



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 10 555 T2** 2005.05.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 036 757 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 10 555.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 302 007.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C01B 3/58**

**C01B 3/48, H01M 8/06, B01J 8/04,**

**B01J 8/00**

(30) Unionspriorität:

**6895599            15.03.1999    JP**

**8107699            25.03.1999    JP**

**11278799          20.04.1999    JP**

(73) Patentinhaber:

**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,  
Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**JUNG HML, 80799 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Taguchi, Kiyoshi, Moriguchi-shi, Osaka 570-0008,  
JP; Tomizawa, Takeshi, Ikoma-shi, Nara 630-0123,  
JP; Ukai, Kunihiro, Ikoma-shi, Nara 630-0213, JP;  
Shono, Toshiyuki, Kyoto, JP; Kitagawa, Kouichiro,  
Kadoma-shi, Osaka 571-0064, JP**

(54) Bezeichnung: **Wasserstoffgenerator**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung, die Kohlenwasserstoffbrennstoff oder dergleichen und Wasser als Rohstoffe nutzt und durch Dampfreformierung des Brennstoffs Wasserstoffgas erzeugt.

**[0002]** Zum Erzeugen von Wasserstoff existieren Verfahren zum Dampfreformieren von Brennstoffen. In diesen Verfahren werden Brennstoffe, wie etwa natürliches Gas, Kohlenwasserstoffe, wie etwa LPG, Alkohol, wie etwa Methanol, Naphtha u. dgl., sowie Wasser als Rohstoffe verwendet und die Brennstoffe werden einer Dampfreformierungsreaktion in einem Reformierungsteil bzw. Reaktor unterworfen, der mit einem Reformierungskatalysator zur Erzeugung von Wasserstoff versehen ist.

**[0003]** Außerdem ist ein Verdrängungsteil herkömmlicherweise vorgesehen, um Wasser und Kohlenmonoxid zu verdrängen, weil Kohlenmonoxid als Nebenprodukt in der vorstehend genannten Dampfreformierungsreaktion erzeugt wird.

**[0004]** Wenn ein Dampfreformierungsverfahren zum Zuführen von Wasserstoff zu Brennstoffzellen, insbesondere zu einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle verwendet wird, ist ein Reinigungsteil unter Verwendung eines Kohlenmonoxidoxidationsverfahrens, eines Methanisierungsverfahrens o. dgl. für zusätzliche Entfernung von Kohlenmonoxid in verdrängtem Gas vorgesehen, das durch ein Verdrängungsteil geleitet wird. Das vorstehend erläuterte Reformierungsteil, Verdrängungsteil und Reinigungsteil sind mit Katalysatoren entsprechend jeweiligen Reaktionen versehen und die Reaktionstemperaturen unterscheiden sich abhängig von den Katalysatoren. Es besteht deshalb ein Bedarf an Wärmereaktionskatalysatoren für jeweilige Reaktionstemperaturen zur stabilen Erzeugung von Wasserstoff.

**[0005]** In derartigen Wasserstofferzeugungsvorrichtungen ist die Temperatur im Reformierungsteil am höchsten und die Temperatur nimmt allmählich ab in der Reihenfolge Reformierungsteil, Verdrängungsteil, in das ein reformiertes Gas strömt, und Reinigungsteil, in das ein verdrängtes Gas strömt, weil ein Heizteil ausschließlich in dem Reformierungsteil vorgesehen ist, das auf der stromaufwärtigen Seite zu liegen kommt. Es ist deshalb ein Aufbau zur Anwendung gelangt, in dem das Verdrängungsteil und das Reinigungsteil sequenziell mit Wärme von dem Verdrängungsteil erwärmt werden, wobei beispielsweise Wärme im reformierten Gas oder Überschusswärme im Heizteil gehalten wird.

**[0006]** In einem derartigen Aufbau ist jedoch eine lange Zeitdauer erforderlich, bevor die Katalysatortemperaturen der jeweiligen Reaktionsteile (Reformierungsteil, Verdrängungsteil und Reinigungsteil) stabilisiert sind. Es besteht kein spezielles Problem bezüglich einer Wasserstoff erzeugenden Vorrichtung, die üblicherweise in kontinuierlicher Betriebsart betrieben wird, wie sie in einer Anlage u. dgl. zum Einsatz kommt, weil der Betrieb bewirkt werden kann, während die Anlaufzeit abgeschätzt bzw. berechnet wird. Ein derartiger Aufbau ist jedoch in einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung nicht bevorzugt, die häufiges Anlaufen und Stoppen bewirkt und eine stabile Wasserstofferzeugung in kurzer Zeitdauer benötigt.

**[0007]** Andererseits kommt ein Verfahren zum Einsatz, in dem spezielle Heizteile für das jeweilige Reformierungsteil und Reinigungsteil vorgesehen sind, wobei die Anlaufzeit verkürzt wird, indem zugelassen wird, dass die Heizteile betätigt werden, wenn Katalysatoren beim Anlaufen der Vorrichtung geheizt bzw. erwärmt werden. Dieses Verfahren ist jedoch mit dem Problem behaftet, dass der Aufbau kompliziert wird bzw. die Kosten für die Vorrichtung steigen auf Grund einer Integration der Heizteile in die Vorrichtung.

**[0008]** Die erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung zu schaffen, bei der tägliches Anlaufen und Stoppen stattfindet, wobei die Temperaturen von Katalysatoren in jeweiligen Reaktionsteilen in kurzer Zeitdauer durch einfachen Aufbau stabilisiert werden können im Hinblick auf die vorstehend erläuterten Probleme.

**[0009]** Bei dem vorstehend erläuterten Dampfreformieren werden Kohlenwasserstoff basierende Brennstoffe, wie etwa Methan, Propan, Gasolin, Kerosin u. dgl. bei Temperaturen von etwa 500 bis 800°C reformiert und Alkohol und Ether basierende Brennstoffe werden bei Temperaturen von etwa 200 bis 400°C reformiert.

**[0010]** Bei diesem Reformieren gilt, je höher die Reaktionstemperatur ist, desto höher ist die Konzentration von erzeugtem Kohlenmonoxid (CO). Insbesondere dann, wenn Kohlenwasserstoff basierender Brennstoff verwendet wird, wird ein CO-Verdrängungskatalysator verwendet und CO und Dampf werden zur Reaktion gebracht, um die CO-Konzentration beispielsweise auf 0,1 bis 1% zu reduzieren.

**[0011]** Im Fall einer Brennstoffzelle, die bei niedrigeren Temperaturen von etwa 100°C arbeitet, wie etwa einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle, liegt insbesondere eine Verringerung der CO-Konzentration bis hinunter auf einen Pegel von mehreren ppm vor, was Anlass zur Verwendung eines CO-Reinigungskatalysators gibt, der selektiv CO oxidiert durch Zusetzen einer Spurenmenge von Luft. Dieser Katalysator ist als Katalysatorkörper verwendet worden, der Pelletform besitzt, wie etwa zylindrische, kugelförmige o. dgl. Gestalt.

**[0012]** Wenn der Katalysatorkörper in Pelletform verwendet wird, besteht jedoch das Problem, dass der Katalysatorkörper kollabiert auf Grund von Wärmestoß bei jedem Anlaufen einer Brennstoffzelle und auf Grund von Vibration, weil er in Fahrzeugen u. dgl. angebracht ist, so dass der Katalysator nicht verwendet werden kann bis zum Ende der Lebensdauer, die der Katalysatorkomponente innewohnt auf Grund der Notwendigkeit, dass beim Austausch zu Gunsten eines neuen Katalysatorkörpers erforderlich ist. Außerdem besteht die Möglichkeit, Katalysatorpulver, das erzeugt wird durch Kollabieren des Katalysatorkörpers, die Kraftstoffströmungsstrecke einer Brennstoffzelle stört.

**[0013]** Herkömmliche Wasserstofferzeugungsvorrichtungen sind relativ unproblematisch, wenn sie verwendet werden ausschließlich in stationärem Betrieb in chemischen Anlagen u. dgl. und wenn ein häufiger Anlaufbetrieb nicht erforderlich ist; sie sind jedoch problematisch bei Einsätzen, bei denen ein Stoppen des Betriebs und ein Anlaufen wiederholt erfolgen und starke Vibration auftritt, wie etwa im Fall von Brennstoffzellen im Haushalt bzw. für Fahrzeuge.

**[0014]** Die zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung zu schaffen, die es erlaubt, dass der Katalysatorkörper sich vollständig manifestiert und dass die volle Lebensdauer des Katalysatorkörpers ausgenutzt werden kann unter Hervorrufen eines stabilen Betriebs für lange Zeitdauer selbst bei Einsatzfällen, in denen ein Stoppen des Betriebs und Anlaufen wiederholt ablaufen und starke Vibration auftritt im Hinblick auf die vorstehend erläuterten Probleme.

**[0015]** Herkömmliche Wasserstofferzeugungsvorrichtungen, die Wasserstofferzeugung durch die vorstehend erläuterte Dampfreformierung bereit stellen, besitzen keine Mittel zwischen diesen Körpern, dem Reformierungskatalysatorkörper, dem CO-Verdrängungskatalysatorkörper und dem CO-Reinigungskatalysatorkörper, um zu verhindern, dass Katalysatorkomponenten bzw. –bestandteile streuen bzw. verstreut werden.

**[0016]** Wenn keine Mittel vorgesehen sind, um zu verhindern, dass ein Katalysator verstreut wird, besteht die Möglichkeit, dass ein Katalysatorkörper beim Anlaufen der Wasserstofferzeugungsvorrichtung einem Wärmestoß ausgesetzt wird, dass ein Katalysatorkörper kollabiert auf Grund von Vibration, wenn er in Fahrzeugen vorgesehen ist, und wenn er für eine lange Zeitdauer genutzt wird, wobei heruntergefallene Katalysatorbestandteile zur stromabwärtigen Seite eines Katalysatorkörpers fliegen.

**[0017]** In diesem Fall methanisiert der verstreute Reformierungskatalysator reformiertes Gas, der verstreute CO-Verdrängungskatalysator verhindert selektive Oxidation von CO und erhöht die CO-Konzentration durch eine umgekehrte Verdrängungsreaktion, was dazu führt, dass der Wirkungsgrad der gesamten Vorrichtung herabgesetzt wird.

**[0018]** Die herkömmlichen Verfahren haben deshalb kein großes Problem, wenn sie so verwendet werden, dass ausschließlich ein stationärer Betrieb in chemischen Anlagen u. dgl. durchgeführt wird und ein häufiger Anfahr- bzw. Anlaufbetrieb nicht erforderlich ist; sie haben jedoch eine große Anzahl von Problemen, wenn sie so eingesetzt werden, dass ein Betriebsstopp und ein Betriebsanlauf wiederholt werden und heftige Vibration auftritt, wie etwa in Brennstoffzellen für den Haushalt oder Fahrzeugeinsatz.

**[0019]** Die dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung zu schaffen, die Einfluss durch Verstreuen eines Katalysatorkörpers beseitigt und stabil über eine lange Zeitdauer arbeitet, um die vorstehend erläuterten Probleme von Wasserstofferzeugungsvorrichtungen zu überwinden angesichts der vorstehend erläuterten Tatsachen.

#### KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0020]** Die vorliegende Erfindung stellt zum Lösen der vorstehend genannten ersten Aufgabe eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung bereit, die im Anspruch 1 erläutert ist.

**[0021]** Das vorstehend erläuterte Kraftstoffzuführteil und das Wasserzuführteil können integriert sein und der CO-Verdrängungskatalysator ist ein Katalysator, der eine Verdrängungsreaktion von Wasser und Kohlenmon-

oxid erlaubt.

**[0022]** In diesem Fall ist es bevorzugt, dass ein Verdrängungskatalysator des vorstehend erläuterten Verdrängungskatalysatorkörpers als einen Bestandteil zumindest einen Katalysator der Platingruppe enthält.

**[0023]** Ferner ist bevorzugt, dass eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung ein Verdrängungskatalysatortemperaturmessteil aufweist, das die Temperatur des vorstehend erläuterten Verdrängungskatalysatorkörpers misst und die Temperatur des Verdrängungskatalysators wird gesteuert durch Steuern der Menge eines oxidierenden Gases bzw. Oxidanzgases, das mit dem vorstehend genannten reformierten Gas gemischt werden soll.

**[0024]** Ferner ist bevorzugt, dass eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung ein Reinigungskatalysatortemperaturmessteil aufweist, das die Temperatur des vorstehend genannten Reinigungskatalysatorkörpers misst und die Temperatur des Reinigungskatalysators wird gesteuert durch Steuern der Menge eines Oxidanzgases, das mit dem vorstehend genannten verdrängten Gas gemischt werden soll.

**[0025]** Ferner ist es bevorzugt, dass ein Oxidanzgas von dem vorstehend genannten Oxidanzgaszuführteil mit Brennstoff und Wasser von dem vorstehend genannten Kraftstoffzuführteil und dem Wasserzuführteil gemischt wird.

**[0026]** Ferner ist es bevorzugt, dass eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung ein Reformierungskatalysatortemperaturmessteil aufweist, das die Temperatur des vorstehend genannten Reformierungskatalysatorkörpers misst und die Temperatur des Reformierungskatalysators wird gesteuert durch Steuern der Menge eines Oxidanzgases, das mit dem vorstehend genannten Kraftstoff und Wasser gemischt werden soll.

**[0027]** In der Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist es zur Lösung der vorstehend genannten zweiten Aufgabe bevorzugt, dass der Reformierungskatalysatorkörper, der CO-Verdrängungskatalysatorkörper und der CO-Reinigungskatalysatorkörper einen Träger oder eine Stütze mit Honigwabenstruktur, Schaumkörperstruktur oder gewellter Struktur aufweisen, der die Katalysatorkomponente trägt.

**[0028]** Es kann vorteilhaft sein, dass ein Kohlenwasserstoffbrennstoff, Alkoholbrennstoff oder Etherbrennstoff von dem vorstehend genannten Kraftstoffzuführteil zugeführt wird.

**[0029]** Ferner ist es bevorzugt, dass das vorstehend erläuterte Wasserzuführteil für die Brennstoffreformierung auch Luft zusammen mit Dampf zuführt.

**[0030]** Ferner ist es bevorzugt, dass das vorstehend genannte Wasserzuführteil für die Brennstoffreformierung ausschließlich Luft zuführt.

**[0031]** Beispiele für Materialien, die den vorstehend genannten Träger bilden, sind wärmebeständige anorganische Materialien, Metalle und wärmeleitende anorganische Materialien. Der vorstehend genannte Träger kann außerdem aus einem komplexen Material gebildet sein, das aus wärmebeständigen anorganischen Materialien und Metallen bzw. wärmeleitenden anorganischen Materialien besteht.

**[0032]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung weist außerdem zur Lösung der vorstehend genannten dritten Aufgabe die vorstehend genannte Zerstreuungs- bzw. Streuverhinderungseinrichtung auf, die zumindest zwischen dem vorstehend genannten Reformierungskatalysatorkörper und dem vorstehend genannten CO-Verdrängungskatalysatorkörper oder zwischen dem vorstehend genannten CO-Verdrängungskatalysatorkörper und dem vorstehend genannten CO-Reinigungskatalysatorkörper angeordnet ist.

**[0033]** Es ist bevorzugt, dass die vorstehend genannte Streuverhinderungseinrichtung ein Filter ist, und eine Druckermittlungsvorrichtung zum Ermitteln eines Druckverlustes, hervorgerufen durch den vorstehenden genannten Filter, ist auf der stromaufwärtigen Seite und der stromabwärtigen Seite des vorstehend genannten Filters angeordnet.

**[0034]** Beispiele des vorstehend genannten Filters sind Filter, bestehend aus einer aus Metall bestehenden Faser, Keramik oder Komplexe hiervon. Außerdem können Filter zum Einsatz kommen, die aus Metall, Keramik oder einem Komplex hieraus bestehen in der Form von Gittern bzw. Geflecht, Honigwaben oder Schaum.

[0035] In der Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die Temperatur des vorstehend genannten Filters höher ist als die Temperatur, bei der ein reformiertes Gas methanisiert wird.

[0036] Ferner ist es bevorzugt, dass eine Temperaturermittlungseinrichtung in einer Position in der Nähe des vorstehend genannten Filters vorgesehen ist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER MEHREREN ANSICHTEN DER ZEICHNUNGEN

[0037] **Fig. 1** zeigt eine schematische Längsschnittansicht des Aufbaus einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß einer Ausführungsform in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

[0038] **Fig. 2** zeigt eine schematische Längsschnittansicht des Aufbaus einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß einer weiteren Ausführungsform in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

[0039] **Fig. 3** zeigt eine schematische Ansicht des Aufbaus einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß einer noch weiteren Ausführungsform in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung.

[0040] **Fig. 4** zeigt schematisch den Aufbau einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß einem Vergleichsbeispiel 1.

[0041] **Fig. 5** zeigt schematisch den Aufbau einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0042] **Fig. 6** zeigt schematisch den Aufbau einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0043] Zum leichteren Verständnis wird die vorliegende Erfindung nunmehr anhand von Ausführungsformen unter Bezug auf die Zeichnungen erläutert.

##### Ausführungsform 1

[0044] Eine Ausführungsform der Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung wird nunmehr erläutert.

[0045] **Fig. 1** zeigt eine schematische Längsschnittansicht des Aufbaus einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In **Fig. 1** werden Wasser und Brennstoffe, wie etwa Wasserkohlenstoffe u. dgl., bei denen es sich um Rohstoffe für eine Dampfreformierungsreaktion handelt, von einem Rohmaterialzuführteil **1** zugeführt, das gleichzeitig als Brennstoffzuführteil und Wasserzuführteil für die Brennstoffreformierung dient. In dieser Ausführungsform sind das Brennstoffzuführteil und das Wasserzuführteil für die Brennstoffreformierung einteilig gebildet bzw. in einem Teil integriert.

[0046] In einem Reformierungsteil **2** ist ein Reformierungskatalysator **2a** zum Aufnehmen eines Reformierungskatalysators **2a** für eine Dampfreformierungsreaktion vorgesehen und es führt eine Dampfreformierung eines Brennstoffs durch. Als Reformierungskatalysator **2a** wird beispielsweise ein Katalysator verwendet, der aus Edelmetallen der Platingruppe u. dgl. zubereitet ist.

[0047] Ein Reformierungskatalysator **2a** ermittelt die Temperatur des Reformierungskatalysators **2a**, der auf dem Reformierungskatalysator **2b** getragen ist. Ein Heizteil **4** dient zum Heizen bzw. Erwärmen des Reformierungsteils **2** beim Dampfreformieren eines Brennstoffs und vorwiegend wird beispielsweise ein Flammenbrenner hierfür verwendet.

[0048] Ein Verdrängungsteil **6** nimmt einen Verdrängungskatalysator **6a** auf und erlaubt es, das Kohlenmonoxid in dem reformierten Gas, das in dem Reformierungsteil **2** gewonnen wird, verdrängt wird. Ein Verdrängungskatalysator **6a** ist außerdem vorgesehen zum Ermitteln der Temperatur des Verdrängungskatalysator **6a**. Als auf dem Verdrängungskatalysator **6a** zu tragender Katalysator werden Katalysatoren verwendet, die aus Edelmetallen der Platingruppe zubereitet sind, oder Katalysatoren, die beispielsweise zumindest Kupfer enthalten.

**[0049]** Ein Reinigungsteil **10** weist einen Reinigungskatalysatorkörper **10a** auf, wie etwa beispielsweise oxidierende Katalysatoren der Platingruppe u. dgl., die im Innern vorgesehen sind, und es oxidiert und/oder hydrogeniert Kohlenmonoxid in dem verdrängten Gas, das in dem Verdrängungsteil **6** gewonnen wird, um das verdrängte Gas zu reinigen. Ein Reinigungskatalysatortemperaturmessteil **11** ist außerdem vorgesehen.

**[0050]** Eine Rohmaterialzuführstrecke bzw. ein -pfad **5** ist vorgesehen von dem Rohmaterialzuführteil **1** zu dem Reformierungsteil **2** und eine Reformierungsgaszuführstrecke **8** ist vorgesehen zum Zuführen eines reformierten Gases von dem Reformierungsteil **2** zu dem Verdrängungsteil **6**. Außerdem ist eine Verdrängungsgaszuführstrecke **9** vorgesehen zum Zuführen eines verdrängten Gases von dem Verdrängungsteil **6** zu dem Reinigungsteil **10**. Das gereinigte Gas (Wasserstoff), das in dem Reinigungsteil **10** gewonnen wird, wird durch bzw. über eine Wasserstoffaustragstrecke **12** ausgetragen.

**[0051]** Ferner wird von einem Oxidanzgaszuführteil **13** ein Oxidanzgas, wie etwa Luft u. dgl., der Reformierungsgaszuführstrecke über eine erste Strecke **13a** zugeführt und ein Oxidanzgas wird der Verdrängungsgaszuführstrecke **9** über eine zweite Strecke **13b** zugeführt.

**[0052]** Nunmehr wird die Arbeitsweise der Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der Ausführungsform 1 zum Erzeugen von Wasserstoff erläutert, wobei es sich hierbei um ein Merkmal bzw. eine Charakteristik der vorliegenden Erfindung handelt.

**[0053]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung weist das Heizteil **4** auf, das ausschließlich im Reformierungsteil **2** auf der am weitesten stromaufwärtig liegenden Seite vorgesehen ist, und erlaubt es, dass dieses Heizteil **4** arbeitet bzw. betrieben wird und den Reinigungskatalysator **2a** heizt. Wasser und Brennstoff, wie etwa Kohlenwasserstoff u. dgl., bei denen es sich um Rohmaterial handelt, werden in Kontakt mit dem Reinigungskatalysator **2a** gebracht, der durch die Rohmaterialzuführstrecke **5** geheizt wird, und zwar von dem Rohmaterialzuführteil **1** zum Erleichtern einer Dampfreformierungsreaktion.

**[0054]** Wie vorstehend erläutert, wird das von dem Reformierungsteil ausgetragene Gas (das reformierte Gas) in das Verdrängungsteil **6** über die Reformierungsgaszuführstrecke **8** eingeleitet und daraufhin wird das verdrängte Gas, das in dem Verdrängungsteil **6** gewonnen wird, in das Reinigungsteil **10** durch die Verdrängungsgaszuführstrecke **12** eingeleitet. Das gereinigte Gas (der Wasserstoff), das in dem Reinigungsteil **10** gewonnen wird, wird zur Außenseite über die Wasserstoffaustragroute **9** ausgetragen und einer Brennstoffzelle u. dgl. beispielsweise zugeführt.

**[0055]** In diesem Aufbau wird Luft von dem Oxidanzgaszuführteil **13** durch die erste Strecke **13a** und die zweite Strecke **13b** dem reformierten Gas und verdrängten Gas zugeführt, um gemischt zu werden. Durch diesen Mechanismus kann die Katalysatortemperatur in dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** erhöht und stabilisiert werden, und zwar selbst dann, wenn ein Heizteil in dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** nicht vorgesehen ist und das Heizteil **4** ausschließlich in dem Reformierungsteil **2** vorgesehen ist.

**[0056]** Zum Anfahren einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung bei Raumtemperatur und zum Zuführen von Wasserstoff (gereinigtes Gas) in stabiler Weise, das eine kleine Menge Kohlenmonoxid enthält, ist es erforderlich, dass Katalysatoren in dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** auf geeignete Temperaturen erwärmt bzw. geheizt werden. Daraufhin nützt die erfindungsgemäße Wasserstofferzeugungsvorrichtung in effektiver Weise die jeweilige Wärme des reformierten Gases und des verdrängten Gases und stabilisiert die Katalysatortemperatur von jedem Reaktionsteil in kurzer Zeitdauer, ungeachtet dessen, ob das Heizteil ausschließlich im Reformierungsteil **2** vorgesehen ist.

**[0057]** Insbesondere ist die erfindungsgemäße Wasserstofferzeugungsvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxidanzgas, wie etwa Luft, von vornherein zugeführt und gemischt wird nicht nur mit dem verdrängten Gas, das in dem Reinigungsteil zugeführt wird, das Kohlenmonoxid oxidiert und dessen Gehalt verringert, sondern auch mit dem reformierten Gas, das in dem Verdrängungsteil zugeführt wird.

**[0058]** Als nächstes wird mehr im Einzelnen erläutert, wie die Katalysatortemperatur in jedem Reaktionsteil in der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung mit dem vorstehend erläuterten Aufbau stabilisiert wird.

**[0059]** Das Reformierungsteil **2** wird durch das Heizteil **4** erwärmt bzw. geheizt, um die Temperatur des Reformierungskatalysatorkörpers **2b** rasch zu erhöhen. Der durch den Reformierungskatalysator **2a** reformierte Brennstoff wird zu reformiertem Gas und daraufhin in dem Verdrängungsteil **6** verdrängt, um verdrängtes Gas

zu werden. Das verdrängte Gas reinigt Kohlenmonoxid, das in dem Reinigungsteil **10** enthalten ist.

**[0060]** In dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Luft von dem Oxidanzgaszuführteil zugeführt und gemischt mit einem reformierten Gas, bevor es in den Verdrängungsteil **6** eingeleitet wird, und mit verdrängtem Gas, bevor es in das Reinigungsteil **10** zugeführt wird. Hierdurch veranlassen Sauerstoff in der zugeführten Luft und ein Teil des reformierten Gases und ein Teil des verdrängten Gases Oxidationsreaktionen in dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** unter Erzeugung jeweiliger Oxidationswärme. Durch diese jeweilige Wärme werden Katalysatoren in dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** rasch auf Temperaturen erwärmt, die für die Reaktionen geeignet sind.

**[0061]** Da in der vorliegenden Erfindung Wärme, die in dem Verdrängungskatalysatorkörper **6a** und dem Reinigungskatalysatorkörper **10a** erzeugt wird, genutzt wird, kann die Menge der derartig erzeugten Wärme gesteuert werden durch die Menge an Luft, die zugeführt wird und die Steuerung der Katalysatortemperatur gestaltet sich außerdem einfach.

**[0062]** Da eine große Wasserstoffmenge in dem reformierten Gas durch eine Dampfreformierungsreaktion des Brennstoffs, wie etwa Kohlenwasserstoff u. dgl., enthalten ist, kann eine Oxidationsreaktion selbst dann problemlos fortschreiten, wenn sich die Katalysatoren in dem Verdrängungsteil und dem Reinigungsteil unter einer Niedertemperaturbedingung unmittelbar nach dem Anfahren befinden.

**[0063]** In Übereinstimmung mit der Ausführungsform 1 der vorliegenden Erfindung kann der Katalysator in jedem Reaktionsteil auf eine geeignete Temperatur in kürzerer Zeitdauer erwärmt werden als in einem Aufbau, in dem das Verdrängungsteil und das Reinigungsteil sequenziell geheizt werden ausschließlich unter Verwendung von Wärme, die in dem reformierten Gas rückgehalten wird, weil jedes Reaktionsteil getrennt erwärmt werden kann. Ein relativ einfacher Aufbau ist außerdem möglich, bei dem ein Oxidanzgaszuführteil **13** ausschließlich zusätzlich vorgesehen ist.

**[0064]** In dieser Ausführungsform kann eine geeignete Behandlung selbst dann erfolgen, wenn sich die Durchsätze von Rohstoffen ändern, die zugeführt werden müssen (Brennstoff und Wasser). Wenn eine kleine Menge von Rohstoffen zugeführt wird, besteht deshalb, weil die relative Wärmemenge, die in dem reformierten Gas rückgehalten wird, kleiner wird, die Neigung bzw. Möglichkeit, dass die Temperaturen im Verdrängungsteil und im Reinigungsteil niedriger sind. Ein weiterer Grund hierfür ist, dass es möglich wird, in jedem Reaktionsteil Wärmeerzeugung hervorzurufen und die Temperatur aufrecht zu erhalten durch Steuern der Luftmenge, die abhängig von dem Absenken der Temperatur zugeführt wird.

#### Beispiel 1

**[0065]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit der vorstehend erläuterten Ausführungsform 1 wurde tatsächlich in Betrieb genommen. Zunächst wird die Arbeitsweise beim Anlaufen der Vorrichtung erläutert.

**[0066]** Das Heizteil **4** wurde arbeiten gelassen, um ein Erwärmen des Reformierungsteils **2** zu initiieren. Daraufhin wurde ein Methangas, ein Kohlenwasserstoff, als Brennstoff verwendet, der als Rohmaterial vorliegt, und 2 mol oder mehr Wasser wurden pro 1 mol Methangas zugesetzt und dem Reformierungskatalysator **2a** (Katalysator zubereitet aus einem Edelmetall der Platingruppe) in dem Reformierungsteil **2** zugeführt. Die Heizmenge in dem Heizteil **4** wurde so gesteuert, dass die Temperatur des Reinigungskatalysators etwa 700°C wurde, um die Dampfreformierungsreaktion ablaufen zu lassen.

**[0067]** Daraufhin wurde das resultierende reformierte Gas dem Verdrängungsteil **6** zugeführt, das mit einem Edelmetallkatalysator der Platingruppe gefüllt war. In dem Verdrängungsteil **6** wurde der Kohlenmonoxidgehalt in dem reformierten Gas durch die Verdrängungsreaktion mit Wasser verringert. Es ist erforderlich, dass der Verdrängungskatalysatorkörper **6a** rasch auf eine Temperatur von etwa 200 bis 350°C erwärmt wird, um die Verdrängungsreaktion ablaufen zu lassen. Daraufhin wurde dem reformierten Gas Luft zugeführt, ein Teil der reformierten Gaskomponente wurde oxidiert unter Verwendung eines Verdrängungskatalysatorkörpers **6a**, und der Katalysator wurde auf eine für die Reaktion geeignete Temperatur erwärmt. Die zuzuführende Luftmenge wurde auf Grundlage der ermittelten Temperatur durch das Verdrängungskatalysatortemperaturmessenteil so gesteuert, dass im aktuellen Beispiel die obere Grenztemperatur 350°C betrug.

**[0068]** Daraufhin wurde das in dem Verdrängungsteil **6** gewonnene verdrängte Gas mit zugeführter Luft gemischt und in das Reinigungsteil **10** eingeleitet. In dem Reinigungsteil **10** wurde Kohlenmonoxid mit Sauerstoff

oxidiert und entfernt.

**[0069]** Auch in dem Reinigungsteil **10** wird zumindest ein Teil der verdrängten Gaskomponente oxidiert unter Verwendung eines Reinigungskatalysatorkörpers **10a**, der einen Reinigungskatalysator (Platingruppen-Oxidationskatalysator) trägt, und der Katalysator wird auf eine Temperatur erhitzt, die für die Reaktion geeignet ist, ähnlich wie in dem Verdrängungsteil **6**. Die zuzuführende Luftmenge wurde im vorliegenden Beispiel derart gesteuert, dass die ermittelte Temperatur in dem Reinigungskatalysatortemperaturmessteil von 100 bis 200°C betrug.

**[0070]** Die dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** zugeführten Luftmengen müssen abhängig von der erzeugten Wasserstoffmenge gewählt werden. In dem vorliegenden Beispiel, das vorstehend erläutert ist, konnte durch Zuführen von Luft zu dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** und durch Heizen jedes Reaktionsteils die Zeit, bis die Katalysatortemperatur in jedem Reaktionsteil die Temperatur erreicht hatte, die für die Reaktion geeignet war, in etwa auf ein Viertel verkürzt werden im Vergleich zu dem Fall, in dem Luft nicht in dem Aufbau gemäß der vorliegenden Erfindung zugeführt wird.

**[0071]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde daraufhin so betrieben, dass sie einen stationären Zustand ergab.

**[0072]** Der Heizvorgang in dem Heizteil **4** wurde derart gesteuert, dass die Temperatur des Reformierungskatalysators etwa 700°C betrug und die Dampfreformierungsreaktion wurde in stabiler Weise ablaufen gelassen. In diesem stationären Zustand wurde das Zuführen von Luft bei einem Durchsatz gestoppt, der geeignet ist, die Temperatur des Verdrängungsteils beizubehalten durch die Wärme, die in dem reformierten Gas zurückgehalten ist.

**[0073]** In diesem Fall konnte in dem Reinigungsteil **10** Kohlenmonoxid oxidiert (gereinigt) werden durch Zuführen von Luft, die Sauerstoff enthält, mit einer Menge entsprechend zumindest der halben Menge des Kohlenmonoxids im verdrängten Gas, selbst dann, wenn die Temperatur 100 bis 200°C erreicht hatte.

**[0074]** Selbst dann, wenn die Rohstoffmenge, die zuzuführen ist, geändert wurde, konnte die Wasserstofferzeugungsvorrichtung den stationären Zustand rasch erreichen.

**[0075]** Wenn die Rohstoffmenge, die zugeführt wurde, bis auf das Dreifache geändert wurde, änderte sich die Katalysatortemperatur signifikant, wenn Luft abhängig von der Katalysatortemperatur nicht zugeführt wurde. Die Konzentration an Kohlenmonoxid am Austritt des Reinigungsteils **10** ergab folglich einen Wert, der etwa 10 mal größer war als im stationären Betrieb.

**[0076]** Andererseits wurde bestätigt, dass dann, wenn Luft abhängig von der Katalysatortemperatur zugeführt wurde, ungefähr dieselbe Kohlenmonoxidkonzentration wie diejenige im stationären Betrieb beibehalten werden konnte.

**[0077]** Im vorliegenden Beispiel wurde die zugeführte Luftmenge gesteuert durch die Katalysatortemperatur, typifiziert durch die ermittelte Temperatur in jedem Katalysatortemperaturmessteil; wenn die Vorrichtungsbedingungen jedoch geeignet sind, kann die zuzuführende Luftmenge abhängig von den Bedingungen gewählt werden.

**[0078]** Während Luft als Sauerstoff enthaltendes Gas zugeführt wurde, ist jedes Gas zulässig, solange es Sauerstoff enthält. Der Flammenbrenner wurde als Heizteil **4** verwendet; eine beliebige Heizeinrichtung kann jedoch verwendet werden, vorausgesetzt, sie vermag den Reformierungskatalysator zu heizen bzw. zu erwärmen.

#### Ausführungsform 2

**[0079]** Als nächstes wird eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung erläutert.

**[0080]** [Fig. 2](#) zeigt eine schematische Längsschnittansicht unter Darstellung des Aufbaus einer Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die in [Fig. 2](#) gezeigte Wasserstofferzeugungsvorrichtung weist grundsätzlich denselben Aufbau auf wie die in [Fig. 1](#) gezeigte Wasserstofferzeugungsvorrichtung und sie bewirkt denselben Betrieb. In dieser Beschreibung erüb-

rigt sich deshalb die Erläuterung derselben Teile und es sind ausschließlich unterschiedliche Teile dargestellt.

**[0081]** Die unterschiedlichen Teile umfassen einen Punkt, in dem eine dritte Strecke **13c** auf dem Oxidanzgaszuführteil **13** vorgesehen ist und Luft wird durch die dritte Strecke Rohstoffen (Brennstoff und Wasser) zugeführt, bevor sie in den Reformierungsteil **2** eingeleitet wird.

**[0082]** Auch im Hinblick auf den Reformierungskatalysator in dem Reformierungsteil **2** ist es beim Anlassen erforderlich, dass das Heizen rasch bis hinauf zu einer Temperatur durchgeführt wird, die für die Reaktion geeignet ist. Die aktuelle Ausführungsform wendet deshalb einen Aufbau an, in dem Luft Rohstoffen zugeführt wird, bevor sie in den Reformierungsteil **2** eingeleitet wird, und ein Teil der Rohstoffe wird oxidiert unter Verwendung eines Reformierungskatalysators, um den Reformierungskatalysator zu heizen bzw. zu erwärmen.

**[0083]** Durch diesen Aufbau kann der Katalysator auf die Temperatur erhitzt werden, die für die jeweilige Reaktion im jeweiligen Reaktionsteil geeignet ist und die Zeit, die erforderlich ist bis zum stabilen Zuführen von Wasserstoff, kann zusätzlich verkürzt werden.

**[0084]** Da die Relativmenge an zugeführtem Wasserstoff kleiner wird durch Zuführen von Luft zu jedem Reaktionsteil, ist es bevorzugt, ausreichende Wärmeableitungsverhinderungsmaßnahmen für jedes Reaktionsteil und die Gaszuführstrecke in dem Hinblick zu ergreifen, die zuzuführende Luftmenge zu verringern. Beispielsweise kann jedes Reaktionsteil und die Gaszuführstrecke mit Wärme isolierendem Material abgedeckt sein.

#### Beispiel 2

**[0085]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit der Ausführungsform 2, die vorstehend erläutert ist, wurde für einen Betrieb freigegeben.

**[0086]** Die Vorrichtung wurde in derselben Weise betrieben wie im vorstehenden Beispiel 1 erläutert, mit der Ausnahme, dass Luft den Rohstoffen zugeführt wurde, bevor sie in den Reformierungsteil **2** beim Anlassen eingeleitet wurden, und ein Teil der Rohstoffe wurde in dem Reformierungsteil **2** oxidiert. Es hat sich bestätigt, dass durch Zuführen von Luft zu den Rohstoffen von vornherein, eingeleitet in den Reformierungsteil **2**, die Katalysatortemperatur in dem Reformierungsteil **2** die Solltemperatur im Vergleich zum Beispiel 1 rascher erreichte.

**[0087]** Durch Verwenden von Platingruppen-Katalysatoren im Reformierungsteil **4**, dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** wie im aktuellen Beispiel kann die Oxidation mit Luft des reformierten Gases und Brennstoff (Kohlenwasserstoff), bei denen es sich um Rohstoffe handelt, rasch ablaufen gelassen werden.

**[0088]** Insbesondere durch Anwenden eines Aufbaus, demnach Katalysatoren, die hauptsächlich aus Platin bestehen, üblicherweise verwendet werden, gestaltet sich ein Rückgewinnen der Katalysatoren das Recyceln der Katalysatoren problemlos. Eine Reduktionsbehandlung von Katalysatoren ist außerdem nicht erforderlich und eine Oxidation von Katalysatoren beim Zumischen von Luft nach dem Stoppen der Vorrichtung tritt nicht auf, was zu einer problemlosen Wartbarkeit führt.

**[0089]** Andere Katalysatoren als die der Platingruppen-Katalysatoren können im Reformierungsteil **4**, dem Verdrängungsteil **6** und dem Reinigungsteil **10** in dem Bereich eingesetzt werden, in dem die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht verloren geht. Beispielsweise können Katalysatoren, die für jeweilige Reaktionen geeignet sind, durch den Fachmann geeignet gewählt werden, wie etwa Nickelkatalysatoren für das Reformierungsteil **4**, Kupferkatalysatoren für das Verdrängungsteil **6** und Goldkatalysatoren für das Reinigungsteil **10** u. dgl.

**[0090]** Die Katalysatortemperatur für jedes Reaktionsteil kann vorteilhafterweise abhängig von der Art des verwendeten Katalysators gewählt werden und als Rohmaterialbrennstoff kann ein beliebiges Material verwendet werden, das üblicherweise als Rohmaterial zum Dampfreformieren verwendet wird, wie etwa zusätzlich zu Methan, natürliches Gas, Kohlenwasserstoffe, wie etwa LPG u. dgl., Alkohole, wie etwa Methanol, Naphtha u. dgl.

**[0091]** In Übereinstimmung mit den Ausführungsformen 1 und 2 der vorliegenden Erfindung werden ein Teil des Sauerstoffs in der zugeführten Luft und Rohstoffe oder reformiertes Gas oxidiert unter Verwendung des Katalysators im Reformierungsteil, dem Verdrängungsteil bzw. dem Reinigungsteil, um Oxidationswärme zu erzeugen. Diese Wärme erlaubt ein rasches Erwärmen des Katalysators in jedem Reaktionsteil hinauf auf die

Temperatur, die für die Reaktion geeignet ist. Da Oxidationswärme am Reformierungskatalysator, dem Verdrängungskatalysator und dem Reinigungskatalysator zum Heizen bzw. Erwärmen verwendet wird, kann die Wärmeerzeugungsmenge gesteuert werden durch die zuzuführende Luftmenge, und die Katalysatortemperatur kann problemlos gesteuert werden.

**[0092]** Die Zeit, die erforderlich ist, bis eine stabile Wasserstoffzuführung beim Anlaufen der Vorrichtung erhalten wird, kann signifikant verkürzt werden und eine Änderung der Katalysatortemperatur in jedem Reaktionsteil beim Ändern der erzeugten Wasserstoffmenge kann in geeigneter Weise vorgenommen werden.

**[0093]** Ein relativ einfacher Vorrichtungsaufbau ist außerdem möglich, bei dem das Verdrängungsteil und das Reinigungsteil keine spezielle Heizeinrichtung erfordern.

### Ausführungsform 3

**[0094]** Eine weitere Ausführungsform der Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung ist nachfolgend erläutert. Die Erläuterung erfolgt sequenziell entlang dem Brennstoffstrom (Rohstoffgas) in der Wasserstofferzeugungsvorrichtung der vorliegenden Erfindung unter Bezug auf die Zeichnung zu Gunsten eines einfachen Verständnisses.

**[0095]** [Fig. 3](#) zeigt eine schematische Ansicht des Aufbaus eines Beispiels der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung.

**[0096]** In der in [Fig. 3](#) gezeigten Wasserstofferzeugungsvorrichtung wird Brennstoff durch ein Brennstoffzuführteil **21** eingeleitet und Dampf wird durch ein Wasserzuführteil **22** zur Brennstoffreformierung zugesetzt. Ein Rohstoffgas, zubereitet durch Mischen des Brennstoffs mit Dampf, wird erhitzt durch Hindurchleiten durch eine Strömungsstrecke mit einer Wärmetauschrippe **23**. Das Rohstoffgas gelangt in Kontakt mit einem Reformierungskatalysatorkörper **24**, der durch Heizbrenner **25** geheizt wird und damit reagiert, um reformiertes Gas zu erzeugen. Bei diesem Vorgang wird ein Verbrennungsgas aus einem Austraganschluss **26** ausgetragen. Die in diesem reformierten Gas enthaltene CO-Menge wird durch einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** reformiert. Da CO auf ein Niveau von mehreren ppm entfernt werden muss zur Verwendung in einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle, wird eine kleine Menge an Oxidanzgas, wie etwa Luft u. dgl., durch ein CO-Reinigungsoxidanzgaszuführteil **28** eingeleitet und CO wird oxidiert, um entfernt zu werden, unter Verwendung eines CO-Reinigungskatalysatorkörpers **20**. Reformiertes Gas, aus dem CO entfernt wurde, wird durch einen Reformierungsgasauslass **30** beispielsweise einer Brennstoffzelle zugeführt.

**[0097]** Der durch das Kraftstoffzuführteil **21** einzuleitende Brennstoff ist nicht speziell beschränkt, vorausgesetzt, er vermag Wasserstoff zuzuführen und Beispiele hiervon umfassen verschiedene Brennstoffe vom Kohlenwasserstofftyp, Ethertyp und Alkoholtyp, wie etwa natürliches Gas, Kohlegas, verflüssigtes Petroleumgas, Propangas, Kerosin, Gasolin, Methanol und Dimethylether u. dgl. Außerdem können Ölgase verwendet werden, die erhalten werden durch thermisches Aufschließen von Petroleum und Stadtgasen, zubereitet durch Mischen von verflüssigtem Petroleumgas. Von ihnen besteht 13A-Stadtgas aus Methan als Hauptbestandteil und es kann in derselben Weise verwendet werden wie natürliches Gas.

**[0098]** In der vorliegenden Erfindung kann Wasserstoff erzeugt werden durch Reformieren des vorstehend erläuterten Brennstoffs und als derartiges Reformierungsverfahren kann ein beliebiges Reformierungsverfahren eingesetzt werden, wie etwa ein Dampfreformierungsverfahren, demnach Dampf zugesetzt wird, ein partielles Reformierungsverfahren, demnach Luft zugesetzt wird, Reformierungsverfahren, die aus Kombinationen hiervon bestehen u. dgl.

**[0099]** Es ist deshalb möglich, dass Dampf durch das Wasserzuführteil **22** zugesetzt wird oder ein Gemisch aus Luft und Dampf wird ebenfalls zugesetzt, abhängig von der Art des vorstehend erläuterten Reformierungsverfahrens.

**[0100]** Das Zuführverhältnis eines Brennstoffs zu Dampf unterscheidet sich abhängig von der Art des Brennstoffs, der Art des Reformierungsverfahrens u. dgl., und es kann vorteilhaft sein, dass das Verhältnis nicht geringer als das stöchiometrische Verhältnis zum Umsetzen eines Brennstoffs in CO<sub>2</sub> und Wasserstoff ist und innerhalb des Bereichs, in dem der Wirkungsgrad nicht kleiner wird. Insbesondere kann es vorteilhafterweise von 1 bis 3 betragen im Hinblick auf das stöchiometrische Verhältnis.

**[0101]** Wenn ein Dampfreformierungsverfahren als Reformierungsverfahren eingesetzt wird, kann es inner-

halb der vorstehend erläuterten Bereiche beispielsweise vorteilhaft sein.

Brennstoffart	Zuführmenge pro Brennstoff 1
natürliches Gas	2 ~ 5
Propangas	6 ~ 15
Kerosin	20 ~ 40
Gasolin	16 ~ 32
Methanol	1 ~ 2
Dimethylether	31 ~ 26

**[0102]** Der Begriff "Reformierung" bedeutet allgemein einen Vorgang zur Erzeugung von Wasserstoff aus einem Brennstoff und Dampf oder einem Oxidanzgas (beispielsweise Sauerstoff) oder zum Ändern der Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs als Brennstoff unter Verwendung von Wärme oder eines Katalysators zur Verbesserung der Eigenschaften und Bedingungen hiervon. In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff, dass Wasserstoff aus einem Brennstoff und Dampf und/oder einem Oxidanzgas erzeugt wird.

**[0103]** Ein (gemischtes) Rohstoffgas, das aus einem Brennstoff und Dampf besteht, wird durch das Kraftstoffzuführteil **21** und das Wasserzuführteil **22** eingeleitet und strömt daraufhin durch eine Strömungsstrecke, die mit einer Wärmetauschrippe **23** versehen ist, und gelangt in Kontakt mit einem Reformierungskatalysatorkörper **24**. Die Strömungsstrecke kann vorteilhafterweise aus einem herkömmlich bekannten Material gebildet sein, wie etwa einem Metall, wie etwa Edelstahl (Kupfer, Aluminium o. dgl. sind möglich im Fall niedriger Temperatur) beispielsweise, und die Wärmetauschrippe **23** kann ebenfalls aus einem herkömmlich bekannten Material gebildet sein.

**[0104]** Der Reformierungskatalysatorkörper **24** spielt die Rolle, demnach das vorstehend erläuterte Rohstoffgas mit einem Heizbrenner **25** geheizt wird und außerdem mit dem Reformierungskatalysator aufnehmen gelassen wird, um den Brennstoff zu reformieren, um ein Wasserstoffgas zu erzeugen.

**[0105]** In der vorliegenden Erfindung weist die Struktur dieses Reformierungskatalysatorkörpers das bzw. dieses Merkmal auf. Insbesondere haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung intensive Studien durchgeführt, um das Problem zu lösen, demnach ein herkömmlicherweise verwendeter Katalysatorkörper in Form eines Pellets dazu neigt, zu kollabieren, und daraus haben sie einen Reformierungskatalysatorkörper mit einer nachfolgend erläuterten Struktur herausgefunden.

**[0106]** D. h., der Reformierungskatalysatorkörper **24** wird gebildet, indem Katalysatorkomponenten, die auf einem Träger getragen werden, Honigwabenstruktur, Schaumkörperstruktur oder gewellte Struktur aufweisen.

**[0107]** Durch Anwenden dieser Struktur tritt ein Kollabieren wie im herkömmlichen Katalysatorkörper nicht auf und die Eigenschaften können für eine lange Zeitdauer stabilisiert werden. Da die Kontaktfläche mit einem Rohstoffgas im Vergleich zu einem herkömmlichen Katalysatorkörper in Form eines Pellets größer ist, besteht der Vorteil, dass eine wirksame Reaktion bewirkt werden kann, dass die Menge an Katalysatoren verringert werden kann und dass die Wärmekapazität des Katalysatorkörpers ebenfalls verringert werden kann.

**[0108]** Da die Oberfläche pro Volumen groß ist, besteht der Vorteil, dass Wärmeableitung durch Strahlung und Konvektion groß ist und die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls hoch ist und außerdem Wärme von dem Heizbrenner **5** gleichmäßig über den gesamten Reformierungskatalysator verteilt werden kann und die Reaktionswärme rasch abgeleitet werden kann.

**[0109]** Ein Verfahren zum Herstellen des Reformierungskatalysatorkörpers **24** wird nunmehr erläutert.

**[0110]** Der Reformierungskatalysatorkörper **24** kann erzeugt werden durch Mischen eines Pulvers eines Reformierungskatalysators (Katalysatorbestandteil) mit einem Dispersionsmedium zum Zubereiten einer Aufschlammung, Auftragen dieser Aufschlammung auf einen Träger, gefolgt von Trocknen der aufgetragenen Aufschlammung.

**[0111]** Der Reformierungskatalysator ist nicht speziell beschränkt unter der Voraussetzung, dass er die Funktion erfüllt, Wasserstoff aus einem Brennstoff und Dampf und/oder Sauerstoff zu erzeugen und Beispiele hiervon umfassen Ni-Katalysatoren, wie etwa auf Aluminiumoxid getragenes Nickel, Edelmetallkatalysatoren, wie etwa auf Aluminiumoxid getragenes Ruthenium, auf Aluminiumoxid getragenes Rhodium u. dgl.

**[0112]** In der vorliegenden Erfindung wird dieser Reformierungskatalysator durch ein gewöhnliches Verfahren gemahlen, um ein Pulver zu erzeugen. Die Partikelgröße dieses Pulvers ist nicht besonders beschränkt, solange sie in dem Bereich liegt, in dem die Dispergierbarkeit nicht gestört wird, wenn eine Aufschlammung erzeugt wird, und ein Austreten bzw. Freikommen findet nicht statt, wenn es auf einem Träger getragen wird. Insbesondere ist beispielsweise ein Bereich von 1 bis 2 µm möglich bzw. zulässig.

**[0113]** Das Dispergierungsmedium, das einen Reformierungskatalysatorkörper dispergiert, ist nicht speziell beschränkt, vorausgesetzt, es kann problemlos verdampft werden, nachdem die resultierende Aufschlammung auf einem Träger aufgebracht ist. Insbesondere sind Beispiele für dieses Medium Wasser, Alkohol u. dgl.

**[0114]** Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Träger weist Honigwabenstruktur, Schaumkörperstruktur oder Wellenstruktur auf. Dies ist deshalb der Fall, weil die Kontaktfläche mit Rohstoffgas dadurch vergrößert werden kann, wie vorstehend erläutert. In der Schaumkörperstruktur ist es bevorzugt, dass seine Bläschen miteinander kommunizieren, weil andernfalls, wenn die Bläschen geschlossen sind, das Rohstoffgas nicht problemlos hindurch treten kann.

**[0115]** Das Material des Trägers ist nicht speziell beschränkt, solange es in wasserstoffreicher Atmosphäre oder unter Hochtemperatureinsatzbedingung stabil ist, und Beispiele hiervon umfassen wärmebeständige anorganische Materialien, wie etwa Kordierit, Aluminiumoxid, Silicaaluminiumoxid und Mullit, hochgradig wärmeleitende Materialien, wie etwa Siliziumkarbid, Metallmaterialien, wie etwa verschiedene Edelstähle u. dgl.

**[0116]** Das vorstehend erläuterte wärmebeständige anorganische Material hat den Vorteil, dass, wenn es über lange Zeitdauer unter Hochtemperaturbedingung verwendet wird, eine stabile Funktion beibehalten (aufrecht erhalten) werden kann.

**[0117]** Das vorstehend erläuterte, unter hoher Temperatur leitfähige anorganische Material hat den Vorteil, dass die Temperaturverteilung des resultierenden Reformierungskatalysatorkörpers **24** gleichmäßig ist und die Temperatursteuerung problemlos wird, wodurch der Reaktionswirkungsgrad verbessert wird.

**[0118]** Wenn das vorstehend erläuterte Metallmaterial verwendet wird, besteht der Vorteil, dass ein Formvorgang problemlos ist und eine extrem hohe Beständigkeit gegenüber Vibration erhalten wird.

**[0119]** Ein derartiger Träger kann außerdem vorteilhafterweise aus den vorstehend erläuterten Materialien durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden, wie etwa durch Extrusionsformen, Löten, Gießen u. dgl.

**[0120]** Ein Auftragen einer Aufschlammung auf dem vorstehend erläuterten Träger kann vorteilhafterweise durch bekannte Verfahren bewirkt werden, die herkömmlicherweise auf dem Gebiet des Anstreichens u. dgl. eingesetzt werden, und Beispiele hiervon umfassen ein Sprühverfahren, ein Walzverfahren u. dgl.

**[0121]** Das Trocknen kann durch natürliches Trocknen oder durch Wärmetrocknen erfolgen. Wenn die Heiztemperatur zu stark erhöht wird, kann die Funktion eines Katalysators möglicherweise beeinträchtigt werden, weshalb Vorsicht angesagt ist.

**[0122]** Die Beschichtungsmenge bzw. Auftragsmenge eines Reformierungskatalysatorbestandteils auf einem Träger kann in geeigneter Weise durch den Fachmann gewählt werden, obwohl sie unterschiedlich ist abhängig von der Art des Katalysatorbestandteils, der Art des Brennstoffgases u. dgl.

**[0123]** Die Heiztemperatur des Reformierungsträgers **24**, der so gewonnen wird wie vorstehend erläutert ist, ändert sich, wenn Rohstoffgas ihn durchsetzt, abhängig von der Art eines Brennstoffs, der Art des Reformierungskatalysators u. dgl., und es kann sich üblicherweise um eine Temperatur handeln, bei der ein Brennstoff eine Reformierungsreaktion unter Erzeugung eines Wasserstoffgases hervorruft.

**[0124]** Heiztemperaturbereiche für jeweilige Arten von Brennstoffen sind nachfolgend beispielhaft aufgeführt.

Brennstoffart	Heiztemperaturbereiche
natürliches Gas	500 ~ 800
Propangas	500 ~ 800
Kerosin	500 ~ 800
Gasolin	500 ~ 800
Methanol, Dimethyl- ether	200 ~ 400

**[0125]** Wenn ein Rohstoffgas durch den Reformierungskatalysatorkörper **24** hindurch tritt bzw. strömt, wird es zu reformiertem Gas, das üblicherweise CO zusätzlich Wasserstoff enthält (beispielsweise etwa 10% CO sind enthalten, wenn natürliches Gas als Brennstoff verwendet wird und die Reformierung bei einer Temperatur von 500 bis 800°C stattfindet). Wenn andererseits Wasserstoff, gewonnen in der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung, beispielsweise in einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle verwendet wird, muss die CO-Konzentration auf etwa mehrere Tausend ppm bis 1% verringert werden. Dieses reformierte Gas wird deshalb durch einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** geleitet, um die CO-Konzentration im reformierten Gas auf etwa mehrere Tausend ppm bis 1% zu verringern.

**[0126]** Das Herstellungsverfahren u. dgl. für den CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** sind dieselben wie diejenigen im Fall des vorstehend erläuterten Reformierungskatalysatorkörpers **24** mit der Ausnahme, dass die Arten der Katalysatoren, die verwendet werden, unterschiedlich sind.

**[0127]** Der vorliegend verwendete CO-Verdrängungskatalysator ist nicht speziell beschränkt, solange er die Funktion hat, eine Reaktion zwischen CO und Dampf hervorzurufen, um CO<sub>2</sub> und Wasser zu ergeben, und Beispiele hiervon umfassen Cu-Zn-Katalysatoren, Fe-Cr-Katalysatoren u. dgl., die üblicherweise verwendet werden. Insbesondere bedeutet der Begriff "CO-Wirddrängung", wie er vorliegend verwendet wird, eine Prozedur, demnach CO und Dampf zur Reaktion gebracht werden, um CO<sub>2</sub> und Wasserstoff zu ergeben und die hohe Konzentration (beispielsweise 10%) von CO wird, auf eine niedrige Konzentration (beispielsweise 1 bis 2% oder weniger) verringert.

**[0128]** Wenn außerdem Methanol, Dimethylether u. dgl. als Brennstoff verwendet werden, kann die Reformierung bei relativ niedrigerer Heiztemperatur durchgeführt werden und die Konzentration von in dem reformierten Gas enthaltenem CO wird relativ geringer. In einem derartigen Fall kann der CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** entfallen und ein CO-Reinigungskatalysatorkörper **29** wird lediglich vorgesehen, wie nachfolgend erläutert.

**[0129]** Wenn Wasserstoff in einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle verwendet wird, ist es erwünscht, dass die CO-Konzentration auf ein Niveau von mehreren ppm abgesenkt wird. In der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung wird ein reformiertes Gas, das durch einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** geleitet wurde, über eine Strecke *c* geleitet, um den CO-Reinigungskatalysatorkörper **9** zu erreichen und CO zu oxidieren und zu entfernen, das in Spurenmenge enthalten ist. In dieser Prozedur ist für die Oxidation von CO Sauerstoff erforderlich, und deshalb ist ein Oxidanzgaszuführteil **28** für Reinigungszwecke auf dem Weg einer Strecke von dem Verdrängungskatalysatorkörper **27** zu dem Reinigungskatalysatorkörper **29** vorgesehen, und ein reformiertes Gas, das durch den CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** geleitet wurde, wird in Kontakt mit Luft zu dem Verdrängungskatalysatorkörper **27** gebracht.

**[0130]** Das Herstellungsverfahren u. dgl. des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **29** sind dieselben wie im Fall des vorstehend erläuterten Reformierungskatalysatorkörpers **24**, mit Ausnahme der Arten von verwendeten Katalysatoren, die unterschiedlich sind. Der vorliegend verwendete CO-Reinigungskatalysator ist nicht speziell beschränkt, solange er die Funktion erbringt, eine selektive Oxidation von CO hervorzurufen, das in dem reformierten Gas enthalten ist, oder die Funktion, eine Reaktion zwischen CO und Wasserstoff zur Methanisierung hervorzurufen, und Beispiele hiervon umfassen Pt-Katalysatoren, Ru-Katalysatoren u. dgl., die auf Aluminiumoxid getragen sind. Wenn Wasserstoff, der von der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung gewonnen wird, in einer Brennstoffzelle verwendet wird, die selbst dann betrieben werden kann, wenn sie mehrere Hundert bis mehrere Tausend ppm CO enthält, kann der CO-Reinigungskatalysatorkörper **9** entfallen. Ein reformiertes Gas, das durch den CO-Reinigungskatalysatorkörper **29** geleitet worden ist, das derart

gewonnen wurde, kann vom Reformierungsgasauslass **30** abgezogen und beispielsweise einer Brennstoffzelle u. dgl. zugeführt werden.

**[0131]** In der erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung ist es bevorzugt, dass die Außenseiten von Kammern, Strömungsstrecken u. dgl., die die Katalysatorkörper enthalten, mit einem Wärmeisolationmaterial abgedeckt sind.

**[0132]** Da der Reformierungskatalysatorkörper **24**, der CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** und der CO-Reinigungskatalysatorkörper **29** bezüglich optimaler Temperaturverteilung und Wärmeleitbedingung unterschiedlich sind, ist es außerdem effektiv, für die Verwendung getrennte Materialien auszuwählen aus wärmebeständigen anorganischen Materialien, Metallmaterialien und hochgradig wärmeleitenden anorganischen Materialien, wie etwa die Verwendung eines Metallträgers mit Honigwabenstruktur, der hervorragende Wärmeleitfähigkeit für den Reformierungskatalysatorkörper **24** aufweist, wie etwa die Verwendung eines Kordierit-Trägers mit Honigwabenstruktur für den CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** und den CO-Reinigungskatalysatorkörper **29** u. dgl.

**[0133]** Wenn ein Träger mit Honigwabenstruktur verwendet wird, kann eine Verbundbildung in ein und demselben Katalysatorkörper ebenfalls ein effektives Mittel darstellen, die Temperaturverteilung zu verbessern, wie etwa durch Anordnen einer Metallstange im zentralen Teil, dem Bilden des stromaufwärtigen Teils und des stromabwärtigen Teils aus unterschiedlichen Materialien u. dgl.

**[0134]** Wenn Luft anstelle von Dampf durch den Wasserzuführteil **22** zum Durchführen partieller Reformierung zugesetzt wird, nimmt der Anteil an im reformierten Gas enthaltenen Wasserstoff ab; eine Verdrängungsreaktion tritt jedoch gleichzeitig mit der Reformierung in dem Reformierungskatalysatorkörper **24** auf, wodurch sich das Erwärmen des Katalysatorkörpers vereinfacht. In diesem Fall nimmt unter Verwendung eines Trägers mit Honigwabenstruktur die Kontaktfläche zwischen dem Rohstoffgas und dem Reformierungskatalysatorkörper zu und die effektive Reaktion wird möglich.

**[0135]** Wenn Luft und Dampf gleichzeitig zugesetzt werden, werden Zwischeneigenschaften zwischen Dampfreformierung und partiellem Reformieren erhalten.

**[0136]** Kammern, Strömungsstrecken u. dgl., die Katalysatorkörper enthalten, können aus solchen Materialien hergestellt werden, wie beispielsweise Edelstahl u. dgl. durch ein gewöhnliches Verfahren.

**[0137]** Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung, ohne den Umfang der vorliegenden Erfindung hierauf zu beschränken.

### Beispiel 3

**[0138]** Katalysatoren in Pelletform zur Reformierung, zur CO-Verdrängung und CO-Reinigung, wurden jeweils gemahlen (Partikelgröße: etwa 1  $\mu\text{m}$ ) und in Wasser in einem Verhältnis Katalysatorbestandteil : Wasser von 1:2 (bezogen auf das Gewicht) dispergiert und in Aufschlämmungen überführt. Diese Aufschlämmungen wurden auf Trägern aufgetragen, die aus Kordierit bestehen und Honigwabenstruktur haben, um einen Reformierungskatalysatorkörper **24**, einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** und einen CO-Reinigungskatalysatorkörper **29** zu erhalten.

**[0139]** Diese Katalysatorkörper wurden in eine in [Fig. 3](#) gezeigte Wasserstofferzeugungsvorrichtung eingebaut. Entschwefeltes Stadtgas wurde durch das Brennstoffzuführteil **21** mit einem Durchsatz von 50 Liter pro Minute eingeleitet und Dampf wurde durch das Wasserzuführteil **22** mit einem Durchsatz von 150 Liter pro Minute eingeleitet und sie wurden zu Gunsten einer Reaktion durch einen Heizbrenner **25** derart erhitzt, dass die Temperatur des Reformierungskatalysatorkörpers **24** etwa 800°C erreichte.

**[0140]** Die Zusammensetzung des erzeugten Gases mit Ausnahme von Dampf, nachdem es den Reformierungskatalysatorkörper **24** durchsetzt hatte, wurde gemessen durch Gaschromatographie und es wurden etwa 80% Wasserstoff, etwa 12% CO, etwa 8% Kohlendioxid und 50 ppm Methan ermittelt.

**[0141]** Wenn dieses reformierte Gas durch den CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** geleitet wurde, wurde die CO-Konzentration etwa 3000 ppm und außerdem wurde Luft durch ein Oxidanzgaszuführteil **28** derart eingeleitet, dass die Sauerstoffkonzentration 2% erreichte und zur Reaktion gebracht wurde unter Verwendung des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **29** und es ergab sich eine CO-Konzentration von 5 ppm.

**[0142]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde einmal gestoppt und daraufhin gestartet. Der Stopp- und Startvorgang wurde 1500 mal wiederholt und die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde gemessen. Es ergaben sich Methankonzentrationen von 800 ppm nach Durchsetzen des Reinigungskatalysatorkörpers **24**, von etwa 4500 ppm nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **27** und 7 ppm nach Durchsetzen des CO-Reformierungskatalysatorkörpers **29**.

#### Beispiel 4

**[0143]** Die im Beispiel 3 erhaltene Wasserstofferzeugungsvorrichtung, eine Brennstoffzelle und ein Antriebsmotor wurden verbunden und in einem Kraftfahrzeug angebracht und ein Fahrtst über 100000 km wurde durchgeführt.

**[0144]** Nach dem Fahrvorgang wurde die Zusammensetzung des reformierten Gases durch Gaschromatographie in derselben Weise wie im Beispiel 3 gemessen und es wurde eine Methankonzentration von 1000 ppm nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **24**, eine CO-Konzentration von etwa 4800 ppm nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **27** und eine CO-Konzentration von 9 ppm nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **29** gemessen.

#### Beispiel 5

**[0145]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde in derselben Weise wie im Beispiel 3 betrieben mit der Ausnahme, dass Fe-Cr-Al-Edelstahl anstelle von Kordierit als Material für einen Träger mit Honigwabenstruktur verwendet wurde.

**[0146]** Die Zusammensetzung des erzeugten Gases mit Ausnahme von Dampf, nachdem es den Reformierungskatalysatorkörper **24** durchsetzt hatte, wurde durch Gaschromatographie gemessen und betrug etwa 80% Wasserstoff, etwa 12% CO, etwa 8% Kohlendioxid und 300 ppm Methan.

**[0147]** Wenn dieses reformierte Gas durch den CO-Verdrängungskatalysatorkörper **27** geleitet wurde, ergab sich eine CO-Konzentration von etwa 2500 ppm, und Luft wurde durch das Oxidanzgaszuführteil **28** derart eingeleitet, dass die Sauerstoffkonzentration 2% erreichte und sie wurde zur Reaktion gebracht unter Verwendung des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **29** und es ergab sich eine CO-Konzentration von 3 ppm.

**[0148]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde einmal gestoppt und daraufhin gestartet. Der Stopp- und Startvorgang wurde 1500 mal wiederholt und die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde gemessen und es ergaben sich Methankonzentrationen von 700 ppm nach Durchsetzen des Reinigungskatalysatorkörpers **24**, von etwa 4000 ppm nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **27** und von 6 ppm nach Durchsetzen des CO-Reformierungskatalysatorkörpers **29**.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0149]** In Pelletform vorliegende Katalysatoren zur Reformierung, CO-Verdrängung und CO-Reinigung, die im Beispiel 3 verwendet wurden, wurden ohne Mahlen in Kammern gefüllt, wie in [Fig. 4](#) gezeigt, und ein entschwefeltes Stadtgas wurde durch einen Brennstoffzuführteil **31** mit einem Durchsatz von 50 Litern pro Minute eingeleitet und Dampf wurde durch ein Dampfzuführteil **32** mit einem Durchsatz von 150 Liter pro Minute eingeleitet.

**[0150]** Ein Reformierungskatalysatorkörpers **34** wurde für eine Reaktion durch einen Heizbrenner in derselben Weise wie im Beispiel 3 erhitzt und die Zusammensetzung des erzeugten Gases, nachdem es den Reformierungskatalysatorkörper **34** durchsetzt hatte, mit Ausnahme von Dampf nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **34**, wurde durch Gaschromatographie gemessen und es wurden etwa 80% Wasserstoff, etwa 12% CO, etwa 8% Kohlendioxid und 600 ppm Methan ermittelt.

**[0151]** Wenn dieses reformierte Gas durch einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **37** geleitet wurde, ergab sich eine CO-Konzentration von etwa 3500 ppm. Wenn außerdem Luft durch ein Oxidanzgaszuführteil **38** so eingeleitet wurde, dass die Sauerstoffkonzentration 2% erreichte und zur Reaktion gebracht wurde unter Verwendung eines CO-Reinigungskatalysatorkörpers **39**, ergab sich eine CO-Konzentration von 6 ppm.

**[0152]** Daraufhin wurde die Wasserstofferzeugungsvorrichtung gestoppt und dann wieder gestartet. Der Stopp- und Startvorgang wurde 1500 mal wiederholt und die reformierte Gaszusammensetzung wurde gemessen.

sen und es ergaben sich Methankonzentrationen von 9000 ppm nach Durchsetzen des Reinigungskatalysatorkörpers **34**, eine CO-Konzentration von etwa 14500 ppm nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **37** und eine CO-Konzentration von 5500 ppm nach Durchsetzen des CO-Reformierungskatalysatorkörpers **39**. Der in Pelletform vorliegende Körper wurde der Reaktionskammer entnommen und untersucht, wobei herausgefunden wurde, dass ein Teil des in Pelletform vorliegenden Katalysators auf eine Größe von etwa drei Viertel der ursprünglichen Größe kollabiert war.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0153]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung im Vergleichsbeispiel 1, eine Brennstoffzelle und ein Antriebsmotor wurden verbunden und in einem Kraftfahrzeug angebracht und ein Fahrtstest über 100000 km wurde ähnlich durchgeführt wie im Beispiel 4.

**[0154]** Nach dem Fahrvorgang wurde die Zusammensetzung des reformierten Gases durch Gaschromatographie gemessen und es wurde eine Methankonzentration von 20000 ppm gemessen nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **34**, eine CO-Konzentration von etwa 16000 ppm nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **37** und eine CO-Konzentration von 9000 ppm nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **39**.

**[0155]** Der in Pelletform vorliegende Katalysatorkörper wurde der Reaktionskammer entnommen und untersucht, wobei herausgefunden wurde, dass der in Pelletform vorliegende Katalysator signifikant auf eine Größe von etwa der Hälfte der ursprünglichen Größe kollabiert war.

**[0156]** Aus einem Vergleich zwischen den Evaluierungsergebnissen der Beispiele und der Vergleichsbeispiele ergibt sich in Übereinstimmung mit der praktischen Ausführungsform 3 gemäß der vorliegenden Erfindung, dass eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung bereitgestellt werden kann, die zu einer Verlängerung der Lebensdauer eines Katalysators führt, Einflüsse durch Stoppen des Betriebs einer Vorrichtung unterdrückt, ebenso wie bei einer Wiederholung des Betriebs und heftiger Vibration, und die über eine lange Zeitdauer stabil arbeitet.

#### Ausführungsform 4

**[0157]** Eine Ausführungsform 4 gemäß der vorliegenden Erfindung wird nunmehr unter Bezug auf die Zeichnungen erläutert.

**[0158]** [Fig. 5](#) zeigt schematisch den Aufbau der Ausführungsform 4 einer erfindungsgemäßen Wasserstofferzeugungsvorrichtung.

**[0159]** In der in [Fig. 5](#) gezeigten Wasserstofferzeugungsvorrichtung wird ein Brennstoff durch ein Brennstoffzuführteil **41** eingeleitet und Dampf wird zugesetzt durch ein Wasserzuführteil **42** zur Brennstoffreformierung. Ein Rohstoffgas wurde zubereitet durch Mischen des Brennstoffs und durchsetzt stabil eine Strömungsstrecke, die eine Wärmetauschrippe **23** aufweist. Das Rohstoffgas gelangt in Kontakt mit einem Reformierungskatalysatorkörper **44**, der durch einen Heizbrenner **45** geheizt wird und reagiert damit zur Erzeugung eines reformierten Gases. In diesem Betriebsablauf wird ein Verbrennungsgas aus einem Austraganschluss **46** ausgetragen. Daraufhin wird die in diesem reformierten Gas enthaltene CO-Menge reduziert durch einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper **47**. Da CO außerdem auf ein Niveau von mehreren ppm zur Verwendung in einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle entfernt werden muss, wird eine kleine Luftmenge durch ein CO-Reinigungsoxidanzgaszuführteil **48** eingeleitet und CO wird oxidiert, um entfernt zu werden unter Verwendung eines CO-Reinigungskatalysatorkörpers **49**. Ein reformiertes Gas, aus dem CO entfernt worden war, wird durch einen reformierten Gasauslass **50** beispielsweise einer Brennstoffzelle zugeführt.

**[0160]** Ein erster Filter **51** und ein zweiter Filter **52** sind jeweils auf der stromabwärtigen Seite des Reformierungskatalysatorkörpers **46** und des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **47** angeordnet.

**[0161]** Um den Reaktionsbehälter auf konstanter Temperatur zu halten, können Teile der Vorrichtung mit Wärmeisolationmaterialien abgedeckt sein. Der Katalysatorkörper kann ein herkömmlicher Körper sein und es ist bevorzugt, einen Ni-Katalysator für den Reformierungskatalysatorkörper, einen Cu-Zn-Katalysator für den CO-Verdrängungskatalysatorkörper bzw. einen Pt-Katalysator für den CO-Reinigungskatalysatorkörper zu verwenden.

**[0162]** Beispiele des Brennstoffs zur Erzeugung eines reformierten Gases sind Stadtgas (natürliches Gas), Propan, Kerosin, Gasolin, Methanol, Dimethylether u. dgl. Als Reformierungsverfahren stehen ein Dampfreformierungsverfahren, demnach Dampf zugesetzt wird, ein partielles Reformierungsverfahren, demnach Luft zugesetzt wird, Reformierungsverfahren, die aus Kombinationen hiervon bestehen, u. dgl. zur Verfügung.

**[0163]** Ein Fall, demnach natürliches Gas als Brennstoff verwendet wird, wobei Dampfreformierung durchgeführt wird, wird nunmehr als typisches Beispiel erläutert. Reformierungsverfahren unter Verwendung eines anderen Brennstoffs oder ein Verfahren, das aus partiellem Reformieren oder einer Kombination aus partiellem Reformieren und Dampfreformieren besteht, können auf das vorliegende Verfahren angewendet werden, obwohl die Zusammensetzung des resultierenden reformierten Gases sich geringfügig unterscheidet und die Temperaturbedingung bei der Reformierung sich ändert.

**[0164]** Die Arbeitsweise und die Eigenschaften der Wasserstofferzeugungsvorrichtung in Übereinstimmung mit der praktischen Ausführungsform 4 werden nunmehr erläutert.

**[0165]** Ein Brennstoff wird durch ein Brennstoffzuführteil **41** eingeleitet und Dampf in einer Menge des etwa Dreifachen, bezogen auf den Brennstoff, wird durch ein Wasserzuführteil **42** zugesetzt. Das gemischte Rohstoffgas wird durch einen Heizbrenner **44** geheizt und gelangt in Kontakt mit einem Reformierungskatalysatorkörper **46**, der auf etwa 500 bis 800°C erwärmt bzw. erhitzt wurde und reagiert, um ein reformiertes Gas zu erzeugen. Da dieses reformierte Gas CO in einer Menge von etwa 10% zusätzlich zu Wasserstoff enthält, wird die Kohlenmonoxidkonzentration auf etwa mehrere Tausend ppm bis 1% verringert unter Verwendung eines CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **47**. Wenn das resultierende Wasserstoffgas in einer Feststoffpolymerbrennstoffzelle verwendet wird, ist es erforderlich, dass die CO-Konzentration auf etwa mehrere ppm verringert wird, und es wird eine kleine Luftmenge durch ein Oxidanzgaszuführteil **48** eingeleitet und CO wird oxidiert, um entfernt zu werden unter Verwendung eines CO-Reinigungskatalysatorkörpers **49**. Das reformierte Gas, aus dem CO entfernt worden ist, wird durch einen reformierten Gasauslass **50** zu einer Brennstoffzelle zugeführt.

**[0166]** Im Fall eines Brennstoffzellensystems zum Einsatz in Kraftfahrzeugen oder für den Einsatz im Heimbereich tritt häufiges Anlassen und Stoppen auf und in diesem Betriebsablauf wird jeder Katalysator einer großen Wärmelast bzw. einem signifikanten Wärmestoß ausgesetzt. Insbesondere im Fall eines Einsatzes in Kraftfahrzeugen sind die Katalysatorkörper beim Fahren Vibration ausgesetzt. Wenn eine Vorrichtung für eine lange Zeitdauer unter derartigen Bedingungen betrieben wird, reißt der Katalysatorkörper allmählich und feines Pulver kann gebildet werden. Zu diesem Zeitpunkt besteht kein signifikanter Einfluss auf die Reaktivität eines Katalysatorkörpers selbst; Katalysatorpulver, das aus dem Katalysatorkörper herausfällt, fliegt jedoch zur stromabwärtigen Seite bzw. wird dorthin verstreut. Wenn Katalysatorpulver derart verstreut wird, sammelt sich das Pulver hauptsächlich auf einem Katalysatorkörper an, der auf der stromabwärtigen Seite des Katalysatorkörpers zu liegen kommt, hervorgerufen durch die Verstreuerung. Insbesondere wird der Reformierungskatalysatorkörper auf einem CO-Verdrängungsteil gesammelt und ein CO-Verdrängungskatalysator wird auf einem CO-Reinigungsteil gesammelt.

**[0167]** Da ein Katalysator, der als Reformierungskatalysator für einen Kohlenwasserstoff angewendet werden kann, üblicherweise als Methanisierungskatalysator unter einer Temperaturbedingung wirkt, bei der ein CO-Verdrängungskatalysator wirkt, verringert das Katalysatorpulver, das ausgehend von einem Reformierungskatalysatorkörper verstreut wird, folglich die Methanumwandlung. Auch dann, wenn ein von einem CO-Verdrängungskatalysatorkörper verstreutes Pulver auf einem CO-Reinigungskatalysatorkörper gesammelt wird, werden ungünstige Einflüsse in ähnlicher Weise ausgeübt. In dem CO-Reinigungsteil wird CO selektiv oxidiert unter Zusetzen von Luft; ein CO-Verdrängungskatalysator, der sich auf einem CO-Reinigungskatalysatorkörper angesammelt hat, verringert jedoch die Selektivität der CO-Oxidation und gleichzeitig ruft ein CO-Verdrängungskatalysator, der sich in der Nähe des stromabwärtigen Teils des CO-Reformierungskatalysatorkörpers angesammelt hat, eine Reaktion zwischen Kohlendioxid und Wasserstoff durch eine Umkehrverdrängungsreaktion hervor und erhöht die CO-Konzentration.

**[0168]** Wenn andererseits ein erster Filter **51** und ein zweiter Filter **52** jeweils auf der stromabwärtigen Seite eines Reformierungskatalysatorkörpers und eines CO-Verdrängungskatalysatorkörpers angeordnet sind, wie in der Ausführungsform 4, kann die Vorrichtung für eine lange Zeitdauer stabil betrieben werden, ohne dass sich verstreutes Katalysatorpulver auf einem CO-Verdrängungskatalysatorkörper und einem CO-Reinigungskatalysatorkörper ansammelt, wie vorstehend erläutert.

**[0169]** In diesem Fall ist es bevorzugt, dass der erste Filter **51** auf der stromabwärtigen Seite des Reformie-

rungskatalysatorkörpers **46** auf eine Temperatur eingestellt wird, bei der die Methanisierungsreaktion nicht in nennenswertem Umfang abläuft. Da die Methanreformierungsreaktion eine Gleichgewichtsreaktion abhängig von der Temperatur ist, läuft die Methanisierungsreaktion in dem Temperaturbereich von etwa 300 bis 400°C ab. Die Methanumwandlung nimmt dadurch ab. In der vorliegenden Ausführungsform ist es bevorzugt, dass der erste Filter **51** in der Nähe sowie stromabwärts vom Reformierungskatalysatorkörper **46** angeordnet wird, um die Temperatur des Filters **51** in der Nähe des Reformierungskatalysatorkörpers **46** zu steuern. Die Temperatur, bei der die Methanisierungsreaktion nicht in nennenswertem Umfang abläuft, bedeutet einen Temperaturbereich, in dem die Methankonzentration üblicherweise 1 bis 5% abhängig von der Methanumwandlung der betreffenden Vorrichtung übersteigt.

**[0170]** Was den vorstehend genannten ersten Filter **51** sowie den zweiten Filter **52** betrifft, können Filter verwendet werden, die aus Fasern gebildet sind, die aus Metall, Keramik oder einem Komplex hieraus bestehen. Außerdem ist es bevorzugt, Filter in Form eines Siebs, einer Honigwabe oder eines Schaums zu verwenden, bestehend aus Metall, Keramik oder einem Komplex hieraus.

**[0171]** Zur Herstellung des Filters kann Wolle, bestehend aus einem wärmebeständigen Material, wie etwa Edelstahl, Glas oder Quarz in einem Rohr vorgesehen werden, um eine Dicke von mehreren Zentimetern bereit zu stellen, oder es kann auf eine Dicke von mehreren Millimetern zusammengedrückt und geformt werden.

**[0172]** Hierbei handelt es sich um Strukturen, die ein verstreutes Katalysatorpartikel zu sammeln vermögen, und es handelt sich hierbei um ausgesprochen kostengünstige Materialien unter den Verwendungsbedingungen. Außerdem liegt eine Wirkung vor, demnach die Oberfläche porös ist und die Hälfte oder mehr des Katalysators, der verstreut wird, wird gesammelt, bevor er hindurch tritt.

**[0173]** In der praktischen Ausführungsform sind der erste Filter **51** und der zweite Filter **52** in gewöhnlichen schmalen Strecken angeordnet; die Strecke am Filterteil kann jedoch verdickt sein, so dass die Filterfläche bzw. -oberfläche zunimmt und der Filter kann gebogen sein, um eine Zunahme des Druckverlustes des Filters auf Grund verstopfter Katalysatoren zu unterbinden.

**[0174]** Da ein Druckverlust das Verstopfen des Filters verstärkt, ist es bevorzugt, Druckermittlungsinstrumente auf der stromaufwärtigen Seite und der stromabwärtigen Seite des ersten Filters **51** und des zweiten Filters **52** anzuordnen. Wenn der Druckverlust zunimmt, müssen Pumpen zum Zuführen der Brennstoffe u. dgl. vorgesehen werden, wodurch der Wirkungsgrad verringert ist. Durch Ermitteln des jeweiligen Drucks vor und hinter den Filtern wird der Druckverlust durch den ersten Filter und den zweiten Filter **52** gemessen, und wenn er den vorbestimmten Standardwert erreicht, kann der Filter vor dem Betrieb der Wasserstoffherzeugungsvorrichtung für eine lange Zeitdauer in stabiler Weise ersetzt werden.

**[0175]** Da es in der vorliegenden Ausführungsform erforderlich ist, dass eine Feststoffpolymerzelle als Brennstoffzelle verwendet wird und die CO-Konzentration auf ppm-Niveau verringert werden muss, kann ein CO-Reinigungskatalysatorkörper entfallen, wenn das Brennstoffzellenteil mit einem reformierten Gas wirkt, das CO in einer Menge von mehreren Hundert bis mehreren Tausend ppm enthält, wie im Fall erläutert, demnach ein Reformierungskatalysatorkörper, ein CO-Verdrängungskatalysatorkörper und ein CO-Reinigungskatalysatorkörper jeweils vorgesehen sind.

**[0176]** Wenn ein Brennstoff, wie etwa Methanol oder Dimethylether verwendet wird, ist Reformieren bei niedrigerer Temperatur von etwa 300°C möglich und die CO-Konzentration nach der Reformierung nimmt deshalb relativ ab und es liegt der Fall vor, demnach ein Betrieb ausschließlich mit einem CO-Reinigungskatalysatorkörper sogar unter Verwendung eines CO-Verdrängungskatalysatorkörpers möglich ist. Da in diesem Fall ein Katalysator ähnlich einem CO-Verdrängungskatalysator, beispielsweise ein Kupfer-Zink-Katalysator als Reformierungskatalysator verwendet wird, hat das verstreute Katalysatorpulver denselben Einfluss auf den verstreuten CO-Verdrängungskatalysator des vorliegenden Beispiels und es ist bevorzugt, einen Filter stromabwärts vom Reformierungskatalysatorkörper anzuordnen.

**[0177]** In der vorliegenden Ausführungsform ist ein Beispiel erläutert, in dem ein Brennstoff dampfreformiert wird; wenn jedoch ein teilweises Reformieren durchgeführt wird, während Luft anstelle von Dampf zugesetzt wird, nimmt der Anteil von Wasserstoff, der im reformierten Gas enthalten ist, ab, und eine Verbrennungsreaktion tritt gleichzeitig mit dem Reformieren des Katalysators auf und das Heizen des Katalysatorkörpers gestaltet sich einfach. Wenn Luft und Dampf gleichzeitig zugesetzt werden, werden Zwischeneigenschaften zwischen dem Dampfreformieren und dem partiellen Reformieren erhalten.

**[0178]** Ferner ist es möglich, einen Ni-Katalysator für den Reformierungskatalysatorkörper zu verwenden, einen Cu-Zn-Katalysator für den CO-Verdrängungskatalysatorkörper und einen Pt-Katalysator für den CO-Reinigungskatalysatorkörper; in der vorliegenden Erfindung sind die Katalysatoren jedoch nicht speziell auf die vorstehend erläuterten Beispiele beschränkt unter der Voraussetzung, dass sie Aktivitäten für die Reformierungsreaktion, die CO-Verdrängungsreaktion und die CO-Reinigungsreaktion besitzen.

**[0179]** Ein Katalysator in Form eines Pellets wird als Katalysatorkörper verwendet; andere Formen können jedoch ebenfalls verwendet werden, wie etwa ein Katalysatorkörper, der auf einer Honigwabe getragen ist.

**[0180]** In der vorliegenden praktischen Ausführungsform werden Filter als Zerstreuungsverhinderungsmittel in der vorliegenden Erfindung verwendet; es können jedoch auch andere Mittel verwendet werden, wie etwa ein Verfahren, demnach ein Band gebildet wird, das auf dem Weg durch die Strecke stromaufwärts vom Katalysatorkörper angesammelt wird bzw. werden soll unter Verwendung des Stroms eines reformierten Gases, ein Verfahren, demnach die Innenseite der Strecke durch Oberflächenbehandlung zum Absorbieren eines Pulvers bearbeitet bzw. verarbeitet ist, wobei die Voraussetzung ist, dass es sich um Mittel zum Verhindern der Zerstreuung eines Katalysatorpulvers handelt.

#### Ausführungsform 5

**[0181]** Eine Ausführungsform 5 der vorliegenden Erfindung wird nunmehr erläutert. In der vorliegenden praktischen Ausführungsform und wie in [Fig. 6](#) gezeigt, sind ein Thermoelement **73** und eine Messvorrichtung **74**, die mit dem Thermoelement **73** verbunden ist, in der Nähe eines ersten Filters **71** angeordnet und der erste Filter **71** auf der stromabwärtigen Seite eines Reformierungskatalysatorkörpers wird auf eine Temperatur eingestellt, bei der die Methanisierungsreaktion im wesentlichen Umfang abläuft. Der größte Teil der Aktionen und Wirkungen der vorliegenden Ausführungsform entsprechen denjenigen in der Ausführungsform 4. Die vorliegende Ausführungsform wird deshalb lediglich bezüglich unterschiedlicher Teile erläutert.

**[0182]** [Fig. 6](#) zeigt schematisch den Aufbau der vorliegenden Ausführungsform. Der erste Filter **71** ist in der Nähe des Zwischenteils zwischen einem Reformierungskatalysatorkörper **66** und einem CO-Verdrängungskatalysatorkörper **67** angeordnet und seine Temperatur befindet sich im Bereich von 400 bis 500°C, und er befindet sich außerdem in Sandwicheinrichtung zwischen ihnen. Wenn der erste Filter **71** den verstreuten Katalysator von dem Reformierungskatalysatorkörper **66** sammelt, tritt Wärmeerzeugung auf, weil die Temperatur des ersten Filters **71** eine Temperatur ist, bei der die Methanisierung abläuft. Der Heizwert ist proportional zu der Menge an verstreutem Katalysator, der auf dem ersten Filter **71** gesammelt wird und durch Ermitteln der Temperatur durch ein Thermoelement **73**, das in der Nähe des ersten Filters **71** angeordnet ist, kann die Menge des verstreuten Katalysators bestimmt werden, der sich auf dem ersten Filter **71** gesammelt hat. Wenn die Temperatur des ersten Filters **71** den vorab ermittelten Standardwert erreicht hat, kann dann, wenn der Filter ausgetauscht wird, die Wasserstofferzeugungsvorrichtung für eine lange Zeitdauer stabil betrieben werden.

**[0183]** In der vorliegenden Ausführungsform ist das Thermoelement in der Nähe sowie stromabwärts vom Filter angeordnet, wie in [Fig. 6](#) gezeigt; das Thermoelement kann jedoch in der Nähe und auf der stromaufwärtigen Seite auf der Seitenfläche oder außerhalb des Rohrs abhängig von dem Aufbau angeordnet sein. Als Temperaturermittlungsvorrichtung kann auch eine Ermittlungseinrichtung zum Einsatz kommen, die Temperaturabesignale ermittelt, wie etwa Thermistoren, Bimetalle u. dgl.

**[0184]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Ausführungsformen 4 und 5 der vorliegenden Erfindung mehr im Einzelnen, ohne dass diese hierauf beschränkt wäre.

#### Beispiel 6

**[0185]** Ein Reformierungskatalysatorkörper **46**, der aus einem Ni-Reformierungskatalysator besteht, ein Verdrängungskatalysatorkörper **47**, der aus einem Cu-Zn-Verdrängungskatalysator besteht, und ein Reinigungskatalysatorkörper **49**, der aus einem Pt-CO-selektiven Oxidationskatalysator besteht, wurden in eine in [Fig. 5](#) gezeigte Wasserstofferzeugungsvorrichtung gefüllt bzw. eingesetzt. Ein erster Filter **51** und ein zweiter Filter **52**, bestehend aus Edelstahlmetallfasern mit einem Liniendurchmesser von 0,1 µm wurden jeweils auf der stromabwärtigen Seite des Reformierungskatalysatorkörpers **46** und des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **47** angeordnet. Ein entschwefeltes Stadtgas wurde durch ein Kraftstoffzuführteil **41** mit einem Durchsatz von 50 Litern pro Minute eingeleitet und Dampf wurde durch ein Wasserzuführteil **42** mit einem Durchsatz von 150 Litern pro Minute eingeleitet und sie wurden für eine Reaktion durch einen Heizbrenner derart erhitzt, dass die Temperatur des Reformierungskatalysatorkörpers **46** etwa 800°C erreichte.

**[0186]** Die Zusammensetzung des reformierten Gases mit Ausnahme des Dampfes nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **46** wurde durch Gaschromatographie gemessen und es ergaben sich etwa 80% Wasserstoff, etwa 11% CO, etwa 9% Kohlendioxid und 0,05 Methan. Die CO-Konzentration betrug außerdem 8 ppm nach Durchsetzen des Reinigungskatalysatorkörpers **49**. Die Temperaturen des ersten Filters **51** und des zweiten Filters **52** wurden gemessen und es ergaben sich 700°C bzw. 150°C.

**[0187]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde einmal gestoppt und daraufhin gestartet. Der Stopp- und Startvorgang wurde 1500 mal wiederholt und die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde in ähnlicher Weise gemessen. Die Methankonzentrationen in dem Gas vor und nach Durchsetzen des ersten Filters **51** und die Methankonzentrationen in dem Gas nach dem Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **47** betragen jeweils 0,06%. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **49** betrug 9 ppm. Der jeweilige Druck vor und nach dem ersten Filter **51** und dem zweiten Filter **52** wurde gemessen und Druckverluste wurden berechnet auf Grundlage des jeweiligen ursprünglichen Drucks und sie wurden mit 20 mAq bzw. 40 mAq ermittelt. Die Filter wurden aus der Vorrichtung entfernt und die Gewichte des darauf haftenden Katalysatorpulvers wurden gemessen und es ergab sich eine Gewichtserhöhung in Bezug auf den ersten Filter **51** von 12 g und in Bezug auf den zweiten Filter **52** von 38 g.

#### Beispiel 7

**[0188]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung gemäß dem Beispiel 5, eine Brennstoffzelle und ein Antriebsmotor wurden verbunden und in einem Krafffahrzeug angebracht und ein 20000 km Fahrtst wurde durchgeführt. Nach dem Fahrvorgang wurde die Zusammensetzung des reformierten Gases durch Gaschromatographie in derselben Weise wie im Beispiel 5 gemessen und es ergaben sich Methankonzentrationen in dem Gas vor und nach Durchsetzen des ersten Filters **51** und Methankonzentration in dem Gas nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **7** von jeweils 0,08%. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **4** betrug 10 ppm.

#### Beispiel 8

**[0189]** Wie in [Fig. 6](#) gezeigt, wurde ein erster Filter **71** im Zwischenteil zwischen einem Reformierungskatalysatorkörper **66** und einem CO-Verdrängungskatalysatorkörper **67** angeordnet. Ein Thermoelement **73** wurde derart angeordnet, dass es in Kontakt mit dem ersten Filter **71** gelangte und Signale von dem Thermoelement **73** wurden durch eine Messvorrichtung **74** gelesen.

**[0190]** Ein entschwefeltes Stadtgas wurde durch ein Brennstoffzuführteil **61** mit einem Durchsatz von 50 Litern pro Minute eingeleitet und Dampf wurde durch ein Wasserzuführteil **62** mit einem Durchsatz von 150 Litern pro Minute eingeleitet. Die Zusammensetzung des Gases nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **66** ergab sich mit etwa 80% Wasserstoff, etwa 11% CO, etwa 9% Kohlendioxid und 0,05 Methan. Die Zusammensetzung des Gases nach Durchsetzen eines CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **67** betrug 0,05 Methan und 0,3% CO. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen eines CO-Reinigungskatalysatorkörpers **69** betrug 8 ppm.

**[0191]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde einmal gestoppt und daraufhin in derselben Weise gestartet wie im Beispiel 5. Der Stopp- und Startvorgang wurde 1500 mal wiederholt und die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde gemessen. Die Methankonzentrationen in dem Gas nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **66** betragen 0,6% und die Methankonzentration in dem Gas nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **66** betrug 5,5%. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **27** betrug 0,3% und die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **29** betrug 10 ppm. Die Temperatur des ersten Filters **71** wurde mit dem ursprünglichen Wert verglichen und es ergab sich eine Erhöhung von 15°C. Der erste Filter **71** wurde aus der Vorrichtung entfernt und das Gewicht des Katalysatorpulvers, das daran haftete, wurde gemessen und es ergab sich ein Gewicht von 12 g für das am ersten Filter **71** haftende Katalysatorpulver.

**[0192]** Daraufhin wurde der erste Filter **71** durch einen neuen ersetzt und die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde erneut gestartet bzw. angelassen. Die Methankonzentration des Gases vor und nach Durchsetzen des ersten Filters **71** und die Methankonzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **27** betrug jeweils 0,06. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers betrug 9 ppm.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0193]** Der erste Filter **51** und der zweite Filter **52** wurden im Beispiel 5 entfernt und Stadtgas und Wasser wurden zur Reaktion gebracht. Ein entschwefeltes Stadtgas wurde durch das Brennstoffzuführteil **41** mit einem Durchsatz von 50 Litern pro Minute eingeleitet und Dampf wurde durch das Wasserzuführteil **42** mit einem Durchsatz von 150 Litern pro Minute eingeleitet und sie wurden zur Reaktion gebracht. Die Zusammensetzung des reformierten Gases ergab etwa 80% Wasserstoff, etwa 11% CO, etwa 9% Kohlendioxid und 0,05% Methan. Die Zusammensetzung des Gases nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **7** ergab 0,05 Methan bzw. 0,3% CO. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **9** betrug 8 ppm.

**[0194]** Die Wasserstofferzeugungsvorrichtung wurde einmal gestoppt und daraufhin in derselben Weise gestartet wie im Beispiel 5. Der Stopp- und Startvorgang wurde außerdem 1500 mal wiederholt und die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde gemessen. Die Methankonzentrationen in dem Gas nach Durchsetzen des Reformierungskatalysatorkörpers **6** betragen 0,06% und die Methankonzentrationen in dem Gas nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysatorkörpers **7** betrug 5,5%. Die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Verdrängungskatalysators **7** betrug außerdem 0,3% und die CO-Konzentration des Gases nach Durchsetzen des CO-Reinigungskatalysatorkörpers **9** betrug 350 ppm.

**[0195]** Wie aus dem Vergleich zwischen den Evaluationsergebnissen der Beispiele 6 bis 8 und des Vergleichsbeispiels 3 hervorgeht, verhindern die Wasserstofferzeugungsvorrichtungen der praktischen Ausführungsformen 4 und 5 Einflüsse durch Stoppen des Betriebs der Vorrichtung, Wiederholen des Betriebs und Verstreuen eines Katalysators auf Grund heftiger Vibration und die Vorrichtungen können über eine lange Zeitdauer stabil betrieben werden.

### Patentansprüche

1. Wasserstofferzeugungsvorrichtung, aufweisend einen Reformierungskatalysatorkörper (**2b**), ein Kraftstoffzuführteil (**1**), das dazu dient, dem Reformierungskatalysatorkörper (**2b**) Kraftstoff zuzuführen, ein Wasserzuführteil (**1**), das dazu dient, dem Reformierungskatalysatorkörper (**2b**) Wasser zuzuführen, ein Heizteil (**4**) zum Heizen des Reformierungskatalysatorkörpers (**2b**), und einen CO-Reinigungskatalysatorkörper (**10a**); **dadurch gekennzeichnet**, dass

die Vorrichtung außerdem ein Oxidansgaszuführteil (**13**) und einen CO-Verdrängungskatalysatorkörper (**6a**) umfasst;

der Reformierungskatalysatorkörper (**2b**), der Verdrängungskatalysatorkörper (**6a**) und der CO-Reinigungskatalysatorkörper (**10a**) aufeinander folgend in Abfolge vom Kraftstoffzuführteil (**1**) zur stromabwärtigen Seite (**12**) angeordnet sind; und

das Oxidansgaszuführteil (**13**) dazu dient, ein Oxidansgas sowohl mit einem reformierten Gas, das in dem Reformierungskatalysatorkörper (**2b**) gewonnen und im dem Verdrängungskatalysatorkörper (**6a**) eingeleitet wird, und mit einem verdrängten Gas zu mischen, das in den Verdrängungskatalysatorkörper (**6a**) gewonnen und in den Reinigungskatalysatorkörper (**10a**) eingeleitet wird, so dass zumindest ein Teil des reformierten Gases und zumindest ein Teil des verdrängten Gases jeweils in dem Verdrängungskatalysatorkörper (**6a**) und dem CO-Reinigungskatalysatorkörper (**10a**); oxidiert werden.

2. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei ein Verdrängungskatalysator des Verdrängungskatalysatorkörpers (**6a**) als einen Bestandteil zumindest einen Platingruppenkatalysator enthält.

3. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Vorrichtung außerdem ein Verdrängungskatalysatortemperaturmessteil (**7**) umfasst, um die Temperatur des Verdrängungskatalysatorkörpers (**6a**) zu messen, und wobei die Vorrichtung dazu ausgelegt ist, die Temperatur des Verdrängungskatalysatorkörpers (**6a**) durch Steuern der Oxidansgasmenge zu steuern, die mit dem reformierten Gas gemischt wird.

4. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Vorrichtung außerdem ein Reinigungskatalysatortemperaturmessteil (**11**) umfasst, um die Temperatur des Reinigungskatalysatorkörpers (**10a**) zu messen, und wobei die Vorrichtung dazu ausgelegt ist, die Temperatur des Reinigungskatalysatorkörpers (**10a**) durch Steuern der Oxidansgasmenge zu steuern, die mit dem verdrängten Gas gemischt wird.

5. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei das Oxidansgaszuführteil (**13**) dazu ausgelegt ist, das Oxidansgas mit dem Kraftstoff und mit Wasser aus dem Kraftstoffzuführteil (**1**) und dem Wasser-

zuführteil (1) zu mischen.

6. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 5, wobei die Vorrichtung außerdem ein Katalysator-temperaturmessteil (3) umfasst, das die Temperatur des Reformierungskatalysatorkörpers (2b) misst, und wobei die Vorrichtung dazu ausgelegt ist, die Temperatur des Reformierungskatalysatorkörpers (2b) durch Steuern der Oxidansgasmenge zu steuern, die mit dem Kraftstoff und dem Wasser Gas gemischt wird.

7. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Reformierungskatalysatorkörper (2b) ebenso wie der CO-Verdrängungskatalysatorkörper (6a) und der CO-Reinigungskatalysatorkörper (10a) einen Träger mit Honigwabenstruktur, Schaumkörperstruktur oder gewellter Struktur umfasst, die einen Katalysatorbestandteil trägt.

8. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei das Wasserzuführteil (1) dazu ausgelegt ist, Luft zusammen mit Dampf zuzuführen.

9. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei das Wasserzuführteil (1) dazu ausgelegt ist, ausschließlich Luft zuzuführen.

10. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei eine Zerstreuungsverhinderungseinrichtung zumindest zwischen dem Reformierungskatalysatorkörper (2b) und dem CO-Verdrängungskatalysatorkörper (6a) oder zwischen dem CO-Verdrängungskatalysatorkörper (6a) und dem CO-Reinigungskatalysatorkörper (10a) vorgesehen ist.

11. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Zerstreuungsverhinderungseinrichtung ein Filter ist, und wobei eine Druckermittlungsvorrichtung, die Druckverlust des Filters ermittelt, auf der stromaufwärtigen Seite und der stromabwärtigen Seite des Filters angeordnet ist.

12. Wasserstofferzeugungsvorrichtung nach Anspruch 11, wobei eine Temperaturermittlungsvorrichtung in einer Position in der Nähe des Filters vorgesehen ist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

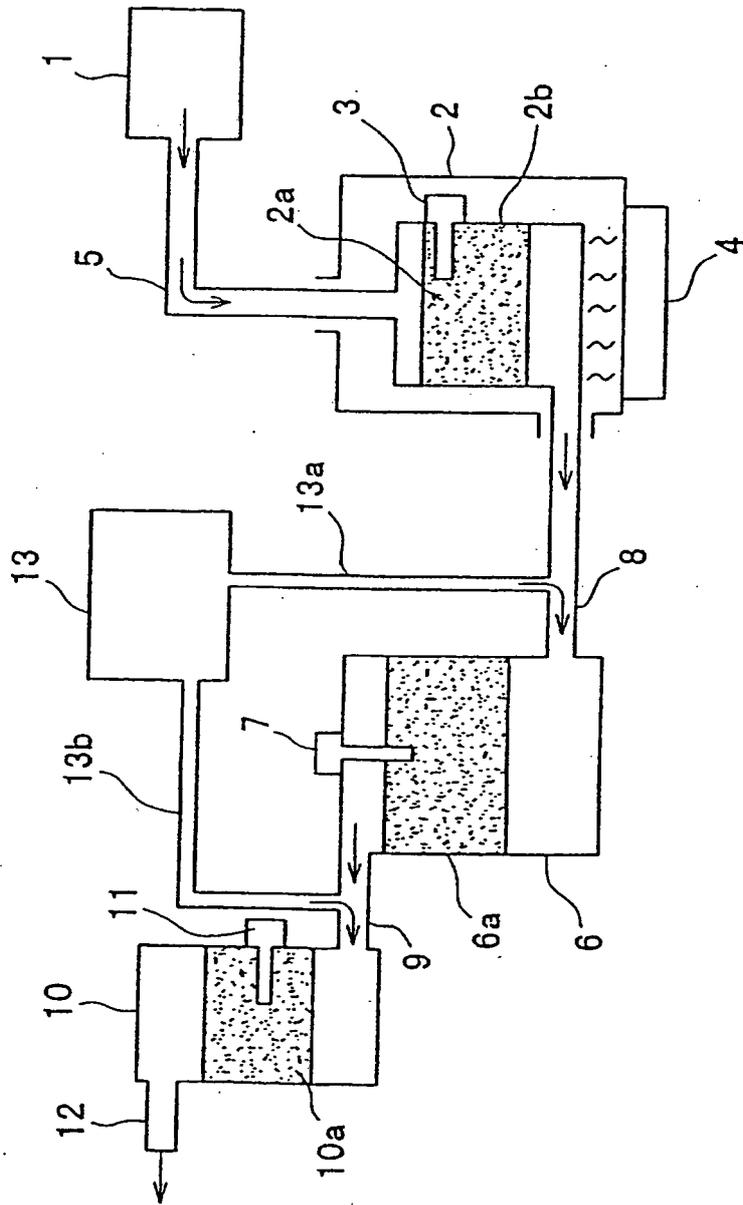


FIG. 2

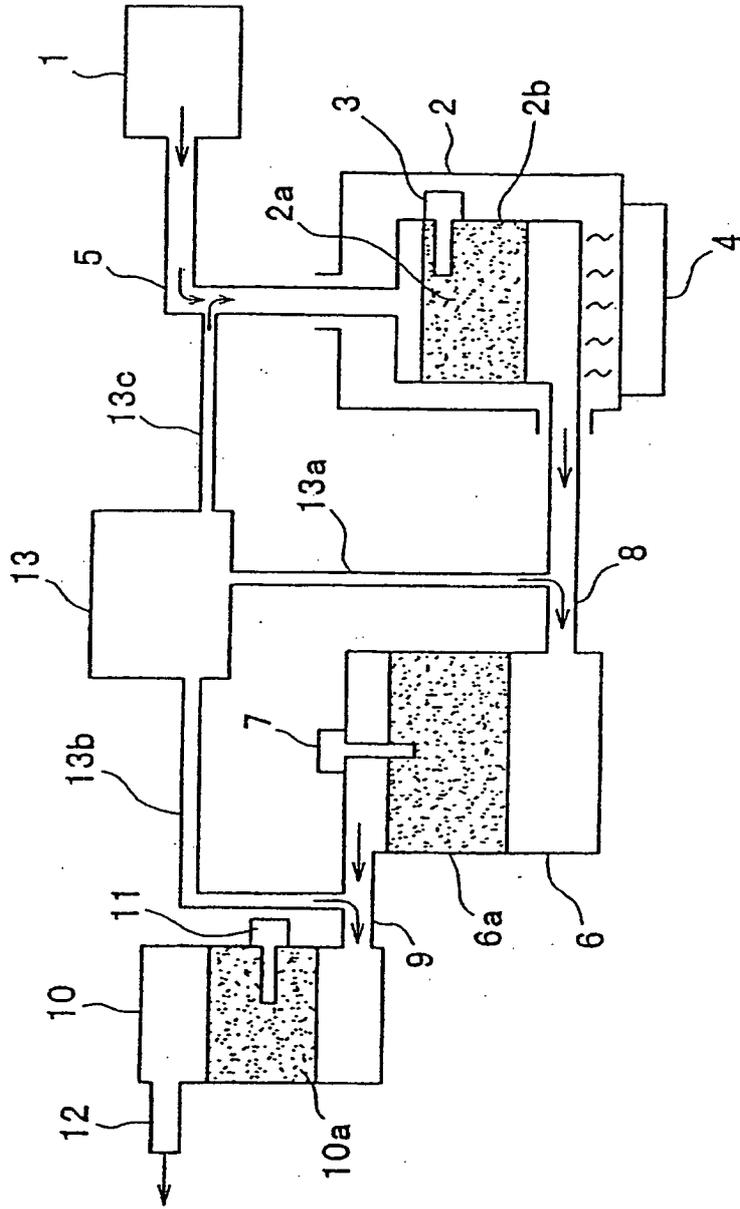


FIG. 3

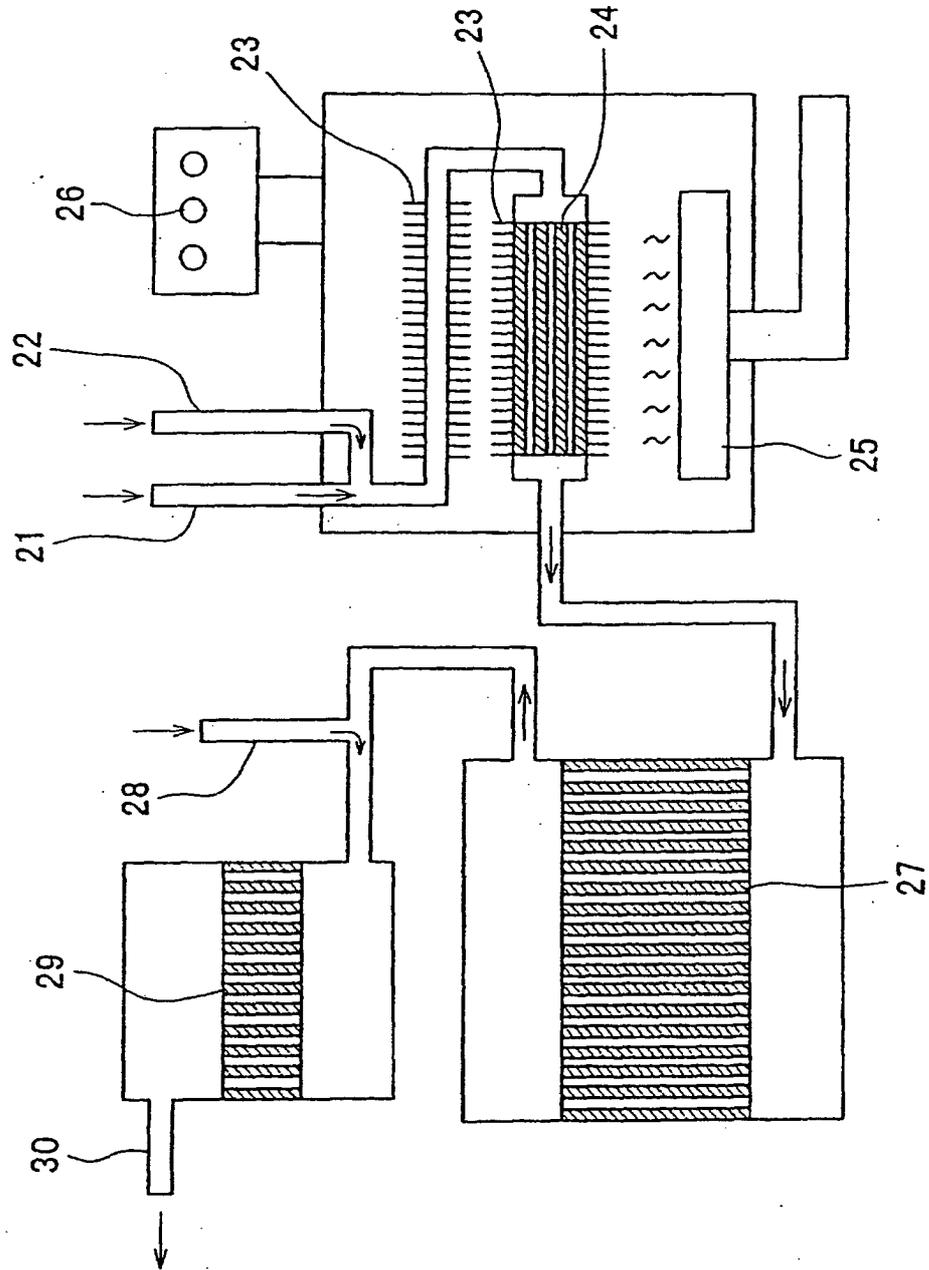


FIG. 4

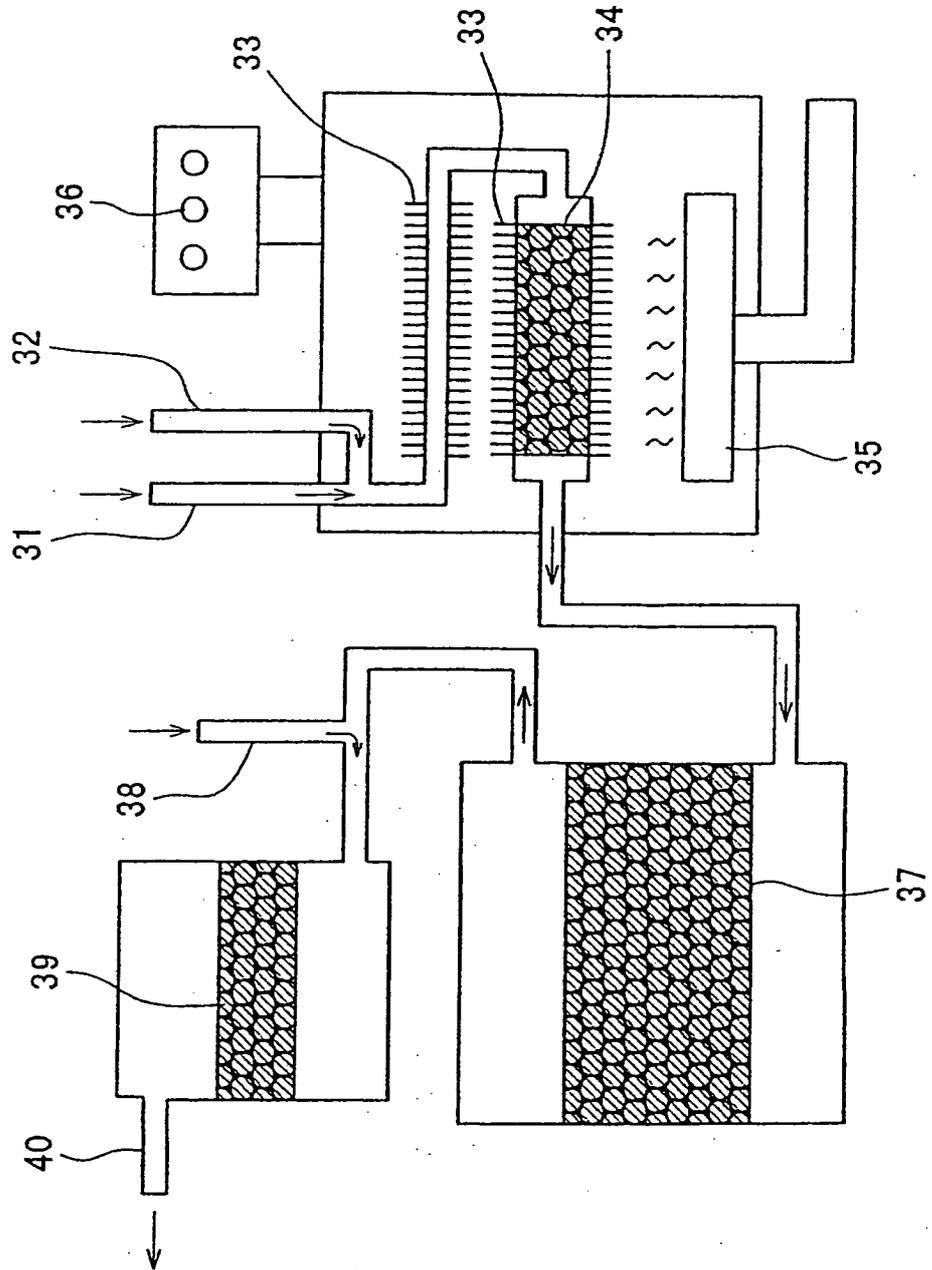


FIG. 5

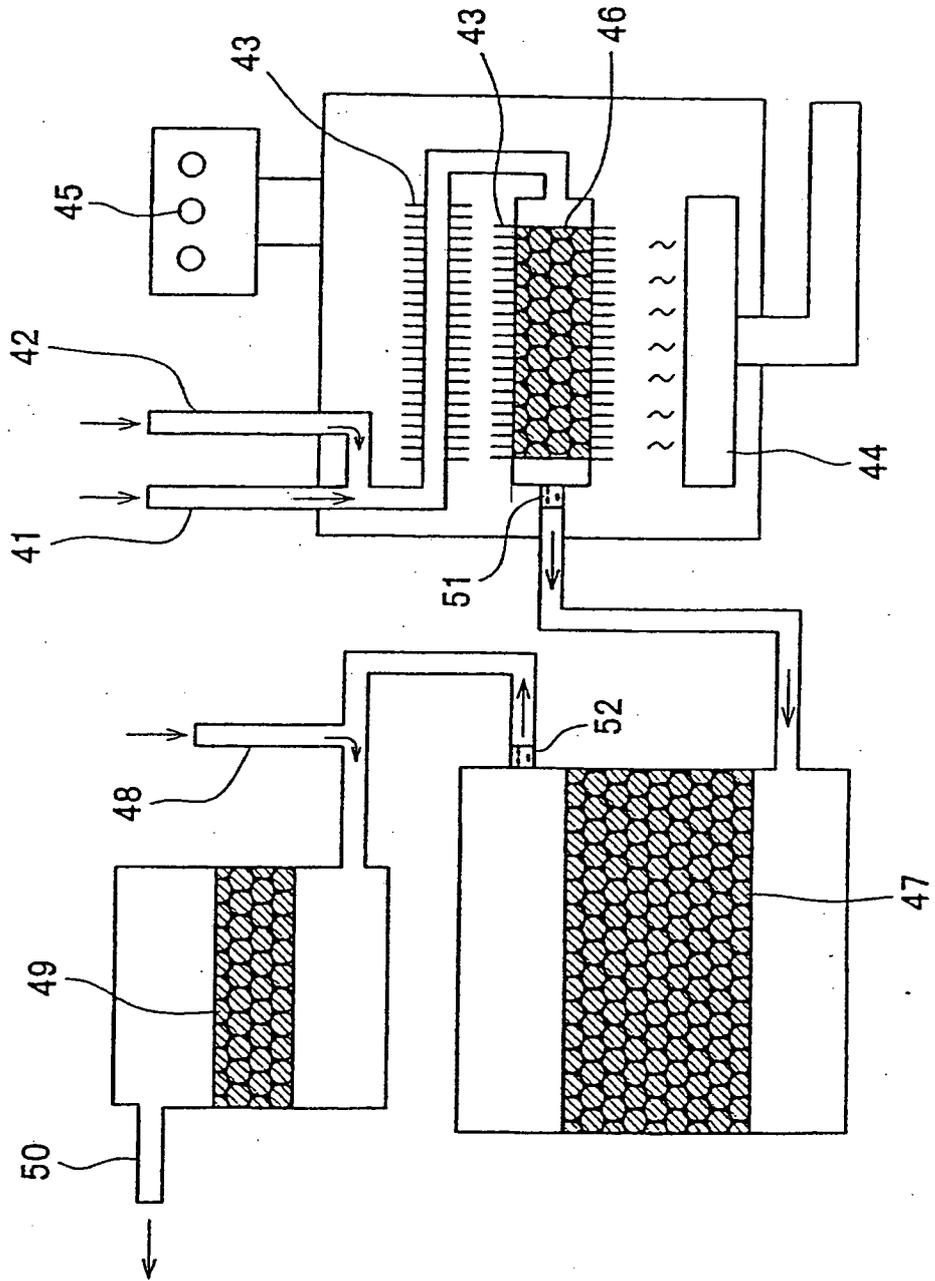


FIG. 6

