



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105594049 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201480053793.1

14/207,711 2014.03.13 US

(22)申请日 2014.09.29

14/207,712 2014.03.13 US

14/207,714 2014.03.13 US

(续)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105594049 A

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.29

(43)申请公布日 2016.05.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/058005 2014.09.29

(30)优先权数据

61/884,376 2013.09.30 US

61/884,545 2013.09.30 US

61/884,565 2013.09.30 US

61/884,586 2013.09.30 US

61/884,605 2013.09.30 US

61/884,635 2013.09.30 US

61/889,757 2013.10.11 US

14/207,691 2014.03.13 US

14/207,693 2014.03.13 US

14/207,696 2014.03.13 US

14/207,697 2014.03.13 US

14/207,698 2014.03.13 US

14/207,699 2014.03.13 US

14/207,700 2014.03.13 US

14/207,704 2014.03.13 US

14/207,705 2014.03.13 US

14/207,706 2014.03.13 US

14/207,708 2014.03.13 US

14/207,710 2014.03.13 US

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/048622 EN 2015.04.02

(73)专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 P·J·贝洛维茨

T·A·巴尔克霍尔兹

F·赫什科维茨

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张秋林 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01M 8/24(2016.01)

(续)

(56)对比文件

CN 101427408 A, 2009.05.06,

(续)

审查员 王敏

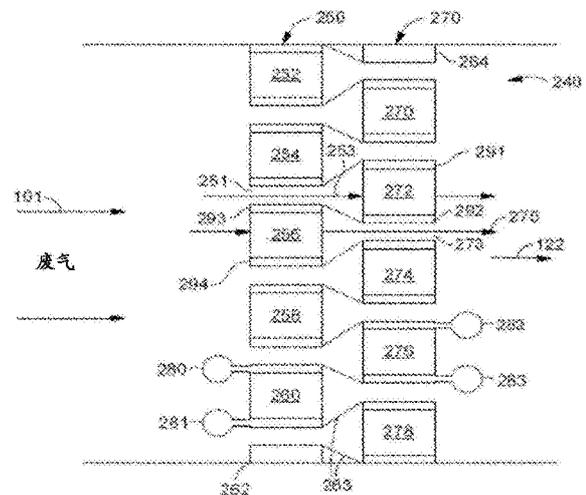
权利要求书2页 说明书29页 附图7页

(54)发明名称

在热回收蒸汽发生器中的燃料电池集成

(57)摘要

提供了将熔融碳酸盐燃料电池并入热回收蒸汽发生系统(HRSG)中以生产电力同时还将离开HRSG的烟道气中存在的CO₂的量减少或最小化的系统和方法。任选将熔融碳酸盐燃料电池的多层屏或壁插入HRSG中使得熔融碳酸盐燃料电池的屏实质上填充横截面积。通过使用HRSG的壁和熔融碳酸盐燃料电池的屏形成阴极输入歧管,与MCFC相关的管道或流道的总量可减少。



CN 105594049 B

[接上页]

(30) 优先权数据

14/207,721 2014.03.13 US
14/207,726 2014.03.13 US
14/207,728 2014.03.13 US
14/325,664 2014.07.08 US

(51) Int.Cl.

H01M 8/04(2016.01)
H01M 8/14(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101427408 A,2009.05.06,
CN 1054507 A,1991.09.11,
CN 201416471 Y,2010.03.03,
Stefano Campanari.CO2 capture from
combined cycles integrated with
integrated with molten carbonate fuel
cells.《International Journal of Geenhouse
Gas Control》.2009,

1. 使用包含阳极和阴极的集成熔融碳酸盐燃料电池生产电的热回收蒸汽发生器HRSG, 所述HRSG包括:

形成在接收气流的入口与排出至少一部分所接收气流的出口之间延伸的流路的外壳;
延伸至流路中的一个或多个换热器;和

位于该外壳内且包括多个具有阴极入口的熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏, 燃料电池屏在流路中定向使得熔融碳酸盐燃料电池的阴极入口接收实质上所有所接收气流, 多个熔融碳酸盐燃料电池还具有多个流体暴露于流路的阴极出口以将阴极排气排放至流路。

2. 权利要求1的HRSG, 其中燃料电池屏位于一个或多个换热器上游和/或管道燃烧器下游的流路中, 其中管道燃烧器位于HRSG内。

3. 权利要求2的HRSG, 其中阴极排气包含在向燃料电池屏下游的一个或多个换热器提供热的流路中的实质上所有气体, 且任选其中外壳的在燃料电池屏处的第一横截面积是第一横截面积下游的第二横截面积的至少两倍, 其中一个或多个换热器位于第一横截面积中。

4. 权利要求2的HRSG, 其中燃料电池屏位于一个或多个换热器的第一换热器下游和一个或多个换热器的第二换热器上游的流路中, 且任选其中阴极排气包含在向第二换热器提供热的流路中的实质上所有气体。

5. 权利要求4的HRSG, 其中外壳的在燃料电池屏处的第一横截面积是第一横截面积下游的第二横截面积的至少两倍, 其中第二换热器位于第一横截面积中。

6. 权利要求2的HRSG, 其中满足以下一项或多项: 确定燃料电池屏的尺寸以将阴极排气中CO₂浓度相对于所接收气流减少至少65%; 多个熔融碳酸盐燃料电池以大于1500mA/m²的电流密度运行; 燃料屏的层包括至少5个燃料电池堆; 燃料电池屏中的多个熔融碳酸盐燃料电池包括多层熔融碳酸盐燃料电池, 任选其中燃料电池屏中的多层熔融碳酸盐燃料电池流体设置以提供所接收气流的并行加工; 提供外壳的横截面积以产生对于所接收气流的至少4m/s的表面速度; 和提供外壳的在燃料电池屏处的横截面积以产生对于所接收气流4m/s或更小的表面速度。

7. 权利要求2的HRSG, 其中HRSG进一步包括含有第二多个熔融碳酸盐燃料电池的第二燃料电池屏。

8. 使用位于热回收蒸汽发生器内部的熔融碳酸盐燃料电池处理废气以减少CO₂的方法, 包括使用根据权利要求2-7中任一项的HRSG处理废气。

9. 根据权利要求1-7中任一项的热回收蒸汽发生器HRSG在使用位于HRSG内部的熔融碳酸盐燃料电池处理废气以减少CO₂的方法中的用途, 所述方法包括:

通过HRSG的入口接收含CO₂废气以形成所接收气流;

传送所接收气流通过包含多个熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏以产生包含比所接收气流少至少50体积%CO₂的阴极废气, 燃料电池屏位于HRSG内, 其中实质上所有所接收气流送入熔融碳酸盐燃料电池的阴极段; 将阴极废气送入第一换热器; 和

将阴极废气送入排气管中。

10. 权利要求9的用途, 其中所述方法进一步包括在将所接收气流送入燃料电池屏之前将所接收气流送入管道燃烧器中, 所接收气流任选以至少4m/s的表面速度送入管道燃烧器中。

11. 权利要求9或10的用途,其中:

所述方法进一步包括将所接收气流以4m/s或更小的表面速度送入燃料电池屏中;所述方法进一步包括将阴极废气以至少4m/s的表面速度送入第一换热器中;
通过HRSG的入口接收的含CO₂废气具有至少4m/s的表面速度;或者
其组合。

12. 权利要求11的用途,其中燃料电池屏包括第一层和第二层,且所述方法进一步包括将所接收气流分成至少第一气流部分和第二气流部分,将所述第一气流部分送至第一层,将所述第二气流部分送至第二层。

13. 权利要求12的用途,进一步包括在将所接收气流送入燃料电池屏中以前将所接收气流送至第二换热器中。

14. 权利要求9的用途,其中所述多个熔融碳酸盐燃料电池以大于1500mA/m²的电流密度运行和/或其中含CO₂废气包含来自燃机轮机的废气。

15. 权利要求9的用途,其中将所接收气流传送通过包含多个熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏,产生包含比所接收气流少至少60体积%CO₂的阴极废气。

16. 权利要求9的用途,其中阴极排气包含在向第一换热器提供热的流路中的实质上所有气体。

在热回收蒸汽发生器中的燃料电池集成

发明领域

[0001] 在各方面,本发明涉及使用熔融碳酸盐燃料电池产生电和从涡轮机排气流中除去CO₂。

[0002] 发明背景

[0003] 熔融碳酸盐燃料电池利用氢气和/或其他燃料产生电。可通过在燃料电池上游或燃料电池内的蒸汽重整器中重整甲烷或其它可重整燃料来提供氢气。可重整燃料可包括可以在升高的温度和/或压力下与蒸汽和/或氧反应产生含氢气的气态产物的烃质材料。另外或者,燃料可以在熔融碳酸盐燃料电池的阳极池中重整,可运行所述燃料电池以创造适合在阳极中重整燃料的条件。另外或者,可以在燃料电池的外部 and 内部进行重整。

[0004] Journal of Fuel Cell Science and Technology中的一篇文章(G.Manzolini等人,J.Fuel Cell Sci.and Tech.,第9卷,2012年2月)描述了一种将燃烧发电机与熔融碳酸盐燃料电池组合的发电系统。描述了燃料电池的各种布置和运行参数。来自燃烧发电机的燃烧输出部分地用作燃料电池阴极的输入。Manzolini文章中的模拟的一个目标是使用MCFC从发电机的废气中分离CO₂。Manzolini文章中描述的模拟确立了660°C的最大出口温度并指出入口温度必须足够更冷以虑及经过燃料电池的升温。基础模型实情形中MCFC燃料电池的电效率(即发电量/燃料输入)为50%。针对CO₂捕捉优化的试验模型情形中的电效率也是50%。

[0005] Desideri等人的文章(Intl.J.of Hydrogen Energy,Vol.37,2012)描述了使用燃料电池分离CO₂的发电系统的性能的建模方法。利用阳极排气再循环到阳极入口和阴极排气再循环到阴极入口来改进燃料电池的性能。模型参数描述了50.3%的MCFC电效率。

[0006] 在天然气结合循环发电厂中,来自燃气轮机的废气可传送到热回收蒸汽发生器(HRSG)。HRSG可包括用于接收来自涡轮机的废气的入口和在已经从废气中提取热能之后排出接收自涡轮机的废气的出口。在入口和出口之间是流路,其中设置有多个换热器。当废气从入口传至出口时,换热器从废气中提取热。不同类型的HRSG可包括不同类型和数量的换热器,换热器产生蒸汽用于蒸汽轮机或者用于工艺用热。例如,3-级HRSG可包括三个不同的换热器,每个换热器产生高、中或低压蒸汽。

[0007] 发明概述

[0008] 一方面,提供了使用包括阳极和阴极的集成熔融碳酸盐燃料电池的用于产生电的热回收蒸汽发生器(“HRSG”),HRSG包括:形成在接收气流的入口和排出至少一部分所接收气流的出口之间延伸的流路的外壳;延伸到流路中的一个或多个换热器;和位于外壳内且包含多个具有阴极入口的熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏,燃料电池屏在流路中定向使得熔融碳酸盐燃料电池的阴极入口接收实质上所有所接收气流,多个熔融碳酸盐燃料电池还具有多个流体暴露于流路的阴极出口以将阴极排气排放至流路。

[0009] 另一方面,提供了使用位于热回收蒸汽发生器(“HRSG”)内部的熔融碳酸盐燃料电池处理废气以减少CO₂的方法,该方法包括:通过HRSG的入口接收含CO₂废气如来自燃气轮机的排气以形成所接收气流,将所接收气流传送通过包含多个熔融碳酸盐燃料电池的燃料电

池屏以产生包含比所接收气流少至少大约50体积%CO₂的阴极排气,燃料电池屏位于HRSG内,其中实质上所有所接收气流传送至熔融碳酸盐燃料电池的阴极段;将阴极排气送至第一换热器;并将阴极排气送至排气管中。

[0010] 附图简述

[0011] 图1图示了集成至热回收蒸汽发生器中管道燃烧器与换热器之间的熔融碳酸盐燃料电池。

[0012] 图2图示了集成至热回收蒸汽发生器中第一换热器之前的熔融碳酸盐燃料电池。

[0013] 图3图示了集成至热回收蒸汽发生器中第一换热器之后的熔融碳酸盐燃料电池。

[0014] 图4图示了运行熔融碳酸盐燃料电池的一个实例。

[0015] 图5图示了包含集成至热回收蒸汽发生器中的熔融碳酸盐燃料电池堆的屏的透视图。

[0016] 图6图示了与屏内多个熔融碳酸盐燃料电池堆连接的阳极歧管的布置。

[0017] 图7图示了包含集成至热回收蒸汽发生器中的熔融碳酸盐燃料电池堆的屏的顶视图。

[0018] 图8图示了包含集成至热回收蒸汽发生器中的熔融碳酸盐燃料电池堆的多行屏的顶视图。

[0019] 实施方案详述

[0020] 综述

[0021] 在各方面,提供了用于将熔融碳酸盐燃料电池结合至热回收蒸汽发生系统(HRSG)中用于产生电力的同时还使离开HRSG的烟道气中存在的CO₂的量减少或最小化的系统和方法。将熔融碳酸盐燃料电池集成至HRSG系统可提供各种优点。一个潜在的优点可涉及通常可用于HRSG系统的外壳的体积。因为HRSG系统具有有限的横截面积,熔融碳酸盐燃料电池的(多层)屏或壁可插入HRSG中使得熔融碳酸盐燃料电池的屏实质上填充该横截面积。这可允许燃料电池屏与HRSG的壁结合以用作燃料电池的阴极入口的歧管,因为传送通过HRSG的气体被迫传送通过燃料电池阴极中的一个以继续流向HRSG的下游。通过使用HRSG壁和熔融碳酸盐燃料电池屏以形成阴极输入歧管,与MCFC相关的管道或流道的总量可减少。在一些方面,这类配置的优点可包括减少通常与MCFC装置相关的绝缘量。另外或或者,这类配置的优点可包括其它效率改进,例如与独立MCFC系统相比直接减少热损失。

[0022] 另一可能的优点是熔融碳酸盐燃料电池可加入处理来自涡轮机(或者热含CO₂料流的其它来源)的排气的工艺过程(process train)中同时使需要的额外设备足迹(equipment footprint)减少或最小化。

[0023] 仍另一个优点是将熔融碳酸盐燃料电池结合到HRSG系统中可以容许HRSG的输入料流在HRSG中输入料流的温度适用于燃料电池中的位置传送到熔融碳酸盐燃料电池的阴极中。又一优点是MCFC产生或消耗的热集成到HRSG中而不像独立系统可能要求的那样要求另外的或外部的热交换。

[0024] 仍另一个优点可以是结合熔融碳酸盐燃料电池使对传送通过HRSG系统的气流进行选择催化还原(SCR)的需求减少或最小化。在一些方面,熔融碳酸盐燃料电池可减少送至燃料电池阴极入口的气流中存在的NO_x化合物的含量。仍又其它优点还可潜在地取决于配置而实现。与用于减少NO_x的熔融碳酸盐燃料电池的运行相关的额外细节可以在例如美

国申请No.14/207,699中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0025] 因为从输入气流优势角度来看,燃料电池可有效地并行运行,传统熔融碳酸盐燃料电池设计可包括将多个燃料电池堆结合到外壳中,然后使用歧管分配燃料电池阴极入口的气流至各外壳。并行流配置可具有如下优点,即用于形成MCFC屏(如多层屏)的MCFC堆或模块名义上可以看到类似的输入气体条件(压力、温度、组成、流速),和/或可以产生类似的输出和性能参数。并行流配置可能不影响燃料电池电输出是如何结合的,因为电池(堆或阵列)电输出可以并行、串行或者并行和串行配置的组合设置。

[0026] 使用熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)加工大规模含CO₂料流如来自涡轮机的排气料流的一个挑战是提供足够数量的MCFC以有效地加工该体积的排气料流。大规模市售燃气轮机(通常100-400MW)的尺寸比目前可用的典型MCFC堆(或者堆阵列)(300kW至1.4MW)的尺寸大得多。用于加工燃气轮机的含CO₂出口的一对MCFC系统可要求非常大量的要求大量阀、互联件、管道和歧管的堆或阵列。例如,为了加工市售燃气轮机排气,可能需要复杂的歧管分配排气至大量燃料电池外壳。独立MCFC系统在发电厂中要求实质上另外的足迹。

[0027] 保存设备足迹的一个方式可以是将熔融碳酸盐燃料电池结合到热回收蒸汽发生器(HRSG)系统中。将MCFC结合到HRSG系统中可以容许HRSG系统的壁用作将HRSG中的气流传导通过(多层)MCFC屏的歧管。HRSG系统可通常用于各种设置中。HRSG系统容许通过使用气流如废气流或其它燃烧废气流生产额外的电力以产生蒸汽。然后该蒸汽可用于运行蒸汽轮机用于产生电力。

[0028] 加工来自燃气轮机的排气是HRSG系统的典型应用的一个实例。传统HRSG系统可在其中可配置有MCFC的HRSG(高温)区中具有大约6m/s(20ft/s)的典型表面风速。传统燃气轮机可产生每MW燃气轮机功率大约6m³/s的~600℃废气。基于这些典型值,HRSG的传统流动横截面可对应于每MW燃气轮机容量大约1m²的HRSG横截面。换言之,每m²HRSG横截面存在大约1MW燃气轮机功率。这种典型的面积/功率水平是优化HRSG设计中许多参数如压降和建设费用的结果,并且可能在给定应用中实质上改变,如大约0.5MW/m²至大约2.0MW/m²。

[0029] 熔融碳酸盐燃料电池还以优化制造和运行参数的方式确定尺寸,导致燃料电池堆的某个功率水平和对应于该功率水平的堆的阴极面的横截面积。使用燃气轮机和MCFC堆的典型性能参数、以在HRSG内空间填充的方式排列单层传统MCFC堆通常不导致传统HRSG设计内足够数量的MCFC堆以实现从烟道气中高水平(>80%)的CO₂回收。以高燃料利用率运行的典型市售MCFC具有大约0.05-0.10MW/m²阴极面面积的功率水平。对于作为在HRSG内的单层燃料电池屏配置MCFC,HRSG的横截面积大致与燃料电池的阴极面的横截面积相同。因此,考虑到“典型”HRSG,单层MCFC屏可产生每100MW燃气轮机功率5-10MW的燃料电池功率。更通常地,考虑到HRSG设计的范围,单层MCFC屏可产生每100MW燃气轮机功率2.5-20MW功率。然而,对于设计成使用燃烧甲烷的燃气轮机排气中80%CO₂的MCFC系统,需要每100MW燃气轮机大约25MW燃料电池,与可作为HRSG设计中单屏设置的2.5-20MW燃料电池相比。换言之,HRSG中设置的单层MCFC屏可使用燃气轮机排气中8%至64%的CO₂。这可限制使用MCFC和/或HRSG系统的传统设计可行的碳捕集量。

[0030] 在各方面,燃气轮机排气CO₂可通过改变MCFC和/或HRSG的设计和/或运行以较高的水平使用。这可容许产生CO₂浓度相对于所接收气流降低至少大约65%,例如至少大约70%,至少大约75%,或至少大约80%的阴极排气。在一些方面,燃料电池的可用阴极入口

表面积可通过容许燃料电池屏对应于多层屏而提高。在该类型方面,MCFC屏的初始层可具有容许一部分气流绕过一个或多个上游层同时仍约束HRSG内实质上所有气流传送通过MCFC阴极中的一个的间隙。在各方面,约束HRSG内实质上所有气流传送通过MCFC阴极中的一个可对应于至少大约98.0体积%的气体进入阴极入口,例如至少大约99.0体积%,或者至少大约99.5体积%。这容许较大的燃料电池横截面呈现在较小的横截面积内同时HRSG中的气流仍传送通过MCFC阴极中的仅一个(或者仅一系列)。

[0031] 在该讨论中,“燃料电池屏”定义为HRSG中燃料电池堆或模块的阵列,其中输送通过HRSG的废气(或其它气流)的流路导致气流通过仅单个燃料电池堆或模块。换言之,阻止从燃料电池屏中燃料电池堆或模块的阴极出口离开的气体实质上(或全部)再进入相同燃料电池屏的阴极入口。实质上阻止离开阴极的气体再进入对应于小于大约1.0体积%的气体再进入相同燃料电池屏的阴极入口,例如小于大约0.5体积%,小于大约0.1体积%,或者小于大约0.01体积%。燃料电池屏可结合容许多个层的流路,例如如图8中所示,但是其中所有层均彼此接近地布置而且不干扰屏层之间或之中的HRSG系统(例如换热元件或者水冷凝元件)。对于包含多个层的燃料电池屏,可组织燃料电池屏的各个层中的燃料电池和流路,从而使实质上HRSG中的所有气流传送通过多个层中一个中的燃料电池,以达到燃料电池屏下游的位置。

[0032] 在其他方面,可提供对于熔融碳酸盐燃料电池和/或HRSG系统的其它类型的改变。这可包括降低CO₂利用率至较低值;改变HRSG以具有相对于燃气轮机排气和相对于一个或多个换热器处的横截面积更大的横截面积;改变熔融碳酸盐燃料电池的功率密度,例如通过在比大约0.75或者大约0.80伏特的传统运行电压低的电压下运行燃料电池;改变燃料电池的形状或几何结构以相对于所接收气流降低燃料电池堆中阴极面的横截面积和/或适应通过阴极的较高流;或者其组合。

[0033] 在又其它方面,HRSG可包括多个燃料电池屏。在该方面,第一燃料电池屏可包括第一多个熔融碳酸盐燃料电池,该第一多个熔融碳酸盐燃料电池具有并行运行的阴极,该第一多个燃料电池任选在屏内以多层设置。然后来自第一燃料电池屏的阴极排气可传送至HRSG内的下游至第二燃料电池屏的阴极入口,第二燃料电池屏包含第二多个熔融碳酸盐燃料电池,第二多个熔融碳酸盐燃料电池具有并行运行的阴极。第二多个燃料电池可在第二燃料电池屏中以单层或者多层设置。

[0034] 将MCFC结合到HRSG中的配置的实例

[0035] 现在转到图1,显示了根据本发明一个方面,熔融碳酸盐燃料电池(如熔融碳酸盐燃料电池堆或阵列)集成到热回收蒸汽发生器100a中的实例。HRSG可使用来自涡轮机排气的热产生蒸汽,该蒸汽可用于在蒸汽轮机中产生电。HRSG 100a可包括入口102,来自涡轮机(未显示)的废气101通过入口102可进入HRSG 100a。HRSG 100a的内部可产生用于废气的流路。如本文所用,流路可开始于入口102,终止于出口120。各组件如换热器可放置在气体流路中以添加或除去来自废气的热或者改变涡轮机排气的化学。

[0036] 图1显示的HRSG是包括许多HRSG配置中找到的元件的配置,但是HRSG的其它配置可包括另外的元件,不同的元件,和/或较少的元件。除了传统HRSG元件,图1中显示的HRSG的实例还可包括(例如)熔融碳酸盐燃料电池,如图1中显示的燃料电池屏150。HRSG 100a可包括管道燃烧器104,燃料电池屏150,高压换热器106,选择性催化剂还原部分110,中间压

力换热器112, 低压换热器116, 和出口120。高压换热器106可产生高压蒸汽108。选择性催化剂还原部分110可从废气流中除去NO_x、CO和/或其它化合物。中间换热器112可产生中间压力蒸汽114。低压换热器116可产生低压蒸汽118。冷却的阴极废气122可通过出口120离开HRSG至大气中。因为实质上所有废气101传送通过图1所示配置中燃料电池屏的阴极段, 所以来自燃料电池屏之前的涡轮机的流可以描述为废气101并描述为燃料电池屏下游的阴极排气122。

[0037] 现在转到图2, 根据本发明一个方面阐述了HRSG 100b的可选组件布置。HRSG 100b可包括与参考HRSG 100a先前描述的那些类似的组件, 除了可删除管道燃烧器104。管道燃烧器104可能在一些、但不是全部实施中需要以在与并入或邻近管道燃烧器104的换热器中加热废气和/或过热蒸汽。可以确定管道燃烧器的尺寸以将废气加热至适于在熔融碳酸盐燃料电池中使用的温度, 考虑到通过在管道燃烧器104与燃料电池屏之间的其他组件(如果有的话)加入或除去热。

[0038] 现在转到图3, 根据本发明一个方面阐述了HRSG 100c的仍另一可选组件布置。HRSG 100c可包括与参考图1中HRSG 100a先前描述的类似的组件。然而, 在图3中所示的配置中, 燃料电池屏150可位于高压换热器106的下游而非上游。在一方面, 传送通过高压换热器106之后的废气温度可以大于大约500°C。可以结合高压换热器106确定管道燃烧器104的尺寸以确保离开高压换热器106的废气在用于熔融碳酸盐燃料电池的合适温度下。

[0039] 现在转到图5, 根据本发明一个方面提供了燃料电池屏150的透视图。燃料电池屏150可与HRSG 100集成。如上参考图1-3所示, 燃料电池屏150可在HRSG 100内不同的位置与不同的组件集成。燃料电池屏150可包括多个熔融碳酸盐燃料电池, 包括燃料电池202、204和206。燃料电池屏150可实质上占据由HRSG外壳的内部形成的流路的整个横截面积。取决于该方面, 实质上占据流路的整个横截面积可对应于占据流路横截面积的至少大约95%, 例如至少大约98%或至少大约99%。另外或或者, 实质上占据整个横截面积可基于传送通过阴极入口(即进入阴极)的气流部分相对于传送通过横截面积的总气流定义。对于该类定义, 实质上占据整个横截面积可对应于至少大约95%体积%传送通过横截面积的的气流传送通过阴极入口, 例如气流的至少大约98%或者至少大约99%体积%。燃料电池屏150可实质上垂直于废气流101设置。实质上所有废气流101可送入燃料电池屏150内熔融碳酸盐燃料电池的阴极部分。阴极废气122可实质上形成通过燃料电池屏150下游HRSG的全部流。

[0040] 一方面, 通向燃料电池屏的HRSG外壳的横截面积可膨胀。然后该横截面积可在燃料电池屏的下游减小。一方面, HRSG的横截面积可膨胀导致废气以相对于HRSG中的典型速度降低的速度送入燃料电池屏中。例如, 在横截面积膨胀之前, HRSG中所接收气流可具有至少大约4m/s, 例如至少大约5m/s或者至少大约6m/s的表面速度。在一些方面, 燃料电池屏之前HRSG的膨胀横截面积可容许碰撞在燃料电池屏上的气体的空速为大约5m/s或更低, 例如大约4m/s或更低, 大约3m/s或更低, 大约2m/s或更低, 或者大约1m/s。另外或或者, 碰撞在燃料电池屏上的气体的空速可以为至少大约0.25m/s, 例如至少大约0.5m/s, 至少大约1m/s, 至少大约2m/s, 或者至少大约3m/s, 或者至少大约4m/s。预期以上各个空速下限明确地与以上各个上限组合。因此, 该上限和下限预期的空速范围包括但不限于大约0.25m/s至大约5m/s, 大约0.5m/s至大约5m/s, 大约0.5m/s至大约4m/s, 大约0.5m/s至大约3m/s, 大约1m/s至大约4m/s, 大约1m/s至大约3m/s, 大约1m/s至大约5m/s, 大约2m/s至大约5m/s, 或者大约

2m/s至大约4m/s。在传送通过燃料电池屏之后,HRSG的横截面积可降低以导致阴极排气122以大于碰撞在阴极入口的气流空速的空速如至少大约4m/s,例如至少大约5m/s,至少大约5.5m/s,或者至少大约6m/s传送通过换热器。

[0041] 现在转到图6,根据本发明一个方面提供了燃料电池屏150内的燃料电池堆202、204和206的透视图。燃料电池堆可包括各自具有阳极段和阴极段的多个燃料电池。可见,阳极流和阴极流的方向可以不同。例如,燃料电池的阴极入口部分和阴极出口部分可暴露于HRSG内部的流路。在图6中所示的配置中,阳极燃料可以通过阳极入口歧管210提供至燃料电池堆206,阳极入口歧管210与HRSG内的主流路分开。来自燃料电池堆206的阳极排气可通过阳极排气歧管212接收。这阐述了阳极流可以实质上与阴极流垂直。

[0042] 阳极入口歧管214可以向燃料电池堆204的阳极提供燃料,相应的阳极排气可以通过阳极排气歧管216接收。阳极入口歧管218可以为燃料电池堆202提供燃料,相应的阳极排气可通过阳极排气歧管220接收。一方面,阳极入口歧管可供应燃料电池屏150内熔融碳酸盐燃料电池堆的多个行。类似的,阳极出口歧管可供应燃料电池屏150内的燃料电池堆的多个行。

[0043] 现在转向图7,根据本发明一个方面阐述了单层燃料电池屏225的顶视图。如屏150,屏225位于HRSG内。屏225阐述了与屏150一起使用的阳极歧管设置不同的歧管设置。图7阐述了包含通过六个阳极歧管(即230、231、232、233、234和235)分开的7列燃料电池(即240、241、242、243、244、245和246)的屏225,在末端列(230和235)与HRSG边界之间具有两个额外的阳极歧管(229和236)。位于列之间的阳极歧管(230、231、232、233、234和235)供应两个相邻列。例如,阳极歧管230可提供燃料至燃料电池列240和241的阳极入口。歧管229、231、233、235可适用于阳极入口,且歧管230、232、234和236可适用于阳极出口。

[0044] 如所述,燃料电池屏可包括一层或多层燃料电池和/或燃料电池堆。可见,燃料电池屏225可定向以接收整个废气流101。一方面,通过屏或绕过屏的旁路未提供在HRSG外壳内。

[0045] 现在转向图8,根据本发明一个方面提供了多层燃料电池屏240。多层屏240可包括并行加工废气的两层燃料电池。尽管未显示,另外或或者,可设置多层燃料电池屏用于连续加工废气。在连续加工情况下,来自上游层的阴极排气送入下游层中燃料电池的阴极入口。在另一配置选项中,多层燃料电池屏240可包括多层燃料电池,如2层或更多层或者3层或更多层。

[0046] 在图8所示配置中,上游层250包括五列熔融碳酸盐燃料电池和/或多个燃料电池堆。燃料电池列252、254、256、258和260可位于上游层250内。下游层270可包括熔融碳酸盐燃料电池列270、272、274、276和278。可以在层250中的列之间提供间隙以容许废气流入位于层270内的燃料电池的阴极部分。例如,间隙251可容许一部分废气253绕过上游层250并进入燃料电池列272的阴极。类似地,可以在下游层270中的燃料电池列之间提供间隙,以容许来自上游层的阴极排气绕过下游层。例如,间隙273可容许来自燃料电池列256的阴极排气绕过下游层270。

[0047] 阳极入口歧管和阳极出口歧管可提供在列内、列外或者列内和列外。燃料电池列256可以与阳极入口歧管293和阳极出口歧管294流体连接。另外或或者,外部阳极歧管280和281可与集成到燃料电池列260中的阳极入口和阳极出口歧管连接。外部阳极入口歧管

282和外部阳极排气歧管283可适用于燃料电池列276的集成阳极供应和排气歧管。

[0048] 支撑块262可以与挡板263结合运行以将废气导至燃料电池列278的阴极。可提供其它挡板和块(例如块264)以将废气导至下游层的阴极部分,并将阴极排气从上游层传至下游层。

[0049] 可选配置

[0050] 提高MCFC中捕集的气体-转向-废气CO₂的量可以基于MCFC其它方面的改变。这种可选配置可包括例如增加传送通过阴极的气流的流路的长度。

[0051] 另一额外配置不是对于燃气轮机的应用,而是对于其它CO₂源,如锅炉或熔炉。在这些方面,来自熔炉或锅炉的总排气流速可能实质上小于燃料电池消耗的CO₂,因为CO₂浓度可能实质上更高。与用其它CO₂源如水泥生产运行熔融碳酸盐燃料电池相关的其它细节可以在例如美国申请号14/207,728中找到,其相关内容通过引用并入本文。

[0052] 又一另外配置是仅包含燃料电池的配置。在该情形下,阴极入口空气不是来自于燃气轮机或锅炉或熔炉,而是接收来自阳极的空气和燃料的燃烧器。对于包含多个燃料电池堆的堆设置如多于5个堆的设置,例如多于10个堆或者多于20个堆,该应用中描述的设置可为所有堆提供用于在HRSG中有效分配所接收气流的更有效的歧管概念。更通常,任何方便数目的燃料堆可以并入多个燃料电池堆中,所述多个燃料电池堆可包括多达100个堆,多达500个堆,或者多达1000个堆或更多。

[0053] 定义

[0054] 合成气:在本说明书中,合成气被定义为H₂和CO的任何比率的混合物。任选地,H₂O和/或CO₂可存在于合成气中。任选地,惰性化合物(如氮)和残留可重整燃料化合物可存在于合成气中。如果H₂和CO以外的组分存在于合成气中,合成气中H₂和CO的总体积百分比可以为合成气总体积的至少25体积%,如至少40体积%,至少50体积%,或至少60体积%。另外或或者,合成气中H₂和CO的总体积百分比可以为100体积%或更低,如95体积%或更低或90体积%或更低。

[0055] 可重整燃料:可重整燃料被定义为含有可重整生成H₂的碳-氢键的燃料。烃是可重整燃料的实例,其它烃质化合物,如醇也是。尽管CO和H₂O可参与水煤气变换反应以形成氢气,CO不被视为这一定义下的可重整燃料。

[0056] 可重整氢含量:燃料的可重整氢含量被定义为可由燃料通过重整该燃料然后驱使水煤气变换反应完全以使H₂生成最大化而形成的H₂分子数。要指出,H₂按定义具有1的可重整氢含量,尽管H₂本身不被定义为本文中的可重整燃料。类似地,CO具有1的可重整氢含量。尽管CO严格来讲不是可重整的,但驱使水煤气变换反应完全会导致CO交换成H₂。作为可重整燃料的可重整氢含量的实例,甲烷的可重整氢含量为4个H₂分子,而乙烷的可重整氢含量为7个H₂分子。更概括地,如果燃料的组成为C_xH_yO_z,则该燃料在100%重整和水煤气变换下的可重整氢含量为n(H₂最大重整) = 2x+y/2-z。基于这一定义,电池内的燃料利用率可随之表示为n(H₂ox)/n(H₂最大重整)。当然,可基于各组分的可重整氢含量确定组分混合物的可重整氢含量。也可以以类似方式计算含有其它杂原子,如氧、硫或氮的化合物的可重整氢含量。

[0057] 氧化反应:在这一论述中,燃料电池的阳极内的氧化反应被定义为是相当于通过与CO₃²⁻反应而将H₂氧化以形成H₂O和CO₂的反应。要指出,在阳极中的氧化反应的这一定义中

不包括阳极内的重整反应,在重整反应中含碳-氢键的化合物被转化成 H_2 和 CO 或 CO_2 。水煤气变换反应类似地在氧化反应的这一定义之外。进一步指出,提到燃烧反应被定义是提到 H_2 或含碳-氢键的化合物在非电化学燃烧器,如燃烧供能发电机的燃烧区中与 O_2 反应形成 H_2O 和碳氧化物的反应。

[0058] 本发明的方面可调节阳极燃料参数以实现燃料电池的所需运行范围。阳极燃料参数可以直接地和/或与其它燃料电池工艺相关地,以一种或多种比率的形式表征。例如,可以控制阳极燃料参数以实现一种或多种比率,包括燃料利用率、燃料电池热值利用率、燃料过剩率、可重整燃料过剩率、可重整氢含量燃料比及其组合。

[0059] 燃料利用率:燃料利用率是用于表征阳极运行的一个选项,其基于相对于输入料流的可重整氢含量的氧化的燃料量可用于确定燃料电池的燃料利用率。在这一论述中,“燃料利用率”被定义为是为发电而在阳极中氧化的氢量(如上所述)与阳极输入(包括任何相关重整段)的可重整氢含量的比率。可重整氢含量已在上文定义为可由燃料通过重整该燃料然后驱使水煤气变换反应完全以使 H_2 生成最大化而形成的 H_2 分子数。例如,引入阳极并暴露在蒸汽重整条件下的各甲烷导致在最大产量下生成 $4H_2$ 分子当量。(取决于重整和/或阳极条件,重整产物可相当于非水煤气变换产物,其中一个或多个 H_2 分子取而代之以 CO 分子的形式存在)。因此,甲烷被定义为具有4个 H_2 分子的可重整氢含量。作为另一实例,在这一定义下乙烷具有7个 H_2 分子的可重整氢含量。

[0060] 阳极中的燃料利用率也可以通过基于由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低位发热值与送往阳极和/或与阳极相关的重整段的所有燃料的低位发热值的比率定义热值利用率来表征。可以使用进入和离开燃料电池阳极的燃料组分的流速和低位发热值(LHV)计算本文所用的“燃料电池热值利用率”。因此,燃料电池热值利用率可作为 $(LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})) / LHV(\text{anode_in})$ 计算,其中 $LHV(\text{anode_in})$ 和 $LHV(\text{anode_out})$ 分别是指阳极入口和出口料流或流中燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或 CO)的LHV。在这一定义中,可作为输入和/或输出料流中各燃料组分的数值总和计算料流或流的LHV。各燃料组分在该总和中的份额可相当于燃料组分的流速(例如摩尔/小时)乘以燃料组分的LHV(例如焦耳/摩尔)。

[0061] 低位发热值:低位发热值被定义为燃料组分燃烧成气相完全氧化产物(即气相 CO_2 和 H_2O 产物)的焓。例如,阳极输入料流中存在的任何 CO_2 不构成阳极输入的燃料含量,因为 CO_2 已完全氧化。对于这一定义,由于阳极燃料电池反应而在阳极中发生的氧化量被定义为作为如上定义的阳极中的电化学反应的一部分的阳极中的 H_2 氧化。

[0062] 要指出,对于阳极输入流中的唯一燃料是 H_2 的特殊情况,在阳极中可发生的涉及燃料组分的唯一反应是 H_2 转化成 H_2O 。在这种特殊情况中,燃料利用率简化成 $(H_2\text{-速率-入} - H_2\text{-速率-出}) / H_2\text{-速率-入}$ 。在这种情况下, H_2 是唯一的燃料组分,因此 H_2 LHV会从该方程中消去。在更常见的情况下,阳极进料可能含有例如各种量的 CH_4 、 H_2 和 CO 。由于这些物类通常可以不同量存在于阳极出口中,可能需要如上所述求和以测定燃料利用率。

[0063] 作为对燃料利用率的替代或补充,可以表征燃料电池中的其它反应物的利用率。例如,另外或或者,可以就“ CO_2 利用率”和/或“氧化剂”利用率表征燃料电池的运行。可以以类似方式规定 CO_2 利用率和/或氧化剂利用率的值。

[0064] 燃料过剩率:表征熔融碳酸盐燃料电池中的反应的另一方式是通过基于送往阳极

和/或与阳极相关的重整段的所有燃料的低位发热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低位发热值的比率来定义利用率。这种量被称作燃料过剩率。因此,燃料过剩率可作为 $(LHV(\text{anode_in}) / (LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})))$ 计算,其中 $LHV(\text{anode_in})$ 和 $LHV(\text{anode_out})$ 分别是指阳极入口和出口料流或流中燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或 CO) 的 LHV 。在本发明的各种方面中,可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有至少大约 1.0,如至少大约 1.5,至少大约 2.0,至少大约 2.5,至少大约 3.0,或至少大约 4.0 的燃料过剩率。另外或或者,燃料过剩率可以为大约 25.0 或更低。

[0065] 要指出,并非阳极输入料流中的所有可重整燃料都可被重整。优选地,进入阳极(和/或进入相关重整段)的输入料流中至少大约 90% 的可重整燃料在离开阳极之前可重整,如至少大约 95% 或至少大约 98%。在另一些方面中,可重整燃料的重整量可以为大约 75% 至大约 90%,如至少大约 80%。

[0066] 对燃料过剩率的上述定义提供了相对于在燃料电池阳极中发电所消耗的燃料量表征在阳极和/或与燃料电池相关的重整段内发生的重整的量的一种方法。

[0067] 任选地,可以改变燃料过剩率以虑及燃料从阳极输出再循环到阳极输入的情况。当燃料(如 H_2 、 CO 和/或未重整或部分重整的烃)从阳极输出再循环到阳极输入时,这样的再循环燃料组分不代表可用于其它用途的过剩量的可重整或重整的燃料。相反,这样的再循环燃料组分仅指示降低燃料利用率的需求。

[0068] 可重整燃料过剩率:计算可重整燃料过剩率是虑及这样的再循环燃料组分的一个选项,其缩窄了过剩燃料的定义,以在阳极输入料流中仅包括可重整燃料的 LHV 。本文所用的“可重整燃料过剩率”被定义为送往阳极和/或与阳极相关的重整段的可重整燃料的低位发热值与由于燃料电池阳极反应而在阳极中氧化的氢气的低位发热值的相对值。在可重整燃料过剩率的定义下,不包括阳极进料中的任何 H_2 或 CO 的 LHV 。可重整燃料的这种 LHV 仍可通过表征进入燃料电池阳极的实际组合物测量,因此不需要区分再循环组分和新鲜组分。尽管一些未重整或部分重整燃料也可再循环,但在大多数方面中再循环到阳极的大部分燃料可相当于重整产物,如 H_2 或 CO 。以数学方式表达,可重整燃料过剩率 $(R_{RF}) = LHV_{RF} / LHV_{OH}$,其中 LHV_{RF} 是可重整燃料的低位发热值 (LHV) 且 LHV_{OH} 是在阳极中氧化的氢气的低位发热值 (LHV)。可通过从阳极入口料流的 LHV 中减去阳极出口料流的 LHV (例如, $LHV(\text{anode_in}) - LHV(\text{anode_out})$) 来计算在阳极中氧化的氢气的 LHV 。在本发明的各种方面中,可以运行熔融碳酸盐燃料电池以具有至少大约 0.25,如至少大约 0.5,至少大约 1.0,至少大约 1.5,至少大约 2.0,至少大约 2.5,至少大约 3.0,或至少大约 4.0 的可重整燃料过剩率。另外或或者,可重整燃料过剩率可以为大约 25.0 或更低。要指出,基于相对于阳极中的氧化量的送往阳极的可重整燃料量的这一较窄定义可区分具有低燃料利用率的两种类型的燃料电池运行方法。一些燃料电池通过将相当一部分的阳极输出物再循环回阳极输入而实现低燃料利用率。这种再循环能使阳极输入中的任何氢气再用作阳极的输入。这可降低重整量,因为即使在单程经过燃料电池时的燃料利用率低,至少一部分未用的燃料也再循环用于稍后的流程。因此,具有多种多样的燃料利用值的燃料电池可具有相同的送往阳极重整段的可重整燃料与在阳极反应中氧化的氢气的比率。为了改变送往阳极重整段的可重整燃料与阳极中的氧化量的比率,需要识别具有原有含量的不可重整燃料的阳极进料,或需要取出阳极输出中的未用燃料以用于其它用途,或两者。与在燃料利用率和 CO_2 利用率的各组合下熔融碳

酸盐燃料电池的运行相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,691中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0069] 可重整氢过剩率:用于表征燃料电池运行的另一选项基于“可重整氢过剩率”。上文定义的可重整燃料过剩率是基于可重整燃料组分的低位发热值定义的。可重整氢过剩率被定义为送往阳极和/或与阳极相关的重整段的可重整燃料的可重整氢含量与由于燃料电池阳极反应而在阳极中反应的氢的比率。因此,“可重整氢过剩率”可作为 $(RFC(\text{reformable_anode_in}) / (RFC(\text{reformable_anode_in}) - RFC(\text{anode_out})))$ 计算,其中 $RFC(\text{reformable_anode_in})$ 是指阳极入口料流或流中的可重整燃料的可重整氢含量,而 $RFC(\text{anode_out})$ 是指阳极入口和出口料流或流中的燃料组分(如 H_2 、 CH_4 和/或 CO)的可重整氢含量。 RFC 可以以摩尔/秒、摩尔/小时或类似单位表示。在送往阳极重整段的可重整燃料与阳极中的氧化量的大比率下运行燃料电池的方法的一个实例可以是进行过量重整以平衡燃料电池中的热发生和消耗的方法。将可重整燃料重整形成 H_2 和 CO 是一个吸热过程。可通过燃料电池中的电流生成对抗这种吸热反应,所述电流生成也可产生过量热,其(大致)对应于由阳极氧化反应和碳酸盐形成反应生成的热量和以电流形式离开燃料电池的能量之差。阳极氧化反应/碳酸盐形成反应中涉及的每摩尔氢的过量热可大于通过重整生成1摩尔氢而吸收的热。因此,在传统条件下运行的燃料电池可表现出从入口到出口的升温。代替这种类型的传统运行,可以提高在与阳极相关的重整段中重整的燃料量。例如,可以重整额外的燃料以便可通过重整中消耗的热(大致)平衡放热燃料电池反应生成的热,或重整消耗的热甚至可超过燃料氧化生成的过量热,以致跨过燃料电池的温度下降。这可导致与电力生成所需的量相比氢显著过量。作为一个实例,送入燃料电池的阳极入口或相关重整段的进料可以基本由可重整燃料,如基本纯的甲烷进料构成。在使用这种燃料发电的传统运行过程中,可以以大约75%的燃料利用率运行熔融碳酸盐燃料电池。这意味着送往阳极的燃料含量的大约75%(或3/4)用于形成氢气,其随后在阳极中与碳酸根离子反应形成 H_2O 和 CO_2 。在传统运行中,剩余大约25%的燃料含量可以在燃料电池内重整成 H_2 (或可以对于燃料中的任何 CO 或 H_2 而言未反应地穿过燃料电池),然后在燃料电池外燃烧以形成 H_2O 和 CO_2 以向燃料电池的阴极入口供热。可重整氢过剩率在这种情形下可以为 $4 / (4 - 1) = 4 / 3$ 。与在本文所述各重整过剩率下熔融碳酸盐燃料电池的运行相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,696中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0070] 电效率:本文所用的术语“电效率”(“EE”)被定义为由燃料电池产生的电动力学除以燃料电池的燃料输入的低位发热值(“LHV”)率。燃料电池的燃料输入包括送往阳极的燃料以及用于保持燃料电池的温度的任何燃料,如送往与燃料电池相关的燃烧器的燃料。在本说明书中,由该燃料产生的动力可以以LHV(e1)燃料率(fuel rate)描述。

[0071] 电动力学:本文所用的术语“电动力学”或LHV(e1)是通过燃料电池中连接阴极与阳极的电路和碳酸根离子经燃料电池电解质的转移而生成的动力。电动力学不包括燃料电池上游或下游的设备产生或消耗的动力。例如,由燃料电池排气料流中的热产生的电不被视为电动力学的一部分。类似地,由燃料电池上游的燃气轮机或其它设备生成的动力不是生成的电动力学的一部分。“电动力学”不考虑燃料电池运行过程中消耗的电力或由直流电转化成交流电引起的任何损失。换言之,不从燃料电池产生的直流电力中减去用于供给燃料电池运行或以其它方式运行燃料电池的电力。本文所用的功率密度是电流

密度乘以电压。本文所用的总燃料电池功率是功率密度乘以燃料电池面积。

[0072] 燃料输入：本文所用的术语“阳极燃料输入”，被称作LHV (anode_in)，是阳极入口料流内的燃料量。术语“燃料输入”，被称作LHV (in)，是送往燃料电池的燃料总量，包括阳极入口料流内的燃料量和用于保持燃料电池的温度的燃料量。基于本文提供的可重整燃料的定义，该燃料可包括可重整和不可重整的燃料。燃料输入不同于燃料利用率。

[0073] 总燃料电池效率：本文所用的术语“总燃料电池效率” (“TFCE”) 被定义为：由燃料电池生成的电化学动力加上由燃料电池生成的合成气的LHV的速率 (rate of LHV)，除以阳极的燃料输入的LHV的速率。换言之， $TFCE = (LHV(e1) + LHV(sg_net)) / LHV(anode_in)$ ，其中LHV (anode_in) 是指送往阳极的燃料组分 (如H₂、CH₄和/或CO) 的LHV的速率，且LHV (sg_net) 是指在阳极中产生合成气 (H₂、CO) 的速率，其是阳极的合成气输入与阳极的合成气输出之差。LHV (e1) 描述燃料电池的电化学动力生成。总燃料电池效率不包括在由该燃料电池生成的用于该燃料电池外的有益利用的热。在运行中，由燃料电池生成的热可能被下游设备有益利用。例如，该热可用于生成额外的电力或用于加热水。当在本申请中使用该术语时，在燃料电池外实施的这些用途不是总燃料电池效率的一部分。总燃料电池效率仅针对燃料电池运行，并且不包括燃料电池上游或下游的动力生成或消耗。与在提高的总燃料电池效率值下熔融碳酸盐燃料电池的运行相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,698中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0074] 化学效率：本文所用的术语“化学效率”被定义为燃料电池的阳极排气中的H₂和CO的低位发热值或LHV (sg_out) 除以燃料输入或LHV (in)。

[0075] 电效率和总系统效率都不考虑上游或下游工艺的效率。例如，可以有利地使用涡轮机排气作为燃料电池阴极的CO₂源。在这种布置中，涡轮机的效率不被视为电效率或总燃料电池效率计算的一部分。类似地，来自燃料电池的输出物可作为输入物再循环到燃料电池。当以单程模式计算电效率或总燃料电池效率时不考虑再循环回路。

[0076] 生成的合成气：本文所用的术语“生成的合成气”是阳极的合成气输入与阳极的合成气输出之差。合成气可以至少部分用作阳极的输入或燃料。例如，系统可包括阳极再循环回路，其将来自阳极排气的合成气送回阳极入口，在此对其补充天然气或其它合适的燃料。生成的合成气 $LHV(sg_net) = (LHV(sg_out) - LHV(sg_in))$ ，其中LHV (sg_in) 和LHV (sg_out) 分别是指阳极入口中的合成气和阳极出口料流或流中的合成气的LHV。要指出，通过阳极内的重整反应生成的至少一部分合成气通常可以在阳极中用于发电。用于发电的氢气不包括在“生成的合成气”的定义中，因为其不离开阳极。本文所用的术语“合成气比率”是生成的净合成气的LHV除以阳极的燃料输入的LHV或 $LHV(sg_net) / LHV(anode_in)$ 。可以使用合成气和燃料的摩尔流速代替LHV以表示摩尔基合成气比率和摩尔基的生成的合成气。与具有提高的合成气产量的熔融碳酸盐燃料电池的运行相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,706中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0077] 汽碳比 (S/C)：本文所用的汽碳比 (S/C) 是料流中的蒸汽与料流中的可重整碳的摩尔比。CO和CO₂形式的碳不计为这一定义中的可重整碳。可以在该系统中的不同点测量和/或控制汽碳比。例如，可以控制阳极入口料流的组成以实现适合阳极中的重整的S/C。S/C可以作为H₂O的摩尔流速除以 (燃料的摩尔流速乘以燃料中的碳原子数 (例如甲烷为1) 的乘积) 给出。因此， $S/C = f_{H2O} / (f_{CH4X\#C})$ ，其中f_{H2O}是水的摩尔流速，其中f_{CH4}是甲烷 (或其它燃

料)的摩尔流速且#C是燃料中的碳数。

[0078] 燃料电池和燃料电池部件:在这一论述中,燃料电池可相当于单电池,其中阳极和阴极被电解质隔开。阳极和阴极可接收输入气流以促进各自的阳极和阴极反应,以将电荷传输过电解质和生成电。燃料电池堆可代表集成单元中的多个电池。尽管燃料电池堆可包括多个燃料电池,但燃料电池通常可并联并可(大致)表现得像它们集体代表尺寸更大的单燃料电池。当向燃料电池堆的阳极或阴极输送输入流时,该燃料堆可包括用于在该堆中的各电池之间分配输入流的流动通道和用于合并来自各电池的输出流的流动通道。在这一论述中,燃料电池阵列可用于表示串联、并联或以任何其它方便的方式(例如串联和并联的组合)布置的多个燃料电池(如多个燃料电池堆)。燃料电池阵列可包括燃料电池和/或燃料电池堆的一个或多个段,其中来自第一段的阳极/阴极输出可充当第二段的阳极/阴极输入。要指出,燃料电池阵列中的阳极不必以与该阵列中的阴极相同的方式连接。为方便起见,燃料电池阵列的第一阳极段的输入可以被称作该阵列的阳极输入,且燃料电池阵列的第一阴极段的输入可以被称作该阵列的阴极输入。类似地,最终阳极/阴极段的输出可以被称作该阵列的阳极/阴极输出。

[0079] 应该理解的是,在本文中提提到使用燃料电池通常是指由多个单燃料电池构成的“燃料电池堆”,更通常是指使用流体连通的一个或多个燃料电池堆。通常可以将单独的燃料电池元件(板)一起以矩形阵列“堆叠”,被称作“燃料电池堆”。这种燃料电池堆通常可获取进料流并将反应物分配在所有单独的燃料电池元件之间,然后可从各元件收集产物。当被视为一个单元时,燃料电池堆在运行中可以被当作整体,尽管由许多(通常数十或数百)单独燃料电池元件构成。这些单独燃料电池元件通常可具有类似电压(因为反应物和产物浓度类似),当这些元件电串联时,总电输出可来自所有电池元件中的所有电流的总和。电池堆也可以串联布置以产生高电压。并联布置可提升电流。如果可提供足够大体积的燃料电池堆以加工给定排气料流,本文描述的系统和方法可以与单个熔融碳酸盐燃料电池堆一起使用。在本发明的另一些方面中,由于多种原因可能合意或需要的是多个燃料电池堆。

[0080] 对本发明而言,除非另行规定,术语“燃料电池”应被理解为也是指和/或被定义为包括涉及具有单输入和输出的由一个或多个单独燃料电池元件的组合构成的燃料电池堆,因为这是燃料电池在实践中的通常使用方式。类似地,除非另行规定,术语燃料电池(复数)应被理解为也是指和/或被定义为包括多个独立的燃料电池堆。换言之,除非特别说明,本文内的所有提及可互换地是指燃料电池堆作为“燃料电池”运行。例如,商业规模的燃烧发电机生成的排气体积可能太大以致无法通过常规尺寸的燃料电池(即单电池堆)加工。为了加工整个排气,可以并联布置多个燃料电池(即两个或更多个独立的燃料电池或燃料电池堆),以使各燃料电池可加工(大致)相等部分的燃烧排气。尽管可以使用多个燃料电池,但考虑到其(大致)相等部分的燃烧排气,各燃料电池通常可以大致类似的方式运行。

[0081] “内部重整”和“外部重整”:燃料电池或燃料电池堆可包括一个或多个内部重整段。本文所用的术语“内部重整”是指在燃料电池、燃料电池堆的主体内或以其它方式在燃料电池组件内发生的燃料重整。通常与燃料电池联合使用的外部重整在位于燃料电池堆外的独立设备件中进行。换言之,外部重整器的主体不与燃料电池或燃料电池堆的主体直接物理接触。在典型的布置中,可以将来自外部重整器的输出送入燃料电池的阳极入口。除非特别另行说明,本申请内描述的重整是内部重整。

[0082] 内部重整可以在燃料电池阳极内进行。另外或或者,内部重整可以在集成在燃料电池组件内的内部重整元件内进行。集成的重整元件可位于燃料电池堆内的燃料电池元件之间。换言之,电池堆中的板之一可以是重整段而非燃料电池元件。一方面,燃料电池堆内的流动布置将燃料导向内部重整元件,然后导入燃料电池的阳极部分。因此,从流动角度看,内部重整元件和燃料电池元件可串联布置在燃料电池堆内。本文所用的术语“阳极重整”是在阳极内发生的燃料重整。本文所用的术语“内部重整”是在集成的重整元件内而非在阳极段中发生的重整。

[0083] 在一些方面中,在燃料电池组件内的重整段可以被认为与燃料电池组件中的阳极相关。在另一些方面中,对于可与阳极相关(如与多个阳极相关)的燃料电池堆中的重整段,可提供将来自重整段的输出流送入至少一个阳极的流动路径。这可相当于具有燃料电池板初始段,该段不与电解质接触而是仅充当重整催化剂。相关重整段的另一选项可以是具有单独的集成重整段作为燃料电池堆中的元件之一,其中将来自集成重整段的输出送回燃料电池堆中的一个或多个燃料电池的输入侧。

[0084] 从热集成角度看,燃料电池堆中的特征高度可以是单独燃料电池堆元件的高度。要指出,独立的重整段或独立的吸热反应段在该堆中可具有与燃料电池不同的高度。在这种情况下,可以使用燃料电池元件的高度作为特征高度。在一些方面中,集成的吸热反应段可以被定义为与一个或多个燃料电池热集成的段,以使该集成的吸热反应段可利用来自燃料电池的热作为重整的热源。这种集成的吸热反应段可以被定义为与向该集成段供热的任何燃料电池相距小于一个堆元件高度的5倍处。例如,集成的吸热反应段(如重整段)可以与热集成的任何燃料电池相距小于一个堆元件高度的5倍,如小于一个堆元件高度的3倍处。在这一论述中,代表燃料电池元件的相邻堆元件的集成重整段或集成吸热反应段可以被定义为与相邻燃料电池元件相距大约一个堆元件高度或更少。

[0085] 在一些方面中,与燃料电池元件热集成的独立重整段也可相当于与燃料电池元件相关的重整段。在这样的方面中,集成的燃料电池元件可以向相关重整段提供至少一部分热,且相关重整段可以将至少一部分重整段输出作为燃料料流供往集成的燃料电池。在另一些方面中,独立重整段可以与燃料电池集成以传热,但不与燃料电池相关。在这种类型的情况中,该独立重整段可以从燃料电池接收热,但不将重整段的输出用作燃料电池的输入。相反,可将这种重整段的输出用于另一用途,如将该输出直接添加到阳极排气料流中或形成来自燃料电池组件的单独输出流。

[0086] 更通常,可使用燃料电池堆中的单独堆元件进行可利用集成的燃料电池堆元件提供的废热的任何方便类型的吸热反应。代替适用于对烃燃料料流进行重整反应的板,单独堆元件可具有适用于催化另一类型的吸热反应的板。可使用在燃料电池堆中的歧管或入口歧管的其它布置向各堆元件提供适当的输入流。类似的歧管或出口歧管的其它布置也可用于从各堆元件中取出输出流。任选地,可以从燃料电池堆中取出来自堆中的吸热反应段的输出流而不使该输出流经过燃料电池阳极。在这样的任选方面中,放热反应的产物因此在不经过燃料电池阳极的情况下离开燃料电池堆。可以在燃料电池堆中的堆元件中进行的其它类型的吸热反应的实例包括乙醇脱水形成乙烯,和乙烷裂化。

[0087] 再循环:如本文定义,一部分燃料电池输出(如阳极排气或从阳极排气中分离或取出的料流)再循环到燃料电池入口,这可相当于直接或间接再循环料流。料流直接再循环到

燃料电池入口被定义为不经过中间过程的料流再循环,而间接再循环涉及使料流经过一个或多个中间过程后的再循环。例如,如果阳极排气在再循环之前经过CO₂分离段,这被视为阳极排气的间接再循环。如果将阳极排气的一部分,如从阳极排气中取出的H₂料流送入用于将煤转化成适合引入燃料电池的燃料的气化器,这也被视为间接再循环。

[0088] 阳极输入和输出

[0089] 在本发明的各种方面中,可以向MCFC阵列供入在阳极入口接收的燃料,其包含例如氢气和烃,如甲烷(或者,可能含有不同于C和H的杂原子的烃质或类烃化合物)。送入阳极的大部分甲烷(或其它烃质或类烃化合物)通常可以是新鲜甲烷。在本说明书中,新鲜燃料,如新鲜甲烷是指不是从另一燃料电池工艺再循环而来的燃料。例如,从阳极出口料流再循环到阳极入口的甲烷不可被视为“新鲜”甲烷,而是可以被描述为再生甲烷。所用燃料源可以与其它部件分享,如涡轮机,涡轮机利用一部分燃料源向阴极输入提供含CO₂料流。该燃料源输入可包括与该燃料成一定比例的水,所述比例适于重整段中重整烃(或类烃)化合物生成氢气。例如,如果甲烷是用于重整以生成H₂的燃料输入,水与燃料的摩尔比可以为大约1比1至大约10比1,如至少大约2比1。4比1或更大的比率对外部重整是典型的,但更低的值对内部重整可能是典型的。在H₂作为燃料源的一部分的程度上,在一些任选方面中,在燃料中可能不需要额外的水,因为阳极处的H₂氧化可倾向于产生可用于重整该燃料的H₂O。燃料源还可任选含有该燃料源附带的组分(例如,天然气进料可含有一定含量的CO₂作为附加组分)。例如,天然气进料可含有CO₂、N₂和/或其它惰性(稀有)气体作为附加组分。任选地,在一些方面中,该燃料源还可含有CO,如来自阳极排气的再循环部分的CO。进入燃料电池组件的燃料中的CO的附加或替代的可能来源可以是由进入燃料电池组件之前对燃料进行的烃燃料蒸汽重整生成的CO。

[0090] 更通常,各种类型的燃料料流可适合用作熔融碳酸盐燃料电池的阳极的输入料流。一些燃料料流可相当于含有烃和/或还可包括不同于C和H的杂原子的类烃化合物的料流。在这一论述中,除非另行规定,用于MCFC阳极的含烃燃料料流的提及被定义为包括含有这样的类烃化合物的燃料料流。烃(包括类烃)燃料料流的实例包括天然气、含C₁-C₄碳化合物(如甲烷或乙烷)的料流和含有更重的C₅+烃(包括类烃化合物)的料流以及它们的组合。用于阳极输入中的可能的燃料料流的另一些附加或替代的实例可包括生物气类型的料流,如由有机材料的天然(生物)分解产生的甲烷。

[0091] 在一些方面中,熔融碳酸盐燃料电池可用于加工由于存在稀释剂化合物而具有低能量含量的输入燃料料流,如天然气和/或烃流。例如,甲烷和/或天然气的一些来源是可包括显著量的CO₂或其它惰性分子,如氮、氩或氦的来源。由于存在提高量的CO₂和/或惰性物,可降低基于该来源的燃料料流的能量含量。低能量含量的燃料用于燃烧反应(如用于为燃烧供能的涡轮机供能)会造成困难。但是,熔融碳酸盐燃料电池可基于低能量含量的燃料源发电并对燃料电池的效率具有降低的或最小的影响。附加气体体积的存在可需要附加的热将燃料温度升至用于重整和/或阳极反应的温度。另外,由于燃料电池阳极内的水煤气变换反应的平衡性质,附加CO₂的存在可影响阳极输出中存在的H₂和CO的相对量。但是,另外,惰性化合物对重整和阳极反应可只具有极小的直接影响。熔融碳酸盐燃料电池的燃料料流中CO₂和/或惰性化合物(当存在时)的量可以为至少大约1体积%,如至少大约2体积%,至少大约5体积%,至少大约10体积%,至少大约15体积%,至少大约20体积%,至少大约25体

积%，至少大约30体积%，至少大约35体积%，至少大约40体积%，至少大约45体积%，至少大约50体积%，或至少大约75体积%。另外或或者，熔融碳酸盐燃料电池的燃料料流中CO₂和/或惰性化合物的量可以为大约90体积%或更低，如大约75体积%或更低，大约60体积%或更低，大约50体积%或更低，大约40体积%或更低，或大约35体积%或更低。与使用具有提高CO₂含量和/或惰性化合物的输入气体的熔融碳酸盐燃料电池相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,686中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0092] 阳极输入料流的可能来源的另一些实例可相当于炼油和/或其它工业工艺的输出料流。例如，炼焦是在许多炼油厂中用于将重质化合物转化成较低沸程的常见工艺。炼焦通常产生含有在室温下为气体的多种化合物，包括CO和各种C₁-C₄烃的废气。这种废气可用作阳极输入料流的至少一部分。另外或或者，另一些炼油厂废气料流可适合包含在阳极输入料流中，如在裂化或其它炼油厂工艺过程中生成的轻馏分(C₁-C₄)。另外或或者，另一些合适的炼油厂料流可包括含CO或CO₂的炼油厂料流，其还含有H₂和/或可重整燃料化合物。与将熔融碳酸盐燃料电池与其它精炼厂料流集成相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,710中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0093] 另外或或者，阳极输入的另一些可能的来源可包括具有提高的水含量的料流。例如，来自乙醇厂(或另一类型的发酵工艺)的乙醇输出料流在最终蒸馏之前可包括相当一部分的H₂O。这样的H₂O通常可对燃料电池的运行仅造成极小的影响。因此，醇(或其它发酵产物)和水的发酵混合物可用作阳极输入料流的至少一部分。与将熔融碳酸盐燃料电池与经由发酵形成化合物的方法集成相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,721中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0094] 生物气或沼气是阳极输入的另一附加或替代的可能来源。生物气可能主要包含甲烷和CO₂并通常通过有机物的分解或消化产生。厌氧菌可用于消化有机物并产生生物气。可以在用作阳极输入之前从生物气中除去杂质，如含硫化合物。

[0095] 来自MCFC阳极的输出料流可包括H₂O、CO₂、CO和H₂。任选地，该阳极输出料流还可具有进料中的未反应燃料(如H₂或CH₄)或惰性化合物作为附加输出组分。代替使用这种输出料流作为向重整反应供热的燃料源或作为用于加热电池的燃烧燃料，可以对阳极输出料流进行一次或多次分离以将CO₂与具有作为另一工艺输入的潜在价值的组分，如H₂或CO分离。H₂和/或CO可用作用于化学合成的合成气、用作用于化学反应的氢源和/或用作具有降低的温室气体排放的燃料。与将熔融碳酸盐燃料电池与可使用合成气的方法如炼钢工艺集成相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,726中找到，其相关内容通过引用并入本文中。此外，与将熔融碳酸盐燃料电池与其它精炼厂工艺集成相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,710中找到，其相关内容通过引用并入本文中。

[0096] 在各种方面中，阳极的输出料流的组成可受若干因素影响。可影响阳极输出组成的因素可包括阳极的输入料流的组成、由燃料电池生成的电流量和/或阳极出口的温度。由于水煤气变换反应的平衡性质，阳极出口的温度可以是有关联的。在典型阳极中，构成阳极壁的至少一个板可适用于催化水煤气变换反应。因此，如果a) 阳极输入料流的组成已知，b) 阳极输入料流中的可重整燃料的重整程度已知，和c) 从阴极传输到阳极的碳酸根的量(对应于生成的电流量)已知，则可基于水煤气变换反应的平衡常数确定阳极输出的组成。

[0097]
$$K_{eq} = \frac{[CO_2] * [H_2]}{[CO] * [H_2O]}$$

[0098] 在上述方程中, K_{eq} 是该反应在给定温度和压力下的平衡常数, 且 $[X]$ 是组分 X 的分压。基于水煤气变换反应, 可以指出, 阳极输入中提高的 CO_2 浓度可倾向于导致额外的 CO 形成 (以 H_2 为代价), 而提高的 H_2O 浓度可倾向于导致额外的 H_2 形成 (以 CO 为代价)。

[0099] 为了测定阳极输出的组成, 可以使用阳极输入的组成作为起点。然后可以改变这种组成以反映在阳极内可能发生的任何可重整燃料的重整程度。这种重整可降低阳极输入的烃含量, 变换成增加的氢气和 CO_2 。接着, 基于生成的电流量, 可以降低阳极输入中的 H_2 量, 变换成额外的 H_2O 和 CO_2 。然后可以基于水煤气变换反应的平衡常数调节这种组成以测定 H_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2O 的出口浓度。

[0100] 表1显示对于典型类型的燃料在不同燃料利用率下的阳极排气组成。阳极排气组成可反映阳极重整反应、水煤气变换反应和阳极氧化反应的综合作用。表1中的输出组成值通过假设阳极输入组成具有大约2比1的汽 (H_2O) / 碳 (可重整燃料) 比而计算。假设可重整燃料是甲烷, 假设其100%重整成氢气。假设阳极输入中的初始 CO_2 和 H_2 浓度可忽略不计, 而输入 N_2 浓度为大约0.5%。如该表中所示使燃料利用率 U_f (如本文中定义) 从大约35%到大约70%改变。为了测定平衡常数的准确值, 假设燃料电池阳极的出口温度为大约650°C。

[0101] 表1-阳极排气组成

[0102]

U_f	%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%
阳极排气组成									
H₂O	%, 湿	32.5%	34.1%	35.5%	36.7%	37.8%	38.9%	39.8%	40.5%
CO₂	%, 湿	26.7%	29.4%	32.0%	34.5%	36.9%	39.3%	41.5%	43.8%

[0103]

H₂	%, 湿	29.4%	26.0%	22.9%	20.0%	17.3%	14.8%	12.5%	10.4%
CO	%, 湿	10.8%	10.0%	9.2%	8.4%	7.5%	6.7%	5.8%	4.9%
N₂	%, 湿	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
CO₂	%, 干	39.6%	44.6%	49.6%	54.5%	59.4%	64.2%	69.0%	73.7%
H₂	%, 干	43.6%	39.4%	35.4%	31.5%	27.8%	24.2%	20.7%	17.5%
CO	%, 干	16.1%	15.2%	14.3%	13.2%	12.1%	10.9%	9.7%	8.2%
N₂	%, 干	0.7%							
H₂/CO		2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.1
(H₂-CO₂)/ (CO+CO₂)		0.07	-0.09	-0.22	-0.34	-0.44	-0.53	-0.61	-0.69

[0104] 表1显示在条件和阳极输入组成的特定设置下的阳极输出组成。更通常, 在各种方面中, 阳极输出可包括大约10体积%至大约50体积% H_2O 。 H_2O 的量可在很大程度上变化, 因为阳极中的 H_2O 可由阳极氧化反应产生。如果将超过重整所需量的过量 H_2O 引入阳极, 则除由于燃料重整和水煤气变换反应消耗 (或生成) 的 H_2O 外, 该过量 H_2O 通常可大多未反应地通过。

阳极输出中的CO₂浓度也可很大程度上变化,如大约20体积%至大约50体积%CO₂。生成的电流以及阳极输入流中的CO₂量都可影响CO₂量。另外或或者,取决于阳极中的燃料利用率,阳极输出中的H₂量可以为大约10体积%H₂至大约50体积%H₂。在阳极输出中,CO量可以为大约5体积%至大约20体积%。要指出,对于给定燃料电池,阳极输出中的相对于H₂量的CO量可部分取决于在燃料电池中存在的温度和压力下的水煤气变换反应的平衡常数。另外或或者,阳极输出还可包括5体积%或更少的各种其它组分,如N₂、CH₄ (或其它未反应的含碳燃料) 和/或其它组分。

[0105] 任选地,如果需要,可在阳极输出后包括一个或多个水煤气变换反应段以将阳极输出中的CO和H₂O转化成CO₂和H₂。可以例如通过在较低温度下使用水煤气变换反应器将阳极输出中存在的H₂O和CO转化成H₂和CO₂来提高阳极输出中存在的H₂量。或者,可以提高温度并可以逆转水煤气变换反应,以由H₂和CO₂产生更多CO和H₂O。水是在阳极处发生的反应的预期输出,因此该阳极输出通常可具有与阳极输出中存在的CO量相比过量的H₂O。或者,可以在阳极出口后但在水煤气变换反应前将H₂O添加到料流中。由于在重整过程中的不完全碳转化和/或由于在重整条件或在阳极反应过程中存在的条件下H₂O、CO、H₂和CO₂之间的平衡反应(即水煤气变换平衡),在阳极输出中可存在CO。水煤气变换反应器可以在以CO和H₂O为代价进一步朝形成CO₂和H₂的方向驱动该平衡的条件下运行。较高温度往往有利于形成CO和H₂O。因此,运行水煤气变换反应器的一个选项可以是在合适的温度,例如大约190°C至大约210°C下使阳极输出料流暴露在合适的催化剂,如包括氧化铁、氧化锌、铜/氧化锌等的催化剂下。该水煤气变换反应器任选可包括用于降低阳极输出料流中的CO浓度的两个段,其中第一较高温段在至少大约300°C至大约375°C的温度下运行,第二较低温段在大约225°C或更低,如大约122°C至大约210°C的温度下运行。除提高阳极输出中存在的H₂量外,另外或或者,水煤气变换反应可以以CO为代价提高CO₂量。这可以将难除去的一氧化碳(CO)变换成二氧化碳,二氧化碳更容易地通过冷凝(例如深冷脱除)、化学反应(如胺脱除)和/或其它CO₂脱除法除去。另外或或者,可能合意的是提高阳极排气中存在的CO含量以实现所需H₂/CO比。

[0106] 在经过任选水煤气变换反应段后,可以使阳极输出经过一个或多个分离段以从阳极输出料流中除去水和/或CO₂。例如,可通过独立或组合使用一种或多种方法对阳极输出进行CO₂分离来形成一个或多个CO₂输出料流。这些方法可用于生成具有90体积%或更高,如至少95%体积%CO₂或至少98体积%CO₂的CO₂含量的CO₂输出料流。这些方法可回收阳极输出的CO₂含量的大约至少70%,如阳极输出的CO₂含量的至少大约80%,或至少大约90%。或者,在一些方面中可能合意的是回收阳极输出料流内的仅一部分CO₂,回收的CO₂部分为阳极输出中的CO₂的大约33%至大约90%,如至少大约40%,或至少大约50%。例如,可能合意的是使一些CO₂留在阳极输出流中以在随后的水煤气变换段中可实现所需组成。合适的分离方法可包括使用物理溶剂(例如,Selexol™或Rectisol™);胺或其它碱(例如,MEA或MDEA);制冷(例如,深冷分离);变压吸附;真空变压吸附;和它们的组合。深冷CO₂分离器可以是合适的分离器的一个实例。随着将阳极输出冷却,阳极输出中的大部分水可作为冷凝(液)相分离出。贫水阳极输出流的进一步冷却和/或加压可随后分离高纯CO₂,因为阳极输出流中的其它剩余组分(如H₂、N₂、CH₄)不容易形成冷凝相。取决于运行条件,深冷CO₂分离器可回收料流中存在的CO₂的大约33%至大约90%。

[0107] 从阳极排气中除水以形成一个或多个水输出流料也是有益的,无论这是在进行CO₂分离之前、之中还是之后。阳极输出中的水量可随所选运行条件而变。例如,在阳极入口建立的汽/碳比可影响阳极排气中的水含量,高汽/碳比通常导致大量的水,其可以未反应地通过阳极和/或仅由于阳极中的水煤气变换平衡而反应。根据该方面,阳极排气中的水含量可相当于阳极排气中的体积的多达大约30%或更大。另外或或者,水含量可以为阳极排气体积的大约80%或更小。尽管可通过压缩和/或冷却及随之冷凝除去这样的水,但这种水的脱除可能需要额外的压缩机功率和/或热交换表面积和大量的冷却水。除去一部分这种过量水的一种有益方式可基于使用吸附剂床,其可从湿阳极流出物中捕获水分,然后可利用干燥的阳极进料气“再生”,以向阳极进料提供额外的水。HVAC-型(加热、通风和空气调节)吸附轮设计可以是适用的,因为阳极排气和入口可在压力上类似,且从一个料流到另一料流的轻微泄漏对整个工艺可具有极小的影响。在使用深冷法进行CO₂脱除的实施方案中,在CO₂脱除之前或之中除水可能是合意的,包括通过三乙二醇(TEG)系统和/或干燥剂除水。相反,如果使用胺洗除去CO₂,则可以在CO₂脱除段下游从阳极排气中除水。

[0108] 代替或除了CO₂输出料流和/或水输出料流外,阳极输出可用于形成一个或多个含有所需化学或燃料产物的产物料流。这样的产物料流可相当于合成气料流、氢气料流或合成气产物和氢气产物料流二者。例如,可形成含有至少大约70体积% H₂,如至少大约90体积% H₂或至少大约95体积% H₂的氢气产物料流。另外或或者,可形成含有总共至少大约70体积%的H₂和CO,如至少大约90体积%的H₂和CO的合成气料流。所述一个或多个产物料流可具有相当于阳极输出中的总H₂和CO气体体积的至少大约75%,如总H₂和CO气体体积的至少大约85%或至少大约90%的气体体积。要指出,基于利用水煤气变换反应段在产物之间进行转化,产物料流中H₂和CO的相对量可能不同于阳极输出中的H₂/CO比。

[0109] 在一些方面中,可能合意的是除去或分离阳极输出中存在的一部分H₂。例如,在一些方面中阳极排气中的H₂/CO比可以为至少大约3.0:1。相反,利用合成气的工艺,如费托合成可以以不同比率,如接近2:1的比率消耗H₂和CO。一个备选方案可以是利用水煤气变换反应改变阳极输出的含量以具有更接近所需合成气组成的H₂/CO比。另一备选方案可以是利用膜分离除去阳极输出中存在的一部分H₂以实现所需H₂/CO比,或使用膜分离和水煤气变换反应的组合。利用膜分离除去阳极输出中的仅一部分H₂的一个优点可以是可在相对温和条件下进行所需分离。由于一个目标可以是产生仍具有显著H₂含量的渗余物,可通过膜分离生成高纯氢的渗透物而不需要苛刻的条件。例如,渗透物侧可以在比环境压力高的压力下,同时仍具有足以进行膜分离的驱动力,而非在膜渗透物侧上具有大约100kPaa或更低(如环境压力)的压力。另外或或者,可以使用吹扫气体如甲烷提供膜分离的驱动力。这可降低H₂渗透物料流的纯度,但取决于该渗透物料流的所需用途,可能是有利的。与将熔融碳酸盐燃料电池与费托工艺集成相关的其他细节可以在美国序列号14/207,705中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0110] 在本发明的各种方面中,至少一部分阳极排气料流(优选在分离CO₂和/或H₂O后)可用作燃料电池和相关重整段外的工艺的进料。在各种方面中,阳极排气可具有大约1.5:1至大约10:1,如至少大约3.0:1,至少大约4.0:1,或至少大约5.0:1的H₂/CO比。可以由阳极排气生成或取出合成气料流。阳极排气,任选在分离CO₂和/或H₂O之后和任选在进行水煤气变换反应和/或膜分离以除去过量氢气之后,可相当于含有相当一部分H₂和/或CO的料流。对

于具有相对较低CO含量的料流,如H₂/CO比为至少大约3:1的料流,该阳极排气可适合用作H₂进料。可获益于H₂进料的工艺的实例可包括,但不限于,炼油厂工艺、氨合成装置或(不同)发电系统中的涡轮机或其组合。根据用途,仍更低的CO₂含量可能是合意的。对于具有小于大约2.2比1和大于大约1.9比1的H₂/CO比的料流,该料流可适合用作合成气进料。可获益于合成气进料的工艺的实例可包括,但不限于,气至液装置(如使用借助非变换催化剂的费托法的装置)和/或甲醇合成装置。用作外部工艺的进料的阳极排气的量可以是任何方便的数量。任选地,当使用一部分阳极排气作为外部工艺的进料时,第二部分的阳极排气可再循环到阳极输入和/或再循环到燃烧供能发电机的燃烧区。与将熔融碳酸盐燃料电池与甲醇合成工艺集成相关的其他细节可以在美国序列号14/207,714中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0111] 可用于不同类型的费托合成工艺的输入料流可提供适合由阳极输出生成的不同类型的产物料流的一个实例。对于使用变换催化剂,如铁基催化剂的费托合成反应系统,该反应系统的所需输入料流除H₂和CO外还可包括CO₂。如果在输入料流中不存在足量的CO₂,具有水煤气变换活性的费托催化剂可消耗CO以生成额外的CO₂,导致可能CO不足的合成气。为了将这种费托工艺与MCFC燃料电池集成,可以运行阳极输出的分离段以保持合成气产物中的所需CO₂(和任选H₂O)量。相反,对基于非变换催化剂的费托催化剂,产物料流中存在的任何CO₂可充当费托反应系统中的惰性组分。与将熔融碳酸盐燃料电池与费托工艺集成相关的其他细节可以在美国序列号14/207,708和/或14/207,711中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0112] 在用吹扫气体,如甲烷吹扫气体吹扫膜的方面中,甲烷吹扫气体可相当于用作阳极燃料或用于不同的低压工艺,如锅炉、炉、燃气轮机或其它燃料消耗装置的甲烷料流。在这一方面中,跨过该膜的低水平CO₂渗透可具有极小后果。可能渗透过膜的这种CO₂对阳极内的反应可具有极小影响,并且这种CO₂可保留在阳极产物中。因此,由于渗透而跨膜损失的CO₂(如果有的话)不需要再转移通过MCFC电解质。这可以显著降低对透氢膜的分离选择性要求。这可允许例如使用具有较低选择性的较高渗透率膜,其可以使使用较低压力和/或降低的膜表面积成为可能。在本发明的这一方面中,吹扫气体的体积可以为阳极排气中的氢气体积的大倍数,这能使渗透物侧上的有效氢气浓度保持接近0。由此分离的氢气可并入涡轮机的进料甲烷中,在此其可以如上所述增强涡轮机燃烧特征。

[0113] 要指出,在阳极中生成的过量H₂可代表已分离出温室气体的燃料。阳极输出中的任何CO₂可容易地从阳极输出中分离,如通过使用胺洗、深冷CO₂分离器和/或变压或真空变压吸附法。阳极输出的几种组分(H₂、CO、CH₄)不容易除去,而CO₂和H₂O通常可容易除去。根据该实施方案,可以分离出阳极输出中的CO₂的至少大约90体积%,形成相对高纯的CO₂输出料流。因此,可以有效分离出在阳极中生成的任何CO₂以形成高纯CO₂输出流。在分离后,阳极输出的剩余部分可主要相当于具有化学和/或燃料价值的组分以及降低量的CO₂和/或H₂O。由于由原始燃料(在重整前)生成的相当一部分CO₂可已被分离出,可以降低由剩余部分的阳极输出的随后燃烧生成的CO₂量。特别地,在剩余部分的阳极输出中的燃料是H₂的程度上,通常不能由这种燃料的燃烧形成额外的温室气体。与使用通过熔融碳酸盐燃料电池产生的氢气运行氢气涡轮机可以在美国序列号14/207,700中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0114] 可以对阳极排气施以各种气体加工选择,包括水煤气变换和组分的互相分离。

[0115] 阴极输入和输出

[0116] 传统上,可基于在消耗送往阳极的燃料料流中的一部分燃料的同时提取所需荷载来运行熔融碳酸盐燃料电池。然后可通过该荷载、阳极的燃料输入、向阴极提供的空气和CO₂和燃料电池的内电阻确定燃料电池的电压。送往阴极的CO₂传统上可部分地使用阳极排气作为至少一部分阴极输入料流来提供。相反,本发明可以对阳极输入和阴极输入使用分开/不同的来源。通过消除阳极输入流和阴极输入流的组成之间的任何直接联系,可提供用于运行燃料电池的附加选项,以例如生成过量合成气、以改进二氧化碳捕集和/或改进燃料电池的总效率(电+化学动力)等。

[0117] 在熔融碳酸盐燃料电池中,跨过燃料电池中的电解质的碳酸根离子传输可提供从第一流动路径向第二流动路径传输CO₂的方法,其中该传输方法可允许从较低浓度(阴极)向较高浓度(阳极)传输,这可因此有利于捕集CO₂。该燃料电池对CO₂分离的选择性部分可基于能使该电池生成电力的电化学反应。对于有效地不参与燃料电池内的电化学反应的非反应性物类(如N₂),可以存在不明显的反应量和从阴极到阳极的传输。相反,阴极和阳极之间的电位(电压)差可提供跨燃料电池传输碳酸根离子的强驱动力。因此,熔融碳酸盐燃料电池中的碳酸根离子传输可允许以相对较高的选择性从阴极(较低CO₂浓度)向阳极(较高CO₂浓度)传输CO₂。但是,使用熔融碳酸盐燃料电池脱除二氧化碳的一个挑战可能在于,燃料电池具有有限的从相对较稀的阴极进料中除去二氧化碳的能力。随着CO₂浓度下降到大约2.0体积%以下,由碳酸盐燃料电池生成的电压和/或功率开始快速降低。随着CO₂浓度进一步降低,例如降到大约1.0体积%以下,在某一时刻,跨过燃料电池的电压变得足够低以致几乎或完全不能发生碳酸根的进一步传输且燃料电池停止工作。因此,在商业可行的运行条件下来自燃料电池的阴极段的排气中可能存在至少一些CO₂。

[0118] 可基于阴极入口源的CO₂含量确定送往燃料电池阴极的二氧化碳量。适合用作阴极输入流的含CO₂料流的一个实例可以是来自燃烧源的输出或排气流。燃烧源的实例包括,但不限于,基于天然气的燃烧、煤的燃烧和/或其它烃型燃料(包括生物衍生燃料)的燃烧的来源。另外或替代的来源可包括其它类型的锅炉、火焰加热器、炉和/或燃烧含碳燃料以加热另一物质(如水或空气)的其它类型的装置。大致上,来自燃烧源的输出流的CO₂含量可以为该流的次要部分。甚至对较高CO₂含量的排气流,如来自燃煤燃烧源的输出而言,来自大多数商业燃煤发电厂的CO₂含量可以为大约15体积%或更低。更通常,来自燃烧源的输出或排气流的CO₂含量可以为至少大约1.5体积%,例如至少大约1.6体积%,至少大约1.7体积%,至少大约1.8体积%,至少大约1.9体积%,至少大约2体积%,至少大约4体积%,至少大约5体积%,至少大约6体积%,或至少大约8体积%。另外或或者,来自燃烧源的输出或排气流的CO₂含量可以为大约20体积%或更低,如大约15体积%或更低,大约12体积%或更低,大约10体积%或更低,大约9体积%或更低,大约8体积%或更低,大约7体积%或更低,大约6.5体积%或更低,大约6体积%或更低,大约5.5体积%或更低,大约5体积%或更低,或大约4.5体积%或更低。上文给出的浓度是基于干燥基础。要指出,在来自一些天然气或甲烷燃烧源(如作为可能包括或不包括排气再循环回路的发电系统的一部分的发电机)的排气中可存在更低的CO₂含量值。

[0119] 另外或或者,阴极输入料流的其它可能的来源包括生物制CO₂来源。这可包括例

如,在生物衍生化合物的加工过程中生成的CO₂,如在乙醇生产过程中生成的CO₂。一个附加或替代的实例可包括通过生物制燃料的燃烧,如木质纤维素的燃烧生成的CO₂。另一些附加或替代的可能CO₂来源可相当于来自各种工业工艺的输出或排气流,如由钢、水泥和/或纸的制造装置生成的含CO₂料流。

[0120] 另一附加或替代的可能CO₂来源可以是来自燃料电池的含CO₂料流。来自燃料电池的含CO₂料流可相当于来自不同燃料电池的阴极输出料流、来自不同燃料电池的阳极输出料流、从燃料电池的阴极输出到阴极输入的再循环料流和/或从燃料电池的阳极输出到阴极输入的再循环料流。例如,在传统条件下以独立模式运行的MCFC可生成具有至少大约5体积%的CO₂浓度的阴极排气。这样的含CO₂的阴极排气可用作根据本发明的一个方面运行的MCFC的阴极输入。更通常,可以另外或替代性地使用产生来自阴极排气的CO₂输出的其它类型的燃料电池,以及不是由“燃烧”反应和/或燃烧供能发电机生成的其它类型的含CO₂料流。任选但优选地,来自另一燃料电池的含CO₂料流可来自另一熔融碳酸盐燃料电池。例如,对于就阴极而言串联的熔融碳酸盐燃料电池,来自第一熔融碳酸盐燃料电池的阴极的输出可用作第二熔融碳酸盐燃料电池的阴极的输入。

[0121] 对于来自燃烧源以外的来源的各种类型的含CO₂料流,该料流的CO₂含量可在很大程度上变化。阴极输入料流的CO₂含量可含有至少大约2体积%的CO₂,如至少大约4体积%,至少大约5体积%,至少大约6体积%,或至少大约8体积%。另外或或者,阴极输入料流的CO₂含量可以为大约30体积%或更低,如大约25体积%或更低,大约20体积%或更低,大约15体积%或更低,大约10体积%或更低,大约8体积%或更低,大约6体积%或更低,或大约4体积%或更低。对于一些更高CO₂含量的料流,CO₂含量可高于大约30体积%,如含仅附带量的其它化合物的基本由CO₂构成的料流。例如,无排气再循环的燃气轮机可产生具有大约4.2体积%的CO₂含量的排气料流。在EGR下,燃气轮机可产生具有大约6-8体积%的CO₂含量的排气料流。甲烷的化学计量燃烧可产生具有大约11体积%的CO₂含量的排气料流。煤的燃烧可产生具有大约15-20体积%的CO₂含量的排气料流。使用炼油厂废气的火焰加热器可产生具有大约12-15体积%的CO₂含量的排气料流。无任何EGR的用低BTU气体运行的燃气轮机可产生具有~12体积%的CO₂含量的排气料流。

[0122] 除CO₂外,阴极输入料流还必须包括O₂以提供阴极反应所必需的组分。一些阴极输入料流可基于以空气作为组分。例如,可通过在空气存在下燃烧烃燃料形成燃烧排气料流。这种燃烧排气料流或由于包括空气而具有氧含量的另一类型的阴极输入料流可具有大约20体积%或更低,如大约15体积%或更低,或大约10体积%或更低的氧含量。另外或或者,阴极输入料流的氧含量可以为至少大约4体积%,如至少大约6体积%,或至少大约8体积%。更通常,阴极输入料流可具有适用于进行阴极反应的氧含量。在一些方面中,这可相当于大约5体积%至大约15体积%,如大约7体积%至大约9体积%的氧含量。对于许多类型的阴极输入料流,CO₂和O₂的总量可相当于该输入料流的小于大约21体积%,如该料流的小于大约15体积%或小于大约10体积%。可以将含氧空气流与具有低氧含量的CO₂源合并。例如,通过煤燃烧生成的排气料流可包括低氧含量,其可以与空气混合形成阴极入口料流。

[0123] 除CO₂和O₂外,阴极输入料流还可以由惰性/非反应性物类,如N₂、H₂O和其它典型的氧化剂(空气)组分构成。例如,对于衍生自燃烧反应排气的阴极输入,如果使用空气作为用于燃烧反应的氧化剂来源的一部分,则该排气可包括空气的典型组分,如N₂、H₂O和存在于空

气中的次要量的其它化合物。取决于用于燃烧反应的燃料源的性质,基于燃料源的燃烧之后存在的附加物类可包括 H_2O 、氮氧化物(NO_x)和/或硫氧化物(SO_x)和存在于燃料中和/或作为燃料中存在的化合物的部分或完全燃烧产物的其它化合物,如 CO 中的一种或多种。这些物类可以以不毒化阴极催化剂表面的量存在,尽管它们可能降低总阴极活性。这样的性能降低可能是可接受的,或可通过已知的污染物去除技术与阴极催化剂相互作用的物类减至可接受的水平。

[0124] 阴极输入料流(如基于燃烧排气的阴极输入料流)中存在的 O_2 量可有利地足以提供燃料电池中的阴极反应所需的氧。因此, O_2 的体积百分比可以有利地为该排气中的 CO_2 量的至少0.5倍。任选地,如果必要,可以向阴极输入中加入额外空气以向阴极反应提供足够的氧化剂。当使用某种形式的空气作为氧化剂时,阴极排气中的 N_2 量可以为至少大约78体积%,例如至少大约88体积%,和/或大约95体积%或更低。在一些方面中,阴极输入料流可另外或替代性地含有通常被视为污染物的化合物,如 H_2S 或 NH_3 。在另一些方面中,可以净化阴极输入料流以降低或将此类污染物的含量减至最低。

[0125] 除用于形成跨电解质传输的碳酸根离子的反应外,阴极中的条件也可适用于将氮氧化物转化成硝酸盐和/或硝酸根离子。为方便起见,下面仅提到硝酸根离子。所得硝酸根离子也可跨电解质传输以用于阳极中的反应。阴极输入料流中的 NO_x 浓度通常可以为ppm级,因此这种硝酸根传输反应对跨电解质传输的碳酸根的量可具有极小影响。但是,这种 NO_x 脱除法可对基于来自燃气轮机的燃烧排气的阴极输入料流是有益的,因为这可提供降低 NO_x 排放的机制。另外或或者,阴极中的条件可适用于将未燃烃(与阴极输入料流中的 O_2 结合)转化成典型燃烧产物,如 CO_2 和 H_2O 。

[0126] 适用于运行MCFC的温度可以为大约 $450^\circ C$ 至大约 $750^\circ C$,如至少大约 $500^\circ C$,例如大约 $550^\circ C$ 的入口温度和大约 $625^\circ C$ 的出口温度。在进入阴极之前,可以向燃烧排气引入热,或如果需要,从燃烧排气中除热以例如向其它工艺(如阳极的燃料输入的重整)供热。例如,如果阴极输入料流的来源是燃烧排气料流,该燃烧排气料流的温度可大于阴极入口的所需温度。在这一方面中,可以在用作阴极输入料流之前从燃烧排气中除热。或者,该燃烧排气可以在极低温度下,例如在燃煤锅炉上的湿气体洗涤器后,在这种情况下该燃烧排气可低于大约 $100^\circ C$ 。

[0127] 熔融碳酸盐燃料电池运行

[0128] 在一些方面中,可以以单程或一次通过模式运行燃料电池。在单程模式中,不将阳极排气中的重整产物送回阳极入口。因此,在单程运行中不将合成气、氢气或一些其它产物从阳极输出直接再循环到阳极入口。更通常,在单程运行中,阳极排气中的重整产物也不间接送回阳极入口,如通过利用重整产物加工随后引入阳极入口的燃料料流。任选地,来自阳极出口的 CO_2 可以在MCFC以单程模式运行的过程中再循环到阴极入口。更通常,在另一些方面中,对于以单程模式运行的MCFC,可能发生从阳极出口到阴极入口的再循环。另外或或者,来自阳极排气或输出的热可以在单程模式中再循环。例如,阳极输出流可经过热交换器,热交换器将阳极输出冷却并将另一料流,如阳极和/或阴极的输入料流加温。将来自阳极的热再循环到燃料电池与在单程或一次通过运行中的使用是一致的。任选但不优选地,在单程模式中燃烧阳极输出的成分以向燃料电池供热。

[0129] 图4显示用于发电的MCFC的运行的一个示意性实例。在图4中,燃料电池的阳极部

分可接收燃料和蒸汽 (H₂O) 作为输入,并输出水、CO₂和任选过量H₂、CH₄(或其它烃)和/或CO。燃料电池的阴极部分可接收CO₂和一些氧化剂(例如空气/O₂)作为输入,输出相当于在贫氧的氧化剂(空气)中的降低量的CO₂。在燃料电池内,在阴极侧形成的CO₃²⁻离子可跨电解质传输以提供在阳极处发生的反应所需的碳酸根离子。

[0130] 在熔融碳酸盐燃料电池,如图4中所示的示例性燃料电池内可发生若干反应。重整反应可以是任选的并且如果直接向阳极提供足够的H₂,则可以减少或省掉重整反应。下列反应基于CH₄,但在燃料电池中使用其它燃料时,可发生类似反应。

[0131] (1) <阳极重整>CH₄+H₂O=>3H₂+CO

[0132] (2) <水煤气变换>CO+H₂O=>H₂+CO₂

[0133] (3) <重整和水煤气变换的组合>CH₄+2H₂O=>4H₂+CO₂

[0134] (4) <阳极H₂氧化>H₂+CO₃²⁻=>H₂O+CO₂+2e⁻

[0135] (5) <阴极>1/2O₂+CO₂+2e⁻=>CO₃²⁻

[0136] 反应(1)代表基本的烃重整反应以生成用于燃料电池的阳极的H₂。反应(1)中形成的CO可通过水煤气变换反应(2)转化成H₂。反应(1)和(2)的组合显示为反应(3)。反应(1)和(2)可以在燃料电池外进行,和/或重整可以在阳极内进行。

[0137] 分别在阳极和阴极处的反应(4)和(5)代表造成燃料电池内的电力发生的反应。反应(4)将存在于进料中或任选由反应(1)和/或(2)生成的H₂与碳酸根离子合并以形成H₂O、CO₂和送往该电路的电子。反应(5)使O₂、CO₂和来自该电路的电子合并形成碳酸根离子。由反应(5)生成的碳酸根离子可跨燃料电池的电解质传输以提供反应(4)所需的碳酸根离子。与碳酸根离子跨电解质的传输相结合,然后可通过在阳极和阴极之间提供电连接形成闭合电流回路。

[0138] 在各种实施方案中,运行燃料电池的目标可以是改进燃料电池的总效率和/或燃料电池+集成化学合成工艺的总效率。这通常不同于燃料电池的传统运行,其中目标可以是对于利用供给电池的燃料发电以高电效率运行燃料电池。如上定义,可通过将燃料电池的电输出加上燃料电池输出的低位发热值再除以燃料电池的输入组分的低位发热值来确定总燃料电池效率。换言之,TFCE = (LHV(e1) + LHV(sg out)) / LHV(in),其中LHV(in)和LHV(sg out)分别是指送往燃料电池的燃料组分(如H₂、CH₄和/或CO)和阳极出口料流或流中的合成气(H₂、CO和/或CO₂)的LHV。这可提供燃料电池和/或集成化学工艺生成的电能+化学能的量度。要指出,在总效率的这一定义下,燃料电池内使用的和/或集成的燃料电池/化学合成系统内使用的热能可对总效率有贡献。但是,该定义不包括从燃料电池或集成的燃料电池/化学合成系统中交换或以其它方式取出的任何过量热。因此,如果来自燃料电池的过量热例如用于生成蒸汽以通过蒸汽轮机发电,则总效率的定义中不包括这样的过量热。

[0139] 可以控制一些运行参数以用过量可重整燃料运行燃料电池。一些参数可类似于目前对燃料电池运行推荐的参数。在一些方面中,燃料电池的阴极条件和温度输入可类似于文献中推荐的那些。例如,可以在熔融碳酸盐燃料电池典型的燃料电池运行温度范围内实现所需电效率和所需总燃料电池效率。在典型运行中,温度可跨燃料电池提高。

[0140] 在另一些方面中,燃料电池的运行参数可背离典型条件从而运行燃料电池以使温度从阳极入口到阳极出口和/或从阴极入口到阴极出口降低。例如,将烃转化成H₂和CO的重整反应是吸热反应。如果相对于用于产生电流的氢的氧化量,在燃料电池阳极中进行足量

重整,则该燃料电池中的净热平衡可以是吸热的。这可导致燃料电池的入口与出口之间的降温。在吸热运行过程中,可以控制燃料电池中的温度降低以使燃料电池中的电解质保持熔融态。与用经过燃料电池的温降运行熔融碳酸盐燃料电池相关的其它细节可以在美国序列号14/207,704中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0141] 可以以不同于目前推荐的方式控制的参数可包括向阳极提供的燃料量、向阳极提供的燃料的组成、和/或没有合成气从阳极排气显著再循环到阳极输入或阴极输入的情况下阳极输出中的合成气的分离和捕集。在一些方面中,不可允许有合成气或氢气从阳极排气直接或间接再循环到阳极输入或阴极输入。在附加或替代性的方面中,可发生有限量的再循环,例如小于阳极排气的大约10体积%,如小于大约5体积%或小于大约1体积%。

[0142] 另外或或者,运行燃料电池的目标可以是除发电外还从燃烧反应或产生CO₂输出料流的另一工艺的输出料流中分离CO₂。在这样的方面中,燃烧反应可用于向一个或多个发电机或涡轮机供能,这可提供由综合发电机/燃料电池系统生成的大部分动力。不同于运行燃料电池以优化通过燃料电池发电,可运行该系统以在降低或将捕集二氧化碳所需的燃料电池数减至最低的同时改进来自燃烧供能发电机的二氧化碳的捕集。选择燃料电池的输入和输出流的适当配置以及选择燃料电池的适当运行条件可实现总效率和碳捕集的合意组合。

[0143] 在一些实施方案中,可以布置燃料电池阵列中的燃料电池以便可仅存在单一段的燃料电池(如燃料电池堆)。在这种类型的实施方案中,该单一段的阳极燃料利用率可代表该阵列的阳极燃料利用率。另一选项可以是燃料电池阵列可含有多个阳极段和多个阴极段,其中各阳极段具有在相同范围内的燃料利用率,如各阳极段具有在规定值的10%以内,例如在规定值的5%以内的燃料利用率。再一选项可以是各阳极段可具有等于规定值或比规定值低一定量以下的燃料利用率,如使各阳极段等于规定值或比规定值小10%或更低,例如5%或更低。作为一个示例性实例,具有多个阳极段的燃料电池阵列可以使各阳极段在50%燃料利用率的大约10%以内,这相当于各阳极段具有大约40%至大约60%的燃料利用率。作为另一实例,具有多个段的燃料电池阵列可以使各阳极段为不大于60%阳极燃料利用率,最大偏差为小大约5%,这相当于各阳极段具有大约55%至大约60%的燃料利用率。在再一实例中,燃料电池阵列中的一个或多个燃料电池段可以以大约30%至大约50%的燃料利用率运行,如以大约30%至大约50%的燃料利用率运行该阵列中的多个燃料电池段。更通常,任何上述类型的范围可以与本文中规定的任何阳极燃料利用率值配对。

[0144] 另一附加或替代的选项可包括对并非所有阳极段规定燃料利用率。例如,在本发明的一些方面中,可以至少部分在一个或多个串联布置中布置燃料电池/堆以对串联中的第一阳极段、串联中的第二阳极段、串联中的最后一个阳极段或串联中的任何其它方便的阳极段规定阳极燃料利用率。本文所用的串联中的“第一”段相当于向其从燃料源直接进料输入的段(或如果该布置也含有并联段,则为段组),后继(“第二”、“第三”、“最后”等)段代表以向其进料来自一个或多个在先段的输出而非直接来自各自的燃料源的段。在来自在先段的输出和直接来自燃料源的输入二者共同供入一个段的情况下,可以有“第一个”(组)段和“最后一个”(组)段,但更难在其它段(“第二”、“第三”等)之间建立顺序(例如,在这样的情况下,可通过复合输入进料组合物中的一种或多种组分,例如CO₂的浓度水平来确定序号顺序,从最高浓度“第一”到最低浓度“最后”,以大致类似的组成差异代表相同的定序水

平)。

[0145] 再一附加或替代的选项可以是规定与特定阴极段对应的阳极燃料利用率(再次,其中燃料电池/堆仍可以至少部分在一个或多个串联布置中布置)。如上所述,基于阳极和阴极内的流向,第一阴极段可不对应于第一阳极段(可不与第一阳极段跨过相同的燃料电池膜)。因此,在本发明的一些方面中,可以对串联中的第一阴极段、串联中的第二阴极段、串联中的最后一个阴极段或串联中的任何其它方便的阴极段规定阳极燃料利用率。

[0146] 又一附加或替代的选项可以是规定燃料电池阵列中的所有燃料电池的燃料利用率的总平均值。在各种方面中,燃料电池阵列的燃料利用率的总平均值可以为大约65%或更低,例如大约60%或更低,大约55%或更低,大约50%或更低,或大约45%或更低(另外或或者,燃料电池阵列的总平均燃料利用率可以为至少大约25%,例如至少大约30%,至少大约35%,或至少大约40%)。这种平均燃料利用率不需要必须限制任一单段中的燃料利用率,只要该燃料电池阵列符合所需燃料利用率。

[0147] 集成实施例:与燃烧轮机集成的用途

[0148] 在各方面中,来自燃烧源如燃气轮机的排气可以送入MCFC中,该MCFC如上文所述作为HRSG系统的结构的一部分并入。优选,燃气轮机可以与蒸汽发生和热回收集成的联合循环模式燃烧天然气、甲烷气体或另一烃气体以获得额外效率。对于最大最新的设计,现代天然气联合循环效率为大约60%。所得含CO₂的排气料流可以在与MCFC运行相容的升高的温度,如300°C-700°C,优选500°C-650°C下产生。可任选但优选的是,在燃料气体源进入涡轮机前从其中清除可使MCFC中毒的污染物,如硫。或者,该气体源可以是燃煤发电机,其中由于排气中较高的污染物水平,通常在燃烧后净化该排气。在这一备选方案中,可能必须向/从该气体进行一定的热交换以便能在较低温度下净化。在附加或替代性的实施方案中,含CO₂的排气的来源可以是来自锅炉、燃烧器或燃烧富碳燃料的其它热源的输出。在另一些附加或替代性的实施方案中,含CO₂的排气的来源可以是与其它来源结合的生物制CO₂。

[0149] 为了与燃烧源集成,用于加工燃料电池阳极的一些备选配置可以是合意的。例如,一个备选配置可以是至少一部分来自燃料电池阳极的排气再循环到燃料电池阳极的输入。来自MCFC阳极的阳极输出料流可包括H₂O、CO₂、任选CO和任选但通常是未反应的燃料(如H₂或CH₄)作为主要输出组分。代替使用这种输出料流作为外部燃料料流和/或与另一工艺集成的输入料流,可以对阳极输出料流进行一次或多次分离以将CO₂与具有潜在燃料价值的组分,如H₂或CO分离。然后可以将具有燃料价值的组分再循环到阳极的输入。

[0150] 这种类型的配置可提供一个或多个益处。首先,可以从阳极输出中分离CO₂,如通过使用深冷CO₂分离器。阳极输出的几种组分(H₂、CO、CH₄)不是易冷凝组分,而CO₂和H₂O可独立地作为冷凝相分离。根据该实施方案,可以分离出阳极输出中至少大约90体积%的CO₂以形成相对高纯的CO₂输出料流。或者,在一些方面中可以从阳极输出中除去较少CO₂,因此可分离出阳极输出中大约50体积%至大约90体积%的CO₂,如大约80体积%或更少或大约70体积%或更少。在分离后,阳极输出的剩余部分可主要相当于具有燃料价值的组分以及降低量的CO₂和/或H₂O。分离后的这部分阳极输出可再循环以与附加燃料一起用作阳极输入的一部分。在这种类型的配置中,即使在经过MCFC的单程中的燃料利用率可能是低的,但未用的燃料可有利地再循环以再次经过阳极。因此,单程燃料利用率可在降低的水平,同时避免了未燃的燃料损失(排放)到环境中。

[0151] 作为将一部分阳极排气再循环到阳极输入的补充或替代,另一配置选项可以是使用一部分阳极排气作为涡轮机或其它燃烧装置,如锅炉、炉和/或火焰加热器的燃烧反应的输入。再循环到阳极输入和/或作为输入再循环到燃烧装置的阳极排气的相对量可以是任何方便或合意的量。如果阳极排气再循环到阳极输入和燃烧装置的仅一种中,则再循环量可以是任何方便的量,如用于除去CO₂和/或H₂O的任何分离后留下的那部分阳极排气的最多100%。当一部分阳极排气既再循环到阳极输入又再循环到燃烧装置时,总再循环量按定义可以为阳极排气的剩余部分的100%或更低。或者,可以使用阳极排气的任何方便的分流。在本发明的各种实施方案中,再循环到阳极输入的量可以为分离后留下的阳极排气的至少大约10%,例如至少大约25%、至少大约40%、至少大约50%、至少大约60%、至少大约75%或至少大约90%。在这些实施方案中另外或或者,再循环到阳极输入的量可以为分离后留下的阳极排气的大约90%或更少,例如大约75%或更少、大约60%或更少、大约50%或更少、大约40%或更少、大约25%或更少、或大约10%或更少。再另外或或者,在本发明的各种实施方案中,再循环到燃烧装置的量可以为分离后留下的阳极排气的至少大约10%,例如至少大约25%、至少大约40%、至少大约50%、至少大约60%、至少大约75%或至少大约90%。在这些实施方案中另外或或者,再循环到燃烧装置的量可以为分离后留下的阳极排气的大约90%或更少,例如大约75%或更少、大约60%或更少、大约50%或更少、大约40%或更少、大约25%或更少、或大约10%或更少。与用废气再循环运行熔融碳酸盐燃料电池相关的其它细节可以在例如美国序列号14/207,688中找到,其相关内容通过引用并入本文中。

[0152] 在本发明的另一些方面中,另外或或者,燃烧装置的燃料可以是具有提高量的惰性和/或在燃料中充当稀释剂的组分的燃料。CO₂和N₂是天然气进料中在燃烧反应过程中相对惰性的组分的实例。当燃料进料中的惰性组分量达到足够水平时,可影响涡轮机或其它燃烧源的性能。这种影响可部分归因于惰性组分的吸热能力,这倾向于猝熄燃烧反应。具有足够的惰性组分水平的燃料进料的实例可包括含有至少大约20体积%CO₂的燃料进料或含有至少大约40体积%N₂的燃料进料或含有具有足够惰性的热容以提供类似猝熄能力的CO₂和N₂的组合的燃料进料。(要指出,CO₂的热容高于N₂,因此较低浓度的CO₂可具有与较高浓度的N₂类似的影响。CO₂也可比N₂更容易地参与燃烧反应并在此时从该燃烧中除H₂。H₂的这种消耗可通过降低火焰速度和缩窄空气和燃料混合物的可燃范围而对燃料的燃烧具有极大影响。)更通常,对于含有影响燃料进料的可燃性的惰性组分的燃料进料,该燃料进料中的惰性组分可以为至少大约20体积%,如至少大约40体积%,至少大约50体积%,或至少大约60体积%。优选地,该燃料进料中的惰性组分的量可以为大约80体积%或更少。

[0153] 当在燃料进料中存在足量惰性组分时,所得燃料进料可能在进料的燃料组分的可燃窗口外。在这种类型的情况中,来自阳极排气的再循环部分的H₂添加到发电机的燃烧区中可扩大燃料进料和H₂的组合的可燃窗口,这能使例如含有至少大约20体积%CO₂或至少大约40%N₂(或CO₂和N₂的其它组合)的燃料进料成功燃烧。

[0154] 相对于送往燃烧区的燃料进料和H₂的总体积,用于扩大可燃窗口的H₂量可以为燃料进料+H₂的总体积的至少大约5体积%,如至少大约10体积%和/或大约25体积%或更低。表征为扩大可燃窗口而添加的H₂量的另一选项可基于添加H₂前的燃料进料中存在的燃料组分的量。燃料组分可相当于甲烷、天然气、其它烃和/或传统上被视为燃烧供能的涡轮机或

其它发电机的燃料的其它组分。添加到燃料进料中的 H_2 量可相当于燃料进料中的燃料组分的体积的至少大约1/3 (1:3的 H_2 :燃料组分),如燃料组分的体积的至少大约一半 (1:2)。另外或或者,添加到燃料进料中的 H_2 量可大致等于燃料进料中的燃料组分的体积 (1:1) 或更低。例如,对于含有大约30体积% CH_4 、大约10% N_2 和大约60% CO_2 的进料,可以将足量阳极排气添加到燃料进料中以实现大约1:2的 H_2 : CH_4 比。对仅含 H_2 的理想化阳极排气,添加 H_2 以实现1:2的比率会产生含有大约26体积% CH_4 、13体积% H_2 、9体积% N_2 和52体积% CO_2 的进料。

[0155] 其它实施方案

[0156] 实施方案1.使用位于热回收蒸汽发生器(“HRSG”)内部的熔融碳酸盐燃料电池处理废气以减少 CO_2 的方法,所述方法包括:通过HRSG的入口接收含 CO_2 废气以形成所接收气流;传送所接收气流通过包含多个熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏以产生包含比所接收气流少至少大约50体积% CO_2 的阴极废气,燃料电池屏位于HRSG内,其中实质上所有所接收气流送入熔融碳酸盐燃料电池的阴极段;将阴极废气送入第一换热器;并将阴极废气送入排气管中。

[0157] 实施方案2.实施方案1的方法,其中所述方法进一步包括在将所接收气流送入燃料电池屏之前将所接收气流送入管道燃烧器中,所接收气流任选以至少大约4m/s (例如至少大约5m/s或者至少大约6m/s)的表面速度送入管道燃烧器中。

[0158] 实施方案3.前述实施方案中任一项的方法,其中:所述方法进一步包括将所接收气流以大约4m/s或更小(例如大约3m/s或更小,大约2m/s或更小,或者大约1m/s或更小)的表面速度送入燃料电池屏中;所述方法进一步包括将阴极废气以至少大约4m/s (例如至少大约5m/s或者至少大约6m/s)的表面速度送入第一换热器中;其中通过HRSG的入口接收的含 CO_2 废气具有至少大约4m/s (例如至少大约5m/s或者至少大约6m/s)的表面速度;或者其组合。

[0159] 实施方案4.前述实施方案中任一项的方法,其中燃料电池屏包括第一层和第二层,且所述方法进一步包括将所接收气流分成至少第一气流部分和第二气流部分,将所述至少第一气流部分送至第一层,将所述至少第二气流部分送至第二层。

[0160] 实施方案5.前述实施方案中任一项的方法,进一步包括在将所接收气流送入燃料电池屏中以前将所接收气流送至第二换热器中。

[0161] 实施方案6.前述实施方案中任一项的方法,其中所述多个熔融碳酸盐燃料电池以大于大约1500mA/m²的电流密度运行。

[0162] 实施方案7.前述实施方案中任一项的方法,其中将所接收气流传送通过包含多个熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏,产生包含比所接收气流少至少大约60体积%(例如至少大约65体积%,少至少大约70体积%,少至少大约75体积%,或少至少大约80体积%) CO_2 的阴极废气。

[0163] 实施方案8.前述实施方案中任一项的方法,其中含 CO_2 废气包含来自燃气轮机的废气。

[0164] 实施方案9.前述实施方案中任一项的方法,其中阴极排气包含在向第一换热器提供热的流路中的实质上所有气体。

[0165] 实施方案10.使用包含阳极和阴极的集成熔融碳酸盐燃料电池生产电的热回收蒸汽发生器(“HRSG”),所述HRSG包含:形成在接收气流的入口与排出至少一部分所接收气流

的出口之间延伸的流路的外壳;延伸至流路中的一个或多个换热器;和位于该外壳内且包含多个具有阴极入口的熔融碳酸盐燃料电池的燃料电池屏,燃料电池屏在流路中定向使得熔融碳酸盐燃料电池的阴极入口接收实质上所有所接收气流,多个熔融碳酸盐燃料电池还具有多个流体暴露于流路的阴极出口以将阴极排气排放至流路。

[0166] 实施方案11.实施方案10的HRSG,其中燃料电池屏位于管道燃烧器下游和一个或多个换热器上游的流路中,其中管道燃烧器位于HRSG内。

[0167] 实施方案12.实施方案10或实施方案11的HRSG,其中燃料电池屏位于一个或多个换热器上游的流路中。

[0168] 实施方案13.实施方案12的HRSG,其中阴极排气包含在向燃料电池屏下游的一个或多个换热器提供热的流路中的实质上所有气体。

[0169] 实施方案14.实施方案12或实施方案13的HRSG,其中外壳的在燃料电池屏处的第一横截面积是第一横截面积下游的第二横截面积的至少两倍,其中一个或多个换热器位于第一横截面积中。

[0170] 实施方案15.实施方案10或实施方案11的HRSG,其中燃料电池屏位于一个或多个换热器的第一换热器下游和一个或多个换热器的第二换热器上游的流路中。

[0171] 实施方案16.实施方案14的HRSG,其中阴极排气包含在向第二换热器提供热的流路中的实质上所有气体。

[0172] 实施方案17.实施方案15或实施方案16的HRSG,其中外壳的在燃料电池屏处的第一横截面积是第一横截面积下游的第二横截面积的至少两倍,其中第二换热器位于第一横截面积中。

[0173] 实施方案18.实施方案10-17中任一项的HRSG,其中确定燃料电池屏的尺寸以将阴极排气中CO₂浓度相对于所接收气流减少至少大约65%(例如至少大约70%,至少大约75%,或者至少大约80%)。

[0174] 实施方案19.实施方案10-18中任一项的HRSG,其中多个熔融碳酸盐燃料电池以大于1500mA/m²的电流密度运行。

[0175] 实施方案20.实施方案10-19中任一项的HRSG,其中燃料屏的层包含至少大约5个燃料电池堆(例如至少大约10个燃料电池堆或者至少大约20个燃料电池堆)。

[0176] 实施方案21.实施方案10-20中任一项的HRSG,其中燃料电池屏中的多个熔融碳酸盐燃料电池包括多层熔融碳酸盐燃料电池。

[0177] 实施方案22.实施方案21的HRSG,其中燃料电池屏中的多层熔融碳酸盐燃料电池流体设置以提供所接收气流的并行加工。

[0178] 实施方案23.实施方案10-22中任一项的HRSG,其中提供外壳的横截面积以产生对于所接收气流的至少大约4m/s(例如至少大约5m/s或者至少大约6m/s)的表面速度;其中提供外壳的在燃料电池屏处的横截面积以产生对于所接收气流的大约4m/s或更小(例如大约3m/s或更小,大约2m/s或更小,或者大约1m/s或更小)的表面速度;或其组合。

[0179] 实施方案24.实施方案10-23中任一项的HRSG,其中HRSG进一步包括包含第二多个熔融碳酸盐燃料电池的第二燃料电池屏。

[0180] 实施方案25.使用位于热回收蒸汽发生器内部的熔融碳酸盐燃料电池处理废气以减少CO₂的方法,包括使用根据实施方案10-24中任一项的HRSG处理废气。

[0181] 尽管已经参考特定实施方案描述和阐释了本发明,但是本领域技术人员将理解本发明能够做出各种变化,该变化不必写在本文中。为此,应仅参考所附权利要求确定本发明的实际范围。

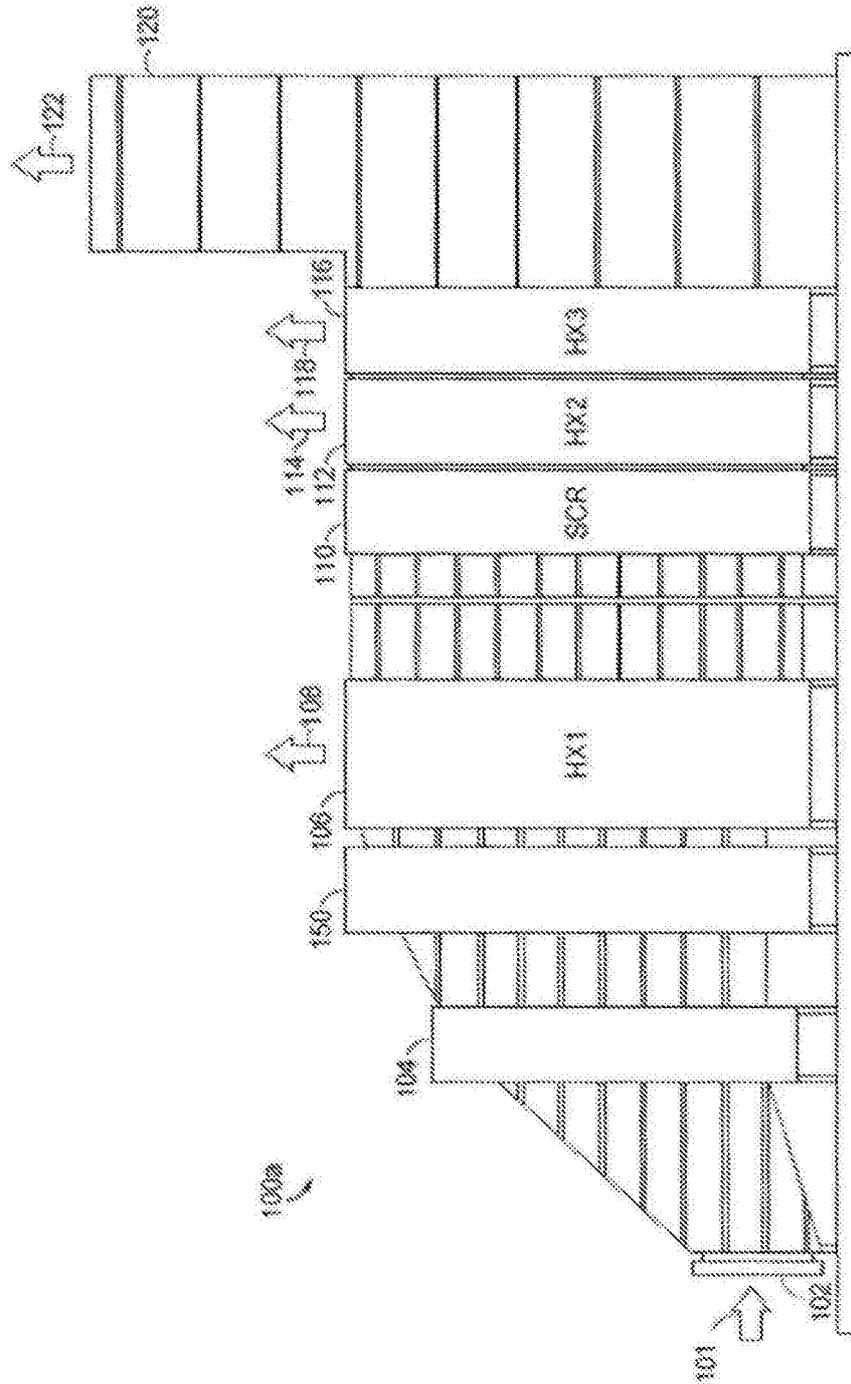


图1

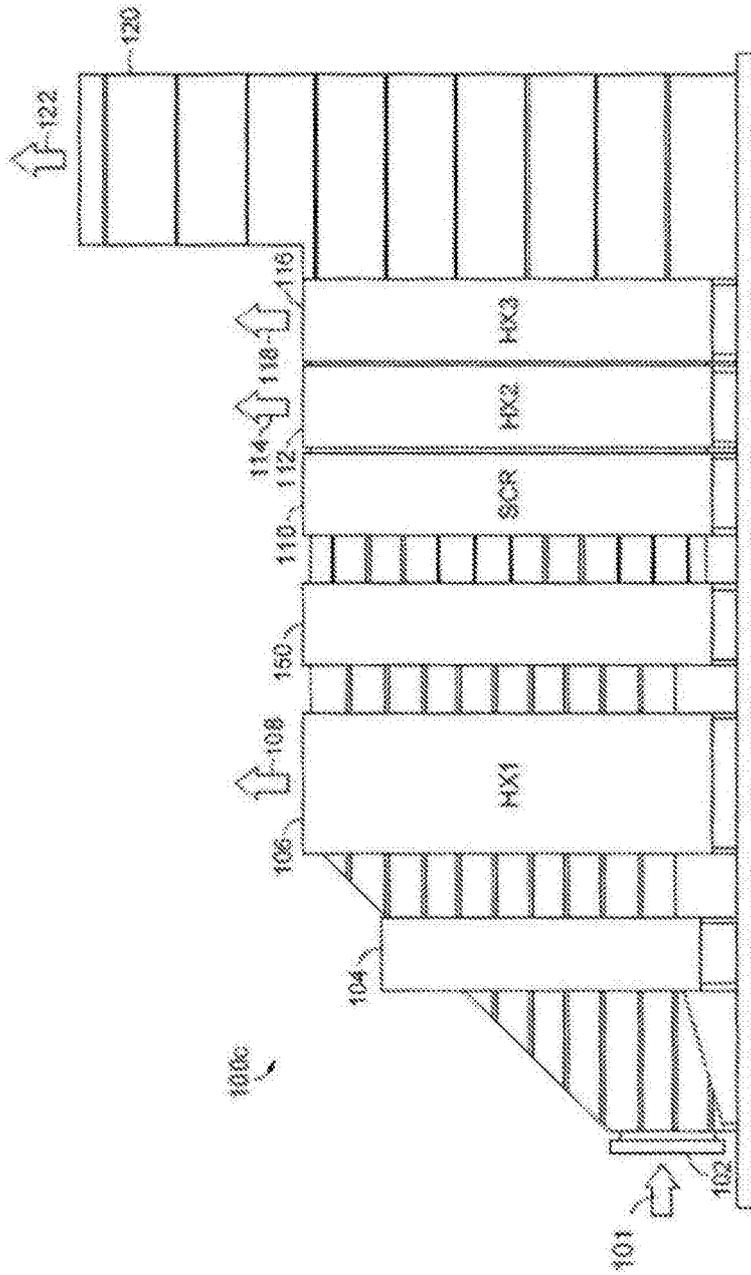


图3

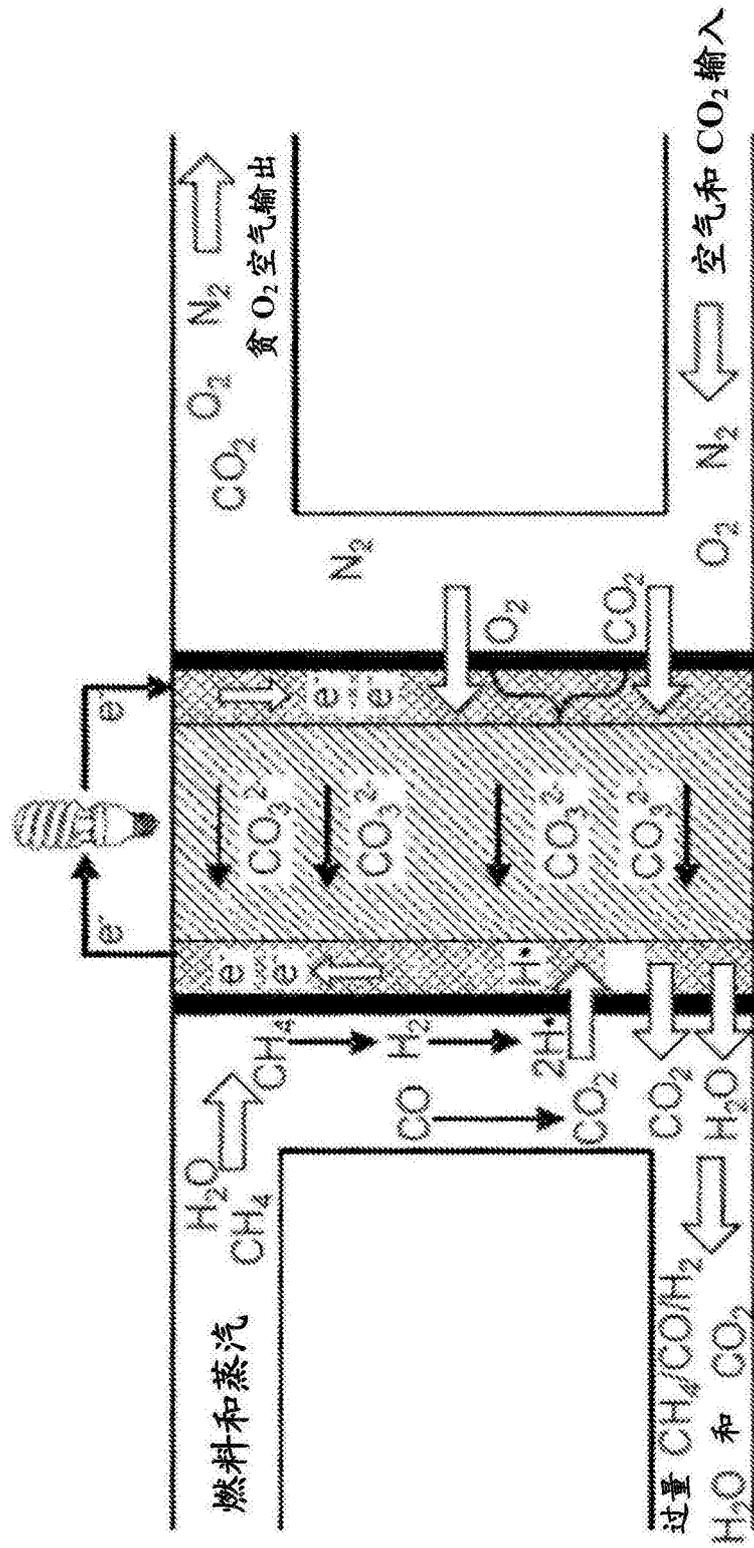


图4

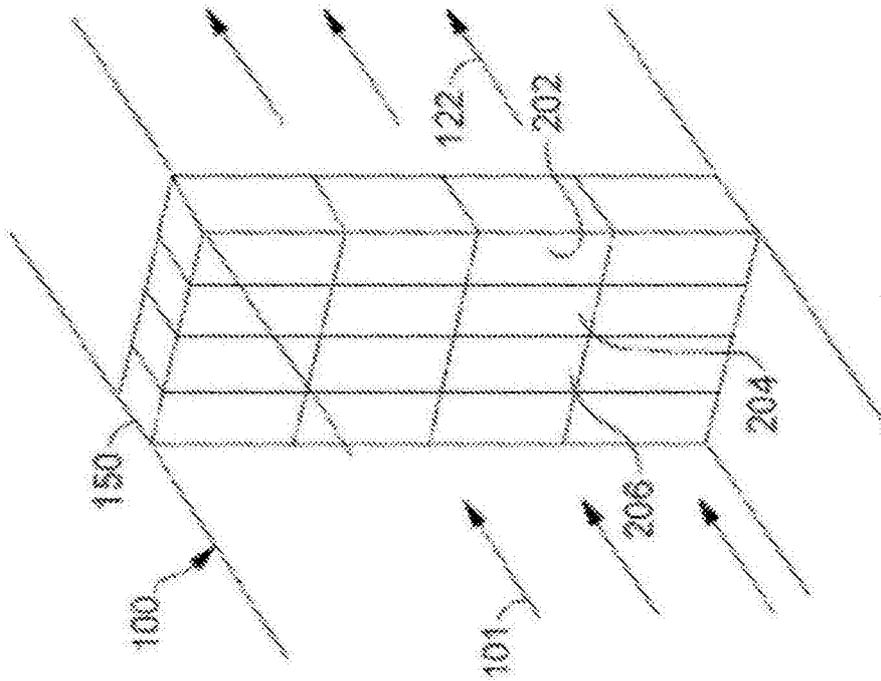


图5

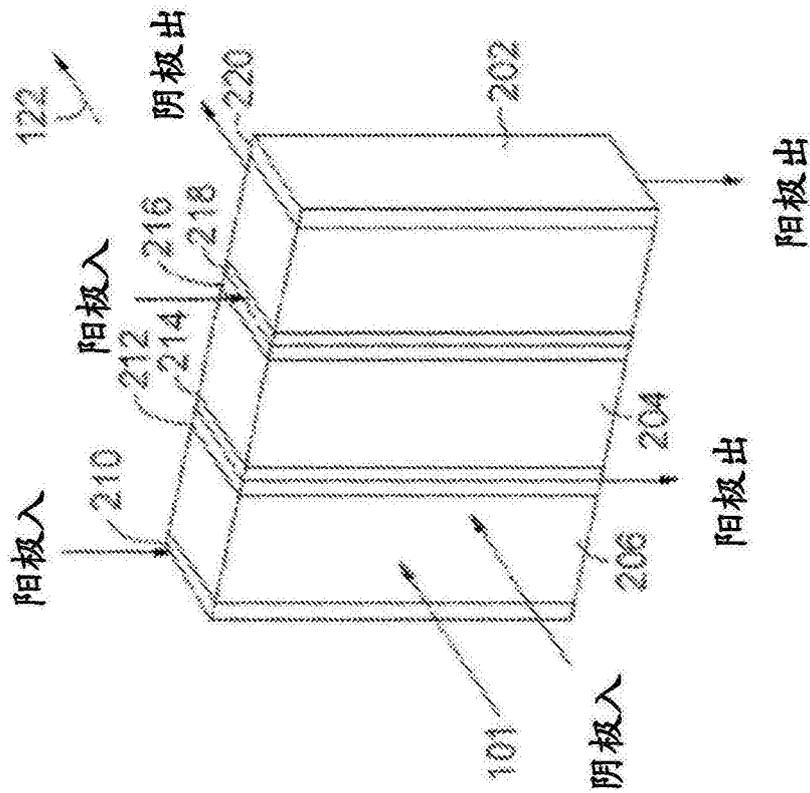


图6

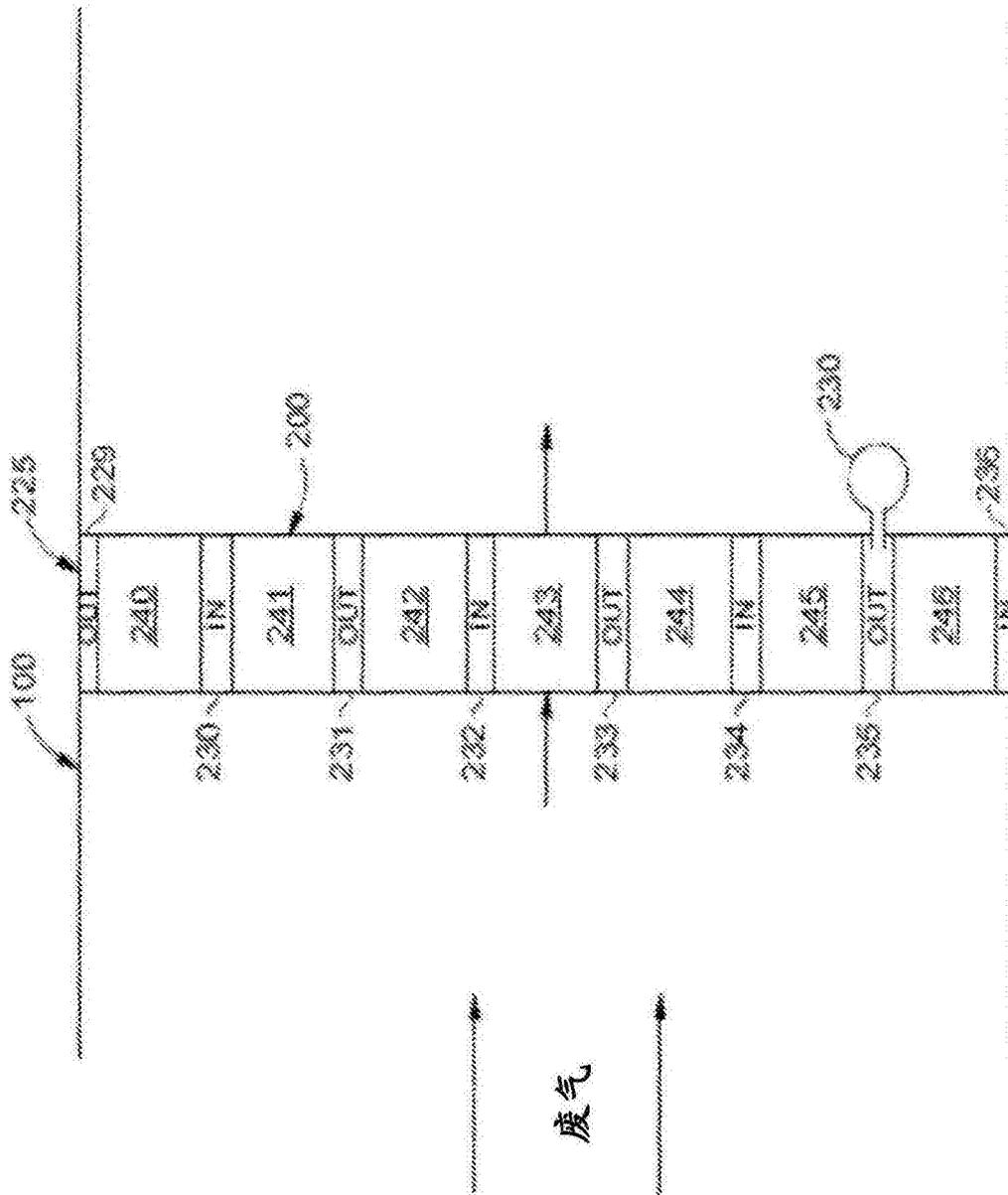


图7

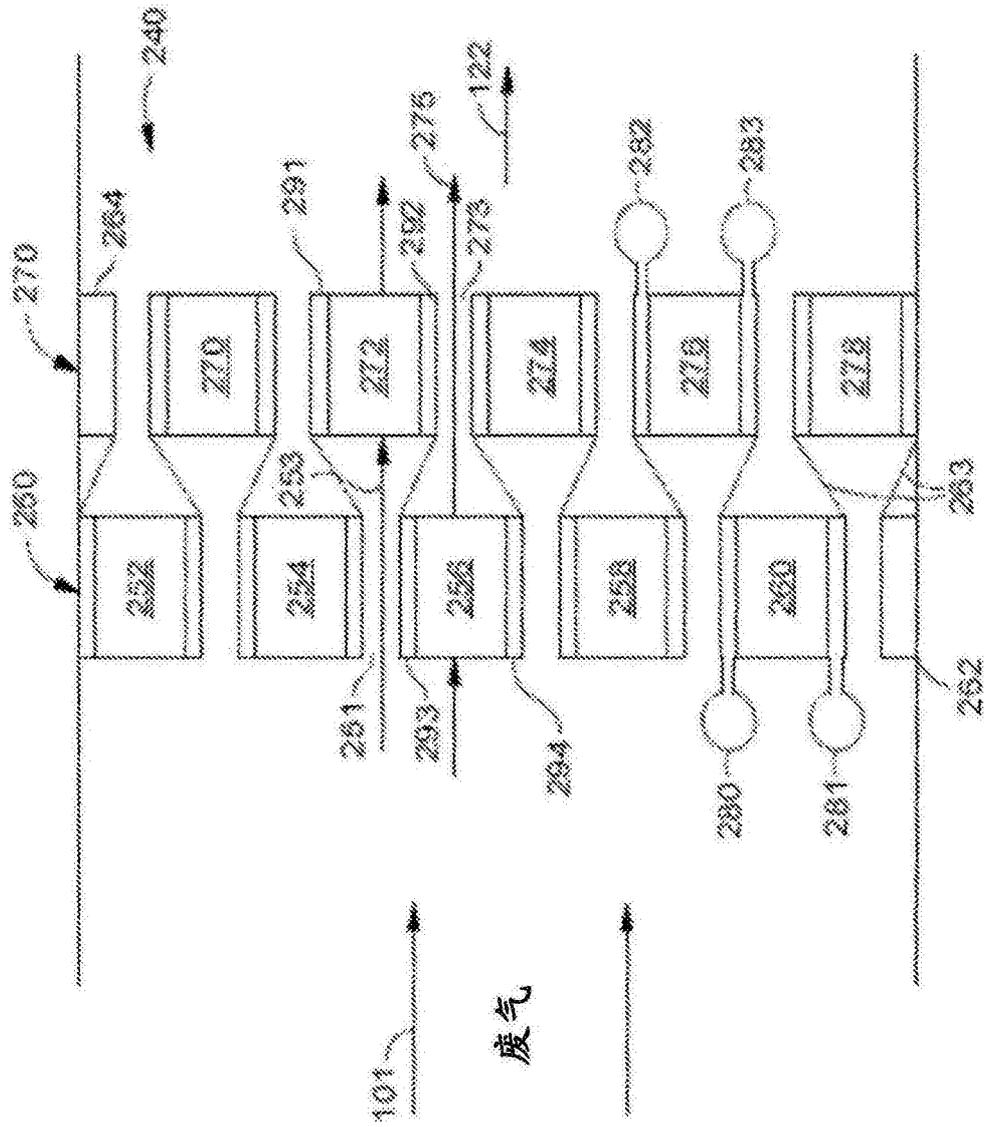


图8