

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122579 A1

PCT

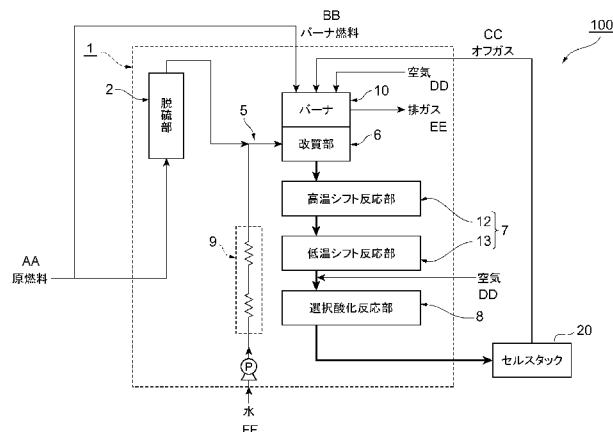
- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057686
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-078864 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX Nippon Oil & Energy Corporation) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 晃 (GOTO Akira) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 井深 丈 (IBUKA Takeshi) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: DEVICE FOR PRODUCING HYDROGEN, AND FUEL-CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素製造装置及び燃料電池システム

[図1]



AA FEED FUEL
BB BURNER FUEL
CC OFF-GAS
DD AIR
EE DISCHARGE GAS
FF WATER
2 DESULFURIZATION PART
6 REFORMING PART
8 PREFERENTIAL OXIDATION REACTION PART
10 BURNER
12 HIGH-TEMPERATURE SHIFT REACTION PART
13 LOW-TEMPERATURE SHIFT REACTION PART
20 CELL STACK

(57) Abstract: Disclosed is a device for producing hydrogen equipped with: a burner; a combustion cylinder from which a discharge gas from the burner is discharged through one end thereof; a reforming part in which a feed fuel and steam are subjected to a reforming reaction to yield a reformed gas; a discharge gas channel through which the discharge gas discharged through said end of the combustion cylinder is passed; a low-temperature shift reaction part in which the reformed gas yielded in the reforming part is subjected to a shift reaction with the aid of a catalyst to thereby reduce the concentration of carbon monoxide in the reformed gas; a temperature-measuring part which measures the temperature of the catalyst present in the low-temperature shift reaction part; a vaporization part which has been disposed cylindrically so as to surround the extended part and in which stored water is heated by ambient heat to generate steam; a preferential oxidation reaction part which has been disposed cylindrically so as to surround the vaporization part and in which the reformed gas having undergone the shift reaction in the low-temperature shift reaction part is caused to undergo a preferential oxidation reaction, thereby further lowering the carbon monoxide concentration; and a control unit which controls the amount of water to be introduced into the vaporization part. The control unit controls the amount of water to be introduced into the vaporization part, so that the temperature of the catalyst in the low-temperature shift reaction part,

which is measured by the temperature-measuring part, is a predetermined set temperature.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/122579 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素製造装置は、バーナと、バーナの排ガスを一方の側から排出する燃焼筒と、原燃料及び水蒸気を改質反応させて改質ガスを生成する改質部と、燃焼筒の一方の側から排出された排ガスを流通させる排ガス流路と、改質部で生成された改質ガスを触媒によってシフト反応させて改質ガスの一酸化炭素濃度を低下させる低温シフト反応部と、低温シフト反応部の触媒の温度を計測する温度計測部と、延在部分を囲むように筒状に設けられ、貯留された水を周囲の熱によって加熱して水蒸気を生成する蒸発部と、蒸発部を囲むように筒状に設けられ、低温シフト反応部でシフト反応させられた改質ガスを選択酸化反応させて一酸化炭素濃度を更に低下させる選択酸化反応部と、蒸発部に導入する水の導入量を制御する制御部とを備え、制御部は、温度計測部によって計測された低温シフト反応部の触媒の温度が予め設定された設定温度となるように蒸発部に導入する水の導入量を制御する。

明 細 書

発明の名称： 水素製造装置及び燃料電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、原燃料及び水蒸気を用いて、水素を含有する改質ガスを生成する水素製造装置、及びそのような水素製造装置を備える燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 上記技術分野の水素製造装置には、原燃料及び水蒸気を改質反応させて改質ガスを生成する改質部の後段に、改質ガスの一酸化炭素濃度を低下させるための低温シフト反応部及び選択酸化反応部が設けられたものがある。この水素製造装置では、バーナの燃焼排ガスにて低温シフト反応部と選択酸化反応部との触媒を加熱しており、改質部の改質触媒の温度によってバーナの燃料量とバーナの空気量を制御している。このような水素製造装置において、改質触媒が劣化して場合には改質触媒への供給熱量を増加させる必要があり、燃料電池セルスタックで用いなかった余剰改質ガスのみをバーナ燃料としている場合には、原燃料流量を増加させて余剰改質ガス量を多くすることでバーナでの燃焼量を増加し、余剰改質ガスとバーナ燃料を同時に燃焼する場合には、バーナ燃料の投入量を多くしたりする必要がある。このような場合、バーナの燃焼排ガスによって加熱されている低温シフト触媒部と選択酸化触媒部との温度が上昇するために、選択酸化反応部へ供給する空気量及び改質器に導入する水量によって、低温シフト反応部及び選択酸化反応部の触媒温度を制御している。

[0003] しかしながら、改質触媒の劣化に伴いバーナの燃焼量が増大した場合には、所定の S/C や O_2/CO による制御ではどうしても低温シフト反応部や選択酸化反応部の触媒温度に変化が生じてしまう。これにより、低温シフト反応部から導出される一酸化炭素濃度の上昇や選択酸化反応部においてメタネーション反応が起きる温度にまで昇温するといった問題があり、安定した改

質ガスの供給が困難であった。また、負荷変動時等といった水素発生装置全体の熱量が変化する過渡期にあつては、低温シフト反応部や選択酸化反応部の触媒温度が定常運転時の温度から逸脱するおそれがある。

[0004] そこで、例えば特許文献 1 に記載の水素製造装置では、改質用燃料供給量、低温シフト反応部（一酸化炭素低減部）及び改質部に供給される水蒸気の温度の少なくとも一つに基づいてスチームカーボン比（S/C）制御指示値を導出し、この S/C 制御指示値と改質燃料供給量とに基づいて導出された改質水の供給量を改質部に供給するようにポンプを制御している。これにより、この水素製造装置では、低温シフト反応部の温度が変動した場合であっても、投入される改質水の供給量が低温シフト反応部の温度の変動によって調整されるため、低温シフト反応部の触媒温度を適正に維持して安定した改質ガスの供給の実現を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 5 - 1 0 8 6 5 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このように、上記公報を始めとする水素製造装置にあつては、安定した改質ガスの供給が望まれている。

[0007] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、改質ガスを安定的に供給でき、信頼性の向上を図った水素製造装置及び燃料電池システム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

[0008] 上記課題を解決するために、水素製造装置は、原燃料及び水蒸気を用いて、水素を含有する改質ガスを生成する水素製造装置であつて、バーナと、バーナの火炎を囲むように設けられ、バーナの排ガスを一方の側から排出する燃焼筒と、燃焼筒を囲むように筒状に設けられ、原燃料及び水蒸気を改質反

応させて改質ガスを生成する改質部と、燃焼筒と改質部との間を通して改質部の他方の側で折り返され、かつ改質部の外側を通して一方の側に延在するように筒状に設けられ、燃焼筒の一方の側から排出された排ガスを流通させる排ガス流路と、排ガス流路のうち一方の側に延在する延在部分に囲まれるように筒状に設けられ、改質部で生成された改質ガスを触媒によってシフト反応させて改質ガスの一酸化炭素濃度を低下させる低温シフト反応部と、低温シフト反応部の触媒の温度を計測する温度計測部と、延在部分を囲むように筒状に設けられ、貯留された水を周囲の熱によって加熱して水蒸気を生成する蒸発部と、蒸発部を囲むように筒状に設けられ、低温シフト反応部でシフト反応させられた改質ガスを選択酸化反応させて一酸化炭素濃度を更に低下させる選択酸化反応部と、蒸発部に導入する水の導入量を制御する制御部とを備え、制御部は、温度計測部によって計測された低温シフト反応部の触媒の温度が予め設定された設定温度となるように蒸発部に導入する水の導入量を制御することを特徴とする。

[0009] この水素製造装置では、温度計測部によって計測された低温シフト反応部の触媒の温度が予め設定された温度となるように蒸発部に導入する水の導入量を制御部にて制御している。このように、低温シフト反応部の触媒の温度を蒸発部に導入する水の導入量によって予め設定された設定温度とすることで、低温シフト反応部から導出される一酸化炭素の濃度を所定値以下で維持することができる。そのため、選択酸化反応部に導入する空気量を増量するといった制御を行わなくとも、選択酸化反応部から導出される一酸化炭素濃度を所定の上限値以下とすることができる。したがって、改質ガスを安定的に供給でき、信頼性の向上を図ることができる。

[0010] また、蒸発部に導入する水の導入量によって低温シフト反応部を設定温度に維持するため、機差（触媒量、ロット）、誤差（流量計、ポンプ）及び経年劣化等によって系全体の温度及びガス組成のバランスが多少変動した場合であっても、それぞれの要因が補正されるため、ロバスト性の向上を図ることができ、その結果、信頼性、耐久性の向上を図ることができる。

- [0011] さらに、低温シフト反応部が排ガス流路の延在部分に囲まれるように筒状に設けられており、選択酸化反応部が蒸発部を介して排ガス流路の延在部分を囲むように筒状に設けられている。そのため、水素製造装置の起動時にバーナの排ガスが排ガス流路を流通させられると、排ガスの熱によって低温シフト反応部、選択酸化反応部及び蒸発部が加熱されて昇温させられる。そして、蒸発部に水が導入され、更に改質部に原燃料及び水蒸気が導入されて、改質部で改質ガスが生成されるようになると、排ガスの熱だけでなく低温シフト反応部の反応熱及び選択酸化反応部の反応熱も蒸発部に移動する。これにより、低温シフト反応部及び選択酸化反応部がそれぞれ適切な反応温度に維持される。このように、この水素製造装置によれば、起動時に低温シフト反応部及び選択酸化反応部での電気ヒータの使用が不要となるので、起動エネルギーの消費を抑制して、低温シフト反応部及び選択酸化反応部を素早く昇温させることができる。
- [0012] 制御部は、温度計測部によって計測された低温シフト反応部の触媒の温度と設定温度との間に温度差がある場合に、温度差に対して基準値に基づき設定された増加倍率で水の導入量を増加させて、低温シフト反応部の触媒の温度を設定温度にする。このような構成によれば、温度差に応じて水の増加倍率が設定されているので、低温シフト反応部の触媒温度の変動に対応して蒸発部への水の導入量を増加させることができる。したがって、低温シフト反応部の触媒の温度を設定温度で良好に維持できる。
- [0013] 増加倍率は、低温シフト反応部の触媒の温度と設定温度との温度差が大きくなるほど倍率が高くなるように設定されている。これにより、低温シフト反応部の触媒温度が高くなるほど水の導入量が増量されるため、より確実に低温シフト反応部の触媒の温度を設定温度で維持できる。なお、増加倍率には、最大値と最小値とが設定されている。
- [0014] また、制御部は、蒸発部内の水の液層の位置が選択酸化反応部よりも上部となり、且つ蒸発部の出口において水が全て気化する量となるように水の導入量を制御する。

[0015] また、燃料電池システムは、上記水素製造装置と、水素製造装置によって生成された改質ガスを用いて発電を行う燃料電池スタックと、を備えることを特徴とする。

[0016] この燃料電池システムでは、上述した水素製造装置を備えているので、改質ガスを安定的に供給でき、信頼性の向上を図ることができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、改質ガスを安定的に供給でき、信頼性の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、一実施形態に係る燃料電池システムのブロック図である。

[図2]図2は、図1の水素製造装置の端面図である。

[図3]図3は、制御マップを示す図である。

[図4]図4は、図1の水素製造装置における制御部の処理手順を示すフローチャートである。

[図5]図5は、変形例に係る制御マップを示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、好適な実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、各図において同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[0020] 図1に示されるように、水素製造装置（FPS：Fuel Processing System）1は、例えば家庭用の燃料電池システム100において水素供給源として利用されるものである。ここでの水素製造装置1は、原燃料として石油系炭化水素が用いられ、水素を含有する改質ガスをセルスタック（燃料電池スタック）20に供給する。セルスタック20は、水素製造装置1によって生成された改質ガスを用いて発電を行う。

[0021] なお、原燃料としては、アルコール類、ナフサ、バイオ燃料、軽油、液化石油ガス（LPG）、天然ガス、都市ガス、メタノール或いはブタン等を用いてもよい。また、セルスタック20としては、固体高分子形その他、種々の

ものを用いてもよい。

- [0022] 図 1 及び図 2 に示されるように、水素製造装置 1 は、脱硫部 2 と、中心軸を軸 G とする円柱状外形の本体部 3 と、を備えている。脱硫部 2 は、外部から導入された原燃料を脱硫触媒によって脱硫して硫黄分を除去し、この原燃料を後述のフィード部 5 へ供給する。本体部 3 は、フィード部 5、改質部 6、シフト反応部 7、選択酸化反応部 8 及び蒸発部 9 を備え、これらが一体で構成されている。また、水素製造装置 1 は、制御部 30 を備えている。
- [0023] フィード部 5 は、脱硫部 2 で脱硫した原燃料及び水蒸気（スチーム）を合流・混合させて混合ガス（混合流体）を生成すると共に、生成した混合ガスを拡散しつつ改質部 6 に供給する。改質部（SR : Steam Reforming）6 は、フィード部 5 により供給された混合ガスを改質触媒（改質触媒部）6 x によって水蒸気改質して改質ガスを生成し、この改質ガスをシフト反応部 7 へ供給する。
- [0024] この改質部 6 は、中心軸を軸 G とする円筒状外形を呈し、本体部 3 の上端側に設けられている。また、改質部 6 は、水蒸気改質反応が吸熱反応であるため、改質部 6 の改質触媒 6 x を加熱するための熱源としてバーナ 10 を利用している。
- [0025] バーナ 10 では、外部から原燃料がバーナ燃料として供給されて燃焼される。このバーナ 10 は、本体部 3 の上端部に設けられ軸 G を中心軸とする燃焼筒 11 に、バーナ 10 による火炎が取り囲まれるよう取り付けられている。バーナ 10 の燃焼ガスである排ガスは、排ガス流路 L1 を介して外部に排出される。なお、バーナ 10 においては、脱硫部 2 で脱硫した原燃料の一部が、バーナ燃料として供給されて燃焼される場合もある。
- [0026] シフト反応部 7 は、改質部 6 から供給された改質ガスの一酸化炭素濃度（CO 濃度）を低下させるものであり、改質ガス中の一酸化炭素を発熱反応であるシフト反応させて水素及び二酸化炭素に転換する。ここでのシフト反応部 7 は、シフト反応を 2 段階に分けて行っており、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（

H T S : High Temperature Shift) 1 2 と、高温シフト反応の温度よりも低温（例えば 1 5 0 °C ~ 3 5 0 °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（L T S : Low Temperature Shift) 1 3 と、を有している。

[0027] 高温シフト反応部 1 2 は、改質部 6 から供給された改質ガス中の一酸化炭素を高温シフト触媒 1 2 x によって高温シフト反応させ、改質ガスの C O 濃度を低下させる。高温シフト反応部 1 2 は、中心軸を軸 G とする円筒状外形を呈しており、高温シフト触媒 1 2 x が改質触媒 6 x の下端部を圍繞するよう改質部 6 の径方向外側に隣接配置されている。この高温シフト反応部 1 2 は、C O 濃度を低下させた改質ガスを低温シフト反応部 1 3 へ供給する。

[0028] 低温シフト反応部 1 3 は、高温シフト反応部 1 2 で高温シフト反応させた改質ガス中の一酸化炭素を低温シフト触媒 1 3 x によって低温シフト反応させ、改質ガスの C O 濃度を低下させる。低温シフト反応部 1 3 は、中心軸を軸 G とする円筒状外形を呈しており、本体部 3 の下端側に配設されている。この低温シフト反応部 1 3 は、C O 濃度を低下させた改質ガスを選択酸化反応部 8 へ供給する。低温シフト反応部 1 3 には、温度センサ（温度計測部）C が設けられている。温度センサ C は、低温シフト反応部 1 3 の低温シフト触媒 1 3 x の温度、より具体的には、低温シフト触媒 1 3 x の出口の温度を計測する機能を有しており、計測結果を温度情報として制御部 3 0 へ出力する。

[0029] 選択酸化反応部（P R O X : Preferential Oxidation) 8 は、低温シフト反応部 1 3 で低温シフト反応させた改質ガス中の C O 濃度を更に低下させる。これは、セルスタック 2 0 に高濃度の一酸化炭素を供給すると、セルスタック 2 0 の触媒が被毒して大きく性能低下するためである。この選択酸化反応部 8 は、具体的には、改質ガス中の一酸化炭素と外部から導入される空気とを、選択酸化触媒 8 x によって発熱反応である選択酸化反応させることで、選択的に酸化して二酸化炭素に転換する。

[0030] この選択酸化反応部 8 は、中心軸を軸 G とする円筒状外形を呈しており、

本体部 3 の下端から所定長上端側にて該本体部 3 の最外周側を構成するよう配設されている。この選択酸化反応部 8 は、CO 濃度を更に低下させた改質ガスを外部へ導出する。

[0031] 蒸発部 9 は、周囲の熱、すなわち、低温シフト反応部 13、選択酸化反応部 8 及び排ガス流路 L1 から移動させた熱（低温シフト反応部 13、選択酸化反応部 8 及び排ガスを冷却して得た熱）で、内部に貯留された水を気化させて水蒸気を生成する。蒸発部 9 は、ジャケット型のものであり、中心軸を軸 G とする円筒状を呈している。この蒸発部 9 は、生成した水蒸気をフィード部 5 に供給する。蒸発部 9 には、水供給ポンプ P が接続されている。水供給ポンプ P は、蒸発部 9 へ水を供給するポンプである。水供給ポンプ P における蒸発部 9 への水の供給量は、制御部 30 によって制御される。

[0032] なお、本実施形態においては、例えば各触媒 6x, 12x, 13x, 8x にて触媒反応を好適に行うため、次のように各部位の温度が設定されている。すなわち、改質部 6 に流入する混合ガスの温度が約 300℃～550℃とされ、改質部 6 から流出する改質ガスの温度が 550℃～800℃とされ、高温シフト反応部 12 に流入する改質ガスの温度が 400℃～600℃とされ、高温シフト反応部 12 から流出する改質ガスの温度が 300℃～500℃とされている。また、低温シフト反応部 13 に流入する改質ガスの温度が 150℃～350℃とされ、低温シフト反応部 13 から流出する改質ガスの温度が 150℃～250℃とされ、選択酸化反応部 8 に流入する改質ガスの温度が 90℃～210℃（120℃～190℃）とされている。

[0033] 制御部 30 は、低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13x の温度が予め設定された設定温度となるように、蒸発部 9 に導入される水の導入量を調整する機能を有する。制御部 30 は、温度センサ C から出力された温度情報を取得すると、この温度情報に基づいて水供給ポンプ P から蒸発部 9 に供給される水の供給量を制御する。具体的には、制御部 30 は、温度センサ C から出力された温度情報が示す低温シフト触媒 13x の温度の変化に応じて制御マップを用い、水供給ポンプ P から供給される水の供給量を制御する。

[0034] ここで、制御マップについて具体的に説明する。図3は、制御マップを示す図である。同図に示すように、制御マップMでは、基準温度Tと低温シフト触媒13xの温度T1との温度差に対して蒸発部9に供給される水の増加倍率が設定されている。より具体的には、制御マップMでは、原燃料の導入量（流量）によらず低温シフト触媒13xが目標とする基準温度（設定温度）Tが一定に設定されており、原燃料に対する水量の基準値Sを「1」として基準温度Tとの温度差が大きくなるにしたがい水の増加倍率が大きくなるように設定されている。すなわち、増加倍率は、温度差の増加に応じて倍率が高くなるように設定されており、例えば基準温度Tと低温シフト触媒13xとの温度差が「+10℃」の場合には基準値Sに対しての増加倍率が「1.1倍」、温度差が「+20℃」の場合には基準値Sに対しての増加倍率が「1.3倍」、温度差が「+30℃」の場合には基準値Sに対しての増加倍率が「1.5倍」といったように設定されている。

[0035] より具体的には、例えば低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度が「170℃」である場合には、水の増加倍率が「100%」、つまり基準値Sに対しての増加倍率が「1.0倍」に設定されており、温度が「190℃」である場合には、水の増加倍率が「100%」、つまり基準値Sに対しての増加倍率が「1.0倍」に設定されている。また、例えば低温シフト触媒13xの温度が「195℃」の場合には、水の増加倍率が「110%」、つまり基準値Sに対しての増加倍率が「1.1倍」に設定されており、温度が「240℃」である場合には、水の増加倍率が「130%」、つまり基準値Sに対しての増加倍率が「1.3倍」に設定されている。さらに、例えば低温シフト触媒13xの温度が「300℃」の場合には、水の増加率が「130%」、つまり基準値Sに対しての増加倍率が「1.3倍」に設定されている。なお、制御マップMにて設定されている増加率には最大値と最小値とが設定されており、最大値は3.0倍、最小値は1.0倍となっている。

[0036] 制御部30は、低温シフト触媒13xの温度に基づいて制御マップMを用

いて水の増加倍率を設定し、この増加倍率に応じて水供給ポンプPの水量を調整する。これにより、蒸発部9に供給される水の量が増加されるため、低温シフト反応部13では、低温シフト触媒13xの出口の温度が所定範囲内の基準温度Tに維持される。さらに、蒸発部9には水面WFを検出するセンサ（図示しない）が設けられており、制御部30は、低温シフト触媒13xの温度が基準温度Tからずれた場合でも、上記の最大値、最初値に関わらず、蒸発部9の液層の位置が選択酸化反応部8よりも上部となり、且つ蒸発部9の出口において水が全て気化、すなわち水が完全に蒸発する量となるよう導入量の範囲を制限するように、水供給ポンプPを制御する。

[0037] 次に、上述したバーナ10、燃焼筒11、排ガス流路L1、改質部6、高温シフト反応部12、低温シフト反応部13、選択酸化反応部8、蒸発部9の配置関係について、より詳細に説明する。

[0038] 図2に示されるように、燃焼筒11は、バーナ10の火炎を囲むようにバーナ10の下端部に設けられている。燃焼筒11は、バーナ10の燃焼ガスである排ガスを下側（一方の側）から排出する。改質部6は、燃焼筒11を囲むように筒状（ここでは、上述したように中心軸を軸Gとする円筒状外形）に設けられている。排ガス流路L1は、燃焼筒11の下側から燃焼筒11と改質部6との間を通過して改質部6の上側（他方の側）で折り返され、かつ改質部6の外側を通過して下側に延在するように筒状に設けられている。高温シフト反応部12は、改質部6を囲み、かつ排ガス流路L1のうち改質部の外側を通過する部分L1aに囲まれるように筒状に設けられている。

[0039] 低温シフト反応部13は、排ガス流路L1のうち下側に延在する部分（延在部分）L1bに囲まれるように筒状に設けられている。換言すれば、低温シフト反応部13は、排ガス流路L1の部分L1bの内側（ここでは、径方向内側）において部分L1bに沿うように筒状に設けられている。蒸発部9は、排ガス流路L1の部分L1bを囲むように筒状に設けられている。選択酸化反応部8は、蒸発部9を囲むように筒状に設けられている。換言すれば、選択酸化反応部8は、排ガス流路L1の部分L1bの外側（ここでは、径

方向外側）において部分Ｌ１ｂに沿うように筒状に設けられている。

[0040] なお、低温シフト反応部１３を排ガス流路Ｌ１の部分Ｌ１ｂの内側に配置し、選択酸化反応部８を排ガス流路Ｌ１の部分Ｌ１ｂの外側に配置することで、選択酸化反応部８の放熱を促進させることができる。また、選択酸化反応部８の選択酸化触媒８ｘは、低温シフト反応部１３の低温シフト触媒１３ｘよりも通常少量となるため、前述の配置構成は、水素製造装置１の大型化を抑制する。

[0041] 低温シフト反応部１３の上端部（他方の側の端部）は、選択酸化反応部８の上端部よりも上側に位置している。蒸発部９の上端部は、高温シフト反応部１２の下端部（一方の側の端部）の外側に位置している。そして、改質部６で改質ガスが生成されているときは、蒸発部９に貯留された水の水面ＷＦは、低温シフト反応部１３の上端部及び選択酸化反応部８の上端部よりも上側に位置するように調整される。

[0042] なお、フィード部５は、燃焼筒１１の下側において燃焼筒１１に対向する位置から改質部６の下端部に至っている。改質部６で生成された改質ガスを流通させる改質ガス流路Ｌ２は、改質部６の上端部の外側から、高温シフト反応部１２及び低温シフト反応部１３を上側から下側へと通り、更に選択酸化反応部８を下側から上側へと通ってセルスタック２０に至っている。

[0043] また、蒸発部９に導入される水を流通させる水流路Ｌ３は、改質ガス流路Ｌ２のうち選択酸化反応部８の下流側の部分に設けられた予熱部１５を通して、蒸発部９の下端部に至っている。予熱部１５は、蒸発部９に導入される水を、選択酸化反応部８から導出された改質ガスの熱によって予熱する。蒸発部９で生成された水蒸気を流通させる水蒸气流路Ｌ４は、蒸発部９の上端部から、原燃料を流通させる原燃料流路Ｌ５に合流してフィード部５に至っている。

[0044] 上述の構成を有する水素製造装置１では、制御部３０において以下の制御を実行することで、選択酸化反応部８から導出されるＣＯ濃度を所定の上限值（例えば１０ｐｐｍ）以下としている。すなわち、水素製造装置１では、

低温シフト触媒 13 x の温度に応じて所定の制御マップ M を用い、低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13 x の温度を所定温度以下とするために蒸発部 9 への水の供給量を変更することで、選択酸化反応部 8 から導出される CO 濃度を所定範囲内とする。

[0045] 具体的な制御部 30 の制御方法について、図 4 を参照しながら説明する。

図 4 は、制御部の処理手順を示すフローチャートである。

[0046] 図 4 に示すように、まず温度センサ C によって計測された低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13 x の温度情報が取得される（ステップ S01）。低温シフト触媒 13 x の温度情報が取得されると、この取得された低温シフト触媒 13 x の温度情報が示す温度 T1 と基準温度 T との温度差が求められる（ステップ S02）。

[0047] そして、制御マップ M に基づいて、基準温度 T からの温度差に対応する水（プロセス水）の増加倍率が設定される（ステップ S03）。具体的には、図 3 に示すように、例えば温度差が「15℃」である場合には、水の増加倍率が「1.2 倍」に設定される。その後、設定された増加率に応じて水供給ポンプ P が制御される（ステップ S04）。これにより、低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13 x の温度が所定の範囲内に設定され、これに伴い選択酸化反応部 8 から導出される CO 濃度が所定値に維持される。

[0048] 以上説明したように、燃料電池システム 100 の水素製造装置 1 では、蒸発部 9 に導入する水の導入量を制御する制御部 30 によって、低温シフト触媒 13 x の温度を計測する温度センサ C によって計測された低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13 x の温度が予め設定された基準温度 T となるように水供給ポンプ P が蒸発部 9 に導入する水の導入量を制御している。このように、低温シフト反応部 13 の低温シフト触媒 13 x の温度を蒸発部 9 に導入する水の導入量によって予め設定された基準温度 T とすることで、低温シフト反応部 13 から導出される CO 濃度を所定値以下で維持することができる。そのため、選択酸化反応部 8 に導入する空気量を増量するといった制御を行わなくとも、選択酸化反応部 8 から導出される CO 濃度を所定の上限

値以下とすることができる。したがって、改質ガスを安定的に供給でき、信頼性の向上を図ることができる。

[0049] また、蒸発部 9 に導入する水の導入量によって低温シフト反応部 13 を基準温度 T に維持するため、機差（触媒量、ロット）、誤差（流量計、ポンプ）及び経年劣化等によって系全体の温度及びガス組成のバランスが多少変動した場合であっても、それぞれの要因が補正されるため、ロバスト性の向上を図ることができ、その結果、信頼性、耐久性の向上を図ることができる。

[0050] また、低温シフト反応部 13 が排ガス流路 L1 の部分 L1b に囲まれるように筒状に設けられており、選択酸化反応部 8 が蒸発部 9 を介して排ガス流路 L1 の部分 L1b を囲むように筒状に設けられている。そのため、水素製造装置 1 の起動時にバーナ 10 の燃焼ガスである排ガスが排ガス流路 L1 を流通させられると、排ガスの熱によって、改質部 6 及び高温シフト反応部 12 だけでなく、低温シフト反応部 13、選択酸化反応部 8 及び蒸発部 9 も加熱されて昇温させられる。その後、蒸発部 9 に水が導入されると、加熱水蒸気の熱によって、改質部 6、各シフト反応部 12、13 及び選択酸化反応部 8 が更に加熱されて昇温させられる。これにより、改質部 6、各シフト反応部 12、13 及び選択酸化反応部 8 がそれぞれ適切な反応温度に昇温させられる。そして、蒸発部 9 で生成された水蒸気と共に原燃料が改質部 6 に導入され、選択酸化反応部 8 に空気が導入されると、一酸化炭素濃度が低下させられた改質ガスが生成され始める。このとき、排ガス流路 L1 の部分 L1b では、排ガスの熱だけでなく低温シフト反応部 13 の反応熱及び選択酸化反応部 8 の反応熱も蒸発部 9 に移動する。これにより、低温シフト反応部 13 及び選択酸化反応部 8 がそれぞれ適切な反応温度に維持される。このように、水素製造装置 1 及びその起動方法によれば、起動時に低温シフト反応部 13 及び選択酸化反応部 8 での電気ヒータの使用が不要となるので、起動エネルギーの消費を抑制して、低温シフト反応部 13 及び選択酸化反応部 8 を素早く昇温させることができる。

[0051] また、制御部 30 は、温度センサ C によって計測された低温シフト反応部

13の低温シフト触媒13xの温度T1と基準温度Tとの間に温度差がある場合に、温度差に対して基準値Sに基づき設定された増加倍率で蒸発部9に導入する水の導入量を増加させて、低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度を基準温度Tにする。このような構成によれば、低温シフト触媒13xと基準温度Tとの温度差に応じて水の増加倍率が設定されているので、低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度の変動に対応して蒸発部9への水の導入量を増加させることができる。したがって、低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度を基準温度Tで維持できる。

[0052] また、増加倍率は、低温シフト反応部の触媒の温度と設定温度との温度差が大きくなるほど倍率が高くなるように設定されている。これにより、低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度が高くなるほど水供給ポンプから供給される水の量が増量されるため、より確実に低温シフト反応部13の低温シフト触媒13xの温度を基準温度Tで維持できる。

[0053] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、制御マップMにおいて、原燃料の導入量によらず低温シフト触媒13xの目標温度（基準温度T）が一定の場合を例示したが、原燃料の導入量に応じて低温シフト触媒13xの目標温度が変更されてもよい。具体的には、図5を参照しながら説明する。図5は、他の変形例に係る制御マップを示す図である。

[0054] 図5に示すように、制御マップMAでは、原燃料の導入量と低温シフト触媒13xの温度の変動に応じて水の増加倍率が設定されており、原燃料の増加に伴い低温シフト触媒13xの目標温度が低下するように設定されている。制御マップMAでは、基準となる低温シフト触媒13xの目標温度（目標値）Gが設定されており、この目標温度Gでは、水の増加倍率が1.0倍に設定されている。そして、制御マップMAでは、この目標温度Gの水の増加倍率を基準として、例えば低温シフト触媒13xの温度が目標温度Gに対して「+10℃」である場合には、水の増加倍率が「1.1倍」に設定されており、低温シフト触媒13xの温度が目標温度Gに対して「+20℃」である

場合には、水の増加倍率が「1.3倍」に設定されており、低温シフト触媒13xの温度が目標温度Gに対して「+30℃」である場合には、水の増加倍率が「1.5倍」に設定されている。

[0055] 制御部30は、上記制御マップMAを用い、蒸発部9に導入する水の増加倍率を設定し、水供給ポンプPを制御する。これにより、蒸発部9に供給される水の量が増加されるため、低温シフト反応部13では、低温シフト触媒13xの出口の温度が所定範囲内の目標温度Gに維持される。

[0056] また、上記実施形態では、水素製造装置は、改質ガス中の一酸化炭素をシフト反応させるものとして高温シフト反応部及び低温シフト反応部を備えているが、低温シフト反応部のみを備えるものであってもよい。

[0057] また、水素製造装置の改質部は、水蒸気改質反応を利用するものに限定されず、原燃料及び水蒸気を用いて改質ガスを生成するものであれば、他の改質反応を利用するものであってもよい。また、水素製造装置の配置構成については、上記水素製造装置1を上下反転したような配置構成（例えば、バーナ10が下部に設置されて構成された水素製造装置）としてもよい。また、水素製造装置は、脱硫器を備えない場合もある。

[0058] ちなみに、上記の「筒状」とは、略円筒状だけでなく、略多角筒状を含むものである。また、略円筒状及び略多角筒状とは、円筒状及び多角筒状に概略等しいものや、円筒状及び多角筒状の部分を少なくとも含むもの等の広義の円筒状及び多角筒状を意味している。また、上記実施形態は、好ましいとして、中心軸を軸Gとする同軸構成とされているが、本発明は、略同軸又は軸Gに沿った構成とされていてもよい。

符号の説明

[0059] 1…水素製造装置、6…改質部、8…選択酸化反応部、9…蒸発部、10…バーナ、11…燃焼筒、13…低温シフト反応部、15…予熱部、20…セルスタック（燃料電池スタック）、30…制御部、100…燃料電池システム、C…温度センサ（温度計測部）、L1…排ガス流路、L1a…部分、L1b…部分（延在部分）。

請求の範囲

[請求項1]

原燃料及び水蒸気を用いて、水素を含有する改質ガスを生成する水素製造装置であって、

バーナと、

前記バーナの火炎を囲むように設けられ、前記バーナの排ガスを一方の側から排出する燃焼筒と、

前記燃焼筒を囲むように筒状に設けられ、前記原燃料及び前記水蒸気を改質反応させて前記改質ガスを生成する改質部と、

前記燃焼筒と前記改質部との間を通して前記改質部の他方の側で折り返され、かつ前記改質部の外側を通して一方の側に延在するように筒状に設けられ、前記燃焼筒の一方の側から排出された前記排ガスを流通させる排ガス流路と、

前記排ガス流路のうち一方の側に延在する延在部分に囲まれるように筒状に設けられ、前記改質部で生成された前記改質ガスを触媒によってシフト反応させて前記改質ガスの一酸化炭素濃度を低下させる低温シフト反応部と、

前記低温シフト反応部の前記触媒の温度を計測する温度計測部と、

前記延在部分を囲むように筒状に設けられ、貯留された水を周囲の熱によって加熱して前記水蒸気を生成する蒸発部と、

前記蒸発部を囲むように筒状に設けられ、前記低温シフト反応部でシフト反応させられた前記改質ガスを選択酸化反応させて前記一酸化炭素濃度を更に低下させる選択酸化反応部と、

前記蒸発部に導入する前記水の導入量を制御する制御部とを備え、

前記制御部は、前記温度計測部によって計測された前記低温シフト反応部の前記触媒の温度が予め設定された設定温度となるように前記蒸発部に導入する前記水の導入量を制御することを特徴とする水素製造装置。

[請求項2]

前記制御部は、前記温度計測部によって計測された前記低温シフト

反応部の前記触媒の温度と前記設定温度との間に温度差がある場合に、当該温度差に対して基準値に基づき設定された増加倍率で前記水の導入量を増加させて、前記低温シフト反応部の前記触媒の温度を前記設定温度にすることを特徴とする請求項 1 記載の水素製造装置。

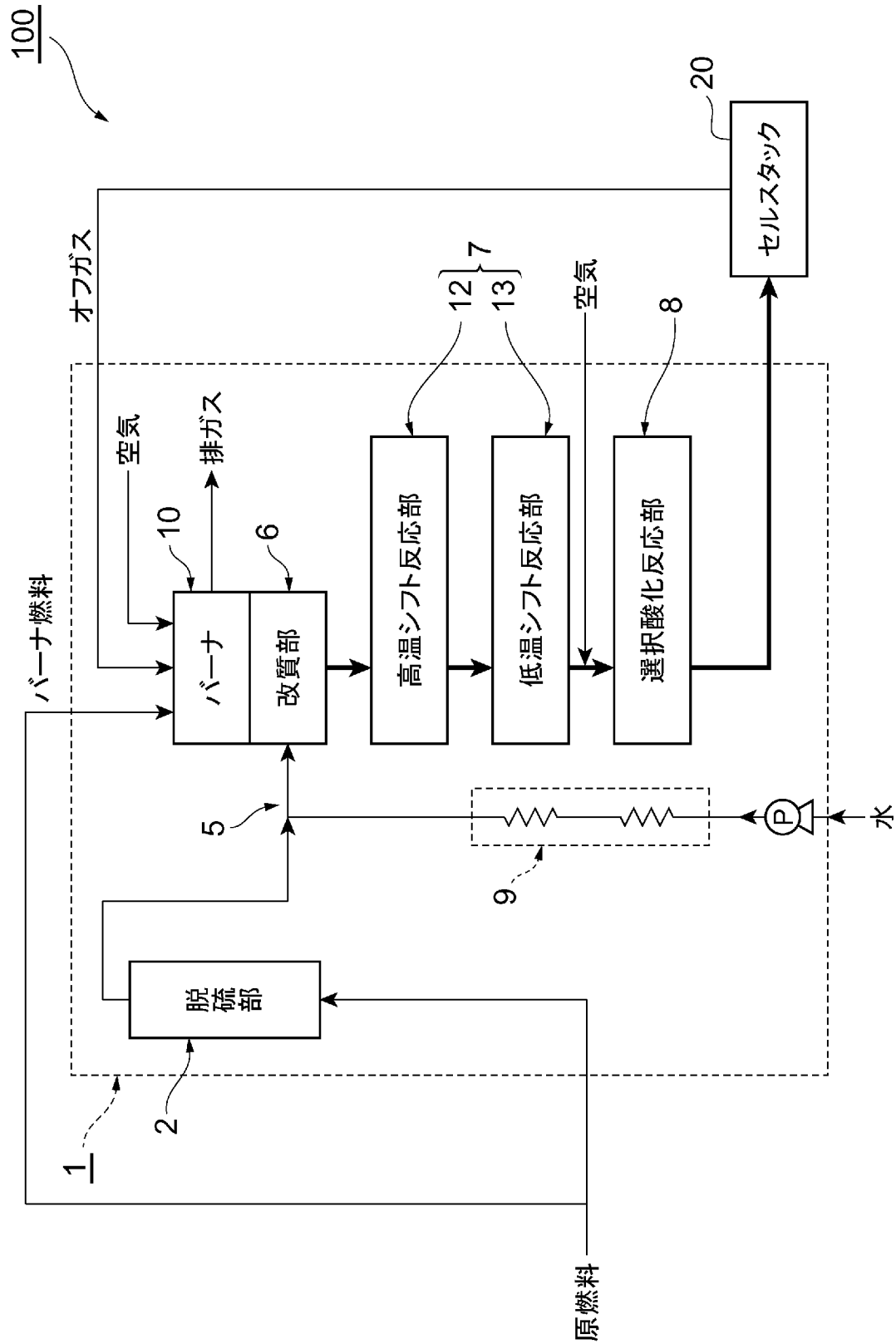
[請求項3] 前記増加倍率は、前記低温シフト反応部の温度と前記設定温度との温度差が大きくなるほど倍率が高くなるように設定されていることを特徴とする請求項 2 記載の水素製造装置。

[請求項4] 前記増加倍率には、最大値と最小値とが設定されていることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の水素製造装置。

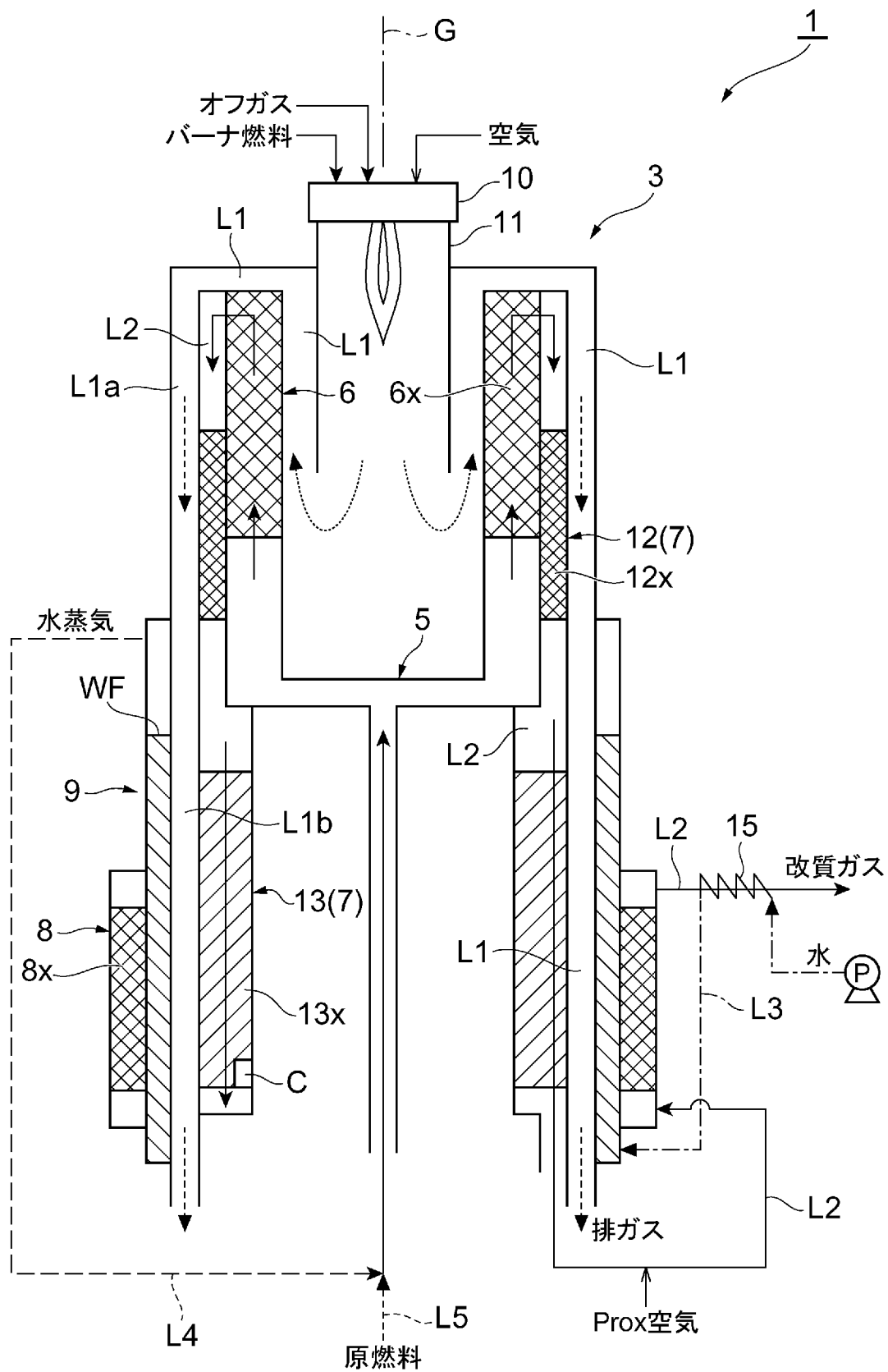
[請求項5] 前記制御部は、前記蒸発部内の水の液層の位置が前記選択酸化反応部よりも上部となり、且つ前記蒸発部の出口において水が全て気化する量となるように前記水の導入量を制御することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項記載の水素製造装置。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項記載の水素製造装置と、
前記水素製造装置によって生成された前記改質ガスを用いて発電を行う燃料電池スタックと、を備えることを特徴とする燃料電池システム。

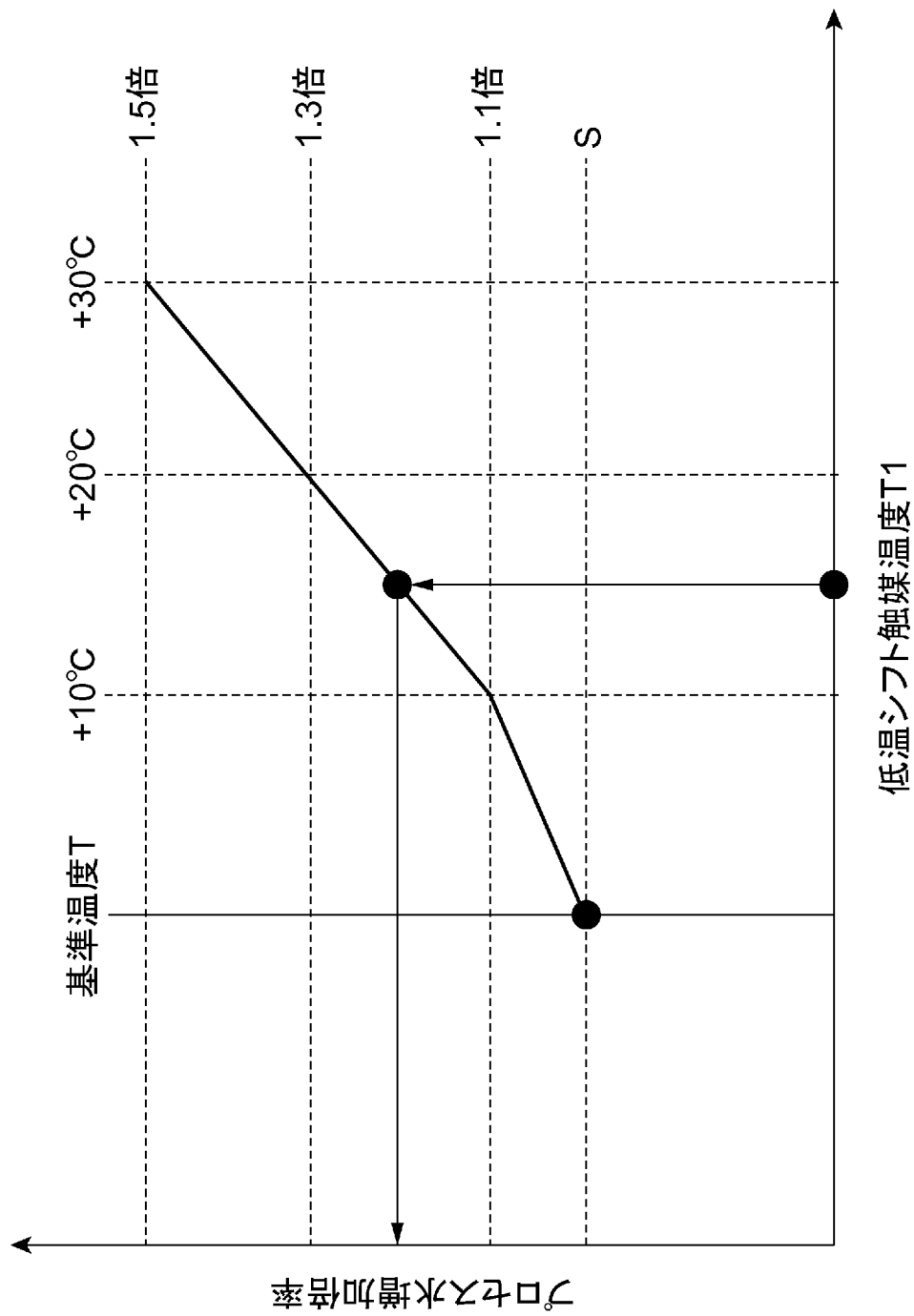
[図1]



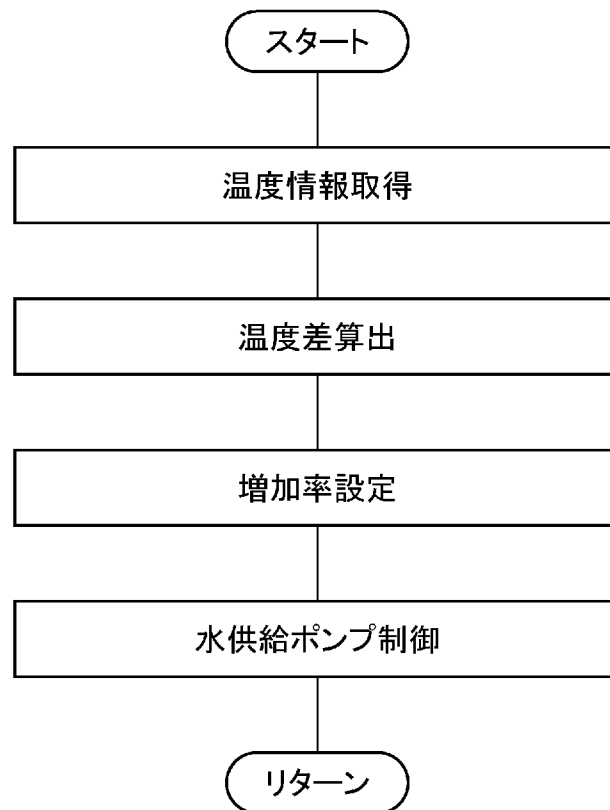
[図2]



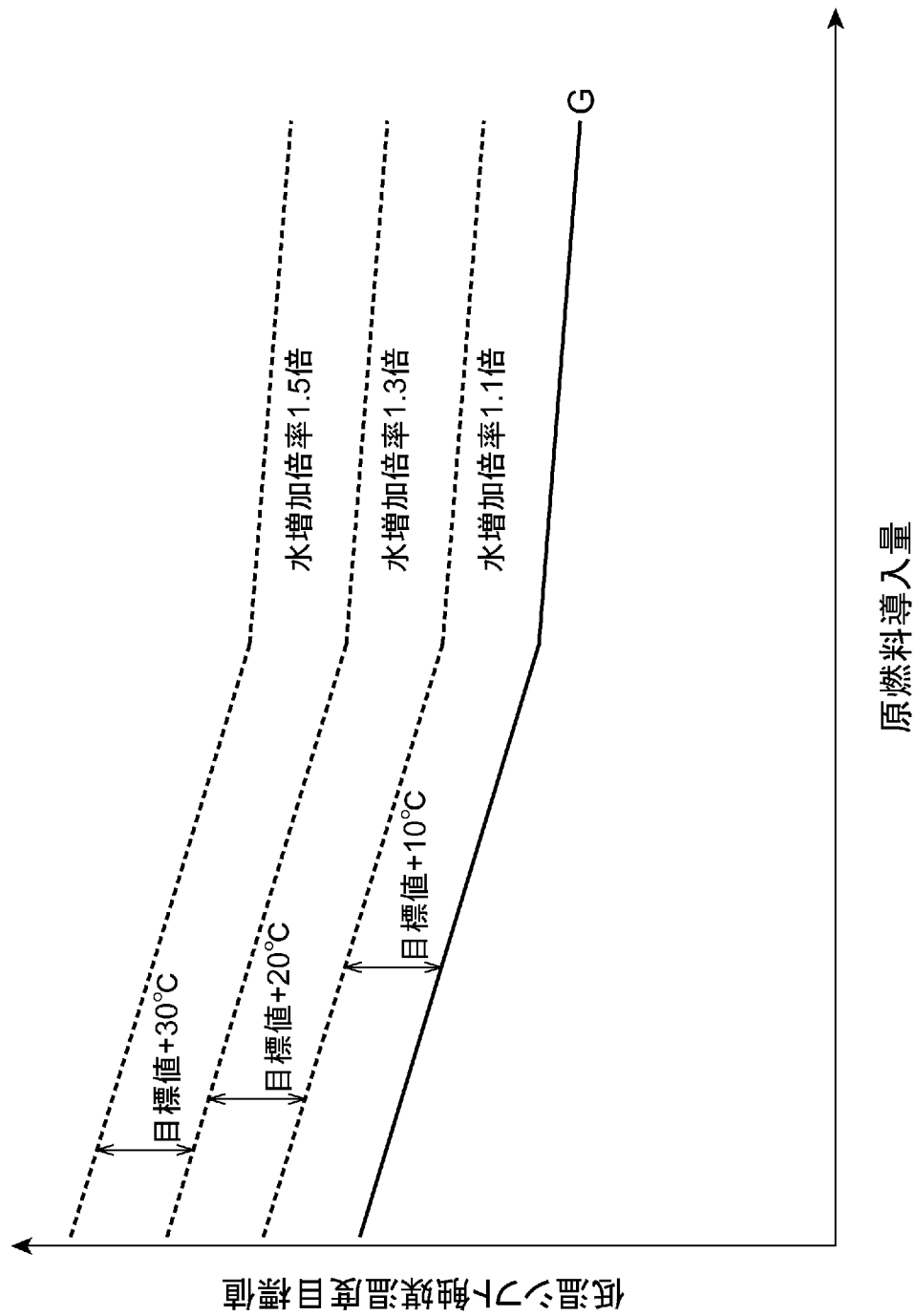
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057686

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)

C01B3/00-3/58, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2008-189507 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), paragraphs [0022] to [0090] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-189509 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), paragraphs [0023] to [0092] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-063102 A (Toshiba Fuel Cell Power Systems Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
21 June, 2011 (21.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057686

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 2003-321206 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 11 November 2003 (11.11.2003), paragraph [0042]; fig. 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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（I P C））

Int.Cl. C01B3/00-3/58, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2008-189507 A（出光興産株式会社）2008.08.21, [0022]-[0090] （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-189509 A（出光興産株式会社）2008.08.21, [0023]-[0092] （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2007-063102 A（東芝燃料電池システム株式会社）2007.03.15, 特 許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

村守 宏文

4 G

9 7 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2003-321206 A (東京瓦斯株式会社) 2003. 11. 11, [0042], [図 2] (ファミリーなし)	1-6