 33 によって検出し、その温度情報に基づいて、制御装置 35 が、第 2 の水供給部 32 からの水の供給量を制御する。すなわち、CO 変成部 15 の温度が変成反応に最適な温度よりも低い場合、制御装置 35 は、第 2 の水供給部 32 を制御して第 2 の水供給部 32 からの水の供給量を減少させる。例えば、第 2 の水供給部 32 が供給ポンプ及び供給流路の開閉弁を有する場合には、制御装置 35 は、ポンプの出力を減少させるか、又は、開閉弁を閉じることにより、水の供給量を減少させる。それにより、第 2 の水蒸発部 31 に供給される水の量が減少し、よって、第 2 の水蒸発部 31 での蒸発潜熱として回収される改質ガスの熱量が減少する。したがって、保有する熱量の大きい改質ガスが CO 変成部 15 に供給され、それにより、CO 変成部 15 の温度を上昇させることが可能となる。

40

【0059】

50

一方、CO変成部15の温度が変成反応に最適な温度よりも高い場合、制御装置35は、第2の水供給部32を制御して第2の水供給部32からの水の供給量を増加させる。例えば、制御装置35は、ポンプの出力を増加させるか、又は、開閉弁をさらに開くことにより、水の供給量を増加させる。それにより、第2の水蒸発部31に供給される水の量が増加し、よって、第2の水蒸発部31で回収される改質ガスの熱量が増加する。したがって、より冷却されて保有する熱量の少ない改質ガスがCO変成部15に供給され、それにより、CO変成部15の温度上昇を抑制することが可能となる。

【0060】

このような第2の水蒸発部31における水の蒸発は、下方から加熱されるブル沸騰であるため、突沸を防止することができ、それゆえ、装置内における圧力変動の発生を防止することができる。このため、前述のように、特に、改質部10において、安定して改質ガスを生成することが可能となる。また、水等に溶存する金属イオンが、突沸に伴って飛散して改質部10やCO変成部15等に侵入するのを防止することが可能となる。例えば、突沸に伴って上記の金属イオンが改質部10やCO変成部15等に侵入すると、金属イオンがこれらの部分の触媒に吸着して触媒活性を失活させるため、装置の耐久性の劣化を引き起こす。これに対して、本実施の形態では、突沸が防止されていることから、水中に含まれる金属イオンの飛散を防止することができ、耐久性が向上する。

【0061】

また、前述したように、さらに、第2の水供給部32から供給される水の量が第1の水供給部6から供給される水の量の1/5以下と少量であることから、第2の水蒸発部31において生成した第2の水蒸気の圧力は、第1の水蒸発部9において生成した第1の水蒸気の圧力と比較して、僅かなものである。したがって、第2の水蒸気は、改質部10に供給される原料ガスと水蒸気との圧力比に、ほとんど影響しない。それゆえ、CO変成部15の温度制御のために第2の水蒸発部31への水供給量を調整して第2の水蒸気の発生量を変化させても、改質部10において安定して改質反応を行うことが可能となる。

【0062】

このようにして第2の水蒸発部31において生成された第2の水蒸気は、第2の水蒸気流路30内を横壁103に沿って移動した後、縦壁102に沿って軸方向下向きに流れる。そして、改質原料流路1の下流側流路1Cに入り、前述の下流側流路1B内を移動してきた混合原料ガスとともに、横壁103に沿って移動して改質部10に供給される。このように第2の水蒸気流路30内を第2の水蒸気が流れる過程において、第2の水蒸気流路30が横壁103及び縦壁102を介して変成後ガス流路3と隣接していることから、変成後ガスから第2の水蒸気に熱が伝達されて熱回収が行われる。

【0063】

なお、第2の水供給部32から供給された水が第2の水蒸発部31で蒸発しきれなかった場合、水は、第2の水蒸気流路30内を移動し、さらに、改質原料流路1の下流側流路1B内を移動してこの流路の底部、すなわち第1の水蒸発部9に達する。このように第1の水蒸発部9に達した水は、前述の第1の水供給部6から供給された水と同様に、第1の水蒸発部9において蒸発する。そして、得られた水蒸気は、下流側流路1B, 1Cを通じて改質部10に供給される。このように、第2の水蒸発部31において水が蒸発しきれなかった場合でも、改質部10に水が直接供給されることはなく、したがって、この水により改質部10における改質ガスの生成効率が低下することはない。また、この場合には、第2の水蒸発部31で蒸発しきれずに通流する水によっても、改質ガスから熱が回収される。

【0064】

変成反応によって得られた変成後ガスのCO濃度は、変成反応の温度に応じて、改質ガス中のCO濃度の1/5~1/50まで低減されている。しかしながら、燃料電池151(図5)で燃料ガスとして利用するには、CO濃度を10ppm以下まで低減する必要がある。このため、図5に示すように、燃料電池発電システムで用いられる水素発生装置では、変成後ガスが、CO変成部15の下流に配設されたCO浄化部40にさらに供給され

10

20

30

40

50

て処理される。そして、燃料電池発電システムにおいては、水素生成装置 150 で得られた水素主体のガスが、燃料ガスとして燃料電池 151 の燃料極に供給される。燃料電池 151 では、燃料極に供給されたこの燃料ガスと、酸素極に供給された酸素ガスとの反応を利用して発電が行われる。

【0065】

本実施の形態の水素生成装置では、CO 変成部 15 に供給される改質ガスの熱を第 2 の水蒸発部 31 に供給される水を利用して回収するため、燃料オフガス、燃焼用空気、又は燃焼ガスと改質ガスとの間で熱交換を行う場合や、改質反応の原料ガス又は水蒸気と改質ガスとの間で熱交換を行う場合のような気体同士間での熱交換よりも、液体である水と気体である改質ガスとの間の熱交換率が大きくなり、回収熱量が増加する。したがって、装置全体として、熱効率が向上する。

10

【0066】

また、CO 変成部 15 の温度調節が、装置の他の部分の影響から独立した要素、すなわち、第 2 の水供給部 32 からの水の供給量、を制御することにより行われるので、従来の場合のように装置の他の部分の状態変化に伴って CO 変成部 15 の温度が影響を受けることがない。特に、改質部 10 における水素発生量の負荷が変化しても、従来のように水素発生量の負荷の変化に伴って状態変化が生じる要素（具体的には、燃料オフガスや燃焼用空気、燃焼ガス等）を用いて CO 変成部 15 の温度制御を行う場合に比べて、良好な制御性を実現することが可能となる。

【0067】

20

このように熱回収の効率が向上するとともに CO 変成部 15 の温度制御性の向上が図られた水素生成装置を備えた燃料電池発電システムでは、システム全体における熱効率が向上して高いエネルギー効率を実現することができるとともに、耐久性の高いシステムを実現することが可能となる。

【0068】

なお、上記においては、改質部 10 が、前述のように粒状に成型された金属酸化物の担体上に白金族金属が担持された構成を有するが、改質部 10 の構成はこれ以外であってもよい。例えば、改質部 10 の形状に応じて、セラミックや金属等の八ニカム基材の上に形成された膜状の金属酸化物を担体とし、該担体上に白金族金属が分散された構成であってもよい。

30

【0069】

また、上記においては、CO 変成部 15 が、セラミックからなる八ニカム基材上に形成された膜状の金属酸化物担体上に白金族金属が分散担持された構成を有するが、CO 変成部 15 の構成はこれ以外であってもよい。例えば、基材がステンレス等の金属薄板で構成された構造体でもよく、また、CO 変成部 15 の形状に応じて、粒状に成型された金属酸化物の担体上に白金族金属が担持されたものが充填された構成であってもよい。さらに、CO 変成部 15 の変成触媒として、白金族金属以外に、Cu-Zn 系等の卑金属を用いてもよい。

【0070】

ここで、上記のように白金族金属を CO 変成部 15 の変成触媒として用いた場合には、卑金属を触媒として用いた場合よりも触媒が高い耐熱性を有することから、CO 変成部 15 の温度をより高くすることが可能となる。このように高い耐熱性を有する CO 変成部 15 では、第 2 の水供給部 32 からの水の供給量の制御に余裕が生じ、供給量の変動幅に余裕が生じる。一方、卑金属を変成触媒として用いた場合には、これらの金属は耐熱性が白金族金属に比べて低いため、使用可能な温度範囲が狭くなるが、本実施の形態では CO 変成部 15 において良好な温度制御性が実現されるので、本実施の形態の効果が有効に奏される。

40

【0071】

上記においては、第 2 の水蒸発部 31 で生成した第 2 の水蒸気が、第 1 の水蒸発部 9 で生成された第 1 の水蒸気と混合され、共通の改質原料流路 1C を介して改質部 10 に供給

50

されているが、本実施の形態の変形例として、第1の水蒸発部9で生成された第1の水蒸気と、第2の水蒸発部31で生成された第2の水蒸気とを、別々の流路を通じて改質部10にそれぞれ供給する構成であってもよい。

【0072】

また、上記においては、第2の水蒸発部31の水蒸発面34に対して供給管32aの先端部32bが垂直に配置される場合について説明したが、供給管32aの配置はこれに限定されるものではなく、例えば、本実施の形態の変形例として、先端部32aが水蒸発面34と平行に配置された構成であってもよい。

(実施の形態2)

図4は、本発明の実施の形態2に係る水素生成装置の構成を模式的に示す断面図である。本実施の形態の水素発生装置は、以下の点が、実施の形態1とは異なっている。

【0073】

すなわち、実施の形態1では、装置の本体軸方向において、改質部10の上方にCO変成部15が配置されているが、図4に示すように、本実施の形態では、装置の本体径方向に改質部10の外周を取り囲むように円筒状のCO変成部15'が配置されており、かつ、CO変成部15'に向かって配置された改質ガス流路2と、改質原料流路1の下流側流路1B及び水蒸発部9と、が隣接している。そして、実施の形態1では第1及び第2の水蒸発部9、31が配設されるとともに第1及び第2の水供給部6、32が配設されているが、本実施の形態では、水蒸発部9及び水供給部6が各1つずつ配設されている。

【0074】

具体的に、本実施の形態では、上端及び下端が閉鎖された円筒状の本体50の内部が、実施の形態1と同様に、縦壁102及び横壁103で区画され、それにより、装置の中心に、輻射筒21が取り付けられたパーナ20を取り囲むように円筒状の改質部10が形成されている。そして、この改質部10を取り囲むように、装置の径方向のII-II'線断面における形状がリング状である円筒状の各ガス流路、及び、CO変成部15'が形成されている。ここでは、装置の径方向の外側から内側に向かって順に、二重構造を有する燃焼ガス流路4の下流側流路4A、三重構造を有する改質原料流路1の上流側流路1A、1B、二重構造を有する改質ガス流路2の下流側流路2A、CO変成部15'、変成後ガス流路3、前記改質原料流路1の下流側流路1C、前記改質ガス流路2の上流側流路2B、改質部10、及び、燃焼ガス流路4の上流側流路4Bが形成されている。なお、多重構造を有する流路では、本体軸方向において区画された流路が、横壁103により底部に形成された本体径方向の流路によって連通している。

【0075】

上記各ガス流路において、燃焼ガス流路4では、上流側流路4Bの端部が、輻射筒21が取り付けられたパーナ20に連通するとともに、下流側流路4Aの端部が、排ガス取り出し口8を通じて外部に連通している。また、改質原料流路1は、上流側流路1Aの端部が、原料供給部5及び水供給部6にそれぞれ接続されており、下流側流路1Cの端部が、改質部10の下端面に連通している。そして、上流側流路1Aと上流側流路1Bとが連通する底部に、水蒸発部9が形成される。また、改質ガス流路2は、上流側流路2Bの端部が改質部10の上端面に連通するとともに、下流側流路2Aの端部がCO変成部15'の上流面に連通している。また、変成後ガス流路3は、上流側端部がCO変成部15'の下流面に連通するとともに、下流側端部が変成後ガス取り出し口7を通じてCO浄化部40(図5)に連通している。

【0076】

本実施の形態では、CO変成部15'が、実施の形態1のCO変成部15のようにハニカム基材上に形成された膜状の金属酸化物担体上に白金族金属が担持されて構成されるのではなく、粒状に成型された金属酸化物の担体上に白金族金属が担持されたものが、改質ガス流路2と変成後ガス流路3との間に位置する円筒状の領域に配置されて形成されている。また、CO変成部15'には、温度センサ33が配置されており、この温度センサ33からの情報に基づいて制御装置35がCO変成部15'の温度調節を行う。

## 【 0 0 7 7 】

本実施の形態においては、原料供給部 5 及び水供給部 6 から原料ガス及び水が改質原料流路 1 の上流側流路 1 A に供給される。これらの原料ガス及び水は、流路内を縦壁 1 0 2 に沿って軸方向下向きに流れる（図中の矢印 A）。そして、流路底部の水蒸発部 9 において、この水に、改質部 1 0 からの輻射熱及び燃焼ガス流路 4 A 内の燃焼ガスからの熱が伝達され、また、後述するように、縦壁 1 0 2 を介して隣接する改質ガス流路 2 内の改質ガスの保有熱、及び、CO 変成部 1 5 ' の上流面からの輻射熱が伝達される。それにより、これらの熱が蒸発潜熱として利用されて、水蒸発部 9 において水が蒸発する。このようにして生成された水蒸気は、原料ガスと混合されて混合原料ガスとなり、上流側流路 1 B 内を縦壁 1 0 2 に沿って軸方向上向きに流れる（図中の矢印 B）。その後、下流側流路 1 C に入り流路内を縦壁 1 0 2 に沿って再び軸方向下向きに流れる。そして、混合原料ガスは、改質部 1 0 の下端から改質部 1 0 内部に供給される（図中の矢印 C）。混合原料ガスが改質部 1 0 内を縦壁 1 0 2 に沿って軸方向上向きに流れる過程において改質反応が行われ、水素が主体の改質ガスが生成される。

10

## 【 0 0 7 8 】

生成された改質ガスは、改質ガス流路 2 の上流側流路 2 B 内を縦壁 1 0 2 に沿って軸方向下向きに流れた後、さらに下流側流路 2 A 内を縦壁 1 0 2 に沿って軸方向上向きに流れ（図中の矢印 D 及び E）、CO 変成部 1 5 ' の上流面に達する。CO 変成部 1 5 ' に供給された改質ガスは、本体の内側に向かって、筒体状の CO 変成部 1 5 ' の径方向、すなわち水素発生装置の中心軸（図示せず）と垂直な方向、に向かって流れる（図中の矢印 F）。この過程で、変成反応により変成後ガスが生成する。変成反応は発熱反応であるため、CO 変成部 1 5 ' は、供給された改質ガスの保有熱と変成反応の際の発熱で得られた熱とによって加熱される。

20

## 【 0 0 7 9 】

ここで、改質ガスが CO 変成部 1 5 ' に達する過程において、前述のように、改質ガスの保有する熱の一部が、改質ガス流路 2 と縦壁 1 0 2 を介して隣接する水蒸発部 9 の水の蒸発潜熱として利用される。それにより、改質ガスから熱が回収されて該ガスが冷却される。また、CO 変成部 1 5 ' の上流面からの輻射熱も、改質ガス流路 2 を経て縦壁 1 0 2 を介して水蒸発部 9 に伝達され、水蒸発部 9 において水の蒸発潜熱として利用され回収される。本実施の形態では、このように改質ガスの保有熱の一部と CO 変成部 1 5 ' の上流面からの輻射熱とを、水蒸発部 9 における水の蒸発に利用して回収することにより、実施の形態 1 の場合と同様、CO 変成部 1 5 ' の温度を調節して最適な温度に保持することが可能となる。

30

## 【 0 0 8 0 】

ここでは、実施の形態 1 の場合と同様、CO 変成部 1 5 ' の温度を温度センサ 3 3 で検出し、その温度情報に基づいて、制御装置 3 5 が水供給部 6 からの水の供給量を調節する。それにより、水蒸発部 9 において回収される改質ガスの保有熱及び CO 変成部 1 5 ' の輻射熱の量（すなわち熱回収量）が調節され、その結果、CO 変成部 1 5 ' の温度制御が行われる。

## 【 0 0 8 1 】

すなわち、CO 変成部 1 5 ' の温度が変成反応に最適な温度よりも低い場合は、制御装置 3 5 は、水供給部 6 を制御して水供給部 6 からの水の供給量を減少させる。例えば、水供給部 6 が供給ポンプ及び供給流路の開閉弁を有する場合、制御装置 3 5 は、ポンプの出力を減少させるか、又は、開閉弁を閉じることにより、水の供給量を減少させる。それにより、水蒸発部 9 に供給される水の量が減少し、よって、水蒸発部 9 で回収される改質ガスの熱量が減少する。したがって、保有する熱量の大きい改質ガスが CO 変成部 1 5 ' に供給され、よって、CO 変成部 1 5 ' の温度を上昇させることが可能となる。

40

## 【 0 0 8 2 】

一方、CO 変成部 1 5 ' の温度が変成反応に最適な温度よりも高い場合、制御装置 3 5 は、水供給部 6 を制御して水供給部 6 からの水の供給量を増加させる。例えば、制御装置

50

35は、ポンプの出力を増加させるか、又は、開閉弁をさらに開くことにより、水の供給量を増加させる。それにより、水蒸発部9に供給される水の量が増加し、よって、水蒸発部9で回収される改質ガスの熱量が増加する。このように改質ガスからの回収する熱量を増加させることにより、保有熱の少ない改質ガスがCO変成部15'に供給され、それにより、CO変成部15'の温度の上昇を抑制することが可能となる。

【0083】

ここで、このようなCO変成部15'の温度制御のために調節される水の量は、改質反応のために改質部10に供給される水の量全体からみて僅かである。このため、このように水の供給量を調節しても、改質部10に供給される水蒸気と原料ガスとの比率にはほとんど影響を与えず、よって、装置内における圧力変動は抑制される。

10

【0084】

CO変成部15'から得られた変成後ガスは、CO変成部15'の下流面から、改質原料流路1の下流側流路1Cとの共通の縦壁102に垂直に衝突するような流れを形成して変成後ガス流路3に入る。そして、変成後ガスは、縦壁102に沿って変成後ガス流路3内を軸方向上向きに流れ、変成後ガス取り出し口7から取り出される(図中の矢印G)。

【0085】

かかる構成の本実施の形態においても、実施の形態1において前述した効果と同様の効果が得られる。

【0086】

なお、上記においては、改質部10が、実施の形態1と同様、粒状に成型された金属酸化物の担体上に白金族金属が担持された構成を有するが、改質部10の形状に応じて、セラミックや金属等からなるハニカム基材上に形成された膜状の金属酸化物の担体上に白金族金属が分散担持された構成であってもよい。

20

【0087】

また、上記においては、CO変成部15'が、粒状に成型された金属酸化物の担体上に白金族金属が担持された構成を有するが、CO変成部15'の形状に応じて、セラミックや金属のハニカム等からなる基材上に形成された膜状の金属酸化物の担体上に白金族金属が分散担持された構成であってもよい。さらに、変成触媒として、白金族金属以外に、Cu-Zn系等の卑金属を用いてもよい。触媒として白金族金属を用いた場合及び卑金属を用いた場合の効果については、実施の形態1において前述した通りである。

30

【0088】

ところで、本実施の形態のように改質部10の外周に沿ってCO変成部15'を配置する構成とするか、あるいは、実施の形態1のように改質部10の軸方向にCO変成部15'を配置する構成とするかは、任意に選択されるものであるが、改質ガス流路と水蒸発部との接触面積が大きいほど熱回収を効率よく行うことが可能であることから、該接触面積が大きくなるような構成を適宜選択することが好ましい。それにより、本発明の効果がより有効に奏される。

【0089】

上記の実施の形態1,2においては、水蒸气流路中に水蒸発部が設けられる場合について説明したが、独立して水蒸発部が設けられるとともにこの水蒸発部に水蒸气流路が接続された構成であってもよい。

40

【0090】

上記の実施の形態1,2においては、バーナ20に供給する燃焼用燃料ガスとして、燃料電池151における燃料オフガスを使用しているが、例えば、この燃焼用燃料ガスとして、都市ガス、メタン、LPガス、灯油等のその他の炭化水素系燃料、あるいは水素等を用いてもよい。

【0091】

さらに、上記の実施の形態1,2においては、円筒式の水素生成装置について説明したが、本発明は、これ以外の形状を有する水素生成装置にも適用可能である。

【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 9 2 】

本発明に係る水素発生装置は、種々の用途で用いられる水素の製造に利用可能であり、特に、燃料電池の燃料ガスとして使用される水素の製造に有効である。また、この水素発生装置を備えた燃料電池発電システムは、発電装置として種々の用途で利用可能であり、例えば、家庭用燃料電池コージェネレーションシステム等として有効である。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 9 3 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態 1 における水素発生装置の断面構成図である。

【 図 2 】 図 1 の第 2 の水蒸气流路における第 2 の水蒸発部及び第 2 の水供給部の構成を示す部分拡大図である。

10

【 図 3 】 図 1 の第 2 の水蒸气流路における第 2 の水蒸発部及び第 2 の水供給部の構成の他の例を示す部分拡大図である。

【 図 4 】 本発明の実施の形態 2 における水素発生装置の構成を示す模式的な断面図である。

【 図 5 】 図 1 の水素発生装置を備えた燃料電池発電システムの構成を示す模式図である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 9 4 】

- 1 改質原料流路
- 2 改質ガス流路
- 3 変成後ガス流路
- 4 燃焼排ガス流路
- 5 原料供給部
- 6 水供給部
- 7 変成後ガス取り出し口
- 8 排ガス取り出し口
- 9 第 1 の水蒸発部
- 10 改質部
- 15 C O 変成部
- 20 バーナ
- 30 第 2 の水蒸气流路
- 31 第 2 の水蒸発部
- 32 第 2 の水供給部
- 33 温度センサ
- 35 制御装置
- 35 切り欠き
- 50 本体
- 53 断熱材

20

30



## フロントページの続き

- (72)発明者 麻生 智倫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 向井 裕二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 鷓飼 邦弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 前西 晃  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 田村 佳央  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 岡本 恵介

- (56)参考文献 特開2003-300703(JP,A)  
特開平09-306532(JP,A)  
特開平03-005304(JP,A)  
特開2000-277139(JP,A)  
特開2001-163601(JP,A)  
特開2002-053306(JP,A)  
特開平04-290535(JP,A)  
国際公開第00/063114(WO,A1)  
実開昭61-089602(JP,U)  
特開平06-082001(JP,A)  
特開2001-332548(JP,A)  
特開平09-091509(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 6/34  
H01M 8/04 - 8/06