

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5159059号
(P5159059)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int. Cl.	F 1					
BO1J	3/02	(2006.01)	BO1J	3/02	E	
CO1B	3/38	(2006.01)	CO1B	3/38		
HO1M	8/06	(2006.01)	HO1M	8/06	G	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-213504 (P2006-213504)	(73) 特許権者	000105567
(22) 出願日	平成18年8月4日(2006.8.4)		コスモ石油株式会社
(65) 公開番号	特開2008-36523 (P2008-36523A)		東京都港区芝浦1丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年2月21日(2008.2.21)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成21年1月19日(2009.1.19)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(72) 発明者	千代田 修
			埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ
			石油株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	大崎 貴之
			埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ
			石油株式会社 中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気液混合流動体の送給方法及び送給装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気液混合の状態にある灯油を減圧して次の水蒸気改質工程に送給する方法であって、
脱硫器による灯油の脱硫反応によって液体状炭化水素と気体状炭化水素を生成し、
前記脱硫器から送られた前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を上から下に向けて
移送する配管に、当該配管より大径の気体の滞留部を設け、該滞留部の天井部に気泡とな
った前記気体状炭化水素を滞留させ、

前記天井部に滞留した前記気体状炭化水素を前記液体状炭化水素に接触させて当該液体
状炭化水素内に溶解させ、

その後、前記配管と前記水蒸気改質工程を行う水蒸気改質器の間に配置された調圧弁に
より減圧して前記液体状炭化水素に溶解した前記気体状炭化水素を再度気化させ、前記
滞留部が、前記配管の内径に対し1.3～5倍の内径を有し、且つ、1時間当りの前記液
体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量に対し0.01～0.1倍の容積を有し、

前記脱硫器から前記水蒸気改質器の手前までの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水
素の流量が100ml/h～1000ml/hに設定されること、を特徴とする気液混合
流動体の送給方法。

【請求項2】

気液混合の状態にある灯油を減圧して次の水蒸気改質工程に送給する装置であって、
灯油の脱硫反応によって液体状炭化水素と気体状炭化水素を生成する脱硫器と、

前記脱硫器から送られた前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を移送する配管と、

10

20

前記配管に設けられた調圧弁と、
前記調圧弁の上流側において前記配管に設けられ、前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を滞留させる滞留部と、
前記調圧弁の下流側において前記水蒸気改質工程を行う水蒸気改質器と、
を備え、

前記滞留部は前記配管より大径であるとともに、前記配管における前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を上から下に向けて移送する部分に設けられ、該滞留部の天井部に気泡となった前記気体状炭化水素を滞留させ、前記天井部に滞留した前記気体状炭化水素を前記液体状炭化水素に接触させて当該液体状炭化水素内に溶解させ、

その後、前記配管と前記水蒸気改質器の間に配置された前記調圧弁により減圧して前記液体状炭化水素に溶解した前記気体状炭化水素を再度気化させ、

前記滞留部が、前記配管の内径に対し1.3～5倍の内径を有し、且つ、1時間当りの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量に対し0.01～0.1倍の容積を有し、

前記脱硫器から前記水蒸気改質器の手前までの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量が100ml/h～1000ml/hに設定されること、を特徴とする気液混合流動体の送給装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気液混合の状態にある流動体を減圧して次工程に送給する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、定置型燃料電池の実用化が進められている。そして、定置型燃料電池には、燃料となる水素ガスを生成するための原料として、従来の天然ガスやメタノールに比べて入手が容易な原料、例えば灯油などの石油系炭化水素や都市ガスを用いることが検討されている。

【0003】

都市ガスや、灯油などの石油系炭化水素から水素ガスを生成するには、一般に、水素生成効率に優れる水蒸気改質法が採られる。これは、原料と水蒸気とを混合して改質器に導入し、700前後に保温された触媒上で反応させ、水素ガスを生成するものである。

【0004】

ここで、原料となる都市ガスや、灯油などの石油系炭化水素には硫黄分が含まれており、この硫黄分が水蒸気改質器の触媒に悪影響を与えることから、それらの原料については水蒸気改質器に導入する前に脱硫器により硫黄分を除去する必要がある。

【0005】

定置型燃料電池において、特に家庭用のものは設備に制限があるため、硫黄分の除去には、一般に、簡便な吸着脱硫法が採られる。例えば、反応温度150～300、加圧条件下でNi系の脱硫剤を用いて除去するものが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】特開平2004-51864号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

灯油などの液体状炭化水素を上記吸着脱硫法により脱硫すると、その一部は気化され、気体状炭化水素も生成される。ここで、改質反応が大気圧近くの加圧下で行われるのに対し脱硫反応は加圧条件下で行われるため、脱硫により生成された液体状炭化水素及び気体状炭化水素は、脱硫器と改質器との間の配管に設けられた調圧弁で減圧される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

しかし、液体状炭化水素及び気体状炭化水素が混在した状態で調圧弁で減圧されると、気体状炭化水素が突沸を起こし、改質器に移送される液体状炭化水素及び気体状炭化水素の流れに脈流が生じる。その結果、改質器へ送給される炭化水素量が増減し、未改質ガスが発生し、あるいは水素ガスの生成量に影響を及ぼす。

【 0 0 0 9 】

そして、未改質ガス（未改質重質炭化水素）が燃料電池本体へ流入した場合に、例えば電解質に用いられる固体高分子膜を劣化させ、燃料電池の寿命を低下させるおそれがある。また、水素ガス不足の状態が発電した場合にも、燃料電池の寿命を低下させるおそれがある。

10

【 0 0 1 0 】

さらに、改質器への炭化水素の送給量が脈流により著しく増加すると、改質器の触媒上への炭素の析出が顕著となり、触媒が劣化する可能性もある。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、気液混合の状態にある流動体を減圧して次工程に送給するにあたり、その送給量を安定させることができる気液混合流動体の送給方法及び送給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】

【 0 0 1 2 】

本発明者等は、気液混合の状態にある流動体を減圧した場合に、流動体の流れに脈流が生じる理由を下記（イ）若しくは（ロ）のように考察した。

20

【 0 0 1 3 】

（イ）気体と液体とでは体積膨張率が異なるため、気液混合のまま流動体が調圧弁を通過すると、気体状流動体が液体状流動体を押し出してしまい、液体状流動体が安定して流れなくなる。

（ロ）気体と液体とでは調圧弁を通過する際の性状（例えば、粘性、表面張力、密度、等）が異なり、気体状流動体は、液体状流動体に比べて調圧弁を通過し難く、換言すれば調圧弁を通過するために液体状流動体に比べて大きな圧力が必要となるから、調圧弁内部に滞留する。そして、図4（a）～（e）に示すように、所定量の気体状流動体G（液体状流動体中に存在する気泡）が調圧弁内部に蓄積されると（図4（b）、（c）参照）、蓄積された気体状流動体Gが一気に調圧弁を通過して、突沸が起きる（図4（d）参照）。蓄積された気体状流動体Gが放出されると圧力が低下し、調圧弁を通過するのに必要な圧力まで昇圧する間は気体状流動体及び液体状流動体が流れなくなる（図4（e）参照）。尚、図中、矢印Fは流動体の流れ方向、符号21、22、23はそれぞれ調圧弁を構成するポペット、スプリング、インサートを示している。

30

【 0 0 1 4 】

そして、本発明者等は、上記（イ）、（ロ）の考察に基づき、調圧弁を通過する流動体が気体状若しくは液体状のいずれかであれば脈流が生じ難くなるものと考え、本発明に到った。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る気液混合流体の送給方法は、気液混合の状態にある灯油を減圧して次の水蒸気改質工程に送給する方法であって、脱硫器による灯油の脱硫反応によって液体状炭化水素と気体状炭化水素を生成し、前記脱硫器から送られた前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を上から下に向けて移送する配管に、当該配管より大径の気体の滞留部を設け、該滞留部の天井部に気泡となった前記気体状炭化水素を滞留させ、前記天井部に滞留した前記気体状炭化水素を前記液体状炭化水素に接触させて当該液体状炭化水素内に溶解させ、

40

その後、前記配管と前記水蒸気改質工程を行う水蒸気改質器の間に配置された調圧弁により減圧して前記液体状炭化水素に溶解した前記気体状炭化水素を再度気化させ、前記滞留部が、前記配管の内径に対し1.3～5倍の内径を有し、且つ、1時間当りの前記液体

50

炭化水素と前記気体状炭化水素の流量に対し0.01~0.1倍の容積を有し、前記脱硫器から前記水蒸気改質器の手前までの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量が100ml/h~1000ml/hに設定されること、を特徴とする。

【0017】

上記構成の気液混合流動体の送給方法によれば、気体状流動体を配管の滞留部に滞留させ、減圧前に分離する。そして、滞留部に滞留した気体状流動体を、該滞留部において順次移送されてくる液体状流動体に接触させ、該液体状流動体に溶解させる。これにより、減圧される流動体の全てを液体状とすることができ、脈流の発生を防止することができる。

【0018】

ここで、一般に、気体の溶解度は低温・高圧となるほど高くなる。よって、滞留部に滞留した気体状流動体を、液体状流動体に溶解させるにあたり、冷却することが好ましい。

【0019】

また、本発明に係る気液混合流体の送給装置は、気液混合の状態にある灯油を減圧して次の水蒸気改質工程に送給する装置であって、灯油の脱硫反応によって液体状炭化水素と気体状炭化水素を生成する脱硫器と、前記脱硫器から送られた前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を移送する配管と、前記配管に設けられた調圧弁と、前記調圧弁の上流側において前記配管に設けられ、前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を滞留させる滞留部と、前記調圧弁の下流側において前記水蒸気改質工程を行う水蒸気改質器と、を備え、前記滞留部は前記配管より大径であるとともに、前記配管における前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素を上から下に向けて移送する部分に設けられ、該滞留部の天井部に気泡となった前記気体状炭化水素を滞留させ、前記天井部に滞留した前記気体状炭化水素を前記液体状炭化水素に接触させて当該液体状炭化水素内に溶解させ、その後、前記配管と前記水蒸気改質器の間に配置された前記調圧弁により減圧して前記液体状炭化水素に溶解した前記気体状炭化水素を再度気化させ、前記滞留部が、前記配管の内径に対し1.3~5倍の内径を有し、且つ、1時間当りの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量に対し0.01~0.1倍の容積を有し、前記脱硫器から前記水蒸気改質器の手前までの前記液体状炭化水素と前記気体状炭化水素の流量が100ml/h~1000ml/hに設定されること、を特徴とする。

【0020】

(3) 気液混合の状態にある流動体を減圧して次工程に送給する装置であって、前記流動体を移送する配管に、調圧弁と、該調圧弁の上流側にあつて気体状流動体を滞留させる滞留部と、が設けられていること。

(4) 上記(3)の送給装置において、前記滞留部が、前記配管の内径に対し1.3~5倍の内径を有し、且つ、1時間当りの前記流動体の流量に対し0.01~0.1倍の容積を有していること。

(5) 上記(3)又は(4)の送給装置において、前記流動体が脱硫された灯油であり、前記次工程が水蒸気改質であること。

【0021】

上記構成の気液混合流動体の送給装置によれば、気体状流動体は、調圧弁の上流に設けられた滞留部に滞留し、減圧前に分離される。そして、滞留部に滞留した気体状流動体は、該滞留部において順次移送されてくる液体状流動体に接触し、該液体状流動体に溶解する。これにより、減圧される流動体の全てを液体状とすることができ、脈流の発生を防止することができる。

【0023】

尚、上述の通り、滞留部に滞留した気体状流動体を、液体状流動体に溶解させるにあたり、冷却することが好ましく、例えば滞留部に熱交換器などの冷却手段を設けてもよい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、気液混合の状態にある流動体を減圧して次工程に送給するにあたり、

10

20

30

40

50

その送給量を安定させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明に係る気液混合流動体の送給方法及び送給装置の好適な実施形態を図面を参照して説明する。図1は本発明に係る気液混合流動体の送給装置の一実施形態の概略構成を示す模式図、図2は気液混合の状態移送される流動体を示す模式図、図3はメタンの灯油への溶解度を示すグラフである。

【0026】

図1に示すように、本実施形態の気液混合流動体の送給装置1は、気液混合の状態にある流動体を減圧して次工程に送給する装置であって、定置型燃料電池の燃料である水素ガスを生成するための脱硫器4と水蒸気改質器5との間に設けられており、脱硫器4において脱硫された原料を水蒸気改質器5に送給するものである。脱硫・改質される原料は、例えば灯油、ガソリン、ナフサ、軽油、等の液体状炭化水素であるが、以下では灯油を例に説明する。

10

【0027】

原料である灯油は、タンク2に貯留されており、ポンプ3によって脱硫器4に送給される。灯油は、脱硫器4の底部に導入され、そして、脱硫器4において硫黄分を除去されるが、ここでは吸着脱硫法が用いられており、一般的には反応温度150 ~ 300、0.01 ~ 1.0 MPa Gの加圧条件下で脱硫剤の使用により硫黄分を除去される。

【0028】

脱硫された灯油は、水蒸気と混合されて水蒸気改質器5に導入される。水蒸気が高温であるので液体状の灯油はほぼ気化し、そして、大気圧近くの加圧下、700 前後に保温された触媒上で反応が進み、水素を主成分とする改質ガスが生成される。

20

【0029】

ここで、脱硫器4における脱硫反応では、灯油の一部が分解され、例えばメタンなどの気体状炭化水素が生成される。定置型燃料電池では、装置の小型化の要請により、脱硫器4と水蒸気改質器5とを連通する配管11の内径は一般的には2 mm ~ 9 mmである。かかる細径の配管では、図2に示すように、脱硫された灯油（液体状炭化水素）L及び気体状炭化水素Gは気液混合の状態移送される。

【0030】

改質反応が大気圧近くの加圧下で行われるのに対し脱硫反応は加圧条件下で行われるため、脱硫により生成された液体状炭化水素及び気体状炭化水素は、脱硫器4と水蒸気改質器5との間の配管に設けられた調圧弁12で減圧されるが、上述の通り、液体状炭化水素及び気体状炭化水素が混在した状態で調圧弁12で減圧すると、気体状炭化水素が突沸を起こし、水蒸気改質器5に移送される液体状炭化水素及び気体状炭化水素の流れに脈流が生じる。

30

【0031】

そこで、本実施形態の送給装置1では、調圧弁12の上流側にあつて気体状炭化水素を滞留させる滞留部13が配管11に設けられている。滞留部13は、配管11よりも大径の管構造を有しており、液体状炭化水素が上から下に向けて流れるように配置されており、気液混合の状態滞留部13に流入した気体状炭化水素は、気泡となって上昇し、滞留部13の天井部分に滞留する。そして、滞留した気体状炭化水素を滞留部13において液体状炭化水素に溶解させる。

40

【0032】

ここで、液体状炭化水素への気体状炭化水素の溶解度は、温度、圧力、気液比により決まる。灯油の脱硫により生成される気体状炭化水素の大半がメタンであることから、メタンの灯油への溶解度を図3に示す。図3より、例えば気液比が3.5、圧力0.8 MPa Gの場合に、温度100 以下でメタンは灯油に溶解することがわかる。

【0033】

しかし、気体状炭化水素が液体状炭化水素に溶解可能な条件下でも、図2に示す気液混

50

合の状態では配管 1 1 を移送されると、液体状炭化水素と気体状炭化水素との接触が不十分であり、気体状炭化水素は液体状炭化水素に完全には溶解せずに調圧弁 1 2 に達してしまうこととなる。これに対し、調圧弁 1 2 の上流側に滞留部 1 3 が設けられることにより、気体状炭化水素は、滞留部 1 3 において順次移送されてくる液体状炭化水素に接触し、液体状炭化水素との接触時間や接触する液体状炭化水素量が十分に確保されることとなるので、液体状炭化水素に溶解する。

【 0 0 3 4 】

滞留部 1 3 は、配管 1 1 の内径に対し 1 . 3 ~ 5 倍の内径を有し、且つ、1 時間当りの液体状炭化水素及び気体状炭化水素の流量に対し 0 . 0 1 ~ 0 . 1 倍の容積を有する管状に成形されている。それにより、滞留部 1 3 に滞留した気体状炭化水素と液体状炭化水素との接触が十分に確保される。尚、定置型燃料電池において、液体状炭化水素及び気体状炭化水素の流量は、図 1 のポンプ 3 から水蒸気改質器 5 の手前で水蒸気と混合される前までの間において、一般的には 1 0 0 m l / h ~ 1 0 0 0 m l / h である。

10

【 0 0 3 5 】

尚、図 3 に示すとおり、一般に気体の溶解度は低温・高圧となるほど高くなるから、滞留部 1 3 に滞留した気体状炭化水素を冷却することが好ましく、脱硫器 4 と滞留部 1 3 との間の配管長を比較的長く設定して自然冷却するか、あるいは、滞留部 1 3 に熱交換器などの冷却手段を設けてもよい。

【 0 0 3 6 】

以上のようにして気体状炭化水素が液体状炭化水素に溶解し、調圧弁 1 2 を通過する際には液体状炭化水素のみとなっている。これにより、調圧弁 1 2 における脈流の発生は防止され、調圧弁通過後、減圧された液体状炭化水素と減圧により再度気化する気体状炭化水素が、水蒸気改質器 5 に安定して送給される。

20

【 0 0 3 7 】

尚、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、適宜、変形、改良、等が可能である。その他、上述した実施形態における各構成要素の材質、形状、寸法、数値、形態、数、配置箇所、等は本発明を達成できるものであれば任意であり、限定されない。

【 0 0 3 8 】

つぎに、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明する。

【 0 0 3 9 】

市販灯油を 1 1 4 m l / h の流量で脱硫器に導入し、反応温度 2 2 0 、圧力 0 . 6 M P a G の条件下で脱硫を行った。脱硫器出口付近での液体状炭化水素及び気体状炭化水素の温度は 2 2 0 、圧力は 0 . 6 M P a G 、気液比は 3 であり、これを 2 3 まで冷却し、内径 4 . 3 5 m m の配管を用い、調圧弁で 0 . 1 3 M P a G まで減圧して水蒸気改質器に移送する。

30

【 0 0 4 0 】

実施例は、図 1 の配管 1 1 の内径が 4 . 3 5 m m 、脱硫器 4 に導入した際の 1 時間当りの流量 1 1 4 m l / h に対し、内径が前記配管の 1 . 7 3 倍、および前記 1 時間当りの流量の 0 . 0 5 倍の容積を有する滞留部を設け、比較例は滞留部を設けずに、調圧弁直後における流量を測定した。流量測定については、脱硫器、および水蒸気改質器の起動開始 5 時間後からの連続運転途上で各流量を測定した。実施例及び比較例それぞれについて、流量の測定を複数回実施し、複数の測定流量の平均値、各測定流量がその平均値から該平均値の $\pm 1 0 \%$ 以内に含まれる割合を表 1 に示す。

40

【 0 0 4 1 】

【表 1】

		流量(ml/h)	
		実施例	比較例
測定回数	1	112.50	74.28
	2	110.22	42.72
	3	112.50	240.72
	4	112.50	236.22
	5	110.28	63.00
	6	112.50	27.00
	7	121.50	92.28
	8	110.28	150.78
	9	105.72	60.72
	10	117.00	2.22
	11	110.28	31.50
	12	110.22	85.50
	13	119.28	126.00
	14	110.28	135.00
	15	108.00	121.50
	16	112.50	112.50
	17	114.78	121.50
	18	114.72	11.28
	19	108.00	92.28
	20	108.00	150.78
平均値		112.08	98.88
平均値±10%の範囲に入る割合		100%	15%

10

20

【0042】

表1から、各測定流量がその平均値から該平均値の±10%以内に含まれる割合が、比較例については15%であるのに対し、実施例については100%と向上しており、即ち、滞留部を設けた実施例は、滞留部のない比較例に比べて、調圧弁から水蒸気改質器まで流量が安定していることがわかる。

30

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明に係る気液混合流動体の送給装置の一実施形態の概略構成を示す模式図である。

【図2】気液混合の状態で移送される流動体を示す模式図である。

【図3】メタンの灯油への溶解度を示すグラフである。

【図4】調圧弁における突沸の発生過程を示す模式図である。

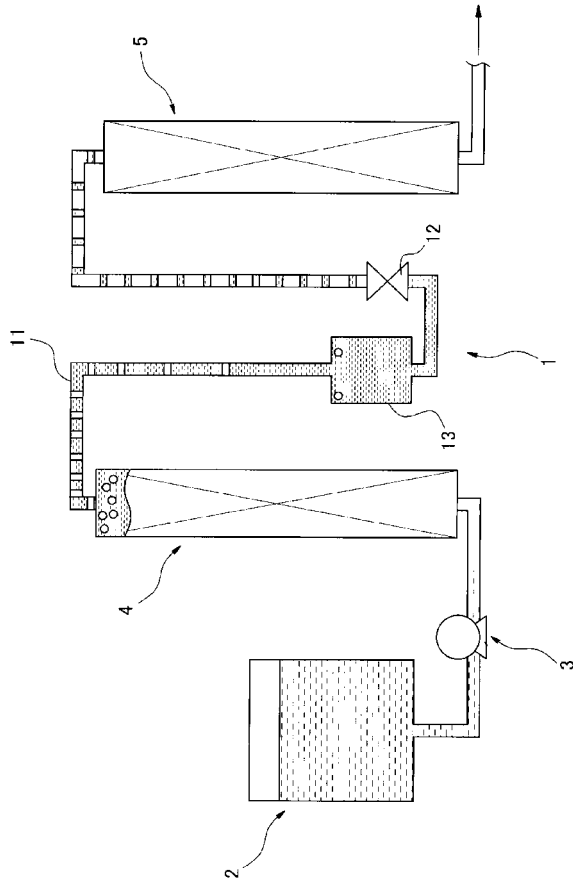
【符号の説明】

40

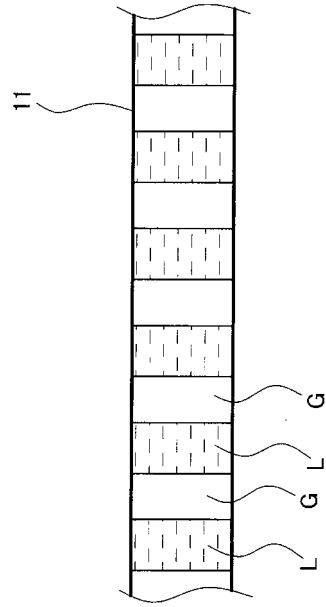
【0044】

- 1 送給装置
- 2 タンク
- 3 ポンプ
- 4 脱硫器
- 5 水蒸気改質器
- 11 配管
- 12 調圧弁
- 13 滞留部

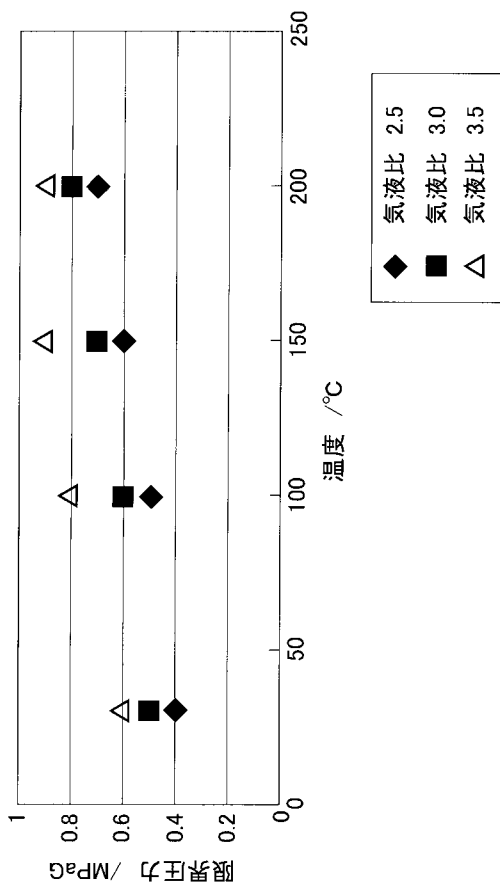
【図1】



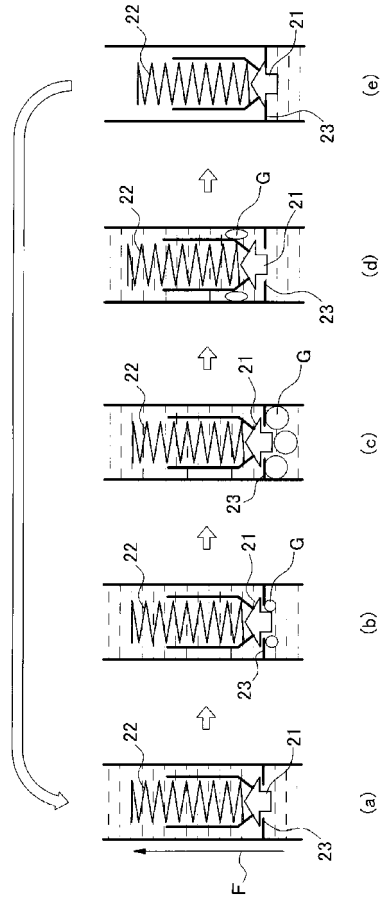
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

審査官 板谷 一弘

(56)参考文献 特開2003-151608(JP,A)
特開2002-052330(JP,A)
特開2006-202581(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	3/02
B01J	4/00 - 7/02
H01M	8/04 - 8/06