

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6467591号
(P6467591)

(45) 発行日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 3/38 (2006.01)

C O 1 B 3/38

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-559811 (P2015-559811)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月22日 (2015.1.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/000276
 (87) 国際公開番号 W02015/115071
 (87) 国際公開日 平成27年8月6日 (2015.8.6)
 審査請求日 平成29年12月21日 (2017.12.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-12960 (P2014-12960)
 (32) 優先日 平成26年1月28日 (2014.1.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニック IP マネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100106116
 弁理士 鎌田 健司
 (74) 代理人 100170494
 弁理士 前田 浩夫
 (72) 発明者 武田 憲有
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

審査官 手島 理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加熱部と、

前記加熱部の下方に設けられた燃焼筒と、

前記燃焼筒の外側に配置される内筒底板を有する内筒と、

前記内筒の外側に配置される中筒と、

前記中筒の外側に配置される外筒と、

前記内筒と前記中筒間に設けられる改質触媒部と、

前記内筒と前記中筒間の空間に供給された原料ガスが前記改質触媒部に上方から流入し、

前記改質触媒部の下端から流出する改質ガスが、途中で下方から上方に折り返して、前記
中筒と前記外筒間の空間を経て外部に流出する第1のガス流路と、前記加熱部から前記燃焼筒の内側の空間に排出された加熱ガスが、前記燃焼筒を出た後、
前記燃焼筒と前記内筒間の空間を流れる第2のガス流路とを備え、前記内筒を介して伝わる前記加熱ガスの熱を利用して、前記改質触媒部が加熱される水素
生成装置であって、前記改質触媒部のうちの前記改質ガスの流れの下流側の端部を含む部分である改質触媒下
流部、前記内筒底板の前記加熱部側の面、および、前記内筒における前記改質触媒部の下
端より下流側の前記加熱部側の面への前記加熱ガスからの伝熱を抑制する伝熱抑制部を備
えた

水素生成装置。

10

20

【請求項 2】

前記伝熱抑制部は、前記内筒における前記加熱ガス側の面に設けられた断熱材である、
請求項 1 に記載の水素生成装置。

【請求項 4】

前記加熱部は燃焼器であり、前記加熱ガスは、前記燃焼器で燃焼によって発生する燃焼排ガスである、

請求項 1 または請求項 2 に記載の水素生成装置。

【請求項 5】

前記伝熱抑制部は、前記内筒の壁面に設けられ、かつ、前記燃焼筒の下方に配置される、
請求項 1 , 2 , 4 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

10

【請求項 6】

前記伝熱抑制部は、セラミックファイバーを断熱材として有する

請求項 1 , 2 , 4 , 5 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、改質触媒を用いて、原料ガスと水蒸気との改質反応により水素含有ガスを生成させる水素生成装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

小型でエネルギー効率が高く、発電および給湯が可能な燃料電池システムは、分散型エネルギー供給源の発電システムとして開発が進められている。

20

【0003】

しかしながら、発電時の燃料となる水素ガスおよび水素を主成分として含む水素含有ガスは、一般的なインフラとしては整備されていない。

【0004】

そこで、例えば、炭化水素を含む都市ガスおよびプロパンガス等の、既存の化石燃料インフラ等から供給される原料ガスを利用して、それらの原料ガスと水との改質反応により、水素含有ガスを生成させる水素生成装置が燃料電池システムに併設されている（例えば、特許文献 1 を参照）。

30

【0005】

図 7 は、特許文献 1 に記載された、従来の水素生成装置 101 の概略構成を示す断面図である。

【0006】

図 7 に示されるように、特許文献 1 に記載された従来の水素生成装置 101 は、燃料を燃焼させる加熱部 102 の下方に、円筒状の燃焼筒 130 が設けられている。燃焼筒 130 の外側には、内筒底板 106 を備えた有底円筒状の内筒 105 が配置されている。内筒 105 の外側には、中筒底板 108 を備えた有底円筒状の中筒 107 が配置されている。中筒 107 の外側には、外筒底板 116 を備えた有底円筒状の外筒 115 が配置されている。

40

【0007】

燃焼筒 130、内筒 105、中筒 107、および外筒 115 は、平面視（上面視）したときに、実質的に同心円形状（同心円形状を含む）になるように配置されている。内筒 105、中筒 107、および外筒 115 それぞれの上方部分が適切に接続されて、実質的に円筒形状（円筒形状を含む）の反応器が構成されている。

【0008】

中筒底板 108 の中央部分には、貫通孔 109 が形成されている。中筒 107 は、内筒 105 との空間、および、外筒 115 との空間を用いて、途中（中筒底板 108 の貫通孔 109）で反対方向（図 7 では下方から上方）に折り返すガスの流路（第 1 のガス流路）を形成している。

50

【 0 0 0 9 】

また、水素生成装置 1 0 1 における、ガスの折り返し部側（図 7 では下方）の反対側（図 7 では上方）の、水素生成装置 1 0 1 の外壁面には、外部のガス配管に接続されると共に、水素生成装置 1 0 1（具体的には内筒 1 0 5 と中筒 1 0 7 との間の空間）に原料ガスを供給する原料供給部 1 0 4 が設けられている。また、図 7 の上方の、水素生成装置 1 0 1 の外壁面には、外部の水配管に接続されると共に、水素生成装置 1 0 1（具体的には内筒 1 0 5 と中筒 1 0 7 との間の空間）に水を供給する水供給部 1 0 3 が設けられている。

【 0 0 1 0 】

原料供給部 1 0 4 から供給された原料ガス、および、水供給部 1 0 3 から供給された水は、内筒 1 0 5 と中筒 1 0 7 との間を、中筒底板 1 0 8 の貫通孔 1 0 9 に向かって流れ、予熱部 1 2 3 で加熱され、改質触媒部 1 2 0 で改質されて改質ガスとなる。改質ガスは、貫通孔 1 0 9 において流れる方向が反転し、中筒 1 0 7 と外筒 1 1 5 との間を、導出部 1 1 2 に向かって流れ、変成部 1 2 5 と選択酸化部 1 2 6 とを通過することにより、改質ガス中の一酸化炭素が低減される。

10

【 0 0 1 1 】

内筒 1 0 5 と中筒 1 0 7 との間の空間に、予熱部 1 2 3 が設けられている。予熱部 1 2 3 では、燃焼筒 1 3 0 と内筒 1 0 5 との間を通る加熱部 1 0 2 の燃焼排ガスから内筒 1 0 5 を介して伝わる熱を利用して、水供給部 1 0 3 から供給される水が蒸発すると共に、原料ガスと水蒸気との混合ガスが予熱される。

20

【 0 0 1 2 】

また、内筒 1 0 5 と中筒 1 0 7 との間の空間における、予熱部 2 3 の下流側（下方）に設けられた改質触媒部 1 2 0 では、燃焼筒 1 3 0 と内筒 1 0 5 との間を通る加熱部 1 0 2 の燃焼排ガスから内筒 1 0 5 を介して伝わる熱を利用して、改質触媒により、原料ガスと水蒸気とを改質反応させて改質ガスが生成される。

【 0 0 1 3 】

中筒 1 0 7 と外筒 1 1 5 との間の空間に設けられた変成部 1 2 5 では、CO 変成触媒によって、改質触媒部 1 2 0 で生成された改質ガス中の一酸化炭素を、水蒸気と、水性ガスシフト反応させて二酸化炭素にすることにより、低減させる。

【 0 0 1 4 】

中筒 1 0 7 と外筒 1 1 5 との間の空間における、変成部 1 2 5 の下流側（上方）に設けられた選択酸化部 1 2 6 は、変成部 1 2 5 での水性ガスシフト反応後の水素含有ガス中に残留する一酸化炭素を、空気供給部 1 1 9 から、変成部 1 2 5 を通過した後の水素含有ガスに供給される空気を用いて、選択酸化触媒によって、二酸化炭素に変える。

30

【 0 0 1 5 】

改質触媒部 1 2 0 には、直径約 3 mm の球形状を有する Ru 系の改質触媒が設けられている。具体的には、内筒 1 0 5 および中筒 1 0 7 それぞれの側面で構成される空間において、中筒 1 0 7 の側面部分には、改質触媒の大きさよりも小さな直径約 2 mm の孔径を有するパンチングメタルで構成される棚段上に、改質触媒が設置されている。

【 0 0 1 6 】

また、変成部 1 2 5 には、直径約 3 mm で高さ 3 mm の円筒形状を有する Cu - Zn 系の CO 変成触媒が設けられている。さらに、選択酸化部 1 2 6 には、直径約 3 mm の球形状を有する Ru 系の選択酸化触媒が設けられている。

40

【 0 0 1 7 】

ここで、改質触媒部 1 2 0 に原料ガスが流れ込む側を上流、改質ガスが流れ出る側を下流とし、改質触媒部 1 2 0 の下流部を改質触媒下流部 1 2 0 a とする。

【 0 0 1 8 】

水素生成装置 1 0 1 は、改質触媒部 1 2 0 における改質反応に必要な反応熱を供給するための加熱部 1 0 2 を、内筒 1 0 5 の内側に備えている。加熱部 1 0 2 は、加熱源となる、燃焼ガスを燃焼させるバーナーと、加熱部 1 0 2 の燃焼状態を検知するフレイムロッドを備えた燃焼検出部 1 2 2 と、加熱部 1 0 2 に燃料用空気を供給する燃焼空気供給部とし

50

ての燃焼ファン１１８とを備えている。なお、フレームロッドは、火炎が形成される時に発生するイオンに電圧を印加し、その時に流れるイオン電流値を測定するデバイスである。

【００１９】

加熱部１０２で燃焼させる燃焼ガスは、燃焼ガス供給経路を介して加熱部１０２に供給される。また、水素生成装置１０１によって生成された水素含有ガスは、導出部１１２を介して、外部に設置される燃料電池等に供給される。

【００２０】

また、改質触媒部１２０および予熱部１２３は、加熱部１０２で発生させた燃焼排ガスから、加熱部１０２の燃焼筒１３０と対向する内筒１０５の壁面を介して、熱を供給される構成となっている。燃焼排ガスは、加熱部１０２から燃焼筒１３０の内部（内側）を通り、燃焼筒１３０を出た後、高温状態で内筒１０５の下部と内筒底板１０６に当たる。そして、燃焼排ガスは、燃焼筒１３０の外周面と内筒１０５の内周面とで形成される通路を通り、図面右上の排出口から、水素生成装置１０１の外部へと排気される。

10

【００２１】

このように、燃焼排ガスが、高温状態（８５０～９５０）で、内筒１０５および内筒底板１０６にあたるので、内筒１０５および内筒底板１０６は、燃焼排ガスの熱によって高温化し、長時間使用すると熱変形する可能性がある。特に、改質触媒が充填されていない部分は、改質触媒の吸熱反応により熱を奪われることがないので、より熱変形の傾向が顕著となる。

20

【００２２】

内筒１０５および内筒底板１０６の少なくとも一方が熱変形すると、内筒１０５および内筒底板１０６のうち、熱変形した方を構成する金属が破壊される。そして、内筒１０５および内筒底板１０６のうち、熱変形した方を境にして、圧力の高い側の改質ガスが燃焼排ガス経路側に漏出することとなる。この場合、燃料電池へ供給する水素含有ガスの流量不足により、燃料電池システムが停止に至る可能性がある。

【００２３】

このような課題に鑑みて、特許文献１に記載された従来の水素生成装置１０１においては、内筒底板１０６の、加熱部１０２と対向する位置に、断熱材１４０が配置されている。これにより、内筒底板１０６および内筒１０５のうち、特に改質触媒が入っていない部分の高温化を防ぐことができる。なお、安全のため、内筒底板１０６および内筒１０５には、ニッケルの割合が多く、高温熱変形に強いＳＵＳ３１０Ｓ材が使用されている。

30

【００２４】

また、水素生成装置１０１を運転制御するために、水素生成装置１０１には、改質触媒部１２０における改質触媒の温度を検出するための改質温度検出部１２１と、変成部１２５におけるＣＯ変成触媒の温度を検出するための変成温度検出部１２４とが設けられている。

【００２５】

このように、特許文献１に記載された従来の水素生成装置１０１の構成では、改質触媒部１２０の下流部分で、改質触媒が充填されていない部分に対して断熱材１４０が配されている。つまり、改質触媒部１２０の下流部分への伝熱を抑制する様には断熱材１４０が配されていない。よって、改質触媒自体が高温化する事を防ぐことはできない。

40

【００２６】

なお、従来の水素生成装置１０１における、触媒反応に必要な温度、および、内筒１０５を構成する金属の耐久性を維持する限界の温度は、いずれも６００～７００と同等の温度である。

【００２７】

ここで、小型化、および低コスト化等の要請から、改質触媒の量を減らす必要が生じた場合を想定する。この場合には、十分な量の水素含有ガスを得るために、従来の触媒温度から、さらに触媒温度を上昇させる必要がある。この場合には、構造体の温度が従来より

50

も上昇してしまい、耐久性を維持できることのできる限界の温度を超え、内筒 105 が熱変形および高温酸化等してしまい、水素生成装置 101 の寿命時間が短くなる虞がある。従来の技術においては、このような課題に対する対策は何ら考えられていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献 1】特開 2011 - 102223 号公報

【発明の概要】

【0029】

本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、改質触媒の量を減らしても、耐久性に優れた水素生成装置を提供するものである。

10

【0030】

本発明の水素生成装置は、加熱部と、改質触媒部が配置され、原料ガスが改質触媒部に流入し改質触媒部から改質ガスが流出する第 1 のガス流路と、加熱部によって加熱された加熱ガスが流れる第 2 のガス流路と、第 1 のガス流路と第 2 のガス流路とを仕切る壁とを備えている。また、壁を介して伝わる加熱ガスの熱を利用して、改質触媒部が加熱される水素生成装置である。そして、改質触媒部のうちの改質ガスの流れの下流側の端部を含む部分である改質触媒下流部への加熱ガスからの伝熱を抑制する伝熱抑制部を備えている。

【0031】

このような構成により、伝熱抑制部を有するので、改質触媒のうち、ガスの流れの下流側の端部を含む下流部分が、燃焼排ガスからの伝熱によって、必要以上に加熱されることを防止できる。よって、高価な改質触媒の量を減らして低コスト化を図った水素生成装置を、耐久性の問題を生じることなく実現することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態における水素生成装置の要部構成を示す断面図である。

【図 2 A】図 2 A は、比較例の水素生成装置において、改質触媒がその上流部から下流部までの全領域にわたって燃焼排ガスからの伝熱によって加熱される改質触媒部の、原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。

30

【図 2 B】図 2 B は、比較例の水素生成装置において、改質触媒がその上流部から下流部までの全領域にわたって燃焼排ガスからの伝熱によって加熱される改質触媒部を通過中のガスの転化率（原料ガスがどれだけ水素に転化したかを示す値）のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【図 3 A】図 3 A は、比較例の水素生成装置において、改質触媒の量を半減させた場合における、改質触媒部の原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。

【図 3 B】図 3 B は、比較例の水素生成装置における、改質触媒の量を半減させた場合の、改質触媒部を通過中のガスの転化率のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【図 4 A】図 4 A は、本発明の第 1 の実施の形態の水素生成装置における改質触媒部の原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。

40

【図 4 B】図 4 B は、本発明の第 1 の実施の形態の水素生成装置における改質触媒部を通過中のガスの転化率のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【図 5】図 5 は、本発明の第 1 の実施の形態における水素生成装置の別の構成を示す図である。

【図 6】図 6 は、本発明の第 2 の実施の形態における水素生成装置の概略構成を示す図である。

【図 7】図 7 は、特許文献 1 に記載された、従来の水素生成装置の概略構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

50

以下、本発明の水素生成装置の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、これらの実施の形態によって、本発明が限定されるものではない。

【0034】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態における水素生成装置1の要部構成を示す断面図である。

【0035】

図1に示されるように、本実施の形態の水素生成装置1は、燃料を燃焼する燃焼器である加熱部2の下方に、円筒状の燃焼筒30が設けられている。円筒状の燃焼筒30の外側には、内筒底板6を備えた有底円筒状の内筒5が配置されている。内筒5の外側には、中筒底板8を備えた有底円筒状の中筒7が配置されている。中筒7の外側には、外筒底板16を備えた有底円筒状の外筒15が配置されている。

10

【0036】

燃焼筒30、内筒5、中筒7、および外筒15は、平面視したときに実質的に同心円形状(同心円形状を含む)に配置されている。内筒5、中筒7、および外筒15のそれぞれの上方部分が適切に接続されて、実質的に円筒形状(円筒形状を含む)の反応器が構成されている。

【0037】

中筒底板8の中央部分には、貫通孔9が形成されている。中筒7は、内筒5との空間、および、外筒15との空間とを用いて、途中(中筒底板8の貫通孔9)で反対方向(図1では下方から上方)に折り返すガスの流路(第1のガス流路)を形成している。

20

【0038】

また、水素生成装置1におけるガスの折り返し部側(図1では下方)の反対側(図1では上方)の水素生成装置1の外壁面には、外部のガス配管に接続されると共に、水素生成装置1(内筒5と中筒7との間の空間)に原料ガスを供給する原料供給部4が設けられている。また、水素生成装置1の外壁面には、外部の水配管に接続されると共に、水素生成装置1(内筒5と中筒7との間の空間)に水を供給する水供給部3が設けられている。

【0039】

そして、原料供給部4から供給された原料ガス、および、水供給部3から供給された水は、内筒5と中筒7との間を、中筒底板8の貫通孔9に向かって流れ、予熱部23で加熱され、改質触媒部20で改質されて改質ガスになる。改質ガスは、貫通孔9において流れる方向が反転し、中筒7と外筒15との間を、導出部12に向かって流れ、変成部25と選択酸化部26とを通過することによって、改質ガス中の一酸化炭素が低減される。

30

【0040】

内筒5と中筒7との間の空間に設けられた予熱部23では、燃焼筒30と内筒5との間を通る加熱部2の燃焼排ガス(加熱ガス)から内筒5を介して伝わる熱を利用して、水供給部3から供給される水を蒸発させると共に、原料ガスと水蒸気との混合ガスが予熱される。

【0041】

内筒5と中筒7との間の空間における、予熱部23の下流側(下方)には、改質触媒部20が設けられている。改質触媒部20では、燃焼筒30と内筒5との間を通る加熱部2の加熱ガスである燃焼排ガスから内筒5を介して伝わる熱が利用され、改質触媒により、原料ガスと水蒸気とが改質反応することによって改質ガスが生成される。

40

【0042】

中筒7と外筒15との間の空間に設けられた変成部25では、CO変成触媒によって、改質触媒部20で生成された改質ガス中の一酸化炭素を、水蒸気と水性ガスシフト反応させて二酸化炭素にすることにより、低減する。

【0043】

中筒7と外筒15との間の空間における、変成部25の下流側(上方)には、選択酸化部26が設けられている。選択酸化部26では、変成部25での水性ガスシフト反応後の

50

水素含有ガス中に残留する一酸化炭素が、空気供給部 19 から変成部 25 を通過した後の水素含有ガスに供給される空気を用いて、選択酸化触媒によって、二酸化炭素に変えられる。

【0044】

改質触媒部 20 には、直径約 3 mm の球状形状を有する Ru 系の改質触媒が設けられている。具体的には、内筒 5 と中筒 7 の側面で構成される空間であって、中筒 7 の側面部分に、改質触媒の大きさよりも小さな直径約 2 mm の孔径を有するパンチングメタルで棚段が構成され、その棚段上に、改質触媒が設置されている。

【0045】

また、変成部 25 には、直径約 3 mm で高さ 3 mm の円筒形状を有する Cu - Zn 系の CO 変成触媒が設けられている。選択酸化部 26 には、直径約 3 mm の球状形状を有する Ru 系の選択酸化触媒が設けられている。

10

【0046】

ここで、改質触媒部 20 の、改質ガスが流れ込む側を上流とし、流れ出る側を下流とし、改質ガスが流れ出る下流部を改質触媒下流部 20 a とする。

【0047】

水素生成装置 1 は、改質触媒部 20 における改質反応に必要な反応熱を供給するための加熱部 2 を、内筒 5 の内側に備えている。なお、本実施の形態においては、加熱部 2 の例として燃焼器を用いて説明したが、本発明の加熱部はこれに限定されるものではない。他にも改質触媒部 20 における改質反応に必要な反応熱を供給できるものであれば、どのような構成も用いることができる。加熱部 2 は、例えば、電気ヒータであってもよい。また、改質反応に必要な反応熱を供給する加熱ガスとして、燃焼器から排出される燃焼排ガスを用いて説明を行ったが、本発明はこの例に限定されるものではなく、加熱部 2 の構成に応じて、様々なガスを加熱ガスとして用いることができる。

20

【0048】

加熱部 2 は、加熱源となる燃焼ガスを燃焼させるバーナーと、加熱部 2 の燃焼状態を検知するフレームロッドを備えた燃焼検出部と、加熱部 2 に燃料用空気を供給する燃焼空気供給部としての燃焼ファン 18 とを備えている。なお、フレームロッドは、火炎が形成される時に発生するイオンに電圧を印加し、その時に流れるイオン電流値を測定するデバイスである。

30

【0049】

加熱部 2 で燃焼させる燃焼ガスは、燃焼ガス供給経路を介して加熱部 2 に供給される。また、水素生成装置 1 によって生成された水素含有ガスは、導出部 12 を介して、外部に設置される燃料電池等に供給される。

【0050】

改質触媒部 20 および予熱部 23 は、加熱部 2 で発生させた燃焼排ガスから、加熱部 2 の燃焼筒 30 と対向する内筒 5 の壁面を介して、熱が供給される構成となっている。燃焼排ガスは、加熱部 2 から燃焼筒 30 の内部（内側）を通り、燃焼筒 30 を出た後、高温状態で、内筒 5 の下部および内筒底板 6 に当たる。燃焼排ガスは、燃焼筒 30 の外周面と内筒 5 の内周面とで形成される通路を通り、図面右上の排出口から、水素生成装置 1 の外部へ排気される。

40

【0051】

燃焼排ガスは、高温状態（850 ～ 950 ）で内筒 5 に当たり、内筒 5 を介して改質触媒部 20 を加熱する。しかしながら、燃料電池システムで必要となる所定の水素量を確保するために、改質触媒部 20 出口での改質ガスの転化率が所定の第 1 転化率（例えば 85% ）となるように、改質触媒下流部 20 a の温度が第 1 温度（たとえば 600 ）となるように調整されている。転化率の上限値は触媒の温度によって決まり、温度が高ければ上限値が高くなる特性を持っている。

【0052】

ここで、改質触媒部 20 出口での転化率が、その温度における転化率上限値と同等であ

50

る場合には、転化率を第1転化率とするための改質触媒下流部20aの温度は第1温度に定まるので、内筒5および内筒底板6の材料を適切に選択することで、変形等の問題を避けることができる。

【0053】

一方で、低コスト化等の要請により、改質触媒部20を小型化し、触媒量を少なくした場合、改質触媒部20出口での転化率は、その温度における転化率上限値よりも低い値となる(詳細は後述する)。これにより、改質触媒部20出口での転化率を第1転化率に維持する場合、改質触媒下流部20aの温度は過剰に上昇してしまい、改質触媒下流部20a周辺の内筒5および内筒底板6が、熱変形する傾向を生じてしまう。

【0054】

内筒5および内筒底板6の少なくともいずれかが熱変形すると、熱変形した部分を構成する金属が破壊され、その部分を境にして、圧力の高い側の改質ガスが燃焼排ガス経路側に漏出することとなる。この場合、燃料電池へ供給する水素含有ガスの流量不足により、燃料電池システムが停止に至る可能性がある。

【0055】

ここで、改質触媒部20における温度上昇について、比較例と対比しながら、詳細に説明する。ここで、比較例としては、図7に示した従来の水素生成装置101を用いて説明する。

【0056】

図2Aは、比較例の水素生成装置101において、改質触媒がその上流部から下流部までの全領域にわたって燃焼排ガスからの伝熱によって加熱される改質触媒部120の、原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。図2Bは、同水素生成装置101において、改質触媒がその上流部から下流部までの全領域にわたって燃焼排ガスからの伝熱によって加熱される改質触媒部120を通過中のガスの転化率(原料ガスがどれだけ水素に転化したかを示す値)のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【0057】

比較例において、加熱される改質触媒の温度は、図2Aに示されているように、原料ガスの流入する入口部から、改質反応により生成した改質ガスが流出する出口部に向かって、温度が徐々に上昇するような温度分布を生じる。

【0058】

一方で、図2Bに示されるように、改質触媒部120を通過中のガスの転化率は、温度が上昇することに伴い、転化率の上限値も上昇していく特性がある。そこで、水素生成装置101は、燃料電池システムから要求される水素ガス量を生成するために、改質触媒部120から流出する改質ガスの転化率が、必要となる第1転化率(例えば85%)となるように、改質触媒部120の出口での温度を第1温度(例えば600)に調整して、運転がなされる。

【0059】

このとき、改質触媒部120での反応進行の速度は、通過するガスの流速に対して十分に速いため、改質触媒部120から流出する改質ガスの転化率は、ほぼ温度に対する上限値とほぼ等しくなっている(図2Bに示されるように、上限値からほとんどずれを生じない)。

【0060】

ここで、水素生成装置101の小型化、および低コスト化の要求に応じる方法として、改質触媒の量を少なくすることが考えられる。しかしながら、改質触媒の量を少なくした場合には、燃料電池システムから要求される水素ガス量の生成に応じた改質ガスの転化率に対し、改質触媒部120の温度が高い方向にずれる。

【0061】

図3Aは、比較例の水素生成装置101において、改質触媒の量を半減させた場合における、改質触媒部120の原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。また、図3Bは、同水素生成装置101における、改質触媒の量を半減させた場合の、改質触媒部

10

20

30

40

50

120を通過中のガスの転化率のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【0062】

ここで、図3A、および図3B中の、第1転化率、および第1温度は、図2A、および図2B中の、第1転化率、および第1温度と同じ値を示すものとする。

【0063】

図3Aおよび図3Bに示されるように、改質触媒部120の改質触媒の量を半減させた場合には、流通させる原料ガスの量に対し、改質触媒の量が少なくなるため、原料ガスが改質触媒を通過するのに要する時間は、相対的に短くなる。このため、図3Bに示されるように、通過中ガスの転化率は、各部の温度に対する、転化率の上限値に到達せず、反応が未完了の状態となる（このため、図3Bの右端の矢印Dに示されるように、流出する改質ガスの転化率を維持するには、転化率上限値をさらに高くする必要がある）。 10

【0064】

このような状況において、改質ガスに含まれる水素の量を、燃料電池システムから要求される量に保つためには、流出する改質ガスの転化率を、第1の転化率（図3B参照）に維持する必要がある。しかしながら、改質ガスの転化率を、第1の転化率とするには、図3Aに示されるように、改質触媒出口の温度を、第1温度よりもさらに高い、第2温度（例えば700）に設定する必要がある（図3Aの矢印Cに示されるように、転化率上限値を高くするため改質触媒出口部の温度が高くなる）。 20

【0065】

次に、本実施の形態における水素生成装置1における改質触媒部20での伝熱抑制部の作用について説明する。 20

【0066】

図4Aは、本発明の第1の実施の形態の水素生成装置1における改質触媒部20の原料ガス流れ方向の温度の変化特性を示す図である。図4Bは、同水素生成装置1における改質触媒部20を通過中のガスの転化率のガス流れ方向での変化特性を示す図である。

【0067】

ここで、図4A、および図4B中の第1温度および第1転化率は、それぞれ、図2A、図2B、図3Aおよび図3B中の第1温度および第1転化率と、同じ値を指すものとする。

【0068】

本実施の形態の水素生成装置1では、内筒底板6の加熱部2（燃焼筒30）側の面と、内筒5における改質触媒部20の下端より下流側（下方）の加熱部2（燃焼筒30）側の面に加えて、内筒5の加熱部2（燃焼筒30）側の面における、改質触媒部20の下端を含む改質触媒下流部20aと対向する位置（図1における領域Cを参照）にも、伝熱抑制部として断熱材40が配置されている。断熱材40は、セラミックファイバーからなり、1000以下の温度に耐えられる。これにより、燃焼排ガスからの伝熱が抑制されることから、改質触媒部20の出口に向けての温度上昇を低く抑えることができる。 30

【0069】

なお、本実施の形態においては、伝熱抑制部によって保護される改質触媒下流部20aの長さについて、何ら限定するものではなく、目標とする触媒温度の温度勾配、ならびに、断熱材40の材料および厚み等に応じて、適宜、設定されるものである。改質触媒部20と対向する部分に、少しでも断熱材40を配置することで、伝熱抑制効果を発揮させることができる。 40

【0070】

また、従来の水素生成装置101においては、改質触媒の量を減らすことは考慮されておらず、このため、加熱ガスから改質触媒部20の改質触媒に、いかに有効に熱を加えるかが課題になっていた。このため、改質触媒部20と対向する加熱ガス側の部分に断熱材40等の伝熱抑制部を配置することはまったく考慮されていなかった。

【0071】

このように、水素生成装置1によれば、図4Aに示される様に、改質触媒下流部20a 50

の周辺で、ほぼ第 1 温度で一定の領域 B を設けることができる。このとき、図 3 A 中の、温度が第 1 温度に到達した点 A では、通過中ガスの転化率は第 1 転化率に到達していない（図 4 B 参照）。しかしながら、原料ガスが図 4 B 中の領域 B（温度が一定の領域）を通過する間に、改質反応が進行し、改質触媒部 20 出口から流出する時点での改質ガスの転化率は、第 1 転化率に到達する（図 4 B 参照）。これにより、水素生成装置 1 から送出される水素含有ガス中の水素ガス量を、従来どおりの量に維持することができる。

【0072】

なお、図 4 A に示した例においては、伝熱抑制部を配置することにより、触媒温度を所定の第 1 温度まで上昇させた（点 A）後に、一定の温度に保つ領域（領域 B）を設けた例を用いて説明した。しかしながら、本発明はこの例に限定されるものではない。例えば、伝熱抑制部を配置することにより、原料ガスの入口側での温度勾配よりも、改質ガスの出口側での温度勾配を小さくする、すなわち、温度勾配を鈍らせる構成も含むものである。

【0073】

以上述べたように、本実施の形態の水素生成装置 1 は、加熱部 2 を備えている。また、水素生成装置 1 においては、改質触媒部 20 に改質触媒が配置され、原料ガスが改質触媒部 20（の改質触媒）に流入している。また、改質触媒部 20（の改質触媒）から改質ガスが流出する第 1 のガス流路と、加熱部 2 の加熱によって発生する燃焼排ガス（加熱ガス）が流れる排ガス流路（第 2 のガス流路）とを仕切る壁として機能する内筒 5 が設けられている。水素生成装置 1 は、内筒 5 を介して伝わる燃焼排ガスの熱を利用して、改質触媒部 20 の改質触媒を加熱する。また、改質触媒部 20 のうち、改質ガスの流れの下流側の端部を含む下流部分（改質触媒下流部 20 a）への加熱ガスからの伝熱を抑制する伝熱抑制部（内筒 5 の、少なくとも改質触媒下流部 20 a の位置に対向する加熱ガス側の面に設けられた断熱材 40）が設けられている。

【0074】

このような構成により、高価な改質触媒の量を減らした、小型で低コストの水素生成装置 1 において、改質触媒下流部 20 a の温度上昇を抑えることができる。よって、内筒底板 6 および内筒 5 の高温化による、水素生成装置 1 の短寿命化を回避することができる。さらに、改質触媒下流部 20 a の温度上昇を抑えながらも、改質ガスの転化率低下を回避し、水素含有ガス中の水素ガス量を減少させることなく、水素生成を行うことができる。なお、このとき、改質触媒部 20 出口での転化率は、その温度に対する転化率の上限値とほぼ一致するようになる（図 4 B 参照）。

【0075】

また、図 1 に示されるように、水素生成装置 1 は、改質触媒部 20 における改質触媒の温度を検出し、運転制御するための改質温度検出部 21、および、変成部 25 における CO 変成触媒の温度を検出する変成温度検出部 24 を備えている。

【0076】

ここで、水素生成装置 1 で発生させる改質ガスに含まれる水素ガスの量が、適正な量に達しているか否かの判断は、改質温度検出部 21 によって検出される、改質触媒下流部 20 a の触媒温度をもって判断される。このとき、改質触媒下流部 20 a での転化率は、その温度に対する転化率の上限値とほぼ一致するため、検出温度によって、高精度に水素ガスの量を推定することができ、燃料電池システム全体を、高精度で制御することができるようになる。

【0077】

なお、改質触媒下流部 20 a の温度上昇、ならびに、内筒 5 および内筒底板 6 の温度上昇を防ぐ伝熱抑制部の構成として、図 5 に示されるように、断熱材 40 を配置する代わりに、排ガス流路（第 2 のガス流路）と改質触媒下流部 20 a のガス流路（第 1 のガス流路）との間に、空間 41 a を形成する燃焼排ガス遮断部 41 を設けてもよい。

【0078】

図 5 は、本発明の第 1 の実施の形態における水素生成装置 1 の別の構成を示す図である。

【0079】

図5に示される燃焼排ガス遮断部41は、内筒5の下端に接続されて内筒5の下方の開口部を塞ぐ内筒底板6の代わりに、改質触媒下流部20aよりも上方（上流）において内筒5に接続され、内筒5の下方の開口部を塞ぐ構成を有するものである。なお、本発明の伝熱抑制部はこの例に限定されるものではなく、例えば、内筒底板6に加えて、中空円筒状の燃焼排ガス遮断部41を設けることにより、空間41aを構成してもよい。

【0080】

このような構成の燃焼排ガス遮断部41を設けることによっても、燃焼排ガスが、改質触媒下流部20a付近の内筒5に当たらない構成を実現することができる。これにより、改質触媒下流部20aが直接、燃焼排ガスによって加熱されなくなるので、燃焼排ガスから改質触媒下流部20aへの伝熱を抑制することができる。

10

【0081】

図1に戻って、本実施の形態の水素生成装置1において、予熱部23は、導出部12、ならびに、一酸化炭素低減部（選択酸化部26および変成部25）と片側壁面（中筒8）を共有して設けられている。予熱部23は、導出部12および一酸化炭素低減部を流れる水素含有ガス、ならびに、選択酸化部26および変成部25に設けられる触媒と熱交換することが可能なように構成されている。

【0082】

原料供給部4から供給される原料ガスは、炭化水素等の、少なくとも炭素および水素元素を含む有機化合物を有する原料ガスであればよく、例えば、メタンを主成分とする都市ガス、天然ガス、およびLPG等を用いることができる。

20

【0083】

ここでは、原料ガスの供給源として、都市ガスのガスインフララインを用い、そのガスインフララインに、原料ガス中の付臭成分である硫黄化合物を除去する脱硫部が接続されているものとする。例えば、脱硫部としては、都市ガス中の付臭成分である硫黄化合物を吸着させる、ゼオライト系吸着除去剤を用いることができる。

【0084】

なお、水供給部3および原料供給部4としては、ブースターポンプを用いることができる。ブースターポンプは、例えば、入力される電流パルス、および入力電力等を制御することにより、供給する水の流量、および原料ガスの流量を調節する機能を有しているものとする。

30

【0085】

なお、水素生成装置1には、外筒15および外筒底板16に密着するように、マイクロポラス系断熱材（例えば、商品名WDS、およびマイクロサーム（いずれも商標）等の熱伝導率の低い材料の断熱材）が設けられている。

【0086】

（第2の実施の形態）

次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。

【0087】

図6は、本発明の第2の実施の形態における水素生成装置91の概略構成を示す図である。

40

【0088】

図6に示されるように、本実施の形態の水素生成装置91は、複数の平板形状の容器で構成されている。水素生成装置91は、改質部容器51と、予熱部容器52と、燃焼容器53と、変成部25と、選択酸化部26とを、少なくとも備えている。

【0089】

本実施の形態の水素生成装置91は、水供給部3から供給される水を蒸発させるとともに、原料ガスと水蒸気との混合ガスを予熱する予熱部23を備えている。また、水素生成装置91は、原料供給部4から供給される原料ガスと、水蒸気との改質反応を進行させる改質触媒部20、および、改質触媒部20で生成された改質ガス中の一酸化炭素と水蒸気

50

とを变成反応（シフト反応）させて、改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる变成部 25 を有している。

【0090】

また、水素生成装置 91 は、变成部 25 を通過した後の水素含有ガス中に残留する一酸化炭素を、空気供給部 19 から、变成部 25 を通過した後の水素含有ガスに供給される空気を用いて、主に酸化により除去する選択酸化部 26 を有している。なお、变成部 25 および選択酸化部 26 により、一酸化炭素低減部が構成されている。

【0091】

改質触媒部 20 には、直径約 3 mm の球状形状を有する Ru 系の改質触媒が設けられている。また、变成部 25 には、直径約 3 mm で高さ 3 mm の円筒形状を有する Cu - Zn 系の CO 变成触媒が設けられ、選択酸化部 26 には、直径約 3 mm の球状形状を有する Ru 系の選択酸化触媒が設けられている。改質触媒部 20 への改質ガスが流れ込む側（図 6 における下方）を上流、流れ出る側（図 6 における上方）を下流とし、改質触媒部 20 の、改質ガスが流れ出る下流部を改質触媒下流部 20a とする。

【0092】

また、水素生成装置 1 は、改質触媒部 20 における改質反応に必要な反応熱を供給するための加熱部 2 を、燃焼容器 53 の上部に備えている。加熱部 2 は、加熱源となる燃焼ガスを燃焼させるバーナーを有する燃焼器である。加熱部 2 には、燃焼空気供給部としての燃焼ファン 18 から燃料用空気が供給され、また燃料供給部 17 からは、燃料が供給されている。

【0093】

上記構成を有する水素生成装置 91 によって生成された水素含有ガスは、導出部 12 から、外部に設置される燃料電池等へ供給され、燃料電池における発電に使用される。

【0094】

水素生成装置 91 の改質触媒部 20 には、加熱部 2 で発生した加熱ガスである燃焼排ガスの熱が、改質部容器 51 および燃焼容器 53 の接する壁面を介して供給される。燃焼排ガスは、加熱部 2 から高温状態で燃焼容器 53 の内面にあたり、燃焼容器 53 から流出した後、さらに、予熱部容器 52 に導入される。そして、燃焼排ガスは、予熱部伝熱壁 23 を介して、予熱部 23 を流れる、水、および、原料ガスと水蒸気との混合ガスに熱を供給する。そして、燃焼排ガスは、予熱部容器 52 上部の燃焼排ガス出口 232 から、水素生成装置 91 の外部へ排気される。なお、本実施の形態において、断熱材 140 は、燃焼容器 53 の改質部容器 51 とは反対側に設けられており、伝熱抑制部としては機能しない。

【0095】

ここで、燃焼排ガスは、高温状態（850 ～ 950 ）で燃焼容器 53 の内面にあたり、改質部容器 51 および燃焼容器 53 の接する壁面を介して改質触媒部 20 を加熱する。しかしながら、改質触媒部 20 を小型化し、触媒量を少なくした場合に、燃料電池システムで必要となる所定の水素量を確保するためには、第 1 の実施の形態と同様の理由により、改質触媒下流部 20a の温度が過剰に上昇する場合がある。そして、改質触媒下流部 20a 周辺の、改質部容器 51 および燃焼容器 53 が、熱変形する傾向を生じる。

【0096】

改質部容器 51 が熱変形すると、改質部容器 51 を構成する金属が破壊され、改質部容器 51 を境にして、大気よりも圧力の高い側の改質ガスが経路外に漏出する可能性がある。また、このとき、燃料電池へ供給される水素含有ガスの流量が不足し、燃料電池システムの停止に至る可能性がある。

【0097】

このような課題に対して、本実施の形態では、改質触媒下流部 20a に対向する燃焼容器 53 の部分に、溝状の凹み部である燃焼排ガス遮断部 41 が設けられている。具体的には、燃焼排ガス遮断部 41 と改質部容器 51 との間に設けられた燃焼排ガス遮断部 41 によって形成される空間 41a により、燃焼排ガスから、改質触媒下流部 20a への伝熱が

抑制され、改質触媒部 20 の出口に向けての温度上昇を低く抑えることができる。なお、空間 41a の位置に、断熱材 40 を設けた構成としてもよいし、空間 41a の代わりに断熱材 40 を設けた構成としてもよい。また、空間 41a は、燃焼排ガスが、改質触媒下流部 20a 付近の内筒 5 に当たらない構成を実現できればよく、どのような形状であってもかまわない。

【0098】

このような構成により、図 4A に示される様に、改質触媒下流部 20a 周辺に、ほぼ第 1 温度で一定の領域 B を設けることができる。このとき、図 4A 中の、温度が第 1 温度に到達した点 A では、通過中ガスの転化率は第 1 転化率（温度に対する転化率の上限値の例えば 85%）に到達していない（図 4B 参照）。しかしながら、図 4B に示されるように、原料ガスが領域 B を通過する間に改質反応が進行し、改質触媒部 20 出口から流出する時点での改質ガスの転化率は、第 1 転化率に到達している。これにより、水素生成装置 91 から送出される水素含有ガス中の水素ガス量を、従来どおりの量に維持することができる。

10

【0099】

これにより、改質触媒部 20 の触媒量を大幅に少なくした場合においても、生成される水素ガスの量を維持し、かつ、改質触媒下流部 20a の温度上昇を抑え、燃焼容器 53 および改質部容器 51 の高温化を防ぐことができる。

【0100】

図 6 に戻って、水供給部 3 には、水供給経路が接続されている。原料供給部 4 には、原料供給経路が接続されている。原料供給部 4 から供給される原料ガスは、炭化水素等の、少なくとも炭素および水素元素を含む有機化合物を有する原料ガスであればよく、例えば、メタンを主成分とする都市ガス、天然ガスおよび LPG 等を用いることができる。

20

【0101】

ここでは、原料ガスの供給源として、都市ガスのガスインフララインを用い、そのガスインフララインに、原料ガス中の付臭成分である硫黄化合物を除去する脱硫部が接続されているものとする。例えば、脱硫部としては、都市ガス中の付臭成分である硫黄化合物を吸着させる、ゼオライト系吸着除去剤を用いることができる。

【0102】

なお、水供給部 3 および原料供給部 4 としては、ブースターポンプを用いることができ、例えば、入力される電流パルス、および入力電力等を制御することにより、供給される水の流量、および原料ガスの流量を調節することができる機能を有しているものとする。

30

【0103】

以上述べたように、実施の形態の水素生成装置 1, 91 は、加熱部 2 と、改質触媒部 20 が配置され、原料ガスが改質触媒部 20 に流入し改質触媒部 20 から改質ガスが流出する第 1 のガス流路と、加熱部 2 によって加熱された加熱ガスが流れる第 2 のガス流路とを備えている。また、第 1 のガス流路と第 2 のガス流路とを仕切る壁を備え、壁を介して伝わる加熱ガスの熱を利用して、改質触媒部 20 が加熱される構成を有している。また、改質触媒部 20 のうち、改質ガスの流れの下流側の端部を含む改質触媒下流部 20a への加熱ガスからの伝熱を抑制する伝熱抑制部を備えている。

40

【0104】

このような構成により、改質触媒部 20 のうち、原料ガスの流れの下流側の端部を含む下流部分が、加熱ガスからの伝熱によって、必要以上に加熱されることを防止できるので、高価な改質触媒の量を減らして低コスト化を図った水素生成装置 1 を、耐久性の問題を生じることなく実現することができる。

【0105】

また、このような構成によれば、改質ガスの転化率が、温度に応じて決まる上限値に近い状態で、改質ガスを流出させる事が可能となり、温度制御を行った際に、改質触媒部 20 の出口の温度によって、改質ガスに含まれる水素ガスの量を精度高く推定することができる、燃料電池システムの制御精度を向上させることができる。

50

【 0 1 0 6 】

また、伝熱抑制部は、壁における加熱ガス側の面に設けられた断熱材 4 0 で構成してもよい。

【 0 1 0 7 】

さらに、伝熱抑制部を、第 2 のガス流路と改質触媒部下流部の第 1 のガス流路との間に配置された燃焼排ガス遮断部によって形成された空間で構成してもよい。

【 0 1 0 8 】

さらに、加熱部 2 は燃焼器であり、加熱ガスは、燃焼器で燃焼によって発生する燃焼排ガスである構成であってもよい。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 1 0 9 】

以上述べたように、本発明は、改質触媒の量を減らしても、耐久性に優れる、という格別な効果を奏することができるので、改質触媒を用いて、原料ガスと水蒸気との改質反応により水素含有ガスを生成させる水素生成装置等として有用である。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 0 】

1 , 9 1 水素生成装置

2 加熱部

3 水供給部

4 原料供給部

20

5 内筒

6 内筒底板

7 中筒

8 中筒底板

9 貫通孔

1 2 導出部

1 5 外筒

1 6 外筒底板

1 7 燃料供給部

1 8 燃焼ファン

30

1 9 空気供給部

2 0 改質触媒部

2 0 a 改質触媒下流部

2 1 改質温度検出部

2 3 予熱部

2 4 変成温度検出部

2 5 変成部

2 6 選択酸化部

3 0 燃焼筒

4 0 断熱材

40

4 1 燃焼排ガス遮断部

4 1 a 空間

5 1 改質部容器

5 2 予熱部容器

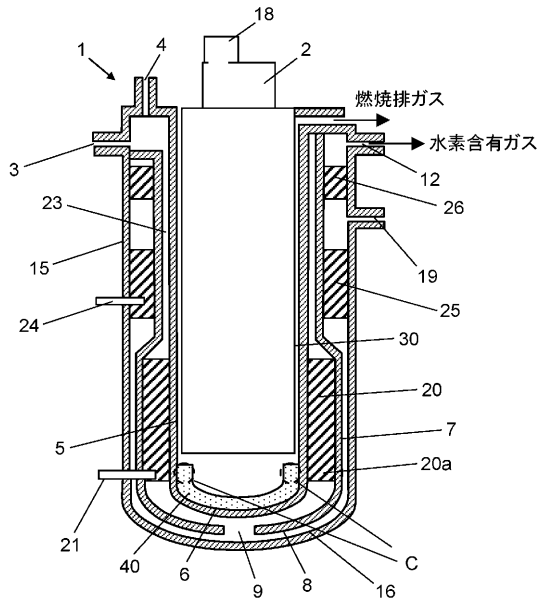
5 3 燃焼容器

1 4 0 断熱材

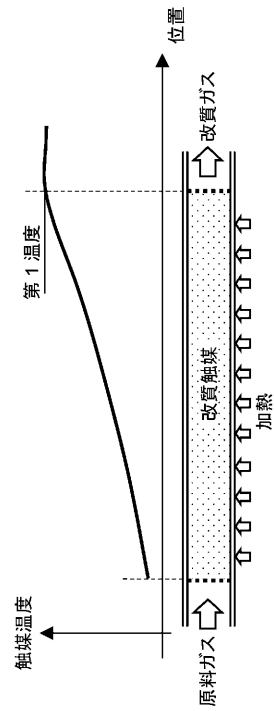
2 3 1 予熱部伝熱壁

2 3 2 燃焼排ガス出口

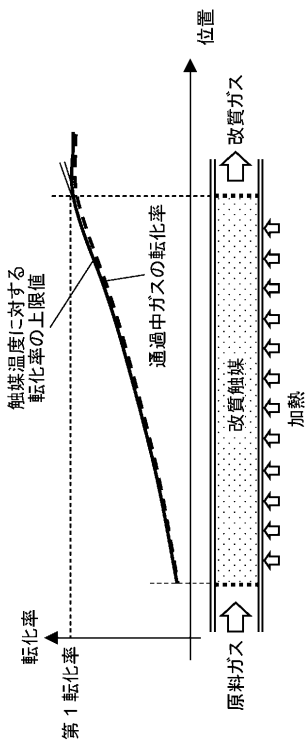
【図 1】



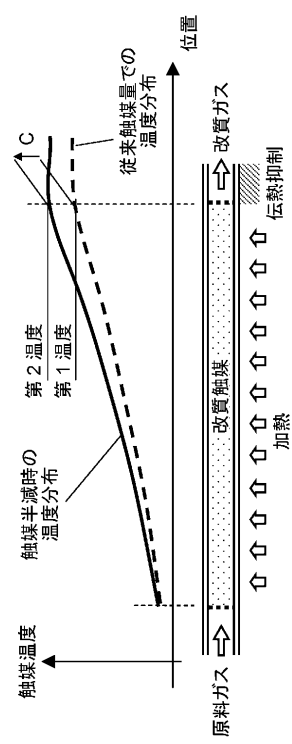
【図 2 A】



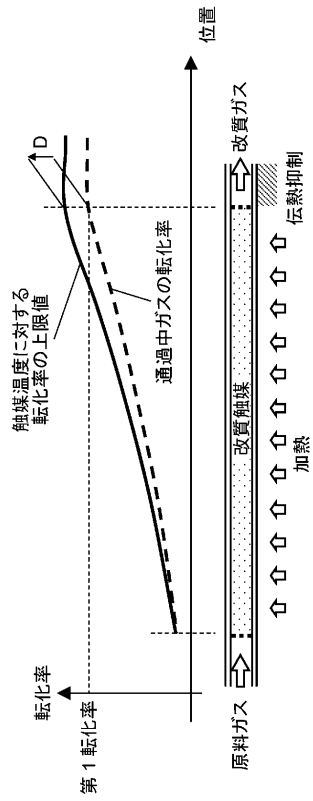
【図 2 B】



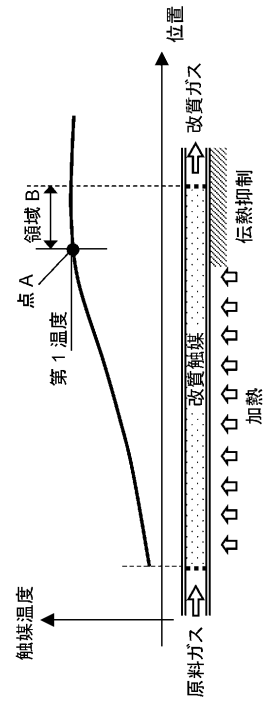
【図 3 A】



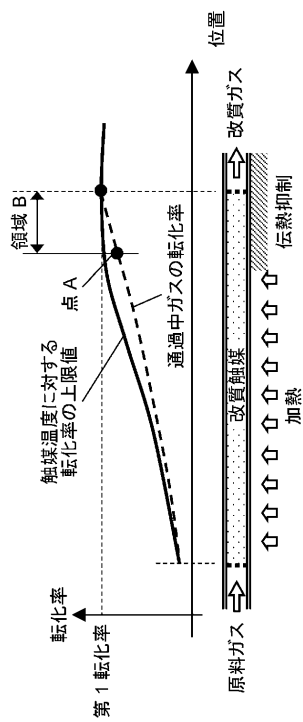
【図 3 B】



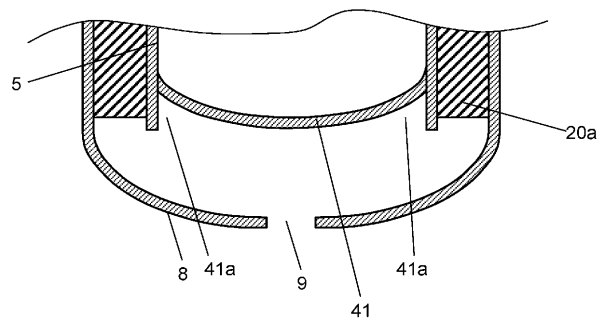
【図 4 A】



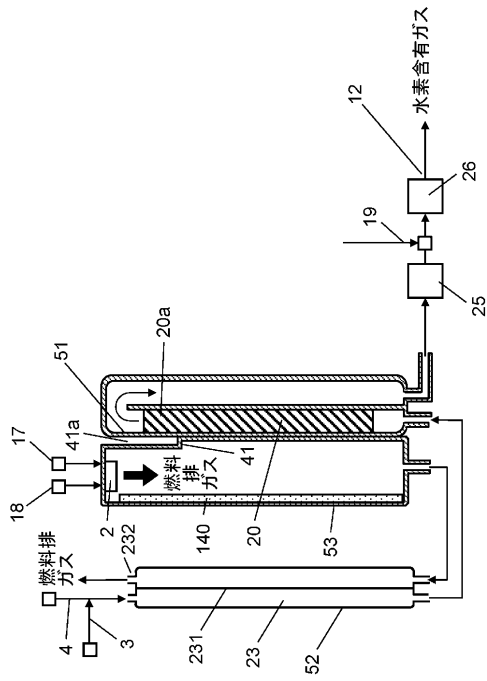
【図 4 B】



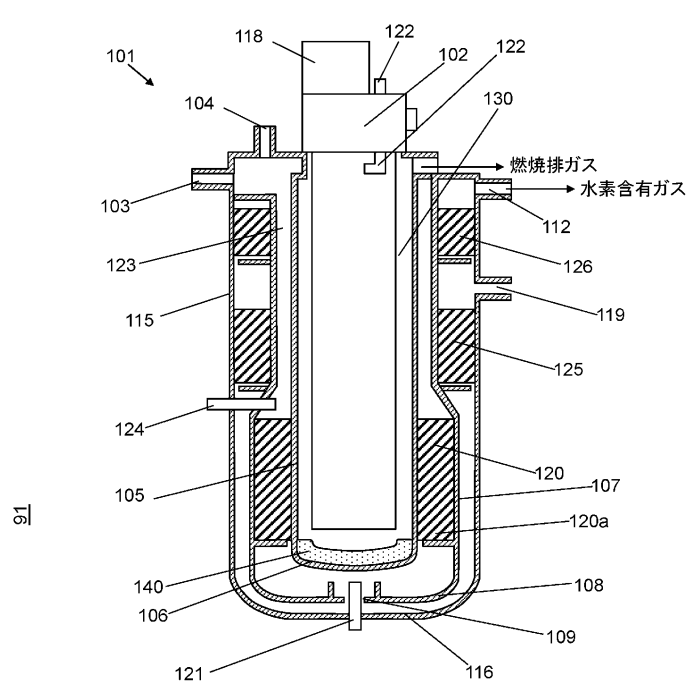
【図 5】



【 図 6 】



【圖 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 8 - 2 8 2 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 4 9 2 0 9 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 2 0 6 3 4 (J P , A)
特開平 9 - 2 4 9 4 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 9 2 4 3 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 3 6 8 6 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 7 8 2 3 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 3 / 3 8