

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804900号  
(P4804900)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1B 3/38 (2006.01)** CO1B 3/38  
**CO1B 3/48 (2006.01)** CO1B 3/48

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-350758 (P2005-350758)	(73) 特許権者	000222484
(22) 出願日	平成17年12月5日(2005.12.5)		株式会社ティラド
(65) 公開番号	特開2007-153665 (P2007-153665A)		東京都渋谷区代々木3丁目25番3号
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(74) 代理人	100082843
審査請求日	平成20年8月28日(2008.8.28)		弁理士 窪田 卓美
		(72) 発明者	桑原 武
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 株
			株式会社ティラド内
		(72) 発明者	吉野 靖
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 株
			株式会社ティラド内
		(72) 発明者	藤島 史郎
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 株
			株式会社ティラド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質器の酸素供給管構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部に改質触媒と酸化触媒との混合触媒層5および、シフト触媒層6が順に設けられ、その混合触媒層5に酸素供給管を介して酸素を供給しつつ、原料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成する自己酸化内部加熱型の改質器の酸素供給管構造において、

前記酸素供給管は、両端に閉塞端面26を有する偏平管14aと、その偏平管14a内の流路の下流端部で前記混合触媒層に互いに離間して開口した多数の酸素流出孔27と、その流路の上流端部でその断面の短軸に平行に前記偏平管14aに貫通した酸素供給用の入口パイプ30と、その入口パイプ30の貫通部内で隣接する前記閉塞端面26側に形成され、酸素をその閉塞端面26に向けて噴出し、その閉塞端面26で酸素を反転して分散させる酸素入口孔31と、を具備する改質器の酸素供給管構造。

10

【請求項2】

請求項1において、

前記偏平管14aが前記各触媒層5,6内に上下方向に立設され、その下端部に前記入口パイプ30が貫通し、入口パイプ30の貫通部の下面側に前記酸素入口孔31が設けられ、その偏平管14a内の流路の中間部にインナーフィン28を設けた改質器の酸素供給管構造。

【請求項3】

請求項2において、

前記偏平管14aが複数並列され、前記入口パイプ30が夫々の偏平管14aを貫通すると共に、夫々の貫通部に前記酸素入口孔31が設けられた改質器の酸素供給管構造。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は原料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成する改質器に関し、特に、改質器が自己酸化内部加熱型のものであって、内部に酸化用空気を供給する酸素供給管構造に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、原料ガスと水蒸気の混合物（以下、原料－水蒸気混合物という。）を改質触媒の存在下に水蒸気改質し、水素リッチな改質ガスを生成する改質器が知られている。改質装置で得られる水素リッチな改質ガスは、更に含まれている僅かなCO（一酸化炭素）をCO低減手段で触媒の存在下に酸素含有ガスと反応させてCO<sub>2</sub>へ変換し、特に低温で作動する固体高分子電解質型燃料電池用には、数ppmレベルまでCOを低減してからその燃料として好適に利用される。原料ガスには、メタン等の炭化水素、メタノール等の脂肪族アルコール類、或いはジメチルエーテル等のエーテル類、都市ガスなどが用いられる。このような改質器において、メタンを原料ガスとして使用した場合の水蒸気改質の反応式は、 $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ で示すことができ、好ましい改質反応温度は、650～750の範囲である。

## 【0003】

改質器の改質反応に必要な熱を供給する方式として外部加熱型と、内部加熱型がある。外部加熱型の改質器は、外部に加熱部を設け、その熱源で原料ガスと水蒸気を反応させて改質ガスを生成するようになっている。内部加熱型の改質器はその供給側（上流側）に部分酸化反応層を設け、該部分酸化反応層に酸素供給管を介して酸素を供給し、そこで発生した熱を用いて下流側に配備した水蒸気改質反応層を水蒸気改質反応温度まで加熱し、該加熱された水蒸気改質触媒層で水蒸気改質反応をさせて水素リッチな改質ガスを生成するようになっている。

## 【0004】

部分酸化反応は、 $CH_4 + 12 \cdot O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ で示すことができ、好ましい部分酸化反応の温度は250以上の範囲である。内部加熱型の改質器を改良したものとして自己酸化内部加熱型の改質器が例えば特許文献1, 2に記載されている。この特許文献の改質器はいわゆる予備改質室と主改質室を備え、予備改質室には原料－水蒸気混合物の供給部、改質触媒層および排出部が設けられ、主改質室には前記排出部からの流出物を受け入れる供給部、酸素含有ガスの供給部、改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層、シフト触媒層および改質ガスの排出部が設けられている。

## 【0005】

図6は従来の自己酸化内部加熱型の改質器を模式的に示す断面図である。改質器1は二重筒状に配置した外側の予備改質室2と内側の主改質室3を備え、予備改質室2に改質触媒層4が設けられ、主改質室3に改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層5とシフト触媒層6が設けられる。なおシフト触媒層6は高温シフト触媒層7と低温シフト触媒層8により構成される。

## 【0006】

改質触媒は原料ガスを水蒸気改質するものであり、例えばNiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはNiO-SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのNi系改質反応触媒やWO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やNiO-WO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが使用される。混合触媒層5を構成する改質触媒は上記と同様なものが使用され、それに均一に分散される酸化触媒は原料－水蒸気混合物中の原料ガスを酸化発熱させて水蒸気改質反応に必要な温度を得るもので、例えば白金（Pt）やロジウム（Rh）あるいはルテニウム（Ru）あるいはパラジウム（Pd）が使用される。なお改質触媒に対する酸化触媒の混合割合は、水蒸気改質すべき原料ガスの種類に応じて1～15%程度の範囲で選択され、例えば原料ガスとしてメタンを使用する場合は5%±2%程度、メタノールの場合は2%±1%程度の混合割合とされる。

## 【 0 0 0 7 】

予備改質室 2 の下部に原料 水蒸気混合物の供給部 9 が設けられ、予備改質室 2 の上部に予備改質後の流出物が排出する排出部10が設けられる。主改質室 3 の上部には前記予備改質室 2 の排出部10に連通する供給部11が設けられ、主改質室 3 の中央部に酸化用として空気等の酸素含有気体を供給する供給管14が延長される。さらに主改質室 3 の下部には改質ガスの排出部12が設けられる。

## 【 0 0 0 8 】

主改質室 3 には上部から下部に順に混合触媒層 5、高温シフト触媒層 7 および低温シフト触媒層 8 が設けられるが、各触媒層の境界部および排出部12を含む低温シフト触媒層 8 の下側には触媒粒子を支持する支持板15が配置される。(なお予備改質室 2 にも同様な支持板15が配置される。) これら支持板15は気体流通性を有するが触媒粒子は通過させない孔径を有しており、通常、板状のパンチメタルやメッシュ等の多孔性の部材が使用される。

10

## 【 0 0 0 9 】

排出部12には支持板15の下方空間に設けたマニホールドと、そのマニホールドが改質器 1 の外側に延長する端部に接続した出口用タンクが存在する。そして排出部12に流出した改質ガスは支持板15を通過してマニホールドに入り、そこから出口タンクを通過して外部に排出される。

## 【 0 0 1 0 】

一方、主改質室 3 の上部には起動用のプレヒーター13が接続される。プレヒーター13はシステム起動時に混合触媒層 5 を迅速に酸化反応温度まで昇温するものであり、その内部に電気ヒーターが配置されると共に、白金 (Pt) やパラジウム (Pd) 等の酸化触媒が充填される。そして起動時にプレヒーター13に原料ガスとスタート用の空気が供給され、原料ガスが空気中の酸素により酸化反応し、その酸化熱により発生する高温ガスで混合触媒層 5 を酸化反応可能な温度まで加熱するようになっている。

20

## 【 0 0 1 1 】

一方、エジェクタにより構成される吸引混合手段の流体導入部には、図示しない水蒸気発生手段からの水蒸気と原料供給部からの原料ガスが導入される。また吸引混合手段の排出部は予備改質室 2 の供給部 9 に連通される。

## 【 0 0 1 2 】

次に図 6 の改質器 1 の作用を概略的に説明する。供給部 9 から供給される原料 水蒸気混合物は、予備改質室 2 の改質触媒 4 の作用でその原料ガスの一部が改質されて水素リッチな改質ガスを生成し、生成した改質ガスと残りの原料 水蒸気混合物は排出部10から主改質室 3 の供給部11に流入する。

30

## 【 0 0 1 3 】

主改質室 3 に流入した原料 水蒸気混合物は、混合触媒層 5 に含まれる酸化触媒の作用で原料ガスの一部が空気中の酸素と反応 (酸化反応) し、その酸化熱で原料ガスが水蒸気と反応 (改質反応) し改質ガスを生成する。生成した改質ガスは高温シフト触媒層 7 で残存する CO (一酸化炭素) を水素に変換し、次いで低温シフト触媒層 8 でさらに残存する CO を水素に変換して排出部12から外部に排出される。

40

## 【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 9 2 2 0 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 1 4 9 8 6 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 5 】

従来の改質器 1 における酸化用空気等の酸素含有気体を供給する供給管14は、主改質室 3 の中央部に延長されている。そして、その供給管の先端部に複数の空気孔が設けられ、その空気孔から酸化触媒を含む混合触媒層 5 に酸素が供給される。この供給管14として丸パイプを用いるのが一般的であるが、混合触媒層 5 に均一に酸素を供給するには、複数の

50

偏平管に多数の空気孔をあけ、そこから酸素を分散して供給することが好ましい。その場合、外部からその偏平管に接続する配管は断面が円形の丸管とするのが好ましい。丸管の方が小スペースで済むと共に、曲折部等の配設を容易に行えるからである。

【0016】

しかしながら、丸管と複数の偏平管とを接続した場合、複数の偏平管に均一に空気を配分することが難しいと共に、一つの偏平管内でも、その断面の各部に均一に空気を流通させることも難しい。一般にその対策として丸管と偏平管との接続部を漏斗状に接続することが考えられる。あるいは、特別なヘッダを設け、ヘッダ内にバッフルプレート等を設けることも考えられる。しかしそれらの場合、構造が複雑になると共に、部品点数が多くなり、信頼性に欠ける欠点がある。そこで本発明はこれらの問題点を解決することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、内部に改質触媒と酸化触媒との混合触媒層5および、シフト触媒層6が順に設けられ、その混合触媒層5に酸素供給管を介して酸素を供給しつつ、原料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成する自己酸化内部加熱型の改質器の酸素供給管構造において、

前記酸素供給管は、両端に閉塞端面26を有する偏平管14aと、その偏平管14a内の流路の下流端部で前記混合触媒層に互いに離間して開口した多数の酸素流出孔27と、その流路の上流端部でその断面の短軸に平行に前記偏平管14aに貫通した酸素供給用の入口パイプ30と、その入口パイプ30の貫通部内で隣接する前記閉塞端面26側に形成され、酸素をその閉塞端面26に向けて噴出し、その閉塞端面26で酸素を反転して分散させる酸素入口孔31と、を具備する改質器の酸素供給管構造である（請求項1）。

20

【0018】

上記構成において、前記偏平管14aを前記各触媒層5, 6内に上下方向に立設し、その下端部に前記入口パイプ30を貫通し、入口パイプ30の貫通部の下面側に前記酸素入口孔31を設け、偏平管14a内の流路の中間部にインナーフィン28を設けることができる（請求項2）。

さらには、その構成において、前記偏平管14aを複数並列し、前記入口パイプ30を夫々の偏平管14aに貫通すると共に、夫々の貫通部に前記酸素入口孔31を設けることができる。（請求項3）。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明の改質器の酸素供給管構造は、偏平管14a内の上流端部に、その断面の短軸に平行に入口パイプ30を偏平管14aに貫通し、その貫通部内で隣接する閉塞端面26側に酸素入口孔31を設け、そこから噴出する酸素を閉塞端面26で反転して分散させるように構成したから、酸素供給用の偏平管14aの横断面の各部に酸素を均一に流通させることができる。それにより、偏平管14aの下流端に設けた多数の酸素流出孔27から夫々均等に酸素を流出して、各部の酸化触媒に均一に酸素を供給し、効率よく原料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成することができる。また、上記の構造は、入口パイプ30を偏平管14aにその短軸に平行に貫通させるものであるから、構造が簡単で且つ信頼性の高いものとなる。

40

【0020】

上記構成において、偏平管14aを各触媒層5, 6内に上下方向に立設し、その下端部に入口パイプ30を取付けるとともに、偏平管14a内にインナーフィン28を設けた場合には、そのインナーフィン28によって効率よく偏平管14a内の酸素を均一に加熱し、その酸素によって酸化触媒の加熱を効率よく行うことができる。それと共に、熱による偏平管の変形を防止できる。

上記構成において、並列した複数の偏平管14aに入口パイプ30を貫通し、その貫通部にそれぞれ酸素入口孔31を設けたものにおいては、各偏平管14aに均一に酸素を分配し、効

50

率のよい改質器を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

次に、図面を参照して本発明を実施するための最良の形態を説明する。図1は本発明の酸素供給管を有する改質器の縦断面図およびその下部拡大図並びに一部を破断したC部拡大斜視図、図2は図1のII-II線断面図、図3は図1のIII-III線断面図、図4は図1(B)のVI-VI断面図である。これらの図において、前述した図6に示す改質器1の各部と同じ部分には同一符号を付し、その構造や作用についての重複する説明はできるだけ省略する。

【0022】

本実施形態の改質器1は、夫々断面矩形の外筒2aとそれに内装された二つの内筒3aとを有し、内筒3aの外側に予備改質室2が設けられ、内筒3aの内側に主改質室3が設けられ、その主改質室3は二つ存在し、両改質室3は下部で互いに連結されている。また外側の予備改質室2は各主改質室3を取り囲み、図3の如く、断面日の字状に接続されている。なお、主改質室を3組以上設けることもできる。外側の予備改質室2の下部に原料水蒸気混合物の供給部9が設けられ、それに複数の供給孔9aが穿設されている。予備改質室2の上部には排出部10が設けられる。各供給部9には、図示しない吸引混合手段からの原料水蒸気混合物が流通する共通の配管に接続される。

【0023】

供給部9付近の支持板15上に伝熱粒子層4aが設けられ、その上方に支持板15で支持された改質触媒層4が設けられる。なお伝熱粒子層4aは例えばセラミック粒子の層により形成され、低温シフト触媒層8の熱エネルギーを予備改質室2に伝熱し、改質触媒4および供給される原料水蒸気混合物を昇温する。

【0024】

主改質室3の上部には前記排出部10に連通する供給部11が設けられている。供給部11の下側には混合触媒層5、高温シフト触媒層7、低温シフト触媒層8が順に設けられ、これら高温シフト触媒層7と低温シフト触媒層8でシフト触媒層6が構成される。混合触媒層5はその酸化反応温度、改質反応温度等の監視や制御を行う必要があるため、各混合触媒層5にサーミスタや熱電対等の温度センサー16が設けられる。

【0025】

二つの内筒3aの中央には、それぞれ偏平管14aが図1の如く立設され、それがシフト触媒層6を貫通し、混合触媒層5の上端部に達する。偏平管14aの上端及び下端はそれぞれ閉塞端面26で閉塞されている。この閉塞端面26は、偏平管14aの横断面に整合する端蓋からなる。なお、偏平管14aは、図3に示す如くそれぞれ横断面が矩形の内筒3aの中心線上に配置されている。また、偏平管14a内の中間部にはインナーフィン28が内挿され、そこを通過する酸素29をシフト触媒層の熱により加熱する。それと共に、熱歪みによる偏平管14aの変形を防止する。偏平管14aの下流側である上端部には、図2に示す如く多数の互いに離間した小孔からなる酸素流出孔27が複数列、水平方向に並列されている。そして、その酸素流出孔27が混合触媒層5に開孔する。酸素流出孔27の孔径は、混合触媒層5の粒径よりも小である。

【0026】

偏平管14aの上流側である下端部の平坦な側面中央に図1(C)及び同(B)並びに図2に示す丸パイプからなる入口パイプ30が貫通する。なお、その貫通孔の孔縁部は外側にバーリング加工されている。入口パイプ30の両端は閉塞されるとともに、その長手方向中央に供給管14の一端が連通する。この供給管14はL字状に曲折されている。次に入口パイプ30が偏平管14aを貫通する貫通部には、図1(C)、図1(B)の如く複数の酸素入口孔31が穿設されている。この酸素入口孔31は、入口パイプ30に隣接する閉塞端面26側に、図1(B)及び図2に示す如く、穿設されている。

【0027】

この例では、入口パイプ30の斜め下方向きに八字上に一对穿設されている。この酸素入

10

20

30

40

50

口孔31の孔径は入口パイプ30の断面直径に対して十分小さくされ、その酸素入口孔31から噴出される酸素（一般に酸素を含む空気）が対向する閉塞端面26に衝突して反転し、偏平管14aの横断面の各部に均一に分散して流通するように構成されている。その酸素29は偏平管14aのインナーフィン28を通過して加熱され、その下流端に設けられた多数の酸素流出孔27から均一に流出し、混合触媒層5の酸化触媒に供給される。

【0028】

次に、それぞれに低温シフト触媒層8の下部が配置される2つの主改質室3の領域は互いに連通されて共通部分12bになっており、それによって2つの低温シフト触媒層8の下部は共通化される。そして、その共通部分12bは改質ガスの排出部12の一部を構成し、その共通部分12bに排出管20が外部から挿入されている。排出管20はその先端が閉塞され

10

【0029】

なお、この細長いスリット20aの代わりに、排出管20の長手方向に互いに離間して図示しない多数の孔を設けることもできる。このスリット20aや多数の孔の大きさ（開口の大きさ）は、前記低温シフト触媒層8に充填された触媒粒子が改質ガスに伴って排出管20内に流入しない範囲に設定される。

【0030】

スリット20aや孔の大きさを触媒粒子が改質ガスに伴って排出管20内に流入しない範囲に設定する際には、所望の改質ガスの排出管20への流入を妨げて処理能力を低下せず、且つ触媒粒子が流入しない範囲とすることが望ましく、その範囲は実験等により確認することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0031】

本発明の酸素供給管を有する改質器は、原料ガスを水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成する自己酸化内部加熱型の改質器に利用できる。なお、酸素供給管内には酸素を含む空気を流通させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の酸素供給管を有する改質器の縦断面図およびその下部拡大図ならびに一部を破断したC部拡大斜視図。

30

【図2】図1のII-II線断面図。

【図3】図1のIII-III断面図。

【0033】

【図4】図1のVI-VI断面図。

【図5】図1のV-V断面拡大図。

【図6】従来の自己酸化内部加熱型の改質器を模式的に示す断面図。

【符号の説明】

【0034】

1 改質器

2 予備改質室

2a 外筒

3 主改質室

3a 内筒

4 改質触媒層

4a 伝熱粒子層

5 混合触媒層

6 シフト触媒層

7 高温シフト触媒層

40

50

- 8 低温シフト触媒層
- 9 供給部
- 9 a 孔
- 10 排出部

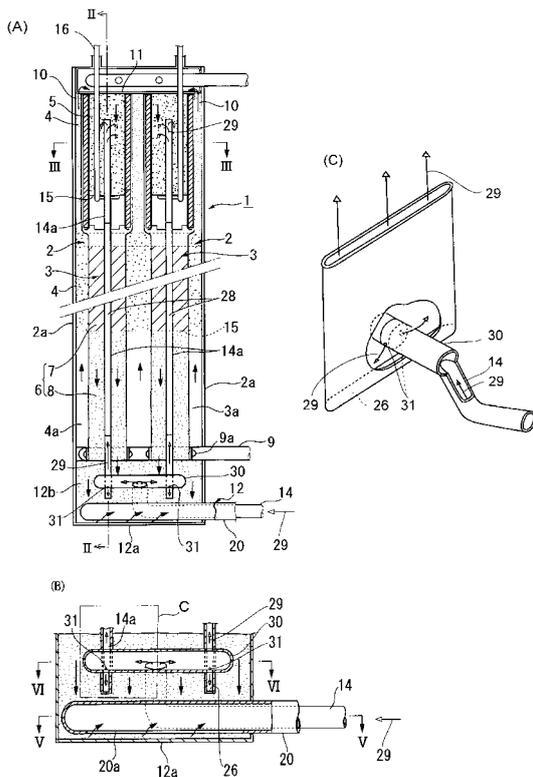
【 0 0 3 5 】

- 11 供給部
- 12 排出部
- 12a 底面
- 12b 共通部分
- 13 プレヒーター
- 14 供給管
- 14a 偏平管
- 15 支持板
- 16 温度センサー
- 20 排出管
- 20a スリット
- 26 閉塞端面
- 27 酸素流出孔
- 28 インナーフィン
- 29 酸素
- 30 入口パイプ
- 31 酸素入口孔

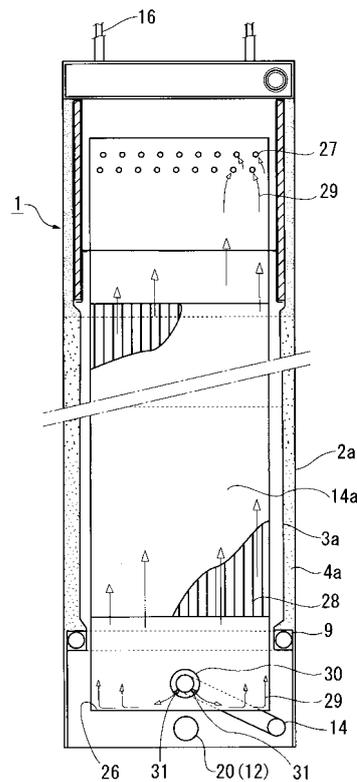
10

20

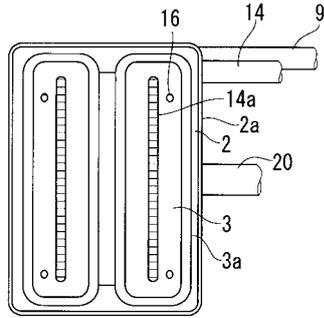
【 図 1 】



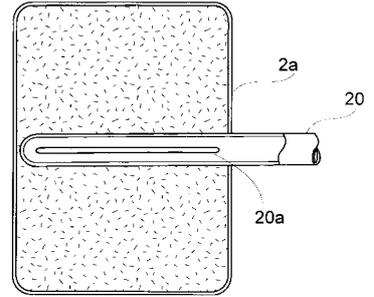
【 図 2 】



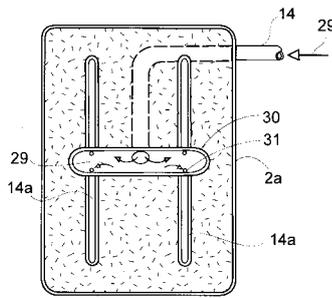
【図3】



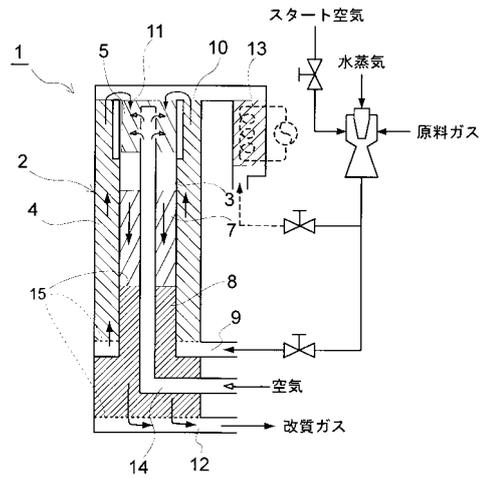
【図5】



【図4】



【図6】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小林 茂樹  
東京都渋谷区代々木三丁目2番3号 株式会社ティラド内
- (72)発明者 諸石 拓也  
東京都渋谷区代々木三丁目2番3号 株式会社ティラド内
- (72)発明者 小野 純  
東京都渋谷区代々木三丁目2番3号 株式会社ティラド内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2002-293509(JP,A)  
特開2004-175581(JP,A)  
特開2005-149860(JP,A)

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