

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4912742号
(P4912742)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/38

C01B 3/48 (2006.01)

C01B 3/48

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/06

G

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2006-138942 (P2006-138942)

(22) 出願日

平成18年5月18日 (2006.5.18)

(65) 公開番号

特開2007-308332 (P2007-308332A)

(43) 公開日

平成19年11月29日 (2007.11.29)

審査請求日

平成21年4月13日 (2009.4.13)

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏

(74) 代理人 100106242

弁理士 古川 安航

(74) 代理人 100110951

弁理士 西谷 俊男

(74) 代理人 100114834

弁理士 幅 慶司

(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素生成装置および燃料電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも炭素および水素から構成される有機化合物を含む原料ガスを用いた改質反応により、水素含有ガスを生成する改質器と、

前記水素含有ガスを変成触媒体に通流させて前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガスを、変成反応により低減する変成器と、

前記変成触媒体の、水素含有ガス流れ方向の上流部分の温度を検知する上流温度検知器と、

前記変成触媒体の、水素含有ガス流れ方向の下流部分の温度を検知する下流温度検知器と、

前記変成器から排出される前記水素含有ガスに対して空気を供給する空気供給器と、

前記変成器から排出される前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガスを、前記空気との酸化反応により低減する選択酸化器と、

制御装置と、を備え、

前記制御装置は、前記上流温度検知器により検知される温度の変化および前記下流温度検知器により検知される温度の変化を取得して、前記温度の変化の各々に対応する、前記変成器から排出される前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガス濃度増加寄与分を見積もり、前記一酸化炭素ガス濃度増加寄与分および前記原料ガスの流量に基づいて、前記空気供給器から供給される前記空気の流量を制御する水素生成装置。

【請求項 2】

10

20

前記制御装置は、前記水素生成装置の総稼動時間情報および総運転回数情報のうちの少なくとも一つを取得して、前記総稼動時間情報および／または前記総運転回数情報に基づいて、前記空気の流量を制御する請求項1記載の水素生成装置。

【請求項3】

請求項1または2に記載の水素生成装置と、

酸化剤ガス供給器と、

前記水素生成装置により供給される還元剤ガスと前記酸化剤ガス供給器により供給される酸化剤ガスとを用いて発電する燃料電池と、

を備えた燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

10

【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係り、更に詳しくは、水素生成装置のガス中の一酸化炭素ガス除去技術の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の水素生成装置は、改質反応用の改質器と、変成反応用の変成器と、選択酸化反応用の選択酸化器と、を備えて構成され、これらの機器の協働により、一酸化炭素ガス(CO)を所定濃度以下にした水素リッチな水素含有ガスが生成されている。

【0003】

20

改質器は、例えばルテニウム(Ru)、白金(Pt)またはRh(ロジウム)等の貴金属からなる改質触媒を充填した改質触媒体を有し、これにより、少なくとも炭素と水素とから構成される有機化合物を含む原料ガスと水蒸気から、改質触媒を用いた水蒸気改質反応により水素リッチな水素含有ガスが生成される。

【0004】

変成器は、Pt等の貴金属、銅(Cu)-亜鉛(Zn)系材料または鉄(Fe)-クロム(Cr)系材料からなる変成触媒を充填した変成触媒体を有し、これにより、水素含有ガス中のCOが、変成触媒を用いた変成反応により1%程度の濃度レベルまで除去される。

【0005】

30

選択酸化器は、RuまたはPt等の貴金属からなる選択酸化触媒を充填した選択酸化触媒体を有し、これにより、変成器から排出される水素含有ガス(以下、「変成後ガス」という)中のCOが、予め空気と混合されたうえで、選択酸化触媒を用いた酸化反応により所定のCO濃度以下(例えば20ppm以下)のレベルまで除去される。

【0006】

このような水素生成装置により生成されるガス中のCOを、より適切に除去可能なように、水素生成装置内の触媒状態の検知手法や触媒劣化に対する対処法が既に提案されている。

【0007】

例えば、変成触媒体の温度に基づいて変成触媒の適宜の状態を検知する技術を導入した水素生成装置がある。より詳しくは、変成触媒体の温度に基づいて、変成後ガス中のCO濃度を把握するとともに、こうしたCO濃度と選択酸化触媒体の温度をもとにして、原料ガス流量の変化に際しての変成後ガス中のCO濃度の増加を見込むことにより、酸化反応用の空気を増やして選択酸化器により適切にCOを除去するように構成された水素生成装置がある(特許文献1参照)。また、変成触媒体の温度に基づいて変成触媒体の触媒活性低下が検知され、これに対する一対処法として変成触媒体に供給する水量を増やすことが挙げられている(特許文献2参照)。

【0008】

また、選択酸化触媒体の温度に基づいて、選択酸化触媒体の温度が適温になるように選択酸化器に向けた冷却ファンによる空冷動作を調整可能な水素生成装置も既に提供されて

40

50

いる（特許文献3参照）。

【特許文献1】特開2003-277011号公報

【特許文献2】特開2003-217636号公報

【特許文献3】特開2003-212509号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記各特許文献1～3に記載の水素生成装置においては、以下に述べるように、改質触媒体および変成触媒体の両者の触媒活性（反応性）の低下に対して適切な配慮に欠くと、本件発明者等は考えている。 10

【0010】

例えば、水素生成装置の総稼動時間の長期化や水素生成装置の起動または停止の総運転回数増加に伴い、変成触媒体において高温となる主反応部（上流端部）のシンタリング（凝集）や、変成触媒体の上流端部の水濡れおよびヒートショック（例えば、変成触媒体の温度急変による熱損傷等）等の各種の要因により、変成触媒体の触媒活性の低下は、先ずは、変成触媒体の上流端部に偏倚して顕在化する。

【0011】

そうすると、変成触媒体の主反応部は、触媒活性低下領域の偏在により、時間の経過とともに、徐々に変成触媒体の上流部から下流部に遷移する可能性が高い。 20

【0012】

そして変成触媒体の主反応部が時間の経過とともに遷移するのであれば、変成触媒体の温度と変成後ガス中のCO量との間の相関も同じく、時間の経過とともに変化すると、考えられる。このため、斯かる変成触媒体の触媒活性の遷移を想定した場合に、変成触媒体の温度検知箇所が適切でなければ、変成後ガス中のCO量を予測し辛い状況に陥る可能性が高い。

【0013】

更に、水素生成装置の総稼動時間の長期化や、総運転回数の増加により、変成触媒体の触媒活性低下の他、改質触媒体の触媒活性低下を招く可能性がある。

【0014】

改質触媒体の触媒活性が低下すれば、水素含有ガス中のCO量、つまり、変成触媒体に供給されるガス中のCO量が変移する。 30

【0015】

そうすると、改質触媒体の触媒活性低下の状態に応じて、変成器の温度と変成後ガス中のCO量予測値との間の相関がずれて、これにより、変成後ガス中のCO量の予測が、より複雑かつ不確定になる。

【0016】

その一方で、改質触媒体や変成触媒体の触媒活性の低下を見越して、この低下により増えるであろうと予測される変成後ガス中のCOに対応可能なように、選択酸化器への空気量を事前に多めに供給するといった次善の策を取ることが想定される。

【0017】

しかし、もしこのような方策を採用すれば、水素生成装置の初期状態（改質触媒体および変成触媒体の触媒活性未低下段階）においては必然的に、変成後ガス中のCO量に対し必要量以上の空気を供給することになり、選択酸化器におけるCO酸化後の余剰の酸素ガスが、この酸素ガスと共に存する水素ガスをも酸化しかねない。このため、改質器の改質反応により生成させた水素ガスは、水素生成装置の初期状態において余剰酸素ガスの酸化反応により消滅され、水素ガスの生成効率の低下を招くという不都合がある。 40

【0018】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、変成後ガス中のCO濃度推定値を精度良く演算可能な水素生成装置を提供することを目的とする。特に、本発明は、変成触媒体および改質触媒体の触媒 50

活性低下に際して、選択酸化器に対し、変成後ガス中のCOを除去するためのCO選択酸化用空気を過不足なく供給可能な水素生成装置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】

【0019】

上記課題を解決するため、本発明に係る水素生成装置は、少なくとも炭素および水素から構成される有機化合物を含む原料ガスを用いた改質反応により、水素含有ガスを生成する改質器と、前記水素含有ガスを変成触媒体に通流させて前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガスを、変成反応により低減する変成器と、前記変成触媒体の、水素含有ガス流れ方向の上流部分の温度を検知する上流温度検知器と、前記変成触媒体の、水素含有ガス流れ方向の下流部分の温度を検知する下流温度検知器と、前記変成器から排出される前記水素含有ガスに対して空気を供給する空気供給器と、前記変成器から排出される前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガスを、前記空気との酸化反応により低減する選択酸化器と、制御装置と、を備えて構成され、前記制御装置は、前記上流温度検知器により検知される温度の変化および前記下流温度検知器により検知される温度の変化を取得して、前記温度の変化の各々に対応する、前記変成器から排出される前記水素含有ガス中の一酸化炭素ガス濃度増加寄与分を見積もり、前記一酸化炭素ガス濃度増加寄与分および前記原料ガスの流量に基づいて、前記空気供給器から供給される前記空気の流量を制御する装置である。10

【0020】

上流温度検知器により検知される温度は、例えば改質触媒体による触媒活性低下を反映した情報である。このため、上記構成によれば、改質触媒体および変成触媒体の各々について触媒活性低下による温度を分離して把握できることから、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、変成後ガス中のCO濃度推定値がより精度良く見積れるようになると、期待される。20

【0022】

これにより、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、選択酸化器に対し、変成後ガス中のCOを除去するためのCO選択酸化用空気を過不足なく供給可能になる。。

【0023】

なお、前記制御装置は、前記水素生成装置の総稼動時間情報および総運転回数情報のうちの少なくとも一つを取得して、前記総稼動時間情報および／または前記総運転回数情報に基づいて、前記空気の流量を制御しても良い。これにより、変成後ガス中のCO濃度推定値演算がより適切に行えるので、選択酸化器に対して、変成後ガス中のCOを除去するためのCO選択酸化用空気を過不足なく供給可能になる。30

【0024】

また、本発明に係る燃料電池システムは、上記記載の水素生成装置と、酸化剤ガス供給器と、前記水素生成装置により供給される還元剤ガスと前記酸化剤ガス供給器により供給される酸化剤ガスとを用いて発電する燃料電池と、を備えて構成されている。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、変成後ガス中のCO濃度推定値を精度良く演算可能な水素生成装置が得られ、特に、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、選択酸化器に対し、変成後ガス中のCOを除去するためのCO選択酸化用空気を過不足なく供給可能な水素生成装置が得られる。40

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、好ましい実施の形態を、図面を参照して述べる。

【0027】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1に係る水素生成装置の概略構成を示したブロック図である。50

【0028】

図1に示す如く、水素生成装置100は主に、改質反応用の改質触媒体(図示せず)を有する改質器11と、変成反応用の変成触媒体12を有する変成器13と、酸化反応用の選択酸化触媒体(図示せず)を有する選択酸化器14と、により構成されている。

【0029】

改質器11には、少なくとも炭素及び水素から構成される有機系化合物を含む原料ガスの流量を調整してこれを改質器11に供給するための原料ガス供給器15と、改質水の流量を調整してこれを改質器11に供給するための改質水供給器16と、改質器11の内部の改質触媒体を適温に加熱するためのバーナ17と、が併設されている。

【0030】

上記の原料ガス供給器15および改質水供給器6は各々、供給物(原料ガスまたは水)の流量を調整可能に構成されていることから、これらの供給器15、16は、例えば供給物の吐出流量を変更可能な供給ポンプ(駆動手段)であっても良く、供給物の供給源とこれの下流側の流路に設けられた供給物の流量調整用バルブとを組み合わせた流体機構であっても良い。

10

【0031】

変成器13は、反応容器の内部に変成触媒体12と、この変成触媒体12に水素含有ガスを通流させるためのガス流路(図示せず)とを備えて構成されている。そして、変成触媒体12の上流端部(変成触媒体12の水素含有ガス入口部)に接してこの温度を直接に検知する上流温度検知器18(例えばサーミスタや熱電対)と、変成触媒体12の下流端部(変成触媒体12の変成後ガス出口部)に接してこの温度を直接に検知する下流温度検知器19(例えばサーミスタや熱電対)と、を備えている。

20

【0032】

このように変成触媒体12の上流端部および下流端部という変成触媒体12の一対部分の温度を得ることにより、後程詳しく述べるように、変成後ガス中のCO濃度推定値を精度良く演算可能になる。

【0033】

選択酸化器14には、選択酸化器14に向けて流れる変成後ガスに対し、所定量の空気を調整して供給可能な選択酸化空気供給器22(例えば空気量を変更可能なプロアやこのプロアと空気量調整弁との組合せ流体機構)が併設され、これにより、変成後ガスと空気とが混合されたうえで、この混合ガスが選択酸化器14に送出される。

30

【0034】

また、選択酸化器14の適所には、選択酸化触媒体を通過したガスを外部に排出するためのガス出口ポート21が、配設され、これにより、この水素生成装置100により生成され、CO濃度を所定レベル以下に低減した水素含有ガス(水素ガス)が、ガス出口ポート21を介して水素ガス利用機器(例えば燃料電池)に向けて排出可能になる。

【0035】

制御装置20は、例えばマイクロプロセッサにより構成され、図1に示した点線の如く、水素生成装置100の原料ガス供給器15および改質水供給器16並びに選択酸化空気供給器22(以下「供給器」という)に電気接続され、これらの供給器15、16、22の動作を制御している。

40

【0036】

例えば制御装置20は、変成触媒体12の温度検知用の上流温度検知器18と下流温度検知器19にも電気接続され、後程詳しく述べるように、これらの検知器18、19により得られた一対のデータ(一対の温度)に基づいて、制御装置20の制御対象としての選択酸化空気供給器22の動作制御(空気流量調整)を行っている。

【0037】

なお本明細書中の制御装置とは、複数の制御装置が協働して水素生成装置100の全体の動作を制御する制御装置群およびこれらの制御装置を統合した単一の制御装置の何れをも意味するものである。よって、この制御装置20が、水素生成装置100の全体の動作

50

の制御を兼ねても良く、他の制御装置（不図示）により、水素生成装置100内の各機器（例えば改質器11等）の温度制御やガス流量調整が実行されても良い。

【0038】

次に、水素生成装置100による一連の水素生成動作例を述べる。

【0039】

但し、ここでのガス生成は、公知の反応に基づいたものであるため、簡単な説明に留める。

【0040】

改質水供給部16から改質器11に供給された改質水は、バーナ17の加熱により蒸発されて水蒸気となる一方、この水蒸気は、原料ガス供給器15から供給された原料ガスと混合して改質器11の改質触媒体に供給される。10

【0041】

改質触媒体は、バーナ17により改質反応に適した高温（ここでは600～700）に加熱され、これにより、原料ガスと水蒸気から水素含有ガス（正確にはH₂ガス、COおよびCO₂ガス等の混合ガス）を生成するという改質反応が、改質触媒体の触媒作用により進行する。

【0042】

また、変成器13の変成触媒体12の触媒作用に基づく変成反応により、水素含有ガス中のCOを水蒸気（H₂O）と変成反応させることにより、水素含有ガス中のCOの除去が行われる。変成触媒体12によるCO除去後のガスが、変成後ガスとして選択酸化器14に向けて供給される。20

【0043】

この変成後ガスは、選択酸化空気供給器22より供給された空気と混合されたうえで、選択酸化器14に供給され、選択酸化器14の選択酸化触媒体の触媒作用に基づく酸化反応により、変成後ガス中のCOが更に低濃度（例えば20 ppm以下）にまで更に除去される。

【0044】

こうして、水素生成装置100は、選択酸化器14に併設されたガス出口ポート21を介して、COを殆ど除去した、水素リッチな生成ガス（水素含有ガス）を外部に排出させる。30

【0045】

次に、本実施の形態を特徴付ける、変成触媒体12における一対の温度に基づく、変成後ガス中のCO濃度推定値演算動作について述べる。

【0046】

先ずは、変成後ガス中のCO濃度推定値と、変成触媒体の温度との間の関連を、簡易的な実験および解析シミュレーションを使って検証した。

【0047】

図2は、変成触媒体の水濡れ回数をパラメータとして、変成触媒体の温度（横軸）とCO濃度（縦軸）との相関関係を示した図であり、簡易実験により、変成触媒体の水濡れ回数による触媒活性（反応性）の依存性を検証した結果を示すものである。40

【0048】

<簡易実験の概要>

約1インチ直径のステンレス製の円管（単管）に、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系触媒が、円柱状（棒状）の変成触媒体として約6.5m充填されている。

【0049】

そして、改質器11から排出される水素含有ガス相当のガス（より具体的にはCOを10%含有）が、変成触媒充填後の単管の一方端から送られる。また、単管の他方端に設置されたガスクロマトグラフにより、この単管を通過した後の、水分を排除したドライなガス中のCO濃度が検出される。

【0050】

10

20

30

40

50

ここでは、図2に示す如く、水に浸けない状態の変成触媒体を充填した単管(図2の「初期単管」を指す)、水に1回浸けた後の変成触媒体を充填した単管(図2の「水濡れ1回単管」を指す)、および水に2回浸けた後の変成触媒体を充填した単管(図2の「水濡れ2回単管」を指す)の各々が準備され、これらの単管内の変成触媒体の温度(約165~245の範囲内の約10刻み毎の温度)と、ガスクロマトグラフにより検知されるCO濃度との間の相関が求められた。

<簡易実験の結果>

図2によれば、変成触媒体の触媒温度を約165~245の範囲で適宜変更して、ガスクロマトグラフにより測定したCO濃度は、初期単管と比較して水濡れ回数を増す毎に増える傾向を示している。

10

【0051】

例えば、変成触媒体の温度を200とした場合、初期単管を通したガス中のCO濃度は、約0.5%まで低減するのに比べて、水濡れ1回単管を通したガス中のCO濃度は約1.2%、水濡れ2回単管を通したガス中のCO濃度は約1.5%といった具合にCO濃度が増える。このようにして、変成触媒体の水濡れ回数を増加による変成触媒体の触媒活性低下が確認された。

【0052】

なおここでは、変成触媒体の水濡れにおける触媒活性低下の挙動を、簡易実験により検証したが、現実の水素生成装置では、水素生成装置の起動、運転および停止の各々の条件による局所的な温度上昇等により、各触媒体のシンタリング、ヒートショックおよび炭素析出等の各種の要因に依拠して、変成触媒体水濡れ時と同様に、変成触媒体の触媒活性の低下を招くものと、推定される。

20

<変成触媒体の触媒活性低下による変成触媒体の主反応部の遷移>

変成触媒体による変成反応は、下記(1)式に基づく発熱反応である。

【0053】



ここで、何等かの要因により変成触媒体の一部の触媒活性が低下した場合とそうでない場合においては、この部分を通過し下流に流れるガス中のCO濃度は、上記簡易実験結果から理解される如く変化するものと、考えられる。

30

【0054】

例えば、変成触媒体のガス流れの上流端部が、水濡れ2回相当の触媒活性低下を招いたと仮定すれば、この上流端部を通過し下流に流れるガス中のCO濃度は、変成触媒体の温度を200に保った状態では、0.5%(触媒活性未低下)から1.5%にまで約1.0%分、増えると予測される。

【0055】

そうすると、このように変成触媒体の上流端部の触媒活性が低下した場合には、両者間のCO濃度差分(1.0%)に相当するCOは、式(1)に基づく上流端部の発熱反応に寄与することなく、変成触媒体の上流端部をそのまま通過して下流側に流れ、その結果、変成触媒体の上流端部の温度は、触媒活性が低下しなかった場合に比べて低くなる。一方、変成触媒体の下流側温度は、COの高濃度化に起因する変成反応熱の増加により、触媒活性が低下しなかった場合に比べて高くなる。つまり、変成触媒体の上流端部の温度が下がる一方で、変成触媒体の下流側の温度が上がるといった傾向が現れると、推定される。

40

【0056】

このようにして、変成触媒体の主反応部が、変成触媒体の上流端部の触媒活性が低下した場合には、そうでない場合に比較してシフトすることになる。

【0057】

以上に述べた簡易実験による検討内容から、変成触媒体に供給されるガスの温度およびガス中のCO濃度が一定であるという前提条件(但し、このような前提是、図1の水素生成装置100に変成器13を組み込んだ状況の場合には、後記のとおり、成り立たない可能性が高い)の下では、例えば変成触媒体全体の触媒活性低下の影響を直接に評価可能な

50

、变成触媒体のガス出口付近の温度を、熱電対やサーミスタ等の温度検知器により検知することにより、このような温度に基づいて变成触媒体の触媒活性低下が予測でき、その結果、变成後ガス中のCO濃度推定値を適正に演算できると、本件発明者等は考えている。

【0058】

次に、斯かる变成触媒体の温度に基づく变成後ガス中のCO濃度推定値演算の妥当性を見極める目的で、改質触媒体および变成触媒体の触媒活性低下の有無において、变成触媒体の温度分布の挙動およびCO濃度分布の挙動を解析シミュレーションにより求めた。

<解析モデルおよび解析モデルの入力条件>

円筒状空間（長さ：100mm）への、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系材料（变成触媒）の充填を想定した、円筒状の变成触媒体用の解析対象（解析メッシュ領域）がコンピュータ上にモデリングされている。

【0059】

ここで、变成触媒体の触媒活性が低下しない場合の解析モデル（以下、「变成触媒体正常モデル」という）として、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系材料の存在を想定した全ての解析メッシュに、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系材料の反応速度が入力されている。

【0060】

また、变成触媒体の触媒活性が低下した場合の解析モデル（以下、「变成触媒体劣化モデル」という）として、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系材料の存在を想定した解析メッシュのうちの、上流側の半分の解析メッシュについては、銅（Cu）-亜鉛（Zn）系材料の反応性が1/3になるよう、化学反応の速度を予測するアレニウスの式の頻度因子が1/3に設定されている。これにより、触媒活性を意図的に低下させた解析モデルが得られる。

【0061】

但し本解析モデルは、現実の製品を可能な限りコンピュータ上に再現させる趣旨から、变成触媒体の上流側に、变成反応に寄与しないアルミナ層に対応する解析メッシュ領域（長さ：18mm）、さらに上流側に空間部を構成する領域（長さ：25mm）をモデリングして解析メッシュを形成し、その空間部の上流端部分を变成器13の基準端として境界条件を設定している。

【0062】

なお、变成触媒体12と同じく改質器11に内包される改質触媒体による触媒活性は、水素生成装置100の総運転回数および/または稼動時間の増加により低下する可能性がある。そして改質触媒体による触媒活性が低下すれば改質触媒体出口温度が下がり、改質後ガス中のCO濃度が低下する。つまり、变成触媒体12に供給される改質後ガスの条件が改質触媒体の状態によって変化する。したがって、改質触媒体の触媒活性が低下していない初期の場合（以下、「改質触媒劣化無」という）および、それが劣化した場合（以下、「改質触媒劣化有」という）の両方に対応する、改質後ガス成分と流量が、变成触媒体の基準端の境界条件として入力されている。ただし、变成触媒体の基準端におけるガス温度は、水素生成装置では温度制御手段により約250の一定値に制御されるので、当該基準端のガス温度境界条件を250一定値として解析を行った。

【0063】

更に、現実の水素生成装置の定格運転を想定したガス組成を再現可能なように、適宜のガス物性条件や上記以外の境界条件は入力されている。

<解析シミュレーション結果>

図3は、改質触媒劣化無と改質触媒劣化有に対する、变成触媒体正常モデルと变成触媒体劣化モデルの变成触媒体内部の温度（）の分布を示した図であり、变成器13の基準端からガス流れ方向に沿った距離を横軸にとり（アルミナ部は25mm～43mm、变成触媒体部は43mm～143mm）、变成触媒体の温度を縦軸にとって、各触媒体モデル組合せによる解析シミュレーション結果を示した図である。

【0064】

図4は、図3の解析シミュレーションにおける生成ガス中のCOモル濃度（%）の分布

10

20

30

40

50

を示した図である。変成器 13 の基準端からガス流れ方向に沿った距離を横軸にとり、CO モル濃度を縦軸にとっている。

【0065】

すなわち、図 3（または図 4）では、改質触媒劣化無条件についての変成触媒体正常モデルの変成触媒体内部の温度分布（または CO モル濃度分布）（太い実線で図示）と、改質触媒劣化無条件についての変成触媒体劣化モデルの変成触媒体内部の温度分布（または CO モル濃度分布）（太い点線で図示）と、改質触媒劣化有条件についての変成触媒体正常モデルの変成触媒体内部の温度分布（または CO モル濃度分布）（太い一点鎖線で図示）と、改質触媒劣化有条件についての変成触媒体劣化モデルの変成触媒体内部の温度分布（または CO モル濃度分布）（太い二点鎖線で図示）と、が示されている。

10

【0066】

図 3 の改質触媒劣化無条件、あるいは改質触媒劣化有条件において、変成触媒体正常モデルと劣化モデルの温度分布を比べると、アルミナ層内部および変成触媒体内部の全域について、変成触媒体正常モデルの温度が、劣化モデルの温度よりも高めになっていることがわかる。これは、変成触媒体正常モデルでは主反応部が上流端部近傍に位置することから、この部分の触媒反応熱（発熱反応）による昇温の影響が、アルミナ層中にも熱伝導により影響を与えてアルミナ層中の温度降下を小さく抑えられること、および、正常モデルの変成触媒体温度に対する触媒の反応性が劣化モデルの触媒反応性より高く、その結果、正常モデルの変成触媒体各部分における触媒反応熱が劣化モデルのそれより多いこと、に起因している。

20

【0067】

図 4 の CO 濃度分布によれば、まず、変成触媒体正常モデルおよび劣化モデルの何れも、改質触媒劣化無条件および劣化有条件により、変成器 13 の基準端での CO 濃度が異なる。これは、改質触媒が劣化するに連れて、触媒温度に対する反応性が悪くなり、改質触媒体の主反応位置が下流側に移動することに起因して起こる現象と考えられる。すなわち、改質反応は吸熱反応であるため、改質触媒体のより下流側に主反応位置が存在すると、改質触媒体出口の温度は低くなる。改質触媒体出口の改質後ガス組成は、改質触媒体出口の温度でほぼ決まるため、改質触媒体が劣化した方が改質後ガス中の CO 濃度は低くなる。その結果、変成器 13 に供給される改質後ガス中 CO 濃度は、改質触媒体の劣化の有無により異なっている。そのため、変成触媒体が正常か劣化しているか否かに依存するだけでなく、改質触媒体が正常か劣化しているかという状況をも考慮して変成後ガス中の CO 濃度は、図 4 の CO 濃度分布の如く決定されると予測される。

30

【0068】

以上の解析シミュレーション結果によれば、変成触媒体の適所の温度は、改質触媒体の劣化状況をも反映し、変成触媒体から排出される変成後ガス中の CO 濃度に相關する物理量であると、見做し得る。

【0069】

このため、変成触媒体の上流端部近傍と下流端部近傍における変成触媒体の両方の温度を拾うことにより、変成後ガス中の CO 濃度推定値がより適正に演算可能になる。

【0070】

要するに、図 3 に示した変成触媒体の下流部分（例えば、図 3 の横軸の数値が 100 ~ 143 付近）の温度については、変成触媒体正常モデルの温度分布（太い実線と太い一点鎖線）と、変成触媒体劣化モデルの温度分布（太い点線と太い二点鎖線）との間には有意な温度差がある一方で、改質触媒劣化無条件の温度分布（例えば、変成触媒体劣化モデルであれば、太い点線で示した温度分布）および改質触媒劣化有条件的温度分布（例えば、変成触媒体劣化モデルであれば、太い二点鎖線に示した温度分布）同士の、当該下流端近傍の温度差は極めて小さく、ここの温度を拾っても両者を有意に区別できない可能性がある。そこで、図 3 に示した変成触媒体の上流部分（例えば、図 3 の横軸の数値が 43 ~ 70 付近）の温度を用いれば、改質触媒劣化無条件の温度分布と改質触媒劣化有条件的温度分布との間に、有意な温度差が認められ、両者を適切に区別できる。

40

50

【0071】

ここで、変成触媒体の上流端部温度と下流端部温度に基づく変成後ガス中のCO濃度推定演算の具体的な一方法を例示する。

【0072】

図5は、上流温度検知器18により検知される上流端部温度 T_{su} の変化と、下流温度検知器19により検知される下流端部温度 T_{sd} の変化と、の各々に対応付けられた、変成後ガス中のCO濃度分布の変化を示したイメージ図（以下、「温度-CO濃度図」という）である。なおここでは、変成触媒体12および改質触媒体の両者の触媒活性未低下状態『図中の黒丸の「 $T_{su} = T_{su}(0)$ 、 $T_{sd} = T_{sd}(0)$ ；CO濃度： $CO = 0.5\%$ 』の地点』から、水素生成装置の総運転回数および／または総運転回数の増加に伴って一定時間経過後、変成触媒体12および改質触媒体の触媒活性低下をきたして状態『図中の白丸の「 $T_{su} = T_{su}(1)$ 、 $T_{sd} = T_{sd}(1)$ ；CO濃度： $CO = 1.0\%$ 』の地点』に遷移した例が示されている。10

【0073】

勿論、水素生成装置100に本技術を適用する際には、解析シミュレーションや実機耐久試験により、計算乃至実測された、上下温度検知器18、19の変化と変成後ガス中のCO濃度変化との間の相関結果に基づき、当該温度-CO濃度図の完成図が予め準備される必要がある。

【0074】

図5に示した温度-CO濃度図の変成後ガス中のCO濃度の増加分中には、改質触媒体の触媒活性低下に起因する上流温度検知器18の温度変化『例えば、図中の「 $T_{su}(1) - T_{su}(0)$ 』』対応のCO濃度增加寄与分と、変成触媒体12の触媒活性の低下に起因する下流温度検知器19の温度変化『例えば、図中の「 $T_{sd}(1) - T_{sd}(0)$ 』』対応のCO濃度增加寄与分とが、不可分的に含まれているが、両者の温度変化に対応するCO濃度增加寄与分は、既に説明したようにこれらの検知器18、19による変成触媒体12の一対の温度により分離可能であることから、各CO濃度增加寄与分が適切に見積もれ、これにより、当該温度-CO濃度図の精度改善を図れる。20

【0075】

なお、このような温度-CO濃度図のデータは、予め制御装置20の記憶部（不図示）に記憶され、制御装置20により、記憶部から適宜読み込めるようになっている。30

【0076】

よって本実施の形態によれば、制御装置20は、上流温度検知器18および下流温度検知器19の各々により検知された一対の温度を取得して、このような一対の温度に基づいて、変成器13から排出された変成後ガス中のCO濃度推定値を精度良く演算できる。

【0077】

次に、以上に述べたような改質触媒体および／または変成触媒体12の触媒活性低下によるCO濃度増加に対応可能な、選択酸化器14によるCO除去の動作例を述べる。

【0078】

なおここでは、原料ガス13Aを使用した水素生成装置100の運転条件が定格であり（原料ガス13Aの流量： 4.0 L/min ）、かつ変成後ガス中の触媒活性低下前後のCO濃度が、 0.5% （触媒活性未低下）から 1.0% （触媒活性低下）に変化するとして当該動作例を説明する。40

【0079】

変成後ガス中のCOは、選択酸化器14（選択酸化触媒体）によりCO酸化反応（COを空気中の酸素で酸化して CO_2 に変える反応）で除去されることから、COを酸化するだけであれば、酸素の必要量はCOの半分（ $O_2 / CO = 0.5$ ）で足りるはずである。

【0080】

しかし変成後ガス中には、COの他、多量の水素が存在しており（水素は酸素と極めて反応しやすい）、選択酸化器14によるCOの選択酸化性を充分に確保して、CO濃度を 20 ppm 以下まで除去するという観点からは、 $O_2 / CO = 1.5 \sim 2$ （COに対して350

倍乃至 4 倍の酸素原子) という過剰な酸素が選択酸化器 14 において必要になる。

【0081】

ここで、触媒体の触媒活性低下していない場合には、変成後ガス中に CO が 0.5 % 含まれ、この流量換算値は、水素生成装置 100 の定格運転時の原料ガス流量であれば CO 流量 0.1 L / min である。このため、O₂ / CO = 2 なるように選択酸化空気供給器 22 から選択酸化器 14 に供給させる空気流量は、約 1.0 L / min である。

【0082】

その一方、触媒体の触媒活性低下した場合には、変成後ガス中に CO が 1.0 % 含まれ、この流量換算値は、水素生成装置 100 の定格運転時の原料ガス流量であれば CO 流量 0.2 L / min である。このため、O₂ / CO = 2 なるように選択酸化空気供給器 22 から選択酸化器 14 に供給させる空気流量は、約 2.0 L / min である。10

【0083】

このようにして、制御装置 20 は、演算された CO 濃度推定値および原料ガス供給器 15 による原料ガス流量を逐次監視して、これらの値に基づいて、変成後ガス中の CO を除去するための選択酸化空気供給器 22 による CO 選択酸化用空気を、過不足無く供給できる。

【0084】

〔変形例 1〕

実施の形態 1 においては制御装置 20 が、温度 - CO 濃度図に基づき、変成後ガス中の CO 濃度推定値を演算する例を述べたが、制御装置 20 が、このような温度に加えて、水素生成装置 100 の総稼動時間情報および総運轉回数情報を考慮して、変成後ガス中の CO 濃度推定値を演算し、その推定値に基づいて CO 選択酸化用空気の供給量を制御することで、より水素生成装置 100 の特性を安定させることができると可能である。つまり、水素生成装置 100 の耐久試験や触媒単体での耐久試験の結果より、総稼働時間や総運轉回数に対する変成後ガス中の CO 濃度を予測し、その情報と前記変成器 13 の温度からの変成後ガス中の CO 濃度予測値とを比較することで、CO 値が高い方の結果を水素生成装置 100 のその時点での変成後ガス中の CO 濃度と見なして CO 選択酸化用空気を供給する。そうすることで、水素生成装置 100 からの生成ガス中の CO 濃度を極力小さく抑え、安定した CO 状態の生成ガスを供給する水素生成装置を実現することができる。これは、水素生成装置 100 の供給するガス量や水量やセンシングしている温度値などが何らかの原因でずれた場合でも、安定した生成ガスを供給するためのものである。20

【0085】

そうすると、制御装置 20 は、温度 - CO 濃度図に加え、総稼動時間情報 - 水素含有ガス中 CO 濃度データや総運轉回数情報 - 水素含有ガス中 CO 濃度データに基づいて、より正確に変成後ガス中の CO 濃度推定値演算を行え、その結果、変成後ガス中の CO を除去するための選択酸化空気供給器 22 による空気流量を、より適切に制御できると期待される。

【0086】

〔変形例 2〕

実施の形態 1 においては、変成触媒体 12 の上下流温度検知器 18、19 を、変成触媒体 12 の上流端部と下流端部の 2箇所に設置して変成触媒体 12 の上流側および下流側の温度を直接に検知する例を説明したが、改質触媒体および/または変成触媒体 12 の触媒反応状況に応じて、このような温度検知器の場所や個数を変えて適宜補正しても良い。40

【0087】

例えば、変成触媒体 12 の温度検知部位は、必ずしも変成触媒体 12 の上流端部や下流端部のように変成触媒体の温度を直接的に検知する態様でなくとも良く、以下に述べる如く、変成触媒体 12 の、水素含有ガス流れ方向の上流部分や下流部分の温度を間接的に検知可能な態様で、温度検知器を設置しても、本明細書で意図する温度が適切に得られる。例えば、変成触媒体 12 に流入出するガスの温度を検知するように変成器 13 の内部適所に温度検知器を設置しても良く、変成器 13 の容器の表面温度を検知するように変成器 1

3の表面適所に温度検知器を設置しても良い。このようにして得られたデータを上記の直接に得られる温度との相関関係を利用して補正することによって、変成触媒体12の上流部分および下流部分の温度が間接的に得られる。

【0088】

(実施の形態2)

実施の形態1で述べた水素生成装置100の応用例として、この水素生成装置100から供給される水素リッチな水素含有ガスを用いて発電および排熱する燃料電池30を備えた燃料電池システム110がある。

【0089】

図6は、本発明の実施の形態2に係る燃料電池システムの概略構成を示したブロック図である。10

【0090】

この燃料電池システム110は主に、水素生成装置100と、燃料電池30と、熱回収装置32と、を備えて構成されている。

【0091】

燃料電池30は、公知の固体高分子型の燃料電池であり、ここでは、この燃料電池30の内部構成の説明は省略する。また、水素生成装置100は、実施の形態1による装置であり、この水素生成装置100の説明も省く。

【0092】

燃料電池30のアノードは、水素生成装置100のガス出口ポート21を介して水素生成装置100と連通してなり、これにより、水素生成装置100から排出された水素含有ガス(燃料ガス)が、燃料電池30のアノードに供給される。また、燃料電池30のカソードは、空気供給用のプロア31と連通してなり、これにより、プロア31から排出される空気(酸化剤ガス)が、燃料電池30のカソードに供給される。20

【0093】

熱回収装置32は、例えば貯湯タンク(不図示)を備えた温水生成装置であり、貯湯タンク内の冷却水を燃料電池30の内部を通すように循環させて燃料電池30の内部を適温に保たせつつ、燃料電池30の発電時の排熱を、冷却水との熱交換により回収できる。また、貯湯タンク内の温水は、適宜の浄化処理をなされた後、改質水として水素生成装置100の改質水供給器16(図1参照)に送られる。30

【0094】

なお、燃料電池システム110は、燃料電池30の発電電力を適宜の電力負荷端末(不図示)に供給でき、熱回収装置32により回収した熱を適宜の熱負荷端末(不図示)に供給できるように構成されている。

【0095】

つまり、この燃料電池30では、アノードに供給された水素含有ガスとカソードに供給された空気とが反応(発電反応)され、発電電力を生成する発電動作が実行され、この発電動作に伴って熱が生成される。燃料電池30による発電電力は、電力負荷端末に供給され利用される。燃料電池30による排熱は、熱回収装置32により回収され、熱負荷端末に供給され種々の用途に利用される。発電反応に利用されずに燃料電池30のアノードから排出された水素含有ガス(燃料オフガス)は、水素生成装置100のバーナ17(図1参照)に導かれ、ここで、バーナ17の燃焼用燃料として利用される。40

【0096】

本実施の形態によれば、仮に水素生成装置100の長期間の稼働等により改質および/または変成の触媒体の一部に触媒活性低下をきたしたとしても、水素生成装置100から高品質(低濃度CO)の水素リッチな水素含有ガスを燃料電池30に供給でき、その結果として、燃料電池30において、高効率かつ安定な発電および排熱が長期間に亘り維持できる。

【0097】

なおここでは、実施の形態1による水素生成技術の一利用形態として燃料電池システム50

110を例示したが、このような技術は、燃料電池以外の水素利用技術（例えば、タービン用燃焼器やエンジン等）にも流用可能である。

【0098】

本発明の水素生成装置は、変成触媒体および改質触媒体の触媒活性低下に際して、変成後ガス中のCO濃度推定値を精度良く演算でき、例えば、家庭用の燃料電池システムへの水素ガスを供給する装置として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本発明の実施の形態1に係る水素生成装置の概略構成を示したブロック図である。

10

【図2】変成触媒体の水濡れ回数をパラメータとして、変成触媒温度とCO濃度との相関関係を示した図であり、

【図3】変成触媒体正常モデルと変成触媒体劣化モデルとにおいて、変成触媒体の上流端部を基準とした変成触媒体のガス流れ方向に沿った距離を横軸にとり、変成触媒体の温度を縦軸にとって、両者間の相関の解析シミュレーション結果を示した図である。

【図4】変成触媒体正常モデルと変成触媒体劣化モデルとにおいて、変成触媒体の上流端部を基準とした変成触媒体のガス流れ方向に沿った距離を横軸にとり、COモル濃度を縦軸にとって、両者間の相関の解析シミュレーション結果を示した図である。

【図5】温度 - CO濃度図である。

【図6】本発明の実施の形態2に係る燃料電池システムの概略構成を示したブロック図である。

20

【符号の説明】

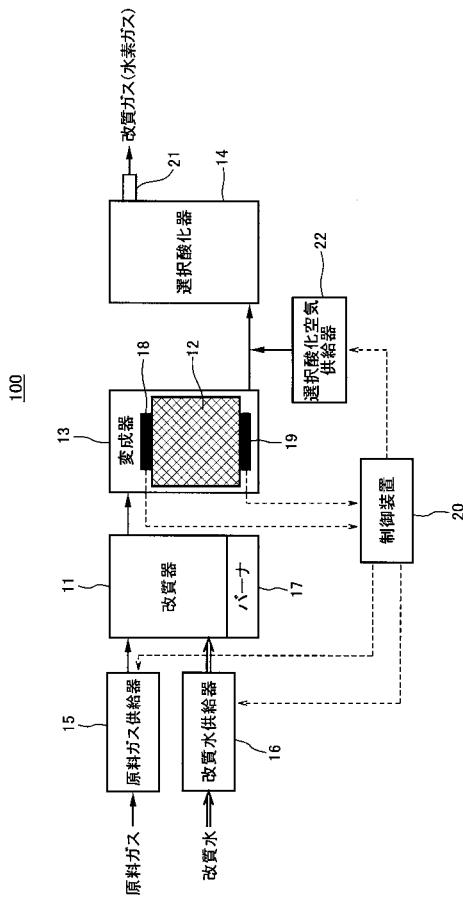
【0100】

1 1	改質器
1 2	変成触媒体
1 3	変成器
1 4	選択酸化器
1 5	原料ガス供給器
1 6	改質水供給器
1 7	バーナ
1 8	上流温度検知器
1 9	下流温度検知器
2 0	制御装置
2 1	ガス出口ポート
2 2	選択酸化空気供給器
3 0	燃料電池
3 1	プロア
3 2	熱回収装置
1 0 0	水素生成装置
1 1 0	燃料電池システム

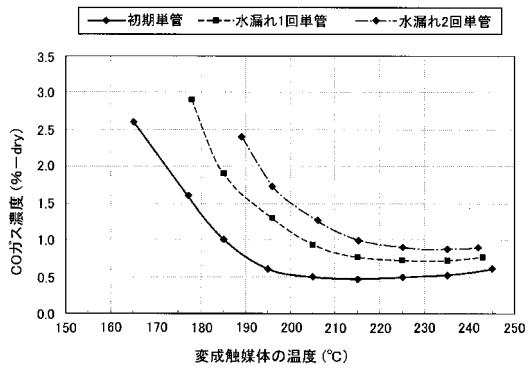
30

40

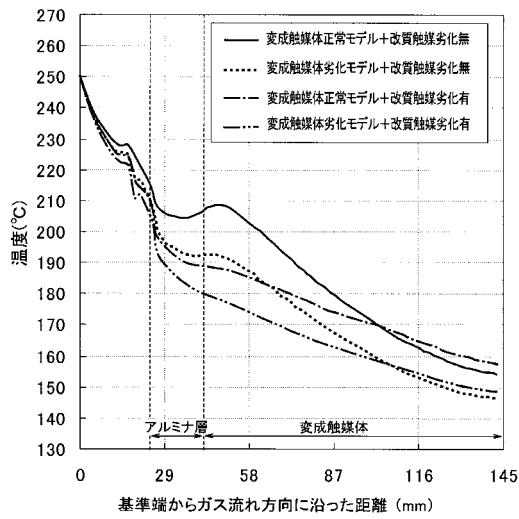
【図1】



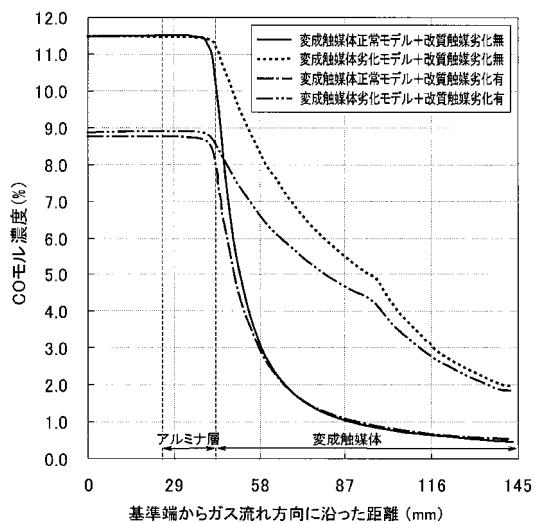
【図2】



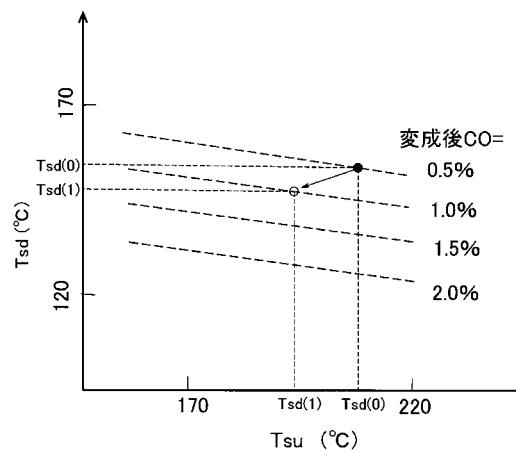
【図3】



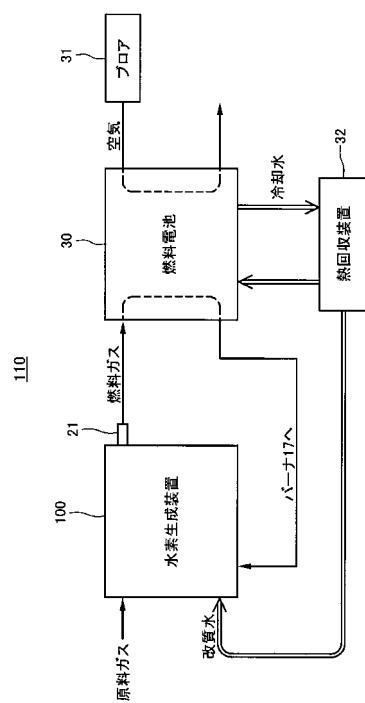
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(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 藤岡 弘樹
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 鵜飼 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 藤原 誠二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開2004-043206 (JP, A)
特開2006-056771 (JP, A)
特開昭59-194365 (JP, A)
特開2004-115321 (JP, A)
特開2004-307228 (JP, A)
特開2005-008479 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B3/00 - 6/34
H01M8/06