

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4136624号
(P4136624)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

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

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-343935 (P2002-343935)	(73) 特許権者	000005234 富士電機ホールディングス株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(22) 出願日	平成14年11月27日(2002.11.27)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
(65) 公開番号	特開2004-175621 (P2004-175621A)	(74) 代理人	100085833 弁理士 松崎 清
(43) 公開日	平成16年6月24日(2004.6.24)	(72) 発明者	大賀 俊輔 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
審査請求日	平成17年4月15日(2005.4.15)	審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体燃料の改質方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

灯油又はガソリンを、改質器の触媒反応層において水蒸気改質する改質方法において、前記灯油又はガソリンと水との混合物を、前記改質器の加熱用バーナの燃焼排ガスによって一次加熱して混合気とし、さらに、この混合気を、少なくとも前記灯油又はガソリン中に含まれる高沸点成分の凝縮を防止するための300以上に、前記改質器からの伝熱により二次加熱した後、前記改質器の触媒反応層に供給することにより改質することを特徴とする液体燃料の改質方法。

【請求項2】

請求項1に記載の改質方法を実施するための改質装置であって、触媒反応層と加熱用バーナを有する改質器と、前記加熱用バーナの燃焼排ガスによって、灯油又はガソリンと水との混合物を一次加熱して混合気を生成する気化器とを備え、さらに、前記改質器は、前記混合気を二次加熱する伝熱手段を備えることを特徴とする液体燃料の改質装置。

【請求項3】

請求項2に記載の改質装置において、前記伝熱手段は、加熱用バーナ壁面に設けた熱交換器とすることを特徴とする液体燃料の改質装置。

【請求項4】

請求項2に記載の改質装置において、前記伝熱手段は、前記触媒反応層における改質後のガス流路に設けた熱交換器とすることを特徴とする液体燃料の改質装置。

【請求項5】

10

20

請求項3または4に記載の改質装置において、前記熱交換器は、前記混合気または改質後のガスを通流するらせん状パイプを備えることを特徴とする液体燃料の改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、燃料電池発電装置などにおいて使用される、灯油又はガソリンを水蒸気改質する改質方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

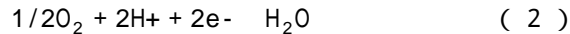
燃料電池発電装置は、燃料の有する化学エネルギーを、機械エネルギーや熱エネルギーを経由することなく直接電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が実現可能である。良く知られた燃料電池の形態としては、電解質層を挟んで対の電極を配置し、一方の電極（アノード側）に水素を含有する燃料ガスを供給するとともに他方の電極（カソード側）に酸素を含有する酸化剤ガスを供給するものであり、両極間で起きる電気化学反応を利用して起電力を得る。

10

【0003】

以下に、燃料電池で起きる電気化学反応を表す式を示す。(1)はアノード側に於ける反応、(2)はカソード側に於ける反応を表し、燃料電池全体では(3)式に表す反応が進行する。

【0004】



20

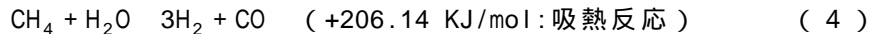
燃料電池は、使用する電解質の種類により分類されるが、これらの燃料電池の中で、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池等では、その電解質の性質から、二酸化炭素を含んだ酸化剤ガスや炭酸ガスを使用することが可能である。そこで通常これらの燃料電池では、空気を酸化剤ガスとして用い、天然ガスや都市ガス等の炭化水素系の原燃料ガスを水蒸気改質して生成した水素リッチなガスを燃料ガスとして用いている。

【0005】

30

そのため、このような燃料電池を備える燃料電池発電装置においては、改質器および一酸化炭素変成器が設けられており、この改質器および一酸化炭素変成器において原燃料の改質を行ない燃料ガスを生成している。下記の式(4)は、改質器におけるメタンの改質反応について示す。

【0006】



上記式(4)に示されるとおり、メタンの改質反応は吸熱反応であるため、メタンに水蒸気を添加したうえで、燃料電池からの燃料オフガスを燃焼させた燃焼排ガスにより、粒状改質触媒を600～700に保つことにより、水素に富む改質ガスを生成する。

【0007】

40

改質器を出たこの改質ガスは、改質ガス中の一酸化炭素を低減するために一酸化炭素変成器に供給され、ここで一酸化炭素は1%以下に低減され、リン酸形燃料電池(PAFC)であれば、このガスを燃料電池へ導入して発電を行なうことができる。下記式(5)は、一酸化炭素変成器に於ける一酸化炭素の変成反応について示す。

【0008】



式(5)に示されるとおり、一酸化炭素の変成反応は発熱反応であるため、変成反応温度である160～250に保つためには冷却が必要となる。

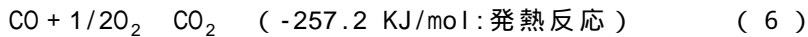
【0009】

一方、固体高分子形燃料電池(PEFC)は、その動作温度が60～80と低いために、改

50

質ガス中に一酸化炭素が存在すると、これが触媒毒となって性能が劣化することから、一酸化炭素をさらに低減する必要があり、そのために改質ガスは一酸化炭素除去器に供給され、ここで一酸化炭素を10 ppm以下に低減する。下記の式(6)は一酸化炭素除去器に於ける一酸化炭素の選択酸化反応について示す。

【0010】



式(6)に示されるとおり、一酸化炭素の選択酸化反応は発熱反応であるため、選択酸化反応温度である160～230℃に保つためには冷却が必要となる。

【0011】

なお、前述の通り固体高分子形燃料電池(PEFC)は、反応温度が低いため、リン酸形燃料電池(PAFC)(反応温度約180℃)と異なり、その発熱量で改質用の水蒸気を発生させることができないことから、改質系機器の中でこれを発生させる必要がある。この蒸気発生のための熱量は、通常、改質器を出た後の燃焼排ガスとの熱交換で得ている。

10

【0012】

ところで、炭化水素系の原燃料としては、前記天然ガスや都市ガスのような気体燃料以外に、ブタン、プロパン、ナフサ、メタノール等の液体燃料も用いられている。これら液体燃料は、比較的容易に気化するので、ガス化して水蒸気改質するのが一般的である。

【0013】

特許文献1には、58重量%のメタノールと42重量%の水を含む液体燃料を、ガス化して水蒸気改質する装置の一例が開示されている。この装置の場合には、液体燃料の蒸発器と改質器とが一体化され、蒸発器と改質器の双方に、バーナの燃焼排ガスの熱が供給される構成を採用している。

20

【0014】

また、液体燃料としては上記以外に、最近では、運搬の容易さ及び低価格であることから、灯油やガソリン等の液体原燃料を水蒸気改質して生成した水素を含むガスを燃料ガスとして用いる方法も検討されている。

【0015】

【特許文献1】

特開昭61-153957号公報(第2～5頁、第1, 5, 6図)

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前述の灯油やガソリン等の液体原燃料は、比較的高沸点の成分を含み、前記ブタン、プロパン、ナフサ、メタノール等の液体燃料に比較すると、難気化性であるという問題がある。例えば、灯油は、石油から精製され、留分が150～270℃の常温で液体の炭化水素系燃料である。

30

【0017】

灯油を水蒸気改質するためには、灯油に予め含まれている80wtppm以下の硫黄分を除去した後、改質蒸気用水と混合して、270℃以上、好ましくは300℃以上に加熱して気化させるか、または350℃以上に過熱した水蒸気と混ぜて水蒸気のエンタルピーを用いて気化させた後に、改質器にて水素と一酸化炭素へと改質する必要がある。

40

【0018】

また、灯油の改質反応は吸熱反応であるため、改質器バーナで燃料電池からの燃料オフガスを燃焼させた燃焼排ガスにより、粒状改質触媒を改質ガス出口付近において600～700℃に保つことにより、水蒸気改質反応を継続させる。なお、改質触媒層における改質原燃料の入口付近の温度は、約300℃である。

【0019】

図3は、この種の灯油を原燃料とする従来検討中の燃料電池発電装置の概略構成の一例を示す。図3において、脱硫器1にて硫黄分を取りかかれた原燃料は、改質蒸気用水と混合した後、改質原燃料として気化器2に供給され、気化された後に改質器3の触媒反応層3aに供給される。触媒反応層3aにおいて、水蒸気改質反応によって水素リッチな改質ガ

50

スにされた後に、一酸化炭素変成器 4 に供給されて一酸化炭素変成反応によって水素濃度が高められ、さらにその後、図示しない一定量の空気とともに一酸化炭素除去器 5 に供給されて、一酸化炭素選択酸化反応によって一酸化炭素が 10 ppm以下に低減された後、燃料電池 6 へと供給される。

【0020】

ところで、図 3 において、気化器 2 で水を含む改質原燃料の気化に供する熱源は、改質器 3 が備えるバーナ 7 で、燃料電池 6 からの燃料オフガスを、燃焼空気ブロワ 8 による空気によって燃焼させ、その燃焼熱を吸熱反応であるメタンの水蒸気反応のために与えた後の燃焼排ガス（温度は約 300 ）であるので、改質原燃料の混合気の温度は、最大で 250 程度までしか昇温できない。

10

【0021】

原燃料が都市ガスのような気体の場合には、改質触媒層における都市ガスの入口付近の温度は、この程度でも十分であるが、原燃料が、例えば灯油の場合には、灯油中に含まれる沸点の高い成分が凝縮して触媒表面を覆ったり、その炭素成分が付着するなどして反応面積を低減させることによって改質反応に悪影響を与えるので、灯油と水蒸気の混合気は、少なくとも 300 程度まで昇温させてから改質器へ供給する必要がある、そのため、気化器 2 の出口には、図 3 のように、電気ヒータ 9 を設けて加熱する。この場合には、電気ヒータ 9 において消費される電力分、発電効率が低下するという問題があった。

【0022】

この発明は、上記問題点を解消するためになされたもので、この発明の課題は、灯油又はガソリンと改質用蒸気の混合気を、電気ヒータを用いることなく、少なくとも 300 程度に昇温することができ、高効率で、高性能な液体燃料の改質方法および装置を提供することにある。

20

【0023】

【課題を解決するための手段】

前述の課題を解決するために、この発明は、灯油又はガソリンを、改質器の触媒反応層において水蒸気改質する改質方法において、

前記灯油又はガソリンと水との混合物を、前記改質器の加熱用バーナの燃焼排ガスによって一次加熱して混合気とし、さらに、この混合気を、少なくとも前記灯油又はガソリン中に含まれる高沸点成分の凝縮を防止するための 300 以上に、前記改質器からの伝熱により二次加熱した後、前記改質器の触媒反応層に供給することにより改質する（請求項 1 の発明）。

30

【0024】

上記改質方法によれば、一次加熱した混合気を、電気ヒータを用いることなく、300 以上に昇温することができ、高効率で、高性能な液体燃料の改質方法が提供できる。なお、前記特許文献 1 に開示されたように、蒸発器と改質器の双方に、バーナの燃焼排ガスの熱を供給し、前記一次加熱と二次加熱とを蒸発器において、同時に達成する方法も可能ではある。しかしながら、この場合には、燃焼排ガスの熱を温度レベルに応じて段階的に有効利用することができないので、総合熱効率が低下する。従って、本件発明の対象とする灯油などの改質方法としては、難がある。

40

【0025】

さらに、前記改質方法を実施するための装置としては、下記請求項 2 の発明が好ましい。即ち、請求項 1 に記載の改質方法を実施するための改質装置であって、触媒反応層と加熱用バーナを有する改質器と、前記加熱用バーナの燃焼排ガスによって、灯油又はガソリンと水との混合物を一次加熱して混合気を生成する気化器とを備え、さらに、前記改質器は、前記混合気を二次加熱する伝熱手段を備えるものとする（請求項 2 の発明）。

【0026】

また、前記請求項 2 の発明の実施態様としては下記請求項 3 ないし 5 の発明が好ましい。即ち、請求項 2 に記載の改質装置において、前記伝熱手段は、加熱用バーナ壁面に設けた熱交換器とする（請求項 3 の発明）。さらに、請求項 2 に記載の改質装置において、前

50

記伝熱手段は、前記触媒反応層における改質後のガス流路に設けた熱交換器とする（請求項4の発明）。さらにまた、請求項3または4に記載の改質装置において、前記熱交換器は、前記混合気または改質後のガスを通流するらせん状パイプを備えるものとする（請求項5の発明）。

【0027】

上記実施態様の構成によれば、バーナを含む改質器の表面からの放熱量が低下して、熱効率がさらに向上する効果も得られる。

【0028】

【発明の実施の形態】

図面に基づき、本発明の実施例について以下にのべる。

10

【0029】

図1は、この発明の実施例に関わる灯油用改質器を含む燃料電池発電装置の概略構成を示す。図3と同じ機能を有する部材には同一番号を付して詳細説明を省略する。

【0030】

図1に示す実施例においては、改質器バーナ7の壁面にらせん状パイプ11を巻き、ここに気化器2から出た灯油と改質用蒸気の混合気を通流して、二次加熱した後に、改質器3へと供給する。通常の運転において、改質器バーナの外壁は約500℃に保たれているので、上記構成によれば、灯油と改質用蒸気の混合気は、400℃程度に加熱され、完全に気体の状態で改質器へと供給されるため、未気化の成分が凝縮して改質性能に悪影響を及ぼすことはなく、良好に改質反応を行うことができる。また、このような構成によれば、改質器バーナの表面からの放熱量が低下して熱効率が向上するという効果も得られる。

20

【0031】

なお、図1においては、改質器バーナの壁面にらせん状にパイプを巻きつける構成を示したが、改質器バーナの壁面を2層のジャケット状にして、内外ジャケットの間に、灯油と改質用蒸気の混合気を通流させる構成としても、同様の効果が得られる。

【0032】

次に図2の実施例について述べる。図3と同じ機能を有する部材には同一番号を付して詳細説明を省略する。

【0033】

図2の実施例においては、改質後ガス流路の壁面にらせん状パイプ12を巻き、ここに気化器2から出た灯油と改質用蒸気の混合気を通流後に改質器へと供給する。通常の運転において、改質後ガスは、改質触媒層を600～700℃程度で出た後、改質触媒層を加熱しながら冷却され、約350℃で導出して一酸化炭素変成器4に導入される。

30

【0034】

従って、改質後ガス流路のガス入口部の壁面は、500℃以上に保たれているので、上記構成によれば、灯油と改質用蒸気の混合気は、400℃程度に加熱され、完全に気体の状態で改質器へと供給されるため、図1の実施例と同様に良好に改質反応を行うことができる。また、このような構成によれば、改質器の表面からの放熱量が低下して熱効率が向上するという効果も得られる。なお、図2において、改質後ガス流路の壁面にらせん状パイプを巻きつける構成を示したが、改質後ガス流路の壁面を2層のジャケット状にして、内外ジャケットの間に、灯油と改質用蒸気の混合気を通流させる構成とすることもできる。

40

【0035】

【発明の効果】

上記のとおり、この発明によれば、灯油又はガソリンを、改質器の触媒反応層において水蒸気改質する改質方法において、前記灯油又はガソリンと水との混合物を、前記改質器の加熱用バーナの燃焼排ガスによって一次加熱して混合気とし、さらに、この混合気を、少なくとも前記灯油又はガソリン中に含まれる高沸点成分の凝縮を防止するための300℃以上に、前記改質器からの伝熱により二次加熱した後、前記改質器の触媒反応層に供給することにより改質することとし、

50

前記方法を実施するための装置として、触媒反応層と加熱用バーナを有する改質器と、加熱用バーナの燃焼排ガスによって、灯油又はガソリンと水との混合物を一次加熱して混合気を生成する気化器とを備え、さらに、前記改質器は、前記混合気を二次加熱する伝熱手段を備えるものとしたことにより、

灯油又はガソリンと改質用蒸気の混合気を、電気ヒータを用いることなく、少なくとも300 以上に昇温することができ、高効率で、高性能な液体燃料の改質方法および装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施例に関わる灯油用改質器を含む燃料電池発電装置の概略構成図

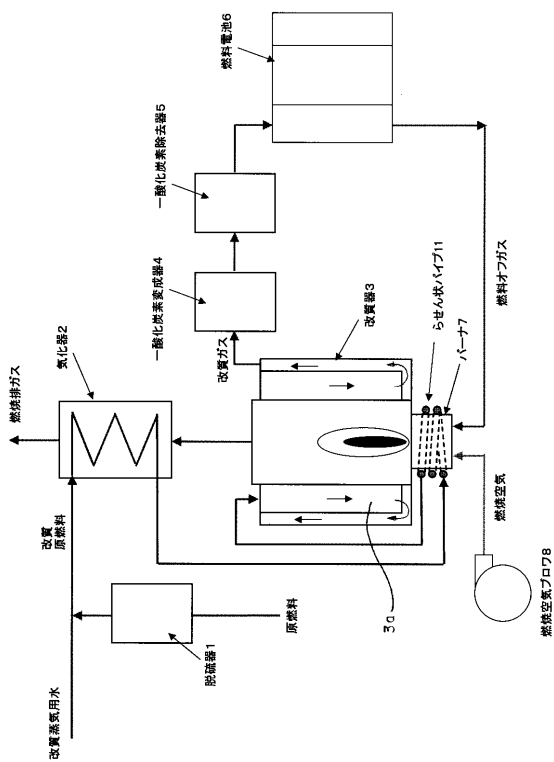
【図2】 この発明の図1とは異なる実施例に関わる燃料電池発電装置の概略構成図

【図3】 従来の燃料電池発電装置の概略構成図

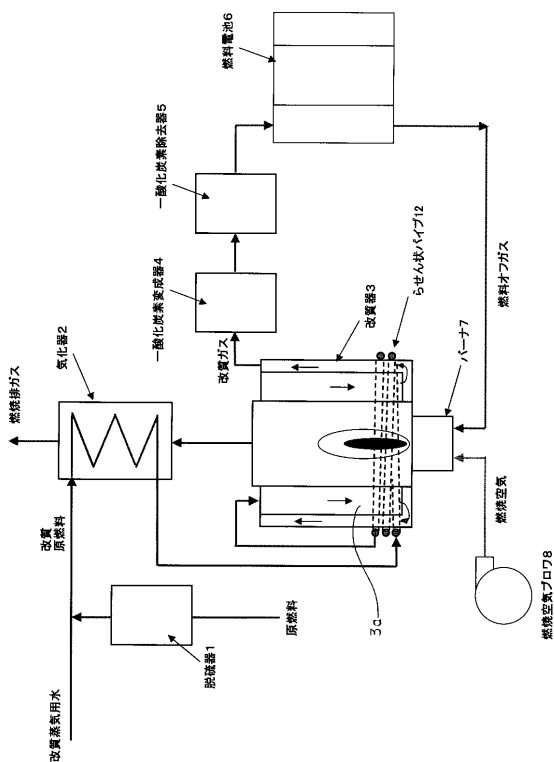
【符号の説明】

- 1 : 脱硫器、 2 : 気化器、 3 : 改質器、 3 a : 触媒反応層、 4 : 一酸化炭素変成器、 5 : 一酸化炭素除去器、 6 : 燃料電池、 7 : バーナ、 1 1 , 1 2 : らせん状パイプ。

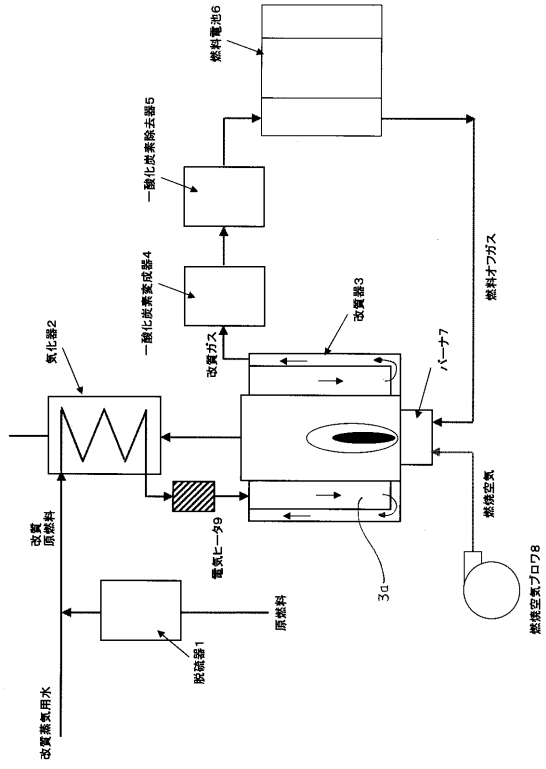
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-201478(JP,A)
特開2002-114501(JP,A)
特開昭64-069501(JP,A)
特開平03-199102(JP,A)
特開平11-343101(JP,A)
特開平07-187603(JP,A)
特開2002-093451(JP,A)
特開平05-105401(JP,A)
特開平09-306532(JP,A)
実開昭57-001847(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B3/32-3/48

H01M8/04-8/06