



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102460808 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080027157. 3

(22) 申请日 2010. 06. 14

(30) 优先权数据

61/187, 526 2009. 06. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/038495 2010. 06. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/147886 EN 2010. 12. 23

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 崔晶瑜 E·E·恩沃尔

J·W·约翰斯顿 M·L·乔施

S·L·惠灵顿

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

H01M 8/06 (2006. 01)

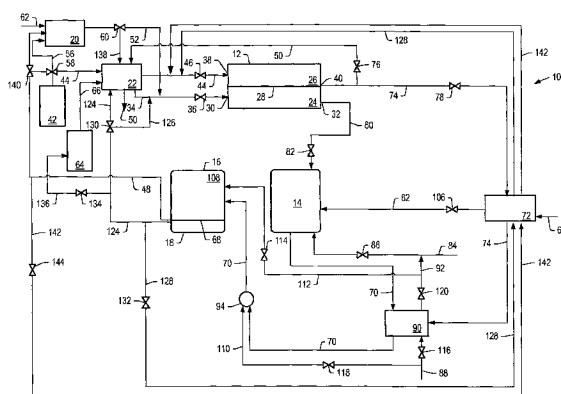
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 7 页

(54) 发明名称

燃料电池系统及其操作方法

(57) 摘要

本发明涉及操作熔融碳酸盐燃料电池系统的系统和方法。用于操作熔融碳酸盐燃料电池的方法包含：将包括分子氢的含氢流自高温氢分离装置提供至熔融碳酸盐燃料电池，其中所述高温氢分离装置包括一个或多个高温氢分离薄膜；使待提供至或已提供至第一重整器的烃的至少一部分与来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气混合；至少部分地重整所述第一重整器中的所述烃中的某些烃以产生蒸汽重整进料；和将所述蒸汽重整进料提供至第二重整器，其中所述第二重整器包括所述高温氢分离装置或所述第二重整器可操作地耦合至所述高温氢分离装置，且所述高温氢分离装置被设置以产生提供至所述熔融碳酸盐燃料电池的所述包括分子氢的流的至少一部分。



1. 一种操作熔融碳酸盐燃料电池的方法,其包括:

将包括分子氢的含氢流自高温氢分离装置提供至熔融碳酸盐燃料电池,其中所述高温氢分离装置包括一个或多个高温氢分离薄膜;

使待提供至或已提供至第一重整器的烃的至少一部分与来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气混合;

至少部分地重整所述第一重整器中的所述烃中的某些烃以产生蒸汽重整进料;和

将所述蒸汽重整进料提供至第二重整器,其中所述第二重整器包括所述高温氢分离装置或所述第二重整器可操作地耦合至所述高温氢分离装置,且所述高温氢分离装置被设置以产生提供至所述熔融碳酸盐燃料电池的所述包括分子氢的流的至少一部分。

2. 如权利要求1的方法,其中来自所述高温氢分离装置的所述含氢流中的所述分子氢的摩尔份数为至少约0.6或至少约0.95。

3. 如权利要求1的方法,其中所述蒸汽重整进料包括一种或多种气态烃、分子氢和至少一种碳氧化物,且所述方法进一步包括使所述蒸汽重整进料的至少一部分与所述第二重整器中的催化剂接触,以产生包括分子氢和二氧化碳的重整的产物气体。

4. 如权利要求1的方法,其中所述催化剂为水煤气转化催化剂。

5. 如权利要求1的方法,进一步包括控制所述含氢流至所述熔融碳酸盐燃料电池的流速,以使得阳极排气流中的水与分子氢的摩尔比率为至多1.0。

6. 如权利要求1的方法,进一步包括以下步骤:自所述高温氢分离装置分离包括一种或多种气态烃和至少一种碳氧化物的氢耗尽流的至少一部分,使所述所分离的氢耗尽流的至少一部分与氧化剂接触以产生包括二氧化碳的热流出物流,和将来自所述热流出物流的热量的至少一部分提供至所述第一重整器。

7. 如权利要求1的方法,其中与所述阳极排气混合的所述烃中的至少一种具有至少为4的碳数目。

8. 如权利要求1的方法,其中自包括至少10体积%、或至少50体积%或至少80体积%的至少一种碳氧化物的氢源获得在所述第一重整器中重整的所述烃中的至少某些烃。

9. 如权利要求1的方法,进一步包括:使所述包括分子氢的含氢流的至少一部分在所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极中的一个或多个阳极电极处与氧化剂混合,和以至少0.1W/cm²的电功率密度自所述熔融碳酸盐燃料电池产生电。

10. 一种熔融碳酸盐燃料电池系统,其包括:

熔融碳酸盐燃料电池;

第一重整器,其耦合至所述熔融碳酸盐燃料电池,所述第一重整器被设置以接收烃和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气,且所述第一重整器被设置以允许所述阳极排气与所述烃充分地混合以至少部分地重整所述烃中的某些烃以产生蒸汽重整进料;

第二重整器,其耦合至所述第一重整器,所述第二重整器被设置以接收来自所述第一重整器的所述蒸汽重整进料;和

高温氢分离装置,其为所述第二重整器的部分或耦合至所述第二重整器,且可操作地耦合至所述熔融碳酸盐燃料电池,其中所述高温氢分离装置包括一个或多个高温氢分离薄膜且被设置以将包括分子氢的含氢流提供至所述熔融碳酸盐燃料电池。

燃料电池系统及其操作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池系统和操作燃料电池的方法。具体地说,本发明涉及操作熔融碳酸盐燃料电池系统的系统和方法。

背景技术

[0002] 熔融碳酸盐燃料电池将化学能转化为电能。熔融碳酸盐燃料电池有用的,是因为其递送高质量可靠的电功率、操作清洁且为相对紧凑的发电机。这些特征使得熔融碳酸盐燃料电池作为电源在电力供应源受到限制的城市区域、船舶或偏远区域中的使用颇具吸引力。

[0003] 熔融碳酸盐燃料电池由阳极、阴极和夹在所述阳极与阴极之间的电解质层形成。所述电解质包含可悬浮于多孔、绝缘且化学惰性的基质中的碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、熔融碱金属碳酸盐或其混合物。将可氧化的燃料气体或可在燃料电池中重整为可氧化的燃料气体的气体输送至所述阳极。被输送至所述阳极的可氧化的燃料气体通常为合成气——可氧化的组分、分子氢、二氧化碳和一氧化碳的混合物。可将含氧化剂的气体(通常为空气和二氧化碳)输送至阴极以提供产生碳酸根阴离子的化学反应物。在所述燃料电池的操作过程中,不断更新所述碳酸根阴离子。

[0004] 在高温(通常为 550°C 至 700°C)下操作熔融碳酸盐燃料电池,以使含氧化剂的体中的氧与二氧化碳反应以产生碳酸根阴离子。所述碳酸根阴离子跨越电解质以在阳极处与来自燃料气体的氢和/或一氧化碳反应。通过氧与二氧化碳在阴极处转化为碳酸根离子以及碳酸根离子与氢和/或一氧化碳在阳极处的化学反应产生电功率。以下反应描述不存在一氧化碳时电池中的电化学反应:

[0005] 阴极电荷传递: $\text{CO}_2 + 0.5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{=}$

[0006] 阳极电荷传递: $\text{CO}_3^{=} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 和

[0007] 总反应: $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

[0008] 如果一氧化碳存在于所述燃料气体中,则以下化学反应描述所述电池中的电化学反应。

[0009] 阴极电荷传递: $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{=}$

[0010] 阳极电荷传递: $\text{CO}_3^{=} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 和

[0011] $\text{CO}_3^{=} + \text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

[0012] 总反应: $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

[0013] 电负载或储存装置可连接于所述阳极与所述阴极之间以允许电流在所述阳极与阴极之间流动。所述电流给所述电负载供电或将向所述储存装置提供电功率。

[0014] 通常通过蒸汽重整器将燃料气体供应至阳极,所述重整器将低分子量烃与蒸汽重整为氢和碳氧化物。例如,天然气中的甲烷是用于产生用于所述燃料电池的燃料气体的一种优选的低分子量烃。可选择地,所述燃料电池阳极可被设计为在内部实现对供应至所述燃料电池的阳极的低分子量烃(例如甲烷)与蒸汽的蒸汽重整反应。

[0015] 甲烷蒸汽重整根据以下反应提供含有氢和一氧化碳的燃料气体： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ 。通常，所述蒸汽重整反应在对大量甲烷与蒸汽转化为氢和一氧化碳有效的温度下进行。可在蒸汽重整器中通过蒸汽与一氧化碳经水煤气转化 (water-gas shift) 反应： $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 转化为氢和二氧化碳来实现进一步的氢产生。

[0016] 然而，在用于将燃料气体供应至熔融碳酸盐燃料电池的传统操作的蒸汽重整器中，极少量氢由所述水煤气转化反应产生，这是因为所述蒸汽重整器于能量上有利于通过蒸汽重整反应产生一氧化碳和氢的温度下操作。在此温度下操作不利于通过水煤气转化反应产生二氧化碳和氢。

[0017] 由于一氧化碳可在所述燃料电池中被氧化以提供电能而二氧化碳则不能，因此在有利于烃和蒸汽重整为氢和一氧化碳的温度下进行所述重整反应通常被认为是提供用于所述燃料电池的燃料的优选方法。因此，通常通过在外部的或内部蒸汽重整而供应至阳极的所述燃料气体含有氢、一氧化碳和少量二氧化碳、未反应的甲烷和作为蒸汽的水。

[0018] 然而，含有非氢化合物（例如一氧化碳）的燃料气体对于在熔融碳酸盐燃料电池中相比在更纯的氢燃料气流中产生电功率低效。在给定温度下，熔融碳酸盐燃料电池中可产生的电功率随氢浓度增加而增加。这是因为分子氢相对于其它化合物的电化学氧化电位。例如，Watanabe 等人在“Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels” (Journal of Power Sources, 2006, 第 868 至 871 页) 中描述使用含有 50% 分子氢和 50% 水的进料且在 90% 燃料利用率、0.49MPa 的压力、1500A/m² 的电流密度下操作的 10kW 熔融碳酸盐燃料电池组可产生 0.12W/cm² 的电功率密度和 0.792 伏的电池电压，而使用含有 50% 一氧化碳和 50% 水的进料在相同操作条件下操作的相同熔融碳酸盐燃料电池组可产生仅 0.11W/cm² 的电功率密度和 0.763 伏的电池电压。因此，含有大量非氢化合物的燃料气流在于熔融碳酸盐燃料电池中产生电功率方面不如大部分含有氢的燃料气体样有效。

[0019] 然而，熔融碳酸盐燃料电池通常在商业上以“氢贫乏”模式操作，其中选择燃料气体产生的条件（例如通过蒸汽重整）以限制所述燃料气体中离开所述燃料电池的氢的量。实施此以平衡所述燃料气体中的氢的电位与通过氢离开所述电池而未转化至电能所损失的电位能（电化学 + 热）。

[0020] 然而，已采取某些措施以再捕获离开所述燃料电池的氢的能量，这些氢的能量效率显著低于氢在所述燃料电池中发生电化学反应的情形。例如，自使所述燃料电池中的燃料气体发生电化学反应产生的阳极排气已经燃烧以驱动涡轮膨胀机产生电。然而，如此做比捕获所述燃料电池中的氢的电化学电位显著低效，这是因为热能中的许多热能损失而非通过膨胀机转化为电能。离开所述燃料电池的燃料气体已经被燃烧以提供用于各种热交换应用的热能。然而，在燃烧之后，几乎 50% 的热能损失于这些热交换应用中。氢是一种用来点燃低效能量回收系统中所利用的燃烧器的昂贵气体，且因此传统上调整熔融碳酸盐燃料电池中所使用的氢的量以利用提供至所述燃料电池的氢中的大部分来产生电功率且最小化在燃料电池排气中离开所述燃料电池的氢的量。

[0021] 已采取其它措施以从存在于所述阳极排气中的燃料气体产生更多氢和 / 或通过所述燃料气体提供至后重整器和 / 或气体分离单元来再循环所述阳极气体中的氢。为回

收氢和 / 或二氧化碳, 存在于阳极中的燃料气体在后重整器中重整, 以使阳极气流中的氢富集和 / 或经受水煤气转化反应以形成氢和二氧化碳。热可由阳极气流提供。

[0022] 用于诱导蒸汽重整器中的甲烷蒸汽重整反应和 / 或将液体燃料转化为用于蒸汽重整器的进料的热也已由燃烧器提供。燃烧含氧气体与燃料 (通常为例如天然气的烃燃料) 的燃烧器可用于将所需热提供至蒸汽重整器。已利用无焰燃烧来提供热用于驱动蒸汽重整反应, 其中也通过以避免诱导有焰燃烧的相对量将烃燃料和氧化剂提供至无焰燃烧室来驱动无焰燃烧。用于提供驱动蒸汽重整反应和 / 或水煤气转化反应所必需的热的方法的能量效率相对低, 这是因为通过燃烧提供的大量热能未被捕获且损失。

[0023] 重整的气流中的氢和二氧化碳可与阳极排气分离, 例如通过使用变压吸附单元和 / 或薄膜分离单元。阳极排气的温度通常高于商用氢和 / 或二氧化碳分离单元所需的温度。例如, 可通过热交换器冷却所述流, 然而热能可在所述冷却过程中损失。

[0024] 分离的氢被输送至所述燃料电池的阳极部分。将氢再循环至阳极可使进入熔融碳酸盐燃料电池的燃料气体富含氢。将分离的二氧化碳输送至所述燃料电池的阴极部分。将二氧化碳再循环至阴极可使进入熔融碳酸盐燃料电池的空气富含二氧化碳。

[0025] 美国专利第 7, 097, 925 号提供一种燃料电池发电系统, 其包含 : 熔融碳酸盐燃料电池 ; 阳极气体分离 PSA 单元, 其与燃烧室 (其可包含催化剂以确保完全燃烧) 协作操作以富集用于阳极再循环的氢且将二氧化碳自所述燃料电池的阳极侧转移至阴极侧 ; 和整体式气体涡轮单元, 其用于气体压缩和膨胀。通过所述阳极内的内部重整转化进料的一部分以产生氢。所述进料气体图解说明为天然气。阳极气体混合物自阳极出口排出。将蒸汽添加至阳极气体混合物且将所述混合物引入至任选的后重整器。所述后重整器含有蒸汽重整催化剂, 以执行吸热蒸汽重整反应 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ 和 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 。在所述后重整器中反应之后, 将所述阳极气体混合物被递送至第一膨胀机的入口。在所述膨胀机中膨胀之后, 用来自燃烧室的热再加热经后重整的阳极气体且将所述阳极气体传递至第二膨胀机。使经后重整的阳极气流在第二膨胀机中膨胀以基本上降低工作压力且随后将所述阳极气流传递至水煤气转化反应器。所述阳极气体混合物通过用于冷却的热回流换热器自所述水煤气转化反应器传递至冷凝器以除去水, 且随后传递至变压吸附单元以自所述阳极气体混合物分离氢。来自变压吸附单元的富含氢的轻产物气体与燃料混合且递送至预处理单元, 且随后递送至所述燃料电池的阳极入口。

[0026] 尽管燃烧比捕获热能提供更多效率, 但所述方法仍相对热低效, 这是因为需要多个加热、冷却和 / 或分离步骤来产生氢和 / 或二氧化碳。另外, 重整器不将液体烃原料转化为用于蒸汽重整器的较低分子量进料, 且可能自所述燃料电池提供不充足的热来进行这一工作。

[0027] 可期望在操作用于产生电的熔融碳酸盐燃料电池系统和增强所述熔融碳酸盐燃料电池的功率密度的效率方面的进一步改良。

发明内容

[0028] 本发明涉及一种操作熔融碳酸盐燃料电池的方法, 其包括 :

[0029] 将包括分子氢的含氢流自高温氢分离装置提供至熔融碳酸盐燃料电池, 其中所述高温氢分离装置包括一个或多个高温氢分离薄膜 ;

[0030] 使待提供至或已提供至第一重整器的烃的至少一部分与来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气混合；

[0031] 至少部分地重整所述第一重整器中的所述烃中的某些烃以产生蒸汽重整进料；和

[0032] 将所述蒸汽重整进料提供至第二重整器，其中所述第二重整器包括所述高温氢分离装置或所述第二重整器可操作地耦合至所述高温氢分离装置，且所述高温氢分离装置被设置以产生提供至所述熔融碳酸盐燃料电池的所述包括分子氢的流的至少一部分。

[0033] 在本发明的另一方面，一种熔融碳酸盐燃料电池系统，其包括：

[0034] 熔融碳酸盐燃料电池；

[0035] 第一重整器，其耦合至所述熔融碳酸盐燃料电池，所述第一重整器被设置以接收烃和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气，且所述第一重整器被设置以允许所述阳极排气与所述烃充分地混合以至少部分地重整所述烃中的某些烃以产生蒸汽重整进料；

[0036] 第二重整器，其耦合至所述第一重整器，所述第二重整器被设置以接收来自所述第一重整器的所述蒸汽重整进料；和

[0037] 高温氢分离装置，其为所述第二重整器的部分或耦合至所述第二重整器，且可操作地耦合至所述熔融碳酸盐燃料电池，其中所述高温氢分离装置包括一个或多个高温氢分离薄膜，且被设置以将包括分子氢的含氢流提供至所述熔融碳酸盐燃料电池。

附图说明

[0038] 图 1 为用于实践本文所描述的方法的包含第一重整器和与第二重整器组合的高温氢分离装置的系统的实施方式的示意图。

[0039] 图 2 为用于实践本文所描述的方法的包含具有热交换器的第一重整器和与第二重整器组合的高温氢分离装置的系统的实施方式的示意图。

[0040] 图 3 为其中高温氢分离装置位于第二重整器外部的系统的一部分的实施方式的示意图。

[0041] 图 4 针对在 1 巴 (bara) (绝对压力) 下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统的实施方式描绘电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm^2)。

[0042] 图 5 针对在 1 巴下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统的实施方式描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度。

[0043] 图 6 针对在 7 巴下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统的实施方式描绘电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm^2)。

[0044] 图 7 针对在 7 巴下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统的实施方式描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。

具体实施方式

[0045] 本文所描述的本发明提供用于操作熔融碳酸盐燃料电池以高电功率密度产生电的高效方法和用于执行所述方法的系统。首先，本文所描述的方法比现有技术中已公开的方法更具热和能量效率。来自燃料电池排气的热能直接传递至第一重整器中。所传递的热能的一部分随后自所述第一重整器传递至第二重整器中。热能直接自所述燃料电池的阳极排气至所述第一重整器的传递是高效的，这是因为所述传递通过在所述第一重整器中将

来自所述燃料电池的热阳极排气流直接与包含烃的烃流和蒸汽以分子方式混合而实现。热进料自所述第一重整器产生且随后输送至第二重整器。热能自所述第一重整器至所述第二重整器的传递也是非常高效的,这是因为所述热能被包含在自所述第一重整器输送至所述第二重整器的进料中。

[0046] 如本文所描述的方法也比现有技术中已公开的方法更具热效率,这是因为来自阳极排气的热用于在低于典型蒸汽重整方法的温度下产生氢。在本发明的方法中,可使用高温氢分离装置自重整的产物气体分离氢,其中所述高温氢分离装置是薄膜分离装置。所述高温氢分离装置可以可操作地耦合至所述第二重整器,以使得可在所述第二重整器中发生重整反应时自重整的气体分离氢。氢的分离驱动平衡朝向氢的产生,且降低产生氢所需的温度。此外,可在较低重整温度下产生较多氢,这是因为水煤气转化反应($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)的平衡有利于在较低重整温度下产生氢,而在常规重整反应温度下则不利于在较低重整温度下产生氢。自所述第二重整器产生的大量或所有分子氢被提供至所述熔融碳酸盐燃料电池。

[0047] 本文所描述的方法允许利用液体燃料。自阳极排气、来自氧化单元的流出物流或其组合供应的热允许所述第一重整器的操作温度升高为高于绝热条件。将所述温度升高为高于绝热条件允许具有大于 4 的碳数目的燃料的有效裂解和 / 或重整。使用液体燃料允许一种燃料供多于一个电源使用。例如,可在船上使用柴油燃料以给熔融碳酸盐燃料电池和引擎供电。通过阳极排气与液体进料的混合来将氢添加至所述第一重整器。氢的再循环消除对用于液体进料的热裂解的单独氢源的需求。尽管消耗了某些氢,但氢在经裂解的烃的重整之后产生。重整器与高温氢分离装置的集成允许所述系统产生所述方法所需的基本上所有氢。

[0048] 液体燃料的重整和 / 或加氢裂解每摩尔所产生的氢产生较多二氧化碳,这是因为具有大于 6 的碳数目的燃料(例如,柴油和石脑油)的氢对碳比率低于具有小于 6 的碳数目的燃料(例如,甲烷)的氢对碳比率。每摩尔所产生的氢产生较多二氧化碳允许自所述液体燃料产生所述熔融碳酸盐燃料电池所需的基本上所有或所有二氧化碳。以此方式产生二氧化碳可消除或减少将阳极气体和 / 或进料气体的一部分用作用于热低效燃烧燃烧器的燃料来产生二氧化碳的需求。在本文所描述的方法中,产生过量氢,此允许氢再循环穿过所述系统。

[0049] 在本文所描述的方法中,在熔融碳酸盐燃料电池的阴极的整个路径长度上用二氧化碳淹没所述阴极,以使得可用于电化学反应的阴极电极处的二氧化碳的浓度在整个阴极路径长度上维持在高水平。因此,最大化所述燃料电池的电功率密度和 / 或电池电压。

[0050] 本文所描述的方法也通过以下步骤比现有技术中已公开的系统产生更高电功率密度:利用富含二氧化碳的含氧化剂的气体的流且操作所述燃料电池以使得所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极部分的大部分或所有部分中的二氧化碳分压高于所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极部分的大部分中的二氧化碳的分压。

[0051] 相比现有技术中已公开的系统,本文所描述的方法通过利用富含氢燃料且最小化而非最大化燃料电池的每通程燃料利用率在熔融碳酸盐燃料电池系统中产生更高的电功率密度。最小化通过以下步骤实现:分离且再循环自所述燃料电池的燃料排气(例如,阳极排气)捕获的氢,且以选定速率自进料和再循环流输送氢以最小化每通程燃料利用率。

[0052] 在本文所描述的方法中,在熔融碳酸盐燃料电池的阳极的整个路径长度上用氢淹没所述阳极,以使得可用于电化学反应的阳极电极处的氢的浓度在整个阳极路径长度上维持在高水平。因此,最大化所述燃料电池的电功率密度。在所述方法中使用主要氢或优选几乎全氢的富含氢的燃料最大化所述燃料电池系统的电功率密度,这是因为氢比通常用于熔融碳酸盐燃料电池系统中的其它可氧化的化合物(例如,一氧化碳)具有显著较大的电化学电位。

[0053] 本文所描述的方法也通过最小化而非最大化燃料在所述熔融碳酸盐燃料电池中的每通程燃料利用率来最大化所述燃料电池系统的电功率密度。最小化所述每通程燃料利用率以减小遍及所述燃料电池的阳极路径长度的二氧化碳和氧化产物(特定地为水)的浓度,以使得维持遍及所述阳极路径长度的高氢浓度。由于沿所述燃料电池的整个阳极路径长度存在对于阳极电极处电化学反应为过量的氢,因此所述燃料电池提供高电功率密度。在关于实现高每通程燃料利用率(例如,大于60%燃料利用率)的方法中,二氧化碳和氧化产物的浓度可在燃料已行进穿过所述燃料电池的甚至一半之前包括大于燃料流的40%。二氧化碳和氧化产物的浓度可以为所述燃料电池排气中的氢的浓度的数倍,以使得沿所述阳极路径提供的电功率可随提供至所述燃料电池的燃料前进穿过所述阳极而显著减少。本发明的方法允许熔融碳酸盐燃料电池在约0.1MPa(1atm)或小于约0.1MPa(1atm)的压力下操作,且提供至少0.12W/cm²的功率密度和/或至少800mV的电池电压。

[0054] 本文所描述的方法也是高效的,这是因为所述燃料电池中未利用来产生电的氢和二氧化碳连续再循环穿过所述燃料电池系统。这通过解决与由未转化为电能即离开所述电池的氢和/或二氧化碳损失能量相关联的问题来实现相对于燃料的最低加热值产生高电功率密度。

[0055] 与常规系统相比,本文所描述的系统允许将富含氢的燃料流和富含二氧化碳的燃料流提供至所述熔融碳酸盐燃料电池,同时最小化提供至所述燃料电池的烃的量。所述系统产生可直接引入至所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极部分中的富含氢的含氢流。所述系统不需要直接耦合至所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极和/或定位在所述阳极中的重整器来确保作为用于所述燃料电池的所述阳极的燃料的充足氢产生。在所述熔融碳酸盐燃料电池中除去或消除重整器或重整区以允许用氢淹没所述熔融碳酸盐燃料电池,同时将来自所述阳极排气的热的大部分供应至所述第一重整器。已装备有内部重整区的燃料电池可与本文所描述的系统组合使用。这些燃料电池可比现有技术中已公开的系统更经济且更有效地操作。

[0056] 使用本发明中所描述的燃料电池系统允许在0.1MPa(1atm)下以高功率密度操作所述熔融碳酸盐燃料电池。通常,熔融碳酸盐燃料电池在大气压至约1MPa(10atm)的压力下操作。在高于大气压的压力下操作可影响在所述熔融碳酸盐燃料电池的各个部分中的密封的寿命。所述熔融碳酸盐燃料电池在大气压力下或接近大气压力下操作可延长在所述熔融碳酸盐燃料电池中的密封的寿命,同时针对给定电池电压和/或功率密度以高电流密度产生电。

[0057] 在本文所描述的方法中,所述方法所产生的每单位电产生相对少的二氧化碳。第一重整器、第二重整器和高温氢分离装置与燃料电池的热集成减少且优选消除提供以驱动一个或两个重整器中的吸热重整反应所需的额外能量,其中通过将热阳极排气流自所述燃

料电池提供至所述第一重整器而将所述燃料电池中所产生的热直接传递于所述第一重整器内,且随后将所述第一重整器的产物直接输送于所述第二重整器内,且然后将所述第二重整器的产物提供至所述高温氢分离装置。此热集成减少提供(例如,通过燃烧)额外能量的需求。因此,减少提供能量以驱动重整反应时所产生的二氧化碳的量。

[0058] 通过自重整的气体产物分离二氧化碳,且随后将含二氧化碳的气流输送至所述燃料电池,使阳极排气流再循环穿过所述系统且将二氧化碳气流提供至所述燃料电池减少需要由燃烧产生的二氧化碳的量。此再循环增加所述方法的电效率,且因此减少任何二氧化碳的排放。

[0059] 另外,通过自重整的气体产物分离含氢气流随后将所述含氢气流输送至所述燃料电池,使阳极排气流再循环穿过所述系统且将富含分子氢的含氢气流提供至所述燃料电池,减少了需要由所述第二重整器产生的氢的量。所述阳极排气的这种再循环增加所述方法的电效率。此外,所述熔融碳酸盐燃料电池的功率密度得以改良,因此为产生相同量的功率,可使用比常规燃料电池具有更小尺寸的燃料电池来产生功率。

[0060] 如本文中所使用,除非另外指出,术语“氢”指分子氢。

[0061] 如本文中所使用,术语“氢源”指由其可产生游离氢的化合物。例如,氢源可为例如甲烷的烃或这些化合物的混合物或例如天然气的含烃混合物。

[0062] 如本文中所使用,当两个或更多个组件描述为“可操作地连接”或“可操作地耦合”时,所述组件定义为直接或间接地连接以允许所述组件之间的直接或间接流体流动。如本文中所使用,术语“流体流动”指气体或流体的流动。如在“可操作地连接”或“可操作地耦合”的定义中所使用,术语“间接流体流动”指可通过一个或多个额外组件指引两个经定义组件之间的流体或气体的流动,以在所述流体或气体在所述两个经定义组件之间流动时改变所述流体或气体的一个或多个方面。流体或气体的可在间接流体流动中改变的方面包含物理特性(例如气体或流体的温度或压力)和/或所述气体或流体的组成。例如,通过分离所述气体或流体的组分或通过由含蒸汽的气流冷凝水。如本文中所定义,“间接流体流动”不包含通过所述流体或气体的一种或多种元素的化学反应(例如,氧化或还原)来改变所述两个经定义组件之间的所述气体或流体的组成。

[0063] 如本文中所使用,术语“对氢选择性地可渗透”定义为对分子氢或元素氢可渗透且对其他元素或化合物不可渗透,使得非氢元素或化合物的至多 10%、或至多 5%或至多 1%可渗透对分子氢或元素氢可渗透的物质。

[0064] 如本文中所使用,术语“高温氢分离装置”定义为对在至少 250℃的温度下(例如,在 300℃至 650℃的温度下)自气流分离呈分子或元素形式的氢有效的装置或设备。

[0065] 如本文中所使用,指燃料中的氢在熔融碳酸盐燃料电池中的利用率的“每通程氢利用率”定义为相对于针对穿过所述熔融碳酸盐燃料电池的一次通过输入至所述燃料电池中燃料中的氢的总量燃料中用于在所述通过中产生电的氢的量。每通程氢利用率可通过以下步骤计算:测量输送至燃料电池的阳极燃料中的氢的量;测量所述燃料电池的阳极排气中的氢的量;自所测量的输送至所述燃料电池的燃料中的氢的量减去所测量的所述燃料电池的阳极排气中的氢的量以确定所述燃料电池中所使用的氢的量;并将所计算的所述燃料电池中所使用的氢的量除以所测量的输送至所述燃料电池的燃料中的氢的量。每通程氢利用率可通过将所计算的每通程氢利用率乘以 100 而表示为百分比。

[0066] 图 1 至图 3 描绘用于进行本发明的用于操作熔融碳酸盐燃料电池以产生电的方法的本发明的系统的实施方式的示意图。燃料电池系统 10 包含熔融碳酸盐燃料电池 12、第一重整器 14、第二重整器 16、高温氢分离装置 18 和氧化单元 20。在一个优选的实施方式中,第二重整器 16、高温氢分离装置 18 和氧化单元 20 为一个单元。在一个优选的实施方式中,氧化单元 20 催化部分氧化的重整器。在一个实施方式中,高温氢分离装置 18 分子氢薄膜分离装置。在一个实施方式中,第二重整器 16 包含重整区、高温氢分离装置 18、催化部分氧化重整器 20 和热交换器 22。热集成式系统为熔融碳酸盐燃料电池的继续操作提供充足的氢和二氧化碳以产生电。

[0067] 熔融碳酸盐燃料电池 12 包含阳极 24、阴极 26 和电解质 28。电解质 28 插入阳极 24 与阴极 26 之间且接触所述阳极和阴极。熔融碳酸盐燃料电池 12 可为常规熔融碳酸盐燃料电池,且优选可具有管状或平面构型。熔融碳酸盐燃料电池 12 可包含堆叠在一起的多个单独的燃料电池。所述单独的燃料电池可通过互连且可操作地连接而电联结,使得一个或多个气流可流动穿过堆叠的燃料电池的阳极,且含氧化剂的气体可流动穿过堆叠的燃料电池的阴极。如本文中所使用,术语“熔融碳酸盐燃料电池”定义为单个熔融碳酸盐燃料电池或多个可操作地连接或堆叠的熔融碳酸盐燃料电池。熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 可由多孔经烧结的镍化合物、镍铬合金、具有锂铬氧化物的镍和 / 或镍铜合金或适合用作熔融碳酸盐燃料电池的阳极的任材料形成。熔融碳酸盐燃料电池 12 的阴极 26 可由多孔经烧结材料(例如镍氧化物、锂-镍-铁氧化物)或适合用作熔融碳酸盐燃料电池的阴极的任材料形成。

[0068] 将气流输送至所述阳极和阴极以提供在燃料电池 12 中产生电所必需的反应物。含氢流进入阳极 24,且含氧化剂气流进入阴极 26。电解质部分 28 定位于所述燃料电池中以阻止含氢气流进入阴极且阻止含氧化剂的气流(氧和二氧化碳流)进入阳极。含氧化剂的气流包含含有氧和 / 或二氧化碳的一个或多个流。

[0069] 电解质部分 28 将碳酸根离子自阴极引导至阳极,以实现与阳极气流中的可氧化化合物(例如,氢和任选的一氧化碳)在一个或多个阳极电极处的电化学反应。电解质部分 28 可由碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐或其组合的熔融盐形成。电解质材料的实施方式包含由碳酸锂钠、碳酸锂、碳酸钠、碳酸锂钠钡、碳酸锂钠钙和碳酸锂钾形成的多孔材料。

[0070] 燃料电池 12 被设置为允许含氢的气流自阳极入口 30 流动穿过阳极 24 且流出阳极排气出口 32。含氢气流接触阳极入口 30 至阳极排气出口 32 的阳极路径长度上的一个或多个阳极电极。

[0071] 在一个实施方式中,通过管线 34 将含分子氢的气流(下文称为“含氢流”)或氢源输送至阳极入口 30。计量阀 36 可用于选择并控制所述含氢流至阳极入口 30 的流速。在一个优选的实施方式中,氢自高温氢分离装置 18 输送至燃料电池 12 的阳极 24,其中所述高温氢分离装置为薄膜单元,如下文所详细描述。在一个实施方式中,所述含氢气流可包括至少 0.6、或至少 0.7、或至少 0.8、或至少 0.9、或至少 0.95 或至少 0.98 的摩尔份数的氢。

[0072] 被输送至所述阴极的气体包含氧化剂。如本文中所提及,“氧化剂”指能够通过与分子氢相互反应而还原的化合物。在某些实施方式中,输送至阴极的含氧化剂的气体包含氧、二氧化碳、惰性气体或其混合物。在一个实施方式中,含氧化剂的气体为含氧气流与含二氧化碳的气流的组合或含氧 / 二氧化碳的流。在一个优选的实施方式中,输送至阴极的

含氧气体为已与充足的二氧化碳混合的空气或富氧空气,使得二氧化碳对氧的摩尔比率为至少 2 或至少 2.5。

[0073] 含氧化剂的气体可自阴极入口 38 流动穿过阴极 26 且随后通过阴极排气出口 40 流出。所述含氧化剂的气体接触自阴极入口 38 至阴极排气出口 40 的阴极路径长度上的一个或多个阴极电极。在一个实施方式中,含氧化剂的气体可相对于流动至燃料电池 12 的阳极 24 的含氢气体的流动对流流动。

[0074] 在一个实施方式中,含氧化剂气流通过管线 44 自含氧化剂的气体源 42 输送至阴极入口 38。计量阀 46 可用于选择并控制所述气流输送至阴极 26 的速率。在某些实施方式中,由空气压缩机提供所述含氧化剂的气体。所述含氧化剂的气流可为空气。在一个实施方式中,所述含氧化剂的气体可为纯氧。在一个实施方式中,所述含氧化剂的气流可为含有至少 13 重量%的氧和 / 或至少 26 重量%的二氧化碳的富含氧和 / 或二氧化碳的空气。在一个优选的实施方式中,控制空气和 / 二氧化碳的流动以使得空气中二氧化碳对分子氧的摩尔比率为至少约 2 或至少 2.5。

[0075] 在一个实施方式中,通过含二氧化碳的气流和含氧的气流提供所述含氧化剂的气流。二氧化碳流和含氧气流可来自两个单独的源。在一个优选的实施方式中,用于熔融碳酸盐燃料电池 12 的大部分或基本上所有二氧化碳源自提供至第一重整器 14 的包括烃的烃流。含二氧化碳的气流通过管线 44 自二氧化碳源输送至阴极入口 38。提供至燃料电池 12 的含二氧化碳的气流可与含氧气流输送至相同的阴极入口 38,或可在输送至阴极入口 38 之前与含氧气流混合。可选择地,含二氧化碳的气流可通过单独的阴极入口提供至阴极 26。

[0076] 在一个优选的实施方式中,所述二氧化碳流经由管线 48 和 44 自高温氢分离装置 18 提供至燃料电池 12 的阴极 26,如本文所描述。氧可经由管线 44 提供至燃料电池 12 的阴极 26。

[0077] 在输送至阴极 26 和 / 或阳极 24 之前,输送至阴极和 / 或阳极的气体(无论一个流或多个流)可在热交换器 22 或其它热交换器中加热,优选通过与离开阴极排气口 40 且通过管线 50 连接至热交换器 22 的氧耗尽阴极排气流交换热。

[0078] 在本发明的方法中,含氢气流在熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极电极中的一处或多处与氧化剂混合以产生电。所述氧化剂优选为源自流动穿过阴极 26 的二氧化碳与氧的反应且经引导跨越所述燃料电池的电解质的碳酸根离子。通过以选定独立速率将含氢气流和 / 或含氧化剂的气流输送至燃料电池 12 来在所述燃料电池的一个或多个阳极电极处混合所述含氢气流与所述氧化剂,如下文所进一步详细论述。所述含氢气流与所述氧化剂优选在所述燃料电池的一个或多个阳极电极处混合以在 1 巴下以至少 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 、或至少 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ 、或至少 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 、或至少 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 或至少 $0.6\text{W}/\text{cm}^2$ 的电功率密度产生电。可在较高压力下和 / 或通过使用富含氧化剂的气流(例如,富氧化剂的空气)获得较高功率密度。

[0079] 在对使碳酸根离子能够自阴极 26 横穿电解质部分 28 至阳极 24 有效的温度下操作熔融碳酸盐燃料电池 12。可在 550°C 至 700°C 或 600°C 至 650°C 的温度下操作熔融碳酸盐燃料电池 12。在一个或多个阳极电池处氢与碳酸根离子的氧化为放热反应。所述反应的热产生操作熔融碳酸盐燃料电池 12 所需的热。

[0080] 操作熔融碳酸盐燃料电池时所处的温度可受数个因素控制,包含但不限于调节含

氢气体和含氧化剂的气体的进料温度和进料流动。由于氢利用率最小化,因此过量氢被输送至所述系统,且未反应的氢可通过将过量热携带至所述第一重整器而部分地冷却所述熔融碳酸盐燃料电池。调节二氧化碳流和/或含氧化剂流的流动以将二氧化碳与分子氧的摩尔比率维持在约 2 处需要充足的含氧化剂的气体来实现约为需要与阳极中所利用的氢的部分反应的量的 1.3 至 2.0 倍的分子氧的过量。因此,在阴极排气中离开的氧耗尽的空气或含氧化剂的气体的过量可自所述熔融碳酸盐燃料电池携带大量热。在将下文所描述的含氢流自高温氢分离装置 18 提供至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 之前,可通过热回收(例如,通过热交换器 22)来降低提供至所述熔融碳酸盐燃料电池阳极的所述含氢流的温度。在将下文所描述的高压二氧化碳流自高温氢分离装置 18 提供至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阴极 26 之前,可通过热回收(例如,通过热交换器 22)来降低提供至所述熔融碳酸盐燃料电池阴极的所述高压二氧化碳流的温度。在将来自催化部分氧化重整器 20 的流出物流提供至所述熔融碳酸盐燃料电池阴极之前,可通过热回收(例如,通过热交换器 22)来降低所述流出物流的温度。来自所述燃料电池的废热可用于加热所述系统中所利用的流中的一个或多个。如果必须,则现有技术中已知的用于冷却熔融碳酸盐燃料的任何补充系统可用于控制所述熔融碳酸盐燃料电池的温度。

[0081] 在一个实施方式中,将含氢气流的温度控制至至多 550°C 的温度,以将所述熔融碳酸盐燃料电池的操作温度维持在 550°C 至 700°C 的范围,且优选维持在 600°C 至 650°C 的范围。

[0082] 在一个实施方式中,可在输送至阴极 26 之前将输送至所述阴极的含氧化剂的气流加热至至少 150°C 或 150°C 至 350°C 的温度。在一个实施方式中,当使用含氧气体时,将含氧气的温度控制至 150°C 至 350°C 的温度。

[0083] 为开始燃料电池 12 的操作,将所述燃料电池加热至其操作温度——足以熔融电解质盐以允许碳酸根离子流动的温度。如图 1 所示,可通过在催化部分氧化重整器 20 中产生含氢气流且通过管线 52 和 34 将所述含氢气流输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 来开始所述熔融碳酸盐燃料电池的操作。

[0084] 在存在常规部分氧化催化剂的情形下,通过在催化部分氧化重整器 20 中燃烧下文所描述的包括烃的烃流的一部分或不同烃流(例如,天然气中所富含的燃料流)与含氧化剂的气体来在催化部分氧化重整器 20 中产生含氢气流,其中输送至催化部分氧化重整器 20 的含氧化剂的气体中的氧的量相对于烃流中的烃的量的亚化学计量。含氢气流的流动可由阀 60 控制。

[0085] 如图 2 所示,通过在氧化单元 20 中产生含氢气流且将所述含氢气流通过管线 96、104 和 34 输送至熔融碳酸盐燃料电池的阳极 24 来将所述燃料电池加热至其操作温度。通过三通阀 102 控制含氢气流经由管线 96、104 自氧化单元 20 输送至阳极 24 的速率。来自含氢气流的流的一部分可经由管线 96 穿过热交换器 98,以将热提供至第一重整器 14 和/或进入所述第一重整器的包括烃的烃流。

[0086] 参照图 1 和图 2,输送至催化部分氧化重整器 20 的燃料可为液体或气态烃或烃的混合物,且优选与提供至第一重整器 14 的包括烃的烃流相同。燃料可经由管线 62 输送至催化部分氧化重整器 20。在一个实施方式中,输送至催化部分氧化重整器 20 的燃料富含天然气和/或来自氢源 64 的氢。

[0087] 输送至催化部分氧化重整器 20 的氧化剂可为纯氧、空气或富氧空气（下文称为“含氧化剂的气体”）。优选地，所述含氧化剂的气体为空气。应将所述氧化剂输送至催化部分氧化重整器 20，以使得所述氧化剂中的氧的量相对于输送至所述催化部分氧化重整的烃为亚化学计量的量。在一个优选的实施方式中，通过管线 56 将所述含氧化剂的气体自氧化剂源 42 输送至催化部分氧化重整器 20。阀 58 可控制含氧化剂的气体（空气）输送至催化部分氧化重整器 20 和 / 或燃料电池 12 的阴极 26 的速率。在一个实施方式中，可通过与离开阴极排气口 40 的氧耗尽阴极排气流交换热来加热进入催化部分氧化重整器 20 的含氧化剂的气体。

[0088] 在催化部分氧化重整器 20 中，在存在常规部分氧化催化剂的情形下通过燃烧烃和氧化剂来形成含氢气流，其中相对于烃，所述氧化剂为亚化学计量的量。通过烃与氧化剂在催化部分氧化重整器 20 中的接触而形成的含氢气流含有通过与阳极电极中的一处或多处的碳酸根离子接触而可在燃料电池阳极 24 中氧化的化合物。来自催化部分氧化重整器 20 的含氢气流优选不含有氧化燃料电池 12 的阳极 24 中的一个或多个阳极电极的化合物。

[0089] 形成于催化部分氧化重整器 20 中的含氢气流为热的，且可具有至少 700℃、或 700℃至 1100℃或 800℃至 1000℃的温度。在本发明的方法中，使用来自催化部分氧化重整器 20 的热氢气流来开始熔融碳酸盐燃料电池 12 的启动为优选的，这是因为其使所述燃料电池的温度能够几乎瞬间升高至所述燃料电池的操作温度。在一个实施方式中，当开始所述燃料电池的操作时，热可在热交换器 22 中于来自催化部分氧化重整器 20 的热含氢气体与输送至阴极 26 的含氧化剂的气体之间交换。

[0090] 参照图 1，可使用阀 60 调整来自催化部分氧化重整器 20 的热含氢气流至燃料电池 12 中的流动，同时通过打开阀 36 来将含氢气流输送至阳极 24 中。在开始来自高温氢分离装置 18 的含氢气流的流动之后可关闭阀 60，同时减少或停止烃进料通过管线 62 和氧化剂进料通过管线 56 至催化部分氧化重整器 20 的流动。

[0091] 参照图 2，可使用阀 102 调整热含氢气流通过管线 96 自催化部分氧化重整器 20 至燃料电池 12 中的流动，同时通过打开阀 36 来将所述含氢气流输送至阳极 24 中。在自高温氢分离装置 18 产生含氢气流之后可关闭阀 102，同时减少或停止烃进料通过管线 62 和氧化剂进料通过管线 56 至催化部分氧化重整器 20 的流动。然后，可根据本发明的方法进行所述燃料电池的继续操作。

[0092] 三通计量阀 102 控制流出物自催化部分氧化重整器 20 至阳极 24 或阴极 26 的流动。在启动过程中，来自催化部分氧化重整器 20 的流出物富含氢，因此在经由管线 96 穿过热交换器 98 之后将所述流出物经由管线 104 指引至阳极 24。在开始启动之后，且如果催化部分氧化重整器 20 用于产生用于阴极 26 的二氧化碳，则计量阀 102 控制流出物经由管线 96 自催化部分氧化重整器 20 至阴极 26 的流动。

[0093] 在另一个实施方式中，如图 1 所示，在经由管线 66 将含氢气流引入至燃料电池 12 中之前，可用可穿过启动加热器（未显示）而将燃料电池上升至其操作温度的来自氢源 64 的氢启动气流开始所述燃料电池的操作。氢源 64 可以为能够接收来自高温氢分离装置 18 的氢的储存槽。可将所述氢源可操作地连接至所述燃料电池，以允许将氢启动气流引入至所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极中。所述启动加热器可将氢启动气流间接加热至自 750℃至 1000℃的温度。可选择地，所述启动加热器可通过自氢源 64 提供至所述加热器的氢的不

完全燃烧来提供氢。所述启动加热器可为电加热器或可为燃烧加热器。在达到所述燃料电池的操作温度之后,可通过阀切断氢启动气流至燃料电池中的流动,且可通过打开自氢产生器至燃料电池的阳极的阀来将含氢气流引入至所述燃料电池中以开始所述燃料电池的操作。

[0094] 在一个实施方式中,第一重整器 14 包含催化部分氧化重整器,其用于在启动时将氢提供至熔融碳酸盐燃料电池。第一重整器 14 可包含一个或多个催化剂床,其允许所述第一重整器在所述熔融碳酸盐燃料电池一旦已达到操作温度时即用于自热重整且随后用于蒸汽重整。

[0095] 一旦燃料电池 12 已开始操作,阴极 26 和阳极 24 两者即发出排气。来自阴极 26 和阳极 24 的排气为热的,且来自所述排气的热可与其它单元热集成以产生热集成式系统,所述热集成式系统产生所述燃料电池的操作所必需的所有燃料(氢)和氧化剂(碳酸根离子)。

[0096] 如图 1 和图 2 所示,本文所描述的方法利用系统,所述系统包含热集成式氢分离分离装置 18、熔融碳酸盐燃料电池 12、第一重整器 14 和第二重整器 16 和催化部分氧化重整器 20(在某些实施方式中)。高温氢分离装置 18 包括一个或多个高温氢分离薄膜 68,且可操作地耦合至熔融碳酸盐燃料电池 12。高温氢分离装置 18 将主要含有分子氢的含氢气流提供至燃料电池 12 的阳极 24,而来自熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极的排气提供至第一重整器 14。第一重整器 14 和第二重整器 16 可为一个单元或可操作地耦合的两个单元。第一重整器 14 和第二重整器 16 可包含一个或多个重整区。在一个实施方式中,第一重整器 14 和第二重整器 16 为包含第一重整区和第二重整区的一个单元。

[0097] 经由管线 62 将包括烃的烃流提供至第一重整器 14,且将阳极排气与烃混合。所述方法为热集成式,其中可直接在所述第一重整器内由放热的熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极排气和/或与提供至所述第一重整器的烃流中的烃一起提供驱动第一重整器 14 中的吸热重整反应的热。在一个实施方式中,来自所述阳极排气的热的一部分在热交换器中与烃混合,所述热交换器位于所述第一重整器中或可操作地耦合至所述第一重整器。如图 2 所示,至第一重整器 14 的额外热可自来自催化部分氧化重整器 20 的热流出物流提供。在第一重整器 14 中,来自烃流的烃的至少一部分经裂解和/或重整以产生经由管线 70 提供至第二重整器 16 的进料流。

[0098] 第二重整器 16 可操作地耦合至高温氢分离装置 18,且高温氢分离装置产生至少一部分、大部分、至少 75 体积%或至少 90 体积%或基本上所有进入熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的含氢气体。高温氢分离装置可定位在第二重整器 16 之后与熔融碳酸盐燃料电池 12 之前。在一个优选的实施方式中,高温氢分离装置 18 为薄膜分离单元,其为第二重整器 16 的部分。高温氢分离装置 18 分离氢与重整的产物。分离的氢被提供至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24。

[0099] 在所述方法的一个实施方式中,烃流含有任何可蒸发的烃中的一种或多种,所述可蒸发的烃在大气压(任选经充氧)、20℃下为液体,在大气压、最高达 400℃的温度下可蒸发。这些烃可包含但不限于具有 50℃至 360℃的沸点范围的石油馏分,例如石脑油、柴油、喷气发动机燃料、粗柴油和煤油。所述烃流可任选含有在 25℃下为气态的某些烃,例如在 25℃下为气态的含有一个至四个碳原子的甲烷、乙烷、丙烷或其它化合物。在一个实施方式

中,所述烃流含有具有五至二十五的范围的碳数目的烃。所述烃流可在输送至第一重整器 14 之前经处理和 / 或在热交换器 72 中经加热,以除去可对所述第一重整器中用于将较高分子量烃转化至较低分子量烃的任一催化剂造成有害影响的任何材料。例如,所述烃流可以已经历一系列处理以除去金属、硫和 / 或氮化合物。

[0100] 在一个优选的实施方式中,所述烃流含有至少 0.5、或至少 0.6、或至少 0.7 或至少 0.8 摩尔份数的含有至少五个、或至少六个或至少七个碳原子的烃。在一个实施方式中,所述烃流为癸烷。在一个优选的实施方式中,所述烃流为柴油燃料。

[0101] 在所述方法的一个实施方式中,所述烃流与含有至少 20 体积%、或至少 50 体积%或至少 80 体积%的二氧化碳的天然气混合。如果必须,则所述天然气已经经处理以除去硫化氢。在一个实施方式中,具有至少 20 体积%的二氧化碳、至少 50 体积%的二氧化碳或至少 70 体积%的二氧化碳的烃流可用作燃料源。

[0102] 在一个实施方式中,所述烃流可在至少 150℃、优选 200℃至 400℃的温度下提供至第一重整器 14,其中所述烃流可在如下文所描述的热交换器中加热至所需温度。将所述烃流输送至第一重整器 14 的温度可选择为尽可能高以蒸发所述烃而不产生焦碳。所述烃流的温度可在 150℃至 400℃的范围。可选择地(但较不优选),如果所述烃流的硫含量低,则可在低于例如 150℃的温度下将所述烃流直接输送至第一重整器 14 而不加热所述烃流。

[0103] 如图 1 所示,可使所述烃流穿过一个或多个热交换器 72 以加热所述进料。所述烃流可通过与自熔融碳酸盐燃料电池 12 的阴极 26 分离且经由管线 74 输送至热交换器 72 的阴极排气流交换热而加热。可通过调整计量阀 76 和 78 来控制阴极排气流输送至热交换器 72 和 22 的速率。

[0104] 在一个优选的实施方式中,经由管线 80 将单独的阳极排气流输送至第一重整器 14 的一个或多个重整区中。可通过调整计量阀 82 来控制阳极排气流输送至第一重整器 14 的速率。阳极排气的温度可为约 500℃至约 700℃的范围,且优选为约 650℃。

[0105] 阳极排气流包含氢、蒸汽和来自输送至燃料电池 12 的阳极 24 的燃料的氧化的反应产物以及未反应的燃料。在一个实施方式中,阳极排气流含有至少 0.5、或至少 0.6 或至少 0.7 摩尔份数的氢。输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的阳极排气流中的氢可帮助阻止焦碳在所述第一重整器中的形成。在一个实施方式中,所述阳极排气流含有 0.0001 至约 0.3、或 0.001 至约 0.25 或 0.01 至约 0.2 摩尔份数水(作为蒸汽)。除氢之外,存在于输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的阳极排气流中的蒸汽也可帮助阻止焦碳在所述第一重整器中的形成。所述阳极排气流可含有充足的氢以抑制焦化且含有充足的蒸汽以将烃流中的烃的大部分重整为甲烷、氢和一氧化碳。因此,所述第一重整器和 / 或所述第二重整器中可能需要较少蒸汽来重整烃。

[0106] 任选地,可经由管线 84 将蒸汽输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区以与所述第一重整器或所述第一重整器的重整区中的烃流混合。可将蒸汽输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区以抑制或阻止焦碳在所述第一重整器中形成且任选地用于所述第一重整器中所实现的重整反应中。在一个实施方式中,以一定速率将蒸汽输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区,其中添加至所述第一重整器的总蒸汽的摩尔比率为添加至所述第一重整器的烃流中的碳的摩尔的至少两倍或至少三倍。添加至所述第一重整器的总蒸汽可包含来自阳极排气的蒸汽、来自外部源的蒸汽(例如,通过管线 84)或

其混合物。在第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中提供至少 2 : 1、或至少 2.5 : 1、或至少 3 : 1 或至少 3.5 : 1 的蒸汽与碳的摩尔比可用于抑制焦碳在所述第一重整器中的形成。计量阀 86 可用于控制蒸汽通过管线 84 输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的速率。由于所述阳极排气包含大量氢,因此在重整过程中往往发生较少焦化。因此,输送至第一重整器 14 的任选的蒸汽的量可显著少于用于常规重整单元的蒸汽的量。

[0107] 蒸汽可在至少 125°C、优选 150°C 至 300°C 的温度下输送至第一重整器 14,且可具有 0.1MPa 至 0.5MPa 的压力,优选具有等于或低于输送至如本文所描述的第一重整器的阳极排气流的压力的压力。可通过加热具有至少 1.0MPa、优选 1.5MPa 至 2.0MPa 的压力的高压水(通过经由管线 88 传递所述高压水穿过热交换器 90)来产生蒸汽。通过与在阴极排气进料已经由管线 74 穿过热交换器 72 之后输送的阴极排气交换热来加热所述高压水以形成高压蒸汽。可选择地,可将所述阴极排气直接输送至热交换器 90(未显示)或一个或多个热交换器。如果利用了多于一个热交换器,则在离开热交换器 90 或最终热交换器之后,所述高压蒸汽可随后经由管线 92 输送至管线 84。可通过穿过膨胀机使所述高压蒸汽膨胀来将所述高压蒸汽减压至所需压力,然后将其输送至所述第一重整器。可选择地,可通过穿过一个或多个热交换器 90 输送低压水且将所得蒸汽传递至第一重整器 14 中来产生供所述第一重整器中使用的蒸汽。

[0108] 任选地,第一重整器 14 或第二重整器 16 中未利用的高压蒸汽可通过其它动力装置(例如,涡轮机(未显示))与任一未利用的高压二氧化碳流一起或任选不与高压二氧化碳流一起膨胀。电源可用于产生电和/或除由燃料电池 12 产生的电之外还产生的电。由电源和/或燃料电池产生的功率可用于给压缩机 94 和/或本发明的方法中所使用的任何其它压缩机供电。

[0109] 烃流、任选的蒸汽和阳极排气流在对蒸发并非呈蒸气形式的任何烃并裂解所述烃以形成进料有效的温度下于第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中与重整催化剂混合并接触。

[0110] 所述重整催化剂可为常规重整催化剂,且可为现有技术中已知的任何催化剂。可使用的典型重整催化剂包含但不限于 VIII 族过渡金属,具体地为镍和在高温反应条件下为惰性的载体或基质。用作高温重整/加氢裂解催化剂的载体的适合的惰性化合物包含但不限于 α -氧化铝和氧化锆。

[0111] 在一个优选的实施方式中,烃流、阳极排气和任选的蒸汽在约 500°C 至约 650°C 或约 550°C 至 600°C 的温度下与催化剂混合并接触,其中重整反应所必需的所有热由阳极排气供应。在一个实施方式中,烃流、任选的蒸汽和阳极排气流在至少 400°C、或 450°C 至 650°C 或 500°C 至 600°C 的温度下与催化剂混合并接触。

[0112] 由从放热熔融碳酸盐燃料电池 12 输送至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的阳极排气流供应的热驱动所述第一重整器中的吸热裂解和重整反应。自熔融碳酸盐燃料电池 12 输送至第一重整器 14 和/或所述第一重整器的重整区的阳极排气流非常热,具有至少 500°C 的温度,通常具有 550°C 至 700°C 或 600°C 至 650°C 的温度。热能自熔融碳酸盐燃料电池 12 至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的传递相当有效,这是因为来自所述燃料电池的热能包含在阳极排气流中,且通过直接将所述阳极排气流与烃流和蒸汽混合而传递至第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中的烃流、任选的蒸汽和阳极排气

流的混合物。

[0113] 在本文所描述的方法的一个优选的实施方式中,阳极排气流提供来自烃流、任选的蒸汽和阳极排气的混合物的产生进料所需的热度的至少99%或基本上所有热。在特定优选的实施方式中,除阳极排气流之外无其它热源提供至第一重整器14以将烃流转化为进料。

[0114] 在一个实施方式中,所述阳极排气流、烃流和任选的蒸汽在第一重整器14中与重整催化剂接触时的压力可为0.07MPa至3.0MPa的范围。如果高压蒸汽未被输送至第一重整器14,则所述阳极排气流、烃流和任选的低压蒸汽可在所述范围的低端处的压力(通常0.07MPa至0.5MPa或0.1MPa至0.3MPa)下于所述第一重整器中与重整催化剂接触。如果高压蒸汽被输送至第一重整器14,则所述阳极排气流、烃流和蒸汽可在压力范围的较高端(通常1.0MPa至3.0MPa或1.5MPa至2.0MPa)处与所述重整催化剂接触。

[0115] 参照图2,第一重整器14通过经由管线96与来自催化部分氧化重整器20的流出物交换热而被加热至高于630°C、或650°C至900°C或700°C至800°C的温度。管线96可操作地耦合至热交换器98。热交换器98可为管线96的一部分。热交换器98可位于第一重整器14中或连接至第一重整器,以使得可与进入所述第一重整器的烃流交换热。可通过调整计量阀100和三通计量阀102来控制流出物自催化部分氧化重整器20输送至第一重整器14的速率。

[0116] 在至少500°C、或550°C至950°C、或600°C至800°C或650°C至750°C的温度下于第一重整器14中接触烃流、蒸汽、催化剂和阳极排气流可裂解和/或重整所述烃的至少一部分且形成进料。裂解和/或重整烃流中的烃减少烃流中的烃化合物中的碳原子的数目,因此产生具有减少的分子量的烃化合物。在一个实施方式中,烃流可包括含有至少5个、或至少6个或至少7个碳原子的烃,其转化为可用作至第二重整器16的进料的含有至多4个、或至多3个或至多2个碳原子的烃。在一个实施方式中,所述烃流中的烃可在第一重整器14或所述第一重整器的重整区中反应,以使得自所述第一重整器产生的进料可由不多于0.1、或不多于0.05或不多于0.01摩尔份数的具有四个碳原子或更多碳原子的烃组成。在一个实施方式中,烃流中的烃可被裂解和/或重整,以使得自烃流中的烃产生的进料中的至少0.7、或至少0.8、或至少0.9或至少0.95摩尔份数的所得烃为甲烷。在一个实施方式中,裂解和/或重整烃流中的烃产生进料中的烃具有至多1.3、至多1.2或至多1.1的平均碳数目的进料。

[0117] 如上所述,来自阳极排气流的氢和蒸汽和添加至第一重整器14的任选的蒸汽在裂解烃以形成进料时抑制焦炭在第一重整器中的形成。在一个优选的实施方式中,选择阳极排气流、烃流和蒸汽输送至第一重整器14的相对速率,因此阳极排气流中的氢和蒸汽以及经由管线84添加至所述第一重整器的蒸汽阻止焦炭在所述第一重整器中的形成。

[0118] 在一个实施方式中,在至少500°C、或550°C至700°C或600°C至650°C的温度下于第一重整器14中使烃流、蒸汽和阳极排气与重整催化剂接触也可实现烃流中的烃与第一重整器14内所产生的进料的至少某些重整而产生氢和碳氧化物(具体地说,一氧化碳)。重整的量可为大量,其中在第一重整器14或所述第一重整器的重整区中由裂解和重整产生的进料可含有至少0.05、或至少0.1或至少0.15摩尔份数的一氧化碳。

[0119] 可选择第一重整器14或所述第一重整器的重整区中的温度和压力条件,因此所述第一重整器中所产生的进料包括在20°C下为气态、通常含有1至4个碳原子的轻烃。在

一个优选的实施方式中,由所述第一重整器产生的进料(下文称为“蒸汽重整进料”)中的烃由至少 0.6、或至少 0.7、或至少 0.8 或至少 0.9 摩尔份数的甲烷组成。蒸汽重整进料也包括来自阳极排气流的氢,且如果在第一重整器中实现进一步的重整,则包括来自重整的烃的氢。蒸汽重整进料也包括来自阳极排气流和任选来自重整器蒸汽进料的蒸汽。如果第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中实现大量重整,则提供至第二重整器 16 的自所述第一重整器产生的蒸汽重整进料可包括二氧化碳还包括一氧化碳。

[0120] 在本发明的方法中,蒸汽重整进料自第一重整器 14 提供至通过管线 70 可操作地连接至所述第一重整器的第二重整器 16。离开第一重整器 14 的蒸汽重整进料可具有 500℃至 650℃或 550℃至 600℃的温度。在将离开第一重整器 14 的蒸汽重整进料输送至第二重整器 16 之前,可通过在输送至第二重整器 16 之前于一个或多个热交换器 90 中交换热来降低离开第一重整器的所述蒸汽重整进料的温度。任选地,不在进入所述第二重整器之前冷却所述蒸汽重整进料。在第一重整器 14 通过其它源(例如,如图 2 所示,来自催化部分氧化重整器 20 的蒸汽和/或热)加热的实施方式中,离开第一重整器的蒸汽重整进料可具有 650℃至 950℃、或 700℃至 900℃或 750℃至 800℃的温度。

[0121] 可通过与输送至所述系统中的水交换热、冷却蒸汽重整进料且产生可输送至如上文所描述的第一重整器 14 的蒸汽来冷却所述蒸汽重整进料。如果利用多于一个热交换器 90,则所述蒸汽重整进料和水/蒸汽可依次输送至热交换器中的每个,优选以对流方式以冷却所述蒸汽重整进料且加热所述水/蒸汽。可将所述蒸汽重整进料冷却至 150℃至 650℃、或 150℃至 300℃、或 400℃至 650℃或 450℃至 550℃的温度。

[0122] 经冷却的蒸汽重整进料可自热交换器 90 输送至压缩机 94,或在另一个实施方式中可直接输送至第二重整器 16。可选择地(但较不优选),离开第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区的蒸汽重整进料可不经冷却即输送至压缩机 94 或第二重整器 16。压缩机 94 为能够在高温下操作的压缩机,且优选为可自市场购得的 StarRotor 压缩机。蒸汽重整进料可具有至少 0.5MPa 的压力和 400℃至 800℃、优选 400℃至 650℃的温度。所述进料可由压缩机 94 压缩至至少 0.5MPa、或至少 1.0MPa、或至少 1.5MPa、或至少 2MPa、或至少 2.5MPa 或至少 3MPa 的压力,以维持第二重整器 16 的重整区 108 中的充足压力。在一个实施方式中,在将进料流提供至第二重整器之前,将所述蒸汽重整进料压缩至 0.5MPa 至 6.0MPa 的压力。

[0123] 将包括氢、轻烃、蒸汽和任选一氧化碳的任选压缩、任选冷却的进料输送至第二重整器 16。所述蒸汽重整进料可具有至少 0.5MPa 的压力和 400℃至 800℃、优选 400℃至 650℃的温度。在一个实施方式中,如果必须,则可在来自第一重整器 14 的蒸汽重整进料在离开压缩机 94 之后通过使所述进料的一部分循环穿过热交换器 90 和/或 72 来增加来自所述第一重整器的蒸汽重整进料的温度。

[0124] 任选地,如果对于重整所述进料而言为必须,则可将额外的蒸汽添加至第二重整器 16 的重整区 108 中,以用于与所述蒸汽重整进料混合。在一个优选的实施方式中,可通过穿过管线 110 将高压水自水入口管线 88 注射至压缩机 94 中来添加额外蒸汽,以用于在所述压缩机中压缩所述进料时与所述进料混合。在一个实施方式(未显示)中,可通过在热交换器 90 中将高压水与进料混合来将所述高压水注射至所述进料中。在另一个实施方式(未显示)中,可在将所述进料传递至热交换器 90 之前或之后或者在将所述进料传递至

压缩机 94 之前或之后,在管线 110 中将高压水注射至进料中。在一个实施方式中,可将高压水注射至管线 70 中,或注射至压缩机 94 中,或注射于热交换器 90 中,其中所述压缩机或所述热交换器不包含于所述系统中。

[0125] 所述高压水通过与蒸汽重整进料混合而加热以形成蒸汽,且所述蒸汽重整进料通过与所述水混合而冷却。通过注射于蒸汽重整进料中的水提供至其中的冷却可消除或减少对热交换器 90 的需求,优选将用于冷却蒸汽重整进料的热交换器的数目限制至至多一个。

[0126] 可选择地(但较不优选),可将高压蒸汽注射至第二重整器 16 的重整区 108 中或注射至至所述第二重整器的管线 70 中,以与蒸汽重整进料混合。高压蒸汽可为通过在热交换器 90 中加热(通过与离开第一重整器 14 的进料交换热)穿过水入口管线 88 注射至所述系统中的高压水而产生的蒸汽。高压蒸汽可通过管线 112 输送至第二重整器 16。计量阀 114 可用于控制蒸汽向所述第二重整器的流动。所述高压蒸汽可具有类似于正被输送至所述第二重整器的进料的压力的压力。可选择地,所述高压蒸汽可被输送至管线 70,以在所述进料被输送至压缩机 94 之前与所述进料混合,因此蒸汽与进料的混合物可一起压缩至选定压力。所述高压蒸汽可具有 200℃至 500℃的温度。

[0127] 可选择并控制高压水或高压蒸汽输送至所述系统中的速率以将对优化重整器中的反应以产生含氢气流有效的蒸汽量提供至第一重整器进料 14 和/或第二重整器 16。可通过调整计量阀 116 和 118(其控制水输送至所述系统的速率)或通过调整计量阀 86、120 和 114(其控制蒸汽输送至第一重整器 14、第二重整器 16 的速率)来控制将除阳极排气流中的蒸汽之外的蒸汽提供至第一重整器 14 的速率。可将蒸汽供应至所述系统中的额外组件(例如,涡轮机)。

[0128] 如果将高压水注射至第二重整器 16 中,则可调整计量阀 114 和 120,以控制水通过管线 112 注射至第二重整器中的速率。如果将高压蒸汽注射至第二重整器 16 中或注射至管线 70 中,则可调整计量阀 114、116 和 118 以控制蒸汽注射至第二重整器 16 中或注射至管线 70 中的速率。可调整蒸汽的流动以提供蒸汽与碳的摩尔比率为至少 2 : 1、或至少 2.5 : 1、或至少 3 : 1 或至少 3.5 : 1。

[0129] 将通过第一重整器产生的蒸汽重整进料和(任选)额外的蒸汽输送至第二重整器 16 的重整区 108 中。所述重整区可以且优选确实其中含有重整催化剂。所述重整催化剂可为常规蒸汽重整催化剂,且可在现有技术中已知。可使用的典型蒸汽重整催化剂包含但不限于 VIII 族过渡金属,具体地说镍。通常可期望将所述重整催化剂负载于耐火基质(或载体)上。所述载体(如果使用)优选为惰性化合物。用作载体的合适的惰性化合物含有元素周期表的 III 和 IV 族元素,例如 Al、Si、Ti、Mg、Ce 和 Zr 的氧化物或碳化物。

[0130] 所述蒸汽重整进料和(任选)额外的蒸汽在对形成含氢和二氧化碳的重整的产物气体有效的温度下于重整区 108 中与重整催化剂混合并接触。所述重整的产物气体可通过蒸汽重整进料中的烃而形成。所述重整的产物气体也可通过使蒸汽与进料中的一氧化碳发生水煤气转化反应而形成和/或通过蒸汽重整所述进料而产生。在一个实施方式中,如果第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中实现了大量重整且所述蒸汽重整进料含有大量一氧化碳,则第二重整器 16 可更充当水煤气转化反应器。所述重整的产物气体包括氢和至少一种碳氧化物。在一个实施方式中,所述重整的产物气体包括气态烃、氢和至少一种碳氧化物。可处于所述重整的产物气体中的碳氧化物包含一氧化碳和二氧化碳。

[0131] 在一个实施方式中,来自催化部分氧化重整器 20 的流出物的热可与正提供至和/或处于重整区 108 中的蒸汽重整进料进行热交换。来自催化部分氧化重整器 20 的流出物的温度可为 750℃至 1050℃、或 800℃至 1000℃或 850℃至 900℃的范围。来自所述流出物的热可将第二重整器 16 的重整区 108 加热至约 500℃至约 850℃或约 550℃至 700℃的温度。第二重整器 16 的重整区 108 中的温度可足以重整来自第一重整器 14 的基本上所有或所有进料,以产生包括氢和至少一种碳氧化物的重整的产物气体。

[0132] 所述重整的产物气体可进入可操作地耦合至第二重整器 16 的高温氢分离装置 18。如图 1 和图 2 所示,高温氢分离装置 18 为第二重整器 16 的部分。如图 3 所示,高温氢分离装置 18 与第二重整器 16 分离且经由管线 122 可操作地耦合至第二重整器。

[0133] 高温氢分离装置 18 可包含一个或多个高温管状氢分离薄膜 68。薄膜 68 可位于第二重整器 16 的重整区 108 中,且经定位以使得所述进料和重整的产物气体可接触薄膜 68。氢可穿过薄膜 68 的薄膜壁(未显示)至位于薄膜 68 内的氢导管 124。各个薄膜的薄膜壁将氢导管 124 自与第二重整器 16 的重整区 108 中的重整的产物气体、进料和蒸汽中的非氢化合物的气体连通分离。薄膜壁对氢(元素和/或分子)选择性地可渗透,使得重整区 108 中的氢可穿过薄膜 68 的薄膜壁至氢导管 124,而重整区中的其它气体则通过所述薄膜壁被阻止传递至氢导管。可通过调整第二重整器 16 中的压力来增加或减少跨越高温氢分离装置 18 的氢通量。第二重整器 16 中的压力可由阳极排气流输送至第一重整器 14 的速率控制。

[0134] 参照图 3,来自第二重整器 16 的进料经由管线 122 输送至高温氢分离装置 18。高温氢分离装置 18 可包括对氢(呈分子或元素形式)选择性地可渗透的构件。在一个优选的实施方式中,所述高温氢分离装置包括对氢选择性地可渗透的薄膜。在一个实施方式中,高温氢分离装置包括管状薄膜,其涂覆有对氢选择性地可渗透的钯或钯合金。

[0135] 经由管线 122 进入高温氢分离装置 18 的气流可包含氢、碳氧化物和烃。所述气流可接触管状氢分离薄膜 68,且氢可穿过薄膜壁至位于薄膜 68 内的氢导管 124。所述薄膜壁将氢导管 124 自与非氢化合物的气体连通分离,且对氢(元素和/或分子)选择性地可渗透,使得所进入气体中的氢可穿过所述薄膜壁至氢导管 124,而其它气体则通过所述薄膜壁被阻止传递至所述氢导管。

[0136] 图 1 和图 2 中的高温管状氢分离薄膜 68 可包含载体,其涂覆有对氢选择性地可渗透的金属或合金的薄层。所述载体可由渗透氢的陶瓷或金属材料形成。多孔不锈钢或多孔氧化铝为用于薄膜 68 的载体的优选材料。涂覆于所述载体上的氢选择性的金属或合金可选自以下 VIII 族金属,包括但不限于 Pd、Pt、Ni、Ag、Ta、V、Y、Nb、Ce、In、Ho、La、Au 和 Ru(具体地说呈合金形式)。钯和钯合金为优选的。本方法中所使用的特别优选的薄膜 68 具有极薄的钯合金膜,所述膜具有涂覆多孔不锈钢载体的高表面积。使用美国专利第 6,152,987 号中所公开的方法可制备此类型的薄膜。具有高表面积的铂或铂合金的薄膜将也适合于作为氢选择性材料。

[0137] 将第二重整器 16 的重整区 108 内的压力维持在显著高于管状薄膜 68 的氢导管 124 内的压力的水平,以使得迫使氢自第二重整器 16 的重整区 108 穿过薄膜壁至氢导管 124 中。在一个实施方式中,将氢导管 124 维持在大气压下或接近大气压,且将重整区 108 维持在至少 0.5MPa、或至少 1.0MPa、或至少 2MPa 或至少 3MPa 的压力下。如上所述,可通过

用压缩机 94 压缩来自第一重整器 14 的进料且将处于高压的进料混合物注射至重整区 108 中来将重整区 108 维持在提高的压力下。可选择地,可通过使高压蒸汽与如上文所描述的进料混合且将高压混合物注射至第二重整器 16 的重整区 108 中来将重整区 108 维持在高压下。可选择地,可通过在第一重整器 14 或所述第一重整器的重整区中将高压蒸汽与烃流混合且直接或通过一个或多个热交换器 90 将所述第一重整器中所产生的高压进料注射至第二重整器 16 中来将重整区 108 维持在高压下。可将第二重整器 16 的重整区 108 维持在至少 0.5MPa、或至少 1.0MPa、或至少 2.0MPa 或至少 3.0MPa 的压力下。

[0138] 蒸汽重整进料和任选额外的蒸汽在第二重整器 16 的重整区 108 中与重整催化剂混合并接触时所处的温度为至少 400℃,且优选可为 400℃至 650℃的范围,最优选 450℃至 550℃的范围。典型的蒸汽重整器在 750℃或更高的温度下运行以获得足够高的平衡转化。在本方法中,通过将氢自重整区 108 连续除去至薄膜 68 的氢导管 124 中(且因此自第二重整器 16 除去),以在 400℃至 650℃的重整器操作温度范围中驱动重整反应朝向氢的产生。以此方式,本方法可在无平衡限制的情形下获得反应物至氢的近乎完全的转化。400℃至 650℃的操作温度也有利于转移反应,从而将一氧化碳和蒸汽转化为更多的氢,然后穿过薄膜的薄膜壁将所述氢自重整区 108 除去至氢导管 124 中。可在第二重整器 16 中实现通过重整和水煤气转化反应的烃和一氧化碳至氢和二氧化碳的近乎完全转化,这是因为由于自所述第二重整器连续除去氢而决不会达到平衡。

[0139] 在一个实施方式中,自第一重整器 14 和/或所述第一重整器的重整区提供至第二重整器 16 的进料供应热以驱动所述第二重整器中的反应。至第二重整器 16 的自第一重整器 14 和/或所述第一重整器的重整区产生的蒸汽重整进料可含有充足的热能以驱动所述第二重整器中的反应,且可具有 400℃至 950℃的温度。自第一重整器 14 和/或所述第一重整器的重整区产生的蒸汽重整进料的热能可超出驱动第二重整器 16 中的反应所需的热能,且如上文所描述,在将所述进料输送至第二重整器 16 之前可于热交换器 90 中和/或通过将水注射至所述进料中来将所述进料冷却至 400℃至小于 600℃的温度。具有处于或接近第二重整器 16 所需的温度的进料为优选的,使得 1) 可调整第二重整器 16 内的温度以有利于氢在水煤气转化反应中的产生;2) 可延长薄膜 68 的寿命;且 3) 改良压缩机 94 的效能。热能自第一重整器 14 至第二重整器 16 的传递相当有效的,这是因为来自第一重整器的热能包含于所述进料中,所述进料密切地参与所述第二重整器内的反应。

[0140] 在高温氢分离装置 18 中,通过选择性地使氢穿过氢分离薄膜 68 的薄膜壁至氢导管 124 中以分离重整的产物气体与含氢气流来由重整的产物气体形成含氢气流。含氢气流可含有极高的氢浓度,且可含有至少 0.9、或至少 0.95 或至少 0.98 摩尔份数的氢。

[0141] 由于氢穿过氢分离薄膜 68 的高通量,因此可以以相对高速率自重整的产物气体分离含氢气流。在一个实施方式中,通过氢分离薄膜 68 分离氢与重整的产物气体时所处的温度为至少 300℃、或约 350℃至约 600℃或 400℃至 500℃。由于氢以高分压存在于第二重整器 16 中,因此氢以高通量速率穿过氢分离薄膜 68。第二重整器 16 中的氢的高分压是由于:1) 输送至第一重整器 14 且在进料中传递至第二重整器的阳极排气流中的大量氢;2) 在第一重整器中产生且输送至第二重整器的氢;和 3) 在第二重整器中通过重整和转移反应产生的氢。由于氢自重整的产物分离的高速率,因此不需要残气来协助氢自氢导管 124 除去且移出高温氢分离装置 18。

[0142] 如图 1 至图 2 所示,含氢气流离开高温氢分离装置 18 且经由氢导管 124 通过管线 126 和 34 至阳极入口 30 中而进入熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24。可选择地,所述含氢气体经由管线 126 被直接输送至阳极入口 30。所述氢气流将氢提供至阳极 24,以实现在沿燃料电池 12 中的阳极路径长度的一个或多个阳极电极处与氧化剂的电化学反应。进入第二重整器 16 的分子氢的分压高于离开高温氢分离装置 18 的含氢气流中的分子氢的分压。第二重整器 16 与离开高温氢分离装置 18 的含氢气流中的分子氢的分压之间的分压差驱动重整反应和 / 或水煤气转化反应以制成更多的氢。在某些实施方式中,可将残气(例如,蒸汽)注射至氢导管中,以将氢自薄膜壁构件的内部部分清除至氢导管中,因此增加可通过氢分离薄膜自所述重整区分离氢的速率。

[0143] 在将含氢气流输送至阳极 24 之前,可经由管线 128 将所述含氢气流或其一部分输送至热交换器 72 以加热烃流并冷却氢气流。在离开高温氢分离装置 18 之后,所述含氢气流可具有 400℃至 650℃的温度(通常为 450℃至 550℃的温度)。离开高温氢分离装置 18 的含氢气体的压力可具有约 0.1MPa、或 0.01MPa 至 0.5MPa、或 0.02MPa 至 0.4MPa 或 0.3 至 0.1MPa 的压力。在一个优选的实施方式中,离开高温氢分离装置 18 的含氢气流具有约 450℃的温度和约 0.1MPa 的压力。离开高温氢分离装置 18 的含氢气流的压力和温度可适合于直接将所述含氢气流直接输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极入口 30。

[0144] 可任选通过在热交换器 72 中与氢气流交换热且任选通过如下文所描述的与二氧化碳气流交换热来加热烃流。与选择并控制输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阴极 26 的含氧化剂气流的温度组合,可将输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的氢气流冷却至至多 400℃、或至多 300℃、或至多 200℃、或至多 150℃的温度、或 20℃至 400℃或 25℃至 250℃的温度以将熔融碳酸盐燃料电池的操作温度控制在 600℃至 700℃的范围。通常可通过在热交换器 72 中与烃流交换热来将含氢气流或其一部分冷却至 200℃至 400℃的温度。任选地,可通过将氢气流或其一部分自热交换器 72 传递至一个或多个额外的热交换器(未显示),以在所述一个或多个额外的热交换器中的每个中进一步与烃流或与水流交换热来进一步冷却所述氢气流或其一部分。如果所述系统中采用额外的热交换器,则所述氢气流或其一部分可冷却至 20℃至 200℃、优选 25℃至 100℃的温度。在一个实施方式中,氢气流的一部分可在热交换器 72 和任选一个或多个额外的热交换器中冷却,且所述氢气流的一部分可不在热交换器中冷却即输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24,其中所述氢气流的部分可在至多 400℃、或至多 300℃、或至多 200℃、或至多 150℃的温度、或 20℃至 400℃或 25℃至 100℃的温度下输送至所述燃料电池的阳极。

[0145] 可选择并控制所述氢气流或其一部分至热交换器 72、22 和任选至一个或多个额外的热交换器的流速,以控制输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的氢气流的速度。可通过调整计量阀 36、130 和 132 来选择并控制氢气流或其一部分至热交换器 22 和任选的额外热交换器的流速。可调整计量阀 36 和 130 以控制氢气流或其一部分通过管线 126 至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的流动,而不冷却所述氢气流或其一部分。计量阀 130 也可控制氢气流或其一部分至热交换器 22 的流动。可调整计量阀 132 以控制氢气流或其一部分通过管线 128 至热交换器 72 和任选的额外热交换器的流动。可协调地调整计量阀 130 和 132 以在将氢气流输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 之前将所需的冷却度提供至所述氢气流。在一个实施方式中,可适应于离开燃料电池 12 的阳极排气流和 / 或阴极

排气流的温度的反馈测量而自动协调地调整计量阀 130 和 132。所述氢气流将氢提供至阳极 24 以实现在沿燃料电池 12 中的阳极路径长度的一个或多个阳极电极处与氧化剂的电化学反应。可通过选择将进料输送至第二重整器 16 的速率来选择氢气流输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的速率,而将进料输送至第二重整器 16 的速率又可通过烃流输送至第一重整器 14 的速率来选择,而烃流输送至第一重整器 14 的速率又可通过调整烃流入口阀 106 来控制。

[0146] 输送至热交换器 72 和任选额外的热交换器的含氢气流的任一部分可自所述热交换器或通过用于冷却所述含氢气流的最后一个额外的热交换器输送,其中所述氢气流的任一部分环绕所述热交换器传送至熔融碳酸盐燃料电池的阳极。在一个实施方式中,可在压缩机(未显示)中压缩所述含氢气流的组合部分或离开高温氢分离装置 18 的含氢气流以增加氢气流的压力,且随后可将所述氢气流输送至所述阳极。在一个实施方式中,可将所述氢气流压缩至 0.15MPa 至 0.5MPa、或 0.2MPa 至 0.3MPa、或最高达 0.7MPa 或最高达 1MPa 的压力。可通过如下文所描述而形成的高压二氧化碳流的膨胀和/或穿过一个或多个涡轮机的高压蒸汽来提供驱动所述压缩机所需的所有能量或所述能量的部分。

[0147] 可选择地,可通过以协调方式控制计量阀 36 和 134 来选择氢气流输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24 的速率。可调整计量阀 36 以增加或减少氢气流至阳极 24 中的流动。可调整计量阀 134 以增加或减少氢气流至氢源 64 的流动。可以以协调方式控制计量阀 36 和 134,以使得选定速率的氢气流可通过管线 34 输送至熔融碳酸盐燃料电池 12 的阳极 24,而超出提供所述选定速率所需的氢气流的量的氢气流的一部分可通过管线 136 输送至氢源 64。

[0148] 可经由管线 48 自高温氢分离装置 18 除去氢耗尽的重整的产物气流,其中所述氢耗尽的重整的产物气流可包含未反应的进料和所述重整的产物气体中的气态非氢重整的产物。所述非氢重整的产物和未反应的进料可包含二氧化碳、水(作为蒸汽)和少量一氧化碳和未反应的烃。氢耗尽的重整的产物气流中也可含有少量氢。

[0149] 在一个实施方式中,离开高温氢分离装置 18 的氢耗尽的重整的产物气流可为在干燥基础上含有至少 0.8、或至少 0.9、或至少 0.95 或至少 0.98 摩尔份数的二氧化碳的二氧化碳气流。所述二氧化碳气流为具有至少 0.5MPa、或至少 1MPa、或至少 2MPa 或至少 2.5MPa 的压力的高压气流。在下文中,氢耗尽的重整的产物气体将被称为高压二氧化碳气流。离开氢分离装置 18 的高压二氧化碳气流的温度为至少 400°C 或通常为 425°C 至 600°C 或 450°C 至 550°C。

[0150] 高压二氧化碳气流可离开高温氢分离装置 18,且经由管线 48 和 44 输送至燃料电池 12 的阴极 26。如图所示,高压二氧化碳气流穿过热交换器 22,且可用于加热氧化剂气流。在一个实施方式中,将所述二氧化碳流的一部分直接与经由管线 44 进入阴极 26 的氧化剂气流混合。

[0151] 在一个优选的实施方式中,经由管线 48 将高压二氧化碳气流输送至催化部分氧化重整器 20。在催化部分氧化重整器 20 中,二氧化碳流中的残留烃(例如,甲烷、乙烷、丙烷)于存在经由管线 56 自氧化剂源 42 输入的氧或空气的情形下燃烧,以形成经由管线 138 穿过热交换器 22 且经由管线 44 输送至阴极 26 的热流出物燃烧流。在一个实施方式中,燃烧流经由管线 138 和 44 直接输送至阴极 26。输送至催化部分氧化重整器 20 的含氧化剂的

流中的分子氧的量为二氧化碳流中的烃完全燃烧所需的化学计量的至少 0.9 倍但不多于 1.1 倍。

[0152] 热燃烧流可包含大量二氧化碳,但也可包含氮气和/或水。离开催化部分氧化重整器 20 的热燃烧流可具有至少 750℃至 1050℃、或 800℃至 1000℃或 850℃至 900℃的范围的温度。来自热燃烧气体的热可在热交换器 22 中与含氢气流交换和/或在所述热交换器中与含氧化剂的气流交换。如图 2 所示,来自离开催化部分氧化重整 20 的燃烧流的热至少一部分可经由管线 96 在热交换器 98 中与第一重整器 14 交换。

[0153] 在一个实施方式中,热燃烧气体可直接输送至阴极排气入口 38。可调整含氧化剂的气体的温度以使得离开所述燃料电池的阴极排气流的温度为 550℃至 700℃。可通过在热交换器 22 中冷却和/或加热来将含氧化剂的气体温度调整至 150℃至 450℃的温度。可通过调整计量阀 46、58 和 140 来控制含氧化剂的气流自高温氢分离装置 18 至热交换器 22 和/或催化部分氧化重整器 20 的流动。

[0154] 在热燃烧气流离开催化部分氧化重整 20 时,其可含有大量作为蒸汽的水。在一个实施方式中,可通过在热交换器 22 中和/或在热交换器 72 和(如果需要)一个或多个额外的热交换器(未显示)中冷却热燃烧气流并由蒸汽冷凝水来从所述热燃烧气流除去蒸汽。

[0155] 通过使含二氧化碳的气流穿过管线 142 至热交换器 72 同时通过烃流管线 62 将烃流输送至热交换器 72 中来利用来自高温氢分离装置 18 的高压二氧化碳气流来加热所述烃流。可通过调整计量阀 144 来控制高压热氧化碳流由高温氢分离装置 18 至热交换器 72 的流动。可调整计量阀 144 以控制二氧化碳流至热交换器 72 的流动,以将所述烃流加热至选定温度。可将所述烃流加热至一定温度,以使得在将所述烃流被输送至第一重整器 14 时所述烃流具有至少 150℃或 200℃至 500℃的温度。

[0156] 可通过反馈机制自动调整计量阀 46、58 和 140,其中所述反馈机制可测量离开燃料电池 12 的阴极排气流的温度和/或进入第一重整器 14 的烃流的温度,且调整计量阀 46、58 和 140 以将所述阴极排气流和/或进入第一重整器 14 的烃流的温度维持在所设定限制内,同时将第二重整器 16 和/或高温氢分离装置 18 内的内部压力维持在所需水平。

[0157] 通过氧与二氧化碳在阴极处的反应产生的氢气流和氧化剂(碳酸根离子)优选在燃料电池 12 的一个或多个阳极电极处混合(如上文所描述)以至少 0.1W/cm²、更优选至少 0.15W/cm²、或至少 0.2W/cm² 或至少 0.3W/cm² 的电功率密度产生电。可通过选择并控制氢气流输送至燃料电池 12 的阳极 24 的速率和含氧化剂的气流输送至燃料电池 12 的阴极 26 的速率以这样的电功率密度产生电。可通过调整氧化剂气体入口阀 46 来选择并控制至燃料电池 12 的阴极 26 的含氧化剂的气流的流速。

[0158] 如上文所描述,可通过选择并控制将进料输送至第二重整器 16 的速率来选择并控制氢气流至燃料电池 12 的阳极 24 的流速,而将进料输送至第二重整器 16 的速率又可通过将烃流输送至第一重整器 14 的速率来选择并控制,而将烃流输送至第一重整器 14 的速率又可通过调整烃流入口阀 106 来选择并控制。可选择地,如上文所描述,可通过以协调方式控制计量阀 36、130、132 和 134 来选择并控制氢气流输送至燃料电池 12 的阳极 24 的速率。在一个实施方式中,可通过反馈机制来自动调整计量阀 36、130、132 和 134,以维持氢气流至阳极 24 的选定流速,其中所述反馈机制可基于对阳极排气流中的氢含量、或阳极排气流中的水含量、或所述燃料电池中所形成的水相对于所述阳极排气流中的氢的比率的测量

而操作。

[0159] 在本发明的方法中,使氢气流与氧化剂在一个或多个阳极电极处混合通过存在于输送至燃料电池 12 的所述氢气流中的氢的一部分与所述氧化剂的氧化而产生水(作为蒸汽)。由氢与氧化剂的氧化产生的水通过氢气流的未反应部分清除穿过燃料电池 12 的阳极 24,以作为阳极排气流的部分离开阳极 24。

[0160] 在本发明的方法的一个实施方式中,可选择并控制氢气流输送至阳极 24 的流速,因此每单位时间燃料电池 12 中所形成的水的量与每单位时间阳极排气中的氢的量的比率为至多 1.0、或至多 0.75、或至多 0.67、或至多 0.43、或至多 0.25 或至多 0.11。在一个实施方式中,可以以摩尔测量燃料电池 12 中所形成的水的量和阳极排气中的氢的量,以使得每单位时间所述燃料电池中所形成的水的量与每单位时间所述阳极排气中的氢的量的比率为每单位时间以摩尔计至多 1.0、或至多 0.75、或至多 0.67、或至多 0.43、或至多 0.25 或至多 0.11。在一个实施方式中,可选择并控制氢气流输送至阳极 24 的流速,因此燃料电池 12 中的每通程氢利用率为小于 50%、或至多 45%、或至多 40%、或至多 30%、或至多 20% 或至多 10%。

[0161] 在本发明的方法的另一个实施方式中,可选择并控制氢气流输送至阳极 24 的流速,因此阳极排气流含有至少 0.6、或至少 0.7、或至少 0.8 或至少 0.9 摩尔份数的氢。在另一个实施方式中,可选择并控制输送至阳极 24 的氢气流的流速,因此所述阳极排气流含有输送至阳极 24 的氢气流中的氢的大于 50%、或至少 60%、或至少 70%、或至少 80%、或至少 90%。

[0162] 实施例

[0163] 下面阐述非限制性的实施例。

[0164] 与对电池电位的计算组合的 UniSim[®]模拟程序(Honeywell)用于构造详细过程模拟。UniSim 程序用于获得物质平衡和能量平衡数据。针对不同的氢利用率值及其它相关系统参数重复地解所述详细过程模拟。所述详细过程模拟输出包含进入和离开 MCFC 的所有过程流的详细组成数据。

[0165] 对于高温燃料电池,活化损失小,且可通过仅考虑欧姆和电极损失而在实际电流密度范围内获得电池电位。因此,熔融碳酸盐燃料电池的电池电位(V)为开路电压(E)与损失(iR)之间的差,如方程式(1)所示。

$$[0166] \quad V = E - iR \quad (1)$$

[0167] 其中V和E具有伏或毫伏的单位,i为电流密度(mA/cm²)且R(Ω cm²)为将电解质、阴极与阳极组合在一起的欧姆(R_{ohm})、阴极(η_c)与阳极(η_a)电阻的组合,如方程式(2)所示。

$$[0168] \quad R = R_{ohm} + \eta_c + \eta_a \quad (2)$$

[0169] E由能斯特方程式获得:

$$[0170] \quad E = E^0 + (RT/2F) \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} / P_{H_2O}) + (RT/2F) \ln(P_{CO_2}^c / P_{CO_2}^a) \quad (3)$$

[0171] 其中,E为标准电池电位,R为通用气体常数8.314472 JK⁻¹mol⁻¹,T为绝对温度,且F为法拉第常数9.64853399×10⁴C mol⁻¹。如图所显示,可通过使二氧化碳、氢和氧的浓度变化来改变熔融碳酸盐燃料电池的电池电压。

[0173] 实施例 1 使用上文所描述的详细过程模拟来针对本文所描述的熔融碳酸盐燃料电池系统模拟电池电压对电流密度和功率密度形成,其中通过阳极排气加热第一重整器,没有其它加热。例如,图 1 所描绘的系统。通过与来自催化部分氧化重整器的热流出物交换来加热用于第二重整器的热。通过使用阴极排气以预热催化氧化重整器空气进料来增加来自所述催化部分氧化重整器的流出物的输出温度。

[0174] 实施例 2 使用上文所描述的模拟来针对本文所描述的熔融碳酸盐燃料电池系统模拟电池电压对电流密度和功率密度形成,其中通过阳极排气和来自催化部分氧化重整器的热来加热第一重整器。例如,图 2 中所描绘的系统。

[0175] 对于实施例 1 和 2,在 1 巴(约 0.1MPa 或约 1atm)的压力和 650℃的温度下操作所述熔融碳酸盐燃料电池。至所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极的进料的流动与至阳极的进料的流动对流。使用空气作为氧源。使用空气的值来在各种氢利用率下产生二氧化碳对分子氧的为 2 的摩尔比。在表 1 中列出了实施例 1 和 2 模拟的所述熔融碳酸盐燃料电池的百分比氢利用率、所述第一和第二重整器的操作条件、蒸汽对碳的比率和苯至氢的百分比转化。自 J. Power Sources 2002,112,第 509-518 页获得方程式 2 中的 R,且假定为等于 $0.75 \Omega \text{ cm}^2$ 。

[0176] 将用于实施例 1 和 2 模拟的数据与由 Larmin 等人在“Fuel Cell Systems Explained”(2003,Wiley & Sons,第 199 页)中描述的现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池的电池电压、电流密度和功率密度的文献值进行比较。

[0177] 表 1

[0178]

H ₂ 利用率, %	温度, 第一重整器, °C	温度, 第二重整器, °C	压力, 第二重整器, 巴	蒸汽/碳比率, 第一重整器	蒸汽/碳比率, 第二重整器	苯至氢的转化 %
20	619	500	15	2.5	3	94
30	591	500	15	2.5	3	95
40	569	500	15	2.5	3	96
50	551	500	15	2.5	3	96
60	536	500	15	2.5	3	97

[0179] 图 4 针对实施例 1 和 2 中所模拟的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm²) 和具有作为进料的重整产品的熔融碳酸盐燃料电池的文献值。以 20% 和 30% 的氢利用率操作所述熔融碳酸盐燃料电池。数据线 160 针对实施例 1 和 2 的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘在 20% 的氢利用率下的电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm²)。数据线 162 针对实施例 1 和 2 描绘在 30% 的氢利用率下的电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm²)。数据线 164 针对如由 Larmin 等人在“Fuel Cell Systems Explained”(2003,Wiley & Sons,第 199 页)中所描述的现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm²)。如图 4 所示,对于给定电流密度,本文所描述的熔融碳酸盐燃料电池系统的电池电压高于具有作为进料的重整产品气体的现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池的

电池电压。

[0180] 图 5 针对在 20% 和 30% 的氢利用率下操作的实施例 1 和 2 中所模拟的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2) 和具有作为进料的重整产品气体的熔融碳酸盐燃料电池的文献值。数据线 166 针对实施例 1 和 2 描绘在 20% 的氢利用率下的功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据线 168 针对实施例 1 和 2 描绘在 30% 的氢利用率下的功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据线 170 针对如由 Larminie 等人 在“Fuel Cell Systems Explained”(2003, Wiley & Sons, 第 199 页) 中所描述的现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。如图 5 所示, 对于给定电流密度, 本文所描述的熔融碳酸盐燃料电池系统的功率密度高于具有作为进料的重整产品气体的熔融碳酸盐燃料电池的功率密度。

[0181] 实施例 3 针对包含通过阳极排气加热的第一重整器的熔融碳酸盐燃料电池系统(例如, 图 1 中所描绘的系统), 使用上文所描述的模拟来确定在 7 巴(约 0.7MPa 或约 7atm) 下操作的熔融碳酸盐燃料电池的电流密度、电池电压和功率密度。在 7 巴的压力和 650°C 的温度下以 20% 或 30% 的氢利用率操作所述熔融碳酸盐燃料电池。所述第一重整器具有 2.5 的蒸汽对碳的比率。允许所述第一重整器的温度变化。与高温氢分离装置组合的第二重整器具有 500°C 的温度和 15 巴的压力。使用空气作为氧源。使用空气的值, 以使得阴极进料中的二氧化碳对分子氧的比率为化学计量的, 因此最小化阴极侧浓度极化。在所有情形中, 使用苯作为进料的系统的组合的碳转化值介于 93% 与 95% 之间。由所述系统内的热集成供应用于第二重整器的反应热。通过以 C. Y. Yuh 和 J. R. Selman 在 J. Electrochem. Soc. (Vol. 138, No. 12, 1991 年 12 月) 中所描述的方法单独地计算以上方程 2 中的单独的项来计算 R。对于实施例 3, 计算 R 为 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

[0182] 图 6 针对如图 1 中所描绘的熔融碳酸盐燃料电池描绘电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据线 180 描绘在 20% 的氢利用率下的电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据线 182 描绘在 30% 的氢利用率下的电池电压 (mV) 对电流密度 (mA/cm^2)。将图 4 与图 8 进行比较, 在给定电流密度下, 与在 1 巴下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统的电池电压相比, 在约 7 巴的压力下操作的熔融碳酸盐燃料电池系统观察到较高电池电压。

[0183] 图 7 针对如图 1 中所描绘的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度和所述熔融碳酸盐燃料电池的状态。数据线 184 描绘在 20% 的氢利用率下的功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据线 186 描绘在 30% 的氢利用率下的功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。数据点 188 针对如由 J. R. Selman 在 Journal of Power Sources (2006, 第 852 至 857 页) 中所描述的现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池系统描绘功率密度 (W/cm^2) 对电流密度 (mA/cm^2)。如图 9 所示, 在约 $300 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 本文所描述的熔融碳酸盐燃料电池系统的功率密度高于所述现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池的功率密度。

[0184] 如实施例 1 至 3 所示, 用于操作本文所述的熔融碳酸盐燃料电池的系统和方法相比现有技术水平的熔融碳酸盐燃料电池系统在给定电池电压下产生更高电流密度且在给定电流密度下产生更高功率密度, 所述系统和方法: 将分子氢流的一部分自高温氢分离装置提供至熔融碳酸盐燃料电池; 用热源加热待提供至或已提供至第一重整器的烃的至少一部分, 所述热源包括来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极排气和 / 或来自所述阳极排气的

热 ;至少部分地重整所述第一重整器中的所述烃中的某些烃以产生进料流 ;和将所述进料流提供至第二重整器。

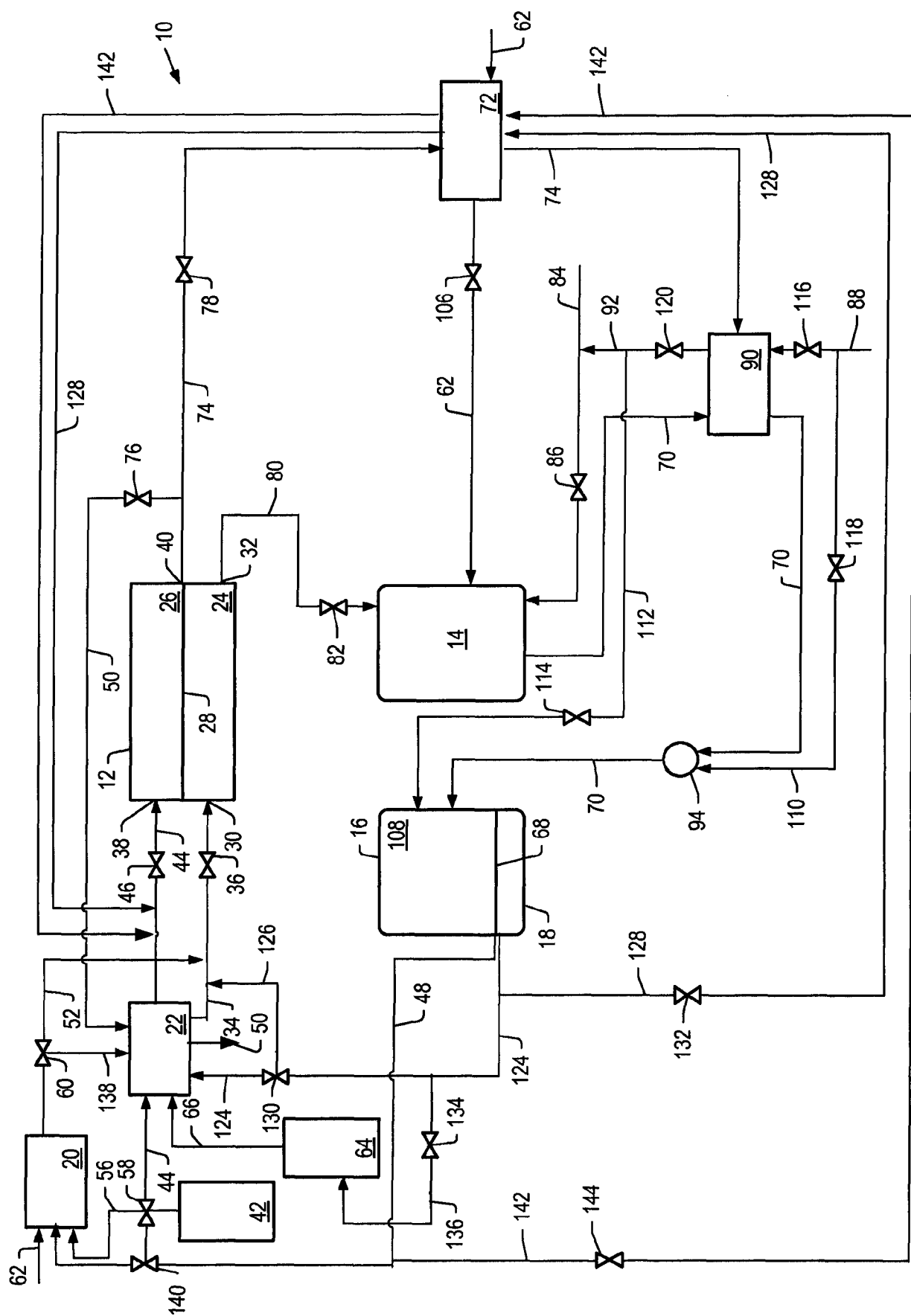


图 1

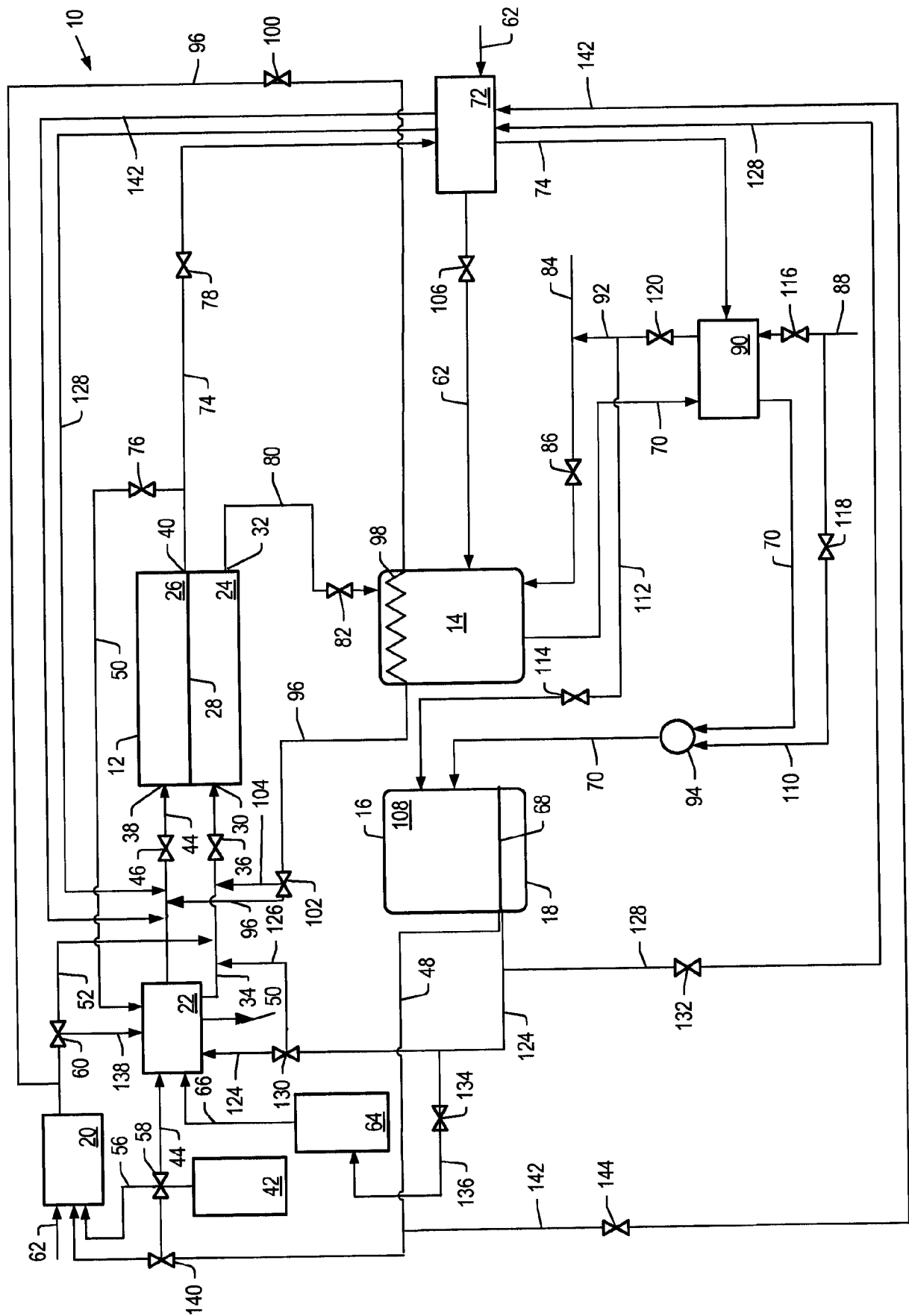


图 2

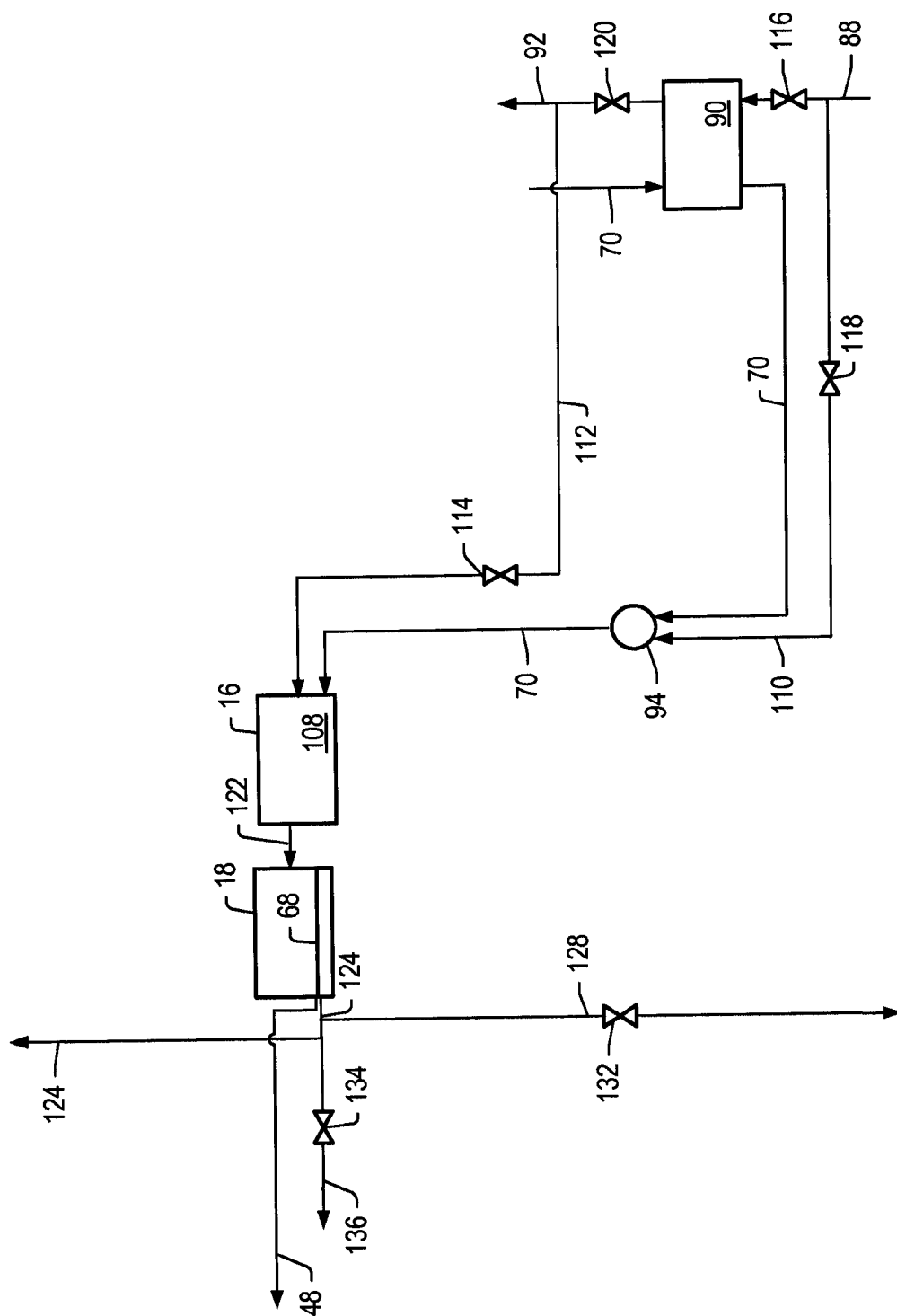


图 3

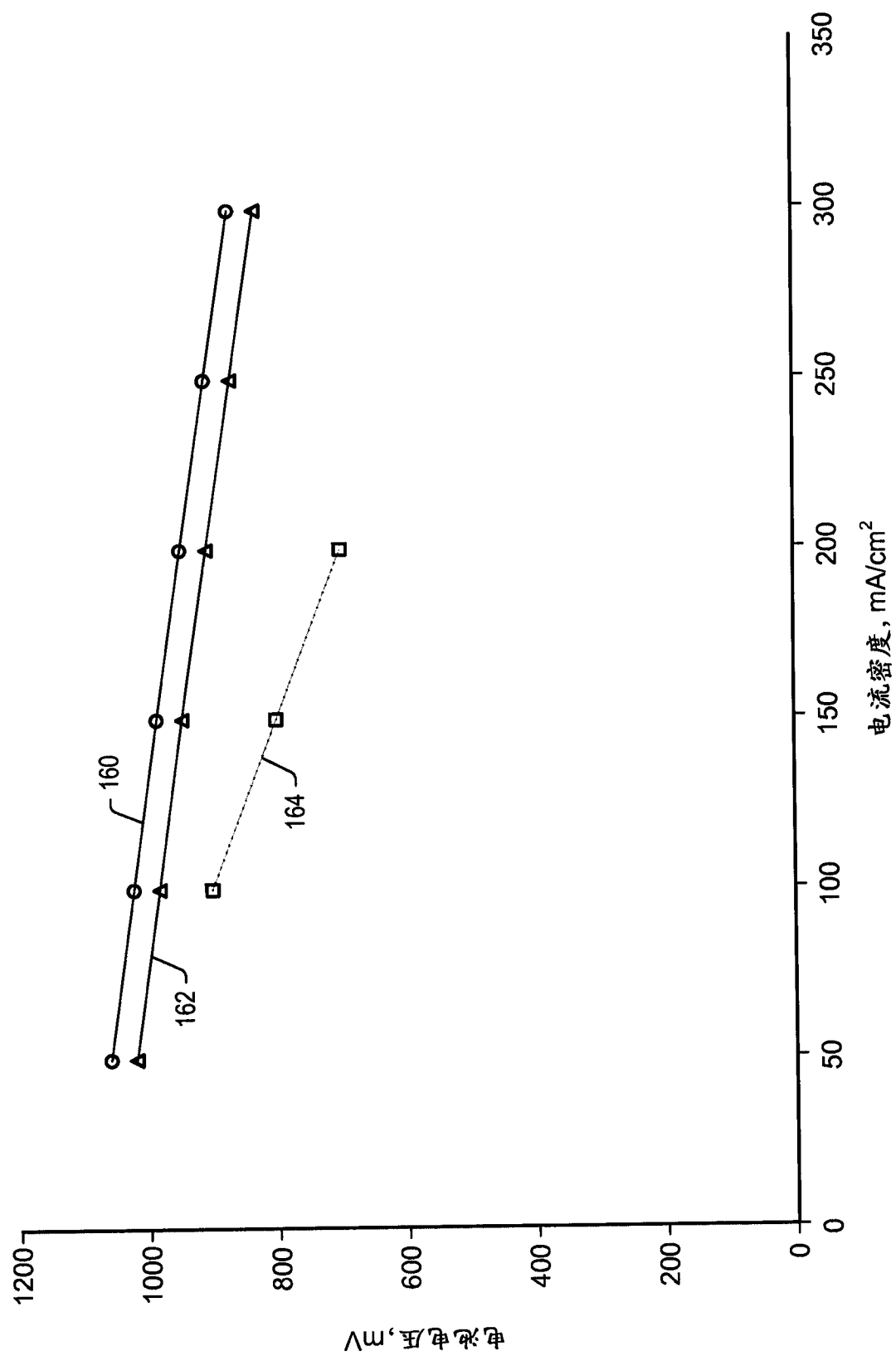


图 4

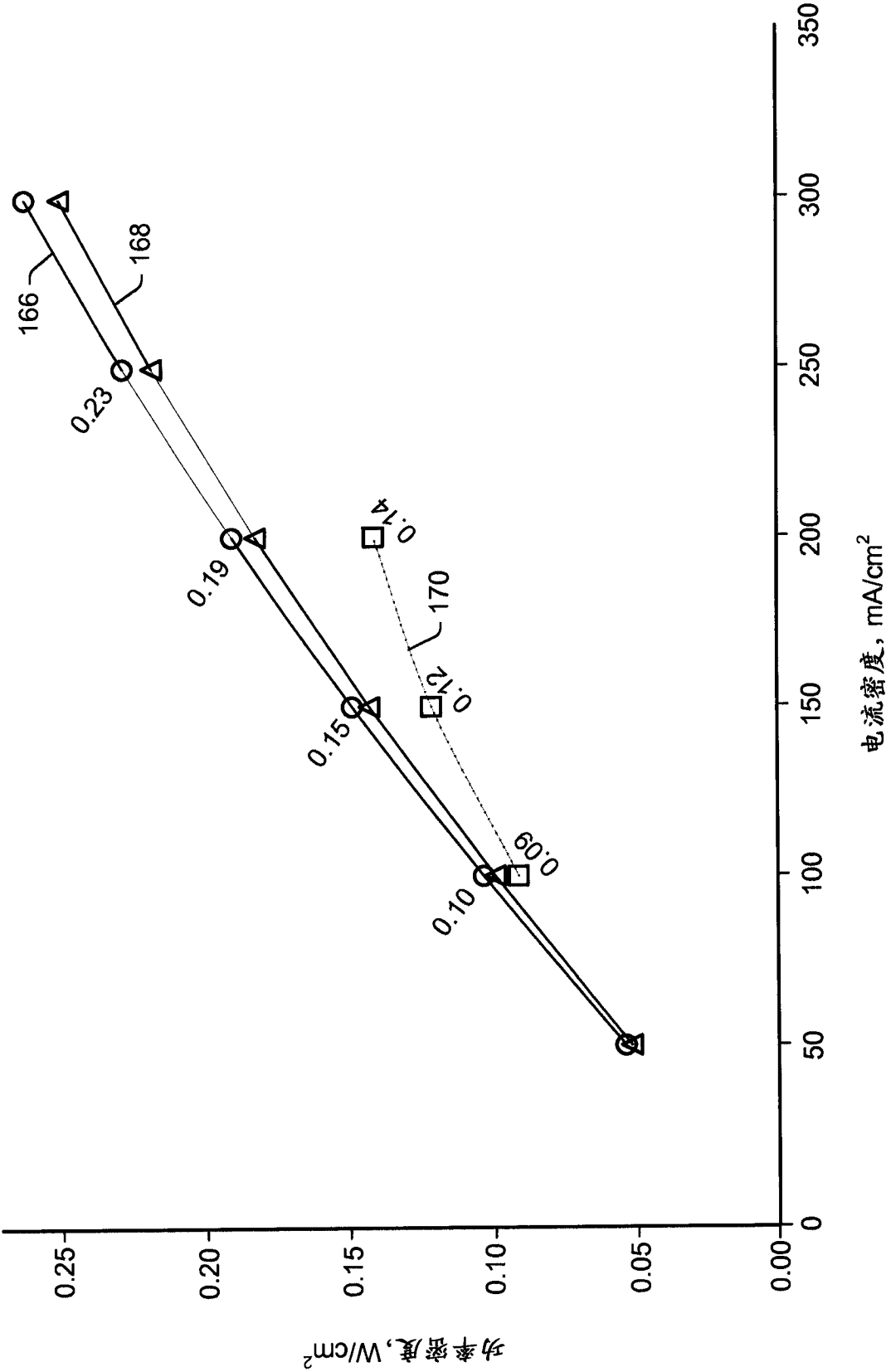


图 5

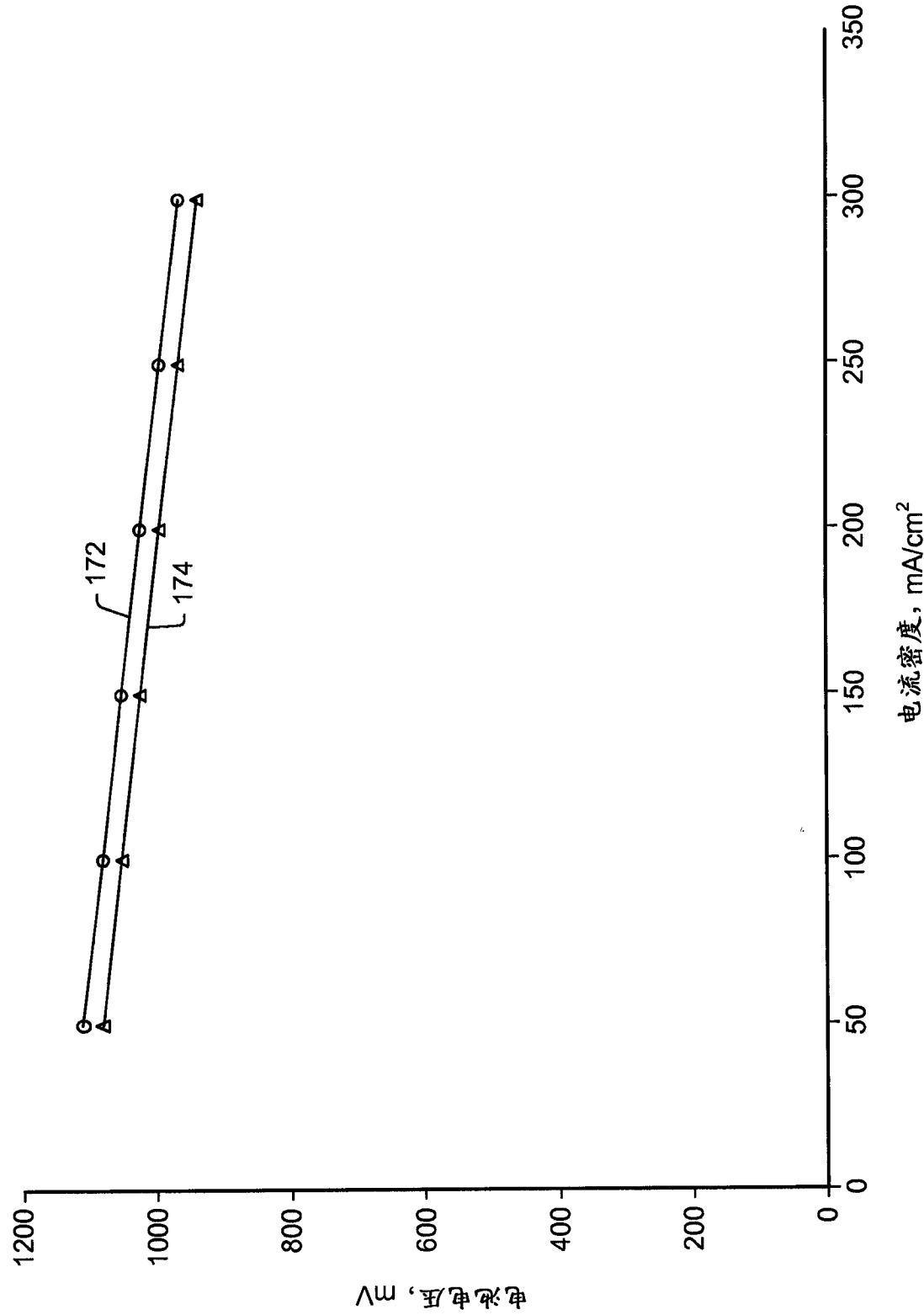


图 6

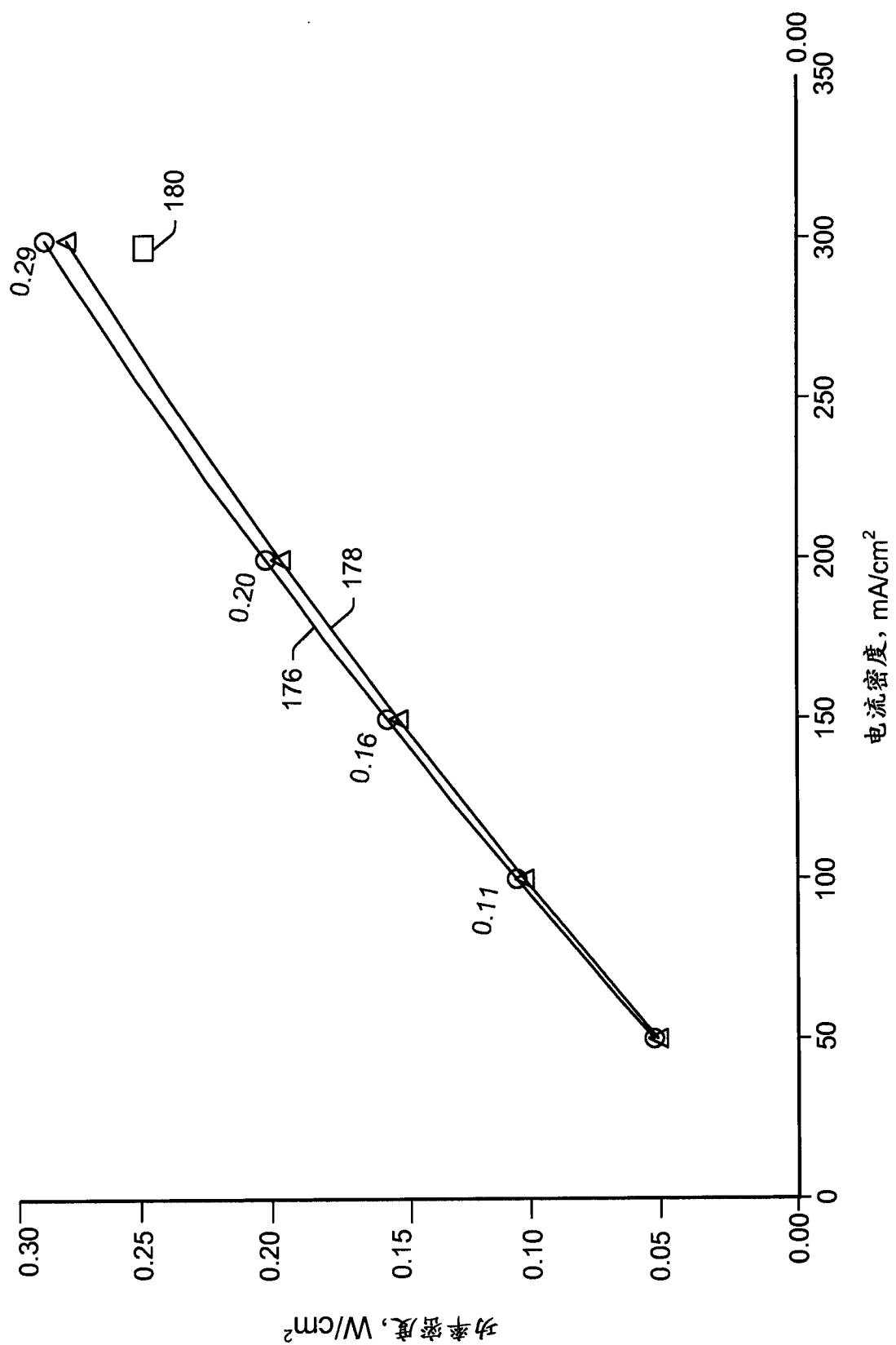


图 7