



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I459625 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：097145677

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl. : H01M8/04 (2006.01)

H01M8/06 (2006.01)

H01M8/12 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/04 日本

2007-313399

(71)申請人：新日本石油股份有限公司 (日本) NIPPON OIL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：旗田進 HATADA, SUSUMU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 549611

TW 558852

TW I234309

TW 200640062A

TW 200640063A

JP 2006-169068A

US 2002/0150800A1

US 2005/0208664A1

審查人員：李昭俊

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 37 頁

(54)名稱

燃料電池系統及其起動方法

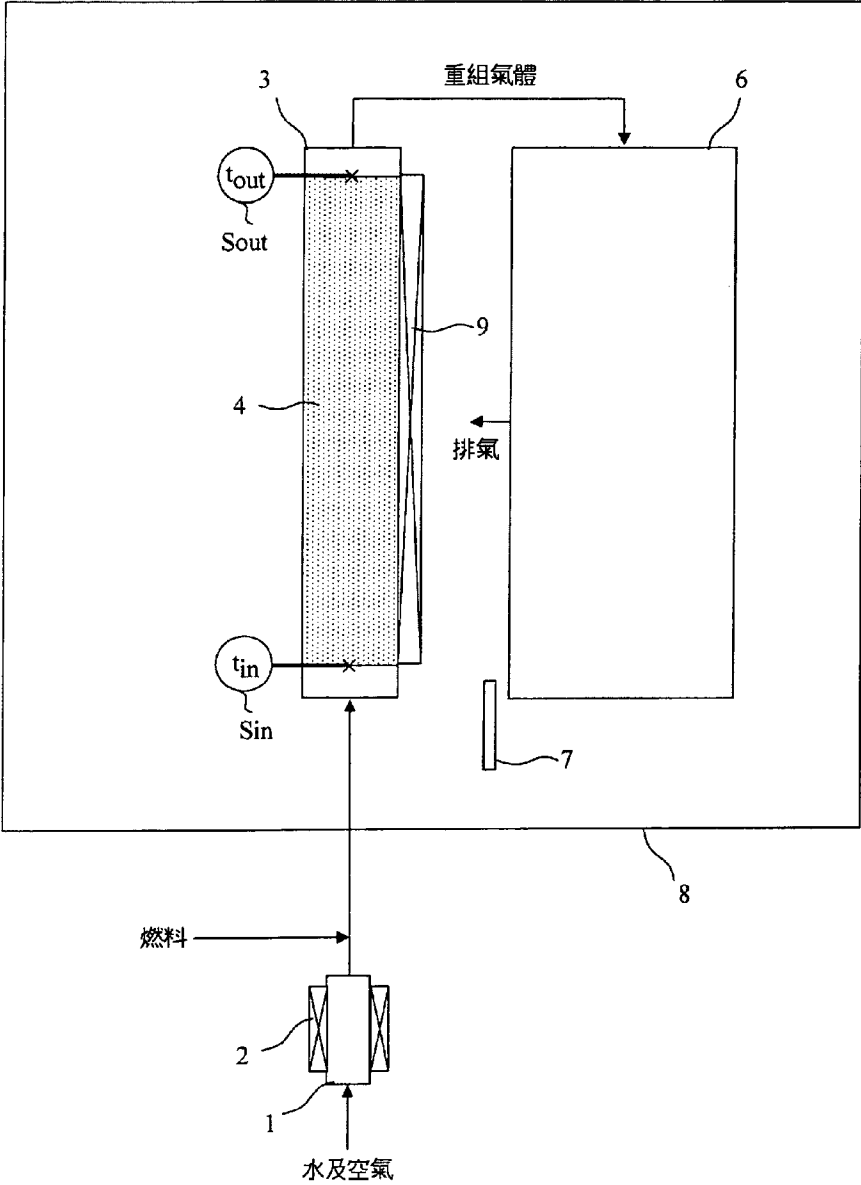
FUEL CELL SYSTEM AND METHOD FOR STARTING-UP THEREOF

(57)摘要

本發明旨在提供一種燃料電池系統之起動方法，可儘早確實進行重組以更確實防止陽極之氧化劣化。該燃料電池系統之起動方法中，燃料電池系統包含重組烴系燃料之重組器與高溫型燃料電池，該燃料電池系統之起動方法，包含以下步驟：a)預先設定 M 個流量 F_j 作為燃料流量，其中 M 為 2 以上之整數， $0 < F_1$ ， $F_j < F_{j+1}$ (j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數)， F_M 為起動結束時燃料之流量；b)測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫；c)根據所測定之溫度計算可重組之燃料流量 F^R ；d)若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F=F_j$ (j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數)，若 $F_M \leq F^R$ 則 $F=F_M$ ；及 e)若 F 超過燃料流量之現在值即對觸媒層供給流量 F 之燃料並重組之，對燃料電池陽極供給所得之重組氣體；且重複步驟 c ~ e 直到朝觸媒層之燃料供給量達 F_M 為止。本發明並包含適合於此方法之燃料電池系統。

This invention provides a starting-up method for a fuel cell system that can prevent anodes from oxidizing and deteriorating more effectively by reforming surely from early stages. The invention provides a starting-up method for a fuel cell system that includes a reformer to reform hydrocarbon fuels and high temperature fuel cells, characterized by the following steps: a)set up M flow rates F_j as the flow rates of fuel in advance, wherein M represents an integer, and $M \geq 2$, $0 < F_1$, $F_j < F_{j+1}$ (j is an integer, $1 \leq j \leq M-1$), and F_M is the flow rate of fuel when the starting-up is completed; b)raise the temperature of the reformed catalytic layers while measuring it; c)calculate the reformable flow rate of fuel F^R according

to the measured temperature; d) assume that $F=0$ if $F^R < F_1$, $F=F_j$ if $F_j \leq F^R \leq F_{j+1}$ (j is an integer, $1 \leq j \leq M-1$) and $F=F_M$ if $F_M \leq F^R$; and e) when F exceeds the current value of the flow rate of fuel, supply the fuel at flow rate F to the catalytic layers for reforming, and supply the produced reforming gas to fuel cell anodes. Steps c) ~e) will be repeated until the supplied amount of fuel to the catalytic layers reaches F_M . The invention also provides a favorable fuel cell system for the above-described method.



- S_{in} 、 S_{out} . . . 熱電偶
- t_{in} 、 t_{out} . . . 溫度
- 1 . . . 水氣化器
- 2 . . . 附設於水氣化器之電熱器
- 3 . . . 重組器
- 4 . . . (重組)觸媒層
- 6 . . . SOFC(高溫型燃料電池)
- 7 . . . 點火器
- 8 . . . 框體(模組容器)
- 9 . . . 附設於重組器之電熱器

圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97145677 H01M 7/4 (2006.01)

※申請日：97.11.26 ※IPC 分類：H01M 7/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) H01M 7/12 (2006.01)

燃料電池系統及其起動方法

FUEL CELL SYSTEM AND METHOD FOR STARTING-UP
THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明旨在提供一種燃料電池系統之起動方法，可儘早確實進行重組以更確實防止陽極之氧化劣化。該燃料電池系統之起動方法中，燃料電池系統包含重組烴系燃料之重組器與高溫型燃料電池，該燃料電池系統之起動方法，包含以下步驟：a) 預先設定 M 個流量 F_j 作為燃料流量，其中 M 為 2 以上之整數， $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ (j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數)， F_M 為起動結束時燃料之流量；b) 測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫；c) 根據所測定之溫度計算可重組之燃料流量 F^R ；d) 若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F=F_j$ (j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數)，若 $F_M \leq F^R$ 則 $F=F_M$ ；及 e) 若 F 超過燃料流量之現在值即對觸媒層供給流量 F 之燃料並重組之，對燃料電池陽極供給所得之重組氣體；且重複步驟 c~e 直到朝觸媒層之燃料供給量達 F_M 為止。本發明並包含適合於此方法之燃料電池系統。

三、英文發明摘要：

This invention provides a starting-up method for a fuel cell system that can prevent anodes from oxidizing and deteriorating more effectively by reforming surely from early stages. The invention provides a starting-up method for a fuel cell system that includes a reformer to reform hydrocarbon fuels and high temperature fuel cells, characterized by the following steps: a) set up M flow rates F_j as the

flow rates of fuel in advance, wherein M represents an integer, and $M \geq 2$, $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ (j is an integer, $1 \leq j \leq M-1$), and F_M is the flow rate of fuel when the starting-up is completed; b) raise the temperature of the reformed catalytic layers while measuring it; c) calculate the reformable flow rate of fuel F^R according to the measured temperature; d) assume that $F=0$ if $F^R < F_1$, $F=F_j$ if $F_j \leq F^R \leq F_{j+1}$ (j is an integer, $1 \leq j \leq M-1$) and $F=F_M$ if $F_M \leq F^R$; and e) when F exceeds the current value of the flow rate of fuel, supply the fuel at flow rate F to the catalytic layers for reforming, and supply the produced reforming gas to fuel cell anodes. Steps c) ~e) will be repeated until the supplied amount of fuel to the catalytic layers reaches F_M . The invention also provides a favorable fuel cell system for the above-described method.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S_{in} 、 S_{out} ...熱電偶

t_{in} 、 t_{out} ...溫度

1...水氣化器

2...附設於水氣化器之電熱器

3...重組器

4... (重組) 觸媒層

6...SOFC (高溫型燃料電池)

7...點火器

8...框體 (模組容器)

9...附設於重組器之電熱器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用重組煤油等烴系燃料而得之重組氣體進行發電之燃料電池系統。

【先前技術】

固體氧化物電解質形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell。以下依情況稱為 SOFC。) 系統中通常包含:用以重組煤油或都市煤氣等烴系燃料以產生含氫氣體 (重組氣體) 之重組器;與用來以電化學之方式使重組氣體與空氣進行發電反應之 SOFC。

SOFC 通常在 550~1000°C 之高溫中作動。

重組係利用水蒸氣重組 (SR)、部分氧化重組 (POX)、自熱重組 (ATR) 等各種反應, 而為使用重組觸媒需將其加熱至出現觸媒活性之溫度。

如此, 重組器與 SOFC 在起動時皆需昇溫。專利文獻 1 中記載有可高效率且在短時間內使進行水蒸氣重組之 SOFC 系統執行之 SOFC 系統起動方法。

又, 水蒸氣重組係非常大之吸熱反應, 且反應溫度為 550~750°C, 相對較高, 需高溫之熱源。因此, 已知有在 SOFC 附近設置重組器 (內部重組器), 主要以來自 SOFC 之輻射熱為熱源加熱重組器之內部重組型 SOFC (專利文獻 2)。

【專利文獻 1】日本特開 2006-190605 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2004-319420 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

一般來說, 在 SOFC 系統起動時使 SOFC 昇溫至作動溫度之際, 為防止電池燃料電極之氧化劣化, 係預先使氫等還原性氣體流通至陽極。

作為昇溫時之氫氣供給源雖可考慮氫氣耐高壓容器、氫貯

藏・吸附・產生材料、電解氫等各種可能，但考慮到使系統普及以供民生用吾人則期盼可以燃料重組氣體為供給源。

在起動時以重組器重組燃料，並為防止陽極劣化而供給所得之重組氣體至 SOFC 之情形，例如係間接內部重組型 SOFC 之情形中，SOFC 亦因來自內部重組器之熱傳導而同時受到加熱，其結果導致陽極上升至氧化劣化點以上，陽極處於例如空氣或水蒸氣等氧化性氣體氛圍下時，有時陽極會氧化劣化。因此吾人極其期盼可儘早製造重組氣體。

且另一方面，烴系燃料一旦未重組到為既定組成而導致未重組分被供給至 SOFC，則特別是在使用煤油等高級烴作為烴系燃料時，有時亦會因碳析出而引起流路封閉或陽極劣化。因此需要在起動時亦可確實重組之方法。

如此，吾人極其期盼可在起動時儘早製造重組氣體，而另一方面，期盼可確實進行重組。此不限於 SOFC，可以說關於具有熔融碳酸鹽型燃料電池（MCFC）等高溫型燃料電池之燃料電池系統亦同。

本發明之目的在於提供起動包含具有重組觸媒層之重組器與高溫型燃料電池之燃料電池系統之方法，可儘早確實進行重組而更確實防止陽極之氧化劣化。

本發明之另一目的在於提供適合用以實施如此起動方法之燃料電池系統。

解決課題之手段

依本發明可提供一種燃料電池系統之起動方法，該燃料電池系統包含：具有重組觸媒層之重組器，重組烴系燃料以製造含氫氣體；及高溫型燃料電池，使用該含氫氣體發電；該燃料電池系統之起動方法之特徵在於包含下列步驟：

a) 預先設定M個流量 F_j 作為烴系燃料之流量，其中M為2以上之整數， $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ （在此j為1以上M-1以下之整數），j為M時之 F_j 即 F_M 為起動結束時烴系燃料之流量；

b) 測定重組觸媒層之溫度並同時使重組觸媒層昇溫；

c) 根據所測定之重組觸媒層溫度，計算可在重組觸媒層中重組烴系燃料之流量 F^R ；

d) 若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F=F_j$ （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數），若 $F_M \leq F^R$ 則 $F=F_M$ ；及

e) 該 F 超過烴系燃料流量現在值時，對重組觸媒層供給流量 F 之烴系燃料並加以重組，對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體；

且重複該步驟c~e直到烴系燃料朝重組觸媒層之供給量達 F_M 為止。

上述方法中更可包含下列步驟：

f) 在步驟e之前先對重組觸媒層供給於步驟e進行之重組所需流量之蒸氣及/或含氧氣體。

上述方法中該重組觸媒層宜係採用可促進水蒸氣重組反應之重組觸媒層；

在重組流量 F_M 之烴系燃料時進行水蒸氣重組。

此方法中該重組觸媒層宜係採用可促進水蒸氣重組反應及部分氧化重組反應之重組觸媒層；

重組 $M-1$ 個流量 F_j （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數）中至少其中之一流量之烴系燃料時，進行部分氧化重組或自熱重組。

上述方法中該重組觸媒層可採用可促進燃燒之重組觸媒層；在步驟b中進行下列步驟：

g) 對重組觸媒層供給烴系燃料並使其燃燒。

此方法中宜更包含下列步驟：

h) 在步驟g之前先根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可燃烴系燃料之流量。

此方法中宜更包含下列步驟：

i) 在步驟g之前先對重組觸媒層供給於步驟g進行之燃燒所需流量之含氧氣體。

上述方法中宜設想沿氣體流通方向將重組觸媒層分割成複數個之分割區域，

於步驟b中測定重組觸媒層之位在於沿氣體流通方向不同位置之複數點溫度，

於步驟c中根據該複數點之溫度計算可在該複數個分割區域中至少一部分內重組之烴系燃料流量，以該經計算流量之合計值為 F^R 。

且依本發明可提供一種燃料電池系統，包含：

具有重組觸媒層之重組器，重組烴系燃料以製造含氫氣體；
及

高溫型燃料電池，使用該含氫氣體發電；

該燃料電池系統之特徵在於更包含下列機構：

I) 用以進行步驟a，作為烴系燃料之流量預先設定M個流量 F_j

，
其中M為2以上之整數， $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ （在此j為1以上M-1以下之整數），j為M時之 F_j 即 F_M 為起動結束時烴系燃料之流量；

II) 用以進行步驟b，測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫；

III) 用以進行步驟c，根據所測定之重組觸媒層溫度，計算可在重組觸媒層中重組之烴系燃料之流量 F^R ；

IV) 用以進行步驟d，若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F=F_j$ （在此j為1以上M-1以下之整數），若 $F_M \leq F^R$ 則 $F=F_M$ ；

V) 用以進行步驟e，該F超過烴系燃料流量現在值時，對重組觸媒層供給流量F之烴系燃料並加以重組，對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體；及

VI) 用以重複該步驟c~e至烴系燃料朝重組觸媒層之供給量達 F_M 為止。

發明之效果

依本發明可提供起動包含具有重組觸媒層之重組器與高溫型燃料電池之燃料電池系統之方法，可儘早確實進行重組而更確實防止陽極之氧化劣化。

且依本發明可提供適合用以實施如此起動方法之燃料電池系

統。

【實施方式】

實施發明之最佳形態

本發明中所用之燃料電池系統，包含：重組烴系燃料以製造含氫氣體之重組器；與高溫型燃料電池。重組器具有重組觸媒層。高溫型燃料電池使用自重組器所得之含氫氣體進行發電。重組觸媒層由可促進重組反應之重組觸媒構成。自重組器所得之含氫氣體稱為重組氣體。

〔步驟 a〕

起動燃料電池系統時，預先將作為烴系燃料之流量的 M 個流量 F_j 預先加以設定。惟 M 係 2 以上之整數。且 $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ （在此 j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數）， j 為 M 時之 F_j 即 F_M 為起動結束時烴系燃料之流量。

亦即設定 $0 < F_1 < F_2 < \dots < F_{M-1} < F_M$ 之 M 個流量。

F_M 雖係起動結束時烴系燃料之流量，但可作為可維持 SOFC 可發電之溫度之流量，可藉由預備實驗或模擬知悉。

F_j （在此 j 為 1 以上 $M-1$ 以下之整數）之值只要滿足上述條件可為任何數。

例如以 M 等分割 F_M 之流量雖可為 F_j ，但為儘早製造重組氣體， F_1 宜盡量小，例如宜為可藉由昇壓機構穩定供給之流量最低值。且為縮短昇溫時間，在例如流量控制機構記憶體消耗之容許範圍內，且在超過昇壓機構及流量控制・計測機構精度之間隔之範圍內， M 宜盡量大， F_j 之間隔宜盡量小。

〔步驟 b〕

實際起動燃料電池系統時執行步驟 b。亦即測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫。依步驟 b 進行之溫度測定及昇溫持續至起動結束時。

作為此昇溫之熱源可使用例如設於重組器之電熱器。

且亦可藉由使高溫流體在重組觸媒層流動使重組觸媒層昇

溫。例如可因應所需預熱重組所需之水蒸氣及/或空氣以供給之。作為此預熱熱源可使用電熱器或燃燒爐等燃燒器。或是自燃料電池系統外部供給高溫流體時，亦可以此流體為上述預熱之熱源。

或是重組觸媒層若可促進燃燒，即亦可藉由使煙系燃料在重組觸媒層燃燒使重組觸媒層昇溫。燃燒氣體係氧化性氣體。因此，就防止燃料電池因燃燒氣體流入燃料電池而劣化之觀點而言，在重組觸媒層進行燃燒係僅限於燃料電池處於燃燒氣體即使流入燃料電池燃料電池亦不劣化之溫度中之情形下。為此可監視燃料電池之溫度，特別是陽極電極之溫度，其溫度為有劣化之虞之溫度時停止上述燃燒。

且亦可在製造重組氣體後使用燃燒重組氣體之燃燒熱使重組觸媒層昇溫。

且亦可在開始重組後，藉由重組發熱時以此發熱使重組觸媒層昇溫。進行部分氧化重組時，且在自熱重組亦即自發熱能重組時部分氧化重組反應所產生之發熱大於水蒸氣重組反應所產生之吸熱時，藉由重組發熱。

上述昇溫手法亦可適當併用或因應狀況分別使用之。

[步驟c、d、e]

重組觸媒層之昇溫開始後或是自開始之時點起重複進行步驟c、d及e。至煙系燃料朝重組觸媒層之供給量為起動結束時之流量 F_M 為止，重複步驟c~e並同時增加煙系燃料朝重組觸媒層之供給量。

於步驟c，根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可重組之煙系燃料之流量 F^R 。

於步驟d，比較 F_j （ j 為1以上 M 以下之整數）中至少其中之一與 F^R ，如下決定流量 F 。

若 $F^R < F_1$ 則 $F = 0$ ，

若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F = F_j$ （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數），

若 $F_M \leq F^R$ 則 $F = F_M$ 。

於步驟e，在如上述求得之 F 超過煙系燃料流量之現在值（在

此時點對重組觸媒層供給之烴系燃料之流量)之情形下,對重組觸媒層供給流量 F 之烴系燃料以重組之,對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體。

低溫中亦有時經計算之流量 F^R 為零,此時 F 為零。且即使 F^R 非零,若 F^R 小於 F_1 , F 亦為零。此時,烴系燃料朝重組觸媒層之供給流量為零,重組氣體之流量亦為零。亦即不進行步驟e中朝重組觸媒層之烴系燃料之供給,因此,亦不進行朝高溫型燃料電池陽極之重組氣體之供給。

溫度一旦上昇,即開始出現觸媒之重組活性,若係相對較少流量之烴系燃料,即可重組。於 F^R 首次為 F_1 以上(在此 F^R 不滿 F_2)之時點(此時烴系燃料流量之現在值為零),對重組觸媒層供給 $F=F_1$ 流量之烴系燃料以進行重組,對燃料電池之陽極供給所得之重組氣體。

於重組觸媒層之溫度更加上昇, F^R 首次為 F_2 以上(惟不滿 F_3)之時點(此時烴系燃料之現在值為 F_1),對重組觸媒層供給 $F=F_2$ 流量之烴系燃料。

如此,階段性(至少二階段)增加對重組觸媒層供給之烴系燃料之流量並同時起動燃料電池系統,最終令烴系燃料之流量為 F_M 。

如此,依本發明,首先重組相對較少流量之烴系燃料,以產生重組氣體。亦即於起動時逐漸增加重組量。為重組較少流量之烴系燃料以較低之溫度即足夠。藉此,可自昇溫仍尚未充分獲得進展之時點起,亦即起動之相對初期起製造還原氣體(重組氣體)。又,藉由對燃料電池之陽極供給此還原氣體,可儘早防止陽極劣化。

可在步驟e之前先進行步驟f。亦即可在步驟e之前先對重組觸媒層供給為重組於步驟e流入之烴系燃料 F_j (在此 j 為1以上 M 以下之整數)所需流量之蒸氣及/或含氧氣體。當重複步驟c~e,於步驟d中決定烴系燃料朝重組觸媒層之供給量後,即可進行步驟f,預先對重組觸媒層供給為重組於下一步驟e中供給之流量之烴系燃

料所需流量之蒸氣及/或含氧氣體。藉由步驟f，可更確實重組於步驟e供給之煙系燃料。惟不限於此，亦可與步驟e同時供給步驟e中所需流量之蒸氣及/或含氧氣體。

又，進行水蒸氣重組反應時，亦即進行水蒸氣重組或是自發熱能重組時，對重組觸媒層供給蒸氣。進行部分氧化重組反應時，亦即進行部分氧化重組或是自發熱能重組時，對重組觸媒層供給含氧氣體。含氧氣體中雖可適當使用含有氧之氣體，但自易取得性而言宜為空氣。

本發明中雖逐漸進行重組，但不一定非得要持續進行相同種類之重組。例如可在初期進行自發熱能重組，自途中起進行水蒸氣重組。且亦可於初期進行部分氧化重組，在途中切換為自發熱能重組，再切換為水蒸氣重組。或是亦可僅持續進行水蒸氣重組，亦可僅持續進行自發熱能重組，亦可僅持續進行部分氧化重組。

宜在重組起動結束時之流量 F_M 之煙系燃料時，亦即當燃料電池系統起動，進行最終之重組時，又換言之最後進行步驟e時，進行水蒸氣重組。亦即宜僅進行水蒸氣重組反應，不進行部分氧化重組反應。此係因可在起動結束後一般運轉之前相對提高重組氣體中之氫濃度。此時使用可促進水蒸氣重組反應之重組觸媒層。

重組小流量（小於起動結束時流量之流量）之煙時，亦即重組 $M-1$ 個流量 F_j （在此 j 為1以上 $M-1$ 之整數）中至少其中之一流量之煙系燃料時，宜進行部分氧化重組或自發熱能重組。特別是宜在初期，亦即在對重組觸媒層供給流量 F_1 之煙系燃料之時點及自此時點持續某段期間內進行部分氧化重組或自發熱能重組。此係因藉由進行伴隨著部分氧化重組反應之重組可提早昇溫。此時宜使用可促進水蒸氣重組反應及部分氧化重組反應之重組觸媒層。在重組之最終階段可進行水蒸氣重組反應，此係因可相對提高氫濃度。

〔步驟g、h及i〕

且亦可進行步驟g，使用除重組反應外亦可促進燃燒之重組觸

媒層，於步驟 b 對重組觸媒層供給烴系燃料以使其燃燒。亦即可藉由重組觸媒層中之燃燒使重組觸媒層升溫。此時可宜在步驟 g 前進行步驟 h，測定重組觸媒層之溫度，根據該測定溫度計算重組觸媒層中可燃燒之烴系燃料之流量，且宜對重組觸媒層供給經計算之流量之烴系燃料並使其燃燒。此係因可更為確實地進行燃燒之故。此時朝重組觸媒層之烴系燃料之流量可少於起動結束時烴系燃料之流量。

且在步驟 g 之前宜進行步驟 i，對重組觸媒層供給步驟 g 中所進行之燃燒所需之流量之含氧氣體。藉此可更為確實地進行步驟 g 中之燃燒。

〔計算可重組之烴系燃料之流量 F^R 〕

以下說明關於在步驟 c 中根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可重組之烴系燃料之流量 F^R 之方法。

重組觸媒層中可重組之烴系燃料之流量，係指對重組觸媒層供給該流量之烴系燃料時，自重組觸媒層所排出之氣體組成為適於對高溫型燃料電池供給之組成之流量。以下視情形稱「可重組之烴系燃料之流量」為「可重組流量」。

例如，重組觸媒層中之可重組流量可為所供給之烴系燃料可被分解為 C1 化合物（碳數 1 之化合物）之流量之最大值以下之任意流量。亦即其可為在重組觸媒層中重組可進展至重組觸媒層出口氣體中 C2+成分（碳數為 2 以上之成分）之濃度為 0（零）乾莫爾%之組成為止時，對重組觸媒層供給之烴系燃料流量之最大值以下之任意流量。又，此時重組觸媒層出口氣體宜有還原性。此時，烴系燃料被重組為 C1 成分，重組觸媒層出口氣體未包含 C2+成分，故自防止因碳析出流路封閉或陽極劣化之觀點而言適當。重組觸媒層出口氣體中允許包含有甲烷。重組烴系燃料時，就平衡論上之觀點而言甲烷通常會殘留。重組觸媒層出口氣體中即使以甲烷、CO 或是 CO₂ 之形態包含碳，亦可因應所需藉由添加蒸氣防止碳析出。使用甲烷作為烴系燃料時使重組進展，俾使重組觸媒層出口氣體只要有還原性即可。又，乾莫爾%意指將水（水蒸氣）

除外計算之莫爾%。

關於重組觸媒層出口氣體之還原性，宜為即使對陽極供給此氣體亦可抑制陽極之氧化劣化之程度。為此，例如重組觸媒層出口氣體中之氫濃度可為約 5 乾莫爾%。

可重組流量 F^R 取決於重組觸媒層之溫度。因此，重組觸媒層中可重組流量之計算係根據所測定之重組觸媒層溫度進行。

重組觸媒層中可重組流量 F^R 可作為重組觸媒層溫度 T 之函數（明示其係溫度函數時表示為 $F^R(T)$ ）預先藉由實驗求取之。且亦可在對藉由實驗所求得之函數乘以安全率或於安全側修正溫度後以其為可重組流量。又， $F^R(T)$ 之單位為例如 mol/s。

<溫度測定點為 1 點時>

• 溫度測定處

重組觸媒層之溫度測定點為一點時，用於計算可重組流量之溫度測定處中，自控制安全側之觀點而言宜採用重組觸媒層中溫度相對較低之處，為重組觸媒層中溫度最低處則更佳。重組觸媒層中反應熱為吸熱時，可選擇觸媒層中心附近為溫度測定處。重組觸媒層中反應熱為發熱，端部因放熱相較於中心部為低溫時，可選擇觸媒層端部作為溫度測定處。溫度低之位置可藉由預備實驗或模擬知悉。

可重組流量 $F^R(T)$ 可僅為溫度 T 之函數。但並不限於此，除溫度 T 之外，可重組流量 F^R 亦可為具有觸媒層體積或氣體成分濃度等 T 以外變數之函數。在此情形下，可於計算可重組流量 F^R 之際適當求取 T 以外之變數，自 T 以外之變數與所測定之 T 計算可重組流量 F^R 。

<溫度測定點為複數點時>

用於計算可重組流量 F^R 之溫度測定點無需為一點。為更正確地計算重組觸媒層中之可重組流量，溫度測定點宜為 2 點以上。例如可測定重組觸媒層之入口溫度與出口溫度，以平均此等者之溫度為前述之重組觸媒層溫度 T 。

或是例如可設想將重組觸媒層分割為 N 個之區域 Z_i (N 為 2

以上之整數， i 為 1 以上 N 以下之整數)，知悉各分割區域 Z_i 之溫度 T_i ，自各溫度 T_i 計算各分割區域中之可重組流量 $F_i^R(T_i)$ ，計算累計此等者之值以作為重組觸媒層中之可重組流量 F^R 。

設想 N 個分割區域 Z_i 時，可累計所有分割區域之可重組流量，或是亦可採用僅累計 N 個分割區域中一部分之分割區域之值以作為重組觸媒層中之可重組流量 F^R 。亦可因應煙系燃料供給量適當變更作為累計對象之觸媒層區域。例如，預先已知觸媒層自上游即受到加熱時，可在每當流量增加時即自上游增加作為累計對象之觸媒層區域。

雖亦可直接使用實際測定之溫度作為分割區域 Z_i 之溫度，但亦可使用分割區域之入口溫度與出口溫度之平均值等經適當計算之值作為代表值。

且無需就所有分割區域 Z_i 測定溫度。且可設定觸媒層分割數 N 與溫度測定點數無關。

亦可就 N 個分割區域中一部分測定溫度，關於其餘分割區域則藉由自測定之溫度適當設算(imputation)而知悉溫度。

例如，可使用最接近未設置溫度感測器之分割區域之分割區域溫度作為該分割區域之溫度。最接近之分割區域有二個時，可使用二個中任一個分割區域之溫度，亦可使用二個分割區域溫度之平均值。

亦可測定與分割區域無關之重組觸媒層之複數點（位於沿氣體流通方向不同之位置）溫度，自測定之複數點溫度知悉各分割區域之溫度。例如可測定重組觸媒層入口及出口之溫度（且亦可測定中間部任意處之溫度），藉由最小平方法等近似法自此等測定溫度內插重組觸媒層之溫度，自此內插曲線知悉分割區域之溫度。

用於計算可重組流量之溫度測定處例

為知悉所有分割區域之溫度，可計測如下處之溫度。

- 各分割區域之入口及出口。

- 各分割區域內部（較入口及出口更內側）（1 點或是複數點）。

- 各分割區域之入口、出口及內部（就一分割區域而言為 1 點或是複數點）。

為知悉一部分分割區域之溫度，可計測如下處之溫度。

- 一部分分割區域之入口及出口。
- 一部分分割區域內部（較入口及出口更內側）（1 點或是複數點）。

- 一部分分割區域之入口、出口及內部（就一分割區域而言為 1 點或是複數點）。

[計算可燃燒之烴系燃料之流量 F^C]

以下說明在步驟 h 中根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可燃燒烴系燃料流量之方法。

重組觸媒層中可燃燒烴系燃料之流量 F^C ，係對重組觸媒層供給此流量之烴系燃料時，該烴系燃料可在重組觸媒層中完全燃燒之流量之最大值以下之任意流量。以下視情形可稱「可燃燒烴系燃料之流量」為「可燃燒流量」。

<溫度測定點為 1 點時>

可燃燒流量 F^C 取決於重組觸媒層之溫度。因此，重組觸媒層中可燃燒流量之計算係根據所測定之重組觸媒層溫度進行。

重組觸媒層中之可燃燒流量 F^C ，可就重組觸媒層之溫度 T 之函數（明示其係溫度函數時表示為 $F^C(T)$ ）預先藉由實驗求取。且亦可在對藉由實驗所求得之函數乘以安全率或於安全側修正溫度後以其為可燃燒流量 $F^C(T)$ 。又， $F^C(T)$ 之單位係例如 mol/s。

- 溫度測定處

重組觸媒層之溫度測定點為一點時，作為用於計算可燃燒流量之溫度測定處，自控制安全側之觀點而言，宜採用重組觸媒層中溫度相對較低之處，為重組觸媒層中溫度最低之處則更佳。例如，端部因放熱相對於中心部為低溫時，可選擇觸媒層端部作為溫度測定處。溫度低之位置可藉由預備實驗或模擬知悉。

可燃燒流量 $F^C(T)$ 可僅為溫度 T 之函數。但並不限於此，可燃燒流量 F^C 除溫度 T 外亦可為具有觸媒層體積或氣體成分濃度

等 T 以外變數之函數。此時，於計算可燃燒流量 F^C 之際，可適當求取 T 以外之變數，自 T 以外之變數與所測定之 T 計算可燃燒流量 F^C 。

＜溫度測定點為複數點時＞

用於計算可燃燒流量之溫度測定點不需為一點。為更正確地計算可燃燒烴系燃料之流量，溫度測定點宜為 2 點以上。例如，可測定重組觸媒層之入口溫度與出口溫度，以平均此等者之溫度為前述重組觸媒層溫度 T 。

或是例如設想分割重組觸媒層為 N 個之區域 Z_i (N 為 2 以上之整數， i 為 1 以上 N 以下之整數)，知悉各分割區域 Z_i 之溫度 T_i ，自各溫度 T_i 計算各分割區域中之可燃燒流量 $F_i^C(T_i)$ ，計算累計此等者之值以為重組觸媒層中之可燃燒流量 F^C 。

又，在此所設想之分割數 N 、區域 Z_i 、溫度 T_i 可分別與用於計算可重組流量之際之分割數、區域、溫度相同，亦可不同。

設想 N 個分割區域 Z_i 時，可累計所有分割區域之可燃燒流量，或是亦可採用僅累計 N 個分割區域中一部分分割區域之值作為重組觸媒層中之可燃燒流量 F^C 。亦可因應烴系燃料供給量，適當變更作為累計對象之觸媒層區域。例如，預先知悉觸媒層自上游受到加熱時，可在每當流量增加時，自上游增加作為累計對象之觸媒層區域。

雖亦可直接使用實際測定之溫度作為分割區域 Z_i 之溫度，但亦可使用分割區域之入口溫度與出口溫度之平均值等經適當計算之值作為代表值。

且無需就所有分割區域 Z_i 測定溫度。且可設定觸媒層分割數 N 與溫度測定點數無關。

與關於可重組流量時相同，亦可在關於 N 個分割區域中一部分測定其溫度，關於其餘之分割區域則藉由適當補充自測定之溫度知悉其溫度。

與關於可重組流量時相同，亦可測定與分割區域無關之重組觸媒層複數點（位於沿氣體流通方向不同之位置）之溫度，自測

定之複數點溫度知悉各分割區域之溫度。

• 用於計算可燃燒流量之溫度測定處之例

可與用以知悉所有分割區域溫度之溫度測定處例、用以知悉一部分分割區域溫度之溫度測定處例一齊舉出與用於計算可重組流量之溫度測定處例相同之處。

雖使用以下圖式說明關於本發明之更具體之形態，但本發明並不因此受到限定。

〔形態 1-1〕

在此，於起動時重組之所有階段中進行自發熱能重組。此時重組反應整體而言為發熱反應（部分氧化重組反應造成之發熱超過水蒸氣重組反應造成之吸熱）。此因利用重組反應熱加速了重組觸媒層，更加速了 SOFC 之昇溫之故。

使用可促進部分氧化重組反應與水蒸氣重組反應之重組觸媒層。

圖 1 所示之 SOFC 系統包含間接內部重組型 SOFC，將重組器 3 及 SOFC6 收納於框體（模組容器）8 內。重組器 3 具有重組觸媒層 4，且具有電熱器 9。

且此 SOFC 系統包含具有電熱器 2 之水氣化器 1。水氣化器 1 藉由電熱器 2 所造成之加熱產生水蒸氣。可在水氣化器中或是其下游適當使水蒸氣過熱後對重組觸媒層供給之。

且雖亦可對重組觸媒層供給空氣，但在此係以水氣化器預熱空氣後對重組觸媒層供給之。自水氣化器可得水蒸氣，且可得空氣與水蒸氣之混合氣體。

將水蒸氣或空氣與水蒸氣之混合氣體與烴系燃料混合，對重組器 3，特別是其重組觸媒層 4 供給之。使用煤油等液體燃料作為烴系燃料時，可適當氣化烴系燃料後對重組觸媒層供給之。

對 SOFC6，特別是對其陽極供給自重組器所得之重組氣體。雖未圖示，但係將空氣適當預熱並對 SOFC 之陰極供給之。

在 SOFC 出口藉由陰極排氣（自陰極排出之氣體）中之氧燃燒陽極排氣（自陽極排出之氣體）中之可燃分。因此可使用點火

器 7 點燃之。與陽極、陰極出口均開口在模組容器內。

在此使用熱電偶作為溫度感測器。於觸媒層 4 入口配置熱電偶 S_{in} ，於觸媒層出口配置熱電偶 S_{out} 。

關於水流量，為抑制碳析出，宜伴隨燃料流量之增加增加水流量，俾使 S/C（水分子莫爾數相對於對重組觸媒層供給之氣體中之碳原子莫爾數之比）維持既定值。關於空氣流量則期待可伴隨燃料流量之增加增加空氣流量，俾使重組反應整體而言為發熱反應。

在此 $M=2$ ，並以二階段之方式起動，設定 F_2 為起動結束時烴系燃料之流量， F_1 為 F_2 之一半（ $F_1=F_2/2$ ）。

可藉由下列所示之程序實際起動此系統。

1. 藉由附設於水氣化器之電熱器 2 使水氣化器 1 昇溫至水可氣化之溫度。此時不對重組觸媒層 4 進行任何供給。

2. 藉由電熱器 9 使重組觸媒層昇溫。亦藉由熱電偶 S_{in} 及 S_{out} 開始溫度監視。

3. 平均由熱電偶 S_{in} 及 S_{out} 所分別測定之溫度 t_{in} 及 t_{out} ，求取重組觸媒層之溫度 T （ $T=(t_{in}+t_{out})/2$ ）。又，使用此 T 計算可重組流量 $F^R(T)$ （步驟 c）。

又，比較經計算之 F^R 與 F_1 及 F_2 中至少其中之一，

若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，

若 $F_1 \leq F^R < F_2$ 則 $F=F_1$ ，

若 $F_2 \leq F^R$ 則 $F=F_2$ （步驟 D）。

4. 對水氣化器 1 供給水，使水氣化，對重組觸媒層 4 供給所得之水蒸氣。在此供給之水流量為自步驟 3 中所決定之 F 與預先訂定之 S/C 所計算之值。最初之步驟 3 中所決定之 F 為 0 時朝水氣化器之水流量可為 0。亦即可以不對重組觸媒層供給水蒸氣。或是，即使最初之步驟 3 中計算之 F 為 0，為以例如水蒸氣之顯熱使重組觸媒層加熱，亦可對水氣化器供給任意流量之水。此時，例如對水氣化器供給之水流量亦可為可藉由用以供給水之昇壓機構穩定供給之流量最低值。

5.對重組觸媒層 4 供給空氣。在此供給之空氣流量為自步驟 3 中所決定之 F 與預先訂定之 O_2/C 所計算之值。最初之步驟 3 中所決定之 F 為 0 時空氣流量可為 0。亦即可不對重組觸媒層供給空氣。或是，即使最初之步驟 3 中所決定之 F 為 0，為藉由例如空氣（經預熱之空氣）之顯熱加熱重組觸媒層，亦可對重組觸媒層供給任意流量之空氣。此時，例如對重組觸媒層供給之空氣流量亦可為可藉由用以供給空氣之昇壓機構穩定供給之流量最低值。

又，亦可藉由水蒸氣及空氣之顯熱加熱重組觸媒層。

6（步驟 e）.對重組觸媒層供給流量 F 之烴系燃料並重組之，並對 SOFC 陽極供給所得之重組氣體。

一旦對 SOFC 陽極供給重組氣體，則自陽極將陽極排氣（在此係直接將重組氣體）排出。陽極排氣因具可燃性，故可使用點火器 7 點燃陽極排氣使其燃燒。亦藉由此燃燒熱加熱重組觸媒層。因此舉可加速昇溫故適當。

又，於重組觸媒層開始自發熱能重組後，除電熱器 9 之發熱以及水蒸氣及預熱空氣之顯熱外，亦因重組反應所造成之發熱而加熱重組觸媒層。係間接內部重組型 SOFC 系統時，陽極排氣一旦燃燒，即亦可利用此燃燒熱加熱重組觸媒層。係間接內部重組型 SOFC 系統以外之情形時，可對重組器周邊供給以適當之燃燒機構燃燒例如陽極排氣之燃燒氣體，以加熱重組觸媒層。此等者因可加速昇溫故適當。

可重複步驟 3~6 並同時增加對重組觸媒層供給之烴系燃料流量直至達起動結束時烴系燃料之流量 F_M （在此為 F_2 ）為止。惟直至在步驟 3 中所決定之 F 成為大於等於 F_1 之期間內，不進行步驟 e 中朝重組觸媒層之烴系燃料之供給。

重組器及 SOFC 昇溫至既定溫度後即可結束 SOFC 系統之起動。

SOFC 可藉由自重組器所得之重組氣體之顯熱，且藉由陽極排氣之燃燒熱加熱。燃料電池若開始發電即亦可藉由電池反應所造成之發熱加熱 SOFC。

於最後之步驟 e 完畢之時點對重組觸媒層供給多於額定時空氣流量之空氣時，將重組觸媒層保持在最後之步驟 e 中供給之流量 F_M （在此為 F_2 ）之烴系燃料可重組之溫度，並同時減少空氣流量直至額定流量為止。例如可於最後之步驟 e 中為使重組反應整體而言為發熱反應而維持多於額定時空氣流量之空氣，於額定時則為主要使用水蒸氣重組反應獲得氫濃度更高之重組氣體而減少空氣流量（亦包含為零）。額定時重組反應雖整體而言為吸熱，但可藉由陽極排氣之燃燒熱（發電時除此外亦可藉由來自 SOFC 之輻射熱）加熱重組器。在此，為保持重組觸媒層為最後之步驟 e 中供給之流量之烴系燃料可重組之溫度，增減對陰極供給之空氣流量、水流量並在對 SOFC 流入電流時增減電流值即可。

藉由如以上說明起動 SOFC 系統可首先導入相對較小流量之重組原料，再對 SOFC 供給還原性重組氣體。因此，易於降低加熱觸媒層所需之熱量，易於縮短至產生重組氣體為止之時間。可儘早利用還原性氣體亦對防止陽極之氧化劣化有效。

於上述說明之例中係進行自發熱能重組，利用部分氧化重組反應熱作為加熱重組觸媒層之熱。因此，相較於僅以電熱器之發熱加熱重組觸媒層，進行水蒸氣重組反應時可縮小電熱器之尺寸、電源容量，可使間接內部重組型 SOFC 模組之尺寸小型化並簡化構造。

又，SOFC 模組中框體（模組容器）內至少收納有 SOFC，可在框體內收納所需之配管。間接內部重組型 SOFC 模組中框體內亦可收納重組器。

且本形態中為使重組觸媒層昇溫雖使用電熱器 9，但藉由水蒸氣或空氣之顯熱可充分加熱觸媒層時，亦可不使用電熱器 9。

藉由電熱器 9 開始加熱重組觸媒層之舉，為了使昇溫時間縮短，宜盡量自早期之時點進行。可不等待藉由電熱器 2 使水氣化器昇溫至水可氣化之溫度之步驟（步驟 1）結束，而藉由電熱器 9 使重組觸媒層昇溫。亦可使水氣化器加熱用電熱器 2 與重組觸媒層加熱用電熱器 9 同時作動。

本形態中，雖為使水氣化而利用電熱器 2 之發熱，但並不限於此。自模組外部供給高溫之水蒸氣時，或是自模組外部供給高溫之空氣，並藉由其顯熱充分使水氣化器加熱時，亦可不使用電熱器 2。

〔形態 1-2〕

本形態中，自開始對重組觸媒層供給非零之流量之烴系燃料之時點起，至起動運轉途中某時點（烴系燃料增加到少於起動結束時之流量之某流量之時點）為止，以步驟 e 進行部分氧化重組。作為在此所謂某時點，可採用重組氣體流路及其燃燒氣體流路昇溫至例如重組氣體中所包含之水分不凝結於模組內之溫度之時點。此後以步驟 e 進行自發熱能重組。藉由於初期進行水非重組原料之部分氧化重組，可抑制重組氣體中所包含之水分在模組內凝結。此時，與形態 1-1 不同，於初期（進行部分氧化重組之期間內）不進行對水氣化器 1 供給水之步驟 4。且亦可於初期（進行部分氧化重組之期間內）不進行藉由電熱器 2 使水氣化器 1 昇溫之步驟 1，當進行自發熱能重組時，進行藉由電熱器 2 使水氣化器 1 昇溫之步驟 1。

〔形態 1-3〕

本形態中，係在步驟 b 中於重組觸媒層內進行燃燒。此係為了利用觸媒燃燒熱加速重組觸媒層之昇溫。圖 3 係概念顯示重組觸媒層之溫度、可重組流量 F^R 及可燃燒流量 F^C 之相關曲線圖。通常可燃燒流量 $F^C(T)$ 大於可重組流量 F^R ，於溫度低時其值超過 0。因此，可於溫度低時開始燃燒，在 F 超過 0 後（此時 F^R 超過 0）結束燃燒，而開始重組。

進行至前述步驟 2 後，將分別以熱電偶 S_{in} 及 S_{out} 測定之溫度 t_{in} 及 t_{out} 平均，求取重組觸媒層之溫度 T ($T = (t_{in} + t_{out}) / 2$) (步驟 2-1)。又，使用此 T 計算藉由觸媒燃燒進行之可燃燒流量 F^C (步驟 2-2)。自經計算之 F^C 與預先訂定之 O_2/C 計算空氣流量，對重組觸媒層供給此流量之空氣 (步驟 2-3)。對觸媒層供給流量 F^C 之烴系燃料 (步驟 2-4)，開始觸媒燃燒。其後，進行前述步驟 3。

重複步驟 2-1~2-4 及步驟 3 並增加觸媒燃燒之烴系燃料，於步驟 3 決定之 F 一旦超過零，即停止供給烴系燃料（步驟 2-5），停止供給空氣（步驟 2-6），使觸媒燃燒完畢。其後，進行步驟 4 之後，於最初之步驟 6 開始重組。

預先決定於最初之步驟 6 供給之烴系燃料流量 F_1 ，重複步驟 2-1~2-4，增加使觸媒燃燒之烴系燃料至 F_1 並保持之，然後進行步驟 3，決定之 F 若達 F_1 以上，亦可進行步驟 4 之後。此時，使最初之步驟 5 中對重組觸媒層供給之空氣流量自觸媒燃燒所需之流量減少至自發熱能重組所需之流量，在觸媒燃燒完畢之同時開始重組。

上述 F_1 ，可為少於起動結束時之烴系燃料流量之某流量。例如，此流量可為燃燒氣體流入燃料電池導致燃料電池劣化之溫度之烴系燃料流量以下之流量。

或是亦可重複步驟 2-1~2-2，並於所計算之 F^C 一旦超過 F_1 即進行步驟 2-3、2-4，開始觸媒燃燒，重複進行步驟 3，於步驟 3 決定之 F 一旦為 F_1 以上，即進行步驟 4 之後。此時亦使最初之步驟 5 中對重組觸媒層供給之空氣流量，自觸媒燃燒所需之流量減少至自發熱能重組所需之流量，在觸媒燃燒完畢之同時開始重組。

〔形態 2-1〕

本形態中係設想將重組觸媒層沿氣體流通方向分割成之複數個分割區域。於步驟 b 中，測定重組觸媒層之沿氣體流通方向位於不同位置之複數點溫度。於步驟 c 中，根據此複數點溫度，計算上述複數個分割區域中至少一部分當中可重組烴系燃料之流量。又，以計算之流量合計值，為該重組觸媒層中可重組烴系燃料之流量 F^R 。當然，僅計算一分割區域中可重組烴系燃料之流量時，此流量成為上述合計值。

例如圖 2 所示，設想將重組觸媒層分割為 4 分之分割區域 $Z_1 \sim Z_4$ 。各分割區域之觸媒層高度互相相等。分別在重組觸媒層之入口及出口以及分割區域彼此之交界設置熱電偶（ $S_1 \sim S_5$ ）。於熱

電偶 $S_1 \sim S_5$ 所測定之溫度分別為 $t_1 \sim t_5$ 。

自 $T_i = (t_i + t_{i+1}) / 2$ ，求取各分割區域 Z_i 之溫度 T_i ($i=1, 2, 3, 4$)。

自此 T_i 計算各分割區域 Z_i 中之可重組流量 $F_i^R(T_i)$ ，以累計此等者之值為重組觸媒層中之可重組流量 F^R ，可預先藉由實驗求取函數 $F_i^R(T_i)$ 。

上述以外與形態 1-1 以相同方式，能起動燃料電池系統。

〔燃料電池系統〕

使用圖 4 說明關於為進行上述方法可適當使用之燃料電池系統一形態。

此燃料電池系統包含重組器 3，重組烴系燃料以製造含氫氣體，並具有重組觸媒層 4。且此燃料電池系統包含使用該含氫氣體發電之高溫型燃料電池 6。

此燃料電池系統更包含下列機構 I~VI。

I) 用以進行步驟 a，預先設定 M 個流量 F_j 作為烴系燃料流量。惟 M 係 2 以上之整數，

$$0 < F_1,$$

$$F_j < F_{j+1} \text{ (在此 } j \text{ 為 } 1 \text{ 以上 } M-1 \text{ 以下之整數),}$$

j 為 M 時之 F_j 即 F_M 係起動結束時烴系燃料之流量。

II) 用以進行步驟 b，測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫。

III) 用以進行步驟 c，根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可重組之烴系燃料流量 F^R 。

IV) 用以進行步驟 d，若 $F^R < F_1$ 則 $F=0$ ，

若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則 $F=F_j$ (在此 j 係 1 以上 $M-1$ 以下之整數)，

若 $F_M \leq F^R$ 則 $F=F_M$ 。

V) 用以進行步驟 e，該 F 超過烴系燃料流量現在值時，對重組觸媒層供給流量 F 之烴系燃料並重組之，以對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體。

VI) 用以重複該步驟 c~e 直至烴系燃料朝重組觸媒層之供給

量為 F_M 為止。

可使用可輸入流量 F_j 並使其記憶之控制機構作為機構I。可使用電腦10等在製程控制或是燃料電池系統控制領域中公知之控制機構作為控制機構。

可將上述控制機構與熱電偶5等溫度感測器、電熱器9等加熱機構組合使用以作為機構II。亦可利用使用高溫流體或是燃燒氣體加熱重組觸媒層之熱交換構造作為加熱機構。且亦可將可促進氧化（燃燒、部分氧化重組或自熱重組）之重組觸媒層、對重組觸媒層供給烴系燃料之機構及對重組觸媒層供給空氣等含氧氣體之機構利用於加熱機構。為此可使用例如烴系燃料用流量計12a及流量調節閥11a或空氣用流量計12c及流量調節閥11c。此時可在重組觸媒層中使烴系燃料氧化，藉由此反應熱使重組觸媒層昇溫。

可使用電腦10等在製程控制或是燃料電池系統控制領域公知之控制機構作為機構III、IV及VI。

可將電腦10等控制機構與用以對重組觸媒層供給烴系燃料之機構組合使用以作為機構V。重組氣體通過重組器出口與連接陽極之線自重組器流入陽極。

電腦10等控制機構亦可因應所需與對重組觸媒層供給蒸氣之機構組合以使用之。為此可使用水用流量計12b及流量調節閥11b。

又，關於烴系燃料、蒸氣及含氧氣體之流量控制，可在此等者係氣體之狀態下控制流量，亦可根據不同情形在此等者係氣化前之液體之狀態下控制流量。

〔烴系燃料〕

作為烴系燃料，可自作為重組氣體原料於SOFC領域中所公知之分子中包含碳與氫（亦可包含氧等其他元素）之化合物或是其混合物中適當選擇加以使用，可使用烴類、醇類等分子中具有碳與氫之化合物。例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然氣、LPG（液化石油氣）、都市煤氣、汽油、石油腦、煤油、輕油等烴系燃料，更包括甲醇、乙醇等醇、二甲醚等醚等。

其中特別是煤油或 LPG 因易於取得故適當。且因可獨立貯藏，故於都市煤氣線未普及之地域有用。且利用煤油或 LPG 之 SOFC 發電裝置作為緊急用電源有用。特別是就亦易於處置之特點而言宜為煤油。

〔高溫型燃料電池〕

本發明可適當適用於具有陽極需防止氧化劣化之高溫型燃料電池之系統中。使用金屬電極於陽極時，在例如約 400°C 左右有時會引起陽極之氧化劣化。如此之燃料電池中有 SOFC 或 MCFC。

SOFC 可自平板型或圓筒型等各種形狀之習知 SOFC 中適當選擇採用之。SOFC 中氧離子導電性陶瓷或是質子離子導電性陶瓷一般可作為電解質利用。

關於 MCFC 亦可自習知之 MCFC 中適當選擇採用之。

SOFC 或 MCFC 雖亦可為單體電池，但在實用上宜使用排列有複數單體電池之堆疊電池組（係圓筒型時有時亦稱電池束，而本說明書中所述之堆疊電池組亦包含電池束）。此時，堆疊電池組可為 1 個或複數個。

〔重組器〕

重組器由烴系燃料製造包含氫之重組氣體。重組器中可進行水蒸氣重組、部分氧化重組及在水蒸氣重組反應中伴隨著部分氧化反應之自發熱能重組中之任一者。

重組器可適當使用具有水蒸氣重組能力之水蒸氣重組觸媒、具有部分氧化重組能力之部分氧化重組觸媒、部分氧化重組能力與水蒸氣重組能力皆具有之自發熱能重組觸媒。

可將烴系燃料（因應所需預先氣化）及水蒸氣，更可因應所需將空氣等含氧氣體分別單獨或是適當混合後對重組器（重組觸媒層）供給之。且可對高溫型燃料電池之陽極供給重組氣體。

高溫型燃料電池中，特別是間接內部重組型 SOFC 在可提高系統熱效率之重點上優異。間接內部重組型 SOFC，包含：利用水蒸氣重組反應自烴系燃料製造包含氫之重組氣體之重組器，與 SOFC。此重組器中可進行水蒸氣重組反應，且亦可進行水蒸氣重

組反應中伴隨著部分氧化反應之自發熱能重組。自 SOFC 之發電效率之觀點而言起動結束後不宜引起部分氧化反應。自發熱能重組中，亦為水蒸氣重組在起動結束後為優勢，因此重組反應整體而言為吸熱。又，重組反應所需之熱係由 SOFC 所供給。重組器與 SOFC 收納於一模組容器中而加以模組化。重組器配置於可接受來自 SOFC 之熱輻射的位置。藉此，發電時以來自 SOFC 之熱輻射加熱重組器。且亦可藉由在電池出口燃燒自 SOFC 所排出之陽極排氣將 SOFC 加熱。

間接內部重組型 SOFC 中，重組器宜配置於可自 SOFC 直接將熱輻射傳導至重組器外表面之位置。因此在重組器與 SOFC 之間實質上不宜配置遮蔽物，亦即在重組器與 SOFC 之間宜為空隙。且宜極力縮短重組器與 SOFC 之距離。

各供給氣體可因應所需在適當預熱後對重組器或是 SOFC 供給之。

模組容器中可使用可收納 SOFC 與重組器之適當容器。此材料中可使用例如不銹鋼等對所使用之環境具有耐性之適當材料。容器中為氣體之連結等，可適當設置連接口。

特別是在電池出口於模組容器內形成開口時，模組容器宜具有氣密性，俾使模組容器內部與外界（大氣）不連通。

〔重組觸媒〕

重組器中所用之水蒸氣重組觸媒、部分氧化重組觸媒、自發熱能重組觸媒中之任一者皆可分別使用習知之觸媒。舉例而言，部分氧化重組觸媒之例中有鉑類觸媒，水蒸氣重組觸媒之例中有鈳類及鎳類，自發熱能重組觸媒之例中有銻類觸媒。可促進燃燒之重組觸媒之例中可舉鉑類及銻類觸媒為例。

可進行部分氧化重組反應之溫度在例如 200℃ 以上，可進行水蒸氣重組反應之溫度在例如 400℃ 以上。

以下分別就水蒸氣重組、自發熱能重組、部分氧化重組，說明關於重組器中起動時及額定運轉時之條件。

水蒸氣重組時，可添加蒸氣於煤油等重組原料中。水蒸氣重

組之反應溫度宜在例如 $400^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之範圍內進行，更可在 $500^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 之範圍內進行， $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 則更佳。將導入反應系之蒸氣量，定義為水分子莫爾數相對於烴系燃料內所包含之碳原子莫爾數之比（蒸氣/碳比），此值宜為 $1 \sim 10$ ，為 $1.5 \sim 7$ 更佳，為 $2 \sim 5$ 則更為理想。烴系燃料為液體時，此時之空間速度 (LHSV) 在烴系燃料之液體狀態下流速為 A (L/h)，觸媒層體積為 B (L) 時可以 A/B 表示，此值宜設定在 $0.05 \sim 20\text{h}^{-1}$ 之範圍內，為 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 更佳，為 $0.2 \sim 5\text{h}^{-1}$ 則更為理想。

自發熱能重組時除蒸氣外，可添加含氧氣體於重組原料中。含氧氣體雖亦可為純氧但自易取得性之觀點而言宜為空氣。可添加含氧氣體，俾使獲得可平衡伴隨水蒸氣重組反應產生之吸熱反應，且保持重組觸媒層或 SOFC 之溫度或是使此等者昇溫之發熱量。含氧氣體之添加量作為氧分子莫爾數相對於烴系燃料內所包含之碳原子莫爾數之比（氧/碳比）宜為 $0.005 \sim 1$ ， $0.01 \sim 0.75$ 更佳， $0.02 \sim 0.6$ 則更為理想。自發熱能重組反應之反應溫度可設定在例如 $400^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之範圍內， $450^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 更佳， $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 則更為理想。烴系燃料為液體時，此時之空間速度 (LHSV) 可在 $0.05 \sim 20$ 之範圍內選擇， $0.1 \sim 10$ 更佳， $0.2 \sim 5$ 則更為理想。導入反應系之蒸氣量，就蒸氣/碳比而言，宜為 $1 \sim 10$ ， $1.5 \sim 7$ 更佳， $2 \sim 5$ 則更為理想。

部分氧化重組時，添加含氧氣體於重組原料中。含氧氣體雖亦可為純氧但自易取得性之觀點而言宜為空氣。為確保用以使反應進展之溫度，可適當考慮熱損失等決定添加量。此量就氧分子莫爾數相對於烴系燃料內所包含之碳原子莫爾數之比（氧/碳比）而言，宜為 $0.1 \sim 3$ ， $0.2 \sim 0.7$ 則更佳。部分氧化反應之反應溫度可設定在例如 $450^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之範圍內， $500^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 更佳， $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 則更為理想。烴系燃料為液體時，此時之空間速度 (LHSV) 宜在 $0.1 \sim 30$ 之範圍內選擇。反應系中為抑制煤灰之產生可導入蒸氣，此量，就蒸氣/碳比，宜為 $0.1 \sim 5$ ， $0.1 \sim 3$ 更佳， $1 \sim 2$ 則更為理想。

〔其他設備〕

於本發明所用之燃料電池系統中，可因應所需適當設置高溫型燃料電池系統之習知構成要素。舉具體例而言，有降低烴系燃料中所包含之硫成分之脫硫器、氣化液體之氣化器、用以加壓各種流體之泵、壓縮機、鼓風機等昇壓機構、用以調節流體流量或是用以截斷/切換流體之流動之閥等流量調節機構或流路截斷/切換機構、用以進行熱交換・熱回收之熱交換器、凝結氣體之凝結器、以蒸氣等自外部熱各種設備之加熱/保溫機構、烴系燃料或可燃物之貯藏機構、儀裝用空氣或電氣系統、控制用訊號系統、控制裝置、輸出用或動力用電氣系統等。

【產業上利用性】

本發明可適用於利用於例如固定用或是移動體用發電系統中之高溫型燃料電池系統，且可適用於利用於汽電共生系統中之高溫型燃料電池系統。

【圖式簡單說明】

圖 1 係就間接內部重組型 SOFC 系統之一形態顯示其概要之示意圖。

圖 2 係就間接內部重組型 SOFC 系統之另一形態顯示其概要之示意圖。

圖 3 係概念顯示重組觸媒層溫度與可重組流量及可燃燒流量之相關之曲線圖。

圖 4 係就間接內部重組型 SOFC 系統之又一形態顯示其概要之示意圖。

【主要元件符號說明】

F^C ...可燃燒流量

F^R ...可重組流量

S_{in} 、 S_{out} 、 $S_1 \sim S_5$...熱電偶

T 、 t_{in} 、 t_{out} 、 $t_1 \sim t_5$...溫度

$Z_1 \sim Z_4 \dots$ (分割) 區域

1...水氣化器

2...附設於水氣化器之電熱器

3...重組器

4... (重組) 觸媒層

5...熱電偶

6...SOFC (高溫型燃料電池)

7...點火器

8...框體 (模組容器)

9...附設於重組器之電熱器

10...電腦

11、11a、11b、11c...流量調節閥

12、12a、12b、12c...流量計

七、申請專利範圍：

1. 一種燃料電池系統之起動方法，該燃料電池系統包含：

具有重組觸媒層之重組器，重組烴系燃料以製造含氫氣體；及

高溫型燃料電池，使用該含氫氣體發電；

該燃料電池系統之起動方法之特徵在於包含下列步驟：

a) 預先設定 M 個流量 F_j 作為烴系燃料之流量，其中 M 為2以上之整數， $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數）， j 為 M 時之 F_j 即 F_M 為起動結束時烴系燃料之流量；

b) 測定重組觸媒層之溫度並同時使重組觸媒層昇溫；

c) 根據所測定之重組觸媒層溫度，計算可在重組觸媒層中重組烴系燃料之流量 F^R ；

d) 若 $F^R < F_1$ 則流量 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則流量 $F=F_j$ （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數），若 $F_M \leq F^R$ 則流量 $F=F_M$ ；及

e) 該流量 F 超過烴系燃料流量現在值時，對重組觸媒層供給流量 F 之烴系燃料並加以重組，並對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體；

持續進行步驟b直至起動結束時，且重複該步驟c~e直到烴系燃料朝重組觸媒層之供給量達 F_M 。

2. 如申請專利範圍第1項之燃料電池系統之起動方法，其中更包含下列步驟：

f) 在步驟e之前先對重組觸媒層供給於步驟e進行之重組所需流量之蒸氣及/或含氧氣體。

3. 如申請專利範圍第1項之燃料電池系統之起動方法，其中該重組觸媒層係採用可促進水蒸氣重組反應之重組觸媒層；

在重組流量 F_M 之烴系燃料時進行水蒸氣重組。

4. 如申請專利範圍第3項之燃料電池系統之起動方法，其中該重組觸媒層係採用可促進水蒸氣重組反應及部分氧化重組反應之重組觸媒層；

重組 $M-1$ 個流量 F_j （在此 j 為1以上 $M-1$ 以下之整數）中至

少其中之一流量之烴系燃料時進行部分氧化重組或自熱重組。

5. 如申請專利範圍第1項之燃料電池系統之起動方法，其中該重組觸媒層係採用可促進燃燒之重組觸媒層；在步驟b中進行下列步驟：

g) 對重組觸媒層供給烴系燃料並使其燃燒。

6. 如申請專利範圍第5項之燃料電池系統之起動方法，其中更包含下列步驟：

h) 在步驟g之前先根據所測定之重組觸媒層溫度，計算重組觸媒層中可燃燒烴系燃料之流量。

7. 如申請專利範圍第6項之燃料電池系統之起動方法，其中更包含下列步驟：

i) 在步驟g之前先對重組觸媒層供給於步驟g進行之燃燒所需流量之含氧氣體。

8. 如申請專利範圍第1項之燃料電池系統之起動方法，其中設想沿氣體流通方向將重組觸媒層分割成複數個之分割區域，

於步驟b中測定重組觸媒層之位於沿氣體流通方向不同位置之複數點的溫度，

於步驟c中根據該複數點之溫度計算可在該複數個分割區域中至少一部分內重組之烴系燃料流量，並以該經計算流量之合計值為 F^R 。

9. 一種燃料電池系統，包含：

具有重組觸媒層之重組器，重組烴系燃料以製造含氫氣體；及

高溫型燃料電池，使用該含氫氣體發電；

該燃料電池系統之特徵在於更包含下列機構：

I) 烴系燃料流量預先設定機構，用以進行步驟a，預先設定M個流量 F_j 作為烴系燃料之流量，

其中M為2以上之整數， $0 < F_1, F_j < F_{j+1}$ （在此j為1以上M-1以下之整數），j為M時之 F_j 即 F_M 為起動結束時烴系燃料之流量；

II) 重組觸媒層溫度測定及昇溫機構，用以進行步驟b，測定重組觸媒層溫度並同時使重組觸媒層昇溫；

III) 可重組烴系燃料流量計算機構，用以進行步驟c，根據所測定之重組觸媒層溫度，計算可在重組觸媒層中重組之烴系燃料之流量 F^R ；

IV) 烴系燃料流量決定機構，用以進行步驟d，若 $F^R < F_1$ 則流量 $F=0$ ，若 $F_j \leq F^R < F_{j+1}$ 則流量 $F=F_j$ （在此j為1以上M-1以下之整數），若 $F_M \leq F^R$ 則流量 $F=F_M$ ；

V) 重組氣體供給機構，用以進行步驟e，該流量F超過烴系燃料流量現在值時，對重組觸媒層供給流量F之烴系燃料並加以重組，對高溫型燃料電池之陽極供給所得之重組氣體；及

VI) 重複進行機構，用以持續進行步驟b直至起動結束時，並重複該步驟c~e至烴系燃料朝重組觸媒層之供給量達 F_M 為止。

八、圖式：

圖式

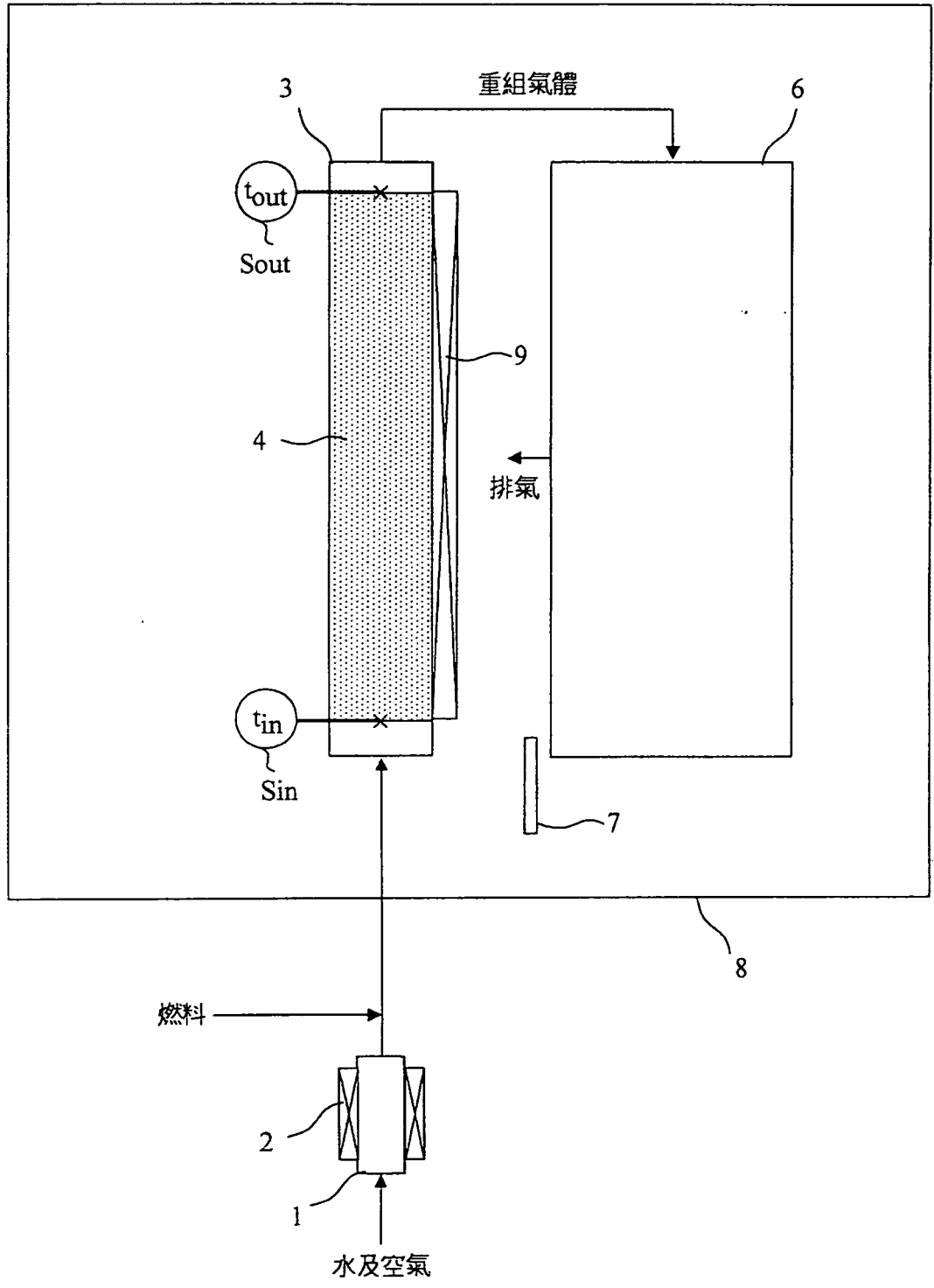


圖 1

圖式

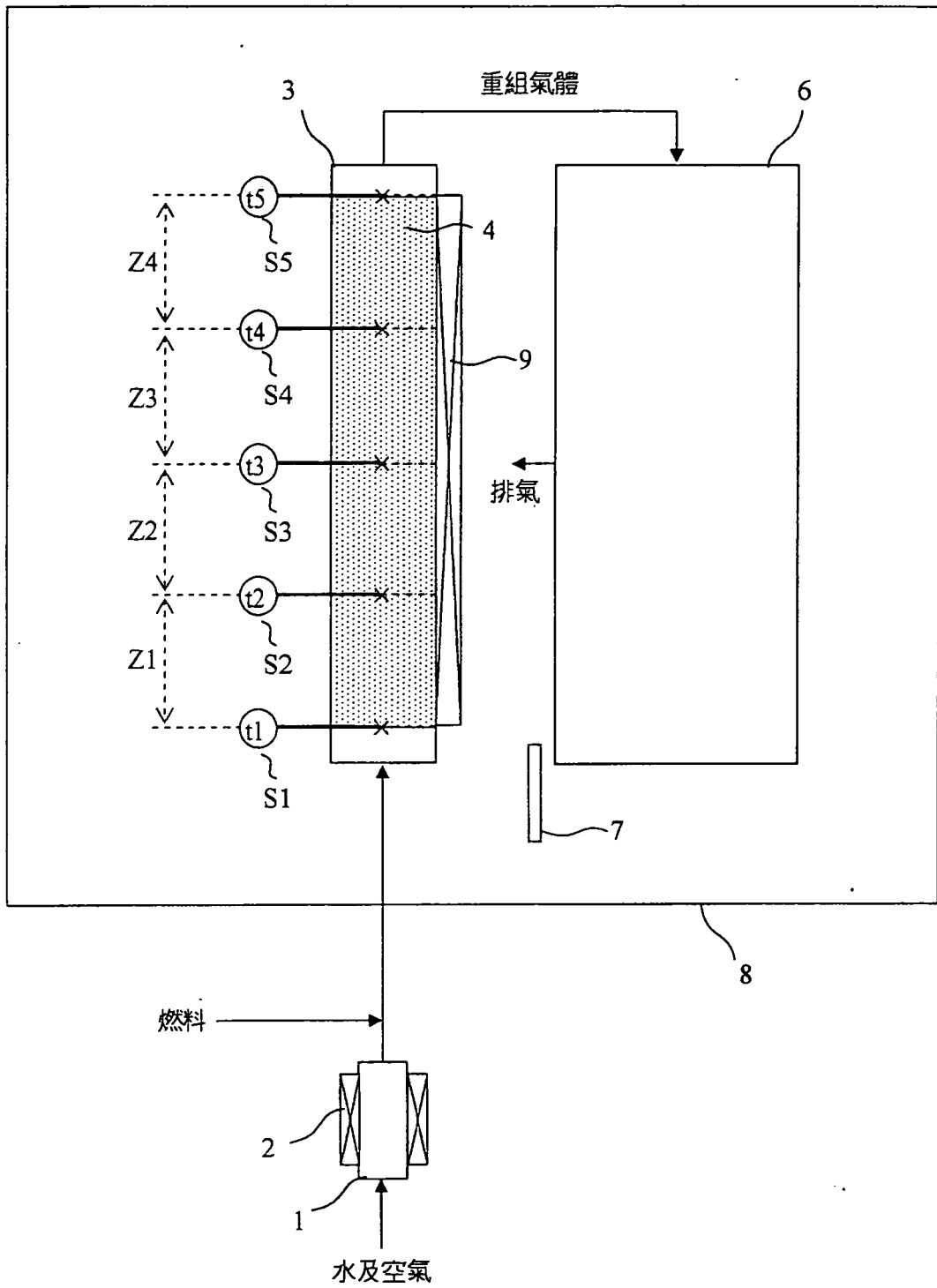


圖 2

圖式

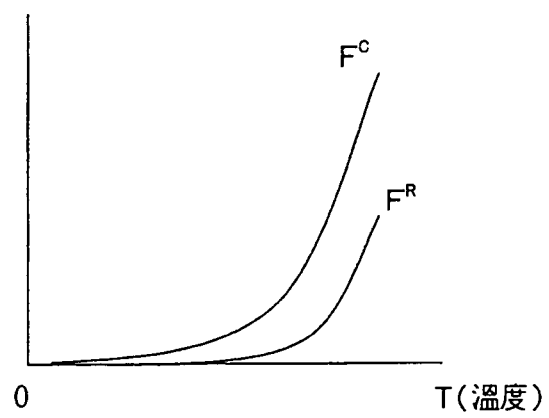


圖 3

圖式

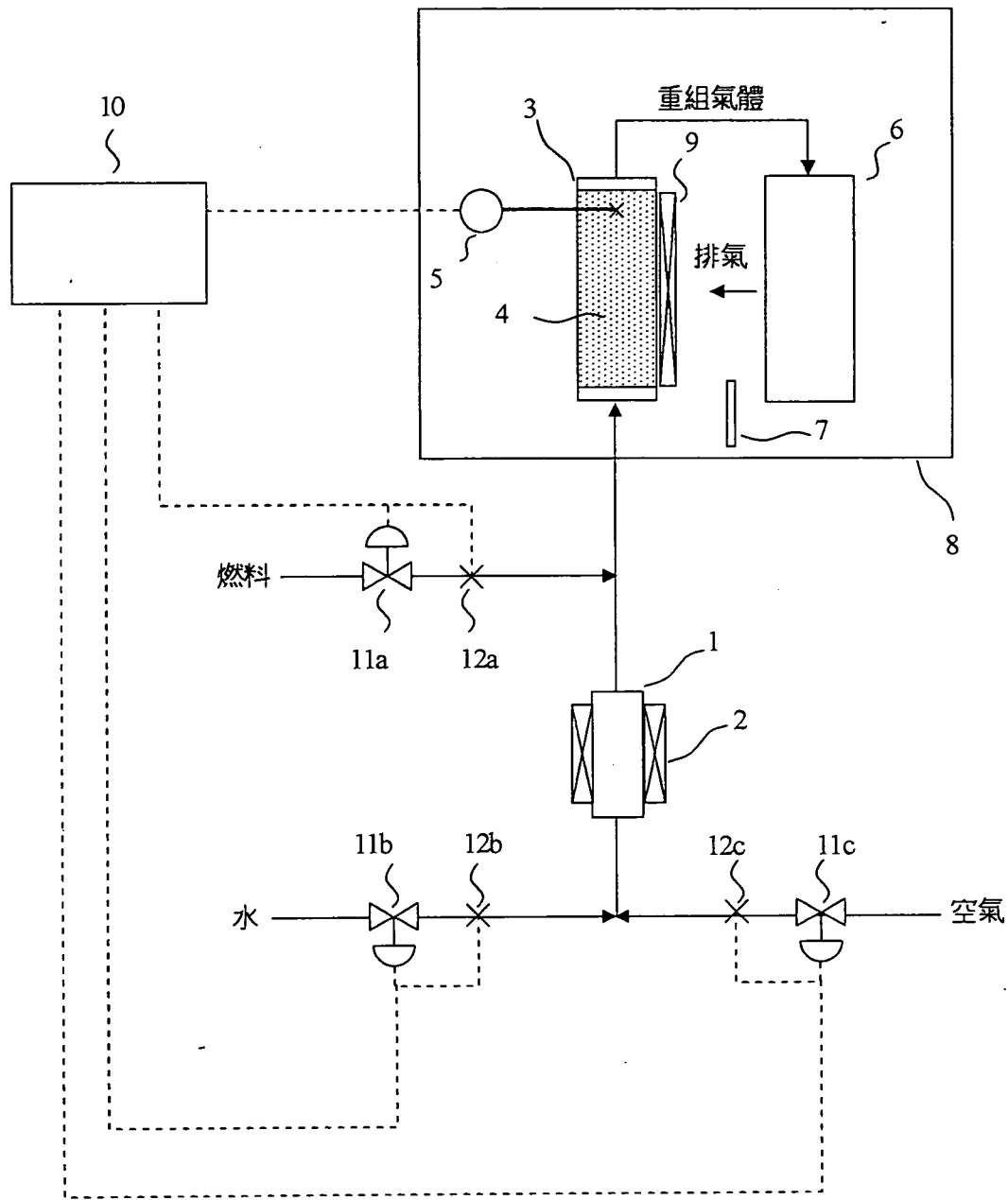


圖 4