

(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2005-166301

(P2005-166301A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl.⁷

HO 1 M 8/06
 HO 1 M 8/04
 HO 1 M 8/10
 // CO 1 B 3/32

F I

HO 1 M 8/06
 HO 1 M 8/06
 HO 1 M 8/06
 HO 1 M 8/04
 HO 1 M 8/10

G
 A
 B
 J

テーマコード (参考)

4 G 1 4 O
 5 H O 2 6
 5 H O 2 7

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-400112 (P2003-400112)

(22) 出願日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74) 代理人 100083161

弁理士 外川 英明

(72) 発明者 五十崎 義之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 佐藤 裕輔

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 北村 英夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝研究開発センター内

最終頁に続く

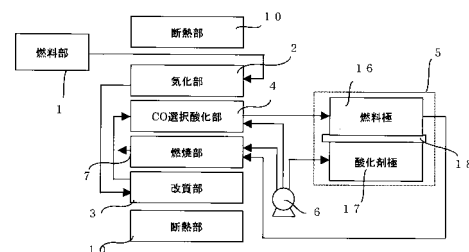
(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 小型でエネルギー変換効率の優れた燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 改質部3に送られた気化したジメチルエーテル（燃料）は、改質部3で改質され水素を含有する改質ガスとなる。改質部3の内部には燃料が通過する流路が設けられており、流路の内壁面には燃料が改質ガスへ改質される反応を促進する第1の触媒と、副生物である一酸化炭素が二酸化炭素へ転化する反応を促進する第2の触媒が設けられている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともジメチルエーテルを含む燃料を供給する燃料供給手段と、
前記燃料供給手段より供給される前記燃料が通過可能な流路が内部に設けられた改質部と、
前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が、水もしくは水蒸気によって水素を含有する気体へ改質される改質反応を促進する第 1 の触媒と、
前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が前記気体に改質される際に発生する一酸化炭素と前記水が、水素と二酸化炭素へ転化されるシフト反応を促進する第 2 の触媒と、
前記改質部におけるシフト反応後の、残存する一酸化炭素を除去する CO 除去部と、
前記改質反応および前記シフト反応によって生成された水素と、大気中の酸素を用いて発電を行う燃料電池セルと、
を有し、
前記第 1 の触媒は、第 1 の貴金属が担持された固体酸を有すること、および前記第 2 の触媒は、第 2 の貴金属が担持された固体塩基を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

前記流路の断面の形状が方形で、前記第 1 の触媒が前記流路の少なくとも 1 面に設けられ、前記第 2 の触媒が前記流路の少なくとも他の 1 面に設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】

少なくともジメチルエーテルを含む燃料を供給する燃料供給手段と、
内部に前記燃料供給手段より供給される前記燃料が通過可能な流路が設けられた改質部と、
前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が、水もしくは水蒸気によって水素を含有する気体へ改質される改質反応を促進する第 1 の触媒と、前記燃料が前記気体に改質される際に発生する一酸化炭素と前記水が、水素と二酸化炭素へ転化されるシフト反応を促進する第 2 の触媒との混合物と、
前記改質部におけるシフト反応後の、残存する一酸化炭素を除去する CO 除去部と、
前記改質反応および前記シフト反応によって生成された水素と、大気中の酸素を用いて発電を行う燃料電池セルと、
を有し、
前記第 1 の触媒は、第 1 の貴金属が担持された固体酸を有すること、および前記第 2 の触媒は、第 2 の貴金属が担持された固体塩基を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 4】

前記第 1 の触媒と、前記第 2 の触媒の比率は、前記流路の前記燃料が通過する方向に対して、上流では第 1 の触媒の比率が、下流では第 2 の触媒の比率が高くなることを特徴とする請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記第 1 の貴金属は、Pt、Pd および Rh からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記第 1 の貴金属の重量が前記第 1 の触媒の重量の 0.25 wt % 以上 1.0 wt % 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記固体酸は、 γ -アルミナを有する請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記第 2 の貴金属は、Pt、Pd および Ru からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の燃料電池

。

【請求項 9】

前記固体塩基は、K、Mg、Ca、La、CeおよびReからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素が担持されたアルミナを有することを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記改質部の内部の前記改質反応およびシフト反応の反応温度が300℃以上400℃以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記燃料はジメチルエーテルの他に、さらに水とメタノールを含むことを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の燃料電池。 10

【請求項 12】

前記CO除去部は、一酸化炭素のメタン化を促進するためのRuを含有する触媒を有することを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項 13】

前記CO除去部の内部の前記メタン化の反応温度が140℃以上前記改質部の内部の温度以下であることを特徴とする請求項12に記載の燃料電池。

【請求項 14】

前記CO除去部にて一酸化炭素を除去する前に、前記改質部におけるシフト反応後の、残存する一酸化炭素と前記水が、水素と二酸化炭素へ転化されるシフト反応を促進する第3の触媒が設けられたCOシフト部を、さらに有することを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載の燃料電池。 20

【請求項 15】

第3の触媒は、K、Mg、Ca、La、Ce、Reから選ばれる少なくとも1種類が担持されたアルミナを有する担体と、Pt、Pd、Ruから選ばれる少なくとも1種類を含有する貴金属を有することを特徴とする請求項14に記載の燃料電池。

【請求項 16】

前記COシフト部の内部の前記シフト反応の反応温度が200℃以上300℃以下であることを特徴とする請求項14もしくは請求項15に記載の燃料電池。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池に係り、特に燃料を改質し、得られた水素を含む気体を使用する燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、硫黄酸化物や窒素酸化物などの有害物質を排出しないクリーンな電源として、燃料電池への期待が非常に高まりつつあり、様々なタイプの燃料電池が開発されている。一般的な燃料電池は、天然ガスやナフサ等の軽質炭化水素やメタノール等のアルコール類を改質器にて改質し、得られた水素を含む気体を燃料電池セルへ供給し発電を行っている。 40

【0003】

また、アルコール類を用いるほかにも様々な燃料が検討されている。中でもジメチルエーテルはメタノールに比べて毒性が少なく、室温で液化するため貯蔵や運搬が容易といった点が注目されている。

【0004】

ジメチルエーテルを改質して得られる気体は、水素のほかに副生物として二酸化炭素や約1%から2%程度の一酸化炭素が含まれる。一酸化炭素は燃料電池セルのアノード触媒を劣化させ、発電性能を低下させる原因となる。このため、改質部から燃料電池セルへ水素を含む気体を供給するときに、COシフト部およびCO除去部を用いて一酸化炭素の濃 50

度を低減する燃料電池も開発されている（特許文献１）。

【０００５】

この時、ジメチルエーテルの水素への反応（改質反応）を促進するための改質触媒には、前段にはRh、Ir、Pd、Ptを含む触媒、後段にRuを含む触媒を用い、高温下における一酸化炭素から水素への反応（COシフト反応）を促進するための高温COシフト触媒には、Fe、Crを含む触媒、低温下におけるCOシフト反応を促進させるための低温COシフト触媒にはCu、Znを含む触媒、一酸化炭素を除去するための酸化反応を促進するための触媒にはRuを含む触媒を用いる燃料電池が開発されている。（特許文献２）

【特許文献１】特開２００２－２８９２４５ 図１

10

【特許文献２】特開２００３－１０４７０５ 段落５８

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

ところが、このような従来の燃料電池は、発電プラントやコージェネレーションシステム、自動車などの大型で長時間運転向けのシステムがほとんどである。

【０００７】

このような従来の燃料電池を電子機器などの運転、停止が頻繁に行われるシステムに用いる場合、停止時に改質部内部に混入した酸素等により触媒は酸化、劣化してしまう。そこで、改質部等の混入ガスと触媒が酸化、劣化しにくい気体へ置換し、改質部等を外部から遮断するためのバルブ等の付帯装置が不可欠となるが、これら付帯装置は、燃料電池の小型化を阻害してしまう。

20

【０００８】

本発明は、このような事情を鑑みてされたもので、小型でエネルギー変換効率の優れた燃料電池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】

【０００９】

上記目的を達成するために、本発明の燃料電池は、少なくともジメチルエーテルを含む燃料を供給する燃料供給手段と、前記燃料供給手段より供給される前記燃料が通過可能な流路が内部に設けられた改質部と、前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が、水（水蒸気）によって水素を含有する気体へ改質される反応を促進する第１の触媒と、前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が前記気体に改質される際に発生する一酸化炭素と前記水が、水素と二酸化炭素へ転化されるシフト反応を促進する第２の触媒と、前記改質部におけるシフト反応後の、残存する一酸化炭素を除去するCO除去部と、前記改質および前記シフト反応によって生成された水素と、大気中の酸素を用いて発電を行う燃料電池セルと、を有し、前記第１の触媒は、第１の貴金属が担持された固体酸を有すること、および前記第２の触媒は、第２の貴金属が担持された固体塩基を有することの特徴とする。

30

【００１０】

また、少なくともジメチルエーテルを含む燃料を供給する燃料供給手段と、内部に前記燃料供給手段より供給される前記燃料が通過可能な流路が設けられた改質部と、前記流路の壁面に設けられ、前記燃料が、水（水蒸気）によって水素を含有する気体へ改質される反応を促進する第１の触媒と、前記燃料が前記気体に改質される際に発生する一酸化炭素と前記水が、水素と二酸化炭素へ転化されるシフト反応を促進する第２の触媒との混合物と、前記改質部におけるシフト反応後の、残存する一酸化炭素を除去するCO除去部と、前記改質および前記シフト反応によって生成された水素と、大気中の酸素を用いて発電を行う燃料電池セルと、を有し、前記第１の触媒は、第１の貴金属が担持された固体酸を有すること、および前記第２の触媒は、第２の貴金属が担持された固体塩基を有することをも特徴とする。

40

【発明の効果】

【００１１】

50

小型でエネルギー変換効率の優れた燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

(第1の実施の形態)

図1に本発明による燃料電池の第1の実施の形態を示す。

【0013】

燃料部1には、燃料電池の燃料となるジメチルエーテルと水の混合物、またはジメチルエーテルと水とアルコール類の混合物が貯蔵されている。アルコール類にはメタノールやエタノール等が好ましいが、特にメタノールを用いた場合はジメチルエーテルと水の相互溶解性が向上するため好ましい。 10

【0014】

気化部2は燃料部1と配管等により接続されている。気化部2に送られた燃料は加熱されて気化する。

【0015】

改質部3は気化部2と配管等により接続されている。改質部3に送られた気化した燃料は、改質部3で改質され、水素を含有する気体(改質ガス)となる。改質部3の内部には気化した燃料が通過する流路が設けられており、流路の内壁面には気化した燃料の改質ガスへの改質を促進するための触媒が設けられている。

【0016】

CO選択酸化部4(CO除去部)は改質部3と配管等により接続されている。改質部3にて改質され、CO選択酸化部4に送られた改質ガスは、水素のほかに副生物として二酸化炭素や一酸化炭素が含まれる。一酸化炭素は燃料電池セルのアノード触媒を劣化させ、発電性能を低下させる原因となる。このためCO選択酸化部4は、改質部3から後述する燃料電池セル5へ水素を含む気体を供給する前に、CO選択酸化部4にて一酸化炭素を空気ポンプ6から送られた大気中の酸素を用いて二酸化炭素へ酸化させて、濃度が10ppm以下になるまで一酸化炭素を除去する。 20

【0017】

燃料電池セル5はCO選択酸化部4と配管等により接続されている。一酸化炭素が除去された改質ガスは燃料電池セル5に送られる。燃料電池セル5は、改質ガス中の水素と、空気ポンプ6から送られた大気中の酸素を反応させる。反応に伴い、燃料電池5は水を生成するとともに発電を行う。 30

【0018】

燃焼部7は燃料電池セル5と配管等により接続されている。燃料電池セル5では水素と酸素が反応して水が生成されるが、燃料電池セル5からの排出ガスには未反応の水素が含まれている。燃焼部7はこの未反応の水素を空気ポンプ6にて供給された大気中の酸素を用いて燃焼させる。このとき、燃焼の際に発生する燃焼熱を利用し、気化部2、改質部3およびCO選択酸化部4を加熱する。加熱の効率、温度の均一化および周囲の電子回路等の耐熱性の低い部品の保護のため、気化部2、改質部3、CO選択酸化部4、燃焼部7は断熱部10にて周囲を覆われている。 40

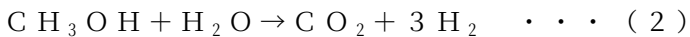
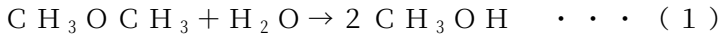
【0019】

次に、改質部3の詳細について説明する。改質部3の内部には例えばサーペンタイン形状や、平行流路形状の気化した燃料が流れる流路が設けられている。流路の内壁面には、第1の貴金属が担持された固体酸からなる第1の触媒(改質触媒)と、第2の貴金属が担持された固体塩基からなる第2の触媒(COシフト触媒)が設けられている。

【0020】

改質触媒の詳細について説明する。固体酸には、 γ -アルミナを用い、第1の貴金属にはPt、Pd、Rhから選ばれる少なくとも1種類の貴金属を用いる。ジメチルエーテルは、まず式(1)に示す第1段階の反応であるジメチルエーテルの加水分解によりメタノールに分解され、続いて式(2)に示す第2段階の反応であるメタノールの水蒸気改質に 50

より水素と二酸化炭素に改質される。



ここで、第1段階の反応には γ -アルミナの様な固体酸が有効で、第2段階の反応にはPt、Pd、Rhなどの貴金属触媒が有効である。ここで、第1の貴金属の担持量が0.25wt%未満の場合、改質ガスの生成物分析の結果、メタノールの生成量の増加が認められた。これは、メタノールの水蒸気改質の速度が十分でなくなることを意味する。また、第1の貴金属の担持量が1.0wt%を超える場合、メタノールの水蒸気改質反応は逐次的なので効果に差がないことから、第1の貴金属の材料費を考慮するとあまり現実的でない。従って、第1の貴金属の担持量は0.25wt%以上1.0wt%以下が好ましい 10

【0021】

このような改質触媒として、0.25wt%のPtが担持された γ -アルミナの触媒の例を以下に示す。まず、この触媒を単独で用い、ジメチルエーテルの水蒸気改質実験を行った。実験は、ジメチルエーテル(DME)と水の混合溶液の濃度が1:4(DME:水)、触媒量が1g、接触時間(W/F)が約3g-cat·hr/molで行った。なお、反応温度は、例えば改質部内部の流路の内壁面に担持された触媒近傍に、温度センサーを配置することで測定が可能である。ジメチルエーテルの転化率は反応温度350℃で88%となり、改質ガスのメタノール量もごく僅かであった。しかし、炭素基準における一酸化炭素(CO)の収率[CO生成量/(CO+CO₂+CH₄+CH₃OH)]が74% 20と高かった。

【0022】

そこで、改質触媒とCOシフト触媒を混合し、(3)式に示す反応により一酸化炭素をさらに二酸化炭素へ転化させ、水素生成量の増加を図る。



続いてCOシフト触媒の詳細について説明する。COシフト触媒は、以下の2種類のCOシフト触媒について実験を行った。一方のシフト触媒(Cu-ZnO系)は、30wt%Cu/Al₂O₃-ZnOからなる銅-亜鉛系のシフト触媒を用いた。もう一方のシフト触媒(Pt/Al₂O₃系)は、Ce、Reが担持されたアルミナに1wt%のPtを担持させたPt担持/固体塩基触媒を用いた。この2種類のCOシフト触媒を、それぞれ前述の改質触媒と等量混合(例えば、COシフト触媒1g+改質触媒1g)した触媒の混合物を用いた、ジメチルエーテルの水蒸気改質実験の結果を示す。なお、混合方法は、粒子の大きさ20~40メッシュの粒子の物理混合である。実験は、ジメチルエーテル(DME)と水の混合溶液の濃度が1:4(DME:水)、触媒の混合物の量が1g、接触時間(W/F)が約(3+3)g-cat·hr/molで行った。この結果、ジメチルエーテルの転化率は改質触媒とCu-ZnO系のCOシフト触媒との混合物、改質触媒とPt/Al₂O₃系のCOシフト触媒との混合物、共に約100%であった。また、炭素基準における一酸化炭素(CO)の収率は、改質触媒とCu-ZnO系のCOシフト触媒との混合物では21%、改質触媒とPt/Al₂O₃系のCOシフト触媒との混合物では6%となり、改質触媒単独で改質した場合に比べ、ジメチルエーテルの転化率を向上させ、また同時に一酸化炭素の収率を大幅に低下させることができた。 30 40

【0023】

ところが、改質触媒とCu-ZnO系のCOシフト触媒の混合物を用いた場合、反応初期におけるジメチルエーテルの転化率はほぼ100%であるが、時間の経過と共に徐々に転化率が低下してしまう。

【0024】

この原因を調査するため、2種類のCOシフト触媒について追加実験を行った。Cu-ZnO系とPt/Al₂O₃系の2種類のCOシフト触媒を用い、それぞれ温度を変えて一酸化炭素をシフト反応させた。実験は、初期の一酸化炭素濃度が5.5%、接触時間(W/F)が約1.5g-cat·hr/molで行った。実験の結果を図2に示す。Cu- 50

ZnO系のCOシフト触媒の場合、250℃までは温度が上がるごとに転化率は上昇するが、250℃を超えると転化率は減少してくる。一方Pt/Al₂O₃系のCOシフト触媒の場合、反応は約200℃から始まり、350℃でほぼ最大となる。前述のCu-ZnO系のCOシフト触媒の転化率の低下は、Cu-ZnO系のCOシフト触媒は時間の経過と共にCuのシンタリングが徐々に進んでいったと想定される。改質部の内部に使用される貴金属が担持された触媒、Ptが担持されたγ-アルミナの改質触媒とPt/Al₂O₃系のCOシフト触媒の混合物を用いる場合は、改質部の内部の反応温度は300℃～400℃にて行うことが適当である。

【0025】

なお、固体塩基にはCe、Reが担持されたアルミナにかえて、K、Mg、Ca、Laのいずれか一種類が担持されたアルミナを用いても同様の効果が得られる。また、PtにかえてPd、Ruのいずれか一種類を用いても同様の効果が得られる。

【0026】

従って、固体塩基にはK、Mg、Ca、La、Ce、Reから選ばれる少なくとも1種類が担持されたアルミナが用いられ、第2の貴金属にはPt、Pd、Ruから選ばれる少なくとも1種類の貴金属が好ましい。

【0027】

図3～図5を用いて改質触媒とCOシフト触媒の、改質部の流路の内部におけるレイアウトの変形例について説明する。

【0028】

図3は改質触媒とCOシフト触媒の混合物11が一様に流路の内壁面に設けられている上述した例である。

【0029】

図4は、改質触媒とCOシフト触媒の混合物に、流路の気化部2側（燃料が通過する方向に対して上流）は改質触媒の比率が高い混合物（改質触媒多）12、流路のCO選択酸化部4側（燃料が通過する方向に対して下流）はCOシフト触媒の比率が高い混合物（COシフト触媒多）13を用いた例である。流路の気化部2側は気化したジメチルエーテルの濃度が高く、流路のCO選択酸化部4側は改質された水素や副生物である一酸化炭素の濃度が高い。従って、濃度の分布に応じて流路の気化部2側は改質触媒の比率が高い混合物（改質触媒多）12、流路のCO選択酸化部4側はCOシフト触媒の比率が高い混合物（COシフト触媒多）13を用いることで、改質の効率が向上する。

【0030】

図5は改質部3の断面図で、流路の形状が方形で、内壁面のうち2面には改質触媒14が、他の2面にはCOシフト触媒15が設けられている例である。NC工作機械を用いた精密機械加工等の手段で形成された溝が設けられた2枚の板状部材に、あらかじめ溝の壁面に触媒を設けて、この後2枚の板状部材を張り合わせることで、断面が方形の流路を有する改質部3を容易に構成することができる。このとき、流路の2面に改質触媒、流路の他の2面にCOシフト触媒を設けた場合、気化した燃料は改質触媒と接触することができる、と同時に一酸化炭素もCOシフト触媒と接触することができるため、触媒をあらかじめ混合することなく図3に示した実施の形態と同等の効果をすることができる。

【0031】

次に、CO選択酸化部4について説明する。CO選択酸化部4の内部には、例えばサーペンタイン形状や、平行流路形状の改質された燃料が流れる流路が設けられている。流路の内壁面には、例えば、Ruなどの貴金属が担持されたアルミナなどのCO選択酸化触媒が設けられている。CO選択酸化触媒に貴金属を用いるのは、燃料電池の停止時に触媒の酸化、腐食を防止するための付帯設備なしに、CO選択酸化触媒の酸化、腐食を防止するためである。

【0032】

続いて、燃料電池セル5の詳細について説明する。燃料電池セル5は、Ptが担持されたカーボンブラック粉末をポリ四弗化エチレン（PTFE）などの撥水性樹脂結着材で保

10

20

30

40

50

持させた多孔質シートからなる燃料極 16 と、同様に Pt が担持されたカーボンプラック粉末をポリ四弗化エチレン (PTFE) などの撥水性樹脂結着材で保持させた多孔質シートからなる酸化剤極 17 で、スルホン酸基またはカルボン酸基などの陽イオン交換基を有するフルオロカーボン重合体、例えば Nafion (DuPont 社の登録商標) 等からなるプロトン導電性を有する電解質膜 18 を挟み込んでいる。この多孔質シートはスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体や、その重合体で被覆された微粒子を含んでも構わない。

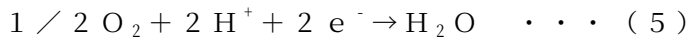
【0033】

燃料極 16 に供給された水素は、燃料極 16 で



10

の様に反応する。一方酸化剤極 17 に供給された酸素は、酸化剤極 17 で



の様に反応する。

【0034】

さらに、燃焼部 7 の詳細について説明する。

燃焼部 7 の内部には、例えばサーペンタイン形状や、平行流路形状の発電に用いられた燃料が流れる流路が設けられている。流路の内壁面には、例えば、Pt または Pd、もしくは Pt および Pd などの貴金属が担持されたアルミナなどの燃焼触媒が設けられている。燃焼触媒に貴金属を用いるのは、燃料電池の停止時に触媒の酸化、劣化を防止するための付帯設備なしに、燃焼触媒の酸化、劣化を防止するためである。

20

【0035】

この様に第 1 の実施の形態による燃料電池は、改質部 3 や CO 選択酸化部 4、燃焼部 7 に用いる全ての触媒に、貴金属を有する触媒を用いているため、燃料電池の停止時に触媒の酸化、劣化を防止するための付帯設備なしに、改質触媒と CO シフト触媒の酸化、劣化を防止できるため、燃料電池の小型化が可能となる。

【0036】

また、第 1 の触媒を用いたジメチルエーテルの水素への転化率が高いだけでなく、第 1 の触媒における転化率の高い改質温度領域で、第 2 の触媒を用いた一酸化炭素から水素へのシフト反応を、高い転化率で行うことができる。すなわち、改質部 3 へ第 1 の触媒と第 2 の触媒の両方を同時に設けても、ジメチルエーテルの水素への改質反応、および一酸化炭素の水素へのシフト反応の両方について高い転化率を実現できる。

30

さらに、1 つの改質部のみで同様の反応を行うため、CO シフト部の温度制御が不要になり制御系の簡素化、センサー等の削減ができる。

(第 2 の実施の形態)

図 6 に本発明による燃料電池の第 2 の実施の形態を示す。なお、図 1 に示す第 1 の実施の形態の各部と同一部分は、同一符号で示し、その説明を省略する。

【0037】

CO 選択酸化部 4 にかえて CO 選択メタン化部 20 (CO 除去部) が設けられている。CO 選択メタン化部 20 は改質部 3 および燃料電池セル 5 と配管等により接続されている。その他、改質部 3 等の構成は第 1 の実施の形態と同様である。

40

【0038】

改質部 3 にて改質され、CO 選択メタン化部 20 に送られた改質ガスは、水素のほかに副生物として二酸化炭素や一酸化炭素が含まれる。一酸化炭素は燃料電池セルのアノード触媒を劣化させ、発電性能を低下させる原因となる。このため CO 選択メタン化部 20 は、改質部 3 から燃料電池セル 5 へ水素を含む気体を供給する前に、CO 選択メタン化部 20 にて式 (6) に示す様に一酸化炭素をメタン化させて、濃度が 10 ppm 以下になるまで一酸化炭素を除去する。



CO 選択メタン化部 20 の内部には、Ru を含む CO 選択メタン化触媒が設けられている。図 7 に Ru を含む CO 選択メタン化触媒の一酸化炭素除去の温度特性を示す。Ru を

50

含むCO選択メタン化触媒を用いた一酸化炭素のメタン化は、温度が高くなるほどメタン化が進み、メタン化後の気体の一酸化炭素濃度が低くなる。メタン化の温度が140℃以上の領域では、一酸化炭素のほとんどがメタン化され、メタン化後の気体の一酸化炭素濃度は10ppm以下となる。すなわち、CO選択メタン化部20の内部の反応温度は140℃以上が望ましい。また、CO選択メタン化部20の過熱は燃焼部7にて行われるため、CO選択メタン化部20と同様に燃焼部7に隣接して設けられる改質部3の内部の温度以下が望ましい。

【0039】

この様に、第2の実施の形態による燃料電池は、CO選択酸化部4にかえてCO選択メタン化部20を用いることにより、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させるための酸素を含む空気を供給する必要がない。これにより、空気ポンプ6に要求される空気流量の能力が軽減され、より小型な空気ポンプ6を使用し燃料電池の小型化を図ることができる。

(第3の実施の形態)

図8に本発明による燃料電池の第3の実施の形態を示す。なお、図1に示す第1の実施の形態の各部と同一部分、および図6に示す第2の実施の形態の各部と同一部分は、同一符号で示し、その説明を省略する。

【0040】

改質部3とCO選択メタン化部20の間には、COシフト部21が設けられている。COシフト部21の内部には第3の触媒が設けられている。この第3の触媒は、K、Mg、Ca、La、Ce、Reから選ばれる少なくとも1種類が担持されたアルミナに、Pt、Pd、Ruから選ばれる少なくとも1種類の貴金属が担持された触媒を用いる。その他、改質部3等の構成は第2の実施の形態と同様である。

【0041】

改質部3にて改質されCOシフト部21に送られた改質ガスは、従来の燃料電池に比べ低減されてはいるものの一酸化炭素が含まれている。図9に示す様に第2の触媒や第3の触媒の特性は、温度が高いほど一酸化炭素の平衡転化率は低下してしまう。一方、図2に示す様に温度が低い場合は転化が進みにくく一酸化炭素の転化率は低下してしまう。

【0042】

そこで、一酸化炭素の濃度が高い改質部3では、一旦高い温度にて一酸化炭素を転化する。その後、一酸化炭素濃度がある程度低減された状態の改質ガスを、改質部3の内部の温度より低い温度で、再度一酸化炭素の転化を行う。COシフト部21の内部の反応温度は、改質部3の温度より低温、好ましくは300℃以下で、図2より転化が開始する温度、すなわち200℃以上が理想的である。

【0043】

この様に、第3の実施の形態による燃料電池は、COシフト部21を加えることにより、より多くの水素を得ることができ、発電効率の高い燃料電池を提供することができる。

【0044】

なお、本発明は上述したような各実施の形態に限定されるものではなく、形状や材質、構成を変更してもよく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で変更して実施してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明による燃料電池の第1の実施の形態を示す構成図。

【図2】本発明による燃料電池の第1の実施の形態を示す温度特性グラフ。

【図3】本発明による燃料電池の第1の実施の形態を示す部分構成図。

【図4】本発明による燃料電池の第1の実施の形態の変形例を示す部分構成図。

【図5】本発明による燃料電池の第1の実施の形態の変形例を示す部分構成図。

【図6】本発明による燃料電池の第2の実施の形態を示す構成図。

【図7】本発明による燃料電池の第2の実施の形態を示す温度特性グラフ。

【図8】本発明による燃料電池の第3の実施の形態を示す構成図。

【図9】本発明による燃料電池の第3の実施の形態を示す温度特性グラフ。

10

20

30

40

50

【符号の説明】

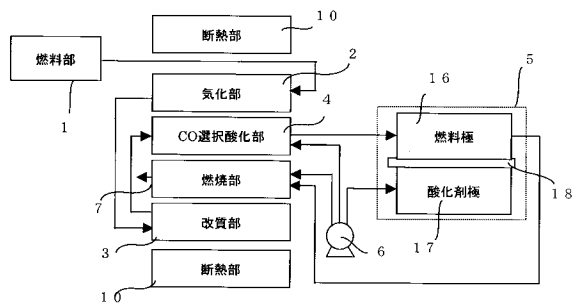
【0046】

- 1 燃料部
- 2 気化部
- 3 改質部
- 4 CO選択酸化部
- 5 燃料電池セル
- 6 空気ポンプ
- 7 燃焼部
- 10 断熱部
- 11 改質触媒とCOシフト触媒の混合物
- 12 改質触媒の比率が高い混合物（改質触媒多）
- 13 COシフト触媒の比率が高い混合物（COシフト触媒多）
- 14 改質触媒
- 15 COシフト触媒
- 16 燃料極
- 17 酸化剤極
- 18 電解質膜
- 20 CO選択メタン化部
- 21 COシフト部

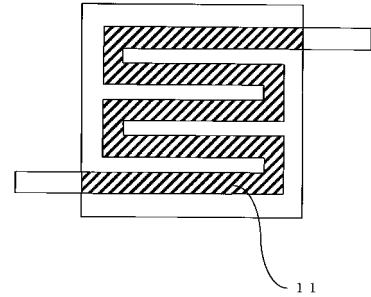
10

20

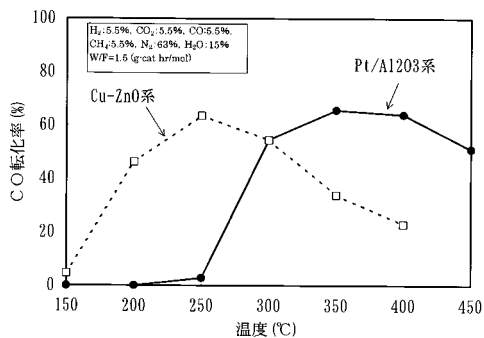
【図1】



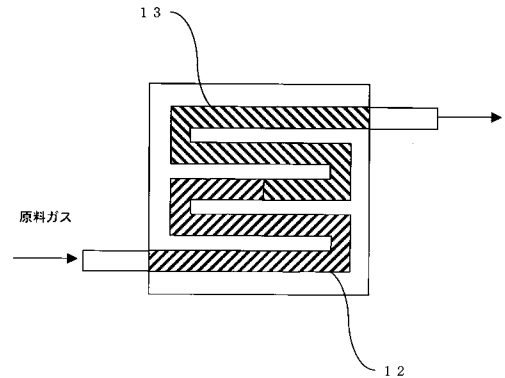
【図3】



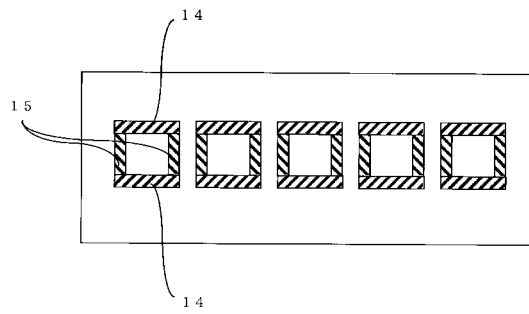
【図2】



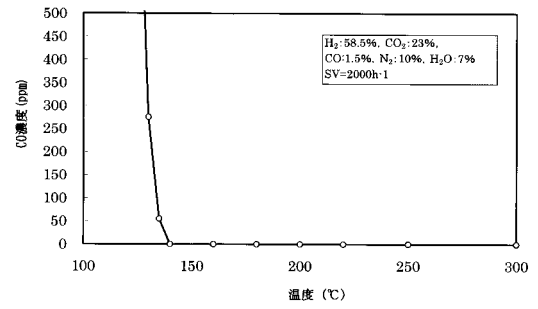
【図4】



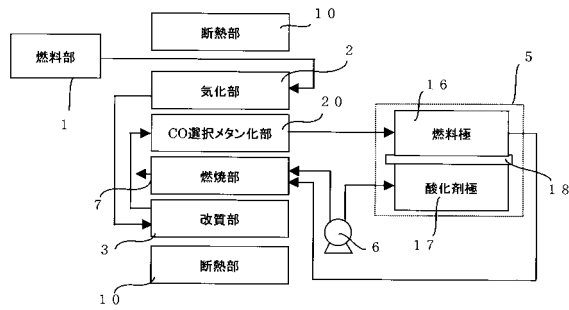
【図 5】



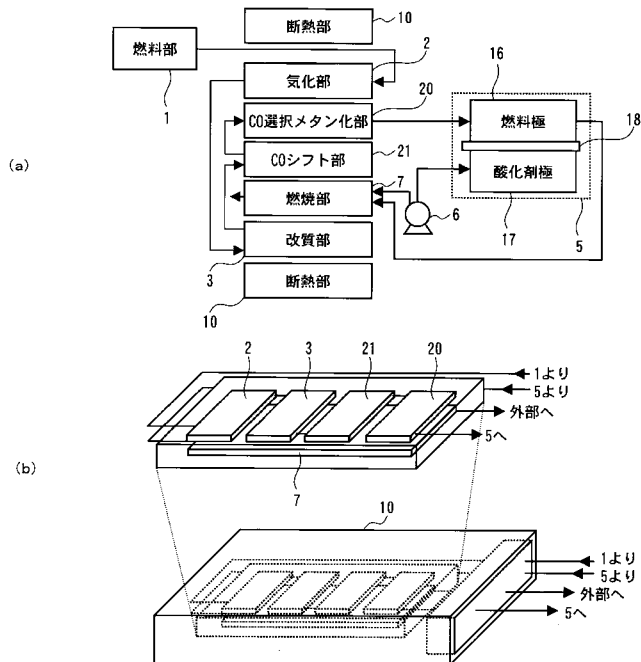
【図 7】



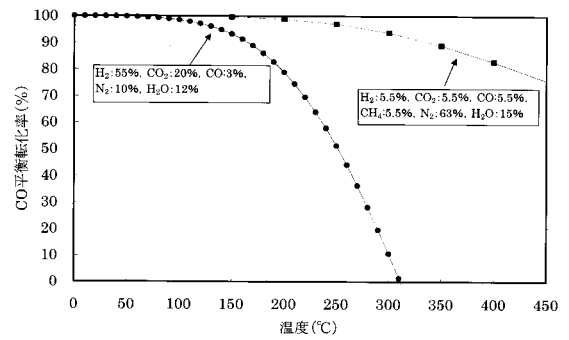
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
C O 1 B 3/32 Z

F ターム(参考) 4G140 EA01 EA02 EA06 EB16 EB23 EB34 EB35 EC01 EC03 EC04
EC05
5H026 AA06
5H027 AA06 BA01 BA09 BA17 DD05 MM13