

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-195642

(P2010-195642A)

(43) 公開日 平成22年9月9日(2010.9.9)

(51) Int.Cl.  
C01B 3/04 (2006.01)

F I  
C O 1 B 3/04

テーマコード (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2009-43915 (P2009-43915)  
(22) 出願日 平成21年2月26日 (2009.2.26)

(71) 出願人 800000080  
タマティーエルオー株式会社  
東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク  
エアビル11階  
(74) 代理人 100105131  
弁理士 井上 満  
(72) 発明者 雑賀 高  
東京都八王子市中野町2665-1工学院  
大学グローバルエンジニアリング学部機械  
創造工学科クリーンエネルギーシステム研  
究室内  
(72) 発明者 三ツ井 浩  
東京都八王子市中野町2665-1工学院  
大学大学院工学研究科機械工学専攻クリ  
ンエネルギーシステム研究室  
最終頁に続く

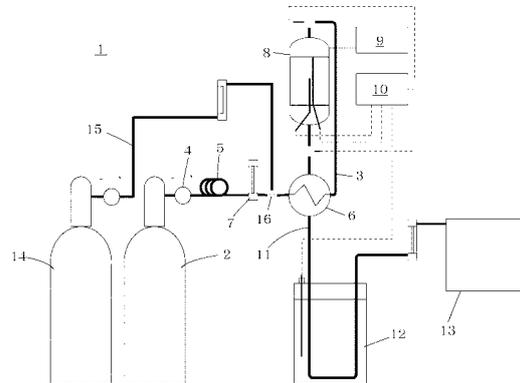
(54) 【発明の名称】 水素生成装置

(57) 【要約】

【課題】 アンモニアガスを改質することで水素ガスを生成する水素生成装置における改質反応の安定化、空間速度の増大、残留アンモニア濃度の低減等を達成する。

【解決手段】 アンモニアを貯蔵するアンモニア貯蔵容器と、前記アンモニア貯蔵容器から供給されるアンモニアを分解することで水素及び窒素を主成分とする燃料ガスを生成する改質器とを備える水素精製装置において、前記改質器内に、触媒を担持した流路壁により仕切られた多数の流路が形成された八ニカム構造体を配置する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アンモニアを貯蔵するアンモニア貯蔵容器と、  
触媒を担持した流路壁により仕切られた多数の流路が形成された八ニカム構造体を有し、前記アンモニア貯蔵容器から供給されるアンモニアを前記流路に通過させることで分解し、水素及び窒素を主成分とする燃料ガスを生成する改質器とを備えることを特徴とする水素精製装置。

**【請求項 2】**

前記触媒がルテニウム触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素生成装置。

**【請求項 3】**

前記改質器が更に電気加熱手段を有し、  
前記八ニカム構造体が金属材料で構成され、  
前記電気加熱手段が、前記八ニカム構造体の上流側で前記八ニカム構造体に接触するように配置されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素生成装置。

**【請求項 4】**

前記改質器が、  
アンモニアガスの導入口と、  
前記導入口と前記八ニカム構造体の間に配置され、下流側に向けて内径が拡大するガス導入路とを更に有し、  
前記導入口からのアンモニアガスが下流方向に対して所定の角度をもって前記ガス導入部に導かれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水素生成装置。

**【請求項 5】**

前記改質器が、前記八ニカム構造体の下流側に、下流側に向けて内径が縮小するガス導出路を更に有することを特徴とする請求項 4 に記載の水素生成装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、アンモニアを原料として、燃料電池の燃料などとして使用される水素を生成するための水素生成装置に関し、特に、固体高分子型燃料電池（PEFC）での使用に適するアンモニア濃度が低減された水素を生成することができる水素生成装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

COP3（地球温暖化防止会議 / 京都議定書）などで地球温暖化の主要な原因とされている二酸化炭素の排出量削減が急務とされている。また、石油エネルギーの枯渇が懸念される中、石油の代替エネルギーについても考慮しなければならない。

**【0003】**

こうした状況の中で、理想的なクリーンエネルギー源として水素が注目されており、水素を燃料として使用する燃料電池自動車の実用化が検討されている。

**【0004】**

しかし、水素は取り扱いが困難な物質であり、液体状態での貯蔵運搬には、超高压ボンベや - 250 度以下の極低温に保冷できる容器を使用することが必要である。

**【0005】**

水素を安全かつ簡便に貯蔵運搬する目的で水素吸蔵合金の開発も進められているが、単位重量当たりの水素吸蔵量が小さいため、実用化には至っていない。また、貯蔵運搬性に優れるメタノールを水素源として使用することも検討されているが、メタノールはその改質反応において二酸化炭素を生成してしまうという問題がある。

**【0006】**

これに対してアンモニアは、貯蔵運搬性に優れ、燃料ステーションや輸送タンクローリーなどのインフラとして既存の LPG 用の設備を転用できる利点があり、表 1 にその物性値を示す通り、単位質量、及び、単位体積当たりのエネルギー密度はメタノールと遜色の

10

20

30

40

50

ない値であり、更に、アンモニアは、水素原子、及び、窒素原子のみから構成されているために、その分解反応において二酸化炭素などの有害物質を排出しない点で、最も優れた水素供給源であると考えられる。

【0007】

【表1】

特性	液体水素	メタノール	アンモニア	ガソリン
水素含有量	100	12.6	17.8	15
沸点(°C)	-253	64.4	-33.3	-
比重(kg/L)	0.071	0.795	0.680	0.728
エネルギー密度(kJ/kg)	119.2	19.96	18.49	43.44
'' (kJ/L)	84.68	158.57	126.04	316.03
飽和蒸気圧(kg/cm <sup>2</sup> )	-	0.12	9.03	-

10

【0008】

また、IFA(International Fertilizer Industry Association)の1999年の調査結果によると世界のアンモニア製造能力は、1998年度は1億5200万tであり、すでに成熟した製造体制を有しているといえることができる。

【0009】

アンモニア製造には、現状では、主として軽炭化水素系のナフサやGTL、LPG等の天然ガスが使用されており、アンモニア1000tの製造には32kWhの電力と27.21GJ(LHV)の原料天然ガスが必要とされているものの、廃プラスチックからのアンモニア原料の製造、下水処理場からのアンモニアの回収、太陽光を用いたアンモニアの光合成、風力発電などによる水の電解によるアンモニア製造、更には、Haber-Bosch法による空気中の窒素との合成や生体からの排泄物である尿素からの合成など、より低コストで有害な副生成物を生じないアンモニア製造方法の検討も行われており、これらの問題も今後クリアされていくものと考えられる。

20

【0010】

ここで、アンモニアの分解反応は、平衡反応であるため、生成した改質ガス中には未反応の残留アンモニアが含有されている。また、本願発明者らの研究によると、改質器への原料アンモニアガスの供給速度を大きくする程、残留アンモニア濃度は増大することが分かっている。

30

【0011】

一方、アンモニアは高濃度では人体に悪影響を与える有毒性のガスであり、米国政府衛生学者会議(ACGIH)によると、アンモニアの人体に対する許容値は25ppmとされている。従って、高濃度の残留アンモニアを含む改質ガスを燃料電池の燃料ガスとして使用した場合には、その排ガス中にアンモニアが含まれることになり、好ましくないという問題がある。

【0012】

また、現在、車載用燃料電池として実用化が有力視されている固体高分子型燃料電池(PEFC)に関しては、燃料ガス中のアンモニア濃度が13ppmの場合には、1時間後に出力電流が低下することが報告されている(F.Uribe,et.al., "EffectofAmmoniaasPotentialFuelImpurityonProtonExchangeMembraneFuelCellPerformance", JournalofTheElectrochemicalSociety, 149, 2002.)。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らは、上記の状況を背景として、アンモニアを原料として自動車の走行を賄うに足る十分な空間速度をもって、しかも、人体への悪影響やPEFCの出力電流の低下を生じない13ppm以下のアンモニア濃度で燃料ガスを生成することを目的として、特許

50

文献 1 及び特願 2007-202731 に開示される水素生成装置を開発した。

【0014】

即ち、特許文献 1 では、ニッケル触媒を用いてアンモニアガスを 800 で改質できる水素生成装置が開示され、特願 2007-202731 では、特許文献 1 の水素生成装置を更に改良し、車載可能な程度 (10L) の嵩体積の触媒をもって、より低温 (例えば 700) で、より大きい空間速度 (例えば 400 ~ 800 / hour) をもって、13 ppm 以下のアンモニア濃度の燃料ガスを供給できる水素生成装置が開示されている。

【0015】

本発明は、特願 2007-202731 の水素生成装置を更に改良し、より低い改質温度をもって、或いは、より大きい空間速度をもって、低アンモニア濃度の燃料ガスを供給できる水素生成装置を提供することをその課題とする。

10

【特許文献 1】特開 2005-145748 号公報

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は上記課題を達成したものであり、アンモニアを貯蔵するアンモニア貯蔵容器と、触媒を担持した流路壁により仕切られた多数の流路が形成された八ニカム構造体を有し、前記アンモニア貯蔵容器から供給されるアンモニアを前記流路に通過させることで分解し、水素及び窒素を主成分とする改質ガスを生成する改質器とを備えることを特徴とする水素精製装置 (請求項 1) である。

20

【0017】

即ち、特許文献 1、特願 2007-202731 の水素生成装置で使用されていたペレット状の触媒担体に代えて流路壁により仕切られた多数の流路を有する八ニカム構造体を使用し、当該八ニカム構造体の流路壁に触媒を担持させる構成により、原料アンモニアガスと触媒との接触効率を改善し、これにより、アンモニアガスの改質効率を向上させ、より低い改質温度をもって、或いは、より大きい空間速度をもって、低アンモニア濃度の燃料ガスの供給を可能としたものである。

【0018】

本発明における八ニカム構造体において各流路の流路断面積の好ましい範囲は 3600 ~ 4000 mm<sup>2</sup> であり、その流路長の好ましい範囲は 30 ~ 150 mm であり、流路数の好ましい範囲は 2500 ~ 3000 個である。

30

【0019】

本発明では、触媒としてルテニウム触媒を用いること (請求項 2) が好ましく、これにより、例えばニッケル触媒を用いる場合と比較して、一層アンモニアガスの改質効率を向上させることができる。

【0020】

本発明では、前記改質器が更に電気加熱手段を有し、前記八ニカム構造体が金属材料で構成され、前記電気加熱手段が、前記八ニカム構造体の上流側で前記八ニカム構造体に接触するように配置されること (請求項 3) が好ましい。

【0021】

かかる発明では、熱伝導率が高く、熱容量が小さい金属で八ニカム構造体が構成されるとともに八ニカム構造体に接触した状態で電気加熱手段が配置されるため、改質反応が生じる部分 (八ニカム構造体の流路) を迅速かつ効率的に加熱することが可能となり、外部ヒーターによって改質器の外部から加熱する場合と比較して、水素生成装置を大幅に小型化することが可能となる。

40

【0022】

本発明では、前記改質器が、アンモニアガスの導入口と、前記導入口と前記八ニカム構造体の間に配置され、下流側に向けて内径が拡大するガス導入路とを更に有し、前記導入口からのアンモニアガスが下流方向に対して所定の角度をもって前記ガス導入部に導かれること (請求項 4) が好ましい。

50

## 【 0 0 2 3 】

かかる発明では、八ニカム構造体が有する各流路へのアンモニアガスのガス流を均等化することが可能となり、アンモニアガスの改質反応の均質化を達成することができる。

## 【 0 0 2 4 】

また、八ニカム構造体の上流側に、下流側に向けて内径が拡大するガス導入路が配置されるために、八ニカム構造体におけるアンモニアガスの流速が小さくなり、これにより、アンモニアガスと触媒の接触時間を延長することが可能となる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明では、前記改質器が、前記八ニカム構造体の下流側に、下流側に向けて内径が縮小するガス導出路を更に有すること（請求項 5）が好ましく、これにより、八ニカム構造体におけるアンモニアガスの減速と、アンモニアガスと触媒の接触時間の延長を一層確実にすることが可能である。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態に係る水素生成装置の構成を示す説明図

【 図 2 】 本発明の一実施形態における改質器の構成を示す説明図

【 図 3 】 本発明の一実施形態におけるガス導入口の構成を示す説明図

【 図 4 】 本発明の一実施形態における八ニカム構造体の構成を示す説明図

【 図 5 】 従来の水素生成装置の構成を示す説明図

【 図 6 】 残留アンモニア濃度の測定結果を示す説明図

20

【 図 7 】 アンモニアガスの分解効率の測定結果を示す説明図

【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 7 】

図 1 は、本発明の水素生成装置の有効性を実証するための実験機として製作された、本発明の一実施形態に係る水素生成装置 1 である。

## 【 0 0 2 8 】

図示されるように、0.846 MPa の液化アンモニアを貯留するボンベ 2 は配管 3 により改質器 8 に接続されており、ボンベ 2 中の液化アンモニアは、レギュレータ 4 により減圧され、配管 3 のループ部分 5 で外気温により気化され、熱交換器 6 において昇温されて改質器 8 に導かれる。なお、改質器 8 に送られるアンモニア量は流量計 7 により測定される。

30

## 【 0 0 2 9 】

図 2 は、改質器 8 の内部構造を示す説明図である。

## 【 0 0 3 0 】

図示のように、改質器 8 は、プラグ等により構成されるガス導入口 2 1、下流に向かって拡大するテーパ状とされたガス導入路 2 2、電気加熱ヒーター 2 3 及び八ニカム構造体 2 4 を収容する改質空間 2 5、下流に向かって縮小するテーパ状とされたガス導出路 2 6 及びプラグ等により構成されるガス導出口 2 7 等を備える中空の容器であり、上記電気加熱ヒーター 2 3 及び八ニカム構造体 2 4（の流路）には熱電対 2 8、2 9 が挿入されている。

40

## 【 0 0 3 1 】

上記改質器 8 では、下流に向かってそれぞれ内径が拡大及び縮小するガス導入路 2 2 及びガス導出路 2 6 が八ニカム構造体 2 4 の前後に配置されるため、八ニカム構造体 2 4 におけるアンモニアガスの流速が低下してアンモニアと触媒の接触時間が長くなり、これにより、改質反応の安定化が図られる。

## 【 0 0 3 2 】

なお、ヒーター 2 3 に電力を供給する電源 9 及び熱電対 2 8、2 9 の温度計測を行う温度計 1 0 は改質器 8 の外部の適宜の場所に設置される。

## 【 0 0 3 3 】

図 3 は、上記改質器 8 に使用されるガス導入口 2 1 の構成を示す説明図である。

50

## 【0034】

図示のように、ガス導入口21は、入口開口31と、当該入口開口31に連通する下流端32が閉鎖された流路33とを有し、当該流路33の途中には、円周方向に90度間隔で穿孔された4つの噴出口34が形成されている。

## 【0035】

このガス導入口21では、入口開口31からのアンモニアガスが下流側（矢印A：八ニカム構造体24に向かう方向）に対して所定の角度（矢印B：図示の例ではおよそ90度）をもってガス導入路22に導入され、これがガス導入路22のテーパ形状によって均質なガス流となって八ニカム構造体24に供給される。

## 【0036】

電気加熱ヒーター23は、ガス導入路22からのガス流が阻害されることなく八ニカム構造体24に導かれるように多数の穴が形成された電気加熱式のヒーターであり、八ニカム構造体24の効率的な加熱のために、電気加熱ヒーター23は八ニカム構造体24に直接接触するように取り付けられている。

## 【0037】

図4は、八ニカム構造体24の例示的な構成を示す説明図である。

## 【0038】

図示のように、八ニカム構造体24は、薄板積層体43を巻き込むことで形成された入口面41と出口面42を有する円筒状の構造体である。各薄板積層体43は、ほぼ平板状の金属薄板44と波形に曲げられた金属薄板45をろう付けや溶接などにより接合したものであり、隣接する金属薄板44と金属薄板45の間には、入口面41から出口面42に至る多数の流路46が形成される。金属薄板44、45には、ステンレスなどの強度が高く、熱伝導率の高い素材を使用することが好ましい。

## 【0039】

そして、各金属薄板44、45の表裏面には、ルテニウム触媒（ $Ru/Al_2O_3$ ）が担持されている。従って、入口面41からのアンモニアガスは、ヒーター23により加熱された多数の流路46内を出口面42に向けて進行し、その流路46の流路壁に担持されるルテニウム触媒の作用で効率よく水素ガスと窒素ガスに改質される。

## 【0040】

八ニカム構造体24で改質されたガスは、ガス導出路26及びガス導出口27を経て配管11に導かれ、熱交換器6においてアンモニアガスとの熱交換を行い、更に冷却槽12で冷却された後にガスクロマトグラフ13で分析される。

## 【0041】

なお、アンモニアガスは理論上、分解により体積が2倍になることを考慮して、配管11の管径は配管3の約2倍とされており、熱交換の効率向上のため、配管11の改質器8から熱交換器6までの部分は断熱管とされている。

## 【0042】

また、本実施形態の水素生成装置1は、暖機運転（予備加熱）を行うための窒素ガスを貯留する窒素ボンベ14を備えており、窒素ガスは、配管15及び三方弁16を介して配管3に接続されている。

## 【0043】

図5は、対比データの測定に使用された従来の水素生成装置100の概略図であり、図1に対応する要素には対応する符号が付されている。

## 【0044】

図示のように水素生成装置100は、ペレット状のルテニウム触媒（ $Ru/Al_2O_3$ ）を収納する円筒状の収納空間が形成された改質器8を有する点、アンモニアガスの昇温のための加熱シェル17を有する点、改質器8及び加熱シェル17が外部ヒーター18により加熱される点において水素生成装置1と相違している。

## 【0045】

表2には、水素生成装置1における触媒の担持形態（八ニカム型触媒）と水素生成装置

10

20

30

40

50

100における触媒の担持形態（ペレット型触媒）の諸元が比較して示されている。

【表2】

	ハニカム型触媒	ペレット型触媒
熱伝導性	大	小
熱容量	小	大
空間速度	30,000~60,000 h <sup>-1</sup>	10,000-30,000 h <sup>-1</sup>
圧力ロス*	5.5	41.5
機械強度	大	中

\*:大気中で200℃ 1 Nm/sの場合

上記水素生成槽1及び100を用いて下表3の条件でアンモニアガスの改質を行い、改質ガス中の残留アンモニア濃度及び分解効率を測定した。なお、測定条件を統一するため、水素生成装置1の改質器8及び水素生成装置100の改質器8におけるルテニウム触媒量はともに1.5kgとした。

【表3】

項目	条件
触媒	Ru/A12O3
触媒形状	ハニカム/ペレット
触媒体積	300ml
改質温度	500~800℃
空間速度	1160 h <sup>-1</sup>
アンモニアガス圧	100kPa

図6は、残留アンモニア濃度の測定結果を示す説明図であり、図中「Honeycomb」が水素生成装置1の測定結果を、「pellet」が水素生成装置100の測定結果を示している。

【0046】

図示のように、水素生成装置1では、改質温度500で残留アンモニア濃度は約2%であるが、600では約4%である。この値（4%）は、水素生成装置100における改質温度700での残留アンモニア濃度（3%）に匹敵する値である。従って、本願に従うハニカム構造体24を用いることで改質温度を約100低下させることが可能と言える。

【0047】

図7は、アンモニアガスの分解効率の測定結果を示す説明図であり、図6と同様、「Honeycomb」が水素生成装置1の測定結果を、「pellet」が水素生成装置100の測定結果を示している。

【0048】

図示のように、水素生成装置1は、500~700の温度域で水素生成装置100よりも高い分解効率を有している。ルテニウム触媒量及び空間速度が同一であるにも拘わらず水素生成装置1が高い分解効率を示すのは、ハニカム構造体24においてアンモニアガス流が均一であり、また、触媒とアンモニアガスの接触面積が大きくなっていることによるものと考えられる。800において両水素生成装置1、100で相違が見られないのは、触媒形状よりも温度の影響が大きくなったためと考えられる。

【0049】

このように、本発明に従うハニカム構造体24或いはハニカム構造体24及び電気加熱ヒーター23によってアンモニアガスの分解効率の向上、残留アンモニア濃度の低減が達成され、改質温度の低下により約80Wのエネルギー消費を低減することができた。

【0050】

更に本発明の水素生成装置1では、電気加熱ヒーター23を改質器8の内部に配置し、ハニカム構造体24を直接加熱する方式を採用したために、加熱シェル17及び外部ヒーター18を必要とする水素生成装置100に対して大幅な小型化が可能となった。

【0051】

加えて本発明の水素生成装置1では、熱伝導率の良い不活性ガスである窒素を用いた暖

10

20

30

40

50

機運転を行いうる構造とすることで昇温時間の短縮が可能である。

【 0 0 5 2 】

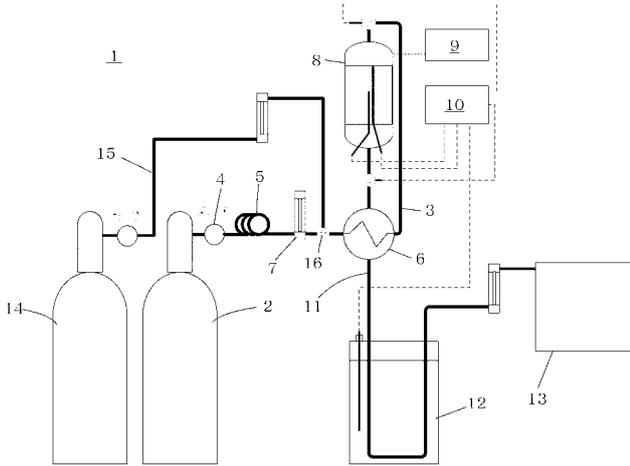
なお、車載用或いは家庭用等での実使用においては、冷却槽 1 2 で冷却された改質ガスに水中でのバブリングを加えるなどによって燃料電池に導かれる改質ガス中の残留アンモニア濃度を一層低減させることが可能である。

【 符号の説明 】

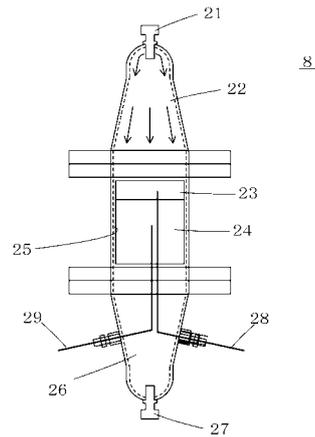
【 0 0 5 3 】

1・・・水素生成装置、2・・・アンモニアポンペ、3・・・配管、4・・・レギュレータ、5・・・ループ部分、6・・・熱交換器、7・・・流量計、8・・・改質器、9・・・電源、10・・・温度計、11・・・配管、12・・・冷却槽、13・・・ガスクロマトグラフ、14・・・窒素ポンベ、15・・・配管、16・・・三方弁、21・・・ガス導入口、22・・・ガス導入路、23・・・電気加熱ヒーター、24・・・ハニカム構造体、25・・・改質空間、26・・・ガス導出路、27・・・ガス導出口、28・・・熱電対、31・・・入口開口、32・・・下流端、33・・・流路、34・・・噴出口、41・・・入口面、42・・・出口面、43・・・薄板積層体、44、45・・・金属薄板、46・・・流路

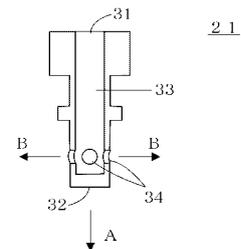
【 図 1 】



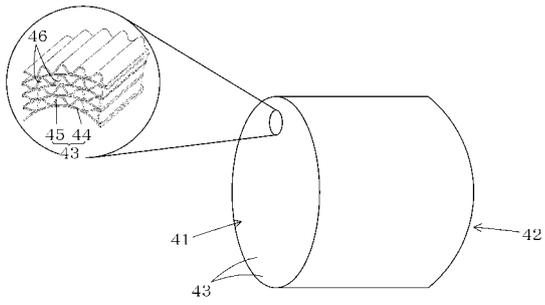
【 図 2 】



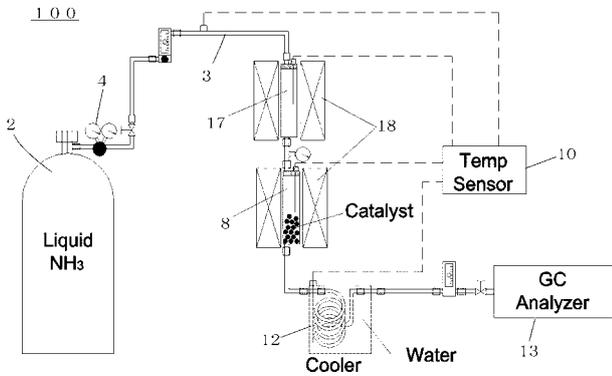
【 図 3 】



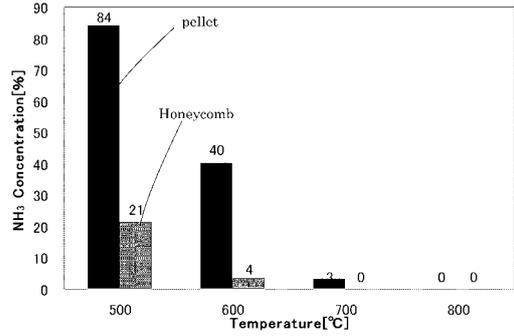
【 図 4 】



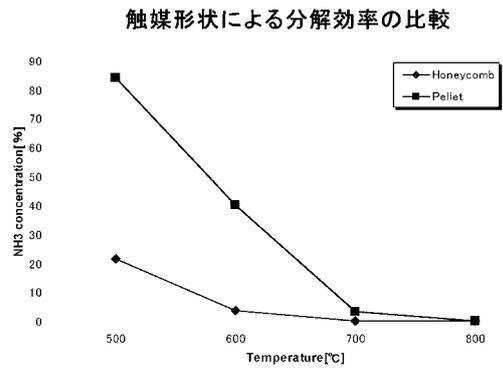
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 野原 徹雄  
東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻クリーンエネルギー  
システム研究室内
- (72)発明者 青木 悠司  
東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻クリーンエネルギー  
システム研究室内
- (72)発明者 齊藤 洋輔  
東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻クリーンエネルギー  
システム研究室内
- (72)発明者 石見 聖人  
東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻クリーンエネルギー  
システム研究室内