



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209387 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201480027387.8

(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 105209387 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(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
2015.11.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/025214 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/151212 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
S·A·艾瑞克森 A·S·李

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.
C01C 1/04(2006.01)
C07C 273/02(2006.01)
H01M 8/0612(2016.01)
H01M 8/0668(2016.01)

(56)对比文件
WO 02/070402 A2,2002.09.12,
NL 1008883 C2,1999.10.18,
CN 1394368 A,2003.01.29,

审查员 白璐

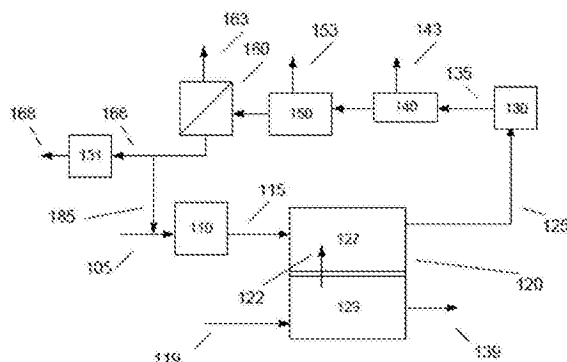
权利要求书2页 说明书41页 附图8页

(54)发明名称

用于氮化合物合成的集成熔融碳酸盐燃料电池

(57)摘要

在各个方面中,提供熔融碳酸盐燃料电池与合成含氮化合物的工艺集成的系统和方法。熔融碳酸盐燃料电池可以与合成工艺以各种方式集成,包括提供氨生产中使用的氢气。另外,熔融碳酸盐燃料电池与甲醇合成工艺的集成可促进在含氮化合物的合成中产生的排出料流或第二产物料流的进一步加工。



1. 合成含氮化合物的方法,该方法包括: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段、或其组合中;将包含CO₂和O₂的阴极入口料流引入燃料电池的阴极中;在熔融碳酸盐燃料电池中发电;产生包含H₂和CO₂的阳极排气;从至少一部分阳极排气中分离CO₂以产生具有比阳极排气的CO₂含量更大的CO₂含量的富CO₂料流,和具有比阳极排气的H₂含量更大的H₂含量的贫CO₂气体料流;和在氨合成工艺中使用至少一部分贫CO₂气体料流,

其中运行熔融碳酸盐燃料电池:(i)以使得阴极中的CO₂利用率为至少大约60%,以及以下(ii)(iii)和(iv)之一:

(ii)以实现大约0.25至大约1.15的热比率,

(iii)以使得引入阳极、与阳极相关的内部重整段、或其组合中可重整燃料的量提供至少大约1.5的可重整燃料过剩率,

(iv)(ii)和(iii)二者。

2. 权利要求1的方法,其中使用至少一部分贫CO₂气体料流包括将该至少一部分贫CO₂气体料流在有效氨合成条件下暴露于催化剂以形成至少一种含氮料流和一种或多种包含气态或液态产物的料流。

3. 权利要求2的方法,进一步包括将至少一部分所述一种或多种包含气态或液态产物的料流再循环以形成至少一部分阴极入口料流。

4. 权利要求2的方法,其中所述一种或多种包含气态或液态产物的料流包括至少一种包含H₂和/或CH₄的料流。

5. 权利要求1的方法,进一步包括调整所述阳极排气的组成、分离CO₂之前的所述至少一部分阳极排气的组成、所述贫CO₂气体料流的组成、用于氨合成工艺前的所述至少一部分贫CO₂气体料流的组成、或其组合。

6. 权利要求5的方法,其中调整组成包括进行水煤气变换工艺。

7. 权利要求6的方法,其中调整组成包括进行分离以减少组成中的水含量,和进行分离以减少组成中的CO₂含量或两者。

8. 权利要求1的方法,其中所述至少一部分贫CO₂气体料流通过从贫CO₂气体料流中分离H₂富集料流而形成,分离出的H₂富集料流包含至少大约95%体积% H₂。

9. 权利要求1的方法,其中阳极排气具有至少大约3.0:1的H₂:CO摩尔比。

10. 权利要求1的方法,进一步包括:从阴极排气中取出包含N₂的气体料流;和使用至少一部分该取出的包含N₂的气体料流作为氨合成工艺中的N₂来源。

11. 权利要求1的方法,进一步包括:在用于形成有机含氮化合物的第二合成工艺中使用至少一部分富CO₂料流。

12. 权利要求11的方法,其中有机含氮化合物为脲。

13. 权利要求11的方法,其中第二合成工艺进一步包括使用来自氨合成工艺的氨形成有机含氮化合物。

14. 权利要求1的方法,其中至少大约90体积%的可重整燃料为甲烷。

15. 权利要求2的方法,其中有效氨合成条件包括大约6MPa至大约18MPa的压力和大约350°C至大约500°C的温度。

16. 权利要求1的方法,其中阴极入口料流包含来自燃烧轮机的排气。

17. 权利要求1的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池在大约0.25至大约1.0的热比率下运行。

18. 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CO₂摩尔数的比率为至少大约2.0。

19. 权利要求1的方法,其中阳极中的燃料利用率为大约50%或更低和/或其中引入阳极、与阳极相关的内部重整段、或其组合中可重整燃料的量提供至少大约2.0的可重整燃料过剩率。

20. 权利要求1的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池在至少大约150mA/cm²的电流密度下运行以生成电力和至少大约40mW/cm²的废热,该方法进一步包括进行有效量的吸热反应以保持大约100℃或更低的阳极入口与阳极出口之间的温度差。

21. 权利要求20的方法,其中进行吸热反应消耗至少大约40%的废热。

22. 权利要求1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%和/或所述熔融碳酸盐燃料电池的总燃料电池效率为至少大约55%。

用于氮化合物合成的集成熔融碳酸盐燃料电池

发明领域

[0001] 在各种方面中,本发明涉及与熔融碳酸盐燃料电池的使用集成的化学生产工艺。

[0002] 发明背景

[0003] 熔融碳酸盐燃料电池利用氢气和/或其它燃料发电。可通过在燃料电池上游或燃料电池内的蒸汽重整器中重整甲烷或其它可重整燃料来提供氢气。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/或氧反应产生含氢气的气态产物的烃质材料。或者或另外,燃料可以在熔融碳酸盐燃料电池的阳极池中重整,可运行所述燃料电池以创造适合在阳极中重整燃料的条件。或者或另外,可以在燃料电池的外部 and 内部进行重整。

[0004] 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。这种最大化可基于独自或与另一发电系统结合的燃料电池。为了实现提高的发电量和管理发热,燃料电池内的燃料利用率通常保持在70%至75%。

[0005] 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H₂浓度的燃料。氧化反应中未用到的H₂再循环到阳极以用于下一程。按单程计, H₂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。

[0006] 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构造成接收阳极排气料流并分离氢气的分离单元。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。

[0007] 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通用类型提到燃料电池。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。

[0008] 美国专利5,084,362描述了一种将燃料电池与气化系统集成以便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)进料生成甲烷的气化器的进料。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。由此,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。

[0009] 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地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文章中描述的模拟确立了660℃的最大出口温

度并指出入口温度必须足够更冷以虑及经过燃料电池的升温。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捕捉优化的试验模型实例中的电效率也是50%。

[0010] 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。

[0011] 美国专利5,169,717描述了将熔融碳酸盐燃料电池与生产氨的系统集成的方法。该集成系统使用与熔融碳酸盐燃料电池不同的前端以加工输入氢气和氮气料流来生产氨。

[0012] 发明概述

[0013] 一方面,提供了合成含氮化合物的方法。该方法包括: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段、或其组合中;将包含CO₂和O₂的阴极入口料流引入燃料电池的阴极中;在熔融碳酸盐燃料电池中发电;产生包含H₂和CO₂的阳极排气;从至少一部分阳极排气中分离CO₂以产生具有比阳极排气的CO₂含量更大的CO₂含量的第一料流,和具有比阳极排气的H₂含量更大的H₂含量的第二气体料流;和将至少一部分第二气体料流用在氨合成工艺中。

[0014] 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 with

Fermentation Processes”的2014EM055-W0;名称为“Integrated of Molten Carbonate Fuel Cells in Iron and Steel Processing”的2014EM056-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申请中的每一个全文经引用并入本文。

[0015] 附图简述

[0016] 图1示意性显示熔融碳酸盐燃料电池和相关重整段和分离段的配置的一个实例。

[0017] 图2示意性显示熔融碳酸盐燃料电池和相关重整段和分离段的配置的另一实例。

[0018] 图3示意性显示熔融碳酸盐燃料电池的运行的一个实例。

[0019] 图4示意性显示基于碳基燃料燃烧的发电的联合循环系统的一个实例。

[0020] 图5示意性显示基于碳基燃料燃烧的发电的联合循环系统的一个实例。

[0021] 图6示意性显示用于将熔融碳酸盐燃料电池与用于合成含氮化合物的工艺集成的配置的一个实例。

[0022] 图7示意性显示用于将熔融碳酸盐燃料电池与用于合成含氮化合物的工艺集成的配置的一个实例。

[0023] 图8显示用于生产含氮化合物的集成系统的料流的模拟结果。

[0024] 实施方案详述

[0025] 综述

[0026] 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/或材料生产工艺集成,包括但不限于在催化剂如氨合成催化剂的存在下合成化合物。生产工艺可对应于生产来自熔融碳酸盐燃料电池的输出,和/或生产工艺可消耗或提供一种或多种燃料电池料流。

[0027] 与含氮中间产物和最终产物的生产集成

[0028] 氨可通常由 H_2 和 N_2 经由Haber-Bosch方法在提高的温度和压力下制备。传统地,输入可以为a)纯化的 H_2 ,其可以由多步法制备,所述多步法可通常要求蒸汽甲烷重整、水煤气变换、水脱除、和痕量碳氧化物经由甲烷化转化成甲烷;和b)纯化的 N_2 ,其可通常经由变压吸附衍生自空气。本方法可以是复杂的且能量密集型的,本方法设备可由于规模经济性而大大获益。使用熔融碳酸盐燃料电池的氨合成方法可相对于传统方法提供一个或多个优点,包括但不限于额外电力生产、降低的复杂度、和/或更好的可规模性。另外或替代性地,使用熔融碳酸盐燃料电池的氨合成方法可提供用来降低 CO_2 生成和/或用来产生 CO_2 用于其它工艺的机制。

[0029] 在各种方面中,MCFC系统可产生合成气作为输出。合成气可很大程度地不含任何杂质如需要除去的硫,而且合成气可提供用于氨合成的 H_2 源。阳极排气可首先在水煤气变换反应器中反应以使 H_2 相对于CO的量最大化。水煤气变换是熟知的反应,通常可以在“高温”(大约 $300^{\circ}C$ 至大约 $500^{\circ}C$)和“低温”(大约 $100^{\circ}C$ 至大约 $300^{\circ}C$)下进行,更高温度催化剂产生更快的反应速率,但具有更高的出口CO含量,之后是低温反应器以进一步将合成气转换成更高 H_2 浓度。之后,气体可经受经由一种或多种方法分离以纯化 H_2 。这可包括例如将水冷凝,脱除 CO_2 ,纯化 H_2 ,然后最后的在提高的压力(通常大约15barg至大约30barg,或者大约1.5MPag至大约3MPag)下的甲烷化步骤以确保可消除尽可能多的碳氧化物。在传统氨工艺中,纯化 H_2 料流过程中产生的水、 CO_2 和甲烷料流以及来自氨合成工艺的其它废气可代表非

常低价值的废料流。相反,在一些方面,各种“废”气可以产生可用于MCFC-氨系统的其它部分中的料流,同时潜在地产生可用于其它工艺中的其它料流。最后,H₂料流可以压缩至大约60barg(大约6MPag)至大约180barg(大约18MPag)的氨合成条件。典型的氨工艺可以在大约350℃至大约500℃,如大约450℃或更低下进行,可导致每程的低转化率(通常小于大约20%)和大的再循环料流。

[0030] 作为熔融碳酸盐燃料电池与氨合成的集成的实例,至阳极入口的燃料料流可对应于可重整燃料和/或H₂的新鲜来源连同(任选但优选)来自氨合成工艺的再循环废气,其可包含H₂、CH₄(或其它可重整烃)和/或CO。氨加工,由于大的再循环比率和稀释剂(例如:由甲烷化以除去所有碳氧化物而产生的甲烷的存在,可产生显著的清洗料流和废料流。这些料流的大部分,只要它们不包含反应性氧化剂如氧气,可以与燃料电池阳极入口相容。阳极入口可另外或替代性地包含来自氢气纯化的分离气体,因为这些气体可通常含有包含H₂、CO、CO₂、H₂O和任选其它与阳极相容的气体的混合物。阳极排气可然后使用水煤气变换反应和H₂分离来加工形成高纯度的H₂料流。至少一部分这种H₂料流然后可用作氨合成工艺的输入。任选地,除了进行高纯度H₂料流的分离,H₂料流可在用于氨合成之前通过甲烷化反应器。所述一个或多个分离和/或纯化的目的可以是提高H₂料流的纯度,使得具有提高纯度的至少一部分H₂料流可用作氨合成的输入。

[0031] 对于阴极入口料流,CO₂和O₂可由任何传统来源提供,如同位(co-located)外部CO₂源(例如燃气轮机和/或锅炉排气料流)、从阳极排气中分离的再循环CO₂、来自阴极排气的再循环CO₂和/或O₂、作为氢气纯化的一部分而分离的含碳料流、和/或从氨合成装置的输出中分离出的CO₂。通常,可有利地使用这些料流的混合物,并且可利用料流的任何残余燃料价值,例如以提供热将阴极入口料流温度升高至MCFC入口温度。例如,燃料料流(其为来自分离和/或氨工艺的废气)可以与足够氧化剂(空气)混合以燃烧基本上所有残余燃料组分同时还提供足够的氧气以与阴极中的CO₂反应以形成碳酸根离子。阴极排气料流可具有均降低的CO₂和O₂浓度,因为这些气体可反应形成可传输至阳极料流中的碳酸根。因为MCFC可降低阴极入口料流中CO₂和O₂的含量,阴极排气可具有基于干重相比于空气提高的氮浓度。对于设计成有效分离CO₂的系统,阴极排气可具有基于干重低于大约10%或低于大约5%或低于大约1%的CO₂浓度。氧气含量可基于干重另外或替代性地低于大约15%或低于大约10%或低于大约5%。N₂浓度可通常基于干重超过大约80%或大约85%或可以大于大约90%。在捕获该料流的热值(如通过热的蒸汽发生、与其它工艺流的热交换、和/或另外的电)以后,阴极排气可任选但有利地用于形成用于氨合成中的高纯度N₂料流。任何用于产生纯氮气的典型分离方法可对该料流更有效地操作。任选地,可对该N₂料流进行一种或多种分离方法或纯化方法以产生提高纯度的N₂料流。至少一部分具有提高纯度的N₂可然后任选但有利地用作氨合成的输入。在操作期间,可运行燃料电池以匹配氨合成的需求,如所选择的相对于氢气(和/或合成气)产量更低或更高的电产量。

[0032] 相对于传统系统(如美国专利5,169,717中所述的那些),上述集成方法可以减少或消除分离前端系统以产生纯化H₂和N₂输入料流的需求。例如,代替具有专用蒸汽重整器和随后的净化段,可运行MCFC以重整足量的可重整燃料以提供纯化H₂,同时还产生电力。通常,这可以通过在比通常低的燃料利用率下运行燃料电池而进行。例如,燃料利用率可以低于大约70%,如低于大约60%或低于大约50%或低于大约40%。在传统MCFC运行中,燃料利

用率为大约70-80%可以是典型的,由阳极产生的残余合成气可用作燃料以加热输入至阴极和/或阳极的料流。在传统运行中,可能还需要使用阳极排气料流向阴极提供CO₂,在它和空气反应之后。与此不同,在一些方面中,对于简单的燃烧和再循环,不需要使用来自阳极排气的合成气。氨合成方法可提供一些可利用的清洗料流或废料流,使可用于氨合成的合成气的量最大化。类似地,如上文指出的,MCFC的阴极排气可提供更高纯度的初始料流用于形成纯化的N₂料流。MCFC中用于氨合成的输入料流的产生和相关的分离段的集中可减少设备的覆盖区域以及提供改进的各种工艺的热集成。

[0033] 脲是另一大类化学产物,其可以通过氨与CO₂的反应制备。1922年开发的基础方法也被称为Bosch-Meiser脲工艺,这是以其发现者命名。各种脲工艺的特征可以是脲形成的条件和未转化反应物进一步加工的方式。该方法可以由两个主要的平衡反应组成,反应物未完全转化。这些反应的净热平衡可以是放热的。第一平衡反应可以是液氨与干冰(固体CO₂)的放热反应,形成氨基甲酸铵(H₂N-COONH₄):



[0035] 第二平衡反应可以是氨基甲酸铵吸热分解成脲和水:



[0037] 脲工艺可以使用高压下的液化氨和CO₂作为工艺输入。在现有技术工艺中,二氧化碳通常由外部源提供,在这种情况下必须压缩至高压。相反,在本方法中,如图6所示,可以产生适于与来自氨合成反应的液体氨产物反应的高压液化二氧化碳料流。

[0038] 在各方面中,脲生产可以通过提供一种或多种输入(例如电、热、CO₂、NH₃、H₂O)和/或接受来自MCFC的一种或多种输出(例如H₂O、热)同时消除对大量单独系统的需求而改进。另外,就包括实质上产物脱除和再循环的大多数平衡方法来说,可产生清洗料流或废料流。这些清洗料流或废料流可能是副反应和再循环回路内杂质积累的结果。在典型的独立装置中,这些料流可通常具有低价值,潜在地可要求用其它方法和设备进一步纯化用于再循环。与此不同,在各方面中,清洗料流或废料流可有利地并以简单得多的方式利用。阳极入口可消耗任何可重整燃料和/或合成气组合物。用可燃烧的材料如氮化合物如氨稀释的料流可与空气反应生成N₂、水和热,其可连同包含残余CO₂、CO和H₂的任何料流一起用作阴极入口的一部分。因为MCFC系统可通常在低压(低于大约10 barg或大约1 MPa,通常近大气压条件)下运行,因此将任何清洗料流或废料流再压缩的需求降低或最小化,因为这些工艺料流可足够被加压用于MCFC。

[0039] 另外,脲工艺可以与氨合成方法集成到组合系统中。该集成方式可减少和/或消除传统方式的许多工艺,传统方式可要求氨装置(蒸汽重整器、水煤气变换、变压吸附以产生H₂+空气分离装置),再加上冷CO₂(干冰)的分开供应,冷CO₂通常远程制备,然后传送至该装置。本系统可消除这些工艺中的许多,并因为它可在高压下分离CO₂料流,所以可在有利的条件下提供需要的反应物。特别地,不是作为干冰传送CO₂用于远端脲装置,而是可由衍生自MCFC阳极排气的料流分离以液化形式提供二氧化碳,因此可容易地压缩至适当反应压力。这可避免在CO₂冷却、传输和再压缩中的实质上能量不足。

[0040] 如上所述,MCFC可以与用于氨生产的氨装置集成,同时使额外设备的量减少或最小化。另外或或者,可对MCFC系统的阳极排气进行分离以提供CO₂源。该CO₂源然后可进一步

分离和/或纯化使得至少一部分CO₂可用于脲合成工艺。例如,CO₂分离可使用包括深冷分离的方法进行。这可减少或消除对冷CO₂的分开生产和/或传送的需求。进一步另外或或者,MCFC系统可提供电力和/或可通过与MCFC输入/输出料流热交换和/或通过与分离系统热交换而提供或消耗热。

[0041] 图6示意性显示了熔融碳酸盐燃料电池(如熔融碳酸盐燃料电池阵列)与用于进行氨合成和/或脲合成的反应系统的集成的实例。在图6中,熔融碳酸盐燃料电池810可示意性地代表一个或多个燃料电池(如燃料电池堆或燃料电池阵列)连同相关的用于燃料电池的重整段。燃料电池810可接收阳极输入料流805,如可重整燃料料流,和含CO₂阴极输入料流809。在图6中,阳极输入料流805可包含由氨合成工艺840产生的任选再循环部分的废气847。在图6中,阳极输入料流809可包含在分离段820中从燃料电池810的阳极和/或阴极输出分离的任选再循环部分的CO₂829。燃料电池810的阳极输出815然后通过一个或多个分离段820,其可以任何所需顺序包括CO₂、H₂O、和/或H₂分离段,任选以及水煤气变换段,如下文所述以及如图1和2中进一步例示的。分离段可产生对应于CO₂输出料流822、H₂O输出料流824和高纯度H₂输出料流826的一种或多种料流。分离段还可产生任选的合成气输出825。阴极输出816可被送入一个或多个分离段820。通常,用于阴极输出的所述一个或多个分离段可与用于阳极输出的所述一个或多个分离段不同,但是从分离中得到的料流可任选合并,如图6所示。例如,可从阴极输出816中分离CO₂并加入一个或多个CO₂输出料流822中。从阴极输出816中分离的最大产物可以是高纯度N₂料流841。高纯度H₂输出料流826和高纯度N₂料流841可用作氨合成段840的反应物以产生氨输出料流845。任选,一部分氨输出料流可用于用于脲生产850的输入851,连同来自分离段820的CO₂料流822,产生脲输出855。任选,用于脲生产850的输入氨料流851可以来自不同的来源。任选,氨生产段840或脲生产段850可以从配置中省略。

[0042] 另外的燃料电池运行策略

[0043] 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化学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中的反应的理想电化学势为大约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化学势(即~1.04V)减去工作电压。例如,当输出电压为~0.7V时,由电池中的电化学反应生成的热为~0.34V。因此,在这种情况下,电化学反应产生~0.7V的电和~0.34V的热能。在这种实例中,~0.7V的电能不作为 Q_{EX} 的一部分。换言之,热能不是电能。

[0044] 在各种方面中,可以对任何方便的燃料电池结构,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测定热比率。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要集成的阳极段)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。

[0045] 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℃或更小,如大约20℃或更小,或大约10℃或更小的在阳极输入与阳极输出之间的升温。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℃至高大约10℃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℃,或高至少大约10℃,或高至少大约20℃,或高至少大约25℃。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℃或更低,如高大约80℃或更低,或大约60℃或更低,或大约50℃或更低,或大约40℃或更低,或大约30℃或更低,或大约20℃或更低的阳极入口温度。

[0046] 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,可以在降低或将在阴极排气料流中离开燃料电池的CO₂量减至最低的同时以提高的合成气(或氢气)产量运行熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)。合成气可以是用于各种工艺的有价值的输入。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类烃燃料,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H₂/CO比的合成气可通常是合意的。如果有额外的CO₂可用,如在阳极产生的CO₂,则可以利用水煤气变换反应降低合成气中的H₂/CO比。

[0047] 通过将合成气生成和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CO₂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H₂摩尔数和CO摩尔数的总和减去阳极入口存在的H₂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H₂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H₂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H₂交换CO,因此H₂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H₂/CO比如何。然后将阳极排气的合成气含量(H₂+CO)与阴极排气的CO₂含量相比较。这可提供一种类型的效率值,其也可说明(account for)碳捕集量。这可同等地表示为如下方程

[0048] 阳极排气中的净合成气与阴极CO₂的比率=

[0049] $(\text{H}_2 + \text{CO})_{\text{阳极的净摩尔数}} / (\text{CO}_2)_{\text{阴极的摩尔数}}$

[0050] 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CO₂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CO₂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CO₂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的比率值可能足够的/现实的。阳极排气中的净合成气与阴极排气中的CO₂量的这种摩尔比率值可高于照常规运行的燃料电池的值。

[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(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CO₂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CO₂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。化学效率可基于作为输出从阳极排气中取出的氢气和/或合成气料流以用于其它工艺。尽管与一些传统配置相比电效率可能被降低,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。

[0052] 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,CO₂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%。

[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。

[0054] 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气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气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位发热值(LHV)与在阳极中氧化的氢气的LHV的相对值表征。这可被称作可重整燃料过剩率。在各种方面中,可重整燃料过剩率可以为至少大约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,可重整燃料过剩率可以为大约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。

[0055] 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,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熔融碳酸盐燃料电池(如燃料电池组件)。代替选择用于使燃料电池的电效率最大化的传统条件,该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用途,包括化学合成工艺和收集氢气以用作“清洁”燃料。在本发明的方面中,可以降低电效率以实现高的总效率,这包括化学效率,其基于生成的合成气和/或氢气的化学能量值与燃料电池的燃料输入的能量值的相对值。

[0056] 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),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,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。

[0057] 在本发明的各种方面中,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,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。

[0058] 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,该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。

[0059] 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。这可降低跨燃料电池的温度差的量,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。电效率的损失可通过产生可用于各种用途(包括额外的发电)的额外产物流抵消,所述额外产

物料流例如为合成气和/或 H_2 ,以进一步扩大该系统的功率范围。

[0060] 在各种方面中,燃料电池生成的废热量,如上定义的 $(V_0 - V_A) \cdot I$ 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 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0061] 尽管生成的废热量可能相对较高,但这样的废热不一定代表燃料电池以差效率运行。相反,可以由于在提高的功率密度下运行燃料电池而生成废热。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。

[0062] 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布置热流通通但不流体连通的“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升温减小至大约 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降温为大约 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降温。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。

[0063] 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0.60,例如至少大约0.61、至少大约0.62或至少大约0.63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。这种额外的热能够允许增加的吸热反应发生,例如增加 CH_4 转化成合成气。

[0064] 定义

[0065] 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,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。

[0066] 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。

[0067] 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重整该燃料然后驱使水煤气变换反应完全以使 H_2 生成最大化而形成的 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全会导致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 $n(H_2\text{ ox})/n(H_2\text{最大重整})$ 。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。

[0068] 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,在重整反应中含碳-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,对燃烧反应的提及被定义是对到 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 和碳氧化物的反应的提及。

[0069] 本发明的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、燃料过剩率、可重整燃料过剩率、可重整氢含量燃料比及其组合。

[0070] 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)与阳极输入(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重整该燃料然后驱使水煤气变换反应完全以使 H_2 生成最大化而形成的 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4 H_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。

[0071] 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位发热值与送往阳极和/或与阳极相关的重整段的所有燃料的低位发热值的比率定义热值利用率来表征。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位发热

值(LHV)计算本文所用的“燃料电池热值利用率”。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)。

[0072] 低位发热值:低位发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。

[0073] 要指出,对于阳极输入流中的唯一燃料是 H_2 的特殊情况,在阳极中可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 $(H_2\text{-速率-入} - H_2\text{-速率-出}) / H_2\text{-速率-入}$ 。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。

[0074] 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,另外或或者,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。

[0075] 燃料过剩率: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位发热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低位发热值的比率来定义利用率。这种量被称作燃料过剩率。因此,燃料过剩率可作为 $(LHV(\text{anode_in}) / (LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})))$ 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的燃料过剩率。另外或或者,燃料过剩率可以为大约25.0或更低。

[0076] 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可重整,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%。

[0077] 对燃料过剩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的量的一种方法。

[0078] 任选地,可以改变燃料过剩率以虑及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用途的过剩量的可重整或重整的燃料。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需求。

[0079] 可重整燃料过剩率:计算可重整燃料过剩率是虑及这样的再循环燃料组分的一个选项,其缩窄了过剩燃料的定义,以在阳极输入料流中仅包括可重整燃料的LHV。本文所用的“可重整燃料过剩率”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位

发热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低位发热值的相对值。在可重整燃料过剩率的定义下,不包括阳极进料中的任何 H_2 或 CO 的LHV。可重整燃料的这种LHV仍可通过表征进入燃料电池阳极的实际组合物测量,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,可重整燃料过剩率(R_{RFS})= LHV_{RF}/LHV_{OH} ,其中 LHV_{RF} 是可重整燃料的低位发热值(LHV)且 LHV_{OH} 是在阳极中氧化的氢气的低位发热值(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气的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的可重整燃料过剩率。另外或者,可重整燃料过剩率可以为大约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气再用作阳极的输入。这可降低重整量,因为即使在单程经过燃料电池时的燃料利用率低,至少一部分未用的燃料也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与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与阳极中的氧化量的比率,需要识别具有原有含量的不可重整燃料的阳极进料,或需要取出阳极输出中的未用燃料以用于其它用途,或两者。

[0080] 可重整氢过剩率:用于表征燃料电池运行的另一选项基于“可重整氢过剩率”。上文定义的可重整燃料过剩率是基于可重整燃料组分的低位发热值定义的。可重整氢过剩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与由于燃料电池阳极反应而在阳极中反应的氢的比率。因此,“可重整氢过剩率”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与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,所述电流生成也可产生过量热,其(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升温。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,以致跨过燃料电池的温度下降。这可导致与电力生成所需的量相比氢显著过量。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,剩余大约25%的燃料含量可以在燃料电池内重整成 H_2 (或可以对于燃料中的任何 CO 或 H_2 而言未反应地穿过燃料电池),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。可重整氢过剩率在这种情形下可以为 $4/(4-1)=4/3$ 。

[0081] 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位发热值(“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的温度的任何燃料,如送往与燃料电池相关的燃烧器的燃料。在本说明书中,由该燃料产生的动力可以以LHV(e1)燃料率(fuel rate)描述。

[0082] 电动力学:本文所用的术语“电动力学”或LHV(e1)是通过燃料电池中连接阴极与阳极的电路和碳酸根离子经燃料电池电解质的转移而生成的动力。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给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。

[0083] 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的温度的燃料量。基于本文提供的可重整燃料的定义,该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。

[0084] 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,其是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该燃料电池生成的用于该燃料电池外的有益利用的热。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。

[0085] 化学效率:本文所用的术语“化学效率”被定义为燃料电池的阳极排气中的 H_2 和 CO 的低位发热值或LHV(sg_out)除以燃料输入或LHV(in)。

[0086] 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。

[0087] 生成的合成气:本文所用的术语“生成的合成气”是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 $LHV(\text{sg net}) = (LHV(\text{sg out}) - LHV(\text{sg in}))$, 其中 $LHV(\text{sg in})$ 和 $LHV(\text{sg out})$ 分别是指阳极入口中的合成气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 $LHV(\text{sg net})/LHV(\text{anode in})$ 。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的生成的合成气。

[0088] 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。S/C可以作为 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)给出。因此, $S/C = f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{CH}_4} \times \#C)$, 其中 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 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。

[0089] 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 v_s 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。

[0090] 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。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 CO_2 分离。

[0091] 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, 以将电荷传输过电解质和生成电。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出流的流动通道。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, 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, 最终阳极/阴极段的输出可以被称作该阵列的阳极/阴极输出。

[0092] 应该理解的是, 在本文中提到使用燃料电池通常是指由多个单燃料电池构成的“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)一起以矩形阵列“堆叠”, 被称作“燃料电池堆”。这种燃料电池堆通常可获取进料流并将反应物分配在所有单独的燃料电池元件之间, 然后可从各元件收集产物。当被视为一个单元时, 燃料电池堆在运行中可以被当作整体, 尽管由许多(通常数十或数百)单独燃料电池元件构成。这些单独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),当这些元件电串联时,总电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,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。

[0093] 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独燃料电池元件的组合构成的燃料电池堆,因为这是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。

[0094] “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。

[0095] 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的重整。

[0096] 在一些方面中,在燃料电池组件内的重整段可以被认为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初始段,该段不与电解质接触而是仅可充当重整催化剂。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。

[0097] 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,以使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,如小于一个堆元件高度的3

倍处。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。

[0098] 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,该独立重整段可以从燃料电池接收热,但可决定不将重整段的输出用作燃料电池的输入。相反,可决定将这种重整段的输出用于另一用途,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流。

[0099] 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的吸热反应的板。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。类似的歧管或出口导管的其它布置另外或替代性地可用于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的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。

[0100] 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,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,这也被视为间接再循环。

[0101] 阳极输入和输出

[0102] 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(或者,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)通常可以是新鲜甲烷。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分享,如涡轮机,涡轮机利用一部分燃料源向阴极输入提供含CO₂料流。该燃料源输入可包括与该燃料成一定比例的水,所述比例适于重整段中重整烃(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,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,但更低的值对内部重整可能是典型的。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该燃料的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定含量的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,该燃料源还可含有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。

[0103] 更通常,各种类型的燃料料流可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/或还可包括不同于C和H的杂原子的类烃化合物的料流。在这一论述中,除非另行规定,用于MCFC阳极的含烃燃料料流的提及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。用于阳极输入中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。

[0104] 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,如氮、氩或氦的来源。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)会造成困难。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。

[0105] 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。

[0106] 另外或或者,阳极输入的另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通常可对燃料电池的运行仅造成极小的影响。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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 在各种方面中,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,阳极出口的温度可以是有关联的。在典型阳极中,构成阳极壁的至少一个板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)从阴极传输到阳极的碳酸根的量(对应于生成的电流量)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。

[0110]
$$K_{eq} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

[0111] 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)。

[0112] 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在阳极内可能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,基于生成的电流量,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这种组成以测定H₂、CO、CO₂和H₂O的出口浓度。

[0113] 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。表1中的输出组成值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)比而计算。假设可重整燃料是甲烷,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℃。

[0114] 表1-阳极排气组成

[0115]

Uf	%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%
阳极排气组成									
H₂O	%, 湿	32.5%	34.1%	35.5%	36.7%	37.8%	38.9%	39.8%	40.5%
CO₂	%, 湿	26.7%	29.4%	32.0%	34.5%	36.9%	39.3%	41.5%	43.8%
H₂	%, 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%
N₂	%, 湿	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
CO₂	%, 干	39.6%	44.6%	49.6%	54.5%	59.4%	64.2%	69.0%	73.7%
H₂	%, 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%
N₂	%, 干	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
H₂/CO		2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.1
(H₂-CO₂)/ (CO+CO₂)		0.07	-0.09	-0.22	-0.34	-0.44	-0.53	-0.61	-0.69

[0116] 表1显示在条件和阳极输入组成的特定设置下的阳极输出组成。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,则除由于燃料重整和水煤气变换反应消耗(或生成)的H₂O外,该过量H₂O通常可大多未反应地通过。阳极输出中的CO₂浓度也可很大程度上变化,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,取决于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%或更少的各种其它组分,如N₂、CH₄(或其它未反应的含碳燃料)和/或其它组分。

[0117] 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,因此该阳极输出通常可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(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。较高温度往往有利于形成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,如包括氧化铁、氧化锌、铜/氧化锌等的催化剂下。该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,其中第一较高温段在至少大约300℃至大约375℃的温度下运行,第二较低温段在大约225℃或更低,如大约180℃至大约210℃的温度下运行。除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)变换成二氧化碳,二氧化碳更容易地通过冷凝(例如深冷脱除)、化学反应(如胺脱除)和/或其它CO₂脱除法除去。另外或或者,可能合意的是提高阳极排气中存在的CO含量以实现所需H₂/CO比。

[0118] 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,在一些方面中可能合意的是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,可能合意的是使一些CO₂留在阳极输出流中以在随后的水煤气变换段中可实现所需组成。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,因为阳极输出流中的其它剩余组分(如H₂、N₂、CH₄)不容易形成冷凝相。取决于运行条件,深冷CO₂分离器可回收料流中存在的CO₂的大约33%至大约90%。

[0119] 从阳极排气中除水以形成一个或多个水输出流料也是有益的,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,但这种水的脱除可能需要额外的压缩机功率和/或热交换表面积和大量的冷却水。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,然后可利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)吸附轮设计可以是适用的,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对整个工艺可具有极小的影响。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。

[0120] 代替或除了CO₂输出料流和/或水输出料流外,阳极输出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二者。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 H_2 和CO,如至少大约90体积%的 H_2 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 H_2 和CO气体体积的至少大约75%,如总 H_2 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。

[0121] 在一些方面中,可能合意的是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 的一个优点可以是可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,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,而非在膜渗透物侧上具有大约100kPaa或更低(如环境压力)的压力。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。

[0122] 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。对于具有相对较低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。根据用途,仍更低的 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,该料流可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。

[0123] 可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一个实例。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。

[0124] 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,跨过该膜的低水平 CO_2 渗透可具有极小后果。可能渗透过膜的这种 CO_2 对阳极内的反应可具有极小影响,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

CO₂(如果有的话)不需要再转移通过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率膜,其可以使使用较低压力和/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气浓度保持接近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。

[0125] 要指出,在阳极中生成的过量H₂可代表已分离出温室气体的燃料。阳极输出中的任何CO₂可容易地从阳极输出中分离,如通过使用胺洗、深冷CO₂分离器和/或变压或真空变压吸附法。阳极输出的几种组分(H₂、CO、CH₄)不容易除去,而CO₂和H₂O通常可容易除去。根据该实施方案,可以分离出阳极输出中的CO₂的至少大约90体积%,形成相对高纯的CO₂输出料流。因此,可以有效分离出在阳极中生成的任何CO₂以形成高纯CO₂输出流。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CO₂和/或H₂O。由于由原始燃料(在重整前)生成的相当一部分CO₂可已被分离出,可以降低由剩余部分的阳极输出的随后燃烧生成的CO₂量。特别地,在剩余部分的阳极输出中的燃料是H₂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。

[0126] 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。

[0127] 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H₂和/或CO,如由任选的阳极再循环料流185提供的H₂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结合而间接地从阳极排气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CO₂和O₂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122(CO₃²⁻)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H₂O、CO₂、相当于不完全反应的燃料的一种或多种组分(H₂、CO、CH₄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N₂和/或作为燃料料流105的一部分的其它污染物。然后可以将阳极排气125送入一个或多个分离段。例如,CO₂脱除段140可相当于深冷CO₂脱除系统、用于除去酸性气体,如CO₂的胺洗段或用于从阳极排气中分离CO₂输出流143的另一合适类型的CO₂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H₂O一起)转化成任选水煤气变换的阳极排气135中的CO₂和H₂。取决于CO₂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CO₂分离段140之后,但其可任选位于CO₂分离段140之前。另外,可使用的任选的用于分离H₂的膜分离段160以生成H₂的高纯渗透物料流163。所得渗余物料流166可随后用作化学合成工艺的输入。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H₂、CO和CO₂含量调节至不同比率,产生进一步用于化学合成工艺的输出料

流168。在图1中,显示的是从渗余物料流166中取出阳极再循环料流185,但另外或或者,可以从各种分离段内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。

[0128] 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比值的渗余物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。

[0129] 阴极输入和输出

[0130] 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和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/或改进燃料电池的总效率(电+化学动力)等。

[0131] 在熔融碳酸盐燃料电池中,跨过燃料电池中的电解质的碳酸根离子传输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。该燃料电池对CO₂分离的选择性部分可基于能使该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)差可提供跨燃料电池传输碳酸根离子的强驱动力。因此,熔融碳酸盐燃料电池中的碳酸根离子传输可允许以相对较高的选择性从阴极(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,燃料电池具有有限的从相对较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。

[0132] 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。

[0133] 另外或或者,阴极输入料流的其它可能的来源包括生物制CO₂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。

[0134] 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。

[0135] 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含量可在很大程度上变化。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%,如含仅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。

[0136] 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包括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,CO₂和O₂的总量可相当于该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%。可以将含氧空气流与具有低氧含量的CO₂源合并。例如,通过煤燃烧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。

[0137] 除CO₂和O₂外,阴极输入料流还可以由惰性/非反应性物类,如N₂、H₂O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,则该排气可包括空气的典型组分,如N₂、H₂O和存在于空气中的次要量的其它化合物。取决于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H₂O、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去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。

[0138] 阴极输入料流(如基于燃烧排气的阴极输入料流)中存在的O₂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,O₂的体积百分比可以有利地为该排气中的CO₂量的至少0.5倍。任选地,如果必要,可以向阴极输入中加入额外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N₂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H₂S或NH₃。在另一些方面中,可以净化阴极输入料流以降低或将此类污染物的含量减至最低。

[0139] 除用于形成跨电解质传输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跨电解质传输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对跨电解质传输的碳酸根的量可具有极小影响。但是,这种NO_x脱除法可对基于来自燃气轮机的燃烧排气的阴极输入料流是有益的,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O₂结合)转化成典型燃烧产物,如CO₂和H₂O。

[0140] 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℃,例如大约550℃的入口温度和大约625℃的出口温度。在进入阴极之前,可以向燃烧排气引入热,或如果需要,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,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,其中该气体可通过生成蒸汽以运行蒸汽轮机额外发电来冷却。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引入热。

[0141] 燃料电池布置

[0142] 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。相对于单个燃料电池的容量,含CO₂料流的一些类型的来源可生成大体积流速。例如,相对于尺寸合理的单MCFC的合意运行条件,来自工业燃烧源的含CO₂的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,以使各单元中的流速在所需流速范围内。

[0143] 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,各初始燃料电池之后可以是串联的一个或多个附加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,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至所需水平会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,可以降低CO₂浓度(例如降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)。

[0144] 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,同时可选择段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在保持所需输出电压的同时除去CO₂。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。

[0145] 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的燃料阴极,相应的阳极可以以任何方便的方式连接,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,以使各阳极接收相同类型的燃料进料,和/或反向串联连接阳极,以使阳极中的最高燃料浓度对应于具有最低CO₂浓度的那些阴极。

[0146] 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送入附加的氢气和/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,这可提高由该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。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。

[0147] 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改进或使从阴极向阳极转移的碳量最大化。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(多个)阴极和最初(多个)阴极相同)中的最后(多个)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,对可去除的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可降低且燃气轮机变得不稳定。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,其通常为与去除的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。

[0148] 在另一些方面中,可以运行燃料电池阵列以改进或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用途。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利用率相关联以改进或使燃料电池能量输出最大化。

[0149] 另外或或者,取决于运行条件,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%。

[0150] 熔融碳酸盐燃料电池运行

[0151] 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,阳极输出流可经过热交换器,热交换器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。任选但不优选地，在单程模式中燃烧阳极输出的成分以向燃料电池供热。

[0152] 图3显示用于发电的MCFC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(H₂O)作为输入，并输出水、CO₂和任选过量H₂、CH₄(或其它烃)和/或CO。燃料电池的阴极部分可接收CO₂和一些氧化剂(例如空气/O₂)作为输入，输出相当于在贫氧的氧化剂(空气)中的降低量的CO₂。在燃料电池内，在阴极侧形成的CO₃²⁻离子可跨电解质传输以提供在阳极处发生的反应所需的碳酸根离子。

[0153] 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H₂，则可以减少或省掉重整反应。下列反应基于CH₄，但在燃料电池中使用其它燃料时，可发生类似反应。

[0154] (1) <阳极重整> CH₄+H₂O=>3H₂+CO

[0155] (2) <水煤气变换> CO+H₂O=>H₂+CO₂

[0156] (3) <重整和水煤气变换的组合> CH₄+2H₂O=>4H₂+CO₂

[0157] (4) <阳极H₂氧化> H₂+CO₃²⁻=>H₂O+CO₂+2e⁻ (5) <阴极> 1/2O₂+CO₂+2e⁻=>CO₃²⁻

[0158] 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H₂。反应(1)中形成的CO可通过水煤气变换反应(2)转化成H₂。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。

[0159] 分别在阳极和阴极处的反应(4)和(5)代表造成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H₂与碳酸根离子合并以形成H₂O、CO₂和送往该电路的电子。反应(5)使O₂、CO₂和来自该电路的电子合并形成碳酸根离子。由反应(5)生成的碳酸根离子可跨燃料电池的电解质传输以提供反应(4)所需的碳酸根离子。与碳酸根离子跨电解质的传输相结合，然后可通过在阳极和阴极之间提供电连接形成闭合电流回路。

[0160] 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位发热值再除以燃料电池的输入组分的低位发热值来确定总燃料电池效率。换言之，TFCE=(LHV(e1)+LHV(sg out))/LHV(in)，其中LHV(in)和LHV(sg out)分别是指送往燃料电池的燃料组分(如H₂、CH₄和/或CO)和阳极出口料流或流中的合成气(H₂、CO和/或CO₂)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。

[0161] 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。

[0162] 在另一些方面中，燃料电池的运行参数可背离典型条件从而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,则该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降温。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。

[0163] 可以以不同于目前推荐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,不可允许有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%。

[0164] 另外或或者,运行燃料电池的目标可以是除发电外还从燃烧反应或产生 CO_2 输出料流的另一工艺的输出料流中分离 CO_2 。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,可运行该系统以在降低或将捕集二氧化碳所需的燃料电池数减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。

[0165] 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)。在这种类型的实施方案中,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等于规定值或比规定值低一定量以下的燃料利用率,如使各阳极段等于规定值或比规定值小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阳极燃料利用值配对。

[0166] 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,可以至少部分在一个或多个串联布置中布置燃料电池/堆以对串联中的第一阳极段、串联中的第二阳极段、串联中的最后一个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”段相当于向其从燃料源直接进料的段(或如果该布置也含有并联段,则为段组),后继(“第二”、“第三”、“最后”等)段代表以向其进料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“第一个”(组)段和“最后一个”(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,例如CO₂的浓度水平来确定序号顺序,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)。

[0167] 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、串联中的最后一个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。

[0168] 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。

[0169] 捕集后的CO₂输出的用途

[0170] 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/机械动力应用中的额外协同作用和/或与整个系统的热集成。

[0171] 或者,对专用于强化采油(EOR)用途的系统而言(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用途可对O₂的存在敏感,因此在一些实施方案中,要用于EOR的CO₂料流可不存在O₂。但是,EOR用途可往往对溶解的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值回收(fuel value recovery)的一定损失,但这些气体可能在其它方面与EOR用途相容。

[0172] 另外或或者,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,以产生只有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材料,如重金属。

[0173] 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较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。

[0174] 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。

[0175] 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,该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,其中来自燃烧的CO₂已被“捕集”。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。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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,这种氮气输出可用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。

[0179] 集成实施例:与燃烧轮机集成的用途

[0180] 在本发明的一些方面中,用于发电并排出含CO₂的排气的燃烧源可以与熔融碳酸盐燃料电池的运行集成。合适的燃烧源的一个实例是燃气轮机。优选,燃气轮机可以与蒸汽发生和热回收集成的联合循环模式燃烧天然气、甲烷气体或另一烃气体以获得额外效率。对于最大最新的设计,现代天然气联合循环效率为大约60%。所得含CO₂的排气料流可以在

与MCFC运行相容的升高的温度,如300℃-700℃,优选500℃-650℃下产生。可任选但优选的是,在气体源进入涡轮机前从其中清除可使MCFC中毒的污染物,如硫。或者,该气体源可以是燃煤发电机,其中由于排气中较高的污染物水平,通常在燃烧后净化该排气。在这一备选方案中,可能必须向/从该气体进行一定的热交换以便能在较低温度下净化。在附加或替代性的实施方案中,含CO₂的排气的来源可以是来自锅炉、燃烧器或燃烧富碳燃料的其它热源的输出。在另一些附加或替代性的实施方案中,含CO₂的排气的来源可以是与其它来源结合的生物制CO₂。

[0181] 为了与燃烧源集成,用于加工燃料电池阳极的一些备选配置可以是合意的。例如,一个备选配置可以是至少一部分来自燃料电池阳极的排气再循环到燃料电池阳极的输入。来自MCFC阳极的输出料流可包括H₂O、CO₂、任选CO和任选但通常是未反应的燃料(如H₂或CH₄)作为主要输出组分。代替使用这种输出料流作为外部燃料料流和/或与另一工艺集成的输入料流,可以对阳极输出料流进行一次或多次分离以将CO₂与具有潜在燃料价值的组分,如H₂或CO分离。然后可以将具有燃料价值的组分再循环到阳极的输入。

[0182] 这种类型的配置可提供一个或多个益处。首先,可以从阳极输出中分离CO₂,如通过使用深冷CO₂分离器。阳极输出的几种组分(H₂、CO、CH₄)不是易冷凝组分,而CO₂和H₂O可独立地作为冷凝相分离。根据该实施方案,可以分离出阳极输出中至少大约90体积%的CO₂以形成相对高纯的CO₂输出料流。或者,在一些方面中可以从阳极输出中除去较少CO₂,因此可分离出阳极输出中大约50体积%至大约90体积%的CO₂,如大约80体积%或更少或大约70体积%或更少。在分离后,阳极输出的剩余部分可主要相当于具有燃料价值的组分以及降低量的CO₂和/或H₂O。分离后的这部分阳极输出可再循环以与附加燃料一起用作阳极输入的一部分。在这种类型的配置中,即使在经过MCFC的单程中的燃料利用率可能是低的,但未用的燃料可有利地再循环以再次经过阳极。因此,单程燃料利用率可在降低的水平,同时避免了未燃的燃料损失(排放)到环境中。

[0183] 作为将一部分阳极排气再循环到阳极输入的补充或替代,另一配置选项可以是使用一部分阳极排气作为涡轮机或其它燃烧装置,如锅炉、炉和/或火焰加热器的燃烧反应的输入。再循环到阳极输入和/或作为输入再循环到燃烧装置的阳极排气的相对量可以是任何方便或合意的量。如果阳极排气再循环到阳极输入和燃烧装置的仅一种中,则再循环量可以是任何方便的量,如用于除去CO₂和/或H₂O的任何分离后留下的那部分阳极排气的最多100%。当一部分阳极排气既再循环到阳极输入又再循环到燃烧装置时,总再循环量按定义可以为阳极排气的剩余部分的100%或更低。或者,可以使用阳极排气的任何方便的分流。在本发明的各种实施方案中,再循环到阳极输入的量可以为分离后留下的阳极排气的至少大约10%,例如至少大约25%、至少大约40%、至少大约50%、至少大约60%、至少大约75%或至少大约90%。在这些实施方案中另外或或者,再循环到阳极输入的量可以为分离后留下的阳极排气的大约90%或更少,例如大约75%或更少、大约60%或更少、大约50%或更少、大约40%或更少、大约25%或更少、或大约10%或更少。再另外或或者,在本发明的各种实施方案中,再循环到燃烧装置的量可以为分离后留下的阳极排气的至少大约10%,例如至少大约25%、至少大约40%、至少大约50%、至少大约60%、至少大约75%或至少大约90%。在这些实施方案中另外或或者,再循环到燃烧装置的量可以为分离后留下的阳极排气的大约90%或更少,例如大约75%或更少、大约60%或更少、大约50%或更少、大约40%

或更少、大约25%或更少、或大约10%或更少。

[0184] 在本发明的另一些方面中,另外或或者,燃烧装置的燃料可以是具有提高量的惰性和/或在燃料中充当稀释剂的组分的燃料。 CO_2 和 N_2 是天然气进料中在燃烧反应过程中相对惰性的组分的实例。当燃料进料中的惰性组分达到足够水平时,可影响涡轮机或其它燃烧源的性能。这种影响可部分归因于惰性组分的吸热能力,这倾向于猝熄燃烧反应。具有足够的惰性组分水平的燃料进料的实例可包括含有至少大约20体积% CO_2 的燃料进料或含有至少大约40体积% N_2 的燃料进料或含有具有足够惰性的热容以提供类似猝熄能力的 CO_2 和 N_2 的组合的燃料进料。(要指出, CO_2 的热容高于 N_2 ,因此较低浓度的 CO_2 可具有与较高浓度的 N_2 类似的影响。 CO_2 也可比 N_2 更容易地参与燃烧反应并在此时从该燃烧中除 H_2 。 H_2 的这种消耗可通过降低火焰速度和缩窄空气和燃料混合物的可燃范围而对燃料的燃烧具有极大影响。)更通常,对于含有影响燃料进料的可燃性的惰性组分的燃料进料,该燃料进料中的惰性组分可以为至少大约20体积%,如至少大约40体积%,或至少大约50体积%,或至少大约60体积%。优选地,该燃料进料中的惰性组分的量可以为大约80体积%或更少。

[0185] 当在燃料进料中存在足量惰性组分时,所得燃料进料可能在进料的燃料组分可燃窗口外。在这种类型的情况中,来自阳极排气的再循环部分的 H_2 添加到发电机的燃烧区中可扩大燃料进料和 H_2 的组合的可燃窗口,这能使例如含有至少大约20体积% CO_2 或至少大约40% N_2 (或 CO_2 和 N_2 的其它组合)的燃料进料成功燃烧。

[0186] 相对于送往燃烧区的燃料进料和 H_2 的总体积,用于扩大可燃窗口的 H_2 量可以为燃料进料+ H_2 的总体积的至少大约5体积%,如至少大约10体积%和/或大约25体积%或更低。表征为扩大可燃窗口而添加的 H_2 量的另一选项可基于添加 H_2 前的燃料进料中存在的燃料组分的量。燃料组分可相当于甲烷、天然气、其它烃和/或传统上被视为燃烧供能的涡轮机或其它发电机的燃料的其它组分。添加到燃料进料中的 H_2 量可相当于燃料进料中的燃料组分的体积的至少大约1/3(1:3的 H_2 :燃料组分),如燃料组分的体积的至少大约一半(1:2)。另外或或者,添加到燃料进料中的 H_2 量可大致等于燃料进料中的燃料组分的体积(1:1)或更低。例如,对于含有大约30体积% CH_4 、大约10% N_2 和大约60% CO_2 的进料,可以将足量阳极排气添加到燃料进料中以实现大约1:2的 H_2 : CH_4 比。对仅含 H_2 的理想化阳极排气,添加 H_2 以实现1:2的比率会产生含有大约26体积% CH_4 、13体积% H_2 、9体积% N_2 和52体积% CO_2 的进料。

[0187] 排气再循环

[0188] 除向燃料电池阵列提供排气以捕集和最终分离 CO_2 外,排气的另外或替代性的潜在用途可包括再循环回燃烧反应以提高 CO_2 含量。当有氢气可用于添加到燃烧反应中时,如来自燃料电池阵列的阳极排气的氢气,可以由使用再循环的排气提高燃烧反应内的 CO_2 含量获得进一步的益处。

[0189] 在本发明的各种方面中,发电系统的排气再循环回路可接收第一部分燃烧排气,而燃料电池阵列可接收第二部分。再循环到发电系统的燃烧区的燃烧排气的量可以是任何方便的量,如至少大约15%(按体积计),例如至少大约25%、至少大约35%、至少大约45%或至少大约50%。另外或或者,再循环到燃烧区的燃烧排气的量可以为大约65%(按体积计)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。

[0190] 在本发明的一个或多个方面中,氧化剂(如空气和/或富氧空气)和燃料的混合物可以燃烧并(同时)与再循环排气的料流混合。通常可包括燃烧产物如 CO_2 的再循环排气的

料流可用作稀释剂以控制、调节或以其它方式缓和燃烧温度和可进入后续膨胀机的排气的温度。由于使用富氧空气,再循环的排气可具有提高的CO₂含量,由此能使膨胀机在相同的入口和排放温度下以甚至更高的膨胀比运行,由此能显著提高功率产生。

[0191] 燃气轮机系统可代表可利用再循环排气增强该系统的性能的发电系统的一个实例。燃气轮机系统可具有经轴与膨胀机连接的第一/主压缩机。该轴可以是任何机械、电或其它动力联接器,由此能使膨胀机生成的一部分机械能驱动主压缩机。燃气轮机系统还可包括构造成燃烧燃料和氧化剂的混合物的燃烧室。在本发明的各种方面中,燃料可包括任何合适的烃气体/液体,如合成气、天然气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油柴油、煤油、航空燃料、煤衍生燃料、生物燃料、氧化烃原料或它们的任何组合。氧化剂在一些实施方案中可源自流体联接到燃烧室并适合压缩进料氧化剂的第二或入口压缩机。在本发明的一个或多个实施方案中,进料氧化剂可包括大气空气和/或富氧空气。当氧化剂包括仅富氧空气或包括大气空气和富氧空气的混合物时,可通过入口压缩机压缩富氧空气(在混合物的情况下,在与大气空气混合之前或之后)。富氧空气和/或空气-富氧空气混合物可具有至少大约25体积%,例如至少大约30体积%、至少大约35体积%、至少大约40体积%、至少大约45体积%或至少大约50体积%的总氧浓度。另外或或者,富氧空气和/或空气-富氧空气混合物可具有大约80体积%或更低,如大约70体积%或更低的总氧浓度。

[0192] 富氧空气可衍生自若干来源中的任何一个或多个。例如,富氧空气可衍生自如膜分离、变压吸附、变温吸附、制氮装置副产物料流和/或它们的组合之类的分离技术。另外或或者,富氧空气可衍生自用于生产用于保持压力或其它用途的氮气的空气分离单元(ASU),如深冷ASU。在本发明的某些实施方案中,来自这种ASU的废料流可以是富氧的,具有大约50体积%至大约70体积%的总氧含量,可用作富氧空气的至少一部分并且如果需要,随后用未加工的大气空气稀释以获得所需氧浓度。

[0193] 除燃料和氧化剂外,燃烧室任选还可接收压缩的再循环排气,如主要具有CO₂和氮组分的排气再循环。压缩的再循环排气可衍生自例如主压缩机并适合促进氧化剂和燃料的燃烧,例如通过温和燃烧产物的温度。可以认识到,该排气的再循环可用于提高CO₂浓度。

[0194] 导向膨胀机入口的排气可作为燃烧反应的产物生成。至少部分基于将再循环的排气引入燃烧反应,排气可具有提高的CO₂含量。随着排气经膨胀机膨胀,其可生成机械动力以驱动主压缩机、驱动发电机和/或向其它设施提供动力。

[0195] 该发电系统在许多实施方案中还可包括排气再循环(EGR)系统。在本发明的一个或多个方面中,EGR系统可包括热回收蒸汽发生器(HRSG)和/或与蒸汽轮机流体联接的另一类似装置。在至少一个实施方案中,HRSG和蒸汽轮机的组合可表征为发电的闭合兰金循环。与燃气轮机系统结合,HRSG和蒸汽轮机可构成联合循环发电厂,如天然气联合循环(NGCC)电厂的一部分。可以将气态排放物引入HRSG以生成蒸汽和冷却的排气。HRSG可包括用于从排气料流中分离和/或冷凝出水、传热以形成蒸汽和/或将料流压力调节至所需水平的各种单元。在某些实施方案中,可以将蒸汽送往蒸汽轮机以生成额外的电力。

[0196] 在经过HRSG和任选除去至少一些H₂O后,含CO₂的排气料流在一些实施方案中可以再循环用作燃烧反应的输入。如上所述,排气料流可以压缩(或解压)以匹配燃烧反应容器内的所需反应压力。

[0197] 集成系统的实例

[0198] 图4示意性显示集成系统的一个实例,其包括将含CO₂的再循环排气和来自燃料电池阳极排气的H₂或CO都引入向涡轮机提供动力的燃烧反应。在图4中,该涡轮机可包括压缩机402、轴404、膨胀机406和燃烧区415。可以将氧源411(如空气和/或富氧空气)与再循环排气498合并,并在进入燃烧区415之前在压缩机402中压缩。可以将燃料412,如CH₄,和任选的含H₂或CO的料流187送往燃烧区。燃料和氧化剂可以在区域415中反应并任选但优选通过膨胀机406以生成电力。来自膨胀机106的排气可用于形成两个料流,例如含CO₂料流422(其可用作燃料电池阵列425的输入进料)和另一含CO₂料流492(其可用作热回收和蒸汽发生器系统490的输入,这可以例如使得利用蒸汽轮机494生成额外电力成为可能)。在通过热回收系统490,包括从含CO₂料流中任选除去一部分H₂O后,输出料流498可以再循环以在压缩机402或未显示的第二压缩机中压缩。可基于用于添加到燃烧区415中的所需CO₂量来确定膨胀机406的排气的用于含CO₂料流492的比例。

[0199] 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。例如,图4中所示的料流的EGR比是料流422的流速除以料流422和492的总流速。

[0200] 可以将含CO₂料流422送入熔融碳酸盐燃料电池阵列425的阴极部分(未显示)。基于燃料电池阵列425内的反应,可以从料流422中分离CO₂并送往燃料电池阵列425的阳极部分(未显示)。这可产生贫CO₂的阴极输出料流424。然后将阴极输出料流424送入热回收(和任选蒸汽发生器)系统450以利用蒸汽轮机454(其可任选与上述蒸汽轮机494相同)生成热交换和/或额外发电。在通过热回收和蒸汽发生器系统450后,可以将所得废气流456排放到环境中或/或通过另一类型的碳捕集技术,如胺洗涤器。

[0201] 在CO₂从燃料电池阵列425的阴极侧传输到阳极侧后,可任选将阳极输出435送入水煤气变换反应器470。水煤气变换反应器470可用于以阳极输出435中存在的CO(和H₂O)为代价生成额外的H₂和CO₂。然后将来自任选水煤气变换反应器470的输出送入一个或多个分离段440,如冷箱或深冷分离器。这可以允许将H₂O料流447和CO₂料流449与阳极输出的其余部分分离。阳极输出的其余部分485可包括通过重整生成但在燃料电池阵列425中未消耗的未反应H₂。含H₂料流485的第一部分445可以再循环到燃料电池阵列425中的阳极的输入。料流485的第二部分487可用作燃烧区415的输入。第三部分465可以原样用于另一用途和/或经处理以随后进一步使用。尽管图4和本文中的描述示意性详述多达三个部分,但预计根据本发明可以利用这三个部分的仅一个,可以仅利用其中两个,或可以利用所有这三个。

[0202] 在图4中,用于排气再循环回路的排气由第一热回收和蒸汽发生器系统490提供,而第二热回收和蒸汽发生器系统450可用于捕集来自燃料电池阵列425的阴极输出的过量热。图5显示一个备选实施方案,其中由用于加工燃料电池阵列输出的相同热回收蒸汽发生器提供排气再循环回路。在图5中,由热回收和蒸汽发生器系统550作为废气流556的一部分提供再循环的排气598。这可省掉与涡轮机相关的单独热回收和蒸汽发生器系统。

[0203] 在本发明的各种实施方案中,该方法可以以燃烧反应开始,该燃烧反应用于向涡轮机、内燃机或可将由燃烧反应生成的热和/或压力转化成另一形式的动力的另一系统供能。用于燃烧反应的燃料可包含或是氢气、烃和/或可氧化(燃烧)以释放能量的任何其它含碳化合物。除燃料仅含氢气时外,来自燃烧反应的排气的组成可具有取决于反应性质的一

定范围的CO₂含量(例如至少大约2体积%至大约25体积%或更低)。因此,在燃料为碳质燃料的某些实施方案中,排气的CO₂含量可以为至少大约2体积%,例如至少大约4体积%、至少大约5体积%、至少大约6体积%、至少大约8体积%或至少大约10体积%。在这样的碳质燃料实施方案中另外或或者,CO₂含量可以为大约25体积%或更低,例如大约20体积%或更低、大约15体积%或更低、大约10体积%或更低、大约7体积%或更低、或大约5体积%或更低。具有较低相对CO₂含量的排气(对于碳质燃料)可相当于使用天然气之类的燃料在稀燃(过量空气)下的燃烧反应的排气。相对CO₂含量较高的排气(对于碳质燃料)可对应于优化的天然气燃烧反应,如在排气再循环下的那些,和/或煤之类燃料的燃烧。

[0204] 在本发明的一些方面中,用于燃烧反应的燃料可含有至少大约90体积%的含5个或更少碳的化合物,例如至少大约95体积%。在这样的方面中,该排气的CO₂含量可以为至少大约4体积%,例如至少大约5体积%、至少大约6体积%、至少大约7体积%或至少大约7.5体积%。另外或或者,该排气的CO₂含量可以为大约13体积%或更低,例如大约12体积%或更低,大约10体积%或更低,大约9体积%或更低,大约8体积%或更低,大约7体积%或更低,或大约6体积%或更低。该排气的CO₂含量可代表取决于燃烧供能发电机的配置的数值范围。排气的再循环可有益于实现至少大约6体积%的CO₂含量,而将氢气添加到燃烧反应中能使CO₂含量进一步提高以实现至少大约7.5体积%的CO₂含量。

[0205] 备选配置-高强度NO_x涡轮机

[0206] 燃气轮机的运行可受若干因素限制。一个典型限制可以是可以将燃烧区中的最大温度控制在一定界限以下以实现足够低的氮氧化物(NO_x)浓度,从而满足监管排放限值。当使燃烧排气排放到环境中时,监管排放限值可要求燃烧排气具有大约20vppm或更低,可能10vppm或更低的NO_x含量。

[0207] 燃烧天然气的燃烧轮机中的NO_x形成可以随温度和停留时间而不同。导致NO_x形成的反应在大约1500°F的火焰温度以下具有降低的和/或极小的重要性,但随着温度提高到超过这一点,NO_x产生可快速增加。在燃气轮机中,可以将初始燃烧产物与额外空气混合以将该混合物冷却到大约1200°F的温度并可通过膨胀机叶片的冶金学限制温度。早期的燃气轮机通常在具有温度远超过1500°F的化学计量区的扩散火焰中实施燃烧,导致较高的NO_x浓度。最近,目前这一代“干式低NO_x”(DLN)燃烧器可以使用特殊的预混燃烧器在更冷的稀燃(比化学计算量少的燃料)条件下燃烧天然气。例如,可以将较多稀释空气混入初始火焰中,稍后可混入较少以使温度降到~1200°F透平膨胀机入口温度。DLN燃烧器的缺点可包括降燃(turndown)时的不良性能、较高维护、窄运行范围和差燃料灵活性。后者可能是要关注的,因为DLN燃烧器可更难用于品质各异的燃料(或根本很难用于液体燃料)。对于低BTU燃料,如含有高CO₂含量的燃料,通常不使用DLN燃烧器而是可使用扩散燃烧器。此外,可以使用更高的透平膨胀机入口温度提高燃气轮机效率。但是,由于稀释空气的量有限并且这种量可随透平膨胀机入口温度提高而降低,随着燃气轮机的效率改进,DLN燃烧器可变得更不太有效地保持低NO_x。

[0208] 在本发明的各种方面中,将燃气轮机与用于碳捕集的燃料电池集成的系统允许使用更高的燃烧区温度,同时降低和/或将额外NO_x排放减至最低,以及能通过使用目前与DLN燃烧器不相容的涡轮机燃料实现类似DLN的NO_x节约。在这样的方面中,涡轮机可以在造成较高NO_x排放的较高功率(即较高温度)以及较高功率输出和可能较高效率下运行。在本发

明的一些方面中,燃烧排气中的NO_x量可以为至少大约20vppm,如至少大约30vppm,或至少大约40vppm。另外或或者,燃烧排气中的NO_x量可以为大约1000vppm或更低,如大约500vppm或更低,或大约250vppm或更低,或大约150vppm或更低,或大约100vppm或更低。为了将NO_x水平降至规章要求的水平,所产生的NO_x可通过经几种机制之一的热NO_x破坏(将NO_x水平降至排气料流中的平衡水平)来平衡,所述机制例如为气相中的简单热破坏;由燃料电池阵列中的镍阴极催化剂催化的破坏;和/或通过注入少量氨、脲或其它还原剂而在燃料电池前的辅助热破坏。这可通过引入衍生自阳极排气的氢气辅助。可通过电化学破坏实现燃料电池的阴极中的NO_x的进一步降低,其中NO_x可以在阴极表面反应并可被破坏。这可造成一些氮穿过膜电解质传输到阳极,在此其可形成氨或其它还原的氮化合物。就涉及MCFC的NO_x减少方法而言,来自燃料电池/燃料电池阵列的预期NO_x减少可以为燃料电池阴极的输入中的NO_x的大约80%或更低,如大约70%或更低,和/或至少大约5%。要指出,在传统系统中硫化物腐蚀也可限制温度并影响涡轮机叶片冶金学。但是,MCFC系统的硫限制可通常要求降低的燃料硫含量,这降低或最大限度减少与硫化物腐蚀有关的问题。在低燃料利用率下运行MCFC阵列可进一步缓解这些问题,如在用于燃烧反应的一部分燃料相当于来自阳极排气的氢气的方面中。

[0209] MCFC与生产含氮化合物集成的实例

[0210] 通过Haber-Bosch方法的氨合成可能要求可基本上不含(例如 $\leq 300\text{ppm}$)任何氧化物种的N₂/H₂进料,其可包含但不限于CO、CO₂或O₂。在传统方法中,氨合成装置的进料可以通过两阶段天然气蒸汽重整和部分氧化工艺生产,产生低O₂的N₂/H₂混合物。CO₂可以使用本体CO₂脱除方法从混合物除去,例如溶剂洗涤,然后通过甲烷化反应器脱除,其中剩余碳氧化物可转化成甲烷和水。气体进料可以干燥并压缩至氨合成操作压力如大约80barg至大约200barg。操作压力可取决于所用氨合成方法的性质。合成反应器可实现N₂至NH₃的转化率约25%。反应器流出物可以冷冻至低温以冷凝出NH₃产物。剩余未反应气体可以再循环回该方法前端。

[0211] 在一方面,MCFC H₂/电力生产系统可与氮PSA(变压吸附)分离器集成和/或与氨合成装置集成以由天然气生产氨。集成方法可以是较低CO₂排放而不是用于氨合成的较高CO₂排放重整方法。集成MCFC H₂/电力生产、氮气PSA和氨合成工艺的实例的流程图示于图7中。在图7所示配置中,天然气701和蒸汽702可以预热并供至MCFC阳极。阳极排气703、H₂/CO/CO₂/水混合物可用于预热701和702,然后送至水煤气变换反应器740以将尽可能多的剩余CO转化成H₂和CO₂。经变换的气体704可脱水705并分离成H₂料流706和CO₂料流707。料流706可以是氨合成工艺的氢气进料。用于氨合成的氮气可以通过变换吸附方法750如变压吸附方法生产。空气708可压缩并供入在提高的压力下操作的吸附塔中。在吸附塔中,氧气和其它空气杂质可以被吸附剂吸附,高纯度氮气料流709可离开该塔。吸附剂可以通过降低塔的压力和/或通过升高塔的温度再生。这可产生富氧空气料流710。料流706和709可送至甲烷化反应器760以除去任何剩余碳氧化物和氧气杂质。H₂/N₂混合物711可以干燥712、压缩、与未转化气体混合、预热和送至氨合成装置作为料流713。在高温和高压下的氨合成装置可将113中的H₂/N₂的约25%转化成NH₃。可通过预热进料和蒸汽生产从氨产物714中回收热。可冷冻770料流715以冷凝出NH₃716。料流718,含CO₂料流707的一部分,可在冷冻循环中膨胀并用作冷冻剂。未反应的气体717可再循环回装置的前端。大气压下的CO₂719可与富空气料流

710混合并经由燃烧器加热至MCFC阴极入口条件,以及加入甲烷(和空气,如果需要)720。经加热的气体可与一部分排气721混合并供至MCFC作为阴极进料。阴极排气的剩余部分722可排放至大气中或者可送去进一步处理,如果需要的话。捕集的CO₂剩余部分723可出售以使用,和/或可被捕获(sequestered),和/或CO₂可经受另外随后处理,如用于有机含氮化合物合成中。除了氨,该方法还可产生约200MW电力,其可在该方法中使用,如用于操作气体压缩机和泵。

[0212] 附加实施方案

[0213] 实施方案1.合成含氮化合物的方法,该方法包括: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段、或其组合中;将包含CO₂和O₂的阴极入口料流引入燃料电池的阴极中;在熔融碳酸盐燃料电池中发电;产生包含H₂和CO₂的阳极排气;从至少一部分阳极排气中分离CO₂以产生具有比阳极排气的CO₂含量更大的CO₂含量的富CO₂料流,和具有比阳极排气的H₂含量更大的H₂含量的贫CO₂气体料流;和在氨合成工艺中使用至少一部分贫CO₂气体料流和/或在用于形成有机含氮化合物(例如脌)的第二合成工艺中使用至少一部分富CO₂料流。

[0214] 实施方案2.实施方案1的方法,其中使用至少一部分贫CO₂气体料流包括将该至少一部分贫CO₂气体料流在有效氨合成条件下暴露于催化剂以形成至少一种含氨料流和一种或多种包含气态或液态产物的料流(其可包括一种或多种包含气态或液态产物的料流,其包括至少一种包含H₂和/或CH₄的料流),任选将至少一部分该一种或多种包含气态或液态产物的料流再循环以形成至少一部分阴极入口料流。

[0215] 实施方案3.上述实施方案中任一项的方法,进一步包括调整所述阳极排气的组成、分离CO₂之前的所述至少一部分阳极排气的组成、所述贫CO₂气体料流的组成、用于氨合成工艺前的所述至少一部分贫CO₂气体料流的组成、或其组合。

[0216] 实施方案4.实施方案3的方法,其中调整组成包括如下中的一种或多种:(i)进行水煤气变换工艺,(ii)进行逆水煤气变换工艺,(iii)进行分离以减少组成中的水含量,和(iv)进行分离以减少组成中的CO₂含量。

[0217] 实施方案5.上述实施方案中任一项的方法,其中所述至少一部分贫CO₂气体料流通过从贫CO₂气体料流中分离H₂富集料流而形成,分离的H₂富集料流包含至少大约90%体积%H₂(例如至少大约95%体积%H₂、至少大约98%体积%H₂、或至少大约99%体积%H₂)。

[0218] 实施方案6.上述实施方案中任一项的方法,其中阳极排气具有至少大约3.0:1(例如至少大约4.0:1)以及还任选大约10:1或更小的H₂:CO摩尔比。

[0219] 实施方案7.上述实施方案中任一项的方法,进一步包括:从阴极排气中取出包含N₂的气体料流;和使用至少一部分该取出的包含N₂的气体料流作为氨合成工艺中的N₂来源。

[0220] 实施方案8.上述实施方案中任一项的方法,其中第二合成工艺进一步包括使用来自氨合成工艺的氨形成有机含氮化合物。

[0221] 实施方案9.上述实施方案任一项的方法,其中至少大约90体积%的可重整燃料为甲烷。

[0222] 实施方案10.上述实施方案中任一项的方法,其中有效氨合成条件包括大约6MPa至大约18MPa的压力和大约350℃至大约500℃的温度。

[0223] 实施方案11.上述实施方案中任一项的方法,其中阴极入口料流包含来自燃烧轮

机的排气。

[0224] 实施方案12.上述实施方案中任一项的方法,其中阴极入口料流中的至少一部分 O_2 衍生自空气分离步骤,在该步骤中空气通过PSA装置产生富氮产物料流和富氧废气料流,使得至少一部分所述富氧废气料流送至阴极入口,并使得至少一部分所述富氮产物料流送至氨合成工艺。

[0225] 实施方案13.上述实施方案中任一项的方法,进一步包括从阴极排气中取出包含 N_2 的富 N_2 气体料流,使用至少一部分该富 N_2 气体料流作为氨合成工艺中的 N_2 来源(例如通过将至少一部分该富 N_2 气体料流在有效合成条件下暴露于合成催化剂)。

[0226] 实施方案14.实施方案13的方法,其中使用至少一部分阴极排气料流作为氨合成工艺中的 N_2 来源包括:对富 N_2 气体料流进行分离工艺和纯化工艺中的至少一种以提高 N_2 的浓度,然后将至少一部分具有提高的 N_2 浓度的富 N_2 气体料流送入氨合成工艺中。

[0227] 实施方案15.上述实施方案中任一项的方法,其进一步包括从阳极排气、富 CO_2 气体料流、贫 CO_2 气体料流和阴极排气中的至少一种中分离 H_2O 。

[0228] 实施方案16.上述实施方案中任一项的方法,进一步包括将富 CO_2 料流、贫 CO_2 料流和至少一部分阴极排气料流中的一种或多种暴露于水煤气变换催化剂。

[0229] 实施方案17.上述实施方案中任一项的方法,其中阴极入口料流包含来自燃烧轮机的排气。

[0230] 实施方案18.上述实施方案中任一项的方法,其中小于约10体积%的阳极排气直接或间接再循环至阳极或阴极。

[0231] 实施方案19.上述实施方案中任一项的方法,其中没有阳极排气部分直接或间接再循环至阳极。

[0232] 实施方案20.上述实施方案中任一项的方法,其中没有阳极排气部分直接或间接再循环至阴极。

[0233] 实施方案21.上述实施方案中任一项的方法,其中阳极中单程产生的 H_2 的少于10体积%直接或间接再循环至阳极或阴极。

[0234] 实施方案22.上述实施方案中任一项的方法,所述方法进一步包括重整可重整燃料,其中引入阳极、与阳极相关的重整段、或其组合中的可重整燃料的至少大约90%在通过阳极的单程中重整。

[0235] 实施方案23.上述实施方案中任一项的方法,其中引入阳极、与阳极相关的重整段、或其组合中可重整燃料的可重整氢含量比反应产生电的氢气的量大至少大约50%(例如至少大约75%或至少大约100%)。

[0236] 实施方案24.上述实施方案中任一项的方法,其中可重整燃料过剩率为至少大约2.0(例如至少大约2.5或至少大约3.0)。

[0237] 实施方案25.上述实施方案中任一项的方法,其中阴极中的 CO_2 利用率为至少大约50%(例如至少大约60%)。

[0238] 实施方案26.上述实施方案中任一项的方法,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%,或大约10%至大约20%),且所述熔融碳酸盐燃料电池的总燃料电池效率为至少大约55%(例如至少大约60%、至少大约65%、至少大约70%、至少大约75%或至少大约80%)。

[0239] 实施方案27.上述实施方案中任一项的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池在大约0.25至大约1.5(例如大约0.25至大约1.3,大约0.25至大约1.15,大约0.25至大约1.0,大约0.25至大约0.85,或者大约0.25至大约0.75)的热比率下运行。

[0240] 实施方案28.上述实施方案中任一项的方法,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),并且任选大约40.0或更低(例如大约30.0或更低,或大约20.0或更低)。

[0241] 实施方案29.上述实施方案中任一项的方法,其中阳极中的燃料利用率为大约50%或更低(例如大约45%或更低,大约40%或更低,大约35%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60%(例如至少大约65%、至少大约70%或至少大约75%)。

[0242] 实施方案30.上述实施方案中任一项的方法,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50mW/cm²(例如至少100mW/cm²)的废热,所述第一运行条件提供至少大约150mA/cm²的电流密度,且其中进行有效量的吸热反应以保持大约100℃或更低(例如大约80℃或更低或大约60℃或更低)的阳极入口与阳极出口之间的温度差。

[0243] 实施方案31.实施方案30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。

[0244] 实施方案32.上述实施方案中任一项的方法,其中熔融碳酸盐燃料电池在小于大约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。

[0245] 尽管已就具体实施方案描述了本发明,但本发明不限于此。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。

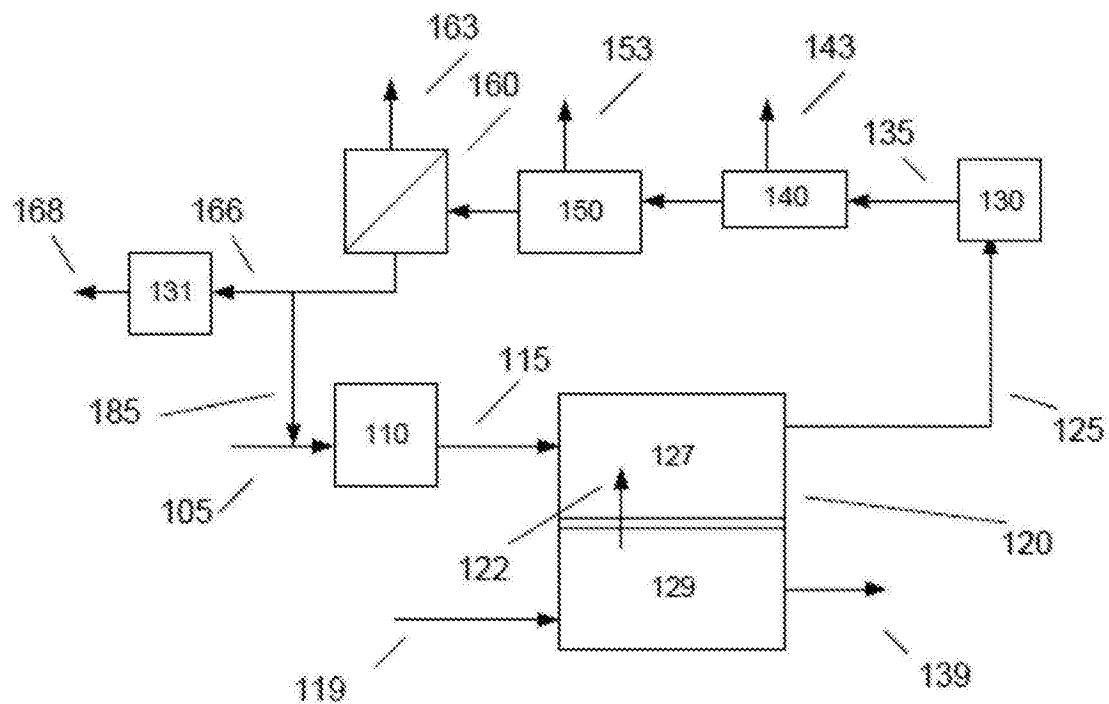


图1

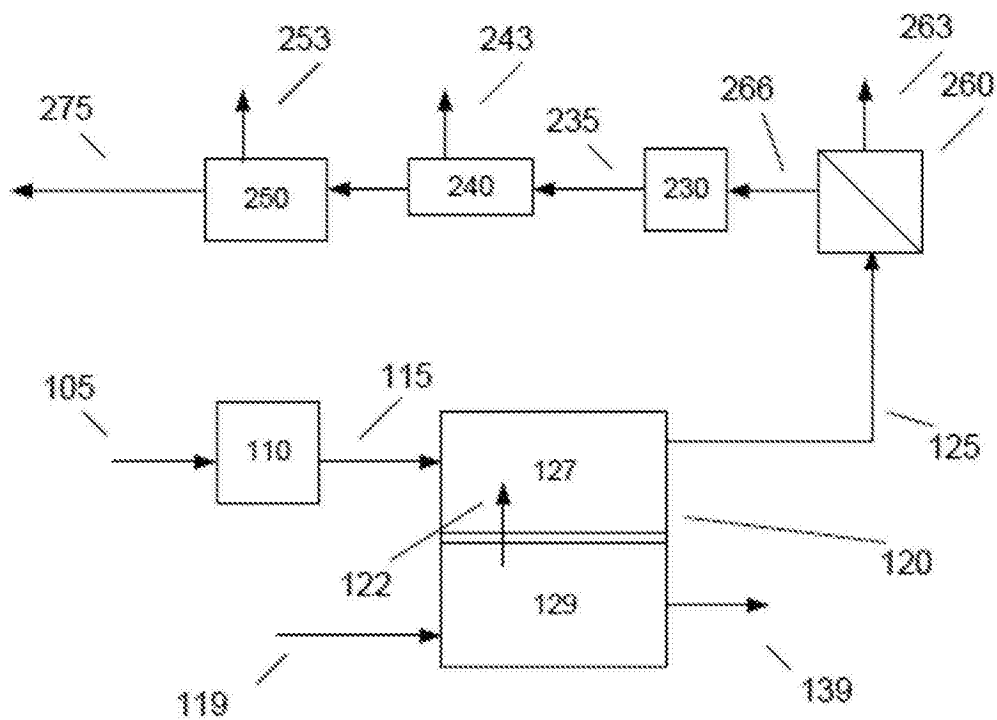


图2

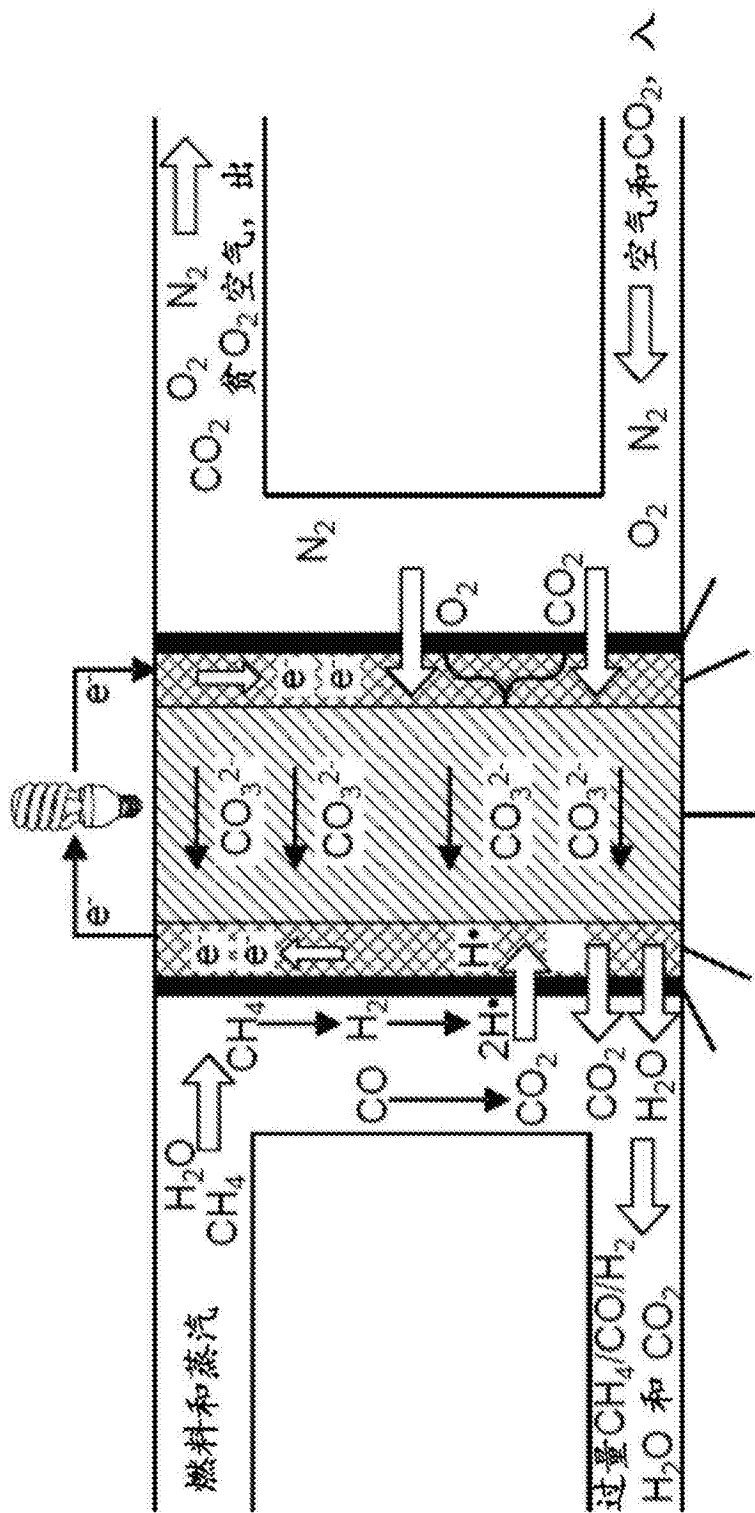


图3

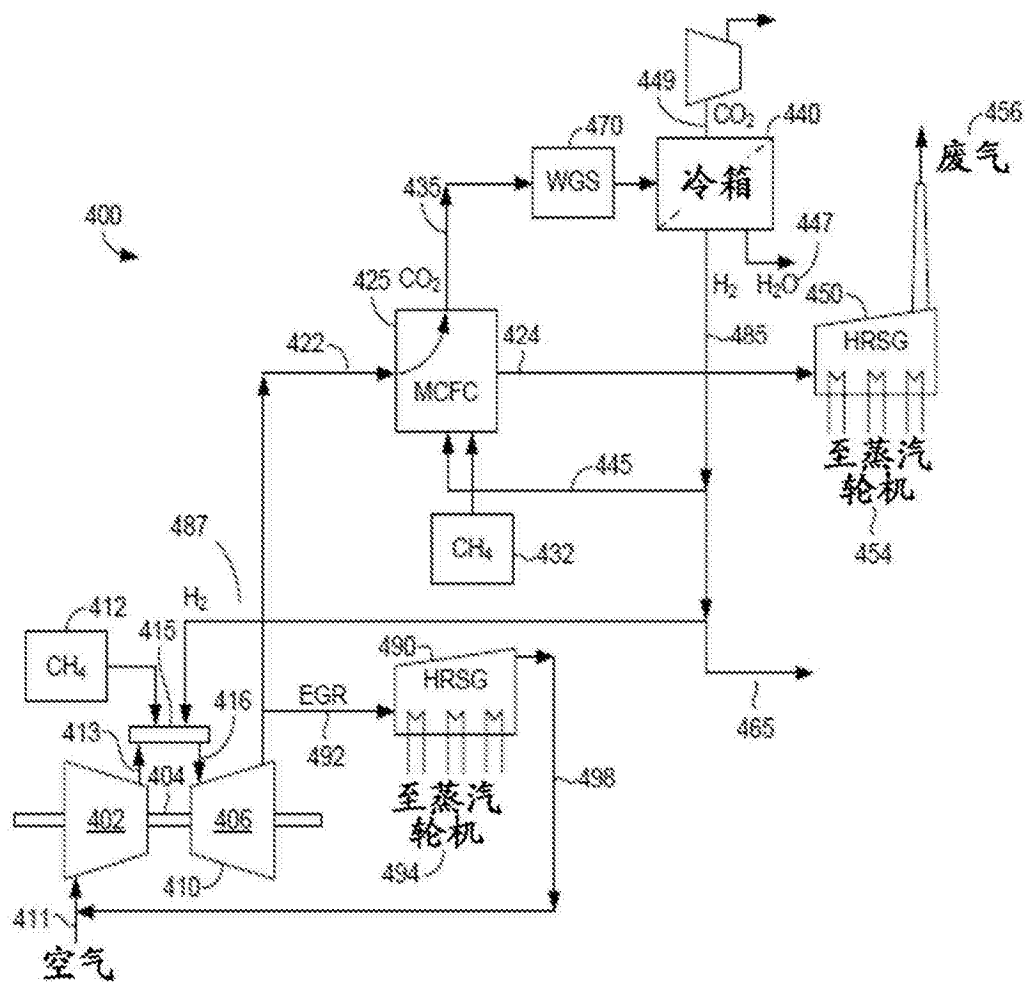


图4

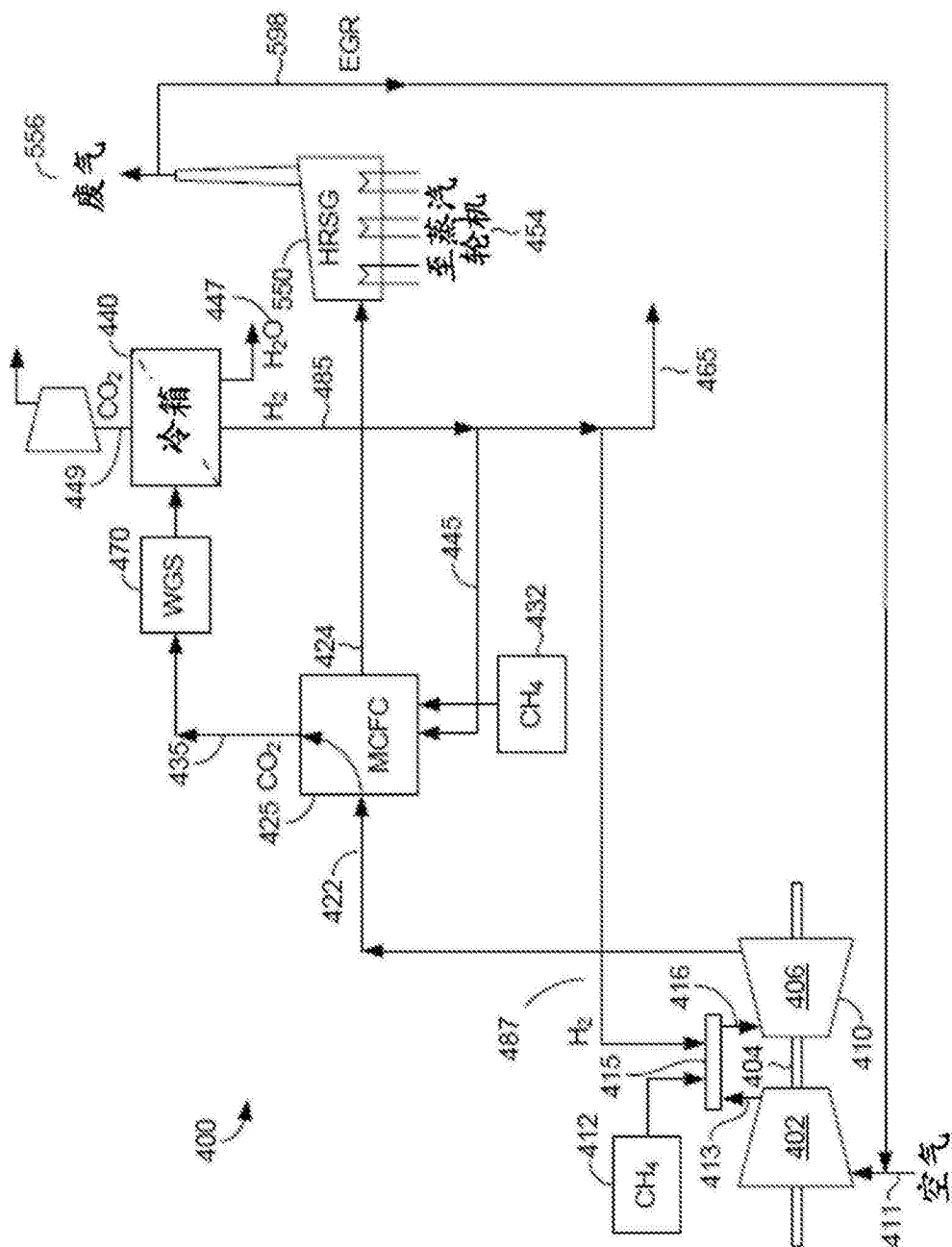


图5

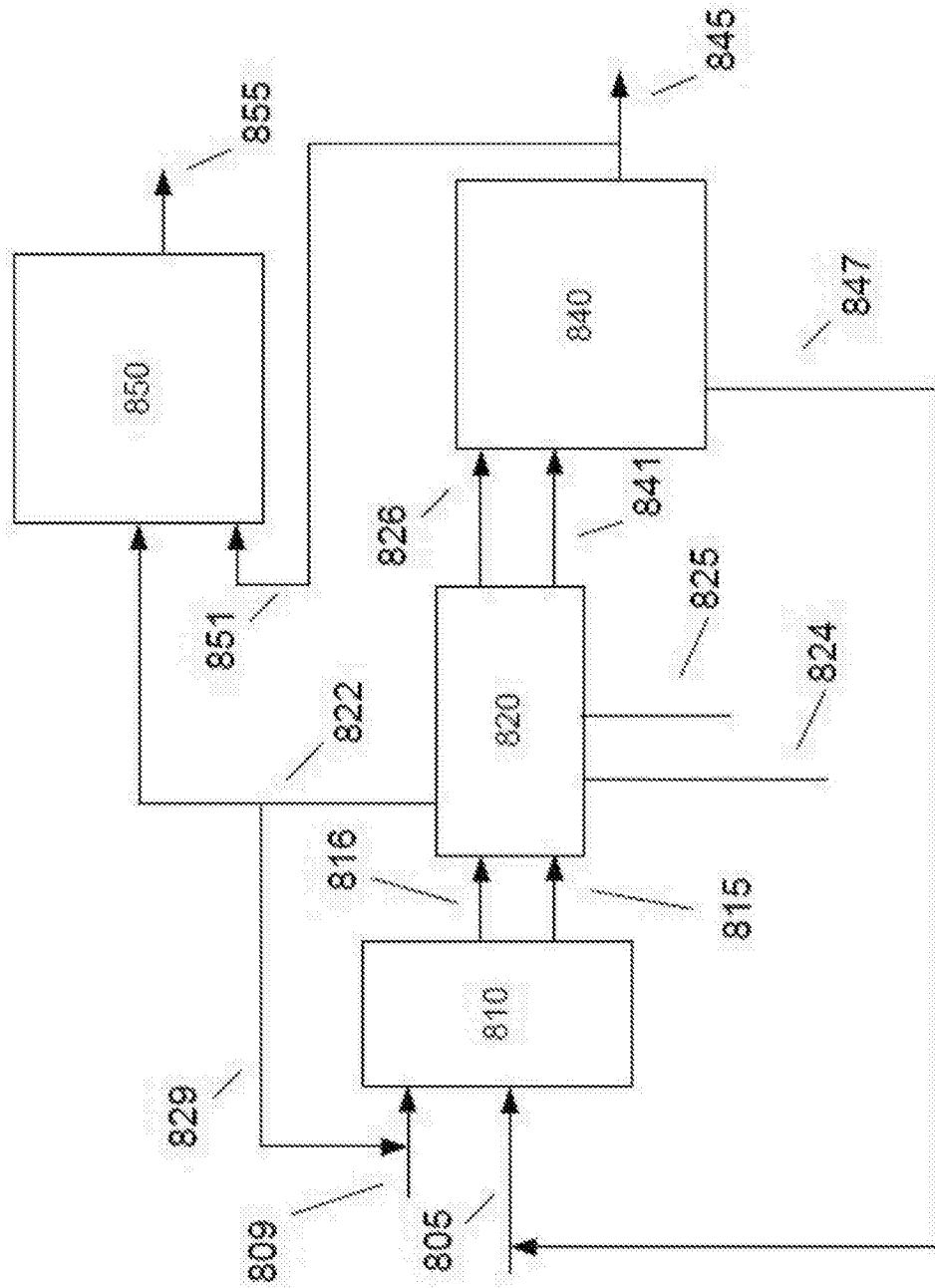


图6

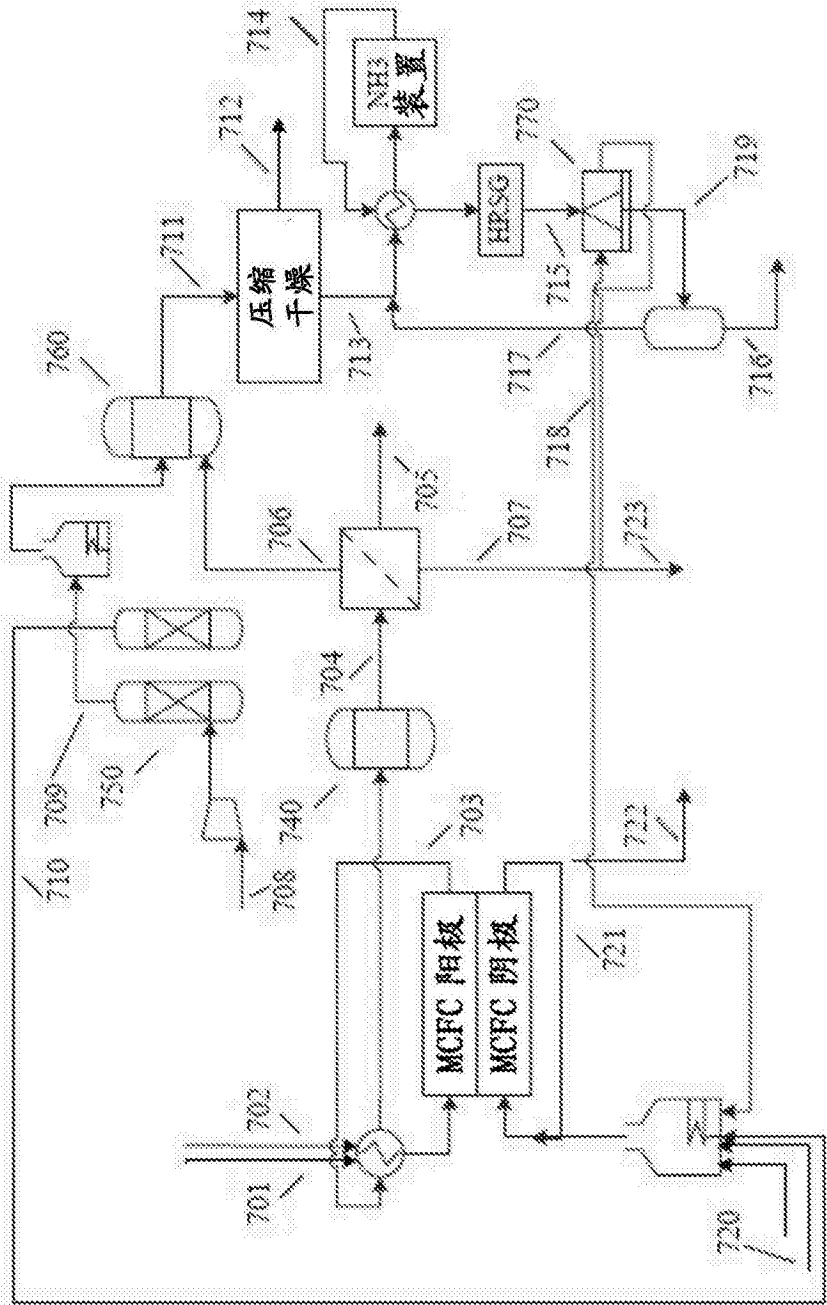


图7

Kg/hr	701	702	703	704	705	706	707	708
T	30	30	592	246	30	129	10	30
P	17	17	16	15	15	465	896	15
氢气	0	0	16660	22173	0	22019	157	0
甲烷	68286	0	2845	2845	0	2543	303	0
CO ₂	0	0	277095	398389	0	3235	395234	0
CO	0	0	82114	4927	0	4713	188	0
H ₂ O	0	153716	151350	101730	101730	0	0	0
氮气	0	0	0	0	0	0	0	102866
氧气	0	0	0	0	0	0	0	31651
氩	0	0	0	0	0	0	0	2072
氨	0	0	0	0	0	0	0	0

图8A

Kg/hr	709	710	711	712	713	714	715	716
T	30	30	300	5	145	398	30	-88
P	102	15	2175	15	11748	11748	0	435
氢气	0	0	21373	0	21373	15863	15863	0
甲烷	0	0	146371	0	146371	146371	146371	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	5809	5809	0	0	0	0
氮气	102866	0	102866	0	102866	102866	102866	0
氧气	118	31534	0	0	0	0	0	0
氩	0	2072	0	0	0	0	0	0
氨	0	0	0	0	0	31227	31227	31227

图8B

Kg/hr	717	718	719	720	721	722	723	
T	-88	10	30	30	680	680	10	
P	435	896	15	15	15	15	896	
氢气	15863	92	0	60	832	92	0	
甲烷	146371	179	0	235	1607	179	0	
CO2	0	233188	233188	0	54343	6038	162046	
CO	0	111	111	0	997	111	77	
H2O	0	0	0	0	0	0	0	
氮气	102866	0	0	0	1621620	180180	0	
氧气	0	0	0	0	39363	4374	0	
氩	0	0	0	283140	51322	5702	0	
氨	0	0	0	29453	0	0	0	

图8C