



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 503 963 B1** 2008-02-15

(12)

Patentschrift

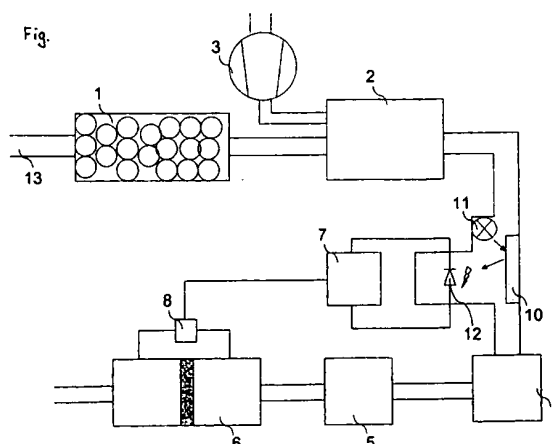
(21) Anmeldenummer: A 1932/2006 (51) Int. Cl.⁸: **H01M 8/06** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2006-11-22
(43) Veröffentlicht am: 2008-02-15

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4100253A1 DE 10040011A1
DE 10130776A1 US 2005/0106428A1
US 2006/0140852A1

(73) Patentanmelder:
VAILLANT AUSTRIA GMBH
A-1230 WIEN (AT)

(54) BRENNSTOFFZELLENANLAGE MIT REFORMER

(57) Brennstoffzellenanlage mit mindestens einer Brennstoffzelle (6) und einem ein- oder mehrstufigen Reformer (2, 5) zum Umwandeln von Erdgas in ein molekulares Wasserstoff führendes Prozessgas, wobei zwischen der einen oder der ersten Reformerstufe (2) und der mindestens einen Brennstoffzelle (6) ein Adsorbens (10), welches sich unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff verfärbt, und eine Vorrichtung (9) zum Erkennen der Verfärbung des Adsorbens (10), vorzugsweise eine Lichtquelle (11) und eine Photodiode (12), angeordnet sind.



AT 503 963 B1 2008-02-15

DVR 0078018

Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzellenanlage mit Reformier.

In Brennstoffzellen findet eine elektrochemische Reaktion statt. Hierbei reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf, wobei elektrische und thermische Nutzenergie entsteht.

5

Wasserstoff ist ein Sekundärenergieträger. Er kann in Reformern gewonnen werden. Hierbei reagieren Kohlenwasserstoffe C_nH_m in Anwesenheit von Katalysatoren mit Luftsauerstoff O_2 und / oder Wasserdampf H_2O zu Kohlendioxyd CO_2 und molekularem Wasserstoff H_2 .

- 10 Erdgas wird in öffentlichen Versorgungssystemen ein Odorierungsmittel zugesetzt, damit Leckagen am Auftreten des Geruchs des Odorierungsmittels erkannt werden können. Als Odorierungsmittel wird häufig Tetrahydrothiophen (THT, C_4H_8S) beigefügt. Weitere Odorierungsmittel sind Isopropylmercaptan, Tertiärbuthylmercaptan und Ethylmercaptan. Darüber hinaus enthält Erdgas als natürliche schwefelhaltige Begleitstoffe in geringen Konzentrationen Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffoxidsulfid, Schwefelkohlenstoff und Mercaptane.

15

Sowohl Brennstoffzellen, als auch Reformier enthalten Katalysatoren, welche durch Schwefelverbindungen irreversibel vergiftet werden.

- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Brennstoffzellenanlage sowie ein Verfahren zum Betreiben dieser Brennstoffzellenanlage zu schaffen, bei dem eine Schwefelvergiftung der Brennstoffzelle vermieden wird.

- Erfindungsgemäß wird dies gemäß den Merkmalen des unabhängigen Vorrichtungsanspruchs 1 dadurch erreicht, dass bei einer Brennstoffzellenanlage mit einer Brennstoffzelle und einem ein- oder mehrstufigen Reformier zwischen der einzigen oder ersten Reformierstufe und der Brennstoffzelle ein Adsorbens, welches sich unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff verfärbt, angeordnet ist. Gegenüber diesem Adsorbens befindet sich eine Vorrichtung zur Erkennung der Verfärbung des Adsorbens. Eine derartige Vorrichtung besteht vorzugsweise aus einer Lichtquelle und einer Photodiode.

25

30

Gemäß den Merkmalen des abhängigen Anspruchs 2 handelt es sich bei dem Adsorbens um Blei oder Silber.

- 35 Gemäß den Merkmalen des abhängigen Anspruchs 3 befindet sich zwischen dem Adsorbens und der Brennstoffzelle ein weiterer Schwefelfilter, so dass im Falle eines Schwefeldurchbruchs durch den ersten Schwefelfilter vermieden wird, dass der Schwefel zur Brennstoffzelle gelangt.

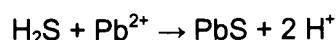
- 40 Gemäß den Merkmalen des abhängigen Verfahrensanspruchs 4 wird in dem Falle, in dem die Vorrichtung zur Erkennung der Verfärbung des Adsorbens eine Verfärbung erkennt, ein Warnhinweis ausgegeben und/oder die Brennstoffzellenanlage abgeschaltet. Hierdurch wird eine Beschädigung der Brennstoffzelle vermieden. Vorteilhafte Merkmale bezüglich der Erkennung des Schwefeldurchbruchs werden in Anspruch 5 beschrieben. Gemäß Anspruch 6 kann die Überwachung permanent im Betrieb oder zu bestimmten Zeitpunkten, z.B. alle 10 Betriebsminuten erfolgen.

45

- Die Erfindung wird nun anhand der Figur detailliert erläutert. Die Figur zeigt eine Brennstoffzellenanlage. Eine Erdgasleitung 13 führt zu einem ersten Schwefelfilter 1, in dem beispielsweise eine Adsorption, beispielsweise mittels Aktivkohle, an Molekularsieben oder anderen vergleichbaren Adsorptionsmitteln stattfindet. Dem Schwefelfilter 1 folgt ein Reformier 2. Dieser erhält neben gefiltertem Erdgas über ein Gebläse 3 Luft. In dem Reformier 2 wird das Erdgas, bei dem es sich um einen Kohlenwasserstoff (C_nH_m , z.B. Methan CH_4) handelt, mit Luftsauerstoff O_2 und / oder Wasser H_2O in Anwesenheit von Katalysatoren zu Kohlendioxyd CO_2 und molekularem Wasserstoff H_2 umgewandelt. Werden schwefelhaltige Verbindungen in den Reformier 2 einge-
50 leitet, so entsteht im Reformier 2 Schwefelwasserstoff (H_2S).

55

Schwefelwasserstoff bildet mit vielen Metallen Sulfide. Kommt weißliches Bleiazetat mit Schwefelwasserstoff in Berührung, so bildet sich bräunlich-schwarzes Bleisulfid



Alternativ zu Bleiazetat kann Silber verwendet werden. Silber reagiert mit Schwefelwasserstoff zu schwarzem Silbersulfid.

Gegenüber dem Adsorbens 10 sind eine Lichtquelle 11 sowie eine Photodiode 12 angeordnet. Die Lichtquelle 11, beispielsweise eine Leuchtdiode, sendet Licht aus, welches an dem Adsorbens 10 reflektiert wird und auf die Photodiode 12 fällt. Das auf die Photodiode 12 einfallende Licht führt zu einem Stromfluss durch die Photodiode 12. Die Photodiode 12 ist mit einer Auswerteelektronik 7 verbunden. Stromab der Vorrichtung 9 zum Erkennen der Verfärbung des Adsorbens 10 befindet sich ein zweiter Schwefelfilter 4, eine zweite Reformerstufe 5 sowie eine Brennstoffzelle 6, welche mit einem Inverter 8 verbunden ist. Der Inverter 8 ist ferner mit der Auswerteelektronik 7 verbunden.

Wird der gesamte Schwefel aus dem Erdgas im Schwefelfilter 1 herausgefiltert, so entsteht im Reformer 2 kein Schwefelwasserstoff. Dementsprechende verfärbt sich das Adsorbens 10 nicht. Licht von der Lichtquelle 11 wird an dem Adsorbens 11 reflektiert und trifft auf die Photodiode 12. Die Auswerteelektronik 7 registriert den Stromfluss durch die Photodiode 12.

Ist der Schwefelfilter 1 beladen und kann nicht mehr den gesamten Schwefel des Erdgases zurückhalten, so bildet sich im Reformer 2 Schwefelwasserstoff. Dieser gelangt zum Adsorbens, welcher sich verfärbt. Licht von der Lichtquelle 11 wird nur noch zum Teil oder gar nicht mehr an dem Adsorbens 10 reflektiert. Als Folge dessen nimmt der Strom, welcher durch die Photodiode 12 fließt, ab oder kommt gänzlich zum Erliegen. Dies wird von der Auswerteelektronik 7 realisiert, welche bei Unterschreitung eines absoluten oder relativen (aktueller Wert zu Maximalwert) Schwellwertes ein Signal an den Inverter 8 abgibt, damit dieser die Brennstoffzellenreaktion zurückfährt. Gleichzeitig wird der Fluss von frischem Erdgas durch den Schwefelfilter 1 und die anschließende Brennstoffzellenanlage vermieden, in dem ein nicht dargestelltes Absperrventil abgeregelt wird.

Patentansprüche:

1. Brennstoffzellenanlage mit mindestens einer Brennstoffzelle (6) und einem ein- oder mehrstufigen Reformer (2, 5) zum Umwandeln von Erdgas in ein molekularen Wasserstoff führendes Prozessgas, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwischen der einen oder der ersten Reformerstufe (2) und der mindestens einen Brennstoffzelle (6) ein Adsorbens (10), welches sich unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff verfärbt, und eine Vorrichtung (9) zum Erkennen der Verfärbung des Adsorbens (10), vorzugsweise eine Lichtquelle (11) und eine Photodiode (12), angeordnet sind.
2. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Adsorbens (10) Bleiazetat (Pb^{2+}) oder Silber (Ag) ist.
3. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwischen Adsorbens (10) und der mindestens einen Brennstoffzelle (6) ein Schwefelfilter (4) angeordnet ist.
4. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Vorrichtung (9) zum Erkennen der Verfärbung des Adsorbens (10) mit einer Auswerteelektronik (7) verbunden ist und beim Erkennen einer Verfärbung ein Warnhinweis ausgegeben und / oder die Brennstoffzellenanlage abgeschaltet

wird.

5. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Verfärbung des Adsorbens (10) mittels einer gegenüberliegenden Lichtquelle (11) und einer gegenüberliegenden Photodiode (12) gemessen wird und bei Unterschreitung eines vorgegebenen Ausgangssignals der Photodiode (12) oder bei Unterschreitung eines bestimmten Quotienten aus dem aktuellen Ausgangssignals der Photodiode (12) zum früher gemessenen maximalen Ausgangssignal der Photodiode (12) ein Warnhinweis ausgegeben und / oder die Brennstoffzellenanlage abgeschaltet wird.
6. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 4 oder 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Verfahren permanent oder zu bestimmten Zeitpunkten durchgeführt wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

