

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5369656号  
(P5369656)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl. F I  
 CO1B 3/38 (2006.01) CO1B 3/38  
 HO1M 8/06 (2006.01) HO1M 8/06 G

請求項の数 9 (全 18 頁)

|           |                               |           |                             |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-313835 (P2008-313835)  | (73) 特許権者 | 000003997                   |
| (22) 出願日  | 平成20年12月10日 (2008.12.10)      |           | 日産自動車株式会社                   |
| (65) 公開番号 | 特開2010-138007 (P2010-138007A) |           | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地            |
| (43) 公開日  | 平成22年6月24日 (2010.6.24)        | (74) 代理人  | 100102141                   |
| 審査請求日     | 平成23年10月28日 (2011.10.28)      |           | 弁理士 的場 基憲                   |
|           |                               | (72) 発明者  | 飯尾 慎一                       |
|           |                               |           | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 |
|           |                               | (72) 発明者  | 和泉 隆夫                       |
|           |                               |           | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 |
|           |                               | (72) 発明者  | 岩切 保憲                       |
|           |                               |           | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関に付設され、燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部と、改質部で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜と、水素分離膜で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部を備えて、非平衡水素生成反応を行う水素生成装置であって、

改質部の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段を備え、

温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流すガス流路と、改質部の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路を備え、

さらに、温度ばらつき抑制手段が、加熱用ガスとして内燃機関の排気ガスを用い、排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器と、酸素検出器で検出した残留酸素量に応じてガス流路の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器を備えたことを特徴とする水素生成装置。

【請求項2】

燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部と、改質部で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜と、水素分離膜で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部を備えて、非平衡水素生成反応を行う水素生成装置であって、

改質部の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段を備え、

温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の

加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流すガス流路と、改質部の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路を備え、

さらに、温度ばらつき抑制手段が、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとし、ガス流路に燃料及び酸化剤を理論空燃比以上の混合比率で供給する空燃比調整器と、ガス流路からの排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器と、酸素検出器で検出した残留酸素量に応じてガス流路の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器を備えたことを特徴とする水素生成装置。

【請求項 3】

燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部と、改質部で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜と、水素分離膜で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部を備えて、非平衡水素生成反応を行う水素生成装置であって、

改質部の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段を備え、

温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路と、改質部の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流すガス流路と、加熱用ガスの流量を増減させるガス流量調整器を備えていることを特徴とする水素生成装置。

【請求項 4】

温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に対して直交方向に加熱用ガスを流すガス流路を備えていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

【請求項 5】

温度ばらつき抑制手段が、ガス流路の内部に多数の伝熱用フィンを備えると共に、ガス流路のガス流れ方向において伝熱用フィンの設置密度を異ならせたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

【請求項 6】

ガス流路の入口側の伝熱用フィンの設置密度よりも、出口側の伝熱用フィンの設置密度の方が大きいことを特徴とする請求項 5 に記載の水素生成装置。

【請求項 7】

温度ばらつき抑制手段が、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとし、ガス流路のガス流れ方向における複数箇所に燃焼触媒が配置してあることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

【請求項 8】

ガス流路のガス流れ方向に隣接する燃焼触媒において、ガス流路の入口側の燃焼触媒よりも、ガス流路の出口側の燃焼触媒の塗布量及び基金属担持量の少なくとも一方が大きいことを特徴とする請求項 7 に記載の水素生成装置。

【請求項 9】

温度ばらつき抑制手段が、ガス流路の出口側に電気的な加熱器を備えていることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水素生成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素分離膜を備えた水素生成装置に関し、例えば、内燃機関や燃料電池等の装置に対する水素供給源として用いられる水素生成装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年では、地球環境問題への関心の高まりから、燃料電池の利用が注目されている。燃料電池は、水素を燃料とし且つ酸素又は空気を酸化剤として電気化学的反応で発電するものであるが、自動車等への用途を考えた場合、燃料電池システム全体の容積をできる限り小さくすることが重要となる。このため、燃料は気体よりも液体であることが望ましく、その液体燃料から水素を抽出するための水素生成装置が必要である。また、自動車におい

10

20

30

40

50

ては、水素をエンジンや排気ガス処理に使用することで、燃費や排気を向上させる方法も考えられている。

【0003】

従来の水素生成装置としては、炭化水素化合物に対し、水蒸気改質、シフト反応及びCO酸化反応の多段工程を経て、水素リッチな燃料ガスを生成するものがあった（例えば、特許文献1参照）。この水素生成装置は、改質反応で生じた水素を分離膜により一旦分離し、残ったガスを用いてシフト反応を行うことで反応を促進させ、水素の生成効率や水素分圧の向上を実現したものである。

【特許文献1】特開2001-283890号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記したような従来の水素生成装置にあっては、吸熱反応を生じる水蒸気改質を行っていることから、改質器の入口から出口までの間において改質触媒の温度を維持することが難しく、水蒸気改質反応などが滞り、水素生成の効率向上が妨げられるという問題点があった。また、反応場の温度全体を高めて反応速度を確保しようとしても、改質器の信頼性の観点から改質器内の最高温度に上限が設けられ、改質器全体にわたる水素生成効率の確保に限界があるという問題点があり、これらの問題点を解決することが課題であった。

【0005】

本発明は、上記従来課題に着目して成されたもので、改質器内の上限温度以下の加熱であっても水素生成効率の向上を実現することができる水素生成装置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】

【0006】

本発明の水素生成装置は、内燃機関に付設され、燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部と、改質部で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜と、水素分離膜で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部を備えて、非平衡水素生成反応を行う水素生成装置であって、改質部の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段を備え、温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流すガス流路と、改質部の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路を備え、さらに、温度ばらつき抑制手段が、加熱用ガスとして内燃機関の排気ガスを用い、排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器と、酸素検出器で検出した残留酸素量に応じてガス流路の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器を備えた構成としており、上記構成をもって従来課題を解決するための手段としている。

また、本発明の水素生成装置は、燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部と、改質部で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜と、水素分離膜で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部を備えて、非平衡水素生成反応を行う水素生成装置であって、改質部の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段を備え、温度ばらつき抑制手段が、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、改質部の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流すガス流路と、改質部の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路を備え、さらに、温度ばらつき抑制手段が、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとし、ガス流路に燃料及び酸化剤を理論空燃比以上の混合比率で供給する空燃比調整器と、ガス流路からの排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器と、酸素検出器で検出した残留酸素量に応じてガス流路の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器を備えたことを特徴としている。

【0007】

なお、上記構成において、温度ばらつき抑制手段は、改質触媒全体の温度が概ね均等に

10

20

30

40

50

なるように同改質触媒を加熱する。したがって、温度ばらつき抑制手段は、改質触媒全体の温度を必ずしも均一にするのではなく、改質触媒の温度分布のばらつきを可及的に抑制するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水素生成装置によれば、改質部の燃料流れ方向全体にわたって改質反応熱が均等に確保され、改質器内の上限温度以下の加熱であっても水素生成効率を大幅に高めることができ、装置の小型化にも貢献することができる。また、装置の小型化に伴って車載が容易になり、内燃機関への水素供給が可能となって、ひいては燃費及び排気の向上を図ることができる。さらに、上記の水素生成装置は、排気ガスの残留酸素量に基づいて算出した量の燃料を追加供給することで、ガス流路の出口側で排気ガス（加熱用ガス）を完全燃焼させて加熱用ガスを昇温させ、これにより、改質部における改質触媒全体にわたって温度を均一化し、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

10

さらに、本発明の水素生成装置によれば、改質部の燃料流れ方向全体にわたって改質反応熱が均等に確保され、改質器内の上限温度以下の加熱であっても水素生成効率を大幅に高めることができ、装置の小型化にも貢献することができる。また、装置の小型化に伴って車載が容易になり、燃料電池自動車や内燃機関への水素供給が可能となって、ひいては燃費及び排気の向上を図ることができる。さらに、上記の水素生成装置は、空燃費調整器において燃料と酸化剤（空気）の供給比率を逆転させて、理論空燃比以下の供給比率のところに酸化剤の追加供給を行うことで、改質部における改質触媒全体にわたって温度を均一化し、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1～図3は、本発明の水素生成装置の参考例を説明する図である。

図1に示す水素生成装置A1は、円筒状のケーシングC内に、燃料を一定方向に流して改質触媒により同燃料を改質する改質部11と、改質部11で改質した改質ガスから水素ガスを分離抽出する水素分離膜12と、水素分離膜12で分離抽出した水素ガスを装置外部に流す透過部13を同心状に配置し、非平衡水素生成反応を行うものとなっている。そして、この水素生成装置A1は、中心線上に、改質部11の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段14を備えている。

30

【0010】

温度ばらつき抑制手段14は、改質部11に効率良く熱を伝えられる構造であることが望ましく、図2(a)に示すように、改質部11に隣接するガス流路15を備え、このガス流路15内において、燃料と酸化剤（空気）の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとする内部加熱方式を採用することができる。

【0011】

また、温度ばらつき抑制手段14は、図2(b)に示すように、改質部11に隣接するガス流路15を備え、外部の燃焼器16で燃料と酸化剤（空気）を混合燃焼させて、その燃焼ガスを加熱用ガスとしてガス流路15に供給する外部加熱方式を採用することもできる。

40

【0012】

さらに、温度ばらつき抑制手段14は、図2(c)に示すように、当該水素生成装置A1が内燃機関Eに付設したものである場合、改質部11に隣接するガス流路15を備え、内燃機関の排気ガスを加熱用ガスとしてガス流路15に供給する外部加熱方式を採用することもできる。

【0013】

さらに、ガス流路15内には燃焼触媒を設けることができる。燃焼触媒は、燃料や水素を燃焼して加熱用ガスを得ることができる触媒であり、例えば、白金及びパラジウム等の貴金属や、銅、コバルト及び鉄等の遷移金属をアルミナ、セリア、シリカ及びチタニア等の無機多孔体に担持したものである。なお、改質部11、透過部13及び温度ばらつき抑

50

制手段 14 のガス流路 15 には、ガスの流れの偏りを低減して熱交換率を高めるために、伝熱用フィン等を設けるのがより望ましい。

【0014】

改質部 11 の改質触媒は、例えば、燃料改質用触媒、脱水素反応用触媒、及び水性ガスシフト反応用触媒等である。具体的には、白金、ロジウム及びルテニウム等の貴金属や、銅、コバルト及び鉄等の遷移金属をアルミナ、セリア、シリカ及びチタニア等の無機多孔体に担持したものである。改質触媒の層は、ペレット状の触媒を充填したのもでも良い。また、触媒成分粉末を含むスラリーをスプレーやウォッシュコート法等により、改質部 11 内のフィン等に塗布すると好適である。

【0015】

燃料には、ガソリンなどの液体炭化水素、エタノールなどのアルコール、アルデヒド類、及び天然ガスなど、反応によって水素を生成可能な種々の炭化水素系燃料を用いることができる。なお、燃料が硫黄分を含有する場合には、脱硫器を設けて脱硫した燃料を用いると良い。

【0016】

水素分離膜 12 には、Pd 系合金、V、Nb 及び Zr 系合金の膜や、シリカ系及びゼオライト系の分子篩機能を利用した膜を使用することができる。水素分離膜 12 は、薄膜であるほど水素透過量が増すために薄膜化が進んでいる。本発明の水素生成装置 A1 でも薄膜化した水素分離膜 12 を用いることで、装置全体をより小型化することができると共に、Pd の使用量も抑えることができる。

【0017】

また、装置の小型化を図るには、平板状の水素分離膜 12 が必要である。平板状の水素分離膜 12 を製造するには、支持プレート上に水素分離膜 12 を形成する方法や、予め形成した水素分離膜 12 を支持プレートに載置して強度を確保する方法などがある。

【0018】

上記の支持プレートは、水素分離膜 12 を補強する機能に加えて、透過した水素の流れを妨げないようにする機能も必要であり、例えば、多孔質体から成るものを用いることができる。多孔質体は、セラミック製や金属製である。ただし、金属製の多孔質体を用いる場合には、水素分離膜 12 と合金を形成する可能性のある成分を含有していることがあるので、支持プレートの表面に水素分離膜 12 との合金化を阻止するための保護層を設ける必要がある。具体的には、金属製多孔質体の表面にアルミナやジルコニアなどの保護層を形成する。

【0019】

透過部 13 は、改質ガス中の水素を水素分離膜 12 を介して引き抜き、装置外部に流す部分である。

【0020】

ここで、図 3(a) は、水蒸気改質温度とメタン転化率との関係を示すグラフである。すなわち、メタンを水蒸気改質する場合、一般的には 800 ~ 900 程度の反応温度があれば、平衡上 100% 近くのメタンを水素と CO<sub>2</sub> に転化することができる。

【0021】

しかし、このような温度環境で改質装置を設計する場合、反応器自身や触媒、その他の構成部位に十分な信頼性を持たせるのは難しい。また、改質反応の面から見ても、日常的に 1000 に近い反応温度を作り出すのは容易ではない。さらに、500 ~ 600 程度の温度でもメタンの水蒸気改質は起きるが、一般的に転化率が 20% 程度に留まるため、メタンの副次生成を伴う改質反応における全体の水素収率を考えると、その値は概して高いものではない。

【0022】

これに対して、例えば、改質部 11 と水素透過部 13 と温度ばらつき抑制手段 14 を備えた水素生成装置 A1 を用いて、生成した水素を反応場から引き抜いて非平衡状態を作り出すと、転化率の低い温度域であっても改質反応を促進することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

また、例えば水蒸気改質のような吸熱反応を伴う改質反応が起こると、図 3 ( c ) 中に破線で示すように、改質部 1 1 の出口側で温度が低下し、改質効率も低下する。このため、改質部 1 1 の燃料流れ方向全体にわたって、反応に要する熱量を確保することが必要である。以上の点から、改質反応からメタン水蒸気改質に至る水素収率の高い改質反応プロセスと、改質装置設計との両立性を考えると、水素生成装置の入口から出口までの温度を改質触媒の温度とほぼ一定に保つことが重要である。

## 【 0 0 2 4 】

そこで、当該水素生成装置 A 1 では、改質部 1 1 と、水素分離膜 1 2 と、透過部 1 3 を備えて、非平衡水素生成反応を行うと共に、温度ばらつき抑制手段 1 4 により、改質部 1 1 の燃料流れ方向において改質触媒全体を均等に加熱する。これにより、改質部 1 1 の改質触媒の温度を低くしても、メタンの転化率が向上し、図 3 ( b ) に示すように、水素生成量が增大してメタンの生成量が減少することとなる。

## 【 0 0 2 5 】

## ( 参考例 1 )

図 1 に示す水素生成装置 A 1 において、改質部 1 1 に改質触媒として R h / A l 2 O 3 を使用し、改質触媒の温度を 5 4 0 ~ 5 8 0 に保った。改質部 1 1 にはエタノール及び水蒸気を S / C = 2 になるように供給し、温度ばらつき抑制手段 1 4 のガス流路 1 5 部には、改質部 1 1 の温度が上記の温度になるように加熱用ガスを供給した。改質部 1 1 と透過部 1 3 の間に水素分離膜 1 2 を設け、改質部 1 1 と透過部 1 3 の水素分圧差が 0 . 9 M P a になるように調整した。これにより、大量の水素を効果的に生成することができた。

## 【 0 0 2 6 】

## ( 比較例 1 )

改質部と水素分離膜と透過部を備えた水素生成装置において、改質部の改質触媒の温度を 4 5 0 ~ 5 9 0 に保ち、改質部における水蒸気改質反応、及び水素分離膜による水素引き抜きを実施した。その結果、比較例 1 の水素生成装置は、参考例の水素生成装置 A 1 の水素生成量に対して、その 7 5 % に相当する水素透過量しか得られなかった。

## 【 0 0 2 7 】

図 4 は、本発明の水素生成装置の他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

## 【 0 0 2 8 】

図 4 ( a ) は水素生成装置 A 2 の改質部 1 1 の部分の水平断面図である。したがって、図示の水素生成装置 A 2 は、紙面に垂直な方向に改質部 1 1 、水素分離膜及び透過部を層状を備えている。この水素生成装置 A 2 は、燃料を一定方向 ( 図中で右方向 ) に流す平行な二本の改質部 1 1 を備えると共に、改質部 1 1 の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段 1 4 を備えている。

## 【 0 0 2 9 】

温度ばらつき抑制手段 1 4 は、先に図 2 を用いて説明したように、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、この参考例では、改質部 1 1 の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用ガスを流す三本のガス流路 1 5 を備えている。これらのガス流路 1 5 は、両改質部 1 1 の間及び両側に配置してある。

## 【 0 0 3 0 】

ここで、上記の水素生成装置 A 2 において、仮に、改質部 1 1 の燃料と加熱用ガスを同方向に流すと、改質部 1 1 での改質反応が吸熱反応であるため、図 4 ( c ) 中の破線で示すように、改質部 1 1 の出口側で温度が低下し、改質効率も低下する。

## 【 0 0 3 1 】

そこで、水素生成装置 A 2 は、改質部 1 1 の燃料流れ方向に対して各ガス流路 1 5 の加熱用ガスを逆方向に流すことで、図 4 ( c ) 中に実線で示すように、改質部 1 1 のピーク温度を出口側にシフトさせることができる。これにより、水素生成装置 A 2 は、改質触媒

10

20

30

40

50

の入口側の反応温度を保ちつつ出口側の反応温度も確保し、改質触媒全体の温度を概ね均等化し、図4(b)に示すように、水素生成量が増大してメタンの生成量が減少することとなる。

【0032】

図5は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

【0033】

図5(a)に示す水素生成装置A3は、改質部11、水素分離膜12、透過部13及び温度ばらつき抑制手段14を備えている。この参考例態の温度ばらつき抑制手段14は、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部11の改質触媒の加熱源とし、改質部11の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流すガス流路15と、加熱用ガスの流量を増減させるガス流量調整器17を備えている。

10

【0034】

ここで、ガス流量調整器17は、外部で発生させた加熱用ガスをガス流路15に供給する外部加熱方式(図2b、c参照)である場合には、その加熱用ガスの流量を増減させることとなり、内部で燃料と酸化剤を混合燃焼させて、その燃焼ガスを加熱用ガスとしてガス流路15に供給する内部加熱方式(図2a参照)である場合には、燃料及び酸化剤の流量を増減させることで燃焼ガス(加熱用ガス)の流量を増減させる。

【0035】

上記の水素生成装置A3では、加熱用ガスの流量を増大させるとガス流路15における加熱用ガスの流速も増大し、図5(c)に示すように、これに伴ってガス流路15の出口側で温度が上昇する。これにより、水素生成装置A3では、図5(b)に示すように、加熱用ガスにより加熱される改質部11のピーク温度が出口側にシフトし、改質部11における改質触媒の出口側の部分を昇温させることができ、その結果、改質効率が向上して水素生成量も増大する。

20

【0036】

また、上記の水素生成装置A3は、例えば、改質部11の出口側に排気温度を検出する温度センサ18を設け、この温度センサ18の検出値に基づいてガス流量調整器17を制御することで、改質部11の自動的な温度調整が可能となる。

【0037】

すなわち、水素生成装置A3は、図5(d)に示すように、ステップS1において、温度センサ18の検出値が所定値以下になって昇温指示信号を受信すると、ステップS2において、加熱用ガスの流量が増大するようにガス流量調整器17を駆動する。これにより、改質部11の排気温度も上昇する。そして、ステップS3において、温度センサ18の検出値が所定値以上になったか否か(昇温完了信号を受信したか否か)を判定し、所定値以上ではない場合(No)にはステップS2に戻り、所定値以上になった場合(Yes)には制御を終了する。

30

【0038】

図6及び図7は、本発明の水素生成装置の実施形態を説明する図であり、図8は、さらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

40

【0039】

図6は水素生成装置A4の改質部11の部分の水平断面図である。したがって、図示の水素生成装置A4は、紙面に垂直な方向に改質部11、水素分離膜及び透過部を層状を備えている。この水素生成装置A2は、燃料を一定方向(図中で右方向)に流す平行な二本の改質部11を備えると共に、改質部11の燃料流れ方向における改質触媒の温度ばらつき抑制手段14を備えている。

【0040】

温度ばらつき抑制手段14は、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、この実施形態では、改質部11の燃料流れ方向に対して逆方向に加熱用

50

ガスを流す中央のガス流路 15 A と、改質部 11 の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流す両側のガス流路 15 B , 15 B を備えている。

【 0041 】

また、図 7 は水素生成装置 A 5 の温度ばらつき抑制手段 14 の部分の水平断面図である。したがって、図示の水素生成装置 A 5 は、紙面に垂直な方向において、温度ばらつき抑制手段 14 に重合する改質部や、水素分離膜及び透過部を層状を備えている。

【 0042 】

温度ばらつき抑制手段 14 は、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、この実施形態では、図中に太い矢印で示す改質部の燃料流れ方向に対して、逆方向に加熱用ガスを流す二本のガス流路 15 A と、改質部 11 の燃料流れ方向に沿う方向に加熱用ガスを流す二本のガス流路 15 B を備えている。各ガス流路 15 A , 15 B は、隣接する流路同士の加熱用ガスの流れ方向が互いに逆方向になるように配置してある。

10

【 0043 】

図 8 は水素生成装置 A 6 の温度ばらつき抑制手段 14 の部分の水平断面図である。したがって、図示の水素生成装置 A 6 は、紙面に垂直な方向において、温度ばらつき抑制手段 14 に重合する改質部や、水素分離膜及び透過部を層状を備えている。

【 0044 】

温度ばらつき抑制手段 14 は、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを改質部の改質触媒の加熱源とし、この参考例では、図中に太い矢印で示す改質部の燃料流れ方向に対して、直交方向に加熱用ガスを流す四本のガス流路 15 を備えている。各ガス流路 15 は、隣接する流路同士の加熱用ガスの流れ方向が互いに逆方向になるように配置してある。

20

【 0045 】

上記の三例の水素生成装置 A 4 ~ A 6 は、いずれも温度ばらつき抑制手段 14 により改質部 11 の燃料流れ方向全体にわたって改質触媒を均等に加熱することができ、これにより、先の各参考例と同様に、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【 0046 】

図 9 は、本発明の水素生成装置のさらに他の実施形態を説明する図である。なお、先の参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

30

【 0047 】

図 9 ( a ) に示す水素生成装置 A 7 は、内燃機関 E に付設する装置であって、先の参考例及び実施形態と同様に、改質部、水素分離膜、透過部及び温度ばらつき抑制手段 14 を備えている。この実施形態の温度ばらつき抑制手段 14 は、加熱用ガスとして内燃機関 E の排気ガスを用いる外部加熱方式であって、排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器 19 と、酸素検出器 19 で検出した残留酸素量に応じてガス流路 15 の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器 20 を備えている。酸素検出器 19 には、酸素センサや空燃比センサ等を用いることができる。

【 0048 】

また、水素生成装置 A 7 は、改質部に対して燃料及び酸化剤を供給する燃料供給器 21 及び水蒸気供給器 22 と、温度ばらつき抑制手段 14 のガス流路 15 に対して内燃機関 E の排気ガスの流量を増減する調整供給するガス流量調整器 23 と、酸素検出器 19 の検出値に基づいて燃料追加供給器 20 やガス量調整器 23 を制御する制御器 24 を備えている。先の燃料追加供給器 20 には、改質部に燃料を供給する燃料供給器 21 から燃料が供給される。

40

【 0049 】

上記の水素生成装置 A 7 は、内燃機関 E がリーン燃焼することにより、その排気ガス ( 加熱用ガス ) に残留酸素が含まれているので、図 9 ( c ) に示すように、排気ガスの残留酸素量に基づいて燃料の追加供給量を算出する。そして、ガス流路 15 の途中から、算出した量の燃料を追加供給することで、ガス流路 15 の出口側で排気ガス ( 加熱用ガス ) を

50



完全燃焼させて加熱用ガスを昇温させる。これにより、図 9 ( b ) に示すように、改質部 1 1 における改質触媒全体にわたって温度が均一化され、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【 0 0 5 0 】

また、水素生成装置 A 7 は、改質部の自動的な温度調整が可能となる。すなわち、水素生成装置 A 7 は、図 9 ( d ) に示すように、ステップ S 1 1 において、酸素検出器 1 9 の検出値が所定値以上になって昇温指示信号を受信すると、ステップ S 1 2 において、燃料の追加供給量を算出し、ステップ S 1 3 において、燃料追加供給器 2 0 によりガス流路 1 5 の途中から燃料を追加供給する。そして、ステップ S 1 4 において、酸素検出器 1 9 の検出値が所定値以下になったか否か（昇温完了信号を受信したか否か）を判定し、所定値以下ではない場合（No）には、排気ガス中の残留酸素量が充分にあるのでステップ S 1 3 に戻り、所定値以下になった場合（Yes）には、排気ガス中の残留酸素量が不足しているため制御を終了する。

10

【 0 0 5 1 】

なお、水素生成装置 A 7 は、残留酸素量が不足していると判断した場合でも、先の図 5 に示す参考例と同様にガス流量調整器 2 3 を備えているので、温度ばらつき抑制手段 1 4 のガス流路 1 5 に対する排気ガス（加熱用ガス）の流量を増減させることによっても改質部の改質触媒全体にわたって温度の均等化を図ることができる。

【 0 0 5 2 】

図 1 0 は、本発明の水素生成装置のさらに他の実施形態を説明する図である。なお、先の実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

20

【 0 0 5 3 】

図 1 0 ( a ) に示す水素生成装置 A 8 は、先の実施形態と同様に、改質部、水素分離膜、透過部及び温度ばらつき抑制手段 1 4 を備えている。この実施形態の温度ばらつき抑制手段 1 4 は、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとした内部加熱方式であって、ガス流路 1 5 に燃料及び酸化剤を理論空燃比以上の混合比率で供給する空燃比調整器 2 5 と、ガス流路 1 5 からの排気ガス中の残留酸素量を検出する酸素検出器（図 9 の符号 1 9 参照）と、酸素検出器（1 9）で検出した残留酸素量に応じてガス流路 1 5 の途中から燃料を追加供給する燃料追加供給器 2 0 を備えている。

【 0 0 5 4 】

また、水素生成装置 A 8 は、改質部に対して燃料及び酸化剤を供給する燃料供給器 2 1 及び水蒸気供給器 2 2 を備えており、燃料供給器 2 1 から空燃比調整器 2 5 を経てガス流路 1 5 に燃料を供給する。

30

【 0 0 5 5 】

上記の水素生成装置 A 8 は、温度ばらつき抑制手段 1 4 のガス流路 1 5 に燃料を供給する段階で、空燃比調整器 2 5 によって燃料及び酸化剤（空気）を理論空燃比以上に設定しておき、酸素検出器（1 9）によってガス流路 1 5 からの排気ガス中の残留酸素量を検出し、図 1 0 ( c ) に示すように、ガス流路 1 5 の出口側で理論空燃比付近になるように、燃料追加供給器 2 0 によってガス流路 1 5 の途中から燃料を追加供給する。このような制御は、先の図 9 ( d ) に示すフローチャートと同様の工程で自動的に行うことができる。

40

【 0 0 5 6 】

これにより、水素生成装置 A 8 は、図 1 0 ( b ) に示すように、改質部における改質触媒全体にわたって温度が均一化され、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【 0 0 5 7 】

また、上記の水素生成装置 A 8 は、空燃比調整器 2 5 において燃料と酸化剤（空気）の供給比率を逆転させて、理論空燃比以下の供給比率のところへ酸化剤の追加供給を行って同様の効果を得ることができる。

【 0 0 5 8 】

図 1 1 は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の

50

参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

【0059】

図11(a)は水素生成装置A9の温度ばらつき抑制手段14の部分の水平断面図である。この参考例の温度ばらつき抑制手段14は、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとした内部加熱方式であって、ガス流路15の内部に多数の伝熱用フィン26を備えると共に、ガス流路15のガス流れ方向において伝熱用フィン26の設置密度を異ならせている。より具体的には、ガス流路15の入口側の伝熱用フィン26の設置密度よりも、出口側の伝熱用フィン26の設置密度の方が大きくなっている。つまり、ガス流路15の前半の伝熱用フィン26の数よりも、後半の伝熱用フィン26の数が多くなっている。

10

【0060】

上記の水素生成装置A9は、入口側の伝熱用フィン26の設置密度よりも、出口側の伝熱用フィン26の設置密度を大きくすることで、ガス流路15の後半における流路内面積が増大されて熱伝導率も高くなり、図11(c)に示すように、ガス流路15の出口側で燃料転化率も向上する。これにより、水素生成装置A9は、図11(b)に示すように、改質部における改質触媒全体にわたって温度が均一化され、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【0061】

図12は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

20

【0062】

図12(a)は水素生成装置A10の温度ばらつき抑制手段14の部分の水平断面図である。この参考例の温度ばらつき抑制手段14は、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとした内部加熱方式であって、ガス流路15のガス流れ方向における複数箇所(図示例では二箇所)に燃焼触媒27が配置してある。

【0063】

上記の水素生成装置A10は、温度ばらつき抑制手段14が燃料と酸化剤を用いる内部加熱方式であるから、燃焼触媒27を使用することで低温燃焼させることができる。この場合には、燃焼触媒27で主に酸化反応を起こすので、上述の如く複数箇所に燃焼触媒27を配置することで、図12(c)に示すように、ガス流路15の出口側で燃料転化率も向上する。

30

【0064】

これにより、水素生成装置A10は、ガス流路15の熱を分散させることができ、図12(b)に示すように、改質部における改質触媒全体にわたって温度を均一化することができ、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【0065】

図13は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

【0066】

図13(a)は水素生成装置A11の温度ばらつき抑制手段14の部分の水平断面図である。この参考例の温度ばらつき抑制手段14は、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとした内部加熱方式であって、ガス流路15のガス流れ方向に複数(図示例は二つ)の燃焼触媒27A, 27Bが配置してある。

40

【0067】

そして、温度ばらつき抑制手段14は、ガス流路15のガス流れ方向に隣接する燃焼触媒27A, 27Bにおいて、ガス流路15の入口側の燃焼触媒27Aよりも、ガス流路15の出口側の燃焼触媒27Bの塗布量及び基金属担持量の少なくとも一方を大きくしている。

【0068】

上記の水素生成装置A11は、ガス流路15の後半で燃料の転化率が100%となるよ

50

うに燃焼触媒 27A, 27B を分けることで、図 13(c) に示すように、ガス流路 15 での熱の発生が二段になり、改質部への伝達する熱の偏りを防いで、改質部の改質触媒の後半部分の温度を確保することができる。

【0069】

これにより、水素生成装置 A11 は、ガス流路 15 の熱を分散させることができ、図 13(b) に示すように、改質部における改質触媒全体にわたって温度を均一化することができ、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる

【0070】

図 14 は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

10

【0071】

図示の水素生成装置 A12 における温度ばらつき抑制手段 14 は、燃料と酸化剤の混合燃焼による燃焼ガスを加熱用ガスとした内部加熱方式であって、ガス流路 15 の出口側に電氣的な加熱器（ヒーター）28 を備えている。

【0072】

上記の水素生成装置 A12 は、ガス流路 15 に供給する燃料及び酸化剤（空気）の混合燃焼熱のみでは、改質部の温度を入口から出口までほぼ均等に保てない場合に、ガス流路 15 の後半で加熱器 28 により加熱用ガスを昇温させる。これにより、水素生成装置 A12 は、改質部における改質触媒全体にわたって温度を均一化することができ、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる

20

【0073】

図 15 は、本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する図である。なお、先の参考例及び実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

【0074】

図 15(a) に示す水素生成装置 A13 は、先の各参考例と同様に、改質部 11、水素分離膜 12、透過部 13 及び温度ばらつき抑制手段 14 を備えている。この実施形態の温度ばらつき抑制手段 14 は、外部又は内部で発生させた加熱用ガスを流すガス流路 15 を備えると共に、改質部 11 の入口温度を検出する入口温度検出器 29A と、改質部 11 の出口温度を検出する出口温度検出器 29D と、改質部 11 の改質触媒の複数箇所の温度を検出する触媒温度検出器 29B, 29C と、制御器 30 を備えている。

30

【0075】

そして、制御器 30 は、出口温度検出器 29D で検出した改質部 11 の出口温度が、各温度検出器 29A ~ 29D の検出値に基づく改質触媒の平均温度及びその標準偏差の三倍値に満たない場合に、改質部 11 の改質触媒に対する加熱を行うものとなっている。

【0076】

この改質触媒に対する加熱とは、例えば、図 5 に示す参考例における加熱用ガスの流量の増減、図 9 及び図 10 に示す実施形態におけるガス流路 15 への燃料の追加供給、図 14 に示す参考例における加熱器 28 の作動などの制御である。

【0077】

上記の水素生成装置 A13 は、図 15(b) に示すように、ステップ S21 において、各温度検出器 29A ~ 29D からの検出値に基づいて改質部 11 の改質触媒の平均温度及びその標準偏差を算出し、ステップ S22 において、出口温度検出器 29D による改質部 11 の出口温度が、改質触媒の平均温度及びその標準偏差の三倍値以上であるか否かを判定する。なお、標準偏差の三倍値としたのは、水素の収率が上がる変曲点を実験的に三倍値周辺にあるからである。

40

【0078】

そして、水素生成装置 A13 は、ステップ S22 において、改質部 11 の出口温度が改質触媒の平均温度及びその標準偏差の三倍値以上である場合（Yes）には、ステップ S23 において、温度ばらつき抑制手段 14 に対する昇温指示信号を解除して制御を終了する。また、ステップ S22 において、改質部 11 の出口温度が改質触媒の平均温度及びそ

50

の標準偏差の三倍値に満たない場合（No）には、ステップS24において、温度ばらつき抑制手段14に対する昇温指示信号を発信し、ステップS25において温度制御を実施する。

【0079】

すなわち、加熱用ガスの流量の増加、ガス流路15への燃料の追加供給、加熱器28の作動などを行って、改質部11の改質触媒全体の温度を均等化し、これにより、改質効率を向上させて水素生成量を増大させることができる。

【0080】

上記の水素生成装置A13では、炭化水素若しくはアルコールを水蒸気改質する場合、使用する改質触媒にもよるが、概ね400以上の改質温度が必要である。この改質温度以上であれば、改質燃料は、分解や脱水素、シフト反応、水蒸気改質等を起こし、メタンやCOなど分子量の軽いものに順次分解・改質される。

【0081】

また、非平衡水素生成反応を起こしている場合では、改質触媒の平均温度を前述の400以上に保っていれば、改質反応により複成されたメタンやCOもメタン水蒸気改質やCOの水生ガスシフト反応を起こし、より高い水素生成効率を得ることができる。したがって、当該水素生成装置は、改質部11の出口温度を400～600程度に保つことにより、非平衡水素生成反応から高効率な水素生成を実現することができる。

【0082】

なお、本発明の水素生成装置は、その構成が上記各実施形態に限定されるものではなく、各実施形態及び各参考例の温度ばらつき抑制手段の具体的構成を適宜組み合わせることも可能であって、本発明の要旨を逸脱しない範囲で構成の細部を変更することができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の水素生成装置の参考例を説明する断面図である。

【図2】内部加熱方式の温度ばらつき抑制手段を説明する断面図（a）、外部加熱方式の温度ばらつき抑制手段を説明する各々断面図（b）（c）である。

【図3】水蒸気改質温度とメタンの転化率との関係を示すグラフ（a）、改質部における物質の生成量を示すグラフ（b）、及び改質部における温度を示すグラフ（c）である。

【図4】本発明の水素生成装置の他の参考例を説明する水平断面図（a）、改質部における物質の生成量を示すグラフ（b）、及び改質部における温度を示すグラフ（c）である。

【図5】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する断面図（a）、改質部における温度を示すグラフ（b）、加熱用ガスの流速とガス流路の温度を示すグラフ（c）、及び制御工程を説明するフローチャート（d）である。

【図6】本発明の水素生成装置の一実施形態を説明する水平断面図である。

【図7】本発明の水素生成装置の他の実施形態を説明する水平断面図である。

【図8】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する水平断面図である。

【図9】本発明の水素生成装置のさらに他の実施形態を説明するブロック図（a）、改質部における温度を示すグラフ（b）、ガス流路に対する燃料の供給量を示すグラフ（c）、及び制御工程を説明するフローチャート（d）である。

【図10】本発明の水素生成装置のさらに他の実施形態を説明するブロック図（a）、改質部における温度を示すグラフ（b）、及びガス流路に対する空燃比を示すグラフ（c）である。

【図11】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する水平断面図（a）、改質部における温度を示すグラフ（b）、及びガス流路に対する燃料転化率を示すグラフ（c）である。

【図12】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する水平断面図（a）、改質部における温度を示すグラフ（b）、及びガス流路に対する燃料転化率を示すグラフ（c）である。

10

20

30

40

50

【図13】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する水平断面図(a)、改質部における温度を示すグラフ(b)、及びガス流路に対する燃料転化率を示すグラフ(c)である。

【図14】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する水平断面図である。

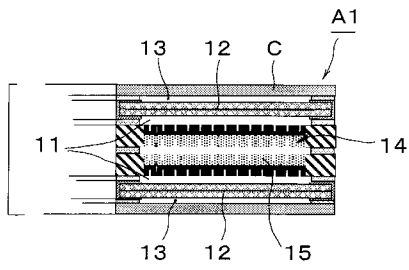
【図15】本発明の水素生成装置のさらに他の参考例を説明する断面図(a)、及び制御工程を説明するフローチャート(b)である。

【符号の説明】

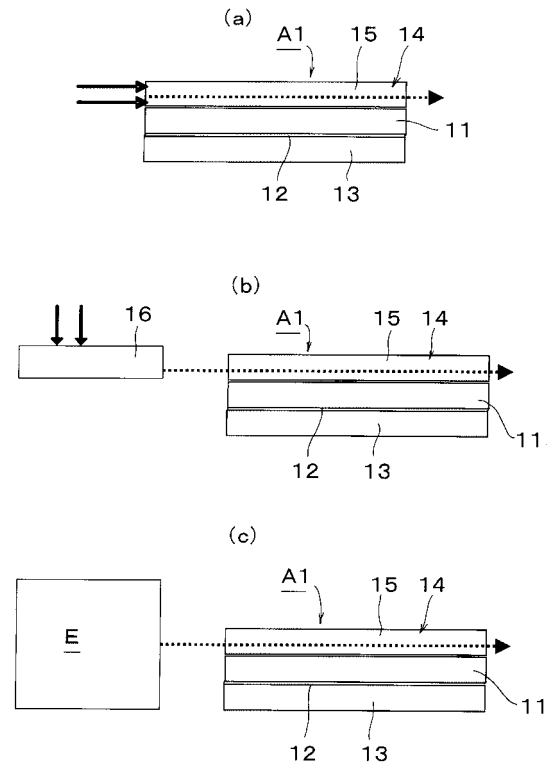
【0084】

|          |            |    |
|----------|------------|----|
| A1 ~ A13 | 水素生成装置     |    |
| E        | 内燃機関       | 10 |
| 11       | 改質部        |    |
| 12       | 水素分離膜      |    |
| 13       | 透過部        |    |
| 14       | 温度ばらつき抑制手段 |    |
| 15       | ガス流路       |    |
| 15A      | ガス流路       |    |
| 15B      | ガス流路       |    |
| 17       | ガス流量調整器    |    |
| 19       | 酸素検出器      |    |
| 20       | 燃料追加供給器    | 20 |
| 23       | ガス流量調整器    |    |
| 24       | 制御器        |    |
| 25       | 空燃比調整器     |    |
| 26       | 伝熱用フィン     |    |
| 27       | 燃焼触媒       |    |
| 27A      | 燃焼触媒       |    |
| 27B      | 燃焼触媒       |    |
| 28       | 加熱器        |    |
| 29A      | 入口温度検出器    |    |
| 29B      | 触媒温度検出器    | 30 |
| 29C      | 触媒温度検出器    |    |
| 29D      | 出口温度検出器    |    |

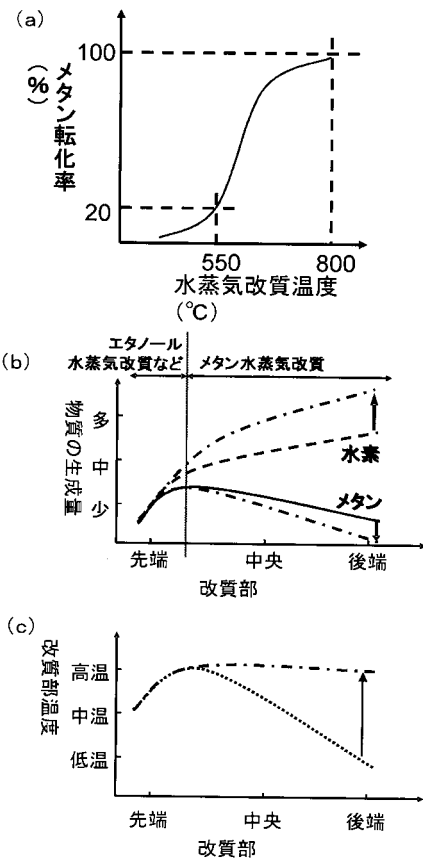
【図1】



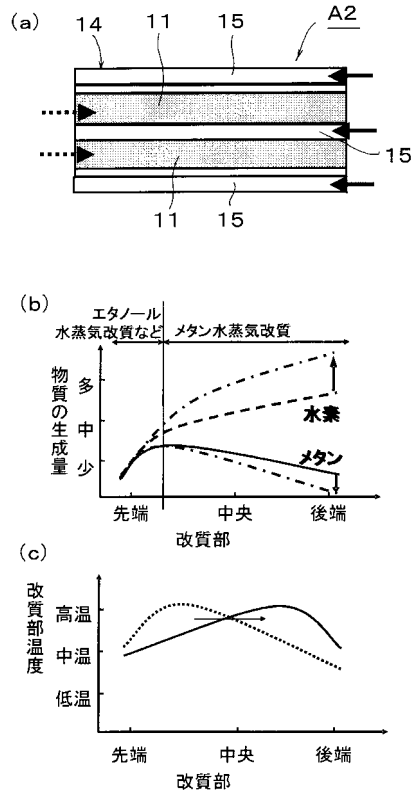
【図2】



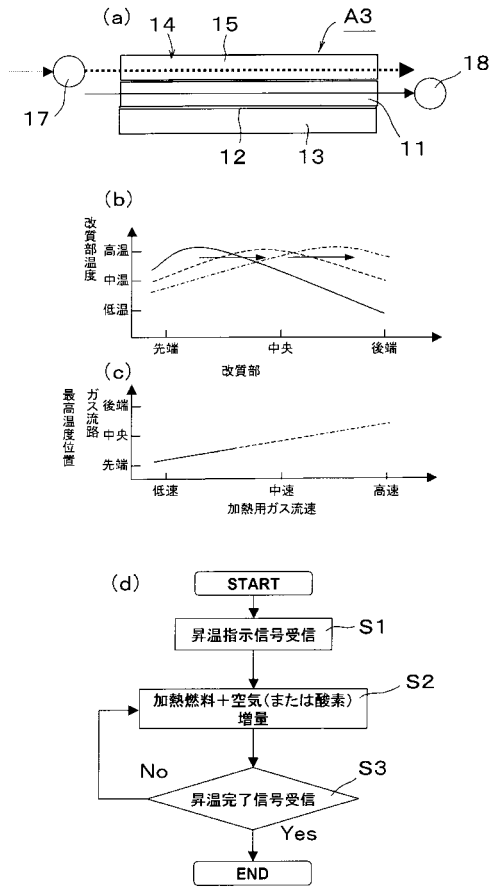
【図3】



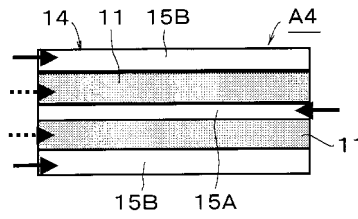
【図4】



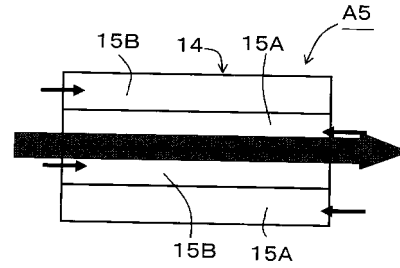
【図5】



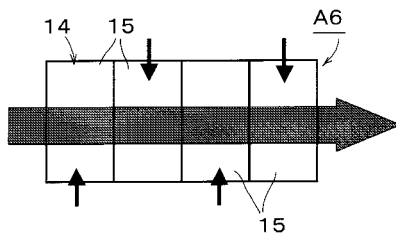
【図6】



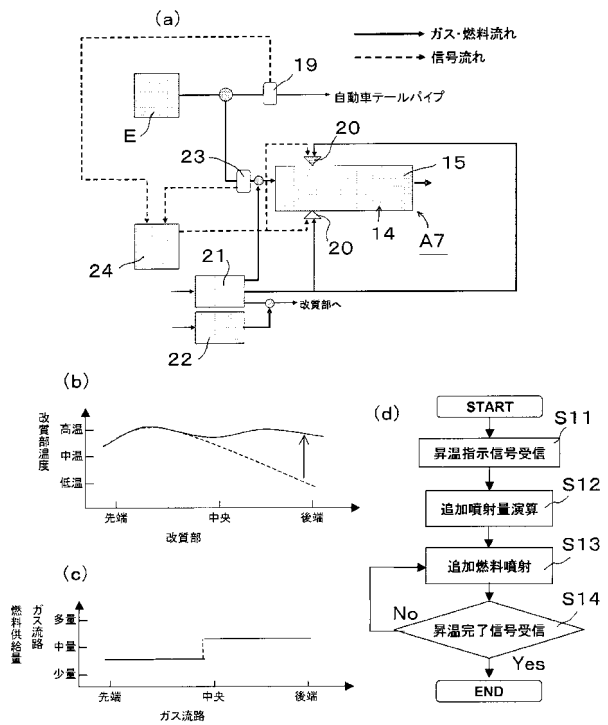
【図7】



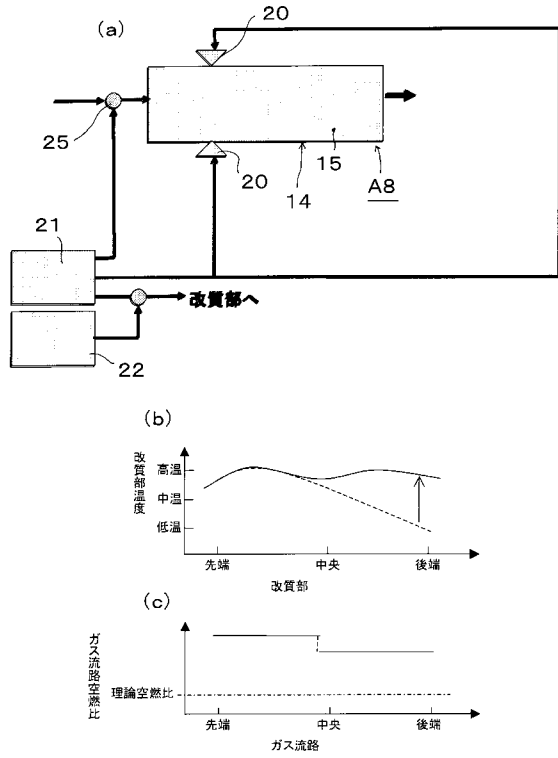
【図8】



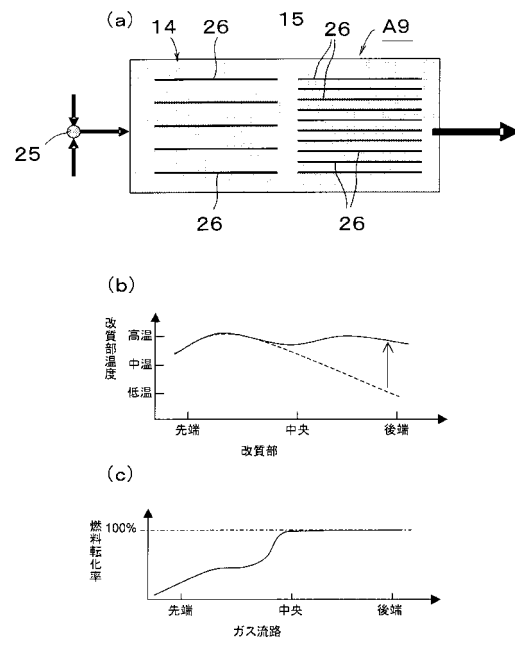
【図9】



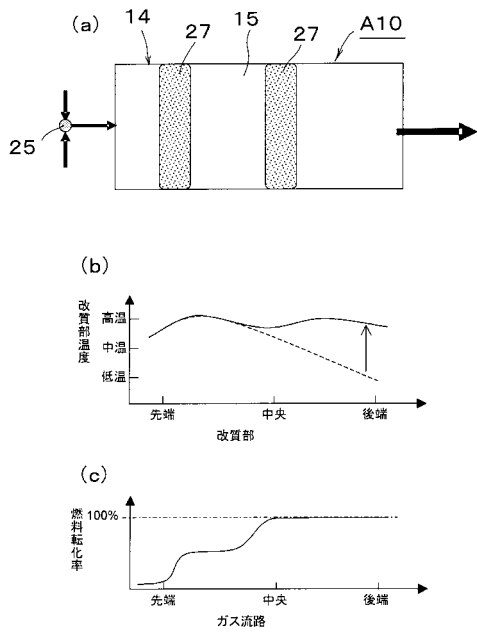
【図10】



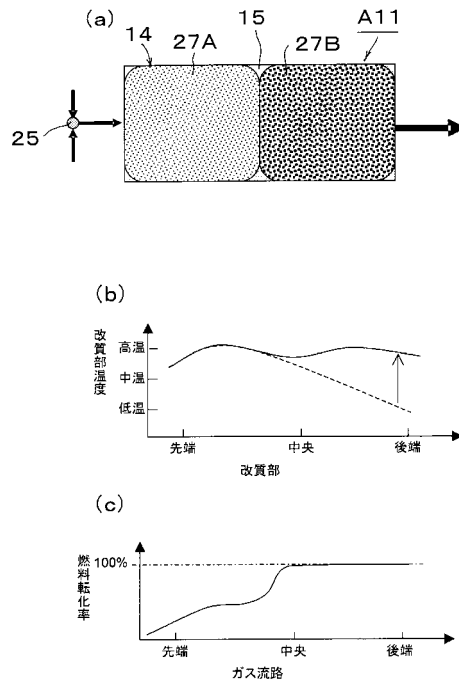
【図11】



【図12】

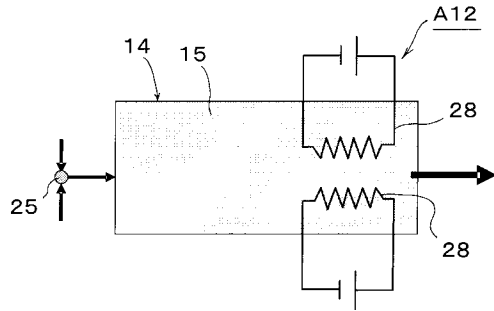


【図13】

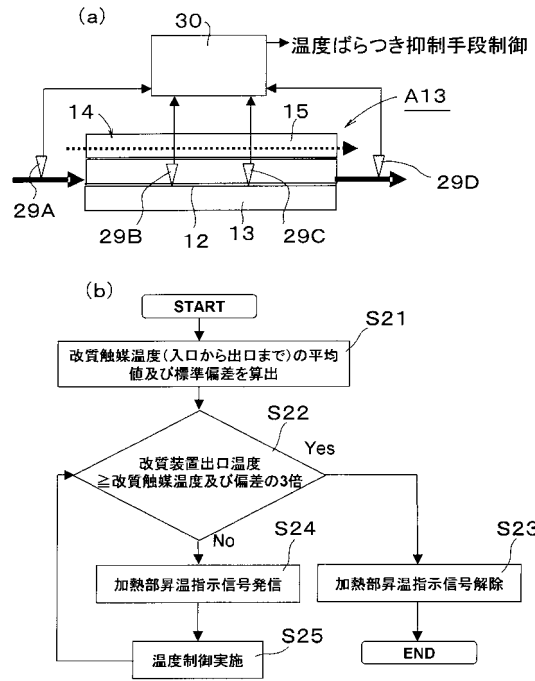




【図14】



【図15】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 星野 真樹  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 大和 利春  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2004-292265(JP,A)  
特開2005-298260(JP,A)  
特開2005-214013(JP,A)  
特開2006-001816(JP,A)  
特表2002-511383(JP,A)  
特開2002-143675(JP,A)  
特開2001-283890(JP,A)  
特開2004-060910(JP,A)  
特開2004-234999(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B3/00-6/34  
H01M8/06