



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108604697 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201680072645.3

(72) 发明人 弗瑞德·C·扬克

(22) 申请日 2016.11.15

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108604697 A

代理人 郑世奇

(43) 申请公布日 2018.09.28

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H01M 8/0668 (2006.01)

62/255,835 2015.11.16 US

H01M 8/0637 (2006.01)

H01M 8/04089 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.11

(56) 对比文件

US 2013108936 A1, 2013.05.02

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/062069 2016.11.15

CN 101427408 A, 2009.05.06

WO 2015116964 A1, 2015.08.06

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/087405 EN 2017.05.26

审查员 陈珍

(73) 专利权人 燃料电池能有限公司  
地址 美国康涅狄格州

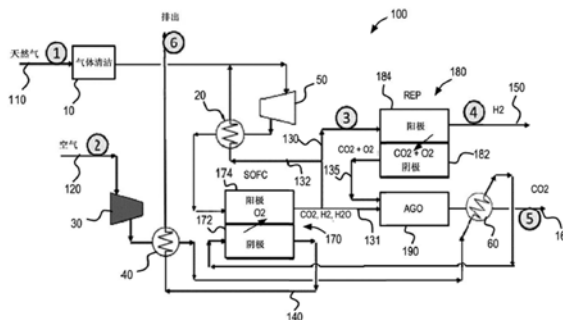
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

从燃料电池捕集CO<sub>2</sub>的系统

(57) 摘要

一种用于从排气流中捕集二氧化碳的二氧化碳捕集系统。所述系统可以包括燃料电池,所述燃料电池被配置为输出包括二氧化碳和水的第二排气流。所述系统还可以包括电解池,所述电解池被配置为接收所述第一排气流的第一部分并且输出包括氧气和二氧化碳的第二排气流。所述燃料电池可以是固体氧化物燃料电池。所述电解池可以是熔融碳酸盐电解槽。



1. 一种用于从排气流中捕集二氧化碳的二氧化碳捕集系统,包括:  
燃料电池,其被配置为输出包括二氧化碳和水的第二排气流;  
电解池,其包括阳极和阴极,其中所述电解池的阳极被配置为接收所述第一排气流的第一部分并且所述电解池的阴极被配置为输出包括氧气和二氧化碳的第三排气流;以及  
气体氧化器,所述气体氧化器被配置为接收所述第一排气流的第二部分和来自所述电解池的阴极的所述第三排气流并且输出包括水和二氧化碳的第四排气流。
2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述燃料电池是固体氧化物燃料电池。
3. 根据权利要求1所述的系统,其中所述电解池是熔融碳酸盐电解槽。
4. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第一排气流还包括氢气和一氧化碳。
5. 根据权利要求1所述的系统,其中所述燃料电池被配置成内部重整被供应至所述燃料电池的燃料以产生氢气。
6. 根据权利要求1所述的系统,其中所述电解池被进一步配置为输出包括至少90摩尔%的氢气的第五排气流。
7. 根据权利要求1所述的系统,其中所述燃料电池包括阳极和阴极,且其中所述燃料电池的阳极被配置为接收燃料并且输出所述第一排气流。
8. 根据权利要求7所述的系统,其中所述燃料电池的阳极被进一步配置为接收所述第一排气流的第一部分。
9. 根据权利要求7所述的系统,其中所述燃料是天然气。
10. 根据权利要求7所述的系统,其中所述燃料电池的阴极被配置为接收空气流。
11. 根据权利要求6所述的系统,其中所述电解池的阳极被进一步配置为输出所述第四排气流。
12. 根据权利要求1所述的系统,其中被供应至所述电解池的所述第一排气流的第一部分的量使得所述第三排气流中存在的氧气等于将所述第一排气流的第二部分中存在的氢气、一氧化碳和甲烷转化为所述第四排气流中存在的二氧化碳和水所需的化学计量量。

## 从燃料电池捕集CO<sub>2</sub>的系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年11月16日提交的美国专利申请No.62/255,835的优先权,其全部内容通过引用整体并入本文。

[0003] 政府权利的声明

[0004] 本发明根据美国能源部颁布的合作协定DE-EE0006669受政府支持完成。政府对本发明享有某些权利。

### 技术领域

[0005] 本公开涉及用于生产电力的燃料电池系统。具体地,本公开涉及能够从燃料电池捕集CO<sub>2</sub>的燃料电池系统。

### 背景技术

[0006] 燃料电池是能够通过电化学反应将存储在燃料(诸如烃燃料)中的化学能转换成电能的设备。通常,燃料电池包括阳极、电解质层和阴极。电解质层用于将离子在阳极和阴极之间转移,这有助于阳极和阴极内的反应以生成电子从而产生电。

[0007] 燃料电池通常以用于转移特定离子的电解质层的类型来表征。例如,一种类型的燃料电池是固体氧化物燃料电池(SOFC),其包含用于将带负电的氧离子从阴极转移到阳极的固体陶瓷电解质。

[0008] 在SOFC的操作期间,空气被供应到阴极,在阴极处氧气与电子反应以形成带负电的氧离子,通过电解质层将氧离子转移到阳极。同时,烃燃料(诸如天然气)在重整过程中与蒸汽混合,在重整过程中甲烷与水反应以产生氢气和二氧化碳。氢气和二氧化碳与由电解质层转移的氧离子反应,产生用于电的电子并完成电路。作为该反应的副产物,水、二氧化碳和残余氢气作为排气从阳极释放。部分阳极排气通常被再循环至阳极,但其余部分被输出以防止二氧化碳的过渡累积。

[0009] 然而,由于二氧化碳对气候变化的影响,二氧化碳被认为是有害的排放物。因此,为了避免二氧化碳释放到环境中,优选从阳极排气中捕集CO<sub>2</sub>并将为其他更环保的目的储存CO<sub>2</sub>,例如地下储存或石油生产需要。从SOFC的阳极排气捕集二氧化碳的一种方法是通过使用阳极气体氧化器,阳极气体氧化器进料纯氧而不是空气,避免用N<sub>2</sub>稀释CO<sub>2</sub>。阳极气体氧化器使用氧气来氧化阳极排气以捕集包含在输出阳极排气内的热值。然而,该过程所需的纯氧的生产可能昂贵。目前,产生用于阳极气体氧化器的纯氧的方法限于使用空气分离单元,空气分离单元从空气中分离氧气以供应所需的氧气。然而,这样的系统是昂贵且低效的。因此,提供高效且成本有效的系统将是有益的,该系统能够提供促进捕集输出的阳极排气中的CO<sub>2</sub>所需的氧气。

### 发明内容

[0010] 在某些实施方式中,用于从排气流中去除二氧化碳的二氧化碳捕集系统可以包括

被配置为产生包括二氧化碳和水的第二排气流的燃料电池以及被配置为接收第一排气流的一部分并且输出包括氧气和二氧化碳的第二排气流和相对纯的氢气的第三排气流的熔融碳酸盐电解池。

[0011] 在可与上述实施方式组合的一个方面中,二氧化碳捕集系统还包括气体氧化器,气体氧化器被配置为接收第一排气流和第二排气流并且输出包括水和二氧化碳的流。

[0012] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,燃料电池可以是固体氧化物燃料电池。

[0013] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,第一排气流可以进一步包括氢气和一氧化碳。

[0014] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,燃料电池被配置成内部重整供应至燃料电池的燃料以产生氢气。

[0015] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,电解池被进一步配置为输出包括高纯度(例如,高于98%的浓度)氢气的供应流。

[0016] 在某些实施方式中,用于从由固体氧化物燃料电池产生的阳极排气流中去除二氧化碳的二氧化碳捕集系统包括具有第一阳极和第一阴极的固体氧化物燃料电池。第一阳极被配置为接收燃料和再循环的阳极排气并且输出阳极排气流。二氧化碳捕集系统还包括具有第二阳极和第二阴极的电解池。第二阳极被配置为接收阳极排气流的一部分。第二阴极被配置为输出包括氧气和二氧化碳的第一排气流。

[0017] 在可与上述实施方式中的任一个组合的一个方面中,二氧化碳捕集系统还包括气体氧化器,气体氧化器被配置为接收阳极排气流的一部分和从第二阴极输出的第一排气流并且输出氧化流,氧化流包括水和二氧化碳。

[0018] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,第二阴极的第一排气流还包括二氧化碳和氧气。

[0019] 在可与上述实施方式中的任一个组合的一个方面中,第二阳极被配置为输出包括氢气的供应流。

[0020] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,电解池是熔融碳酸盐电解槽。

[0021] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,燃料电池接收烃燃料。

[0022] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,来自燃料电池的阳极排气流包括氢气、一氧化碳、水、和二氧化碳。

[0023] 在某些实施方式中,用于从由燃料电池产生的排气流中捕集二氧化碳的方法包括向燃料电池供应燃料,产生包括二氧化碳的第一排气流,将第一排气流的一部分供应至电解池(其可以是熔融碳酸盐电解池),并且产生包括二氧化碳和氧气的第二排气流。

[0024] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,用于捕集二氧化碳的方法还包括将第一排气流的一部分和第二排气流供应至气体氧化器,并输出包括水和二氧化碳的氧化流。

[0025] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,用于捕集二氧化碳的方法还包括从包括水和二氧化碳的流中冷凝水。

[0026] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,用于捕集二氧化碳的方法还包括从包括高纯度氢气的电解池输出供应流。

[0027] 在可与上述实施方式和方面中的任一个组合的一个方面中,来自燃料电池的阳极排气的一部分(其被输送至电解池)被控制以使得产生的氧气的量大致等于将输送至阳极气体氧化器的阳极排气的一部分中的氢气、一氧化碳和甲烷转化为二氧化碳和水所需的化学计量量,从而使所捕集的二氧化碳中的杂质最小化。

[0028] 这些和其他有利的特征将通过阅读本公开和附图而变得显而易见。

### 附图说明

[0029] 图1示出了根据本发明一个实施方式的用于固体氧化物燃料电池的CO<sub>2</sub>捕集系统的示意图。

[0030] 图2示出了用于图1的CO<sub>2</sub>俘获系统中的重整器-电解器-净化器的详细示意图。

[0031] 图3是示出图1的CO<sub>2</sub>捕集系统内的气流组分的表格。

### 具体实施方式

[0032] 总体参考附图,本文公开了一种用于从由燃料电池产生的阳极排气流中捕集高纯度CO<sub>2</sub>的CO<sub>2</sub>捕集系统,其在能量产生方面成本较低并且高效。

[0033] 图1示出了用于从由燃料电池产生的阳极排气流中去除二氧化碳的CO<sub>2</sub>捕集系统100。如图1中所示,通过燃料供应管线110向系统100供应烃燃料(诸如天然气)。燃料流首先被引导通过气体净化站10,气体净化站10去除包含在燃料流中可能对燃料电池有害的杂质。然后将净化的燃料流与来自燃料电池170的阳极174的阳极排气循环流(第一排气流的第三部分)混合,阳极排气循环流由回流管线132供应并将在下文中更详细地描述。该循环流向燃料提供水以防止碳形成,并且提高了燃料电池效率。在图1中所示的实施方式中,燃料电池170被配置为固体氧化物燃料电池(SOFC)。燃料电池170可能能够通过将甲烷和水转化成氢气和二氧化碳来内部重整混合燃料流。可替代地,系统100可以结合外部重整器以重整混合的燃料流,然后将燃料流引入到燃料电池170中。另外,燃料电池170可以包括多个单元电池,多个单元电池连接以形成燃料电池堆。

[0034] 包含烃燃料和阳极排气的混合燃料流被第一鼓风机50引导通过燃料供应管线110,在此混合燃料流在被第一热交换器20加热后被供应至SOFC 170的阳极174以促进生产电力所需的电化学反应。

[0035] 如图1中进一步所示的,空气流通过空气供应管线120被供应至系统100,在空气供应管线120中空气流被第二鼓风机30引导通过第二热交换器40。空气流被第二热交换器40加热并通过空气供应管线120继续到达第三热交换器60以被进一步加热。在通过第三热交换器60之后,空气供应管线120将热空气流供应到SOFC 170的阴极172。如上所述,供应到阳极174的混合燃料流和供应到阴极172的空气流促进导致带负电的氧离子穿过SOFC 170的固体氧化物电解质层转移的内部反应,从而可以产生电力。在反应完成之后,阴极172输出包含贫氧空气的阴极排气流,阴极排气流经由阴极排气管线140排出系统100。来自阴极排气流的废热被第二热交换器40使用以加热将被供应至阴极172的空气流120。

[0036] 在阳极174处,产生阳极排气流(第一排气流)。阳极排气流主要包含二氧化碳、水

和未反应的氢气,阳极排气流从固体氧化物燃料电池170运输并被分成两股流,两股流流过重整器-电解器-净化器(REP)供应管线130(第一排气流的第一部分)和阳极气体氧化器(AGO)供应管线131(第一排气流的第二部分)。如图1中进一步所示,阳极排气流的至少一部分(第一排气流的第三部分)流过回流管线132以与由燃料供应管线110供应的燃料流混合。流入REP供应管线130的阳极排气流与流入AGO供应管线131的阳极排气流的流量比被控制以使得来自AGO 190的排气(在下文中描述)中的 $H_2$ 和 $O_2$ 的量最小化。例如,在某些实施方式中,供应到REP供应管线130的阳极排气流的一部分被控制以使得由REP 180输出的排气流(第二排气流)中产生的氧气的量大致等于或等于将供应到AGO供应管线131的阳极排气流的一部分中存在的氢气、一氧化碳和甲烷转化为二氧化碳和水所需的化学计量量,使得存在于从AGO 190的排气(第三排气流)中捕集的二氧化碳中的杂质最小化。另外,尽管在图1中未示出,但在一些实施方式中,额外的甲烷在分开的氧化器中与空气燃烧,以实现整个系统中热平衡的改善。

[0037] 图2显示了REP 180的详细示意图。REP 180能够内部重整和净化来自燃料的氢气,其能够在之后用于生产电力。国际专利申请No. PCT/US2015/013837中更详细地描述了REP系统的示例,该专利申请的全部内容通过引用并入本文。在图2中所示的实施方式中,REP 180被配置为电解池,诸如熔融碳酸盐电解池(MCEC)。REP 180可包括多个单独的电池以形成REP堆。如图2中所示,REP 180通常包括阳极184、电解质层183、阴极182以及电源186,其中阳极184包括催化剂层181a,阴极182包括催化剂层181b,电源186被配置为向阳极184和阴极182施加电压。

[0038] 来自SOFC 170的阳极排气流通过阳极排气管线130供应至阳极184。阳极排气流主要包含水、氢气、二氧化碳以及少量的一氧化碳和甲烷。在一些实施方式中,将少量额外的甲烷(未显示)添加到供应至REP 180的排气流中以获得系统中所希望的热平衡。在由催化剂层181a驱动的内部重整反应期间,水与甲烷反应以产生氢气和二氧化碳。因为包含在阳极排气流中的甲烷由于在SOFC 170中发生的重整反应而以残余量存在,所以需要对接排气流进行最小程度的重整。此外,在内部气体转换反应期间,水与一氧化碳反应以产生额外的氢气和二氧化碳。

[0039] 如图2中进一步所示,在电解/ $CO_2$ 泵反应期间,由电源186供应的水、二氧化碳和电子反应以产生氢气、碳酸根离子 $CO_3^{2-}$ 和余热。余热促进上述的内部重整和气体转换反应。随着碳酸根离子穿过电解质层183流到阴极182,由阳极184中的反应产生的氢气通过从气体中转移几乎所有的碳而净化。高纯度氢气作为氢气供应流(第四排气流)通过氢气供应管线150从REP 180中去除,然后高纯度氢气可以再循环回到SOFC 170以减少能量生产的燃料需求或作为单独的产品流输出和储存。在一些实施方式中,阳极排气流包括至少90%的氢气。在某些实施方式中,阳极排气流包括至少98%的氢气。

[0040] 如上所述,通过电解/ $CO_2$ 泵反应产生的碳酸根离子经由电解质层183从阳极184转移到阴极182。在阴极182处,碳酸根离子分离以产生氧气、二氧化碳和电子。这些电子用电源186完成电路并返回到阳极184。从碳酸根离子产生的氧气和二氧化碳通过 REP阴极排气管线135从REP 180中去除。因此,碳酸根离子的转移与随后在阴极182 处的反应一起具有将二氧化碳与纯氧气一起泵出阳极排气流的效果。

[0041] 如图1中所示,REP阴极排气管线135将包含氧气和二氧化碳的REP排气流输送到

AGO 190。此外,如上所述,来自SOFC 170的阳极排气流的一部分(包含二氧化碳、氢和水)也经由AGO供应管线131供应到AGO 190。这里,包含在REP阴极排气流内的氧气促进阳极排气流的氧化,使得二氧化碳与水一起经由去除管线160以 AGO排气流的形式从系统100中去除。当AGO排气流被去除时,其首先通过第三交换器60冷却并进行额外的冷却(未示出),使得水可以从AGO排气流中冷凝出来,并且能够获得用于存储目的的高纯浓度的二氧化碳。在一些实施方式中,二氧化碳可以以至少95%的浓度去除。

[0042] 图3是示出根据本发明的一个实施方式的二氧化碳捕集系统100中存在的各种气流的组成的表格。列1-6的每一个对应于图1中所示的点1-6处存在的气流的组成。如列1中所示,供应到SOFC 170的烃燃料主要包含甲烷并包含残留量的二氧化碳和氮气。在SOFC 170中产生电能之后,流入REP 180的阳极排气流现在包含更大量的二氧化碳以及水和氢气,如列3中所示。如表中列4所示,由于REP 180内的反应,氢气能够以超过90摩尔%的纯度被提取,从而为SOFC 170或附加的外部能量系统提供非常有用的进料供应。如列5中所示,与进料到REP 180的阳极排气流相比,来自AGO 190 的排气含有较高浓度的二氧化碳(例如至少44摩尔%)以及水和痕量的氮气。在这点处,水可以容易地从AGO排气流中冷凝出来以产生约99摩尔%的高纯形式的干燥二氧化碳,如列5a中所示。此外,如列6中所示,从SOFC 170的阴极172排出系统100 的排气主要包含氮气和最少量的二氧化碳(例如少于1摩尔%)。

[0043] 本文所述的CO<sub>2</sub>捕集系统提供用于从由燃料电池(特别是固体氧化物燃料电池)产生的阳极排气流中去除二氧化碳的高效且成本有效的方法。通过结合REP形式的电解池,能够产生促进从阳极排气流中去除纯二氧化碳所需的包含二氧化碳和氧气的流。此外,作为该过程的副产品,生产了一种有价值的、可排出的高纯度氢气流,增加了整个系统的能量输出,从而抵消了驱动去除系统所需的大部分能量。因此,可以提供燃料电池系统,其中提供清洁可靠的能量并且使有害的CO<sub>2</sub>排放最小化。

[0044] 如本文所使用的,术语“大致”、“大约”、“基本上”和类似的术语意图具有广泛的含义,与本公开的主题涉及领域的通常用法和普通技术人员接受的用法相一致。本领域普通技术人员在阅读本公开时应该理解,这些术语旨在允许描述本文所描述的和要求保护的某些特征,而不将这些特征的范围限制到所提供的精确数值范围。因此,这些术语应该被解释为表明对所描述和要求保护的题目的非实质性或无关紧要的修改或变更被认为是在所附权利要求书中记载的本发明的范围内。

[0045] 本文使用的术语“联接”、“连接”等意味着两个构件直接或间接地彼此相连。这样的相连可以是静止的(例如永久的)或可移动的(例如,可移除的或可释放的)。这种相连可以通过两个构件或两个构件和任何另外的中间构件与彼此或者与两个构件或者与两个构件和任何另外中间构件彼此附接而一体地形成单一整体来实现。

[0046] 本文对元件位置(例如,“顶”、“底”、“上”、“下”等)的引用仅用于描述附图中各种元件的方向。应该注意的是,根据其他示例性实施方式,各种元件的方向可以不同,并且这样的变化旨在由本公开所涵盖。

[0047] 重要的是要注意,各种示例性实施方式的构造和布置仅是说明性的。尽管在本公开中仅详细描述了一些实施方式,但阅读本公开内容的本领域普通技术人员将容易地认识到许多修改是可能的(例如,各种元件的大小、尺寸、结构、形状和比例、参数值、安装布置、

材料的使用、颜色、方向等的变化)而实质上不背离本文所述主题的新颖教导和优点。例如,示出为整体形成的元件可以由多个部分或元件构成,元件的位置可以颠倒或以其他方式变化,并且离散元件的性质或数量或位置可以改变或变化。根据替代的实施方式,任何过程或方法步骤的的时序或顺序可以变化或重新排序。在不背离本发明的范围的情况下,还可以在各种示例性实施方式的设计、操作条件和布置中进行其他替代、修改、改变和省略。例如,热回收热交换器可以被进一步优化。

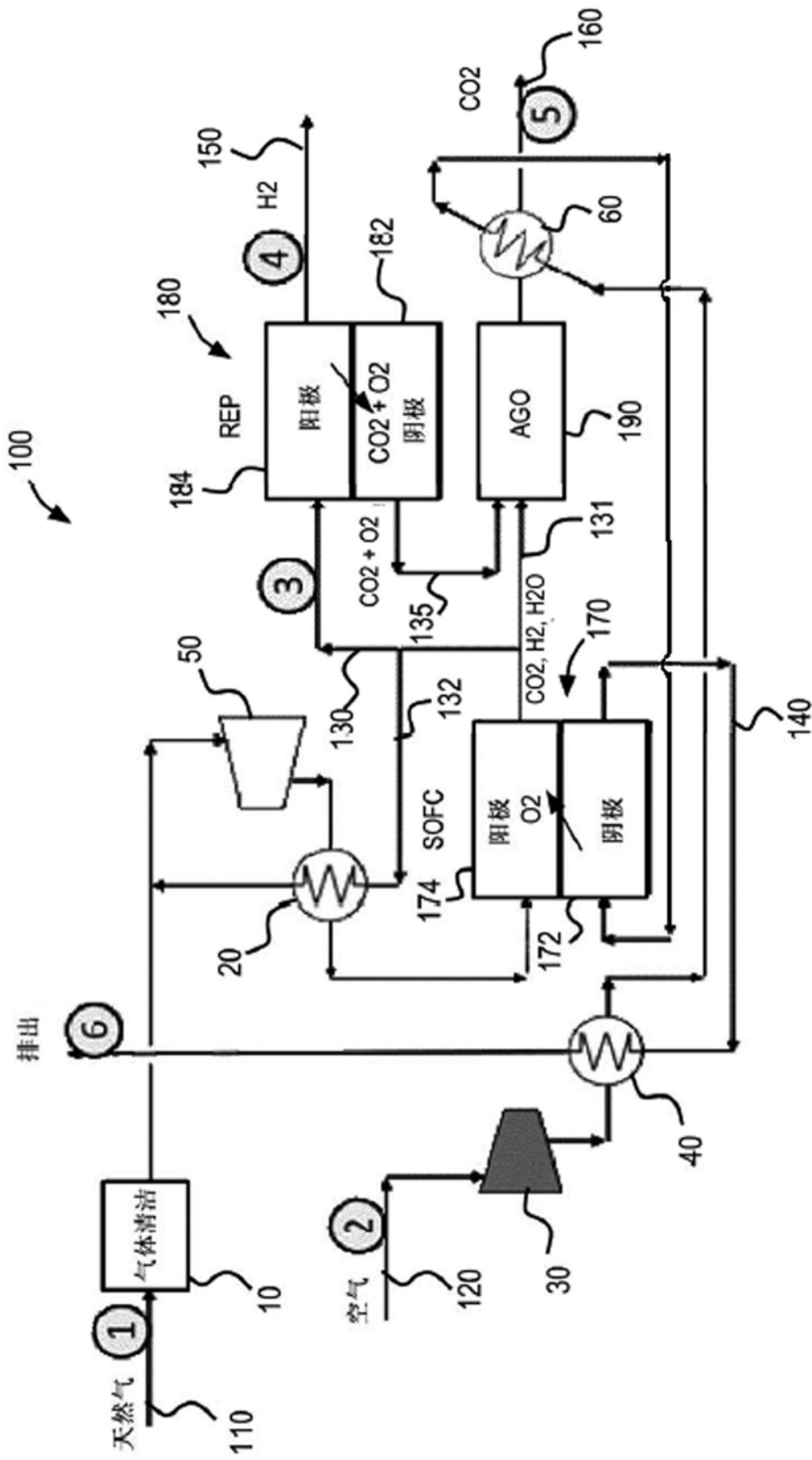


图1

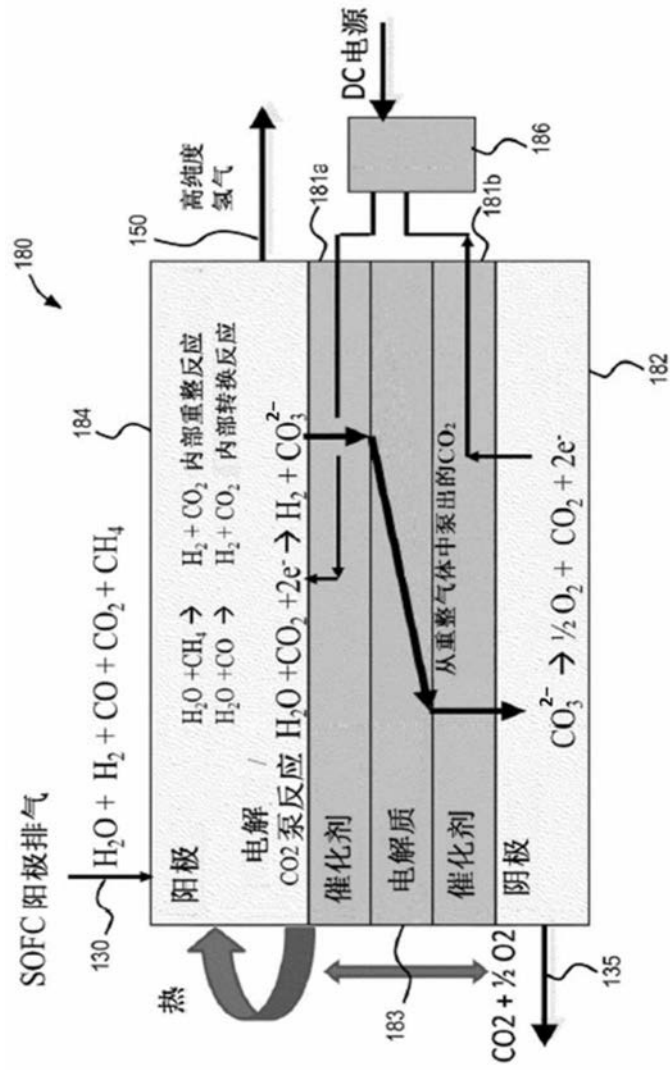


图2

流编号	1	2	3	4	5	5a	6
名称	HC 进料	空气	SOFCAE 至 REP	REP H2	CO2	CO2 (干)	空气排气
308							
摩尔流量 lbmol/hr	1.71	35.66	1.92	1.00	3.92	1.77	32.73
质量流量 lb/hr	29.8	1,024.9	45.7	3.2	116.2	77.6	930.8
温度 F	73°	70°	900°	350°	200°	200°	150°
压力 psia	60.00	14.70	25.27	27.00	50.00	50.00	15.34
IWCg	1,253.95	0.00	292.62	340.54	977.16	977.16	17.76
焓 MMBtu/hr	-0.058	-0.039	-0.187	-0.004	-0.545	-0.295	-0.031
蒸汽摩尔分数	1.000	1.000	1.000	1.000	0.588	1.000	1.000
SCFM	10.82	225.54	12.14	6.30	24.77	11.20	207.02
平均摩尔重量	17.41	28.74	23.81	3.25	29.67	43.80	28.44
实际密度 lb/ft3	0.1843	0.0743	0.0413	0.0101	0.3605	0.3119	0.0667
实际体积 ft3/min	2.69	229.92	18.47	5.34	5.37	4.14	232.69
Cp Btu/lbmol-F	8.90	6.99	9.57	7.13	18.11 / 9.53	9.74	7.00
Cp/Cv	1.303	1.400	1.263	1.386	1.28733 Vap	1.271	1.398
Z 因子	0.9917	0.9997	0.9997	1.0007	0.9877 Vap 0.3029 /	0.9919	1.0001
粘度 cP	0.0111	0.0180	0.0308	0.0135	0.01717	0.0181	0.0199
热导率 Btu/hr-ft-F	0.0188	0.0146	0.0472	0.1221	0.3886 / 0.0132	0.0129	0.0164
组分	lb-mole/hr	lb-mole/hr	lb-mole/hr	lb-mole/hr	lb-mole/hr	lb-mole/hr	lb-mole/hr
氢气	0.00	0.00	0.26	0.92	0.00	0.00	0.00
甲烷	1.60	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
一氧化碳	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
二氧化碳	0.02	0.00	0.54	0.00	1.75	1.75	0.03
水	0.00	0.36	0.99	0.05	2.15	54.79	0.41
氮气	0.02	27.90	0.01	0.69	0.01	0.01	27.90
氧	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	4.39
乙烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
乙烷 +	0.07	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
合计	1.71	35.66	1.92	1.00	3.92	1.77	32.73
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

图3