

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4620947号  
(P4620947)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 8/06 (2006.01) HO 1 M 8/06 G  
 HO 1 M 8/04 (2006.01) HO 1 M 8/04 J

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-384390 (P2003-384390)	(73) 特許権者	000222484
(22) 出願日	平成15年11月13日(2003.11.13)		株式会社ティラド
(65) 公開番号	特開2005-149860 (P2005-149860A)		東京都渋谷区代々木3丁目25番3号
(43) 公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(74) 代理人	100082843
審査請求日	平成18年9月5日(2006.9.5)		弁理士 窪田 卓美
		(72) 発明者	吉野 靖
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 東洋ラジエーター株式会社内
		(72) 発明者	桑原 武
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 東洋ラジエーター株式会社内
		(72) 発明者	小野 純
			東京都渋谷区代々木三丁目25番3号 東洋ラジエーター株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、

原料ガスと水蒸気発生手段2により発生した水蒸気を混合して原料-水蒸気混合物を得る混合手段123と、

原料-水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段1を備え、

前記改質ガスは燃料電池300に供給され、

燃料電池300から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして改質手段1に供給するリサイクル手段122を設け、

前記水蒸気発生手段2は燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気-燃料混合物を燃焼する燃焼部2aを含み、前記燃料として前記アノード排ガスの少なくとも一部を水蒸気発生手段2の燃焼部2aに供給するように構成し、

前記水蒸気発生手段2で発生する水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰分を低減するように前記燃焼部2aへのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段123へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行う制御手段14を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

【請求項2】

請求項 1 において、

前記混合手段 1 2 3 は水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料 - 水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 により構成され、その第 1 の吸引混合手段 4 に前記アノード排ガスが吸引されることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、

前記空気 - 燃料混合物を得るため、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第 2 の吸引手段 6 を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかにおいて、

前記水蒸気発生手段 2 で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段 4 1 と、圧力検出手段 4 1 の検出信号が入力される制御手段 1 4 を設け、前記圧力検出手段 4 1 の検出圧力が予め設定された値より上昇したとき、制御手段 1 4 は該検出圧力が前記設定値になるように前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少すると共に前記混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行うことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原料ガスを水蒸気と酸素の存在下に自己酸化および改質を行って水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムに関する。

【背景技術】

【0002】

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などの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）を水蒸気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システムが従来から知られている。

【0003】

改質システムで得られる水素リッチな改質ガスは燃料電池の燃料として好適に利用される。改質システムの主要な構成要素である改質反応器は、水蒸気改質反応に必要な熱量の供給形態から分類すると外部加熱型と内部加熱型がある。なお、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  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$  で示すことができ、好ましい改質反応温度は 700 ~ 750 の範囲である。

【0004】

前者の外部加熱型は、バーナー等で発生した燃焼ガスで改質反応装置の壁面を外部から加熱し、その壁を通して内部の反応室に改質反応に必要な熱を供給するものである。内部加熱型は上記外部加熱型を改良したものであり、改質反応装置における原料 - 水蒸気混合物の供給側（上流側）に部分酸化触媒層を装備し、該部分酸化触媒層で発生した熱を用いて下流側に配備した水蒸気改質触媒層を水蒸気改質反応温度まで加熱する。

【0005】

そして加熱された水蒸気改質触媒層で原料ガスと水蒸気を反応させて水素リッチな改質ガスを生成するように構成している。

なお、部分酸化反応は  $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  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。

【0006】

しかし、従来の外部加熱型および内部加熱型における改質反応装置は、加熱部の温度が 700 程度の改質温度レベルよりも高温、たとえば 1000 にもなるため、放熱によるエネルギー損失が大きく、装置を構成する部材に高温劣化を生じ、寿命が短いという問題があった。

【0007】

10

20

30

40

50

前記内部加熱型の改良型として自己酸化内部加熱型の改質装置が特許文献 1 に提案されている。従来から酸素存在下では水蒸気改質触媒の機能が阻害されるとされていたが、該公報に提案された従来技術では、酸化触媒を共存させることにより該問題を解決し、酸素の存在下でも水蒸気改質触媒の本来の機能を有効に維持させることを可能としている。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 1 9 2 2 0 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 に提案された改良技術では、酸化反応による発熱と水蒸気改質反応をそれぞれ酸化触媒と水蒸気改質触媒を混合した混合触媒層で同時並行的に行っている。すなわち、酸化による発熱層と水蒸気改質による吸熱反応層を共存させることにより、発熱部の温度と吸熱部の温度を同等に維持することが可能となる。また触媒層等の構成部材の温度を所定の改質反応温度以下、例えば 7 0 0 近傍に抑制でき、それによって構成部材の寿命を増加できる。また、改質装置内部の熱を有効に回収する機能を併せ持っているので高い改質効率を得られる。

【 0 0 1 0 】

上記従来技術の自己酸化内部加熱型の改質装置では、水供給ポンプから供給される水を冷却器で改質ガスと熱交換して昇温し、さらに改質反応装置で熱交換して水蒸気を発生させる。そしてその水蒸気を混合器で原料ガスと混合している。

【 0 0 1 1 】

しかし水を改質ガスなどと熱交換して水蒸気を発生させる方式では、水蒸気の発生量が改質ガスの流量や温度により左右され、必要な量を正確に制御することが困難である。さらに、改質反応装置に比較的寸法が大きくなる蒸気発生用の熱交換部を設けるにはスペース的な困難性が伴い、装置構成が複雑化するという問題もある。さらに、改質装置で生成した水素リッチな改質ガスは前記のように燃料電池用の燃料として利用できるが、上記従来技術の構成では燃料電池のアノード排ガスを水蒸気発生用の燃料として再利用できない。

【 0 0 1 2 】

そこで本発明は、上記従来技術に開示された自己酸化内部加熱型の改質装置の問題を解決することを課題とし、そのための新しい自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムを提供することを目的とする。さらに本発明は生成する改質ガスを燃料電池に供給する場合、燃料電池から排出する水素を含有するアノード排ガスを改質の原料ガスとしてリサイクルするシステムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

前記課題を解決する本発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、

原料ガスと水蒸気発生手段 2 により発生した水蒸気を混合して原料 - 水蒸気混合物を得る混合手段 1 2 3 と、

原料 - 水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 を備え、

前記改質ガスは燃料電池 3 0 0 に供給され、

燃料電池 3 0 0 から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして改質手段 1 に供給するリサイクル手段 1 2 2 を設け、

前記水蒸気発生手段 2 は燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気 - 燃料混合物を燃焼する燃焼部 2 a を含み、前記燃料として前記アノード排ガスの少なくとも一部を水蒸気発生手段 2 の燃焼部 2 a に供給するように構成し、

10

20

30

40

50

前記水蒸気発生手段 2 で発生する水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰分を低減するように前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行う制御手段 1 4 を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムである（請求項 1）。

【0014】

上記システムにおいて、前記混合手段 1 2 3 は水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料 - 水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 により構成され、その第 1 の吸引混合手段 4 に前記アノード排ガスが吸引されるように構成できる（請求項 2）。

【0016】

上記システムにおいて、前記空気 - 燃料混合物を得るため、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第 2 の吸引手段 6 を設けることができる（請求項 3）。

10

【0018】

上記システムにおいて、水蒸気発生手段で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段 4 1 を設け、その検出圧力が予め設定された値より上昇したとき、その上昇値を水蒸気の余剰分として制御手段 1 4 に入力し、制御手段 1 4 は検出圧力が前記設定値になるように前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段へのアノード排ガスの供給量を増加するように制御するように構成できる（請求項 4）。

【発明の効果】

【0019】

本発明の改質システムは、アノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 を設けているので余剰のアノード排ガスを原料として有効活用できる。またアノード排ガス中の  $N_2$ 、 $CO_2$  により改質ガス中の水素濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高めることができる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水幕が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

20

そして、前記水蒸気発生手段 2 の燃焼部 2 a に燃料として前記アノード排ガスの少なくとも一部を供給するように構成したので、アノード排ガスの有効利用と共に含まれている水素等により水蒸気を高効率で発生でき、システムのコンパクト化を達成できる。

さらに、余剰水蒸気が発生したとき、前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行う制御手段 1 4 を設けたので、余剰水蒸気の有効利用形態を負荷状況に応じて最適に且つ自動的に変化でき、それによってシステムを高いエネルギー効率で連続運転することができる。

30

【0020】

上記システムにおいて、混合手段 1 2 3 として第 1 の吸引混合手段 4 を用いると、共通の第 1 の吸引混合手段 4 で他の原料とアノード排ガスを同時に水蒸気と混合できる。また第 1 の吸引混合手段 4 への原料系の切り換えにより、他の原料とアノード排ガスを選択的に水蒸気と混合することもできる。さらに特別な動力装置を用いなくても、容易にアノード排ガスと水蒸気の混合物を得ることができる。さらに原料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から他の原料ガスやアノード排ガスが外部に漏洩する恐れも少ない。

40

【0022】

また水蒸気発生手段 2 に供給する空気 - 燃料混合物を得るため、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第 2 の吸引手段 6 を設けると、特別な動力装置を用いることなく空気 - 燃料（アノード排ガス）混合物を高い混合効率および均一な混合形態で得られる。さらに燃料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から燃料が外部に漏洩する恐れも少ない。

【0024】

上記システムにおいて、水蒸気発生手段で発生する水蒸気の圧力を検出して余剰水蒸気量を制御するように構成すると、余剰水蒸気量の検出を測定精度の高い圧力検出手段で行えるので、高精度で信頼性の高い制御を行うことができる。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

次に図面により本発明の最良の実施形態を説明する。図1は自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムの基本構成を示すプロセスフロー図である。図1において、80は自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムのパッケージ構造を示し、周辺機器との取り合いインターフェース条件を満足するように設計される。すなわち、各システムを構成する機器をユニットとして、共通の架台、ラック、容器またはケースにボルト等の締結具を利用して着脱自在に取り付け、さらに、機器相互をコンパクトに配置して相互間の配管を短くし、放熱損失を極力減少するように構成される。

## 【0026】

水蒸気発生手段2は燃焼部2aと第2の吸引手段6を備えており、燃焼部2aには第2の吸引混合手段6から供給される空気-燃料混合物を燃焼するバーナー(図示せず)が設けられる。また水蒸気発生手段2には水タンク10から水または純水を供給する配管108と、第1の吸引混合手段4へ水蒸気を供給する配管109が接続される。配管108には遠隔操作可能な流量調整弁32(例えば空気圧式、油圧式または電動式などで駆動される調整弁、以下他の流量調整弁も同様である。)が設けられ、配管109には流量調整弁39が設けられる。

## 【0027】

さらに水蒸気発生手段2には水貯留部(水ドラム)の水位を検出する水位検出手段40と、水貯留部で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段41が設けられ、それらの検出値に比例する電気信号(検出信号)が制御手段14にそれぞれ入力される。

## 【0028】

制御手段14は水位検出手段40や圧力検出手段41の検出値、または他の操作盤等から操作指令を受けて各流量調整弁などを制御する。この制御手段14は例えばコンピュータ装置により構成される。コンピュータ装置は、種々の制御動作を行うCPU(中央演算装置)、オペレーションシステム(OS)や制御プログラムを格納したROMやRAM等の記憶部、キーボードやマウス、もしくは操作盤などの入力部などにより構成され、さらに必要に応じてディスプレイやプリンタ等が附加される。なお制御手段14を本システムが収容されるパッケージ構造80から離れた場所に設置し、通信回線を利用して前記流量調整弁等を制御することもできる。

## 【0029】

燃焼部2aには燃焼排ガスを排出する配管113が接続され、その配管113は熱交換手段13を経て配管114に連通し、その配管114の先端部は外部に開口する。熱交換手段13には燃料電池のアノード排ガス等のガス燃料や液体燃料を供給する配管101aが接続され、配管101aは熱交換手段13を経て配管101に連通し、その配管101の先端部は第2の吸引混合手段6に接続される。

## 【0030】

燃焼部2aにはさらに配管112が接続される。配管112は流量調整弁34を介して加圧空気供給系7から延長する配管102に連通する。配管112から供給される空気は燃焼部2aの運転開始時などにおけるパージ用および/または燃焼部2aの燃焼温度調整用の空気として利用される。すなわち運転開始信号により、制御手段14から流量調整弁34を開ける制御信号が設定された時間だけ出力され、それによって燃焼部2a内部がパージされる。また、燃焼部2aの燃焼温度が所定以下になるように予め設定せられた量の空気が供給される。

## 【0031】

貯留タンクを有する原料供給系8から延長する原料ガス供給用の配管111は脱硫手段9の入口側に接続され、脱硫手段9の出口側には脱硫された原料ガスが流出する配管103が接続される。配管103には遠隔操作可能な流量調整弁31が設けられ、流量調整弁31の下流側は前記熱交換手段13を経て配管108aに連通し、配管108aの先端部は第1の吸引混合手段4に接続される。なお図示の熱交換手段13は3流体式の熱交換器

10

20

30

40

50

を使用しているが、燃焼排ガスの熱交換配管を有する2流体式の熱交換器を2基使用することもできる。

【0032】

また、前記第2の吸引混合手段6には、燃焼用の空気を供給する配管102bが接続され、その配管102bは後述する熱交換手段12を経て配管102aに連通する。配管102aには遠隔操作可能な流量調整弁37が設けられ、配管102aの先端部は空気圧縮機などを備えた加圧空気供給系7に連通する。また配管101aには原料ガス供給用の配管111から分岐した配管111aが接続され、その配管111aには遠隔操作可能な流量調整手段33aが設けられる。

【0033】

改質手段1には第1の吸引混合手段4からの原料-水蒸気混合物を供給する配管104と、加圧空気などの加圧された酸素含有気体を供給する配管102dが接続される。配管102dは熱交換手段12を経て遠隔操作可能な流量調整弁36を設けた配管102cに連通し、配管102cの先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。

【0034】

さらに改質手段1には改質ガス排出用の配管105が接続され、配管105は熱交換手段12を経て配管106に接続され、配管106の先端部は酸化用の空気を混合する混合手段5に接続される。混合手段5の出口側はCO低減手段3に連結され、その出口側の配管107は燃料電池300などの負荷設備に接続される。なおCO低減手段の酸化触媒としては、例えばPt, Pd等の貴金属触をセラミック粒子に担持したペレットタイプのものや、金属ハニカム構造体或いはセラミックハニカム構造体にPt, Pd等の貴金属触を担持したものを使用できる。

【0035】

前記混合手段5には遠隔操作可能な流量調整弁38を設けた加圧空気供給用の配管110が接続され、配管110の先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。なお本例では第2の熱交換手段12として3流体熱交換器を使用しているが、改質ガスの熱交換配管を有する2流体熱交換器を2基使用することもできる。

【0036】

後述するように、改質手段1には第1の反応室61aと第2の反応室62a(図3参照)が配置され、第2の反応室62aに収容された混合触媒層72aの温度を検出する温度検出手段42が設けられる。なお、温度検出手段42の検出信号は制御手段14に入力する。

【0037】

図2に示すように、第1の吸引混合手段4と第2の吸引混合手段6は、容量などが異なるだけでいずれも同じ原理のエジェクタ20で構成される。エジェクタ20は固定部21と、固定部21から延長する内部ノズル構造体22および外部ノズル構造体23を備え、外部ノズル構造体23に開口部24, 25および絞り部26が設けられる。

【0038】

次に、第1の吸引混合手段4の場合を例にその作用を説明する。内部ノズル構造体22に主流体である蒸気流を矢印のように供給したとき、蒸気流のベンチュリー効果により空間部26部分が減圧状態になる。そして開口部24から副流体である原料ガスを矢印のように供給すると、原料ガスは吸引され蒸気流と均一に混合して開口部25から噴出する。従って、原料ガスは特別な動力装置を用いなくても水蒸気と均一に混合され、均質な原料-水蒸気混合物が得られる。

【0039】

第2の吸引混合手段6の場合は、主流体である空気を内部ノズル構造体22に供給し、副流体である燃料ガスを開口部24から供給することにより、燃料ガスは特別な動力装置を用いなくても空気と均一に混合する。なお、前記混合手段5も図2のようなエジェクタ20により構成できる。その場合は改質ガスが主流体になり、加圧空気を吸引して混合する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

図3は図1に示した改質手段1の具体的構成を示す図であり、(a)はその縦断面図、(b)は(a)のB-B断面図、(c)は(a)のC-C断面図である。改質手段1は横断面外周が方形の縦長の外筒61と、その内部に所定間隔で配置された横断面外周が矩形の縦長の2つの内筒62を備えている。外筒61の上下両端は閉塞され、内筒62の上下両端は開放され、その下端縁が外筒61の底面にaで固定され、その内筒62の底部を構成する。その底部には孔が設けられている。

外筒61の内壁面と内筒62の外壁面と間の空間部に第1反応室61aが形成され、内筒62の内部に第2反応室62aが形成される。内筒62の側壁は耐食性を有し且つ伝熱性の良いステンレス等の金属で作られており、そのため第1反応室61aと第2反応室62aは良好な伝熱性の隔壁62bで仕切られた状態になっている。

10

## 【 0 0 4 1 】

第1反応室61aの一方の端部(図3の下側)に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部68が設けられ、他方の端部(図3の上側)に排出部68aが設けられる。また第1反応室61aの内部には排出部68a側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板73a, 73c, 73eが設けられ、支持板73aと73cの間に水蒸気改質触媒層71aが充填され、支持板73cと73eの間に伝熱粒子層71bが充填されている。

## 【 0 0 4 2 】

第2反応室62aの一方の端部(図3の上側)に第1反応室61aの排出部68aと連通する原料供給部69aが設けられると共に、その原料供給部69aに空気などの酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入部63のマニホールド64, 65が連通する。また第2反応室62aの他方の端部(図3の下側)にマニホールド65を有する排出部69が設けられる。

20

## 【 0 0 4 3 】

さらに、第2反応室62aの内部には原料供給部69a側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板73a, 73b, 73c, 73d, 73eが設けられる。なお、図示の例では第1反応室61aに設ける支持板73a, 73cは第2反応室62aに設ける支持板73a, 73cと同じ高さになっているが、両者を互いに異なる高さで設けることもできる。

## 【 0 0 4 4 】

第2反応室62aの支持板73aと73bの間に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層72aが充填され、支持板73bと73cの間に伝熱粒子層72bが充填され、支持板73cと73dの間に高温シフト触媒層72cが充填され、支持板73dと73eの間に低温シフト触媒層72dが充填される。

30

## 【 0 0 4 5 】

そして高温シフト触媒層72cと低温シフト触媒層72dの両層でシフト触媒層72eが構成される。なお第2の反応室62aに配置した支持板73aと73bの間に存在する周囲壁は断熱壁70とされ、酸化触媒による酸化反応熱が第1の反応室61aに逃げることを防止している。

## 【 0 0 4 6 】

第1の反応室61aに充填する水蒸気改質触媒層71aは、原料ガスを水蒸気改質する触媒層であり、例えば特開2001-192201号公報に開示されている改質反応触媒と同様なもので構成できるが、その中でもNiS-SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのNi系改質反応触媒が望ましい。またWS<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やNiS-WS<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの改質反応触媒も使用できる。さらに、必要により公知の貴金属触媒を使用することもできる。

40

## 【 0 0 4 7 】

混合触媒層72aを構成する主要成分である水蒸気改質触媒は、前記第1の反応室61aに充填する水蒸気改質触媒と同様なものを使用できる。この水蒸気改質触媒の使用量は、原料-水蒸気混合物が混合触媒層72aを通過する間に水蒸気改質反応が完了するに十

50

分な値とされるが、その値は使用する原料ガスの種類により変化するので、最適な範囲を実験等により決定する。

【0048】

混合触媒層72a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に昇温するものであり、例えば白金(Pt)やパラジウム(Pd)を使用することができる。水蒸気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1~5%程度の範囲で選択する。例えば原料ガスとしてメタンを使用する場合は3%±2%程度、メタノールの場合は2%±1%程度の混合割合とすることが望ましい。また、同一の担持体上に酸化触媒と水蒸気改質触媒を同時に担持させた触媒を使用することもできる。

10

【0049】

第1反応室61aの伝熱粒子層71bと第2反応室62aの伝熱粒子層72bは、隔壁62bを介して第2反応室62aの熱エネルギーを効率よく第1反応室61aに伝達するために設けられる。すなわち第2反応室62aに充填する伝熱粒子層72bは、混合触媒層72aからの高温流出物の熱エネルギーで第1反応室61aに充填する水蒸気改質触媒層71a部分を加熱し、第1反応室61aに充填する伝熱粒子層71bは、発熱反応部であるシフト触媒層72eからの熱エネルギーで原料供給部68から流入する原料-水蒸気混合物を加熱し、それら両方の熱エネルギー伝達により第1反応室61aの水蒸気改質触媒層71a部分における温度を水蒸気改質反応温度まで昇温する。なおこれら伝熱粒子層71bと伝熱粒子層72bを構成する伝熱粒子は、例えばアルミナ或いは炭化珪素等のセラミック粒子または金属ハニカム体構造で構成できる。また、伝熱粒子層72bは場合により設けなくてもよい。

20

【0050】

高温シフト触媒層72cと低温シフト触媒層72dの両層により構成されるシフト触媒層72eは、改質ガス中に含まれる一酸化炭素を酸化して水素を生成するものである。すなわち、改質ガスに残存する水蒸気と一酸化炭素の混合物をシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換して水素を発生させ、改質ガス中の水素濃度をより高くし、一酸化炭素濃度をそれに依りて低くする。高温シフト触媒層72cと低温シフト触媒層72dの間に伝熱粒子層を設けてもよい。

【0051】

高温シフト触媒層72cや低温シフト触媒層72dを形成するシフト触媒としては、CuO-ZnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>または酸化銅の混合物等を使用することができる。しかし700以上で反応を行う場合にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用することが望ましい。但し、場合によりシフト触媒として公知の貴金属を使うこともできる。

30

【0052】

前記複数の隔壁62bは、前記原料供給部68および前記排出部69側の端部がa部分で互いに連結されて固定端となっており、それと反対側の端部は互いに連結されずに自由端になっている。そのため改質反応によって高温状態となる第1反応室61aと第2反応室62a間に熱膨張差が生じたとき、特に第2反応室62aの熱膨張が多い場合、その熱膨張による第2反応室62aの伸張を前記自由端により吸収して歪みが発生することを防止できる。

40

【0053】

次に図1の自己酸化加熱型水蒸気改質システムにより原料ガスの水蒸気改質を行う方法について説明する。

【0054】

(水蒸気発生操作)

最初に加圧空気供給系7を起動しておき、システムへ加圧空気を供給すると共に制御手段14を起動状態としておく。次に水蒸気発生手段2を運転する。蒸気発生手段2の水貯留部(水ドラム)の水位は水位検出手段40で検出され、その検出値が予め設定された値より少ないときには、制御手段14から流量調整弁32を開ける制御信号が出力され、水

50

貯留部の水位を常に所定範囲に維持する。

【 0 0 5 5 】

制御装置 1 4 は水蒸気発生手段 2 の燃焼部 2 a のバーナーを起動する制御信号を出力すると共に、さらに流量調整弁 3 7 , 3 3 (または 3 3 a ) を制御して燃焼部 2 a へ所定流量の燃料 - 空気混合物を供給する。すなわち、制御手段 1 4 は圧力検出器 4 1 からの水蒸気圧力検出値が予め設定された値になるように、第 2 の吸引混合手段 6 へ加圧空気を流す配管 1 0 2 b の流量調整弁 3 7 を制御する。

【 0 0 5 6 】

制御された空気流が第 2 の吸引混合手段 6 に流入すると、その流量に対して所定割合で燃料が吸引して両者が均一に混合される。そのため燃料供給系統に特別な動力装置等の昇圧手段を設ける必要がない上に、均一混合により燃焼部 2 a 内部では局部的に高温になる領域がなくなり、良好な燃焼進行によって N O x の発生は低く抑えられ、環境にやさしい燃焼排ガスを排出することができる。

【 0 0 5 7 】

第 2 の吸引混合手段 6 を使用する場合には、制御手段 1 4 は燃料の最大許容流量が設定できるように流量調整弁 3 3 の弁開度を制御すればよいが、流量調整弁 3 3 の弁開度を空気流量にほぼ比例するように制御することもできる。また第 1 の吸引混合手段 6 に供給される加圧空気の圧力は常圧より僅かに高い値、例えば 0 . 0 2 M P a 程度に設定することにより、第 2 の吸引混合手段 6 に燃料ガスを吸引できるレベルの負圧を発生させることができる。

【 0 0 5 8 】

流量調整弁 3 3 を開けることにより、配管 1 0 1 a から燃料電池のアノード排ガス、都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどのガス燃料、または灯油などの液体燃料が第 2 の吸引混合手段 6 に供給される。また、流量調整弁 3 3 a を開けることにより配管 1 1 1 からメタン、エタン、プロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類または残水素を含む燃料電池のアノード排ガスなどの原料ガスをガス燃料として第 2 の吸引混合手段 6 に供給することもできる。

【 0 0 5 9 】

この流量調整弁 3 3 と 3 3 a の選択は、例えば制御手段 1 4 への燃料選択指令により行うことができる。また必要により両者を同時に調整することもできる。燃焼部 2 a からの燃焼排ガスは配管 1 1 3 から熱交換手段 1 3 に供給され、そこで冷やされてから配管 1 1 4 により外部に排出される。一方、配管 1 0 1 a または 1 1 1 から供給される燃料は熱交換手段 1 3 で加熱されてから第 2 の吸引混合手段 6 に供給される。

【 0 0 6 0 】

(原料 - 水蒸気混合操作)

水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気は、流量調整弁 3 9 やオリフィス等の流量制限器で流量調整されて第 1 の吸引混合手段 4 に供給されるが、その流量調整は制御手段 1 4 からの制御信号で行われる。すなわち制御手段 1 4 に設けた入力手段から改質手段 1 への原料供給流量の設定値を入力すると、制御手段 1 4 は流量調整弁 3 9 に所定の弁開度を維持する制御信号を出力する。流量調整弁 3 9 の弁開度の調整のかわりに、複数の流量のことなるオリフィスと切替弁とで、適宜な流量の調整を行うこともできる。

好適な原料ガスと水蒸気の混合割合は、原料ガスに含まれている炭素 C を基準に表示すると、例えば炭化水素の場合は  $H_2 O / C = 2 . 5 \sim 3 . 5$  の範囲が好ましく、脂肪族アルコールの場合は  $H_2 O / C = 2 \sim 3$  の範囲が好ましい。

【 0 0 6 1 】

第 1 の吸引混合手段 4 には前記のように水蒸気流量に対して所定割合のメタン、エタン、プロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類または残水素を含む燃料電池のアノード排ガス、さらには都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどの原料ガスが配管 1 0 9 から吸引される。そして第 1 の吸引混合手段 4 から均一な原料 - 水蒸気混合物が流出して改質手段 1 に供給される。このように原料ガスは第 1

10

20

30

40

50

の吸入混合手段 4 において水蒸気流の吸引力により自動的に吸引されるので、原料ガス系統に特別な動力手段等の昇圧手段を設ける必要はない。

【 0 0 6 2 】

なお原料供給系 8 から供給される原料ガスは、配管 1 1 1、脱硫手段 9、流量調整弁 3 1 および第 1 の熱交換手段 1 3 を経て配管 1 0 8 a に流入する。そして原料ガスは制御手段 1 4 からの制御信号により所定開度に維持された流量調整弁 3 1 でその最大許容流量を制限され、第 1 の熱交換手段 1 3 で所定温度に加熱されてから第 1 の吸引混合手段 4 に供給される。

【 0 0 6 3 】

(改質反応操作)

前記のように、第 1 の吸引混合手段 4 から配管 1 0 4 に流出した原料 - 水蒸気混合物は改質手段 1 の原料供給部 6 9 ( 図 3 ) を経て第 1 反応室 6 1 a 内に流入する。平常運転時においては、第 2 反応室 6 2 a から隔壁 6 2 b を通して伝熱する熱エネルギーによって、第 1 反応室 6 1 a に充填された伝熱粒子層 7 1 b が昇温されているので、第 1 反応室 6 1 a に流入した原料 - 水蒸気混合物はその伝熱粒子層 7 1 b を通過する間に改質反応温度まで昇温する。

【 0 0 6 4 】

改質反応温度に達した原料 - 水蒸気混合物は、次いで水蒸気改質触媒層 7 1 a を通過し、その間に原料 - 水蒸気混合物の一部が水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスに変換される。そして水素を含む改質ガスと反応しなかった残りの原料 - 水蒸気混合物が排出部 6 8 a から一体となって排出する。

【 0 0 6 5 】

但し、運転開始から暫くの間は、原料 - 水蒸気混合物が改質反応温度まで昇温できないので、その時点の温度に応じて水蒸気改質反応は低下もしくは殆ど進行せずに、原料 - 水蒸気混合物はほぼ流入時に近い組成で排出部 6 8 a から排出する。なお水蒸気改質反応は吸熱反応であるから、排出部 6 8 a から流出する混合物の温度は水蒸気改質触媒層 7 1 a の平均温度より低下する。

【 0 0 6 6 】

第 1 反応室 6 1 a の排出部 6 8 a から排出した前記改質ガスと原料 - 水蒸気混合物は、第 2 反応室 6 2 a の原料供給部 6 9 a から混合触媒層 7 2 a に流入する。その際、原料供給部 6 9 a には酸素含有ガス導入部 6 3 から酸素含有ガスとして空気が供給され、その空気は混合触媒層 7 2 a に流入する原料 - 水蒸気混合物等に混入する。

【 0 0 6 7 】

酸素含有ガス導入部 6 3 から供給される空気流量は制御手段 1 4 で制御される流量調整弁 3 6 によって調整される。すなわち、制御手段 1 4 には水蒸気流量を調整する流量調整弁 3 5 の制御情報が記憶されており、水蒸気流量は原料 - 水蒸気混合物の流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁 3 6 に最適な制御信号を出力する。なお、酸素含有ガス導入部 6 3 を図 3 のごとく改質装置の上端部に配置する代わりに、外筒 6 1 の底面を貫通する空気パイプを内筒 6 2 内に挿通し、そのパイプの上端部に複数の空気流出孔を設けることもできる。この場合には、パイプ内を流通する空気と内筒 6 2 内の各層との間に熱交換を行い、空気を加熱することができる。それにより装置の効率化を図ることができる。

【 0 0 6 8 】

上記のように原料 - 水蒸気混合物は混合触媒層 7 2 a に流入するが、その原料 - 水蒸気混合物を構成する原料ガスの一部は流入した空気中の酸素と反応して酸化し、その反応熱により原料 - 水蒸気混合物を改質反応に必要なレベルまで昇温する。すなわち自己酸化加熱が行われる。なお混合触媒層 7 2 a における平均温度は水蒸気改質反応に適した温度、例えば 6 5 0 ~ 7 5 0 程度、標準的には 7 0 0 前後の温度に維持することが望ましい。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

一方、混合触媒層 7 2 a における温度管理は、水蒸気改質反応に適した温度とすることが重要であるが、それと共に、その下流側の伝熱粒子層 7 2 b との境界における温度が所定レベルに維持できるように管理することも重要である。例えば伝熱粒子層 7 2 b との境界における温度が 6 5 0 以上、好ましくは 7 0 0 以上になるように、混合触媒層 7 2 a における平均温度を管理すると、前記第 1 反応室 6 1 a における伝熱粒子層 7 1 b の温度は少なくとも 5 0 0 以上に維持することができ、それによって第 1 反応室 6 1 a の水蒸気改質反応を十分に促進できる。

#### 【 0 0 7 0 】

混合触媒層 7 2 a の平均温度を上記のような範囲に維持するには、例えば混合触媒層 7 2 a を通過する改質ガスの S V 値 (Space Velocity) を使用する触媒機能の要求仕様に合わせることで実現できる。本実施形態においては、混合触媒層 7 2 a の平均温度を水蒸気改質反応が進行できる改質反応温度に維持する。そして水蒸気改質反応に昇温させるために必要な酸素量と、その酸素を完全に反応させるための酸化触媒量が共に最小になるようにすることが望ましい。実験によれば、水蒸気改質反応のための改質触媒に対する S V 値は 5 0 0 0 程度、部分酸化反応のための酸化触媒に対する S V 値は 1 0 0 , 0 0 0 程度とすることが好ましいことが分かっている。

10

#### 【 0 0 7 1 】

水素リッチな改質ガスは混合触媒層 7 2 a からその下流側の伝熱粒子層 7 2 b に流入するが、その温度は 6 5 0 以上、好ましくは 7 0 0 以上の温度になるように運転することが望ましい。前記のように流入した改質ガスが伝熱粒子層 7 2 b を通過する間に、その顕熱の一部が隔壁 6 2 b を通して第 1 の反応室 6 1 a の伝熱粒子層 7 1 b に移動し、好適に設定された場合には、伝熱粒子層 7 2 b から下流側的高温シフト触媒層 7 2 c に流入する際の改質ガス温度は、シフト反応に適する 5 0 0 以下に下降させることもできる。

20

#### 【 0 0 7 2 】

高温シフト触媒層 7 2 c に流入した改質ガスはシフト反応により含まれている一酸化炭素の殆どが水素に変換される。すなわち前記のように、改質ガスに残存する水蒸気と一酸化炭素がシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換して水素を生成する。

#### 【 0 0 7 3 】

次いで改質ガスは高温シフト触媒層 7 2 c からその下流側の低温シフト触媒層 7 2 d に流入し、そこで残存する一酸化炭素からさらに水素が生成される。このように 2 段階のシフト反応を行うことにより、一酸化炭素をより一層低減できると共に、水素をより多く生成することができる。高温シフト触媒層 7 2 c および低温シフト触媒層 7 2 d におけるシフト反応は発熱反応であり、その反応熱の一部は前記のように隔壁 6 2 b を通して第 1 反応室 6 1 a の伝熱粒子層 7 1 b に移動する。

30

#### 【 0 0 7 4 】

低温シフト触媒層 7 2 d を通過した改質ガスは、第 2 反応室 6 2 a の排出部 6 9 から配管 1 0 5 ( 図 1 ) に流出するが、通常、改質ガスの温度は 1 8 0 程度の高温であるので、熱交換手段 1 2 で冷却してから混合手段 5 に流入させる。混合手段 5 に流入した改質ガスは配管 1 1 0 から供給される空気と混合し、次いで C O 低減手段 3 に流入する。C O 低減手段 3 において改質ガスに残存する一酸化炭素が極めて微量なレベル ( 例えば 1 0 p p m ) まで低減され、配管 1 0 7 から燃料電池 3 0 0 等の負荷設備に供給される。

40

#### 【 0 0 7 5 】

前記配管 1 1 0 から混合手段 5 に供給される空気の流量は、制御手段 1 4 からの制御信号により流量調整弁 3 8 の開度を変化して調整される。すなわち制御手段 1 4 には空気流量を調整する流量調整弁 3 8 の制御情報が記憶されており、空気流量は改質ガス流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁 3 8 に適正な制御信号を出力するように構成されている。

#### 【 0 0 7 6 】

しかし上記水蒸気制御情報を使用する代わりに、C O 低減手段 3 の出口側に一酸化炭素濃度検出手段を設け、その検出信号を制御手段 1 4 に伝送して制御することもできる。す

50

なわちCO低減手段の出口側から流出する改質ガス中の微量に含まれる一酸化炭素の濃度が予め設定された範囲を越えないように、制御手段14が流量調整弁38に制御信号を出力するように構成する。

【0077】

前記CO低減手段3は、例えば円筒状の反応槽内に酸化触媒を担持したハニカム状の多孔性のシートを多重に巻回して収容することにより構成できる。反応槽の入口部から流入した改質ガスが巻回したシートの間隙を通過して出口部から流出する間に、含まれる一酸化炭素は酸化触媒によって酸化されて無害な二酸化炭素に変換する。そのためCO低減手段3から流出する改質ガスには極めて微量な一酸化炭素しか含まないので、例えば燃料電池に供給しても悪影響を及ぼすことがない。

10

【0078】

図4は本発明の特徴部分を含む自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムのプロセスフロー図である。なお図1と同じ部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。図4が図1の例と異なる主な部分は、燃料電池300から排出するアノード排ガスを各種熱交換手段を経て水蒸気発生手段2の燃焼部2aに燃料として供給すると共に、原料ガスとしてリサイクルする点にある。

【0079】

図4において、燃料電池300から配管101dに排出するアノード排ガスは再加熱用の熱交換手段18に流入し、そこで熱交換によりある程度冷却されてから脱水用熱交換手段19に流入する。脱水用の熱交換手段19ではコジェネレーション設備等の他の熱媒体が配管115により供給され、該熱媒体によりアノード排ガスは冷却されて湿分が凝縮して脱水されると共に、アノード排ガスの熱が他の熱媒体に回収される。脱水後のアノード排ガスは再加熱用の熱交換手段18に流入し、そこで前記配管101dから流入した比較的高温のアノード排ガスを熱交換して再加熱される。

20

【0080】

一般にアノード排ガスには水素と共に比較的高い湿分を含むが、上記のように脱水用の熱交換手段19を用いることにより湿分の低いアノード排ガスを得ることができる。また燃料電池から排出する比較的高温のアノード排ガスの熱を利用して脱水後のアノード排ガスを再加熱するように構成しているため、他の熱源を供給しなくても適正な温度レベルに回復させることができる。

30

【0081】

再加熱したアノード排ガスは配管101aを経て熱交換手段113aに流入し、そこで水蒸気発生手段2の排ガスとの熱交換により加熱されてから燃焼部2aに燃料として供給される。また配管101aの分岐管から混合手段123に原料ガスとして供給されるが、その詳細は後述する。

【0082】

水蒸気発生手段2で発生した水蒸気は第1の吸引混合手段4に供給される。吸引混合手段4には後述する熱交換手段16から流出する原料ガスが供給され、そこで主流である前記水蒸気により吸引されて原料-水蒸気混合物を生成する。原料-水蒸気混合物は配管104を経て原料-水蒸気混合ガスは熱交換手段12aに流入し、そこで配管107から流入する改質ガスとの熱交換により加熱されて改質手段1の原料供給部68に供給される。

40

【0083】

図4の改質手段1の基本的な構成は図1の場合と同じであるが、構造的には多少異なる。すなわち図4の改質手段1では、2次反応室62aの中央部に垂直な酸素含有ガス供給管62bが設けられ、配管102から供給される酸素含有ガスが酸素含有ガス供給管62bの下部から流入し、内部を上昇して頂部付近に設けた噴出孔62cから混合触媒層72a内に噴出するようになっている。このように構成すると2次反応室62a自体が熱交換手段となって酸素含有ガスをその反応熱により内部で予熱できる。なお改質手段1は図1の基本構成と同様に1次反応室61aと二次反応室62aを備え、それらの内部には図1と同様な各種触媒層が配置される。

50

## 【 0 0 8 4 】

図4の改質手段1では、システム起動時に改質手段1を迅速に改質反応温度に昇温するために、改質手段1の上部に昇温手段120を連結している。昇温手段120は槽120aと、その内部に充填した白金(Pt)やパラジウム(Pd)等の酸化触媒120bを備えている。配管104から供給される原料-水蒸気混合物中の原料ガスは、酸化触媒120bの存在下に配管102bから供給される酸素含有気体中の酸素により酸化され、その酸化熱で原料-水蒸気混合物の温度が水蒸気改質反応に必要な温度付近まで昇温する。なお本例では酸化触媒層に熱交換手段が付加され、その熱交換手段に配管120cから他の熱媒体を供給して酸化触媒層を加熱し、その温度上昇をさらに加速するように構成している。

10

## 【 0 0 8 5 】

改質手段1で生成した水素リッチな改質ガスは、配管105から流出して混合手段5に流入する。混合手段5は前記第1の吸引混合手段4と同様なエジェクタにより構成することができ、流入する改質ガスが主流となって流量調整手段38を設けた配管110から供給される酸素含有ガスを吸引して混合する。混合手段5の下流側はCO低減手段3に連通し、CO低減手段3において改質ガス中に残存するCOが図1の例と同様に低減される。さらにCO低減手段3の下流側には3つの熱交換手段12a, 16および17が配管107a~107cにより順に接続される。

## 【 0 0 8 6 】

熱交換手段12aでは前記のように配管104の原料-水蒸気混合物を予熱し、熱交換手段16では脱硫手段9から配管103aにより供給される原料ガスを配管107aから流入する改質ガスで予熱し、熱交換手段17では水タンク10から配管108aにより供給される水蒸気発生用の水または純水を配管107bから流入する改質ガスで予熱する。そして改質ガスはこれら熱交換手段12a, 16、及び17を通過することにより次第に温度低下し、低温状態になって燃料電池300に供給される。

20

## 【 0 0 8 7 】

次に本発明の特徴部分であるアノード排ガスのリサイクル手段122について説明する。図4に示すリサイクル手段122はアノード排ガスを供給する配管101aと混合手段123により構成される。この混合手段123は原料-水蒸気混合物を生成するエジェクタからなる第1の吸引混合手段4と兼用になっている。すなわち第1の吸引混合手段4には主流としての水蒸気が供給され、その水蒸気の誘引力により配管103aの原料ガスと共に配管101aのアノード排ガスが吸引される。そして第1の吸引混合手段4で得られた原料-水蒸気混合物は配管104を経て改質手段1に供給される。

30

## 【 0 0 8 8 】

例えば改質手段1への原料-水蒸気混合物の流量が減少した場合、それに応じて必要な水蒸気の消費量も減少する。しかし水蒸気発生手段2で発生する水蒸気量が一定の場合、水蒸気消費量の減少により水蒸気圧は上昇する。そこで本実施形態では、水蒸気圧力が予め設定された値になるように、燃烧部2aへのアノード排ガスの供給量を減少すると共に、混合手段123へのアノード排ガスの供給量が増加するように自動制御している。

## 【 0 0 8 9 】

例えば水蒸気圧の上昇を圧力検出手段41で検出し、その検出値が予め設定された値より高くなったときに、制御手段14は燃烧部2aへのアノード排ガス量を調整する流量調整手段101bの開度を小さくし、混合手段123へのアノード排ガスの供給量を調整する流量調整手段122aの開度を大きくする制御を行っている。なおアノード排ガスを燃烧部2aに供給していない場合には、制御手段14は混合手段123へのアノード排ガスの供給量を増加させる制御のみ行うこともできる。

40

## 【 0 0 9 0 】

このようなアノード排ガスのリサイクル手段122を設けると、余剰のアノード排ガスを有効に回収して改質用にリサイクルできる。また、アノード排ガス中のN<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>により改質ガス中の水素濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。

50

さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高めることができる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水幕が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムは、燃料電池等の負荷設備に水素リッチな改質ガスを供給するために利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

10

【図1】自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムの基本プロセスフロー図。

【図2】図1における第1の吸引混合手段4または第2の吸引混合手段6の具体的構造を示す横断面図。

【図3】図1に示した改質手段1の具体的構成を示す図。

【図4】本発明に係る自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムを示すプロセスフロー図。

【符号の説明】

【0093】

- 1 改質手段
- 2 水蒸気発生手段
- 2 a 燃焼部
- 3 CO低減手段
- 4 第1の吸引混合手段
- 5 混合手段
- 6 第2の吸引混合手段
- 7 空気供給系
- 8 原料ガス供給系
- 9 脱硫装置
- 10 水タンク

20

【0094】

- 12, 12 a 熱交換手段
- 13 熱交換手段
- 14 制御手段
- 16, 17 熱交換手段
- 18 脱水用の熱交換手段
- 19 再加熱用の熱交換手段
- 20 エジェクタ
- 21 固定部
- 22 内部ノズル構造体
- 23 外部ノズル構造体
- 24, 25 開口部
- 26 絞り部

30

40

【0095】

- 31 ~ 39 流量調整手段
- 40 水位検出手段
- 41 圧力検出手段
- 42 温度検出手段
- 52, 53 制御ケーブル
- 61 外筒
- 61 a 第1反応室
- 62 内筒

50

- 6 2 a 第 2 反 応 室
- 6 2 b 隔 壁
- 6 3 酸 素 含 有 ガ ス 供 給 部
- 6 4 ~ 6 6 マ ニ ホ ー ル ド
- 6 8 原 料 供 給 部
- 6 9 排 出 部
- 6 9 a 原 料 供 給 部
- 7 0 断 熱 壁

【 0 0 9 6 】

- 7 1 a 水 蒸 気 改 質 触 媒 層
- 7 1 b 伝 熱 粒 子 層
- 7 2 a 混 合 触 媒 層
- 7 2 b 伝 熱 粒 子 層
- 7 2 c 高 温 シ フ ト 触 媒 層
- 7 2 d 低 温 シ フ ト 触 媒 層
- 7 2 e シ フ ト 触 媒 層
- 7 3 a ~ 7 3 e 支 持 板

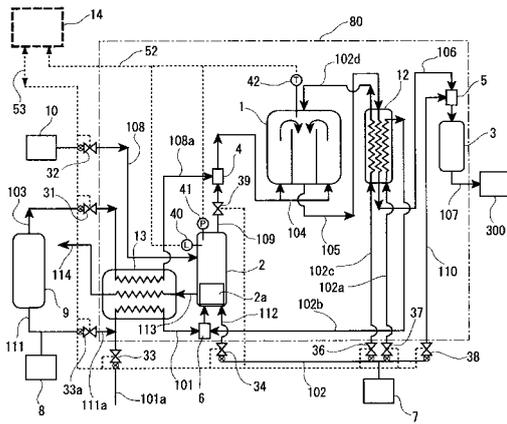
10

【 0 0 9 7 】

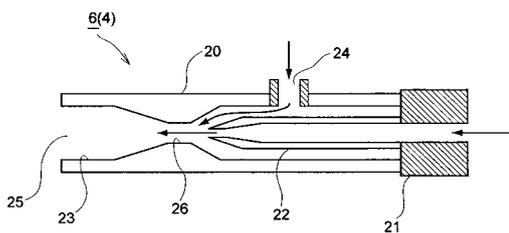
- 1 0 1 ~ 1 1 5 配 管
- 1 2 0 昇 温 手 段
- 1 2 0 a 槽
- 1 2 0 b 酸 化 触 媒
- 1 2 2 リ サ イ ク ル 手 段
- 1 2 3 混 合 手 段
- 3 0 0 燃 料 電 池

20

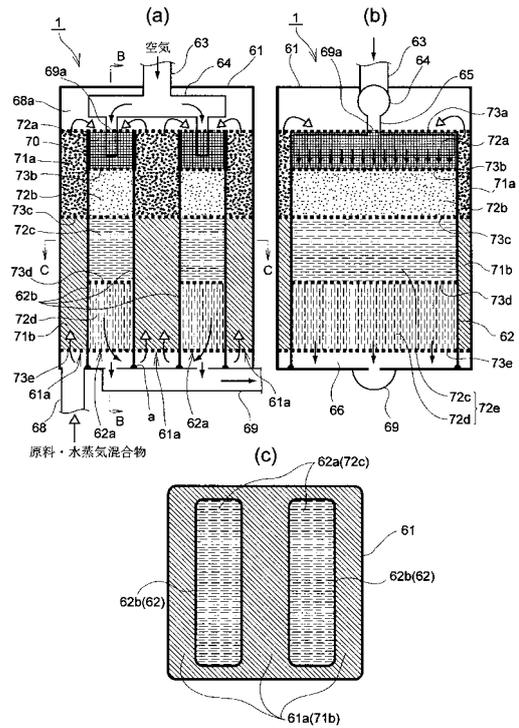
【 図 1 】



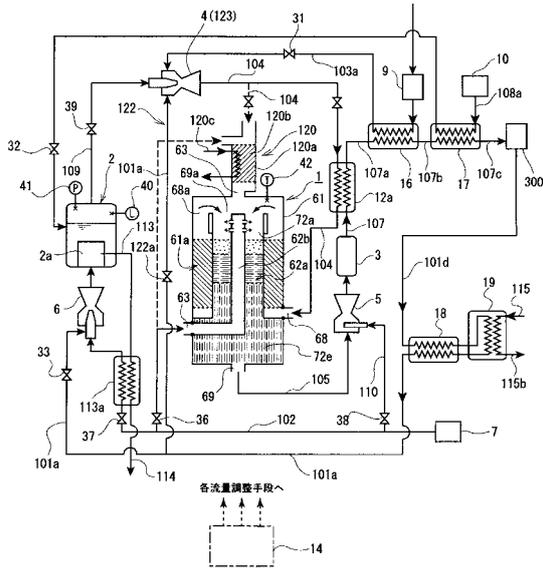
【 図 2 】



【 図 3 】



【図4】



---

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25番3号 東洋ラジエーター株式会社内

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開平08-138703(JP,A)  
特開2001-192201(JP,A)  
特開2000-277139(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 8/06  
H01M 8/04