

(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2005-327513

(P2005-327513A)

(43) 公開日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04	HO 1 M 8/04	5HO26
HO 1 M 8/06	HO 1 M 8/06	5HO27
HO 1 M 8/12	HO 1 M 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-142970 (P2004-142970)	(71) 出願人	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22) 出願日	平成16年5月12日 (2004.5.12)	(74) 代理人	100103159 弁理士 加茂 裕邦
		(72) 発明者	矢加部 久孝 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	桜井 輝浩 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 CX10 EE12 HH08 5H027 AA06 BA16 BA20 CC03 CC11 KK46 MM02

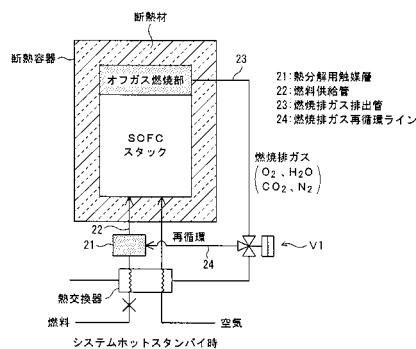
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法及びそのシステム

(57) 【要約】

【課題】 SOFCへ供給する炭化水素系燃料からの析出炭素を積極的に利用してホットスタンバイ時の保温熱として利用するSOFCシステムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムを得る。

【解決手段】 固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システム運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のホットスタンバイ法において、システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用するに際して、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスを熱分解用触媒層に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法。

10

## 【請求項 3】

固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管及び酸化剤供給管に炭素利用燃料電池を配置し、システムの運転時に、炭素利用燃料電池により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素利用燃料電池に炭素を析出させ、システムの運転停止時に、析出炭素を発電兼システムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法。

20

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載のホットスタンバイ法において、前記システムの運転停止時に、炭素利用燃料電池上に析出した炭素を発電兼システムの保温用に利用するに際して、固体酸化物形燃料電池スタックへの酸化剤供給管からの酸化剤ガスを炭素利用燃料電池に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法。

## 【請求項 5】

固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステムであって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素は発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用するようにしてなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

30

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のホットスタンバイ法を実施するためのシステムにおいて、前記システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用するに際して、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスを熱分解用触媒層に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用するようにしてなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

40

## 【請求項 7】

固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステムであって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管及び酸化剤供給管に炭素利用燃料電池を配置し、システムの運転時に、炭素利用燃料電池により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素は発電用に利用するとともに、炭素利用燃料電池に炭素を析出させ、システムの運転停止時に、炭素利

50

用燃料電池上に析出した炭素を発電兼システムの保温用に利用するようにしてなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のホットスタンバイ法を実施するためのシステムにおいて、前記システムの運転停止時に、炭素利用燃料電池上に析出した炭素を発電兼システムの保温用に利用するに際して、固体酸化物形燃料電池スタックへの酸化剤供給管からの酸化剤ガスを炭素利用燃料電池に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用するようにしてなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

10

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載のホットスタンバイ法を実施するためのシステムにおいて、炭素利用燃料電池システムを固体酸化物形燃料電池とともに断熱材で囲むか、または断熱容器の中に配置してなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のホットスタンバイ法を実施するためのシステムにおいて、固体酸化物形燃料電池スタックを構成するセルのうち燃料入口付近のセルを炭素利用燃料電池として利用するようにしてなることを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法を実施するためのシステム。

20

【請求項 11】

固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのアノード雰囲気保持法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、システムの運転停止時に、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスを熱分解用触媒層に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、システムのアノード雰囲気の保持に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのアノード雰囲気保持法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムに関し、また、固体酸化物形燃料電池システムの運転停止時におけるアノード雰囲気保持法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: 以下適宜 S O F C と略称する) は、固体電解質を挟んで燃料極と空気極 (酸化剤ガスとして酸素を用いる場合は酸素極) の両電極を配置し、燃料極 (アノード) / 電解質 (固体酸化物電解質) / 空気極 (カソード) の 3 層ユニットで構成される。その運転時に、アノード側に燃料を供給し、カソード側に空気、酸素富化空気、酸素等の酸化剤ガスを供給して電気化学反応を起こさせることで電力が取り出される。以下、適宜空気を例にするが、他の酸化剤ガスについても同様である。この燃料電池は、一般的には、作動温度が 1000 程度と高いが、最近では 800 程度以下、例えば 750 程度の作動温度のものも開発されつつある。

40

【0003】

カソードに導入される空気中の酸素はカソードで酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) となり、固体酸化物電解質を通してアノードに至る。ここで、アノードに導入される燃料ガス (水素、一酸化炭素) と反応して電子を放出し、電気と水や一酸化炭素の反応生成物を生成する。カ

50

ソードでの利用済み空気はカソードオフガスとして排出され、アノードでの利用済み燃料はアノードオフガスとして排出される。単電池一個の電圧は低いため、通常、単電池を複数層積層して構成される。

#### 【0004】

S O F Cシステムの運転形態としては、連続運転が効率的であるが、その使用用途如何によっては、昼間運転 - 夜間停止というように頻繁に起動・停止を行う必要性が生じる。停止時間が長い場合には、システムを完全に停止して室温まで降温した状態から再起動を行う、いわゆるコールドスタート法が効率的である。しかし、停止時間が短い場合には、システムを完全には止めず、発電のみ停止して、運転温度に近い温度に保持する、いわゆるホットスタンバイ法を適用し、その状態から直ちに運転を開始する、いわゆるホットスタート法を適用するのが効率的である。また、ホットスタンバイ時にはS O F Cのアノード部分が酸化されないように雰囲気制御をする必要がある。

10

#### 【0005】

しかし、ホットスタンバイ法を適用するには、S O F Cシステムを所定の温度に維持するための放熱ロスに見合った余分な熱を供給する必要がある。その保温熱の供給方法としては、電気ヒータを利用する方法や燃料ガスを燃焼させて利用する方法などが考えられる。図1～2は、電気ヒータを利用する熱供給の場合を示す図で、図1はシステムの発電時、図2はシステムのホットスタンバイ時の状態を示している。S O F Cシステムは、S O F Cスタックとオフガス燃焼部を断熱材で囲んで構成されるが、それらを断熱容器に収容しても構成される。図1のとおり、システムの運転時には、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスは、熱交換器を介して、S O F Cスタックへ供給される燃料と空気の加熱に利用される。

20

#### 【0006】

一方、図2のとおり、システムのホットスタンバイ時には、燃料と空気の供給が停止され、オフガス燃焼部からの燃焼排ガス導出管も封止される。そして、これらに代えて熱源、例えば電気ヒータから放熱ロスに見合った熱が供給される。このように、従来技術でホットスタンバイ法を適用するには、電気ヒータなどにより、システムを所定の温度に維持するための放熱ロスに見合った余分な熱を供給する必要がある。この熱は保温のためだけのものであるため、この熱供給に必要な熱エネルギーを無駄に消費することになる。また、ホットスタンバイ時にはS O F Cのアノード部分が酸化されないように雰囲気制御する

30

#### 【0007】

ところで、S O F Cにおいては、水素と一酸化炭素が燃料となるが、メタンはアノードの構成成分である金属、例えばニッケルの触媒作用により水蒸気改質されて水素と一酸化炭素となるので、アノードへ導入する燃料としては水素、一酸化炭素を含む燃料のほか、メタンを含む燃料も利用される。しかし、燃料に炭素数 $C_2$ 以上の炭化水素、すなわちエタン、エチレン、プロパン、ブタン等が含まれていると、S O F Cへの配管やアノードで炭素を生成し、これが電気化学反応を阻害して電池性能を劣化させ、長期間、繰り返し作動して使用するS O F Cにおいては致命的となる。

#### 【0008】

このため、析出炭素は可及的に無くする必要があるが、それに代えて、析出炭素を再度燃料電池の燃料として利用する技術も開発されつつある。例えば特開2003-327411号公報には、析出炭素を電解質膜を透過して酸化剤ガス通路からアノードに供給された酸素と反応させて一酸化炭素に転化し、燃料として再度利用することが開示されている。図10は、そこに開示されている炭素利用燃料電池を示す図である。

40

#### 【0009】

【特許文献1】特開2003-327411号公報

#### 【0010】

図10のとおり、その炭素利用燃料電池は、平板型改質部及び平板型発電部の単セル3層膜構造からなり、発電部は、平板型の電解質膜1、陽極電極2、陰極電極3及びセパレ

50

ータ6を備えた従来構成のSOFCからなる。そして改質部は、発電部と同じく、平板型の3層膜構造を備えており、電解質膜11の各面にカソード12及びアノード13を一体化した構成を有する。空気流を流通可能な空気通路14が、カソード12と平板型セパレータ16との間に形成される。燃料通路15に供給されたメタンは、空気通路14との酸素分圧差により、電解質膜11を透過した酸素イオンと反応して一酸化炭素と水素に転換すると同時に、クラッキング反応( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ )により炭素が析出する。

#### 【0011】

クラッキング反応は吸熱反応であるが、従来の水蒸気改質反応に比べて遙かに小さい反応熱を要するにすぎない。析出した炭素は、電気化学反応： $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$ により酸化し、一酸化炭素に転化する。この反応は、部分酸化発熱反応であり、この反応熱によりクラッキング反応に要する熱を補う。こうして、比較的多量の水素及び一酸化炭素を含む改質ガスが燃料通路15に生成し、改質ガスは改質ガス通路5に供給され、発電部での発熱反応が進行する。その際、所望により比較的少量の水蒸気が燃料通路15に供給され、燃料ガスの水蒸気改質反応が燃料通路において同時に進行する。水蒸気の供給は、クラッキング反応時に析出した炭素の蓄積を防止する上で有効である。

10

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明は、SOFCへ供給する炭化水素系燃料からの析出炭素を積極的に利用してホットスタンバイ時の熱として利用するSOFCシステムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムを提供することを目的とし、併せて、SOFCシステム運転停止時のアノード雰囲気保持法を提供することを目的とするものである。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明は、(1)固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムを提供する。

30

#### 【0014】

本発明は、(2)固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管及び酸化剤供給管に炭素利用燃料電池を配置し、システムの運転時に、炭素利用燃料電池により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素利用燃料電池に炭素を析出させ、システムの運転停止時に、析出炭素を発電兼システムの保温用に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムを提供する。

40

#### 【0015】

本発明は、(3)固体酸化物形燃料電池スタックとオフガス燃焼部を含む固体酸化物形燃料電池システムのアノード雰囲気保持法であって、固体酸化物形燃料電池スタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はスタックでの発電用に利用するとともに、炭素を触媒に析出させ、システムの運転停止時に、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスを熱分解用触媒層に通して、析出炭素を一酸化炭素及び水素に変え、システムのアノード雰囲気の保持に利用することを特徴とする析出炭素を利用する固体酸化物形燃料電池システムのアノード雰囲気保持法を提供する。

50

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、従来のSOFCシステムのホットスタンバイ時に問題となっていた、SOFCシステム保温用の熱供給を、熱分解用触媒層または炭素利用燃料電池のアノードへの析出炭素を利用して効果的に行うことができる。加えて、熱分解用触媒層または炭素利用燃料電池を用いることで、保温用の熱量は、自由に調整可能であり、またアノードの還元雰囲気保持用の還元ガスも同時に供給することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

熱分解用触媒層利用のSOFCシステムのホットスタンバイ法及びシステム

10

本発明(1)は、析出炭素を利用するSOFCシステムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムである。そして、SOFCスタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置し、システムの運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素はリアルタイムで発電用の燃料として利用するとともに、触媒に炭素を析出させ、システムの運転停止時に、触媒上に析出した炭素をシステムの保温用に利用することを特徴とする。

## 【0018】

本発明で対象とするSOFCシステムは、SOFCスタックとオフガス燃焼部を含むSOFCシステムである。これらは断熱材で囲んで構成されるが、それらを断熱容器に収容しても構成される。そして、SOFCスタックへの燃料供給管に炭化水素系燃料の熱分解用触媒層を配置する。熱分解用触媒層は、容器中に、熱分解用触媒を粒状、ペレット状、錠剤状その他適宜の形状で収容し、これに燃料導入管を連結するとともに、相対する側に燃料導出管を連結することで構成される。

20

## 【0019】

システム運転時に、熱分解用触媒層により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成し、水素はリアルタイムで発電用の燃料として利用し、同時に炭素を熱分解用触媒に析出させる。そして、SOFCシステムの運転停止時に、熱分解用触媒層に析出させた炭素をオフガス燃焼部からの燃焼排ガスにより一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用する。燃焼排ガスは必要量を利用する。また、一酸化炭素及び水素は還元ガスであるので、SOFCスタックのアノードを還元雰囲気に保ち、アノード部分の酸化を防ぐことができる。

30

## 【0020】

炭素利用燃料電池利用のSOFCシステムのホットスタンバイ法及びシステム

本発明(2)は、析出炭素を利用するSOFCシステムのホットスタンバイ法及びそのホットスタンバイ法を実施するためのシステムである。そして、SOFCスタックへの燃料供給管及び酸化剤供給管に炭素利用燃料電池を配置し、システムの運転時に、炭素利用燃料電池により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成して、水素は発電用の燃料として利用するとともに、炭素利用燃料電池に炭素を析出させ、システムの運転停止時に、炭素利用燃料電池上に析出した炭素を発電兼システムの保温用に利用することを特徴とする。

## 【0021】

40

本発明で対象とするSOFCシステムは、SOFCスタックとオフガス燃焼部を含むSOFCシステムである。これらは断熱材で囲んで構成されるが、それらを断熱容器に収容しても構成される。そして、SOFCスタックへの燃料供給管及び酸化剤供給管(酸化剤が空気の場合は空気供給管)に炭素利用燃料電池を配置する。炭素利用燃料電池は、SOFCと同様の構造でよく、例えば平板型の電解質膜の両面に、それぞれアノード及びカソードを積層配置し、アノードの面及びカソードの面に対してそれぞれ間隔を置いてセパレータを配置することで構成される。アノードの面とセパレータ間が燃料流路となり、カソードの面とセパレータ間が空気流路となる。SOFCシステム及び炭素利用燃料電池は、断熱材で囲むが、断熱容器に収容してもよい。

## 【0022】

50

アノードの面とセパレータ間が燃料流路となり、カソードの面とセパレータ間が空気流路となるので、S O F Cスタックへの燃料供給管を燃料流路の一方の側に臨ませ、S O F Cスタックへの空気供給管を空気流路の一方の側に臨ませる。そして、それら燃料流路及び空気流路を、それぞれ、S O F Cスタックへの燃料供給管及び空気供給管に連結する。こうして、炭素利用燃料電池を経た燃料流路はS O F Cスタックのアノード側に連結され、空気流路の他端はS O F Cスタックのアノード側に連結される。

## 【0023】

S O F Cシステムの運転時に、炭素利用燃料電池により炭化水素系燃料から水素及び炭素を生成し、水素はリアルタイムで発電用の燃料として利用し、炭素は炭素利用燃料電池のアノードに析出させる。そして、S O F Cシステムの運転停止時に、空気供給管からの空気を炭素利用燃料電池のアノードに通して、そこに析出させた炭素を一酸化炭素及び水素に変え、その発生熱をシステムの保温用に利用する。また、一酸化炭素及び水素は還元ガスであるので、S O F Cスタックのアノードを還元雰囲気には保ち、アノード部分の酸化を防ぐことができる。

10

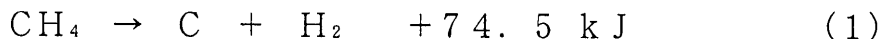
## 【0024】

ここで、本発明における熱分解用触媒層もしくは炭素利用燃料電池でのメタンのクラッキング反応すなわち熱分解反応は吸熱反応であり、下記式(1)で表される。式(1)のとおり、メタンはクラッキング反応により炭素と水素を生成する。この平衡反応は900程度で90%に近いが、温度が低下するとともに低下し、600では約29%になり、また、反応速度も温度低下とともに低下する。このため、温度をコントロールすることにより炭素析出の反応をコントロールすることができる。

20

## 【0025】

## 【化1】



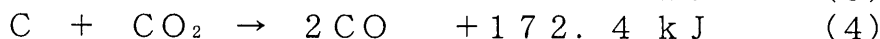
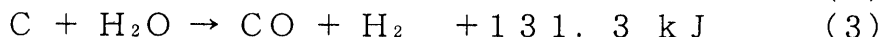
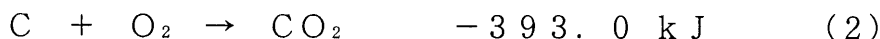
## 【0026】

一方、析出した炭素を燃料とする電池反応は、発熱反応であり、下記式(2)で表される。また、析出炭素に水蒸気もしくは二酸化炭素を供給すると、下記式(3)~(4)の反応が起こり、両反応はいずれも吸熱反応である。これら(2)~(4)の反応をオーバーオールでみると、発熱反応であり( $-393 + 131.3 + 172.4 = -89.3$  kJ)、式(3)の反応が支配的となる。析出炭素の除去には、これら(2)~(4)の反応をオーバーオールで利用してもよく、(2)~(4)の反応のうち一種または二種を利用してもよい。

30

## 【0027】

## 【化2】



40

## 【0028】

本発明においては、S O F Cシステムに炭化水素系燃料の熱分解用触媒層もしくは炭素利用燃料電池を組み合わせて、これらの反応(1)~(4)をS O F Cシステムのホットスタンバイ法に利用する。このうち、炭素の析出には(1)の反応を利用し、析出炭素の除去には、(2)~(4)の反応のうち一種または二種以上を利用する。オフガス燃焼部からの燃焼排ガスはその成分として酸素( $\text{O}_2$ )、水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )及び二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を含むので、上記式(2)の反応に必要な酸素源としてオフガス燃焼部からの燃焼排ガスを利用し、上記式(3)~(4)の反応に必要な水蒸気及び二酸化炭素源としてオフガス燃焼部からの燃焼排ガスを利用するものである。

50

## 【0029】

熱分解触媒層を利用するホットスタンバイ法及びシステムの具体的態様

熱分解触媒層を利用する場合には、S O F Cシステムに炭化水素の熱分解用触媒層を組み合わせる。図3～4はその態様を示す図で、図3はシステムでの発電時、図4はシステムのホットスタンバイ時の状態である。本S O F Cシステムは、S O F Cスタックとオフガス燃焼部を断熱材で囲んで構成されるが、それらは断熱容器に収容してもよい。図3～4のとおり、通常のS O F Cシステムにおいて、燃料供給管に炭化水素の熱分解用触媒層21を配置する。そして、オフガス燃焼部からの燃焼排ガス排出管23から分岐させた燃焼排ガスの再循環ライン24を設ける。

## 【0030】

その熱分解用触媒としては、都市ガス、天然ガス、石油ガス等の炭化水素系燃料をクラッキング、すなわち熱分解して炭素を析出し得る触媒であれば特に限定はないが、その例としては鉄触媒、鉄-ニッケル触媒、酸化バナジウム触媒などが挙げられる。これらは粒状、ペレット状、錠剤状その他適宜の形状で用いることができる。

10

## 【0031】

図3のとおり、S O F Cシステムでの発電時には、炭化水素系燃料をS O F Cスタックに供給する前に、熱分解用触媒層21に通し、ここで炭素を析出させる。この時、オフガス燃焼部からの排ガス再循環ライン24は閉止している。そして、図4のとおり、S O F Cシステムの運転停止時には、燃料の供給を止めるとともに、燃焼排ガス再循環ライン24を開放し、オフガス燃焼部からの燃焼排ガスを熱分解用触媒層21に再循環させる。この時、空気は引き続きスタックに供給する。システムの運転は停止しているため、空気はS O F Cスタックの部分を通ってオフガス燃焼部に入る。

20

## 【0032】

この時点以降、前記式(3)により、析出炭素が燃焼排ガス中の水蒸気と反応して、水素と一酸化炭素が生成する。運転停止時のシステムとしてのオーバーオール反応は実質上前記式(3)の反応のみである。生成したそれらのガス(還元性ガス)は、S O F Cスタックの部分を通ってオフガス燃焼部に入り、ここで空気と混合して燃焼し、熱を発生する。この発生熱によりS O F Cスタックを加熱し、ホットスタンバイ時の保温を行うことができる。また、燃焼排ガスの再循環量を制御することにより、時間当たりのS O F Cシステムでの発熱量を調整することができる。図3～4中、V1はそのための弁(三方弁)である。三方弁に加え、再循環ライン24に流量制御弁を配置してもよい。

30

## 【0033】

また、析出炭素が燃焼排ガス中の水蒸気と反応して生成する水素と一酸化炭素は還元性のガスであり、このガスは燃料供給管22を介してS O F Cスタックのアノードを通してオフガス燃焼部に入るため、アノードを還元雰囲気中に保持することができる。

## 【0034】

炭素利用燃料電池を利用するホットスタンバイ法及びシステムの具体的態様

炭素利用燃料電池を利用する場合には、S O F Cシステムに炭素利用燃料電池を組み合わせる。図5～6はその態様を示す図で、図5はシステムでの発電時、図6はシステムのホットスタンバイ時である。図5～6のとおり、通常のS O F Cシステムにおいて、燃料供給管26及び空気供給管27の途中に炭素利用燃料電池25を配置する。

40

## 【0035】

本発明で用いる炭素利用燃料電池の構成は、前述図10における改質部のように、基本的には従来のS O F Cの構成と相違はなく、一般的なS O F Cの構成でよい。この燃料電池の役割は、ホットスタンバイ時にそこで発電した電流を電気ヒータに繋いで発熱させ、システムを保温するだけでよいので、一層の単電池でよいが、複数層積層して構成してもよい。図7にその一層の構成例を示している。図7のとおり、固体電解質を挟んでアノードとカソードの両電極を配置して構成され、アノード側に燃料を供給し、カソード側に空気を供給して電気化学反応を起こさせることで電力が取り出される。本発明ではこの電力を電気ヒータの電源とする。

50



## 【0036】

図5のとおり、S O F Cシステムでの発電時には、都市ガス等の炭化水素系燃料または水素、一酸化炭素、メタンへの予備改質済みの燃料と空気をS O F Cスタックに供給する前に、炭素利用燃料電池25に通し、そのアノードに炭素を析出させる。この時、炭素利用燃料電池25は閉回路となっており、発電は行わない。燃料及び空気は、炭素利用燃料電池25を通過した後、S O F Cスタックに導入される。

## 【0037】

S O F Cシステムの運転停止時には、図6のとおり、燃料の供給を止め、空気を通して炭素利用燃料電池25のアノード部分で析出した炭素を利用して炭素利用燃料電池25で発電を行う。すなわち、アノードに析出させていた炭素が、アノードで、カソードから電解質膜を透過した酸素イオンと反応して一酸化炭素と水素に転換し、発電する。発電した電力を用いて電気ヒータ28により発熱させ、その熱をシステムの保温用に使用する。

10

## 【0038】

この時、炭素利用燃料電池部分でも発熱が起こる。その熱は炭素利用燃料電池25からのガスに伴って燃料供給管26及び空気供給管27を経てS O F Cスタックに導入されるので、電気ヒータ28による発熱と併せてシステムの保温用に利用する。炭素利用燃料電池を利用するS O F Cシステムに関しても、運転停止時の反応をシステム全体としてオーバーオールで見れば、発熱反応であり、前記式(3)の反応が支配的となる。

## 【0039】

また、本発明の炭素利用燃料電池を利用するホットスタンバイ法及びシステムにおいては、S O F Cシステムとともに炭素利用燃料電池を断熱材で囲むか、あるいは断熱容器の中に配置することもできる。図8はその態様を示す図である。図8のように、断熱容器の中に炭素利用燃料電池25をS O F Cシステムに近接させて配置する。これにより、炭素利用燃料電池25からの放熱を少なくし、システムのホットスタンバイ時の保温効果をより有効に行うことができる。その他の点は上記態様と同様である。

20

## 【0040】

さらに、本発明の炭素利用燃料電池を利用するホットスタンバイ法及びシステムでは、通常の平板型S O F Cスタックを構成するセルのうち燃料入口付近のセルを炭素利用燃料電池として利用するようにすることもできる。図9はその態様を模式的に示す図である。図9中セパレータ等の記載は省略している。図9のように、複数個のセルを積層して構成したS O F Cスタックを構成するセルのうち、燃料入口付近のセルを炭素利用燃料電池として利用する。図9では、S O F Cスタックを構成するセルのうち炭素利用燃料電池として利用するセルとそれ以外のセルグループとの間にスペーサを配して間隔を置いているが、間隔は必ずしも必要でない。

30

## 【0041】

また、本発明で用いる炭素利用燃料電池は、特性が良ければシステムの保温用のほか、電力取り出し用としても利用できる。保温のみを行う場合には低い性能でも問題はなく、耐久性に問題がなければ低コストになるような電池構成でもよい。

## 【実施例】

## 【0042】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が実施例により限定されないことはもちろんである。本実施例は図3~4のように構成したS O F Cシステムを使用した例である。

40

## 【0043】

図3~4のとおり、S O F Cシステムとして、出力10kWのS O F Cスタックとオフガス燃焼部を断熱容器に収容している。S O F Cスタックの作動温度は750、S O F Cシステムからの放熱量は約1kWである。そして、昼間に16時間運転して、夜間8時間停止する。この場合、システム停止時に保温のために必要な熱量は $1 \times 10^3 \times 3600 \times 8 = 28.8 \times 10^3$  kJとなる。

## 【0044】

50

メタンの1モルの発熱量は890kJであるから、保温のためには約32モルのメタンが必要となる。一方、本SOFCシステムの場合には、前記式(1)から、メタン1モルに対して(メタンの)炭素及び2モルの水素が生成し、前記式(2)から、炭素の反応熱は393.0kJ、また、水素の発熱量は286kJとなり、保温のためにはメタンが約29モル必要となる。従って、従来システムに比して、燃料消費量の約1割を節減できる。この仕組みは、前記式(1)が吸熱反応である点にあり、SOFCシステム運転時の余剰熱を炭素に変えて蓄積しているからである。

【0045】

析出炭素のみを利用して保温を行うには、炭素の燃焼熱から73モル%のメタンが必要となる。73モルのメタンの熱分解反応により、146モルの水素が発生する。本例のように出力10kWのSOFCシステムの場合、運転時間16時間での発電総量は、補機損等はほぼ2割であるので、 $7.2 \times 10^5$  kJ [= (10 × 10<sup>3</sup> × 3600 × 16) / 0.8] となる。水素燃料の発電効率を50%HHVとすると、発電に必要な水素量は2517モル(=  $7.2 \times 10^5$  kJ)である。

10

【0046】

ここで、水素全量がメタンの改質から生じるとすると、必要な水素量は、約593モル [= (2517 - 146) / 4] となる。従って、ホットスタンバイ用の炭素析出に使用したメタン分も含めて666(= 593 + 73)モル/日のメタンが消費される。また、SOFC運転時に導入メタンの約11%を炭素析出させて停止時の保温用に使用すれば、停止時の保温熱が賄えることになる。

20

また、この間、還元性ガスが常時電池本体のアノード部分に流れるために、別途還元性ガスを供給する必要もない。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】従来のSOFCシステムのホットスタンバイ法(発電時)を説明する図

【図2】従来のSOFCシステムのホットスタンバイ法(ホットスタンバイ時)を説明する図

【図3】本発明におけるSOFCシステムに炭化水素の熱分解用触媒層を組み合わせたホットスタンバイ法(発電時)を説明する図

【図4】本発明におけるSOFCシステムに炭化水素の熱分解用触媒層を組み合わせたホットスタンバイ法(ホットスタンバイ時)を説明する図

30

【図5】本発明におけるSOFCシステムに炭素利用燃料電池を組み合わせたホットスタンバイ法(発電時)を説明する図

【図6】本発明におけるSOFCシステムに炭素利用燃料電池を組み合わせたホットスタンバイ法(ホットスタンバイ時)を説明する図

【図7】本発明で用いる炭素利用燃料電池の構成構成例を示す図

【図8】炭素利用燃料電池を利用するホットスタンバイ法及びシステムで、炭素利用燃料電池を断熱容器の中に配置する態様を示す図

【図9】炭素利用燃料電池を利用するホットスタンバイ法及びシステムで、通常の平板型SOFCスタックのうち燃料入口付近のセルを炭素利用燃料電池として利用する態様を示す図

40

【図10】先行公報に開示されている炭素利用燃料電池を示す図

【符号の説明】

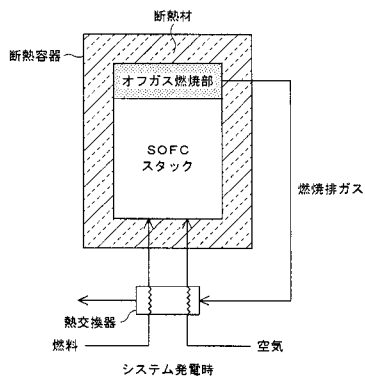
【0048】

- 21 熱分解用触媒層
- 22 燃料供給管
- 23 オフガス燃焼部からの燃焼排ガス排出管
- 24 燃焼排ガス再循環ライン
- V1 流量制御弁
- 25 炭素利用燃料電池

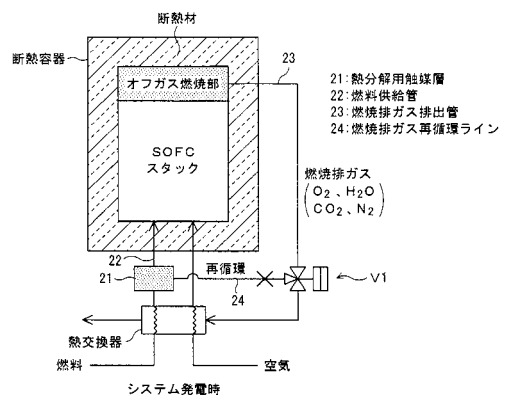
50

- 2 6 燃料供給管
- 2 7 空気供給管
- 2 8 電気ヒータ

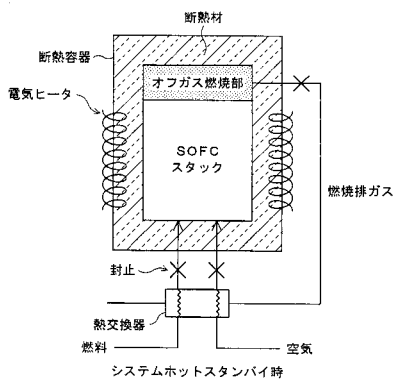
【 図 1 】



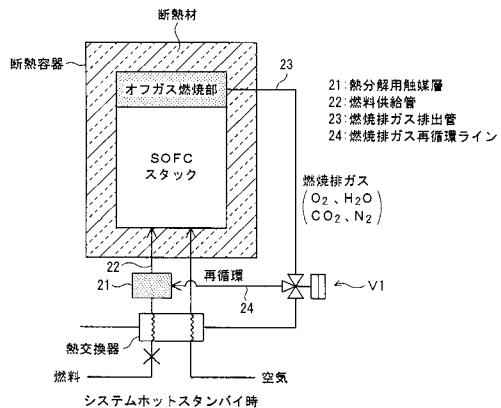
【 図 3 】



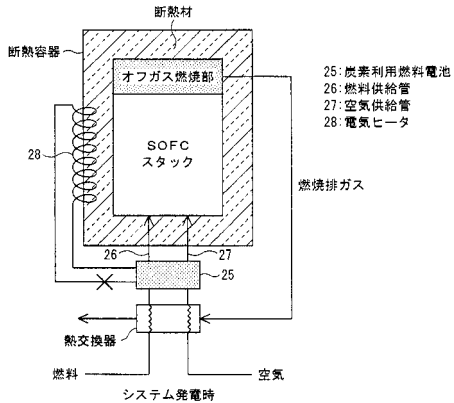
【 図 2 】



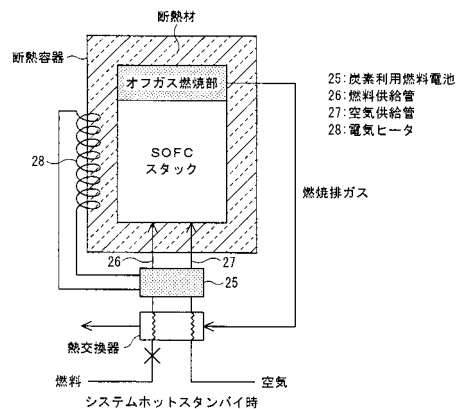
【 図 4 】



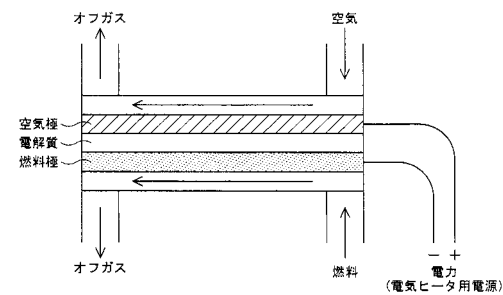
【 図 5 】



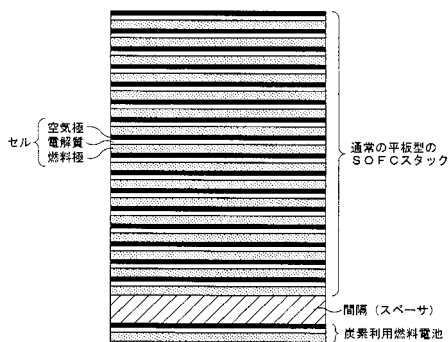
【 図 6 】



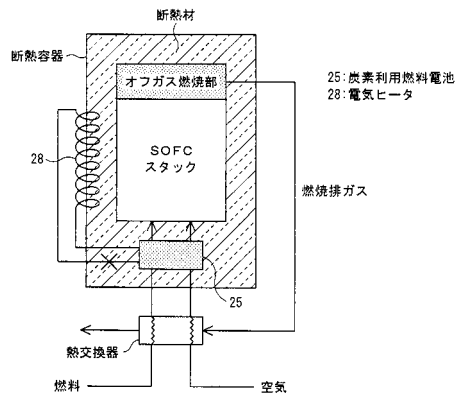
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



【 図 10 】

