

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/012907 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/24, 8/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02765

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 710.4 27. Juli 2001 (27.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREINER, Horst
[DE/DE]; Von Gutenbergstr.29, 91301 Forchheim (DE).
KLEINLEIN, Wilhelm [DE/DE]; Bahnhofplatz 8,
90762 Fürth (DE). LANDGRAF, Norbert [DE/DE]; Am
Dachsberg 24, 90607 Rückersdorf (DE). MERZ, Werner
[DE/DE]; Nürnberger Str. 54, 90552 Heroldsberg (DE).
SCHICHL, Hermann [DE/DE]; Hans-Sachs-Str. 30,
91207 Lauf/Pegnitz (DE).

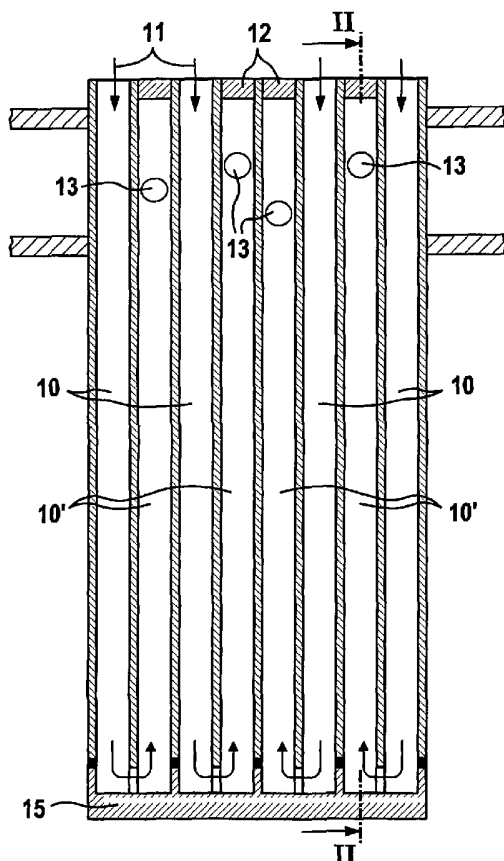
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL REACTOR COMPRISING HPD CELLS

(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLEN-REAKTOR MIT HPD-ZELLEN



(57) Abstract: Known HPD cells comprise separate air supply pipes consisting of expensive, ceramic material. An air deflector is provided in a pipe, said air deflector being likewise costly to produce. According to the invention, lateral through holes are provided as means for conducting air out of the pipe, thus eliminating the costly air supply pipes. The production of HPD cells is essentially simplified in that the bottom element of the HPD cell is produced, for example, in the form of a compressed bottom cap comprising an integrated air deflector.

(57) Zusammenfassung: Bekannt sind HPD-Zellen mit jeweils separaten Lufteinleitungsrohren, die aus teurem keramischem Material gebildet sind. Im Rohr ist eine Luftumlenkung vorhanden, die ebenfalls aufwendig zu fertigen ist. Gemäss der Erfindung sind als Mittel zur Luftausleitung aus dem Rohr seitliche Durchbohrungen vorhanden. Damit entfallen die aufwendigen Lufteinleitungsrohre. Die Fertigung der HPD-Zellen wird wesentlich einfacher, da das Bodenteil der HPD-Zelle beispielsweise als ge-presste Bodenkappe mit integrierter Luftumlenkung gefertigt wird.



WO 03/012907 A2



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Reaktor mit HPD-Zellen

5 Die Erfindung bezieht sich auf einen Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Reaktor mit HPD-Zellen aus einzelnen Rohren, die strömungstechnisch hintereinandergeschaltet sind, wobei Mittel zur Lufteinleitung in die Rohre und Luftausleitung aus den Rohren vorhanden sind.

10

Zur abgasfreien Energieerzeugung aus primären flüssigen und/oder gasförmigen Brennstoffen werden seit einiger Zeit Brennstoffzellen vorgeschlagen. Speziell für eine dezentrale Energie- und/oder Wärmeerzeugung erscheint die Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die mit einem oxidkeramischen Elektrolyten arbeitet und in der Fachwelt als SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) bezeichnet wird, geeignet. Der aktuelle Entwicklungsstand der SOFC ist unter anderem in „VIK-Berichte“ Nr. 214 (1999) „Brennstoffzellen“, insbesondere Seite 49 ff., dargestellt.

20

Eine SOFC-Brennstoffzelle besteht aus folgenden Komponenten:

- Einer Brennstoffelektrode (Anode) aus einem Zirkonoxid/Nickelcermet,
- 25 - einem Elektrolyt aus dotiertem Zirkonoxid (YSZ) und
- einer Lufterlektrode (Kathode aus einem perowskitischen Lanthan-Strontium-Calciummanganat.

Bei der SOFC besteht der feste Elektrolyt aus keramischem Zirkonoxid, das durch Ersatz von 16 bis 20 Atom-% des vierwertigen Zirkoniums durch ein dreiwertiges Ion, insbesondere Yttrium oder Scandium, sauerstoffleitend wird.

30

Beim Röhrenkonzept einer SOFC entsprechend oben zitierter Veröffentlichung ist die Kathode als poröses Trägerrohr ausgebildet, auf der streifenförmig beispielsweise durch Plasmaspritzen ein Lanthan-Strontium-Chromat-Interconnector abgeschieden wird, der zur kathodenseitigen Stromabführung dient.

35

Auf dem Rohrumfang wird eine gasdichte YSZ-Elektrolytschicht erzeugt, worauf die Ni/YSZ-Anode aufgebracht und eingesintert wird. Eine solche Rohreinheit ist das wesentliche technische Element der SOFC und kann bei Temperaturen von ca. 950°C bis
5 zu 150 W elektrische Leistung abgeben.

Um technisch sinnvolle Spannungen und Ströme zu erhalten, werden Einzelzellen über Nickelbeschichtungen und Nickelfilze durch Serien- und Parallelschaltung zu Bündeln zusammenge-
10 fasst. Beispielsweise besteht ein solches Bündel aus acht in Reihe geschalteten Zellen, wobei drei solcher Reihen parallel verschaltet sind.

Vom Stand der Technik ist auf der Basis der Bündelung einer
15 Vielzahl derartiger Brennstoffzellen bereits ein Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Reaktor bekannt, der hinsichtlich seiner technischen Auslegung optimiert ist und sogenannte HPD(High Power Density)-Zellen aufweist. Dabei hat jeder Lufteinlasskanal einer HPD-Zelle ein separates Lufteinleitungsrohr und
20 eine im Rohr integrierte Luftumlenkung.

Insgesamt ist der technische Aufwand für die Fertigung einer HPD-Zelle vergleichsweise hoch.

25 Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenreaktor mit HPD-Zellen zu schaffen, der technisch einfacher ist und bei dem der Fertigungsaufwand geringer ist.

30 Die Aufgabe wird bei einem Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Reaktor der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

35 Gemäß der Erfindung entfällt das zusätzliche Lufteinleitungsrohr. Statt dessen werden entsprechend längere Tragstrukturen der Zelle verwendet. Durch den Wegfall der teuren keramischen

Lufteinleitungsrohre ergibt sich eine beachtliche Verbilligung des Reaktors. Gleichmaßen wird der gesamte Druckverlust längs des Luftwegs verringert, was insbesondere bei Realisierung von Kanälen mit geringer Höhe H von Bedeutung ist.

5

Beim erfindungsgemäßen Reaktor und dem zugehörigen Herstellungsverfahren für die HPD-Zelle kann die bisher jeweils separate Luftumlenkung am Rohrende durch die Verwendung einer gemeinsamen Bodenkappe mit integrierter Luftführung ersetzt

10 werden. Dadurch werden beim Herstellungsprozess insgesamt Arbeitsschritte eingespart, wodurch sich eine Kosteneinsparung ergibt. Weiterhin kann nunmehr der Elektrolyt am Umfang des Rohres bis zum Rohranfang hochgezogen werden.

15 Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung eines Ausführungsbeispiels anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

20 Figur 1 eine vereinfachte Darstellung eines Bündels von HPD-Zellen mit einzelnen Röhren mit verbesserter Luftführung und

Figur 2 einen Schnitt durch Figur 1 längs der Linie II/II.

25 Beide Figuren werden nachfolgend gemeinsam beschrieben.

In den Figuren 1 und 2 bedeuten 10 und 10' jeweils zwei parallele Rohre zur Luftführung, die im Prinzip gleich aufgebaut sind. Über das offene Ende 11 des ersten Rohres 10 wird

30 Luft eingebracht. Die Luft durchläuft das Rohr 10 und wird am unteren Ende umgeleitet und wird im parallelen, zweiten Rohr 10' zurückgeführt. Beim Stand der Technik wird von dort die Luft in den Nachverbrennungsraum geführt, wo sie mit dem ungenutzten Teil des Brenngases reagiert und dabei das dort
35 vorhandene, separate Lufteinleitungsrohr heizt.

In Figur 1 und Figur 2 ist das obere Ende des Rohres 10` durch einen Stopfen 12 verschlossen. Im oberen Drittel sind durchgehende Bohrungen 13 vorhanden, über die die Luft austreten kann. Bei den einzelnen Rohren 10` können die durchgehenden Bohrungen 13 in der Höhe versetzt angeordnet werden.

Die Durchmesser der seitlichen Bohrungen 13 in den Auslasskanälen können so dimensioniert werden, dass sie einerseits als definierte Drosselstellen fungieren. Damit lässt sich eine gute Gleichverteilung der Luft in einer HPD-Zelle erreichen. Andererseits können die Bohrungen 13 eine günstige Mischung der Luft mit dem verbliebenen Brenngas erzeugen, wobei eine für die Vorwärmung der Luft in den Eingangskanälen geeignete Temperaturverteilung entsteht.

Wie beim Stand der Technik bildet ein ganzes Bündel derartiger Rohranordnungen das Brennstoffzellenmodul. Im unteren Bereich der Rohre wird das Brenngas zwischen den keramischen Wänden geführt und diffundiert zur Grenzfläche Anode-Elektrolyt, an der die Oxidation der brennbaren Anteile stattfindet. Im oberen Bereich ist das Brenngas größtenteils oxidiert. Hier wird durch die Bohrungen 13 die ebenfalls teilgenutzte Luft zugeführt und reagiert mit dem bis dahin ungenutzten Brenngas.

Bei dem beschriebenen Brennstoffzellenmodul mit dem Bündel von Rohren 10, 10` kann die Gasumleitung durch ein gemeinsames Teil 15 erfolgen, das einen Abschluss für alle Rohre mit integrierter Umlenkung bildet. Dabei kann ein Kollektiv von Rohren eine einzige Baueinheit bilden. Wie in Figur 1 dargestellt, besteht eine solche Baueinheit aus acht Rohren. Es ist auch eine Baueinheit mit sechs oder vier Rohren möglich. Vorteilhaft ist dabei jeweils, dass die sintertechnische Herstellung des Grundkörpers vereinfacht wird und auch gegebenenfalls Material eingespart werden kann. Es können so problemspezifische Module für den Brennstoffzellen-Reaktor bereitgestellt werden.

Die Herstellung des vorstehenden Modules erfolgt folgendermaßen: Die Luftauslasskanäle der HPD-Rohre 10` werden stirnseitig am Auslass vor der Sinterung beispielsweise mit einer Paste aus Kathodenmaterial verschlossen. Dafür werden die
5 Rohre 10` mit den durchgehenden Bohrungen 13 für den Luftauslass versehen. Der Elektrolyt kann dabei vorteilhafterweise bis zum oberen Rohrbereich hochgezogen werden.

Das Bodenteil 15 des gesamten HPD-Moduls ist eine gemeinsame
10 Kappe für das gesamte Rohrbündel. Die gesamte Bodenkappe kann beispielsweise durch Pressen hergestellt werden. Dabei werden bei der Fertigung gleichermaßen Luftumlenkungen integriert. Das gesamte Bodenteil 15 wird anschließend mit den Kathodenrohren 10, 10` verklebt.

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Reaktor mit HPD(High-Power-Density)-Zellen mit einzelnen Rohren, die strömungs-
5 technisch hintereinander geschaltet sind, wobei Mittel zur Lufteinleitung in ein erstes Rohr und zur Luftausleitung aus einem zweiten Rohr vorhanden sind, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass als Mittel zur Luftausleitung ein Luftauslass (13) am Umfang des zweiten Rohres (10')
10 vorhanden ist.
2. Brennstoffzellenreaktor nach Anspruch 1, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass als Luftauslass eine
15 seitliche Bohrung (13) an jedem einzelnen Rohr (10') vorhanden ist.
3. Brennstoffzellenreaktor nach Anspruch 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass die Durchmesser der
20 seitlichen Bohrungen (13) in den Auslasskanälen so dimensioniert werden, dass sie eine definierte Drosselstelle bilden, die eine Gleichverteilung der Luft in einer HPD-Zelle realisieren.
4. Brennstoffzellen-Reaktor nach Anspruch 1, d a d u r c h
25 g e k e n n z e i c h n e t , dass am Ende der Rohre (10, 10') eine Luftumlenkung erfolgt.
5. Brennstoffzellen-Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
30 dass die Rohre (10, 10') endseitig von einer Bodenkappe abgeschlossen werden.
6. Brennstoffzellen-Reaktor nach Anspruch 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass die Bodenkappe (15) zur
35 Luftumlenkung ausgebildet ist.

7

7. Brennstoffzellen-Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Rohre (10') mit den Luftauslässen (13) ausgangsseitig gasdicht abgeschlossen sind.

5

8. Brennstoffzellen-Reaktor nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der ausgangsseitige Verschluss (12) der Rohre (10') aus Kathodenmaterial besteht.

10

9. Brennstoffzellen-Reaktor nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Elektrolyt am Umfang der Rohre (10') bis zum Rohranfang geschlossen ausgeführt ist.

15

10. Brennstoffzellen-Reaktor nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass ein Kollektiv von Rohren, beispielsweise acht Rohre, eine Baueinheit bildet.

