

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-219034
(P2013-219034A)

(43) 公開日 平成25年10月24日(2013.10.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO1M 8/06 (2006.01)	HO1M 8/06 B	5H027
HO1M 8/04 (2006.01)	HO1M 8/06 S	
HO1M 8/00 (2006.01)	HO1M 8/04 J	
FO2C 6/00 (2006.01)	HO1M 8/00 Z	
	HO1M 8/04 G	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-95493 (P2013-95493)
 (22) 出願日 平成25年4月30日(2013.4.30)
 (62) 分割の表示 特願2010-539222 (P2010-539222) の分割
 原出願日 平成21年11月16日(2009.11.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-294106 (P2008-294106)
 (32) 優先日 平成20年11月18日(2008.11.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000220262
 東京瓦斯株式会社
 東京都港区海岸1丁目5番20号
 (74) 代理人 100096091
 弁理士 井上 誠一
 (72) 発明者 上松 宏吉
 神奈川県横浜市旭区上白根二丁目16番41号
 (72) 発明者 渡部 昭心
 東京都台東区台東一丁目6番1号 石山ビル3F 日本燃料電池株式会社内
 (72) 発明者 亀山 寛達
 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
 Fターム(参考) 5H027 AA05 BA01 BE07 DD02 DD09 MM08

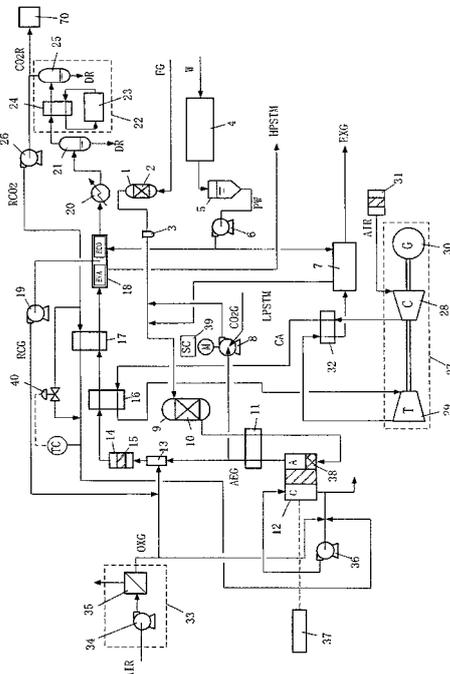
(54) 【発明の名称】 MCFC発電システムとその運転方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 通常の発電設備に対して付加する設備を最小にして、CO₂の大気放出を大幅に削減するか又は実質的に放出せず、同時に高い発電効率及び熱回収効率を得ることができ、カソードのガス組成を調整することで、燃料電池の電圧及び出力をある範囲で調整することができ、熱と電気の割合も大きく変えることができ、熱電可変運転が可能なMCFC発電システムとその運転方法を提供する。

【解決手段】 カソードガス循環システムを有し、カソードガスはカソードガスリサイクルプロワで循環されており、閉ループを形成し、発電反応によって消費される酸素は酸素供給プラントから補給され、CO₂はリサイクルCO₂で補給される。またアノード排気中の可燃成分を酸素で燃焼し冷却して水を除去する。さらに、アノード排気中の燃料ガスをリサイクル使用する。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードとカソードを有する溶融炭酸塩形の燃料電池のアノード排気系統を有する M C F C 発電システムであって、

前記アノード排気系統は、アノード排気からエネルギーを回収するエネルギー回収システムを有し、

前記エネルギー回収システムは、

前記燃料電池のアノード排気と、酸素供給ラインから送られる酸素と、燃焼ガスリサイクルラインから送られるリサイクル燃焼ガスと、を混合するミキサーと、

前記ミキサーの出口の混合ガスが導かれ、前記混合ガスに含まれる可燃成分を酸素で燃焼する酸化触媒を有する触媒燃焼器と、

前記触媒燃焼器を出た燃焼ガスにより圧縮空気を加熱する熱交換器と、

前記熱交換器を出た燃焼ガスによりリサイクル CO_2 を加熱する CO_2 加熱器と、

前記 CO_2 加熱器から出た燃焼ガスが供給され、排熱を回収する第 1 の排熱回収ボイラと、

前記第 1 の排熱回収ボイラから出される冷却された燃焼ガスを前記ミキサーに送る燃焼ガスリサイクルブロワと、

を具備することを特徴とする M C F C 発電システム。

【請求項 2】

一軸に繋がれた圧縮機とタービンと発電機とを有するガスタービン発電機を更に具備し

、
前記触媒燃焼器から送られる高温燃焼ガスから前記熱交換器を介して熱を受け取った圧縮空気が、前記タービンに供給されることを特徴とする請求項 1 に記載の M C F C 発電システム。

【請求項 3】

前記タービンの排気により前記圧縮空気を加熱する再生熱交換器と、

前記再生熱交換器を出た前記タービンの排気が導かれ、前記タービンの排気の熱により蒸気を発生する第 2 の排熱回収ボイラと、を更に具備し、

前記第 2 の排熱回収ボイラで改質に必要な蒸気を発生させるように、前記再生熱交換器の出口温度が制御されることを特徴とする請求項 2 に記載の M C F C 発電システム。

【請求項 4】

前記触媒燃焼器の出口温度が設定値となるように前記燃焼ガスリサイクルブロワの回転数が制御されることを特徴とする請求項 2 に記載の M C F C 発電システム。

【請求項 5】

前記第 1 の排熱回収ボイラが、蒸発部と給水加熱部とを有し、

前記第 1 の排熱回収ボイラの前記蒸発部の出口と、前記熱交換器の出口とに接続されたダンパーを更に具備し、

前記ダンパーが、前記燃焼ガスリサイクルブロワに供給する燃焼ガスを、前記第 1 の排熱回収ボイラの前記蒸発部から供給するか、前記熱交換器から供給するかを切り替えることで前記燃料ガスのリサイクル位置を低温部から高温部に切り替え可能であることを特徴とする請求項 2 に記載の M C F C 発電システム。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の M C F C 発電システムを運転する方法であって、燃焼ガスのリサイクル位置を低温部から高温部に切換え、それによって前記熱交換器を通過する燃焼ガス流量を増大させ、前記圧縮空気に与える熱量を増大させることで前記ガスタービン発電機の出力を増大させ、前記第 1 の排熱回収ボイラでの蒸気発生量を低減させることを特徴とする M C F C 発電システムの運転方法。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の M C F C 発電システムを運転する方法であって、前記触媒燃焼器の出口温度の設定値を徐々に低下させることで、前記燃焼ガスリサイクルブロワの循環流量を

10

20

30

40

50

徐々に増大させ、それによって前記触媒燃焼器の出口温度を下げ、前記熱交換器を通じて圧縮空気に与えられる熱量を低減させ、前記ガスタービン発電機の出力を低減させ、前記第1の排熱回収ボイラの発生蒸気量を増大させることを特徴とするM C F C発電システムの運転方法。

【請求項8】

前記ガスタービン発電機の出力がゼロ付近において、改質用水蒸気の供給を前記ガスタービン発電機側の前記第2の排熱回収ボイラから燃焼ガス側の前記第1の排熱回収ボイラに切換え、次いで、前記ガスタービン発電機を停止し、前記第1の排熱回収ボイラの発生蒸気量を最大にする請求項7に記載のM C F C発電システムの運転方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明はエネルギー変換装置の分野に属し、燃料ガスが持つ化学エネルギーを直接電気に変換する燃料電池に関するものである。特に、熔融炭酸塩形燃料電池(M C F C)の発電効率を高め、かつ、CO₂の回収を容易にし、更に、熱電可変等の運転を可能にし、カソードガスの組成を自由に調整できるようにシステムに柔軟性を持たせ、それによってエネルギー資源の有効利用や地球環境の改善に貢献するM C F C - ガスタービンハイブリッドシステムとその運転方法に関する。

以下、本出願において、M C F C - ガスタービンハイブリッドシステムを単に「M C F C 発電システム」と呼ぶ。

20

【背景技術】

【0002】

図3は、従来型のM C F C 発電システム(M C F C - ガスタービンハイブリッドシステム)の全体構成図である。

都市ガス等の燃料ガスF Gは脱硫器1の中の脱硫剤2で脱硫された後、燃料加湿器41に導かれる。ここで燃料ガスはM C F C 12のカソード排気で加熱される過程で処理水P Wが噴霧・蒸発され、予熱された燃料ガスと水蒸気の混合ガスは次にプレコンバータ9に導かれる。この時使われる処理水は供給水Wを水処理装置4で処理し、処理水タンク5を介してポンプ6で燃料加湿器41に供給される。

プレコンバータ9は1種の改質器であり、内部に改質触媒10が配置されているが加熱源はなく、自らが持つガスの顕熱で主にエタン以上の重質成分が改質され、メタンはほとんど改質されない。プレコンバータ9を出たガスは燃料加熱器11で燃料電池の運転温度近くまで加熱され、M C F C 12に供給される。M C F C 12は内部改質型で内部改質器38が燃料電池に組み込まれている。

30

【0003】

アノードAでは改質されて生成されたH₂とCOの合計の約70%が発電反応(H₂ + CO₃²⁻ → H₂O + CO₂ + 2e⁻)に使われるが、残りはアノード排気として触媒燃焼器14に導かれる。ここでアノード排気はガスタービンの排気である空気と混合され、燃焼触媒15によってアノード排気中の可燃成分が燃焼され、温度が上昇した燃焼ガスは高温熱交換器16で圧縮空気C Aと熱交換され、温度が下がった燃焼ガスはカソードCに供給される。

40

カソードCでは発電反応(CO₂ + 1/2O₂ + 2e⁻ → CO₃²⁻)によって一部のCO₂と酸素が消費されカソードCから排出される。カソード排気は燃料加熱器11で燃料側に熱を与えた後、低温再生熱交換器32に導かれ、圧縮空気の予熱を行い、次いで、燃料加湿器41で燃料側に熱を与えて、大気に放出される。

一方、ガスタービン発電機27は圧縮機28とタービン29と発電機30が一軸に繋がれた構成で、空気A I Rはフィルター31を介して圧縮機28で圧縮され、圧縮空気C Aは低温再生熱交換器32で予熱され、次いで高温熱交換器16で所定の温度まで加熱されてタービン29に導かれる。タービン29では大気圧近くまで膨張する過程で仕事をし、排気は触媒燃焼器14及び高温熱交換器16を介してカソードへ供給される。ガスタービ

50

ン発電機 27 ではタービン 29 の出力から圧縮機 28 の動力と機械損失を差し引いた軸出力が発電機 30 に伝えられることで、燃料電池の排熱を利用して交流出力が得られる。

【0004】

このシステムは発電効率が高く、その分、 CO_2 の大気放出量は低減されるが、外部から供給される都市ガス等の燃料ガスから生成される CO_2 は最終的にすべてカソード排気中に含まれ、大気に放出される。また、MFC 12 の排熱をガスタービン発電機 27 で回収しているため、カソード排気の温度は最終的に低くなるので、そこから蒸気を回収する等のことはできない。

【0005】

図 4 は、燃焼排ガスから CO_2 を分離回収する装置の構成図である。

燃焼排ガス CG は吸収塔 42 の下部から入り上部から排出されるまでの過程で吸収液 LAB と接触し、燃焼排ガス中の CO_2 は吸収液 LAB 中に吸収される。 CO_2 を吸収した吸収液 RAB はポンプ 43 で昇圧され、熱交換器 44 で予熱された後、再生塔 45 の上部より供給され、落下する過程で下部から上昇してくる高温のガスと接触することによって加熱され、吸収していた CO_2 を放出する。再生塔 45 の下部にはリボイラ 46 が装備されており、熱媒体 HM によって吸収液が加熱され、 CO_2 や水蒸気が再生塔の下部から上部に向かって流れ、最終的に塔頂から CO_2 ガス CO_2G が回収される。 CO_2 を放出した吸収液 LAB はポンプ 47 で昇圧され、熱交換器 44 及び冷却器 48 で冷却され、再び吸収塔上部から供給される。

上述した CO_2 分離回収装置を使えば燃焼排ガス中に含まれる CO_2 を分離・回収することができるが、リボイラの熱源やポンプの動力等エネルギー消費が大きく、設備費も高価である。

【0006】

また、本発明に関連する先行技術として、例えば特許文献 1、2 が既に開示されている。

【0007】

図 1 は特許文献 1 に開示された第 3 図である。この図において、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) のアノード排気中に含まれる可燃成分を酸素で燃焼すれば燃焼ガスが CO_2 と H_2O になることを利用し、それを冷却し、 H_2O を分離すれば容易に CO_2 を回収できることが示されている。従って、燃料電池のアノード排気を酸素で燃焼した後、冷却して水分を分離すれば CO_2 を回収できるということは、この特許文献 1 により既に公開されている。

【0008】

一方、すべての炭化水素は酸素で燃焼すれば生成物は理論的には CO_2 と H_2O になることは化学の原理として知られている。燃料電池は燃料ガスの酸化プロセスであり、アノード排気は燃料ガスが部分酸化された状態である。燃料電池に供給する燃料ガスが炭化水素燃料か、または、それから導出された燃料ガスであれば、アノード排気は炭化水素燃料を部分酸化したものである。これを酸素で燃焼して、冷却して水を除去すれば CO_2 が回収できる。

【0009】

図 1 の場合、燃料電池として SOFC を用いている。SOFC の電解質は酸素イオン導電性を持っているので、空気極 (カソード) に空気を供給してもその中の酸素だけが燃料極 (アノード) に移動し、アノードで水素と反応して電気を発生するため、アノード排気中には N_2 が含まれることはない。従って、カソードには酸素でなく空気を供給することができるため、酸素が必要なのはアノード排気を酸素で燃焼するためだけであり、酸素の消費量を少なくすることができる。しかし、水素イオン導電性を持つリン酸形燃料電池 (PAFC) や固体高分子形燃料電池 (PEFC) でも、カソードに空気を供給してもアノード排気中に窒素は含まれず、アノード排気を酸素で燃焼すれば生成するのは CO_2 と H_2O であり、冷却して水分を除去することで CO_2 を回収することができる。

【0010】

すなわち、図1の場合、燃料電池としてはSOFCを使い、そのカソードには、空気120を空気予熱器110で予熱した予熱空気130を供給し、空気予熱器の熱源はカソード排気である。また、燃料は石炭340と酸素350を石炭ガス化炉310でガス化し、脱硫器320で脱硫した後、メタノール合成触媒層330を通し、その入口及び出口で水蒸気を添加し、触媒層を出たガスをアノードAに供給する。供給された燃料ガスは燃料電池内で内部改質反応を起こし、生成されたH₂やCOによって発電反応が起こる。その結果としてアノードAから排出されるガスに外部から酸素を投入し、それを燃焼器360に導き、その燃焼ガスを熱交換器200に導き、そこで水220を蒸発させ、その蒸気を燃料の改質用蒸気として使う。更に、熱交換器200で冷却された燃焼ガスは次に冷却器230に導き、そこで水を分離し、残ったガスをCO₂として回収する。また、回収した水は水蒸気を発生させるために利用する。

【0011】

上述した特許文献1では燃料電池としてSOFCだけが対象であり、MFCについては一切触れていない。これはMFCでは発電原理が異なり、同じプロセスが使えないからである。

【0012】

一方、図2は、特許文献2に開示された図14に相当し、MFCとガスタービンと蒸気タービンのハイブリッドシステムである。酸化剤は空気ではなく、酸素を使うことでCO₂回収を可能にしたシステムである。

【0013】

このシステムの燃料電池はMFCであり、アノード407にはメタノールをタンクから供給し、アノード排気のリサイクルガスと混合してアノードに供給している。また、カソード406には、アノード排気を酸素で燃焼した燃焼ガスとガスタービンの排気が混合されて供給される。カソード排気は蒸気発生器408に導かれ、蒸気を発生した後冷却器410に導かれ、水分を分離される。蒸気発生器で発生した蒸気は蒸気タービン409に導かれ蒸気タービンを駆動し、発電する。また、冷却器410で水分を分離されたカソード排気、すなわち、CO₂とO₂の混合ガスはガスタービンの圧縮機411に導かれ、圧縮されたガスは熱交換器413で加熱され、燃焼器403に導かれる。燃焼器403にはメタノールと酸素が供給され、燃焼ガスはガスタービンに供給され、ガスタービンで膨張する過程で仕事をし、発電する。ガスタービンの排気はカソードに供給される。一方、アノード排気は燃焼器412に導かれ、燃焼器には酸素が供給され、アノード排気中の可燃成分が燃焼される。この燃焼ガスは熱交換器413で圧縮ガスに熱を与えた後、2系統に分かれ、1系統は冷却器414で水分を分離され、CO₂ガスが回収される。もう1系統はカソードに供給される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平4-108号公報、「燃焼装置」

【特許文献2】特開平11-26004号公報、「発電システム」

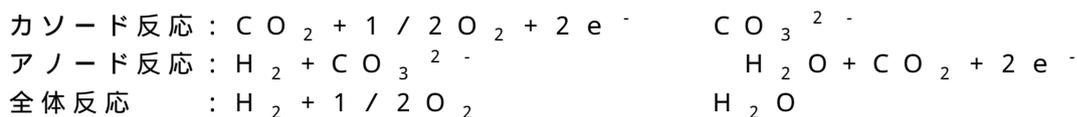
【0015】

特許文献2に開示されたシステムはMFCとガスタービンと蒸気タービンの組合せで非常に複雑なシステムであり、かつ、サブシステムが相互に影響を与えており、運転や制御が難しく、特にカソードのガス組成を自由に変えるというようなことはできない。

以下、特許文献2のシステムで解決されていない問題点を詳述する。

【0016】

(1) MFCの発電反応は以下の通りであり、水素の反応熱の半分前後が電気に変わり、残りが熱となる。



10

20

30

40

50

従って、燃料電池は発電反応に伴う発熱に見合った冷却が必要であり、外部改質型 M C F C の場合はカソードガスとアノードガスの顕熱で冷却し、内部改質型の場合はカソードガス、アノードガスの顕熱に加え改質反応によっても冷却している。

従って、カソードを流れるガスの流量と入口、出口の温度は燃料電池の熱バランスから決まってしまう。カソードにはガスタービンの排気が供給され、カソード排気は水分を分離した後、ガスタービンの圧縮機に供給され、メタノールと酸素が添加され、燃焼ガスはガスタービンに供給される。すなわち、カソードとガスタービンは一体的であり、個別に自由な調整をすることはできない。カソードを流れるガスの量とカソードの入口、出口の温度を燃料電池の熱バランスが取れるように維持することはかなり難しい。

【 0 0 1 7 】

一方、カソードの発電反応によって消費される CO_2 と O_2 の量に一致する量が外部から補給されなければならない。 CO_2 はメタノールからとアノード排気を酸素で燃焼したガスのリサイクルによって補給されているが、この量は厳密に発電反応量に一致しなければならない。メタノールと酸素の量はカソード入口の温度を決めると同時に CO_2 バランスも決めることになるので、この条件を満足させることはかなり難しい。

【 0 0 1 8 】

更にカソードガス循環系にはパージラインがないので、メタノールから生成される CO_2 の量が発電反応量を超えることはできないし、酸素も発電反応で消費される以上の量を入れることはできないし、アノード排気の燃焼ガスから入る CO_2 及び O_2 の量とメタノールの燃焼器から来る CO_2 及び O_2 の合計が常に発電反応によって消費される量と厳密に一致していなければならない。

【 0 0 1 9 】

一方、メタノールの燃焼によって決まるガスタービンの入口温度でガスタービンの出口温度、すなわち、カソード入口温度も決まるので、 CO_2 バランスとは別にメタノール流量を決める要因が存在する。これらの条件が満足される条件でしか燃料電池とガスタービンの両方を運転することはできない。

【 0 0 2 0 】

更に、発電負荷を定格の 100% から例えば 50% に下げようとする、燃料電池での発熱は半分以下に下がり、カソードの入口、出口の温度を一定とすればガスタービンを流れる流量は半分以下にしなければならない。また、流量によってガスタービンの圧力比も変化してしまうので、カソード入口温度を一定に維持するためにはメタノールの量、すなわち、燃焼温度を流量に応じて変えなければならない。一方、発電反応によって消費される CO_2 の量は半分以下になるので、メタノールの量も半分以下にしなければならない。

【 0 0 2 1 】

以上の通り、燃料電池の熱バランスを左右するカソードガスの循環量、カソードの入口、出口の温度及び CO_2 バランスを共に満足させながら、ガスタービンと燃料電池の両方を運転し、しかも、その負荷を自由に変えるということは非常に難しい。

【 0 0 2 2 】

(2) また、カソードの酸化剤として酸素を使う場合は、単に CO_2 が回収できるというだけでなく、カソードの CO_2 や O_2 の分圧を高めることで、燃料電池の電圧を高めることができ、その結果、燃料電池の出力が大きくなり、発電効率も向上する。このメリットは活かされなければならない。しかし、一方では M C F C ではニッケル短絡という問題があり、カソードの CO_2 分圧を高くすると燃料電池の寿命が短くなるという問題がある。

【 0 0 2 3 】

ニッケル短絡とは、カソードを構成している酸化ニッケルが電解質の中にイオンの形で溶け出し ($\text{NiO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$)、それが水素で還元される結果、電解質板の中で金属ニッケルが析出する現象で ($\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)、ニッケルの析出量が増えると絶縁体でなければならない電解質板のアノード、カソード間が導通してしまうことで、燃料電池としては致命的な問題である。

10

20

30

40

50

。

このニッケル短絡を防ぎながら、燃料電池の電圧を少しでも高めるためにはカソードのガス組成を自由にコントロールできる必要があるが、図2に開示されたシステムでは燃料電池の熱バランスとCO₂バランスを満足させながら、カソードのCO₂及びO₂濃度を自由に変えるということは実質的に不可能であると考える。

【0024】

(3)また、アノードには燃料としてメタノールを供給しているが、改質に必要な蒸気は外部から全く供給しておらず、すべてをアノード排気のリサイクルによって賄っている。アノード排気にはH₂O以外に大量のCO₂が含まれており、CO₂もリサイクルされるので、アノードの水素分圧が下がり、それによって燃料電池の電圧が下がるので、発電効率が低下する。更に、燃料のメタノールはMFC用だけではなく、ガスタービン用としても供給しなければ運転できないシステムであり、最も発電効率の高いMFCだけに燃料を供給するシステムと比べて発電効率が低くなる。

10

【0025】

特に、図2に開示されたシステムには記載がないが、酸素を供給するためには酸素プラントが必要であり、しかもその酸素消費量は燃料電池用のメタノールとガスタービン用のメタノールの両方を燃焼する量が必要となり、消費動力が非常に大きくなるのが発電効率を下げる大きな要因となる。

MFCは酸素を使うことで発電効率を高められる要因もあるが、ガスタービンはガスタービンを流れる流量と入口温度と圧力比で決まるので、酸素を使うメリットは特にな

20

。

【0026】

(4)また、図2に開示されたシステムでは全く熱を回収しておらず、燃料の持つエネルギーのうち、そのできるだけ多くを電力に変換しようとしており、これは大型の商用発電設備としての用途を考慮したものと思われるが、熱と電力の両方を要求する中小型分散電源には向いていない。

さらに、分散電源では負荷変化も要求されるし、必要とする熱と電気の割合は一定ではなく、いわゆる熱電可変運転も要求される。しかし、図2はシステム全体が一体的であり、負荷変化、熱電可変運転、カソードガス組成の調整等を行うためのシステムの柔軟性に欠けていると思われる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

本発明は上述した従来の問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、通常発電設備に対して付加する設備を最小にして、CO₂の大気放出を大幅に削減するか又は実質的に放出せず、同時に高い発電効率及び熱回収効率を得ることができるMFC発電システムとその運転方法を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、実質的にCO₂の大気放出がなく、発電効率及び熱回収効率の高いMFC発電システムとその運転方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、カソードのガス組成を調整することで、燃料電池の電圧及び出力をある範囲で調整することができ、熱と電気の割合も大きく変えることができ、いわゆる熱電可変運転が可能なMFC発電システムとその運転方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0028】

本発明によれば、アノードとカソードを有する溶融炭酸塩形の燃料電池のアノード排気システムを有するMFC発電システムであって、前記アノード排気システムは、アノード排気からエネルギーを回収するエネルギー回収システムを有し、前記エネルギー回収システムは、前記燃料電池のアノード排気と、酸素供給ラインから送られる酸素と、燃焼ガスリサイクルラインから送られるリサイクル燃焼ガスと、を混合するミキサーと、前記ミキサーの

50

出口の混合ガスが導かれ、前記混合ガスに含まれる可燃成分を酸素で燃焼する酸化触媒を有する触媒燃焼器と、前記触媒燃焼器を出た燃焼ガスにより圧縮空気を加熱する熱交換器と、前記熱交換器を出た燃焼ガスによりリサイクルCO₂を加熱するCO₂加熱器と、前記CO₂加熱器から出た燃焼ガスが供給され、排熱を回収する第1の排熱回収ボイラを具備することを特徴とするMCFC発電システムが提供される。

【0029】

本発明の好ましい実施形態によれば、一軸に繋がれた圧縮機とタービンと発電機とを有するガスタービン発電機を更に具備し、前記触媒燃焼器から送られる高温燃焼ガスから前記熱交換器を介して熱を受け取った圧縮空気が、前記タービンに供給される。

【0030】

また、前記タービンの排気により前記圧縮空気を加熱する再生熱交換器と、前記再生熱交換器を出た前記タービンの排気が導かれ、前記タービンの排気の熱により蒸気を発生する第2の排熱回収ボイラと、を更に具備し、前記第2の排熱回収ボイラで改質に必要な蒸気を発生させるように、前記再生熱交換器の出口温度が制御される前記タービンの排気により前記圧縮空気を加熱する再生熱交換器と、前記再生熱交換器を出た前記タービンの排気が導かれ、前記タービンの排気の熱により蒸気を発生する第2の排熱回収ボイラと、を更に具備し、前記第2の排熱回収ボイラで改質に必要な蒸気を発生させるように、前記再生熱交換器の出口温度が制御される。

【0031】

また、前記触媒燃焼器の出口温度が設定値となるように前記燃焼ガスリサイクルブロウの回転数が制御される。

【0032】

また、前記第1の排熱回収ボイラが、蒸発部と給水加熱部とを有し、前記第1の排熱回収ボイラの前記蒸発部の出口と、前記熱交換器の出口とに接続されたダンパーを更に具備し、前記ダンパーが、前記燃焼ガスリサイクルブロウに供給する燃焼ガスを、前記第1の排熱回収ボイラの前記蒸発部から供給するか、前記熱交換器から供給するかを切り替えることで前記燃料ガスのリサイクル位置を低温部から高温部に切り替え可能である。

【0033】

また本発明によれば、上記のMCFC発電システムを運転する方法であって、燃焼ガスのリサイクル位置を低温部から高温部に切換え、それによって前記熱交換器を通過する燃焼ガス流量を増大させ、前記圧縮空気に与える熱量を増大させることで前記ガスタービン発電機の出力を増大させ、前記第1の排熱回収ボイラでの蒸気発生量を低減させることを特徴とするMCFC発電システムの運転方法が提供される。

【0034】

また本発明によれば、上記のMCFC発電システムを運転する方法であって、前記触媒燃焼器の出口温度の設定値を徐々に低下させることで、前記燃焼ガスリサイクルブロウの循環流量を徐々に増大させ、それによって前記触媒燃焼器の出口温度を下げ、前記熱交換器を通じて圧縮空気に与えられる熱量を低減させ、前記ガスタービン発電機の出力を低減させ、前記第1の排熱回収ボイラの発生蒸気量を増大させる。

【0035】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ガスタービン発電機の出力がゼロ付近において、改質用水蒸気の供給を前記ガスタービン発電機側の前記第2の排熱回収ボイラから燃焼ガス側の前記第1の排熱回収ボイラに切換え、次いで、前記ガスタービン発電機を停止し、前記第1の排熱回収ボイラの発生蒸気量を最大にする。

【発明の効果】

【0036】

(1) 上記本発明の構成によれば、カソードガス循環システムを有し、カソードガスはカソードガス循環ブロウで循環されており、閉ループを形成し、発電反応によって消費される酸素は酸素供給プラントから補給され、CO₂はリサイクルCO₂で補給されているので、カソード循環ガスはその量も組成も必要な状態に維持することができ、基本的にカソード

10

20

30

40

50

ガス循環系からは排気がない。従って、実質的には CO_2 の大気放出をしない発電設備または極減した発電設備ということができる。

【0037】

(2) 一方、アノード排気中の可燃成分を酸素で燃焼し冷却して水を除去すれば CO_2 だけが残り、その一部はカソードへリサイクルし、残りは高濃度 CO_2 ガスとしてほとんど回収されるため、アノードからの CO_2 の大気放出はほとんどなくなる。

【0038】

(3) また、アノード排気中の燃料ガスをリサイクル使用することで、外部から供給する燃料ガスの供給量を減らすことができる。

また、本発明では高温のアノード排気の一部と混合することによって燃料ガス及び改質用水蒸気の温度をプレコンバータの運転温度にまで上げることができるので、燃料加湿器が不要となる。

更に、アノード排気中にはアノードの発電反応で生成された水蒸気が含まれているために、新たに供給する改質用水蒸気の量を著しく低減できる。

【0039】

(4) また改質用水蒸気の供給量を著しく低減できるため、低温再生熱交換器を出たタービン排気から低圧の水蒸気を発生させると改質用水蒸気の供給はここだけで賄える。

一方、アノード排気を酸素で燃焼した燃焼ガスの系統では、従来必要であった燃料加湿器がなくなっただけで余剰の熱量はすべて高圧蒸気の発生に使うことができ、回収水蒸気量が著しく増大し、総合熱効率を著しく高くできる。

【0040】

(5) また、本発明のMFCは内部改質型であり、アノード排気の一部と外部から供給する都市ガス等の燃料ガスを混合し、改質用水蒸気を加えて1つの改質触媒層を通すことで、改質反応とメタン化反応を同時に進めることができ、吸熱反応と発熱反応が同時に進行するため相互に温度変化が緩和され、反応温度を目的とする温度に維持することが容易になる。

【0041】

(6) ガスタービンの媒体は空気で、排気によって大気を汚染することはない。また、ガスタービンを運転している時は電気出力が多くなるが、停止すれば排熱回収が大きくなるので、熱電比可変運転が可能となる。

(7) MFCのカソードに供給する酸化剤として空気でなく、酸素を供給する場合は、単に CO_2 回収ができるというだけでなく、カソードの CO_2 及び O_2 濃度を高めることで燃料電池の電圧を高めることができる。これによって燃料電池の出力を高め、発電効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】特許文献1に開示された発電システムの構成図である。

【図2】特許文献2に開示された発電システムの構成図である。

【図3】従来型のMFC発電システムの全体構成図である。

【図4】燃焼排ガスから CO_2 を分離回収する装置の構成図である。

【図5】本発明のMFC発電システムの全体構成図である。

【図6】図5のカソードガス循環系統の詳細図である。

【図7】図5の燃料ガス供給系統の詳細図である。

【図8】図5のエネルギー回収系統の詳細図である。

【図9】燃焼ガスリサイクル量とガスタービンの入口温度及び出力の関係図である。

【図10】電圧一定運転時のデータである。

【発明を実施するための形態】

【0043】

以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付し、重複した説明を省略する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

図 5 は、本発明の M C F C 発電システムの全体構成図である。

外部から供給する都市ガス等の燃料ガス F G は脱硫装置 1 中の脱硫剤 2 で脱硫され、フィルター 3 を介してプレコンバータ 9 に供給されるが、その途中でアノード排気の一部が高温の状態と混合される。次いで、外部から供給される都市ガス等の燃料ガスに見合った改質用水蒸気と混合され、プレコンバータ内に設けられた改質触媒層 1 0 を通過する過程で、外部から供給された都市ガス等の燃料ガスに含まれるエタン以上の重質成分が改質されると同時に、リサイクルされるアノード排ガス中の H_2 , CO , CO_2 は逆にメタン化反応を起こす。

【 0 0 4 5 】

外部から供給される都市ガス等の燃料ガスとアノード排気の一部と改質用水蒸気の混合の順序は図 5 に記載の通りか又はアノード排気の一部と改質用水蒸気を混合した後に都市ガス等と混合することでドレンの発生を防ぐことが好ましいが、混合の場所は図 5 では配管で混合するように記載しているが、配管の途中にミキサーを設ける方法やプレコンバータ内で混合する方法があり、いずれにしても図 5 はこれらの中の 1 例を示しているに過ぎない。

【 0 0 4 6 】

プレコンバータを出たガスは燃料加熱器 1 1 に導かれ、アノード排気によって燃料電池の運転温度より少し低い温度まで加熱され、燃料電池 1 2 に供給される。燃料電池 1 2 は内部改質型 M C F C で改質器 3 8 が燃料電池内部に組み込まれており、燃料ガスは燃料電池内で改質され、M C F C の燃料となる H_2 や CO が生成される。

【 0 0 4 7 】

図 3 に示した従来型の M C F C - ガスタービンハイブリッドシステムでは生成された $H_2 + CO$ の約 7 0 % 程度が発電反応 ($H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$) で消費され、残りはアノード排気として触媒燃焼器で可燃成分が燃焼されるが、本発明ではアノード排気の一部をリサイクルしているため、燃料利用率を 8 0 % 以上にまで高めることができ、それによって外部から供給される都市ガス等の燃料ガス及び改質用水蒸気の供給量を減らすことができる。

【 0 0 4 8 】

いずれにせよ、燃料ガス中の H_2 や CO の一部は発電反応で消費され、残りはアノード排気として燃料電池から排出される。燃料電池では直流の電気が発生するのでこれをインバータ 3 7 で交流に変えて出力する。

アノード排気は燃料加熱器 1 1 でプレコンバータ出口ガスに熱を与えた後、一部はアノード排気循環ブロウ 8 で昇圧され、外部から供給される都市ガス等の燃料ガスと混合される。残りはミキサー 1 3 で酸素及びリサイクル燃焼ガス R C G と混合され、触媒燃焼器 1 4 に導かれる。

触媒燃焼器 1 4 には燃焼触媒層 1 5 が設けられており、これによってアノード排気中の可燃成分は燃焼される。触媒燃焼器 1 4 を出た燃焼ガスは高温熱交換器 1 6 に導かれ、圧縮空気 C A をタービン入口温度まで加熱する。次いで、 CO_2 加熱器 1 7 でリサイクル CO_2 である R CO_2 に熱を与え、排熱回収ボイラ 1 8 に導かれる。排熱回収ボイラ 1 8 は蒸発部 E V A と給水加熱部 E C O から構成されており、熱源は同じ燃焼ガスであるが、リサイクル燃焼ガス R C G は排熱回収ボイラ 1 8 の蒸発部の出口から分岐されるので、蒸発部と給水加熱部では燃焼ガスの流量が異なる。

【 0 0 4 9 】

なお、図 5 では燃焼ガスをリサイクルする位置を排熱回収ボイラの蒸発部出口としているが、 CO_2 加熱器 1 7 の出口または高温熱交換器 1 6 の出口とすることも可能で、リサイクル位置が高温になるほど発電効率は高くなるが、排熱回収効率は下がるのでそれぞれの特徴を有している。

【 0 0 5 0 】

リサイクル燃焼ガスは燃焼ガスリサイクルブロウ 1 9 で昇圧され、ミキサー 1 3 に送ら

10

20

30

40

50

れる。図5では酸素ライン上で混合するように記載しているが、アノード排気と酸素とりサイクル燃焼ガスの混合はミキサー13で行う方法やその他の方法があり、図5は特定する意味で描いたものではない。

【0051】

排熱回収ボイラ18の給水加熱部を出た燃焼ガスはクーラ20で冷却され、KODラム21で凝縮水が分離される。KODラム21を出たガスはほぼCO₂ガスと言えるものであるが、必要に応じ更に温度を下げて水分を除去する除湿システム22に導かれる。除湿システム22は冷凍機23、熱交換器24、KODラム25から構成されている。

KODラム25を出たCO₂ガスは、CO₂濃度が95%程度にまで高められている。その一部はCO₂リサイクルブロウ26で昇圧され、CO₂加熱器17で予熱された後、カソードガス循環系に補給される。残りのCO₂ガスは高濃度な状態で高濃度CO₂回収装置70により回収され、大気への放出はほとんどなくなる。

10

【0052】

一方、カソードガス循環系はカソードガス循環ブロウ36で循環される閉サイクルを形成しており、カソードの発電反応($\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$)によって消費される酸素は酸素供給プラント33から補給される。図5では酸素供給プラント33は空気圧縮機34と分離装置35の構成としているが、酸素供給プラントにはPSA(Pressure Swing Adsorber)、液化分離等数種の方式があり、本発明は酸素供給プラントの詳細を特定するものではない。

20

【0053】

一方、発電反応によって消費されるCO₂については、既に記載の通り、アノード排気を酸素で燃焼し、冷却・除湿したりサイクルCO₂を予熱した後カソードガス循環系に補給する。カソードガスの温度は燃料電池での発電反応に伴う発熱によって、入口より出口温度が高くなるが、常温近くの酸素と250~450に予熱したりサイクルCO₂の混合によって入口温度に調節することができる。この温度制御はCO₂加熱器17の出口温度を制御することによって行う。

【0054】

以上が本発明のMFC発電設備部分の基本構成であるが、本発明はこれに空気を作動媒体とするガスタービン発電機が付加されている。

30

【0055】

フィルター31を介して空気はガスタービン発電機27の圧縮機28に導かれ、圧縮された空気CAは再生熱交換器32でタービン29の排気によって先ず加熱され、次いで、高温熱交換器16によってアノード排気の燃焼ガスCGと熱交換され、タービン入口温度まで昇温された圧縮空気はタービン29に導かれる。タービン29で大気圧近くの圧力まで膨張する過程で仕事をし、発電機30によって交流出力として取り出される。また、タービン排気は再生熱交換器32に導かれ、そこで圧縮空気に熱を与え、次いで、排熱回収ボイラ7に導かれる。排熱回収ボイラ7では改質に必要な低圧蒸気が発生され、排熱回収ボイラを出たタービン排気は大気に放出される。

以上が本発明の基本システム構成であるが、各サブシステム詳細については、後述する図6~図10を使ってその構成、用途、効果等について説明する。

40

【0056】

上述した本発明のMFC発電システムは、以下の効果を有する。

【0057】

(1)カソードガスはカソードガス循環ブロウで循環されており、閉ループを形成している。発電反応($\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$)によって消費される酸素は酸素供給プラントから補給され、CO₂はリサイクルCO₂で補給されているので、カソード循環ガスはその量も組成も必要な状態に維持することができ、基本的にカソードガス循環系からは排気がない。ただし、補給する酸素やCO₂に不純物が含まれている場合は一定のパーズが必要となる。しかし、酸素に含まれる窒素やCO₂に含まれるH₂Oの量は僅かであり、このCO₂の一部はカソードへリサイクルし、残りは高濃度CO₂ガスとし

50

てほとんど回収されるため、アノードからの CO_2 の大気放出はほとんどなくなる。

【0058】

(2) 一方、カソードで生成された炭酸イオン (CO_3^{2-}) は電解質の中を通過してアノードに行き、アノードの発電反応 ($\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$) によってアノードで CO_2 が生成される。アノード排気中には CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O が含まれているが、可燃成分を酸素で燃焼すると CO_2 と H_2O になり、冷却して水を除去すれば CO_2 だけが残ることになる。ただし、酸素中に窒素が含まれている場合は CO_2 の中に微量の窒素が含まれ、酸素が過剰に入れられた場合は微量の酸素も含まれる。更に、 CO_2 は冷却して水分を除去しても完全には除去できないことから、 CO_2 の中には微量の窒素、酸素、水蒸気等が含まれることになるが、この不純物はリサイクルする場合も回収する場合も特に害とはならない。この CO_2 の一部を回収し、残りはカソードへリサイクルするので、アノードからの CO_2 の大気放出はゼロである。

10

【0059】

(3) また、図3の従来システムではアノード排気中にはまだ燃料ガスが30%近く残っており、その全量を空気で燃焼し、その熱をガスタービンの熱源として動力回収することでシステム全体としての発電効率を高めていた。

本発明ではアノード排気の一部をリサイクルし、外部から供給する都市ガス等の燃料ガス及び改質用水蒸気と混合し、アノード排気中の燃料ガスをリサイクル使用することで、外部から供給する燃料ガスの供給量を減らすことができる。

また、図3の従来システムでは外部から供給する都市ガス等の燃料ガスの予熱と改質用水蒸気の発生及びそれらの予熱のために燃料加湿器を必要としたが、本発明では高温のアノード排気の一部と混合することによって燃料ガス及び改質用水蒸気の温度をプレコンバータの運転温度にまで上げることができるので、燃料加湿器が不要となる。

20

更に、アノード排気中にはアノードの発電反応で生成された水蒸気が含まれているために、新たに供給する改質用水蒸気の量を著しく低減できる。外部から供給する都市ガス等の燃料ガスが減っていることも改質用水蒸気の供給量を低減できる要因となっている。

【0060】

(4) 図5に示す本発明のシステムでアノード排気の一部をリサイクルしない場合を考えると、低温再生熱交換器を出たタービン排気は温度も低く、熱源としてほとんど有効利用することができなかつたが、アノード排気の一部をリサイクルすることによって改質用水蒸気の供給量を著しく低減できたため、低温再生熱交換器を出たタービン排気から低圧の水蒸気を発生させると改質用水蒸気の供給はここだけで賄えることになった。

30

一方、アノード排気を酸素で燃焼した燃焼ガスの系統では、従来必要であった燃料加湿器が必要なくなったため余剰の熱量はすべて高圧蒸気の発生に使うことができ、回収水蒸気量が著しく増大した。この高圧水蒸気は図5に示す本発明のシステムの外で使うことができるので、総合熱効率が著しく高くなった。

【0061】

(5) また、本発明のMFCは内部改質型であり、燃料電池の冷却のために吸熱反応である改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) を利用している。従って、燃料電池に供給する燃料ガス中のメタン濃度が高いことが好ましい。しかし、アノード排気中の主成分は H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O でメタンはほとんど含まれていない。従って、改質反応の逆反応であるメタン化反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) を進める必要がある。

40

この反応は同じ改質触媒で温度を調整することで達成できるが、メタン化反応は発熱反応でアノード排気の一部を単独でメタン化させると温度が上がり過ぎ、平衡上メタン濃度が高くなれないばかりか温度が高くなり過ぎると触媒を劣化させてしまう。一方、外部から供給する都市ガス等の燃料ガスにはメタンの外にエタン、プロパン、ブタン等が含まれており、改質温度が低い場合はエタン以上の重質成分はほとんど改質されるが、メタンはほとんど改質されない。この改質反応は吸熱反応であり、単独で進めるためには予め予熱する必要がある。

【0062】

50

従って、アノード排気の一部と外部から供給する都市ガス等の燃料ガスを混合し、改質用水蒸気を加えて1つの改質触媒層を通すことで、改質反応とメタン化反応を同時に進めることができ、吸熱反応と発熱反応が同時に進行するため相互に温度変化が緩和され、反応温度を目的とする温度に維持することが容易になる。この過程でガスの予熱や反応器の冷却といった操作は不要である。

なお、外部から供給する都市ガス等の燃料ガスは常温であり、これと飽和水蒸気を混合するとドレンが発生するので、高温のアノード排気の一部と燃料ガスを混合した後、水蒸気を混合するか、または、高温のアノード排気の一部と水蒸気を混合した後、燃料ガスを混合することでドレンが発生することなく混合することができる。

【0063】

(6) ガスタービンの媒体は空気、排気によって大気を汚染することはなく、またMCF C発電システムから熱交換器を介して熱を受け取っているだけなので、ガスタービンが停止してもMCF C発電システムの運転は継続できる。従って、ガスタービンを運転している時は電気出力が多くなるが、停止すれば排熱回収が大きくなるので、熱電比可変運転が可能となる。この切換えの過程として、燃焼ガスのリサイクル量を増やし、触媒燃焼器出口温度を下げることで、高温熱交換器の交換熱量を減らし、ガスタービンの出力を下げると同時に排熱回収ボイラでの蒸気発生量を増やすことができ、その最終形態がガスタービンの停止である。この詳細については実施例の中で記述する。

【0064】

(7) MCF Cのカソードに供給する酸化剤として空気ではなく、酸素を供給する場合は、単にCO₂回収ができるというだけでなく、カソードのCO₂及びO₂濃度を高めることで燃料電池の電圧を高めることができる。これによって燃料電池の出力を高め、発電効率を向上させることができる。

しかし、一方ではMCF Cにはニッケル短絡という問題があり、カソードのCO₂分圧を高くすると燃料電池の寿命が短くなるという問題がある。ニッケル短絡とは、カソードを構成している酸化ニッケルが電解質の中にイオンの形で溶け出し(NiO + CO₂ → Ni²⁺ + CO₃²⁻)、それが水素で還元される結果、電解質板の中で金属ニッケルが析出する現象で(Ni²⁺ + H₂ + CO₃²⁻ → Ni + H₂O + CO₂)、ニッケルの析出量が増えると絶縁体でなければならない電解質板のアノード、カソード間が導通してしまうことで、燃料電池としては致命的な問題である。

これを防ぎながら、燃料電池の電圧を少しでも高めるためにはカソードのガス組成を自由にコントロールできる必要があるが、本発明のカソードガス循環システムは他のサブシステムとは完全に独立した閉ループであり、カソードのガス組成を自由に調整できると同時に、ガス組成の変化が他のサブシステムに影響を与えることもない。

燃料電池の電圧が高くなると燃料電池での発熱が減り、燃料電池の冷却はそれだけ少なくて済むことになるが、カソードの循環ガス量はプロワの回転数を変えることによって容易に増減できるので、燃料電池の熱バランスを考えても、カソードガスのCO₂及びO₂濃度を、ニッケル短絡を考慮しながら、容易に、かつ、正確に調整することができる。これについては実施例の中で詳細に記述する。

【実施例1】

【0065】

図6は図5のカソードガス循環システムの部分だけを取り出し、詳細に記述したものである。

カソードの発電反応(CO₂ + 1/2 O₂ + 2 e⁻ → CO₃²⁻)及びパージによって消費されるCO₂及びO₂を補給してやる必要がある。反応量は燃料電池の直流電流から算出でき、パージ量は流量調節弁53で確認できる。O₂はMCF C発電プラントの外部に設けられた酸素プラントから流量調節弁51によって制御され、常温付近の温度で供給される。CO₂はアノード排気を酸素で燃焼し、冷却して水分を落としたリサイクルCO₂(RCO₂)を流量調節弁52で流量を制御され、CO₂加熱器49に設けられた温度調節弁40で温度を制御した後カソードガス循環システムに補給される。カソードを通過する

10

20

30

40

50

ガスは発電反応に伴う発熱によって入口より出口の温度が高くなるので、 CO_2 と O_2 の補給・混合によって入口温度に戻すように制御される。混合後のガスをカソードガス循環ブロワで断熱圧縮した温度がカソード入口温度となるようにリサイクル CO_2 の補給温度を CO_2 加熱器で調整する。カソードガス循環ブロワはカソード出口ガス温度が一定になるように循環量を制御する。

【0066】

一方、補給する CO_2 及び O_2 にはいずれも不純ガスが含まれているので、パージが必要になり、カソード循環系統のカソード出口を2系統に分け、1系統を流量制御弁53を装備したパージラインに接続し、もう1系統を逆止弁54に接続し、この逆止弁54の下流に CO_2 及び O_2 の補給ラインを接続する構成とする。

本発明のカソードガス循環系統はカソードのガス組成を自由に変更することができ、かつ、燃料電池の発熱の程度に応じて循環量を自由に増減することができる。また、それによって他のサブシステムに影響を与えることもない。

【0067】

一実施例として、本発明のカソードガス組成を変えたときのプラント性能を表1に示す。

表1の CO_2 及び O_2 濃度は最高濃度を意味するものではなく、ニッケル短絡の影響を考慮した濃度であり、それでも発電効率が5%向上している。かつ、高濃度での運転は発電効率を高めたい時だけ行えば良く、容易に標準運転条件に戻すこともできる。

【0068】

【表1】

カソードガス組成のプラント性能への影響

	標準運転条件	高出力運転条件	
カソード入口 CO_2 [mol%]	12	30	
O_2 [mol%]	10	20	
スタック AC 出力[kW]	2453	2557	
ガスタービン出力[kW]	370	360	
所内動力[kW]	470	474	酸素プラント含む
送電端出力[kW]	2353	2443	
燃料流量[Nm ³ /h]	422	395	
発電効率[LHV%]	50	55	
熱回収率[%]	13	6	

【実施例2】

【0069】

すべての燃料電池は運転時間とともに電圧が劣化して行く。一般的にはセル電圧が10%劣化した時を燃料電池の寿命としている。1年間の運転時間を8000時間と仮定し、燃料電池の寿命を5年間、40000時間とすれば半年に1%ずつ劣化していくことになり、燃料電池の電圧に比例して燃料電池の出力も発電効率も半年に1%ずつ低下することになる。しかし、本発明では、この燃料電池の劣化に応じてカソードの CO_2 及び O_2 濃度を徐々に上げて行くことができ、これによって燃料電池の電圧を常に一定に保持することができる。

【0070】

図10は、電圧一定運転時のデータである。この図は、標準運転条件と同じ性能を5年間維持するためのカソードの CO_2 及び O_2 濃度の変化の一例を示したもので、この運転をすることで燃料電池の寿命の間に相対的に平均5%の燃料電池の出力及び発電効率を向上することができる。この運転方法ではカソードの CO_2 分圧が非常に高い期間は短く、

ニッケル短絡に至る金属ニッケルの累積析出量が抑えられるので、ニッケル短絡を抑えながら発電効率を高める1つの運転方法である。

【実施例3】

【0071】

図7は図5の燃料ガス供給システムだけを取り出した詳細図で、アノード出口は燃料加熱器11に接続されており、アノード排気を熱源としてプレコンバータ9の出口ガスを燃料電池の運転温度近くまで加熱する。これによって温度の下がったアノード排気を2系統に分け、1系統をアノード排気循環ブロワに接続し、そのブロワ出口ガスを外部から供給する都市ガス等の燃料ガスと混合する。都市ガス等の燃料ガスは流量調節弁56によって流量を調節されて供給される。次いで、これらの都市ガス等を改質するための蒸気と混合される。蒸気は流量調節弁57によって流量を調節されて供給される。

10

【0072】

図7ではこれらの混合は配管内で行われるように記載しているが、ミキサーを設けて混合する方法やプレコンバータ9の内部で混合する方法があり、本発明ではこの混合方法は特定していない。

【0073】

この混合ガスは次にプレコンバータ9の改質触媒層10に導かれる。ここで都市ガス中のエタン以上の重質成分は改質され、アノードリサイクルガス中のCO, CO₂, H₂Oはメタン化反応を起こす。改質反応は吸熱反応であり、メタン化反応は発熱反応であり、この2つの反応が同時に起こることで相互に温度変化を抑制する効果があり、プレコンバータの運転温度を希望する温度に維持することが容易となる。

20

【0074】

また図7のMFCは内部改質型であり、燃料電池の冷却に吸熱反応である改質反応($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$)を利用しているので、プレコンバータ出口ガスはメタン濃度が高いことが好ましく、プレコンバータの触媒層出口温度が250~450の範囲に入るように温度コントローラ58によって、都市ガス等の流量及び改質用蒸気の流量に応じて、アノード排気循環ブロワに装備された速度コントローラ39でリサイクル量を制御する。

【0075】

本発明の燃料供給システムの構成要件は、アノード出口と燃料加熱器を接続し、アノード排気の温度を下げることで、その温度が下がったアノード排気のラインを2系統に分け、その1系統をアノード排気循環ブロワに接続すること、アノード排気循環ブロワの出口ガスと都市ガス等の燃料ガスと改質用水蒸気を混合することによって、プレコンバータへの供給ガス温度まで熱交換器を使わずに温度調節をすること、次いで、熱源を持たないプレコンバータの改質触媒層に混合ガスを導くこと、プレコンバータ出口ガスのメタン濃度が高くなるようにプレコンバータの運転温度は250~450の範囲であること、この目的を達成するためにアノード排気のリサイクル率は約20~40%の範囲であることである。

30

【0076】

アノード排気をリサイクルする場合としない場合の性能比較を表2に示す。発電効率は変わらないが、熱回収率が大きく向上する。

40

また、アノードリサイクル率を変えてもプラント全体としての発電効率は大きく変化しないが、個々の要因はいろいろと変化している。アノードリサイクル率を上げると、都市ガス供給量は減り、供給する改質用蒸気量が減り、燃料電池の電圧は下がり、従って、燃料電池の出力も下がり、ガスタービンの出力は下がり、所内動力も下がる。これらの変動要因はプラントの運転条件を変える効果があり、例えば、カソードのCO₂及びO₂濃度を高くすると燃料電池の電圧が高くなり、燃料電池の発熱が減るので条件によっては燃料電池が冷却され過ぎる状態も起こってくるが、このときは、アノードのリサイクル率を上げることで燃料電池の電圧を下げ、その代わりに都市ガス供給量も下げることで、発電効率を維持しながら燃料電池の熱バランスを取ることができる。その他、構成機器の仕様を調整する上でも有効である。

50

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

アノードリサイクルの性能への影響

	リサイクルなし		リサイクル 20%	
スタック AC 出力[kW]	2538		2453	
ガスタービン出力[kW]	464		370	
所内動力[kW]	488		470	
送電端出力[kW]	2514		2353	
燃料流量[Nm ³ /h]	450		422	
発電効率[LHV%]	50		50	
熱回収率[%]	8		13	
S/C	2		1.44	
プレコンバータ入口温度[°C]	375		257	
プレコンバータ出口温度[°C]	300		320	
プレコンバータ出口ガス	流量[kgmol/h]	組成[%]	流量[kgmol/h]	組成[%]
CH ₄	21.10	29.49	21.77	24.18
H ₂	5.92	8.28	3.19	3.54
CO	0.01	0.01	0.05	0.06
CO ₂	2.30	3.22	21.21	23.56
H ₂ O	42.20	59.00	43.80	48.65

10

20

【 実施例 4 】

【 0 0 7 8 】

図 8 は図 5 におけるアノード排気を酸素で燃焼して各種熱交換器を介して、その燃焼熱を有効に利用するエネルギー回収システムを取り出し、その詳細を示した図である。

【 0 0 7 9 】

アノード排気 A E G はミキサー 1 3 において酸素 O X G 及びリサイクル燃焼ガス R C G と混合される。アノード排気中の可燃成分の量は、燃料供給量、燃料利用率、燃料電池の直流電流等から算出することができるので、それに基づいて必要酸素量を算出し、流量調節弁 5 9 によって制御され供給される。一方、一度冷却された燃焼ガス R C G は燃焼ガスリサイクルブロワによってミキサーにリサイクルされる。単純にアノード排気を酸素で燃焼すると温度が高くなりすぎるので、低温の燃焼ガスをリサイクルすることで触媒燃焼器の出口温度を調節できるように配慮されている。

30

【 0 0 8 0 】

アノード排気と酸素とリサイクル燃焼ガスの混合ガスは触媒燃焼器 1 4 の燃焼触媒でアノード排気中の可燃性ガスが燃焼され、温度が上昇する。燃焼ガスリサイクルブロワの速度コントローラ 6 1 は触媒燃焼器の出口温度を設定値に合うように流量を制御する。この設定値は必要に応じ変更される。

40

触媒燃焼器 1 4 を出た燃焼ガスは先ず高温熱交換器 1 6 で圧縮空気に熱を与え、次いで CO₂ 加熱器でリサイクル CO₂ に熱を与え、次いで、排熱回収ボイラ 1 8 で蒸気を発生させる。

【 0 0 8 1 】

標準運転条件では排熱回収ボイラの蒸発部 E V A を出たところで燃焼ガスはリサイクルされる。残りの燃焼ガスは排熱回収ボイラの給水加熱部 E C O に送られる。

一方、高出力運転モードでは燃焼ガスのリサイクルは高温熱交換器 1 6 の出口からとなる。この切換えはダンパー 6 2 の開度を低温側から高温側に徐々に切り換えて行くことで行う。同時に、触媒燃焼器出口温度を設定値に維持するように燃焼ガスリサイクルブロワ

50

の流量が増大する。従って、高温熱交換器 16 を通る燃焼ガスの量が増大し、圧縮空気を与える熱量が増大する。このとき、ガスタービン発電機 の速度コントローラ 64 によってガスタービンの空気量を増大する。この結果、ガスタービンは出力が増大するが、排熱回収ボイラに行く熱量はその分低減するので蒸気発生量は低減する。

【 0 0 8 2 】

表 3 に標準運転条件と高出力運転モードの比較を示す。高出力運転モードにすると発電効率は 2 ポイント向上するが、熱回収率は逆に 6 ポイント低下する。どのような運転モードが望ましいかどうかは、その時の熱需要と電力需要のバランスで決まる。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

標準運転と高出力運転の比較

	標準運転	高出力運転
スタック AC 出力[kW]	2453	2453
ガスタービン出力[kW]	370	461
所内動力[kW]	470	470
送電端出力[kW]	2353	2444
燃料流量[Nm ³ /h]	422	422
発電効率[LHV%]	50	52
熱回収率[%]	13	7

【 0 0 8 4 】

一方、空気を作動媒体とするガスタービンはフィルター 31 を介して空気が圧縮機で圧縮され、再生熱交換器 32 でタービン排気と熱交換する。この再生熱交換器ではタービン排気側の出口温度を制御しており、排熱回収ボイラ 7 で常に改質に必要な低圧蒸気が発生できるように制御される。従って、圧縮空気の再生熱交換器出口温度は運転条件によって一定とはならず、その分は高温熱交換器 16 で調整されるシステムである。

高温熱交換器で昇温された圧縮空気はタービンに導かれ、そこで大気圧近くまで膨張する過程で仕事をし、発電機 30 によって交流出力が得られる。このガスタービンは燃料電池の排熱を回収して発電するもので、MFC 側の負荷で排熱の量も変わるので、発電機はモータ/ジェネレータとし、かつ、回転数可変としており、燃料電池の運転状態に合わせて空気流量も変えられるように配慮している。qqqq

【実施例 5】

【 0 0 8 5 】

図 8 のエネルギー回収システムを利用することで熱電可変運転が可能である。電気出力を最大にする条件は前記の通り、燃焼ガスのリサイクル位置を高温熱交換器出口に切り換える運転モードである。一方、熱回収を最大にする運転方法は以下に記述する通りである。

【 0 0 8 6 】

燃焼ガスのリサイクル位置は排熱回収ボイラの蒸発部を出た所とし、その状態で触媒燃焼器の出口温度の設定値を徐々に下げて行く。それによって燃焼ガスリサイクルプロワの流量が増える。触媒燃焼器の出口温度が下がると高温熱交換器 16 を介して圧縮空気と与えられる熱量が減り、ガスタービン入口温度は下がる。それによってガスタービン出力は下がって来る。一方、その過程で CO₂ 加熱器でリサイクル CO₂ を加熱する熱量は変わらないので、ガスタービンに与える熱が減った分だけ排熱回収ボイラでの蒸発量が増える。

【 0 0 8 7 】

燃焼ガスリサイクル量とガスタービンの入口温度及び出力の関係が図 9 に示されている

。触媒燃焼器出口温度がある温度以下になるとガスタービンの出力はゼロになる。この時点で改質用の蒸気の供給をガスタービン側の排熱回収ボイラから燃焼ガス側の排熱回収ボイラに切り換え、ガスタービンを停止する。ガスタービンを停止すると標準運転時にガスタービンに入っていた熱はすべて燃焼ガス側の排熱回収ボイラに入ることになるので熱回収量は最大となる。標準運転と熱回収を最大にしたときの比較を表4に示す。

【0088】

【表4】

標準運転と熱回収最大運転の比較

	標準運転	熱回収最大
スタック AC 出力[kW]	2453	2453
ガスタービン出力[kW]	370	0
所内動力[kW]	470	490
送電端出力[kW]	2353	1963
燃料流量[Nm ³ /h]	422	422
発電効率[LHV%]	50	41
熱回収率[%]	13	31

10

20

【0089】

本発明は上述した実施の形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得ることは勿論である。

【符号の説明】

【0090】

- A アノード、AEG アノード排気、AIR 空気
 C カソード、CA 圧縮空気、CG 燃焼ガス
 CMP 圧縮機、CO₂G CO₂ガス、CO₂R 回収CO₂
 DR ドレン、ECO 給水加熱部、EVA 蒸発部
 EXG 排気、FG 燃料、G 発電機、HM 熱媒体
 HPSTM 高圧水蒸気、LAB CO₂を放出した吸収液
 LPSTM 低圧水蒸気、M モータ、OXG 酸素
 PW 処理水、RAB CO₂を吸収した吸収液
 RCG リサイクル燃焼ガス、RCO₂ リサイクルCO₂
 SC 速度制御、T タービン、TC 温度制御、W 供給水
 1 脱硫器、2 脱硫剤、3 フィルター、4 水処理装置、
 5 処理水タンク、6 ポンプ、7 低圧蒸気用排熱回収ボイラ、
 8 アノード排気循環ブロワ、9 プレコンバータ、
 10 改質触媒、11 燃料加熱器、12 MCFC、
 13 ミキサー、14 触媒燃焼器、15 燃焼触媒、
 16 高温熱交換器、17 CO₂加熱器、
 18 高圧蒸気発生用排熱回収ボイラ、
 19 燃焼ガスリサイクルブロワ、
 20 冷却器、21 KOドラム、22 冷却・除湿システム、
 23 冷凍機、24 熱交換器、25 KOドラム、
 26 CO₂リサイクルブロワ、27 ガスタービン発電機、
 28 圧縮機、29 タービン、30 発電機、
 31 フィルター、32 低温再生熱交換器、
 33 酸素供給プラント、34 空気圧縮機、35 空気分離装置、
 36 カソードガス循環ブロワ、37 インバータ、

30

40

50

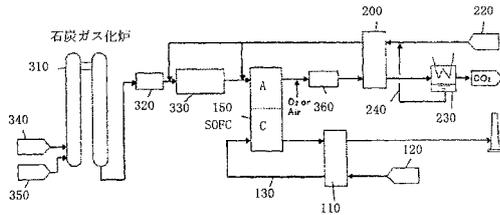
- 38 内部改質器、39 速度調節器、
- 40 温度調節器、41 燃料加湿器、
- 42 吸収塔、43 ポンプ、44 熱交換器、
- 45 再生塔、46 リボイラ、47 ポンプ、48 冷却器、49 CO₂ 加熱器
- 50 起動用ヒータ、51 流量調節弁、52 流量調節弁、
- 53 流量調節弁、54 逆止弁、55 速度コントローラ
- 56 流量調節弁57 流量調節弁58 温度コントローラ
- 59 流量調節弁60 温度コントローラ
- 61 速度コントローラ、62 ダンパー、63 温度調節弁、
- 70 高濃度CO₂ 回収装置
- 110 空気予熱器、120 空気、130 予熱空気、150 SOFC、
- 200 熱交換器、220 水、230 冷却器、240 ドレン、
- 310 石炭ガス化炉、320 脱硫器、330 メタノール合成器、
- 340 石炭、350 酸素、
- 401 燃料電池(MCFC)、402 ガスタービン、
- 403 燃焼器、404 酸素タンク、405 メタノールタンク、
- 406 カソード、407 アノード、408 蒸気発生器、
- 409 蒸気タービン、410 冷却器、411 圧縮機、
- 412 燃焼器、413 熱交換器、414 冷却器、
- 415 CO₂ 回収装置

10

20

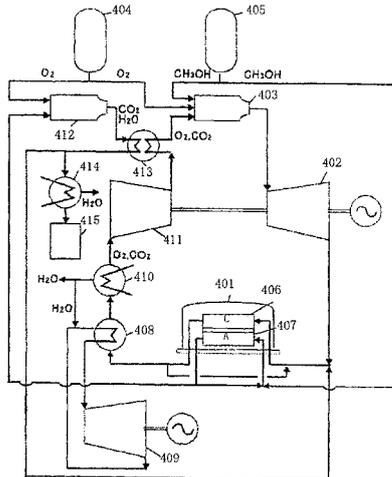
【図1】

先行技術



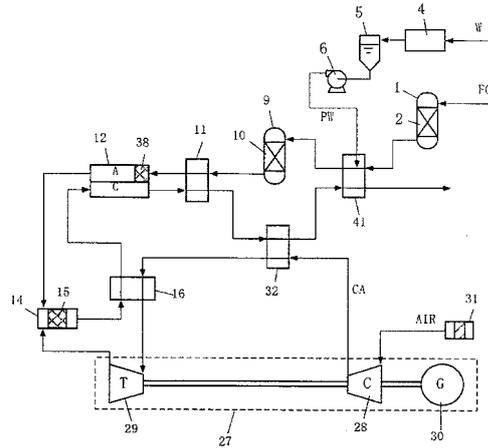
【図2】

先行技術

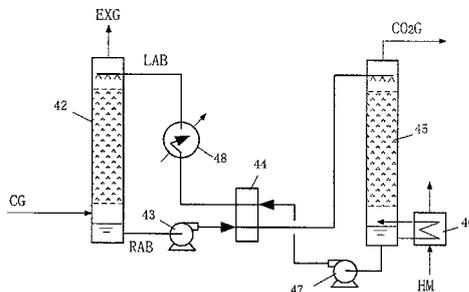


【図3】

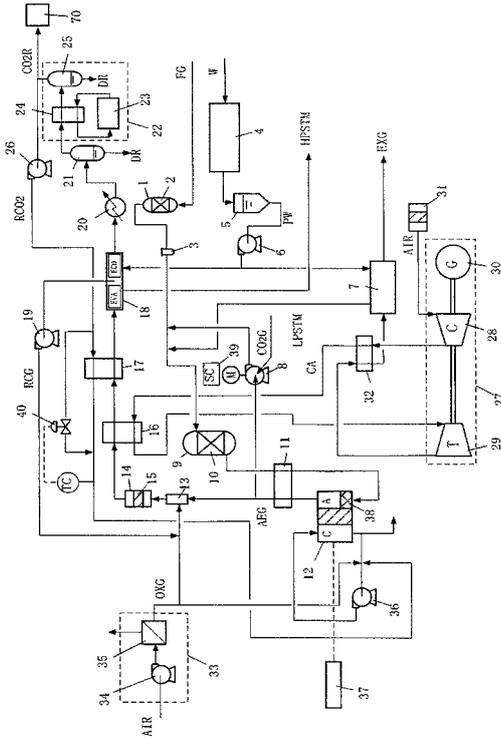
先行技術



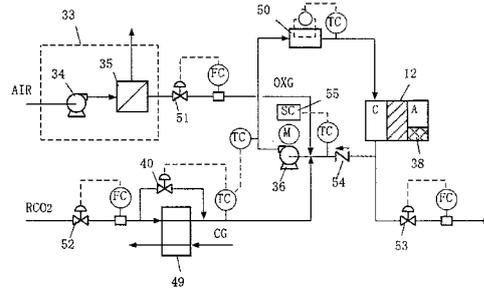
【図4】



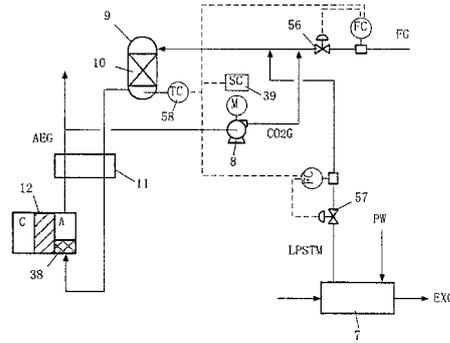
【図 5】



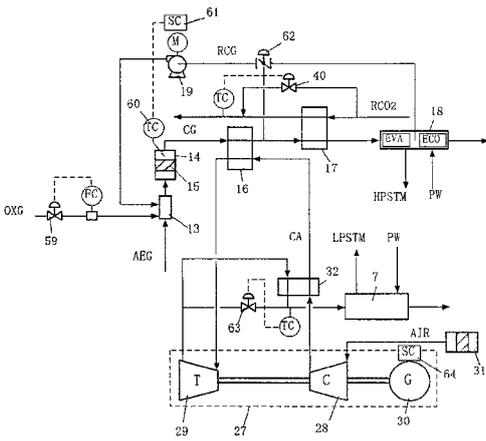
【図 6】



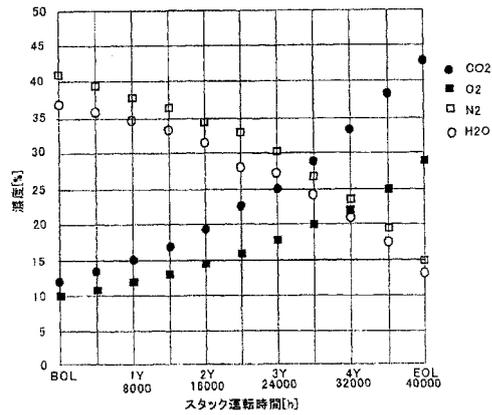
【図 7】



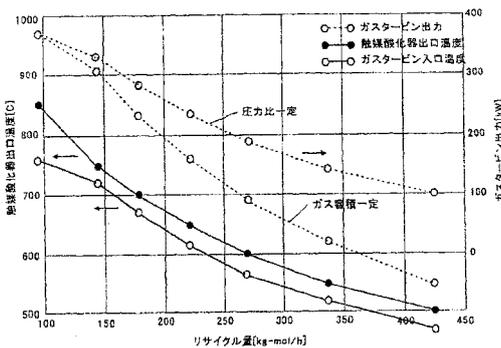
【図 8】



【図 10】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/06

G

F 0 2 C 6/00

E