

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6263256号
(P6263256)

(45) 発行日 平成30年1月17日(2018.1.17)

(24) 登録日 平成29年12月22日(2017.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 3/40 (2006.01)

C O 1 B 3/40

C O 1 B 3/48 (2006.01)

C O 1 B 3/48

B O 1 J 23/63 (2006.01)

B O 1 J 23/63

M

H O 1 M 8/12 (2016.01)

H O 1 M 8/12

H O 1 M 8/10 (2016.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 36 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-515322 (P2016-515322)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月15日(2013.11.15)
 (65) 公表番号 特表2016-529187 (P2016-529187A)
 (43) 公表日 平成28年9月23日(2016.9.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/070431
 (87) 国際公開番号 W02014/189542
 (87) 国際公開日 平成26年11月27日(2014.11.27)
 審査請求日 平成28年7月5日(2016.7.5)
 (31) 優先権主張番号 13/900,479
 (32) 優先日 平成25年5月22日(2013.5.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 515323087
 ファン, ハング シン
 アメリカ合衆国 07039 ニュージャ
 ーシー州 リビングストン 62 シュル
 ーズベリー ドライブ
 (74) 代理人 100124039
 弁理士 立花 顕治
 (74) 代理人 100156845
 弁理士 山田 威一郎
 (74) 代理人 100124431
 弁理士 田中 順也
 (74) 代理人 100112896
 弁理士 松井 宏記
 (74) 代理人 100179213
 弁理士 山下 未知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレックス燃料水素発生器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1 個又は複数のパラレル自己熱型 A T R 改質器を提供し、担持型及び非担持型の少なくとも一方の P t 族金属触媒 (s u p p o r t e d o r u n s u p p o r t e d P t m e t a l g r u p) を通じて炭化水素 (H C) 及びバイオ燃料の少なくとも一方を H₂ 及び C O に転化することと、

(b) 制御用コンピュータ及びマイクロプロセッサの少なくとも一方と流量計 / 制御器とバルブとポンプとセンサーと温度計とを含む自動制御システムを提供することと、

(c) 前記 A T R 改質器の入口部燃料混合物の流れを提供し、前記燃料混合物は反応物を含み、前記反応物は少なくとも 1 つの酸化剤、少なくとも 1 つの燃料、及び少なくとも 1 つの水 / 蒸気を含有し、

c . 1) 前記反応物は、液体燃料ループ、ガス燃料ループ、給水ループ、給気ループ、水電解槽ループ、排ガス再循環 (E G R) ループ、水再循環ループ及びリフォーマイト再循環ループからなる群から選択されることと、

(d) 前記入口部燃料混合物の流れを前記 A T R 改質器内で前記触媒を通じて反応させ、前記燃料を H₂ と C O を含有するリフォーマイトに転化することと、

(e) 1 個又は複数の貯蔵容器 / マニホールドを提供して前記改質器用の凝縮水を貯蔵するとともに、前記 A T R 改質器で発生した、下流の内燃機関 / ガスタービンにより使用される前記乾燥リフォーマイトを 1 ~ 1 0 0 気圧 (a t m) で貯蔵することと、

(f) 前記 A T R 改質器から出力した前記リフォーマイトの % 総量と、前記貯蔵容器内

10

20

のリフォーメイト圧力との関数である複数の流量制御曲線を提供し、また前記貯蔵容器のリフォーメイト圧力を利用して各種反応物の流量、前記乾燥リフォーメイトの組成、前記改質器のスタートアップ/シャットダウン、及び前記改質器の出力流量の総量を調節すること、
を含み、

前記制御曲線は、

f . 1) 所与の制御曲線上の1つのポイントであって、

i) 全ての流量計/制御器に対し予めキャリブレーションされ、予め記憶されたセットポイントのグループであって、各反応物の流量を制御するために前記制御用コンピュータ及び前記マイクロプロセッサの少なくとも一方からダウンロードされるグループと、

i i) 前記セットポイントに応じた所与の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比での、ある特定の改質器の入口部燃料混合物と、

i i i) 前記入口部燃料混合物から前記改質器により生成され、前記貯蔵容器内に貯蔵されるある特定のリフォーメイトの乾燥ガス組成と、

i v) 前記制御曲線上の位置に応じた所与の流量で前記改質器により生成される前記リフォーメイトの出力のある特定の量と
を与えるポイントと、

f . 2) 前記乾燥リフォーメイトの組成が同じ一連の異なる出力流量を生成することができる、同じ前記制御曲線上の複数のポイントと

f . 3) 異なる改質器の入口部燃料混合物を提供するのに用いられ、同じ前記改質器によって様々な燃料及びバイオ燃料の少なくとも一方から H_2 及び CO のリフォーメイトを生成するために用いられる、予めキャリブレーションされた複数の異なる制御曲線と
を含む、

ことを特徴とする車載フレックス燃料水素発生器装置の操作方法。

【請求項2】

前記ATR改質器は、

(a) 水、1種又は多種の燃料と不活性ガスを含む或いは含まない酸素含有ガスからなる入口部燃料混合物を受け入れ、且つ前記入口部燃料混合物が混合を経た後その O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比率は、指定範囲内に保持してから前記改質器の第1CPO/SR反応帯に流入するステップと、

(b) 前記燃料混合物は前記Pt族金属触媒を通過する時化学反応を起こし、第1CPO/SR反応帯での滞留時間は<300ミリ秒(STPの下で計算)とするステップと、

(c) 前記ステップ(b)で発生した前記リフォーメイトは、引き続いて第2SR反応帯内のPt族金属触媒を通過した時、更に反応を起こし、また滞留時間を<5秒に制御するステップと、

(d) ステップ(b)とステップ(c)は、温度150~1200°Cと1~100気圧の下で迅速に燃料から H_2 と CO と CO_2 と N_2 と O_2 と未転化燃料とを含むリフォーメイトを製造するステップと、

(e) ステップ(d)で生成したリフォーメイトは第3反応帯に流れ、その滞留時間が<100秒に保持し、Pt族金属を含む又は含まない触媒を通過し、且つ温度50~500の条件下で、一部の給水が CO と反応して水素になるステップと

を実行することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記入口部燃料混合物の流れは、前記Pt族金属触媒を通じて反応し、外部からの熱及び電気なしに前記ATR改質器をスタート又は再スタートさせ、2つ以上のスタートアップ反応物は、燃料、空気、前記内燃機関/ガスタービンのリサイクル排気ガス、前記電解槽からの H_2 / O_2 ガス、及び前記貯蔵タンク内の前記リフォーメイトからなる群から選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記貯蔵容器/マニホールド内のリフォーメイトの圧力は、1~100気圧に保つこと

を特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記所定の流量制御曲線により、前記貯蔵容器内のリフォーマイト圧力を利用して各種反応物の流量を調節することで、前記 A T R 改質器から発生するリフォーマイト総量を増減することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

含有量が制御される二次空気と一部の前記貯蔵容器からの高圧リフォーマイトは、含有量が制御される一次燃料と新鮮な一次空気と混合してラムダ (λ) 比が 1 . 0 1 ~ 1 . 8 0 の希薄混合物を形成してエンジン / ガスタービンの燃料として供することができ、

前記二次空気は、前記内燃機関 / ガスタービンから発生する排気ガスによって回転するターボチャージャーによって前記内燃機関 / ガスタービンに送り込まれ、前記一次燃料は、前記液体燃料ループ又は前記ガス燃料ループから供給される、
ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記貯蔵容器内の高圧リフォーマイトは、前記触媒を利用して酸化反応熱を発生することで、前記 A T R 改質器を急速起動或いは再起動できることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記貯蔵容器内の高圧リフォーマイトは、担持型 P t 族金属触媒の還元又は触媒コンバータ、N O x トラップ及びディーゼル微粒子フィルタ内の触媒の再生に用いることができることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記貯蔵容器内の高圧リフォーマイトは、水素を固体酸化物或いはプロトン交換膜燃料電池を装備する移動電動車両 / 装置に供給できることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記貯蔵容器内の高圧リフォーマイトは、リフォーマイトを小型ディーゼルエンジン及び触媒燃焼器を装備する補助動力装備の少なくとも一方に供給でき、また熱と電力を局部場所に供給することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記 A T R 改質器内の担持型 P t 族金属触媒は、1 種又は多種の担持型 P t 族金属粉末 (つまりウォシュコート) の触媒を更に含み、且つ各触媒ウォシュコートが総 P t 族金属の 0 . 0 1 ~ 1 0 . 0 重量 % の酸化物粉末を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記担持型 P t 族金属粉末触媒は、1 種又は多種の白金 (P t) 、パラジウム (P d) 、ロジウム (R h) 、イリジウム (I r) 、オスミウム (O s) 及びルテニウム (R u) の少なくとも 1 つから選ばれる金属を含み、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 、セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、セリウム - ジルコニウム系複合酸化物、酸化促進剤 / 熱安定剤及びその混合物からなる群から選択された 1 種或いは複数種のウォシュコート粉末に浸漬することを特徴とする請求項 1 又は 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記酸化促進剤 / 安定剤は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、レニウム、亜鉛、錫、カルシウム、カリウム、ジルコニウム、イットリウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム及びそれらの混合物の 1 種又は複数種の酸化物とすることができることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記触媒ウォシュコート粉末は、高温不活性担体の表面に塗られ、前記不活性担体がセラミックモノリス、金属モノリス、ペレット、ワイヤメッシュ、篩、フォーム、板、スタ

10

20

30

40

50

ティックミキサー又は炭化ケイ素からなる群から選択され、また総Pt族金属含有量が0.1~2000g/ft³にあることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記改質器の触媒温度を1000以下に保持するように、前記改質器の入口部燃料混合物のH₂O/C比率を0.05~10.0、O₂/C比率を0.15~0.8、CO₂/Cを0.0~0.5に制御することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項16】

前記燃料は、1種又は多種の次の化学物質からなる群から選択され、C₁-C₁₆炭化水素、メタン、天然ガス、メタン水和物、液化石油ガス、C₁-C₈アルコール、植物油、バイオエタノール、バイオディーゼル、バイオメタン、工業廃液又は揮発性有機化合物(有機溶剤を含むVOC)を含む排ガス及び農業/工業/動物廃棄物から発生したバイオ燃料ガスを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

10

【請求項17】

前記貯蔵容器からの再循環リフォーメイト及び水電解槽の少なくとも一方から発生したH₂/O₂ガスは、システム自体の熱量と電力を利用して前記ATR改質器を起動又は再起動できることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項18】

前記電解槽から発生したO₂は、直接ATR改質器の唯一の酸素源として使用されることで、前記ATRリフォーメイト内のH₂含有量を増加できることを特徴とする請求項1に記載の方法。

20

【請求項19】

前記電解槽から発生したO₂は、空气中又はエンジンの再循環排ガス内に添加されて前記ATR改質器の入口部燃料混合物のO₂含有量を増加させ、且つ>10%とすることができるとを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項20】

前記内燃機関/ガスタービンの一部の排ガスは、ATR改質器までに再循環することで、蒸気、O₂、CO₂及び熱を供給できることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項21】

前記少なくとも1つの燃料は、天然ガス、CNG、液化石油ガス、ガソリン、メタノール或いはバイオエタノールからなる群から1種選択された燃料であり、前記改質器に供給されてH₂とCOを含有する前記リフォーメイトを発生し、

30

前記リフォーメイトは、ディーゼルエンジン中のNO_xトラップ及びディーゼル微粒子フィルタの少なくとも一方を再生できることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項22】

車載フレックス燃料水素発生器とエンジン/ガスタービンと発電機とバッテリー群とを含むシステムは、電力の発生と蓄積に用いられて独立の分散型モバイル或いは携帯型固定の発電ステーションとすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項23】

前記発生した一部の電力は、電解槽中の蒸留水を解離することで、H₂とO₂を供給して前記改質器を起動及び再起動することの少なくとも一方に用いることができることを特徴とする請求項22に記載の方法。

40

【請求項24】

前記燃料から生成され、前記内燃機関/ガスタービンへと注入されるH₂流量(217)の、前記液体燃料ループ又は前記ガス燃料ループから前記内燃機関/ガスタービンへと流入する一次燃料流(201A)の流量に対するモル比は、0.05~0.95とすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項25】

前記給気ループにおける二次空気流(208)の、前記H₂流量(217)に対するモル比は、与えられた値に制御され、スロットルバルブの位置及び空気流量センサーの少なくとも一方が前記二次空気の注入量を決定し、前記内燃機関/ガスタービンへ供給する最

50

終燃料混合物のラムダ (λ) 比を $1.80 \sim 1.01$ にさせ、

前記二次空気は、前記内燃機関 / ガスタービンから発生する排気ガスによって回転するターボチャージャーによって前記内燃機関 / ガスタービンに送り込まれることを特徴とする請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記制御曲線上にある各ポイントは、1 グループの完全で且つ予め校正したセットポイントを保存して全ての流量計 / 制御器に提供でき、前記セットポイントが単独及び同時の少なくとも一方で制御用コンピュータから PLC / マイクロプロセッサにダウンロードされて各反応物の流量を制御できることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

前記制御曲線上にある各ポイントは、1 つの独特な総リフォーマイト流量を提供でき、前記入口部燃料混合物を同じの O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比率に維持させ、且つ与えられる燃料を使用した時、同一の制御曲線上にあるいずれかのポイントも同じガス組成のリフォーマイトを発生することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比率が異なる各種制御曲線は、前記制御用コンピュータ或いは PLC / マイクロプロセッサコントローラ内に保存されて異なる燃料の操作手順を制御できることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

大直径金属モノリス触媒内は、取り外し可能な小直径中心部コアと大きな外側環形コアとを含み、一体型触媒ユニットとすることを特徴とする請求項 1 又は 14 に記載の方法。

【請求項 30】

(a) 担持型及び非担持型の少なくとも一方の Pt 族金属触媒 (supported or unsupported Pt metal group) を通じて炭化水素及びバイオ燃料の少なくとも一方から H_2 と CO を生産するための 1 個又は複数のパラレル自己熱型 (ATR) 改質器と、

(b) 制御用コンピュータ及びマイクロプロセッサの少なくとも一方と流量計 / 制御器とバルブとポンプとセンサーと温度計とを含む自動制御システムと、

(c) 少なくとも 1 つの酸化剤、少なくとも 1 つの燃料、及び少なくとも 1 つの水 / 蒸気を包括する反応物であって、液体燃料ループ、ガス燃料ループ、給水ループ、給気ループ、水電解槽ループ、排ガス再循環 (EGR) ループ、水再循環ループ及びリフォーマイト再循環ループからなる群から選択される反応物を含む、前記 ATR 改質器の入口部燃料混合物の気流と、

(d) 前記改質器用の凝縮水を貯蔵するとともに、前記 ATR 改質器で発生した、下流の内燃機関、ガスタービン及び燃料電池デバイスの少なくとも 1 つにより使用される乾燥リフォーマイトを $1 \sim 100$ 気圧 (atm) で貯蔵する 1 個又は複数の貯蔵容器 / マニホールドと、

を含み、

(e) 前記 ATR 改質器内で前記触媒を通じて前記入口部燃料混合物の気流を反応させて、前記燃料から H_2 と CO を含有するリフォーマイトを生成し、同時に前記燃料混合物の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C 比率を指定範囲内となるように制御して、最大の前記 ATR の反応温度を 1200 以下に常に維持できるようにし、

(f) 前記貯蔵容器のリフォーマイト圧力を利用して各種反応物の流量、前記乾燥リフォーマイトの組成及び前記改質器の出力流量の総量を調節する複数の流量制御曲線が、前記制御用コンピュータ及びマイクロプロセッサの少なくとも一方に保存され、

前記流量制御曲線は、前記 ATR 改質器から出力した前記リフォーマイトの % 総量と、前記貯蔵容器内のリフォーマイト圧力との関数であり、

前記流量制御曲線は、

f. 1) 所与の制御曲線上の 1 つのポイントであって、

i) 全ての流量計 / 制御器に対し予めキャリブレーションされ、予め記憶されたセット

10

20

30

40

50

ポイントのグループであって、各反応物の流量を制御するために前記制御用コンピュータ及び前記マイクロプロセッサの少なくとも一方からダウンロードされるグループと、

i i) 前記セットポイントに応じた所与の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比での、ある特定の改質器の入口部燃料混合物と、

i i i) 前記入口部燃料混合物から前記改質器により生成され、前記貯蔵容器内に貯蔵されるある特定のリフォーメイトの乾燥ガス組成と、

i v) 前記制御曲線上の位置に応じた所与の流量で前記改質器により生成される前記リフォーメイトの出力のある特定の量と
を与えるポイントと、

f . 2) 前記乾燥リフォーメイトの組成が同じ一連の異なる出力流量を生成することが
できる、同じ前記制御曲線上の複数のポイントと

f . 3) 異なる改質器の入口部燃料混合物を提供するのに用いられ、同じ前記改質器によって様々な燃料及びバイオ燃料の少なくとも一方から H_2 及び CO のリフォーメイトを生成するために用いられる、予めキャリブレーションされた複数の異なる制御曲線を含む、

ことを特徴とする車載フレックス燃料水素発生器を備える装置。

【請求項 3 1】

車載フレックス燃料水素発生器とエンジン／ガスタービンとからなるシステムは、単独で自動車、芝刈り機、フォークリフト、ディーゼルトラック、公共バス及びバイクの駆動装置として使用されることができることを特徴する請求項 3 0 に記載の装置。

【請求項 3 2】

車載フレックス燃料水素発生器と希薄燃焼エンジン／ガスタービンとからなるシステムは、自動車、芝刈り機、フォークリフト、ディーゼルトラック、公共バスのシステム及びバイクの駆動装置として使用されることができることを特徴する請求項 3 0 に記載の装置。

【請求項 3 3】

車載フレックス燃料水素発生器とエンジン／ガスタービンと発電機とバッテリー群とからなるシステムは、電力の発生と蓄積に用いられ、また独立した分散型移動式或いは携帯型固定式発電ステーションとすることができることを特徴とする請求項 3 0 に記載の装置。

【請求項 3 4】

車載フレックス燃料水素発生器と発電機とバッテリー群とからなるシステムは、電力の発生と蓄積に用いられ、また独立した分散型移動式或いは携帯型固定式発電ステーションとすることができることを特徴とする請求項 3 0 に記載の装置。

【請求項 3 5】

前記独立した分散型発電ステーションは、電動自動車、トラック、バイク、フォークリフト、電気ユーティリティビークル、電池充電器及び予備発電機を駆動するために用いることができることを特徴とする請求項 3 3 又は 3 4 に記載の装置。

【請求項 3 6】

前記リフォーメイトは、天然ガス、 CNG 、液化石油ガス、ガソリン、メタノール或いはバイオエタノールからなる群から選択された 1 種の燃料を利用して H_2 と CO リフォーメイトを発生して還元剤とすることで、ディーゼルエンジンに装備する NO_x トラップ及びディーゼル微粒子フィルタの少なくとも一方を再生できることを特徴とする請求項 3 0 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、その全ての開示内容が参照によって本願に組み込むものであって、2012

10

20

30

40

50

年5月23日に出願された米国特許仮出願番号61/688,853号の利点を主張すると共に、その全ての開示内容が参照によって本願に組み込むものである。

【背景技術】

【0002】

20世紀において、各タイプの内燃(IC)機関とガスタービンの開発に成功し、長年に渡り固定式発電機、輸送と一般的に実用化された電機工具に幅広く活用されてきた。例えば、2サイクルと4サイクルのガソリンエンジンは、バイク、電気のこぎり、草刈機、芝刈機、自動車及び小型発電機等に活用され、ディーゼルエンジンがトラック、公共バス、静的発電機等に用いられ、並びにガスタービンが飛行機や発電機等に活用されてきた。現在、大部分の内燃機関とガスタービンは、各種炭化水素化合物(HC)の均質燃焼方式によって動力を生じている。燃料を完全に燃焼させる重要な要因とは、点火タイミング、空燃比、燃料の気化及び点火時刻の温度と圧力であることが現在では知られている。しかしながら、長年に渡って必要な制御と技術が時間に伴って進歩してきたとしても、現在の全ての内燃機関或いはガスタービンは、やはり未燃焼の炭化水素化合物、一酸化炭素、窒素酸化物或いはディーゼル微粒子等の汚染物質を発生させている。

10

【0003】

現在、内燃機関から排出される排ガス内のHC、CO、NO_xとディーゼル微粒子汚染物質を下げるため、担持型Pt族(supported Pt group)金属触媒を含有する触媒コンバータ、NO_xトラップ及び/或いはディーゼル微粒子トラップ等は、すでに商業的に数十年間の利用に成功してきた。このような除染技術は、車載マイクロプロセッサ/コンピュータ(つまり電子制御ユニット)及び各種電子と機械装置/センサーで空燃比と点火タイミングを制御することで、燃焼ガス汚染物質の排出量を減らしてきた。

20

【0004】

近年では、その他のタイプの内燃機関の研究や製造にも成功し、これらエンジンは例えば水素、天然ガス、液化プロパンガス(LPG)、ガソリン/エタノール混合物(ガソホル)或いはディーゼル/バイオディーゼル混合物等の異なる燃料を利用できるようになった。

【0005】

水素 - 炭化水素混合物をエンジン燃料とする

30

ここに本明細書の一部を構成するものとして特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4の内容を援用し、自動車から発生する汚染を減らすため、かつて1970年代に幾つかの車載改質器(reformer)が発明され、ガソリンを通じてH₂を製造し、そして発生したリフォーマイト(reformate)内に更に多くのガソリン及び空気を取り込むことで、1つの過薄(lean)(高%のO₂)の燃料混合気を形成し、また該混合気をエンジンの燃焼室に注入して、希薄燃焼を行っている。しかしながら、このような均一な部分酸化反応或いは非常に低い活性触媒によるガソリンを通じてH₂を生産することを問わず、これら車載改質器は全てが大型で、反応帯内でコークスが生じる状況を避けられていなかった。

【0006】

40

エンジンの熱効率を向上させ、並びに自動車から発生する汚染を減少させるため、その他の数件の特許と技術報告書/出版物でも燃料から各種触媒の接触反応プロセスを経由して水素を発生させてきた。例えば、特許文献5、特許文献6及び特許文献7には、各種車載改質器が接触部分酸化反応を通じてガソリン内からH₂とCOガスを発生させることが記載されている。特許文献8では、接触メタノール水蒸気改質反応を経由してH₂とCOを発生させることが記載されている。しかしながら、これらエンジン前(pre-engine)に取り付けられている水素製造用改質器は、商品としての開発に成功しておらず、その原因は大型改質器内にコークスが発生する可能性があるためである。逆に1975年以来各種タイプの触媒コンバータが商用化され、またエンジン後の排気管に取り付けられることで、ガソリン自動車の排ガス汚染減少に成功している。

50

【 0 0 0 7 】

水素も別の非触媒工程を通じて生産できる。特許文献 9、特許文献 10 及び特許文献 11 では、1 個の車載プラズマトロン燃料プロセッサで導電性ガス（プラズマイオン）を発生させ、また各種炭化水素（HC）とバイオ燃料の非接触部分酸化反応を起こすことで、水素を発生させて内燃機関で使用させる。本リフォーメイトをエンジンの吸気流と混合した後、エンジンは、超希薄の燃料ガスを使用すると共により一層高い圧縮比（D．R．Cohn、Fusion Power Assoc．Meeting，Nov．21，2003）内で燃焼を行う。よって、報道によれば、該車載プラズマトロン燃料プロセッサは、エンジンの熱効率を 20%～25% アップでき、90% の NO_x 排出量と 90% のディーゼルエンジン汚染排出量（Diamond and Cohn，Office of Transportation Technologies，press release 12/2001）を減らすことができる。

10

【 0 0 0 8 】

特許文献 12 には、H₂ に富む天然ガス（つまり「Hythane」）をエンジン燃料とした際、装備すべきシステムと製造、分配、使用及び監視方法が記載されている。この種の予混合の高圧 Hythane ガスは、各地の自動車燃料補給所の保管容器内から取得でき、最近 NO_x 排出量の減少及びディーゼルトラックエンジンの燃焼効率を向上させることができる。

【 0 0 0 9 】

過去数十年間研究開発されてきた新技術は、非常に高速な気流条件において、最新の Pt 族金属触媒を利用し、HC / バイオ燃料内から水素を発生でき、また水素を幾つか異なるタイプの燃料電池に使用させることができるようになった。よって、一つの特別に設計された経済的且つ小型の車載水素発生器は、これら最も新しい触媒と水素発生技術を備え、機能が低いマイクロプロセッサ搭載コントローラ、センサー及び他の特殊装置が加わることで、前記特許の車載水素製造用改質器と燃料電池で静的水素製造用改質器の機能を効果的に向上できる。言い換えると、一つの全く新しい改良と共に新設備を備え、且つ特別にエンジン過渡運転モードに向けて設計された新制御戦略の車載水素発生器を使用すると、比較的長いライフサイクルを有し且つそのサイクルにおいてコークスが形成されず、同時に炭化水素及び / 或いはバイオ燃料内から効率的に水素を製造できることで、内燃機関 / ガスタービンに供給できる。

20

30

【 0 0 1 0 】

ブラウンガス（Brown gas、HHO 或いは H₂ / O₂ ガス）

近年、ブラウンガス（HHO ガスとも呼ばれ、<http://www.hydrogen-boost.com>、www.hydrogen-generators-usa.com、US 2012/0067304 A1）は、蒸留水の電解によって発生した H₂ と O₂ の混合ガスで、現在空気 / 燃料混合気内に添加されてガソリン或いはディーゼルエンジンの補充燃料となっている。若干の特殊設計された集積回路（IC）チップ、センサーと流量制御器のサポートにより、エンジン吸気燃料混合気の空燃比を化学量論から離れた状況に調節し、内燃機関を希薄燃焼モードにおいて運転させることができる。この操作において、エンジンの燃費は、15～20% 向上でき、また汚染物質量を削減できる。

40

【 0 0 1 1 】

しかしながら、KOH 又は NaOH の電解質の腐食性は、エンジンに永久的な損傷を起こす可能性がある。よって、長期間且つ無故障運転するため、電解質の容器内におけるレベル、濃度、操作温度及びこれら潜在的な爆発性があるブラウンガス等を如何にして安全に操作するかについて、常に監視とメンテナンスを行わなければならない。

【 0 0 1 2 】

内燃機関とガスタービン用触媒 EGR 酸化装置

内燃機関及び / 或いはガスタービンの燃焼効率を助けると共に改善するため、特許文献 13 では、接触自己熱改質（ATR）プロセスを使用した接触 EGR 酸化装置が各種 HC とバイオ物の燃料から H₂ / CO ガスを発生する処理過程が記載されている。当該特許の

50

主な目的は接触改質装置が非接触プラズマトロン燃料改質器に取って代わり、移動車両に供給することである。

【 0 0 1 3 】

当該特許によれば、炭化水素化合物（HC）及び／或いはバイオ燃料、水／蒸気、空気と一部のエンジン再循環排ガス等を含む燃料混合気をEGR酸化装置内に注入する。該燃料混合気は、第1反応帯内のPt族金属触媒（PGM）と反応して蒸気とH₂とCOとCO₂とN₂とO₂と未転化HC等を含む高圧リフォーメイトを発生させることができる。触媒の耐久性と寿命を高めると共にコークス形成を避けるため、入口の供給燃料混合物のO₂/C、H₂O/CとCO₂/Cの比率は、特定の反応温度と圧力において、単独及び／或いは同時に指定範囲内に制御され、且つATR反応帯内の温度を150 ～ 1200 10
に保たなければならない。こうすると発生した反応リフォーメイトは、再混合すると共に追加量の燃料と新鮮な空気を加えることで、一種の希薄燃焼燃料の混合気を形成できる。これら未燃焼の燃料と燃焼可能な化合物が、下流のエンジン／ガスタービンを通じて二酸化炭素と水蒸気に完全に改質する。

【 0 0 1 4 】

EGR酸化装置と内燃機関／ガスタービンの組み合わせは、単独で駆動装置用に供することができ、また電動発電機と電池と組み合わせることで、発電と蓄電できる分散型移動式（mobile）又は据置型発電機とすることができる。

【 0 0 1 5 】

ディーゼルと希薄燃焼（lean burn）エンジンに対して、EGR酸化装置も還元ガスを供給してNO_xトラップ又はディーゼル微粒子フィルタトラップ内の触媒活性を還元できる。触媒が再生した後、フィルタトラップを連続使用させることで、内燃機関、ディーゼルトラック、ガスタービン及び発電所等からの汚染物質排出量を下げることができる。 20

【 0 0 1 6 】

電子制御燃料噴射

精密に燃料噴射量、点火タイミング（ignition timings）及び燃料混合気の空燃比をコントローすることにより、電子式燃料噴射（EFI）システムは、1990年以來ほぼ全てのガソリン自動車に使用されてきた。このEFIシステムは、各自動車の燃費を向上できると共に汚染物質の削減に成功した。 30

【 0 0 1 7 】

ここに本明細書の一部を構成するものとして特許文献14と特許文献15の内容を援用し、エンジンの熱効率を更に改善するため、二重燃料噴射システムを開発して同時にH₂とHCを噴射して燃焼室に入れる。特に、特許文献15では一つのシステムと詳細な制御戦略が記載され、貯蔵タンク及び／或いは改質器から含有量を計算したH₂/リフォーメイトをトラックのエンジン内に噴射して第2燃料とするために用いられる。しかしながら、該特許では該改質器の操作を詳細に記載しておらず、例えばプロセス、触媒の種類と反応温度及びどのようにして燃料からリフォーメイトを生成させるか等である。これ以外に、該特許内で論じられている改質器の操作は、エンジンの速度とトルク（段落0186）の直接的な影響を受け、過渡や不安定な操作期間において、特にディーゼルの改質器の燃料とした状態において改質器内にコークスを形成する可能性がある。 40

【 0 0 1 8 】

窒素酸化物NO_xとディーゼル微粒子フィルタの再生

希薄燃焼のディーゼルエンジンについて、現在NO_xトラップと微粒子フィルタで汚染物質を除去している。ただし、トラップの材料及び／或いはフィルタが飽和に達した時、還元ガスで再生を行うことで、連続使用させることができる。ここに本明細書の一部を構成するものとして特許文献16、特許文献17、特許文献18、特許文献19、特許文献20の内容を援用し、還元性ガスを発生させるため、開発済みの各種装置と使用方法を記載し、異なるタイプの触媒を利用してディーゼル内からH₂とCOを発生させる。このほかに、前述で論じられたプラズマトロン燃料プロセッサは、プラズマの部分酸化反応から 50

H₂に富むリフォーメイト(Bromberg et al., Diesel Engine Emission Reduction Workshop, Newport, RI, August 24 - 28, 2003)を発生させることができる。しかしながら、これら車載改質器は、やはり幅広く商用されておらず、その原因は、コークスの形成及び/或いはそれらの寿命が余りにも短すぎるからである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】米国特許第3955941号

【特許文献2】米国特許第3971847号

10

【特許文献3】米国特許第3982910号

【特許文献4】米国特許第4033133号

【特許文献5】米国特許第5947063号

【特許文献6】米国特許第3915125号

【特許文献7】米国特許第4109461号

【特許文献8】米国特許第4567857号

【特許文献9】米国特許第5425332号

【特許文献10】米国特許第7028644号

【特許文献11】米国特許第7225787号

【特許文献12】米国特許第7721682号

20

【特許文献13】米国特許第8061120号

【特許文献14】米国特許第8091536号

【特許文献15】米国特許第8396644号

【特許文献16】世界特許WO 01/34950

【特許文献17】米国特許第5441401号

【特許文献18】米国特許第5586433号

【特許文献19】米国特許第6845610号

【特許文献20】米国特許第7610752号

【特許文献21】米国特許第8397509号

【特許文献22】米国特許第4522894号

30

【特許文献23】米国特許第6436363号

【特許文献24】米国特許第6849572号

【特許文献25】米国特許第5648582号

【特許文献26】米国特許第6110861号

【特許文献27】米国特許第6713040号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

特許文献13では車載触媒EGR酸化装置を内燃機関/ガスタービンに使用し、また各種燃料からH₂とCOを発生する方法が記載されている。本発明の車載フレックス燃料水素発生器(generator)も同じATRリフォーミングプロセスを使用するが、若干の新装置及びこれら装置を操作する新方法を提供することで、炭化水素化合物(HC)或いはバイオ燃料からH₂とCOに改質する実際の効率を高める。本発明の改良した車載フレックス燃料水素発生器(generator)は、いかなる外部の熱源と電源を使用することなく、自動で起動でき、また発生した高圧リフォーメイトを複数の容器内に保管できる。そして更に保管容器内の高圧リフォーメイトを利用して内燃機関/ガスタービンの燃焼効率を向上させることで、NO_x/ディーゼル微粒子フィルタトラップ内の触媒の再生を促進、又はH₂を他の移動式或いは据置型装置に供給する。

40

【課題を解決するための手段】

【0021】

50

本発明の車載フレックス燃料水素発生器を備える装置及びその操作方は、(a) 1個又は複数のパラレル自己熱型 (ATR) 改質器を提供し、担持型及び / 或いは非担持型の Pt 族金属触媒 (supported or unsupported Pt metal group) を通じて炭化水素 (HC) 及び / 或いはバイオ燃料を H_2 及び CO に転化することと、(b) 制御用コンピュータ及び / 或いはマイクロプロセッサ、流量計 / 制御器、バルブ、ポンプ、センサーと温度計とを含む自動制御システムを提供することと、(c) ATR 改質器の入口部燃料混合物を提供し、前記燃料混合物は酸化剤、燃料、水 / 蒸気のうちの少なくとも 1 つを包括し、液体燃料供給ループ、ガス燃料供給ループ、給水ループ、給気ループ、水電解槽ループ、排ガス再循環 (EGR) ループ、水再循環ループ及びリフォーマイト再循環ループからなる群から選択されることと、(d) ATR 改質器システム自体で発生した熱と電力を利用して、上記入口部燃料混合物を ATR 改質器内の触媒に通過する時、 H_2 と CO を含有するリフォーマイトに転化することと、(e) 1 個又は複数の貯蔵容器 / マニホールドを提供して凝縮水を貯蔵し、また該 ATR 改質器に給水し、また ATR 改質器で発生した乾燥リフォーマイトを容器内に貯蔵し、1 ~ 100 気圧に保持してこのリフォーマイトを下流の内燃機関 / ガスタービンの使用に供給することと、(f) 1 本又は数本の流量制御曲線を提供し、また貯蔵容器内の圧力を利用して各種反応物の流量を調節し、これら流量制御曲線は制御用コンピュータ及び / 或いはマイクロプロセッサ内に保存され、正確に入口部燃料混合物を該 ATR 改質器に供給でき、また特定の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C 比率を保持できることと、(g) スタートアップの反応物が触媒を通じて化学反応を行い、また外部の熱源と電源供給がない状態で、ATR 改質器を急速起動或いは再起動し、該 2 つまたは 2 つ以上のスタートアップの反応物は燃料、空気、エンジン / ガスタービンの排ガス、電解槽から発生した H_2 / O_2 ガス及び循環リフォーマイトからなる群から選択されることと、を含む。

【0022】

リフォーマイト貯蔵容器内の圧力と前記流量制御曲線に基づき、自動制御システムは一組の流量データ (つまり一組の流量セットポイント) を指定する流量制御器にダウンロードしてから該流量制御器で同時に各反応物の流量を調節できる。よって、全ての反応物を一緒に混合して 1 つの単一の燃料混合流となって ATR 改質器に供給できる。ただし、コークス化による触媒活性の低下又は更に触媒が溶けることを避けるため、入口部燃料混合物の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比率を常に指定範囲内に保持することで、各 ATR 改質器の温度を 1200 (< 1000 が好適) 以下に制御できる。これ以外に、同じ O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C の比率を保持する状態で、制御システムは即時並びに正確に別の新しい流量要求を全ての流量制御器にダウンロードし、各流量制御器が更に新しい指定値によって同じ比率を保持してその流量を増減できる。よって、ATR 改質器は、同じガス組成の状態で迅速にリフォーマイト総量を増減でき、また貯蔵容器内のガスを 1 ~ 100 気圧内に保持できる。

【0023】

一般的に言うと、移動エンジンの水素に対する需要は、エンジンの空転又は全速力などの操作状況に伴って大幅に変動する。本発明の改質器で発生したリフォーマイト総量は自動的に貯蔵容器内圧力の制御を受け、エンジンの速度 / 負荷量の制御を直接受けることではないため、本発明の改質器はほぼ安定的な条件において運転できる。このほかに、1 つの定常状態運転から次の安定的な運転状況に変わることができ、エンジンの速度 / 負荷の影響を直接受けない。言い換えると、本発明の新しい操作制御戦略は、できるかぎり改質器入口部の混合組成内の O_2 / C 及び H_2O / C の比率が突然極速な変動を受けることを減少及び / 或いは避け、よって改質器内のコークス形成を防止でき、またフレックス燃料水素発生器の耐久性と寿命を延長できる。

【0024】

スペースが制限される移動車両上に応用することについて、複数の小直径高圧 ATR 反応器は、単一の大きい改質器より利点があり、これは複数の小型高圧反応器の製造が比較的安価で、容易にメンテナンス / 交換 / 修理でき、特にそれらが兼備する操作上の柔軟性

10

20

30

40

50

が、不安定状態とコークス形成の条件において反応器の操作を避けることができ、よってより一層エンジンのリフォーメイトに対する過渡要求を効果的に満たすことができる。これ以外に、入口部燃料混合物の O_2/C の比率が < 0.5 以下の場合、可燃で、且つ潜在的な爆発性を有するため、特殊設計された燃料噴射装置を使用する必要がある、同時に燃料混合物を改質器に注入する総量も制限或いは下げる必要もあることで、よってシステム故障に起因するいかなる損傷を安全に減らす。これら原因により、本発明の車載フレックス燃料水素発生器のシステムは、1個或いは複数個の平行ATR改質器を含む。しかしながら、システム内の各ATR改質器は、自動制御システムで個別に操作できる。次に論じるのは、同様にシステム内における各ATR改質器に適用できる。

【0025】

本発明のフレックス燃料水素発生器システムにおいて、各ATR改質器はいずれも第1自己熱改質反応帯（つまり接触部分酸化/水蒸気改質帯 - CPO/SR）と第2水蒸気改質（SR）帯と第3水性ガスシフト（WGS）帯とを含む。適切な成分のガスからなる燃料混合流は、まずATR改質器の第1反応帯入口部に誘導され、反応を経て H_2 と CO を含有するリフォーメイトになった後、更に改質器の第3反応帯出口部から流出する。本発明のフレックス燃料水素発生器において、該ATR改質器について、入口部にある燃料混合物は、主成分の酸素、水及び燃料を含有し、同時に該燃料混合物が例えば N_2 と CO_2 の不活性のガスを含有でき、又は含有しない。簡単に言うと、本発明で使用する水源は、1個の貯水槽又は水の再循環ループからくることができる。燃料源は、1個又は複数個のいかなる気体/液体の炭化水素及び/或いはバイオ燃料の貯蔵槽内から取得できる。酸素源は、空気、水電解槽で発生した酸素、エンジン/タービンの排ガス再循環ループ、若しは少なくとも2種類または2種類以上の上記酸素源を合成してからなる $> 10\%$ の O_2 を含有する混合ガス。

【0026】

本発明のフレックス燃料水素発生器のシステムにおいて、各ATR改質器は（1）水、1種又は多種の燃料と不活性ガスを含有或いは含まない酸素含有ガスからなる入口部燃料混合物を受け入れ、且つ該入口部燃料混合物が混合を経た後その O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C の比率は、指定範囲内に保持してから該改質器の第1CPO/SR反応帯に流入するステップと、（2）この燃料混合物はPt族金属触媒を通過する時化学反応を起こし、第1CPO/SR反応帯での滞留時間は < 300 ミリ秒（STPの下で計算）内とするステップと、（3）ステップ2で発生したリフォーメイトは、引き続いて第2SR反応帯内のPt族金属触媒を通過した時、更に反応を起こし、また滞留時間を < 5 秒内に制御するステップと、（4）ステップ2とステップ3は、温度 $150 \sim 1200^\circ C$ と $1 \sim 100$ 気圧の下で迅速に燃料から H_2 と CO と CO_2 と N_2 と O_2 と未転化燃料とを含むリホームート流を製造するステップと、（5）ステップ4で生成したリホームート流は第3反応帯に流れ、その滞留時間が < 100 秒内に保持し、Pt族金属を含有又は含まない触媒を通過し、且つ温度 $50 \sim 500$ の条件下で、一部の給水が CO と反応して水素になるステップとを実行できる。上記ステップで発生したATRリフォーメイトは、熱交換器を通過した後冷却され、凝縮水を水槽内に貯蔵できる。発生した乾燥リフォーメイトは、 $1 \sim 100$ 気圧に圧縮されて1個又は複数の貯蔵容器内に貯蔵する。

【0027】

前記貯蔵容器内に貯蔵/蓄積する高圧リフォーメイトは、次の各号に応用でき、（1）このリフォーメイトに追加量の燃料と新鮮な空気を更に添加することで希薄燃料混合物を形成してエンジン/ガスタービンの燃料源とする。（2） H_2 を供給すると共に触媒を通じて酸化反応熱を発生し、室温の状態下で迅速に改質器を起動できる。（3） H_2 を供給することでPt族金属触媒を還元又は触媒コンバータ、 NO_x トラップ或いはディーゼル微粒子フィルタ内にある触媒の再生を促す。（4） H_2 を1個の固体酸化物又は一組のプロトン交換膜燃料電池を装備する移動車両或いは装置に供給して、電力を発生するために用いられる。及び（5）リフォーメイトを車載補助動力装置（APU）を取り付けた小型ディーゼルエンジン及び/或いは触媒燃焼器に供給して同時に熱エネルギーと電気エネル

10

20

30

40

50

ギーを供給する。上記 A P U は、小型内燃機関 / ガスタービン 或いは 燃焼器を備えた装置で、大型ディーゼルエンジン 或いは 固定式の予備発電機を使用しない時、同時に熱エネルギーと電気エネルギーを小さな局部エリアに供給できる。例えば特許文献 21 では、触媒燃焼器と蒸気 / ガスタービンシステムの組合せを提供して熱と電力を発生することを記載した。

【 0 0 2 8 】

最終的な応用により、各 A T R 改質器内の 3 つの反応帯の大きさ / 体積は、下流の装置、リフォーメイト組成に対する要求に応じて適切な調整を行うことができる。例えば、第 1 C P O / S R 触媒帯のみを含む小型改質器 1 台は、 H_2 と CO と若干の未転化燃料とを含むリフォーメイトを下流の内燃機関 / ガスタービンの使用に供給できる。適切な体積組合せで、C P O / S R、S R と W G S の 3 つの反応帯を含む改質器 1 台は、完全に全ての炭化水素及び / 或いはバイオ燃料を変換して最大 % の H_2 と最小 % の CO を含有するリフォーメイトを発生でき、このリフォーメイトを触媒の再生に用いることができる。必要がある場合、この H_2 を含有するリフォーメイトは小型水素ステーションとして分散型燃料電池の発電装置の使用に供給、若しくは内燃機関 / ガスタービンの唯一の燃料源とするこ

10

【 0 0 2 9 】

上記燃料は、好ましくは 1 種または 1 種以上の次の化学物質からなる群から選択され、 $C_1 - C_{16}$ 炭化水素、メタン、天然ガス、メタン水和物、液化石油ガス、 $C_1 - C_8$ アルコール、植物油、バイオエタノール、バイオディーゼル、バイオメタン、工業廃液又は揮発性有機化合物 (V O C は主に有機溶剤である) 及びバイオ産物 或いは 農業 / 工業 / 動物廃棄物から発生したバイオ燃料ガスを含む。理論上、いかなるガス燃料、液体燃料 或いは 加温後気化でき、P t 族金属触媒を通過した時、自己熱改質反応を介して水素と CO を発生できるいかなる燃料混合物は、A T R 改質器の燃料とすることに適する。

20

【 0 0 3 0 】

各 A T R 改質器の反応帯は、1 種又は多種の担持型 P t 族金属 (P G M) 粉末 (つまり ウォッシュコート) の触媒を更に含み、且つ各触媒ウォッシュコートは酸化物粉末上に担持され、また総 P t 族金属の 0 . 0 1 ~ 1 0 . 0 重量 % の触媒を含有する。上記「担持型 P t 族金属粉末触媒」とは、1 種又は多種の白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、オスミウム (O s) 及び / 或いはルテニウム (R u) の金属化合物を指し、それらがまず例えば酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、セリウム - ジルコニウム系複合酸化物、酸化促進剤 / 熱安定剤及びその混合物からなる群から選択された 1 種又は多種のウォッシュコート粉末に浸漬並びに注入する。そこで酸化促進剤 / 安定剤は、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、レニウム、亜鉛、錫、カルシウム、カリウム、ジルコニウム、イットリウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム及びそれらの混合物の 1 種又は多種の酸化物とすることができる。その後、該触媒ウォッシュコート粉末を更に 1 個の高温不活性担体の表面に塗り、また 0 . 1 ~ 2 0 0 0 g / f t³ の総 P t 族金属に制御する。この種の不活性担体は、セラミックモノリス (m o n o l i t h i c)、金属モノリス、ペレット、ワイヤメッシュ、篩、フォーム、板又は炭化ケイ素等とすることができる。移動装置 / 器材等の設備に使用することについて、モノリス触媒を優先して選択することが好ましい。ただし該モノリス、ペレット、ガーゼ、ワイヤメッシュ、篩、フォーム、板、スタティックミキサー、熱交換器 或いは その他形状の触媒担体も人々を満足させるよう固定装置 / 器材の使用に提供できる。

30

40

【 0 0 3 1 】

触媒ウォッシュコートの担体とする場合、該不活性材料は、5 0 0 ~ 1 1 0 0 の温度下においてもその強度と形状を崩さない。例えば、該不活性セラミック基板は、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム - 二酸化ケイ素、酸化アルミニウム - 二酸化ケイ素 - 二酸化チタン、ムライト、堇青石、酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム - 二酸化セリウム、ジルコニウムスピネル、ジルコニウム - ムライト又は炭化ケイ素から製造されることができ

50

ら製造できる。

【0032】

触媒の耐久性と動作寿命を向上するため、単独又は同時に燃料のパーセントを最適化と制御し、並びに送り混合物の H_2O/C 、 CO_2/C 及び O_2/C の比率を指定範囲内（つまり制限）に保持することで、反応器内の触媒温度を1200（<1000が好適）より低くなるよう保たなければならない。例えば、触媒が1200より低い温度においてコークスを形成/蓄積しないことを保持するため、入口部燃料混合物の H_2O/C 比率が望ましくは0.05~10.0、 O_2/C 比率が0.15~0.8、 CO_2/C が0.0~0.5に保持する。しかしながら、特定の炭化水素或いはバイオ燃料は、自身の沸点、気化熱、酸化反応の熱量及びコークス形成傾向、接触部分酸化反応速度、水蒸気改質反応速度等を有し、ATR入口部燃料混合物の H_2O/C 、 CO_2/C 及び O_2/C の比率の最適化操作は、主に燃料及び触媒の種類と反応温度及び圧力によって決まる。

10

【0033】

内燃機関/ガスタービン内部にある均質燃焼反応を促進するため、ATR改質器から発生したリフォーメイトに追加量の燃料と新鮮な空気/酸化剤を更に添加してエンジン/タービンの入口部の希薄燃料混合物とすることができる。しかしながら、移動、固定又は特殊な設備を使用する時、常に短い過渡運転が発生し、よってリフォーメイトをエンジン/タービン内に入れる前、高圧容器内に貯蔵することが好ましい。この種のプロセスの手配について、ATR改質器の主な機能は十分なリフォーメイトを発生して貯蔵容器内の圧力を1~100気圧に保持し、そしてエンジン/タービンが水素を必要とする時、該貯蔵容器内から吸引できる。言い換えると、これらリフォーメイトの貯蔵容器は、緩衝器に充当できるため、ATR改質器の操作は、直接貯蔵容器内の圧力で制御し、直接或いは自然に頻繁なエンジン/発電機の手配/速度/負荷の突然変化の影響を受けることはない。よって、該貯蔵容器の存在は改質器が定常運転状態から次の定常運転状態に変更することを許容する。

20

【0034】

瞬時制御を有し、燃料の比率を記録と監視するため、フレックス燃料水素発生器は、更にセンサー、オンオフバルブ、ポンプ、熱電対、流量計/制御器及びプログラマブルロジックコントローラ（PLC）1台又はマイクロプロセッサ1台を備える。これ以外に、パソコン（PC）1台を利用して該PLC/マイクロプロセッサと共同で制御ソフトウェアをプログラミング及び通信できる。しかしながら、PC或いは高性能のマイクロプロセッサの自体は必要な入力/出力ハードウェアモジュールを備える場合、直接このフレックス燃料水素発生器を制御と監視することができる。

30

【0035】

車両の応用について、ATRリフォーメイトから凝縮した水は、再循環してATRの入口部の送り混合物内に戻ることができるため、いかなる移動車両も大型水槽を携帯する必要がない。また、室温下で該フレックス燃料水素発生器を起動したい場合、エンジンの再循環排ガスを利用して熱量、酸素及び蒸気を提供することで酸化反応を起こし、特にATR入口部燃料混合物内に少なくとも1つの低温ライトオフ燃料成分を有する時である。またATR改質器を速やかに起動又は再起動するため、貯蔵容器内の再循環リフォーメイト及び/或いは水電解槽の H_2/O_2 ガスも他の燃料の酸化反応を開始と加速することに用いることができる。水素と酸素は、Pt族金属触媒を通過して室温で化学反応を起こすことができ、この酸化反応で発生した熱量は、迅速に触媒の温度を高めて燃料酸化反応に必要なライトオフ温度点以上に達することができ、よって他の燃料の酸化反応を開始でき、いかなる外部の加熱装置の使用を必要としない。しかしながら、注意しなければならないのは、該ライトオフ温度（light-off temperature）とは、いかなる外部の熱源を使用しないもとの、やはり自発的に該燃料の接触部分酸化反応（catalytic partial oxidation reaction）を維持するための所要の最低温度点である。

40

【0036】

50

上記該 A T R 改質器の第 3 反応帯は、水と C O を比較的遅い空間速度下で、水性ガスシフト反応を利用して H₂ を発生する。該第 3 反応帯において使用する担持型 P t 族金属触媒は、好ましくは担体の酸化物が A l₂O₃、セリウム / ジルコニウム酸化物、酸化熱安定剤 / プロモーター又はその混合物とする。上記該酸化物の熱安定剤 / プロモーターは、好ましくはランタン、セリウム、プラセオジウム、レニウム、カルシウム、ジルコニウム、イットリウム、バリウム、ストロンチウム、マグネシウム、亜鉛、カリウム、銅、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、錫、金、銀の 1 種又は多種の酸化物及びその混合物とすることができる。ただし、リフォーマイト内における H₂ の % が増えると共に C O の % を下げるため、従来の C u / Z n 酸化物及び / 或いは F e / C r 酸化物等の触媒も該反応帯に使用することができる。しかしながら、該第 3 反応帯は触媒を含まない時、熱力学によれば、無触媒水性ガスシフト反応はやはり極めて遅い反応速度下で発生する。よって、C O を排出していない状況で触媒を再生させたい場合、この改質器の第 3 反応帯は S R と W G S 触媒を含むべき、且つ N O_x トラップ / ディーゼル微粒子フィルタの後に、P t 族金属触媒を含む触媒コンバータを使用して一酸化炭素の排出量を削減する。

【 0 0 3 7 】

前述のように、水素が入口部燃料混合物に添加された時、現在設計の化学量論に近づく燃焼ではなく、エンジンを調整して希薄燃焼を行うことができる。また、希薄空気 / 燃料の比率の希薄混合気とターボチャージャーと一緒に組み合わせると、エンジンはその圧縮比を増え、且つより一層高い圧力の下で希薄燃焼を行うことで更にその熱効率をアップすることができる。希薄燃焼エンジンの排ガスは主に、N₂ と O₂ と C O₂ と水蒸気とを含み、再循環の希薄排ガスが水蒸気、O₂、C O₂ と熱量を A T R 改質器に注入する有効な方法である。よって、回収した排ガスは改質器の熱損失を低減でき、また A T R 反応帯域内の化学反応を保持し続けることができ、いかなる外部熱源の供給を必要としない。このほかに、循環ガス内の水蒸気と C O₂ は、反応帯内で更に多い反応熱を吸収でき、また効果的に改質器のピーク温度を < 1 2 0 0 内に下げることができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の車載フレックス燃料水素発生器及び発電機から発生した一部の電力は、電解槽に使用されて H H O ガスを発生できる。ただし、ソーラーパネル及び / 或いは風力発電機がある時、電力を供給して蒸留水の電解を行うことができる。この場合は、電解槽から発生した H₂ は、改質器のスタートアップ期間においてまず燃料の接触部分酸化反応を開始、或いは直接リフォーマイト貯蔵容器内に入れてエンジンの燃料混合物の一部とすることができる。電解槽から発生した酸素は、直接 A T R 改質器の唯一の酸素源として使用、若しくは空気中又はエンジンの再循環排ガス内に添加されて A T R 改質器の入口部燃料混合物の O₂ 含有量を増加させることができ、且つ > 1 0 % とする。

【 0 0 3 9 】

1 台の車載フレックス燃料水素発生器とエンジン / タービンからなるシステムは、直接一般的应用の駆動装置とすることができ、例えば自動車、芝刈り機、ディーゼルトラック、公共バス、電車及びバイク等に使用される。本発明のフレックス燃料水素発生器とエンジン / タービンからなるシステムを 1 台の発電機と 1 個のバッテリー群に接続すると、電力を発生と蓄積できて 1 つの独立した移動式或いは固定式の発電ステーションとなる。この種の分散型発電ステーションは、例えば自動車、芝刈り機、ディーゼルトラック、公共バス、電車、バイク等の電動自動車 / 設備の駆動に用いることができ、その他の携帯式又は小工具、工業用と家用電器設備 / 装置にも用いることができる。

【 0 0 4 0 】

特殊応用について、このフレックス燃料水素発生器も直接 H₂ 又は H₂ に富むリフォーマイトを内燃機関 / ガスタービンに供給して唯一の燃料源 (つまり改質ガソリンエンジン / タービン) とすることができ、若しくは小さな携帯式又は移動式分散型水素ステーションの一部として使用し、H₂ を固体酸化物或いはプロトン交換膜燃料電池等の電池発電システムに供給できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 1 】

【図 1】本発明の一例示的な実施例に係る一般システム概略図で、フレックス燃料水素発生器と内燃機関 / ガスタービンと発電機とを含む。

【図 2】本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、簡易な代替フレックス燃料水素発生器と希薄燃焼ディーゼルエンジンと電動発電機とを含む。

【図 3】本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、簡易な代替フレックス燃料水素発生器と希薄燃焼ディーゼルエンジンと電動発電機とを含む。

【図 4】本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、簡易な代替フレックス燃料水素発生器とガスタービンと発電機とを含む。

【図 5】本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、簡易な代替フレックス燃料水素発生器と小工具と内燃機関とを含む。

10

【図 6】本発明の一例示的な実施例に係るシステム概略図で、触媒がフレックス燃料水素発生器内に使用されている状態である。

【図 7】本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、触媒がフレックス燃料水素発生器内に使用されている状態である。

【図 8】図 8 A 及び図 8 B は、本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、大きな金属触媒がフレックス燃料水素発生器内に使用されている状態である。

【図 9】図 9 A 及び図 9 B は、本発明の別の例示的な実施例に係るシステム概略図で、1 台のパソコンとプログラマブルロジックコントローラとを含む。

【図 10】制御曲線図で、改質器の出力容量パーセントの貯蔵容器内のリフォーマイト圧力に対する関数関係を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 2 】

好適な実施形態の記載

従来、大規模商業生産の工業用水素は、炭化水素類が $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ペレット触媒を通過する時水蒸気改質 (SR) 反応を行い、また改質器内で低い空間速度及び定常状態の高圧操作条件下 (通常は 2000 ~ 8000 / 時間) で製造される。よって、 H_2 を移動設備又は分散型燃料電池の発電ステーションを供給する場合、液体 H_2 或いは高圧 H_2 ガスを遠隔地の中央工場から運んで現地の高圧貯槽内に貯蔵しなければならない。ただし、 H_2 をこれら応用に供給するもっと便利な方式は、より小さい分散型水素改質器 1 台を使用し、當地において各種気体或いは液体の燃料から H_2 を生産できる。移動車両又は分散型燃料電池の発電ステーションの使用は、電力に対する需要によって操作するため、車載或いは分散型水素改質器が頻繁にスタートアップ、シャットダウン及びその他過渡運転条件を満たさなければならない。

30

【 0 0 4 3 】

1970 年代かつて幾つか従来の H_2 生産技術を使用した小型改質器が設計され、該小型改質器は、硫黄を含有するディーゼル油から H_2 を製造してりん酸型燃料電池の応用に供給でき、これら改質器が通常金属酸化物及び / 或いは $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ のペレット触媒を使用し、また低い空間速度の下で接触部分酸化 (CPO) と水蒸気改質 (SR) の水素発生反応を行う。ただし、比較的低い空間速度及び比較的低い触媒活性のため、これら大型改質器は一般的に車載改質器として適していない。上記水素製造技術は、G. Vocks が作成した論文 (" Structured Catalysts and Reactors " , edited by Cybulski and Moulijn , Marcel Dekker , Inc . Page 179 (1998)) から優れた総括とすることができ、ここに本明細書の一部を構成するものとして該論文の内容を援用する。

40

【 0 0 4 4 】

1980 年代初、かつて一種の新しいコンパクト (compact) な改質器が開発され、該改質器は新開発された水素生産触媒プロセス及び数個の新モノリシック Pt 族金属触媒を利用し、非常に高い空間速度の下で、硫黄を含有する # 2 商用ディーゼル油を H_2

50

とCOに転化できる。例えば米国エネルギー省の報告書（DE - AC - 03 - 79 - ET 15383, 1981年9月）のように、新しいATR改質器は、第1反応帯内にある数個のモノリシック白金/パラジウムCPO触媒を利用すると、126,000/時間の空間速度（18ミリ秒、1気圧と0⁰で計算）下で、大部分の燃料をH₂とCOに転化でき、そして未転化燃料が空間速度の6500/時間（つまり550ミリ秒）下で、第2反応帯内においてその後の白金/ロジウムSRペレット触媒によりH₂とCOに転化できる。また、適切な安定運転条件の下、この新改良のATR改質器は、コークス形成のない状況においてディーゼル、ガソリン、液化石油ガス（LPG）及びJP-4燃料等の燃料を転化してH₂を発生できることが後に判明した。

【0045】

10

表1に示すように、約O₂/C = 0.38及びH₂O/C = 2.50の比率下で、各燃料はこれら試験中の総HC転化率が99%（無水ベース）で、かつ総（H₂とCO）生産量>50%とする。よって、これら試験から以下の結論を得ることができ、つまりこの新改良のモノリシックPt族金属触媒を利用したコンパクトなATR改質器は、非常に高い空間速度の条件下で、各種炭化水素燃料から水素を発生できる。

【0046】

表1に記載するように、これら実証試験において使用したPt族金属（PGM）触媒の調製プロセスは、まず某特定の金属濃度を有する1個又は複数の白金、パラジウム及び/或いはロジウム溶液を熱安定性があり且つ表面積が50~600 m²/gのgamma-Al₂O₃ウォッシュコート粉末上に注入する。ここに使用した熱安定剤は、ウォッシュコート粉末が高温下の表面積を保持するために用いられる。該熱安定剤は、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、レニウム、カルシウム、カリウム、バリウム、イットリウム、ジルコニウム、ストロンチウム及びマグネシウムの1種又は多種の酸化物及びその混合物を含むものとして行うことができる。後で、更にこれら触媒された後のウォッシュコート粉末を不活性モノリシック基材の表面に塗ってから乾燥と焼成を行う。表1に示すように、各モノリシックPt族金属触媒中の合算する金属総含有量は、一般的に言うと0.1~2000 g/ft³内に制御する。

20

【0047】

表1内で使用する不活性モノリシック基板は、1平方インチ（CPI）当たり200~600ストレートチャンネルのセラミックコーディエライトを備え、その他適した触媒担体がセラミック又は金属モノリス、フォーム、板、ガーゼ、ワイヤメッシュ或いはスタティックミキサー等を含む。ここで、該多孔質のセラミックモノリスは、1種又は多種の酸化アルミニウム、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素、酸化アルミニウム-二酸化ケイ素-二酸化チタン、ムライト、堇青石、酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム-スピネル（spinal）、酸化ジルコニウムムライト及び炭化ケイ素等からなる金属酸化物群から選択されたものである。該金属モノリスは、例えばフェクロアロイ、カンタル及びステンレス等の耐熱と耐酸化の合金とすることができる。

30

【0048】

【表 1】

炭化水素化合物	LPG	LPG	ジェット燃料 (JP-4)	No. 2 ディーゼル油
Run No.	II-41	II-46	II-48	II-32
触媒				
CPO	CPO-2B (pg m)	CPO-2B (pg m)	CPO-2B (pg m)	CPO-2B (pg m)
S. R.	FP-34 (pgm)	FP-34 (pgm)	FP-34 (pgm)	FP-34 (pgm)
条件				
H ₂ O/C	2.430	2.480	2.280	2.570
O ₂ /C	0.398	0.417	0.381	0.378
温度 (C)				
Inlet to CPO	749	749	749	749
S. R. TOP	865	896	921	942
S. R. MID	717	751	777	809
S. R. END	696	729	758	778
Dry Gas (%)				
H ₂	44.35	42.43	39.72	41.11
CO	9.94	10.09	12.49	11.52
CO ₂	12.19	12.17	12.18	12.51
N ₂	33.21	35.02	35.23	34.37
CH ₄	0.08	0.04	0.12	0.26
H ₂ 當量	2.44	2.36	2.13	2.17
HC Conv. (%)	99.64	99.82	99.50	98.80

表 1：炭化水素化合物は、Pt 族金属 (PGM) 触媒を通過した自己熱改質 (auto thermal reforming) の概要 (Hwang 等の AIChE 年次大会、カリフォルニア州ロサンゼルス、2000 年 11 月 5 日)

【0049】

Pt 族金属触媒でディーゼル油から発生した水素を燃料電池の使用に供給することを開発した時、特許文献 22 の結論によれば、ディーゼル油は Pt 族金属触媒を通過した場合

10

20

30

40

50

、その部分酸化反応速度が水蒸気改質反応速度よりずっと速い。言い換えると、反応帯内での滞留時間が < 300 ミリ秒の状態において、送り混合物中の燃料が H_2 と CO に転化する転化率は主に O_2 / C 比率の制御を受け、 H_2O / C 比率が副次的な要因である。ただし、関連の実験的な研究報告書及び熱力学計算 (DOE # DE - AC - 03 - 79 - ET 15383 (1981) 及び DOE # DE - AC - 21 - 79 - MC 12734 (1981)) によれば、該自己熱改質法 (ATR) は接触部分酸化法 (CPO) に比べて実際に O_2 / C 運転比率を拡大でき、コークスを形成せず、また反応器内の温度を下げることで、触媒の耐久性を延長し、触媒の失活性を極小化し、並びにより一層長い改質器寿命を実現できると断定できる。言い換えると、自己熱改質法は、実際接触部分酸化法より良いと好適な方法である。従って1970年代に開発された古い特許の車載改質器はATRでCPO改質反応を代替とし、またより先進なPt族モノリシック金属触媒を利用して改質器の耐久性を向上すると共に寿命を延長し、この新改良のフレックス燃料水素発生器は効果的且つ効率的に移動車両に活用できる。

10

【0050】

1990年代末に小型商用改質器が開発され、 $54,000$ /時間の空間速度 (つまり約67ミリ秒STP) 及び長期且つ耐久状態において、全てのHC燃料を水素に転化してプロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) 発電機に供給できる。本発明において、新世代の先進改質触媒と修正を経た後のよりコンパクトな新ATR改質器の設計が開発され、天然ガスとLPGを H_2 に転化するために用いることができる。簡潔に言えば、一連の新開発された層状モノリシックCPO/SR触媒は、ATR改質器内中の第1反応帯の水蒸気改質の反応速度をアップできる。これら層状触媒の製法に関しては、まずSR触媒を不活性のモノリス表面に塗布してから別層のCPO触媒をSR触媒層の上面に塗布する。この2種類の触媒の密接な接触により熱を発生したCPO層は迅速に発生した反応熱をいかなる伝熱障害もない状態で吸熱SR層に供給する。特許文献23と特許文献24で記載されるように、これら各種多層及び/或いは各種金属グラデーションのコーティング技術により調製した多層の先進触媒は、最も効果的にこれらPt族金属を利用でき、且つ更にメタン転化率を改善でき、改質器内のピーク温度を約50に下げることができ、更に重要なのは改質器の寿命を延長できてコークス形成の現象がない。

20

【0051】

これら先進の改質触媒を使用すると、改めてより小さい改良ATR改質器を設計して車載装置とすることができ、また各種炭化水素及び/或いはバイオ燃料を H_2 に転化することに用いることができる。例えば、移動設備に使用されるコンパクトで且つ経済的なATR改質器は、第1反応帯のCPO/SR触媒のみを利用し、第2と第3反応帯でSR及びWGS触媒を使用する必要がない。該改質器は、一部の燃料を H_2 及び CO に転化でき、その他の未転化燃料と CO が下流のエンジン/ガスタービン内で燃焼できる。しかしながら、1台の固定式分散型発電機或いは1つの小型水素ステーションについて、ATR改質器を設計と操作する時、操作条件を調整して最大 H_2 %含有量と最小 CO %含有量を有するリフォーメイトを発生させなければならない。この場合は、ATR改質器が第1と第2反応帯のCPO/SR和SR触媒に依存して全て (つまり100%) の燃料を H_2 と CO に転化し、更にその後の第3反応帯内のWGS触媒で CO と H_2O を H_2 に転化する。

30

40

【0052】

図1に示すように、本車載フレックス燃料水素発生器及び発電機から発生した一部の電力は、水電解槽に供給して純 O_2 と H_2 を発生できる。発生した H_2 は水素発生器のスタートアップ期間において触媒を加熱してライトオフ温度に達し、迅速に燃料CPO反応を開始できる。発生した O_2 は再循環排ガス中の O_2 の%含有量の増加に使用でき、また単独でATRの酸化剤としても使用でき、若しくはATR入口部燃料混合物 $> 10\%$ の酸素含有量の増加に使用できる。

【0053】

特許文献25では、1個のミリセカンド (ms) 反応器を使用し、メタンが担体金属触媒を通過した時、非常に短い滞留時間 ($SV = 800,000 \sim 1200000 / hr$ 或い

50

は約 3 m s) 内に、水素を発生できることが記載されている。ここで、空気及び / 或いは純酸素は、C P O 反応の酸化剤とし、このミリ秒反応器のシステム内で使用する触媒は、1 種又は多種のロジウム、ニッケル及び白金を含む触媒で、フォームセラミック、ワイヤメッシュ或いは押出基材の表面に被覆する。同時に 1 9 9 0 年代以来 S c h m i d t 教授とそのグループはすでにセラミックフォーム R h 触媒を使用し、ミリ秒接触時間内にメタン、n - ヘキサデカン、n - デカン、J P - 8、ガソリン、ディーゼル油、エタノール、グリセロール、植物油、バイオディーゼル及びその他の揮発性・非揮発性液体等の燃料から合成ガスとオレフィンを生産することに成功した。この 2 0 年間、このグループの人員はすでに複数の優れた特許と科学論文を出版した。全体から言うと、彼らの研究はすでに揮発性炭化水素とバイオ燃料を含む合成ガスがミリ秒反応器内において、燃料の部分酸化反応或いは自己熱改質反応を利用してガーゼ、セラミックフォーム又は A l₂O₃ 酸化ペレット上に被覆した R h 含有触媒を通過した時、非常に容易に高効率で触媒されて H₂、C O 及びオレフィンに改質することができる。

10

【 0 0 5 4 】

この 2 0 年間、1 グループのアルゴンヌ国立研究所 (A r g o n n e N a t i o n a l L a b o r a t o r y) の人員は、新触媒と先進 C P O 及び自己熱改質プロセスを開発する過程に、若干の素晴らしい研究を行った。例えば特許文献 2 6 では、新たに開発された 2 つの部分組成を含む触媒 (つまり 1 % の P t / C e G d O ペレット触媒) が効果的にガソリン / 天然ガス、水及び酸素の混合物から 0 . 1 ~ 2 秒の時間内に H₂ を発生できることが記載されている。特許文献 2 7 では、小型自己熱改質器の詳細な設計図と操作手順が記載され、燃料から水素を発生して燃料電池の使用に供給できる。全体から言うと、当該グループの研究員は新たに開発された 2 つの部分組成を含む P t 触媒を利用すると、効果的に自己熱改質器において、イソオクタン、シクロヘキサン、2 - ペンテン、エタノール、メタノール、メタン及びその他燃料から水素を発生できることも証明した。

20

【 0 0 5 5 】

2 0 0 0 年以来、接触部分酸化と自己熱改質反応に関する多くの優れた特許と科学論文は、すでに世界各地で各種研究グループから発表されたため、ここに 1 つずつ列挙できない。しかしながら、これら公開した研究成果によれば、非常に高い空間速度の条件下で、C P O と A T R 改質プロセスを利用すると、各種揮発性炭化水素とバイオ燃料を改質して H₂ 及び / 或いは合成ガスを発生できることを明確に知得できる (つまり小型改質器)

30

【 0 0 5 6 】

工業応用面において、水 / 蒸気を改質器の入口部燃料混合物に入れると、C P O 改質器を A T R 改質器に変わることができ、且つこの A T R 改質器が先進の改質触媒を利用すると、効果的により広い O₂ / C 範囲内で操作でき、固定水素発生器内でコークス形成の現象が発生しない。また、この固定水素発生器を改善して移動設備に使用させるため、新設計の車載フレックス燃料水素発生器は、数種類の実用設備と操作手順を提供し、外部熱源と電源の供給がない状態において効果的に異なる揮発性炭化水素及び / 或いはバイオ燃料を H₂ に転化して内燃機関 / ガスタービンの使用に供給できる。

40

【 0 0 5 7 】

現在大部分のガソリン内燃機関の設計は、化学量論の燃焼比率により運転するが、希薄燃焼ガソリン及び / 或いはディーゼルエンジンが近年さらにいっそう人気が出る。希薄燃焼の内燃機関は、化学量論の空燃比を使用したエンジンより比較的多い N O_x 汚染物質を発生するため、1 個のモノリシック N O_x トラップを排気管内に取り付けることで希薄燃焼ガソリンエンジンの N O_x 排出量を削減する。同様に 1 個の N O_x トラップとディーゼル微粒子フィルタを希薄燃焼ディーゼルエンジンの排気ラインに取り付けて汚染ガスの排出量を削減する。

【 0 0 5 8 】

一般から言うと、N O_x トラップとディーゼル微粒子フィルタは、多孔質のセラミックモノリス表面に担持される若干のトラップ材料 (t r a p m a t e r i a l s) を含む

50

。これらトラップ材料は、一酸化アルミニウム粉末上に担持された少量%含有Pt族金属と1種又は多種のカリウム、ナトリウム、セシウム、バリウム、ランタン、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、セリウム、ジルコニウムから選択された酸化物及びその混合物とを含む。しかしながら、各トラップ材料にはその貯蔵容量があり、一旦飽和になった後 NO_x 、或いはディーゼル微粒子の排出量を削減できない。よって、これらトラップ材料は外部の H_2 及び/或いは CO 等の還元ガスを利用してその活性を還元しなければならない。このフレックス燃料水素発生器は効果的にこの種の還元ガスを発生して上述の再生使用に供給できる。

【0059】

手動で起動する内燃機関/ガスタービンは、室温で高温排ガスを発生でき、該高温排ガスを循環してATR改質器の温度をアップでき、同時に発電機を駆動してPLC/ECU及び全てのセンサー/制御器に給電できる。一旦電力を発生すると、システム全体は自動操作モードに切り替え、コンピュータシステムに水素発生器全体を自動操作させることができる。

【0060】

フレックス燃料水素発生器は内燃機関/タービンと組合せると、単独で移動装置/設備の駆動装置として使用でき、例えば芝刈り機、チェーンソー、バイク、フォークリフト、自動車、トラック及び電車である。フレックス燃料水素発生器を内燃機関/タービン、発電機及び電池等と組み合わせると、有用な分散又は統合型発電システムに変わって電動自動車、トラック、電車、バイク、フォークリフト、電気ユーティリティビークル、電池充電器、予備発電機及びその他の固定式或いは移動式の電子設備/装置に給電できる。

【0061】

例示的な実施例の記載

特許文献13では、車載触媒EGR酸化装置が記載され、また各種炭化水素とバイオ燃料から H_2 及び CO を生産して内燃機関/ガスタービンに供給する方法が開示されている。1つの成功と耐久な改質器は、コークス形成と触媒失活がなく、及び/或いは溶けない状況において、該ATR改質器の反応温度が終始 <1200 (<1000 が好適)以内に保たなければならない、且つ改質器の入口部燃料混合物の O_2/C 比率が $0.15 \sim 1.50$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比率が $0.05 \sim 10.0$ 、 CO_2/C 比率を $0.00 \sim 0.50$ に保持する。この種の車載触媒EGR酸化装置の機能を高めるため、本発明では改めて図1に示す車載フレックス燃料水素発生器及び発電システムを設計し直し、この種の車載発電機は実用的装置を提供でき、また、この装置が主に移動車両及び/或いは分散型発電機の設備として、外部電源のなく且つ有限な水源の状況下の操作方法も提供している。これ以外に、本発明に開示されている内容によれば、潜在的な簡易フレックス燃料水素発生器及び/或いはその他各種システムの配置と数個の簡易フレックス燃料水素発生器も本発明内容内に含まれ、当業者に各種特定応用の参考例として提供している。

【0062】

定常状態操作下の燃料電池改質器に反して、好ましい車載改質器は急激な過渡操作(つまり素早い加速/減速)、頻繁なスタートアップ/シャットダウン、定常状態及びその他非定常の運転条件下で、燃料を水素に転化できてコークス形成がないよう成功しなければならない。また、改質器は、いかなる外部電源と水源がない状態で自己熱改質プロセスを実行しなければならない、迅速に自身システムの熱量と電力で再起動できなければならない。よって、本発明のフレックス燃料水素発生器の設計は、若干の反応物供給経路(ループ)を提供し、必要な反応ガス/物質をATR改質器の入口部に注入するために用いられる。上記反応物供給経路は水ループとガス燃料ループと液体燃料ループと水電解槽ループと循環水ループと再循環リフォーマイトループと再循環排ガスループと2つの空気供給ループとを含む。簡単に言えば、反応物の供給ループ内の指定含有量を有するが少なくとも1種の燃料、1種の酸化剤及び1種の水/蒸気を含む混合物をATR改質器に注入した後、Pt族金属触媒を通じて H_2 と CO を含むリフォーマイトに転化する。発生したリフォーマイトを冷却し、凝縮水が回収されてATR反応物の1つとし、乾燥ガスが圧縮

されて1個或いは複数の高圧貯蔵容器内に貯蔵される。前述のように、貯蔵容器内のリフォーマイト圧力は、予定制御曲線に基づいて各反応物流量を調節する主なフィードバック信号である。よって、該圧力信号はATR改質器から発生したリフォーマイト総量の増減に用いられる。言い換えると、貯蔵容器の圧力が低下した時、各反応物の流量が同じ O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率を保持することにおいて、同時に比率によって増加するため、改質器は更に多くの同じガス成分を含有するリフォーマイトを発生し、貯蔵容器内の圧力を指定範囲内に保持する。しかしながら、圧力が100気圧に接近した時、1個または1個以上のATR改質器は流量低下の操作を行い、空転モードにとどまり又は更にシャットダウンすることでリフォーマイトの貯蔵容器に出力する総量を下げる。操作の時、ATR改質器がシャットダウンされる可能性があるため、該改質器は非常に迅速にシステム自身の熱量と電力を利用して再起動できなければならない。

10

【0063】

H_2 に富むリフォーマイトを発生するため、ATR改質器の入口部燃料混合物は O_2/C 比率を <0.5 以下に制御することが好適である。しかしながら、この種の燃料に富む混合物は可燃で且つ潜在的な爆発性を有するため、各改質器は適切な燃料噴射装置を取り付け、そして燃料混合物の改質器に注入する総量をできる限り減少することで、システム故障によるいかなる損失を安全に軽減できる。このような理由で、本発明の車載フレックス燃料水素発生器は設計上、1個又は複数個の平行小型ATR改質器で単一の大型改質器に代替とする。

【0064】

20

乾燥リフォーマイトが30~100気圧に圧縮され、また容器10と10B内に保管され、そしてこのリフォーマイトは圧力調整器55Aを経由して流動マニホールド10A又は10Cまで降圧し、また1~50気圧に保持する。ここで、指定制御量のマニホールド10A内のリフォーマイト(流217)と二次空気(流208)は、適量の一次新鮮な空気(流218)と一次燃料(流201A)を混合して希薄燃料混合物となり、また λ 比率を1.01~1.80に保持してエンジン/ガスタービン11の燃料とする(つまりラムダ(λ)比=[実際の空燃比]/[化学量論の空燃比])。また一部のマニホールド10C中のリフォーマイト(流214)は還元ガスとして使用でき、また NO_x とディーゼル微粒子トラップの触媒の再生を促進できる。該リフォーマイトは再循環されて反応物(流215)に変わって改質器を急速起動するためにも用いることができ、及び/或いは H_2 (流216)を車載APU11Aに供給することができる。このAPUユニットは大型ディーゼルエンジンの未運転時に熱量と電力を1つの小さな局部/辺鄙地域に供給できる。

30

【0065】

図1に示す流量計/制御器は、定量ポンプ、マスフローメータ/制御器又は自動車に使用している電子燃料噴射装置とすることができる。いずれかの流量制御器は所定のセットポイントに基づいて正確に各所定のガス及び/或いは液体反応物の流量を調節できるため、前記流量計/制御器等のセットポイントの組合せを利用して各純ガスと液体の流量を制御でき、また全ての反応物を混合した後固定の組合値に達する。よって、これら制御器はコンピュータ制御システム内に保存している制御曲線に基づいて各流量制御器に1つのセットポイントを与えて各反応物の流量を制御すると共にATRの入口部燃料混合物の O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率を指定値内に提供できる。また、コンピュータを通じて別の新セットポイントをダウンロードして特定の流量計/制御器に使用する場合、この種の流量計/制御器が優れた繰り返し性と再現性を有する状況の下で、迅速に反応物の流量を新しい指定値に変更できる。言い換えると、燃料混合物の O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率とその総流量は、非常に迅速で正確に該制御システムにより保持し、及び/或いは変更できる。

40

【0066】

図1に示すフレックス燃料水素発生器システムの例示的な実施例において、水反応物の供給ループは、タンク1と定量ポンプ50と流量弁51と流量計/制御器52とを含む。

50

ガス燃料反応物ループはタンク 2 と減圧装置 5 5 A と流量弁 5 1 と流量計 / 制御器 5 2 とを含む。液体燃料反応ループはタンク 3 と定量ポンプ 5 0 とバルブ 5 1 と流量計 / 制御器 5 2 とを含む。水電解槽は電解槽 5 と電池 4 とガスフィルタ 5 A / 5 B と流量弁 5 1 とからなる。水再循環ループは熱交換器 7 と気 / 液分離器 8 とフィルタ 5 4 と定量ポンプ 5 0 と流量弁 5 1 とを含む。リフォーマイト循環ループは改質マニホールド 1 0 C とコンプレッサー 9 と流量弁 5 5 と流量計 / 制御器 5 2 とを含む。排ガス再循環ループはタンク 1 0 E とフィルタ 5 4 とコンプレッサー 9 と流量弁 5 5 と流量計 / 制御器 5 2 とからなる。空気ループはターボチャージャー 1 4 とタンク 1 0 D と熱交換器 7 と流量弁 5 5 或いは 5 1 と流量計 / 制御器 5 2 とを含む。このほかに、一次空気をエンジン / ガスタービンに inputs するフローライン 2 1 8 には、スロットルバルブ 7 0 と気体用マスフローメータ (図示せず) が取り付けられる。このフレックス燃料水素発生器はコンピュータ及び / 或いはプログラマブルロジックコントローラ (P L C) 1 0 0 の制御システムで制御と操作するため、各反応物ループに取り付けられるバルブと流量計 / 自動操作の制御器は、コンピュータの入力 / 出力インターフェースモジュールと互換性があり、つまりこれら制御器がコンピュータシステムの制御を受けなければならない。言い換えると、これら制御器はコンピュータ / P L C システムを通じてオープン、クローズ、調整及び / 或いは制御できなければならない。

10

【 0 0 6 7 】

該内燃機関 / ガスタービン 1 1 は、現在自動車に使用されている点火方法で手動起動を行うことができる。言い換えると、エンジンはライン 2 1 8 の一次空気とライン 2 0 1 A の気体又は液体の一次燃料を利用してリッチ燃焼 (r i c h c o m b u s t i o n) を行う。一旦エンジン / ガスタービンが起動した後、運転者の車両速度に対する要求によりスロットルバルブ 7 0 の位置を調整して一次空気と燃料の流量を調節できる。そしてエンジン / ガスタービンは電動発電機 1 2 を駆動して発電を行い、また電力を前記コンピュータ制御システム 1 0 0 とバッテリー群 1 3 / 4 に供給する。発生した排ガスはターボチャージャー 1 4 を回転させることで、二次高圧空気をエンジン / ガスタービン (ライン 2 0 8) と A T R 改質器 (ライン 2 1 0) に供給できる。その後、排ガス 2 1 1 は 2 つの部分に分かれ、支流 2 1 1 A / 2 1 2 が再循環を通じて改質器に戻って熱量、 O_2 及び蒸気を供給し、支流 2 1 3 が更に流 2 1 3 A と 2 1 3 B に分かれ、従って NO_x 及び / 或いはディーゼル微粒子汚染物質がトラップ 1 7 を通過した時に除去されることができる。ここで留意すべきことは、触媒の再生手順を行うため、本システムにおいて二重トラップ排気管システムを使用している。トラップから入る排ガスは、触媒コンバーター 1 5 とマフラー 1 6 を通過した後大気中に放出する。

20

30

【 0 0 6 8 】

注入器 5 3 は、1 つの特別な設計の装置で、該装置が安全的に可燃燃料、水、酸化剤及びその他の反応物を処理できる。この種の注入器は、A T R 改質器 6 の第 1 反応帯に注入する前に全ての反応物を一緒に結合して単一の燃料流にする。個別及び / 或いは同時に適切に各反応物の流量を制御することで、指定の O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C 比率の燃料混合物を得ることができる。該燃料混合物は、P t 族金属触媒を通過し、温度 < 1200 と $1 \sim 100$ 気圧の下で、更に H_2 と CO に改質する。安全的に改質反応を行うため、この A T R 改質器に熱電対 5 6 と広帯域の O_2 センサー 5 3 A を装備しており、前記燃料混合物が A T R の第 1 反応帯に入る前の O_2 / C 比率を微調整するために用いられる。反応温度と総反応熱は、燃料混合物の O_2 / C 比率と強い関わりがあるため、熱電対が二次空気の流量の調節又は一次燃料と H_2 の流量を微調整して効果的に O_2 / C 比率を調整するために用いられる。これ以外に、触媒失活を避け、比較的長い触媒寿命を有し、またコークス形成を避けるため、反応帯の内外部に数個の熱電対を取り付ける必要がある。それによって監視とフィードバック情報を提供し、また前記 O_2 / C 、 H_2O / C 及び CO_2 / C 比率を制御するために用いられ、引き続き反応温度を 1200 内 (< 1000 が好適) に保つ。

40

【 0 0 6 9 】

50

該 P L C / E C U マイクロプロセッサ及び / 或いはコンピュータ制御システム 1 0 0 は、自動的にシステム全体を制御並びに操作できる。例えば、運転者がペダルを踏んだ又は放した時、スロットルバルブ 7 0 は運転者の需要に応じてエンジンの速度を増減して気体用マスフローメータで測定したライン 2 1 8 内の一次空気流量及びライン 2 0 1 A 内の一次燃料流量を増減する。H₂ 流量 (ライン 2 1 7) / 燃料流量 (ライン 2 0 1 A) のモル比と二次空気流量 (ライン 2 0 8) / H₂ 流量 (ライン 2 1 7) のモル比は、各々与えられた値 (定値) に制御されることができる時、該スロットルバルブの位置及び / 或いはエアマスフローセンサーがライン 2 1 7 内の水素流量とライン 2 0 8 の二次空気流量を決定できる。よって、スロットルバルブの位置は、同時にライン 2 1 8、2 0 1 A、2 1 7 及び 2 0 8 の流量を決定し、これらラインの結合は、λ 比率が 1 . 0 1 ~ 1 . 8 0 の状態下で、該希薄燃焼混合物を該エンジン / ガスタービン 1 1 に供給できる。しかしながら、エンジンが高負荷運転の時、最終燃料混合物が希薄側からリッチ側に調整してより多いエンジン電力を発生することが必要である。この場合は、エンジン内で同時にライン 2 0 1 A からきた付加燃料とライン 2 1 7 からきた H₂ を別途注入できる。

【 0 0 7 0 】

エンジン / ガスタービンの速度と負荷を問わず、本システムの制御戦略はライン 2 1 7 の H₂ 流量 / ライン 2 0 1 A の燃料流量の比率を 0 . 0 5 ~ 0 . 9 5 に保ち、且つライン 2 1 7 の H₂ 流量 / ライン 2 0 8 の二次空気流量の比率も 1 つの固定値に保ち、これら H₂ と二次空気流をオリジナル燃料混合物 (つまり燃料 2 0 1 A と空気 2 1 8) に加えた後、化学量論 (つまり λ = 1 . 0 0) の燃料混合物を λ = 1 . 0 1 ~ 1 . 8 0 (ガソリン車) の希薄燃焼混合物に変わることができる。この場合は、エンジンの速度が高ければ高いほど、もっと大量の H₂ を該エンジン / ガスタービン内に注入する必要があるため、タンク 1 0 の圧力がより速く低下する。コンピュータの制御システムは容器圧力の低下を検出した時、改質器を急速起動すると共に反応物の流量を増えて更に多くのリフォーメイトを発生してタンク 1 0 内の圧力を 3 0 ~ 1 0 0 気圧に保つことができる。同様にエンジン速度が低下した場合、水素に対する需要量が少なくなり、タンク 1 0 の圧力が比較的遅い速度で低下し、この時のコンピュータの制御システムは反応物流量を下げてリフォーメイトの生産総量を減らす。圧力が更に上限に接近する状況の下で、1 個または 1 個以上の A T R 改質器をシャットダウンさせることができる、或いはリフォーメイト生産量減少の操作モードに調整できる。

【 0 0 7 1 】

定常状態下の燃料電池水素発生器に反して、車載水素発生器は主に過渡変動状況下で操作し、移動車両の頻繁な加速と減速において水素需要量に激しい変動を起こす。言い換えると、操作過程中、A T R 改質器はシャットダウンされ、各種異なる流量需要において操作し、且つ頻繁に再起動される。よって外部の熱源と電源のない状態で、速やかに改質器を再起動できることで急加速時においてもやはり貯蔵容器内の圧力を制限範囲内に保つことができる。

【 0 0 7 2 】

図 2 に示すのは、代替できるが比較的希薄燃焼ディーゼルトラックエンジンとの結合に適した簡易フレックス燃料水素発生器である。長期耐久で且つコークス形成がないシステムを欲する場合、改質器を定常条件で操作させなければならないため、流量、温度、O₂ / C 及び H₂O / C 比率の頻繁な変化を回避又は最小化しなければならない。残念ながらディーゼルエンジンは頻繁に起動 / 停止され、加速 / 減速され、及び / 或いはその他の非定常の過渡操作がされる。また、商用ディーゼル油には若干の不飽和高分子成分を含有し、非常に短い滞留時間 (つまり高い空間速度の運転条件) 内に、これらのコークスを発生する燃料成分を完全に気化することがとても困難であるため、本発明の車載改質器はタンク 2 内の第二の低分子二次燃料を使用して水素を製造することでコークスを形成せず、タンク 3 の商用ディーゼル油はやはりディーゼルエンジントラックの一次燃料とする。この設計において天然ガス、圧縮天然ガス、液化石油ガス、ガソリン、メタノール或いはバイオエタノール等のうちのいずれの燃料も、タンク 2 に貯蔵でき、該燃料は改質器に利用さ

れて、 H_2 と CO のリフォーメイトを発生することで、ディーゼルトラックエンジンの還元剤として供する。しかしながら、天然ガスを使用するトラックエンジンについて、 H_2 は天然ガスから急速発生できるため、デュアル燃料タンクを備える必要がない。

【 0 0 7 3 】

図 2 内の全てのその他装置 / 設備の記載は、いずれも図 1 内の記載と同じ、同時にこのディーゼルエンジンに用いる簡易フレックス燃料水素発生器操作手順の方法も前の図 1 に記載している方法に類似する。

【 0 0 7 4 】

図 3 に示すのは、別の簡易フレックス燃料水素発生器で、 CNG (圧縮天然ガス)、 H_2 に富むリフォーメイト、 LPG (液化石油ガス)、ガソリン、メタノール、バイオエタノール又はその他の軽量炭化水素化合物 (炭化水素) 等を燃料として使用して希薄燃焼内燃機関に供給する。希薄燃焼内燃機関は、より多い NO_x 排出量を発生するため、マニホールドの流 1 0 C (流 2 1 4) 内から H_2 と CO を供給することで、周期的に NO_x トラップ 1 7 にある触媒剤を再生する。

【 0 0 7 5 】

図 4 に示すのは、ガスタービンに用いる簡易フレックス燃料水素発生器である。ここで、より高い H_2 %を含有するリフォーメイト及び一次燃料をタービンの燃料として使用し、 ATR 改質器がガスタービン内に取り付けて単一ユニットとすることができる。また、純 O_2 或いは酸素に富むガスは、空気に代替して改質器に供給でき、それによって比較的高い H_2 %と低い N_2 %のリフォーメイトを発生してガスタービンに供給できる。

【 0 0 7 6 】

天然ガス、液化石油ガス、バイオエタノール又はガソリンを燃料とする小型且つ経済的な実用エンジンについて、図 5 では過剰付属品を含まず、且つ非常に簡易な水素発生装置を提供し、タンク 3 の燃料が 2 つの流に分かれ、支流 2 0 1 が直接エンジン内に注入し、支流 2 0 2 が空気を酸化剤として使用する改質器内で H_2 に転化する。また、再循環排ガスは蒸気、熱と CO_2 を ATR 改質器に供給できるが、エンジンに凝縮水の氾濫を避けるように、再循環排ガスの%含有量と凝縮水は適切に制御しなければならない。

【 0 0 7 7 】

図 6 と図 7 は改質器内で使用される触媒の形状を示す。例えば、 ATR 改質器は第 1 反応帯の CPO/SR 触媒のみを含む場合、通常図 6 に示す触媒の形状を有する。改質器は全ての 3 つの反応帯 CPO/SR 、 SR 及び WGS の触媒を含む場合、図 7 に示す触媒の形状を有する。これら図内において更に第 1 反応帯の触媒の前に取り付けられる予備点火装置 E を示し、手動で CPO 反応を開始することを目的とする。

【 0 0 7 8 】

大きな円形金属モノリス触媒について、通常実験室でそのフレッシュ触媒と既使用触媒活性を測定することが非常に困難である。よって、本発明では図 8 A と図 8 B に示すように、中心部にある比較的小さな触媒コアと外側にある環形触媒コアとを含む単一の大きな金属モノリス触媒を開示している。該中心部にある比較的小さな触媒コアは外側の環形触媒コアを破損することなく装置全体から取り外すことができるため、その触媒活性が実験室のテストユニットで評価させることができる。この種の触媒の設計は特に有用なもので、既使用或いは再生の触媒活性がやはり効果的に汚染物質の排出量を削減できるかどうかを確認するために用いることができ、且つ更に触媒失活と使用時間の速度を測定できる。必要がある場合、比較的小さな触媒コアは、元の位置に戻すことができ、或いは実験室で活性を評価した後、同じフラッシュ触媒で代替する。

【 0 0 7 9 】

図 9 B に示すのは制御システムのコンピュータであるが、図 1 乃至図 5 内において図 9 A として表される。ここで、プログラマブルロジックコントローラ (PLC 、 $www.automationdirect.com$ からの $D2-260CPU$ ユニット) は $RS-232$ 又はイーサネット (登録商標) ケーブルで HP の PC (パソコン) との接続とコミュニケーションを行うことができ、且つ該 CPU モジュールが更に複数の入力 / 出力インタ

ーフェースモジュールとコミュニケーションできる。ここで、システム全体の制御ソフトウェアはPC内にインストールされ、PCが予め較正したセットポイントをPLCのCPU内にダウンロードし、そしてCPUが適切に制御信号を適切なI/Oモジュールに伝送してから制御器が実際に制御動作を実行する。言い換えると、一旦インターフェースモジュールが某種の制御信号を受信すると、この信号でポンプ、流量計/制御器、バルブ、熱電対、 O_2 センサー及びその他装置のシステムを制御と監視できる。同様に各装置の状態とセンサーの信号もPLCに伝送でき、逆方向の信号経路を通じてパソコンに伝送できる。

【0080】

図10は予め較正した制御曲線を明示し、ATR改質器から出力されたリフォーメイト総量%のタンク10と10B内圧力に対する関数を示す。ここで、曲線上の各点は、いずれも全ての流量計/制御器の設定値に関する完全群を示し、また同じ特定の O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率の燃料混合物を供給でき、同時に固定のリフォーメイト総量を出力できることを保証する。一般的に完全群のセットポイントは、PCからPLCにダウンロードしてからPLCがこの群の予め較正した設定値をシステム中の各流量計/制御器に送信し、またそれ相応の各反応物の流量を調整する。全ての単一反応物を一緒に混合した後、改質器の入口部燃料混合物の O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率を1つの特定値に制御できるため、改質器は同じ組成のリフォーメイトを発生できる。言い換えると、この制御曲線上にある各ポイントは、異なる総流量の下で実際に同じ組成の燃料混合物を提供し、且つ同じ組成のリフォーメイトを発生できる。同様に予め較正した制御曲線も異なる O_2/C 、 H_2O/C 及び CO_2/C 比率の燃料混合物を提供でき且つ各種異なる流量と組合せのリフォーメイトを供給できる。

【0081】

図10に示す比較的小さなシステムについて、該PCとPLCの機能は高性能のマイクロプロセッサ又は必要なI/Oモジュールを取り付けた小型PCで代替できる。よって、該自動操作システムは、容易に高性能の代替制御装置で完成できる。

【実施例】

【0082】

図10に示すような若干の類似の全自動実験室の反応器システム及びその制御戦略は、すでに過去組み立てられると共に実際に操作されていた。この種の反応器システムは、炭化水素及び/或いはバイオ燃料から水素を発生することに成功でき、実験室内で触媒の活性を評価及び試験することに用いることができる。数年に渡りこの種のシステムはとても容易に操作でき、日常の実験も頼もしく行うこともできる。

【実施例1】

【0083】

図10より更に多いI/Oモジュールを有する実験室の反応器システムは、かつてバイオエタノールから水素を製造する触媒の自熱改質プロセスに使用されていた。このシステムにおいてSIMATIC S7-400 PLC及び全てのインターフェースモジュールのハードウェアとStep-7通信ソフトウェアは、シーメンス(SIEMENS)から購入し、1台のラップトップパソコンにインストールしてマスター制御用コンピュータとする。

【0084】

自ら開発すると共にVisual Basicソフトウェアで書かれているマスター制御プログラムをラップトップパソコン内に保存し反応器システム全体を自動制御並びに運転できる。簡単に言えば、この実験室の反応器システムを操作したい場合、オペレータはまず起動ボタンを押して外部電源リレーをつけると共に制御プログラムを起動した後、テストを開始できる。マスター制御プログラムに書かれている手順に基づいて、PCは同時に予め設計したマスフローメータ、定量ポンプ及び溶鉱炉の既定値をダウンロードする。そして予め確定した順序通り電磁弁を開いて適量の反応物を純ガス/液体の供給タンク内から流出し、また混合を経た後指定の O_2/C 及び H_2O/C 比率の燃料混合物になってか

ら A T R 改質器に流入する。次に、該制御プログラムは、溶鉱炉の加熱開始を指示でき、且つ反応器内の温度とガスの組成を制御と監視 / 記録できる。言い換えると、本制御システムは技術者のように、完全なテスト手順を実行でき、またマスター制御プログラムに書かれている手順により、試験の結果を自動的に記録する。

【 0 0 8 5 】

【表 2】

リフォーメイト	体積比率(％、乾燥)
H ₂	37.53
O ₂	0.00
N ₂	39.26
CH ₄	0.00
CO	7.52
CO ₂	16.58
C ₂ H ₅ OH	0.00

表 2：水素生産に使用される自己熱改質バイオエタノール（黄、2006 年 N A T P A 年時大会、ニューアーク、カリフォルニア州、2006 年 7 月 29 日）。

【 0 0 8 6 】

本実験は、アジレントマイクロガスクロマトグラフィー（A g i l e n t ' s M i c r o G C ）（型番：リファイナリガスアナライザ）を使用し、前記入口部の反応混合物と発生したリフォーメイトの組合せ（濃度）の分析に用いられる。使用する触媒は 1 種のセラミックモノリス触媒（400 C P I）で、80 g / f t³の総金属を含有（P t / P d / R h / C e O₂ - A l₂O₃ - Z r O₂，2 / 1 / 1 金属比）を含有し、且つエタノール、水及び空気の送り速度は 10.54，22.50 及び 23.57 モル / h r の比率（つまり H₂O / C = 1.07、O₂ / C = 2.34）とする。テスト結果は、表 2 に示すように 262 の入口温度下で実施された。結果から分かるように、本実験は 100 % のエタノール転化率に達することができ、且つ該反応システムは日常的な操作に使用され、信頼性を有し、また優れた繰り返し性と再現性を有する。

【実施例 2】

【 0 0 8 7 】

図 10 に示すように、D L - 260 C P U P L C はデジタル入力、デジタル出力、アナログ入力、アナログ出力、イーサネット（登録商標）通信モジュール及び熱電対インターフェースモジュールを有し、www . A u t o m a t i o n D i r e c t . c o m から購入され、この簡易と安価な制御システムにおいてバルブ 51 は、デジタル出力モジュールに接続する。マスフローメータ（T y l a n マスフローメータで、www . e b a y . c o m から購入）と水定量ポンプ（型番 Q V - # R H O C K C で、F l u i d M e t e r i n g I n c . から購入）がアナログ出力及びアナログ入力モジュールに接続され、数個の K タイプの熱電対が熱電対モジュールに接続する。

【 0 0 8 8 】

W i n d o w s （登録商標）X P を使用するエイサー A s p i r e O n e 小型ラップトップパソコンをマスター制御用コンピュータとする。V i s u a l B a s i c で書かれているマスター制御ソフトウェアが流量制御器のセットポイントのダウンロード、弁の開 / 閉、反応器温度の監視 / 制御、各装置操作状況の監視 / 記録、フレックス燃料水素発生器の自動操作並びに実験を実施するステップ及び方法を行うために用いられる。

【 0 0 8 9 】

該 P L C 制御システムは、D i r e c t S O F T のソフトウェアでシステム全体を配置すし、K E P D i r e c t の通信ソフトウェアを通じて A C E R の P C とコミュニケーションを取ることできる（上記の２種類のソフトウェアは A u t o m a t i o n d i r e c t . c o m から購入）。実際は、該 K E P D i r e c t 通信ソフトウェアも手動方式でシステム全体を操作できる。

【 図 1 】

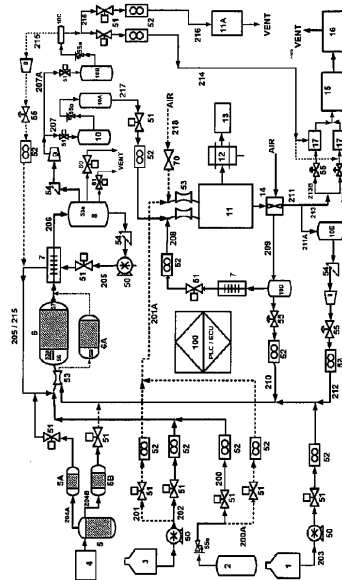


Fig. 1

【 図 2 】

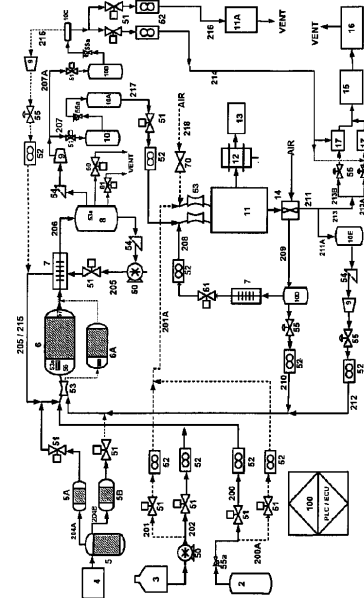


Fig. 2

【図 3】

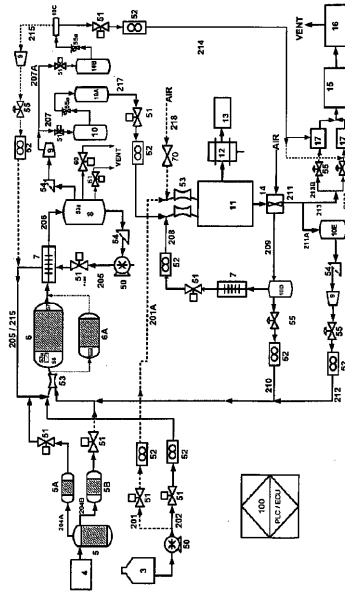


Fig. 3

【図 4】

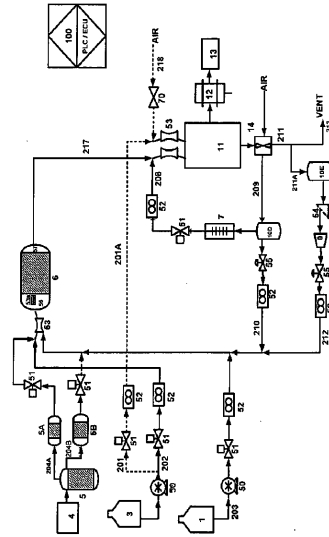


Fig. 4

【図 5】

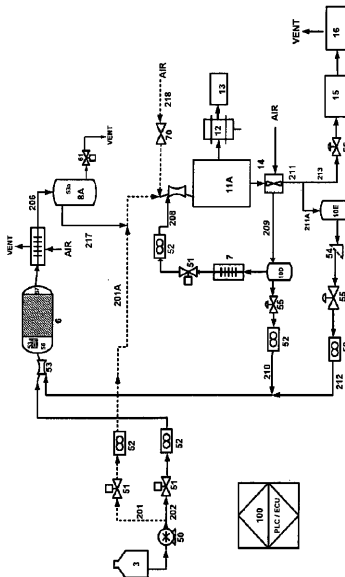


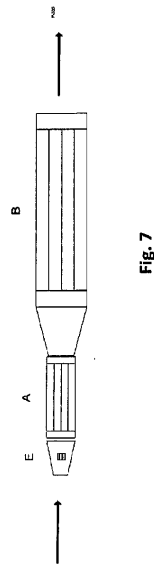
Fig. 5

【図 6】



Fig. 6

【 図 7 】



【 図 8 A 】

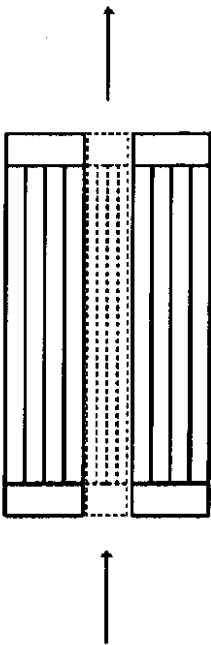


Fig. 8A

【 図 8 B 】

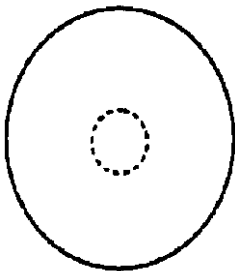
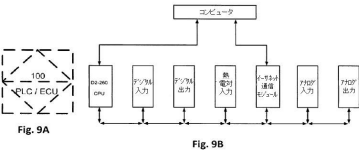
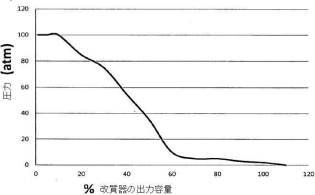


Fig. 8B

【 図 9 】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>8/0612</i>	<i>(2016.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>8/0612</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/00</i>	<i>(2016.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>8/00</i>	<i>Z</i>
<i>F 0 2 C</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 2 C</i>	<i>3/28</i>	
<i>F 0 2 C</i>	<i>3/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 2 C</i>	<i>3/20</i>	
<i>F 0 2 C</i>	<i>3/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 2 C</i>	<i>3/22</i>	
<i>F 0 2 C</i>	<i>7/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 2 C</i>	<i>7/22</i>	<i>A</i>
			<i>F 0 2 C</i>	<i>7/22</i>	<i>B</i>
			<i>F 0 2 C</i>	<i>7/22</i>	<i>D</i>

(74)代理人 100170542

弁理士 榊田 剛

(72)発明者 ファン, ハング シン

アメリカ合衆国 0 7 0 3 9 ニュージャージー州 リビングストン 6 2 シュルーズベリードライブ

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0035192(US, A1)

特開2001-234818(JP, A)

特開2006-040597(JP, A)

特開2005-353347(JP, A)

特開2010-014085(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8

B 0 1 J 2 3 / 6 3

F 0 2 C 3 / 2 0

F 0 2 C 3 / 2 2

F 0 2 C 3 / 2 8

F 0 2 C 7 / 2 2

H 0 1 M 8 / 0 0

H 0 1 M 8 / 0 6 1 2

H 0 1 M 8 / 1 0

H 0 1 M 8 / 1 2