

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年12月27日(27.12.2013)



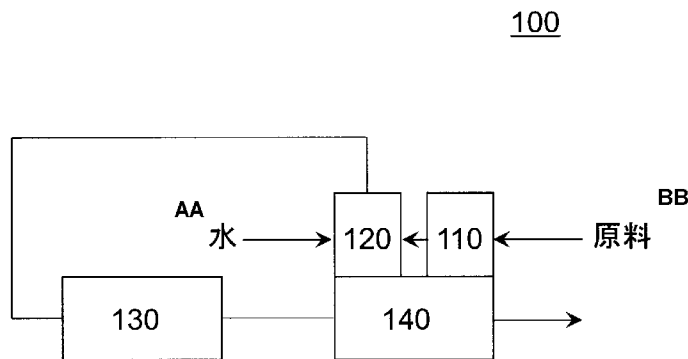
(10) 国際公開番号
WO 2013/190851 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003891
 - (22) 国際出願日: 2013年6月21日(21.06.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-140501 2012年6月22日(22.06.2012) JP
 - (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 藤原 誠二 (FUJIHARA, Seiji). 中嶋 知之 (NAKAJIMA, Tomoyuki). 原田 千絵 (HARADA, Chie). 楠山 貴広 (KUSUYAMA, Takahiro). 脇田 英延 (WAKITA, Hidenobu).
 - (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGEN GENERATION DEVICE AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素生成装置および燃料電池システム

[図1]



AA WATER
BB RAW MATERIAL

(57) Abstract: This hydrogen generation device (100) is provided with: a reformer (130) for carrying out a reforming reaction using a raw material and water vapor, and generating hydrogen-containing gas; a transformer (140) for decreasing the CO in the hydrogen-containing gas by a shift reaction; an evaporator (120) for evaporating water, adjacently provided on the upstream side of the transformer (140) so as to exchange heat; and a hydrodesulfurizer (110) for removing the sulfur compounds in the raw material by a hydrodesulfurization reaction, adjacently provided on the downstream side of the transformer (140) so as to exchange heat.

(57) 要約: 原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器(130)と、水素含有ガス中のCOをシフト反応により低減する変成器(140)と、変成器(140)の上流側と熱交換するように隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器(120)と、変成器(140)の下流側と熱交換するように隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器(110)と、を備える水素生成装置(100)。



WO 2013/190851 A1

明 細 書

発明の名称：水素生成装置および燃料電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、水素生成装置および燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 燃料電池システムは、発電時の燃料として用いられる水素含有ガスが一般的な原料インフラとして整備されていないため、通常、一般的な原料インフラである天然ガスやLPGから水素含有ガスを生成させる改質器を有する水素生成装置を備えている。

[0003] 一般的な原料インフラである天然ガスやLPG中には、付臭剤としての硫黄化合物を添加する場合があるとともに、元来硫黄化合物を含有することがある。それら硫黄化合物は水素含有ガスを生成する触媒を被毒することが多いため、吸着脱硫触媒や水添脱硫触媒を水素含有ガスを生成する触媒の上流に設けて、硫黄化合物を除去する。その際、吸着容量が大きくメンテナンスフリーを実現可能とする水添脱硫触媒を水素生成装置に備えることが多い。

[0004] 天然ガスやLPGから水素含有ガスを生成させるには、水蒸気改質反応が一般的に用いられている。この水蒸気改質反応は、例えば、原料となる都市ガスと水蒸気とをNi系やRu系といった貴金属系の改質触媒を用いて、600℃～700℃程度の高温で反応させることにより、水素を主成分とした水素含有ガスを生成するものである。

[0005] 水素含有ガス中にはCO（一酸化炭素）が含まれ、そのCOは燃料電池を被毒し電圧を低下させるため、改質触媒の下流に、例えばCu系の変成触媒を設けて、水性ガスシフト反応によりCOを低減させる。さらにCOを低減するためには、Ru系、Pt系からなる選択酸化触媒あるいはNi系、Ru系からなるメタン化触媒を設けて、数百ppmから数ppmレベルまで低減させる。

[0006] 特許文献1は、高温（例えば400℃～600℃）でのシフト反応で

ある高温シフト反応を行う高温シフト反応部と、高温シフト反応の温度よりも低温（例えば150°C～350°C）でのシフト反応である低温シフト反応を行う低温シフト反応部とを備えるシフト反応部を開示する（段落0023）。低温シフト反応部では、その外周部の上方から供給された改質ガスを、外周部において下部まで流通させた後、内周部を通過して廻り込むよう上部まで戻し、低温シフト触媒部に導入させている（段落0037）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-207727号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の水素生成装置では、変成器における高温部の熱の利用および低温部の熱の利用に関しては十分な検討がなされておらず、特に脱硫器として水添脱硫触媒を用いる場合には、熱の利用が必ずしも考慮されてはいなかった。

[0009] 本発明は、上記従来の課題を解決するもので、従来の水素生成装置に比べ、効率的に水素を生成することができる水素生成装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、上記課題を解決するために、本発明の水素生成装置は、原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器と、水素含有ガス中のCOをシフト反応により低減する変成器と、変成器の上流側と熱交換するように隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器と、変成器の下流側と熱交換するように隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器とを備える。

[0011] また本発明の燃料電池システムは、上記水素生成装置と、水素生成装置より供給される水素含有ガスを用いて発電する燃料電池とを備える。

発明の効果

[0012] 本発明の一態様は、上記のような特徴を備えることにより、水添脱硫器が、従来よりも、温度勾配が緩やかになり、適温に維持され易くなる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、第1実施形態にかかる水素生成装置の概略構成の一例を示す概念図。

[図2]図2は、第2実施形態にかかる水素生成装置の概略構成の一例を示す概念図。

[図3]図3は、第2実施形態の変形例1にかかる水素生成装置の概略構成の一例を示す概念図。

[図4]図4は、第2実施形態の変形例2にかかる水素生成装置の概略構成の一例を示す概念図。

[図5]図5は、第3実施形態にかかる水素生成装置の概略構成の一例を示す概念図。

[図6]図6は、第4実施形態にかかる燃料電池システムの概略構成の一例を示す概念図。

発明を実施するための形態

[0014] (本発明に至った知見)

変成器は、上記従来技術に記載の通り、上流が高温で、下流が低温となるような温度勾配を有するため、変成器と水添脱硫器との間で熱交換を行う場合には、変成器と熱交換する水添脱硫器も温度勾配が生じ易い。水添脱硫器において温度勾配が生じると、水添脱硫触媒が適温から外れ、水添脱硫器を通過した原料ガス中の硫黄化合物の濃度が上昇し易くなる。

[0015] 変成器は、高温の上流側では反応速度が大きいこと、及び水素含有ガス中のCO濃度が高くシフト反応量が多いことからCOの多くがシフト反応するため、発熱量が多く温度勾配も大きくなる。低温の下流側では反応速度は相対的に小さく、水素含有ガス中のCO濃度も低いためCOのシフト反応量は少なく、発熱量も少ないため温度勾配が緩やかになる。

[0016] ここで、変成器と水添脱硫器との熱交換において、水添脱硫器を主に変成

器の下流側と熱交換するよう構成することで、水添脱硫器の温度勾配が緩やかになり、水添脱硫器が、従来の水素生成装置よりも適温に維持され易くなる。

[0017] 一方、発熱量の多い変成器の上流側について冷却機構を介した熱量調整が行われないと、必要以上に高温の水素含有ガスが変成器の上流側から変成器の下流側に流入し、これが、変成器の下流側で温度勾配を生じる要因となり得る。ここで、少なくとも変成器の上流側と蒸発器とを熱交換させることで、変成器の上流側の熱が、温度勾配について考慮する必要のない蒸発器の加熱に有効に利用されるとともに、変成器の下流側で温度勾配が生じることが抑制される。

[0018] 以下の実施形態はかかる知見に基づいて見出されたものである。

[0019] (第1実施形態)

第1実施形態の水素生成装置は、原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器と、水素含有ガス中のCOをシフト反応により低減する変成器と、変成器の上流側と熱交換するよう隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器と、変成器の下流側と熱交換するよう隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器と、を備える。

[0020] また、第1実施形態の水素生成装置は、原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器と、水素含有ガス中のCOをシフト反応により低減する変成器と、変成器の少なくとも上流側と熱交換するよう変成器に隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器と、変成器との熱交換において変成器の下流側と主に熱交換するよう変成器に隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器と、を備えてもよい。

[0021] 図1は、第1実施形態にかかる水素生成装置100の概略構成の一例を示す概念図である。

[0022] 第1実施形態にかかる水素生成装置100は、原料と水蒸気を用いて改質

反応させ水素含有ガスを生成する改質器 130 と、水素含有ガス中の CO をシフト反応により低減する変成器 140 と、変成器 140 の上流側と熱交換するように変成器 140 に隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器 120 と、変成器 140 の下流側と熱交換するように変成器 140 に隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器 110 とを備える。

[0023] かかる構成により、水添脱硫器が、従来の水素生成装置よりも、温度勾配が緩やかになり、適温に維持され易くなる。

[0024] ここで、「変成器 140 の上流側」とは、変成器 140 を通過する原料の流れに対して上流側をいい、「変成器 140 の下流側」とは変成を通過する原料の流れに対して下流側をいう。

[0025] すなわち、本実施の形態においては、蒸発器 120 と変成器 140 の上流側とを隣接して設けている。

[0026] これによって、変成器 140 でのシフト反応により生じた熱を蒸発器 120 に伝えることができ、効率的に水素を生成することができる。つまり、変成器 140 内でのシフト反応による反応熱を蒸発器中における水の蒸発に使うことができるため、水素生成装置の熱効率を向上させることができる。

[0027] また、本実施の形態においては、変成器 140 の下流側と水添脱硫器 110 とを隣接して設けている。前述の通り、水添脱硫器 110 を適温に維持するためには、水添脱硫器 110 は、温度勾配の小さな媒体と熱交換を行う必要がある一方、変成器 140 は、変成器 140 の上流側では温度勾配が大きくなり、下流側では温度勾配が緩やかになる。したがって、変成器 140 の下流側と水添脱硫器 110 とを隣接して設けることで、水添脱硫器 110 は、温度勾配の小さな媒体と熱交換を行うことができ、これにより、水添脱硫器 110 を適温に維持することができる。

[0028] なお、第 1 実施形態にかかる水素生成装置 100 は、原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器 130 と、水素含有ガス中の CO をシフト反応により低減する変成器 140 と、変成器 140 の少なくとも

も上流側と熱交換するように変成器 140 に隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器 120 と、変成器 140 との熱交換において変成器 140 の下流側と主に熱交換するように変成器 140 に隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器 110 とを備えてもよい。

[0029] ここで、「変成器 140 との熱交換において変成器 140 の下流側と主に熱交換するように変成器 140 に隣接して設けられ」とは、水添脱硫器 110 が変成器 140 に熱交換するよう隣接している表面積が変成器 140 よりの上流側よりも変成器 140 の下流側に対して相対的に大きいことを意味する。

[0030] 次に、第 1 実施形態にかかる水素生成装置 100 の一例について説明する。

[装置構成]

図 1 に示すように、第 1 実施形態にかかる水素生成装置 100 は、水添脱硫器 110 と、蒸発器 120 と、改質器 130 と、変成器 140 とを備える。

[0031] 水添脱硫器 110 は、変成器 140 の下流側と熱交換するように隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する。水添脱硫剤は、例えば、硫黄化合物を硫化水素に変換する機能と硫化水素を吸着する機能を共に有する Cu Zn 系触媒が用いられる。水添脱硫剤は、本例に限定されるものではなく、原料ガス中の硫黄化合物を硫化水素に変換する Co Mo 系触媒と、その下流に設けられる、硫化水素を吸着除去する硫黄化合物吸着剤である Zn O 系触媒、または Cu Zn 系触媒とで構成してもよい。

[0032] 水添脱硫器 110 を通過した原料ガスは水と混合し、蒸発器 120 を通過してもよい。原料ガスは、蒸発器 120 を通過した後に、改質器 130 を通過してもよい。

[0033] 蒸発器 120 は、単なる空間であってもよいが、より熱交換面積を大きくするために、螺旋構成をとってもよい。また、アルミナ球、シリカ球など原料ガスと水との反応に直接寄与しない充填物を設置することによって、より

熱交換面積を大きくするようにしてもよい。

[0034] 改質器130は、原料ガスから水素含有ガスを生成する。具体的には、改質器130内の改質触媒において、原料ガスと水による水蒸気改質反応が進行して、水素含有ガスが生成される。改質触媒としては、一般的にNi系やRu系またはPt系の触媒が用いられる。改質反応は、原料及び水蒸気を用いる改質反応であれば、いずれの形態でもよく、例えば、水蒸気改質反応及びオートサーマル反応が例示される。改質反応が、オートサーマル反応であれば、水素生成装置100には、さらに、改質器130に空気を供給する空気供給器（図示せず）が設けられる。

[0035] なお、原料ガスは、メタンを主成分とする都市ガス、天然ガス、LPG等の少なくとも炭素及び水素から構成される有機化合物を含むガスである。

[0036] 改質器130の下流には、改質器130で生成された水素含有ガス中のCOを低減するための変成器140を設けている。変成触媒は、例えば、CuZn系触媒が用いられ、水素含有ガス中のCOと水蒸気との反応によるシフト反応を進行させ、COを低減する。変成触媒は、本例に限定されるものではなく、Fe系の触媒や貴金属系触媒で構成してもよい。

[0037] なお、蒸発器120と変成器140の上流側との間に空間を設けてもよい。その場合においても、空間を通じて、変成器140の上流側からの熱を蒸発器120に伝えることができるため、水素生成装置の熱効率を向上させる効果を有する。なお、本空間には、変成器140の上流側および蒸発器120を流れる流体よりも高温の流体が流れても良い。その場合においても本空間からの熱を変成器140および蒸発器120に流れる流体に伝えることができるため、効率的に熱を利用することが可能となる。

[0038] また一般的に、変成器140で起こるシフト反応は、水添脱硫器110に比べ発熱量が大きい。特に、水添脱硫器110の温度低下量が大きい場合には、変成器140の下流部における反応熱が、水添脱硫器110における反応熱よりも大きくなるよう構成してもよい。変成器140における反応熱は、例えば、変成器内の触媒量を調整するなどして適宜設計できる。

[0039] なお、図1に示す水素生成装置100では、蒸発器120は、変成器140の上流側のみと熱交換するよう構成されている。しかしながら、変成器140の少なくとも上流側と熱交換するよう変成器140に隣接して設けられていればよく、例えば、変成器140の上流側のみならず変成器140の下流側とも熱交換するよう構成されていても構わない。

[0040] また、図1に示す水素生成装置100では、水添脱硫器110は、変成器140の下流側とのみ熱交換するよう変成器140に隣接して設けられている。しかしながら、変成器140との熱交換において変成器140の下流側と主に熱交換するよう構成されていれば、水添脱硫器110は、変成器140の下流側だけでなく、変成器140の上流側の一部と熱交換するよう変成器140に隣接して設けられていてもよい。また、この場合、水添脱硫器110は、変成器140の上流側のうち、水添脱硫器で原料から炭素析出が生じるような温度（例えば、300℃）となる部分とは熱交換しないよう構成してもよい。また、この場合、水添脱硫器110は、変成器140の上流側のうち、水添脱硫器でリサイクルガス中の一酸化炭素または二酸化炭素のメタン化反応が進行するような温度（例えば、350℃）となる部分とは熱交換しないよう構成してもよい。

[0041] （第2実施形態）

第2実施形態の水素生成装置は、第1実施形態の水素生成装置において、さらに、変成器を通過した水素含有ガス中のCOをメタン化反応及び酸化反応の少なくともいずれか一方により低減するCO除去器を備え、変成器は、上流側に位置する第1変成器と、下流側に位置する第2変成器とを備え、第1変成器を通過した水素含有ガスが、蒸発器、及びCO除去器とこの順で熱交換し、その後、第2変成器を通過するよう構成されている。

[0042] 図2は、第2実施形態にかかる水素生成装置200の概略構成の一例を示す概念図である。

[0043] 第2実施形態にかかる水素生成装置は、第1実施形態の水素生成装置に加え、さらに、変成器140を通過した水素含有ガス中のCOをメタン化反応

及び酸化反応の少なくともいずれか一方により低減するCO除去器150を備える。変成器は、上流側に位置する第1変成器140aと、下流側に位置する第2変成器140bとを備え、第1変成器140aを通過した水素含有ガスが、蒸発器120、及びCO除去器150とこの順で熱交換し、その後、第2変成器140bを通過するように構成されている。

[0044] かかる構成により、水素生成装置において、安定的にCOを低減することが容易になるとともに、水素生成装置の起動時間を短くすることができる。

[0045] すなわち、本実施形態では変成器は、上流側に位置する第1変成器140aと、下流側に位置する第2変成器140bとに分割されている。

[0046] かかる構成により、上流側の第1変成器140aをより高温にすることで反応速度を大きくするとともに、下流側の第2変成器140bをより低温にすることで化学平衡的にCO濃度を低くするように温度分布をつけることができる。これにより、水素生成装置200は、安定的にCOを低減することが容易になる。

[0047] また、本実施形態では、CO除去器150は水素生成装置200の最下流に位置するため、特に水素生成装置の起動時には、CO除去器150中に充填されているCO除去触媒が反応に適する温度まで上昇するのに時間がかかる。一方、第1変成器140aはCO除去器150に比べ、より温度が上昇しやすく、また、より高温になる。そこで、第1変成器140aを通過した水素含有ガスの熱をCO除去触媒へ伝えることで、水素生成装置200の起動時間を短縮することができる。

[0048] [装置構成]

第2実施形態にかかる水素生成装置200は、水添脱硫器110と、蒸発器120と、改質器130と、第1変成器140aと、第2変成器140bと、CO除去器150とを備える。

[0049] 第1変成器140a及び第2変成器140bは前述した変成器140と同様に構成されうる。なお、第1変成器140aと第2変成器140bに充填する変成触媒は異なる触媒種を分けて用いてもよい。

[0050] CO除去器150は、選択酸化触媒およびメタン化触媒の少なくともいずれか一方からなる触媒を設けている。一般的に、変成器を通過した水素含有ガス中のCO濃度は数千ppm程度であるため、さらにCOを低減し、数百から数ppmにすることができる。

[0051] 選択酸化触媒としては、Ru系またはPt系からなる触媒を用い、第2変成器140bとCO除去器150との間に空気を供給する空気供給器（図示せず）を設けて構成してもよい。水素含有ガス中のCOと供給された空気中の酸素との反応を進行させ、CO濃度を数百から数ppmに低減してもよい。メタン化触媒としては、Ru系またはNi系からなる触媒を用いてもよい。空気供給器は必要でなく、水素含有中のCOと水素との反応により、CO濃度を数百から数ppmに低減してもよい。

[0052] 第2実施形態においても、第1実施形態と同様の変形が可能である。

[0053] （変形例1）

変形例1にかかる水素生成装置は、第1実施形態の水素生成装置において、第1変成器を通過した水素含有ガスが、CO除去器、及びCO除去器に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、第2変成器を通過するように構成されている。

[0054] 図3は、変形例1にかかる水素生成装置300の概略構成の一例を示す概念図である。

[0055] 変形例1にかかる水素生成装置300は、第2実施形態の水素生成装置200と異なり、第1変成器140aを通過した水素含有ガスが、CO除去器150、及びCO除去器150に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、第2変成器140bを通過するように構成されている。

[0056] かかる構成により、第2実施形態にかかる水素生成装置200と同様の効果を奏することができる。

[0057] 変形例1においても、第1実施形態と同様の変形が可能である。

[0058] （変形例2）

変形例2にかかる水素生成装置は、第1実施形態の水素生成装置において

、第1変成器を通過した水素含有ガスが、蒸発器、CO除去器、及びCO除去器に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、第2変成器を通過するように構成されている。

[0059] 図4は、変形例2にかかる水素生成装置400の概略構成の一例を示す概念図である。

[0060] 変形例2にかかる水素生成装置400は、第2実施形態の水素生成装置と異なり、第1変成器140aを通過した水素含有ガスが、蒸発器120、CO除去器150、及びCO除去器150に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、第2変成器140bを通過するように構成されている。

[0061] かかる構成により、変成器からCO除去器までのガス流路が保温されるので、このガス流路中の結露が低減し、起動時のCO除去器の暖機がより速く完了する。従って、水素生成装置400の起動時間を短くすることができる。また、第1変成器140aを通過したガスと蒸発器120、CO除去器150、及びCO除去器150に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換する構成をとるため、第2実施形態及び変形例1に記載された水素生成装置に比してさらに、熱効率を向上させることができる。

[0062] 変形例2においても、第1実施形態と同様の変形が可能である。

[0063] (第3実施形態)

第3実施形態にかかる水素生成装置は、第2実施形態の水素生成装置において、さらに、加熱器を備え、水添脱硫器は、加熱器と第2変成器の間に位置するように配置されている。

[0064] 上記水素生成装置において、水添脱硫器は環状に構成され、加熱器は水添脱硫器の内周側に配設され、第2変成器は水添脱硫器の外周側に配設されてもよい。

[0065] 上記水素生成装置において、第2変成器は環状に構成され、第2変成器の外周側に第2変成器を通過した後の水素含有ガスが流れる流路が配設されていてもよい。

[0066] 図5は、第3実施形態にかかる水素生成装置500の概略構成の一例を示

す概念図である。

[0067] 第3実施形態にかかる水素生成装置500は、第2実施形態の水素生成装置200と異なり、さらに、加熱器210を備え、水添脱硫器110は、加熱器210と第2変成器140bの間に位置するように配置されている。

[0068] かかる構成により、水素生成装置500の熱効率を向上させることができるとともに、水添脱硫器110の硫黄化合物濃度の上昇を抑制することができる。

[0069] すなわち、本実施形態においては、水素生成装置500は加熱器210を備え、蒸発器120は第1変成器140aと熱交換できるように隣接して設けられている。したがって、蒸発器120は加熱器210の熱のみならず、第1変成器140aにおける反応熱をも用いることができるため、加熱器210が生成する熱量を抑えることができ、水素生成装置500の熱効率を向上させることができる。

[0070] また、本実施形態においては、水添脱硫器110は、加熱器210と第2変成器140bの間に位置するように配置される。これにより、水添脱硫器110の外周には加熱器210及び第2変成器140bが配置されることになるため、水添脱硫器110の温度が低下することを抑制できる。したがって、水添脱硫器110の反応効率低下、及び硫黄化合物濃度の上昇を抑制できる。

[0071] [装置構成]

第3実施形態にかかる水素生成装置200は、水添脱硫器110と、蒸発器120と、改質器130と、第1変成器140aと、第2変成器140bと、CO除去器150と、加熱器210を備える。

[0072] 加熱器210は、例えば、バーナー、燃焼排ガス、反応器等とすることができる。なお、図5に示す例ではバーナーとしている。また、加熱器210は第2変成器よりも高温であってもよい。

[0073] なお、加熱器210は、蒸発器120および改質器130を加熱する。加熱器210の燃料は、いずれの燃料であってもよいが、例えば、改質器13

0より排出される水素含有ガスが用いられる。

[0074] 図5に示す例では、CO除去器150は、筒状の形状を有している。また、水添脱硫器110は環状に構成され、加熱器210は水添脱硫器110の内周側に配設され、第2変成器140bは水添脱硫器110の外周側に配設されている。

[0075] また、図5に示す例では、第2変成器140bは環状に構成され、第2変成器140bの外周側に第2変成器140bを通過した後の水素含有ガスが流れる流路141が配設されるように構成されている。かかる構成とすることで、第2変成器140bの放熱を抑制することができ、変成器におけるCO濃度の上昇を抑制することができる。

[0076] 第3実施形態においても、第1～2実施形態と同様の変形が可能である。第3実施形態と第2実施形態の変形例1とを組み合わせてもよい。第3実施形態と第2実施形態の変形例2とを組み合わせてもよい。

[0077] (第4実施形態)

図6は、第4実施形態にかかる燃料電池システム600の概略構成の一例を示す概略図である。

[0078] 第4実施形態にかかる燃料電池システムは、第1実施形態から第3実施形態のいずれかの水素生成装置と、水素生成装置より供給される水素含有ガスを用いて発電する燃料電池とを備える。

[0079] かかる構成により、かかる構成により、従来よりも、水添脱硫器の温度勾配が緩やかになり、適温に維持され易くなるので、より安定的に運転できる燃料電池システムを提供することができる。

[システム構成]

第4実施形態にかかる燃料電池システム600は、第1実施形態の水素生成装置100と、燃料電池310とを備える。

[0080] 燃料電池310は、水素生成装置100より供給される水素含有ガスを用いて発電する燃料電池である。燃料電池310は、いずれの種類の燃料電池であってもよく、例えば、高分子電解質形燃料電池(PEFC)、固体酸化

物形燃料電池またはりん酸形燃料電池等を用いることができる。

[0081] 発電運転時において、燃料電池システム600は、水素生成装置100から供給される水素含有ガスを用いて発電する。

[0082] 第4実施形態においても、第1～3実施形態と同様の変形が可能である。第4実施形態と第2実施形態とを組み合わせてもよい。第4実施形態と第2実施形態の変形例1とを組み合わせてもよい。第4実施形態と第2実施形態の変形例2とを組み合わせてもよい。第4実施形態と第3実施形態とを組み合わせてもよい。

[0083] 上記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施形態が明らかである。

従って、上記説明は、例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造及び／又は機能の詳細を実質的に変更できる。

[0084] 例えば、上述の実施形態では水添脱硫器110と第2変成器140bとが接しているが、空間を介して隣接する構成でもよい。また、本空間には、変成器及び蒸発器120を流れる流体よりも、高温の流体が流れても良い。

[0085] また、上述の実施形態では水添脱硫器110を通過した原料ガスは水と混合し、その後、蒸発器120及び改質器130を通過することとしているが、水添脱硫器110を通過した原料ガスと蒸発器120を通過した水蒸気とを混合させ、その後、これらを改質器130に導入してもよい。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の一態様は、水添脱硫器が、従来よりも温度勾配が緩やかになり、適温に維持し易くなるため、水素生成装置及びこれを備える燃料電池システムとして有用である。

符号の説明

[0087] 100、200、300、400、500 水素生成装置

110 水添脱硫器

- 1 2 0 蒸発器
- 1 3 0 改質器
- 1 4 0 変成器
 - 1 4 0 a 第1変成器
 - 1 4 0 b 第2変成器
- 1 4 1 流路
- 1 5 0 CO除去器
- 2 1 0 加熱器
- 3 1 0 燃料電池
- 6 0 0 燃料電池システム

請求の範囲

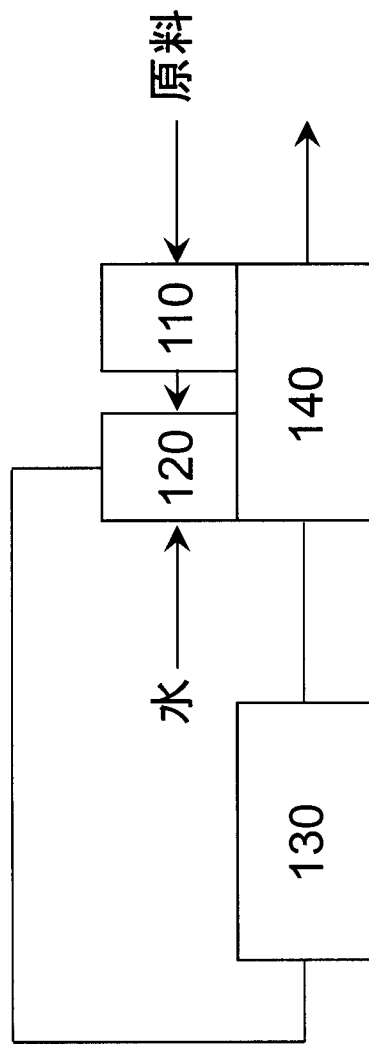
- [請求項1] 原料と水蒸気を用いて改質反応させ水素含有ガスを生成する改質器と、
水素含有ガス中のCOをシフト反応により低減する変成器と、
前記変成器の上流側と熱交換するように隣接して設けられ、水を蒸発させる蒸発器と、
前記変成器の下流側と熱交換するように隣接して設けられ、原料中の硫黄化合物を水添脱硫反応により除去する水添脱硫器と、を備える水素生成装置。
- [請求項2] さらに、前記変成器を通過した水素含有ガス中のCOをメタン化反応及び酸化反応の少なくともいずれか一方により低減するCO除去器を備え、
前記変成器は、前記上流側に位置する第1変成器と、前記下流側に位置する第2変成器とを備え、
前記第1変成器を通過した水素含有ガスが、前記蒸発器、及び前記CO除去器とこの順で熱交換し、その後、前記第2変成器を通過するように構成されている、請求項1に記載の水素生成装置。
- [請求項3] 前記第1変成器を通過した水素含有ガスが、前記CO除去器、及び前記CO除去器に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、前記第2変成器を通過するように構成されている、請求項1に記載の水素生成装置。
- [請求項4] 前記第1変成器を通過した水素含有ガスが、前記蒸発器、前記CO除去器、及び前記CO除去器に入る前の水素含有ガスとこの順で熱交換し、その後、前記第2変成器を通過するように構成されている、請求項1に記載の水素生成装置。
- [請求項5] さらに、加熱器を備え、
前記水添脱硫器は、前記加熱器と前記第2変成器の間に位置するように配置されている、請求項1-4のいずれか1項に記載の水素生成

装置。

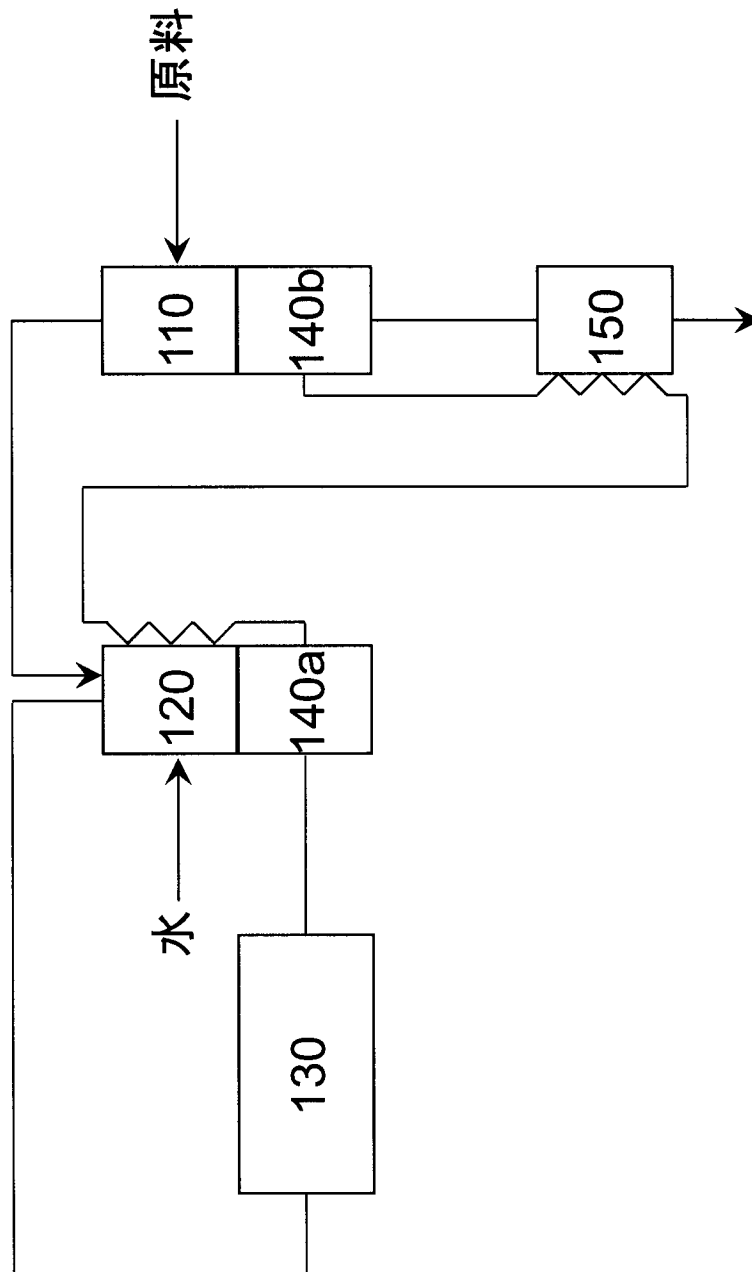
- [請求項6] 前記水添脱硫器は環状に構成され、
前記加熱器は前記水添脱硫器の内周側に配設され、
前記第2変成器は前記水添脱硫器の外周側に配設される、請求項5
に記載の水素生成装置。
- [請求項7] 前記第2変成器は環状に構成され、
前記第2変成器の外周側に前記第2変成器を通過した後の水素含有
ガスが流れる流路が配設されている、請求項6に記載の水素生成装置
。
- [請求項8] 請求項1－7のいずれか1項に記載の水素生成装置と、前記水素生
成装置より供給される水素含有ガスを用いて発電する燃料電池とを備
える燃料電池システム。

[図1]

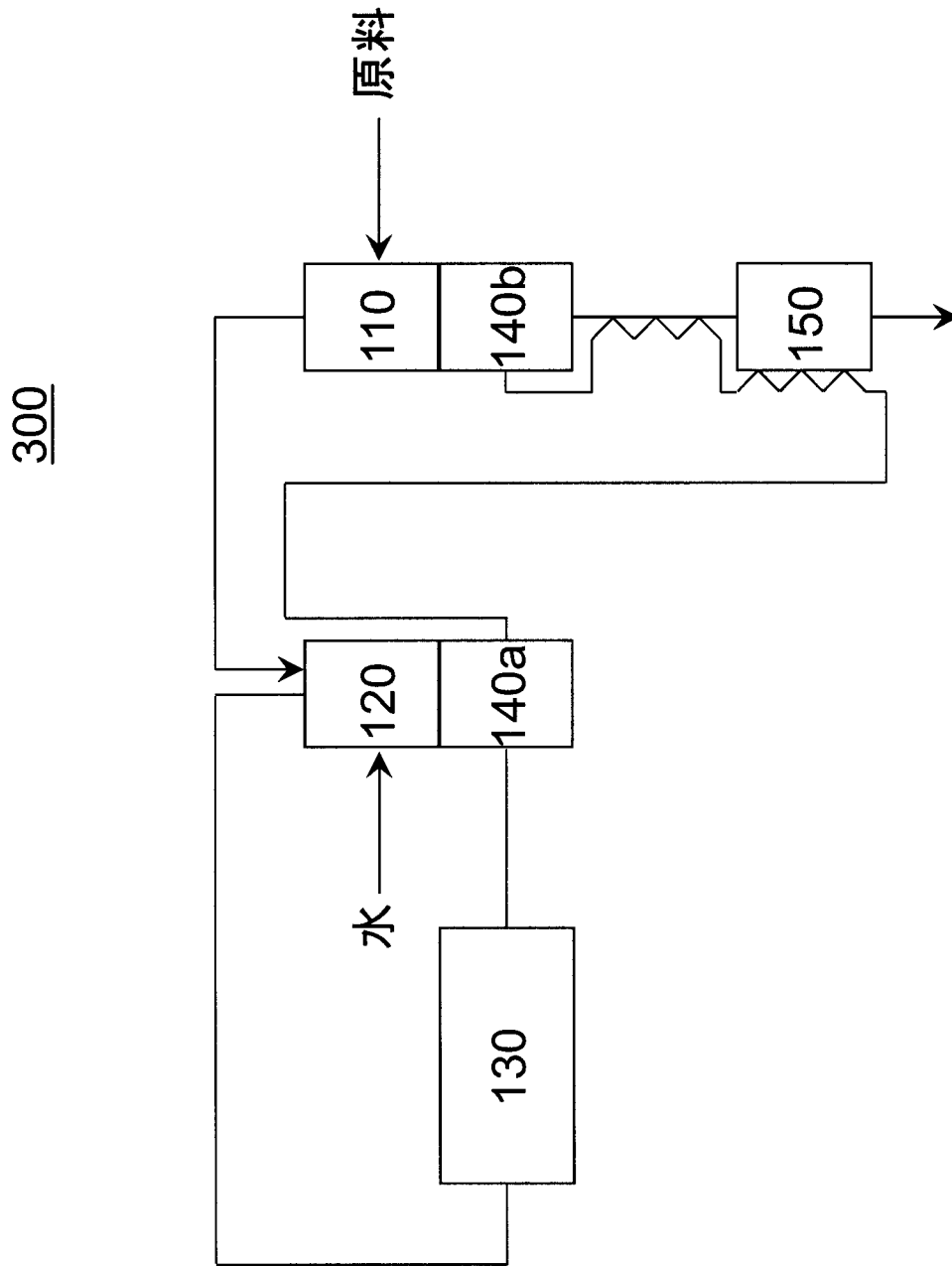
100



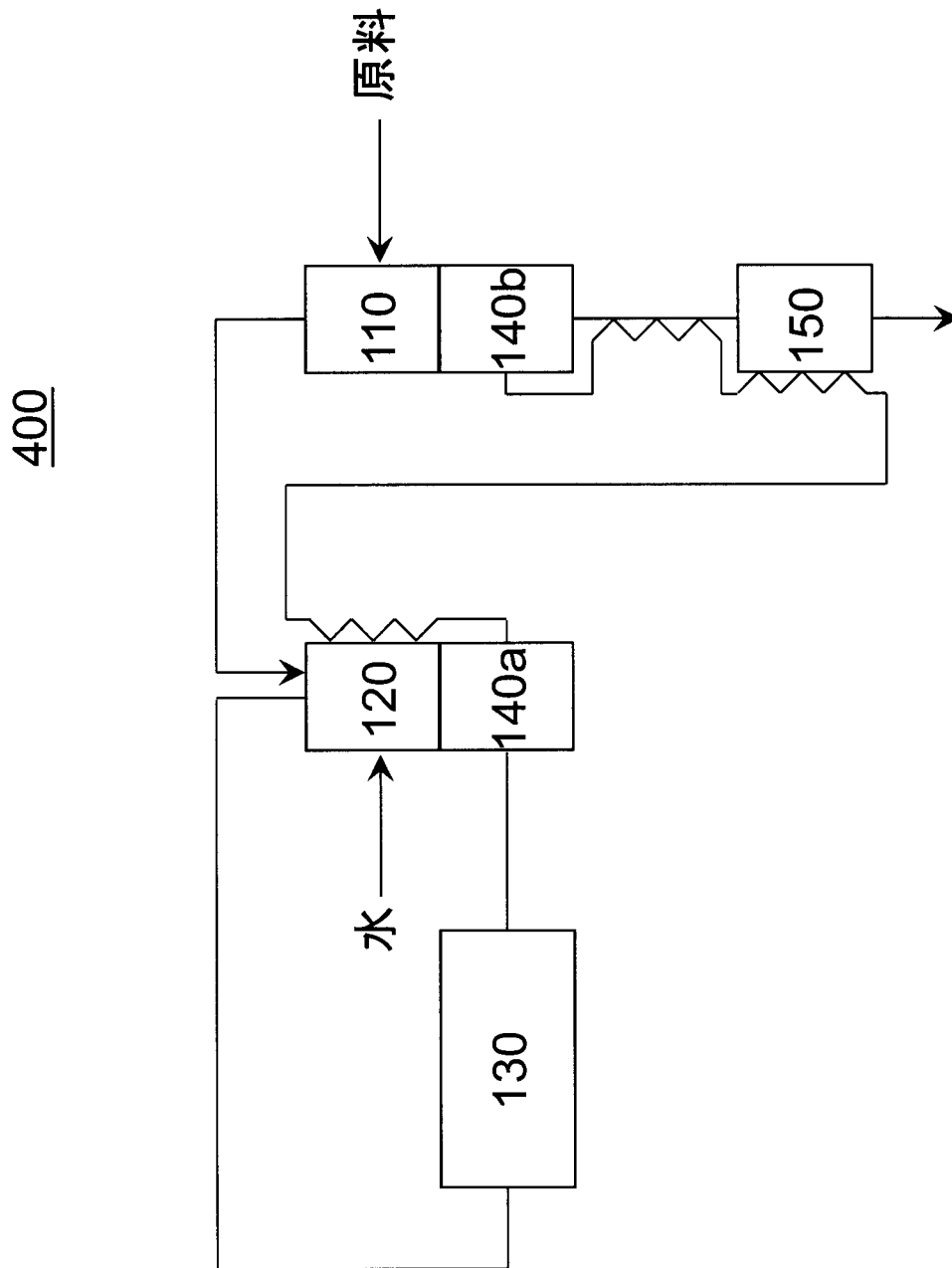
[図2]

200

[図3]

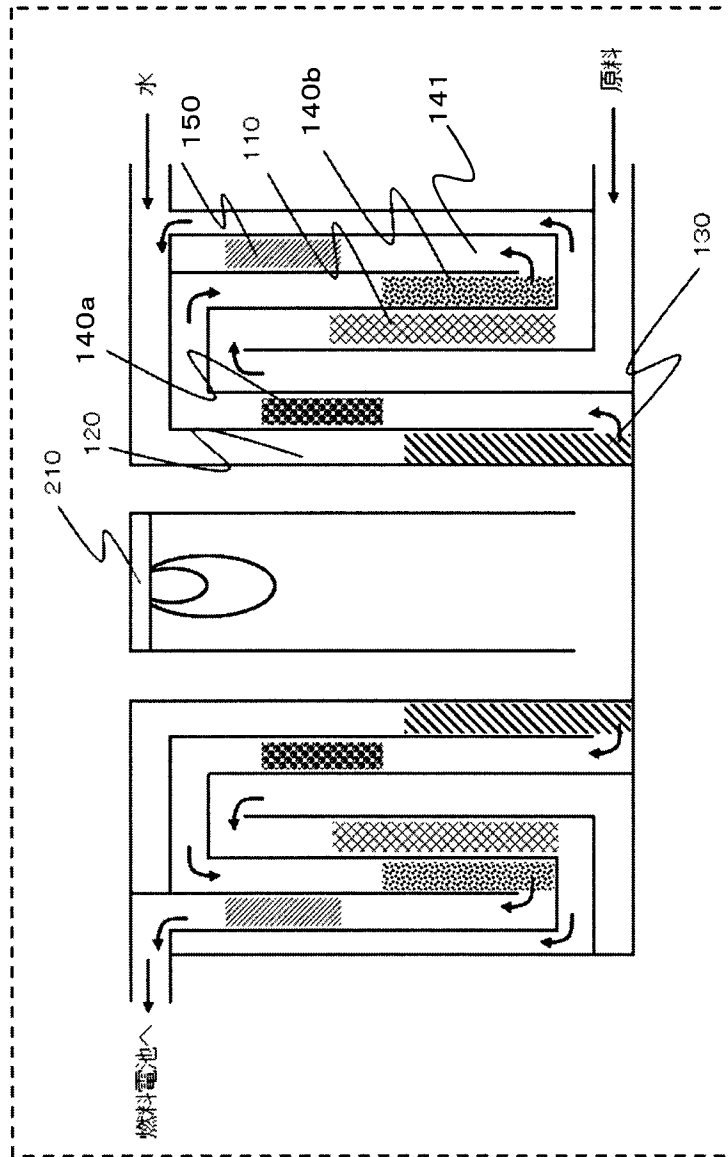


[図4]

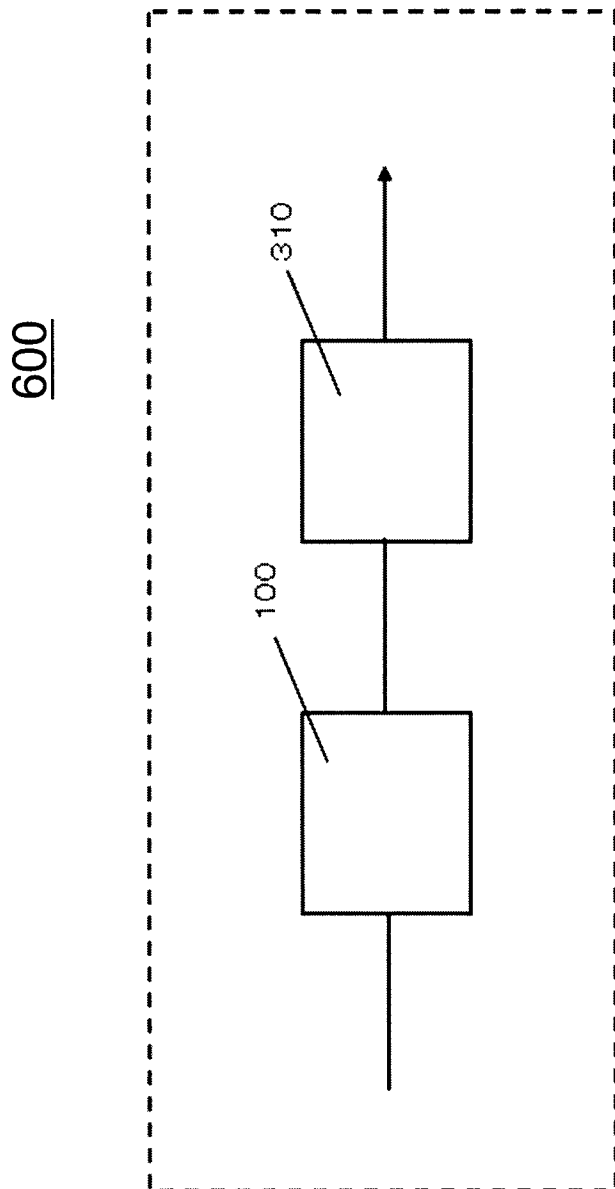


[図5]

500



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/003891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B3/38(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B3/38, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-078954 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-041238 A (Panasonic Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-165709 A (Toho Gas Co., Ltd.), 10 June 2003 (10.06.2003), entire text (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 September, 2013 (11.09.13)	Date of mailing of the international search report 24 September, 2013 (24.09.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-199546 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2009-096706 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text & US 2009/0087705 A1 & CN 101399351 A & KR 10-2009-0033110 A & TW 200915653 A	1-8
A	JP 2009-256120 A (T. RAD Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2011-207715 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text & WO 2011/122579 A1	1-8
A	JP 2011-207713 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2012-240893 A (Panasonic Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B3/38(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B3/38, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-078954 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2009.04.16, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-041238 A (パナソニック株式会社) 2012.03.01, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-165709 A (東邦瓦斯株式会社) 2003.06.10, 全文 (ファミリーなし)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.09.2013

国際調査報告の発送日

24.09.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村岡 一磨

4G

3448

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-199546 A (出光興産株式会社) 2006. 08. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-096706 A (三洋電機株式会社) 2009. 05. 07, 全文 & US 2009/0087705 A1 & CN 101399351 A & KR 10-2009-0033110 A & TW 200915653 A	1-8
A	JP 2009-256120 A (株式会社ティラド) 2009. 11. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-207715 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 10. 20, 全文 & WO 2011/122579 A1	1-8
A	JP 2011-207713 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2012-240893 A (パナソニック株式会社) 2012. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8