

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-206414

(P2005-206414A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int.Cl.⁷C01B 3/38
H01M 8/06
// H01M 8/04

F 1

C01B 3/38
H01M 8/06
H01M 8/06
H01M 8/04

テーマコード(参考)

4G140
5H027
K
Y

審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2004-13938 (P2004-13938)
平成16年1月22日 (2004.1.22)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355
弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667
弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 田村 佳央
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

(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

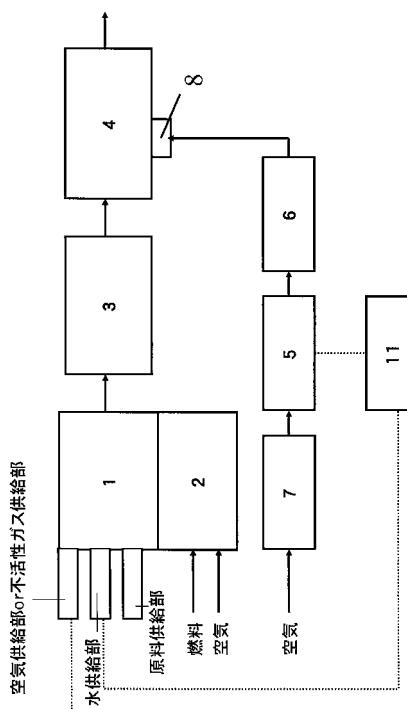
(54) 【発明の名称】水素生成装置

(57) 【要約】

【課題】水素生成装置の運転停止時に浄化部から酸化ガス供給手段の方へ水素リッチガスもしくは水蒸気を含んだガスが逆流して、可燃性ガスによる引火や爆発の危険性が生じたり、逆流したガス中に含まれる水蒸気や水の影響により酸化ガス供給経路の汚損、故障などの課題が生じる。

【解決手段】水素リッチガスを発生させる改質部1と、前記改質部1で発生した一酸化炭素を低減させる変成部3と、前記変成部3後の一酸化炭素を低減させる浄化部4と、前記浄化部4へ少なくとも酸素を含んだガスを供給する酸化ガス供給手段5とを備えた水素生成装置の運転方法であって、少なくとも水素生成装置に対してページ操作を行う間、浄化部4への酸化ガス供給手段5の動作を継続する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも炭素及び水素を含む有機化合物を含む原料を用いて水素を含有する改質ガスを生成する改質部と、

前記改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化反応により低減させる浄化部と、

前記浄化部へ酸素を含む酸化ガスを供給する酸化ガス供給手段と、前記酸化ガス供給手段の動作を制御する制御部とを備え、

前記制御部は、水素生成装置の運転停止時において、水素生成装置に対してバージ操作を行う間、酸化ガス供給手段の動作を継続することを特徴とする水素生成装置。

【請求項 2】

水蒸気を用いて水素生成装置内のガスをバージすることを特徴とする請求項 1 に記載の水素生成装置。

【請求項 3】

不活性ガスを用いて水素生成装置内のガスをバージすることを特徴とする請求項 1 に記載の水素生成装置。

【請求項 4】

酸化ガス供給手段と浄化部との間に、前記酸化ガスの流量を測定する流量測定手段を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項 5】

酸化ガスが浄化部へ供給される前に酸化ガス中の不純物を取り除く不純物除去手段を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項 6】

酸化ガスが浄化部へ導入される酸化ガス入口部の位置よりも高い位置に酸化ガス供給手段、流量測定手段、および不純物除去手段のいずれかを設置したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項 7】

酸化ガス供給手段、流量測定手段、および不純物除去手段のうち酸化ガス入口部に直結している手段を酸化ガス入口部よりも高い位置に設置したことを特徴とする請求項 6 に記載の水素生成装置。

【請求項 8】

酸化ガス入口部から酸化ガス供給手段、流量測定手段、不純物除去手段のうち酸化ガス入口部に直結している手段までの配管を常に上り勾配としたことを特徴とする請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 9】

酸化ガス入口部と酸化ガス供給手段との間に、水を除去する水除去手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される水素リッチガスを用いて発電する燃料電池とを備えたことを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水素リッチガスを生成する燃料電池用水素生成装置の運転方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

水素生成装置用の原料として、一般的に、天然ガス等の炭化水素、メタノールなどのアルコール、あるいは、ナフサ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原料を水蒸気改質することで得られる水素ガスが用いられる。このようにして得られた水素ガスには、水素の他に二酸化炭素や一酸化炭素が含有している。この一酸化炭素は、動作温度の低いリン酸型や固体高分子型燃料電池の電池電極として利用される白金系触媒

10

20

30

40

50

を被毒してしまうため、電池での十分な発電特性を得られなくなる原因となる。例えば、固体高分子型燃料電池の場合、一般的に、水素ガス中に含有する一酸化炭素濃度を20ppm以下に下げなければ電池の発電特性を低下させてしまう。そのため、水蒸気改質により水素ガスを生成する改質部の後には、変成反応により一酸化炭素濃度を低減する変成部と、選択酸化反応によりさらに一酸化炭素濃度を低減する浄化部を設けている。また、一酸化炭素を酸化させるために必要な酸化ガスを浄化部へ供給する酸化ガス供給手段が必要となる。酸化ガス供給手段としては、エアポンプを用いて空気を供給するのが一般的である。以上で述べたような水素リッチガスを生成する装置をまとめて水素生成装置と呼ばれている。

【0003】

この水素生成装置を運転停止させる際、水素生成装置内に存在する可燃性ガスを放置すると、引火による爆発の危険性があるため、可燃性ガスである水素を追い出すために、不活性ガスなどでガスバージを行なう。その時、水素生成装置内は大気に対して加圧状態であるため、圧力が低い酸化ガス供給手段の方へ水素リッチガスもしくはバージガスが逆流してくる。このようなガスの逆流が起きると、可燃性ガスによる引火や爆発の危険性が生じたり、逆流したガス中に含まれる水蒸気や水の影響により酸化ガス供給手段の異常な動きや故障が発生するなどの課題が生じる。

【0004】

この課題に対して、浄化部へ酸化ガスを供給する流路に、ガスの逆流を防止するための弁を設けていた（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平8-180895号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献記載の従来技術では、逆流防止のために逆止弁や電磁弁などの弁を水素生成装置に組み込む必要があり、水素生成装置の価格を上昇させる要因となっていた。また、逆止弁を使用した場合、逆止効果の強い弁を用いると、酸化ガス供給手段は酸化ガスを逆止弁の抵抗分だけ強い圧力で送り出さなければならず、酸化ガス供給手段での消費電力が増加してしまう。また、逆止効果の弱い弁を用いると、ガスバージにより水素生成装置内にかかる圧力によっては完全に逆流防止効果を得ることができずにガスが逆流してしまう問題があった。さらに、適度の逆止効果を有する弁を用いてガスバージ時のガスの逆流を防止した場合でも、酸化ガス入口部よりも弁、酸化ガス供給手段、流量測定手段や不純物除去手段などの方が設置位置が低いと、ガスバージ時に閉止中の弁の方へ送られた水や水蒸気が結露した水などが、弁を開けると重力に対して下方である酸化ガス供給手段、流量測定手段や不純物除去手段の方へ流れ込むために、これらの機器類が水の影響により精度低下したり、故障するなどの課題を有していた。

【0006】

本発明は、上記従来の課題を解決するもので、上記酸化ガス供給手段に逆止弁を設けずに、安全性を十分確保した水素生成装置の運転方法を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明の水素生成装置は、少なくとも炭素及び水素を含む有機化合物を含む原料を用いて水素を含有する改質ガスを生成する改質部と、前記改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化反応により低減させる浄化部と、前記浄化部へ酸素を含む酸化ガスを供給する酸化ガス供給手段と、前記酸化ガス供給手段の動作を制御する制御部とを備え、前記制御部は、水素生成装置の運転停止時ににおいて、水素生成装置に対してバージ操作を行う間、酸化ガス供給手段の動作を継続することを特徴とする水素生成装置。

【0008】

また、本発明の水素生成装置は、水蒸気を用いて水素生成装置内のガスをバージすることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

また、本発明の水素生成装置は、不活性ガスを用いて水素生成装置内のガスをバージすることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガス供給手段と浄化部との間に、前記酸化ガスの流量を測定する流量測定手段を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガスが浄化部へ供給される前に酸化ガス中の不純物を取り除く不純物除去手段を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガスが浄化部へ導入される酸化ガス入口部の位置よりも高い位置に酸化ガス供給手段、流量測定手段、および不純物除去手段のいずれかを設置したことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガス供給手段、流量測定手段、および不純物除去手段のうち酸化ガス入口部に直結している手段を酸化ガス入口部よりも高い位置に設置したことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガス入口部から酸化ガス供給手段、流量測定手段、不純物除去手段のうち酸化ガス入口部に直結している手段までの配管を常に上り勾配としたことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の水素生成装置は、酸化ガス入口部と酸化ガス供給手段との間に、水を除去する水除去手段を設けたことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の燃料電池システムは、上記本発明の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される水素リッチガスを用いて発電する燃料電池とを備えたことを特徴とする。

【 発明の効果 】**【 0 0 1 7 】**

以上のように、本発明の水素生成装置は、水素生成装置の価格、消費電力を低減しながら、水素生成装置の運転停止時における浄化部から酸化ガス供給手段へのバージガスの逆流を防ぐことが可能となり、酸化ガス供給経路の汚損・故障を防止することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】**【 0 0 1 8 】**

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【 0 0 1 9 】**(実施の形態 1)**

図1は、本発明の実施の形態1における水素生成装置の概略構成図である。

【 0 0 2 0 】

図1において、改質部1は天然ガス等の炭化水素、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分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原料と水蒸気を反応させることにより水素を含む改質ガスを生成する部分である。なお、図には記載していないが改質部1には水を気化させる気化部が備えられており、そこで水を水蒸気にして原料と反応させている。改質部1には加熱手段としての燃焼部2が備えつけられている。改質部1にて生成する改質ガスには一酸化炭素が含有しているため、これを低減するために変成部3にて一酸化炭素と水を反応させて二酸化炭素と水素に変える変成反応を行う。さらに浄化部4で一酸化炭素を酸化反応により二酸化炭素に変え、浄化部4を通った後の改質ガス中の一酸化炭素濃度を20ppm以下に低減する。

【 0 0 2 1 】

酸化ガス供給手段5は浄化部4での酸化反応に用いるための酸化ガスを供給する手段で

10

20

30

40

50

ある。酸化ガス供給手段 5 としては、上記ポンプに限定されず、酸化ガスを供給可能な公知の手段であれば構わない。また、酸化ガスとしては、本構成では空気を用いたが、酸素を含有するガスであれば構わない。例えば、酸素ポンベなどから供給しても構わない。

【 0 0 2 2 】

流量測定手段 6 は酸化ガス供給手段 5 により浄化部 4 へ供給される酸化ガスの流量を測定する手段である。この測定手段の設置場所としては、供給される酸化ガスの流量が測定できるならば、酸化ガスの流れに対して酸化ガス供給手段 5 より上流および下流のどちらでも構わない。また、流量測定手段 6 としては、本構成では空気用流量計を用いたが、供給する酸化ガスの流量を測定できる公知の手段であれば構わない。

【 0 0 2 3 】

不純物除去手段 7 は、活性炭フィルターなどにより浄化部 4 へ供給する酸化ガス中の不純物を取り除く装置である。酸化ガスに含まれている不純物としては、SO_x、NO_x、H₂S、NH₃、トルエン、ホルムアルデヒドなどの触媒被毒性物質や塵、埃などが挙げられる。これらの物質が水素生成装置内部に混入すると水素生成装置内に設置されている触媒の活性低下の原因になったり、配管つまりや機器類の故障の原因となりうる。また、水素生成装置から供給される水素リッチガス中にも不純物が混ざる恐れがあり、その水素リッチガスを使用する装置、例えば燃料電池への悪影響も考えられる。これらの悪影響を防ぐためには不純物除去手段 7 を使用する。この不純物除去手段 7 としては、本構成では活性炭フィルターを用いたが、目的とする不純物を除去できる公知の手段であればいずれの除去手段でも構わない。また、不純物除去手段 7 の設置位置は本構成では、酸化ガスの流れに対して酸化ガス供給手段 5 よりも上流側としたが、下流側であっても構わず、浄化部 4 へ供給される前に設置しておけばよい。ただし、酸化ガス供給手段 5 や流量測定手段 6 への不純物が混入した際の影響を考えた場合、不純物除去手段 7 を酸化ガス供給手段 5 や流量測定手段 6 よりも上流側に設置する方が良い。また、酸化ガス供給手段 5 により送られる酸化ガスは酸化ガス入口部 8 から浄化部 4 へ導入される。

【 0 0 2 4 】

制御部 1 1 は、酸化ガス供給手段 5 の動作を制御する制御部であり、特に、停止時に水素生成装置内をバージする際には、バージガス供給手段（本発明の実施形態では、改質器 1 への水供給手段、空気供給手段、または不活性ガス供給手段のいずれか）の動作状態を考慮して酸化ガス供給手段 5 の動作を制御する。なお、バージガス供給手段は、各流体（空気、不活性ガス、水等）の供給量調節手段に相当する。

【 0 0 2 5 】

つぎに、本実施の形態における動作を説明する。本実施の形態では不活性ガスを用いずに、水蒸気で装置内部をバージして、水素生成装置の運転を停止させる場合について述べる。水素生成装置の運転中は改質部 1 には原料と水が供給されているので、その停止時は原料の供給を停止する。そして、水の供給を継続させることで、改質部 1 内で気化した水蒸気により可燃性ガスをバージする。このようにして、バージされた可燃性ガスおよびバージガスである水蒸気は改質部 1 から変成部 3、浄化部 4 へと押し流されていく。この時、浄化部 4 内の圧力は装置外部よりも高くなっているため、バージガスは酸化ガス入口部 8 から逆流して外部へ抜け出そうとする。このような逆流を防止するために、制御部 1 1 は、少なくともガスバージ中は酸化ガス供給手段 5 を常に動作させることで、浄化部 4 の内圧よりも酸化ガス入口部 8 での圧力を高くすることができ、逆流を防止する。なお、水素生成装置の停止時に酸化ガス供給手段 5 の動作を継続した後、制御部 1 1 の指令により酸化ガス供給手段 5 の動作を停止させるタイミングは、水素生成装置内のバージ動作である水の供給が終了した直後、もしくはそれから所定時間経過後が好ましい。これにより水蒸気バージ時の可燃性ガスの酸化ガス供給手段 5 への逆流が防止でき、引火や爆発の危険性が減少する。なお、本実施の形態のように水蒸気によりバージを行う場合は、改質部 1 へ液体で供給した水が改質部 1 内の気化器により水蒸気に変わり蒸発膨張するまで時間がかかるために、水の供給を止めた後、水が蒸発し、膨張した水蒸気が浄化部 4 まで到達するまでは酸化ガス供給手段 5 は動作を継続すべきである。これは、水の供給停止と同時に酸

10

20

30

40

50

化ガス供給手段の動作を停止すると、遅れて蒸発した水蒸気が酸化ガス供給手段の方へ逆流し、酸化ガス供給手段が水により故障する恐れがあるため、このような故障を防止するためである。この停止のタイミングは、水供給手段による水の供給量や改質部1内の気化器の能力等から算出するなどして決定することが可能である。なお、水素生成装置内の圧力と水素生成装置外部の圧力がつりあうまで酸化ガス供給手段5の動作を継続させれば、酸化ガス供給手段5への水蒸気の逆流が防止でき、酸化ガス供給手段の故障防止に繋がり、更に好ましい。なお、酸化ガス供給手段5により浄化部4へ供給する酸化ガスの流量は、浄化部4内部から逆流しようとするガスの圧力以上の圧力になるよう流量となる。また、酸化ガス供給手段5にて供給する酸化ガスは浄化部4へ流入しなくとも、浄化部4内部から逆流しようとするガスと圧力がつりあうように、酸化ガス供給手段の出力を調整して、浄化部の内部の圧力よりも強い、もしくは同等になるよう加圧することで、浄化部内部からの逆流を防止することができます。なお、機器による消費電力の低減を考えた場合、酸化ガス供給手段5から供給する酸化ガス流量はなるべく小さくなるように設定した方が良い。

【0026】

このような運転方法を用いれば、浄化部4から酸化ガス供給手段5、流量測定手段6や不純物除去手段7へのガスの逆流を防止することができる。しかし、酸化ガス供給手段5を停止した後、水素生成装置が冷却され、装置内で結露した水が酸化ガス入口部8から酸化ガス供給手段5、流量測定手段6や不純物除去手段7へ流入から機器類を守るために、酸化ガス入口部8よりも高い位置に酸化ガス供給手段5、流量測定手段6や不純物除去手段7を設置することが好ましい。なお、酸化ガス供給手段5、流量測定手段6と不純物除去手段7を全て酸化ガス入口部8より高く設置する必要はなく、少なくとも酸化ガス入口部8に直結する機器を酸化ガス入口部8よりも高い位置に設置すればよい。また、酸化ガス入口部8に直結する機器だけでなく、酸化ガス入口部8から酸化ガス入口部8に直結する機器までの配管も全て酸化ガス入口部8よりも高い位置とするべきである。なお、酸化ガス入口部8から酸化ガス入口部8に直結する機器までの配管を常に上り勾配にすれば、配管途中の水溜まりを防止することができる。また、酸化ガス供給手段5を停止した後、水素生成装置内で結露した水が酸化ガス入口部8から酸化ガス供給手段5、流量測定手段6や不純物除去手段7への流入を防止する手段として、酸化ガス供給手段5、流量測定手段6、不純物除去手段7のうち酸化ガス入口部8に直結する機器と酸化ガス入口部8との間の配管に、この配管を通過しようとする水を除去する水除去手段を設けてもよい。水除去手段としては、図2に示すように吸湿剤を配管の内壁に塗布したり、また、図3に示すように配管の途中に水をトラップするなどの方法が挙げられる。なお、吸湿剤としてはシリカゲルなどが挙げられる。

【0027】

(実施の形態2)

図1を用いて本発明の第2の実施の形態における動作を説明する。本実施の形態では不活性ガスを用いず、装置内をまず、水蒸気でバージし、その後空気によりバージして、水素生成装置の運転を停止させる場合について述べる。水素生成装置の運転中は改質部1には原料と水が供給されているので、その停止時は原料の供給を停止する。そして、水の供給を継続させることで、改質部1内の気化器で気化した水蒸気により可燃性ガスをバージする。そして、改質部1内にある改質触媒が、空気供給による触媒酸化が起こりにくい温度になった時点で、水の供給を停止し水蒸気によるバージから空気によるバージに切り替える。このようにして、可燃性ガス、水蒸気は改質部1から変成部3、浄化部4へと押し流されていく。この時、浄化部4内の圧力は装置外部よりも高くなっているため、バージガスは酸化ガス入口部8へ逆流して外部へ抜け出そうとする。このような逆流を防止するために、少なくとも水蒸気や空気によるガスバージ中は、制御部11により酸化ガス供給手段5を常に動作させることで、浄化部4の内圧よりも酸化ガス入口部8での圧力を高くすることができ、逆流を防止することができる。なお、水素生成装置の停止時に、制御部11により酸化ガス供給手段5の動作を継続後、停止させるタイミングは、水素生成装置

内のページが終了した直後、つまり空気の供給を停止した直後、もしくはそれから所定時間経過後となる。なお、空気によるページが終了した後は、水素生成装置内部に水蒸気は残っていないため、消費電力の低減という点から空気ページを終了させるのと同時に酸化ガス供給手段5を停止させるのがより好ましい。その他の動作等については実施の形態1と同様であり、省略する。

【0028】

(実施の形態3)

図1を用いて実施の形態3における動作を説明する。本実施の形態3では不活性ガスを用いて、水素生成装置の運転を停止させる場合について述べる。水素生成装置の運転中は改質部1には原料と水が供給されているので、その停止時は原料と水の供給を停止し、窒素などの不活性ガスを供給して水素生成装置内の可燃性ガスをページする。このようにして、可燃性ガスは改質部1から变成部3、浄化部4へと押し流されていく。なお、不活性ガスの供給までは水が改質部1に供給されていたので、その水が改質部1内の気化器で蒸発するまでは時間を要するため、不活性ガスによるページ時には、ページガス流に水蒸気も含まれている。そのため、不活性ガスによるページ時は、浄化部4内の圧力が装置外部よりも高くなっているため、ページガスと共に水蒸気が酸化ガス入口部8へ逆流して外部へ抜け出そうとする。このような逆流を防止するために、少なくとも不活性ガスによるガスページ中は、制御部11により酸化ガス供給手段5を常に動作させることで、浄化部4の内圧よりも酸化ガス入口部8での圧力を高くすることができ、逆流を防止することができる。なお、水素生成装置の停止時に、制御部11により酸化ガス供給手段5の動作を継続し、停止させるタイミングは、水素生成装置内への不活性ガスの供給を停止した直後、もしくはそれから所定時間経過後となる。なお、不活性ガスによるページが終了した後は、水素生成装置内部に水蒸気は残っていないため、消費電力の低減という点から不活性ガスによるページを終了させるのと同時に酸化ガス供給手段5を停止させるのがより好ましい。その他の動作等については実施の形態1と同様であり、省略する。

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明の水素生成装置は、逆支弁を用いずに運転停止時における浄化部から酸化ガス供給手段へのページガスの逆流を防ぐことができるという効果を有するもので、水素生成装置だけでなくそれを用いた燃料電池システム等にも有効である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施の形態1における水素生成装置の概略構成図

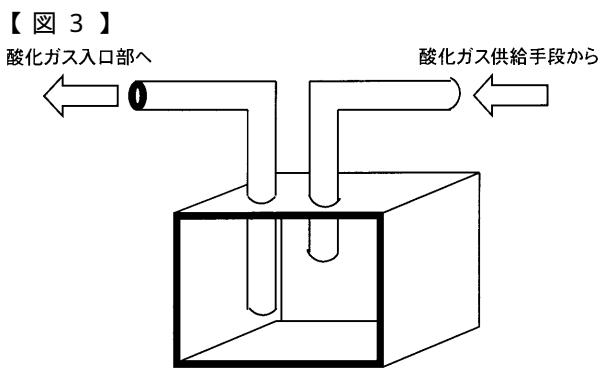
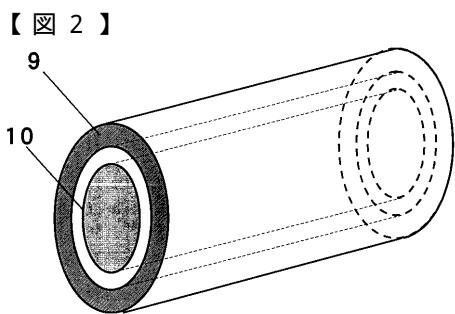
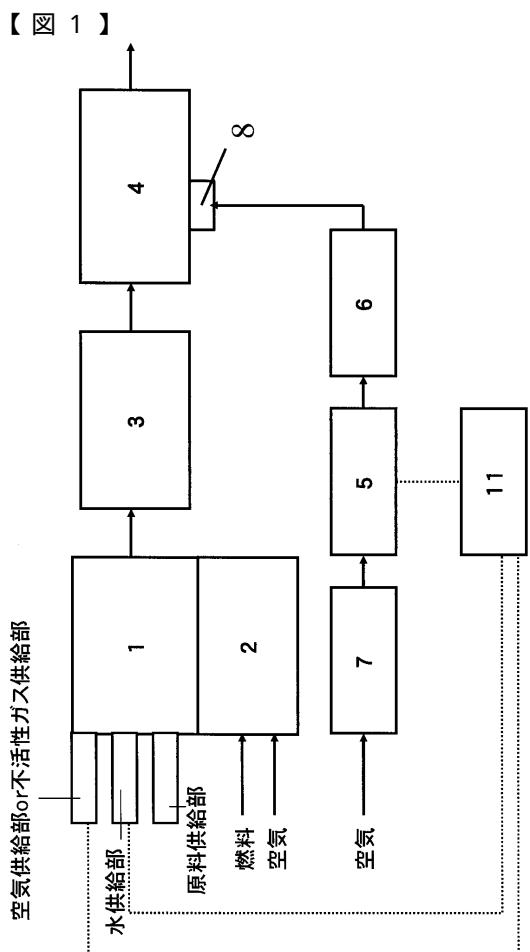
【図2】本発明の実施の形態1における酸化ガス供給配管の断面図

【図3】本発明の実施の形態1における酸化ガス供給配管の水トラップ概略構成図

【符号の説明】

【0031】

- 1 改質部
- 2 燃焼部
- 3 变成部
- 4 浄化部
- 5 酸化ガス供給手段
- 6 流量測定手段
- 7 不純物除去手段
- 8 酸化ガス入口部
- 9 酸化ガス配管断面
- 10 吸湿剤
- 11 制御部



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

F ターム(参考) 4G140 EA02 EA03 EA06 EB32 EB35 EB41 EB43

5H027 AA06 BA01 BA16 BA17 BC06 KK21 MM08 MM12