

(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
2012年12月13日(13.12.2012)



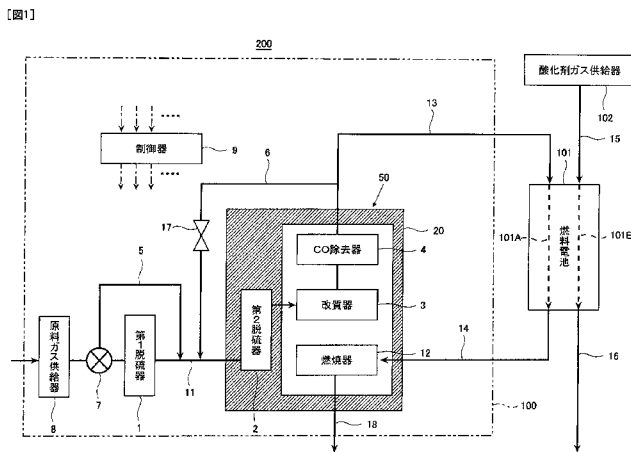
(10) 国際公開番号
WO 2012/169199 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003738
- (22) 国際出願日: 2012年6月7日(07.06.2012)
- (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 2011-127870 2011年6月8日(08.06.2011) JP
特願 2011-248330 2011年11月14日(14.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 前西 晃(MAENISHI, Akira). 脇田 英延(WAKITA, Hidenobu). 藤原 誠二(FUJIHARA, Seiji). 信岡 政樹(NOBUOKA, Masaki). 川口 洋史(KAWAGUCHI, Youji). 田口 清(TAGUCHI, Kiyoshi). 成田 悟(NARITA, Satoru). 鶴飼 邦弘(UKAI, Kunihiro).
- (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, 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, KM, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN GENERATOR, FUEL CELL SYSTEM COMPRISING SAME, AND METHOD FOR OPERATING HYDROGEN GENERATOR

(54) 発明の名称: 水素発生装置、これを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法



- 1 First desulfurizer
- 2 Second desulfurizer
- 3 Reformer
- 4 CO remover
- 8 Source gas supplier
- 9 Controller
- 12 Burner
- 102 Oxidant gas supplier
- 101 Fuel cell

(57) Abstract: This hydrogen generator comprises a first desulfurizer (1); a second desulfurizer (2); a reformer (3) which generates a reformed gas containing hydrogen from a source gas from which sulfur has been removed by using at least one of the first desulfurizer (1) and the second desulfurizer (2); and a recycling passage (6) which mixes a part of the reformed gas generated by the reformer (3) with the source gas supplied to the second desulfurizer (2). The source gas is supplied to the reformer (3) via the first desulfurizer (1) until a catalyst of the second desulfurizer (2) is activated by a mixture gas of the source gas and the reformed gas supplied through the recycling passage (6) after installation or maintenance of the hydrogen generator. The source gas is supplied to the reformer (3) via the second desulfurizer (2) after the catalyst of the second desulfurizer (2) is activated.

(57) 要約: 本発明の水素発生装置は、第1脱硫器(1)と、第2脱硫器(2)と、第1脱硫器(1)及び第2脱硫器(2)のうち少なくとも一方の脱硫器で硫黄が除去された原料ガスから水素を含む改質ガスを生成する改質器(3)と、改質器(3)で生成された改質ガスの一部を第2脱硫器(2)に供給される原料ガスに混合するためのリサイクル経路(6)と、を備え、水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、第2脱硫器(2)の触媒がリサイクル経路(6)を介して供給される改質ガスと原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、原料ガスが第1脱硫器(1)を経由して改質器(3)に供給され、第2脱硫器(2)の触媒が活性化された後は、原料ガスが第2脱硫器(2)を経由して改質器(3)に供給されるように構成されている。

はメンテナンス後に、第2脱硫器(2)の触媒がリサイクル経路(6)を介して供給される改質ガスと原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、原料ガスが第1脱硫器(1)を経由して改質器(3)に供給され、第2脱硫器(2)の触媒が活性化された後は、原料ガスが第2脱硫器(2)を経由して改質器(3)に供給されるように構成されている。

WO 2012/169199 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

水素発生装置、これを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素発生装置、これを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法に関するものである。

背景技術

[0002] 水素発生装置は、天然ガス又はLPG等の炭化水素系燃料を原料ガスとして、原料ガスと水蒸気とを改質触媒を用いて水蒸気改質反応させることによって、水素やメタン、一酸化炭素、二酸化炭素や水蒸気を成分とする改質ガスを生成する改質部と、改質ガス中の一酸化炭素を変成触媒や選択酸化触媒を用いて低減する一酸化炭素低減部と、により構成されている。

[0003] ところで、原料ガスである天然ガス又はやLPG中には、ガス採掘時由来の硫黄化合物又は漏洩検知の目的で付臭剤として添加された硫黄化合物が含まれている。この硫黄化合物は、DMS（サルファイド類）、TBM（メルカプタン類）、又はTHT（チオフェン類）等の物質であり、改質触媒、変成触媒、又は選択酸化触媒に供給されると、触媒の活性点を覆い、触媒の性能が発揮できない状態としてしまう。

[0004] したがって、触媒を用いた水素発生装置に供給する原料ガスは、あらかじめ硫黄化合物を除去し、硫黄化合物がほとんど含まれない状態のガスとする必要がある。硫黄化合物を除去する主な方法としては、硫黄化合物をそのままの状態ですulfur剤中に物理吸着する吸着脱硫方式と、硫黄化合物を水素と反応させることで硫化水素に変えて、変換した硫化水素を吸着触媒により吸着させる水添脱硫方式と、がある。

[0005] 水素発生装置を用いた家庭用の燃料電池システムでは、装置のメンテナンスを極力なくして、水素発生装置を10年以上使用できるようにする必要がある。

ある。ここで、脱硫剤として吸着脱硫方式と水添脱硫方式を比べると、水添脱硫方式の方が少ない量の脱硫剤（例えば、吸着脱硫剤量の数分の1）で同じ量の硫黄化合物を除去することが出来る。

[0006] このため、起動時において、原料中の硫黄化合物を常温脱硫器で除去し、その後、水添脱硫器を使用可能な状態になると、常温脱硫器に代えて水添脱硫器で原料中の硫黄化合物を除去する燃料電池の燃料水素製造用原燃料の脱硫システムが知られている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-249203号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 水添脱硫方式の脱硫剤は、水素の供給により硫黄化合物を硫化水素に変換する触媒（Co-Mo系又はCu-Zn系等）と硫化水素を化学吸着する触媒（ZnO系又はCu-Zn系）により構成される。ここで、Cu-Zn系の触媒を使用しようとする、触媒を還元状態としておく必要がある。そこで、一般的には、Cu-Zn触媒を水素発生装置に組み入れた後に、Cu-Zn触媒を200℃以上に加熱して、水素を供給し、水素雰囲気下で、還元している。なお、Cu-Zn触媒の還元時には、水素との反応により、Cu-Zn触媒は発熱する。

[0009] ところで、触媒は高温化しすぎるとシンタリングとよばれる現象が起こり、触媒活性が低下する。Cu-Zn触媒では、300℃以上となるとシンタリングが起こる。一般的に水素発生装置は、熱効率を高くするため触媒の周囲は断熱材を設置し、熱が逃げ難くなっている。したがって、ヒータ等で最低温度を維持しながら、触媒がシンタリングする温度を越えないように、水素の供給量を制御しながら、Cu-Zn触媒の還元を行う必要がある。

[0010] このため、燃料電池システムを商品として完成させる前に、水素発生装置

におけるCu-Zn触媒の還元を行おうとすると、製造工程で還元を行うための還元装置が必要となる。また、触媒を還元させるために、かなりの時間が必要となってくる。さらに、還元させるための水素ガスや還元装置を動かすための電気代等のインフラ代も必要となる。これらの還元装置や還元に必要な時間、装置を動かすためのインフラ等は、全てコストとして商品の値段を高くする要因となってくる。

[0011] 本発明は、還元が必要な水添脱硫方式の脱硫剤を備える水素発生装置において、Cu-Zn触媒の還元を水素発生装置の設置後に実行することにより、低コスト化を図ることができる水素発生装置、それを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 前記従来の課題を解決するために、本発明の水素発生装置は、原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第1脱硫器と、前記硫黄成分を水素化して除去する第2脱硫器と、前記第1脱硫器及び前記第2脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄が除去された前記原料ガスから水素を含む改質ガスを生成する改質器と、前記改質器で生成された前記改質ガスの一部を前記第2脱硫器に供給される前記原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、を備える、水素発生装置において、前記水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、前記第2脱硫器の触媒が前記リサイクル経路を介して供給される前記改質ガスと前記原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、前記原料ガスは前記第1脱硫器を経由して前記改質器に供給され、前記第2脱硫器の触媒が活性化された後は、前記原料ガスが前記第2脱硫器を経由して前記改質器に供給されるように構成されている。

[0013] これによって、水素発生装置の使用前の還元処理を行う必要がなくなり、水素発生装置のコストを低減することができる。

[0014] 本発明の上記目的、他の目的、特徴、及び利点は、添付図面参照の下、以下の好適な実施態様の詳細な説明から明らかにされる。

発明の効果

[0015] 本発明の水素発生装置、これを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法によれば、還元が必要な触媒を備える水素発生装置において、触媒の還元を水素発生装置の設置後に実行することにより、低コスト化を図ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本実施の形態1に係る水素発生装置を備える燃料電池システムの概略構成を模式的に示すブロック図である。

[図2]図2は、図1に示す燃料電池システムにおける水素生成器の概略構成を示す断面図である。

[図3]図3は、本実施の形態2に係る水素発生装置を備える燃料電池システムの概略構成を模式的に示すブロック図である。

[図4]図4は、第2脱硫器の上流、中流、及び下流のそれぞれに設置した温度検知器が検知した温度をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好ましい実施の形態を、図面を参照しながら説明する。なお、全ての図面において、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、全ての図面において、本発明を説明するために必要となる構成要素を抜粋して図示しており、その他の構成要素については図示を省略している場合がある。さらに、本発明は以下の実施の形態に限定されない。

[0018] (実施の形態1)

本実施の形態1に係る水素発生装置は、原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第1脱硫器と、硫黄成分を水素化して除去する第2脱硫器と、第1脱硫器及び第2脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄が除去された原料ガスと水とを改質触媒を用いて水素を含む改質ガスに改質する改質器と、改質器からの改質ガスの一部を第2脱硫器に供給される原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、を備える、水素発生装置において、水素発生装置

の設置後又はメンテナンス後に、第2脱硫器の触媒がリサイクル経路を介して供給される改質ガスと原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、原料ガスは第1脱硫器を経由して改質器に供給され、第2脱硫器の触媒が活性化された後は、原料ガスは第2脱硫器を経由して改質器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。

[0019] また、本実施の形態1に係る水素発生装置では、原料ガスの供給先を第1脱硫器又は第2脱硫器に切り替える切替器と、制御器と、を備え、制御器が、水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、水素発生装置への原料ガスの供給量の積算値、原料ガスが水素発生装置に供給されている時間の積算値、及び水素発生装置の運転時間の積算値のうちの少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第1閾値以上になるまで、原料ガスが第1脱硫器に供給されるように、切替器を制御して、改質ガスで第2脱硫器を還元させるように構成されていてもよい。

[0020] さらに、本実施の形態1に係る水素発生装置の運転方法は、原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第1脱硫器と、硫黄成分を水素化して除去する第2脱硫器と、第1脱硫器及び第2脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄が除去された原料ガスと水とを改質触媒を用いて水素を含む改質ガスに改質する改質器と、改質器からの改質ガスの一部を第2脱硫器に供給される原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、を備える、水素発生装置の運転方法において、還元されていない触媒を有する第2脱硫器を水素発生装置に搭載させる工程と、水素発生装置を設置する工程と、水素発生装置の設置後に、原料ガスを第1脱硫器に供給し、改質ガスで第2脱硫器を還元する工程と、を備える。

[0021] 以下、本実施の形態1に係る水素発生装置、及びそれを備える燃料電池システムの一例について、図1及び図2を参照しながら説明する。

[0022] [燃料電池システムの構成]

図1は、本実施の形態1に係る水素発生装置を備える燃料電池システムの概略構成を模式的に示すブロック図である。

[0023] 図1に示すように、本実施の形態1に係る水素発生装置100を備える燃料電池システム200は、燃料電池101と酸化剤ガス供給器102を備えている。燃料電池101は、燃料ガス流路101Aと酸化剤ガス流路101Bを有している。なお、燃料電池101としては、例えば、高分子電解質形燃料電池等を用いることができる。また、本実施の形態1で用いられる燃料電池101は、一般的な燃料電池と同様に構成されているため、その詳細な説明は省略する。

[0024] 燃料電池101の燃料ガス流路101Aには、燃料ガス供給路13を介して、水素発生装置100が接続されている。また、燃料電池101の酸化剤ガス流路101Bには、酸化剤ガス供給路15を介して、酸化剤ガス供給器102が接続されている。

[0025] そして、水素発生装置100で生成された燃料ガスが、燃料ガス供給路13及び燃料ガス流路101Aを通流して、燃料電池101のアノード（図示せず）に供給される。また、酸化剤ガス供給器102から酸化剤ガスが、酸化剤ガス供給路15及び燃料電池101の酸化剤ガス流路101Bを通流して、燃料電池101のカソード（図示せず）に供給される。

[0026] 燃料電池101では、アノードに供給された燃料ガスとカソードに供給された酸化剤ガスが反応して電気と熱が発生する。なお、発生した電気は、図示されない電力調整器により、外部電力負荷（例えば、家庭の電気機器）に供給される。また、発生した熱は、図示されない熱媒体流路を通流する熱媒体が回収する。熱媒体が回収した熱は、例えば、水を加熱するのに使用することができる。

[0027] 燃料電池101で使用されなかった燃料ガス（以下、オフガス）は、燃料ガス排出路14を通流して、水素発生装置100の燃焼器12に供給され、燃焼用燃料として使用される。また、燃料電池101で使用されなかった酸化剤ガスは、酸化剤ガス排出路16を通流して、燃料電池システム200外に排出される。

[0028] [水素発生装置の構成]

次に、本実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 について、図 1 及び図 2 を参照しながら説明する。

[0029] まず、図 1 を参照しながら、水素発生装置 100 の概略構成について説明する。

[0030] 水素発生装置 100 は、第 1 脱硫器 1、第 2 脱硫器 2、改質器 3、リサイクル経路 6 を備えていて、水素発生装置 100 の設置後又はメンテナンス後に、第 2 脱硫器 2 の触媒がリサイクル経路 6 を介して供給される改質ガスと原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、原料ガスは第 1 脱硫器 1 を経由して改質器 3 に供給され、第 2 脱硫器 2 の触媒が活性化された後は、原料ガスは第 2 脱硫器 2 を経由して改質器 3 に供給されるように構成されている。

[0031] すなわち、本実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 は、水素発生装置 100 の設置前の第 2 脱硫器 2、又はメンテナンスにより、第 2 脱硫器 2 が交換された場合の第 2 脱硫器 2 は、該第 2 脱硫器 2 が有する触媒が還元されていない状態であり、水素発生装置 100、ひいては燃料電池システム 200 の運転を実行する際に、第 2 脱硫器 2 の触媒を還元するように構成されている。

[0032] 水素発生装置 100 の第 2 脱硫器 2、改質器 3、CO 除去器 4、及び燃焼器 12 の周囲には、これらの機器を囲むように、断熱材 20 が配置されている。なお、以下においては、第 2 脱硫器 2、改質器 3、CO 除去器 4、燃焼器 12、及び断熱材 20 等を水素生成器 50 という。

[0033] 改質器 3 には、原料ガス供給路 11 を介して、原料ガスが供給される。原料ガス供給路 11 の上流端には、原料ガス供給器 8 が接続されている。原料ガス供給器 8 には、原料ガス供給源である、天然ガス又は LPG 等のインフラが接続されている。

[0034] 原料ガス供給器 8 は、原料ガス供給源から、改質器 3 にその流量を調整しながら原料ガスを供給するように構成されている。原料ガス供給器 8 は、例えば、昇圧器と流量調整弁との少なくともいずれか一方により構成される。

昇圧器としては、ブースターポンプ等が例示される。

[0035] なお、原料ガス供給器 8 は、原料ガスの供給や停止、原料ガスの流量の測定、原料ガスの流量の制御等の機能の一部を有している。また、本実施の形態 1 においては、原料ガス供給器 8 は、第 1 脱硫器 1 よりも上流側に配置したが、これに限定されない。原料ガス供給器 8 は、原料ガス供給路 11 のリサイクル経路 6 の下流端が接続される部分と、第 2 脱硫器 2 が設けられている部分との間の経路に配置してもよい。さらに、原料ガスとしては、天然ガス又は L P G 等の炭化水素系燃料を使用することができる。

[0036] 原料ガス供給路 11 の途中には、第 1 脱硫器 1 と第 2 脱硫器 2 がこの順で設けられている。第 1 脱硫器 1 には、常温で硫黄化合物を除去する吸着脱硫剤が充填されている。吸着脱硫剤としては、活性炭、ゼオライト、又は金属化合物等を使用することができ、水素発生装置 100 を運転していないときの温度であっても、水素発生装置 100 を運転しているときの温度であっても、性能を発揮することができるものが用いられる。

[0037] 第 2 脱硫器 2 には、水素との反応により硫黄化合物を水素化して化学吸着する水添脱硫剤が充填されている。水添脱硫剤は、水添反応により硫化水素を生成する硫化水素生成剤と硫化水素を吸着する硫化水素吸着剤とを備える。水添脱硫剤としては、C u - Z n を主成分とした触媒が用いられ、触媒機能を発揮させるためには、還元する必要がある触媒が用いられる。

[0038] すなわち、第 2 脱硫器 2 の水添脱硫剤は、水素発生装置 100 に充填された時には空気環境下で空気中の酸素により脱硫剤の全体もしくは一部が酸化されている状態であり、水添脱硫剤としての性能を発揮するためには、水素雰囲気下で、第 2 脱硫器 2 の温度を上げて、還元処理を行うことが必要となる。

[0039] また、原料ガス供給路 11 の第 1 脱硫器 1 よりも上流側には、切替器 7 が設けられている。切替器 7 には、バイパスライン（バイパス経路）5 の上流端が接続されている。バイパスライン 5 の下流端は、原料ガス供給路 11 の第 1 脱硫器 1 よりも下流側の部分に接続されている。

- [0040] 切替器 7 は、原料ガス供給路 1 1 を通流する原料ガス等のガスの通流先を第 1 脱硫器 1 又は第 2 脱硫器 2 に切り替えるように構成されている。切替器 7 としては、三方弁が例示される。また、切替器 7 として、開閉弁を使用することができる。この場合、バイパスライン 5 の上流端は、原料ガス供給路 1 1 の第 1 脱硫器 1 よりも上流側の部分に接続されていて、バイパスライン 5 の途中と、原料ガス供給路 1 1 におけるバイパスライン 5 の上流端が接続されている部分と第 1 脱硫器 1 が設けられている部分との間の経路と、に開閉弁が設けられている。なお、原料ガス供給路 1 1 における第 1 脱硫器 1 が設けられている部分とバイパスライン 5 の下流端が接続されている部分との間の経路にも開閉弁を設けてもよい。
- [0041] さらに、原料ガス供給路 1 1 のバイパスライン 5 の下流端が接続されている部分と、第 2 脱硫器 2 が設けられている部分の間には、リサイクル経路 6 の下流端が接続されている。リサイクル経路 6 の上流端は、燃料ガス供給路 1 3 の途中に接続されている。また、リサイクル経路 6 の途中には、開閉弁 1 7 が設けられている。
- [0042] 改質器 3 は、改質触媒を有している。改質触媒としては、例えば、原料と水蒸気とから水素含有ガスを発生させる水蒸気改質反応を触媒することができれば、どのような物質を使用してもよく、Pt、Ru、Rh等の貴金属又はNi等の卑金属を使用することができる。また、改質器 3 の改質触媒としては、オートサーマル改質反応を行うことができる触媒を使用してもよい。
- [0043] 改質器 3 では、原料ガス供給器 8 から供給され、硫黄化合物（硫黄成分）が除去された原料ガスと、別途供給された水蒸気と、の改質反応により、COを含んだ水素濃度が高い改質ガスが生成される。生成された改質ガスは、CO除去器 4 に供給される。
- [0044] CO除去器 4 は、改質ガス中のCOを除去するように構成されている。CO除去器 4 としては、変成触媒（例えば、Fe-Cr又はCu-Zn等）を有する変成器、又は酸化触媒（例えば、ルテニウム系触媒）を有する選択酸化器が例示される。そして、CO除去器 4 でCOを除去された改質ガスは、

燃料ガスとして、燃料電池101に供給される。なお、CO除去器4は、メタン化触媒を有していてもよい。

[0045] 上述したように、燃料電池101で使用されなかったオフガス（燃焼用燃料）は、燃焼器12に供給される。燃焼器12は、バーナ又は燃焼触媒等で構成されている。燃焼器12では、オフガスと別途供給された空気（酸素）が燃焼して、燃焼排ガスが生成される。生成された燃焼排ガスは、燃焼排ガス経路18を通流して、燃料電池システム200外に排出される。なお、燃焼排ガスが生成されるとき熱により、第2脱硫器2、改質器3、及びCO除去器4が加熱される。また、水素発生装置100（燃料電池システム200）の起動時には、燃焼器12には、原料ガスが供給される。

[0046] 制御器9は、水素発生装置100を構成する各機器を制御する機器であれば、どのような形態であってもよい。制御器9は、マイクロプロセッサ、CPU等に例示される演算処理部と、各制御動作を実行するためのプログラムを格納した、メモリ等から構成される記憶部と、時計機能を有する計時部と、を備えている。そして、制御器9は、演算処理部が、記憶部に格納された所定の制御プログラムを読み出し、これを実行することにより、これらの情報を処理し、かつ、これらの制御を含む水素発生装置100に関する各種の制御を行う。

[0047] なお、制御器9は、単独の制御器で構成される形態だけでなく、複数の制御器が協働して水素発生装置100の制御を実行する制御器群で構成される形態であっても構わない。また、制御器9は、燃料電池システム200を構成する各機器も制御するように構成されている。さらに、制御器9は、マイクロコントロールで構成されていてもよく、MPU、PLC(Programmable Logic Controller)、論理回路等によって構成されていてもよい。

[0048] 次に、図2を参照しながら、水素発生装置100（正確には、水素生成器50）の構成をさらに詳細に説明する。

[0049] 図2は、図1に示す燃料電池システムにおける水素生成器の概略構成を示

す断面図である。

- [0050] 図2に示すように、水素生成器50は、複数の同心円状の4重管形状を有し、内側から順に、第1筒21、第2筒22、第3筒23、及び第4筒24が配置されている。なお、第4筒24は、段部を有して、上部の直径が下部の直径よりも大きくなるように形成されている。
- [0051] 第1筒21の内部には、燃焼器12が配置されている。また、第1筒21と第2筒22の間に形成される環状空間により、燃焼排ガス流路25が形成される。これにより、燃焼器12で生成された燃焼排ガスが、燃焼排ガス流路25を通流する間に、改質器3等が加熱される。
- [0052] 第2筒22と第3筒23の間に形成される環状空間の下部には、改質器3が配置されている。また、改質器3の上方の空間が、蒸発器26を構成する。蒸発器26では、水素発生装置100外から供給された水が、加熱されて水蒸気となり、水蒸気と原料ガスが混合されて、改質器3に供給される。
- [0053] 第3筒23と第4筒24の間に形成される環状空間の上部には、CO除去器4が配置されている。具体的には、変成器4aと選択酸化器4bが配置されていて、変成器4aが選択酸化器4bの下方に配置されている。また、変成器4aと選択酸化器4bの間には、選択酸化器4bに空気を供給するための空気流路27が接続されている。
- [0054] また、第4筒24の外方には、さらに同心円状の第5筒28及び第6筒29が配置されている。第5筒28と第6筒29との間に形成される環状空間には、第2脱硫器2が配置されている。第2脱硫器2には、原料ガス供給路11を構成する配管が、該第2脱硫器2を上下方向に突き抜けるように、設けられている。これにより、原料ガス供給路11を通流する原料ガスが、第2脱硫器2の下部に放出される。そして、原料ガスは、第2脱硫器2の下部から上部に向かって通流するため、第2脱硫器2内を均一に流れる。第2脱硫器2内で脱硫された原料ガスは、原料ガス供給路11を通流して、蒸発器26に供給される。
- [0055] このように構成された水素生成器50は、改質器3の温度を所定の温度（

例えば、550～700℃) にすると、第2脱硫器2及びCO除去器4の温度が、それぞれ、所定の温度(例えば、第2脱硫器2が200～300℃、変成器4aが200～320℃、及び選択酸化器4bが120～160℃)になるように、設計されている。

[0056] なお、改質器3等の加熱は、燃焼器12で生成された燃焼排ガスからの伝熱だけでなく、ヒータを改質器3等の周囲に配置して、該ヒータを作動させることにより、改質器3等の加熱を行ってもよい。

[0057] また、上述したように、第2脱硫器2における水素による還元反応は発熱反応であるため、第2脱硫器2に供給される水素量に応じて、第2脱硫器2は昇温する。一方、脱硫剤には耐熱限界(Cu-Zn触媒では300℃)が存在するため、リサイクル経路6により供給される水素量が、脱硫剤の温度が耐熱限界を超えないように、リサイクル経路6は構成されている。具体的には、例えば、リサイクル経路6の途中に、流量調整弁又はオリフィス等を設けて、リサイクル経路6を通流する燃料ガスの流量を調整する。

[0058] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

次に、図1及び図2を参照しながら、本実施の形態1に係る水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200の動作について説明する。なお、本実施の形態1に係る水素発生装置100の水素発生動作は、通常の水素発生装置の水素発生動作と同様に行われ、燃料電池システム200の発電動作は、通常の水素発生装置の水素発生動作と同様に行われるので、これらの詳細な説明は省略する。

[0059] まず、本実施の形態1に係る水素発生装置100では、第2脱硫器2の脱硫剤として、Cu-Zn触媒を使用しており、当該触媒は、還元されていない状態で水素発生装置100に搭載されている。そして、触媒を還元していない状態で、水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200は設置される。

[0060] 水素発生装置100及び燃料電池システム200の設置後、燃料電池システム200の発電運転を開始するときに、制御器9は、原料ガスが第1脱硫

器 1 を通流するように、切替器 7 を制御する。これにより、原料ガス中に含まれる硫黄化合物は、第 1 脱硫器 1 で吸着される。

- [0061] 第 1 脱硫器 1 で脱硫された原料ガスは、原料ガス供給路 1 1 を通流して、改質器 3 に供給される。改質器 3 では、原料ガスと別途供給された水蒸気との改質反応により、改質ガスが生成される。生成された改質ガスは、CO 除去器 4 に供給される。CO 除去器 4 では、改質ガス中に含まれる CO が数 ppm 程度にまで低減され、燃料ガスが生成される。
- [0062] 生成された燃料ガスは、燃料ガス供給路 1 3 を通流して、燃料電池 1 0 1 に供給される。燃料ガス供給路 1 3 を通流する燃料ガスの一部（以下、リサイクルガスという）は、リサイクル経路 6 を通流して、原料ガス供給路 1 1 を通流する原料ガスと混合されて、第 2 脱硫器 2 に供給される。
- [0063] 第 2 脱硫器 2 に供給された燃料ガス（水素ガス）は、第 2 脱硫器 2 の還元されていない Cu-Zn 触媒を還元する（活性化する）。そして、制御器 9 は、第 2 脱硫器 2 内の所定量（例えば、全量の 50% 以上、好ましくは、全量の 70% 以上）、又は全量の Cu-Zn 触媒が還元されたと判断すると、原料ガスが、バイパスライン 5 を通流して（第 1 脱硫器 1 をバイパスして）、第 2 脱硫器 2 に供給されるように、切替器 7 を制御する。
- [0064] ここで、切替器 7 による原料ガスの供給先の切り替えは、水素発生装置 1 0 0 への原料ガスの供給量の積算値、原料ガスが水素発生装置 1 0 0 に供給されている時間の積算値、及び水素発生装置の運転時間の積算値のうち少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第 1 閾値以上になったときに行ってもよい。なお、第 1 閾値は、水素発生装置 1 0 0 の運転条件に基づいて設定される。
- [0065] 例えば、水素生成器 5 0（改質器 3）で生成される燃料ガス（改質ガス）中の水素量は原料ガス流量に応じてほぼ決まるため、原料ガス供給器 8 で原料ガス流量を測定して、その積算値を把握すれば、生成ガス中の水素量が算出できる。このため、リサイクル経路 6 を流れる水素量が予測でき、第 2 脱硫器 2 に供給された水素量を把握することができる。第 2 脱硫器 2 の脱硫剤

の還元状態は供給された水素量で決まるため、供給された水素の総量を把握することで、第2脱硫器2内の触媒が十分に還元されたかどうかは判断できる。したがって、制御器9は、水素発生装置100への原料ガスの供給量の積算値が、第2脱硫器2内の触媒が十分に還元される量である、第1閾値以上となると、切替器7による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0066] また、原料ガス供給器8で原料ガスの流量を直接測定しなくても、原料ガスが流れているかどうか把握できれば、制御器9で原料ガスが流れている時間を積算することで、少なくとも原料ガスがどれくらい流れているか予測できる。このため、上記と同様に、原料ガスが水素発生装置100に供給されている時間の積算値を把握することで、第2脱硫器2に供給された水素量を把握することができる。したがって、制御器9は、原料ガスが水素発生装置100に供給されている時間の積算値が、第2脱硫器2内の触媒が十分に還元される量である、第1閾値以上となると、切替器7による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0067] さらに、原料ガスが通流している時間は、制御器9に水素発生装置100の起動指令が入力されてから、暖機運転（例えば、第2脱硫器2等をヒータで昇温する）等の時間を除くと、水素発生装置100の運転時間とほぼ同じである。また、暖機運転を行う時間の長さは、予め想定することができる。このため、暖機運転等の時間を考慮して、水素発生装置100の運転時間の積算値を把握することで、第2脱硫器2に供給された水素量を把握することができる。したがって、制御器9は、水素発生装置100の運転時間の積算値が、第2脱硫器2内の触媒が十分に還元される量である、第1閾値以上となると、切替器7による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0068] 具体的には、例えば、第2脱硫器2内のCu-Zn触媒の容量が、2Lであり、1LのCu-Zn触媒を還元するのに必要な水素ガス量が200Lであるとする。また、図1および図2に示す水素発生装置100において、原料ガスの流量が3L/minのとき、リサイクル経路6を通流するリサイクルガスの流量が300mL/minであり、リサイクルガス300mL中の

水素ガス量が200mLであるとする。

[0069] このような水素発生装置100の運転条件において、第2脱硫器2内のCu-Zn触媒を完全に還元するためには、 $400(L) / 0.2(L/min) / 60(min) = 33.3(h)$ 必要となる。

[0070] このため、原料ガスが水素発生装置100に供給されている時間の積算値の第1閾値は、33.3h(≒34h)となる。また、水素発生装置100への原料ガスの供給量の積算値の第1閾値は、 $3(L/min) \times 33.3(h) \times 60(min/h) = 5994L$ となる。

[0071] さらに、暖機運転に0.4h必要とし、34h原料ガスを供給する間に、起動及び停止を5回行ったとすると、水素発生装置100の運転時間の積算値の第1閾値は、 $34(h) + 0.4(h) \times 5 = 36h$ となる。

[0072] このように、第1閾値は、水素発生装置100の運転条件、例えば、第2脱硫器2のCu-Zn触媒の容量、原料ガス及びリサイクルガスの流量、及びリサイクルガス中の水素ガスの含有量等に基づいて、適宜設定することができる。

[0073] このように構成された、本実施の形態1に係る水素発生装置100及びそれを備える燃料電池システム200は、第2脱硫器2のCu-Zn触媒を還元せずに水素発生装置100に搭載して、水素発生装置100の設置後に、水素発生装置100の使用中にCu-Zn触媒を還元することで、設置前に触媒を還元する従来の水素発生装置及びこれを備える燃料電池システムに比して、低コスト化を図ることができる。

[0074] なお、上記の「原料ガス流量の積算値」、「原料ガスが流れている時間の積算値」、又は「運転時間の積算値」の積算は、水素発生装置が製造された後に水素発生装置として使用され始めたときからの積算値のことである。また、その積算の開始は装置を実際使用する場所に設置した後の初めての運転時から開始してもよく、実際に使用する場所に設置する前、又は設置した後に、装置の状況を確認するために行う試運転時から開始してもよい。

[0075] [変形例1]

次に、本実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の変形例について説明する。

[0076] 本実施の形態 1 における変形例 1 の水素発生装置及びこれを備える燃料電池システムは、燃料電池システムの発電量の積算値及び発電時間の積算値のうち少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第 3 閾値以上になると、原料ガスが第 2 脱硫器を経由して改質器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。なお、本変形例 1 における水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成は、実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

[0077] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

上述したように、原料ガス流量の積算値から、燃料ガス中の水素量が算出できる。そして、水素量から、燃料電池システム 200 で発電される発電量も算出することができる。したがって、制御器 9 は、燃料電池システム 200 の発電量の積算値が、第 2 脱硫器 2 内の触媒が十分に還元される量である、第 3 閾値以上となると、切替器 7 による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0078] なお、制御器 9 は、燃料電池システム 200 の発電量を、図 1 及び図 2 では図示されない電力調整器から取得してもよい。また、第 3 閾値は、第 1 閾値を基に算出することができる。

[0079] また、水素発生装置 100 の運転時間は、燃料電池システム 200 の運転時間とほぼ同じである。したがって、制御器 9 は、燃料電池システム 200 の運転時間の積算値が、第 2 脱硫器 2 内の触媒が十分に還元される量である、第 3 閾値以上となると、切替器 7 による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0080] このように構成された本変形例 1 の水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 であっても、実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 と同様の作用効果を奏する。

[0081] (実施の形態 2)

本実施の形態 2 に係る水素発生装置は、第 2 脱硫器の温度を検知する温度検知器を備え、温度検知器が検知する第 2 脱硫器の温度が、予め定められる第 1 温度以上になると、原料ガスが第 2 脱硫器を経由して改質器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。

[0082] また、本実施の形態 2 に係る水素発生装置では、原料ガスの供給先を第 1 脱硫器又は第 2 脱硫器に切り替える切替器と、制御器と、を備え、水素発生装置が、該水素発生装置の運転時に第 2 脱硫器が予め設定された第 3 温度になるように設計されており、制御器は、水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、温度検知器が検知する温度が、第 3 温度よりも高い温度である第 1 温度以上の温度を検知するまで、原料ガスが第 1 脱硫器に供給されるように、切替器を制御して、改質ガスで第 2 脱硫器を還元させるように構成されていてもよい。

[0083] さらに、本実施の形態 2 に係る水素発生装置の運転方法は、原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第 1 脱硫器と、硫黄成分を水素化して除去する第 2 脱硫器と、第 1 脱硫器及び第 2 脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄が除去された原料ガスと水とを改質触媒を用いて水素を含む改質ガスに改質する改質器と、改質器からの改質ガスの一部を第 2 脱硫器に供給される原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、第 2 脱硫器の温度を検知する温度検知器と、を備える、水素発生装置の運転方法において、水素発生装置が、該水素発生装置の運転時に第 2 脱硫器が予め設定された第 3 温度になるように設計されており、還元されていない触媒を有する第 2 脱硫器を水素発生装置に搭載させる工程と、水素発生装置を設置する工程と、水素発生装置の設置後に、温度検知器が検知する温度が、第 3 温度よりも高い温度である第 1 温度以上の温度を検知するまで、原料ガスを第 1 脱硫器に供給し、改質ガスで第 2 脱硫器を還元する工程と、を備える。

[0084] [燃料電池システムの構成]

図 3 は、本実施の形態 2 に係る水素発生装置を備える燃料電池システムの

概略構成を模式的に示すブロック図である。

[0085] 図3に示すように、本実施の形態2に係る水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200は、実施の形態1に係る100及びこれを備える燃料電池システム200と基本的構成は同じであるが、第2脱硫器2の温度を検知する温度検知器10が設けられている点が異なる。

[0086] 温度検知器10は、第2脱硫器2を構成する第5筒28又は第6筒29の表面温度、又は第2脱硫器2内のCu-Zn触媒の温度を直接検知し、検知した温度を制御器9に出力するように構成されている。温度検知器10としては、例えば、熱電対やサーミスタ等の温度センサーを用いることができる。

[0087] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

次に、図3及び図4を参照しながら、本実施の形態2に係る水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200の動作について説明する。なお、本実施の形態2に係る水素発生装置100の水素発生動作は、通常の水素発生装置の水素発生動作と同様に行われ、燃料電池システム200の発電動作は、通常の水素発生装置の発電動作と同様に行われるので、これらの詳細な説明は省略する。

[0088] 上述したように、水素発生装置100（水素生成器50）は、改質器3の温度を所定の温度（例えば、550～700℃）にすると、第2脱硫器2の温度が、200～300℃（第3温度）になるように設計されている。また、第2脱硫器2のCu-Zn触媒の還元時には、発熱して、第2脱硫器2の温度が昇温する。

[0089] ここで、図4を参照しながら、第2脱硫器2のCu-Zn触媒の還元時における、第2脱硫器2の温度状態について、説明する。

[0090] 図4は、第2脱硫器の上流、中流、及び下流のそれぞれに設置した温度検知器が検知した温度をプロットしたグラフである。なお、図4の第2温度については、後述する。

[0091] 図4においては、以下の条件での結果を示している。図2に示す水素生成

器50を用いて、第2脱硫器2の上流部分の周囲にヒータを設置し、上流の温度検知器が検知する温度が、一定値になるように、ヒータをON-OFF制御して、第2脱硫器2を加熱している。そして、燃焼器12で生成された燃焼排ガスで水素生成器50全体を加熱し、第2脱硫器2にリサイクルガスを供給して、第2脱硫器2を還元したときの各温度検知器が検知した温度をプロットしている。

[0092] 図4に示すように、第2脱硫器2内の温度は、まず、中流部分の温度が昇温し、ついで、下流部分の温度が昇温している。また、中流部分及び下流部分ともに、昇温した後、温度が低下している。

[0093] これは、リサイクルガスが供給されて、触媒が還元されるときに、還元されている箇所では反応熱が生じ、当該部分が局所的に上昇するためである。そして、触媒の還元が終了すると、水素が供給されても還元は行われなため、反応熱も生じず、温度が低下する。

[0094] また、触媒の還元が終了すると、当該部分で水素が消費されないため、下流側に十分の水素を含有するリサイクルガスが流れ、下流側部分で、触媒の還元が行われる。このため、下流側は上流側よりも遅れて昇温する。

[0095] したがって、水素発生装置100の運転時に第2脱硫器2が予め設定された第3温度（例えば、250℃）になるように設計されている場合、温度検知器10が検知する温度が、第3温度よりも高い温度である第1温度（例えば、260～280℃）以上の温度を検知したときに、第2脱硫器2のCu-Zn触媒が十分に還元されたと判断することができる。このため、制御器9は、温度検知器10が検知する温度が、第3温度よりも高い温度である第1温度以上となると、切替器7による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。

[0096] なお、第1温度は一定値（例えば、270℃）としてもよく、水素発生装置100の運転条件に基づいて設定してもよく、予め実験等により設定することができる。例えば、第2脱硫器2の周囲にヒータを配置して、第2脱硫器2の温度を所定値に保つように、ヒータを制御する場合には、第1温度は

一定値に設定されていてもよい。

- [0097] また、第2脱硫器2の温度が、水素発生装置100の運転条件によって変動する場合には、第1温度は、水素発生装置100の運転条件に基づいて設定することが好ましい。例えば、図2に示す水素生成器50を有する水素発生装置100の場合、燃焼器12で生成された燃焼排ガスからの伝熱により、改質器3の温度を所定の温度にすると、第2脱硫器2の温度が、所定の温度になるように設計されている。
- [0098] 水素発生装置100で生成する燃料ガスを増加させる場合（燃料電池システム200の発電量を増加させる場合）、水素発生装置100に供給される原料ガスの流量及び流速は大きくなる。このため、第2脱硫器2及び該第2脱硫器2内を挿通する原料ガス供給路11内の原料ガスによって、第2脱硫器2の温度が、設定されている所定の温度よりも低くなる。
- [0099] 一方、水素発生装置100で生成する燃料ガスを減少させる場合（燃料電池システム200の発電量を減少させる場合）、水素発生装置100に供給される原料ガスの流量及び流速は小さくなる。このため、第2脱硫器2の温度が、設定されている所定の温度よりも高くなる。
- [0100] したがって、燃料電池システム200を定格条件で運転し、第2脱硫器2のCu-Zn触媒を還元する場合に比して、燃料電池システム200を定格条件よりも低い、低負荷条件（例えば、定格条件の1/3の発電量）で運転する場合の方が、第1温度を定格条件の時よりも高い温度に設定することで、第2脱硫器2のCu-Zn触媒が十分に還元されたことを、より正確に判断することができる。
- [0101] 具体的には、例えば、燃料電池システム200を定格条件で運転する場合には、第1温度を240～260℃で設定し、燃料電池システム200を低負荷条件（例えば、定格条件の1/3の発電量）で運転する場合には、第1温度を270～280℃と設定してもよい。
- [0102] なお、温度検知器10は、第2脱硫器2における温度検知器10が配置されている部分よりも上流側の部分の触媒が還元されたことを検知することが

できるので、温度検知器 10 は、第 2 脱硫器 2 の下流部（下流部分）の温度を検知するように構成されていることが好ましい。ここで、第 2 脱硫器 2 の下流部は、例えば、図 2 を用いて説明すると、第 2 脱硫器 2 の上流端から（上方向に向かって）上下方向の長さ寸法の $1/2$ の部分から第 2 脱硫器 2 の下流端までの間の領域をいう。

[0103] 温度検知器 10 よりも下流側に配置されている触媒は、温度検知器 10 が第 1 温度を検知した時には、まだ還元が完了されていないが、水素発生装置 100 の運転を継続することで、第 2 脱硫器 2 にリサイクルガスが供給され、温度検知器 10 よりも下流側に配置されている触媒の還元が行われる。

[0104] このように構成された、本実施の形態 2 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 であっても、実施の形態 1 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 と同様の作用効果を奏する。

[0105] [変形例 1]

次に、本実施の形態 2 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の変形例について説明する。

[0106] 本実施の形態 2 における変形例 1 の水素発生装置は、温度検知器が検知する第 2 脱硫器の温度が、予め定められる第 1 温度以上になった後に第 1 温度より低い第 2 温度以下になると、原料ガスが第 2 脱硫器を經由して改質器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。なお、本変形例 1 における水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成は、実施の形態 2 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

[0107] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

上述したように、第 2 脱硫器 2 内の温度は、昇温した後、低下する（図 4 参照）。このため、温度検知器 10 が検知する温度が、第 1 温度以上の温度を検知した後に、該第 1 温度よりも低い温度である第 2 温度以下の温度を検知したときに、第 2 脱硫器 2 の Cu-Zn 触媒が十分に還元されたことが、

より正確に判断することができる。

[0108] ここで、「第1温度以上の温度を検知した後に、該第1温度よりも低い温度である第2温度以下の温度を検知したとき」とは、水素発生装置100の運転中（燃料電池システム200の発電運転中；水素発生装置100の燃料ガス生成中）をいい、水素発生装置100の起動処理時、又は水素発生装置100の停止時（停止処理時を含む）に温度検知器10が第2温度を検知した場合を除くものである。

[0109] したがって、制御器9は、温度検知器10が、第1温度以上の温度を検知した後に、第2温度以下の温度を検知したときに、切替器7による原料ガスの供給先の切り替えを行えばよい。なお、第2温度は、水素発生装置100の運転時における第2脱硫器2の温度であるため、第3温度以上の温度となる。

[0110] また、第2温度は一定値（例えば、240℃）としてもよく、水素発生装置100の運転条件に基づいて設定してもよく、予め実験等により設定することができる。第2脱硫器2の温度が、水素発生装置100の運転条件によって変動する場合には、第1温度と同様に、燃料電池システム200を定格条件で運転する場合に比して、燃料電池システム200を低負荷条件（例えば、定格条件の1/3の発電量）で運転する場合の方が、第2温度を高い温度に設定することで、第2脱硫器2のCu-Zn触媒が十分に還元されたことを、より正確に判断することができる。

[0111] 具体的には、例えば、燃料電池システム200を定格条件で運転する場合には、第2温度を200～230℃で設定し、燃料電池システム200を低負荷条件（例えば、定格条件の1/3の発電量）で運転する場合には、第2温度を240～250℃と設定してもよい。

[0112] このように構成された、本変形例1の水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200であっても、実施の形態2に係る水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200と同様の作用効果を奏する。

[0113] [変形例2]

本実施の形態 2 における変形例 2 の水素発生装置は、温度検知器が検知する第 2 脱硫器の温度が予め定められる第 1 温度以上になった後に、水素発生装置への原料ガスの供給量の積算値、原料ガスが水素発生装置に供給されている時間の積算値、及び水素発生装置の運転時間の積算値のうちの少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第 2 閾値以上になると、原料ガスが第 2 脱硫器を経由して改質器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。なお、本変形例 2 における水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成は、実施の形態 2 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

[0114] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

変形例 2 の水素発生装置 100 及び燃料電池システム 200 は、変形例 1 の水素発生装置 100 及び燃料電池システム 200 と基本的動作は同じであるが、温度検知器 10 が第 1 温度を検知した後の動作が異なる。具体的には、水素発生装置 100 への原料ガスの供給量の積算値、原料ガスが水素発生装置 100 に供給されている時間の積算値、及び水素発生装置 100 の運転時間の積算値のうちの少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第 2 閾値以上になると、原料ガスが第 2 脱硫器 2 を経由して改質器 3 に供給されるように構成されている。

[0115] すなわち、本変形例 2 では、温度検知器 10 が検知する温度が第 2 温度以下になるタイミングを、水素発生装置 100 への原料ガスの供給量の積算値、原料ガスが水素発生装置 100 に供給されている時間の積算値、及び水素発生装置 100 の運転時間の積算値のうちの少なくとも一つの値で判断するように構成されている。このため、第 2 閾値は、予め実験等により設定することができる。なお、第 2 閾値は、上記第 2 温度と同様に、水素発生装置 100 の運転条件に基づいて設定してもよい。

[0116] このように構成された、本変形例 2 の水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 であっても、変形例 1 の水素発生装置 100 及び

これを備える燃料電池システム 200 と同様の作用効果を奏する。

[0117] (実施の形態 3)

本実施の形態 3 に係る水素発生装置は、第 2 脱硫器の温度を検知する温度検知器と、第 1 脱硫器をバイパスして、第 2 脱硫器に原料ガスを供給するように構成されたバイパス経路と、を備え、第 2 脱硫器が活性化された後、温度検知器が検知する温度が第 1 温度よりも低い温度である第 3 温度未満であれば原料ガスを第 1 脱硫器に供給し、温度検知器の温度が第 3 温度になれば原料ガスはバイパス経路を介して第 2 脱硫器に供給されるように構成されている態様を例示するものである。なお、本実施の形態 3 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成は、実施の形態 2 に係る水素発生装置 100 及びこれを備える燃料電池システム 200 の構成と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

[0118] [水素発生装置及び燃料電池システムの動作]

上述したように、水素発生装置 100 (水素生成器 50) は、改質器 3 の温度を所定の温度にすると、第 2 脱硫器 2 の温度が、第 3 温度になるように設計されている。なお、第 3 温度は、第 2 脱硫器 2 の Cu-Zn 触媒が、原料ガス中の硫黄化合物を脱硫することができる温度領域である。

[0119] このため、第 2 脱硫器 2 が活性化された後、第 2 脱硫器 2 の温度が第 3 温度になれば、改質器 3 で改質ガス (水素ガス) が十分に生成されており、第 2 脱硫器 2 で原料ガス中の硫黄化合物を脱硫することができる。一方、第 2 脱硫器 2 の温度が、第 3 温度未満である場合、第 2 脱硫器 2 にリターンガスを供給しても、原料ガス中の硫黄化合物を脱硫することができない。

[0120] したがって、制御器 9 は、第 2 脱硫器 2 が活性化された後、第 2 脱硫器 2 の温度が第 3 温度未満である場合には、原料ガスを第 1 脱硫器 1 に供給して、該第 1 脱硫器 1 で硫黄化合物を脱硫させ、第 2 脱硫器 2 の温度が第 3 温度になると、第 2 脱硫器 2 に原料ガスが供給されるように、切替器 7 を制御する。

[0121] このように構成された、本実施の形態 3 に係る水素発生装置 100 及びこ

れを備える燃料電池システム200であっても、実施の形態2に係る水素発生装置100及びこれを備える燃料電池システム200と同様の作用効果を奏する。

[0122] 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。したがって、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形態を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の要旨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。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組合せにより種々の発明を形成できる。

産業上の利用可能性

[0123] 本発明の水素発生装置、これを備える燃料電池システム、及び水素発生装置の運転方法は、還元処理が必要な脱硫剤を使用した小型の水素発生装置において、製造時の還元処理工程を廃止することで、低コスト化を実現することができ、燃料電池の分野で有用である。

符号の説明

- [0124]
- 1 第1脱硫器
 - 2 第2脱硫器
 - 3 改質器
 - 4 CO除去器
 - 4 a 変成器
 - 4 b 選択酸化器
 - 5 バイパスライン
 - 6 リサイクル経路
 - 7 切替器
 - 8 原料ガス供給器
 - 9 制御器
 - 10 温度検知器
 - 11 原料ガス供給路

- 1 2 燃烧器
- 1 3 燃料ガス供給路
- 1 4 燃料ガス排出路
- 1 5 酸化剤ガス供給路
- 1 6 酸化剤ガス排出路
- 1 7 開閉弁
- 1 8 燃烧排ガス経路
- 2 0 断熱材
- 2 1 第1筒
- 2 2 第2筒
- 2 3 第3筒
- 2 4 第4筒
- 2 5 燃烧排ガス流路
- 2 6 蒸発器
- 2 7 空気流路
- 2 8 第5筒
- 2 9 第6筒
- 5 0 水素生成器
- 1 0 0 水素発生装置
- 1 0 1 燃料電池
- 1 0 1 A 燃料ガス流路
- 1 0 1 B 酸化剤ガス流路
- 1 0 2 酸化剤ガス供給器
- 2 0 0 燃料電池システム

請求の範囲

- [請求項1] 原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第1脱硫器と、
前記硫黄成分を水素化して除去する第2脱硫器と、
前記第1脱硫器及び前記第2脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄成分が除去された前記原料ガスから水素を含む改質ガスを生成する改質器と、
前記改質器で生成された前記改質ガスの一部を前記第2脱硫器に供給される前記原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、を備える、
水素発生装置において、
前記水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、前記第2脱硫器の触媒が前記リサイクル経路を介して供給される前記改質ガスと前記原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、前記原料ガスは前記第1脱硫器を経由して前記改質器に供給され、
前記第2脱硫器の触媒が活性化された後は、前記原料ガスが前記第2脱硫器を経由して前記改質器に供給されるように構成されている、
水素発生装置。
- [請求項2] 前記第2脱硫器の触媒が前記リサイクル経路を介して供給される前記改質ガスにより還元された場合に、前記第2脱硫器の触媒が活性化されたと判断されるように構成されている、請求項1に記載の水素発生装置。
- [請求項3] 前記水素発生装置への前記原料ガスの供給量の積算値、前記原料ガスが前記水素発生装置に供給されている時間の積算値、及び前記水素発生装置の運転時間の積算値のうちの少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第1閾値以上になると前記原料ガスが前記第2脱硫器を経由して前記改質器に供給されるように構成されている、請求項1又は2に記載の水素発生装置。
- [請求項4] 前記第2脱硫器の温度を検知する温度検知器を備え、
前記温度検知器が検知する前記第2脱硫器の温度が、予め定められ

る第1温度以上になると、前記原料ガスが前記第2脱硫器を經由して前記改質器に供給されるように構成されている、請求項1又は2に記載の水素発生装置。

[請求項5] 前記温度検知器が検知する前記第2脱硫器の温度が、予め定められる第1温度以上になった後に前記第1温度より低い第2温度以下になると、前記原料ガスが前記第2脱硫器を經由して前記改質器に供給されるように構成されている、請求項4に記載の水素発生装置。

[請求項6] 前記温度検知器が検知する前記第2脱硫器の温度が予め定められる第1温度以上になった後に、前記水素発生装置への前記原料ガスの供給量の積算値、前記原料ガスが前記水素発生装置に供給されている時間の積算値、及び前記水素発生装置の運転時間の積算値のうち少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第2閾値以上になると、前記原料ガスが前記第2脱硫器を經由して前記改質器に供給されるように構成されている、請求項4に記載の水素発生装置。

[請求項7] 前記温度検知器が、前記第2脱硫器の下流部の温度を検知するように構成されている、請求項4～6のいずれか1項に記載の水素発生装置。

[請求項8] 前記第1閾値は、前記水素発生装置の運転条件に基づいて設定される、請求項3に記載の水素発生装置。

[請求項9] 前記第1温度は、前記水素発生装置の運転条件に基づいて設定される、請求項4～6のいずれか1項に記載の水素発生装置。

[請求項10] 前記第2温度は、前記水素発生装置の運転条件に基づいて設定される、請求項5に記載の水素発生装置。

[請求項11] 前記第2閾値は、前記水素発生装置の運転条件に基づいて設定される、請求項6に記載の水素発生装置。

[請求項12] 前記第2脱硫器の温度を検知する温度検知器と、
前記第1脱硫器をバイパスして、前記第2脱硫器に前記原料ガスを供給するように構成されたバイパス経路と、を備え、

前記第2脱硫器が活性化された後、前記温度検知器が検知する温度が前記第1温度よりも低い温度である第3温度未満であれば前記原料ガスを前記第1脱硫器に供給し、前記温度検知器の温度が前記第3温度になれば前記原料ガスは前記バイパス経路を介して前記第2脱硫器に供給されるように構成されている、請求項1～10のいずれか1項に記載の水素発生装置。

[請求項13] 請求項1又は2に記載の水素発生装置を備える燃料電池システムであって、

前記燃料電池システムの発電量の積算値及び発電時間の積算値のうちの少なくとも一つの値が、それぞれ予め定められる第3閾値以上になると、前記原料ガスが前記第2脱硫器を経由して前記改質器に供給されるように構成されている、燃料電池システム。

[請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水素発生装置を備える、燃料電池システム。

[請求項15] 原料ガス中の硫黄成分を常温で除去する第1脱硫器と、
前記硫黄成分を水素化して除去する第2脱硫器と、
前記第1脱硫器及び前記第2脱硫器のうちの少なくとも一方の脱硫器で硫黄成分が除去された前記原料ガスから改質ガスを生成する改質器と、

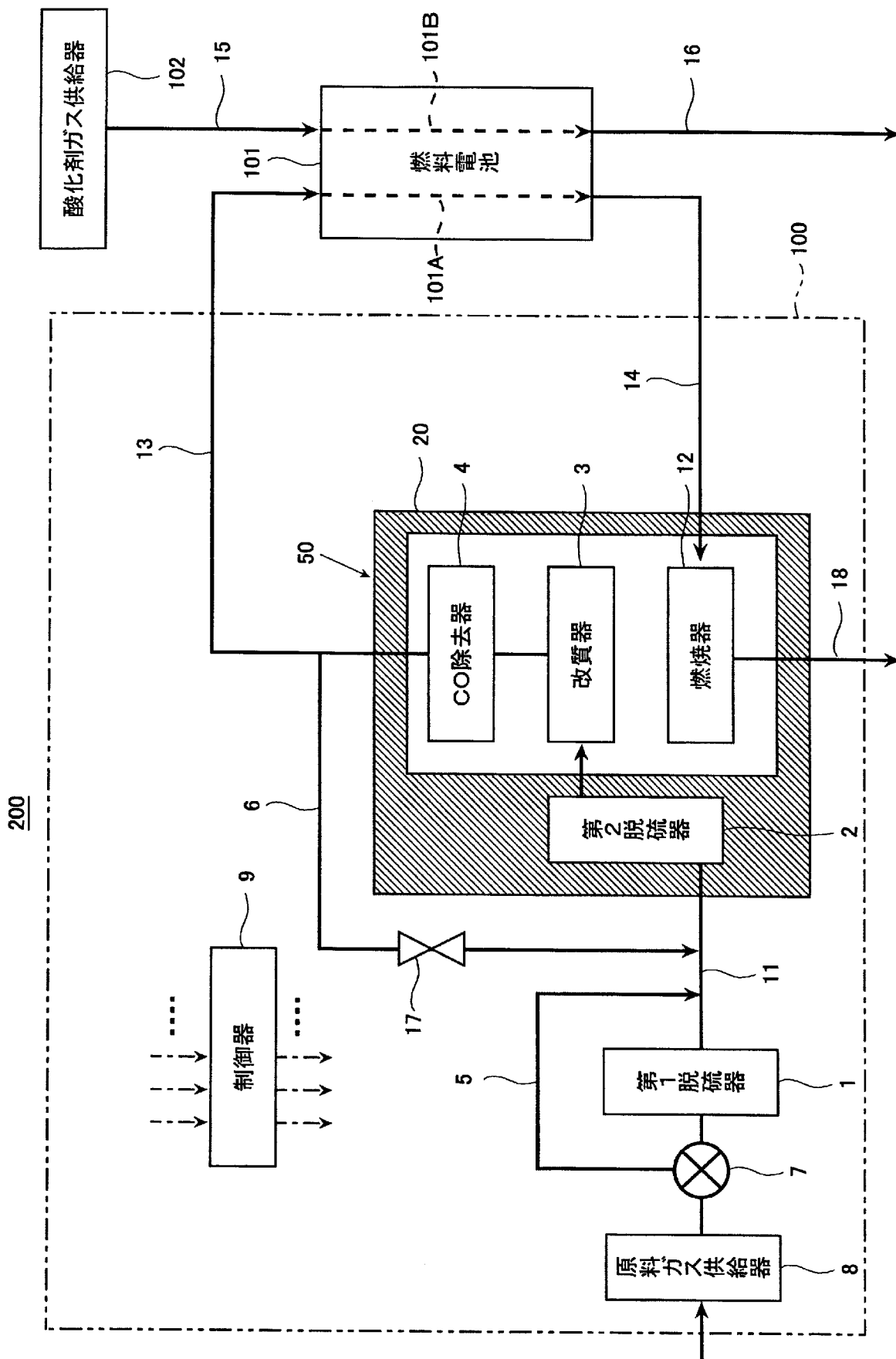
前記改質器で生成された前記改質ガスの一部を前記第2脱硫器に供給される前記原料ガスに混合するためのリサイクル経路と、を備える、水素発生装置の運転方法において、

前記水素発生装置の設置後又はメンテナンス後に、前記第2脱硫器の触媒が前記リサイクル経路を介して供給される前記改質ガスと前記原料ガスとの混合ガスにより活性化されるまでは、前記原料ガスは前記第1脱硫器を経由して前記改質器に供給され、

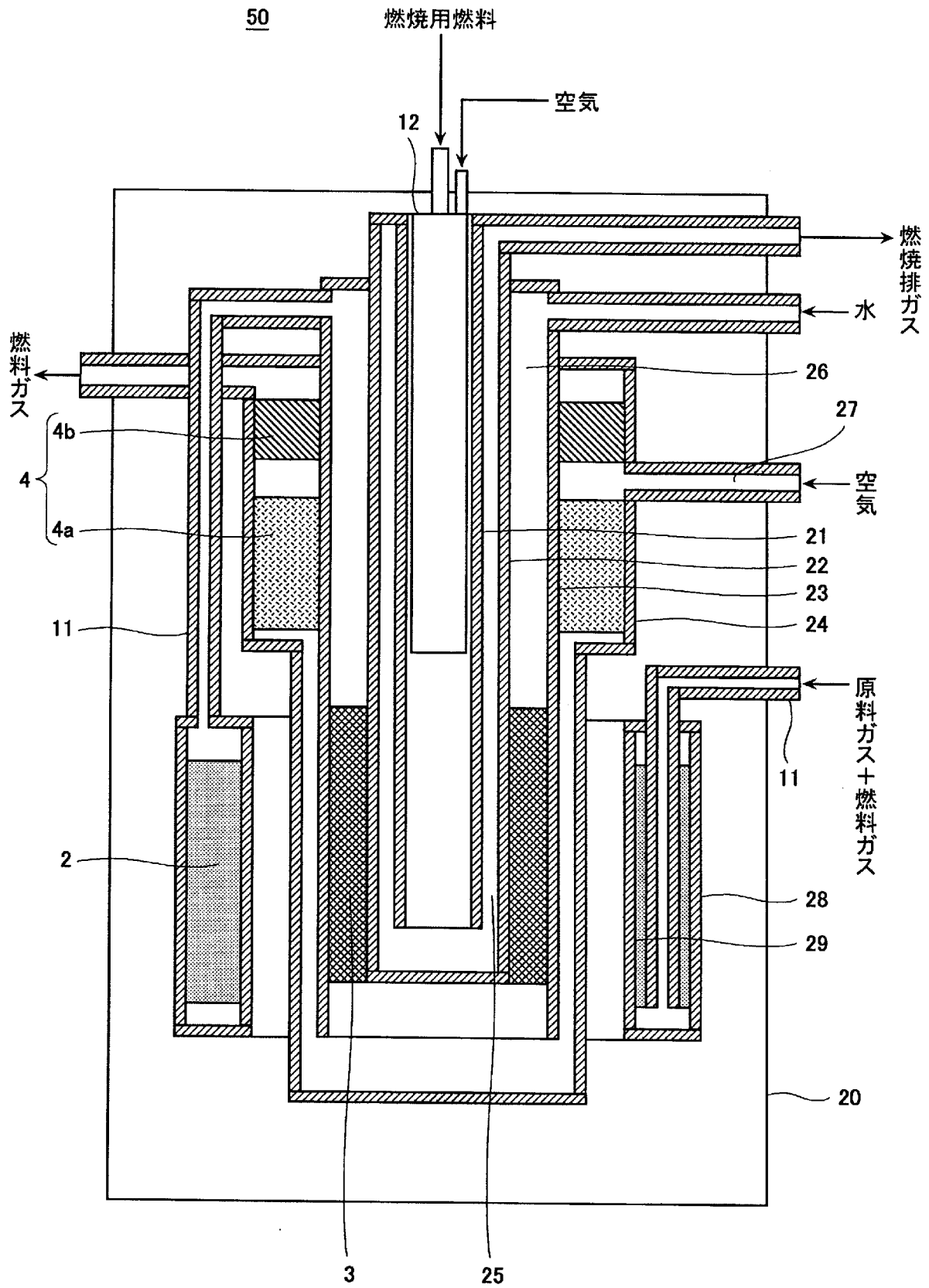
前記第2脱硫器の触媒が活性化された後は、前記原料ガスは前記第2脱硫器を経由して前記改質器に供給される、水素発生装置の運転方

法。

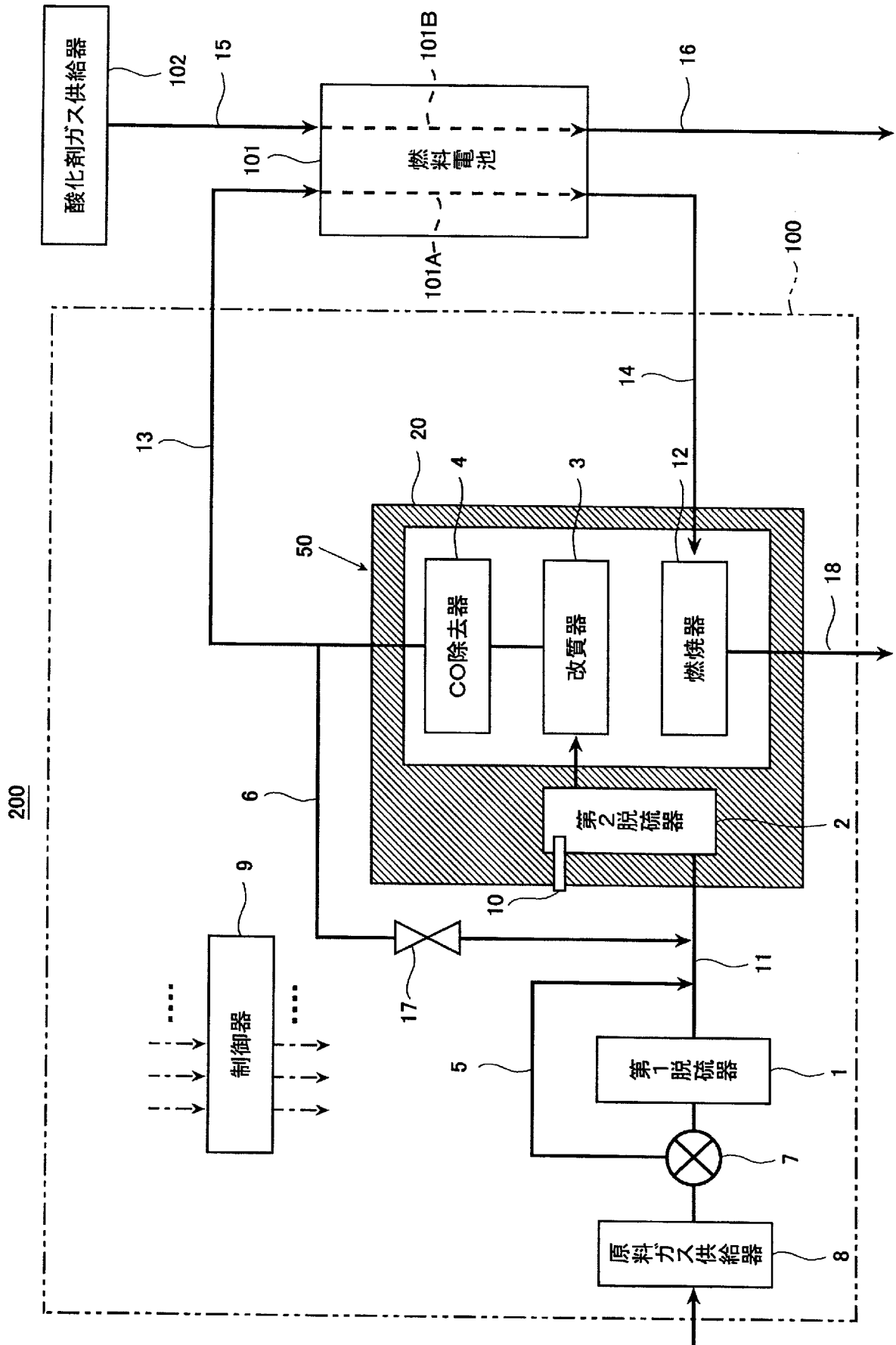
[図1]



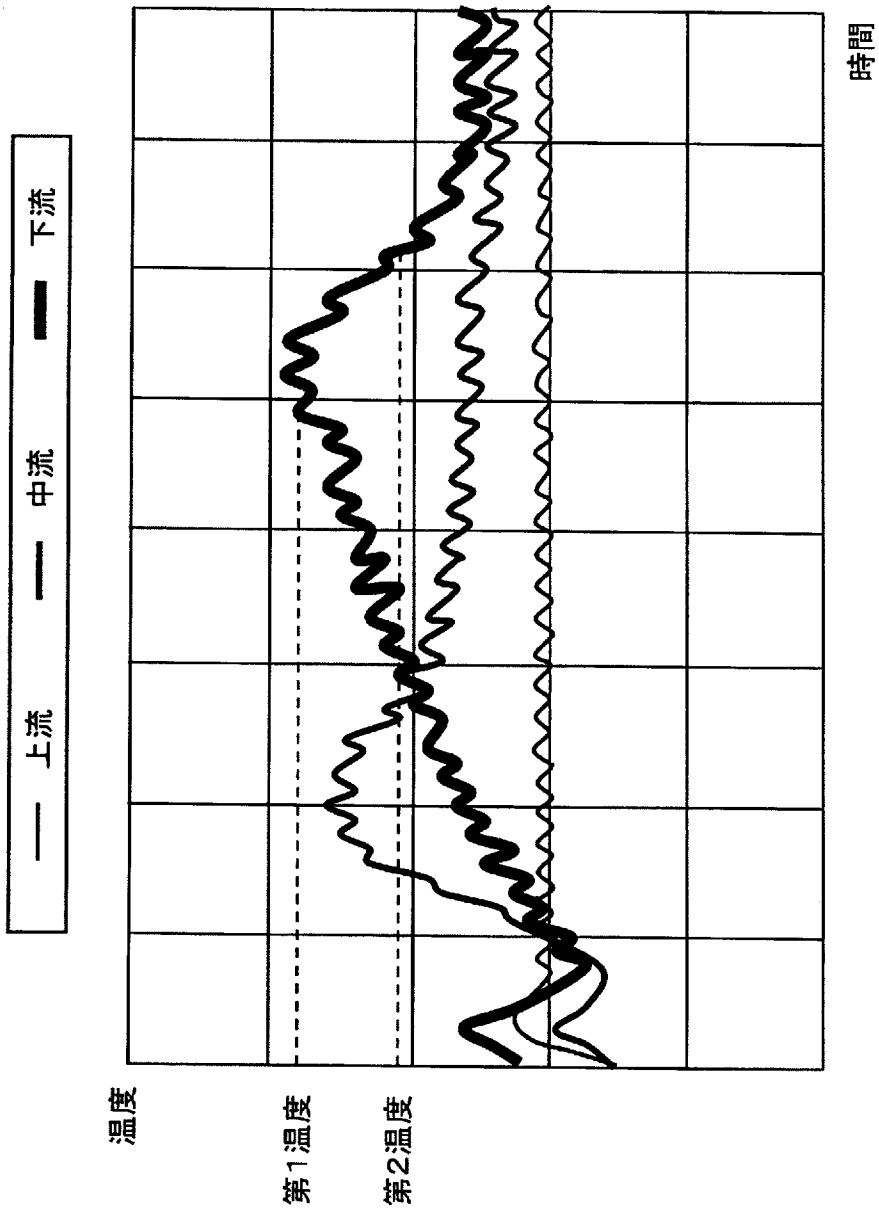
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B3/38(2006.01) i, H01M8/04(2006.01) i, H01M8/06(2006.01) i</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) <i>C01B3/38, H01M8/04, H01M8/06</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2012</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2012</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2012</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012							
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.								
Y	JP 2009-249203 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; paragraph [0011]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1, 4, 7, 9, 14, 15 2, 3, 5, 6, 8, 10-13								
A										
Y	JP 2006-092764 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1, 4, 7, 9, 14, 15								
Y	JP 2003-272691 A (Toshiba International Fuel Cells Kabushiki Kaisha), 26 September 2003 (26.09.2003), claims; fig. 1 (Family: none)	1, 4, 7, 9, 14, 15								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 05 September, 2012 (05.09.12)		Date of mailing of the international search report 18 September, 2012 (18.09.12)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003738

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 1-275697 A (Mitsubishi Electric Corp.), 06 November 1989 (06.11.1989), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2003-017109 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 17 January 2003 (17.01.2003), paragraphs [0012], [0036], [0037] & JP 2008-277308 A	1-15
A	JP 2006-008459 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2010-044885 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text (Family: none)	1-15

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, H01M8/04(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, H01M8/04, 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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								
Y A Y	JP 2009-249203 A (東京瓦斯株式会社) 2009. 10. 29, 【特許請求の範囲】, 【0011】, 【図1】 - 【図5】 (ファミリーなし) JP 2006-092764 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2006. 04. 06, 【0008】 - 【0010】 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 9, 14, 15 2, 3, 5, 6, 8, 10-13 1, 4, 7, 9, 14, 15								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 05. 09. 2012	国際調査報告の発送日 18. 09. 2012									
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) 佐藤 哲 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3947								

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
Y	JP 2003-272691 A (東芝インターナショナルフュエルセルズ株式会社) 2003. 09. 26, 【特許請求の範囲】, 【図1】 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 9, 14, 15
A	JP 1-275697 A (三菱電機株式会社) 1989. 11. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-017109 A (大阪瓦斯株式会社) 2003. 01. 17, 【0012】, 【0036】, 【0037】 & JP 2008-277308 A	1-15
A	JP 2006-008459 A (松下電器産業株式会社) 2006. 01. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-044885 A (東京瓦斯株式会社) 2010. 02. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-15