(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
2013 年 10 月 10 日(10.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/150722 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001614

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013)

(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 2012-086130 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012) JP

(71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 保田 繁樹 (YASUDA, Shigeki). 龍井 洋 (TATSUI, Hiroshi). 竹内 友也 (TAKEUCHI, Tomoya). 鵜飼 邦弘 (UKAI, Kunihiro).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町１２３番地の１ 貿易ビル３階 Hyogo (JP).

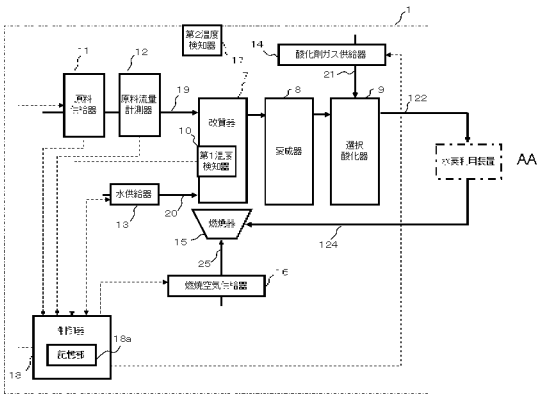
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: HYDROGEN GENERATING DEVICE AND OPERATION METHOD FOR SAME, AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称 : 水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システム



7 Reformer
8 Transformer
9 Selective oxidizer
10 First temperature detector
11 Raw material supplier
12 Raw material flow rate measurement device
13 Water supplier
14 Oxidant gas supplier
15 Combustor
16 Combustion air supplier
17 Second temperature detector
18 Controller
18a Storage unit
AA Hydrogen-using apparatus

(57) **Abstract**: A hydrogen generating device (1) provided with a reformer (7), a combustor (15), a first temperature detector (10), a raw material supplier (11), a raw material flow rate measurement device (12), a water supplier (13), a combustion air supplier (16) and a controller (18), wherein the controller controls the amount of raw material gas supplied by the raw material supplier such that a first detected temperature, detected by the first temperature detector (10), is a prescribed temperature, and controls the amount of water supplied by the water supplier and/or the amount of air supplied by the combustion air supplier on the basis of the measured raw material gas flow rate measured by the raw material flow rate measurement device.

(57) 要約: 水素生成装置(1)は、改質器(7)、燃焼器(15)、第１温度検知器(10)、原料供給器(11)、原料流量計測器(12)、水供給器(13)、燃焼空気供給器(16)および制御器(18)を備え、前記制御器は、前記第１温度検知器により検知された第１検知温度が所定温度になるように前記原料供給器による原料ガスの供給量を制御し、前記水供給器による水の供給量および前記燃焼空気供給器による空気の供給量の少なくとも一方を前記原料流量計測器により計測された前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されている。

WO 2013/150722 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システムに関し、特に、炭化水素系原料ガスを水で改質反応させて水素含有ガスを生成する水素生成装置、ならびに、水素生成装置と水素含有ガスを用いて発電する燃料電池とを備えた燃料電池システム、およびその運転方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、燃料電池の発電に必要な水素を生成する水素生成装置を備えた燃料電池システムが知られている。たとえば、特許文献１に示す燃料電池システムでは、スチームカーボン比（Ｓ／Ｃ比）が２．５～３．５程度となるように水蒸気の供給量が調整された状態において、水蒸気改質器が燃料を水蒸気で改質することによって水素リッチな改質ガスを生成している。ＣＯ除去器は、改質ガスに含まれる一酸化炭素を空気で選択的に酸化することにより一酸化炭素を除去し、燃料電池本体は、ＣＯ除去器で処理された改質ガスと空気とを用いて発電している。そして、バーナが、燃料電池から排出された未反応ガス（燃料）を空気で燃焼することにより水蒸気改質器を加熱している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０００－２５１９１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の燃料電池システムでは、熱量が変わる燃料の組成変化が考慮されていないため、燃料の組成変化に伴い水素生成装置および燃料電池システムの効率や耐久性が低下するという課題を有していた。

[0005] 具体的には、燃料は主に炭化水素ガスで構成されているが、この炭化水素ガスの成分が変化したり、窒素などの炭化水素ガス以外の混入ガスが燃料に含まれたりして、燃料の組成が変化することがある。たとえば、燃料に混入ガスが含まれると、バーナが燃料を燃焼して発生する熱量は減少するため、バーナで加熱される水蒸気改質器の温度が低下する。これにより、水蒸気改質器で生成される改質ガスの量が減少し、水素生成装置の効率が低下すると共に、発電電力も下がり、燃料電池システムの効率が低下する。

[0006] また、燃料に混入ガスが含まれると、スチームカーボン比（Ｓ／Ｃ比）が目標値（２．５～３．５）より高くなり、改質反応に使用されなかった過剰な水蒸気により水蒸気改質器内の改質触媒が濡れて劣化し、水素生成装置の耐久性が低下する。さらに、過剰な水蒸気が燃料電池本体に供給されると、本体内におけるガスの拡散が阻害され、フラッディング等の問題が生じ、燃料電池システムの耐久性も低下する。

[0007] さらに、燃料の炭化水素ガスの成分が変化し、１モルの燃料に含まれる炭素原子のモル数が増えると、スチームカーボン比（Ｓ／Ｃ比）が目標値より低くなる。この結果、余剰の燃料が熱分解され、炭素成分が析出して水蒸気改質器内の改質触媒に付着することにより、改質触媒の劣化を招き、水素生成装置の耐久性が低下する。更に、Ｓ／Ｃが低下すると、水素の生成量が低下し、燃料電池で必要な水素を十分に供給することができなくなり、燃料電池の効率が低下し、更には発電停止に至る可能性がある。

[0008] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、原料ガスの組成変化による水素生成装置および燃料電池システムの性能や耐久性の低下を防止し得る水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システムを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のある態様に係る水素生成装置は、原料ガスおよび水の改質反応により水素含有ガスを生成する改質器と、前記原料ガスを供給する原料供給器と、前記原料ガスの流量を計測する原料流量計測器と、前記水を供給する水

供給器と、前記改質器の温度を検知する第１温度検知器と、前記原料ガスおよび前記水素含有ガスのうちの少なくとも一方の可燃性ガスを空気で燃焼させて前記改質器を加熱する燃焼器と、前記空気を供給する燃焼空気供給器と、制御器と、を備え、前記制御器は、前記第１温度検知器により検知された第１検知温度が所定温度になるように前記原料供給器による前記原料ガスの供給量を制御し、その間に前記原料流量計測器により計測された前記原料ガスの計測流量に基づいて、前記水供給器による前記水の供給量および前記燃焼空気供給器による前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている。

発明の効果

[0010] 本発明は、以上に説明した構成を有し、原料ガスの組成変化による水素生成装置および燃料電池システムの性能や耐久性の低下を防止し得る水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システムを提供することができるという効果を奏する。

[0011] 本発明の上記目的、他の目的、特徴、および利点は、添付図面参照の下、以下の好適な実施態様の詳細な説明から明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施の形態１に係る水素生成装置の構成を示すブロック図である。

[図2]図１の水素生成装置の運転方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]本発明の実施の形態２に係る燃料電池システムの構成を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0013] 第１の本発明に係る水素生成装置は、原料ガスおよび水の改質反応により水素含有ガスを生成する改質器と、前記原料ガスを供給する原料供給器と、前記原料ガスの流量を計測する原料流量計測器と、前記水を供給する水供給器と、前記改質器の温度を検知する第１温度検知器と、前記原料ガスおよび前記水素含有ガスのうちの少なくとも一方の可燃性ガスを空気で燃焼させて

前記改質器を加熱する燃焼器と、前記空気を供給する燃焼空気供給器と、制御器と、を備え、前記制御器は、前記第１温度検知器により検知された第１検知温度が所定温度になるように前記原料供給器による前記原料ガスの供給量を制御し、その間に前記原料流量計測器により計測された前記原料ガスの計測流量に基づいて、前記水供給器による前記水の供給量および前記燃焼空気供給器による前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている。

[0014] 第２の本発明に係る水素生成装置は、第１の発明において、前記制御器は、前記水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されていてもよい。

[0015] 第３の本発明に係る水素生成装置は、第１または第２の発明において、前記制御器は、前記改質器の運転時間に基づいて前記所定温度を補正するように構成されていてもよい。

[0016] 第４の本発明に係る水素生成装置は、第１～第３のいずれかの発明において、前記水素生成装置の周囲の温度を検知する第２温度検知器をさらに備え、前記制御器は、前記第２温度検知器により検知された第２検知温度に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されていてもよい。

[0017] 第５の本発明に係る水素生成装置は、第１～第３のいずれかの発明において、前記水素生成装置の運転時における前記原料ガスの計測流量を記憶する記憶部をさらに備え、前記制御器は、前記記憶部に記憶されている前記原料ガスの計測流量に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されていてもよい。

[0018] 第６の本発明に係る水素生成装置は、第１～第５のいずれかの発明におい

て、前記水素含有ガス中の一酸化炭素を酸化剤ガスで酸化する選択酸化器と、前記酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給器と、をさらに備え、前記制御器は前記酸化剤ガス供給器による前記酸化剤ガスの供給量を前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されていてもよい。

[0019] 第７の本発明に係る燃料電池システムは、第１～第６のいずれかの発明の水素生成装置と、前記水素含有ガスを用いて発電する燃料電池と、を備える。

[0020] 第８の本発明に係る燃料電池システムは、第７の発明において、前記制御器は、前記燃料電池が所定電力を発電する前の起動工程において、前記水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されていてもよい。

[0021] 第９の本発明に係る燃料電池システムは、第７または第８の発明において、前記制御器は、前記燃料電池が所定電力を発電している発電行程において第２所定時間以上が経過している場合に、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を、前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されていてもよい。

[0022] 第１０の本発明に係る燃料電池システムは、第９の発明において、前記水素生成装置の周囲の温度を検知する第２温度検知器をさらに備え、前記制御器は、前記第２温度検知器により検知された第２検知温度に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、前記原料ガスの計測流量が基準流量から変化した場合に、前記発電電力を前記所定電力にし、前記発電電力が第２所定時間以上前記所定電力である場合に、前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されていてもよい。

[0023] 第１１の本発明に係る燃料電池システムは、第９の発明において、前記水素生成装置の運転時における前記原料ガスの計測流量を記憶する記憶部をさらに備え、前記制御器は、前記記憶部に記憶されている前記原料ガスの計測

流量に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、前記原料ガスの計測流量が基準流量から変化した場合に、前記発電電力を前記所定電力にし、前記発電電力が第２所定時間以上前記所定電力である場合に、前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されていてもよい。

[0024] 第１２の本発明に係る水素生成装置の運転方法は、原料ガスおよび水を改質器へ供給し、前記改質器にて、前記原料ガスおよび前記水の改質反応により水素含有ガスを生成し、燃焼器にて、前記原料ガスおよび前記水素含有ガスのうち少なくとも一方を空気で燃焼させて前記改質器を加熱し、前記改質器が所定温度になるように前記改質器への前記原料ガスの供給量を制御し、その間の前記原料ガスの供給量に基づき、前記改質器への前記水の供給量および前記燃焼器への前記空気の供給量のうち少なくとも一方を制御する。

[0025] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら具体的に説明する。

[0026] なお、以下では全ての図面を通じて同一又は相当する要素には同一の参照符号を付して、その重複する説明を省略する。

[0027] （実施の形態１）

（水素生成装置の構成）

図１は、水素生成装置１の構成を示すブロック図である。水素生成装置１は、水素含有ガスを生成する装置であって、図１に示すように、改質器７を含む。改質器７は、改質触媒（図示せず）を含み、改質触媒下において原料ガスを水（以下、「改質水」と言う。）で改質反応させることにより水素含有ガスを生成する反応器である。改質器７には第１温度検知器１０が設けられ、第１温度検知器１０は改質器７の温度を検知する。この改質器７の温度として、たとえば、改質触媒の温度、改質器７に供給される原料ガスの温度、または、改質器７で生成される水素含有ガスの温度が検知され、この温度（以下、「第１検知温度」と言う。）が制御器１８に出力される。また、改質器７は、原料ガス供給経路１９により原料供給器１１と接続され、水供給

経路２０により水供給器１３と接続されている。

[0028] 原料供給器１１は、原料ガス供給経路１９を介して改質器７に原料ガスを供給する装置であって、原料ガスの供給量を調整する機能を有している。原料供給器１１は、たとえば、原料ガスが充填されたボンベや原料ガスの供給インフラストラクチャに接続される、ブースタおよび流量調整弁などで構成される。原料ガスは、少なくとも炭素および水素から構成される炭化水素：C_nH_mを含む有機化合物を主成分とする。原料ガス供給経路１９に原料流量計測器１２が接続されている。なお、原料ガス供給経路１９に、原料ガス中の硫黄成分を低減する脱硫器が接続されてもよい。

[0029] 原料流量計測器１２は、原料供給器１１から改質器７に供給される原料ガスの体積流量を計測し、この流量（以下、「計測流量」と言う。）を制御器１８に出力する。

[0030] 水供給器１３は、改質水を液体または気体（水蒸気）の状態で水供給経路２０を介して改質器７に供給する装置であって、改質水の供給量を調整する機能を有している。水供給器１３は、たとえば、水道などの水源に接続される、定量吐出が可能なプランジャーポンプなどで構成される。

[0031] 水素含有ガス供給経路１２２は、その上流端が改質器７に接続され、下流端が、たとえば、燃料電池などの水素利用装置に接続される。改質器７で生成された水素含有ガスは一酸化炭素を含むため、水素含有ガス供給経路１２２には、変成器８や選択酸化器９などの一酸化炭素除去器が接続される。ただし、水素含有ガス中の一酸化炭素を除去する必要がない場合、これらの一酸化炭素除去器が設けられなくてもよい。

[0032] 変成器８は水素含有ガス供給経路１２２により改質器７に接続され、改質器７から水素含有ガス供給経路１２２を介して変成器８に水素含有ガスおよび、改質反応で使用されなかった水蒸気が供給される。変成器８は、この水素含有ガス中の一酸化炭素ガスを水蒸気で変成反応により水素ガスおよび二酸化炭素ガスに変える。なお、水供給器１３および水供給経路２０が改質器７および変成器８の両方の水供給に用いられているが、改質器７に対する水

供給器１３および水供給経路２０とは別に、変成器８に対する水供給器および水供給経路が設けられてもよい。たとえば、水供給経路２０の分岐経路が設けられ、この分岐経路を介して水供給器１３から変成器８に水蒸気が直接供給されてもよい。また、水供給器１３とは別の水供給器が設けられ、この水供給器から水蒸気が変成器８に供給されてもよい。

[0033] 選択酸化器９は、水素含有ガス供給経路１２２により変成器８に接続され、変成器８から水素含有ガス供給経路１２２を介して水素含有ガスが供給される。また、選択酸化器９は酸化剤ガス供給経路２１により酸化剤ガス供給器１４に接続され、酸化剤ガス供給器１４から酸化剤ガス供給経路２１を介して選択酸化器９に酸化剤ガスが供給される。選択酸化器９は、水素含有ガスに残る一酸化炭素を酸化剤ガスで選択酸化反応により二酸化炭素に変える。酸化剤ガス供給器１４は、供給量を制御する機能を有する酸化剤ガスの供給装置である。酸化剤ガスとして空気が利用される場合、酸化剤ガス供給器１４として、たとえば、酸化剤ガスの供給量を調整可能であって、吸入口が大気開放されているブロワ、シロッコファンなどのファン類が用いられる。

[0034] 燃焼器１５は、排出ガス経路１２４により水素利用装置に接続され、排出ガス経路１２４を介して排出ガスが供給される。排出ガスは、水素利用装置で消費されずに残った水素含有ガスと、改質器７で改質反応されずに残った原料ガスとを可燃性ガスとして含む。また、燃焼器１５には燃焼空気供給経路２５により燃焼空気供給器１６が接続され、燃焼用の空気（以下、「燃焼空気」と称する。）が燃焼空気供給器１６から燃焼空気供給経路２５を介して燃焼器１５に供給される。燃焼空気供給器１６には、燃焼空気の供給量を調整可能であって、吸入口が大気開放されているブロワ、シロッコファンなどのファン類が用いられる。そして、燃焼器１５は、可燃性ガスを燃焼空気で燃焼させることにより燃焼熱を発生し、近傍に存在する改質器７を加熱する。なお、燃焼器１５に、排出ガス経路１２４の他、原料供給器１１や別の可燃性ガスの供給器などが接続されていてもよい。

[0035] 第２温度検知器１７は、水素生成装置１の筐体（図示せず）またはその周

囲に設けられ、水素生成装置１の周囲の温度を検知し、この温度（以下、「第２検知温度」と言う。）を制御器１８に出力する。なお、第２温度検知器１７は、水素生成装置１の周囲の温度を直接的でなく、間接的に検知してもよい。この場合、第２温度検知器１７は、水素生成装置１の周囲温度と相関のある温度を検知できる箇所に設けられ、この検知温度から相関関係に基づき水素生成装置１の周囲温度を第２検知温度として求める。

[0036] 制御器１８は、水素生成装置１の構成部と信号線で接続され、構成部との間で信号を送受信することによりこれらを制御している。たとえば、制御器１８は、第１温度検知器１０、原料流量計測器１２および第２温度検知器１７からの計測値に基づいて、原料供給器１１、水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６のそれぞれからの供給量を制御する。制御器１８は、マイクロコントローラで構成されていてもよく、ＭＰＵ、ＰＬＣ(Programmable Logic Controller)、論理回路等によって構成されていてもよい。また、制御器１８は、記憶部１８ａを含み、記憶部１８ａには、原料ガス中に含まれる飽和炭化水素ガスの平均組成や、１モルの平均組成の原料ガスに含まれる炭素原子のモル数などが記憶されている。なお、記憶部１８ａは、制御器１８がアクセス可能であれば、制御器１８に含まれていなくてもよい。

[0037] （水素生成装置における動作）

上記構成の水素生成装置１における動作は制御器１８による制御に基づいて主に行われる。ここでは、原料ガスは主に飽和炭化水素ガス：C_nH_{2n+2}で構成されている場合について説明するが、他の炭化水素ガスでも同様である。

[0038] 燃焼器１５に、原料ガスが改質器７を介して原料供給器１１により供給されると共に、燃焼空気が燃焼空気供給器１６により供給される。燃焼器１５では原料ガスが燃焼空気で燃焼されて、この燃焼熱によって改質器７が加熱される。これにより、高温になった改質器７に原料ガスおよび改質水が供給される。

[0039] 改質器７では、$C_nH_{2n+2}+2nH_2O \rightarrow (3n+1)H_2+nCO_2$、および、$C_nH_{2n+2}+nH_2O \rightarrow (2n+1)H_2+nCO$で主に表される改質反応により、原料ガスおよび改質水から水素含有ガスが生成される。この原料ガスが改質反応される割合は、改質器７の温度に主に依存する。ここでは、所定量の水素含有ガスを生成するために、たとえば、改質反応する原料ガスの割合が８５～９５％になるよう、改質器７の温度が所定温度：７００℃に設定されている。

[0040] 改質器７で生成された水素含有ガスには、たとえば、１０％程度の一酸化炭素が含まれる。この水素含有ガス中の一酸化炭素を除去するために、水素含有ガスは変成器８に供給される。この際、改質器７において改質反応に利用されなかった水蒸気も変成器８に供給されて、変成器８において、$CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$で主に表される変成反応により、水素含有ガスに含まれる一酸化炭素が除去される。

[0041] さらに、水素含有ガスは微量の一酸化炭素を含むため、水素含有ガスは選択酸化器９に供給される。この選択酸化器９に酸化剤ガスも酸化剤ガス供給器１４により供給されて、選択酸化器９において、$CO+(1/2)O_2 \rightarrow CO_2$で主に表される酸化反応により、水素含有ガス中の一酸化炭素の濃度が１０ｐｐｍ以下に低減される。

[0042] この一酸化炭素が除去された水素含有ガスが燃料電池などの水素利用装置に供給され、残った排出ガスが燃焼器１５に供給される。この排出ガスには、水素利用装置で消費されずに残った水素含有ガスと改質反応に利用されなかった原料ガスとが可燃性ガスとして含まれている。また、燃焼器１５には燃焼空気供給器１６により燃焼空気が供給され、$H_2+(1/2)O_2 \rightarrow H_2O$および$C_nH_{2n+2}+\{(3n+1)/2\}O_2 \rightarrow nCO_2+(n+1)H_2O$で主に表される燃焼反応が生じる。この燃焼熱で改質器７の温度が所定温度に維持される。このように、改質器７の温度は、可燃性ガスの量、つまり、原料供給器１１により供給される原料ガスの体積流量に依存することから、改質器７の温度が所定温度になるように原料供給器１１により供給される原料

ガスの体積流量がフィードバック制御されている。

[0043] また、上記の通り、改質水は原料ガスと反応し、酸化剤ガスは原料ガスからの生成物である一酸化炭素と反応し、燃焼空気は原料ガスおよびこの生成物である水素と反応する。このため、改質水、酸化剤ガスおよび燃焼空気の各供給量は、原料ガスの供給量および組成に依存している。このうち、原料ガスの供給量は、原料流量計測器１２による体積流量により求められ、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および原料ガスの組成を示す炭化水素ガスの炭素数：ｎは前述の通り記憶部１８ａに予め設定されている。しかしながら、原料ガス中の炭化水素ガスの割合や炭化水素ガスの成分が変わることにより、原料ガスの組成が変化することがある。このため、後述するように、原料ガスの組成変化を検出し、その変化した組成に応じた運転モードで各供給量を制御する。この運転モードとしては、たとえば、原料ガスの組成が変化していない場合の通常モード、ならびに、原料ガスの組成が変化している場合の減少モードおよび増加モードが挙げられる。この通常モードでは、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および原料ガスの炭素数：ｎが予め設定されている値が用いられる。

[0044] （通常モードにおける水供給器の制御）

上記のように、水素生成装置１の動作中、改質器７および変成器８での反応には、水供給器１３から供給される改質水が使用される。以下、このような改質水の供給量の制御態様について説明する。

[0045] 水供給器１３による改質水の供給量（体積流量）は、改質器７に供給される改質水と原料ガス中の炭素とのモル比である第１比率：Ｓ／Ｃが目標値となるように、制御器１８により制御されている。圧力および温度が一定であれば、モル比は体積比に等しいため、第１比率は、改質水の体積流量：Ｖｗおよび原料ガスの体積流量：Ｖｆから、Ｖｗ／（ｎ・Ｖｆ）と表せる。ここで、原料ガスの体積流量：Ｖｆは原料流量計測器１２により計測され、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および炭化水素ガスの炭素数：ｎは記憶部１８ａに予め設定されている。目標値は、改質器７における改質反応や変成器８

における変成反応などで使用される水の量、水素生成装置１の特性、および水素利用装置が求める仕様に応じて、通常モードでは、たとえば、３．０に予め設定されている。

[0046] よって、第１比率が目標値になるように、つまり、Ｖｗ／（ｎ・Ｖｆ）＝３．０になるように、改質水の体積流量：Ｖｗが求められ、この体積流量の改質水が供給されるように水供給器１３を制御する。たとえば、原料ガスとしてメタンが設定されている場合、炭素数：ｎは１であるため、１モルのメタンに対して３モルの改質水が供給される。また、原料ガスとしてプロパンが設定されている場合、炭素数：ｎは３であるため、１モルのプロパンに対して９モルの改質水が供給される。

[0047] このように、第１比率が目標値になるように改質水が改質器７に供給される。このため、第１比率が目標値より小さい状態が続いたときに生じる事態、すなわち、水蒸気の不足により余剰な原料ガスが熱分解されて炭素成分が析出し、この炭素成分が改質触媒に付着して水素生成装置１の耐久性が低下するという事態を防止できる。一方、第１比率が目標値より大きい状態が続いたときに生じる事態、すなわち、改質水を水蒸気にするための熱量が増加し、水素生成装置１の効率が低下する事態を低減することができる。また、改質反応に使用されなかった過剰な水蒸気により改質触媒が濡れて劣化し、水素生成装置１の耐久性が低下する事態を防ぐことができる。

[0048] （通常モードにおける燃焼空気供給器の制御）

上記のように、水素生成装置１の動作中、燃焼器１５には燃焼空気供給器１６から燃焼空気が供給される。以下、この燃焼空気の供給量の制御態様について説明する。

[0049] 燃焼空気供給器１６による燃焼空気の供給量（体積流量）は、第２比率（空気比）：Ａ／Ａｏが目標値となるように、制御器１８により制御されている。第２比率は、燃焼器１５に実際に供給されている燃焼空気の供給量：Ａと可燃性ガスを完全に燃焼させるために最低限必要な空気量（理論空気量）：Ａｏとの比である。この第２比率の目標値は、通常モードでは、たとえば

、１．５に予め設定されている。

[0050] 燃焼器１５における燃焼反応は、H_2＋（１／２）O_2→H_2OおよびC_nH_{2n+2}＋｛（３ｎ＋１）／２｝O_2→ｎCO_2＋（ｎ＋１）H_2Oと主に表されることから、理論空気量：Ａｏは、可燃性ガスの量および原料ガスの炭素数：ｎに依存する。この原料ガスの炭素数：ｎは前述の通り予め記憶部１８ａに設定されている。また、可燃性ガスの量は、燃焼器１５に供給された水素の量と、改質器７で使用されずに残った原料ガス中の炭化水素ガスの量との合計量である。この水素の量は、改質器７における水素の生成量から、水素利用装置で消費された水素の量を差し引いた量である。

[0051] 改質器７における改質反応は、C_nH_{2n+2}＋２ｎH_2O→（３ｎ＋１）H_2＋ｎCO_2、および、C_nH_{2n+2}＋ｎH_2O→（２ｎ＋１）H_2＋ｎＣＯと主に表されることから、水素の生成量は、原料ガスの供給量、原料ガス中の炭化水素ガスの割合、原料ガスの炭素数：ｎおよび原料ガスの改質反応される割合により求められる。また、改質器７で使用されずに残った原料ガスの量は、原料ガスの供給量および原料ガスの改質反応される割合により求められる。ここで、原料ガスの供給量は原料流量計測器１２による原料ガスの計測流量であり、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および原料ガスの炭素数：ｎは予め設定され、改質器７において改質反応される原料ガスの割合は、たとえば、８５～９５％になるように制御されている。このため、原料ガスの計測流量から改質器７における水素の生成量および改質器７で使用されずに残った原料ガスの量が求められる。また、水素利用装置で消費された水素の量は、後述する燃料電池システム１００の消費水素量算出器４（図３）の消費水素量などにより求められる。よって、原料ガスの計測流量および消費水素量などに基づき燃焼器における可燃性ガスの量が求められる。

[0052] よって、理論空気量：Ａｏは、原料ガスの計測流量および消費水素量と相関関係があり、この関係が記憶部１８ａに記憶されている。したがって、制御器１８は、原料ガスの計測流量および消費水素量を取得し、これらの取得値と上記相関関係とから理論空気量：Ａｏを求める。そして、第２比率が目

標値になる、つまり、Ａ／Ａｏ＝１．５になるように燃焼空気の供給量：Ａを求めて、この供給量の燃焼空気が供給されるように燃焼空気供給器１６を制御する。

[0053] これにより、第２比率が目標値になるように燃焼空気が燃焼器１５に供給されるため、燃焼器１５では可燃性ガスが完全燃焼し、この燃焼熱により改質器７を所定温度に安定的に加熱することができる。

[0054] （通常モードにおける酸化剤ガス供給器の制御）

上記のように、水素生成装置１の動作中、選択酸化器９には酸化剤ガス供給器１４から酸化剤ガスが供給される。以下、この酸化剤ガスの供給量の制御態様について説明する。

[0055] 選択酸化器９における酸化反応は、ＣＯ＋（１／２）O_2→CO_2で主に表される。したがって、酸化剤ガス供給器１４による酸化剤ガスの供給量（体積流量）は、水素含有ガス中の一酸化炭素の量に基づいて決定され、酸化剤ガス供給器１４は、決定された量の酸化剤ガスが供給されるように制御器１８により制御される。この一酸化炭素は、C_nH_{2n+2}＋ｎH_2O→（２ｎ＋２）H_2＋ｎＣＯと主に表される改質器７における反応により生成される。このため、一酸化炭素の体積流量は、原料ガスの体積流量：Ｖｆ、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および炭素数：ｎに依存し、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および炭素数：ｎは予め設定されている。このため、酸化剤ガス供給器１４による酸化剤ガスの供給量（体積流量）の目標値は原料ガスの体積流量と相関関係があり、この相関関係が記憶部１８ａに記憶されている。

[0056] よって、制御器１８は、この相関関係に基づき、原料流量計測器１２による原料ガスの計測流量および炭素数から酸化剤ガスの供給量の目標値を求める。この目標値に酸化剤ガス供給器１４による供給量がなるように、酸化剤ガス供給器１４を制御する。

[0057] これにより、一酸化炭素の酸化に必要な酸化剤ガスが選択酸化器９に供給されることから、水素含有ガス中の一酸化炭素濃度を低減することができる。

[0058] （減少モードおよび増加モードにおける各供給器の制御）

上記のように、原料ガスの組成が変化した際、変化後の原料ガスの組成に適した量に改質水、酸化剤ガスおよび燃焼空気の各供給量がなるように、運転モードが通常モードから減少モードや増加モードに切り替えられる。この運転モードに従って、水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６が制御される。

[0059] すなわち、原料ガスの組成は、原料ガスを構成する成分およびその量の割合により定められる。基本的な原料ガスを構成する主成分である炭化水素ガス：ＣｎＨｍやその炭素数：ｎ、および、原料ガス中の炭化水素ガスの割合は、記憶部１８ａに予め設定されている。ただし、原料ガス中の炭化水素ガスの割合および炭化水素ガスの成分が変わって原料ガスの組成が変化すると、組成変化に応じて原料ガスの単位体積あたりの熱量が変化する。たとえば、原料ガスは、一般的に、メタン、エタン、プロパン等の鎖式の飽和炭化水素系ガスを主成分とする場合、炭素数：ｎが減少すると、原料ガスの単位体積あたりの熱量が低下する。また、原料ガスに、燃焼器１５において発熱反応しない、または、熱量が炭化水素に比べて小さい、混入ガスが含有されて、原料ガス中の炭化水素ガスの割合が減少すると、原料ガスの単位体積あたりの熱量が減少する。

[0060] このような原料ガスの単位体積あたりの熱量が変化すると、原料ガスの供給量が原料ガスの組成変化前と同じであれば、燃焼器１５における可燃性ガスの熱量が減少し、「燃焼器１５から改質器７へ供給される熱量」が低下する。改質器７の温度は、「燃焼器１５から改質器７へ供給される熱量」、「改質器７における改質反応に用いられる熱量」、「改質器７から下流の変成器８へ流出する熱量」、および「改質器７から外部へ放出される熱量」から決められる。このため、「燃焼器１５から改質器７へ供給される熱量」が低下すれば、改質器７の温度である第１検知温度が下がる。

[0061] これに対し、第１検知温度が所定温度になるように原料ガスの供給量がフィードバック制御されている。このため、第１検知温度を所定温度に維持し

、「燃焼器１５から改質器７へ供給される熱量」の低下を補うため、原料ガスの供給量が増加される。よって、このような原料ガスの熱量変化を伴う原料ガスの組成変化を、原料流量計測器１２による原料ガスの計測流量に基づき制御器１８は検知することができる。

[0062] ただし、水素生成装置１の周囲の温度が変化した場合、「改質器７から外部へ放出される熱量」が変わり、改質器７の温度を維持するための原料ガスの供給量が変化する。そこで、水素生成装置１の周囲の温度変化による影響を排除するため、制御器１８は、水素生成装置１の周囲の温度、つまり、第２温度検知器１７による第２検知温度に基づいて、原料ガスの組成が変化したか否かを判断するための基準流量を設定する。この原料ガスに関する基準流量は、原料ガスの熱量変化を伴う組成変化が生じていない状態において、水素生成装置１の周囲が第２検知温度であった場合に、改質器７の温度である第１検知温度が所定温度になるために必要な原料ガスの体積流量である。このように、第２検知温度に基づいた基準流量に原料ガスの計測流量が一致しないことにより、原料ガスの組成が変化したことを検知することができる。なお、この基準流量は、上限値及び下限値によって規定される所定範囲の流量として定めることができる。また、その定義から分かるように、基準流量は、周囲の第２検知温度が低い場合ほど大きい値となる。

[0063] そして、原料ガスの計測流量が基準流量に一致すれば、原料ガスの組成変化が生じていないとして、運転モードは通常モードに設定される。この通常モードでは、上記の通り、記憶部１８ａに予め設定されている原料ガスの組成（原料ガス中の炭化水素ガスの割合および炭化水素ガスの炭素数）に基づいた各供給量になるように、水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６が制御される。また、原料ガスの計測流量が基準流量より多ければ、原料ガスの熱量が減少する組成変化が生じたとして、計測流量と基準流量との差に基づいて原料ガスの組成が推定され、運転モードは減少モードに設定される。一方、原料ガスの計測流量が基準流量より少なければ、原料ガスの熱量が増加する組成変化が生じたとして、計測流量と基準流量と

の差に基づいて原料ガスの組成が推定され、運転モードは増加モードに設定される。この減少モードや増加モードでは、推定された組成に基づいた各供給量になるように、水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６が制御される。

[0064] 具体的には、図２は、水素生成装置１の運転方法の一例を示すフローチャートである。図２に示すように、制御器１８は、第２温度検知器１７から第２検知温度を取得し、原料流量データに基づき第２検知温度から第１流量および第２流量を設定する（ステップＳ１）。この原料流量データは、第２検知温度と第１流量および第２流量とが対応付けられたデータであって、記憶部１８ａに記憶されている 。第１流量および第２流量は、基準流量に含まれる流量値であって、たとえば、基準流量の上限値および下限値である。このため、水素生成装置１の周囲の温度が低いと、改質器７の温度を所定温度に維持するために必要な原料ガスの供給量が増えるため、原料流量データでは第２検知温度が低いほど第１流量および第２流量がそれぞれ高くなるように原料流量データに設定されている。なお、第１流量および第２流量は、基準流量の上限値および下限値でなく、基準流量に所定流量を足した値、および、基準流量から所定流量を引いた値であってもよい。

[0065] 次に、制御器１８は、原料流量計測器１２から原料ガスの計測流量を取得し、この計測流量が第１流量以上であるか否かを判定する（ステップＳ２）。ここで、計測流量が第１流量以上であれば（ステップＳ２：ＹＥＳ）、原料ガスの熱量が減少する原料ガスの組成変化によって第１検知温度が所定温度より低下し、これを補うために原料ガスの供給量が増加している。よって、制御器１８は、原料ガスの熱量が減少する原料ガスの組成変化時の制御方法である「減少モード」で制御する。

[0066] そこで、まず、記憶部１８ａにおける増加フラグがＯＮであるか否かを判定する（Ｓ３）。増加フラグがＯＮであれば（ステップＳ３：ＹＥＳ）、原料ガスの熱量が増加する原料ガスの組成変化時の制御方法である「増加モード」に設定されている。このため、制御器１８は、増加モードを解除して、

増加フラグをＯＦＦにする（ステップＳ４）。

[0067] 一方、増加フラグがＯＮでない場合（ステップＳ３：ＮＯ）および、増加フラグがＯＦＦにされた場合（ステップＳ４）、増加モードが設定されていない。このため制御器１８は、減少モードに設定して、記憶部１８ａにおける減少フラグをＯＮに設定する（ステップＳ５）。このように、要は、原料ガスの計測流量が第１流量以上であった場合は、減少モードに設定して減少フラグをＯＮにする。

[0068] これにより、制御器１８は減少モードで水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６の各供給量を制御する。この原料ガスの熱量が減少している状態では、原料ガス中の炭化水素ガスの割合または炭化水素ガスの炭素数が減少するような原料ガスの組成変化が生じている。このため、制御器１８は、原料ガスの計測流量と第１流量との差に基づいて、原料ガスの組成を推定して、第１比率、第２比率および酸化剤ガス量の各目標値を、推定した原料ガスの組成に適した小さい値へ変更する。そして、制御器１８が通常モードにおける制御と同様に各供給器１３、１４、１６を制御すれば、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの供給量が原料ガスの組成に適した量になり、各供給量の過多による不具合を防止することができる。

[0069] 一方、ステップＳ２の処理において、原料ガスの計測流量が第１流量未満であれば（ステップＳ２：ＮＯ）、原料ガスの熱量が減少する原料ガスの組成変化に伴って原料ガスの供給量が増加しておらず、制御方法は減少モードではない。よって、制御器１８は、まず、記憶部１８ａにおいて減少フラグがＯＮであるか否かを判定する（Ｓ６）。減少フラグがＯＮであれば（ステップＳ６：ＹＥＳ）、制御器１８は、移行済みの減少モードを解除して、減少フラグをＯＦＦにする（ステップＳ７）。

[0070] そして、減少フラグがＯＮでない場合（ステップＳ６：ＮＯ）および、減少フラグがＯＦＦにされた場合（ステップＳ７）、減少モードが設定されていない。よって、原料ガスの熱量が変化する原料ガスの組成変化が生じていない、または、原料ガスの熱量が増加する組成変化が生じている、のいずれ

であるのかを見分けるため、制御器１８は、原料ガスの計測流量が第２流量未満であるか否かを判定する（ステップＳ８）。

[0071] ここで、原料ガスの計測流量が第２流量未満であれば（ステップＳ８：ＹＥＳ）、原料ガスの熱量が増加する原料ガスの組成変化によって第１検知温度が所定温度より上昇し、これに伴い原料ガスの供給量が低下している。よって、制御器１８は、増加モードを設定し、記憶部１８ａにおける増加フラグをＯＮする（ステップＳ９）。このように、要は、原料ガスの計測流量が第２流量未満であった場合は、増加モードに設定して増加フラグをＯＮにする。

[0072] これにより、制御器１８は増加モードで水供給器１３、酸化剤ガス供給器１４および燃焼空気供給器１６の各供給量を制御する。具体的には、制御器１８は、原料ガスの計測流量と第２流量との差（比較結果）に基づいて原料ガスの組成を推定して、第１比率、第２比率および酸化剤ガス量の各目標値を、推定した原料ガス組成に適した大きい値に変更する。そして、制御器１８は通常モードにおける制御と同様に各供給器１３、１４、１６を制御すれば、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量が原料ガスの組成変化に適した量になり、各供給量の過少による不具合を防止することができる。

[0073] 一方、ステップＳ８の処理において、原料ガスの計測流量が第２流量未満でなければ（ステップＳ８：ＮＯ）、原料ガスの熱量が変化する組成変化が生じていない。よって、制御方法は増加モードでも減少モードでもなく通常モードであるため、増加フラグがＯＮであれば（Ｓ１０：ＹＥＳ）、制御器１８は、移行済みであった増加モードを解除し、増加フラグをＯＦＦに設定する（ステップＳ１１）。このように、要は、原料ガスの計測流量が第１流量未満かつ第２流量以上であった場合は、通常モードに設定して通常フラグをＯＮにする。これにより、制御器１８は通常モードにおける各供給器１３、１４、１６の制御を行えば、原料ガスの組成に適した量の改質水、燃焼空気および酸化剤ガスが供給される。

[0074] （実施の形態２）

図３は、燃焼電池システム１００の構成を示すブロック図である。燃料電池システム１００は、図３に示すように、水素含有ガスを生成する水素生成装置１、および、水素含有ガスおよび発電用酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池２を備える。

[0075] 燃料電池２は、アノード（図示せず）およびカソード（図示せず）を含み、アノードには燃料ガス供給経路２２により水素生成装置１が接続され、カソードには発電用酸化剤ガス供給経路２３により発電用酸化剤ガス供給器３が接続されている。燃料電池２は、燃料ガス中の水素とカソードに供給された発電用酸化剤ガスの酸素とを発電反応することにより発電する。この発電に伴い熱および水が生成する。この熱を回収する熱回収部として、例えば、温水回収手段等の従来の構成のものが用いられる。

[0076] 水素生成装置１は、水素含有ガスを燃料ガスとして燃料ガス供給経路２２を介して燃料電池２のアノードに供給する。このとき、燃料ガスには、改質反応に供された水蒸気が一定量含まれているが、さらに、水蒸気が加えられてもよい。なお、燃料電池２に固体高分子型など、一酸化炭素を被毒物質とする燃料電池が用いられる場合、水素生成装置１は変成器８および選択酸化器９を一酸化炭素除去器として備える。ただし、固体電解質型など、一酸化炭素に対して耐性のある燃料電池を用いる場合には、変成器８および選択酸化器９が水素生成装置１に備えられなくてもよい。また、制御器１８は、水素生成装置１内に配置されていなくてもよく、たとえば、水素生成装置１と分離して配置されていてもよい。また、水素生成装置１の動作を制御する制御器１８とは別に、燃料電池システム１００において水素生成装置１以外の構成の動作を制御する制御器が備えられていてもよい。

[0077] 発電用酸化剤ガス供給器３は、発電用酸化剤ガス供給経路２３を介して、発電用酸化剤ガスを燃料電池２のカソードに供給する装置であって、発電用酸化剤ガスの供給量を調整する機能を有している。たとえば、発電用酸化剤ガスに空気が用いられる場合、発電用酸化剤ガス供給器３には、吸入口が大気開放されているブロワ、シロッコファンなどのファン類などが用いられる

。なお、発電用酸化剤ガス供給経路２３上に加湿器が接続されていてもよい。この場合、発電用酸化剤ガスは一定量の水蒸気で加湿される。

[0078] 消費水素量算出器４は、マイクロコントローラ等の演算器で構成され、燃料電池２の発電反応により生成される電力に基づいて発電反応で消費される水素の量（以下、「消費水素量」と称する。）を算出し、この消費水素量を制御器１８に出力する。

[0079] 水凝縮器５は、排出燃料ガス経路２４により燃料電池２のアノードに接続され、排出酸化剤ガス経路２６により燃料電池２のカソードに接続される。燃料電池２から水凝縮器５に排出燃料ガス経路２４および排出酸化剤ガス経路２６を介して排出燃料ガスおよび排出酸化剤ガスが排出される。この排出燃料ガスおよび排出酸化剤ガスには水蒸気が含まれるため、水凝縮器５は、排出燃料ガスおよび排出酸化剤ガスを冷却することにより水を凝縮する。水凝縮器５としては、例えば、熱交換器が用いられる。なお、排出燃料ガスおよび排出酸化剤ガスいずれか一方のガスから水を凝集してもよい。

[0080] 水回収器６は、凝縮水経路２７により水凝縮器５に接続され、水凝縮器５において凝縮された水が凝縮水経路２７を介して供給されてこの水を回収する。水回収器６は、導電性イオン等の混入ガスを取り除く浄化器やフィルターを備えていてもよい。また、水回収器６は、水供給経路２０により水供給器１３に接続され、水供給源として回収した水を水供給経路２０を介して水供給器１３に供給する。

[0081] 燃焼器１５は、排出燃料ガス経路２４により水凝縮器５に接続され、水凝縮器５において水が取り除かれた排出燃料ガスが供給される。この排出燃料ガスには、燃料電池２において発電反応で消費されなかった水素ガス、および、改質器７における改質反応に利用されなかった原料ガスを可燃性ガスとして含む。燃焼器１５は、これらの可燃性ガスを燃焼し、この燃焼熱により改質器７を加熱する。

[0082] （燃料電池システムにおける動作）

消費水素量算出器４は、燃料電池２の発電電力に基づいて発電反応におけ

る消費水素量を算出して、制御器１８に出力する。制御器１８は、消費水素量以上の水素を生成するように改質器７の温度を定める。このときの改質器７における水素含有ガスの生成量が所定量であれば、改質器７の温度、つまり、第１温度検知器１０による第１検知温度が所定温度である。そして、制御器１８は、第１検知温度が所定温度になるように原料供給器１１を制御する。

[0083] 原料ガスが原料供給器１１により改質器７に供給され、改質水が水供給器１３により改質器７に供給される。所定温度の改質器７において原料ガスが改質水により改質反応して、所定量の水素含有ガスが生成される。そして、この水素含有ガスは変成器８に供給されて、変成器８において一酸化炭素が水蒸気により変成されて低減される。次いで、水素含有ガスは選択酸化器９に供給されて、選択酸化器９において一酸化炭素が酸化剤ガス供給器１４により供給された酸化剤ガスによって酸化されて除去される。

[0084] 一酸化炭素が除去された水素含有ガスが水素生成装置１から燃料電池２に供給されると共に、発電用酸化剤ガスが発電用酸化剤ガス供給器３により燃料電池２に供給される。そして、水素含有ガス中の水素と発電用酸化剤ガス中の酸素とが燃料電池２で発電反応することにより、所定電力の発電が行われる。この電力は、電力負荷（図示せず）に供給される。

[0085] 燃料電池２における発電反応に伴い、熱および水が生成され、熱は熱負荷（図示せず）に供給される。水は、水蒸気の形で排出燃料ガスおよび排出酸化剤ガスに含まれて、これらと共に熱量電池２から水凝縮器５に排出される。この水凝縮器５において水が凝縮されて、水回収器６で回収される。この水の一部または全部が改質水として水供給器１３により改質器７に供給される。

[0086] また、燃料電池２から排出された排出酸化剤ガスはシステム外へ排出される。そして、排出燃料ガスは、燃焼器１５に供給され、排出燃料ガス中の可燃性ガスが燃焼空気で燃焼されて、この燃焼熱により改質器７は加熱される。

[0087] （燃料電池システムの運転方法）

制御器１８は、燃料電池２が所定電力を発電する前の起動工程において、水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を原料ガスの計測流量に基づいて制御する。この水供給器１３、燃焼空気供給器１６および酸化剤ガス供給器１４の各供給量の制御は、実施の形態１と同様である。ここで、所定電力は、所定量の水素含有ガスと、この発電反応に必要な量の発電用酸化剤ガスとを用いて燃料電池２により生成される電力である。

[0088] このように、水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量であれば、改質器７などの温度や各供給量が安定しているため、原料ガスの計測流量の変動は、水素生成装置１の周囲の温度変化と、熱量変化を伴う原料ガスの組成変化とに基づくものとなる。よって、第２検知温度に基づく第１流量および第２流量と原料ガスの計測流量とを比較することにより、原料ガスの熱量変化に伴う組成変化を的確に検知し、この組成変化に応じて改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を精度よく制御することができる。これにより、起動工程から発電行程へ移行した段階で、所定量の水素含有ガスが燃料電池２に安定的に供給されるため、燃料電池２の発電効率の低下および発電停止という事態を防ぐことができる。

[0089] （変形例１）

上記全実施の形態では、第２検知温度に基づいて第１流量および第２流量を、原料ガスの組成変化に関する判定のための基準流量に用いたが、これに限定されない。この場合、水素生成装置１の周囲の温度変動が小さい場合や、断熱により改質器７から外部への放熱量が抑制されている場合、水素生成装置１の周囲の温度が変動しても、改質器７の温度を維持するために必要な原料ガスの供給量は変化しない、または、その変化が無視できるほど小さい。このような第２検知温度の変化による原料ガスの供給量に対する影響が小さい場合、たとえば、第１検知温度を所定温度にするために必要な原料ガスの供給量を基準流量とする。

[0090] （変形例２）

上記全実施の形態では、第２検知温度に基づいた第１流量および第２流量を、原料ガスの組成変化を判定のための基準流量に用いたが、これと共にまたはこれに代えて、記憶部１８ａに記憶されている原料ガスの計測流量に基づいた基準流量を用いることができる。この場合、制御器１８は、運転時における原料ガスの計測流量を記憶部１８ａに記憶すると共に、この記憶部１８ａに記憶されている前記原料ガスの計測流量に基づいて基準流量を設定してもよい。なお、この場合、水素生成装置１の周囲の温度を検知する第２温度検知器１７が設けられなくてもよい。

[0091] たとえば、水素生成装置１の運転時に第１検知温度が所定温度になるように原料ガスの供給量が制御されている状態において、制御器１８は原料ガスの計測流量を記憶部１８ａに記憶しておく。そして、制御器１８は、水素生成装置１の運転を開始する際、前回の運転時における原料ガスの計測流量を記憶部１８ａから読み出し、これを基準流量として用いることができる。この場合、前回の運転時における計測流量に所定流量を足した流量を第１流量に設定し、前回の運転時における計測流量から所定流量を引いた流量を第２流量に設定することもできる。

[0092] また、制御器１８は、水素生成装置１の運転時と同時刻（時間帯）における原料ガスの計測流量を記憶部１８ａから読み出し、これを基準流量として用いることができる。この場合、記憶されている同時刻の計測流量に所定流量を足した流量を第１流量に設定し、同時刻の計測流量から所定流量を引いた流量を第２流量に設定することもできる。

[0093] さらに、制御器１８は、原料流量計測器１２により計測流量が計測された際、前回計測された計測流量を記憶部１８ａから読み出し、これを基準流量として用いることができる。この場合、前回の計測時における計測流量に所定流量を足した流量を第１流量に設定し、前回の計測時における計測流量から所定流量を引いた流量を第２流量に設定することもできる。

[0094] （変形例３）

上記全実施の形態において、制御器１８は、改質器７の運転時間に基づいて所定温度を補正してもよい。この場合、改質触媒などが運転時間に応じて劣化するに伴い、改質器７における水素含有ガスの生成量が低下する。この生成量の低下を補うため、制御器１８は、改質器７の運転時間が記憶部１８ａに記憶し、運転時間が所定時間を経過する毎に所定温度を高く設定する。この所定温度に基づいて第１流量および第２流量が設定されるため、改質器７の運転時間に基づいて第１流量および第２流量も補正される。

[0095] これにより、改質器７の運転時間の増加に伴う改質器７の特性低下に対応して、改質器７の温度が上昇するため、水素生成装置１における水素含有ガスの生成量が一定に維持することができる。また、改質器７の運転時間に基づいて第１流量および第２流量も補正されることにより、原料ガスの熱量変化に伴う組成変化を的確に検知し、この組成変化に応じて改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を精度よく制御することができる。

[0096] （変形例４）

上記全実施の形態において、原料ガスの熱量が変化する組成変化が生じた場合、この組成変化に応じて改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの全ての供給量が制御されたが、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの少なくともいずれか１つの供給量が制御されてもよい。

[0097] （変形例５）

上記実施の形態１において、水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、制御器１８は、これらの各供給量を制御することもできる。この場合、所定量の水素含有ガスが生成されている状態が第１所定時間継続することにより、各構成部の温度や各供給量が安定している。このため、原料ガスの計測流量は、水素生成装置１の周囲の温度変化と、熱量変化を伴う原料ガスの組成変化とに応じて変動する。よって、第２検知温度に基づく第１流量および第２流量と原料ガスの計測流量とを比較することにより、原料ガスの計測流量の変化に基づいて改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を精度よく制御することができる。

[0098] （変形例６）

上記実施の形態２において、起動工程に代えてまたは起動工程と共に、燃料電池２が所定電力を発電している発電行程において、制御器１８は、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を原料ガスの計測流量に基づいて制御してもよい。この場合、第２所定時間以上が経過している場合に、各供給量が制御される。これにより、発電行程においても、原料ガスの組成変化が生じても原料ガスの組成に適した量の改質水などが供給されるため、一酸化炭素が除去され、かつ、発電に必要な量の水素含有ガスが燃料電池２に供給される。よって、燃料電池２の発電効率および耐久性を維持することができる。

[0099] （変形例７）

上記実施の形態２において、制御器１８は、原料ガスの計測流量が第１流量より大きく、または、第２流量より小さくなった変化した場合、発電電力を所定電力にし、第２所定時間以上が経過している場合に、改質水などの各供給量を制御してもよい。

[0100] このように、原料ガスの熱量が変わる原料ガスの組成変化が生じると、水素含有ガスの生成量などが変化することがある。このため、一度、水素含有ガスの量が所定量になり、発電電力を所定電力になった上で、この所定電力が第２所定時間以上継続すれば、改質器７などの温度や各供給量が安定する。よって、原料ガスの計測流量は水素生成装置１の周囲の温度変化と、熱量変化を伴う原料ガスの組成変化とに応じて変動する。よって、第２検知温度に基づく第１流量および第２流量と原料ガスの計測流量とを比較することにより、原料ガスの熱量変化に伴う組成変化を的確に検知し、この組成変化に応じて改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量を精度よく制御することができる。

[0101] （その他の変形例）

上記全実施の形態において、原料ガスの熱量が変化する組成変化が生じた場合、この組成変化に応じて第１比率、第２比率および酸化剤ガスの全ての

目標値が変更されることにより、改質水、燃焼空気および酸化剤ガスの各供給量が制御された。各供給量の制御方法はこれに限らない。たとえば、第１比率が、Ｖｗ／（ｎ・Ｖｆ）と表される場合、原料ガスの組成に対応した炭素数：ｎや原料ガスの体積流量：Ｖｆ（原料ガス中の炭化水素ガスの割合）を変更することにより、改質水の供給量が制御されてもよい。また、第２比率：Ａ／Ａｏについて、理論空気量：Ａｏが可燃性ガスの量および原料ガスの炭素数：ｎに依存するため、原料ガスの組成に対応した炭素数：ｎや可燃性ガスの体積流量を変更することにより、燃焼空気の供給量が制御されてもよい。

[0102] また、上記全実施の形態は、互いに相手を排除しない限り、互いに組み合わせてもよい。

[0103] 上記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施形態が明らかである。従って、上記説明は、例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造及び／又は機能の詳細を実質的に変更できる。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システムは、原料ガスの組成変化による水素生成装置および燃料電池システムの性能や耐久性の低下を防止し得る水素生成装置およびその運転方法、ならびに燃料電池システム等として有用である。

符号の説明

[0105]

１ 水素生成装置

２ 燃料電池

７ 改質器

９ 選択酸化器

１０ 第１温度検知器

１１ 原料供給器

１２　原料流量計測器

１３　水供給器

１４　酸化剤ガス供給器

１５　燃焼器

１６　燃焼空気供給器

１７　第２温度検知器

１８　制御器

１８ａ　記憶部

１００　燃料電池システム

請求の範囲

[請求項1] 原料ガスおよび水の改質反応により水素含有ガスを生成する改質器と、

前記原料ガスを供給する原料供給器と、

前記原料ガスの流量を計測する原料流量計測器と、

前記水を供給する水供給器と、

前記改質器の温度を検知する第１温度検知器と、

前記原料ガスおよび前記水素含有ガスのうちの少なくとも一方の可燃性ガスを空気で燃焼させて前記改質器を加熱する燃焼器と、

前記空気を供給する燃焼空気供給器と、

制御器と、を備え、

前記制御器は、前記第１温度検知器により検知された第１検知温度が所定温度になるように前記原料供給器による前記原料ガスの供給量を制御し、その間に前記原料流量計測器により計測された前記原料ガスの計測流量に基づいて、前記水供給器による前記水の供給量および前記燃焼空気供給器による前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている、水素生成装置。

[請求項2] 前記制御器は、

前記水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、

前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されている、請求項１に記載の水素生成装置。

[請求項3] 前記制御器は、前記改質器の運転時間に基づいて前記所定温度を補正するように構成されている、請求項１または２に記載の水素生成装置。

[請求項4] 前記水素生成装置の周囲の温度を検知する第２温度検知器をさらに備え、

前記制御器は、

前記第２温度検知器により検知された第２検知温度に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、

前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている、請求項１～３のうちのいずれか一項に記載の水素生成装置。

[請求項5] 前記水素生成装置の運転時における前記原料ガスの計測流量を記憶する記憶部をさらに備え、

前記制御器は、

前記記憶部に記憶されている前記原料ガスの計測流量に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、

前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている、請求項１～３のうちのいずれか一項に記載の水素生成装置。

[請求項6] 前記水素含有ガス中の一酸化炭素を酸化剤ガスで酸化する選択酸化器と、

前記酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給器と、をさらに備え、

前記制御器は前記酸化剤ガス供給器による前記酸化剤ガスの供給量を、前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されている、請求項１～５のいずれか一項に記載の水素生成装置。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の水素生成装置と、

前記水素含有ガスを用いて発電する燃料電池と、を備える燃料電池システム。

[請求項8] 前記制御器は、

前記燃料電池が所定電力を発電する前の起動工程において、前記水素含有ガスの生成量が第１所定時間以上所定量である場合に、

前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を、前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されている、請求項７に記載の燃料電池システム。

[請求項9] 前記制御器は、

前記燃料電池が所定電力を発電している発電行程において第２所定時間以上が経過している場合に、

前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を、前記原料ガスの計測流量に基づいて制御するように構成されている、請求項７または８に記載の燃料電池システム。

[請求項10] 前記水素生成装置の周囲の温度を検知する第２温度検知器をさらに備え、

前記制御器は、

前記第２温度検知器により検知された第２検知温度に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、

前記原料ガスの計測流量が基準流量から変化した場合に、前記発電電力を前記所定電力にし、

前記発電電力が第２所定時間以上前記所定電力である場合に、前記原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている、請求項９に記載の燃料電池システム。

[請求項11] 前記水素生成装置の運転時における前記原料ガスの計測流量を記憶する記憶部をさらに備え、

前記制御器は、

前記記憶部に記憶されている前記原料ガスの計測流量に基づいて前記原料ガスに関する基準流量を設定し、

前記原料ガスの計測流量が基準流量から変化した場合に、前記発電電力を前記所定電力にし、

前記発電電力が第２所定時間以上前記所定電力である場合に、前記

原料ガスの計測流量と前記基準流量との比較結果に基づいて、前記水の供給量および前記空気の供給量の少なくとも一方を制御するように構成されている、請求項９に記載の燃料電池システム。

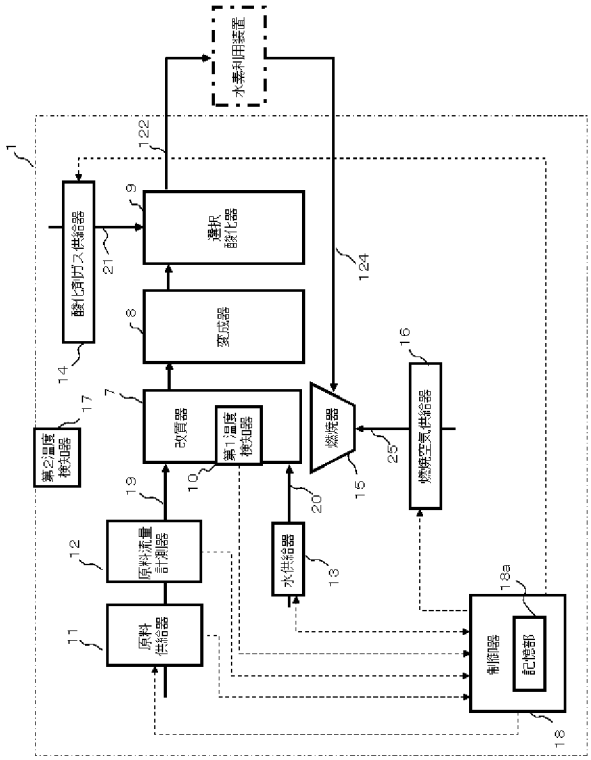
［請求項12］ 原料ガスおよび水を改質器へ供給し、

前記改質器にて、前記原料ガスおよび前記水の改質反応により水素含有ガスを生成し、

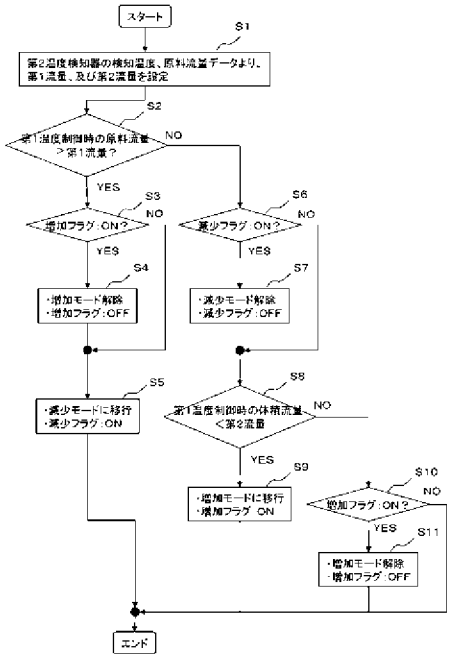
燃焼器にて、前記原料ガスおよび前記水素含有ガスのうち少なくとも一方を空気で燃焼させて前記改質器を加熱し、

前記改質器が所定温度になるように前記改質器への前記原料ガスの供給量を制御し、その間の前記原料ガスの供給量に基づき、前記改質器への前記水の供給量および前記燃焼器への前記空気の供給量のうち少なくとも一方を制御する、水素生成装置の運転方法。

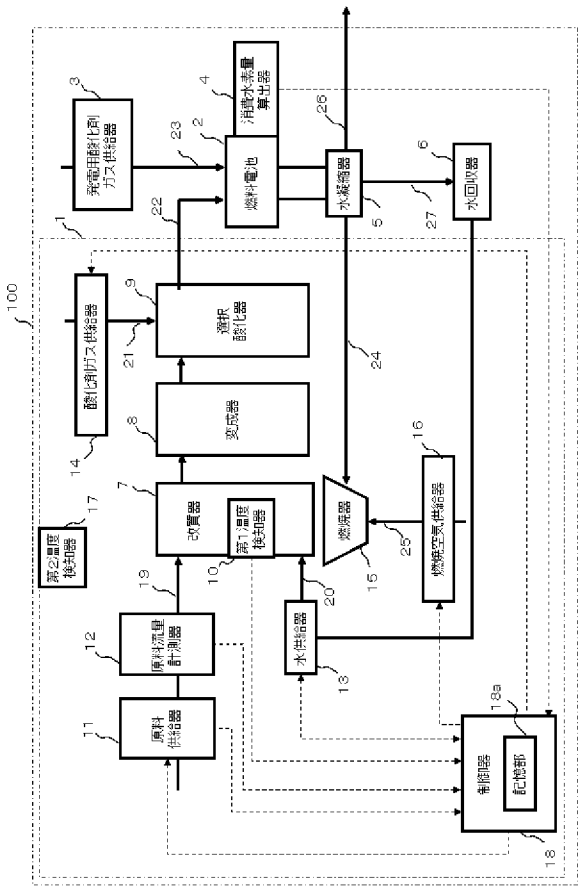
[図1]


水素利用装置
1
122
酸化剤ガス供給器
21
9
選択酸化器
124
8
変成器
14
16
7
改質器
第1温度検知器
17
第2温度検知器
10
19
燃焼器
15
25
燃焼空気供給器
20
12
原料流量計測器
水供給器
13
18a
11
原料供給器
制御器
記憶部
18

[図2]


スタート
S1
第2温度検知器の検知温度、原料流量データより、第1流量、及び第2流量を設定
S2
第1温度制御時の原料流量 > 第1流量？
NO
YES
S3
増加フラグ：ON？
NO
YES
S4
・増加モード解除
・増加フラグ：OFF
S5
・減少モードに移行
・減少フラグ：ON
S6
減少フラグ：ON？
NO
YES
S7
・減少モード解除
・減少フラグ：OFF
S8
第1温度制御時の体積流量 < 第2流量
NO
YES
S9
・増加モードに移行
・増加フラグ：ON
S10
増加フラグ：ON？
NO
YES
S11
・増加モード解除
・増加フラグ：OFF
エンド

[図3]


100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
18a
19
20
21
22
23
24
25
26
27
発電用酸化剤ガス供給器
消費水素量算出器
燃料電池
水蒸留器
水回収器
酸化剤ガス供給器
選択酸化器
熱交換器
改質器
第1温度検知器
第2温度検知器
燃焼器
燃焼空気供給器
原料供給器
原料流量計測器
水供給器
制御器
記憶部

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/001614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B3/38(2006.01)i, *H01M8/04*(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)
C01B3/38, H01M8/04, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y A	WO 2011/077753 A1 (Panasonic Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraphs [0110] to [0126]; fig. 9 & JP 2011-251898 A & US 2012/0040256 A1 & US 2012/0178006 A1 & EP 2518013 A1 & EP 2518012 A1 & WO 2011/077752 A & CN 102395523 A & CN 102574679 A	1,2,7-9,12 6 3-5,10,11
Y	JP 2003-277011 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), claim 6 (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
06 June, 2013 (06.06.13)	18 June, 2013 (18.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/001614

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 2008-105861 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraph [0002] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-206413 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims (Family: none)	1-12
A	JP 2008-137866 A (Corona Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; paragraph [0041] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００１６１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B3/38(2006.01)i, H01M8/04(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B3/38, H01M8/04, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
X Y A	WO 2011/077753 A1（パナソニック株式会社） 2011.06.30,　【特許請求の範囲】,【０１１０】－【０１２６】, 【図９】　& JP 2011-251898 A & US 2012/0040256 A1 & US 2012/0178006 A1 & EP 2518013 A1 & EP 2518012 A1 & WO 2011/077752 A & CN 102395523 A & CN 102574679 A	1,2,7-9,12 6 3-5,10,11
Y	JP 2003-277011 A（松下電器産業株式会社） 2003.10.02,　【請求項６】（ファミリーなし）	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 ０６．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 １８．０６．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｇ　３９４７ 佐藤　哲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 2008-105861 A (アイシン精機株式会社) 2008.05.08, 【０００２】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2005-206413 A (松下電器産業株式会社) 2005.08.04, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-137866 A (株式会社コロナ) 2008.06.19, 【特許請求の範囲】,【００４１】（ファミリーなし）	1-12