



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **333930**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

H01M 8/04 (2006.01)

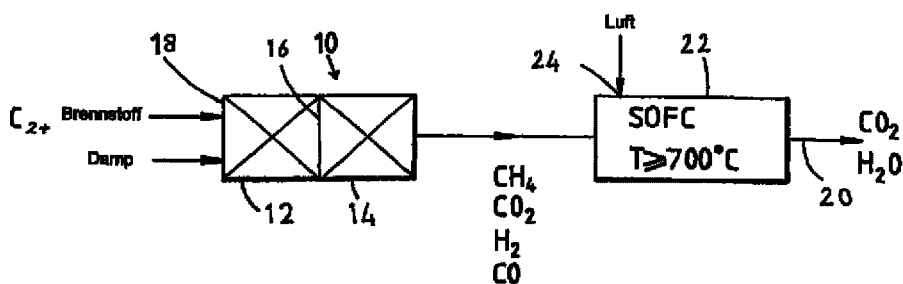
H01M 8/06 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20033686	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.02.11 PCT/AU2002/00128
(22)	Inng.dag	2003.08.19	(85)	Videreføringsdag	2003.08.19
(24)	Løpedag	2002.02.11	(30)	Prioritet	2001.02.21, AU, 3242/01
(41)	Alm.tilgj	2003.10.21			
(45)	Meddelt	2013.10.21			
(73)	Innehaver	Ceramic Fuel Cells Ltd, 170 Browns Road, Noble Park, Vic 3174, Australia			
(72)	Oppfinner	Khaliq Ahmed, 27 Fairway Drive, Rowville, Vic 3178, Australia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Frengangsmåte for å produsere elektrisitet i en fast oksyd-brenselcelle
(56)	Anførte publikasjoner	US 5993984 A US 5993984 A JP 11-025997 A JP 11-025997 A US 5198310 A US 5198310 A US 5034287 A US 5034287 A
(57)	Sammendrag	

Frengangsmåte for å produsere elektrisitet i en brenselcelle som omfatter a) å pre-reformere et høyere karbon (C_{2+}) hydrokarbonbrennstoff i en pre-reformer under betingelser som er effektive for å oppnå hovedsakelig fullstendig omdanning av høyere karbon(C_{2+})hydrokarboner for å produsere en pre-reformert brennstoffstrøm, b) å underkaste den pre-reformerte brennstoffstrøm metanisering under betingelser som er effektive for å produsere en brennstoffstrøm som har en økt konsentrasjon av metan i forhold til den pre-reformerte brennstoffstrøm, og c) å tilføre brennstoffstrømmen og en oksydant til en høytemperaturbrenselcelle hvori metan reformeres og elektrisitet produseres ved å reagere brennstoffstrømmen ved en anode i brenselcellen og å reagere oksydanten ved en katode i brenselcellen.



Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører brenselceller og vedrører særlig brennstofftilførselen til et brenselcellesystem som
5 genererer elektrisk kraft.

Bakgrunnsteknikk

Brenselceller omdanner gassformede brennstoffer (slik som
10 hydrogen, naturgass og forgasset kull) via en elektrokjemisk prosess direkte til elektrisitet. En brenselcelle produserer kontinuerlig kraft når den tilføres brennstoff og oksydant, normalt luft. En typisk brenselcelle består av en elektrolytt (ioneleder, H^+ , O^{2-} , CO_3^{2-} etc.) i kontakt med to elektroder
15 (hovedsakelig elektronledere). Ved kortslutning av cellen gjennom en ekstern belastning, oksyderer brennstoffet ved anoden hvilket resulterer i frigjøringen av elektroner som flyter gjennom den eksterne belastningen og reduserer oksygen ved katoden. Ladningsflyten i den eksterne kretsen balanseres ved
20 ionestrømflyter inni elektrolytten. Ved katoden dissosieres således oksygen fra luften eller annen oksydant og omdannes til oksygenioner som migrerer gjennom elektrolyttmembranen og reagerer med brennstoffet ved anode/elektrolytt-grenseflaten.

Spenningen fra en enkeltcelle under belastningsbetingelser er
25 i nærheten av 0,6 til 1,0 volt DC og strømtettheter i området 100 til 1000 mAcm^{-2} kan oppnås.

Flere forskjellige typer brenselceller er blitt foreslått. Blant disse betraktes SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell) som det mest
30 effektive og allsidige kraftgenereringssystem, særlig for spredt kraftgenerering, med lav forurensning, høy effektivitet, høy krafttetthet og brennstoffleksibilitet. SOFC'er arbeider ved forhøyede temperaturer, f.eks. 700 - 1000°C. Andre brenselceller som arbeider ved forhøyede temperaturer inkluderer
35 smeltet karbonat-brenselcellen som krever en minimumstemperatur på 650°C. SOFC'er er imidlertid den primære interessen for oppfinnelsen og ytterligere diskusjon heri vil hovedsakelig være

rettet mot disse uten at dette på noen som helst måte er ment å være begrensende.

- Tallrike SOFC-konfigurasjoner er under utvikling, inkluderende
- 5 den rørformede, den monolittiske og den plane utførelse. Den plane eller flat plate-utførelsen er den som i størst utstrekning undersøkes. Enkle plane SOFC'er er forbundet via sammenkoblinger eller gasseparatorene til å danne flercelle-enheter, enkelte ganger betegnet brenselcellestakker.
- 10 Gasstrømbaner tilveiebringes mellom gasseparatorene og respektive elektroder, f.eks. ved tilveiebringelse av gasstrømkanaler i gasseparatorene. I en brenselcellestakk er komponentene - elektrolytt/elektrode-laminater og gasseparatorplater - fremstilt individuelt og deretter stablet
- 15 sammen. Med dette arrangementet er eksterne og interne nedstrøms, motstrøms og tverrstrøms manifoldvalg mulige for det gassformede brennstoffet og oksydanten.

- Tradisjonelt er hydrogen, vanligvis fuktet med damp, blitt
- 20 anvendt som et brenselcelle-brennstoff. For å være økonomisk gjennomførbart må imidlertid brennstoffet være så billig som mulig. I en relativt billig hydrogenkilde er naturgass, primært metan ved en liten andel av tunge hydrokarboner (C_{2+}). Naturgass omdannes alminnelig til hydrogen i en dampreformeringsreaksjon,
- 25 men reaksjonen er endoterm og krever på grunn av stabiliteten av metan en reformeringstemperatur på minst omtrent 650°C for betydelig omdanning og en høyere temperatur for fullstendig omdanning. Mens høytemperatur-brenselcellesystemer produserer varme som må fjernes, er varmevekslere som er i stand til å
- 30 overføre termisk energi ved det påkrevde nivå på minst omtrent 650°C fra brenselcellene til en damp-reformer kostbare. Hydrogen produsert ved damp-reformering av naturgass er således muligens ikke en billig brennstoffkilde.

- 35 Et forslag vedrørende en brenselcelle-elektrisitets-genereringsprosess hvori et hydrokarbonbrennstoff omdannes til en brenselcelle-brennstoffstrøm inkluderer hydrogen i en damp-pre-reformer er angitt i EP-A-0435724. Temperaturen i

pre-reformeren er beskrevet som 700 til 850°C med en resulterende produktgassammensetning på 65-80 vol% H₂, 5-20 vol% CO og 5-25 vol% CO₂.

- 5 Et annet slikt forslag er angitt i US-A-5 302 470 hvori det er nevnt at damp-pre-reformeringsreaksjonen utføres under betingelser som ligner på dem ved kjente damp-reformeringsreaksjoner: for eksempel en innløpstemperatur på omtrent 450 til 650°C, en utløpstemperatur på omtrent 650 til 900°C, og et
- 10 trykk på omtrent 0 til 10 kg/cm².G for å produsere en brenselcelle-brennstoffstrøm som består hovedsakelig av hydrogen og tilføres til brenselcelle-anoden via en karbon-monoksyd-skiftomformer.
- 15 Hydrokarbonbrennstoffer foreslått for anvendelse i de ovennevnte to forslag inkluderer, i tillegg til naturgass, metanol, kerosen, nafta, LPG og bygass.

- Det er blitt foreslått å avhjelpe det tidligere nevnte problem
- 20 med hensyn til kostnaden ved ialt vesentlig fullstendig damp-pre-reformering av metan ved anvendelse av naturgass som en brennstoffkilde for en høytemperatur plan brenselcellestakk og å underkaste naturgassen for dampreformering inni stakken, ved en temperatur på minst omtrent 650°C, ved anvendelse av
 - 25 katalytisk aktive anoder. Dette arrangementet kan imidlertid føre til karbonavsetningsproblemer på anoden fra C₂₊ hydrokarboner og er ikke egnet for andre høyere hydrokarbonbrennstoffer av denne årsak. Gitt den endoterme natur av metandamp-reformeringsreaksjonen, kan dessuten for mye
 - 30 metan i brennstoffstrømmen føre til overdreven avkjøling av brenselcellestakken. For å avhjelpe dette problemet er brennstoffstrømmen blitt begrenset til et maksimum på omtrent 25% metan (på en våt basis) idet naturgassen underkastes delvis damp-pre-reformering ved forhøyede temperaturer som nærmer seg
 - 35 700°C oppstrøms av brenselcellestakken.

En annen prosess for å produsere elektrisitet i en brenselcelle fra hydrokarbonbrennstoffer slik som forgasset kull, naturgass,

propan, nafta eller andre lette hydrokarboner, kerosen, diesel eller fyringsolje er beskrevet i EP-A-0673074. Som beskrevet i denne publikasjonen, involverer prosessen damp-pre-reformering av omtrent 5 til 20% av

- 5 hydrokarbonbrennstoffet ved en temperatur på minst 500°C etter igangkjøring for å omdanne etan og høyere hydrokarboner i denne fraksjonen til metan, hydrogen og oksyder av karbon og å oppnå et mål for metan-pre-reformering i denne fraksjonen til oksyder av karbon og hydrogen. Damp-pre-reformering ved denne lavere
- 10 temperatur avhjelper karbonomsetning i pre-reformeren. Hydrokarbonbrennstoffet med den damp-pre-reformerte fraksjon tilføres deretter til innløpsspassasjer i brenselcellestakken som er belagt med eller inneholder en katalysator for damp-reformering av metanet og det gjenværende
- 15 hydrokarbonbrennstoff ved 700-800°C til hydrogen og oksyder av karbon som tilføres til anodene i brenselcellestakken.

- Indirekte intern damp-reformering av det gjenværende hydrokarbonbrennstoff inni brennstoff-innløpsspassasjene er nevnt å
- 20 tillate anvendelsen av reformeringskatalysatorer inni brennstoff-innløpsspassasjene som det er mindre sannsynlig at frembringer forkoksing eller karbonavsetninger fra den interne damp-reformeringen av høyere hydrokarboner enn nikkel-cermetanoder. Det menes at damp-pre-reformering av
- 25 hydrokarbonbrennstoffet i det beskrevde temperaturområdet er innskrenket til 5 til 20% av brennstoffet for å relativt sett øke nivået av hydrogen i brennstoffstrømmen til brenselcellestakken og derved avhjelpe karbonavsetning når brennstoffet internt reformeres i stakken.

- 30 En alternativ løsningsmåte for å tilveiebringe en brennstoffstrøm for en brenselcelle hvori andelen av metan avledet fra et høyere karbon(C_{2+})hydrokarbonbrennstoff er økt, er omhandlet i vår internasjonale patentsøknad nr. PCT/AU00/00974
- 35 (WO2001/013452). I dette forslaget reageres alt brennstoffet med damp i en damp-pre-reformer ved en temperatur i pre-reformeren på ikke mer enn 500°C for å produsere en brennstoffstrøm inkluderende hydrogen og ikke mindre enn omtrent

20 volum% metan (målt på en våt basis). Brennstoffstrømmen reageres ved anoden til brenselcellen for å produsere elektrisitet når en oksydant slik som luft reageres ved brenselcelle-katoden.

5

Ved dette forslaget kan hvilket eller hvilke som helst av et bredt område av høyere hydrokarbonbrennstoffer anvendes, og den nedre pre-reformeringstemperatur på ikke mer enn 500°C resulterer ikke bare i at en større andel metan produseres, men gjør det også mulig å ta i bruk et enklere og derfor billigere pre-reformersystem.

10

US 5993984 A beskriver et brenselcelle-kraftgenereringssystem som har minst to brenselcelleapparater av intern reformeringstype forbundet i serie langs strømningsretningen til brennstoffgassen via en metanator. Denne konfigurasjonen sies å lette avkjøling av cellene, og eliminerer således behovet for høytemperatur-sirkulasjonsblåsere eller høytemperatur-rørsystem for brennstoffgassen.

20

JP 11-025997 A beskriver en brenselcelle-kraftgenerator utstyrt med en intern reformeringskraftcelle og en hjelpereformer som har et katalysatorlag for passeringen av brennstoffgass som inneholder hydrokarboner og damp. Generatoren er karakterisert ved at forholdet av strømningsmengden av karbonmonoksyd og av strømningsmengden av karbondioksyd til den totale strømningsmengden av karbon tilført til den interne reformeringsbrenselcelle ikke er mer enn 15%.

25

US 5198310 A beskriver en prosess for termisk håndtering av et brenselcellesystem, hvori en andel av brennstoffmatestrømmen reageres separat i en eksoterm kjemisk reaksjon. Produktene av en slik reaksjon føres deretter til en varmevekslingssone innen brenselcellen, hvor de undergår en endoterm kjemisk reaksjon. En slik endoterm reaksjon sies å fjerne minst en del av den termiske energi fra brenselcellesystemet, og opprettholder derved en ønsket driftstemperatur i brenselcellesystemet.

35

US 5034287 A beskriver et brenselcellesystem hvori kjøling oppnås ved sirkulering gjennom brenselcellen av en strøm inneholdende et reaktivt materiale. Et slikt materiale undergår en endoterm reaksjon innen brenselcellen, og absorberer således spillvarme.

- 5 Det reaktive materiale kan dette regenereres ved fjerning av overskuddsvarmen ved hjelp av en regenerativ varmeveksler separat fra brenselcellesystemet.

- 10 Det er blitt funnet fordelaktig å øke andelen av metan i brennstoffstrømmen til en høytemperatur-brenselcelle hvori metanet reformeres internt på anoden fordi forbruk av varmen frigjort fra den eksoterme brenselcellereaksjonen ved den endoterme interne damp/metan-reformeringsreaksjonen fører til bedre styring av brenselcellen. Dette gir igjen forbedret brensel-
- 15 celle-effektivitet på grunn av reduserte parasittiske tap forbundet med avkjølingsstrategier som ellers er påkrevet for brenselcellen. Ethvert ytterligere metaninnhold i brennstoffstrømmen som erstatter hydrogen betyr mer intern reformering og derfor minsket behov for celleavkjøling som
- 20 normalt oppnås ved å strømme luftoverskudd gjennom katodesiden av brenselcellen. En ulempe ved forslaget i PCT/AU00/00974 (WO2001/013452) er imidlertid at det søker å balansere produksjonen av metan i brennstoffstrømmen mot ønsket om å pre-reformere alle de høyere hydrokarbonene i det initiale
- 25 brennstoffet. Temperaturer mot den øvre grensen av området (ikke høyere enn 500°C) definert i den søknaden, eller høyere, kan være påkrevet for full omdanning av de høyere hydrokarbonene (på grunn av praktiske begrensninger påtvunget av reaksjonskinetikk og/eller katalysatoreffektivitet), men
- 30 termodynamikk krever en temperatur lavere enn dette for å optimalisere andelen av metan i brennstoffstrømmen. Den foreliggende oppfinnelse søker å avhjelpe denne ulempen.

Oppsummering av oppfinnelsen

35

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgende en fremgangsmåte for å produsere elektrisitet i en fast oksyd-brenselcelle, kjennetegnet ved at den omfatter:

- a) å pre-reformere et høyere karbon (C_{2+}) hydrokarbonbrennstoff i en pre-reformer under betingelser som er effektive for å oppnå 97,5% eller høyere omdanning av høyere karbon (C_{2+}) hydrokarboner for å produsere en pre-reformert brennstoffstrøm,
- b) å underkaste den pre-reformerte brennstoffstrøm metanisering under betingelser som er effektive for å produsere en brennstoffstrøm som har en økt konsentrasjon av metan i forhold til den pre-reformerte brennstoffstrøm, og
- c) å tilføre brennstoffstrømmen og en oksydant til en høytemperatur-brenselcelle hvori metan reformeres og elektrisitet produseres ved å reagere brennstoffstrømmen ved en anode i brenselcellen og å reagere oksydanten ved en katode i brenselcellen, hvori metaninnholdet i brennstoffstrømmen som resulterer fra metanisering er minst 40 volum% målt på en tørr basis.

Ytterligere utførelsesformer av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

20

- I fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan de nødvendige betingelser for å oppnå hovedsakelig fullstendig omdanning av høyere karbon-hydrokarboner i brennstoffet gi en metanfattig (mindre enn 20 volum% metan målt på en våt basis) brennstoffstrøm (blanding) ved termodynamisk og/eller kinetisk favoriserende dannelse av hydrogen og et karbonoksyd i forhold til dannelse av metan. Slike termodynamiske og/eller kinetiske begrensninger kan til og med omdanne noe eller alt av metanet som opprinnelig er tilstede i høyere karbon-hydro-
- karbonbrennstoffet til hydrogen og et karbonoksyd. Det er imidlertid ønskelig å inkludere metan i brennstoffet for brenselcellen for intern reformering ved anoden. I fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse økes metaninnholdet i brenselcellen deretter ved anvendelse av en metaniseringsenhet nedstrøms av pre-reformeren, og metaniseringen drives under betingelser som er effektive for å produsere en metananrikt brennstoffstrøm for brenselcellen.

Det avgjørende punkt ved oppfinnelsen ligger i å drive pre-reformeren på en slik måte at det oppnås det ønskede nivå av omdanning av høyere hydrokarboner og anvendelse av en metaniseringsenhet for å forhøye metaninnholdet i brennstoffet før
5 tilførsel av dette til brenselcellen. Anvendelse av metaniseringsenheten vil kunne avhjelpe ethvert tap i metan-konsentrasjonen i brennstoffet etter pre-reformering.

10 Temperaturen i pre-reformer-operasjonen innstilles typisk for å oppnå den ønskede omdanning selv om andre parametre også vil kunne varieres. Likeledes er det temperaturen i metaniseringsenheten som vanligvis innstilles for å tilveiebringe den ønskede kontroll av metaniseringsreaksjonen. Metaniseringsenheten drives vanligvis ved en temperatur fra 250 til 450°C.

15 I en utførelsesform reageres høyere karbon-hydrokarbonbrennstoffet med damp i en damp-pre-reformer til å produsere en pre-reformert brennstoffblanding omfattende metan, hydrogen og karbonoksyder. I denne utførelsesformen drives
20 damp-pre-reformeren vanligvis ved en temperatur på minst 300°C.

I denne utførelsesformen tilveiebringer den foreliggende oppfinnelse således en fremgangsmåte for fremstilling av elektrisitet i en brenselcelle som omfatter å reagere et høyere karbon(C_{2+})hydrokarbonbrennstoff i en damp-pre-reformer ved en
25 temperatur i pre-reformeren på minst 300°C for å produsere en blanding av metan, hydrogen og oksyder av karbon, og underkaste blandingen for metanisering ved en temperatur i området 250°C til 450°C som er lavere enn pre-reformeringstemperaturen for å produsere en brennstoffstrøm som har et økt nivå av metan i
30 forhold til blandingen, og å tilføre brennstoffstrømmen og en oksydant til en høytemperatur-brenselcelle hvori metanet reformeres og elektrisitet produseres ved å reagere brennstoffstrømmen ved en anode i brenselcellen og å reagere oksydanten ved en katode i brenselcellen.

35 I en annen utførelsesform underkastes høyere karbon-hydrokarbonbrennstoffet delvis oksydasjon over en passende katalysator for å produsere en blanding inneholdende hydrogen og karbonmonoksyd.

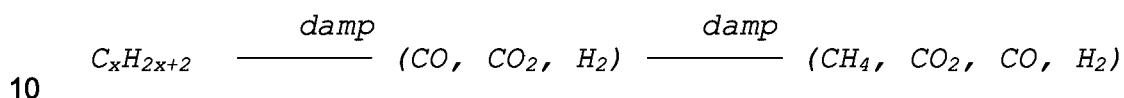
Den delvise oksydasjonen foregår typisk ved en temperatur på minst 400°C, foretrukket ved minst 500°C.

I enda en annen utførelsesform behandles høyere

- 5 karbon-hydrokarbonbrennstoffet ved anvendelse av en autotermisk reformer. Den autotermiske reformeren kombinerer katalytisk partiell oksydasjon og damp-reformeringsreaksjoner. Den katalytiske partielle oksydasjon tilveiebringer varmen for den endoterme damp-reformeringsreaksjonen. Etter autotermisk
- 10 reformering omfatter blandingen før metanisering hydrogen, karbonmonoksyd og karbondioksyd. Den autotermiske reformeren drives typisk ved en temperatur på minst 400°C, foretrukket minst 500°C.
- 15 Den etterfølgende metanisering foregår bestandig ved en temperatur som er lavere enn den som er passende for pre-reformering av brennstoffet og som er fra 250 til 450°C. Styring av temperaturområdet for brennstoff-pre-reformeringen og metaniseringsreaksjoner fremmer omdanning av høyere
- 20 karbon-hydrokarboner i brennstoffstrømmen og etterfølgende metandannelse.

- Ved den foreliggende oppfinnelse kan alle fordelene ved oppfinnelsen beskrevet i PCT/AU00/00974 (WO2001/013452) oppnås,
- 25 dvs. en ialt vesentlig bredere kilde av brennstoff for brenselcellen enn kun metan og/eller hydrogen, inkluderende etan og flytende høyere hydrokarboner slik som propan, butan, kondensert hydrokarbongass (LPG, Liquefied Petroleum Gas), bensin, (parafin/petroleum), diesel, kerosen (parafin),
- 30 brennolje, jetolje, nafta og blandinger av disse, relativt liten reaktor eller reaktorer for brennstoffbehandlingen og metaniseringsreaksjoner og, på grunn av de relativt lave arbeidstemperaturene, forenklet og derfor billigere utstyr for brennstoffbehandlingen og metaniseringen. Brennstoffkilden
- 35 kan inkludere ikke-høyere hydrokarboner, slik som metan, men de høyere hydrokarbonene utgjør foretrukket hovedkomponenten av brennstoffkilden. Det foretrukne brennstoff velges fra LPG, bensin (parafin/petroleum) og diesel.

I tillegg tillater den foreliggende oppfinnelse både at reformeringen av de høyere hydrokarboner og produksjonen av metan optimaliseres ved å separere de to trinnene ved temperaturer i de respektive områder. For eksempel, med referanse til damp-pre-reformering og metanisering, involverer oppfinnelsen de følgende reaksjoner.



I ett aspekt vedrører konseptet i henhold til den foreliggende oppfinnelse senking av temperaturen til en pre-reformert gassblanding, siden en lavere tempertur fremmer metanisering av hydrogen og karbonoksydet, dannes fra behandlingen av de høyere hydrokarboner ved en høyere temperatur, og således øker metanutbyttet. I den foreliggende oppfinnelse utføres dette ved å føre den pre-reformerte gassblandingen over en reformerings/metaniseringskatalysator i et reaktorsjikt/reaksjonssone som holdes ved en temperatur som er noe lavere enn pre-reformer-temperaturen. Begrepsmessig, behøver metaniseringstemperaturen kun å være tilstrekkelig lavere enn pre-reformeringstemperaturen slik at det oppnås en rimelig økning i metaninnholdet. Termodynamiske beregninger og eksperimentering har vist at senkning av temperaturen med omtrent 50°C i forhold til brennstoff-pre-reformeringstemperaturen er i stand til å gi en betydelig forhøyning av metaninnholdet i brennstoffstrømmen til brenselcellen, men mindre eller større temperaturforskjeller kan også velges.

Brennstoff-pre-reformeringen og metanisering kan fordelaktig utføres i en enkelt reaktor som har en første oppvarmingssone for brennstoff-pre-reformering og en andre sone for metanisering. Mellomkjøling vil kunne tilveiebringes mellom respektive katalysatorsjikt i en enkelt reaktor, for eksempel ved hjelp av en varmeveksler som eventuelt kan ha lameller, og de to sonene kan ha uavhengige varmeregulatorer. Alternativt kan to separate reaktorer tilveiebringes i serie, for eksempel

med uavhengige varmeregulatorer, idet reaktoren med høyere temperatur er først.

Størrelsen av brennstoff-pre-reformeringsreaktoren eller
 5 oppvarmingssonen vil delvis være avhengig av den valgte
 temperaturen siden lavere temperaturer vanligvis krever lavere
 romhastigheter og derfor større volum. Størrelsen av
 metaniseringsreaktoren eller oppvarmingssonen vil også være
 delvis avhengig av brennstoff-behandlingstemperaturen siden
 10 dette vil påvirke andelen av hydrogen og oksyden av karbon i
 forhold til metan i blandingen.

Når benyttet, utføres damp-pre-reformering foretrukket ved en
 temperatur ikke høyere enn omtrent 550°C, mer foretrukket i
 15 området 250 til 450°C, og foretrukket utføres metaniseringen ved
 en lavere temperatur i området 300 til 400°C, mer foretrukket
 325 til 350°C. Varme kan tilføres under
 pre-reformeringsprosessen, men foretrukket utføres pre-refor-
 merings- og metaniseringsprosessene adiabatisk slik at den
 20 spesifiserte driftstemperatur er den respektive innløps-
 temperatur.

En rekke forskjellige damp-reformere og metaniseringsenheter
 er blitt foreslått og en hvilken som helst av disse kan velges,
 25 idet man husker på de definerte driftstemperaturområder, og det
 forhold at begge reaksjoner kan utføres i forskjellige soner
 i den samme reaktor. De alminnelige pre-reformer- og
 metanator-katalysatorer er nikkelbaserte, men kan omfatte for
 eksempel platina, rodium, annet edelmetall, eller en blanding
 30 av hvilke som helst av disse. Damp-pre-reformering og
 metanisering utføres hensiktsmessig ved et atmosfæretrykk, men
 høyere trykk kan om ønsket velges, for eksempel opp til
 10 kgcm⁻²G.

35 Vanligvis utføres damp-reformering av hydrokarboner og
 metanisering av hydrogen og oksyden av karbon ved et
 damp-til-karbon (S/C) forhold større enn 2. I den foreliggende
 oppfinnelse ville dette imidlertid resultere i betydelig

fortynning av den resulterende brennstoffstrømmen med damp og således reduksjon i brennstoffverdien. I

damp-pre-reformeringen, for butan (C_4H_{10}), må for eksempel åtte volumdeler damp tilsettes til en volumdel brennstoff for et S/C
5 forhold på 2. For diesel (C_{10}), må tjue deler damp tilsettes til en del brennstoff for å oppnå et S/Cforhold på 2, med det resultat at der er en sterk brennstofffortynning, hvilket fører til ineffektiv elektrisitetsproduksjon. S/Cforholdet i
pre-reformeren og metaniseringsenheten er foretrukket derfor
10 under 1,5, mer foretrukket under 1,25 og mest foretrukket under 1.

Potensielle karbonavsetningsproblemer ved de foreslåtte lave damp-til-karbonforhold avhjelpest ved de milde betingelsene som
15 benyttes i pre-reformeren og metaniseringsenheten. Hvis pre-reformering og metanisering utføres ved svært lave damp-til-karbonforhold, kan ytterligere damp innføres i brennstoffstrømmen som kommer inn i brenselcellen. Tilsetningen av damp kan fordeleaktig tilveiebringes ved
20 resirkulering av noe av anode-utløpsstrømmen.

Når benyttet, foregår katalytisk partiell oksydasjon vanligvis i en første katalytisk sone over en katalysator som er passende for katalytisk oksydasjon av høyere karbon-hydro-
25 karbonbrennstoffet. Typisk omfatter katalysatoren platina, palladium eller rodium, foretrukket platina og palladium, tilveiebragt på et ildfast metalloksyd slik som alumina, båret på et monolitisk legeme. Anvendbare katalysatorbærere og autotermiske reformeringsreaktorer er kjente i teknikken og er
30 kommersielt tilgjengelige. Katalysatoren anvendt til å bevirke katalytisk partiell oksydasjon er effektiv i nærvær av svovelforbindelser. Temperaturen i denne første katalytiske sonen er typisk 400°C til 900°C.

35 Når benyttet, anvender en autotermisk reformer den samme type katalysator som er beskrevet for den katalytiske partielle oksydasjon. Damp-reformeringskatalysatoren i den autotermiske reformeren er typisk tilveiebragt i en andre katalysatorsone.

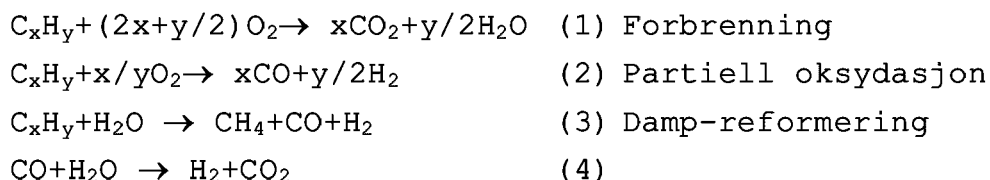
Katalysatoren benyttet for damp-reformeringsreaksjonen kan omfatte hvilket eller hvilke som helst av de katalytiske metaller som er kjent å være anvendbare for damp-reformering, slik som nikkel, kobolt, platina og rutenium og blandinger derav.

- 5 Katalystoren kan anvendes i form av et partikkelsjikt eller båret på et inert bærerunderlag, som nevnt ovenfor for den delvise oksydasjonskatalysator. Den autotermiske reformeren drives vanligvis ved en temperatur på 300 til 900°C, foretrukket 400 til 800°C. Trykket er vanligvis fra 1 til 10, foretrukket fra 10 1 til 5 atmosfærer.

- Katalysatorene for den delvise oksydasjon og damp-reformeringsreaksjonene kan tilveiebringes i en enkelt reaksjonssone inni beholderen anvendt for autotermisk 15 reformering.

De følgende ligninger oppsummerer den katalytiske delvise reaksjon og damp-reformering av høyere karbon-hydrokarboner (C_xH_y) (reaksjoner 1-3):

20



25

Reaksjon (4) er vann-gass skiftreaksjonen som normalt er ved likevekt.

- Generelt vil pre-reformeringsprosessen utføres slik at C_{2+} 30 hydrokarbonbrennstoffet befinner seg over katalysatoren anvendt i reformeringen i en tilstrekkelig tid for å sikre i det minste hovedsakelig fullstendig omdanning av C_{2+} hydrokarbonene, f.eks. til mindre enn omtrent 0,1 volum% (på en tørr basis) i blandingen fra pre-reformeren. Dette avhjelper avsetning av karbon på 35 anoden i brenselcellen når tyngre hydrokarboner reformeres på anoden. Noen C_{2+} hydrokarboner kan imidlertid være tilstede i blandingen og i den resulterende brennstoffstrømmen, og der er 97,5% eller høyere omdanning av C_{2+} hydrokarbonene i

pre-reformeringen. Mer foretrukket er der ikke mer enn omtrent 0,5 volum% C_2 -hydrokarboner tilstede i brennstoffstrømmen til anoden, målt på en tørr basis. Hvis metan forbrukes i pre-reformeringstrinnet, regenereres dette og konsentrasjonen derav forhøyes i den etterfølgende metaniseringen.

Generelt vil metaniseringsprosessen utføres slik at hydrogenet og oksyden av karbon i den pre-reformerte blandingen befinner seg over metaniseringskatalysatoren i en tilstrekkelig tid til å sikre fullstendig metanisering under de rådende termodynamiske betingelser.

Metaninnholdet i brennstoffstrømmen som resulterer fra metanisering vil være minst 40 volum%, foretrukket minst omtrent 50 volum%, mer foretrukket minst omtrent 60 volum%, og muligens minst omtrent 70 volum%, målt på en tørr basis.

CH_4 i brennstoffstrømmen reformeres internt inni brenselcellen i nærvær av damp under oksydasjonsreaksjonen ved anoden for å produsere en avfallsstrøm av CO_2 og H_2O . Damp som er tilstede i avfallsstrømmen kan resirkuleres til brennstoffstrømlinnet til brenselcellen. Temperaturen i brenselcellen bør være minst $650^\circ C$, mer foretrukket minst $700^\circ C$ for å sikre hovedsakelig fullstendig reformering av metanet. I en SOFC er temperaturen sannsynligvis minst $700^\circ C$ slik at fullstendig reformering av metanet sannsynligvis oppnås.

Anoden i brenselcellen omfatter foretrukket et nikkelmaterial, slik som nikkel/zirkonia-cermet, som anvendes til å katalysere den interne reformeringsreaksjonen i brenselcellen.

Brenselcellen og dens assosierte sammenstilling kan anta en hvilken som helst egnet form forutsatt at den arbeider ved en temperatur på minst $650^\circ C$ for å tilveiebringe i det minste betydelig omdanning av metanet i den interne reformeringsreaksjonen. Kun ment som eksempel, er flere forskjellige plane SOFC-komponenter og -systemer, SOFC'er og materialer beskrevet i våre internasjonale patentsøknader PCT/AU96/00140 (WO1996/028855), PCT/AU96/00594 (WO1997/035349),

PCT/AU98/00437 (WO1998/057384), PCT/AU98/00179 (WO1999/013522) og PCT/AU98/00956 (WO1999/025890), inkluderende henholdsvis det korresponderende US-patent 5 942 349 og patentsøknader 09/155061 (US6280868), 09/445735 (US6492053), 09/486501 (US6444340) og
5 09/554709 (US6294131). Andre redegjørelser fremgår i våre internasjonale patentsøknader PCT/AU99/01140 (WO2000/040520, PCT/AU00/00630 (WO2000/075389) og PCT/AU00/00631 (WO2000/076015).

10 Brenselcellen hvortil brennstoffstrømmen tilføres vil generelt være en av mangfoldige brenselceller hvortil brennstoffstrømmen også tilføres, alminnelig betegnet en brenselcellestakk i tilfellet med plane SOFC'er. Oppfinnelsen omfatter imidlertid også prosessen som utføres ved anvendelse av en enkel
15 brenselcelle.

Generelt vil det tunge hydrokarbonbrennstoffet passere gjennom et avsvovlingstrinn oppstrøms av damp-pre-reformeren for å avhjelpe svovelforgiftning av pre-reformerkatalysatoren,
20 metaniseringsenhet-katalysatoren og/eller anoden. Avsvovling av tunge hydrokarbon-brennstoffer er velkjente og vil ikke beskrives ytterligere heri.

De foretrukne relativt høye nivåer av metan i brennstoffstrømmen
25 til brenselcelle-anoden har potensiale til å forårsake overdreven avkjøling av brenselcellen som et resultat av den endoterme interne metan-damp-reformeringsreaksjon. Dette problemet vil mer sannsynlig påtreffes i en helt keramisk SOFC-brenselcellestakk på grunn av den lave termiske
30 ledningsevnen til keramiske materialer, men kan avhjelpes ved innlemmelse av metall eller metalliske komponenter i brenselcellstakken, f.eks. som gasseparatorene mellom individuelle brenselceller, for å forbedre den termiske ledningsevnen tvers over stakken. Alternativt, eller i tillegg,
35 kan andre midler tilveiebringes for å avhjelpe overdreven avkjøling ved brennstoff-inngangspunktet ved hver brenselcellesammenstilling, inkluderende forvarming av brennstoffstrømmen.

I fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen blir spillvarme fra brenselcellen fordelaktig resirkulert til pre-reformeren og metaniseringsenheten som, som angitt ovenfor, foretrukket drives adiabatisk. Siden pre-reformeren og metaniseringsenheten kun

5 er påkrevet å arbeide ved relativt lave temperaturer, kan en hvilken som helst varmeveksler som overfører spillvarmen til disse ha relativt enkel konstruksjon og være dannet av relativt rimelige materialer.

10 **Beskrivelse av den foretrukne utførelsesform**

En utførelsesform av en fremgangsmåte i samsvar med oppfinnelsen vil nå illustreres kun som eksempel, med referanse til den ledsagende tegningen som er et blokkdiagram over prosessen som

15 illustrerer en typisk damp-pre-reformer, en typisk metaniseringsenhet og en SOFC-stakk.

Med referanse til tegningen, omfatter en beholder 10 en oppstrøms damp-pre-reformersone 12 inneholdende et sjikt av nikkelbasert katalysator opprettholdt ved en temperatur i området 300 til

20 550°C og en nedstrøms metaniseringssone 14 inneholdende et sjikt av nikkelbasert katalysator opprettholdt ved en lavere temperatur i området 250 til 450°C. En varmeavviser kan benyttes ved eller før metaniseringssonen 14 for å oppnå den påkrevde

25 avkjøling. Pre-reformersonen 12 og metaniseringssonen 14 drives adiabatisk, og sonene kan anta en hvilken som helst typisk form hvori blandingen som resulterer fra pre-reformersonen 12 kan føres til metaniseringssonen 14 ved lavere temperatur, eventuelt via en varmeveksler 16.

30

Avsvovlet tungt hydrokarbonbrennstoff (C_{2+}), slik som LPG, innføres i beholderen 10 ved en innløpsende 18 og damp innføres også, ved et S/C-forhold ikke høyere enn 2,0. Gassflytene er slik at det tilveiebringes en tilstrekkelig oppholdstid over

35 katalysatoren i pre-reformersonen 12 for å oppnå minst en 97,5% omdanning, og foretrukket minst hovedsakelig 100% omdanning, av de tunge hydrokarbonene til metan, hydrogen, karbondioksyd og karbonmonoksyd. Ved den foretrukne maksimumstemperatur på

450°C bør den resulterende brennstoffblandingen ha et minimumsinnhold av metan, på en våt basis på omtrent 20 vol% og foretrukket betydelig høyere ved lavere S/C-verdier. Den dampinnholdende brennstoffblandingen fra pre-reformersonen 12 passerer over varmeveksleren 16 for å redusere dens temperatur og til metaniseringssonen 14 hvori katalysatoren opprettholdes ved en lavere temperatur, foretrukket i området 300 til 350°C.

Gassflytene i metaniseringssonen er slik at det tilveiebringes hovedsakelig fullstendig metanisering av hydrogenet og karbonoksyder under de rådende termodynamiske betingelser. Ved den foretrukne maksimumstemperatur på 350°C kan dette gi en brennstoffstrøm fra beholderen 10 som inneholder opp til omtrent 70 volum% metan på en tørr basis.

Brennstoffstrømmen, eventuelt med damp fra en anode-utløpsside 20 av en SOFC-stakk 22 tilsatt til denne, innføres til anodesiden av stakken. Brenselcellene i stakken 22 arbeider ved en temperatur på minst 700°C og når brennstoffstrømmen er i kontakt med nikkel/zirkoniacermet-anodene til brenselcellene blir metanet i brennstoffstrømmen damp-reformert til karbonmonoksyd og hydrogen.

Samtidig tilføres oksygen, i form av luft, til katodesiden 24 av brenselcellestakken og, når brenselcellestakken kortsluttes gjennom en ekstern belastning (ikke vist), oksyderer brennstoffet ved anodene, hvilket produserer elektrisitet i en CO₂ og H₂O avfallsstrøm ved anode-utløpssiden 20.

Spillvarme fra SOFC-stakken 22 resirkuleres fordelaktig til beholderen 10.

Eksempler

Termodynamisk beregning

35

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er vist å være gjennomførbar ved utførelse av de termodynamiske beregninger, i eksempler 1 og 2, og beregningene er sammenlignet med

korresponderende beregninger for en prosess i samsvar med PCT/AU00/00974.

Eksempel 1

5

Tilfelle 1: En ettrinns-reformer drevet ved 400°C.

Tilfelle 2: En totrinns-reformer med det første trinnet drevet ved 450°C og det andre trinnet ved 350°C.

- 10 En ren propantilførsel med et damp-til-karbonforhold på 1,5 anvendes i disse beregningene.

Resultatene er som følger:

15	Tilfelle 1: Metan:	56,45% (volum/volum)
	Hydrogen:	24,71
	Karbondioksyd:	18,34
	Karbonmonoksyd:	0,50

20	Tilfelle 2: Metan:	66,48% (volum/volum)
	Hydrogen:	15,52
	Karbondioksyd:	17,86
	Karbonmonoksyd:	0,14

- 25 Det kan ses at det resulterende metaninnhold i brennstoffstrømmen er høyere i tilfelle 2. I prinsippet kan metaninnholdet for tilfelle 1 økes ved å arbeide ved en lavere temperatur på 350°C.

- I praksis vil imidlertid de fleste kommersielle katalysatorer ikke ha tilstrekkelig høy aktivitet for full omdanning av høyere hydrokarboner ved slike lave temperaturer. Likeledes kan
30 temperaturen i det andre trinnet i tilfelle 2 senkes til 300°C for høyere metaninnhold. Igjen gjelder lignende praktiske begrensninger. Fra disse betraktningene er det ovennevnte eksempel et som er rimelig praktisk, med unntak av det forhold
35 drives adiabatisk snarere enn isotermisk.

Eksempel 2

Tilfelle 1: En ettrinns-reformer drevet ved 380°C.

Tilfelle 2: En totrinns-reformer med det første trinnet drevet ved 380°C og det andre trinnet ved 334°C.

- 5 En ren propantilførsel med et damp-til-karbonforhold på 1,5 anvendes i disse beregningene.

Resultatene er som følger:

10	Tilfelle 1: Metan:	61,84% (volum/volum)
	Hydrogen:	22,45
	Karbondioksyd:	15,43
	Karbonmonoksyd:	0,28
15	Tilfelle 2: Metan:	71,4% (volum/volum)
	Hydrogen:	14,1
	Karbondioksyd:	14,4
	Karbonmonoksyd:	0,1

Eksperimentelt arbeid

20

Eksempel 3

- Det ble gjort forsøk med eksempel 2 i en dobbeltsjikt-mikroreaktor. I det første forsøket var det første sjiktet lastet med 1 g av katalysatoren C11-PR, en kommersielt pre-reformeringskatalysator anskaffet fra United Catalysts Inc.
- Forsøket ble utført med det første sjiktet opprettholdt ved 380°C og uten noe katalysator plassert i det andre sjiktet. Forsøket var derfor et sammenligningseksempel i samsvar med tilfelle 1 i eksempel 2 og med prosessen i henhold til PCT/AU00/00974. Forsøket ble utført over en periode på 100 timer. Damp-til-karbonforhold var 1,5 og romhastigheten til reaktanten var 1250 t⁻¹. Resultatene er som følger:
- 30

Timer med strøm	Gass-sammensetning				Selektivitet
	C_3H_8	CO_2	H_2	CH_4	CH_4/H_2
2,2	0	13,6	25,8	60,5	2,35
4,8	0	13,7	25,3	60,8	2,4
7,3	0	13,6	26,2	60,0	2,29
25,3	0	13,9	23,82	61,6	2,59
27,8	0	13,9	24,8	61,2	2,47
30,3	0	13,8	25,3	60,7	2,4
96,8	0	13,8	25,5	60,5	2,37
99,3	0	13,7	26,2	59,9	2,29
101,8	0	13,7	26,3	59,8	2,28
102,8	0	13,7	26,5	59,7	2,25
Gj. snittlig	0	13,7	25,6	60,5	2,37

Tabell 1: Propan-pre-reforming i en enkeltsjikt-mikroreaktor.

5 Eksempel 4

I det andre forsøket ble det første sjiktet i dobbelt-sjikt-mikroreaktoren lastet med 0,5 g av den samme katalysatoren og det andre sjiktet ble lastet med ytterligere 0,5 g. Forsøket ble utført med det første sjiktet opprettholdt ved 380°C og det andre sjiktet ved 334°C. Forsøket var derfor i samsvar med tilfelle 2 i eksempel 2 og med den foreliggende oppfinnelse. Igjen ble forsøket utført over en periode på 120 timer og damp-til-karbonforholdet og romhastigheten til reaktanten var det samme som i det første forsøket. Resultatene er som følger:

Timer med strøm	Gass-sammensetning				Selektivitet
	C_3H_8	CO_2	H_2	CH_4	CH_4/H_2
23,2	0	13,2	19,2	67,7	3,53
25,2	0	13,2	19,1	67,6	3,55
27,7	0	13,0	19,6	67,4	3,44
46,2	0	13,3	18,2	68,4	3,75
48,8	0	13,2	18,1	68,7	3,81
51,3	0	13,3	19,3	67,3	3,48
52,3	0	13,2	19,1	67,7	3,55
118,4	0	13,3	19,3	67,3	3,50
119,5	0	13,1	18,6	68,2	3,66
Gj. snittlig	0	13,2	18,9	67,8	3,6

Tabell 2: Propan-pre-reforming i en dobbeltsjikt-mikroreaktor.

- 5 Resultatene viser at dobbeltsjikt-reaktoren øker metaninnholdet i gassen med 12% i forhold til enkeltsjikt-reaktoren, en tydelig fordel for intern reformering av fast oksyd-brenselcellesystemer. Videre er karbondioksydinnholdene i eksempler 3 og 4 praktisk talt uforandret innenfor grensene
- 10 for forsøksfeil som viser at brennstoffet ikke er fortynnet ved noe ytterligere CO_2 -dannelse i eksempel 4. Kun forholdet CH_4/H_2 er forandret fordelaktig mot høyt metaninnhold i den pre-reformerte gassen.
- 15 Mikroreaktorforsøkene viser gjennomførbarheten av konseptet. Metaninnholdet i dobbeltsjikt-reaktoren oppnådd i disse forsøkene er lavere enn det som er forventet fra termodynamikk. Dette viser at i en reformer av full størrelse er der rom for ytterligere optimalisering av driftsbetingelsene for å oppnå
- 20 enda høyere metaninnhold enn det som oppnås i mikroreaktorforsøkene, dvs. potensielt opp til omtrent 71%. Hva angår metaninnholdet, er virkningsgraden av mikroreaktoren 95%.

Med mindre annet er spesifisert, er en hvilken som helst referanse heri til et volum%-innhold av brennstoffblandingen eller brennstoffstrøm gitt på en tørr basis, dvs. uten å gjøre rede for dampen som er tilstede i brennstoffblandingen eller

5 brennstoffstrømmen.

Gjennom hele denne beskrivelsen, med mindre sammenhengen krever annet, vil ordet "omfatte", og variasjoner slik som "omfatter" og "omfattende", forstås å innebære innbefatningen av en angitt

10 enhet (helt tall) eller trinn eller gruppe av enheter eller trinn, men ikke utelukkelsen av noe annen enhet eller trinn eller gruppe av enheten eller trinn.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å produsere elektrisitet i en fast oksyd-brenselcelle,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- a) å pre-reformere et høyere karbon(C_{2+})hydrokarbonbrennstoff i en pre-reformer under betingelser som er effektive for å oppnå 97,5% eller høyere omdanning av høyere karbon(C_{2+})hydrokarboner for å produsere en pre-reformert brennstoffstrøm,
- b) å underkaste den pre-reformerte brennstoffstrøm metanisering under betingelser som er effektive for å produsere en brennstoffstrøm som har en økt konsentrasjon av metan i forhold til den pre-reformerte brennstoffstrøm, og
- c) å tilføre brennstoffstrømmen og en oksydant til en høytemperatur-brenselcelle hvori metan reformeres og elektrisitet produseres ved å reagere brennstoffstrømmen ved en anode i brenselcellen og å reagere oksydanten ved en katode i brenselcellen, hvori metaninnholdet i brennstoffstrømmen som resulterer fra metanisering er minst 40 volum% målt på en tørr basis.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori temperaturen hvorved pre-reformering foregår innstilles for å oppnå den ønskede omdanning.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori temperaturen hvorved metanisering foregår innstilles for å oppnå den ønskede regulering av metanproduksjon.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, hvori metanisering foregår ved en temperatur fra 250 til 450°C.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, som omfatter å reagere et høyere karbon(C_{2+})hydrokarbonbrennstoff i en damp-pre-reformer ved en temperatur i pre-reformeren på minst 300°C for å produsere en blanding av metan, hydrogen og oksyden av karbon, å underkaste blandingen metanisering ved en temperatur i området 250°C til 450°C som er lavere enn

pre-reformingstemperaturen for å produsere en brennstoffstrøm som har et økt nivå av metan i forhold til blandingen, og å tilføre brennstoffstrømmen og en oksydant til en høytemperatur-brenselcelle hvori metanet reformeres og elektrisitet produseres ved å reagere brennstoffstrømmen ved en anode i brenselcellen og å reagere oksydanten ved en katode i brenselcellen.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori høyere karbon-hydrokarbonbrennstoffet pre-reformeres ved partiell oksydasjon.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, hvori den partielle oksydasjon foregår ved en temperatur på minst 400°C.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori høyere karbon-hydrokarbonbrennstoffet pre-reformeres ved anvendelse av en autotermisk reformer.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8, hvori den autotermiske reformer drives ved en temperatur på minst 400°C.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori brennstoff-pre-reformingen og metaniseringen utføres i en enkelt reaktor som har en første oppvarmingssone for brennstoff-pre-reforming og en andre sone for metanisering.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori brennstoff-pre-reformingen og metaniseringen utføres i to separate reaktorer tilveiebragt i serier.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori der ikke er mer enn omtrent 0,5 volum% målt på en tørr basis C₂+hydrokarboner tilstede i brennstoffstrømmen til brenselcellen.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori brenselcellen drives ved en temperatur på minst 650°C.

14. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori spillvarme fra brenselcellen resirkuleres til pre-reformerer og/eller metaniseringsenheten.

