



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105122526 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201480015008.3

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105122526 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据

61/787,587 2013.03.15 US
61/787,697 2013.03.15 US
61/787,879 2013.03.15 US
61/788,628 2013.03.15 US
61/884,376 2013.09.30 US
61/884,545 2013.09.30 US
61/884,565 2013.09.30 US
61/884,586 2013.09.30 US
61/884,605 2013.09.30 US
61/884,635 2013.09.30 US
61/889,757 2013.10.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/025228 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/151218 EN 2014.09.25

(73)专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 P·J·贝洛维茨
T·A·巴尔克霍尔兹 A·S·李

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01M 8/0668(2016.01)
H01M 8/04111(2016.01)
C01B 3/34(2006.01)
C01B 3/50(2006.01)
C10K 3/04(2006.01)
C10G 2/00(2006.01)
G25B 3/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 1790788 A,2006.06.21,
US 2010/0129691 A1,2010.05.27,
US 4160663 A,1979.07.10,
WO 02/069430 A2,2002.09.06,
JP 特开平11-312527 A,1999.11.09,
US 5833734 A,1998.11.10,
DE 4005468 A1,1991.08.22,

审查员 刘永欣

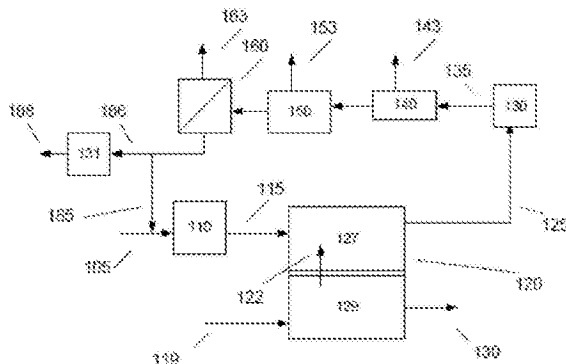
权利要求书1页 说明书35页 附图4页

(54)发明名称

熔融碳酸盐燃料电池在钢铁加工中的集成

(57)摘要

在各种方面中,提供了与铁和/或钢生产工艺一起运行熔融碳酸盐燃料电池的系统和方法。该系统和方法可提供工艺改进,如提高效率、生产每吨产品的碳排放降低或作为该系统的集成部分的碳排放的捕集简化。可以降低单独工艺数和整个生产系统的复杂性,同时提供燃料原料和向这些工艺供能所需的各种化学、热和电输出的灵活性。



1. 一种生产铁和/或钢的方法,所述方法包括:将包含可重整燃料的燃料料流引入熔融碳酸盐燃料电池的阳极、与所述阳极相关的内部重整元件、或它们的组合;将包含 CO_2 和 O_2 的阴极入口料流引入熔融碳酸盐燃料电池的阴极;在熔融碳酸盐燃料电池内发电;从阳极排气中取出包含 CO 的第一气体料流,所述阳极排气具有500kPag或更低的压力;和将从阳极排气中取出的第一气体料流引入铁和/或钢生产工艺。

2. 权利要求1的方法,其进一步包括利用生成的电向铁和/或钢生产工艺供热。

3. 权利要求1的方法,其进一步包括从阳极排气中取出包含 H_2 的第二气体料流并利用第二气体料流作为用于加热铁和/或钢生产工艺的燃料。

4. 权利要求1的方法,其进一步包括从阳极排气、从阳极排气中取出的第一气体料流、或它们的组合中分离水,并使用分离的水洗涤工艺炉渣。

5. 权利要求1的方法,其中所述阴极入口料流包含至少一部分由铁和/或钢生产工艺产生的含 CO_2 的排气。

6. 权利要求5的方法,其进一步包括从由铁和/或钢生产工艺产生的含 CO_2 的排气中分离 CO_2 。

7. 权利要求1的方法,其进一步包括在将取出的第一气体料流引入铁和/或钢生产工艺之前,使取出的第一气体料流在有效水煤气变换条件下暴露在水煤气变换催化剂下。

8. 权利要求1的方法,其中以1.0或更低的热比率运行所述熔融碳酸盐燃料电池以发电,所述方法进一步包括将来自铁和/或钢生产工艺的热转移到熔融碳酸盐燃料电池中。

9. 权利要求8的方法,其中阳极排气的温度高于阳极入口的温度。

10. 权利要求8的方法,其中转移来自铁和/或钢生产工艺的热包括在阳极入口料流与铁和/或钢生产工艺炉和铁和/或钢生产工艺排气中至少一项之间进行热交换。

11. 权利要求10的方法,其中进行热交换包括将阳极入口料流的温度提高至少 100°C 。

12. 权利要求1的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池以0.25至1.0的热比率运行。

13. 权利要求1的方法,其进一步包括在一个或多个分离段中从阳极排气中分离 CO_2 和水中的至少一个,和从取出的第一气体料流中分离水。

14. 权利要求1的方法,其中引入阳极、与所述阳极相关的内部重整元件、或它们的组合中的可重整燃料的量提供至少1.5的可重整燃料剩余率。

15. 权利要求1的方法,其中阳极排气中的合成气的净摩尔数与阴极排气中的 CO_2 的摩尔数的比率为至少2.0。

16. 权利要求1的方法,其中阳极中的燃料利用率为50%或更低,阴极中的 CO_2 利用率为至少60%。

17. 权利要求1的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池在至少 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和至少 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 的废热下运行以生成电力,所述方法进一步包括进行有效量的吸热反应以维持阳极入口与阳极出口之间 100°C 或更低的温差。

18. 权利要求17的方法,其中进行吸热反应消耗至少40%的废热。

19. 权利要求1的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池的电效率为10%至40%,熔融碳酸盐燃料电池的总燃料电池效率为至少55%。

20. 权利要求1的方法,其中至少90体积%的可重整燃料为甲烷。

熔融碳酸盐燃料电池在钢铁加工中的集成

发明领域

[0001] 在各种方面中,本发明涉及熔融碳酸盐燃料电池在铁或钢的加工和/或生产中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 尽管正在进行研究以改进该工艺,但仍可看出由铁矿生产铁和钢的现代方法与早期历史方法有联系。传统技术仍涉及在炉中在固体含碳材料如焦炭存在下加热铁矿。由于该工艺的性质,包括用于形成熔融铁(和其它金属)的巨大热需求,用于还原铁氧化物以形成铁的传统工艺还导致生成相当大量的二氧化碳。这部分归因于在典型工艺中使用煤或其它高污染燃料提供必要的热。

[0004] 熔融碳酸盐燃料电池利用氢气和/或其它燃料发电。生成用于熔融碳酸盐燃料电池的氢气的选项包括在燃料电池的阳极内重整甲烷或其它可重整燃料或在燃料电池内部或外部的重整区中重整燃料。可重整燃料可包括可以在升高的温度和/或压力下与蒸汽和/或氧反应产生含氢的气态产物的烃质材料。

[0005] 传统上,运行熔融碳酸盐燃料电池以使每单位燃料输入的发电量最大化,这可以被称作燃料电池的电效率。这种最大化可基于燃料电池独自或与另一发电系统结合。为了实现提高的发电量和管理热发生,燃料电池内的燃料利用率通常保持在70%至75%。

[0006] 美国公开专利申请2011/0111315描述了一种在阳极入口料流中存在显著氢气含量的运行燃料电池系统的系统和方法。’315公开中的技术涉及在阳极入口提供足够的燃料以在燃料接近阳极出口时仍有足够的燃料用于氧化反应。为了确保足够的燃料, ’315公开提供了具有高 H_2 浓度的燃料。氧化反应中未用到的 H_2 再循环到阳极以用于下一程。按单程计, H_2 利用率可以为10%至30%。文献’315没有描述阳极内的显著重整,而是主要依靠外部重整。

[0007] 美国公开专利申请2005/0123810描述了一种用于氢气和电能联产的系统和方法。该联产系统包含燃料电池和分离单元,所述分离单元构造成接收阳极排气料流并分离氢气。一部分阳极排气也再循环到阳极入口。’810公开中给出的运行范围看起来是基于固体氧化物燃料电池。熔融碳酸盐燃料电池被描述为替代物。

[0008] 美国公开专利申请2003/0008183描述了一种用于氢气和电力联产的系统和方法。作为用于将烃型燃料转化成氢气的化学转化器的一般类型提到燃料电池。该燃料电池系统还包括外部重整器 and 高温燃料电池。描述了该燃料电池系统的一个实施方案,其具有大约45%的电效率和大约25%的化学生产率,导致系统联产效率为大约70%。’183公开看起来没有描述独立于该系统的燃料电池的电效率。

[0009] 美国专利5,084,362描述了一种将燃料电池与气化系统集成使得可使用煤气作为燃料电池阳极的燃料源的系统。使用燃料电池生成的氢气作为用于由煤气(或其它煤)输入生成甲烷的气化器的输入。然后使用来自气化器的甲烷作为燃料电池的至少一部分输入燃料。因此,燃料电池生成的至少一部分氢气以气化器生成的甲烷的形式间接再循环到燃料电池阳极入口。

[0010] Journal of Fuel Cell Science and Technology中的一篇文章(G.Manzolini等人, J.Fuel Cell Sci.and Tech.,第9卷,2012年2月)描述了一种将燃烧发电机与熔融碳酸盐燃料电池组合的发电系统。描述了燃料电池的各种布置和运行参数。来自燃烧发电机的燃烧输出部分用作燃料电池阴极的输入。Manzolini文章中的模拟的一个目标是使用MCFC从发电机的废气中分离CO₂。Manzolini文章中描述的模拟建立了660℃的最大出口温度并指出入口温度必须足够更冷以说明经过燃料电池的温升。基础模型实例中MCFC燃料电池的电效率(即发电量/燃料输入)为50%。针对CO₂封存(CO₂ sequestration)优化的试验模型实例中的电效率也是50%。

[0011] Desideri等人的文章(Intl.J.of Hydrogen Energy, Vol.37, 2012)描述了使用燃料电池分离CO₂的发电系统的性能的建模方法。利用阳极排气再循环到阳极入口和阴极排气再循环到阴极入口来改进燃料电池的性能。模型参数描述了50.3%的MCFC电效率。

[0012] 美国专利申请公开2013/0081516描述了由矿石不经造粒或压块直接生产铁板(iron slabs)和铁块(nuggets)的方法。该方法包括形成铁矿细粒与碳源(如生物质、焦炭或煤)细粒的混合物。使该细粒混合物通过线性炉以形成金属铁。可以使用过量的生物质、焦炭或煤以便过量生成CO和H₂,它们可作为合成气从炉中的气相环境中回收。

[0013] 美国专利6,524,356描述了一种在竖式炉中使用重整甲烷作为合成气来源进行直接铁还原的方法。该方法进一步描述了将额外的天然气引入竖式炉中作为并入铁中的碳源。

[0014] 发明概述

[0015] 一方面,提供了一种生产铁或钢的方法。该方法包括将包含可重整燃料的燃料流引入熔融碳酸盐燃料电池的阳极、与所述阳极相关的内部重整元件或其组合;将包含CO₂和O₂的阴极入口料流引入燃料电池的阴极;在所述熔融碳酸盐燃料电池内发电;从阳极排气中取出包含CO的气流,所述阳极排气具有大约500kPag或更低的压力;和将从阳极排气中取出的气流引入生产铁、钢或其组合的工艺中。

[0016] 本申请与另外21个共同待审的PCT申请有关,它们在同一日期与其一起提交并通过下列代理人案号和名称标识:名称为“Integrated Power Generation and Carbon Capture using Fuel Cells”的2013EM104-W0;名称为“Integrated Power Generation and Carbon Capture using Fuel Cells”的2013EM107-W0;名称为“Integrated Power Generation and Carbon Capture using Fuel Cells”的2013EM108-W0;名称为“Integrated Power Generation and Carbon Capture using Fuel Cells”的2013EM109-W0;名称为“Integrated Power Generation and Chemical Production using Fuel Cells”的2013EM272-W0;名称为“Integrated Power Generation and Chemical Production using Fuel Cells at a Reduced Electrical Efficiency”的2013EM273-W0;名称为“Integrated Power Generation and Chemical Production using Fuel Cells”的2013EM274-W0;名称为“Integrated Power Generation and Chemical Production using Fuel Cells”的2013EM277-W0;名称为“Integrated Carbon Capture and Chemical Production using Fuel Cells”的2013EM278-W0;名称为“Integrated Power Generation and Chemical Production using Fuel Cells”的2013EM279-W0;名称为“Integrated Operation of Molten Carbonate Fuel Cells”的2013EM285-W0;名称为

“Mitigation of NO_x in Integrated Power Production”的2014EM047-W0;名称为“Integrated Power Generation using Molten Carbonate Fuel Cells”的2014EM048-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Fischer-Tropsch Synthesis”的2014EM049-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Fischer-Tropsch Synthesis”的2014EM050-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Fischer-Tropsch Synthesis”的2014EM051-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Methanol Synthesis”的2014EM052-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in a Refinery Setting”的2014EM053-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells for Synthesis of Nitrogen Compounds”的2014EM054-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells with Fermentation Processes”的2014EM055-W0和名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Cement Processing”的2014EM057-W0。这些共同待审的PCT申请各自全文经此引用并入本文。

[0017] 附图简述

[0018] 图1示意性显示熔融碳酸盐燃料电池及相关重整和分离段的配置的一个实例。

[0019] 图2示意性显示熔融碳酸盐燃料电池及相关重整和分离段的配置的另一实例。

[0020] 图3示意性显示熔融碳酸盐燃料电池的运行的一个实例。

[0021] 图4示意性显示熔融碳酸盐燃料电池与生产铁或钢的工艺集成的一个实例。

[0022] 图5显示熔融碳酸盐燃料电池与生产铁或钢的工艺集成的一个实例的工艺流程图。

[0023] 实施方案详述

[0024] 综述

[0025] 在各种方面中,熔融碳酸盐燃料电池的运行可以与各种化学和/或材料生产工艺(包括但不限于铁和/或钢生产工艺)集成。这些生产工艺可相当于加工来自熔融碳酸盐燃料电池的输出,或该生产工艺可消耗和/或提供一个或多个燃料电池料流。

[0026] 与铁或钢制造的集成

[0027] 在各种方面中,提供了将铁和/或钢生产与MCFC系统的使用集成的方法。可由铁矿中存在的铁氧化物的还原生产铁。该反应需要高温,如高达2000℃,更通常大约800℃至大约1600℃,和可从高炉中可用的铁氧化物中除去紧密结合的氧以产生铁金属的还原剂。最广泛使用的方法涉及煤的加工以产生焦炭和随后产生包含CO作为主要化学还原剂的高炉气。该方法通常还需要相当大量的热和通常显著量的电,两者都用于基础工艺本身和随后的炼钢加工。电需求可包括用于运行泵、阀和其它机械的典型装置需求以及例如用于直接还原铁加工、电炉炼钢和类似工艺的大量直接电输入。除简单用于冷却的水外,在炼钢中可能还需要相当大量的水,因为水可用于加工煤、从钢中直接除去铁屑、用于蒸汽发生、水力学和其它系统。

[0028] 在传统铁生产工艺中,炉气可包含显著量的CO以及一些量的H₂、H₂O、N₂、任选但通常硫(如H₂S)和任选但通常衍生自煤的一种或多种其它各种气体。由于铁是有效的水煤气变换催化剂,四种水煤气变换分子(CO、CO₂、H₂O、H₂)通常在该工艺中处于或接近平衡。CO可以与铁氧化物反应产生CO₂和还原铁,同时将一些碳并入还原铁中。然后该碳可以例如通过

受控氧化部分除去至制造各种等级的铁和钢产品所需的水平。煤和焦炭在传统铁生产工艺中的作用是双重的。首先,煤或焦炭可提供用于将铁氧化物转化成铁的还原剂。其次,煤或焦炭可燃烧以提供热以保持非常高的炉温。该工艺通常在等于或接近大气压下进行。在传统工艺中,排出的高炉气仍通常含有一些量的可燃材料,其可随后燃烧提供额外的热。

[0029] 传统工艺的缺点可包括生产每吨铁或钢产生大量CO₂。除工艺中使用的煤和焦炭外,助熔剂(通常碳酸盐,如CaCO₃或碳酸盐和其它材料的混合物)可在该工艺中分解以释放额外的CO₂。捕集或降低从炉中排出的CO₂的量可要求从各种排气系统中分离CO₂,这是困难的并涉及许多收集、浓缩和净化步骤。

[0030] 在各种方面中,将熔融碳酸盐燃料电池的运行与铁和/或钢生产工艺集成可提供工艺改进,包括但不限于效率提高、生产每吨产品的碳排放降低和/或作为该系统的集成部分的碳排放的捕集简化。可以在提供燃料原料和向这些工艺供能所需的各种化学、热和电输出的灵活性的同时降低单独工艺数和整个生产系统的复杂性。

[0031] 在另外的或替代方面中,该联合MCFC和铁生产系统可以在提供加热灵活性的同时用更简单的系统有效收集碳。另外或二择一地,该联合MCFC和铁生产系统可以将可用作整个电输入的一部分的电的直接生成并入该装置中。当现场发电时,可以降低或将传输损失减至最低,并且另外或二择一地,可以避免在将交料流电转换成直料流电时产生的潜在损失。此外,用于发电的燃料中的碳可并入用于从高炉排气(或用于铁或钢生产的另一类型的炉的排气)中捕集二氧化碳的相同碳捕集系统中。可针对还原剂(CO)、热和电输出的可变生产设计该提出的系统,以使其适应使用相同核心组件的宽范围的钢铁冶炼工艺和技术。

[0032] 一方面,MCFC系统可用于形成含有过量H₂和/或CO(合成气)的阳极排气料流。来自MCFC阳极排气的过量合成气可以取出并用于进行铁或钢生产,同时降低、最大限度减少或消除焦炭的使用。来自MCFC的阳极排气可以在大约500kPag或更低,如大约400kPag或更低,或大约250kPag或更低的压力下排出。例如,可以获取由阳极排气生成或取出的合成气,将至少一部分H₂与CO分离,用H₂燃烧该炉,用CO进行铁的还原,然后在MCFC中消耗由铁生产工艺产生的CO₂并捕集它,导致显著降低来自该工艺的CO₂排放。在这样的方面中,MCFC可充当碳氧化物的管理系统(CO源、CO₂汇(sink of CO₂))和充当铁或钢生产工艺的辅助进料源,如通过提供用于加热的H₂、与输入和排出料流的热交换(以提高效率)、碳捕集和/或生产清洁的工艺用水。要指出,另外或或者,各种钢工艺可使用由MCFC系统提供的电能。例如,钢生产可涉及使用电弧炉并可以用电流进行铁的直接还原。在各种方面中,集成系统(包括MCFC)中所用的炉可以电加热或通过通常可避免该炉中的合成气燃烧的其它间接方法加热。

[0033] 作为熔融碳酸盐燃料电池集成在用于生产铁或钢的反应系统中的一个实例,可通过首先将甲烷或其它可重整燃料引入MCFC阳极(在此MCFC可用于产生电(如被该装置使用)和来自阳极输出的合成气))来向高炉提供还原剂气体。优选确定MCFC系统的尺寸以使生成的合成气的量足以提供铁或钢生产工艺所需的所有或基本所有CO还原剂。任选地,另外或或者,可作为炉的铁矿或其它铁氧化物进料的一部分引入用于铁或钢生产工艺的一部分CO。根据可能需要更大量电力(例如在直接还原炼钢工艺中)或更少量电力的所涉工艺的类型,可以将电送回电网或从电网获取电,以平衡来自该装置的能量输入。或者,可以确定MCFC的尺寸以使其可产生所需的所有电能和还原剂,在平衡这两种主要输出以适应装置要求的燃料利用率下运行MCFC。该系统的灵活性能够调节这一比率(通过调节燃料利用率、电

压和/或输入/输出温度等变量)以适应给定装置内的不断改变的工艺或工艺条件。

[0034] 任选但优选地,与铁或钢生产集成的MCFC系统可以在低燃料利用率下运行,以提高可由阳极排气生产/提取的合成气的量。尽管这可能不必要,但由于大多数MCFC运行可通常产生包含合成气的阳极排气,可有时优选使阳极合成气的产量最大化。例如,燃料利用率可以为至少大约25%,如至少大约30%,或至少大约35%,或至少大约40%。另外或或者,燃料利用率可以为大约60%或更低,如大约55%或更低,或大约50%或更低,或大约45%或更低,或大约40%或更低。低燃料利用值的使用可以提高阳极输出中的 H_2 和CO含量。然后可利用阳极输出作为高炉还原气体的来源。如果需要,可以调节燃料利用率以使合成气输出与整个装置的电需求平衡。这可能避免需要单独的电网电力(grid-power)并可以在仅单一燃料源向单一发电系统供料的情况下提供该装置的能量自给自足;MCFC在这种情况下可提供装置运行所需的电和化学成分。或者,该装置可使用与MCFC系统联用的单独发电系统如涡轮机,以使这两个系统都产生一些电力并可针对合成气产量优化MCFC系统。尺寸、可得燃料源、固有电需求和其它因素可导致这些组合中的任一个成为(最)有效和/或经济有利的布置。

[0035] 在各种方面中,集成的铁或钢生产系统中的MCFC的燃料输入可优选包含或是甲烷或天然气,但确实可以是与MCFC相容的任何含烃材料。对于不可能直接在MCFC内重整的含烃材料(例如 C_2 - C_5 轻气体),可以使用预重整器以将输入燃料转化成甲烷+合成气混合物。在这样的情况下,阳极输入气体优选可含有大百分比或主要百分比的可重整气体并可含有一定量的合成气成分和惰性物。该阳极输入可优选已除去杂质如硫,这可通过常规系统实现并可随输入燃料的来源和纯度而变。如果首先转化成包含可重整燃料的混合物(从中除去了杂质),则可以使用输入燃料如煤和/或其它固体燃料。阴极输入可主要衍生自铁还原工艺排气并可含有其它包含 CO_2 、 H_2O 、 O_2 和惰性物中一种或多种的料流。可以添加空气/含氧料流以向阳极提供足够的氧并通常要求整个阴极排气中的氧量超过总 CO_2 量。

[0036] 来自阳极出口的合成气流出物可送往分离工艺,在此可以从该料流中除去 CO_2 和可能一些水。可以设计该分离系统以除去足够的 H_2O 和 CO_2 以产生合成气组合物,其在高炉中的铁还原工艺条件中平衡时可具有与其它气体组分相比适当量的CO。与传统工艺不同,产生的CO基本不含杂质,如硫,从而简化了对使用煤和/或焦炭时通常需要的综合铁或钢冶炼厂周围的污染物控制系统的需求。在铁还原工艺中消耗CO后,在来自该工艺的料流出物中可产生 CO_2 。这种富含 CO_2 的料流出物料流,如果需要,在适当的热交换后,然后可用作MCFC阴极的进料。这通常涉及蒸汽发生,其然后由蒸汽轮机供给二次电力生产。例如,该料流气体可能含有可燃材料,其随后可通过添加空气或氧气燃烧产生额外的热。产生的热可用于各种装置工艺,但该燃烧产生的 CO_2 可留在烟道气中,其在随后引入阴极中时可通过MCFC系统有效浓缩/捕集。

[0037] 在任何上述系统中可以将用于加热MCFC系统的燃料单独燃烧降低或降至最低,因为铁或钢生产工艺通常应可提供足够用于热交换的废热。优选使用较低的燃料利用率,因为在这样的条件下运行可产生所用的每燃料电池阵列更高的CO产量和所用的每MCFC阵列更高的碳捕集。另外或或者,高炉废气可以与MCFC入口/出口热集成。一部分高炉废气可用作至少一部分(或可能全部)阴极进料,而其余高炉废气可排放到大气中和/或在低 CO_2 排放的铁或钢生产方案中压缩以封存 CO_2 。

[0038] 在另一实施方案中,可以在由阳极生成后分离 H_2 和 CO ,且 H_2 可任选但优选用于为各种装置工艺提供无碳加热,而 CO 可任选但优选用于铁还原。这可以减少整个装置内的 CO_2 源并可简化要作为阴极进料气体引入的 CO_2 的收集。

[0039] MCFC系统与传统碳捕集系统如胺捕集相比的一个优点可包括用于捕集来自阳极的相对较高百分比(例如按体积计至少大约90%或至少大约95%)的 CO_2 的 CO_2 分离系统不重要。不同于传统捕集技术,可以将未捕集的任何碳(作为 CO 或 CO_2)转化成 CO_2 ,从铁还原工艺再循环到阴极入口,然后(通常)大多转化成碳酸根离子以跨过MCFC膜传输到阳极,在此它们可经受 CO_2 分离工艺。在这种配置中来自该系统的唯一 CO_2 排放可来自阴极排气。可基于阴极输出的 CO_2 浓度与阴极输入的 CO_2 浓度的比率调节该装置的总 CO_2 捕集效率,该比率容易改变,如通过调节MCFC阵列的运行段数和/或通过调节MCFC电池数以提高有效燃料电池面积。

[0040] 图4显示适用于与铁还原工艺联合运行熔融碳酸盐燃料电池(MCFCs)的配置的一个实例。图4的配置适用于将各种类型的铁矿中存在的铁氧化物,如 Fe_2O_3 和/或其它铁氧化物还原成生铁(大约95%Fe)。在图4中,可以将蒸汽401和预热甲烷402送入MCFC 440的阳极。任选但优选地,可以经换热器491通过从来自高炉废气的料流407中回收热来预热甲烷402。MCFC 440,如在大约30%燃料利用率下运行的MCFC可以在可送往高炉的阳极排气403中产生还原气体(例如 CO 和 H_2)。阳极排气403可任选但优选例如通过在换热器492中从高炉废气406中回收一些热来加热。经加热的阳极排气404可以在预加热器493中加热到高炉入口气体温度(例如大约1200°C),导致入口气体料流405。可以使用传统方法将铁氧化物的固体粒子452引入高炉450顶部。任选地,铁氧化物粒子的输入料流452可以与有助于形成与铁产品容易分离的炉渣的熔剂如 $CaCO_3$ 一起引入。铁氧化物粒子的输入流452可以与通常在更偏底部的位置进入高炉450的还原气体405对流流过高炉450。还原的Fe可作为底部流456离开该炉,而包含 CO_2 和 H_2O 的炉废气可作为406离开该炉。炉废气406可以与该工艺集成以在换热器492中加热阳极排气403和/或在换热器491中预热阳极输入流402。这些热回收工艺可导致冷却的炉废气料流408。任选地,可以使用热回收蒸汽发生器(HRSG)从炉废气料流408中进一步除热。可以在冷凝器494中由冷却的废气料流408冷凝水,以产生工艺用水409和具有相对较高的 CO_2 浓度的气体410。气体410可任选还含有一些甲烷。一部分气体料流410可作为进料流412分流到燃烧器中并可以利用氧化源(空气)413和燃料(甲烷)414燃烧以产生在适合阴极进料415的温度下的足够的 CO_2 。剩余气体410可送往411 CO_2 分离器/压缩系统,例如以产生可供使用和/或封存或排放到大气中的管道级 CO_2 。另外或者,来自燃烧料流412、413和414的一些热可用于加热料流404。热回收蒸汽发生器(HRSG)可用于在将415送往阴极之前除去415中的任何额外的热并生成用于下游钢制造工艺的蒸汽。MCFC可除去415中的方便的或所需的 CO_2 部分,例如至少大约50%或至少大约70%的 CO_2 ,以产生 CO_2 减少的排气料流416。可以将排气料流416排放到大气中和/或作为阴极输入料流415的一部分再循环。

[0041] 附加燃料电池运行策略

[0042] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,可以运行熔融碳酸盐燃料电池以便可相对于氧化量选择重整量以实现燃料电池的所需热比率。本文所用的“热比率”被定义为由燃料电池组件中的放热反应生成的热除以在燃料电池组件内发生的重整反应的吸热需求。以数学方式表达,热比率(TH) = Q_{EX}/Q_{EN} ,其中 Q_{EX} 是由放热反应生成的

热量总和且 Q_{EN} 是在燃料电池内发生的吸热反应消耗的热量总和。要指出,由放热反应生成的热相当于归因于该电池中的重整反应、水煤气变换反应和电化学反应的任何热。可基于跨过电解质的燃料电池反应的理想电势减去燃料电池的实际输出电压计算由电化学反应生成的热。例如,基于在电池中发生的净反应,认为MCFC中的反应的理想电势为大约1.04V。在MCFC的运行过程中,由于各种损失,该电池通常具有小于1.04V的输出电压。例如,常见输出/工作电压可以为大约0.7V。生成的热等于该电池的电势(即 $\sim 1.04V$)减去工作电压。例如,当输出电压为 $\sim 0.7V$ 时,由电池中的电化学反应生成的热为 $\sim 0.34V$ 。因此,在这种情况下,电化学反应产生 $\sim 0.7V$ 的电和 $\sim 0.34V$ 的热能。在这种实例中, $\sim 0.7V$ 的电能不作为 Q_{EX} 的一部分。换言之,热能不是电能。

[0043] 在各种方面中,可以对任何方便的燃料电池结构测定热比率,如燃料电池堆、燃料电池堆内的独立燃料电池、具有集成的重整段的燃料电池堆、具有集成的吸热反应段的燃料电池堆或其组合。也可以对燃料电池堆内的不同单元(如燃料电池或燃料电池堆的组装件)计算热比率。例如,可以对单一燃料电池内的单一阳极、燃料电池堆内的阳极段、或与集成的重整段和/或集成的吸热反应段元件(从热集成角度看足够紧密靠近待集成的阳极段)一起的燃料电池堆内的阳极段计算热比率。本文所用的“阳极段”包括在燃料电池堆内的共用共同入口或出口歧管的多个阳极。

[0044] 在本发明的各种方面中,可以基于热比率表征燃料电池的运行。如果运行燃料电池以具有所需热比率,则可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有大约1.5或更低,例如大约1.3或更低,或大约1.15或更低,或大约1.0或更低,或大约0.95或更低,或大约0.90或更低,或大约0.85或更低,或大约0.80或更低,或大约0.75或更低的热比率。另外或或者,热比率可以为至少大约0.25,或至少大约0.35,或至少大约0.45,或至少大约0.50。另外或或者,在一些方面中,可以运行燃料电池以具有大约40°C或更小,如大约20°C或更小,或大约10°C或更小的在阳极输入与阳极输出之间的温升。再另外或或者,可以运行燃料电池以具有比阳极入口温度低大约10°C至高大约10°C的阳极出口温度。再另外或或者,可以运行燃料电池以具有比阳极出口温度高的阳极入口温度,如高至少大约5°C,或高至少大约10°C,或高至少大约20°C,或高至少大约25°C。再另外或或者,可以运行燃料电池以具有比阳极出口温度高大约100°C或更低,如高大约80°C或更低,或大约60°C或更低,或大约50°C或更低,或大约40°C或更低,或大约30°C或更低,或大约20°C或更低的阳极入口温度。

[0045] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,可以以提前的合成气(或氢气)产量运行熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件),同时将在阴极排气料流中离开燃料电池的 CO_2 量降低或降至最低。合成气可以是用于各种工艺的有价值的进料。除具有燃料价值外,合成气还可用于形成其它更高价值产品的原材料,例如通过使用合成气作为费托合成和/或甲醇合成工艺的进料。用于制造合成气的一个选项可以是重整烃或烃类燃料,如甲烷或天然气。对于许多类型的工业工艺,具有接近2:1(或甚至更低)的 H_2/CO 比的合成气可通常是理想的。如果可提供额外的 CO_2 (如在阳极中生成的),则可以利用水煤气变换反应降低合成气中的 H_2/CO 比。

[0046] 通过将合成气生成与熔融碳酸盐燃料电池的使用集成而提供的整体效益的一种表征方式可基于在阳极排气中离开燃料电池的合成气的净量相对于在阴极排气中离开燃料电池的 CO_2 量的比率。这种表征衡量以低排放和高效率(电和化学)发电的效力。在本说明

书中,阳极排气中的合成气的净量被定义为阳极排气中存在的 H_2 摩尔数和CO摩尔数的总和减去阳极入口存在的 H_2 和CO量。由于该比率基于阳极排气中的合成气的净量,简单地将过量 H_2 送入阳极不会改变该比率的值。但是,由于在阳极中和/或在与阳极相关的内部重整段中重整而生成的 H_2 和/或CO可造成该比率的更高值。在阳极中氧化的氢可降低该比率。要指出,水煤气变换反应可以用 H_2 交换CO,因此 H_2 和CO的总摩尔数代表阳极排气中的总潜在合成气,无论合成气中最终所需的 H_2 /CO比如何。然后可以比较阳极排气的合成气含量(H_2 +CO)与阴极排气的 CO_2 含量。这可提供一种类型的效率值,其也说明(account for)碳捕集量。这可同等地表示为如下方程

[0047] 阳极排气中的净合成气与阴极 CO_2 的比率 = (H_2 +CO) 阳极的净摩尔数 / (CO_2) 阴极的摩尔数

[0048] 在各种方面中,阳极排气中的合成气的净摩尔数与阴极排气中的 CO_2 摩尔数的比率可以为至少大约2.0,如至少大约3.0,或至少大约4.0,或至少大约5.0。在一些方面中,阳极排气中的净合成气与阴极排气中的 CO_2 量的比率可以更高,如至少大约10.0,或至少大约15.0,或至少大约20.0。另外或或者,可以实现大约40.0或更低,如大约30.0或更低,或大约20.0或更低的比率值。在阴极入口处的 CO_2 量为大约6.0体积%或更低,如大约5.0体积%或更低的方面中,至少大约1.5的比率值可能是足够/现实的。阳极排气中的净合成气与阴极排气中的 CO_2 量的这种摩尔比率值高于常规运行的燃料电池的该值。

[0049] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)可以在降低的燃料利用率值,如大约50%或更低的燃料利用率下运行,同时还具有高 CO_2 利用率值,如至少大约60%。在这种类型的配置中,该熔融碳酸盐燃料电池可有效用于碳捕集,因为 CO_2 利用率可有利地足够高。不同于试图使电效率最大化,在这种类型的配置中可基于综合电和化学效率改进或提高该燃料电池的总效率。化学效率可基于从阳极排气中作为输出物取出氢气和/或合成气料流以用于其它工艺。尽管与一些传统配置相比可能降低电效率,但利用阳极排气中的化学能量输出可实现燃料电池的合意的总效率。

[0050] 在各种方面中,燃料电池阳极中的燃料利用率可以为大约50%或更低,如大约40%或更低,或大约30%或更低,或大约25%或更低,或大约20%或更低。在各种方面中,为了生成至少一些电力,该燃料电池中的燃料利用率可以为至少大约5%,如至少大约10%,或至少大约15%,或至少大约20%,或至少大约25%,或至少大约30%。另外或或者, CO_2 利用率可以为至少大约60%,如至少大约65%,或至少大约70%,或至少大约75%。

[0051] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,熔融碳酸盐燃料电池可以在使合成气产量提高或最大化的条件下运行,可能损害发电量和电效率。代替选择燃料电池的运行条件以使燃料电池的电效率改进或最大化,可以建立运行条件(可能包括送入阳极的可重整燃料的量)以提高燃料电池的化学能量输出。这些运行条件可能导致燃料电池的较低电效率。尽管电效率降低,任选但优选地,这些运行条件可导致燃料电池总效率(基于燃料电池的综合电效率和化学效率)提高。通过提高引入阳极的可重整燃料与在阳极处实际电化学氧化的燃料的比率,可以提高阳极输出中的化学能含量。

[0052] 在一些方面中,送往阳极和/或送往与阳极相关的重整段的输入料流中的可重整燃料的可重整氢含量可以比在阳极处反应的氢气的净量高至少大约50%,如高至少大约

75%或高至少大约100%。另外或或者,送往阳极和/或送往与阳极相关的重整段的输入料流中的燃料的可重整氢含量可以比在阳极处反应的氢气的净量高至少大约50%,如高至少大约75%或高至少大约100%。在各种方面中,燃料料流中的可重整燃料的可重整氢含量与在阳极中反应的氢量的比率可以为至少大约1.5:1,或至少大约2.0:1,或至少大约2.5:1,或至少大约3.0:1。另外或或者,燃料料流中的可重整燃料的可重整氢含量与在阳极中反应的氢量的比率可以为大约20:1或更低,如大约15:1或更低或大约10:1或更低。一方面,预计阳极入口料流中的可重整氢含量的少于100%可转化成氢气。例如,阳极入口料流中的可重整氢含量的至少大约80%可以在阳极中和/或在相关重整段中转化成氢气,如至少大约85%,或至少大约90%。另外或或者,送往阳极的可重整燃料量可基于可重整燃料的低热值(LHV)与在阳极中氧化的氢的LHV的相对值表征。这可被称作可重整燃料剩余率。在各种方面中,可重整燃料剩余率可以为至少大约2.0,如至少大约2.5,或至少大约3.0,或至少大约4.0。另外或或者,可重整燃料剩余率可以为大约25.0或更低,如大约20.0或更低,或大约15.0或更低,或大约10.0或更低。

[0053] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)也可以在可改进或优化燃料电池的综合电效率和化学效率的条件下运行。代替选择用于使燃料电池的电效率最大化的传统条件,运行条件可以在燃料电池的阳极排气中输出过量合成气和/或氢气。该合成气和/或氢气然后可用于各种应用,包括化学合成工艺和收集氢气以用作“清洁”燃料。在本发明的各方面中,可以降低电效率以实现高的总效率,其包括基于生成的合成气和/或氢气的化学能量值相对于燃料电池的燃料输入的能量值的化学效率。

[0054] 在一些方面中,可基于电效率表征燃料电池的运行。如果运行燃料电池以具有低的电效率(EE),则可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有大约40%或更低的电效率,例如大约35%EE或更低,大约30%EE或更低,大约25%EE或更低,或大约20%EE或更低,大约15%EE或更低,或大约10%EE或更低。另外或或者,EE可以为至少大约5%,或至少大约10%,或至少大约15%,或至少大约20%。再另外或或者,可基于总燃料电池效率(TFCE)如燃料电池的综合电效率和化学效率表征燃料电池的运行。如果运行燃料电池以具有高的总燃料电池效率,则可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有大约55%或更大,例如大约60%或更大,或大约65%或更大,或大约70%或更大,或大约75%或更大,或大约80%或更大,或大约85%或更大的TFCE(和/或综合电效率和化学效率)。要指出,对于总燃料电池效率和/或综合电效率和化学效率,在效率计算中可不包括利用燃料电池生成的过量热生成的任何额外电力。

[0055] 在本发明的各方面中,可基于大约40%或更低的所需电效率和大约55%或更大的所需总燃料电池效率表征燃料电池的运行。如果运行燃料电池以具有所需电效率和所需总燃料电池效率,则可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有大约40%或更低的电效率及大约55%或更大的TFCE,例如大约35%EE或更低及大约60%或更大的TFCE,大约30%EE或更低及大约65%或更大的TFCE,大约25%EE或更低及大约70%TFCE或更大,或大约20%EE或更低及大约75%或更大的TFCE,大约15%EE或更低及大约80%或更大的TFCE,或大约10%EE或更低及大约85%或更大的TFCE。

[0056] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,可以在可提供提高的功率密度的条件下运行熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)。燃料电池的功率密度相

当于实际工作电压 V_A 乘以电流密度 I 。对于在电压 V_A 下运行的熔融碳酸盐燃料电池,燃料电池还倾向于生成废热,废热被定义为 $(V_0 - V_A) * I$,其基于 V_A 与提供电流密度 I 的燃料电池的理想电压 V_0 之差。可重整燃料在燃料电池的阳极内的重整可消耗一部分这种废热。剩余部分的这种废热可以被周围的燃料电池结构和气流吸收,导致跨过燃料电池的温度差。在传统运行条件下,燃料电池的功率密度可基于燃料电池在不损害燃料电池完整性的情况下可容许的废热量受到限制。

[0057] 在各种方面中,通过在燃料电池内进行有效量的吸热反应,可以提高燃料电池可容许的废热量。吸热反应的一个实例包括可重整燃料在燃料电池阳极内和/或在相关重整段,如燃料电池堆中的集成重整段中的蒸汽重整。通过向燃料电池的阳极(或向集成/相关重整段)提供额外的可重整燃料,可以进行额外的重整以便可消耗额外的废热。这可降低跨过燃料电池的温差量,由此允许燃料电池在具有提高的废热量的运行条件下运行。可通过可用于各种用途(包括额外的发电)的额外产物流如合成气和/或 H_2 的生成而抵消电效率的损失,以进一步扩大该系统的功率范围。

[0058] 在各种方面中,燃料电池生成的废热量,如上定义的 $(V_0 - V_A) * I$ 可以为至少大约 $30\text{mW}/\text{cm}^2$,如至少大约 $40\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $50\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $60\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $70\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $80\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $120\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $140\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $160\text{mW}/\text{cm}^2$,或至少大约 $180\text{mW}/\text{cm}^2$ 。另外或或者,燃料电池生成的废热量可以小于大约 $250\text{mW}/\text{cm}^2$,如小于大约 $200\text{mW}/\text{cm}^2$,或小于大约 $180\text{mW}/\text{cm}^2$,或小于大约 $165\text{mW}/\text{cm}^2$,或小于大约 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0059] 尽管生成的废热量可相对高,但这样的废热不一定代表燃料电池以差效率运行。相反,可生成废热,由于燃料电池在提高的功率密度下运行。改进燃料电池的功率密度的部分可包括在足够高的电流密度下运行燃料电池。在各种方面中,燃料电池生成的电流密度可以为至少大约 $150\text{mA}/\text{cm}^2$,如至少大约 $160\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $170\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $180\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $190\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $200\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $225\text{mA}/\text{cm}^2$,或至少大约 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 。另外或或者,燃料电池生成的电流密度可以为大约 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更低,如 $450\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更低,或 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更低,或 $350\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更低,或 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更低。

[0060] 在各种方面中,为了能在提高的发电和提高的废热生成下运行燃料电池,可以进行有效量的吸热反应(如重整反应)。或者,可通过在燃料电池阵列中间置热连通但不流体连通的“板”或段而使用与阳极运行无关的其它吸热反应来利用废热。有效量的吸热反应可以在相关重整段、集成重整段、用于进行吸热反应的集成堆叠元件或其组合中进行。有效量的吸热反应可相当于足以将从燃料电池入口到燃料电池出口的温升减小至大约 100°C 或更低,如大约 90°C 或更低,或大约 80°C 或更低,或大约 70°C 或更低,或大约 60°C 或更低,或大约 50°C 或更低,或大约 40°C 或更低,或大约 30°C 或更低的量。另外或或者,有效量的吸热反应可相当于足以使从燃料电池入口到燃料电池出口的温降为大约 100°C 或更低,如大约 90°C 或更低,或大约 80°C 或更低,或大约 70°C 或更低,或大约 60°C 或更低,或大约 50°C 或更低,或大约 40°C 或更低,或大约 30°C 或更低,或大约 20°C 或更低,或大约 10°C 或更低的量。当有效量的吸热反应超过生成的废热时,可发生从燃料电池入口到燃料电池出口的温降。另外或或者,这可相当于吸热反应(如重整和另一吸热反应的组合)消耗燃料电池生成的废热的至少大约40%,如消耗至少大约50%的废热,或至少大约60%的废热,或至少大约75%的废

热。再另外或或者,吸热反应可消耗大约95%或更少的废热,如大约90%或更少的废热,或大约85%或更少的废热。

[0061] 作为对本文描述的燃料电池运行策略的增加、补充和/或替代,熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)可以在与降低的工作电压和低燃料利用率对应的条件下运行。在各种方面中,燃料电池可以在小于大约0.7伏特,例如小于大约0.68V、小于大约0.67V、小于大约0.66V、或大约0.65V或更低的电压 V_A 下运行。另外或或者,燃料电池可以在至少大约0.60V,例如至少大约0.61V、至少大约0.62V或至少大约0.63V的电压 V_A 下运行。在这种情况下,随着电压降低,原本在高电压下作为电能离开燃料电池的能量可作为热留在电池内。这种额外的热能够增加吸热反应发生,例如增加 CH_4 转化成合成气。

[0062] 定义

[0063] 合成气:在本说明书中,合成气被定义为 H_2 和CO的任何比率的混合物。任选地, H_2O 和/或 CO_2 可存在于合成气中。任选地,惰性化合物(如氮)和残留可重整燃料化合物可存在于合成气中。如果 H_2 和CO以外的组分存在于合成气中,则合成气中 H_2 和CO的总体积百分比可以为合成气总体积的至少25体积%,如至少40体积%,或至少50体积%,或至少60体积%。另外或或者,合成气中 H_2 和CO的总体积百分比可以为100体积%或更低,如95体积%或更低或90体积%或更低。

[0064] 可重整燃料:可重整燃料被定义为含有可重整生成 H_2 的碳-氢键的燃料。烃是可重整燃料的实例,其它烃质化合物如醇也是。尽管CO和 H_2O 可参与水煤气变换反应以形成氢气,CO不被视为这一定义下的可重整燃料。

[0065] 可重整氢含量:燃料的可重整氢含量被定义为可由燃料通过将燃料重整然后驱使水煤气变换反应完成以使 H_2 生成最大化而得到的 H_2 分子数。要指出, H_2 按定义具有1的可重整氢含量,尽管 H_2 本身不被定义为本文中的可重整燃料。类似地,CO具有1的可重整氢含量。尽管CO严格来讲不是可重整的,但驱使水煤气变换反应完成会导致CO交换成 H_2 。作为可重整燃料的可重整氢含量的实例,甲烷的可重整氢含量为4个 H_2 分子,而乙烷的可重整氢含量为7个 H_2 分子。更概括地,如果燃料的组成为 $C_xH_yO_z$,则该燃料在100%重整和水煤气变换下的可重整氢含量为 $n(H_2\text{最大重整}) = 2x + y/2 - z$ 。基于这一定义,电池内的燃料利用率可随之表示为 $n(H_2O_x)/n(H_2\text{最大重整})$ 。当然,可基于各组分的可重整氢含量确定各组分混合物的可重整氢含量。也可以以类似方式计算含有其它杂原子如氧、硫或氮的化合物的可重整氢含量。

[0066] 氧化反应:在这一论述中,燃料电池的阳极内的氧化反应被定义为是相当于通过与 CO_3^{2-} 反应而将 H_2 氧化以形成 H_2O 和 CO_2 的反应。要指出,在阳极中的氧化反应的这一定义中不包括阳极内的重整反应,其中含碳-氢键的化合物被转化成 H_2 和CO或 CO_2 。水煤气变换反应类似地在氧化反应的这一定义之外。进一步指出,提到燃烧反应被定义提到的 H_2 或含碳-氢键的化合物在非电化学燃烧器如燃烧供能发电机的燃烧区中与 O_2 反应形成 H_2O 和碳氧化物的反应。

[0067] 本发明的各方面可调节阳极燃料参数以实现燃料电池的所需运行范围。阳极燃料参数可以直接地和/或与其它燃料电池工艺相关地以一种或多种比率的形式表征。例如,可以控制阳极燃料参数以实现一种或多种比率,包括燃料利用率、燃料电池热值利用率、燃料剩余率、可重整燃料剩余率、可重整氢含量燃料比及其组合。

[0068] 燃料利用率:燃料利用率是用于表征阳极运行的一个选项,其基于相对于输入料流的可重整氢含量的氧化的燃料量,可用于确定燃料电池的燃料利用率。在这一论述中,“燃料利用率”被定义为是为发电而在阳极中氧化的氢量(如上所述)与阳极进料(包括任何相关重整段)的可重整氢含量的比率。可重整氢含量已在上文定义为可由燃料通过将燃料重整然后驱使水煤气变换反应完成以使 H_2 生成最大化而得到的 H_2 分子数。例如,引入阳极并暴露在蒸汽重整条件下的各甲烷导致在最大产量下生成 $4H_2$ 分子当量。(取决于重整和/或阳极条件,重整产物可相当于非水煤气变换产物,其中一个或多个 H_2 分子取而代之地以CO分子的形式存在)。因此,甲烷被定义为具有4个 H_2 分子的可重整氢含量。作为另一实例,在这一定义下乙烷具有7个 H_2 分子的可重整氢含量。

[0069] 阳极中的燃料利用率也可以通过基于由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低热值与送往阳极和/或与阳极相关的重整段的所有燃料的低热值的比率定义热值利用率来表征。本文所用的“燃料电池热值利用率”可以使用进入和离开燃料电池阳极的燃料组分的流速和低热值(LHV)计算。因此,燃料电池热值利用率可作为 $(LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})) / LHV(\text{anode_in})$ 计算,其中 $LHV(\text{anode_in})$ 和 $LHV(\text{anode_out})$ 分别是指阳极入口和出口料流或流中燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或CO)的LHV。在这一定义中,可作为输入和/或输出料流中各燃料组分的数值总和计算料流或流的LHV。各燃料组分在该总和中的份额可相当于燃料组分的流速(例如摩尔/小时)乘以燃料组分的LHV(例如焦耳/摩尔)。

[0070] 低热值:低热值被定义为燃料组分燃烧成气相完全氧化产物(即气相 CO_2 和 H_2O 产物)的焓。例如,阳极输入料流中存在的任何 CO_2 不构成阳极输入的燃料含量,因为 CO_2 已完全氧化。对于这一定义,由于阳极燃料电池反应而在阳极中发生的氧化量被定义为作为如上定义的阳极中的电化学反应的一部分的阳极中的 H_2 氧化。

[0071] 要指出,对于阳极输入料流中的唯一燃料是 H_2 的特殊情况,可在阳极中发生的涉及燃料组分的唯一反应是 H_2 转化成 H_2O 。在这种特殊情况中,燃料利用率简化成 $(H_2\text{-rate-in} - H_2\text{-rate-out}) / H_2\text{-rate-in}$ 。在这种情况下, H_2 是唯一的燃料组分,因此 H_2 LHV会从该方程中消去。在更常见的情况下,阳极进料可能含有例如各种量的 CH_4 、 H_2 和CO。由于这些物类通常可以不同量存在于阳极出口中,可能需要如上所述求和以测定燃料利用率。

[0072] 作为对燃料利用率的替代或补充,可以表征燃料电池中的其它反应物的利用率。例如,可以就“ CO_2 利用率”和/或“氧化剂”利用率表征燃料电池的运行。可以以类似方式规定 CO_2 利用率和/或氧化剂利用率的值。

[0073] 燃料剩余率:表征熔融碳酸盐燃料电池中的反应的另一方式是通过基于送往阳极和/或与阳极相关的重整段的所有燃料的低热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢的低热值的比率来定义利用率。这种量被称作燃料剩余率。因此,燃料剩余率可作为 $(LHV(\text{anode_in}) / (LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})))$ 计算,其中 $LHV(\text{anode_in})$ 和 $LHV(\text{anode_out})$ 分别是指阳极入口和出口料流或流中燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或CO)的LHV。在本发明的各种方面中,可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有至少大约1.0,如至少大约1.5,或至少大约2.0,或至少大约2.5,或至少大约3.0,或至少大约4.0的燃料剩余率。另外或者,燃料剩余率可以为大约25.0或更低。

[0074] 要指出,并非阳极输入料流中的所有可重整燃料都可被重整。优选地,进入阳极(和/或进入相关重整段)的输入料流中至少大约90%的可重整燃料在离开阳极之前重整,

如至少大约95%或至少大约98%。在另一些方面中,可重整燃料的重整量可以为大约75%至大约90%,如至少大约80%。

[0075] 对燃料剩余率的上述定义提供了相对于在燃料电池阳极中发电所消耗的燃料量表征在阳极和/或与燃料电池相关的重整段内发生的重整量的一种方法。

[0076] 任选地,可以改变燃料剩余率以说明燃料从阳极输出再循环到阳极输入的情况。当燃料(如 H_2 、CO和/或未重整或部分重整的烃)从阳极输出再循环到阳极输入时,这样的再循环燃料组分不代表可用于其它目的的剩余量的可重整或重整燃料。相反,这样的再循环燃料组分仅指示降低燃料电池中的燃料利用率的意愿。

[0077] 可重整燃料剩余率:计算可重整燃料剩余率是说明该再循环燃料组分的一个选项,其缩窄了剩余燃料的定义,使得在阳极输入料流中仅包括可重整燃料的LHV。本文所用的“可重整燃料剩余率”被定义为送往阳极和/或与阳极相关的重整段的可重整燃料的低热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢的低热值的相对值。在可重整燃料剩余率的定义下,不包括阳极输入中的任何 H_2 或CO的LHV。仍可通过表征进入燃料电池阳极的实际组合物测量可重整燃料的这种LHV,因此不需要区分再循环组分和新鲜组分。尽管一些未重整或部分重整燃料也可再循环,但在大多数方面中再循环到阳极的大部分燃料可相当于重整产物,如 H_2 或CO。以数学方式表达,可重整燃料剩余率(R_{RFS})= LHV_{RF}/LHV_{OH} ,其中 LHV_{RF} 是可重整燃料的低热值(LHV)且 LHV_{OH} 是在阳极中氧化的氢的低热值(LHV)。可通过从阳极入口料流的LHV中减去阳极出口料流的LHV(例如, $LHV(anode_in)-LHV(anode_out)$)来计算在阳极中氧化的氢的LHV。在本发明的各种方面中,可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有至少大约0.25,如至少大约0.5,或至少大约1.0,或至少大约1.5,或至少大约2.0,或至少大约2.5,或至少大约3.0,或至少大约4.0的可重整燃料剩余率。另外或或者,可重整燃料剩余率可以为大约25.0或更低。要指出,基于相对于阳极中的氧化量的送往阳极的可重整燃料量的这一较窄定义可区分具有低燃料利用率的两种类型的燃料电池运行方法。一些燃料电池通过将相当一部分的阳极输出物再循环回阳极输入而实现低燃料利用率。这种再循环能使阳极输入中的任何氢再用作阳极的输入。这可降低重整量,因为即使在单次经过燃料电池时的燃料利用率是低的,至少一部分未用的燃料也可再循环用于稍后的流程。因此,具有多种多样的燃料利用值的燃料电池可具有相同的送往阳极重整段的可重整燃料相对于在阳极反应中氧化的氢气的比率。为了改变送往阳极重整段的可重整燃料相对于阳极中的氧化量的比率,需要识别具有原始含量的不可重整燃料的阳极进料,和/或需要取出阳极输出物中的未用燃料以用于其它用途。

[0078] 可重整氢剩余率:用于表征燃料电池运行的另一选项基于“可重整氢剩余率”。上文定义的可重整燃料剩余率是基于可重整燃料组分的低热值定义的。可重整氢剩余率被定义为送往阳极和/或与阳极相关的重整段的可重整燃料的可重整氢含量相对于由于燃料电池阳极反应而在阳极中反应的氢气的比率。因此,“可重整氢剩余率”可作为($RFC(reformable_anode_in)/(RFC(reformable_anode_in)-RFC(anode_out))$)计算,其中 $RFC(reformable_anode_in)$ 是指阳极入口料流或流中的可重整燃料的可重整氢含量,而 $RFC(anode_out)$ 是指阳极入口和出口料流或流中的燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或CO)的可重整氢含量。 RFC 可以以摩尔/秒、摩尔/小时或类似单位表示。在送往阳极重整段的可重整燃料相对于阳极中的氧化量的大比率下运行燃料电池的方法的一个实例可以是进行过量重整以

平衡燃料电池中的热发生和消耗的方法。将可重整燃料重整以形成 H_2 和 CO 是一个吸热过程。可通过燃料电池中的电流生成对抗这种吸热反应,其也可产生过量热,该过量热(大致)对应于由阳极氧化反应和碳酸盐形成反应生成的热量和以电流形式离开燃料电池的能量之差。阳极氧化反应/碳酸盐形成反应中涉及的每摩尔氢的过量热可大于通过重整生成1摩尔氢而吸收的热。因此,在传统条件下运行的燃料电池可表现出从入口到出口的温升。代替这种类型的传统运行,可以提高在与阳极相关的重整段中重整的燃料量。例如,可以重整额外的燃料以便可通过重整中消耗的热(大致)平衡放热燃料电池反应生成的热,或重整消耗的热甚至可超过燃料氧化生成的过量热,导致跨过燃料电池的温度下降。这可导致相对于电力生成所需的量的显著氢过量。作为一个实例,送入燃料电池的阳极入口或相关重整段的进料可以基本由可重整燃料如基本纯的甲烷进料构成。在使用这种燃料发电的传统运行过程中,可以以大约75%的燃料利用率运行熔融碳酸盐燃料电池。这意味着送往阳极的燃料含量的大约75%(或3/4)用于形成氢气,其随后在阳极中与碳酸根离子反应形成 H_2O 和 CO_2 。在传统运行中,剩余的大约25%的燃料含量可以在燃料电池内重整成 H_2 (或者对于燃料中的任何 CO 或 H_2 而言可以不反应地通过燃料电池),然后在燃料电池外燃烧以形成 H_2O 和 CO_2 以向燃料电池的阴极入口供热。可重整氢剩余率在这种情形下可以为 $4/(4-1)=4/3$ 。

[0079] 电效率:本文所用的术语“电效率”(“EE”)被定义为由燃料电池产生的电动力学除以燃料电池的燃料输入的低热值(“LHV”)率。燃料电池的燃料输入包括送往阳极的燃料以及用于保持燃料电池温度的任何燃料如送往与燃料电池相关的燃烧器的燃料。在本说明书中,由燃料产生的动力可以以LHV(e1)燃料率(fuel rate)描述。

[0080] 电动力学:本文所用的术语“电动力学”或LHV(e1)是由燃料电池中连接阴极与阳极的电路和传输通过燃料电池电解质的碳酸根离子生成的动力。电动力学不包括燃料电池上游或下游的设备产生或消耗的动力。例如,由燃料电池排气料流中的热产生的电不被视为电动力学的一部分。类似地,由燃料电池上游的燃气轮机或其它设备生成的动力不是生成的电动力学的一部分。“电动力学”不考虑燃料电池运行过程中消耗的电力或由直流电转化成交流电引起的任何损失。换言之,不从燃料电池产生的直流电力中减去用于供应燃料电池运行或以其它方式运行燃料电池的电力。本文所用的功率密度是电流密度乘以电压。本文所用的总燃料电池功率是功率密度乘以燃料电池面积。

[0081] 燃料输入:本文所用的术语“阳极燃料输入”,被称作LHV(anode_in),是阳极入口料流内的燃料量。术语“燃料输入”,被称作LHV(in),是送往燃料电池的燃料总量,包括阳极入口料流内的燃料量和用于保持燃料电池温度的燃料量。基于本文提供的可重整燃料的定义,燃料可包括可重整和不可重整的燃料。燃料输入不同于燃料利用率。

[0082] 总燃料电池效率:本文所用的术语“总燃料电池效率”(“TFCE”)被定义为:由燃料电池生成的电动力学加上由燃料电池生成的合成气的LHV的速率(rate of LHV),除以阳极的燃料输入的LHV的速率。换言之, $TFCE = (LHV(e1) + LHV(sg_net)) / LHV(anode_in)$,其中LHV(anode_in)是指送往阳极的燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或 CO)的LHV的速率,且LHV(sg_net)是指在阳极中产生合成气(H_2 、 CO)的速率(rate),其是送往阳极的合成气输入与阳极的合成气输出之差。LHV(e1)描述燃料电池的电动力学生成。总燃料电池效率不包括由燃料电池生成的热,其用于燃料电池外部的有益利用。在运行中,由燃料电池生成的热可能被下游设备有益利用。例如,该热可用于生成额外的电力或用于加热水。当在本申请中使用该术语

时,在燃料电池外实施的这些用途不是总燃料电池效率的一部分。总燃料电池效率仅针对燃料电池运行,并且不包括燃料电池上游或下游的动力生成或消耗。

[0083] 化学效率:本文所用的术语“化学效率”被定义燃料电池的阳极排气中的 H_2 和 CO 的低热值或LHV (sg out)除以燃料输入或LHV (in)。

[0084] 电效率和总系统效率都不考虑上游或下游工艺的效率。例如,可以有利地使用涡轮机排气作为燃料电池阴极的 CO_2 源。在这种布置中,涡轮机的效率不被视为电效率或总燃料电池效率计算的一部分。类似地,来自燃料电池的输出物可作为输入物再循环到燃料电池。当以单程模式计算电效率或总燃料电池效率时不考虑再循环回路。

[0085] 生成的合成气:本文所用的术语“生成的合成气”是送往阳极的合成气输入与阳极的合成气输出之差。合成气可以至少部分用作阳极的输入或燃料。例如,系统可包括阳极再循环回路,其将来自阳极排气的合成气送回阳极入口,在此对其补充天然气或其它合适的燃料。生成的合成气 $LHV (sg \text{ net}) = (LHV (sg \text{ out}) - LHV (sg \text{ in}))$,其中 $LHV (sg \text{ in})$ 和 $LHV (sg \text{ out})$ 分别是指阳极入口中的合成气的LHV和阳极出口料流或流中的合成气的LHV。要指出,通过阳极内的重整反应生成的至少一部分合成气通常可以在阳极中用于发电。用于发电的氢气不包括在“生成的合成气”的定义中,因为其不离开阳极。本文所用的术语“合成气比率”是生成的净合成气的LHV除以阳极的燃料输入的LHV或 $LHV (sg \text{ net}) / LHV (anode \text{ in})$ 。可以使用合成气和燃料的摩尔流速代替LHV以表示摩尔基合成气比率和摩尔基生成的合成气。

[0086] 汽碳比 (S/C):本文所用的汽碳比 (S/C) 是料流中的蒸汽与料流中的可重整碳的摩尔比。 CO 和 CO_2 形式的碳不计为这一定义中的可重整碳。可以在该系统中的不同点测量和/或控制汽碳比。例如,可以控制阳极入口料流的组成以实现适合阳极中的重整的S/C。可作为 H_2O 的摩尔流速除以(燃料的摩尔流速乘以燃料中的碳原子数(例如甲烷为1)的乘积)而给出S/C。因此, $S/C = f_{H_2O} / (f_{CH_4} \times \#C)$,其中 f_{H_2O} 是水的摩尔流速,其中 f_{CH_4} 是甲烷(或其它燃料)的摩尔流速且 $\#C$ 是燃料中的碳数。

[0087] EGR比:本发明的各方面可以使用与燃料电池协作的涡轮机。综合燃料电池和涡轮机系统可包括排气再循环(“EGR”)。在EGR系统中,可以将涡轮机生成的至少一部分排气送往热回收发生器。可以将另一部分排气送往燃料电池。EGR比描述了送往燃料电池的排气量vs送往燃料电池或热回收发生器的总排气。本文所用的“EGR比”是排气的燃料电池相关部分的流速除以燃料电池相关部分和送往热回收发生器的回收相关部分的总流速。

[0088] 在本发明的各种方面中,熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)可用于促进从含 CO_2 料流中分离 CO_2 ,同时也生成额外的电力。 CO_2 分离可以利用与燃烧基发电机(其可以向燃料电池的阴极部分提供至少一部分输入进料)的协同作用进一步增强。

[0089] 燃料电池和燃料电池部件:在这一论述中,燃料电池可相当于单电池,其中阳极和阴极被电解质隔开。阳极和阴极可接收输入气流以促进各自的阳极和阴极反应,以将电荷传输通过电解质和生成电力。燃料电池堆可代表集成单元中的多个电池。尽管燃料电池堆可包括多个燃料电池,但燃料电池通常可并联连接并可(大致)表现得像它们集体代表尺寸更大的单燃料电池。当向燃料电池堆的阳极或阴极输送输入流时,该燃料堆可包括用于在该堆中的各电池之间分配输入流的流动通道和用于合并来自各电池的输料流的流动通道。在这一论述中,燃料电池阵列可用于表示串联、并联或以任何其它方便的方式(例如串

联和并联的组合)布置的多个燃料电池(如多个燃料电池堆)。燃料电池阵列可包括燃料电池和/或燃料电池堆的一个或多个段,其中来自第一段的阳极/阴极输出可充当第二段的阳极/阴极输入。要指出,燃料电池阵列中的阳极不必以与该阵列中的阴极相同的方式连接。为方便起见,进入燃料电池阵列的第一阳极段的输入可以被称作该阵列的阳极输入,且进入燃料电池阵列的第一阴极段的输入可以被称作该阵列的阴极输入。类似地,最后阳极/阴极段的输出可以被称作该阵列的阳极/阴极输出。

[0090] 应该理解的是,在本文中提到使用燃料电池通常是指由单燃料电池构成的“燃料电池堆”,更通常是指使用流体连通的一个或多个燃料电池堆。通常可以将单独的燃料电池元件(板)一起“堆叠”在被称作“燃料电池堆”的矩形阵列中。这种燃料电池堆可通常获取进料流并将反应物分配在所有单燃料电池元件之间,然后从各元件收集产物。当被视为一个单元时,燃料电池堆在运行中可以被当作一个整体,尽管由许多(通常数十或数百)单燃料电池元件构成。这些单燃料电池元件通常可具有类似电压(因为反应物和产物浓度类似),当这些元件串联电连接时,总功率输出可来自所有电池元件中的所有电流的总和。电池堆也可以串联布置以产生高电压。并联布置可提升电流。如果可提供足够大体积的燃料电池堆以加工给定排气料流,则本文描述的系统和方法可以与单个熔融碳酸盐燃料电池堆一起使用。在本发明的另一些方面中,由于多种原因可能合意或需要的是多个燃料电池堆。

[0091] 对本发明而言,除非另行规定,术语“燃料电池”应被理解为也是指和/或被定义为包括涉及具有单输入和输出的由一个或多个单燃料电池元件的组构成的燃料电池堆,正如燃料电池在实践中的通常使用方式。类似地,除非另行规定,术语燃料电池(复数)应被理解为也是指和/或被定义为包括多个独立的燃料电池堆。换言之,除非特别说明,本文内的所有提及可互换地是指燃料电池堆作为“燃料电池”运行。例如,商业规模的燃烧发电机(combustion generator)生成的排气体积可能太大以致无法通过常规尺寸的燃料电池(即单电池堆)加工。为了加工整个排气,可以并联布置多个燃料电池(即两个或更多个独立的燃料电池或燃料电池堆),以使各燃料电池可加工(大致)相等部分的燃烧排气。尽管可以使用多个燃料电池,但考虑到其(大致)相等部分的燃烧排气,各燃料电池通常可以大致类似的方式运行。

[0092] “内部重整”和“外部重整”:燃料电池或燃料电池堆可包括一个或多个内部重整段。本文所用的术语“内部重整”是指在燃料电池、燃料电池堆的主体内或以其它方式在燃料电池组件内发生的燃料重整。通常与燃料电池联合使用的外部重整在位于燃料电池堆外部的独立设备件中进行。换言之,外部重整器的主体不与燃料电池或燃料电池堆的主体直接物理接触。在典型的布置中,可以将来自外部重整器的输出送入燃料电池的阳极入口。除非特别另行说明,本申请内描述的重整是内部重整。

[0093] 内部重整可以在燃料电池阳极内进行。另外或或者,内部重整可以在集成在燃料电池组件内的内部重整元件内进行。集成的重整元件可位于燃料电池堆内的燃料电池元件之间。换言之,电池堆中的板之一可以是重整段而非燃料电池元件。一方面,燃料电池堆内的流动布置将燃料导向内部重整元件,然后导入燃料电池的阳极部分。因此,从流动角度看,内部重整元件和燃料电池元件可串联布置在燃料电池堆内。本文所用的术语“阳极重整”是在阳极内发生的燃料重整。本文所用的术语“内部重整”是在集成的重整元件内而非在阳极段中发生重整。

[0094] 在一些方面中,在燃料电池组件内的重整段可以被认为是与燃料电池组件中的阳极相关。在另一些方面中,对于可与阳极相关(如与多个阳极相关)的燃料电池堆中的重整段,可提供将来自重整段的输出流送入至少一个阳极的流动路径。这可相当于具有燃料电池板的初始段,该段不与电解质接触而是仅充当重整催化剂。相关重整段的另一选项可以是具有单独的集成重整段作为燃料电池堆中的元件之一,其中可以将来自集成重整段的输出送回燃料电池堆中的一个或多个燃料电池的输入侧。

[0095] 从热集成角度看,燃料电池堆中的特征高度可以是单独燃料电池堆元件的高度。要指出,独立的重整段和/或独立的吸热反应段在该堆中可具有与燃料电池不同的高度。在这种情况下,可以使用燃料电池元件的高度作为特征高度。在一些方面中,集成的吸热反应段可以被定义为与一个或多个燃料电池热集成的段,使得该集成的吸热反应段可利用来自燃料电池的热作为吸热反应的热源。这种集成的吸热反应段可以被定义为位于与向该集成段供热的任何燃料电池相距小于一个堆元件高度的5倍处。例如,集成的吸热反应段(如重整段)可以与热集成的任何燃料电池相距小于一个堆元件高度的5倍处,如小于一个堆元件高度的3倍。在这一论述中,代表燃料电池元件的相邻堆元件的集成重整段和/或集成吸热反应段可以被定义为与相邻燃料电池元件相距大约一个堆元件高度或更少。

[0096] 在一些方面中,与燃料电池元件热集成的独立重整段可相当于与燃料电池元件相关的重整段。在这样的方面中,集成的燃料电池元件可以向相关重整段提供至少一部分热,且相关重整段可以将至少一部分重整段输出作为燃料料流供往集成的燃料电池。在另一些方面中,独立重整段可以与燃料电池集成以传热,但不与燃料电池相关。在这种类型的情况中,独立重整段可以接收来自燃料电池的热,但可以决定不使用重整段的输出作为燃料电池的输入。相反,可以决定将这种重整段的输出用于另一目的,如将该输出直接添加到阳极排气料流中,和/或形成来自燃料电池组件的单独输出料流。

[0097] 更通常,可使用燃料电池堆中的单独堆元件进行可利用集成的燃料电池堆元件提供的废热的任何方便类型的吸热反应。代替适用于对烃燃料料流进行重整反应的板,单独堆元件可具有适用于催化另一类型吸热反应的板。可在燃料电池堆中使用歧管或入口导管的其它布置向各堆元件提供适当的输入流。另外或或者,可使用类似的歧管或出口导管的其它布置从各堆元件中取出输出流。任选地,可以从燃料电池堆中取出来自堆中吸热反应段的输出流而不使该输出流经过燃料电池阳极。在这样的任选方面中,放热反应的产物可因此在不经过燃料电池阳极的情况下离开燃料电池堆。可以在燃料电池堆中的堆元件中进行的其它类型的吸热反应的实例可包括但不限于乙醇脱水形成乙烯,和乙烷裂化。

[0098] 再循环:如本文定义,一部分燃料电池输出(如阳极排气或从阳极排气中分离或取出的料流)再循环到燃料电池入口,这可相当于直接或间接再循环料流。料流直接再循环到燃料电池入口被定义为不经过中间过程的料流再循环,而间接再循环涉及使料流经过一个或多个中间过程后的再循环。例如,如果阳极排气在再循环之前经过CO₂分离段,则这被视为阳极排气的间接再循环。如果将阳极排气的一部分,如从阳极排气中取出的H₂料流送入用于将煤转化成适合引入燃料电池的燃料的气化器中,这也被视为间接再循环。

[0099] 阳极输入和输出

[0100] 在本发明的各种方面中,可以向MCFC阵列供入在阳极入口接收的燃料,其包含例如氢气和烃如甲烷(或可能含有不同于C和H的杂原子的烃质或类烃化合物)。送入阳极的大

部分甲烷(或其它烃质或类烃化合物)通常是新鲜甲烷。在本说明书中,新鲜燃料如新鲜甲烷是指不是从另一燃料电池工艺再循环而来的燃料。例如,从阳极出口料流再循环到阳极入口的甲烷不可被视为“新鲜”甲烷,而是可以被描述为再生甲烷。所用燃料源可以与其它部件如涡轮机分享,涡轮机使用一部分燃料源向阴极输入提供含CO₂料流。该燃料源输入可包含与该燃料成一定比例的水,所述比例适于在重整段中重整烃(或类烃)化合物生成氢气。例如,如果甲烷是用于重整以生成H₂的燃料输入,则水与燃料的摩尔比可以为大约1比1至大约10比1,如至少大约2比1.4比1或更大的比率对外部重整是典型的,但更低的值可能对内部重整是典型的。在H₂作为燃料源的一部分的程度上,在一些任选方面中,在燃料中可能不需要额外的水,因为阳极处的H₂氧化可倾向于产生可用于重整燃料的H₂O。燃料源还可任选含有该燃料源附带的组分(例如,天然气进料可含有一些含量的CO₂作为附加组分)。例如,天然气进料可含有CO₂、N₂和/或其它惰性(稀有)气体作为附加组分。任选地,在一些方面中,燃料源还可含有CO,如来自阳极排气的再循环部分的CO。进入燃料电池组件的燃料中的CO的附加或替代的可能来源可以是由进入燃料电池组件之前对燃料进行的烃燃料蒸汽重整生成的CO。

[0101] 更通常,各种类型的燃料料流可能适合用作熔融碳酸盐燃料电池的阳极的输入料流。一些燃料料流可相当于含有烃和/或类烃化合物的料流,类烃化合物还可包括不同于C和H的杂原子。在这一论述中,除非另行规定,提到用于MCFC阳极的含烃燃料料流被定义为包括含有这样的类烃化合物的燃料料流。烃(包括类烃)燃料料流的实例包括天然气、含C1-C4碳化合物(如甲烷或乙烷)的料流和含有更重的C5+烃(包括类烃化合物)的料流以及它们的组合。用于阳极输入的可能的燃料料流的另一些附加或替代的实例可包括生物气类型的料流,如由有机材料的天然(生物)分解产生的甲烷。

[0102] 在一些方面中,熔融碳酸盐燃料电池可用于加工由于存在稀释剂化合物而具有低能量含量的输入燃料料流,如天然气和/或烃料流。例如,甲烷和/或天然气的一些来源是可包括显著量的CO₂或其它惰性分子的来源,其它惰性分子例如为氮、氩或氦。由于存在提高量的CO₂和/或惰性物,可降低基于该来源的燃料料流的能量含量。低能量含量的燃料用于燃烧反应(如用于为燃烧供能的涡轮机供能)可造成困难。但是,熔融碳酸盐燃料电池可基于低能量含量的燃料源发电并对燃料电池的效率具有降低的或最小的影响。附加气体体积的存在可需要附加的热将燃料温度升至用于重整和/或阳极反应的温度。另外,由于燃料电池阳极内的水煤气变换反应的平衡性质,附加CO₂的存在可影响阳极输出中存在的H₂和CO的相对量。但是,另外,惰性化合物对重整和阳极反应可只具有极小的直接影响。熔融碳酸盐燃料电池的燃料料流中CO₂和/或惰性化合物(当存在时)的量可以为至少大约1体积%,如至少大约2体积%,或至少大约5体积%,或至少大约10体积%,或至少大约15体积%,或至少大约20体积%,或至少大约25体积%,或至少大约30体积%,或至少大约35体积%,或至少大约40体积%,或至少大约45体积%,或至少大约50体积%,或至少大约75体积%。另外或或者,熔融碳酸盐燃料电池的燃料料流中CO₂和/或惰性化合物的量可以为大约90体积%或更低,如大约75体积%或更低,或大约60体积%或更低,或大约50体积%或更低,或大约40体积%或更低,或大约35体积%或更低。

[0103] 阳极输入料流的可能来源的另一些实例可相当于炼油和/或其它工业工艺的输出料流。例如,炼焦是在许多炼油厂中用于将重质化合物转化成较低沸程的常见工艺。炼焦通

常产生含有在室温下为气体的多种化合物(包括CO和各种C1-C4烃)的废气。这种废气可用作阳极输入料流的至少一部分。另外或或者,另一些炼油厂废气料流可适合包含在阳极输入料流中,如在裂化或其它炼油厂工艺过程中生成的轻馏分(C1-C4)。另外或或者,另一些合适的炼油厂料流可包括含CO或CO₂的炼油厂料流,其还含有H₂和/或可重整燃料化合物。

[0104] 另外或或者,阳极输入的另一一些可能的来源可包括具有提高的水含量的料流。例如,来自乙醇厂(或另一类型的发酵工艺)的乙醇输出料流在最终蒸馏之前可包括相当一部分的H₂O。这样的H₂O可通常对燃料电池的运行仅可造成极小的影响。因此,醇(或其它发酵产物)和水的发酵混合物可用作阳极输入料流的至少一部分。

[0105] 生物气或沼气是阳极输入的另一附加或替代的可能来源。生物气可能主要包含甲烷和CO₂并通常通过有机物的分解或消化产生。厌氧菌可用于消化有机物并产生生物气。可以在用作阳极输入之前从生物气中除去杂质,如含硫化合物。

[0106] 来自MCFC阳极的输出料流可包括H₂O、CO₂、CO和H₂。任选地,该阳极输出料流还可具有进料中的未反应燃料(如H₂或CH₄)或惰性化合物作为附加输出组分。代替使用这种输出料流作为向重整反应供热的燃料源或作为用于加热电池的燃烧燃料,可以对阳极输出料流进行一次或多次分离以将CO₂与具有作为另一工艺的输入的潜在价值的组分(如H₂或CO)分离。H₂和/或CO可用作用于化学合成的合成气、用作用于化学反应的氢源和/或用作具有降低的温室气体排放的燃料。

[0107] 在各种方面中,来自阳极的输出料流的组成可受若干因素影响。可影响阳极输出组成的因素可包括送入阳极的输入料流的组成、由燃料电池生成的电流量和/或阳极出口的温度。由于水煤气变换反应的平衡性质,阳极出口的温度是有关联的。在典型阳极中,形成阳极壁的板中的至少一个可适用于催化水煤气变换反应。因此,如果a)阳极输入料流的组成已知,b)阳极输入料流中的可重整燃料的重整程度已知,和c)从阴极传送到阳极的碳酸根的量(对应于生成的电流)已知,则可基于水煤气变换反应的平衡常数确定阳极输出的组成。

$$[0108] \quad K_{eq} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

[0109] 在上述方程中,K_{eq}是该反应在给定温度和压力下的平衡常数,且[X]是组分X的分压。基于水煤气变换反应,可以指出,阳极输入中提高的CO₂浓度可倾向于导致额外的CO形成(以H₂为代价),而提高的H₂O浓度可倾向于导致额外的H₂形成(以CO为代价)。

[0110] 为了测定阳极输出的组成,可以使用阳极输入的组成作为起点。然后可以改变这种组成以反映可在阳极内发生的任何可重整燃料的重整程度。这种重整可降低阳极输入的烃含量,变换成增加的氢气和CO₂。接着,基于生成的电流,可以降低阳极输入中的H₂量,变换成额外的H₂O和CO₂。然后可以基于水煤气变换反应的平衡常数调节该组成以测定H₂、CO、CO₂和H₂O的出口浓度。

[0111] 表1显示对于典型类型的燃料在不同燃料利用率下的阳极排气组成。阳极排气组成可反映阳极重整反应、水煤气变换反应和阳极氧化反应的综合结果。通过假设阳极输入组成具有大约2比1的汽(H₂O)/碳(可重整燃料)比,计算表1中的输出组成值。假设该可重整燃料是甲烷,假设其100%重整成氢气。假设阳极输入中的初始CO₂和H₂浓度可忽略不计,而输入N₂浓度为大约0.5%。如该表中所示使燃料利用率U_f(如本文中定义)从大约35%到大约70%改变。为了测定平衡常数的准确值,假设燃料电池阳极的出口温度为大约650℃。

[0112] 表1-阳极排气组成

[0113]

Uf	%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%
阳极排气组成									
H ₂ O	%, 湿	32.5%	34.1%	35.5%	36.7%	37.8%	38.9%	39.8%	40.5%
CO ₂	%, 湿	26.7%	29.4%	32.0%	34.5%	36.9%	39.3%	41.5%	43.8%
H ₂	%, 湿	29.4%	26.0%	22.9%	20.0%	17.3%	14.8%	12.5%	10.4%
CO	%, 湿	10.8%	10.0%	9.2%	8.4%	7.5%	6.7%	5.8%	4.9%
N ₂	%, 湿	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
CO ₂	%, 干	39.6%	44.6%	49.6%	54.5%	59.4%	64.2%	69.0%	73.7%
H ₂	%, 干	43.6%	39.4%	35.4%	31.5%	27.8%	24.2%	20.7%	17.5%
CO	%, 干	16.1%	15.2%	14.3%	13.2%	12.1%	10.9%	9.7%	8.2%
N ₂	%, 干	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
H ₂ /CO		2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.1
(H ₂ -CO ₂)/ (CO+CO ₂)		0.07	-0.09	-0.22	-0.34	-0.44	-0.53	-0.61	-0.69

[0114] 表1显示在一组特定的条件和阳极输入组成下的阳极输出组成。更通常,在各种方面中,阳极输出可包括大约10体积%至大约50体积%H₂O。H₂O的量可在很大程度上变化,因为阳极中的H₂O可由阳极氧化反应产生。如果将超过重整所需量的过量H₂O引入阳极,则除了由于燃料重整和水煤气变换反应消耗(或生成)的H₂O之外,该过量H₂O可通常大多未反应地通过。阳极输出中的CO₂浓度也可宽范围地变化,如大约20体积%至大约50体积%CO₂。生成的电流以及阳极输入流中的CO₂量都可影响CO₂量。另外或或者,根据阳极中的燃料利用率,阳极输出中的H₂量可以为大约10体积%H₂至大约50体积%H₂。在阳极输出中,CO量可以为大约5体积%至大约20体积%。要指出,对于给定燃料电池,阳极输出中的相对于H₂量的CO量可部分取决于在燃料电池中存在的温度和压力下的水煤气变换反应的平衡常数。另外或或者,阳极输出还可包括5体积%或更少的多种其它组分,如N₂、CH₄(或其它未反应的含碳燃料)和/或其它组分。

[0115] 任选地,如果需要,可在阳极输出后包括一个或多个水煤气变换反应段以将阳极输出中的CO和H₂O转化成CO₂和H₂。可以例如通过在较低温度下使用水煤气变换反应器将阳极输出中存在的H₂O和CO转化成H₂和CO₂来提高阳极输出中存在的H₂量。或者,可以提高温度并可以逆转水煤气变换反应,以由H₂和CO₂产生更多CO和H₂O。水是在阳极处发生的反应的预期输出,因此阳极输出可通常具有与阳极输出中存在的CO量相比过量的H₂O。或者,可以在阳极出口后但在水煤气变换反应前将H₂O添加到料流中。由于在重整过程中的不完全碳转化和/或由于在重整条件或在阳极反应过程中存在的条件下H₂O、CO、H₂和CO₂之间的平衡反应平衡(即水煤气变换平衡),在阳极输出中可存在CO。水煤气变换反应器可以在以CO和H₂O为代价进一步朝形成CO₂和H₂的方向驱动该平衡的条件下运行。较高温度可有利于形成CO和H₂O。因此,运行水煤气变换反应器的一个选项可以是在合适的温度,例如大约190℃至大约210℃下使阳极输出料流暴露在合适的催化剂,如包括铁氧化物、氧化锌、铜/氧化锌等的催化剂下。水煤气变换反应器任选可包括用于降低阳极输出料流中的CO浓度的两个段,其中

第一较高温度段在至少大约300℃至大约375℃的温度下运行,第二较低温度段在大约225℃或更低,如大约180℃至大约210℃的温度下运行。除了提高阳极输出中存在的H₂量外,另外或或者,水煤气变换反应可以以CO为代价提高CO₂量。这可以将难除去的一氧化碳(CO)换成二氧化碳,二氧化碳可更容易地通过冷凝(例如低温脱除)、化学反应(如胺脱除)和/或其它CO₂脱除法除去。另外或或者,可能希望提高阳极排气中存在的CO含量以实现所需H₂/CO比。

[0116] 在经过任选水煤气变换反应段后,可以使阳极输出经过一个或多个分离段以从阳极输出料流中除去水和/或CO₂。例如,可通过独立或组合地使用一种或多种方法对阳极输出进行CO₂分离来形成一个或多个CO₂输出料流。这些方法可用于生成具有90体积%或更高,如至少95%体积%CO₂或至少98体积%CO₂的CO₂含量的CO₂输出料流。这些方法可回收阳极输出的CO₂含量的大约至少70%,如阳极输出的CO₂含量的至少大约80%,或至少大约90%。或者,在一些方面中可能希望回收阳极输出料流内的仅一部分CO₂,回收的CO₂部分为阳极输出中的CO₂的大约33%至大约90%,如至少大约40%,或至少大约50%。例如,可能希望使一些CO₂留在阳极输出料流中以在随后的水煤气变换段中实现所需组成。合适的分离方法可包括使用物理溶剂(例如,Selexol™或Rectisol™);胺或其它碱(例如,MEA或MDEA);制冷(例如,深冷分离);变压吸附;真空变压吸附;和它们的组合。深冷CO₂分离器可以是合适的分离器的一个实例。随着将阳极输出冷却,阳极输出中的大部分水可作为冷凝(液)相分离出。贫水阳极输出料流的进一步冷却和/或加压可随后分离高纯CO₂,因为阳极输出料流中的其它剩余组分(如H₂、N₂、CH₄)不容易形成冷凝相。根据运行条件,深冷CO₂分离器可回收料流中存在的CO₂的大约33%至大约90%。

[0117] 从阳极排气中除水以形成一个或多个水输出料流也是有益的,无论这是在进行CO₂分离之前、之中还是之后。阳极输出中的水量可随所选运行条件而变。例如,在阳极入口建立的汽/碳比可影响阳极排气中的水含量,高汽/碳比通常导致大量的水,其可以未反应地通过阳极和/或仅由于阳极中的水煤气变换平衡而反应。根据该方面,阳极排气中的水含量可相当于阳极排气中的体积的多达大约30%或更大。另外或或者,水含量可以为阳极排气的体积的大约80%或更小。尽管可通过压缩和/或冷却及随之冷凝除去这样的水,但该水的脱除可能需要额外的压缩机功率和/或热交换表面积和过量的冷却水。除去一部分这种过量水的一种有益方式可基于使用吸附剂床,其可从湿阳极流出物中捕获水分,然后可使用干燥的阳极进料气“再生”,以向阳极进料提供额外的水。HVAC-型(加热、通风和空气调节)吸附轮设计是适用的,因为阳极排气和入口可在压力上类似,且从一个料流到另一料流的轻微泄漏可对整个工艺的影响极小。在使用深冷法进行CO₂脱除的实施方案中,在CO₂脱除之前或之中除水可能是合意的,包括通过三乙二醇(TEG)系统和/或干燥剂除水。相反,如果使用胺洗除去CO₂,则可以在CO₂脱除段下游从阳极排气中除水。

[0118] 代替或除了CO₂输出料流和/或水输出料流外,阳极输出还可用于形成一个或多个含有所需化学或燃料产物的产物料流。这样的—个或多个产物料流可相当于合成气料流、氢气料流或合成气产物和氢气产物料流。例如,可形成含有至少大约70体积%H₂,如至少大约90体积%H₂或至少大约95体积%H₂的氢气产物料流。另外或或者,可形成含有总共至少大约70体积%的H₂和CO,如至少大约90体积%的H₂和CO的合成气料流。所述一个或多个产物料流可具有相当于阳极输出中的总H₂和CO气体体积的至少大约75%,如总H₂和CO气体体积的

至少大约85%或至少大约90%的气体体积。要指出,基于利用水煤气变换反应段在产物之间进行转化,产物料流中 H_2 和CO的相对量可能不同于阳极输出中的 H_2 /CO比。

[0119] 在一些方面中,可能希望除去或分离阳极输出中存在的一部分 H_2 。例如,在一些方面中阳极排气中的 H_2 /CO比可以为至少大约3.0:1。相反,利用合成气的工艺,如费托合成可以以不同比率,如接近2:1的比率消耗 H_2 和CO。一个备选方案可以是利用水煤气变换反应改变阳极输出的含量以具有更接近所需合成气组成的 H_2 /CO比。另一备选方案可以是利用膜分离除去阳极输出中存在的一部分 H_2 以实现所需 H_2 /CO比,或使用膜分离和水煤气变换反应的组合。利用膜分离除去阳极输出中的仅一部分 H_2 的一个优点在于可以在相对温和条件下进行所需分离。由于一个目标可以是产生仍具有显著 H_2 含量的渗余物,可通过膜分离生成高纯氢的渗透物而不需要苛刻的条件。例如,不是在膜渗透物侧上具有大约100kPa或更低(如环境压力)的压力,而是渗透物侧可以在比环境压力高的压力下,同时仍具有足以进行膜分离的驱动力。另外或或者,可以使用吹扫气体如甲烷提供膜分离的驱动力。这可降低 H_2 渗透物料流的纯度,但取决于该渗透物料流的所需用途,可能是有利的。

[0120] 在本发明的各种方面中,至少一部分阳极排气料流(优选在分离 CO_2 和/或 H_2O 后)可用作燃料电池和相关重整段外的工艺的进料。在各种方面中,阳极排气可具有大约1.5:1至大约10:1,如至少大约3.0:1,或至少大约4.0:1,或至少大约5.0:1的 H_2 /CO比。可以由阳极排气生成或取出合成气料流。阳极排气,任选在分离 CO_2 和/或 H_2O 之后和任选在进行水煤气变换反应和/或膜分离以除去过量氢气之后,可相当于含有相当一部分 H_2 和/或CO的料流。对于具有相对低CO含量的料流,如 H_2 /CO比为至少大约3:1的料流,该阳极排气可适合用作 H_2 进料。可获益于 H_2 进料的工艺的实例可包括,但不限于,炼油厂工艺、氨合成装置或(不同)发电系统中的涡轮机、或其组合。根据应用,更低的 CO_2 含量可能是合意的。对于具有小于大约2.2比1和大于大约1.9比1的 H_2 /CO比的料流,该料流适合用作合成气进料。可获益于合成气进料的工艺的实例可包括,但不限于,气至液装置(如使用借助非变换催化剂的费托法的装置)和/或甲醇合成装置。用作外部工艺的进料的阳极排气的量可以是任何方便的量。任选地,当使用一部分阳极排气作为外部工艺的进料时,第二部分的阳极排气可再循环到阳极输入和/或再循环到燃烧供能发电机的燃烧区。

[0121] 用于不同类型的费托合成工艺的输入料流可提供适合由阳极输出生成的不同类型的产物料流的实例。对于使用变换催化剂,如铁基催化剂的费托合成反应系统,该反应系统的所需输入料流除 H_2 和CO外还可包括 CO_2 。如果在输入料流中不存在足量的 CO_2 ,具有水煤气变换活性的费托催化剂可消耗CO以生成额外的 CO_2 ,导致可能CO不足的合成气。为了将这种费托工艺与MCFC燃料电池集成,可以运行阳极输出的分离段以保持合成气产物中的所需 CO_2 (和任选 H_2O)量。相反,对基于非变换催化剂的费托催化剂,产物料流中存在的任何 CO_2 可充当费托反应系统中的惰性组分。

[0122] 在用吹扫气体,如甲烷吹扫气体吹扫膜的方面中,甲烷吹扫气体可相当于用作阳极燃料或用于不同的低压工艺,如锅炉、炉、燃气轮机或其它燃料消耗装置的甲烷料流。在这一方面中,低水平 CO_2 渗透过膜可具有极小后果。可渗透过膜的这种 CO_2 对阳极内的反应具有极小影响,并且这种 CO_2 可保留在阳极产物中。因此,由于渗透而跨膜损失的 CO_2 (如果有的话)不需要再传送通过MCFC电解质。这可以显著降低对透氢膜的分离选择性要求。这可允许例如使用具有较低选择性的较高渗透性膜,其可使使用较低压力和/或降低的膜表面积成

为可能。在本发明的这一方面中,吹扫气体的体积可以为阳极排气中的氢气体积的大倍数,这能使渗透物侧上的有效氢浓度保持接近0。由此分离的氢气可并入涡轮机的进料甲烷中,在此其可以如上所述增强涡轮机燃烧特征。

[0123] 要指出,在阳极中生成的过量 H_2 可代表已分离出温室气体的燃料。阳极输出中的任何 CO_2 可容易地从阳极输出中分离,如通过使用胺洗、深冷 CO_2 分离器和/或变压或真空变压吸附法。阳极输出的几种组分(H_2 、 CO 、 CH_4)不容易除去,而 CO_2 和 H_2O 可通常容易除去。根据该实施方案,可以分离出阳极输出中的 CO_2 的至少大约90体积%,形成相对高纯的 CO_2 输出料流。因此,可以有效分离出在阳极中生成的任何 CO_2 以形成高纯 CO_2 输出料流。在分离后,阳极输出的剩余部分可主要相当于具有化学和/或燃料价值的组分以及降低量的 CO_2 和/或 H_2O 。由于由原始燃料(在重整前)生成的相当一部分 CO_2 可已被分离出,所以可以降低由剩余部分的阳极输出的随后燃烧生成的 CO_2 量。特别地,在剩余部分的阳极输出中的燃料是 H_2 的程度上,通常不能由这种燃料的燃烧形成额外的温室气体。

[0124] 可以对阳极排气施以各种气体加工选择,包括水煤气变换和各组分的互相分离。两种一般的阳极加工方案显示在图1和2中。

[0125] 图1示意性显示与化学合成工艺联合运行熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池阵列的反应系统的一个实例。在图1中,向与燃料电池120(如作为燃料电池阵列中的燃料电池堆的一部分的燃料电池)的阳极127相关的一个或多个重整段110提供燃料料流105。与燃料电池120相关的重整段110可以在燃料电池组件内。在一些任选方面中,也可以使用外部重整段(未显示)在将输入料流送入燃料电池组件之前重整输入料流中的一部分可重整燃料。燃料料流105可优选包括可重整燃料,如甲烷、其它烃和/或其它类烃化合物,如含有碳-氢键的有机化合物。燃料料流105还可任选含有 H_2 和/或 CO ,如由任选的阳极再循环料流185提供的 H_2 和/或 CO 。要指出,阳极再循环料流185是任选的,并且在许多方面中没有直接或通过与燃料料流105或重整燃料料流115结合而间接从阳极排气125回到阳极127的再循环料流。在重整后,可以将重整燃料料流115送入燃料电池120的阳极127。也可以将含 CO_2 和 O_2 的料流119送入阴极129。来自燃料电池的阴极部分129的碳酸根离子流 $122CO_3^{2-}$ 可提供阳极燃料电池反应所需的其余反应物。基于阳极127中的反应,所得阳极排气125可包括 H_2O 、 CO_2 、相当于不完全反应的燃料的一种或多种组分(H_2 、 CO 、 CH_4 或与可重整燃料对应的其它组分)和任选一种或多种额外非反应性组分,如 N_2 和/或其它污染物,其是燃料料流105的一部分。然后可以将阳极排气125送入一个或多个分离段。例如, CO_2 脱除段140可相当于深冷 CO_2 脱除系统、用于除去酸性气体如 CO_2 的胺洗段或用于从阳极排气中分离 CO_2 输出料流143的另一合适类型的 CO_2 分离段。任选地,阳极排气可首先经过水煤气变换反应器130以将阳极排气中存在的任何 CO (与一些 H_2O 一起)转化成任选水煤气变换的阳极排气135中的 CO_2 和 H_2 。根据 CO_2 脱除段的性质,水冷凝或脱除段150可能是合意的以从阳极排气中除去水输出料流153。尽管在图1中显示的是在 CO_2 分离段140之后,但其可任选位于 CO_2 分离段140之前。另外,可以使用用于分离 H_2 的任选膜分离段160生成 H_2 的高纯渗透物料流163。所得渗透物料流166可随后用作化学合成工艺的进料。另外或或者,料流166可以在第二水煤气变换反应器131中变换以将 H_2 、 CO 和 CO_2 含量调节至不同比率,以产生进一步用于化学合成工艺的输出料流168。在图1中,据显示从渗透物料流166中取出阳极再循环料流185,但另外或或者,可以从各种分离段中或之间的其它方便的位置取出阳极再循环料流185。另外或或者,分离段和变换反应器可

以以不同次序和/或以并联构造配置。最后,可作为阴极129的输出生成具有降低的CO₂含量的料流139。为简单起见,没有显示在该方法中可能有用的各种压缩和供热/除热段以及蒸汽添加或脱除段。

[0126] 如上所述,对阳极排气进行的各种类型的分离可以以任何方便的顺序进行。图2显示对阳极排气进行分离的另一顺序的实例。在图2中,可以首先将阳极排气125送入分离段260以从阳极排气125中除去一部分263氢气含量。这能够例如降低阳极排气的H₂含量以提供具有接近2:1的H₂/CO比的渗余物266。然后可以在水煤气变换段230中进一步调节H₂/CO比以实现所需值。水煤气变换的输出物235然后可经过CO₂分离段240和除水段250以产生适合用作所需化学合成工艺的进料的输出料流275。任选可以对输出料流275施以附加水煤气变换段(未显示)。一部分输出料流275可任选再循环(未显示)到阳极输入。当然,基于具有所需组成的阳极输出,可以利用分离段的其它组合和排序来生成料流。为简单起见,没有显示在该方法中可能有用的各种压缩和供热/除热段以及蒸汽添加或脱除段。

[0127] 阴极输入和输出

[0128] 传统上,可基于在消耗送往阳极的燃料料流中的一部分燃料的同时提取所需荷载来运行熔融碳酸盐燃料电池。然后可通过该荷载、阳极的燃料输入、向阴极提供的空气和CO₂及燃料电池的内电阻确定燃料电池的电压。送往阴极的CO₂传统上可部分地通过使用阳极排气作为至少一部分阴极输入料流来提供。相反,本发明可以对阳极输入和阴极输入使用分开/不同的来源。通过消除阳极输入流和阴极输入流的组成之间的任何直接联系,可提供用于运行燃料电池的附加选项,以例如生成过量合成气、以改进二氧化碳捕集和/或以改进燃料电池的总效率(电+化学动力)等。

[0129] 在熔融碳酸盐燃料电池中,碳酸根离子传输通过燃料电池中的电解质可提供从第一流动路径向第二流动路径传输CO₂的方法,其中该传输方法可允许从较低浓度(阴极)向较高浓度(阳极)传输,这可因此有利于捕集CO₂。燃料电池对CO₂分离的选择性部分可基于能使电池生成电力的电化学反应。对于有效地不参与燃料电池内的电化学反应的非反应性物类(如N₂),可以存在不明显的反应量和从阴极到阳极的传输。相反,阴极和阳极之间的电位(电压)差可提供将碳酸根离子传输通过燃料电池的强驱动力。因此,熔融碳酸盐燃料电池中的碳酸根离子的传输可允许以相对高的选择性从阴极(较低CO₂浓度)向阳极(较高CO₂浓度)传输CO₂。但是,使用熔融碳酸盐燃料电池脱除二氧化碳的一个挑战可能在于,该燃料电池具有有限的从相对稀的阴极进料中除去二氧化碳的能力。随着CO₂浓度下降到大约2.0体积%以下,由碳酸盐燃料电池生成的电压和/或功率开始快速降低。随着CO₂浓度进一步降低,例如降到大约1.0体积%以下,在某一时刻,跨过燃料电池的电压变得足够低以致几乎或完全不能发生碳酸根的进一步传输且燃料电池停止工作。因此,在商业可行的运行条件下来自燃料电池的阴极段的排气中可能存在至少一些CO₂。

[0130] 可基于阴极入口源的CO₂含量确定送往燃料电池阴极的二氧化碳量。适合用作阴极输入料流的含CO₂料流的一个实例可以是来自燃烧源的输出或排气流。燃烧源的实例包括,但不限于,基于天然气的燃烧、煤的燃烧和/或其它烃型燃料(包括生物衍生燃料)的燃烧的来源。另外或替代的来源可包括其它类型的锅炉、火焰加热器、炉和/或燃烧含碳燃料以加热另一物质(如水或空气)的其它类型的装置。大致上,来自燃烧源的输出流的CO₂含量可以为该流的次要部分。甚至对较高CO₂含量的排气流,如来自燃煤燃烧源的输出流而言,

来自大多数商业燃煤发电厂的CO₂含量可以为大约15体积%或更低。更通常,来自燃烧源的输出或排气流的CO₂含量可以为至少大约1.5体积%,或至少大约1.6体积%,或至少大约1.7体积%,或至少大约1.8体积%,或至少大约1.9体积%,或至少大于2体积%,或至少大约4体积%,或至少大约5体积%,或至少大约6体积%,或至少大约8体积%。另外或或者,来自燃烧源的输出或排气流的CO₂含量可以为大约20体积%或更低,如大约15体积%或更低,或大约12体积%或更低,或大约10体积%或更低,或大约9体积%或更低,或大约8体积%或更低,或大约7体积%或更低,或大约6.5体积%或更低,或大约6体积%或更低,或大约5.5体积%或更低,或大约5体积%或更低,或大约4.5体积%或更低。上文给出的浓度是基于干燥基础。要指出,在来自一些天然气或甲烷燃烧源(如作为可能包括或不包括排气再循环回路的发电系统的一部分的发电机)的排气中可存在更低的CO₂含量值。

[0131] 另外或或者,阴极输入料流的其它可能的来源可包括生物制CO₂的来源。这可包括例如,在生物衍生化合物的加工过程中生成的CO₂,如在乙醇生产过程中生成的CO₂。一个附加或替代的实例可包括通过生物制燃料的燃烧,如木质纤维素的燃烧生成的CO₂。另一些附加或替代的可能CO₂来源可相当于来自各种工业工艺的输出或排气流,如由钢、水泥和/或纸的制造装置生成的含CO₂料流。

[0132] 另一附加或替代的可能CO₂来源可以是来自燃料电池的含CO₂料流。来自燃料电池的含CO₂料流可相当于来自不同燃料电池的阴极输出料流、来自不同燃料电池的阳极输出料流、从燃料电池的阴极输出到阴极输入的再循环料流和/或从燃料电池的阳极输出到阴极输入的再循环料流。例如,在传统条件下以独立模式运行的MCFC可生成具有至少大约5体积%的CO₂浓度的阴极排气。这样的含CO₂的阴极排气可用作根据本发明的一个方面运行的MCFC的阴极输入。更通常,可以另外或替代性地使用产生来自阴极排气的CO₂输出的其它类型的燃料电池,以及不是由“燃烧”反应和/或燃烧供能发电机生成的其它类型的含CO₂料流。任选但优选地,来自另一燃料电池的含CO₂料流可来自另一熔融碳酸盐燃料电池。例如,对于就阴极而言串联的熔融碳酸盐燃料电池,来自第一熔融碳酸盐燃料电池的阴极的输出可用作第二熔融碳酸盐燃料电池的阴极的输入。

[0133] 对于来自燃烧源以外的来源的各种类型的含CO₂料流,该料流的CO₂含量可宽范围地变化。阴极输入料流的CO₂含量可含有至少大约2体积%的CO₂,如至少大约4体积%,或至少大约5体积%,或至少大约6体积%,或至少大约8体积%。另外或或者,阴极输入料流的CO₂含量可以为大约30体积%或更低,如大约25体积%或更低,或大约20体积%或更低,或大约15体积%或更低,或大约10体积%或更低,或大约8体积%或更低,或大约6体积%或更低,或大约4体积%或更低。对于一些更高CO₂含量的料流,CO₂含量可高于大约30体积%,如仅含附带量的其它化合物的基本由CO₂构成的料流。例如,无排气再循环的燃气轮机可产生具有大约4.2体积%的CO₂含量的排气料流。在EGR下,燃气轮机可产生具有大约6-8体积%的CO₂含量的排气料流。甲烷的化学计量燃烧可产生具有大约11体积%的CO₂含量的排气料流。煤的燃烧可产生具有大约15-20体积%的CO₂含量的排气料流。使用炼油厂废气的火焰加热器可产生具有大约12-15体积%的CO₂含量的排气料流。无任何EGR的用低BTU气体运行的燃气轮机可产生具有~12体积%的CO₂含量的排气料流。

[0134] 除CO₂外,阴极输入料流还必须包括O₂以提供阴极反应所必需的组分。一些阴极输入料流可基于以空气作为组分。例如,可通过在空气存在下燃烧烃燃料形成燃烧排气料流。

这种燃烧排气料流或由于加入空气而具有氧含量的另一类型的阴极输入料流可具有大约20体积%或更低,如大约15体积%或更低,或大约10体积%或更低的氧含量。另外或或者,阴极输入料流的氧含量可以为至少大约4体积%,如至少大约6体积%,或至少大约8体积%。更通常,阴极输入料流可具有适用于进行阴极反应的氧含量。在一些方面中,这可相当于大约5体积%至大约15体积%,如大约7体积%至大约9体积%的氧含量。对于许多类型的阴极输入料流, CO_2 和 O_2 的总量可相当于输入料流的小于大约21体积%,如该料流的小于大约15体积%或该料流的小于大约10体积%。可以将含氧空气料流与具有低氧含量的 CO_2 源合并。例如,通过燃煤生成的排气料流可包括低氧含量,其可以与空气混合形成阴极入口料流。

[0135] 除 CO_2 和 O_2 外,阴极输入料流还可以由惰性/非反应性物类,如 N_2 、 H_2O 和其它典型的氧化剂(空气)组分构成。例如,对于衍生自燃烧反应排气的阴极输入,如果使用空气作为用于燃烧反应的氧化剂来源的一部分,排气可包括空气的典型组分,如 N_2 、 H_2O 和存在于空气中的次要量的其它化合物。根据用于燃烧反应的燃料源的性质,基于燃料源的燃烧之后存在的附加物类可包括 H_2O 、氮氧化物(NO_x)和/或硫氧化物(SO_x)和存在于燃料中和/或作为燃料中存在的化合物的部分或完全燃烧产物的其它化合物如 CO 中的一种或多种。这些物类可以以不毒化阴极催化剂表面的量存在,尽管它们可能降低总阴极活性。这样的性能降低可能是可接受的,或可通过已知的污染物脱除技术将与阴极催化剂相互作用的物类减至可接受的水平。

[0136] 阴极输入料流(如基于燃烧排气的阴极输入料流)中存在的 O_2 量可有利地足以提供燃料电池中的阴极反应所需的氧。因此, O_2 的体积百分比可以有利地为该排气中的 CO_2 量的至少0.5倍。任选地,如果必要,可以向阴极输入中追加空气以向阴极反应提供足够的氧化剂。当使用某种形式的空气作为氧化剂时,阴极排气中的 N_2 量可以为至少大约78体积%,例如至少大约88体积%,和/或大约95体积%或更低。在一些方面中,阴极输入料流可另外或替代性地含有通常被视为污染物的化合物,如 H_2S 或 NH_3 。在另一些方面中,可以净化阴极输入料流以将此类污染物的含量降低或降至最低。

[0137] 除用于形成传输通过电解质的碳酸根离子的反应外,阴极中的条件也可适用于将氮氧化物转化成硝酸盐和/或硝酸根离子。为方便起见,下面仅提到硝酸根离子。所得硝酸根离子也可传输通过电解质以用于阳极中的反应。阴极输入料流中的 NO_x 浓度通常可以为ppm级,因此这种硝酸根传输反应可对传输通过电解质的碳酸根的量具有极小影响。但是,这种 NO_x 脱除法对于基于来自燃气轮机的燃烧排气的阴极输入料流而言可能是有益的,因为这可提供降低 NO_x 排放的机制。另外或或者,阴极中的条件可适用于将未燃烃(与阴极输入料流中的 O_2 结合)转化成典型燃烧产物,如 CO_2 和 H_2O 。

[0138] 适用于运行MCFC的温度可以为大约450℃至大约750℃,如至少大约500℃,例如具有大约550℃的入口温度和大约625℃的出口温度。在进入阴极之前,如果需要,可以向燃烧排气加热或从燃烧排气中除热,以例如向其它工艺(如阳极的燃料输入的重整)供热。例如,如果阴极输入料流的来源是燃烧排气料流,则该燃烧排气料流的温度可大于阴极入口的所需温度。在这一方面中,可以在用作阴极输入料流之前从燃烧排气中除热。或者,该燃烧排气可以在极低温度下,例如在燃煤锅炉上的湿气体洗涤器后,在这种情况下该燃烧排气可低于大约100℃。或者,该燃烧排气可来自以联合循环模式运行的燃气轮机的排气,其中可

通过生成蒸汽以运行蒸汽轮机以额外发电来冷却该气体。在这种情况下,该气体可低于大约50℃。可以向比预期冷的燃烧排气中加入热。

[0139] 燃料电池布置

[0140] 在各种方面中,燃料电池(如含有多个燃料电池堆的燃料电池阵列)的一个配置选项可以是在多个燃料电池之间分配含CO₂料流。相对于单燃料电池的容量,含CO₂料流的一些类型的来源可生成大体积流速。例如,相对于具有合理尺寸的单MCFC的合意运行条件,来自工业燃烧源的含CO₂输出料流通常可相当于大流量体积。代替在单MCFC中加工整个流,可以将该流在多个MCFC单元之间分配,其中至少一些通常可以并联,使得各单元中的流速在所需流速范围内。

[0141] 第二配置选项可以是利用串联的燃料电池以从流动料流中相继除去CO₂。无论含CO₂料流可并联分配到的初始燃料电池数是多少,各初始燃料电池后可以是串联的一个或多个额外电池以进一步除去额外的CO₂。如果阴极输出中的CO₂所需量足够低,则尝试在单燃料电池或燃料电池段中从阴极输入料流中除去CO₂至所需水平可造成燃料电池的低和/或不可预测的电压输出。不同于尝试在单燃料电池或燃料电池段中除去CO₂至所需水平,可以在连续的电池中除去CO₂直至可实现所需水平。例如,一连串燃料电池中的各电池可用于除去燃料料流中存在的一定百分比(例如大约50%)的CO₂。在这种实例中,如果串联使用三个燃料电池,则可以降低CO₂浓度(例如至原始存在量的大约15%或更低,这可相当于经串联的三个燃料电池的进程将CO₂浓度从大约6%降至大约1%或更低)。

[0142] 在另一配置中,可以在串联的较早燃料段中选择运行条件以提供所需输出电压,同时可以选择各段的阵列以实现所需碳分离水平。例如,可以使用具有串联的三个燃料电池的燃料电池阵列。串联的前两个燃料电池可用于除去CO₂,同时保持所需输出电压。然后可以运行最后一个燃料电池以除去CO₂至所需浓度,但在较低电压下。

[0143] 在再一配置中,燃料电池阵列中的阳极和阴极可单独连接。例如,如果燃料电池阵列包括串联连接的燃料阴极,则相应的阳极可以以任何方便的方式连接,例如不必与它们的相应阴极相同的布置相匹配。这可包括,例如,并联连接阳极,使得各阳极接收相同类型的燃料进料,和/或反向串联连接阳极,使得阳极中的最高燃料浓度可对应于具有最低CO₂浓度的那些阴极。

[0144] 在又一配置中,可以控制送往一个或多个阳极段的燃料量和/或送往一个或多个阴极段的CO₂量以改进燃料电池阵列的性能。例如,燃料电池阵列可具有串联连接的多个阴极段。在包括串联的三个阴极段的阵列中,这可意味着来自第一阴极段的输出可相当于第二阴极段的输入,来自第二阴极段的输出可相当于第三阴极段的输入。在这种类型的配置中,CO₂浓度可随各相继阴极段降低。为了补偿这种降低的CO₂浓度,可以向与后继阴极段对应的阳极段输送附加的氢气和/或甲烷。与后继阴极段对应的阳极中的附加的氢气和/或甲烷可至少部分地补偿由降低的CO₂浓度造成的电压和/或电流损失,这可提高由燃料电池产生的电压和因此提高净功率。在另一实例中,燃料电池阵列中的阴极可以部分串联和部分并联地连接。在这种类型的实例中,代替将整个燃烧输出送入第一阴极段中的阴极,可以将至少一部分燃烧排气送入后继阴极段。这可以在后继阴极段中提供提高的CO₂含量。如果需要,可以使用向阳极段或阴极段送入可变进料的其它选项。

[0145] 如上所述,燃料电池的阴极可相当于来自燃料电池阵列的多个阴极。在一些方面

中,可以运行燃料电池阵列以使从阴极向阳极传送的碳量改进或最大化。在这样的方面中,对于来自阵列序列(通常至少包括串联布置,或最后阴极和最初阴极相同)中的最后阴极的阴极输出,输出组成可包括大约2.0体积%或更少的CO₂(例如,大约1.5体积%或更少或者大约1.2体积%或更少)和/或至少大约0.5体积%的CO₂,或至少大约1.0体积%,或至少大约1.2体积%或至少大约1.5体积%。由于这种限制,使用熔融碳酸盐燃料电池时CO₂脱除的净效率可取决于阴极输入中的CO₂量。对于CO₂含量大于大约6体积%,如至少大约8%的阴极输入料流,对可除去的CO₂量的限制不严格。但是,对于如燃气轮机中常见的那样使用天然气作为燃料和使用过量空气的燃烧反应,燃烧排气中的CO₂量可能仅相当于阴极输入处的CO₂浓度的小于大约5体积%。排气再循环的使用可以使阴极输入处的CO₂量提高到至少大约5体积%,例如至少大约6体积%。如果使用天然气作为燃料时提高EGR以产生超过大约6体积%的CO₂浓度,则燃烧器中的可燃性降低且燃气轮机可变得不稳定。但是,在将H₂添加到燃料中时,可以显著提高可燃性窗口,以致能进一步提高排气再循环的量,从而可实现阴极输入处的CO₂浓度为至少大约7.5体积%或至少大约8体积%。例如,基于阴极排气处大约1.5体积%的脱除限,将阴极输入处的CO₂含量从大约5.5体积%提高到大约7.5体积%可相当于可用燃料电池捕集并传输到阳极回路以最终分离CO₂的CO₂量增加~10%。另外或或者,可以降低阴极输出中的O₂量,其通常为与除去的CO₂量成比例的量,这可导致阴极出口处其它(非阴极反应性)物类的量的小幅相应提高。

[0146] 在另一些方面中,可以运行燃料电池阵列以使燃料电池的能量输出,如总能量输出、电能输出、合成气化学能量输出或其组合改进或最大化。例如,可以在各种情况中用过量的可重整燃料运行熔融碳酸盐燃料电池,如用于生成用于化学合成装置的合成气料流和/或用于生成高纯氢气料流。该合成气料流和/或氢气料流可用作合成气来源、氢气来源、清洁燃料源和/或用于任何其它方便的应用。在这样的方面中,阴极排气中的CO₂量可以与阴极输入料流中的CO₂量和在所需运行条件下的CO₂利用率相关联以使燃料电池能量输出改进或最大化。

[0147] 另外或或者,根据运行条件,MCFC可以将阴极排气料流的CO₂含量降至大约5.0体积%或更低,例如大约4.0体积%或更低,或大约2.0体积%或更低,或大约1.5体积%或更低,或大约1.2体积%或更低。另外或或者,阴极排气料流的CO₂含量可以为至少大约0.9体积%,如至少大约1.0体积%,或至少大约1.2体积%,或至少大约1.5体积%。

[0148] 熔融碳酸盐燃料电池运行

[0149] 在一些方面中,可以以单程或一次通过模式运行燃料电池。在单程模式中,不将阳极排气中的重整产物送回阳极入口。因此,在单程运行中不将合成气、氢气或一些其它产物从阳极输出直接再循环到阳极入口。更通常,在单程运行中,阳极排气中的重整产物也不间接送回阳极入口,如通过利用重整产物加工随后引入阳极入口的燃料料流。任选地,来自阳极出口的CO₂可以在MCFC以单程模式运行的过程中再循环到阴极入口。更通常,在另一些方面中,对于以单程模式运行的MCFC,可能发生从阳极出口到阴极入口的再循环。另外或或者,来自阳极排气或输出的热可以在单程模式中再循环。例如,阳极输出料流可通过换热器,其将阳极输出冷却并将另一料流,如阳极和/或阴极的输入料流加温。将来自阳极的热再循环到燃料电池与在单程或一次通过运行中的使用是一致的。任选但不优选,在单程模式中燃烧阳极输出的成分以向燃料电池供热。

[0150] 图3显示用于发电的MCFC的运行的一个示意性实例。在图3中,燃料电池的阳极部分可接收燃料和蒸汽(H_2O)作为输入,并输出水、 CO_2 和任选过量的 H_2 、 CH_4 (或其它烃)和/或 CO 。燃料电池的阴极部分可接收 CO_2 和一些氧化剂(例如空气/ O_2)作为输入,输出相当于在贫氧化剂(空气)中的降低量的 CO_2 。在燃料电池内,在阴极侧形成的 CO_3^{2-} 离子可传输通过电解质以提供在阳极处发生的反应所需的碳酸根离子。

[0151] 在熔融碳酸盐燃料电池如图3中所示的示例性燃料电池内可发生若干反应。重整反应可以是任选的并且如果直接向阳极提供足够的 H_2 ,则可以减少或省掉重整反应。下列反应基于 CH_4 ,但在燃料电池中使用其它燃料时,可发生类似反应。

[0152] (1) <阳极重整> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$

[0153] (2) <水煤气变换> $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

[0154] (3) <重整和水煤气变换的组合> $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$

[0155] (4) <阳极 H_2 氧化> $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

[0156] (5) <阴极> $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-}$

[0157] 反应(1)代表基本的烃重整反应以生成用于燃料电池的阳极的 H_2 。反应(1)中形成的 CO 可通过水煤气变换反应(2)转化成 H_2 。反应(1)和(2)的组合显示为反应(3)。反应(1)和(2)可以在燃料电池外进行,和/或重整可以在阳极内进行。

[0158] 分别在阳极和阴极处的反应(4)和(5)代表可导致燃料电池内的电力发生的反应。反应(4)将存在于进料中或任选由反应(1)和/或(2)生成的 H_2 与碳酸根离子合并以形成 H_2O 、 CO_2 和送往该电路的电子。反应(5)使 O_2 、 CO_2 和来自该电路的电子合并以形成碳酸根离子。由反应(5)生成的碳酸根离子可传输通过燃料电池的电解质以提供反应(4)所需的碳酸根离子。与碳酸根离子传输通过电解质相结合,然后可通过在阳极和阴极之间提供电连接而形成闭合电流回路。

[0159] 在各种实施方案中,运行燃料电池的目标可以是改进燃料电池的总效率和/或燃料电池+集成化学合成工艺的总效率。这通常不同于燃料电池的传统运行,其中目标可以是对于利用供给电池的燃料发电以高电效率运行燃料电池。如上定义,可通过将燃料电池的电输出加上燃料电池输出的低热值再除以燃料电池的输入组分的低热值来确定总燃料电池效率。换言之, $\text{TFCE} = (\text{LHV}(\text{el}) + \text{LHV}(\text{sg out})) / \text{LHV}(\text{in})$, 其中 $\text{LHV}(\text{in})$ 和 $\text{LHV}(\text{sg out})$ 分别是指送往燃料电池的燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或 CO)和阳极出口料流或流中的合成气(H_2 、 CO 和/或 CO_2)的 LHV 。这可提供燃料电池和/或集成化学工艺生成的电能+化学能的量度。要指出,在总效率的这一定义下,燃料电池内使用的和/或集成的燃料电池/化学合成系统内使用的热能可对总效率有贡献。但是,该定义不包括从燃料电池或集成的燃料电池/化学合成系统中交换或以其它方式取出的任何过量热。因此,如果来自燃料电池的过量热例如用于生成蒸汽以通过蒸汽轮机发电,则总效率的定义中不包括这样的过量热。

[0160] 可以控制一些运行参数以用过量可重整燃料运行燃料电池。一些参数可类似于目前对燃料电池运行推荐的参数。在一些方面中,燃料电池的阴极条件和温度输入可类似于文献中推荐的那些。例如,可以在熔融碳酸盐燃料电池典型的燃料电池运行温度范围内实现所需电效率和所需总燃料电池效率。在典型运行中,温度可跨燃料电池提高。

[0161] 在另一些方面中,燃料电池的运行参数可背离典型条件使得运行燃料电池以使温度从阳极入口到阳极出口和/或从阴极入口到阴极出口降低。例如,将烃转化成 H_2 和 CO 的重

整反应是吸热反应。如果相对于用于产生电流的氢的氧化量,在燃料电池阳极中进行足量重整,则燃料电池中的净热平衡可以是吸热的。这可导致燃料电池的入口与出口之间的温降。在吸热运行过程中,可以控制燃料电池中的温度降低以使燃料电池中的电解质保持熔融态。

[0162] 可以以与当前推荐的那些不同的方式控制的参数可包括向阳极提供的燃料量、向阳极提供的燃料的组成、和/或没有合成气从阳极排气显著再循环到阳极输入或阴极输入的情况下阳极输出中的合成气的分离和捕集。在一些方面中,不允许合成气或氢气从阳极排气直接或间接再循环到阳极输入或阴极输入。在附加或替代性的方面中,可发生有限量的再循环。在这样的方面中,从阳极排气到阳极输入和/或阴极输入的再循环量可小于阳极排气的大约10体积%,如小于大约5体积%或小于大约1体积%。

[0163] 另外或或者,运行燃料电池的目标可以是除了发电外,还从燃烧反应或产生CO₂输出料流的另一工艺的输出料流中分离CO₂。在这样的方面中,燃烧反应可用于向一个或多个发电机或涡轮机供能,这可提供由综合发电机/燃料电池系统生成的大部分动力。不同于运行燃料电池以优化通过燃料电池发电,可运行该系统以在将捕集二氧化碳所需的燃料电池数降低或降至最低的同时改进来自燃烧供能发电机的二氧化碳的捕集。选择燃料电池的输入和输出流的适当配置以及选择燃料电池的适当运行条件可实现总效率和碳捕集的合意组合。

[0164] 在一些实施方案中,可以布置燃料电池阵列中的燃料电池以便可仅存在单一段的燃料电池(如燃料电池堆)。在该类型的实施方案中,该单一段的阳极燃料利用率可代表该阵列的阳极燃料利用率。另一选项可以是燃料电池阵列可含有多个阳极段和多个阴极段,其中各阳极段具有在相同范围内的燃料利用率,如各阳极段具有在规定值的10%以内,例如在规定值的5%以内的燃料利用率。再一选项可以是各阳极段可具有的燃料利用率等于规定值或比规定值低小于一定量,如各阳极段等于规定值或者比规定值低10%或更低,例如5%或更低。作为一个示例性实例,具有多个阳极段的燃料电池阵列可以使各阳极段在50%燃料利用率的大约10%以内,这相当于各阳极段具有大约40%至大约60%的燃料利用率。作为另一实例,具有多个段的燃料电池阵列可以使各阳极段为不大于60%阳极燃料利用率,最大偏差为小大约5%,这相当于各阳极段具有大约55%至大约60%的燃料利用率。在再一实例中,燃料电池阵列中的一个或多个燃料电池段可以以大约30%至大约50%的燃料利用率运行,如以大约30%至大约50%的燃料利用率运行该阵列中的多个燃料电池段。更通常,任何上述类型的范围可以与本文中规定的任何阳极燃料利用率值配对。

[0165] 另一附加或替代的选项可包括对并非所有阳极段规定燃料利用率。例如,在本发明的一些方面中,燃料电池/堆可以至少部分地以一个或多个串联布置进行布置使得可以对串联中的第一阳极段、串联中的第二阳极段、串联中的最后阳极段或串联中的任何其它方便的阳极段规定阳极燃料利用率。本文所用的串联中的“第一”段相当于其输入是直接从燃料源供入的段(或如果该布置也含有并联段,则为一组段),后继(“第二”、“第三”、“最后”等)段代表向其供入来自一个或多个在先段的输出而非直接来自各自的燃料源的段。在来自在先段的输出和直接来自燃料源的输入二者共同供入一个段的情况下,可以有“第一”(组)段和“最后一”(组)段,但更难在其它段(“第二”、“第三”等)之间建立顺序(例如,在这样的情况下,可通过复合输入进料组合物中的一种或多种组分如CO₂的浓度水平确定序号

顺序,从最高浓度“第一”到最低浓度“最后”,以大致类似的组成差异代表相同的定序水平)。

[0166] 再一附加或替代的选项可以是规定与特定阴极段对应的阳极燃料利用率(再次,其中燃料电池/堆仍可以至少部分在一个或多个串联布置中布置)。如上所述,基于阳极和阴极内的流向,第一阴极段可不对应于第一阳极段(可不与第一阳极段跨过相同的燃料电池膜)。因此,在本发明的一些方面中,可以对串联中的第一阴极段、串联中的第二阴极段、串联中的最后阴极段或串联中的任何其它方便的阴极段规定阳极燃料利用率。

[0167] 又一附加或替代的选项可以是规定燃料电池阵列中的所有燃料电池的燃料利用率的总平均值。在各种方面中,燃料电池阵列的燃料利用率的总平均值可以为大约65%或更低,例如大约60%或更低,大约55%或更低,大约50%或更低,或大约45%或更低(另外或者,燃料电池阵列的总平均燃料利用率可以为至少大约25%,例如至少大约30%,至少大约35%,或至少大约40%)。这种平均燃料利用率不需要必须限制任一单段中的燃料利用率,只要该燃料电池阵列符合所需燃料利用率。

[0168] 捕集后的CO₂输出的应用

[0169] 在本发明的各种方面中,上述系统和方法可允许作为加压流体产生二氧化碳。例如,由深冷分离段生成的CO₂最初可相当于具有至少大约90%,例如至少大约95%、至少大约97%、至少大约98%或至少大约99%纯度的加压CO₂液体。这种加压CO₂料流可例如用于注入井中以进一步增强采油或采气,如在二次采油中。当在包含燃气轮机的设施附近实施时,整个系统可获益于电力/机械动力使用中的额外协同作用和/或与整个系统的热集成。

[0170] 或者,对专用于强化采油(EOR)应用的系统而言(即未合并具有严格组成标准的管道系统中),可以明显放松CO₂分离要求。EOR应用可对O₂的存在敏感,因此在一些实施方案中在要用于EOR的CO₂料流中可不存在O₂。但是,EOR应用可倾向于对溶解的CO、H₂和/或CH₄具有低敏感性。输送CO₂的管道也可能对这些杂质敏感。这些溶解的气体通常可对用于EOR的CO₂的增溶能力只有微小影响。作为EOR气体注入CO、H₂和/或CH₄之类的气体可导致燃料回收值(fuel value recovery)的一定损失,但这些气体可能在其它方面与EOR应用相容。

[0171] 另外或者,CO₂作为加压液体的一个可能的用途是可作为生物工艺如藻类生长/收获中的营养素。MCFCs用于CO₂分离可确保大多数生物学上重要的污染物可被降至可接受的低水平,导致具有仅少量不可能明显不利地影响光合自养生物生长的其它“污染”气体(如CO、H₂、N₂等和它们的组合)的含CO₂料流。这可与大多数工业来源生成的输出料流形成鲜明对比,大多数工业来源生成的输出料流通常可含有可能高毒性材料,如重金属。

[0172] 在本发明的这一类型的方面中,在阳极回路中通过CO₂的分离生成的CO₂料流可用于生产生物燃料和/或化学品以及它们的前体。再另外或者,CO₂可作为稠密流体生成,以便容易得多地跨距离泵送和运输,例如运往光合自养生物的大田(large fields)。传统排放源可排放含有与其它气体和污染物混合的适量CO₂(例如大约4-15%)的热气。这些材料通常需要作为稀薄气体泵往藻塘或生物燃料“农场”。相反,本发明的MCFC系统可产生浓缩CO₂料流(基于干燥基础,~60-70体积%),其可以进一步浓缩至95%+(例如96%+、97%+、98%+或99%+)并容易地液化。这种料流然后可以以相对低的成本容易并有效地长距离运输并有效地大面积分配。在这些实施方案中,来自燃烧源/MCFC的余热也可集成到整个系统中。

[0173] 可采用另一实施方案,其中CO₂源/MCFC和生物/化学生产现场同处一地。在这种情况下,可能只需要最小压缩(即提供足以用于生物生产的CO₂压力,例如大约15psig至大约150psig)。在这种情况下可能有几种新型布置。可任选对阳极排气施加二次重整以降低CH₄含量,并可另外或替代性地任选存在水煤气变换以驱使任何剩余CO成为CO₂和H₂。

[0174] 来自阳极输出料流和/或阴极输出料流的组分可用于各种用途。一个选项可以是如上所述使用阳极输出作为氢源。对于与炼油厂集成或同处一地的MCFC,氢气可用作各种炼油厂工艺如加氢处理的氢源。另一选项可以是另外或替代性地使用氢气作为燃料源,其中已“捕集”来自燃烧的CO₂。这样的氢气可以在炼油厂或其它工业设施中用作锅炉、炉和/或火焰加热器的燃料,和/或该氢气可用作发电机如涡轮机的进料。来自MCFC燃料电池的氢气还可另外或替代性地用作需要氢气作为输入的其它类型的燃料电池(可能包括燃料电池供能的车辆)的输入料流。又一选项可以是另外或替代性地使用作为MCFC燃料电池的输出生成的合成气作为发酵输入。

[0175] 另一选项可以是另外或替代性地使用由阳极输出生成的合成气。当然,可以使用合成气作为燃料,尽管合成气基燃料在作为燃料燃烧时仍可导致生成一些CO₂。在另一些方面中,合成气输出料流可用作化学合成工艺的输入。一个选项可以是另外或替代性地将合成气用于费托型工艺和/或由合成气输入形成更大烃分子的另一工艺。另一选项可以是另外或替代性地使用合成气形成中间产物,如甲醇。甲醇可用作最终产物,但在另一些方面中由合成气生成的甲醇可用于生成更大化合物,如汽油、烯烃、芳烃和/或其它产物。要指出,在甲醇合成工艺和/或使用变换催化剂的费托工艺的合成气进料中,少量CO₂是可接受的。加氢甲酰化是可利用合成气输入的又一合成工艺的一个附加或替代的实例。

[0176] 要指出,对使用MCFC生成合成气的一个改变可以是使用MCFC燃料电池作为用于加工海上石油平台取出的甲烷和/或天然气的系统或距其最终市场相当远的其它生产系统的一部分。不是尝试运输来自井的气相输出或长期储存该气相产物,而是可使用来自井的气相输出作为MCFC燃料电池阵列的输入。这可带来各种益处。首先,由该燃料电池阵列生成的电力可用作该平台的电源。另外,来自该燃料电池阵列的合成气输出可用作生产现场的费托工艺的输入。这可形成更容易通过管道、船舶或轨道车从生产现场运往例如岸上设施或更大终端的液烃产物。

[0177] 另一些集成选项可以另外或替代性地包括使用阴极输出作为更高纯度的经加热氮气的来源。阴极输入通常可包括一大部分空气,这意味着在阴极输入中可包括相当一部分氮气。燃料电池可以从阴极跨电解质向阳极输送CO₂和O₂,且阴极出口可具有比空气中低的CO₂和O₂浓度和因此更高的N₂浓度。在随后除去残留O₂和CO₂的情况下,这种氮气输出可作用于生产氨或其它含氮化学品如尿素、硝酸铵和/或硝酸的进料。要指出,脲合成可另外或替代性地使用从阳极输出中分离的CO₂作为输入进料。

[0178] MCFC与高炉的集成的配置的实例

[0179] 此实例显示与将Fe₂O₃还原成生铁(95%Fe)的铁高炉集成的MCFC系统。此实例的反应系统配置类似于图4中所示的配置。在该实例中,MCFC系统用甲烷-蒸汽阳极进料以30%燃料利用率运行以产生用于高炉的还原气体。高炉废气与MCFC入口/出口热集成且其中一部分可用作阴极进料,而剩余部分可排放到大气中或在低CO₂排放的铁/钢生产方案中压缩以封存CO₂。

[0180] 集成的MCFC工艺的尺寸可产生足够运行~2.8兆吨/年钢厂的高炉的还原气体。除了基于阳极排气生成高炉的还原气体进料外,该MCFC还产生大约233MW的电力,其可用于向钢厂的其它部分供能、向用于管道输送的CO₂(如图4中所示的CO₂料流411)的分离和压缩供能和/或回售给电网。图5显示在具有与图4中所示的配置类似的配置的系统中的各种位置的流体组成的代表值。为方便起见,图4中所示的料流名称也用于指示图5中的料流。要指出,阳极输出料流403的组成基于大约30%的阳极中的燃料利用率。料流404和405的相对组成的变化归因于经水煤气变换反应的平衡。要指出,高炉废气406的组成基于高炉中的还原气体的~100%模拟消耗,同时在该炉中没有消耗甲烷。在真实系统中,有可能使用过量还原气体以提供工艺稳定性。另外,在高炉中可能通过与先前还原的铁反应消耗少量甲烷,可能导致向铁中引入少量的额外的碳以及生成额外的H₂。但是,高炉废气406的组成的这种理想化计算提供能量含量和组成的代表值。

[0181] 要指出,在Arasto等人的期刊文章(标题:Post-combustion capture of CO₂ at an integrated steel mill-Part I: Technical concept analysis; Antti Arasto, Eemeli Tsuparia, Janne **Kärkia**, Erkki **Pisilä**, Lotta **Sorsamäkia**, International Journal of Greenhouse Gas Control, 16, (2013) 第271-277页)中报道了规模类似的钢厂的传统配置。Arasto等人中的配置用从传统煤燃烧器和高炉中回收热的HRSG-涡轮系统产生135MW。这是足够运行~2.8兆吨/年钢厂、向地方社区供电和向电网输出一些的电。相反,通过使用MCFC用甲烷进料发电,与由钢厂的过量热发电相比,这一实例中的MCFC生成大约233MW的动力。与Arasto等人中报道的传统钢厂配置相比,集成MCFC-高炉系统可产生更多电力并将CO₂排放降低至少65%。

[0182] 附加实施方案

[0183] 实施方案1.一种生产铁和/或钢的方法,所述方法包括:将包含可重整燃料的燃料料流引入熔融碳酸盐燃料电池的阳极、与阳极相关的内部重整元件、或它们的组合;将包含CO₂和O₂的阴极入口料流引入熔融碳酸盐燃料电池的阴极;在熔融碳酸盐燃料电池内发电;从阳极排气中取出包含CO的第一气体料流,阳极排气具有大约500kPag或更低的压力;和将从阳极排气中取出的第一气体料流引入铁和/或钢生产工艺中。

[0184] 实施方案2.实施方案1的方法,其进一步包括利用生成的电向铁和/或钢生产工艺供热。

[0185] 实施方案3.上述实施方案任一项的方法,其进一步包括从阳极排气中取出包含H₂的第二气体料流并利用第二气体料流作为用于加热铁和/或钢生产工艺的燃料。

[0186] 实施方案4.上述实施方案任一项的方法,其进一步包括从阳极排气、从阳极排气中取出的第一气体料流、或其组合中分离水,并使用分离的水洗涤工艺炉渣。

[0187] 实施方案5.上述实施方案任一项的方法,其中所述阴极入口料流包含至少一部分由铁和/或钢生产工艺产生的含CO₂的排气。

[0188] 实施方案6.实施方案5的方法,其进一步包括从由铁和/或钢生产工艺产生的含CO₂的排气中分离CO₂。

[0189] 实施方案7.上述实施方案任一项的方法,其进一步包括在将取出的第一气体料流引入铁和/或钢生产工艺之前,使取出的第一气体料流在有效水煤气变换条件下暴露在水煤气变换催化剂下。

[0190] 实施方案8.上述实施方案任一项的方法,其中以大约1.0或更低的热比率运行所述熔融碳酸盐燃料电池以发电,所述方法进一步包括将来自铁和/或钢生产工艺(例如来自炉)的热转移到熔融碳酸盐燃料电池中,其中阳极排气的温度高于阳极入口的温度。

[0191] 实施方案9.实施方案8的方法,其中热转移包括在阳极入口料流与铁和/或钢生产工艺炉和铁和/或钢生产工艺排气中至少一项之间进行热交换,其中进行热交换任选包括将阳极入口料流的温度提高至少大约100℃,例如至少大约150℃。

[0192] 实施方案10.上述实施方案任一项的方法,其进一步包括在将气体料流引入铁和/或钢生产工艺之前,使取出的气体料流在有效水煤气变换条件下暴露在水煤气变换催化剂下。

[0193] 实施方案11.上述实施方案任一项的方法,其进一步包括从阳极排气、取出的第一气体料流、或其组合中分离水,并使用分离的水洗涤工艺炉渣。

[0194] 实施方案12.上述实施方案任一项的方法,其中引入阳极、引入与阳极相关的内部重整元件、或引入其组合中的可重整燃料量提供至少大约1.5(例如至少大约2.0、至少大约2.5或至少大约3.0)的可重整燃料剩余率。

[0195] 实施方案13.上述实施方案任一项的方法,所述方法进一步包括重整所述可重整燃料,其中在通过阳极的单程中重整引入阳极、与阳极相关的重整段、或其组合的可重整燃料的至少大约90%。

[0196] 实施方案14.上述实施方案任一项的方法,其中燃料电池阳极排气中的合成气的净摩尔数与燃料电池阴极排气中的CO₂摩尔数的比率为至少大约2.0(例如至少大约3.0、至少大约4.0、至少大约5.0、至少大约10.0或至少大约20.0)和任选大约40.0或更低(例如大约30.0或更低或大约20.0或更低)。

[0197] 实施方案15.上述实施方案任一项的方法,其中阳极中的燃料利用率为大约65%或更低(例如大约60%或更低,大约50%或更低,大约40%或更低,大约30%或更低,大约25%或更低,或大约20%或更低)且阴极中的CO₂利用率为至少大约50%(例如至少大约60%、至少大约65%、至少大约70%或至少大约75%)。

[0198] 实施方案16.上述实施方案任一项的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池的电效率为大约10%至大约40%(例如大约10%至大约35%,大约10%至大约30%,大约10%至大约25%,大约10%至大约20%),燃料电池的总燃料电池效率为至少大约50%(例如至少大约55%、至少大约60%、至少大约65%、至少大约70%、至少大约75%或至少大约80%)。

[0199] 实施方案17.上述实施方案任一项的方法,其中阳极排气具有至少大约3.0:1(例如至少大约4.0:1,大约3.0:1至大约10:1,或大约4.0:1至大约10:1)的H₂:CO摩尔比。

[0200] 实施方案18.上述实施方案任一项的方法,其中至少大约90体积%的可重整燃料是甲烷。

[0201] 实施方案19.上述实施方案任一项的方法,其中在阳极中单程产生的H₂的少于10体积%直接或间接再循环到阳极或阴极。

[0202] 实施方案20.上述实施方案任一项的方法,其中引入阳极、与阳极相关的重整段、或其组合的可重整燃料的可重整氢含量比为发电而反应的氢气量多至少大约50%(例如多至少大约75%或多至少大约100%)。

[0203] 实施方案21.上述实施方案任一项的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池进一步包含

一个或多个集成的吸热反应段。

[0204] 实施方案22. 实施方案21的方法, 其中至少一个所述集成的吸热反应段包含集成重整段, 引入阳极的燃料料流在进入阳极之前任选通过至少一个所述集成重整段。

[0205] 实施方案23. 上述实施方案任一项的方法, 其中熔融碳酸盐燃料电池在第一运行条件下运行以生成电力和至少大约 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ (例如至少大约 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 、至少大约 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 或至少 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) 废热, 第一运行条件提供至少大约 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 且其中进行有效量的吸热反应以保持大约 100°C 或更少 (例如大约 80°C 或更少或大约 60°C 或更少) 的阳极入口与阳极出口之间的温度差。

[0206] 实施方案24. 实施方案23的方法, 其中进行吸热反应消耗至少大约40% (例如至少大约50%、至少大约60%或至少大约75%) 的废热。

[0207] 实施方案25. 上述实施方案任一项的方法, 其中在小于大约 0.68V (例如小于大约 0.67V 、小于大约 0.66V 、或大约 0.65V 或更低) 和任选至少大约 0.60V (例如至少大约 0.61V 、至少大约 0.62V 或至少大约 0.63V) 的电压 V_A 下运行熔融碳酸盐燃料电池。

[0208] 实施方案26. 上述实施方案任一项的方法, 其进一步包括重整可重整燃料, 其中在通过阳极的单程中重整引入阳极、与阳极相关的重整段、或其组合的可重整燃料的至少大约90%。

[0209] 尽管已就具体实施方案描述了本发明, 但其不限于此。适用于在具体条件下的运行的变更/修改是本领域技术人员显而易见的。因此下列权利要求意在解释为涵盖落在本发明的真实精神/范围内的所有这样的变更/修改。

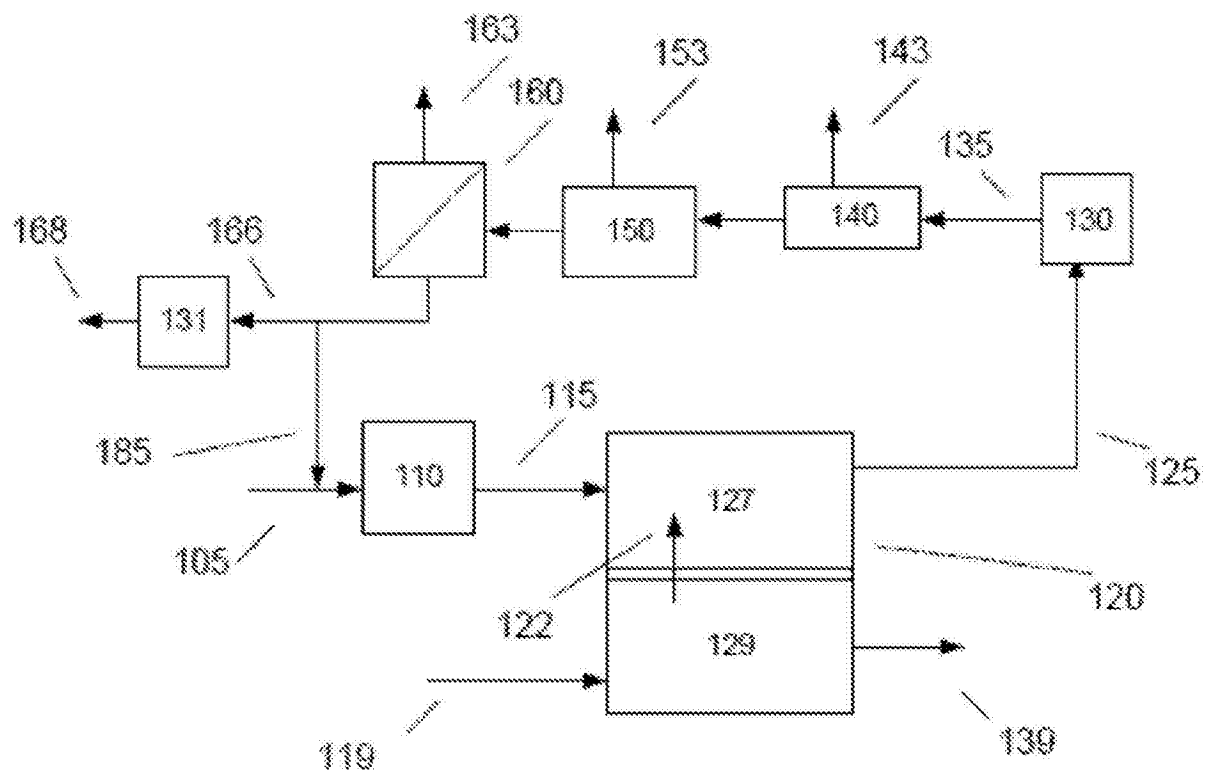


图1

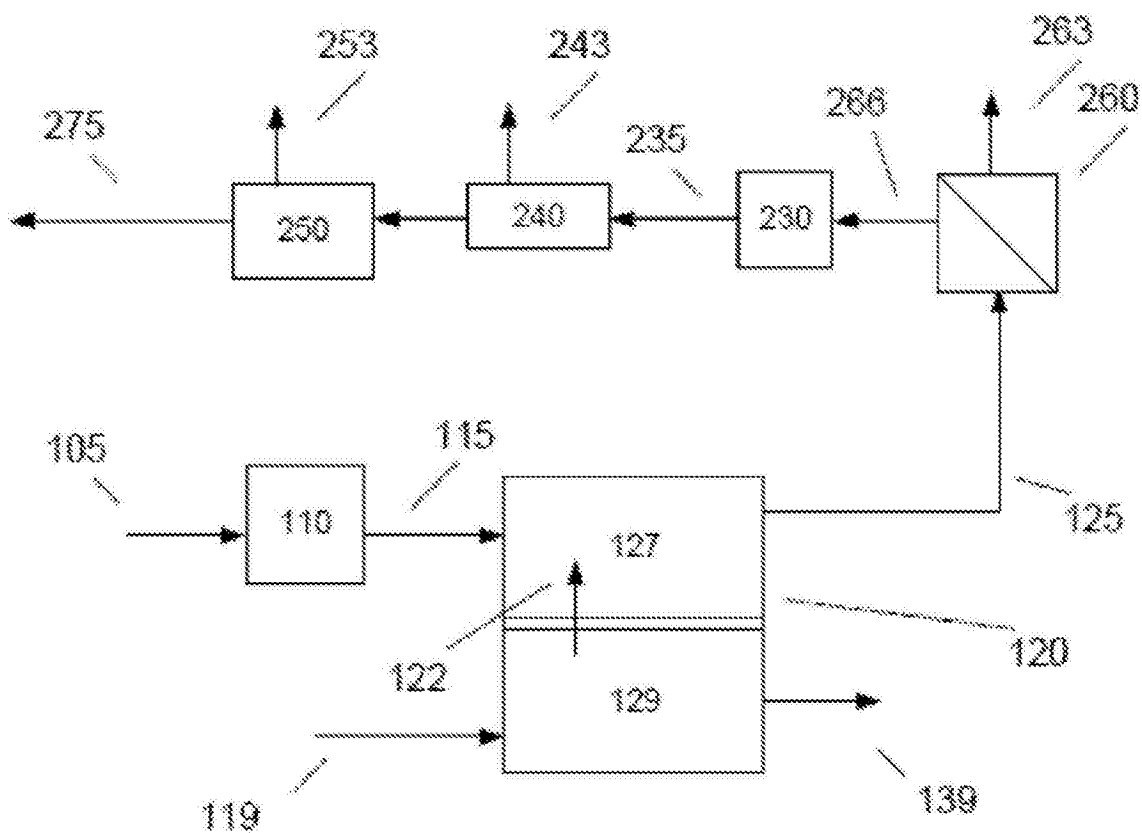


图2

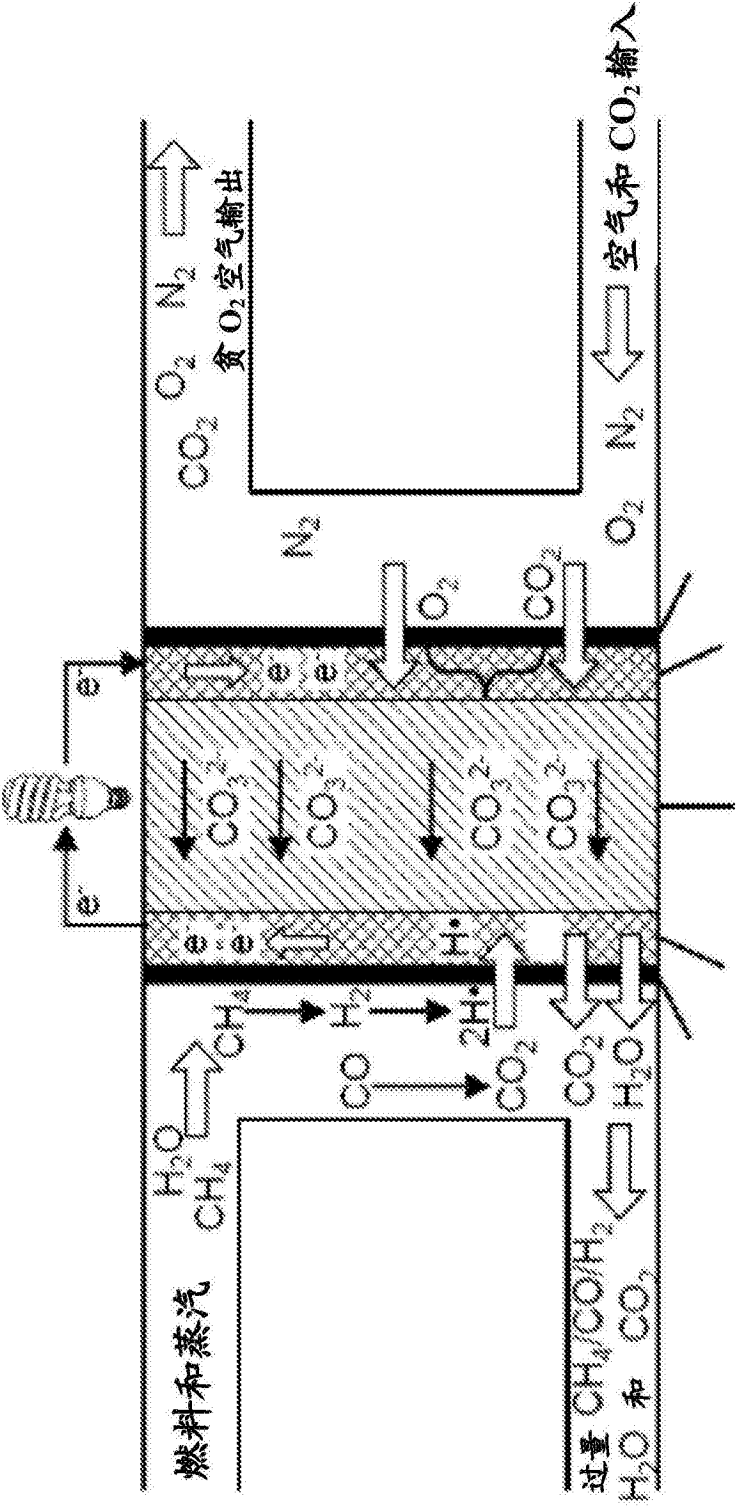


图3

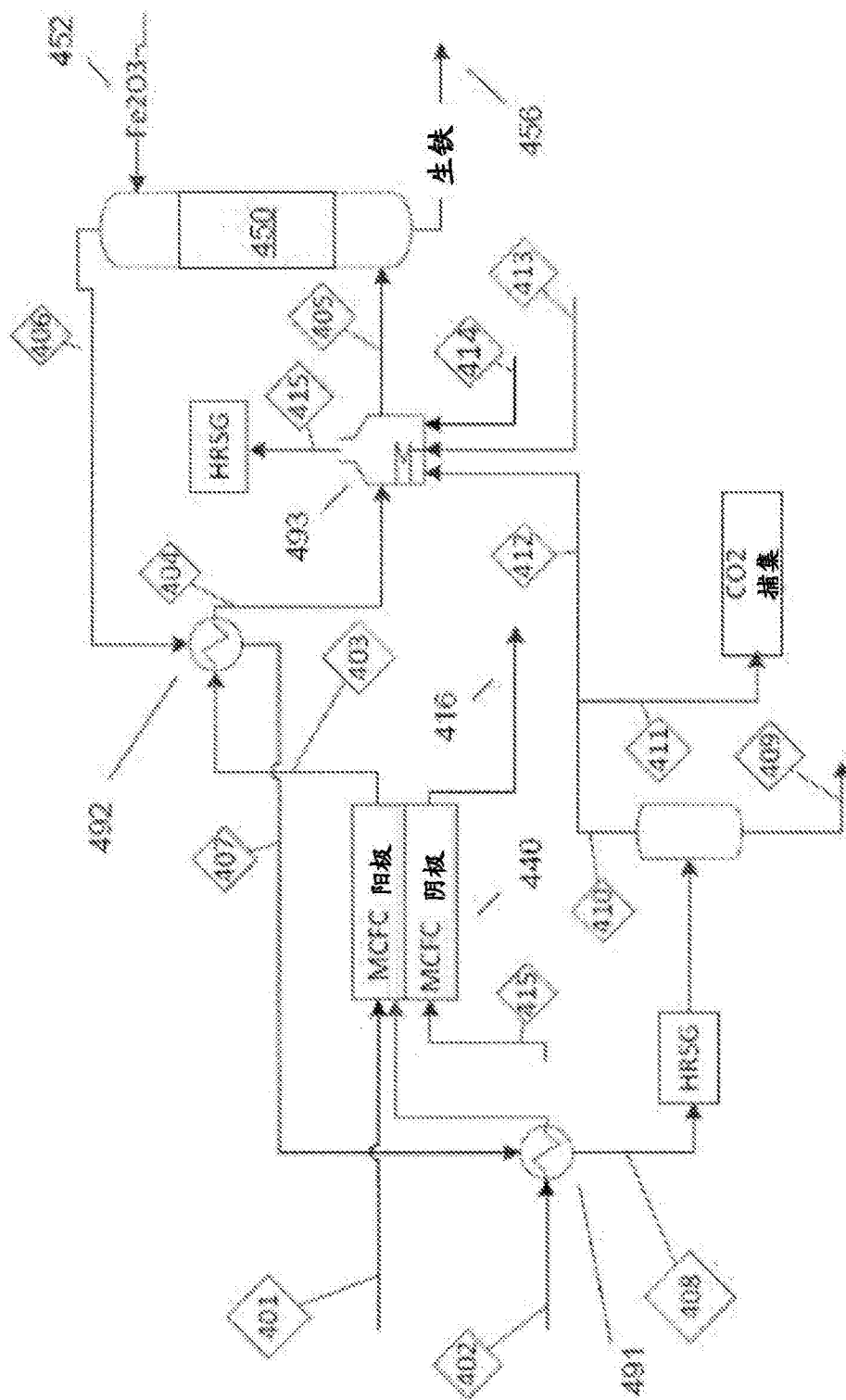


图4

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909
T (C)		30	532	616	1200	700	631	523	30
[kg/hr]									
CH4		80510	23487	23487	23487	23432	23432	23432	90
C2H6									
C3H8									
C4H10									
H2O	181310		186188	195021	236509	275234	275234	275234	301233
CO2		0	363169	341590	240239	153914	152914	153914	8554
H2		0	13867	12879	8236				
CO		0	38178	51912	116418				
N2									
O2									
Ar									

	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916
T (C)	30	30	30	30	30	1210	536
[kg/hr]							
CH4	23507	8768	14739		1604		
C2H6							
C3H8							
C4H10							
H2O	8591	3206	5389			123183	123183
CO2	414702	154684	260018			403899	403899
H2							
CO							
N2							
O2				740742		740742	740742
Ar				224919		15692	15692

图5