

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4657351号
(P4657351)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(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 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-85975 (P2009-85975)	(73) 特許権者	000000239
(22) 出願日	平成21年3月31日 (2009.3.31)		株式会社荏原製作所
(65) 公開番号	特開2010-235403 (P2010-235403A)		東京都大田区羽田旭町11番1号
(43) 公開日	平成22年10月21日 (2010.10.21)	(74) 代理人	100097320
審査請求日	平成22年10月15日 (2010.10.15)		弁理士 官川 貞二
早期審査対象出願		(74) 代理人	100131820
			弁理士 金井 俊幸
		(74) 代理人	100096611
			弁理士 官川 清
		(74) 代理人	100100398
			弁理士 柴田 茂夫
		(74) 代理人	100134278
			弁理士 吉村 裕子
		(74) 代理人	100106437
			弁理士 加藤 治彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素系の原料を改質して水素を主成分とする水素含有ガスを生成する改質装置であって；

前記原料の改質に用いられる熱を発生させる発熱装置と；

第1の筒状部材と、前記第1の筒状部材を内部に収容する第2の筒状部材とを有する流路形成部材であって、前記発熱装置を前記第1の筒状部材の内部に収容し、前記第1の筒状部材と前記第2の筒状部材との間に前記原料が流れる原料流路が形成された流路形成部材と；

前記原料の改質を促進させる改質触媒であって、前記原料流路に充填された改質触媒と；

10

前記改質触媒の落下を防止しつつ流体を通過させる受板であって、前記第1の筒状部材に固定されて前記第2の筒状部材に固定されずに設けられた受板と；

前記流路形成部材の軸方向への前記受板の変形を抑制する補強部材であって、前記第1の筒状部材と前記受板とに固定された補強部材とを備え；

前記補強部材が、前記受板に固定された受板固定部と、前記改質触媒が充填されている側の前記第1の筒状部材に固定された筒状部材固定部と、を有する平板状に形成された改質装置。

【請求項2】

前記補強部材が、前記第1の筒状部材と実質的に同じ線膨張係数の材料で形成され、前

20

記第 1 の筒状部材の軸方向における長さが前記改質触媒が充填されている部分全体にわたって構成された；

請求項 1 に記載の改質装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は改質装置に関し、特に温度変化によって部材が伸縮しても改質触媒が脱落することを防止する改質装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年普及が期待されている燃料電池は、水素と酸素とを導入してこれらの電気化学的反応により発電する装置である。燃料電池は発電に水素を必要とするが、水素自体を供給するインフラが普及していないことから入手が比較的困難であるため、都市ガスや灯油等の炭化水素系の原料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装置を燃料電池に併設した燃料電池システムを構築することが多い。例えば家庭に設置される出力 1 k w 程度の燃料電池に併設される小型の改質装置には、コンパクト化の要請から、複数の管を同心円状に間隔を空けて配置し、最も内側の管の内部に燃焼室を形成し、燃焼室の外側の管と管との間に原料及び水蒸気を通過させて高温下で触媒に接触させることにより水素リッチな改質ガスを生成する多重円筒式としたものがある（例えば、特許文献 1 参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 6 3 1 5 9 号公報（図 1 等）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述の多重円筒式の改質装置において、一般に、触媒は球状あるいは円柱状等のアルミナ担体に担持されて管と管との間の流路に充填され、充填された触媒の落下防止のためにガスが流通可能な多孔板が管の底部に取り付けられる。このとき、多重円筒式改質装置の構造上、同心円状に配置された複数の管は、内側に配置されたものほど温度が高くなるため、同一の材料で形成されている場合は熱膨張により伸びる長さが異なることとなる。このため、触媒の落下防止用の多孔板は、流路を形成する内外筒のいずれか一方に固定するのが好ましい。しかしながら、触媒落下防止用の多孔板を内外筒の一方に固定して他方に固定しない構造としても、熱膨張により一旦伸びた円筒が温度低下に伴い縮む際に、充填された触媒が抵抗となって多孔板を相対的に押し下げようとする力が生じて多孔板が曲げられて、触媒が内外筒間の流路から脱落する場合があった。

【0005】

本発明は上述の課題に鑑み、温度変化によって部材が伸縮しても改質触媒が脱落することを防止する改質装置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】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の態様に係る改質装置は、例えば図 1 乃至図 3 に示すように、炭化水素系の原料 r を改質して水素を主成分とする水素含有ガス g を生成する改質装置 1 0 であって；原料 r の改質に用いられる熱を発生させる発熱装置 1 2 と；第 1 の筒状部材 1 6 と、第 1 の筒状部材 1 6 を内部に収容する第 2 の筒状部材 1 7 とを有する流路形成部材 1 5 であって、発熱装置 1 2 を第 1 の筒状部材 1 6 の内部に収容し、第 1 の筒状部材 1 6 と第 2 の筒状部材 1 7 との間に原料 r が流れる原料流路 1 8 が形成された流路形成部材 1 5 と；原料 r の改質を促進させる改質触媒 R C であって、原料流路 1 8 に充填された改質触媒 R C と；改質触媒 R C の落下を防止しつつ流体 r、s、j を通過させる受板 3 1 であって、第 1 の筒状部材 1 6 に固定されて第 2 の筒状部材 1 7 に固定さ

10

20

30

40

50

れずに設けられた受板 3 1 と ; 流路形成部材 1 5 の軸方向への受板 3 1 の変形を抑制する補強部材 3 2 であって、第 1 の筒状部材 1 6 と受板 3 1 とに固定された補強部材 3 2 とを備え ; 補強部材 3 2 が、受板 3 1 に固定された受板固定部 3 2 s と、改質触媒 R C が充填されている側の第 1 の筒状部材 1 6 に固定された筒状部材固定部 3 2 t と、を有する平板状に形成されている。

【 0 0 0 7 】

このように構成すると、流路形成部材の軸方向への受板の変形を抑制する補強部材であって第 1 の筒状部材と受板とに固定された補強部材を備えるので、温度変化によって筒状部材が伸縮しても受板が変形することを抑制することができ、流路形成部材と受板とに囲まれた空間内の改質触媒が脱落することを防止することができる。また、補強部材が受板に固定された受板固定部と改質触媒が充填されている側の第 1 の筒状部材に固定された筒状部材固定部とを有する平板状に形成されているので、発熱装置から受熱して温度が上昇した第 1 の筒状部材が保有する熱を、補強部材を介して改質触媒に伝達することができ、原料の改質反応を促進させることができる。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の第 2 の態様に係る改質装置は、例えば図 7 に示すように、上記本発明の第 1 の態様に係る改質装置 1 0 A において、補強部材 3 2 A が、第 1 の筒状部材 1 6 と実質的に同じ線膨張係数の材料で形成され、第 1 の筒状部材 1 6 の軸方向における長さが改質触媒 R C が充填されている部分全体にわたって構成されている。

【 0 0 0 9 】

このように構成すると、第 1 の筒状部材の軸方向における補強部材の長さが改質触媒が充填されている部分全体にわたって構成されているので、第 1 の筒状部材から補強部材への伝達熱量を増加させることができ、原料の改質反応をより促進させることができる。

【 0 0 1 0 】

また、上記本発明の第 1 の態様又は第 2 の態様に係る改質装置と ; 前記改質装置で生成された水素含有ガスと、酸素を含有する酸化剤ガスとの電気化学的反応により発電する燃料電池とを備える燃料電池システムとしてもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、流路形成部材の軸方向への受板の変形を抑制する補強部材であって第 1 の筒状部材と受板とに固定された補強部材を備えるので、温度変化によって筒状部材が伸縮しても受板が変形することを抑制することができ、流路形成部材と受板とに囲まれた空間内の改質触媒が脱落することを防止することができる。また、補強部材が受板に固定された受板固定部と改質触媒が充填されている側の第 1 の筒状部材に固定された筒状部材固定部とを有する平板状に形成されているので、発熱装置から受熱して温度が上昇した第 1 の筒状部材が保有する熱を、補強部材を介して改質触媒に伝達することができ、原料の改質反応を促進させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態に係る改質装置の縦断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施の形態に係る改質装置の流路形成部材まわりの部分縦断面図である。

【 図 3 】 図 2 における III - III 矢視図である。

【 図 4 】 応力解析のモデルの構成を示す模式的断面図である。(a) は実施例モデルを示す図、(b) は比較例モデルを示す図である。

【 図 5 】 実施例モデルの解析結果を示す応力分布図である。

【 図 6 】 比較例モデルの解析結果を示す応力分布図である。

【 図 7 】 本発明の実施の形態に係る改質装置の変形例の流路形成部材まわりの部分縦断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、各図において互いに同一又は相当する部材には同一あるいは類似の符号を付し、重複した説明は省略する。

【 0 0 1 4 】

まず図 1 を参照して、本発明の実施の形態に係る改質装置 1 0 を説明する。図 1 は、改質装置 1 0 の縦断面図である。改質装置 1 0 は、コンパクト化を図る観点から、複数の管を同心円状に間隔を空けて配置して、各管の間に流体が通過する流路が形成された多重円筒式の改質装置である。改質装置 1 0 は、炭化水素系原料としての原料ガス r の水蒸気改質に用いる改質熱を発生させる発熱装置としてのバーナー 1 2 と、原料ガス r が改質熱を受けながら通過する原料流路 1 8 を形成する流路形成部材 1 5 と、原料流路 1 8 に充填された改質触媒 R C と、改質触媒 R C の原料流路 1 8 からの落下を防ぐ受板 3 1 (図 2 及び図 3 参照) と、補強部材 3 2 (図 2 及び図 3 参照) とを備えている。

10

【 0 0 1 5 】

改質触媒 R C が充填された原料流路 1 8 は、典型的には改質部 2 1 を構成している。改質部 2 1 は、原料ガス r を水蒸気改質して水素を主成分とするが一酸化炭素を 1 0 体積 % 程度含んでいる準改質ガス j を生成する部分である。改質部 2 1 の下流には、準改質ガス j から一酸化炭素濃度を低減した水素含有ガスとしての改質ガス g を生成する一酸化炭素低減部 2 2 が設けられている。一酸化炭素低減部 2 2 は、準改質ガス j 中の一酸化炭素を変成して準改質ガス j から一酸化炭素が低減した変成ガス h とする変成部 2 3 と、変成ガス h 中の一酸化炭素を選択酸化して変成ガス h からさらに一酸化炭素が低減した改質ガス g を生成する選択酸化部 2 4 とを有している。改質部 2 1 と一酸化炭素低減部 2 2 とで改質ガス生成部 2 0 を構成している。

20

【 0 0 1 6 】

上記の炭化水素系原料 (本実施の形態では原料ガス r として説明している) は、炭化水素あるいは炭化水素を主成分とする混合物の総称であり、典型的には、メタン、エタン等の鎖式炭化水素 (天然ガスも含む) 、あるいはメタノール、石油製品 (灯油、ガソリン、ナフサ、L P G 等) 等の炭化水素を主成分とする炭化水素系の原料である。また、準改質ガス j は、水素を主成分とするガスであり、水素を 4 0 体積 % 以上、典型的には 7 0 ~ 8 0 体積 % 程度含んでいる。準改質ガス j の水素濃度は 8 0 体積 % 以上でもよく、例えば燃料電池 (不図示) に供給したときに酸素との電気化学的反応により発電可能な濃度であればよい。準改質ガス j には、典型的には、一酸化炭素が 1 0 体積 % 程度含まれている。

30

【 0 0 1 7 】

バーナー 1 2 は、燃焼用燃料としての燃焼燃料 f を燃焼させることで改質熱を発生するように構成されている。バーナー 1 2 は、ステンレス鋼製の筒状部材である燃焼室区画筒 1 4 の内部に収容され、バーナー 1 2 の先端の空間が燃焼室区画筒 1 4 に囲まれることによって燃焼室 1 3 が形成されている。バーナー 1 2 及び燃焼室 1 3 で燃焼部 1 1 を構成している。本実施の形態では、燃焼室区画筒 1 4 は、その軸が略鉛直になるように配設されている。バーナー 1 2 は、火炎が下向きに形成されるように燃焼室区画筒 1 4 内に配設されている。燃焼室区画筒 1 4 は、上端 1 4 a が閉塞されて筐体に固定されており、下端が開口になっていると共に温度変化による収縮が妨げられないように自由端となっている。バーナー 1 2 の、火炎が形成されるのと反対側は、燃焼室区画筒 1 4 の上端 1 4 a を貫通して空気燃料導入管 2 9 に接続されている。空気燃料導入管 2 9 は、燃焼空気 a 及び燃焼燃料 f を流す流路を形成している。燃焼室区画筒 1 4 は、側面周囲を流路形成部材 1 5 に囲まれている。

40

【 0 0 1 8 】

ここで図 2 及び図 3 を図 1 と共に参照して、流路形成部材 1 5 まわりの詳細を説明する。図 2 は、流路形成部材 1 5 の部分縦断面図である。図 3 は、図 2 における III - III 矢視図である。流路形成部材 1 5 は、第 1 の筒状部材としての内筒 1 6 と、第 2 の筒状部材としての外筒 1 7 とを有している。内筒 1 6 及び外筒 1 7 は、共にステンレス鋼で形成されている。内筒 1 6 は、燃焼室区画筒 1 4 より一回り大きい筒状部材で形成されており、そ

50

の軸が燃焼室区画筒 1 4 の軸と略一致するように配設されている。これにより、燃焼室区画筒 1 4 の外側と内筒 1 6 の内側との間に、バーナー 1 2 で燃焼燃料 f を燃焼させた後の排ガス e を流す排ガス流路 1 1 r が形成される。内筒 1 6 は、上端が軸直角断面外側に伸びて他の部材（本実施の形態では後述する CO 低減触媒保持筒 1 9 c（図 1 参照））に固定されており、下端 1 6 b が燃焼室区画筒 1 4 よりも下方で閉塞されていると共に温度変化による収縮が妨げられないように自由端となっている。

【 0 0 1 9 】

外筒 1 7 は、内筒 1 6 より一回り大きい筒状部材で形成されており、その軸が内筒 1 6 の軸と略一致するように配設されている。外筒 1 7 は、上端が軸直角方向中心に向かって伸びて内筒 1 6 の外側面に固定されており（図 1 参照）、下端が内筒 1 6 の下端と略同じ位置で開口していると共に温度変化による収縮が妨げられないように自由端となっている。外筒 1 7 の上端が内筒 1 6 の外側面に固定される位置は、バーナー 1 2 の火炎の位置よりも上方になっている（図 1 参照）。外筒 1 7 が内筒 1 6 の周囲を囲むように配設されていることにより、内筒 1 6 の外側面と外筒 1 7 の内側面との間に原料流路 1 8 が形成されている。本実施の形態では、原料流路 1 8 の幅（軸直角方向における内筒 1 6 の外側面と外筒 1 7 の内側面との距離）が、約 5 ~ 8 mm に形成されている。

【 0 0 2 0 】

原料流路 1 8 には、原料ガス r の水蒸気改質反応を促進させるための改質触媒 R C が充填されている。本実施の形態の改質触媒 R C は、直径約 3 mm の球状に形成されたアルミナ担体に、ニッケルあるいはルテニウムが担持されたものが、複数充填されて構成されている。このように構成されていることで、原料流路 1 8 内における改質触媒 R C の各球状担体同士の間隙が形成され、この隙間を通して原料ガス r が原料流路 1 8 を流れるようになっている。なお、担体は、球状以外の、円柱状等に形成されていてもよい。改質触媒 R C は、典型的には、外筒 1 7 の軸方向の長さ略全体にわたって充填されている（図 1 参照）。この改質触媒 R C が充填されている部分が、改質部 2 1 を構成している。改質部 2 1 における水蒸気改質反応は吸熱反応であるために、燃焼部 1 1 において燃焼燃料 f を燃焼させて改質熱を発生させるように構成されている。改質部 2 1 とバーナー 1 2 との位置関係は、改質部 2 1 の鉛直方向の略中央にバーナー 1 2 の火炎が位置するように構成されている。このような位置関係とすると、改質部 2 1 全体を加熱することができる。

【 0 0 2 1 】

受板 3 1 は、上述のように構成された改質触媒 R C が原料流路 1 8 から落下しないようにするために、内筒 1 6 の下部に取り付けられている。受板 3 1 は、円形平板の中心部分が円形にくり貫かれてドーナツ状に形成されている。受板 3 1 は、中心部分開口の直径が内筒 1 6 の外径と略等しく、外周の直径が、外周と外筒 1 7 との間に隙間が形成されるように、外筒 1 7 の内径よりも小さく形成されている。受板 3 1 は、典型的には中心部開口の周囲が内筒 1 6 の下部外側面に固定されているが、内筒 1 6 の下端に固定されていてもよい。受板 3 1 の面には、原料ガス r 等の流体は通過できるが改質触媒 R C は通過できない大きさの通過孔 3 1 h が複数形成されている。

【 0 0 2 2 】

補強部材 3 2 は、受板 3 1 が内筒 1 6 から剥がれ落ちるのを防ぐために設けられた部材である。補強部材 3 2 を設けることとしたのは、以下の理由による。改質装置 1 0 は、停止時に常温（周囲環境温度）となっている部材が、運転時には原料ガス r が改質ガス g に改質される工程に適した温度に上昇する。特に、改質部 2 1 は、一般に 800 程度に上昇する。このとき、より燃焼部 1 1 に近い内筒 1 6 の温度が、原料流路 1 8（吸熱反応を行う原料ガス r が流れる）を介して外側に配設された外筒 1 7 の温度よりも高くなり、内筒 1 6 と外筒 1 7 とに温度差が生じる。そのため、熱膨張及び内筒 1 6 と外筒 1 7 との温度差を考慮して、流路形成部材 1 5 は下端が自由端に構成されると共に、受板 3 1 は内筒 1 6 に固定されるが外筒 1 7 には固定されないようになっている。しかし、このような熱膨張の対策を取っても、受板 3 1 が内筒 1 6 から剥がれて改質触媒 R C が脱落する場合があった。この原因を明確に特定することは困難であるが、本発明者らが鋭意研究したとこ

10

20

30

40

50

る、改質装置 10 が運転されることにより運転温度に上昇すると、内筒 16 及び外筒 17 が熱膨張により伸び、これに伴って受板 31 の位置が下がると共に改質触媒 RC も重力で下がり、この状態から改質装置 10 が停止されて温度が低下すると、内筒 16 及び外筒 17 が収縮し、これに伴って受板 31 の位置が上がり、受板 31 に支持されている改質触媒 RC の位置も上がるのであるが、充填された改質触媒 RC の各球状担体間に上昇を妨げる方向の摩擦力が生じ、上昇する受板 31 を相対的に押し下げようとする応力（受板 31 が内筒 16 に固定されている部分を破損に至らせる応力）が、片持梁のように内筒 16 に固定された部分に生じることが原因の 1 つに考えられるという知見を得た。

【 0 0 2 3 】

上記の事情に鑑みて、補強部材 32 は、受板 31 に固定される受板固定部としての受板固定辺 32s と、内筒 16 の外側面に固定される筒状部材固定部としての筒状部材固定辺 32t とを有する平板状に形成されている。受板固定辺 32s 及び筒状部材固定辺 32t は、厳密な直線状の辺だけでなく、途中に突起などがあっても全体として直線状の辺と見ることができるもの（大部分が直線状の辺であるもの）も含まれる。本実施の形態では、補強部材 32 が矩形平板状に形成されている。これは、本実施の形態では受板 31 の上面と内筒 16 の外側面とが直交していると共に、矩形平板状とすると加工が容易だからである。しかしながら、補強部材 32 は、受板固定辺 32s と筒状部材固定辺 32t とを有していれば、矩形以外の例えば三角形やその他の多角形の平板に形成されていてもよい。平板に形成されていることで、原料流路 18 への改質触媒 RC の充填及び原料ガス r の流通の妨げとなることを軽減することができる。

【 0 0 2 4 】

また、補強部材 32 は、平面視（図 3 参照）において、原料流路 18 を周方向に等分するようにして、8 個が設けられている。補強部材 32 を周方向に等分して取り付けると、内筒 16 の収縮時に受板 31 に生ずる応力を均等に分散させることができる。なお、設置される補強部材 32 の数は、8 個に限らず、原料流路 18 の大きさや、熱応力により内筒 16 が伸びる長さを勘案して適宜決定するとよい。

【 0 0 2 5 】

流路形成部材 15 まわりの典型的な構築手順は、次のようになる。まず、内筒 16 の下部外側面に補強部材 32 の筒状部材固定辺 32t を固定する。次に、外筒 17 を内筒 16 に被せて外筒 17 の上部を内筒 16 の外側面に固定する。その後、外筒 17 が取り付けられた内筒 16 を天地逆にして、形成された原料流路 18 に改質触媒 RC を充填する。そして、受板 31 を、補強部材 32 の受板固定辺 32s 上に載置して、内筒 16 外側面及び受板固定辺 32s に固定する。受板 31 の補強部材 32 への固定は、受板 31 の通過孔 31h を利用して溶接するとよい。例えば、補強部材 32 の受板固定辺 32s に、通過孔 31h を通過できる突起を形成しておき、受板 31 を補強部材 32 上に載置する際にその突起を通過孔 31h から飛び出させ、この飛び出させた突起を溶かすように溶接すると、補強部材 32 と受板 31 との固定が強固になって好ましい。また、受板 31 の内筒 16 への固定は、典型的には、隣り合う補強部材 32 間の中点を点溶接することにより行われる（これにより本実施の形態では 8 箇所点溶接することとなる）。点溶接とすることにより、溶接の手間を軽減することができる。あるいは、内筒 16 との接続部の受板 31 への発生応力をさらに低減する観点から、点溶接の数を増やしてもよく、全周溶接としてもよい。

【 0 0 2 6 】

再び図 1 を主に参照して改質装置 10 の構成を説明する。外筒 17 の下端は開口になっている。この開口により改質部 21 は変成部 23 と連通している。他方、外筒 17 の上端は閉塞しており、この上端の一部に原料ガス r を改質部 21 に導入する原料ガス導入管 26 が接続されている。改質部 21 の上部には、原料ガス導入管 26 を介して導入した原料ガス r が外筒 17 の上部全体に行き渡るように改質触媒が充填されていない空間が形成されている。原料ガス導入管 26 は、燃焼部 11 と反対方向に（すなわち外側に）向かって延びている。原料ガス導入管 26 には、後に詳説する改質用水管 25 が接続されている。

【 0 0 2 7 】

変成部 2 3 は、内筒 1 6 の上部を残して、改質部 2 1 より上方の内筒 1 6 の外周に変成触媒が設けられることにより構成されている。変成触媒は、外筒 1 7 の上部をも覆っている。この変成触媒が外筒 1 7 を覆っている部分は、外筒 1 7 で区画されているため改質部 2 1 とは接触していない。上述のように、変成部 2 3 は外筒 1 7 の下端の開口により改質部 2 1 と連通している。変成触媒は、改質部 2 1 における水蒸気改質反応によって生成された準改質ガス j に含まれる一酸化炭素を水と反応させる変成反応を促進させる触媒であり、典型的には、鉄 - クロム系変成触媒、銅 - 亜鉛系変成触媒、白金系変成触媒等が用いられる。また、変成触媒の形状は、変成反応を効率的に行うため、粒状、円柱状、八ニカム状やモノリス状とするとよい。変成反応は、一酸化炭素を二酸化炭素にシフトする。変成反応は発熱反応である。

10

【 0 0 2 8 】

選択酸化部 2 4 は、変成部 2 3 より上方の内筒 1 6 の外周に選択酸化触媒が設けられることにより構成されている。選択酸化部 2 4 と変成部 2 3 との境界は、パンチングメタル等で区画されていてもよいが、選択酸化部 2 4 と変成部 2 3 とは連通するように構成される。選択酸化触媒は、変成部 2 3 における変成反応によって生成された変成ガス h に含まれる一酸化炭素を酸素と反応させる選択酸化反応を促進させる触媒であり、典型的には、白金系選択酸化触媒、ルテニウム系選択酸化触媒、白金 - ルテニウム系選択酸化触媒等が用いられる。また、選択酸化触媒の形状は、選択酸化反応を効率的に行うため、粒状、円柱状、八ニカム状やモノリス状とするとよい。選択酸化反応は発熱反応である。

20

【 0 0 2 9 】

変成触媒及び選択酸化触媒は、燃焼室区画筒 1 4 等と同軸の筒状部材である CO 低減触媒保持筒 1 9 c によって保持されている。言い換えると、内筒 1 6 及び外筒 1 7 の一部と CO 低減触媒保持筒 1 9 c との間に変成触媒が充填されており、内筒 1 6 の上部と CO 低減触媒保持筒 1 9 c との間に選択酸化触媒が充填されている。CO 低減触媒保持筒 1 9 c は、変成部 2 3 の下方にも延びており、改質部 2 1 の下部を覆っている。変成部 2 3 より下方の CO 低減触媒保持筒 1 9 c は、外筒 1 7 より一回り大きく形成されている。CO 低減触媒保持筒 1 9 c の下端 1 9 b は閉塞されている。外筒 1 7 の下端は CO 低減触媒保持筒 1 9 c の下端 1 9 b に接触しないように配設される。これにより改質部 2 1 と変成部 2 3 とが連通する。変成部 2 3 より下方の、外筒 1 7 の外側と CO 低減触媒保持筒 1 9 c の内側との間には、準改質ガス j を流す準改質ガス流路 1 9 が形成されている。準改質ガス流路 1 9 は、変成触媒の直下で、変成触媒の下面全体に準改質ガス j が行き渡るように、外側に向けて放射状に広がっている。外筒 1 7 より一回り大きい CO 低減触媒保持筒 1 9 c のサイズは、準改質ガス流路 1 9 を流れる準改質ガス j の流量を勘案して適宜決定すればよい。

30

【 0 0 3 0 】

CO 低減触媒保持筒 1 9 c には、変成部 2 3 直近の選択酸化部 2 4 で、選択酸化空気 c を選択酸化部 2 4 に導入する選択酸化空気導入管 2 7 が接続されている。選択酸化空気導入管 2 7 は、外側に向かって延びている。また、CO 低減触媒保持筒 1 9 c には、変成部 2 3 に隣接する側とは反対側の選択酸化部 2 4 で、改質ガス g を導出する改質ガス管 2 8 が接続されている。改質ガス管 2 8 は、外側に向かって延びている。

40

【 0 0 3 1 】

改質用水管 2 5 は、以下のように配設されている。選択酸化部 2 4 の上方から CO 低減触媒保持筒 1 9 c の外側に接触し、選択酸化部 2 4 の上部から CO 低減触媒保持筒 1 9 c の外側を螺旋状に下方に巻いていく。螺旋状に下方に巻いていって変成部 2 3 の上から 2 / 3 程度の位置に至ったところで CO 低減触媒保持筒 1 9 c から外側に離れ、さらに上方に向きを変えて原料ガス導入管 2 6 に接続する。改質用水管 2 5 が原料ガス導入管 2 6 に接続されることで改質用水管 2 5 は改質部 2 1 に連通している。このように、改質用水管 2 5 は、選択酸化部 2 4 及び変成部 2 3 に隣接する位置に、改質ガス生成部 2 0 の一酸化炭素低減部 2 2 から受熱するように配設されている。改質用水管 2 5 をこのように配設すると、改質用水 s は選択酸化部 2 4 の傍らから変成部 2 3 の傍らを流れ、原料ガス導入管

50

26に流入するまでに選択酸化部24及び変成部23から受熱して液体から気体となる。なお、図1に示すように、改質用水管25の一部が選択酸化部24及び/又は変成部23の内部を通り、内筒16に接触するように配設されることとすると、受熱量が増加するので好ましい。

【0032】

改質用水管25の最下部(本実施の形態では変成部23の上から2/3程度の位置)より下方の変成部23及び改質部21の外周は、断熱材46で覆われている。断熱材46よりも上方の変成部23及び選択酸化部24の外周は、断熱材47で覆われている。各部21、23、24が断熱材46、47で覆われていることにより、各部21、23、24を運転時における反応に適した温度に維持することができると共に、改質装置10外周の温度を各部21、23、24の温度よりも低くすることができて火傷防止等に寄与する。断熱材46、47は、表面材48で覆われており、改質装置10の外観は概ね円筒状に形成されている。

【0033】

引き続き図1乃至図3を参照して、改質装置10の作用を説明する。改質装置10が運転を開始すると、燃焼燃料fが改質装置10内のバーナー12に供給されると共に、燃焼空気aもバーナー12に供給される。燃焼燃料f及び燃焼空気aがバーナー12に供給されたらバーナー12を点火する。これにより、改質部21が昇温すると共に、燃焼室区画筒14、内筒16及び外筒17も加熱されて温度が上昇するにつれ自由端側が伸びる。このとき、共に同じ材料で形成されている内筒16及び外筒17は、同じ温度とならないために熱膨張による伸びの量が異なるが、受板31は内筒16に固定されているが外筒17には固定されていないため、内筒16及び外筒17の温度差に起因する受板31への熱応力は生じない。なお、バーナー12における燃焼によって生じた排ガスeは、排ガス流路11rを流れて系外に排出される。改質装置10の温度が上昇してきたら、改質用水ポンプ(不図示)を起動して改質用水sを改質用水管25に送水する。

【0034】

改質用水sは、改質用水管25を流れて原料ガス導入管26に至るまでに改質ガス生成部20の一酸化炭素低減部22から受熱して水蒸気(この水蒸気も改質用水であるため、以下、水蒸気となった改質用水sを「水蒸気s」ということもある。)となる。水蒸気sが改質部21に供給され、改質部21内が水蒸気雰囲気になったら、原料ガスrを原料ガス導入管26に供給する。原料ガス導入管26に導入された水蒸気sと原料ガスrとは、原料ガス導入管26内で混合されて改質部21に到達する。改質部21では、原料ガスr中の炭化水素と改質用水sが気化した水蒸気sとが燃焼部11から改質熱を得ながら改質触媒RCの隙間を流れて反応し(水蒸気改質反応)、水素と一酸化炭素とを含む準改質ガスjが生成される。生成された準改質ガスjは、受板31の通過孔31hを通過して、一酸化炭素濃度を低減するために変成部23に送られる。

【0035】

変成部23に送られた準改質ガスjでは、生成された一酸化炭素と残存していた水蒸気とが反応して(変成反応)、水素と二酸化炭素とになる。つまり、変成部23で生成される変成ガスhは、準改質ガスjに比べて、一酸化炭素が減少し、水素と二酸化炭素が増加している。変成ガスhは、準改質ガスjに比べて一酸化炭素濃度が低減しているものの、通常、定常運転時で5000~10000ppm程度の一酸化炭素を含んでいるため、変成ガスh中の一酸化炭素濃度を低減するために変成部23で生成された変成ガスhは選択酸化部24に送られる。選択酸化部24に変成ガスhが送られるとき、選択酸化空気プロワ(不図示)により、選択酸化空気cが選択酸化部24に供給される。選択酸化部24に送られた変成ガスhは、残存している一酸化炭素が、供給された選択酸化空気c中の酸素と反応して(選択酸化反応)二酸化炭素となる。選択酸化反応により生成された改質ガスgは、含有する一酸化炭素が、定常運転時で10ppm以下程度となる。この程度の一酸化炭素濃度になった改質ガスgは、改質ガス管28を介して、典型的には燃料電池(不図示)に供給される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

なお、改質装置 1 0 の定常運転時とは、改質部 2 1、変成部 2 3、選択酸化部 2 4 の各部が、それぞれの部における反応に適した温度となっている状態である。定常運転時の各部の温度は、改質部 2 1 が約 5 5 0 ~ 8 0 0、変成部 2 3 が約 1 6 0 ~ 2 8 0、選択酸化部が約 1 0 0 ~ 2 5 0 である。改質装置 1 0 の起動初期で、各部 2 1、2 3、2 4 が定常運転時の温度に達していないときは、改質ガス管 2 8 に導出される改質ガス g は組成が安定しておらず、高濃度の一酸化炭素を含んでいる。したがって、組成が安定していない改質ガス g は、燃焼部 1 1 に導いて、燃焼燃料 f として燃焼させるとよい。

【 0 0 3 7 】

改質装置 1 0 の運転が停止される際は、バーナー 1 2 への燃焼燃料 f の供給を停止し、バーナー 1 2 の燃焼を停止する。併せて、改質装置 1 0 への改質用水 s、原料ガス r、選択酸化空気 c の供給を停止する。バーナー 1 2 の燃焼が停止されることにより、改質部 2 1 の加熱が停止され、時間経過と共に内筒 1 6 及び外筒 1 7 は温度が低下して縮む。このとき、改質触媒 R C 担体の摩擦力が、収縮する内筒 1 6 の下部に固定された受板 3 1 を相対的に押し下げる方向に作用すると考えられ、受板 3 1 と内筒 1 6 との接続部分に応力が生ずるが、補強部材 3 2 が設けられていることで、応力による受板 3 1 の変形が抑制される。このように本実施の形態に係る改質装置 1 0 では、運転・停止が繰り返されることで熱応力による伸縮が生じても、補強部材 3 2 により受板 3 1 の破損が防止され、改質触媒 R C が原料流路 1 8 から脱落することが防止される。以下に参考として、受板 3 1 に生ずる応力の解析モデルを示す。

【 0 0 3 8 】

図 4 に、応力解析のモデルとなる構成を示す。図 4 (a) は本実施の形態に係るモデル（以下「実施例モデル」という。）であり、図 4 (b) は比較例に係るモデル（以下「比較例モデル」という。）である。図 4 (a) に示す実施例モデルでは、補強部材 3 2 の受板固定辺 3 2 s（図 4 では省略しており、図 2 参照）に形成された突起を受板 3 1 の通過孔 3 1 h から改質触媒 R C（図 2 参照）が充填されていない側に飛び出させ、この飛び出させた突起を溶かすように溶接して溶接点 W 3 2（計 8 箇所）とすると共に、隣り合う補強部材 3 2 間の中点を溶接点 W 1 6（計 8 箇所）で点溶接することで受板 3 1 と内筒 1 6 との固定をしている。図 4 (a) に示す実施例モデルでは、便宜上、溶接点 W 3 2 における応力は、受板固定辺 3 2 s（図 2 参照）と接する受板 3 1 の上面（改質触媒 R C が充填されている側）ではなく、受板 3 1 の下面（改質触媒 R C が充填されていない側）に生じることとする。他方、図 4 (b) に示す比較例モデルでは、図 4 (a) に示す実施例モデルには設けられている溶接点 W 3 2 が設けられておらず、受板 3 1 と内筒 1 6 とが溶接点 W 1 6（計 8 箇所）で点溶接されているだけであることとしている。

【 0 0 3 9 】

応力を解析する前提として、図 4 (b) に示す比較例モデルにおける受板 3 1 が破損した際に受板 3 1 に掛かっていた圧力 p（受板 3 1 を相対的に押し下げようとする圧力）を推定することとする。なお、各解析モデルは、以下に示す条件において考察するものとする。溶接点 W 1 6 における軸方向の固定部分 W 1 6 v は、長さ 0 . 2 mm、幅 2 . 0 mm となっており、半径方向の固定部分 W 1 6 h は長さ 0 . 5 mm、幅 2 . 0 mm となっている。また、溶接点 W 3 2 における半径方向の固定部分 W 3 2 h は、長さ 1 . 5 mm、幅 2 . 0 mm となっている。さらに、受板 3 1 の通過孔 3 1 h は無視することとし、各溶接点 W 1 6、W 3 2 の固定部分の形状は直接考慮せず、各溶接点 W 1 6、W 3 2 の拘束（固定）は完全固定であるものと仮定する。そして、改質装置 1 0 の運転時は改質部 2 1 の温度が 7 0 0 になり、停止時は常温（周囲環境温度）になる運転及び停止の繰り返しを約 1 0 0 0 回行った際に受板 3 1 が破損した実績（実体験）に、上記の条件を当てはめ、このときの受板 3 1 に作用する応力及びひずみを逆算し、応力ひずみ線図を仮定し、弾塑性解析を実施して、低サイクル疲労破損時の応力及びひずみの値となるように圧力 p を探索した。その結果、図 4 (b) に示す比較例モデルにおいて溶接点 W 1 6 に破損応力である 2 4 5 M P a が生ずるのは、受板 3 1 に掛かる圧力 p が 0 . 7 M P a のときであるとの結論

を得た。この圧力 $p = 0.7 \text{ MPa}$ が受板 31 に掛かったときの固定部分（溶接点）に生ずる応力の解析結果を以下に示す。

【0040】

図5には、実施例モデルの溶接点W16、W32（図4（a）参照）に生ずる応力の解析結果を示す。なお、図では、8箇所ある溶接点W16のうちの隣接する2箇所の溶接点W16の間の受板31の部分を抜粋して示している。図から把握されるように、実施例モデルでは、最も大きな応力が生ずる溶接点W16の固定点の部分の応力が60MPaとなっている。これは、破損応力（245MPa）の4分の1を下回る。また、溶接点W32の部分の応力は約20MPaであり、破損応力（245MPa）の10分の1を下回る。この解析結果から分かるように、実施例モデルでは受板31の破損を抑制する効果が顕著である。

10

【0041】

図6には、比較例モデルの溶接点W16（図4（b）参照）に生ずる応力の解析結果を示す。この比較例モデルの場合も実施例モデル（図5参照）の場合と同様に、8箇所ある溶接点W16のうちの隣接する2箇所の溶接点W16の間の受板31の部分を抜粋して示している。図から把握されるように、比較例モデルでは、最大応力245MPaが生ずる溶接点W16の固定点の部分を中心として、応力が生ずる範囲が実施例モデル（図5参照）よりも広範囲に及んでいる。この解析結果から分かるように、比較例モデルでは、改質装置10の運転及び停止の繰り返しにより受板31の破損に至る可能性が実施例モデル（図5参照）よりも高くなる。

20

【0042】

次に図7を参照して、本発明の実施の形態の変形例に係る改質装置10Aを説明する。図7は、改質装置10Aの流路形成部材15まわりの部分縦断面図である。改質装置10Aの、改質装置10（図2参照）との異なる点は、補強部材32Aの軸方向における長さが、流路形成部材15の軸方向の改質触媒RCが充填されている部分全体にわたっている点である。また、補強部材32Aは、内筒16と実質的に同じ線膨張係数の材料で形成されている。実質的に同じ線膨張係数の材料とは、内筒16及び補強部材32Aが熱膨張しても熱応力により破損することがない関係にある材料である。本実施の形態では、内筒16と補強部材32Aとが同一材料で形成されている。改質装置10Aの上記以外の構成は、改質装置10（図2参照）と同様であるので説明は省略する。改質装置10Aは、内筒16と同一材料で形成された補強部材32Aの内筒16の軸方向における長さ（筒状部材固定辺32Atの長さ）が、改質触媒RCが充填されている部分全体にわたっているので、熱膨張による伸縮の際に過度の応力が生じることを回避しつつ、補強部材32Aを介して内筒16の熱を効率よく改質触媒RCに伝達することができるので、原料ガスrの水蒸気改質反応をより促進させることができる。なお、補強部材32Aの筒状部材固定辺32Atの内筒16外側面との固定箇所は、長手方向全体であってもよく、適切な間隔を空けて固定してもよい。いずれの場合も、内筒16から補強部材32Aへの熱伝達を多くする観点から、筒状部材固定辺32Atと内筒16とができるだけ多くの面積で接していることが好ましい。

30

【符号の説明】

40

【0043】

10、10A 改質装置

12 発熱装置

15 流路形成部材

16 内筒（第1の筒状部材）

17 外筒（第2の筒状部材）

18 原料流路

31 受板

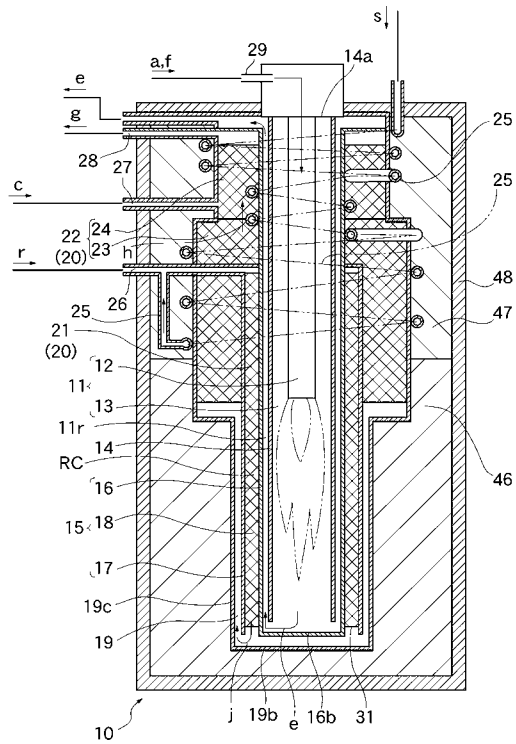
32、32A 補強部材

32s 受板固定辺

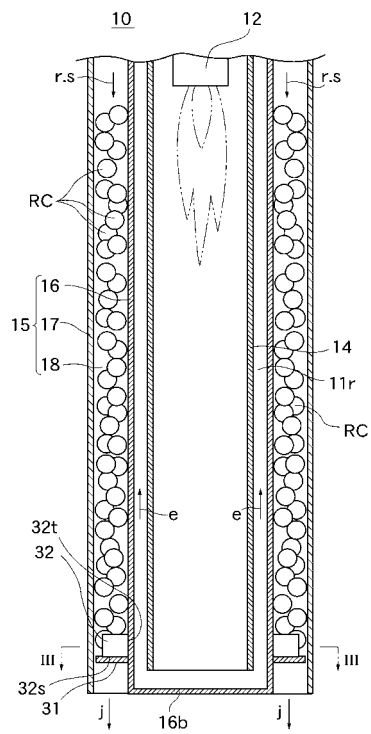
50

3 2 t、3 2 A t 筒状部材固定辺
R C 改質触媒
g 改質ガス
r 原料ガス
s 改質用水

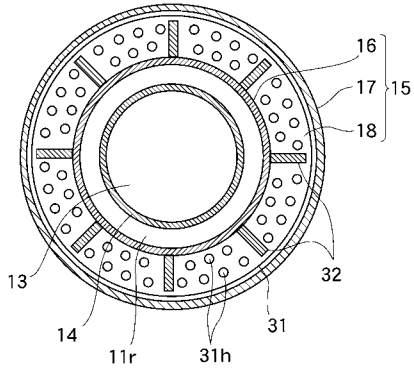
【図 1】



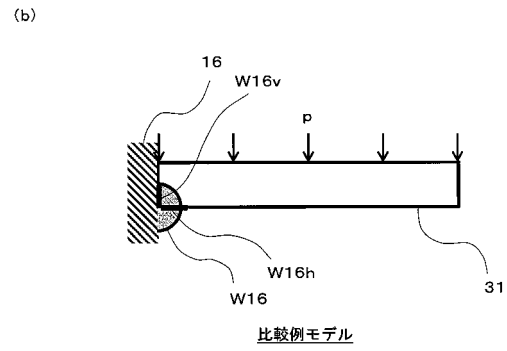
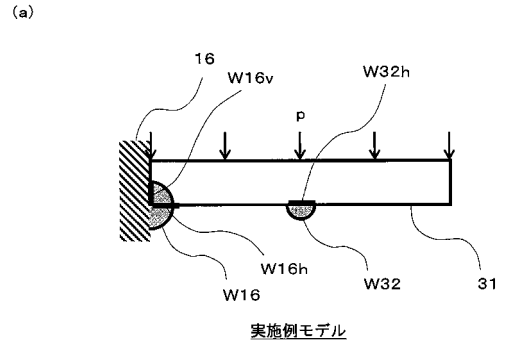
【図 2】



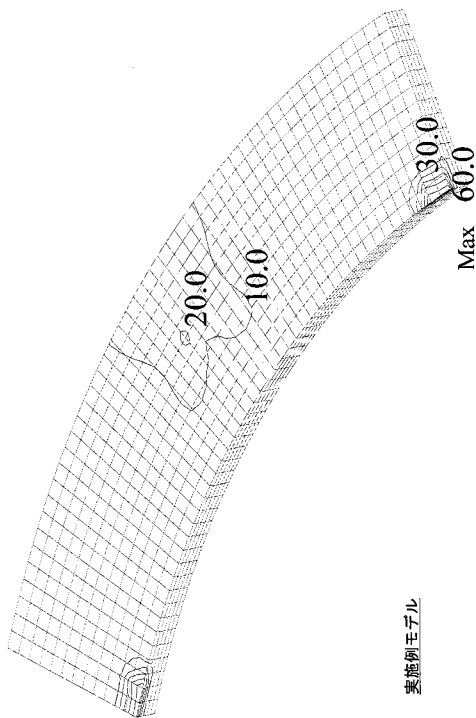
【図3】



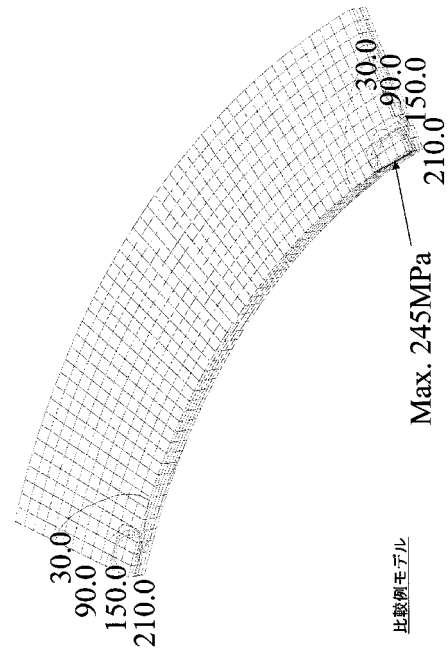
【図4】



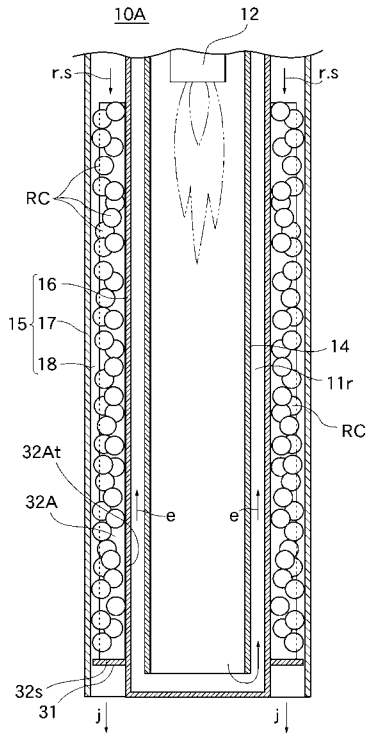
【図5】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100155192
弁理士 金子 美代子
- (72)発明者 稲垣 信
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 荏原バラード株式会社内
- (72)発明者 野口 学
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 荏原バラード株式会社内
- (72)発明者 八鍬 浩
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 荏原バラード株式会社内
- (72)発明者 早房 敬祐
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 荏原バラード株式会社内

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開平8 - 208202 (JP, A)
特開2003 - 226506 (JP, A)
特開平6 - 115902 (JP, A)
特開2000 - 247601 (JP, A)
特開昭61 - 114730 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	3 / 00	-	6 / 34
B01J	8 / 00	-	8 / 46
H01M	8 / 06		