

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4166561号
(P4166561)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 M 8/06 (2006.01)	H O 1 M 8/06 G
C O 1 B 3/48 (2006.01)	H O 1 M 8/06 B
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/48
	C O 1 B 3/56 Z

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-372731 (P2002-372731)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成14年12月24日 (2002.12.24)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-252605 (P2003-252605A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成15年9月10日 (2003.9.10)	(74) 代理人	100092794
審査請求日	平成17年5月11日 (2005.5.11)		弁理士 松田 正道
(31) 優先権主張番号	特願2001-400372 (P2001-400372)	(72) 発明者	田口 清
(32) 優先日	平成13年12月28日 (2001.12.28)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鶴飼 邦弘
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	脇田 英延
			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】 燃料電池発電システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部を少なくとも含む一酸化炭素除去手段とを有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池と、

前記原料を、前記一酸化炭素除去手段から出力された前記改質ガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段とを備え、

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜を有し、

前記透過膜は、前記改質ガスの経路と前記原料の経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システム。

【請求項 2】

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部を少なくとも含む一酸化炭素除去手段とを有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池と、

前記原料を、前記燃料電池からのオフガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段とを備え、

10

20

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜を有し、

前記透過膜は、前記オフガスの経路と前記原料の経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システム。

【請求項 3】

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部、及び前記変成部から出力された前記改質ガス中の一酸化炭素を酸化することにより低減を行う浄化部を含む一酸化炭素除去手段とを有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池と、

前記原料を、前記変成部から出力された前記改質ガス中の水分、または前記浄化部から出力された前記改質ガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段とを備え、

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜を有し、

前記透過膜は、前記変成部と前記浄化部の間の前記改質ガスの経路、または前記浄化部と前記燃料電池の間の前記改質ガスの経路と、前記原料の経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システム。

【請求項 4】

前記原料加湿手段は、前記改質ガスと前記原料とを熱交換させる請求項 1 又は 3 に記載の燃料電池発電システム。

【請求項 5】

前記原料加湿手段は、前記オフガスと前記原料とを熱交換させる請求項 2 に記載の燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素系等の燃料を改質して改質ガスを生成する燃料電池システム等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池を用いた燃料電池発電システムは発電効率が高いことに加えて、発電時に発生した熱が有効に利用できるため、家庭用のコージェネレーションへの応用が期待されている。

【0003】

家庭用途においては、装置の頻繁な起動停止への対応、装置の耐久性およびコスト低減の観点から、燃料電池発電システムは比較的低温で作動させることが望ましい。そこで、発電部として高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池の開発が進められている。

【0004】

燃料電池の多くは水素を燃料として発電する。現状ではその燃料となる改質ガスインフラが整っていないため、発電システムにおいては、燃料電池とともに、天然ガス、LPG等の炭化水素成分、メタノール等のアルコール、あるいはナフサ成分等の原料と、水とを反応させて水素を含む改質ガスを生成するための改質部を備えた水素生成装置が併用される。

【0005】

改質部により生成した改質ガス中には、水素の他、燃料に由来する二酸化炭素および一酸化炭素が副成分として含まれる。現在開発が進められている固体高分子型燃料電池は100以下の低温で作動するため、電池電極触媒の活性を維持するため、改質ガスに含有する一酸化炭素をできるだけ低減させる必要がある。そこで、水素生成装置は、改質ガスを生成する改質部に加えて、前改質ガス中の一酸化炭素と水をシフト反応させる変成部、および一酸化炭素を酸化反応させる浄化部で構成される一酸化炭素除去部を併用した構成を有している。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

ところで、水素生成装置の効率は、改質部を改質反応に必要な温度まで加熱するための熱量が大きくなるほど低下する。

【 0 0 0 7 】

水素生成装置では、改質部において、炭化水素等の原料と、水蒸気化した水とを反応させるが、水の蒸発潜熱は著しく大きいため、改質部は水を水蒸気化するのに多量の熱量を要する。そのため、水素生成装置の効率を一定以上に高くすることは困難であった。

【 0 0 0 8 】

一方、改質部の下流に位置するシフト反応を行うための変成部では、シフト反応は発熱平衡反応であることから低温で改質ガスに対する水蒸気の比率が大きいほど一酸化炭素を低減しやすく、変成部の下流に位置する浄化部において反応に必要な空気供給量が少なくできるため、余分な水素消費の抑制と安定動作が可能となる。なお、水蒸気を多くして温度を高くすると、シフトの反応速度が大きくなるため、触媒容積を小さくして、変成部をさらに小型化することが可能となる。

10

【 0 0 0 9 】

しかしながら、変成部内の水蒸気は改質部によって得られるものであり、前述の様に、水蒸気を多くするためには大きな蒸発潜熱が必要となることから、改質部の加熱に要する熱量が増加し、変成部の効率化、小型化のために改質部内の水蒸気量を増加させることは改質部の効率低下を招く。

【 0 0 1 0 】

20

これを防ぐ技術として、原料ガスに別途用意した水蒸気を加えて加湿する技術が提案されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 を参照）。これにより、水を水蒸気にするための蒸発潜熱が低減されるので、改質器に必要な熱量を低減すると共に、変成部におけるシフト反応の効率を高めることができる。なお、一酸化炭素除去部や燃料電池の冷却水の熱を用いることにより、効率を低下させることなく加湿することができる。

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】

特開平 1 0 - 3 3 0 1 0 1 号公報

【 特許文献 2 】

特開平 1 1 - 1 0 6 2 0 4 号公報

30

【 0 0 1 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、従来の水素生成装置における原料ガスの加湿には、原料ガスを装置内の熱源を用いて加湿するだけであり、これでは効率向上に限界があるとともに、熱回収や加湿のための配管が複雑になる等の問題があった。

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記従来の水素生成装置に関しての上記課題を解決するものであり、簡素な構成かつ低熱量で原料ガスの加湿を行い、高効率で動作する燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

40

【 課題を解決するための手段 】

上記の目的を達成するために、第 1 の本発明は、

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部（ 1 ）と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部（ 5 ）を少なくとも含む一酸化炭素除去手段とを有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池（ 8 ）と、

前記原料を、前記一酸化炭素除去手段から出力された前記改質ガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段（ 4 0 ）とを備え、

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜（ 8 1 , 9 1 ）を有し、

50

前記透過膜は、前記改質ガスの経路と前記原料の経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システムである。

また、第2の本発明は、

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部(1)と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部(5)を少なくとも含む一酸化炭素除去手段とを有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池(8)と、

前記原料を、前記燃料電池からのオフガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段(30)とを備え、

10

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜(81, 91)を有し、

前記透過膜は、前記オフガスの経路と前記原料との経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システム。

また、第3の本発明は、

有機化合物を含む原料と水とを反応させ、少なくとも水素および一酸化炭素を含有する改質ガスを生成する改質部(1)と、前記改質部が生成した改質ガス内の前記一酸化炭素をシフト反応により低減を行う変成部(5)、及び前記変成部から出力された前記改質ガス中の一酸化炭素を酸化することにより低減を行う浄化部(7)を含む一酸化炭素除去手段と、を有する水素生成装置と、

前記水素生成装置から供給される改質ガスにより発電する燃料電池(8)と、

20

前記原料を、前記変成部から出力された前記改質ガス中の水分、または前記浄化部から出力された前記改質ガス中の水分を用いて加湿する原料加湿手段(40、50)とを備え、

前記原料加湿手段は、少なくとも水分を透過する透過膜(81、91)を有し、

前記透過膜は、前記変成部と前記浄化部の間の前記改質ガスの経路、または前記浄化部と前記燃料電池の間の前記改質ガスの経路と、前記原料の経路との境界を形成するように設けられており、水素も透過する、燃料電池発電システムである。

また、第4の本発明は、前記原料加湿手段は、前記改質ガスと前記原料とを熱交換させる第1又は3の本発明の燃料電池発電システムである。

また、第5の本発明は、前記原料加湿手段は、前記オフガスと前記原料とを熱交換させる第2の本発明の燃料電池発電システムである。

30

【0015】

【0016】

【0017】

【0018】

【0019】

【0020】

【0021】

【0022】

【0023】

【0024】

【0025】

【0026】

【0027】

【0028】

【発明の実施の形態】

以下では、本発明に関連する発明の参考の形態1～5、及び本発明にかかる実施の形態1、2について、図面を参照しつつ説明を行う。

【0029】

(本発明に関連する発明の参考の形態1)

40

50

はじめに、図 1 を参照しながら、本発明に関連する発明の参考の形態における燃料電池発電システムの構成について説明する。なお、図 1 は、本実施の形態における水素生成装置の構成を示す概略縦断面図である。

【 0 0 3 0 】

図 1 において、1 は改質部、2 は改質部を加熱するための加熱部、3 は改質部 1 に原料を供給するための原料供給部、4 は改質部 1 に水を供給する改質水供給部である。改質部 1，原料供給部 3 および改質水供給部 4 は本発明の改質部を構成する。改質部 1 の下流側には、本発明の変成部に相当する C O 変成部 5、C O 変成部 5 の下流側には、空気供給部 6 と、本発明の一酸化炭素除去手段の一部に相当する C O 浄化部 7 が設置されている。C O 変成部 5 および C O 浄化部 7 は本発明の一酸化炭素除去手段を構成する。C O 浄化部 7 の下流側には、本発明の燃料電池に相当する燃料電池発電部 8 が設置されている。9 は本発明に関連する発明の原料加湿手段に相当する原料加湿部、10 は本発明に関連する発明の循環手段に相当する、燃料電池発電部 8 に冷却水を流通させるための冷却水循環部である。本発明に関連する発明の水熱担持体の一例である冷却水の温度は、冷却水温度検知器 11 で検知する。12 は加熱部に燃焼用ガスを供給するための燃焼ガス供給部である。なお、改質部 1 内部には R u をアルミナに担持した改質触媒体、C O 変成部 5 内部には銅 - 亜鉛からなる変成触媒体、C O 浄化部 7 内部には P t をアルミナに担持した C O 浄化触媒体をそれぞれ充填されている。これらの触媒は、水素生成装置において一般的に用いられる触媒であり、同様な機能を有する他の触媒を用いても本発明による効果は変わらない。例えば、改質触媒としては N i 触媒、C O 変成触媒としては P t 触媒や F e - C r 触媒、C O 浄化触媒としては R u 触媒等も用いられる。

【 0 0 3 1 】

次に、本実施の形態における燃料電池発電システムの動作について説明する。

【 0 0 3 2 】

改質部 1 に供給する原料としては、天然ガス、メタノール、ガソリンなどがあり、改質方法も、水蒸気を加える水蒸気改質、空気を加えておこなう部分改質などがあるが、ここでは、天然ガスを水蒸気改質して改質ガスを得る場合について述べる。

【 0 0 3 3 】

原料である天然ガスは原料供給部 3 から改質部 1 に供給する。水は改質水供給部 4 から改質部 1 に供給し、改質部 1 内で蒸発して水蒸気化する。水蒸気は原料と混合し、改質部 1 内に充填された改質触媒体に接触させる。

【 0 0 3 4 】

改質触媒体は 7 0 0 前後の温度になるように加熱し、原料と水蒸気を反応させて水素を主成分とする改質ガスに転換する。生成した改質ガスの組成は、改質触媒体の温度によって多少変化するが、水蒸気を除いた平均的な値として、水素が約 8 0 %、二酸化炭素、一酸化炭素がそれぞれ約 1 0 % 含まれる。この改質ガスの C O 濃度を、改質部 1 の下流側に設置された C O 変成部 5 において、シフト反応により 0 . 5 % 程度まで低減し、次に浄化用空気供給部 6 から供給された空気中の酸素と C O を反応させることで、さらに 1 0 p p m 以下まで低下させる。

【 0 0 3 5 】

こうして C O を除去された改質ガスは燃料電池発電部 8 に供給される。発電時には電気と同時に熱も発生するため、冷却水循環部 10 によって供給される冷却水によって燃料電池発電部 8 を冷却し、一定温度に制御する。燃料電池発電部 8 の温度は冷却水温度検知器 11 によって検知される温度が一定になるように、冷却水を増減させることによって制御される。

【 0 0 3 6 】

加熱された冷却水は原料加湿部 9 に送られ、原料供給部 3 から供給された原料の加湿に使用される。原料加湿部 9 では原料と水が十分に接触するようにしており、冷却水温度における露点まで加湿される。この加湿された原料は改質部 1 に送られるが、通常、冷却水温度は燃料電池発電部 8 が高い特性を示す 6 5 ~ 9 0 に設定するため、原料加湿部 9

10

20

30

40

50

通過後の S/C （水蒸気/原料中の炭素）は $0.5 \sim 2$ 程度である。従って、改質部1で S/C が $2.5 \sim 3.5$ となるように改質水供給部4によって水を追加供給する。冷却水温度が十分に高温であれば、必要量の水蒸気が原料に混合できるため、改質水供給部4から改質部1に水を供給する必要はなくなる。なお、冷却水温度検知器11によって検知された冷却水温度によって原料の加湿量を算出し、改質水供給部4から追加供給する水量を制御することによって、装置起動時や燃料電池発電部の温度を変えて運転するような場合にも対応できるようになる。

【0037】

次に本実施の形態の動作原理について説明する。燃料電池発電システムを使ったコージェネレーションシステムは、発電時に発生した熱も有効に利用するものであるが、一般家庭における電力と熱の需要バランスの点から、電力比率を高く、すなわち発電効率を高くする必要がある。発電効率を高めるためには、水素生成装置の効率を上げる工夫が必要であり、改質部を加熱する燃焼部排ガスの熱の有効利用や水素生成装置からの放熱ロス低減等の工夫が一般的になされている。

【0038】

しかしながら、低温排熱の回収には広い熱交換面積が必要であり、装置の大型化につながるため、現実的にはある一定以上の効率上昇は困難であった。特に改質反応で原料と反応させるための水の蒸発潜熱は大きく、効率上昇の妨げとなっていた。また、燃料電池発電部では発電時に発生する熱を冷却水によって冷却し、 $65 \sim 90$ 程度の一定温度になるように運転することが一般的になされている。この熱は一般的に、給湯に用いられる。

【0039】

これに対し、本実施の形態では、燃料電池発電部8で発生した熱の一部を原料の加湿に用い、加湿された原料から、改質部1にて必要な水蒸気の一部を取り出すことができるため、水素生成装置に供給する水の蒸発に用いる加熱量を抑制することができる。水を大気圧下で効率よく蒸発させる場合、 100 以上の温度が必要であるが、原料と 100 未満の水とを接触させることによって、燃料電池発電部8のような低温熱源からも効率よく熱を回収することができ、水を蒸発させる場合より小さい加熱量で効率的に水蒸気を得ることができ、水素生成装置の効率を上昇させることができる。

【0040】

なお、本実施の形態では、原料加湿部9として、冷却水を蓄えるタンク中に原料ガスを流通させる構成のものを用いたが、本発明に関連する発明の原料加湿手段は、冷却水と原料ガスが効率よく接触する構成であればよい。また、冷却水と熱交換して加熱された水と原料を接触させる構成でもよい。また、本発明に関連する発明の水熱担持体は、熱および水分を直接原料に供給する冷却水であるとして説明を行ったが、この代わりにエチレングリコール等の熱媒体を用い、この熱媒体によって水を加熱し、この加熱された水によって原料を加湿することもできる。このとき熱媒体は原料に対し間接的に熱及び水分を供給することになる。

【0041】

また、一般的に燃料電池発電部8は、貴金属を担持したカーボンをコーティングした平板電極で高分子型電解質を挟み込み、これらをカーボンや金属製のセパレーターで仕切り、積層することによって構成されている。本実施の形態では、前記セパレーターに冷却水の流路をつくって水を流通させるようなものとしたが、冷却部の構成は、燃料電池発電部8の電極で発生する熱を効率的に取り除くようになっていけばよい。

【0042】

（本発明に関連する発明の参考の形態2）

次に本発明に関連する発明の参考の形態2について述べる。本実施の形態は、図2(a)に示すように、燃料電池発電部8の下流側に、本発明に関連する発明の原料加湿手段に相当する全熱交換器30を設けたこと以外は参考の形態1と類似である。したがって図2(a)には図1と同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略し、異なる点を中心に本実施の形態を説明するとともに、これにより、本発明に関連する発明の水素

10

20

30

40

50

生成装置、水素生成方法の一実施例の説明を行う。

【 0 0 4 3 】

図 2 (a) は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を示す概略断面図である。水素生成装置で生成した改質ガスが燃料電池発電部 8 に供給され、大部分の水素が発電によって消費されオフガスとして排出される。このオフガスは、まだ水素を含有するため、改質部 1 を加熱するための加熱部 2 で燃焼ガス供給部 12 で供給された加熱用の燃料と一緒に燃焼させる。

【 0 0 4 4 】

オフガス中には水蒸気が多量に含まれており、そのまま加熱部 2 で燃焼させると火炎温度が低下し、改質部 1 の効率は低下する。

【 0 0 4 5 】

これに対し、本実施の形態では全熱交換部 30 において、前記オフガスと原料供給部 3 から供給された原料を全熱交換する。さらに、図 2 (b) に示すように、全熱交換部 30 にはオフガスと原料とを仕切り、両経路の境界を形成する水透過膜 30 a が設けられており、この水透過膜 30 a を通じてオフガス中の水蒸気が原料に移動して原料を加湿する。

【 0 0 4 6 】

こうして、原料を加湿して、そこから改質用の水蒸気の一部を得るようにすることによって、参考の形態 1 と同様に、改質水供給部 4 から改質器 1 へ供給する水を少なくすることができ、改質部 1 における加熱量を抑制することができる。また、オフガス中の水蒸気も同時に除去するため、加熱部 2 における火炎温度の低下が押さえられるため、水素生成装置の効率がさらに上昇する。

【 0 0 4 7 】

なお、本実施の形態においては、本発明に関連する発明の透過膜の一例として水透過膜を用い、高分子型燃料電池で用いている電解質膜を用いたが、本発明に関連する発明の透過膜は、水が透過する膜（水透過性の高分子膜等）であれば特に限定はなく、ゼオライトのように水を通過させることのできる材料で形成された膜であっても、同様の効果が得られる。

【 0 0 4 8 】

(本発明に関連する発明の参考の形態 3)

次に本発明に関連する発明の参考の形態 3 について述べる。本実施の形態は、図 3 に示すように、本発明に関連する発明の原料加湿手段に相当する全熱交換器 40 が、CO 浄化部 37 と燃料電池発電部 38 との間に設けられたこと以外は参考の形態 2 と類似である。したがって、図 3 には、図 2 (a) と同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略して、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。また、全熱交換器 40 は、全熱交換器 30 と同様、CO 浄化部 7 から排出された改質ガスと原料とを仕切り、両者の経路の境界を形成する水透過膜を有している。

【 0 0 4 9 】

図 3 は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を示す概略断面図である。本実施の形態では全熱交換部 40 において、CO 浄化部 7 を通過した後の改質ガスと原料を全熱交換し、水透過膜によって、改質ガス内の水蒸気を原料に移動させることにより原料を加湿する。原料を加湿することによって、参考の形態 1 と同様に、改質水供給部 4 から供給する水が少なくでき、改質部 1 における加熱量を抑制することができる。

【 0 0 5 0 】

また、通常ＣＯ浄化部７通過後の改質ガスは１００℃以上で、燃料電池発電部８の作動温度よりも高温であるため、本実施の形態のように、ＣＯ浄化部７と燃料電池発電部８の中間で改質ガスに含まれる水蒸気および熱を回収することによって、改質部１の効率を上げるだけでなく、改質ガス温度を燃料電池発電部８の温度まで効率よく下げ、同時にＣＯ浄化部７と燃料電池発電部８の間の配管内での水凝縮を抑制することができる。

【 0 0 5 1 】

(本発明に関連する発明の参考の形態 4)

次に本発明に関連する発明の参考の形態 4 について述べる。本実施の形態は、図 4 に示すように、本発明に関連する発明の原料加湿手段に相当する全熱交換器 50 を CO 変成部 5 と CO 浄化部 7 の間に設けるとともに、CO 変成部 5 の上流側に CO 変成部 5 に水を供給する変成水供給部 51 を設けたこと以外は参考の形態 2 と類似である。したがって、図 4 には、図 2 (a) と同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略し、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。また、全熱交換器 50 は、全熱交換器 30、40 と同様、CO 変成部 5 から排出された改質ガスと原料とを仕切り、両者の経路の境界を形成する水透過膜を有している。

【0052】

図 4 は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を示す概略断面図である。

10

【0053】

参考の形態 3 では、CO 浄化部 7 の下流で、改質ガスに含まれる水蒸気および熱を回収するようにしていたが、変成部で水蒸気量を多くした場合に、変成部の下流に位置する浄化部での反応性が過剰の水蒸気によって低下したり、浄化部の下流に位置する燃料電池発電部において水蒸気量が過剰となるため電極面に水が凝縮しやすくなり、発電効率が低下する恐れがあるという不具合があった。

【0054】

これに対し、本実施の形態では全熱交換部 50 において、原料と CO 変成部 5 通過後の改質ガスを全熱交換するとともに、水透過膜によって改質ガス内の水蒸気を原料に移動させることにより原料を加湿するが、CO 変成部 45 通過後の改質ガスから水蒸気および熱を回収するため、CO 浄化部 7 の反応性が過剰の水蒸気によって低下したり、燃料電池発電部 8 の電極面に水が凝縮するような事態を防ぐ。したがって、水素生成装置の効率を低下させることなく、CO 変成部の容積を小さくできるとともに、安定に CO 濃度を低減することができる。

20

【0055】

なお、本実施の形態では、本発明に関連する発明の原料加湿手段として全熱交換部 50 を用いたが、CO 変成部 5 から出力された改質ガスから水分が回収できる構成であれば特に限定はなく、例えば、改質水供給部 4 や変成水供給部 51 が改質部 1 や CO 変成部 5 に供給する水で冷却して、改質ガス内の水分を凝縮させることによって気液分離するような方法でもかまわない。また、変成水供給部 51 は省いた構成としてもよい。

30

【0056】

(本発明に関連する発明の参考の形態 5)

次に、本発明に関連する発明の参考の形態 5 について述べる。本実施の形態は、図 5 に示すように、原料供給部 3 と改質部 1 との間に、太陽光によって加熱される水をその内部に蓄えた原料加湿部 69 を設けたこと以外は参考の形態 1 と類似である。したがって、同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略して、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。

【0057】

図 5 は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を示す概略断面図である。参考の形態 1 では、原料加湿部 9 内の水を、燃料電池発電部 8 の熱を用いて加熱するようにしていたが、燃料電池発熱部 8 の廃熱を利用した給湯の効率が低下するという不具合があった。

40

【0058】

これに対し、本実施の形態では原料加湿部 69 内の水を太陽光で加熱するため、給湯効率を低下させることなく、改質部 1 の効率を向上させることができる。

【0059】

なお、太陽光の代わりに温泉地等では地熱を利用することによって、同様の効果を得ることができる。

【0060】

(実施の形態 1)

50

次に本実施の形態 1 について述べる。本実施の形態は、水透過膜 30a を有する全熱交換器 30 の代わりとして、水素も透過する水 - 水素透過膜を用いた原料加湿部 80 を用いること以外は参考の形態 2 と類似である。したがって詳細な説明は省略し、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。

【0061】

図 6 は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの原料加湿部 80 の概略断面図であり、水透過膜 30a が配置されていた位置には、水分と共に水素を透過する水 - 水素透過膜 81 を設けている。

【0062】

参考の形態 2 では、全熱交換部 30 内の水透過膜 30a により、オフガス中の水分を移動させて原料の加湿を行っていたが、オフガス中の水素はすべて加熱部 2 に供給されていた。これに対し、本実施の形態では、オフガス中の水素の一部を水 - 水素透過膜 81 から透過させて原料に戻すため、燃料電池発電部 8 にて反応しなかった水素を再び燃料電池発電に用いることができ、発電効率が向上する。

【0063】

水 - 水素透過膜 81 としては、高分子型燃料電池で用いている高分子電解質膜を用いている。高分子電解質膜を水素が透過することは公知である。しかしながら、燃料電池部では発電に寄与せずに透過した水素はカソード側で酸素と反応して発電効率が低下したり、膜を損傷したりするため、抑制するための様々検討がなされている。一般的に水素は流通するガスの露点が低く膜が乾燥気味になった場合に透過しやすい。本実施の形態では原料ガス入口 84 寸近の原料ガスとオフガス出口 83 付近のオフガスの露点が低くなっているため水素が透過しやすくなっている。

【0064】

水 - 水素透過膜としては、高分子電解質膜以外に、シリコンゴム、またはオフガス中の二酸化炭素と水素のうち水素のみを透過することのできる細孔径をもったゼオライトを膜状に成形したもの、ポリイミドの様な耐熱性の高分子膜にリン酸塩の様な親水性の化合物を混ぜ込んだもの等を用いることができる。

【0065】

水素透過の駆動力はオフガスと原料の水素分圧の差であり、膜に十分な面積を確保すれば、駆動力、すなわち膜の両面の水素濃度差がなくなるまでは水素回収は可能であるが、これについてはコストと設置空間の点から装置の設計者が自由に選択することができる。

また、水 - 水素透過膜 81 の面積を稼ぐために、膜を積層して、それぞれの膜の両面にオフガスと原料ガスを交互に流通すると小さい体積で水素と水分の原料への回収が実現できる。

【0066】

(実施の形態 2)

次に本実施の形態 2 について述べる。本実施の形態は、図 7 に示すように、燃料電池発電部 8 の下流側に、本発明に関連する発明の原料加湿手段に相当する原料加湿部 90 を設けてあり、原料加湿部 90 は、固体高分子型燃料電池と同じく、プロトン導電膜 91 の両面に白金を担持したカーボンの電極 92 を具備した構成であること以外は参考の形態 2 と類似である。したがって詳細な説明は省略し、異なる点を中心に本実施の形態を説明する。

【0067】

図 7 は本実施の形態に係る燃料電池発電システムの原料加湿部 90 の概略断面図である。水透過膜 30a が配置されていた位置には、オフガスの流れに面する電極 92a と、原料の流れに面する電極 92b が配置されたプロトン導電膜 91 が設けられている。電極 92a、92b は、外部の電圧制御器 93 に接続されており、電圧制御器 93 から印加される電圧により原料加湿部 90 内に電位差を発生させる。

【0068】

実施の形態 1 では、原料加湿部 80 内の水 - 水素透過膜 81 により、オフガス中の水分

10

20

30

40

50

と水素を成り行きで透過させ、原料の加湿を行っていた。

【0069】

これに対し、本実施の形態では、オフガス中の水素をプロトン導電膜91の両側に設置した電極92a、92bに電圧を印加することによって透過させるため、水素の透過量を制御することができるとともに、水素イオンが水分子も引き連れて移動するため、より効率的に水と水素を透過させることができる。このとき電極92aと電極92bとの電位差は、電極92b側のほうが電極92a側よりも高くなるようにする。

【0070】

原料加湿部90と類似の構成を有する固体高分子型燃料電池では、水素電極（改質ガス電極）と酸素電極（空気電極）で構成されるが、本実施の形態では酸素電極側で酸素の代わりに原料ガスを流通させている。原料ガスは酸化剤として機能しないため、窒素等の不活性ガスと同様の役目をする。すなわち水素極で解離した水素がイオンとなって膜を透過し、原料ガス側の電極で再び結合して水素分子になる。原料加湿部90は、両電極の水素の濃度差によって濃淡電池として機能するため、両極をショートすると水素は移動する。また、さらに電圧を加えると水素の移動量を増加させることができる。

【0071】

また、オフガス出口83の下流側に改質部1を加熱する加熱部2がある場合、水素の透過量を制御することによって、改質部1の温度を制御することができる。水素の透過量の制御は、上記の原理によりプロトン導電膜91の両面に具備した電極92a、電極92bに加える電圧を制御する事によって行うことができる。

【0072】

【実施例】

以下に、参考例1～5及び実施例1、2について説明する。

（参考例1）

図1の燃料電池発電システムにおいて、改質部1には0.2LのRu触媒、CO変成部5に2Lの銅亜鉛触媒、CO浄化部7には0.2LのPt触媒をそれぞれ充填した。原料供給部3より、1分当たり7Lのメタンを原料加湿部9で加湿し、さらにS/Cが3となるように改質水供給部4で水を追加し、改質部1に供給した。改質部1内のRu触媒が700となるように加熱部2の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部8に供給した。燃料電池発電部8において直流電力が2kWとなるように発電させた。冷却水温度検知部11で検知される温度が80となるように冷却水の流量を調節し、原料供給部3と加熱部2に供給されたメタンの総発熱量と直流電力2kWから算出される発電効率を求めたところ、37%であった。

【0073】

（参考例2）

図2の燃料電池発電システムにおいて、参考例1と同様に、改質部1とCO変成部5とCO浄化部7にそれぞれ触媒を充填した。原料供給部3より、1分当たり7Lのメタンを全熱交換部30で加湿して、さらにS/Cが3となるように改質水供給部4で水を追加し、改質部1に供給した。改質部1内のRu触媒が700となるように加熱部2の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部8に供給した。燃料電池発電部8において直流電力が2kWとなるように発電させた。原料供給部3と加熱部2に供給されたメタンの総発熱量と直流電力2kWから算出される発電効率を求めたところ、38%であった。

【0074】

（参考例3）

図3の燃料電池発電システムにおいて、参考例1と同様に、改質部1とCO変成部5とCO浄化部7にそれぞれ触媒を充填した。原料供給部3より、1分当たり7Lのメタンを全熱交換部40で加湿し、さらにS/Cが3となるように改質水供給部4で水を追加し、改質部1に供給した。改質部1内のRu触媒が700となるように加熱部2の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部8に供給した。燃料電池発電部8において

直流電力が 2 kW となるように発電させた。原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と直流電力 2 kW から算出される発電効率を求めたところ、38.5%であった。

【0075】

(参考例 4)

図 4 の燃料電池発電システムにおいて、CO 変成部 5 には 1 L の銅亜鉛触媒を充填した。改質部 1 と CO 浄化部 7 には参考例 1 と同量の触媒をそれぞれ充填した。原料供給部 3 より、1 分当たり 7 L のメタンを全熱交換部 50 で加湿し、さらに S/C が 3 となるように改質水供給部 54 で水を追加し改質部 1 に供給した。改質部 1 内の Ru 触媒が 700 となるように加熱部 2 の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させた。CO 変成部 7 の上流側の変成水供給部 51 で水を供給し、S/C が 5 となるように調節した。燃料電池発電部 8 において直流電力が 2 kW となるように発電させた。原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と直流電力 2 kW から算出される発電効率を求めたところ、39%であった。

【0076】

(参考例 5)

図 5 の燃料電池発電システムにおいて、参考例 1 と同様に、原料供給部 3 より、1 分当たり 7 L のメタンを原料加湿部 69 で加湿して、改質部 1 に供給した。原料加湿部 9 は黒色塗装してあり、太陽光が十分に当たるようにした。原料加湿部 69 の中の水温を加湿水温度検知部 71 で測定したところ、93 であった。原料加湿部 69 通過後のガスの水蒸気量を測定したところ、S/C が 3.1 となっていたので、改質水供給部 4 では水を追加しなかった。改質部 1 内の Ru 触媒が 700 となるように加熱部 2 の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部 8 に供給した。燃料電池発電部 8 において直流電力が 2 kW となるように発電させた。原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と直流電力 2 kW から算出される発電効率を求めたところ、41%であった。

【0077】

(実施例 1)

図 2 の燃料電池発電システムにおいて、参考例 1 と同様に、改質部 1 と CO 変成部 5 と CO 浄化部 7 にそれぞれ触媒を充填した。全熱交換部 30 の代わりに図 6 に示した原料加湿部 80 を設置した。原料供給部 3 より、1 分当たり 7 L のメタンを原料加湿部 80 で加湿して、さらに S/C が 3 となるように改質水供給部 4 で水を追加し、改質部 1 に供給した。改質部 1 内の Ru 触媒が 700 となるように加熱部 2 の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部 8 に供給し発電させた。原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と発電された直流電力から算出される発電効率を求めたところ、41.5%であった。

【0078】

(実施例 2)

図 2 の燃料電池発電システムにおいて、参考例 1 と同様に、改質部 1 と CO 変成部 5 と CO 浄化部 7 にそれぞれ触媒を充填した。全熱交換部 30 の代わりに図 7 に示した原料加湿部 90 を設置した。原料供給部 3 より、1 分当たり 7 L のメタンを原料加湿部 80 で加湿して、さらに S/C が 3 となるように改質水供給部 4 で水を追加し、改質部 1 に供給した。改質部 1 内の Ru 触媒が 700 となるように加熱部 2 の燃焼量を調節し、改質ガスを生成させ、燃料電池発電部 8 に供給し発電させた。プロトン導電膜 91 の両面の電極 92a、92b には 200 mV の電圧を印加した。原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と発電された直流電力から算出される発電効率を求めたところ、42%であった。

【0079】

(比較例 1)

参考例 1 で、原料供給部 3 より、1 分当たり 7 L のメタンを原料加湿部 9 で加湿せずに、直接改質部 1 に供給した。参考例 1 と同様に、燃料電池発電部 8 において直流電力が 2

10

20

30

40

50

k Wとなるように発電させた。冷却水温度検知部 11 で検知される温度が 80 となるように冷却水の流量を調節し、原料供給部 3 と加熱部 2 に供給されたメタンの総発熱量と直流電力 2 k W から計算される発電効率を求めたところ、33 %であった。

【0080】

なお、上記の各実施の形態においては、燃料電池発電部 8 を含めた燃料電池発電システムとして説明を行ったが、本発明は燃料電池発電部 8 を省いた、水素生成装置単体として実現してもよい。

【0081】

また、上記の各実施の形態においては、燃料電池発電システムは、燃料電池発電部 8 から排出されたオフガスを改質部 1 の加熱部 2 に供給するサイクルを形成していたが、燃料電池発電部 8 から排出されたオフガスは、他の外部手段に用いるようにしてもよく、本発明の燃料電池発電システムは、サイクルを形成しなくとも良い。

10

【0082】

また、上記の各実施の形態においては、原料の加湿は、改質部 1 から出力された改質ガスであったり、燃料電池発電部 8 から出力されたオフガスにより行なうものとしたが、本発明の原料加湿手段の改質ガス中の水分を間接的に用いるとは、燃料電池発電システムにおいて、改質部 1 から直接出力された改質ガス以外のガスで原料を加湿するものであればよい。

【0083】

また、上記参考の形態 5 において、本発明に関連する発明の外部手段は太陽光もしくは地熱により熱を供給される原料加湿部 69 であるとしたが、外部手段はこれに限定されるものではなく、燃料電池発電システムとは独立したボイラーや冷凍機など、原料に対して熱源および水分の供給源となる装置であればよい。

20

【0084】

以上の説明から明らかなように、本発明によると、改質部において、水蒸発に必要な加熱量が抑制できる。

【0085】

また、燃料電池発電部通過後のオフガスと原料を全熱交換することによって、水蒸発に必要な加熱量が抑制されるだけでなく、オフガス中の水蒸気を除去でき、加熱部での火炎温度の低下を抑制できる。

30

【0086】

また、CO 浄化部通過後の改質ガスと原料を全熱交換することによって、水蒸発に必要な加熱量が抑制されるだけでなく、改質ガス温度を燃料電池発電部の作動温度まで、効率よく下げ、同時に配管内での水凝縮を抑制することができる。

【0087】

また、CO 変成部通過後の改質ガスと原料を全熱交換することによって、水蒸発に必要な加熱量が抑制されるだけでなく、CO 変成部の容積を小さくできるとともに、安定に CO 濃度を低減することができる。

【0088】

また、原料加湿部を太陽光で加熱することによって、給湯効率を低下させることなく、水素生成部の効率を向上させることができる。

40

【0089】

このように、本発明によると高い発電効率を持つ燃料電池発電システムを提供することができる。

【0090】

【発明の効果】

以上述べたところから明らかなように、本発明によれば、水素生成装置の効率が向上し、CO 変成部の触媒容積を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に関連する発明の参考の形態 1 に係る燃料電池発電装置の構成を示す概

50

略縦断面図である。

【図 2】 (a) 本発明に関連する発明の参考の形態 2 に係る燃料電池発電装置の構成を示す概略縦断面図である。

(b) 本発明に関連する発明の参考の形態 2 に係る燃料電池発電装置の原料加湿部の構成を示す概略縦断面図である。

【図 3】 本発明に関連する発明の参考の形態 3 に係る燃料電池発電装置の構成を示す概略縦断面図である。

【図 4】 本発明に関連する発明の参考の形態 4 に係る燃料電池発電装置の構成を示す概略縦断面図である。

【図 5】 本発明に関連する発明の参考の形態 5 に係る燃料電池発電装置の構成を示す概略縦断面図である。

10

【図 6】 本発明にかかる実施の形態 1 に係る燃料電池発電装置の原料加湿部の構成を示す概略縦断面図である。

【図 7】 本発明にかかる実施の形態 2 に係る燃料電池発電装置の原料加湿部の構成を示す概略縦断面図である。

【符号の説明】

1 改質部

2 加熱部

3 原料供給部

4 改質水供給部

20

5 CO 変成器

6 空気供給部

7 CO 浄化部

8 燃料電池発電部

9、69 原料加湿部

10 冷却水循環部

11 冷却水温度検知部

12 燃焼ガス供給部

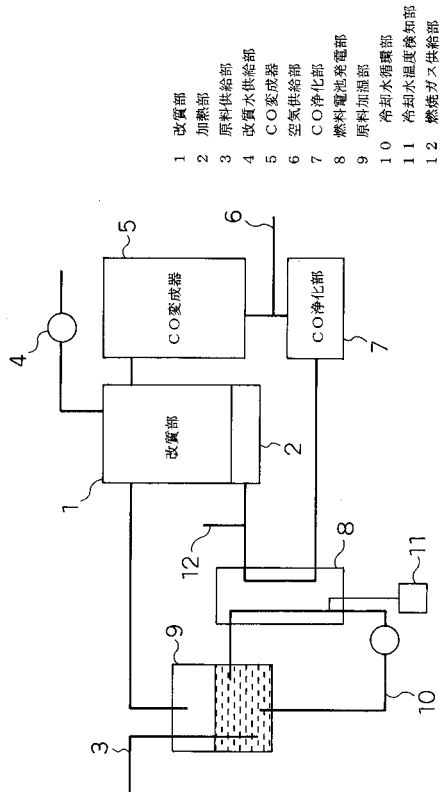
30、40、50 全熱交換部

51 変成水供給部

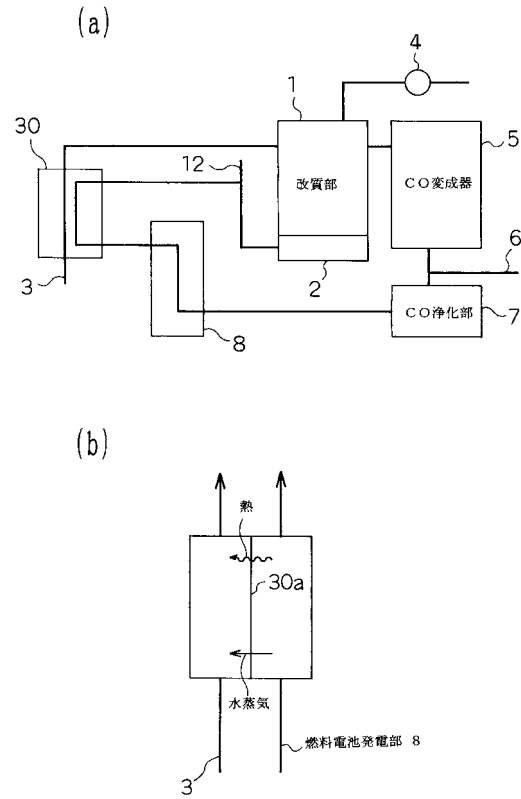
30

71 加湿水温度検知部

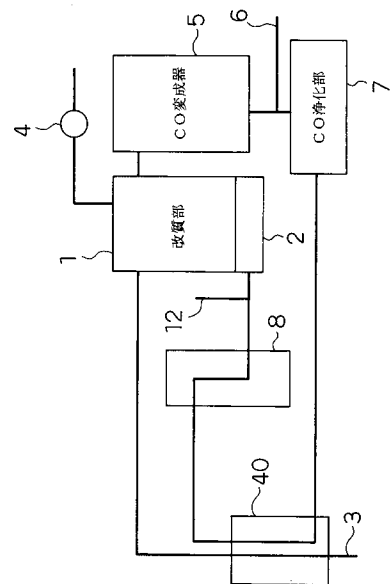
【図 1】



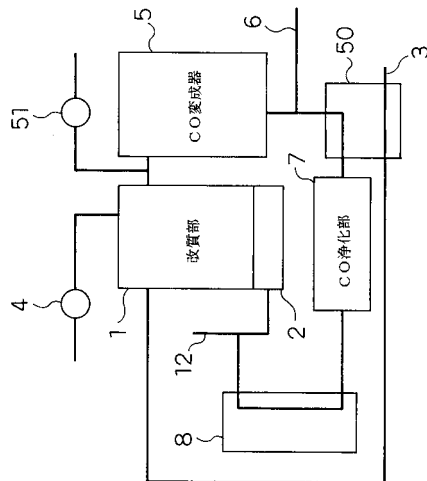
【図 2】



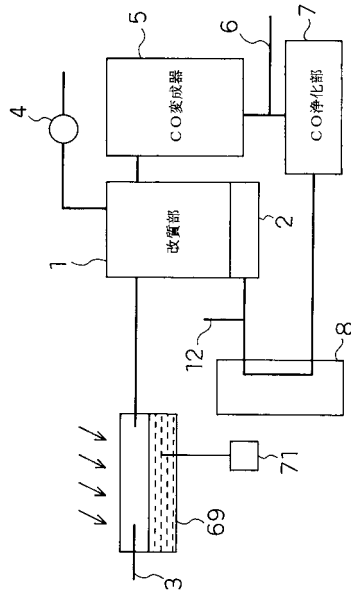
【図 3】



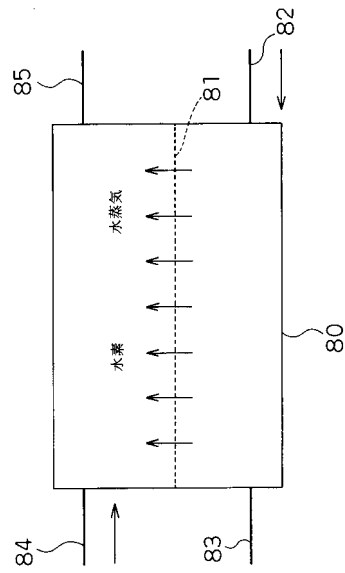
【図 4】



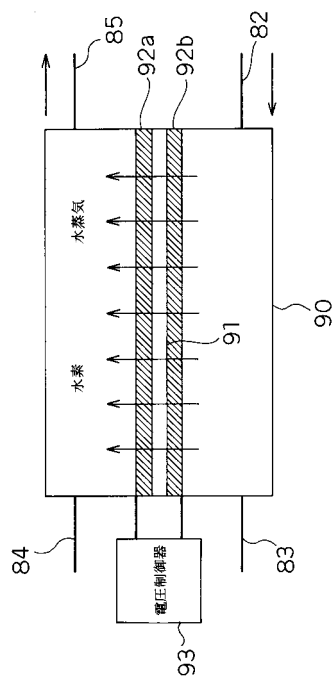
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 誠二

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特表昭 6 1 - 5 0 2 6 7 8 (J P , A)

国際公開第 0 1 / 0 4 8 8 4 9 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 2 2 3 0 1 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 1 4 5 0 1 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 0 2 9 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 1 6 8 2 6 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 6 0 7 0 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 3 3 0 1 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 8/06

C01B 3/32-3/58