

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 8/12

H01M 8/04 H01M 8/06

E21B 43/16



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98808546.1

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1127160C

[22] 申请日 1998.8.24 [21] 申请号 98808546.1

[30] 优先权

[32] 1997.8.26 [33] EP [31] 97306484.3

[86] 国际申请 PCT/EP98/05476 1998.8.24

[87] 国际公布 WO99/10945 英 1999.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.25

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 迈克尔·伦尼·海因斯

审查员 刘颖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

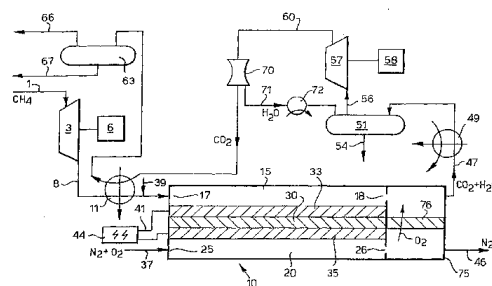
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 利用固体氧化物燃料电池从天然气产生电能

[57] 摘要

一种从天然气(1)产生电能的方法,包括下列步骤:向固体氧化物燃料电池(10)的阴极侧(20)供应空气(37);在燃料电池的阳极侧(15)将天然气转化为氢及一氧化碳,并使阴极和阳极反应以便在阳极和阴极之间产生电位差,其中生成阳极废气,阳极废气包括水及二氧化碳,并从阴极(15)向陶瓷后燃室(75)供给阳极废气,在该陶瓷后燃室(75)中任何未燃烧的一氧化碳及氢发生燃烧而不会在阳极废气中加入氮气。



ISSN 1008-4274

1.一种利用固体氧化物燃料电池从天然气产生电能的方法，包括下列步骤：

a、在燃料电池的阳极侧将天然气转化为氢气和一氧化碳并使阴极及阳极反应发生而在阳极和阴极之间产生电位差，其中产生的阳极废气是由水和二氧化碳组成；

b、从阴极侧排出口去除耗尽氧的氧化剂并从阳极侧的排出口去除废气；

c、将由燃料电池的阳极侧排出口排出的阳极废气供给后燃室装置；

d、使阳极废气部分地凝结并从阳极废气中去除水分而生成富二氧化碳的气流；

e、压缩富二氧化碳的气流达到预定压力；

f、通过与供给燃料电池的天然气流进行间接热交换，至少部分地使经过压缩的富二氧化碳的气流冷却，以获得至少部分液化的富二氧化碳的气流；

g、将不可凝结的气体与至少部分液化的富二氧化碳的气流分离；以及

h、将至少部分液化的富二氧化碳的气流注入接受容器中；

其特征在于，将阳极废气供给后燃室装置的步骤c包括将阳极废气供给陶瓷后燃室装置，其中氧气是通过可将氧气与氮气分离的选择性膜片向该陶瓷后燃室供应的，且在该陶瓷后燃室装置中未燃烧的一氧化碳和氢发生燃烧，不会向阳极废气中加入大量的氮气。

2.如权利要求1的方法，其中步骤a包括，在燃料电池的阳极侧使经过加热的低压天然气流与水反应而形成氢气和一氧化碳，并使阴极及阳极反应而在阳极和阴极之间产生电位差，且其中产生的阳极废气包括水和二氧化碳。

3.如权利要求1的方法，其中采用一种包括高温陶瓷氧化物膜

片的陶瓷后燃室装置，所述膜片可透过氧，是氧离子的导体，并且氧通过所述膜片供应给阳极废气。

4.如权利要求1的方法，其中在步骤d利用水分离装置将水与富二氧化碳气流分离，在所述水分离装置中使流体以超声速度通过管道流动，从而将流体温度降低到低于水凝结点，并且所述管道中设置有一个可利用离心力使凝结水滴与流体分离的旋流装置。

5.如权利要求1的方法，其中接受器由地下地层构造的孔隙空间形成。

6.如权利要求5的方法，其中地下地层构造是承载油和/或天然气的构造。

7.如权利要求6的方法，其中液化富二氧化碳气流注入到所述承载油和/或天然气的构造中，且用来供应给燃料电池的天然气就是从该构造中产生的。

8.如权利要求7的方法，其中包括使天然气在膨胀发动机中膨胀而产生能量，并在将天然气流供给固体氧化物燃料电池之前利用间接热交换加热低压天然气流。

9.一种固体氧化物燃料电池，具有阳极、阴极、固体电解质、和后燃室装置，其特征在于，后燃室装置包括陶瓷膜片，所述陶瓷膜片基本上可透过氧而不透过氮，透过所述膜片可将氧供应给阳极废气从而使阳极废气中的未燃烧成分氧化。

10.如权利要求9的固体氧化物燃料电池，其中陶瓷膜片是高温氧陶瓷氧化物膜片，是氧离子导体。

11.如权利要求10的固体氧化物燃料电池，其中燃料电池及后燃室装置两者都设置有一系列陶瓷膜片管，所述陶瓷膜片管一端封闭，空气通过这些膜片管循环。

## 利用固体氧化物燃料电池从天然气产生电能

### 技术领域

本发明涉及利用固体氧化物燃料电池从天然气产生电能的方法。

### 背景技术

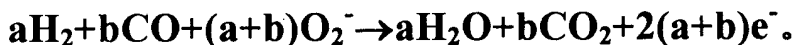
燃料电池是一种电化学电池，可借助涉及不变的电极-电解质系统的方法将燃料和氧化剂的化学能连续转化为电能。此处的术语“燃料电池”也可用来指可串联或并联的多个电池。

固体氧化物燃料电池是一种借助固体电解质互相分开的阳极侧和阴极侧所组成的燃料电池。固体电解质，比如，可以是氧化钇和氧化锆的混合物。电荷借助氧离子从阴极通过电解质转移到阳极。

固体氧化物燃料电池的总阴极反应为；



而总阳极反应为：



于是阳极废气包括二氧化碳及水。

申请人特别感兴趣的是在靠近一个矿井的地方运行燃料电池，该矿井从一个地下储藏器产生碳氢化合物流体，此矿井可以是气井或是也产生相关气体的油井。在两种场合都可以获得含有甲烷的高压(15-50MPa)气体。在方法中作为废气产生的二氧化碳储存在接受容器中，此接受容器可以是一个地下储藏器。为此目的二氧化碳必须压缩达到可以将二氧化碳注入到地下储藏器中的压力。此地下储藏器可以是一个从其中回收碳氢化合物流体的储藏器或含水层。从而就没有二氧化碳排放。

从欧洲专利说明书 No. 482.222 已知可利用固体氧化物燃料电

池从高压天然气生产电能。此公知的方法包括下列步骤：

- (a) 将氧化剂供给燃料电池阴极侧；
- (b) 在燃料电池的阳极侧将天然气转化为氢气和一氧化碳并使阴极及阳极反应发生而在阳极和阴极之间产生电位差，其中产生的阳极废气是由水和二氧化碳组成；
- (c) 从阴极侧排出口去除耗尽氧的氧化剂并从阳极侧的排出口去除废气；
- (d) 将由燃料电池的阳极侧排出口排出的阳极废气供给后燃室装置；
- (e) 使阳极废气部分凝结并从阳极废气中去除水分而生成富二氧化碳的气流；
- (f) 压缩富二氧化碳的气流达到预定压力；
- (g) 通过与供给燃料电池的天然气流进行间接热交换至少部分地使经过压缩的富二氧化碳的气流冷却以获得至少部分液化的富二氧化碳的气流；
- (h) 将不凝结的气体与至少部分液化的富二氧化碳的气流分离；
- (i) 将至少部分液化的富二氧化碳的气流储藏到接受容器中。

另有一些公知废气以不同方式被处理的燃料电池系统被公开在日本专利 JP-A-6203845、欧洲专利申请 473152 和美国专利 US4,250,230 中。

在欧洲专利说明书 No. 482.222 中公开的方法中采用高温氧化方法中的常规后燃室装置，其中有大量氮气加入。

本发明的目的在于提供一种用固体氧化物燃料电池从天然气生产电能的改进方法，该电池装备有不加氮气或氮气加入很少的后燃室装置。

## 发明内容

在根据本发明的方法中采用一个陶瓷后燃室装置，在其中未燃

烧的一氧化碳和氢发生燃烧并不会对阳极废气增加大量的氮气。

氮气形成基本上不会凝结的气体,很难将其从阳极废气中去除,因而使阳极废气在接受器中的储藏步骤复杂化。

本发明提供一种可在低压下由高压天然气获得电能的集成方法,其中液化二氧化碳是在高压下生成并可注入到地下储藏器之中。在本发明的方法中,由供给燃料电池的天然气的膨胀所得到的能量很适合用于部分地压缩燃料电池所排出的富二氧化碳的气流。

固体氧化物燃料电池工作在高温下,大约为 1000℃,这将使甲烷转化为氢及一氧化碳至少部分地在固体氧化物燃料电池中进行,该反应由在阳极上的金属充当催化剂。因此最好是步骤(b)包括使在固体氧化物燃料电池的阳极侧的经过加热的低压天然气流与水反应形成氢及一氧化碳,并使阴极和阳极反应而在阳极和阴极之间产生电位差,其中生成的阳极废气由水及二氧化碳构成。

开始时需要在天然气中添加一些水以便使甲烷转化反应启动,然而其后在阳极反应中得到的水将与甲烷发生反应。

本发明还涉及装有后燃室装置的固体燃料电池。

根据本发明,后燃室装置的构成包括一个陶瓷膜片,氧基本上可透过该膜片,而氮基本上不能透过,氧透过该膜片供给阳极废气以使阳极废气中的未燃烧的成分氧化。

该陶瓷膜片最好是作为氧离子导体的高温氧陶瓷氧化物膜片。

燃料电池和后燃室装置两者都适合装备一系列陶瓷膜片管,管子的一端封闭,空气通过管子循环。

下面参考美国专利说明书 No. 4 751 151。此专利公开了一种由矿物燃料产生电能的方法,在该方法中矿物燃料首先在重整器中转化为也包含二氧化碳的富氢燃气。该已知方法包括:将富氢燃气供给燃料电池的阳极侧的入口;将空气供给燃料电池的阴极侧并从阴极侧的出口去除耗尽的空气;使阳极反应( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ )及阴极反应( $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ )发生而在阳极和阴极之间生成电位差;从阳极侧去除耗尽氢的阳极废气;并从耗尽氢的阳极废气中去除二氧化

碳。

在此已知工艺中采用了一种酸性燃料电池形式的无碱燃料电池，该电池可耐受二氧化碳。所以在矿物燃料转化为氢的方法中作为副产品而生成的二氧化碳对燃料电池的性能无有害影响。

从阳极废气中去除二氧化碳是通过在水吸收溶液中吸收二氧化碳而实现，该溶液可再生而回收二氧化碳进行利用。

该专利与本发明无关，因为该专利并未公开从高压天然气产生电能的集成方法。并且，该专利未公开通过将二氧化碳在高压下液化而回收二氧化碳。

本发明提供一种利用固体氧化物燃料电池从天然气产生电能的方法，包括下列步骤：a、在燃料电池的阳极侧将天然气转化为氢气和一氧化碳并使阴极及阳极反应发生而在阳极和阴极之间产生电位差，其中产生的阳极废气是由水和二氧化碳组成；b、从阴极侧排出口去除耗尽氧的氧化剂并从阳极侧的排出口去除废气；c、将由燃料电池的阳极侧排出口排出的阳极废气供给后燃室装置；d、使阳极废气部分地凝结并从阳极废气中去除水分而生成富二氧化碳的气流；e、压缩富二氧化碳的气流达到预定压力；f、通过与供给燃料电池的天然气流进行间接热交换，至少部分地使经过压缩的富二氧化碳的气流冷却，以获得至少部分液化的富二氧化碳的气流；g、将不可凝结的气体与至少部分液化的富二氧化碳的气流分离；以及h、将至少部分液化的富二氧化碳的气流注入接受容器中；其特征在于，将阳极废气供给后燃室装置的步骤c包括将阳极废气供给陶瓷后燃室装置，其中氧气是通过可将氧气与氮气分离的选择性膜片向该陶瓷后燃室供应的，且在该陶瓷后燃室装置中未燃烧的一氧化碳和氢发生燃烧，不会向阳极废气中加入大量的氮气。

优选地，步骤a包括，在燃料电池的阳极侧使经过加热的低压天然气流与水反应而形成氢气和一氧化碳，并使阴极及阳极反应而在阳极和阴极之间产生电位差，且其中产生的阳极废气包括水和二氧化碳。

优选地,采用一种包括高温陶瓷氧化物膜片的陶瓷后燃室装置,所述膜片可透过氧,是氧离子的导体,并且氧通过所述膜片供应给阳极废气。

优选地,在步骤 d 利用水分离装置将水与富二氧化碳气流分离,在所述水分离装置中使流体以超声速度通过管道流动,从而将流体温度降低到低于水凝结点,并且所述管道中设置有一个可利用离心力使凝结水滴与流体分离的旋流装置。

优选地,接受器由地下地层构造的孔隙空间形成。

优选地,地下地层构造是承载油和/或天然气的构造。

优选地,液化富二氧化碳气流注入到所述承载油和/或天然气的构造中,且用来供应给燃料电池的天然气就是从该构造中产生的。

优选地,包括使天然气在膨胀发动机中膨胀而产生能量,并在将天然气流供给固体氧化物燃料电池之前利用间接热交换加热低压天然气流。

本发明还提供一种固体氧化物燃料电池,具有阳极、阴极、固体电解质、和后燃室装置,其特征在于,后燃室装置包括陶瓷膜片,所述陶瓷膜片基本上可透过氧而不透过氮,透过所述膜片可将氧供应给阳极废气从而使阳极废气中的未燃烧成分氧化。

优选地,陶瓷膜片是高温氧陶瓷氧化物膜片,是氧离子导体。

优选地,燃料电池及后燃室装置两者都设置有一系列陶瓷膜片管,所述陶瓷膜片管一端封闭,空气通过这些膜片管循环。

## 附图说明

下面参考附图对本发明进行更详细的描述。附图中:

图 1 为示出实现本发明的装置的示意图;而

图 2 为示出具有陶瓷后燃室装置的固体氧化物燃料电池的示意图。

## 具体实施方式

图 1 示出根据本发明的发电方法的流程图。高压天然气通过管道 1 供给涡轮膨胀机 3 形式的膨胀机，在该涡轮膨胀机 3 中高压天然气膨胀变成低压。涡轮膨胀机 3 驱动发电机 6 形式的负载。低压天然气通过管道 8 到达固体氧化物燃料电池 10。通过管道 8 的低压天然气经过在热交换器 11 进行间接热交换而得到加热。

固体氧化物燃料电池 10 包括具有入口 17 和出口 18 的阳极侧 15 及具有入口 25 和出口 26 的阴极侧 20。在阴极侧 15 和阳极侧 20 之间设置有固体电解质 30，在固体电解质面对阳极侧 15 一侧设置有一个阳极 33，而在固体电解质 30 的另一侧设置有一个阴极 35。

空气形式的氧化剂通过管道 37 供给固体氧化物燃料电池 10 的阴极侧 20 的入口 25。

经过加热的低压天然气和通过管道 39 供给的水供给到固体氧化物燃料电池 10 的阳极侧 15 的入口 17。在阳极侧 15，低压天然气转化为氢及一氧化碳。这一转化按下述反应进行： $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ 。在阴极 35 发生阴极反应，其中生成可通过固体电解质 30 到达阳极 33 的氧离子，在阳极 33 上发生阳极反应，其中所生成的阳极废气包括水及二氧化碳。在阳极 33 和阴极 36 之间产生电位差。阳极 33 和阴极 35 的端子通过电导线 41 和 42 连接到负载 44。

耗尽氧的空气从阴极侧 20 的出口 26 通过管道 46 去除，而阳极废气从阳极侧 15 的出口 18 通过管道 47 去除。

在热交换器 49 中阳极废气冷却并部分地凝结而在分离器 51 中从阳极废气中去除水。水是从分离器 51 通过管道 54 去除，并且含水量减少的阳极废气通过管道 56 通往压缩机 57。阳极废气，富二氧化碳的气流，在压缩机 57 中压缩到可以将气流注入到地下储藏器中的预定压力(图中未示出)。预定压力的选择应使二氧化碳能在进一步冷却之后借助喷射泵(图中未示出)注入到地下储藏器之中。压缩机 57 由电动机 58 驱动，而电动机 58 至少部分地由发电机 6 发出的电能驱动。

压缩的富二氧化碳的气流由管道 60 经水分离装置 70 通到热交换器 11。水分离装置 70 通过管道 71 和热交换器 72 将分离出的水分送往分离器 51。由水分离装置 70 流出的富二氧化碳的气流经过去除水分，水分含量达到低得足以形成二氧化碳水化物。

水分离装置 70 最好是一种能使流体以超声速度通过管道流动，从而可将流体温度降低到低于水凝结点的装置，并且该装置还包括一个旋流装置，可使流体发生旋流而借助离心力将凝结水滴与气流分离。此种水分离装置公开在例如荷兰专利申请 No. 8901841 中。

在热交换器 11 中压缩气流通过和在固体氧化物燃料电池 10 上游的管道 8 中流动的低压天然气流间接热交换至少得到部分冷却。从热交换器 11 通过分离器 63 去除部分液化的富二氧化碳的气流。如果需要，可在分离器 63 的上游加入一个热交换器(图中未示出)，在其中可利用合适的致冷剂使更多的二氧化碳通过间接热交换凝结，该致冷剂在单独的循环中(图中未示出)冷却。致冷剂可以是例如丙烷或氨。

在分离器 63 中，不凝结的气体与液化的富二氧化碳的流体分开。通过管道 66 将不凝结的气体去除，并且液化的富二氧化碳的流体通过管道 67 去除。

在热交换器 49 中经过加热的低压天然气可进一步加热到所要求的操作温度然后进入固体氧化物燃料电池 10。另外，通过管道 37 供给固体氧化物燃料电池 10 的阴极侧 20 的入口 25 的空气可通过与阳极废气的间接热交换(图中未示出)，或与通过管道 46 离开阴极侧 20 的耗尽氧的空氣的间接热交换而得到加热。

在参考附图 1 所描述的本发明的实施例中，甲烷是在固体氧化物燃料电池的阳极侧转化为氢及一氧化碳。至少这一反应的一部分可在固体氧化物燃料电池的上游在单独的反应器中实现。

当从分离器 63 出来的不凝结的气体包含未使用过的氢和一氧化碳时，该气体可循环回固体氧化物燃料电池 10 的阳极侧 15。根据本发明固体氧化物燃料电池配置有陶瓷后燃室部分，在其中未燃

烧的一氧化碳和氢充分燃烧基本上不会给阳极废气增加氮气。这是通过向固体氧化物燃料电池 10 提供一个后燃室部分 75 而得以实现的, 该后燃室部分 75 包括高温陶瓷氧化物膜片 76, 通过此膜片向阳极废气流供应氧气( $O_2$ )。膜片 76 最好是氧离子良导体的透氧膜片。制作此种膜片 76 的合适材料在 Nguyen Q. Minh 发表在 J. A. Ceramic Society, vol. 76(3), 563-588, 1993 的论文“Ceramic Fuel Cells(陶瓷燃料电池)”中有记述。

固体氧化物电解质最适合的是 8% (质量百分比) 的氧化钇和 92% 的氧化锆的混合物, 阴极则由锰酸镧构成。固体氧化物燃料电池的工作温度为 900 - 1000℃, 并且其工作压力为 0.1 - 1MPa(表压, gauge)。经过液化的富二氧化碳的流体的温度为 5 - 20℃, 而其压力为 3 - 8MPa(表压)。

最合适的氧化剂是空气, 不过也可代之而使用纯氧或富氧空气。

液化二氧化碳可储藏于接受器中, 接受器可以是地下储藏器, 并且最合适的是从其中产生甲烷( $CH_4$ )的地下储藏器。

在参考附图 1 所描述的本发明的实施例中, 压缩机 57 由电动机 58 驱动。然而, 涡轮膨胀机 3 可直接连接到压缩机 57。在上述实施例中, 涡轮膨胀机 3 以及压缩机 57 只包含一个机器, 不过它们也可包含一个以上的机器, 其中涡轮膨胀机包括以公知方式互连的一个以上的机器, 且压缩机也包括以公知方式互连的一个以上的机器。

下面参考附图 2。附图 2 中示出的是固体氧化物燃料电池 80, 其中包括空气供应器 81 及一系列燃料电池管 82, 通过它们空气经过空气供应管道 83 循环通到排气管 84 以便将耗尽氧的富氮空气从燃料电池 80 中排出。

包含天然气的甲烷( $CH_4$ )经由气体入口开口 86 供应给固体氧化物燃料电池 10 的一系列互连的隔室 85。

燃料电池管 82 的外表面形成燃料电池 80 的阳极侧, 而燃料电池管 82 的内表面形成燃料电池 80 的阴极侧。

关于附图 2 所示的燃料电池管 83 的性能在 John Wiley & Sons, Inc. 出版的 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, vol. 11, pp. 1114-1121 中有描述。

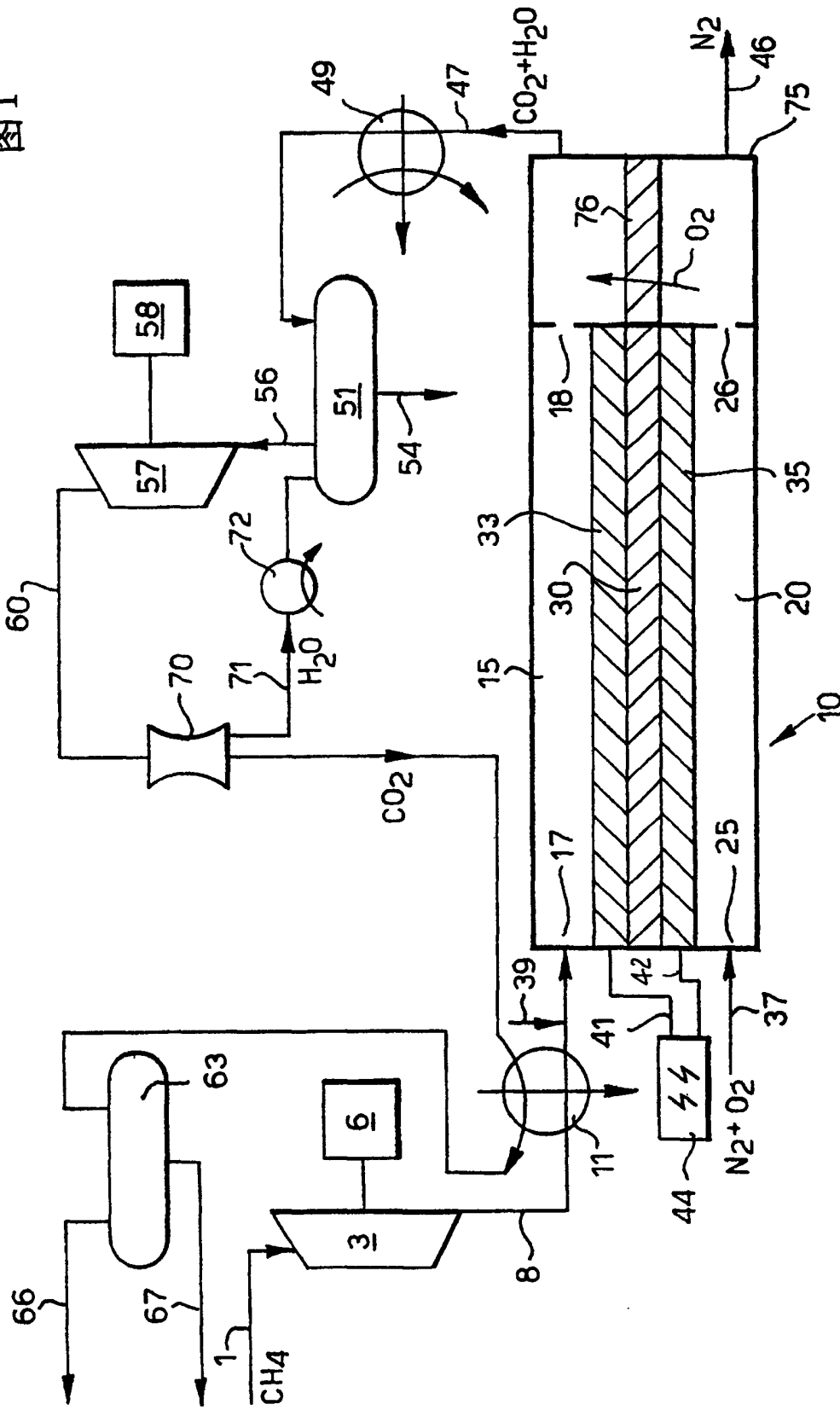
燃料电池 80 配置有后燃室装置 87, 该装置包括一系列陶瓷氧分离管 88, 空气就是经由管道 89 供给陶瓷氧分离管 88, 而管道 89 与燃料电池管 82 的燃料电池管 83 类似。

隔室 85 互相流体连通并经由开口 90 与后燃室装置 87 的内部连通。阀门 91 在排气管 84 之中和后燃室装置的内部用来控制和平衡通过燃料电池 80 和后燃室装置 87 的流体。

氧分离管 88 由高温陶瓷氧化物膜片材料制作, 该材料可透过氧气, 是氧离子导体, 但基本上不透氮气。

因此, 即使有也只会极少量的氮气进入到阳极废气流 92 中, 并且进入用于为后燃室装置 87 中的所述气流 92 中的未燃烧的一氧化碳和氢助燃的基本上是纯氧。因此, 富二氧化碳和贫一氧化碳、氢及氮的阳极废气流从后燃室装置 87 流入阳极废气排气管 93, 在阳极废气排气管 93 中有燃料入口 94, 该燃料入口 94 与管道 94 连通以便向预重整器供应湿气。阳极废气排气管 93 可进一步与附图 1 中所示的阳极废气管道 47 相同的方式与干燥、冷却及压缩设备连接。

图1



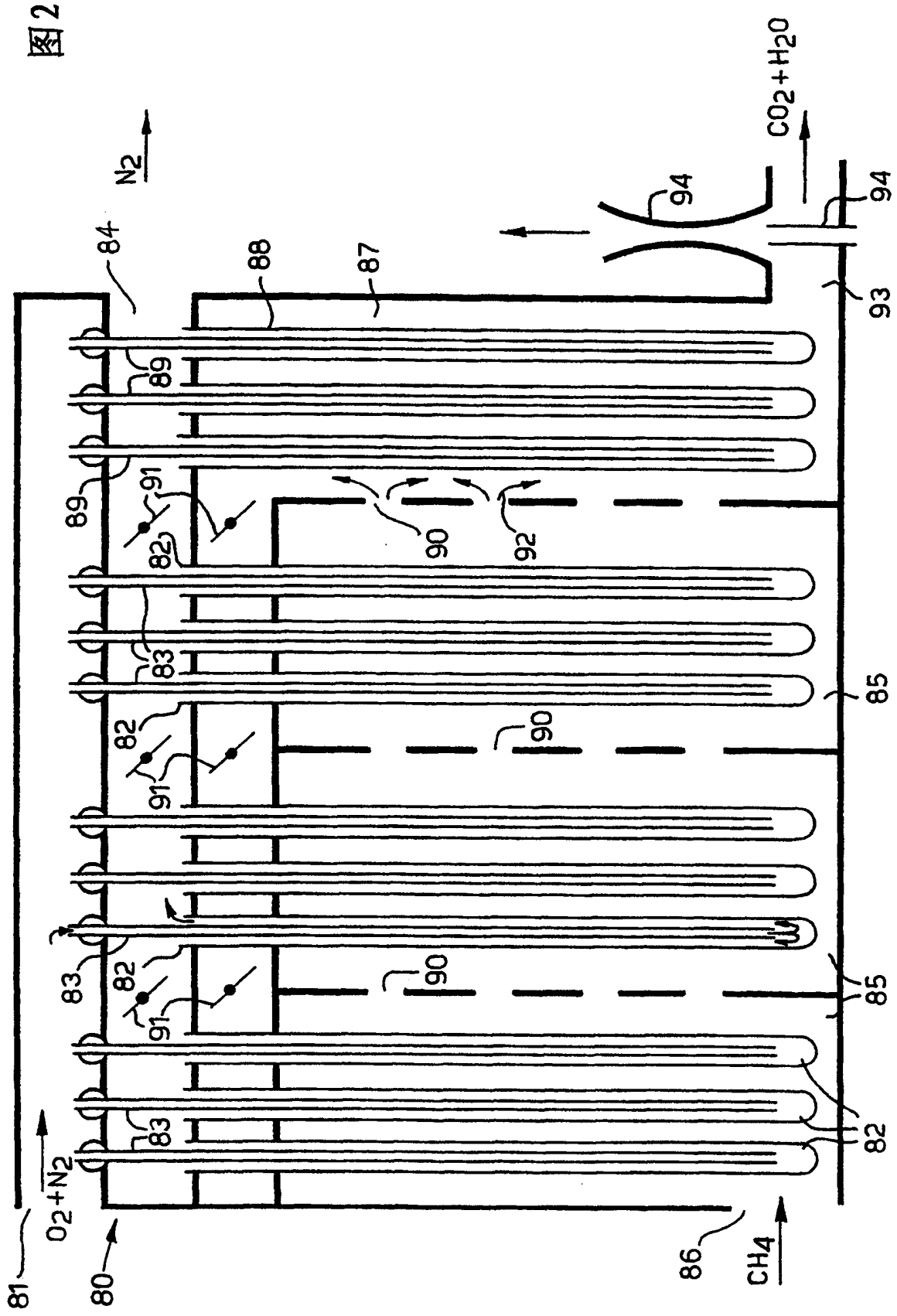


图2