

(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2005-350300
(P2005-350300A)

(43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int. Cl.⁷

C01B 3/38
H01M 8/06

F I

C01B 3/38
H01M 8/06

テーマコード(参考)

4G140
5H027

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-172427 (P2004-172427)
(22) 出願日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(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 100065868
弁理士 角田 嘉宏
(74) 代理人 100106242
弁理士 古川 安航
(74) 代理人 100110951
弁理士 西谷 俊男
(74) 代理人 100114834
弁理士 幅 慶司
(74) 代理人 100122264
弁理士 内山 泉
(74) 代理人 100125645
弁理士 是枝 洋介

最終頁に続く

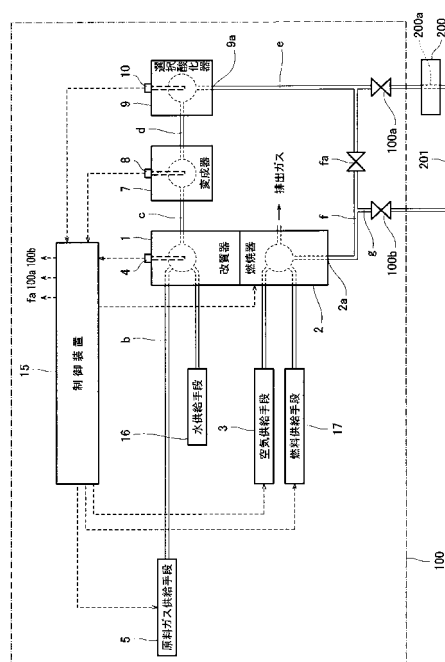
(54) 【発明の名称】 水素生成装置及び水素生成装置の停止方法並びに燃料電池発電装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水素生成装置及び水素生成装置の停止方法並びに燃料電池発電装置を提供する。

【解決手段】 原料ガス供給手段と、触媒反応器と、複数の連通路 b ~ g と、パージガス供給手段と、制御装置とを有する水素生成装置であって、複数の連通路 b ~ e は、原料ガス供給手段から触媒反応器を通して水素生成装置出口部に到る流路が形成されるように配置され、前記流路は、水素生成装置停止時には、最下流触媒反応器よりも下流部分において、少なくとも1つの大気開放部を有し、パージガス供給手段は、前記流路において、最上流触媒反応器よりも上流部分にパージガスを供給するように構成され、制御装置は、水素生成装置が前記流路内にパージガスが充満して停止している時において、水素生成装置内のパージガスの体積収缩量 Q が所定収缩量 A 以上に達すると、パージガス供給手段からパージガスを補充するように水素生成装置を制御する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原料ガス供給手段と、
原料ガスを水素リッチガスに改質する水蒸気改質法に用いられる触媒反応器を含む 1 以上の触媒反応器と、
複数の連通路と、
パージガス供給手段と、
制御装置とを有する水素生成装置であって、
前記複数の連通路は、前記原料ガス供給手段から前記触媒反応器を通して水素生成装置出口部に到る流路が形成されるように配置され、
前記流路は、水素生成装置停止時には、前記触媒反応器のうち最下流に位置する最下流触媒反応器よりも下流部分において、少なくとも 1 つの大気開放部を有し、
前記パージガス供給手段は、前記流路において、前記触媒反応器のうち最上流に位置する最上流触媒反応器よりも上流部分にパージガスを供給するように構成され、
前記制御装置は、前記水素生成装置が前記流路内にパージガスが充満して停止している時において、前記水素生成装置内のパージガスの体積収縮量が所定収縮量以上に達すると、前記パージガス供給手段からパージガスを補充するように前記水素生成装置を制御する、水素生成装置。

10

【請求項 2】

前記所定収縮量は、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積以下の量である、請求項 1 に記載の水素生成装置。

20

【請求項 3】

前記パージガスの補充は、前記所定収縮量以上前記水素生成装置内全流路容積以下の所定補充量が補充される、請求項 2 に記載の水素生成装置。

【請求項 4】

前記所定補充量は、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積である、請求項 3 に記載の水素生成装置。

【請求項 5】

前記体積収縮量は、前記水素生成装置内のうち高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される高温部体積収縮量である、請求項 1 に記載の水素生成装置。

30

【請求項 6】

前記高温部は、前記触媒反応器である、請求項 5 に記載の水素生成装置。

【請求項 7】

前記高温部を複数有し、前記各高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される各高温部体積収縮量の総和が高温部体積収縮量である、請求項 5 に記載の水素生成装置。

【請求項 8】

前記触媒反応器は、水蒸気改質反応が行われる改質器と、前記水蒸気改質反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の変成反応が行われる変成器と、前記変成反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の選択酸化反応が行われる選択酸化器であり、

40

前記高温部は、前記改質器と、前記変成器と、前記選択酸化器である、請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 9】

前記改質器に熱を供給する燃焼器と、
前記最下流触媒反応器と前記水素生成装置出口部とを連通する前記連通路から分岐して、前記燃焼器に繋がるように配設された連通路とを有し、
前記燃焼器に前記大気開放部が形成されている、請求項 1 に記載の水素生成装置。

【請求項 10】

前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段である、請求項 1 に記載の水素生成装

50

置。

【請求項 1 1】

前記燃焼器は、空気供給手段を備え、
前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段であり、
前記パージガス補充時において、前記原料ガスが前記燃焼器から大気に排出される時には、前記空気供給手段から前記燃焼器に空気が供給される、請求項 9 に記載の水素生成装置。

成装置。

【請求項 1 2】

前記空気の供給において、前記燃焼器から排出される原料ガス濃度が可燃濃度未満となる流量で空気が供給される、請求項 1 1 に記載の水素生成装置。 10

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の水素生成装置と、
前記水素生成装置において生成される水素リッチガスを燃料とするように配設された燃料電池とを備える燃料電池発電装置。

【請求項 1 4】

原料ガス供給手段と、
原料ガスを水素リッチガスに改質する水蒸気改質法に用いられる触媒反応器を含む 1 以上の触媒反応器と、
複数の連通路と、
パージガス供給手段とを有し、 20

前記複数の連通路は、前記原料ガス供給手段から前記触媒反応器を通して水素生成装置出口部に到る流路が形成されるように配置され、

前記パージガス供給手段は、前記流路において、前記触媒反応器のうち最上流に位置する最上流触媒反応器よりも上流部分にパージガスを供給するように構成され、

前記流路は、水素生成装置停止時には、前記触媒反応器のうち最下流に位置する最下流触媒反応器よりも下流部分において、少なくとも 1 つの大気開放部を有している水素生成装置の停止方法であって、

前記水素生成装置が前記流路内にパージガスが充満して停止している時において、前記水素生成装置内のパージガスの体積収縮量を算出するステップと、 30

前記体積収縮量が所定収縮量以上に達すると、前記パージガス供給手段からパージガスを補充するステップとを有する水素生成装置の停止方法。

【請求項 1 5】

前記所定収縮量を、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積以下の量に設定する、請求項 1 4 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 1 6】

前記パージガスの補充において、前記所定収縮量以上前記水素生成装置内全流路容積以下の所定補充量を補充する、請求項 1 5 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 1 7】

前記所定補充量は、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積である、請求項 1 6 に記載の水素生成装置の停止方法。 40

【請求項 1 8】

前記体積収縮量は、前記水素生成装置内のうち高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される高温部体積収縮量である、請求項 1 4 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 1 9】

前記高温部は、前記触媒反応器である、請求項 1 8 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 0】

前記高温部を複数有し、前記各高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される各高温部体積収縮量の総和が高温部体積収縮量である、請求項 1 8 に記 50

載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 1】

前記触媒反応器は、水蒸気改質反応が行われる改質器と、前記水蒸気改質反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の变成反応が行われる变成器と、前記变成反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の選択酸化反応が行われる選択酸化器であり、

前記高温部は、前記改質器と、前記变成器と、前記選択酸化器である、請求項 2 0 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 2】

前記改質器に熱を供給する燃焼器と、

前記最下流触媒反応器と前記水素生成装置出口部とを連通する前記連通路から分岐して、前記燃焼器に繋がるように配設された連通路とを有し、

前記燃焼器に前記大気開放部が形成されている、請求項 1 4 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 3】

前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段である、請求項 1 4 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 4】

前記燃焼器は、空気供給手段を備え、

前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段であり、

前記パージガス補充時において、前記原料ガスが前記燃焼器から大気に排出される時には、前記空気供給手段から前記燃焼器に空気を供給する、請求項 2 2 に記載の水素生成装置の停止方法。

【請求項 2 5】

前記空気の供給において、前記燃焼器から排出される原料ガス濃度が可燃濃度未満となる流量で空気を供給する、請求項 2 4 に記載の水素生成装置の停止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素生成装置及びその停止方法並びに燃料電池発電装置に関し、特に、水素生成装置の停止中における触媒体の活性低下の抑制に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池の燃料には、一般的には、水素リッチな改質ガス（以下、水素リッチガスという）が用いられている。この水素リッチガスの生成には、炭化水素系の原料と水蒸気との水蒸気改質反応により水素ガスを主成分とする改質ガスを生成させる水素生成装置が一般的に用いられている。そして、この水蒸気改質反応は、触媒作用によって進行することから、この水素生成装置には触媒（例えば、ニッケル系、ルテニウム系、ロジウム系、白金系、銅-亜鉛系、ルテニウム系）が用いられている。この触媒は、一般的に酸化雰囲気に晒されると触媒活性が低下してしまうことから、水素生成装置の停止時には、触媒を酸化させないように措置する必要がある。一般的には、水素生成装置の停止直後に流路内が不活性ガス等（例えば、窒素）のパージガスによってパージされる方法が用いられている。

【0003】

また、水素生成装置の停止方法をより経済的に実施するために、パージガスに原料ガスを用いる方法も提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 5 1 1 2 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、水素生成装置の停止後であって、水素生成装置の流路内をパージガスでパージした後、流路内のパージガスの温度が低下するにつれ、流路内のパージガスは体積

10

20

30

40

50

収縮を起こす。このため、パージガスの体積収縮に伴い、流路には、空気が流入してしまい、改質器などの触媒が酸化雰囲気にならざるおそれがある。

【0005】

もっとも、流路を耐圧構造とし、大気開放部、あるいは触媒が配設されている部位の前後に開閉弁を配設することによって、流路全体あるいは流路の特定区間を密閉可能なように構成しておいて、水素生成装置の停止後であって、流路内をパージガスで充満させた後、開閉弁を閉止し、パージガスの体積収縮によって負圧となる流路内あるいはその特定区間内への空気の流入を防止することも可能であろう。しかし、これでは、負圧でも使用できる弁や流路構造にする必要があり、水素生成装置の構造の複雑化とコストアップを招来するおそれが高い。

10

【0006】

そこで、本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、水素生成装置の停止後であって、流路内をパージガスでパージした後において、簡便な方法により、水素生成装置内の触媒をパージガス雰囲気中に維持することを可能とする水素生成装置及び水素生成装置の停止方法並びに燃料電池発電装置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】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明に係る水素生成装置及び水素生成装置の停止方法は、原料ガス供給手段と、原料ガスを水素リッチガスに改質する水蒸気改質法に用いられる触媒反応器を含む1以上の触媒反応器と、複数の連通路と、パージガス供給手段と、制御装置とを有する水素生成装置であって、前記複数の連通路は、前記原料ガス供給手段から前記触媒反応器を通して水素生成装置出口部に到る流路が形成されるように配置され、前記流路は、水素生成装置停止時には、前記触媒反応器のうち最下流に位置する最下流触媒反応器よりも下流部分において、少なくとも1つの大気開放部を有し、前記パージガス供給手段は、前記流路において、前記触媒反応器のうち最上流に位置する最上流触媒反応器よりも上流部分にパージガスを供給するように構成され、

20

前記制御装置は、前記水素生成装置が前記流路内にパージガスが充満して停止している時において、前記水素生成装置内のパージガスの体積収縮量が所定収縮量以上に達すると、前記パージガス供給手段からパージガスを補充するように前記水素生成装置を制御する（請求項1）。

30

【0008】

あるいは、本発明に係る水素生成装置の停止方法は、原料ガス供給手段と、原料ガスを水素リッチガスに改質する水蒸気改質法に用いられる触媒反応器を含む1以上の触媒反応器と、複数の連通路と、パージガス供給手段とを有し、前記複数の連通路は、前記原料ガス供給手段から前記触媒反応器を通して水素生成装置出口部に到る流路が形成されるように配置され、前記パージガス供給手段は、前記流路において、前記触媒反応器のうち最上流に位置する最上流触媒反応器よりも上流部分にパージガスを供給するように構成され、前記流路は、水素生成装置停止時には、前記触媒反応器のうち最下流に位置する最下流触媒反応器よりも下流部分において、少なくとも1つの大気開放部を有している水素生成装置の停止方法であって、前記水素生成装置が前記流路内にパージガスが充満して停止している時において、前記水素生成装置内のパージガスの体積収縮量を算出するステップと、前記体積収縮量が所定収縮量以上に達すると、前記パージガス供給手段からパージガスを補充するステップとを有する（請求項14）。

40

【0009】

以上のように構成すると、水素生成装置内の触媒をパージガス雰囲気中に維持することを可能とするので、水素生成装置内の触媒の活性低下を抑制することができる。

【0010】

前記所定収縮量は、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積以下の量であるとよい（請求項2, 15）。このように構成すると、空気が最下流触媒反応器に到達する前にパージガスの補充を開始することができるので、水素生成装置内の触媒の活性

50

低下をより抑制することができる。

【0011】

前記パージガスの補充は、前記所定収縮量以上前記水素生成装置内全流路容積以下の所定補充量が補充されるとよい（請求項3，16）。このように構成すると、流入した空気量より多くパージガスを補充することができるので、パージガスの消費量を節約しながら、水素生成装置内の触媒の活性低下を抑制することができる。

【0012】

前記所定補充量は、前記最下流触媒反応器と前記大気開放部との間の流路容積であるとよい（請求項4，17）。このように構成すると、下流側のパージガスを全て入れ替えることができるので、より確実に水素生成装置内の触媒の活性低下を抑制することができる。

10

【0013】

前記体積収縮量は、前記水素生成装置内のうち高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される高温部体積収縮量であるとよい（請求項5，18）。このように構成すると、大気開放下の一定圧力の下では、理想気体の状態式に基づいて、温度差を利用してパージガスの体積収縮量を算出できるので、流路部内への空気の進入量を推測することができる。

【0014】

前記高温部は、前記触媒反応器であるとよい（請求項6，19）。このように構成すると、触媒反応器の温度検出手段を前記高温部の温度差の検出に活用できるので、より簡便にパージガスの体積収縮量を算出することができる。

20

【0015】

前記水素生成装置は、前記高温部を複数有し、前記各高温部の流路容積と前記パージ時温度との温度差とに基づいて算出される各高温部体積収縮量の総和が高温部体積収縮量であるとよい（請求項7，20）。このように構成すると、大気開放下の一定圧力の下では、理想気体の状態式に基づいて、温度差を利用して各高温部のパージガスの体積収縮量を近似的に算出できるので、その総和から流路部内への空気の進入量を推測することができる。

【0016】

前記触媒反応器は、水蒸気改質反応が行われる改質器と、前記水蒸気改質反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の変成反応が行われる変成器と、前記変成反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の選択酸化反応が行われる選択酸化器であり、前記高温部は、前記改質器と、前記変成器と、前記選択酸化器であるとよい（請求項8，21）。このように構成すると、改質反応後の水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減できるので、質の高い水素リッチガスを生成することができる。

30

【0017】

前記水素生成装置は、前記改質器に熱を供給する燃焼器と、前記最下流触媒反応器と前記水素生成装置出口部とを連通する前記連通路から分岐して、前記燃焼器に繋がるように配設された連通路とを有し、前記燃焼器に前記大気開放部が形成されているとよい（請求項9，22）。このように構成すると、大気開放部と最下流触媒反応器との間の流路容積を大きくすることができるので、空気の拡散流入による触媒への影響のおそれも軽減できる。また、許容できる空気の流入量を大きくすることができる。

40

【0018】

前記水素生成装置は、前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段であるとよい（請求項10，23）。このように構成すると、ポンペ、ポンプ等パージガス供給手段が不要となるので、水素生成装置の構造を簡素化できる。

【0019】

前記燃焼器は、空気供給手段を備え、前記原料ガス供給手段が前記パージガス供給手段であり、前記パージガス補充時において、前記原料ガスが前記燃焼器から大気に排出される時には、前記空気供給手段から前記燃焼器に空気が供給されるとよい（請求項11，2

50

4)。このように構成すると、原料ガスを希釈して外部に排出することができるので、外気への影響を緩和することができる。

【0020】

前記水素生成装置は、前記空気の供給において、前記燃焼器から排出される原料ガス濃度が可燃濃度未満となる流量で空気が供給されるとよい(請求項12, 25)。このように構成すると、原料ガスが外部において不測の燃焼を起こす心配が解消される。

【0021】

本発明に係る燃料電池発電装置は、請求項1に記載の水素生成装置と、前記水素生成装置において生成される水素リッチガスを燃料とするように配設された燃料電池とを備える(請求項13)。このように構成すると、触媒の活性低下を抑制する水素生成装置内を用いるので、より経済的な燃料電池発電装置とすることができる。

10

【発明の効果】

【0022】

以上のように、本発明は、水素生成装置の停止後であって、流路内をパージガスでパージした後において、簡便な方法により、水素生成装置内の触媒をパージガス雰囲気中に維持することを可能とするので、水素生成装置内の触媒の活性低下を抑制するという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照しながら説明する。

20

【0024】

(実施の形態1)

図1は、燃料電池と接続された実施の形態1に係る水素生成装置の概略構成を示す模式図である。水素生成装置100は、一般的には、燃料電池、アンモニア合成システムなど水素リッチガスを利用する装置と接続されて使用されるものである。ここでは、燃料電池200が接続されて、水素リッチガスを燃料として発電するように配設されている。具体的には、水素生成装置出口部に配設された開閉弁100aは燃料電池200と接続されている。より正確には、燃料電池200のアノードガス流路200aと接続されている。そして、アノードガス流路200aは余剰の水素リッチガスを含んで排出するアノードガス排出流路201に繋がっている。

30

【0025】

水素生成装置100は、原料ガス供給手段5、3つの触媒反応器(改質器1、変成器7及び選択酸化器9)及び燃焼器2とこれらを連通する連通路b~fを有して形成されている。ここでは、原料ガス供給手段5から順に、改質器1、変成器7、選択酸化器9(最下流触媒反応器)を接続するように連通路b~dが形成されている。選択酸化器9から水素生成装置出口部(開閉弁)100aに到るように連通路eが構成されている。また連通路b~eにおいては、燃焼器2に繋がる連通路fが構成されている。これによって、水素リッチガスあるいは原料ガスを燃焼器2に供給することが可能となる。ここでは、連通路eにおいて分岐して、燃焼器2に繋がる連通路fが構成されている。連通路fは、途中で開閉弁faを有している。これによって、燃料電池200の発電時には、開閉弁faを閉止して、連通路fを遮断することにより、燃焼器2への水素リッチガスの供給を遮断することができる。また、触媒反応器とは、流通するガスが触媒に曝露されるように構成されている反応器である。例えば、反応容器内に流路が形成されていて、かかる流路には、触媒を担持した壁面から構成される八二カム形状の触媒体、あるいは、触媒を担持した球状の触媒体が配置されている。

40

【0026】

また、ここでは、アノードガス排出流路201が分岐されて、連通路fに繋がるように構成されている。具体的には、連通路fから分岐する連通路gが設けられ、連通路gに開閉弁100bが配設されている。他方、分岐されたアノードガス排出流路201は分開閉弁100bに接続されている。これによって、余剰の水素リッチガスが燃焼器2に導入さ

50

れることが可能となるので、余剰の水素リッチガスの有効利用、ひいては、燃料電池発電装置 300 のエネルギー効率の向上を図ることができる。なお、連通路 f と連通路 g との分岐場所は、開閉弁 f a の上流側、あるいは下流側どちら側でも構わない。ただし、開閉弁 f a と燃焼器 2 との間とすることで、連通路 f の遮断をより確実にすることができる。

【0027】

ここでは、連通路 b 乃至 g は配管で構成されている。

【0028】

原料ガス供給手段 5 は、連通路 b に原料ガスを供給するように配設されている。ここでは、都市ガス（天然ガス）とプランジャーポンプとが用いられている。また、ニードル弁、電磁弁等の流量調節具を備え、これによって、供給量の調整や遮断ができるように構成されている。また、原料ガス供給手段 5 として、ポンペ等原料ガスを充填した機材が用いられてもよい。

10

【0029】

なお、原料ガスが、硫黄分を含有している場合には、原料ガス供給手段 5 には、原料ガスの硫黄成分を除去する脱硫器が備えられている（図示せず）。ここでは、原料ガスに天然ガスが用いられているので、脱硫器にはゼオライト吸着剤が用いられている。ただし、原料ガスに硫黄分が含まれていない原料ガスが使用される場合には、脱硫器は不要である。例えば、GTL（Gas To Liquids）燃料や DME（ジメチルエーテル）燃料が用いられる場合である。

【0030】

改質器 1 は、硫黄成分が除去された原料ガスと水とを触媒作用によって水蒸気改質反応させ、原料ガスを水素リッチガスに改質するよう構成されている。一般的には、ニッケル系、ルテニウム系、ロジウム系などの触媒が用いられている。ここでは、ルテニウム系触媒をアルミナに担持し調整したペレット状の触媒体が用いられている。

20

【0031】

また、改質器 1 には、その内部の水蒸気改質反応の雰囲気温度を検出する改質器温度検出手段 4 が配設されている。改質器温度検出手段 4 には、熱伝対等の温度センサが用いられている。

【0032】

なお、水を蒸発させる蒸発装置（図示せず）は改質器 1 の内部に設置されても改質器 1 の外部に設置されても良い。ここでは、蒸発装置（図示せず）は改質器 1 の内部に設置され、水供給手段 16 から水が供給されるように構成されている。ここでは、プランジャーポンプが用いられている。また、ニードル弁、電磁弁等の流量調節具を備え、これによって、供給量の調整や遮断ができるように構成されている。

30

【0033】

燃焼器 2 は、改質器 1 に対し水蒸気改質反応に必要な熱を供給するように構成されている。燃焼器 2 には、少なくとも燃料、水素リッチガスあるいは原料ガスのいずれかが供給されている。そして、それらが空気と混合して燃焼反応して、その燃焼排ガスが大気中に放出されるように構成されている。ここでは、燃料供給手段 17 から、アノードガス排出流路 201 及び連通路 g、f を介して燃料電池 200 から、あるいは連通路 f から、燃料、水素リッチガスあるいは原料ガスが開閉弁 100 a, f a 等により選択的に供給可能なように構成されている。空気は、空気供給手段 3 から供給されるように構成されている。そして、燃焼後の燃焼排ガスが大気中に放出されるよう大気開放されて構成されている。

40

【0034】

空気供給手段 3 は、流量調整が可能な公知の供給手段が用いられている。ここでは、シロッコファンが用いられている。また、シロッコファンの回転数調節や、内蔵されているニードル弁、電磁弁等流量調節具によって、供給量の調整や遮断ができるように構成されている。

【0035】

変成器 7 は、水素リッチガス中の一酸化炭素を触媒作用によって変成反応（主に、シフ

50

ト反応)させるように構成されている。一般的には、白金系、銅-亜鉛系の触媒が用いられている。ここでは、白金をCe酸化物に担持し八ニカム基体に調整した触媒体が用いられている。

【0036】

変成器7には、その内部の変性反応の雰囲気温度を検出する変成器温度検出手段8が配設されている。変成器温度検出手段8には、熱伝対等の温度センサが用いられている。

【0037】

選択酸化器9は、水素リッチガス中の一酸化炭素を触媒作用によって選択酸化反応させるように構成されている。一般的には、白金系、ルテニウム系の触媒が用いられている。ここでは、白金をアルミナに担持し八ニカム基体に調整した触媒体が用いられている。また、図示しないが、選択酸化器9は、選択酸化反応に必要な酸化ガスとして空気が供給されるように構成されている。例えば、選択酸化器9内の選択酸化反応雰囲気に空気が供給されるようにエアポンプ及び空気流路が配設されている。

10

【0038】

選択酸化器9には、その内部の選択酸化反応の雰囲気温度を検出する選択酸化器温度検出手段10が配設されている。選択酸化器温度検出手段10には、熱伝対等の温度センサが用いられている。

【0039】

制御装置15は、水素生成装置100の動作を制御するように構成されている。また、制御装置15は、マイコン等の演算制御部と、メモリ等の記憶部とを有して構成されている(図示せず)。

20

【0040】

ここで、制御装置とは、単独の制御装置だけでなく、複数の制御装置が協働して制御を実行する制御装置群をも含んで意味する。よって、制御装置15は、単独の制御装置から構成される必要はなく、複数の制御装置が分散配置されていて、それらが協働して水素生成装置100の動作を制御するように構成されていてもよい。

【0041】

次に、水素生成装置100の動作について、運転時及び停止時の動作を概略説明する。これらの動作は制御装置15によって制御されることにより遂行される。

【0042】

まず、原料ガス供給手段5によって、脱硫された原料ガス(ここでは天然ガス)を改質器1に供給する。

30

【0043】

また、改質器1には、水供給手段16から水を供給する。水蒸気改質反応のモル比バランス以上となるように水供給手段16を調整する。より望ましくは、水の供給量が原料ガス中の炭素原子数の約3倍となるように調整する。これによって、モル比バランスにおいて水分の裕度が得られるので、原料ガスの供給量の変動等によっても水蒸気不足の状況に陥らないようにすることができる。

【0044】

改質器1においては、水を蒸発装置(図示せず)によって水蒸気に気化して、原料ガスと混合する。改質反応の雰囲気温度を燃焼器2の供給熱等によって触媒の活性温度(例えば、ルテニウム系触媒の場合、約650)に保ち、供給された原料ガスと水蒸気との改質反応が触媒上で進行させ、水素リッチガスを生成する。なお、改質器温度検出手段4の検出温度に基づき、改質反応の雰囲気が触媒活性温度となるように、少なくとも燃焼器2からの供給熱量、原料ガス供給手段5の供給量、あるいは水供給手段16の供給量を制御する。燃焼器2からの供給熱量の調整は、例えば、燃料供給手段17の調整によって実現することができる。

40

【0045】

改質器1で生成された水素リッチガスは連通路cを通過して変成器7に供給される。変成器7においては、変成反応雰囲気を触媒の活性温度(白金系触媒の場合、約250)に

50

保ち、供給された水素リッチガス中の一酸化炭素の変成反応を触媒上で進行させる。水素リッチガスの一酸化炭素濃度が低下する。例えば、改質器 1 で生成された水素リッチガス中には、一酸化炭素および二酸化炭素が約 10% (ドライガスベース) 含まれるところ、一酸化炭素濃度が約 0.5%、二酸化炭素濃度が約 19.5% (ドライガスベース) に低減される。

【0046】

変成器 7 を経由した水素リッチガスは連通路 d を通って選択酸化器 9 に供給される。選択酸化器 9 においては、選択酸化反応雰囲気触媒の活性温度 (白金系触媒の場合、約 120 ~ 160) に保ち、供給された水素リッチガス中の一酸化炭素と酸素との選択酸化反応を触媒上で進行させ、水素リッチガスの一酸化炭素濃度はさらに低下する。例えば、水素生成装置 100 に接続する燃料電池 200 が高分子電解質型燃料電池の場合、一酸化炭素濃度が約 20 ppm 以下にまで低減される。

10

【0047】

選択酸化器 9 を経由した水素リッチガスは連通路 e を通って開閉弁 100 a から外部の装置に供給される。ここでは、燃料電池 200 に供給される。

【0048】

次に、水素生成装置 100 の停止時の動作を説明する。

【0049】

まず、燃料供給手段 17 を閉止して燃焼器 2 の燃焼反応を停止させる。これによって、改質器 1 の改質反応雰囲気の温度が低下し、改質反応が停止する。そして、開閉弁 100 a、選択酸化器 9 の空気流入流路 (図示せず)、開閉弁 100 b を閉止して、原料ガス供給手段 5 により、連通路 b に原料ガスを供給する。なお、開閉弁 f a は、開放状態にされる。

20

【0050】

原料ガスは、水素生成装置 100 内の残留ガスをパージする。ここでは、原料ガスは、連通路 b、改質器 1、連通路 c、変成器 7、連通路 d、選択酸化器 9、連通路 e、連通路 f 及び燃焼器 2 (以下、流路部という) を流れて燃焼器 2 から排出されながら、残留ガスをパージするとともに、流路部に原料ガスが充満する。

【0051】

原料ガスが充満した状態で、原料ガス供給手段 5 を閉止して、原料ガスの供給を停止する。

30

【0052】

なお、水素生成装置 100 の停止時の原料ガスの供給は、運転時から継続してもよい。あるいは、最終的に原料ガスによって残留ガスをパージすればよく、途中の動作において、原料ガスの供給を中断したり、他の不活性ガスや水蒸気でパージしても構わない。

【0053】

次に、水素生成装置 100 の停止後の操作を説明する。ここでは、パージガスに原料ガスが用いられているので、以下においてパージガスは原料ガスを指す。

【0054】

上記の原料ガスによるパージ後、改質器 1、変成器 7 及び選択酸化器 9 のうち流路部の最下流に位置する選択酸化器 9 よりもさらに下流部分の流路部において、少なくとも 1 つの大気開放部を設けた状態とする。これによって、パージガスの温度低下による体積収縮がおきても、大気開放部から空気が流入するので、流路部内は負圧にならず、かつ空気の流入経路を特定することができる。また、パージガスの体積収縮量を把握することによって、空気の流路部内への流入量を把握することが可能となり、大気開放部からの流入状況を判断することができる。ここで、流路部内は大気圧でほぼ一定なので、理想気体の状態式 (圧力 × 体積 = 気体質量 × ガス定数 × 絶対温度) より、温度差が体積差に比例することから、流路容積と、パージ時の温度との温度差とを取得すればパージガスの体積収縮量を算出することができる。さらに、原料ガス供給手段 5 は流路部の最上流の触媒反応器、すなわち、ここでは改質器 1 より上流部分にあり、かつ、流路部の大気開放部は最下流の触

40

50

媒反応器、すなわち、ここでは選択酸化器 9 より下流部分にあるので、パージガスの補充によって、流入した空気が選択酸化器 9 にまで到達するまでに、流入した空気を大気開放部へと押し流すことができる。

【0055】

なお、流路部の大気開放部は触媒反応器からは遠い方が良い。これによって、許容できる空気の流入量が多くなる。また、空気の拡散流入による触媒への影響のおそれも軽減できる。

【0056】

ここでは、開閉弁 100 a、選択酸化器 9 の空気流入流路（図示せず）、開閉弁 100 b を閉止したままにしておくことによって、大気開放部を燃焼器 2 のみとする。

10

【0057】

具体的には、流路部の流路容積を予め測定及び計算しておく。そして、パージ時及び停止中のこれら各部分の温度を検出してパージ時温度との温度差を取得し、体積収縮量 $Q = (\text{流路部の流路容積}) \times (\text{温度差}) / (\text{パージ時の絶対温度})$ によって、パージガスの体積収縮量 Q を算出する。体積収縮量 Q が所定収縮量 A 以上に達する場合には、流路部内にパージガスを補充するように動作させる。なお、体積収縮量 Q の算出式は制御装置 15 に記憶されている。

【0058】

また、流路部内は、温度分布が均一ではないので、外気温度と温度差が大きい流路部分である高温部について、その流路容積を予め測定及び計算しておき、高温部のパージ時及び停止中の温度を検出すれば合理的である。特に触媒反応器は、設定温度が高温である上、温度管理のため温度検出手段が設けられているので、これら温度検出手段を活用することができる。

20

【0059】

このような高温部が複数ある場合には、各高温部の体積収縮量を算出し、その総和によって、体積収縮量 Q を算出する。ここでは、温度変化が大きい部位は、触媒反応器、すなわち、改質器 1、変成器 7 及び選択酸化器 9 であり、これらの温度検出手段が改質器温度検出手段 4、変成器温度検出手段 8 及び選択酸化器温度検出手段 10 である。

【0060】

図 2 は、実施の形態 1 に係る水素生成装置の停止中における動作例を示すフローチャートである。

30

【0061】

まず、ステップ S 1 において、原料ガス供給手段 5 が閉止されて、上記の原料ガスによるパージが終了する。

【0062】

次に、ステップ S 2 において、改質器温度検出手段 4 によって検出される改質器温度 T_r 、変成器温度検出手段 8 によって検出される変成器温度 T_s 、選択酸化器温度検出手段 10 によって検出される選択酸化器温度 T_p が制御装置 15 に記憶される。

【0063】

次に、ステップ 3 において、再度、改質器温度検出手段 4 による改質器温度 T_{rn} 、変成器温度検出手段 8 による変成器温度 T_{sn} 、選択酸化器温度検出手段 10 による選択酸化器温度 T_{pn} を検出する。改質器 1 内、変成器 7 内及び選択酸化器 9 内のパージガスは、自然放熱もしくはファンによる空冷など不特定の原因により温度が低下するので、時間経過とともに、ステップ 2 において検出された温度 T_r 、 T_s 、 T_p とステップ 3 において検出された温度 T_{rn} 、 T_{sn} 、 T_{pn} との温度差が生じてくる。ここで、ステップ S 2 とステップ S 3 との間に時間間隔を設けるようにしてもよい。例えば、制御装置 15 が、予め記憶している時間間隔値に基づいて、温度検出手段 4、8、10 の検出温度から温度 T_{rn} 、 T_{sn} 、 T_{pn} をサンプリングするようにしてもよい。あるいは、温度検出手段 4、8、10 が、予め設定された時間間隔値に基づいて、温度 T_{rn} 、 T_{sn} 、 T_{pn} を検出するようにしてもよい。

40

50

【0064】

そして、ステップ4において、ステップS2及びステップS3の温度差($T_r - T_{rn}$ 、 $T_s - T_{sn}$ 、 $T_p - T_{pn}$)を演算して、所定の演算式に基づいて、改質器1内、変成器7内及び選択酸化器9内のパージガスの体積収縮量Qを演算する。所定の演算式は、予め制御装置15に記憶されている。

【0065】

ここで、パージガスの体積は一定圧力下では、絶対温度の変化に比例して変化する(図3は、同一圧力下における温度変化によるガス体の体積変化を示すグラフである)。そこで、改質器1内、変成器7内及び選択酸化器9内の絶対温度の変化割合によって、これらにおけるパージガスの体積収縮量Qを演算する。例えば、所定の演算式は、 $Q = (T_r - T_{rn}) / (T_r + 273.15) \times (\text{改質器1の流路容積}) + (T_s - T_{sn}) / (T_s + 273.15) \times (\text{変成器7の流路容積}) + (T_p - T_{pn}) / (T_p + 273.15) \times (\text{選択酸化器9の流路容積})$ として表現することができる。

10

【0066】

そして、ステップS5において、体積収縮量Qが所定収縮量Aと比較される。

【0067】

所定収縮量Aは、触媒の配設位置(ここでは選択酸化器9)にまで空気が到達する可能性がある量に設定される。ここでは、大気開放部は燃焼器2のみであるので、体積収縮量Qが、選択酸化器出口部9aから燃焼器入口部2aまでの流路容積、すなわち近似的には連通路e及び連通路fの流路容積(以下、下流側流路部容積という)よりも大きくなると空気が選択酸化器9に到達する可能性が生ずることになる。そこで、下流側流路部容積を所定収縮量Aと設定する。また、所定収縮量Aを下流側流路部容積未満、例えば、その半分と設定することによって、より予防的な設定としてもよい。所定収縮量Aは、予め制御装置15に記憶されている。

20

【0068】

ここで、体積収縮量Qが所定収縮量A未満の場合には、ステップS3に戻り、改質器温度 T_{rn} 、変成器温度 T_{sn} 、選択酸化器温度 T_{pn} が再度検出され、上述のステップが繰り返される。

【0069】

他方、体積収縮量Qが所定収縮量A以上に達した場合には、ステップS6に進み、原料ガス供給手段5を動作させ、流路部内にパージガスを補充する。また、補充時のパージガスの補充量は、理論的には、少なくとも、体積収縮量Qより多く補充されれば足りる。また、より予防的には、下流側流路部容積以上を補充すれば足りる。

30

【0070】

ステップS6における補充終了後には、ステップS2に戻り、改質器温度 T_r 、変成器温度 T_s 、選択酸化器温度 T_p が改めて検出され、制御装置15の記憶が更新される。そして、ステップS3に進み、上述のステップが繰り返される。

【0071】

これらのステップは、水素生成装置100の停止中継続される。

【0072】

なお、実施の形態1では、パージガスに原料ガスを用いている。これにより、ポンベ、ポンプ等パージガス供給手段が不要となるので、水素生成装置をより簡便にすることができる。

40

【0073】

[変形例1]

変形例1は、パージガスの補充における体積収縮量Qの算出方法の変形例である。すなわち、既に算出された体積収縮量Qをパージ済体積収縮量Bとして記憶しておく。そして、補充後、再度検出される検出温度 T_{rn} 、 T_{sn} 、 T_{pn} から算出される体積収縮量とパージ済体積収縮量Bとの差分を体積収縮量Qとして算出するようにしたものである。

【0074】

50

図4は、変形例1に係る水素生成装置の停止中における動作を示すフローチャートである。このフローチャートに示される動作例は、上述のように、水素生成装置100が制御装置15によって制御されることにより遂行される。なお、変形例1の構成と、変形例1の運転及び停止時動作とは、上述と同様なので説明を省略する。

【0075】

図4において、ステップS2までは、図2の動作例と同様である。

【0076】

ステップ3において、パージ済収縮量 $B = 0$ に設定され、制御装置15に記憶される。なお、パージ済収縮量の初期設定、すなわち、 $B = 0$ は、制御装置15が、パージ動作終了時に自動的に設定するように構成してもよい。

10

【0077】

ステップS4において、改質器温度検出手段4による改質器温度 T_{rn} 、変成器温度検出手段8による変成器温度 T_{sn} 、選択酸化器温度検出手段10による選択酸化器温度 T_{pn} を検出する。ここで、ステップS2とステップS4との間に時間間隔を設けるようにしてもよいことは上述と同様である。

【0078】

ステップ5において、ステップS2及びステップS4の温度差($T_r - T_{rn}$ 、 $T_s - T_{sn}$ 、 $T_p - T_{pn}$)を基にして、改質器1内、変成器7内及び選択酸化器9内のパージガスの体積収縮量 Q を算出する。

ここで、体積収縮量 Q の算出は上述と同様である。ただし、パージ後の温度 T_r 、 T_s 、 T_p を基準として改質器1内、変成器7内及び選択酸化器9内の絶対温度の変化割合から体積収縮量を算出し、かかる体積収縮量からパージ済体積収縮量 B を控除して演算する点が異なる。例えば、所定の演算式は、 $Q = (T_r - T_{rn}) / (T_r + 273.15) \times (\text{改質器1の流路容積}) + (T_s - T_{sn}) / (T_s + 273.15) \times (\text{変成器7の流路容積}) + (T_p - T_{pn}) / (T_p + 273.15) \times (\text{選択酸化器9の流路容積}) - B$ として表現することができる。所定の演算式は、予め制御装置15に記憶されている。

20

【0079】

そして、ステップS6において、体積収縮量 Q が所定収縮量 A と比較される。

【0080】

所定収縮量 A は、上述と同様にして設定される。

30

【0081】

体積収縮量 Q が所定収縮量 A 未満の場合には、ステップS4に戻り、上述と同様に、改質器温度 T_{rn} 、変成器温度 T_{sn} 、選択酸化器温度 T_{pn} が再度検出され、変形例1のステップが繰り返される。

【0082】

他方、体積収縮量 Q が所定収縮量 A 以上に達した場合には、ステップS7に進み、上述と同様にパージガスが補充される。パージガスの補充量も上述と同様である。

【0083】

ステップS7における補充終了後には、ステップS8において、パージ済体積収縮量 $B = Q$ と更新される。そして、ステップS4に戻り、改質器温度 T_{rn} 、変成器温度 T_{sn} 、選択酸化器温度 T_{pn} が再度検出され、変形例1のステップが繰り返される。

40

【0084】

これらのステップは、水素生成装置100の停止中継続される。

【0085】

[変形例2]

図5は、変形例2に係る水素生成装置の要部の概略構成を示す模式図である。

【0086】

変形例2は、原料ガス供給手段5とは別個にパージガス供給手段18が配置されている点が上述と異なる。変形例2のその他の構成は、[変形例1]を含めた(実施の形態1)と同様としているので説明を省略する。

50

【 0 0 8 7 】

パージガス供給手段 1 8 は、プランジャーポンプと窒素等不活性ガスのポンベとが用いられている。また、ニードル弁、電磁弁等の流量調節具を備え、これによって、供給量の調整や遮断ができるように構成されている。

【 0 0 8 8 】

パージガス供給手段 1 8 は、触媒反応器のうち最上流に位置する最上流触媒反応器、すなわち、ここでは改質器 1、よりも上流部分の流路部にパージガスを供給するように配置されている。ここでは、連通路 b の原料ガス供給手段 5 近傍に供給するように配置されている。あるいは、原料ガス供給手段 5 にパージガスを供給するように配置してもよい。

【 0 0 8 9 】

そして、変形例 2 の停止時及び停止後の動作は、[変形例 1] を含めた（実施の形態 1）における原料ガス供給手段 5 の操作をパージガス供給手段 6 の操作に置換して行う。

【 0 0 9 0 】

変形例 2 の運転時の動作は、[変形例 1] を含めた（実施の形態 1）と同様としているので説明を省略する。

【 0 0 9 1 】

（実施の形態 2）

図 6 は、燃料電池と接続された実施の形態 2 に係る水素生成装置の概略構成を示す模式図である。図 5 において、図 1 と同一又は相当する部分は同一符号を付して、その説明を省略する。実施の形態 2 は実施の形態 1 に、原料ガス流量検出手段 1 2 と空気流量検出手段 1 3 を追加したものであり、他の構成は同じである。なお、実施の形態 2 は、パージガスに原料ガスを用いた場合の実施の形態である。

【 0 0 9 2 】

原料ガス流量検出手段 1 2 は、連通路 b を流通する原料ガスの流量を検出するように配設されたている。差圧流量計など公知の流量計が用いられている。また、原料ガス供給手段 5 と一体化して、原料ガス供給手段 5 において流量を検出できるように構成してもよい。例えば、原料ガス供給手段 5 にシロッコファンが用いられて、その回転数が検出されることで、回転数から空気流量が算出されるように構成してもよい。

【 0 0 9 3 】

空気流量検出手段 1 3 は、燃焼器 2 に供給される空気の流量を検出するように配設されている。差圧流量計など公知の流量計が用いられている。また、空気供給手段 3 において流量を検出できるように構成してもよい。例えば、空気供給手段 3 にシロッコファンが用いられて、その回転数が検出されることで、回転数から空気流量が算出されるようにしてもよい。

【 0 0 9 4 】

実施の形態 2 の水素生成装置 1 0 0 の運転及び停止の動作は、実施の形態 1 と同様である。ただし、原料ガス流量検出手段 1 2 と空気流量検出手段 1 3 の配設により、原料ガス供給手段 5 及び空気供給手段 3 が制御されることによって、燃焼器 2 における原料ガス及び空気流量の適切な流量バランスの実現が可能となる。

【 0 0 9 5 】

また、水素生成装置 1 0 0 の停止後、原料ガスにより流路部内がパージされた後の、水素生成装置 1 0 0 の動作は、実施の形態 1 と同様である。すなわち、水素生成装置 1 0 0 の停止後、原料ガスにより流路部内がパージされた後において、流路部内の原料ガスの体積収縮量 Q を演算し、体積収縮量 Q が所定収縮量 A 以上に達する場合には、原料ガスを補充するように動作させる。

【 0 0 9 6 】

この補充において、実施の形態 2 においては、原料ガス流量検出手段 1 2 により原料ガス流量を検出し、原料ガス成分とのモル比計算によって、原料ガスを可燃濃度未満にまで希釈するに必要な空気流量を算出し、その空気流量以上の流量となるように、空気供給手段 3 を制御する。例えば、天然ガス（都市ガス）の可燃濃度は 4.0 % であり、プロパン

10

20

30

40

50

ガスのそれは 2.1% である。これにより、この補充において、燃焼器 2 から外部に流出する原料ガスは、原料ガスの可燃濃度未満にまで希釈されるので、原料ガスが外部において不測の燃焼を起こす心配が解消される。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明に係る水素生成装置及び水素生成装置の停止方法並びに燃料電池発電装置は、簡便な方法により、水素生成装置の停止後における水素生成装置内の触媒の活性低下を抑制するので、燃料電池への燃料ガス供給装置等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図 1】燃料電池に接続された実施の形態 1 に係る水素生成装置の概略構成を示す模式図である。

【図 2】実施の形態 1 に係る水素生成装置の停止中における動作例を示すフローチャートである。

【図 3】同一圧力下における温度変化によるガス体の体積変化を示すグラフである。

【図 4】変形例 1 に係る水素生成装置の停止中における動作を示すフローチャートである。

【図 5】変形例 2 に係る水素生成装置の要部の概略構成を示す模式図である。

【図 6】燃料電池に接続された実施の形態 2 に係る水素生成装置の概略構成を示す模式図である。

【符号の説明】

【0099】

- 1 改質器
- 2 燃焼器（大気開放部）
- 2 a 燃焼器入口部
- 3 空気供給手段
- 4 改質温度検出手段
- 5 原料ガス供給手段
- 7 変成器
- 8 変成器温度検出手段
- 9 選択酸化器（最下流触媒反応器）
- 9 a 選択酸化器出口部
- 10 選択酸化器温度検出手段
- 12 原料ガス流量検出手段
- 13 空気流量検出手段
- 15 制御装置
- 16 水供給手段
- 17 燃料供給手段
- 18 パージガス供給手段
- b ~ g 連通路
- f a 開閉弁
- 100 水素生成装置
- 100 a 開閉弁（水素生成装置出口部）
- 100 b 開閉弁
- 200 燃料電池
- 200 a アノードガス流路
- 201 アノードガス排出流路

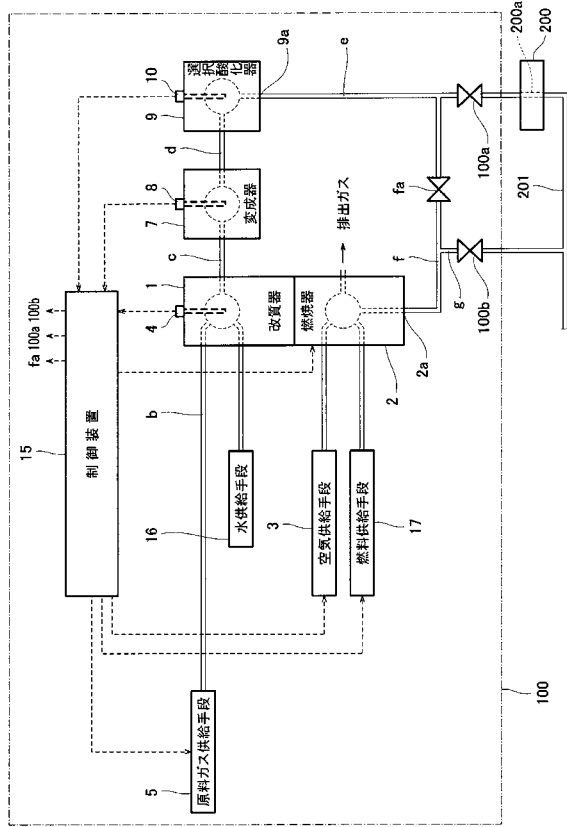
10

20

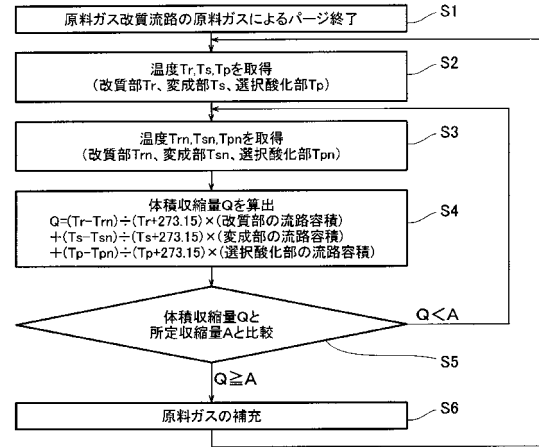
30

40

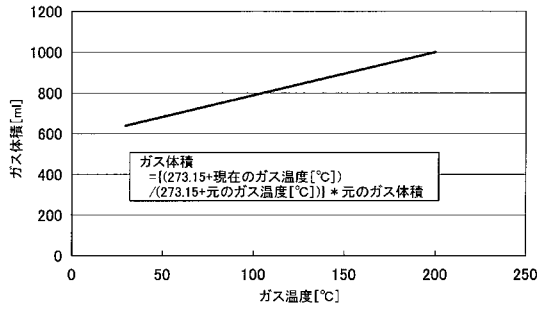
【図1】



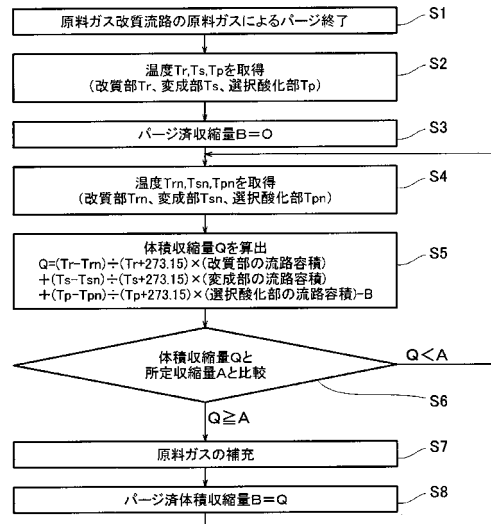
【図2】



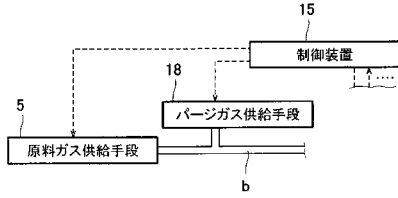
【図3】



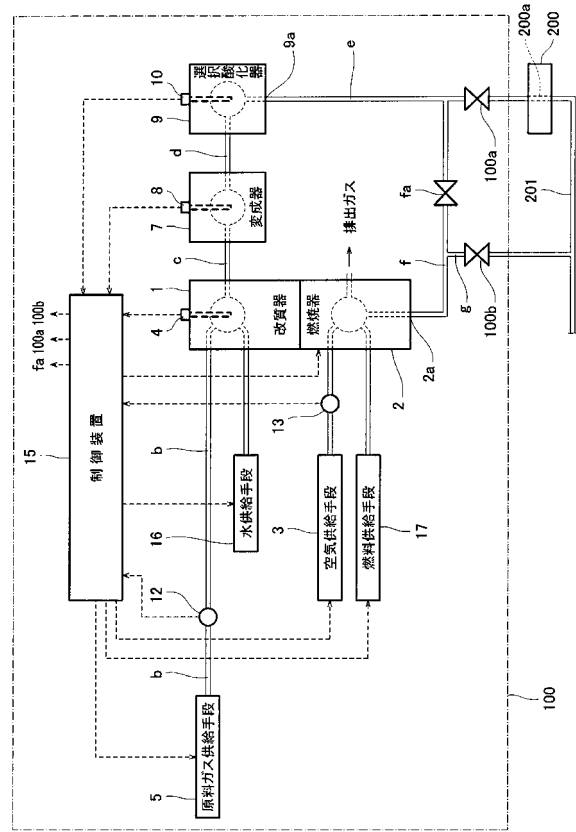
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (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 中村 彰成
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 麻生 智倫
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 EA03 EA06 EB01 EB32 EB35 EB43 EC03
5H027 AA02 BA01 BA16 DD05 KK10 MM12