

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 3 日 (03.01.2002)

PCT

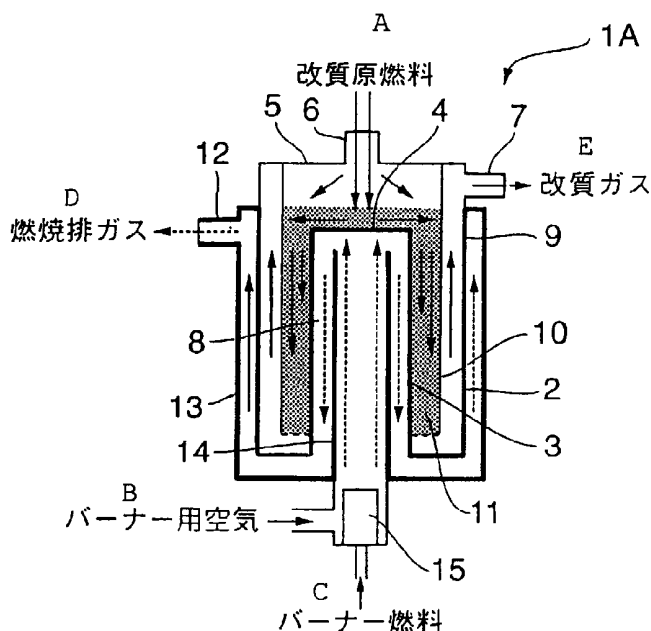
(10) 国際公開番号
WO 02/00546 A1

- (51) 国際特許分類: **C01B 3/38, C23C 8/14** 〒570-0083 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05528 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 27 日 (27.06.2001) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田雅敏 (UEDA, Masatoshi) [JP/JP]. 門脇正天 (KADOWAKI, Masataka) [JP/JP]. 藤生 昭 (FUJII, Akira) [JP/JP]; 〒570-0083 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社 内 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 秋元輝雄 (AKIMOTO, Teruo); 〒107-0062 東京都港区南青山1丁目1番1号 Tokyo (JP).
- 特願2000-194265 2000 年 6 月 28 日 (28.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; (81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,

[続葉有]

(54) Title: FUEL REFORMING REACTOR AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 燃料改質器およびその製造方法



(57) Abstract: A fuel reforming reactor for reforming a hydrocarbon fuel into a gas rich in hydrogen, characterized in that a chromium oxide layer is formed on at least a part of the surface of a steel material constituting the reforming reactor; and a method for manufacturing the fuel reforming reactor. The reforming reactor is free from the generation of red scales through the steam oxidation of the surface of the steel material constituting the reforming reactor, even when it is exposed to a low oxygen concentration and/or high steam concentration atmosphere at a high temperature, has high heat resistance, is light in weight, exhibits high reliability and a long useful life, and can be manufactured at a low cost with ease by using the method according to the invention, and thus is of great utility value in industry.

- A...RAW FUEL TO BE REFORMED
B...AIR FOR BURNER
C...FUEL FOR BURNER
D...BURNED EXHAUST GAS
E...REFORMED GAS

[続葉有]



WO 02/00546 A1



KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器およびその製造方法に関するものであり、改質器を構成する鉄鋼材料の表面の少なくとも一部に Cr 酸化物層が形成されている本発明の燃料改質器は、高温下で低酸素濃度および／または高水蒸気濃度の雰囲気にな置かれても、改質器を構成する鉄鋼材料の表面が水蒸気酸化されて赤スケールが発生することがなく、耐熱性が高く、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命であり、そして本発明の製造方法により安価で、信頼性が高く、長寿命の燃料改質器を低コストで容易に製造できるので、その産業上の利用価値は甚だ大きい。

明 細 書

燃料改質器およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、燃料改質器およびその製造方法に関し、さらに詳しくは炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器およびその製造方法に関する。

10 背景技術

炭化水素系燃料、例えばメタンと水蒸気の混合ガス〔例えば、スチーム／炭素（モル比）＝2.5程度〕を改質器に供給して水蒸気改質して水素リッチなガスに改質する（吸熱反応）場合、改質器の運転温度はおよそ700℃（改質触媒層の出口温度）であるが、改質器の加熱部近傍においては、改質器を構成する材料の表面温度はおよそ1000℃以上になっていることが推測される。

高温下で、低酸素濃度および／または高水蒸気濃度の雰囲気に置かれると、改質器を構成する鉄鋼材料の表面が水蒸気酸化されて、表面に粗で多孔質の脆い鉄酸化物層（ Fe_2O_3 が主体と考えられる）（以下、赤スケールと称す）が形成され、そして赤スケールは下地内部までどんどん進行する傾向があるとともに、下地から剥がれ易い性質があり、赤スケールが下地から剥離するとさらに鉄鋼材料の腐食が進行するという問題があった。鉄鋼材料の肉厚を厚くすると、腐食による材料の破壊は軽減できるものの、重量が増加し、加工し難くなり、コスト高になる問題があっ

た。

従来の燃料改質器は、Cr : 20 質量%、Ni : 18 質量%以上の耐熱合金 (SUS310S など) または超合金 (Inco10y800 など) が使用されていたが、超合金を用いた改質器で
5 あっても例えば加熱部を含む燃焼ガス流路側表面には赤スケールが発生する問題があった。

C 0.1 wt% 以下、Cr 17~23 wt%、Ni 8~29 wt%、Nb 0.1~0.4 wt% を含有し、Ti、Zr の内から選んだ1種または2種 0.05~0.3 wt% を含有し、さら
10 に、N 0.02~0.05 wt%、B 0.003~0.01 wt%、を含有し、残部 Fe および不可避不純物からなる燃料改質器材料が提案されている (特開平5-339679号公報) が、赤スケールの発生については考慮されていなかった。

本発明の目的は、従来の問題を解決し、高温下で低酸素濃度お
15 よび/または高水蒸気濃度の雰囲気にな置かれても、改質器を構成する鉄鋼材料の表面が水蒸気酸化されて赤スケールが発生することがなく、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命の燃料改質器を提供することである。

20 発明の開示

上記課題を解決するため請求項1の燃料改質器は、炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器であって、その改質器を構成する鉄鋼材料の表面の少なくとも一部に、Cr 酸化物層が形成されていることを特徴とするものである。

25 請求項2の燃料改質器は、請求項1記載の燃料改質器において、前記 Cr 酸化物層が、燃料の燃焼ガス流路側表面に形成されて

いることを特徴とする。

請求項 3 の燃料改質器は、請求項 1 記載の燃料改質器において、前記 Cr 酸化物層が、改質器へ改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒充填部までの混合ガス流
5 路表面に形成されていることを特徴とする。

請求項 4 の燃料改質器は、請求項 1 記載の燃料改質器において、前記 Cr 酸化物層が、改質器の燃焼ガス流路側表面に形成されているとともに、改質器へ改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒充填部までの混合ガス流路表面
10 に形成されていることを特徴とする。

請求項 5 の燃料改質器は、請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料改質器において、前記 Cr 酸化物層の平均厚さが 5 ～ 100 μm であることを特徴とする。

請求項 6 の燃料改質器は、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに
15 記載の燃料改質器において、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を形成した後、熱処理して形成された Cr 酸化物層が形成されていることを特徴とする。

請求項 7 は、原料鉄鋼材料を、600～1000℃の酸化雰囲気
20 気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面に Cr 酸化物層を形成し、この Cr 酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて改質器を製造することを特徴とする燃料改質器の製造方法である。

請求項 8 は、原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器を、
25 600～1000℃の酸化雰囲気気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面に Cr 酸化物層を形成することを特徴とす

る燃料改質器の製造方法である。

請求項 9 は、原料鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を形成した後、350～650℃の酸化雰囲気
5 中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面に Cr 酸化物層を形成し、この Cr 酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて改質器を製造することを特徴とする燃料改質器の製造方法である。

請求項 10 は、原料鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を形成した後、この原料鉄鋼材料を用いて
10 製造された燃料改質器を、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面に Cr 酸化物層を形成することを特徴とする燃料改質器の製造方法である。

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

15 本発明の請求項 1 に係わる燃料改質器によれば、燃料改質器を構成する鉄鋼材料の表面の少なくとも一部に Cr 酸化物層が形成されている。この Cr 酸化物層は具体的には $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ または Cr_2O_3 を主とした Cr のスピネル酸化物層であり、緻密で下地の鉄鋼材料との密着性に優れ、格子欠陥が少なく金属イ
20 オンおよび酸素イオンの拡散を著しく減少させ、水蒸気酸化を防止することができる。したがって、赤スケールの発生が抑制され、耐熱性が向上し、これにより燃料改質器の寿命、信頼性が向上する。

前記 Cr 酸化物層はその平均厚さが 5～100 μm の範囲にあることが好ましい。平均厚さが 5～100 μm である Cr 酸化物
25 層は下地の鉄鋼材料の表面に密着性がよく緻密で耐水蒸気酸化性

に優れている。5 μ m未満であると部分的にCr酸化物層が欠損する箇所が発生し、均一で緻密なCr酸化物層が形成されない恐れがあり、100 μ mを超えるとCr酸化物層を形成するための時間がかかり不経済となる。

- 5 請求項6に係わる燃料改質器によれば、改質器を構成する鉄鋼材料の表面にクロマイジングやクロムメッキなどの方法によって母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜（クロム合金の薄膜、クロムの薄膜など。平均厚さ約1～100 μ m程度）を事前に形成した後、熱処理してCr酸化物層が形成される。このよう
- 10 にすると、熱処理温度を低くすることができるので手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成されたCr酸化物層が緻密になる。また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材のCr濃度が低くても、表面に緻密
- 15 なCr酸化物層を短時間に形成できる。

本発明の請求項7に係わる燃料改質器によれば、原料鉄鋼材料を600～1000℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成し、このCr酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて燃料改質器を製造する。

20

上記のように原料鉄鋼材料を600～1000℃の酸化雰囲気中で、好ましくは30分～10時間熱処理することにより、原料鉄鋼材料の表面に $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ または Cr_2O_3 を主としたCrのスピネル酸化物層を形成することができる。

- 25 従って、原料鉄鋼材料の表面に前記Cr酸化物層を形成した後、その鉄鋼材料を用いて組み立てたり、溶接したりして燃料改質

器を製造することができる。

なお、原料鉄鋼材料を熱処理する温度は、 600°C 未満ではCr酸化物層が形成されない恐れがあり、また 1000°C を超える熱処理を行うためには高価なヒータが必要となりまたヒータに投入するエネルギー量も増大し、不経済であるので、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。また、熱処理の時間が30分未満では均一で緻密なCr酸化物層が形成されない恐れがあり、10時間を超えると熱処理のための投入エネルギー量が増大し、不経済となる。従って、熱処理の時間は30分間 $\sim$ 10時間

5 10 の範囲とすることが好ましい。

また、請求項8に係わる燃料改質器によれば、原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器自体を $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の酸化雰囲気中で熱処理することにより原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成している。このように燃料改質器自体を $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の酸化雰囲気中で、好ましくは30分 $\sim$ 10時間熱処理することによっても、原料鉄鋼材料の表面に $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ または Cr_2O_3 を主としたCrのスピネル酸化物層を形成することができる。

15

従って、本請求項に係わる発明によっても寿命、信頼性が向上した燃料改質器を製造することができる。

20

請求項9に係わる燃料改質器によれば、原料鉄鋼材料の表面にクロマイジングやクロムメッキなどの方法によって母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜（クロム合金の薄膜、クロムの薄膜など。平均厚さ約 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度）を形成した後、 $350 \sim 650^{\circ}\text{C}$ の酸化雰囲気中で熱処理することにより、Cr酸化物層を形成し、このCr酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用

25

いて改質器を製造する。350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理するので手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成されたCr酸化物層が緻密になる。

また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材のCr濃度が低くても、表面に緻密なCr酸化物層を短時間に形成できる。

原料鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を形成した後、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理してCr酸化物層を形成し、その鉄鋼材料を用いて組み立てたり、溶接したりして燃料改質器を製造することができる。処理温度は350～650℃であり、350℃未満ではCr酸化物層が形成されない恐れがあり、また650℃を超えるとエネルギー量も増大し、効果の割りには不経済となる。

請求項10に係わる燃料改質器によれば、原料鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜（クロム合金の薄膜、クロムの薄膜など。平均厚さ約1～100μm程度）を形成した後、この原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器を、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成する。350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理するので手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成されたCr酸化物層が緻密になる。また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材のCr濃度が低くても、表面に緻密なCr酸化物層を短時間に形成できる。処理温度は350～650℃であり、350℃未満ではCr酸化物層が形成されない恐れがあり、また6

50℃を超えるとエネルギー量も増大し、効果の割りには不経済となる。

本請求項に係わる発明によっても寿命、信頼性が向上した燃料改質器を製造することができる。

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明の燃料改質器の一実施例の断面説明図である。
図2は、本発明の他の燃料改質器の断面説明図である。図3は、
本発明の他の燃料改質器の断面説明図である。

10

発明を実施するための最良な形態

以下、本発明の実施の形態を図面により説明する。

図1は本発明の燃料改質器の一実施例の断面説明図である。

図1において、本発明の燃料改質器1Aは、改質管外筒2、改質管内筒3、改質管内筒上板4、改質管外筒上板5、この改質管外筒上板5に設けられた原燃料入口6、改質ガス出口7などを備えるとともに、その中央に設けられた中空部に加熱するための燃焼ガスを導入する加熱部8を備えた改質管9と、改質管9の内部に装着された触媒管10と、改質管内筒3と触媒管10との間に充填されるとともに改質管内筒上板4の上にも配設された改質触媒11（例えば、アルミナに担持したNi、ルテニウム触媒など）と、改質管9の外部に燃焼排ガスを接触させて導いた後、燃焼排ガス出口12から外部に排出する燃焼排ガス管13と、加熱部8内に燃焼ガスを導入するために延在して挿入された燃焼ガス管14と、燃焼ガス管14下部に設けられたガス燃料を燃焼させるバーナ15などを備えている。

図 1 において、バーナ 1 5 へガス燃料と空気を導入してガス燃料を燃焼させ、燃焼ガスを破線矢印で示したように燃焼ガス管 1 4 を経て加熱部 8 へ導いて改質触媒 1 1 を加熱した後、燃焼排ガスは改質管外筒 2 と燃焼排ガス管 1 3 の間を通過して燃焼排ガス出口 1 2 から排出される。一方、原燃料入口 6 から炭化水素系燃料、例えば、メタンを水蒸気とともに矢印で示したように燃料改質器 1 A 内に導入して加熱された改質触媒 1 1 に接触させて改質する。燃料改質器 1 A の運転温度はおよそ 7 0 0 °C (改質触媒 1 1 の出口温度) に制御されて運転される。生成した改質ガス (スチーム / 炭素 (モル比) = 2 . 5 程度の原料を改質すると、水素約 7 5 %、一酸化炭素約 1 0 数 %、二酸化炭素約 1 0 数 % 程度、残部メタンガスを含有する改質ガスが得られる) は矢印で示したように改質管外筒 2 と触媒管 1 0 との間を通過して改質ガス出口 7 から排出される。

図 1 において、燃料改質器 1 A は、原料鉄鋼材料を 6 0 0 ~ 1 0 0 0 °C の酸化雰囲気中で 3 0 分 ~ 1 0 時間熱処理することにより、燃料改質器 1 A を構成する燃焼ガス管 1 4、燃焼排ガス管 1 3、燃焼排ガス出口 1 2、改質管外筒 2、改質管内筒 3、改質管内筒上板 4 などの太線で示した箇所の燃焼ガスが接触して流れる側のこれらを構成する鉄鋼材料の表面に、C r 酸化物層が形成されている。

燃料改質器 1 A の加熱部 8 を含む前記太線で示した箇所の燃焼ガスが接触して流れる側は、高温でかつ低酸素濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にあるが、これらの燃焼ガス流路側表面に前記 C r 酸化物層が予め形成されていることにより、表面での水蒸気酸化が防止され赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上す

る。これにより改質器の寿命、信頼性が向上する。

図 2 は本発明の他の燃料改質器の断面説明図である。

図 2 において、本発明の燃料改質器 1 B は、太線で示した改質管外筒上板 5、原燃料入口 6、触媒管 10 の上方の一部など、す
5 なわち改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒 11 の充填部までの、混合ガスが流れて接触する流路の表面に前記 Cr 酸化物層が予め形成されていること以外は、図 1 に示した燃料改質器 1 A と同様になっている。

燃料改質器 1 B へ混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒
10 11 の充填部までの混合ガス流路は、高温でかつ高水蒸気濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にあるが、この混合ガス流路表面に前記 Cr 酸化物層が形成されていることにより表面での水蒸気酸化が防止され赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上する。これにより改質器の寿命、信頼性が向上する。

15 図 3 は本発明の他の燃料改質器の断面説明図である。

図 3 において、本発明の燃料改質器 1 C を構成する燃焼ガス管 14、燃焼排ガス管 13、燃焼排ガス出口 12、改質管外筒 2、改質管内筒 3、改質管内筒上板 4 などの太線で示した箇所の燃焼ガスが接触して流れる側のこれらを構成する鉄鋼材料の表面に C
20 r 酸化物層が形成されているとともに、太線で示した改質管外筒上板 5、原燃料入口 6、触媒管 10 の上方の一部など、改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒 11 の充填部までの混合ガス流路表面に前記 Cr 酸化物層が形成されていること以外は、図 1 や図 2 に示した燃料改質器 1 A、1 B と
25 同様になっている。

燃料改質器 1 C の加熱部 8 を含む燃焼ガス流路側は、高温でか

つ低酸素濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にあり、また燃料改質器 1 C へ混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒 1 1 の充填部までの混合ガス流路は、高温でかつ高水蒸気濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にあるので、この燃焼ガス流路側表面および前記混合ガス流路表面に前記 C r 酸化物層が形成されていることにより両表面での水蒸気酸化が防止され赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上する。これにより改質器の寿命、信頼性が向上する。

上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、
10 特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮するものではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

すなわち、本発明の燃料改質器は図 1 ～図 3 に記載の型式の燃料改質器に限定されず、例えば、多管式燃料改質器、平板式燃料改質器などであってもよく、他の例としては具体的には、特許第 2 7 0 3 8 3 1 号公報の図 1、図 3 に記載の改質器、特開平 6 - 1 3 0 9 6 号公報の図 2 ～図 8 に記載の改質器、特開平 6 - 5 6 4 0 1 号公報の図 1 ～図 3 に記載の改質器、特開平 7 - 1 0 9 1 0 5 号公報の図 1、図 4、図 7 に記載の改質器、特開平 7 - 2 2 3 8 0 1 号公報の図 1、図 3 に記載の改質器、特開平 7 - 3 3 5 2 3 8 号公報の図 1 に記載の改質器、特開平 9 - 2 4 1 0 0 2 号公報の図 1、図 3 に記載の改質器、特開平 9 - 3 0 6 5 5 3 号公報の図 1 に記載の改質器、特開平 1 0 - 1 2 5 3 4 2 号公報の図 1 ～図 4 に記載の改質器などを挙げることができる。

25 本発明の請求項 1 の燃料改質器は、従来のように改質器の肉厚を厚くすることなく、改質器を構成する鉄鋼材料の表面の少なく

とも一部にCr酸化物層が予め形成されていることにより、高温下で低酸素濃度および／または高水蒸気濃度の雰囲気に置かれても、改質器を構成する鉄鋼材料の表面が水蒸気酸化されて赤スケールが発生することがなく、耐熱性が高く、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命であるという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項2の燃料改質器は、高温でかつ低酸素濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にある燃焼ガス流路側表面に前記Cr酸化物層が予め形成されているので、この表面での水蒸気酸化が防止され、赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上し、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命であるという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項3の燃料改質器は、高温でかつ高水蒸気濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にある、混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒の充填部までの混合ガス流路表面に前記Cr酸化物層が予め形成されているので、この表面での水蒸気酸化が防止され赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上し、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命であるという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項4の燃料改質器は、高温でかつ低酸素濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にある燃焼ガス流路側表面および、高温でかつ高水蒸気濃度で水蒸気酸化の発生し易い雰囲気にある、混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒の充填部までの混合ガス流路表面にいずれも前記Cr酸化物層が予め形成されているので、これらの表面での水蒸気酸化が防止され赤スケールの発生が防止され、耐熱性が向上し、軽量で、コストがかからず安価

で、信頼性が高く、長寿命であるという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項 5 の燃料改質器は、前記 C r 酸化物層の平均厚さが 5 ~ 100 μ m であるので、この C r 酸化物層は下地の鉄鋼材料の表面に密着性がよく緻密で耐水蒸気酸化性に優れていると

5. という顕著な効果を奏する。

本発明の請求項 6 の燃料改質器は、改質器を構成する鉄鋼材料の表面にクロマイジングやクロムメッキなどの方法によって母材の C r 濃度より高い C r 濃度を有する薄膜を事前に形成した後、熱処理して C r 酸化物層が形成されるので、熱処理温度を低くすることができ、手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成された C r 酸化物層が緻密になり、また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材の C r 濃度より高い C r 濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材の C r 濃度が低くても、表面に緻密な C r 酸化物層を短時間に形成でき
10
15 するという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項 7 の製造方法により、本発明の燃料改質器を製造する前の原料鉄鋼材料の表面に前記 C r 酸化物層を容易に形成することができ、原料鉄鋼材料の表面に前記 C r 酸化物層を形成した後、それを用いて組み立てたり、溶接したりして本発明の燃料改質器を容易に製造することができるという顕著な効果を奏する。
20

本発明の請求項 8 の製造方法により、前記 C r 酸化物層が形成されていない原料鉄鋼材料から構成される燃料改質器を処理して、原料鉄鋼材料の表面に前記 C r 酸化物層を形成して本発明の燃料改質器を容易に製造することができるという顕著な効果を奏する。
25

本発明の請求項 9 の製造方法により、原料鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を形成した後、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、Cr 酸化物層を形成し、この Cr 酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて改質器を製造するので、手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成された Cr 酸化物層が緻密になり、また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材の Cr 濃度が低くても、表面に緻密な Cr 酸化物層を短時間に形成できるという顕著な効果を奏する。

本発明の請求項 10 の製造方法により、原料鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を形成した後、この原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器を、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面に Cr 酸化物層を形成するので手間がかからずエネルギー量を低減でき省エネルギーとなる上、熱処理により形成された Cr 酸化物層が緻密になり、また、改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材の Cr 濃度より高い Cr 濃度を有する薄膜を事前に形成するので、母材の Cr 濃度が低くても、表面に緻密な Cr 酸化物層を短時間に形成できるという顕著な効果を奏する。

産業上の利用可能性

本発明は、炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器およびその製造方法に関するものであり、本発明の燃料改質器は高温下で低酸素濃度および／または高水蒸気濃度の雰囲気に置かれても、改質器を構成する鉄鋼材料の表面が水蒸気

- 酸化されて赤スケールが発生することがなく、耐熱性が高く、軽量で、コストがかからず安価で、信頼性が高く、長寿命であり、そして本発明の製造方法により安価で、信頼性が高く、長寿命の燃料改質器を低コストで容易に製造できるので、その産業上の利用価値は甚だ大きい。
- 5

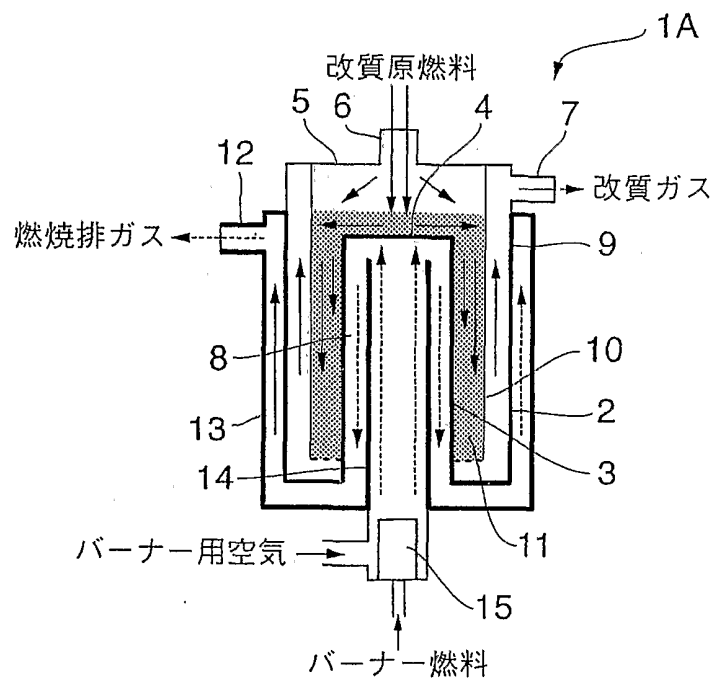
請求の範囲

1. 炭化水素系燃料を水素リッチなガスに改質するための燃料改質器であって、その改質器を構成する鉄鋼材料の表面の少なくとも一部に、C r 酸化物層が形成されていることを特徴とする燃料改質器。
5
2. 前記C r 酸化物層が、燃料の燃焼ガス流路側表面に形成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料改質器。
3. 前記C r 酸化物層が、改質器へ改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒充填部までの混合ガス流
10 路表面に形成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料改質器。
4. 前記C r 酸化物層が、改質器の燃焼ガス流路側表面に形成されているとともに、改質器へ改質用原燃料と水蒸気の混合ガスを供給する燃料供給部から改質触媒充填部までの混合ガス流路表面
15 に形成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料改質器。
5. 前記C r 酸化物層の平均厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の燃料改質器。
6. 改質器を構成する鉄鋼材料の表面に母材のC r 濃度より高い
20 C r 濃度を有する薄膜を形成した後、熱処理して形成されたC r 酸化物層が形成されていることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の燃料改質器。
7. 原料鉄鋼材料を、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にC r 酸化物層を形成し、このC r 酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて改質
25 器を製造することを特徴とする燃料改質器の製造方法。

8. 原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器を、600～1000℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成することを特徴とする燃料改質器の製造方法。
- 5 9. 原料鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を形成した後、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成し、このCr酸化物層が形成された原料鉄鋼材料を用いて改質器を製造することを特徴とする燃料改質器の製造方法。
- 10 10. 原料鉄鋼材料の表面に母材のCr濃度より高いCr濃度を有する薄膜を形成した後、この原料鉄鋼材料を用いて製造された燃料改質器を、350～650℃の酸化雰囲気中で熱処理することにより、前記原料鉄鋼材料の表面にCr酸化物層を形成することを特徴とする燃料改質器の製造方法。

1/3

图 1



2/3

図 2

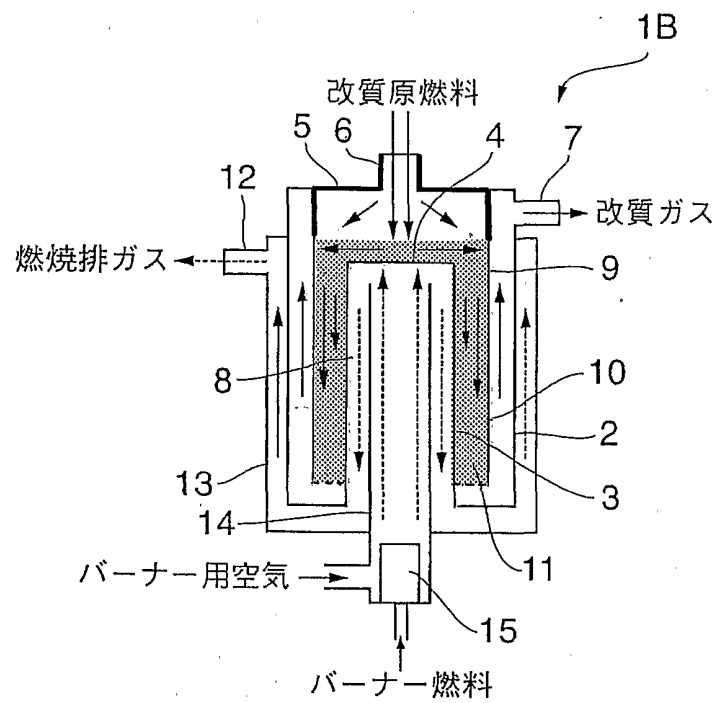
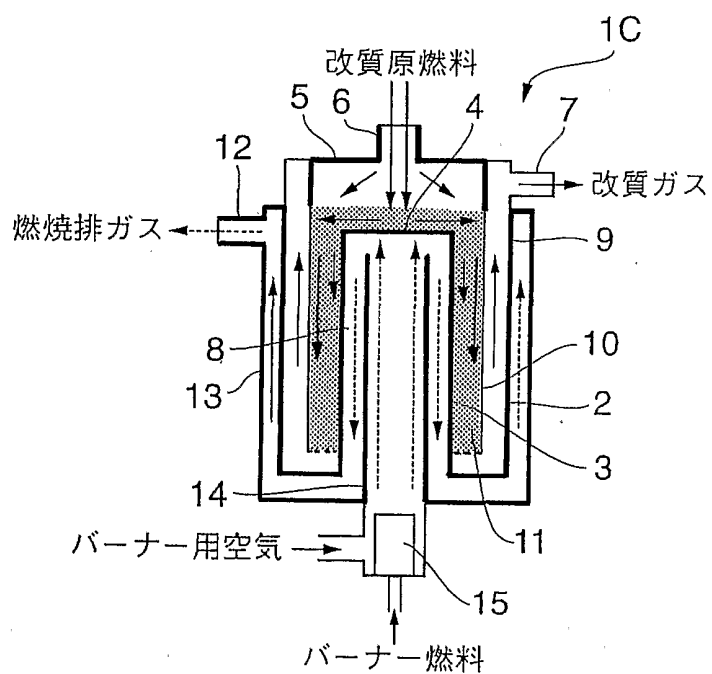


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01B3/38, C23C8/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B3/38, C23C8/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB 2066696 A (Toyo Engineering Corporation), 15 July, 1981 (15.07.81), Full text & JP 56-84789 A & DE 3046412 A & AU 8065367 A & FR 2472035 A & BR 8008164 A & PL 228425 A & DD 155140 A & CA 1140162 A & CS 226024 B & IN 153575 A	1-5 6-10
Y	JP 57-43989 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 12 March, 1982 (12.03.82), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 59-140392 A (Nippon Steel Corporation), 11 August, 1984 (11.08.84), Full text (Family: none)	6, 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 September, 2001 (18.09.01)	Date of mailing of the international search report 02 October, 2001 (02.10.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/18849 A1 (Chevron Chemical Company), 13 July, 1995 (13.07.95), Full text & JP 9-508651 A Full text & EP 738313 A1 & AU 9515997 A & US 5575902 A & SG 55139 A1 & US 6258256 B1	1-6
Y	WO 92/15653 A1 (Chevron Research and Technology Company), 17 September, 1992 (17.09.92), Full text & JP 6-507191 A Full text & EP 576571 A1 & EP 845521 A1 & EP 798363 A2 & US 5863418 A & AU 9215801 A & ZA 9201709 A & TW 206256 A & CN 1067258 A & FI 9303880 A & NO 9303165 A & BR 9205738 A & DE 69222633 E & ES 2108112 T3 & HU 75107 T & SG 72690 A1 & KR 230727 B1	1-10
A	JP 2000-169103 A (Mitsubishi Materials Corporation), 20 June, 2000 (20.06.00), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C 01 B 3 / 38, C 23 C 8 / 14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C 01 B 3 / 38, C 23 C 8 / 14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE, WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	GB 2066696 A (TOYO ENGINEERING CORPORATION) 15. 7 月. 1981 (15. 07. 81) 全文 & JP 56-84789 A & DE 3046412 A & AU 8065367 A & FR 2472035 A & BR 8008164 A & PL 228425 A & DD 155140 A & CA 1140162 A & CS 226024 B & IN 153575 A	1-5 6-10
Y	JP 57-43989 A (住友金属工業株式会社) 12. 3 月. 1982 (12. 03. 82) 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 59-140392 A (新日本製鐵株式会社) 11. 8 月. 1984 (11. 08. 84) 全文 (ファミリーなし)	6, 9, 10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
18. 09. 01	02. 10. 01	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 G 9 4 3 9
日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	安齋 美佐子	
	電話番号 03-3581-1101	内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 95/18849 A1(CHEVRON CHEMICAL COMPANY)13.7月.1995 (13.07.95) 全文 & JP 9-508651 A 全文 & EP 738313 A1 & AU 9515997 A & US 5575902 A & SG 55139 A1 & US 6258256 B1	1-6
Y	WO 92/15653 A1(CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY) 17.9月.1992 (17.09.92) 全文 & JP 6-507191 A 全文 & EP 576571 A1 & EP 845521 A1 & EP 798363 A2 & US 5863418 A & AU 9215801 A & ZA 9201709 A & TW 206256 A & CN 1067258 A & FI 9303880 A & NO 9303165 A & BR 9205738 A & DE 69222633 E & ES 2108112 T3 & HU 75107 T & SG 72690 A1 & KR 230727 B1	1-10
A	JP 2000-169103 A(三菱マテリアル株式会社)20.6月.2000 (20.06.00) 全文 (ファミリーなし)	1-10