



(21)申請案號：099119331

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : H01M8/14 (2006.01)

H01M8/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/16 美國

61/187,550

(71)申請人：蠅殼國際研究所(荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：崔晶瑜 CUI, JINGYU (CN)；安格沃 艾瑞克 艾德溫 ENGWALL, ERIK EDWIN (US)；強森 約翰 威廉 JOHNSTON, JOHN WILLIAM (US)；賈許 曼亨德拉 拉德哈姆 JOSHI, MAHENDRA LADHARAM (US)；威靈頓 史考克 李 WELLINGTON, SCOTT LEE (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4522894

US 2006/0127718A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 79 頁

(54)名稱

燃料電池系統及其操作方法

SYSTEMS AND PROCESSES OF OPERATING FUEL CELL SYSTEMS

(57)摘要

本發明係關於用於操作熔融碳酸鹽燃料電池系統之系統及方法。一種用於操作熔融碳酸鹽燃料電池之方法包含：將一包括分子氫之含氫流提供至一熔融碳酸鹽燃料電池陽極；加熱一煙流，該煙流之至少大部分由在 20°C 及大氣壓下為液體之煙組成，其中一熱源包括來自該熔融碳酸鹽燃料電池陽極之一陽極排氣；使該經加熱煙流之至少一部分與一觸媒接觸以產生一包括氣態煙、氫及至少一種碳氧化物之蒸汽重組進料；自該蒸汽重組進料分離該分子氫之至少一部分；及將該所分離分子氫之至少一部分作為該包括分子氫之流之至少一部分提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極。

The present invention is directed to systems and processes for operating molten carbonate fuel cell systems. A process for operating the molten carbonate fuel cell includes providing a hydrogen-containing stream comprising molecular hydrogen to a molten carbonate fuel cell anode; heating a hydrocarbon stream, at least a majority of which is comprised of hydrocarbons that are liquid at 20°C and atmospheric pressure, with a heat source comprising an anode exhaust from the molten carbonate fuel cell anode; contacting at least a portion of the heated hydrocarbon stream with a catalyst to produce a steam reforming feed comprising gaseous hydrocarbons, hydrogen, and at least one carbon oxide; separating at least a portion of the molecular hydrogen from the steam reforming feed; and providing at least a portion of the separated molecular hydrogen to the molten carbonate fuel cell anode as at least a portion of the stream comprising molecular hydrogen.

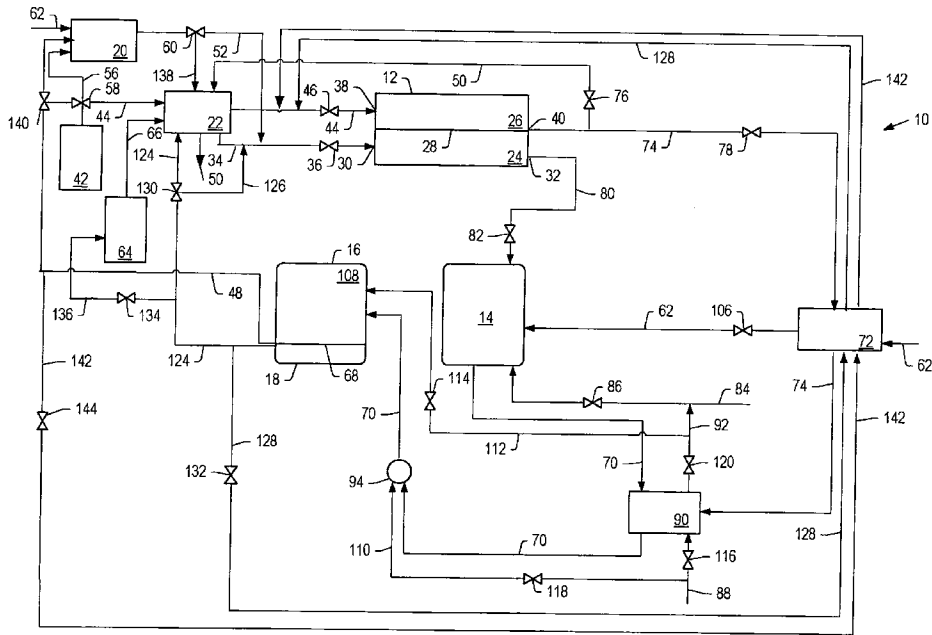


圖 1

- 10 . . . 燃料電池系統
- 12 . . . 熔融碳酸鹽燃料電池
- 14 . . . 第一重組器
- 16 . . . 第二重組器
- 18 . . . 高溫氫分離裝置
- 20 . . . 氧化單元
- 22 . . . 熱交換器
- 24 . . . 陽極
- 26 . . . 陰極
- 28 . . . 電解質
- 30 . . . 陽極入口
- 32 . . . 陽極排氣出口
- 34 . . . 管線
- 36 . . . 節流閥
- 38 . . . 陰極入口
- 40 . . . 陰極排氣出口
- 42 . . . 含氧化劑氣體源
- 44 . . . 管線
- 46 . . . 節流閥
- 48 . . . 管線
- 50 . . . 管線
- 52 . . . 管線
- 56 . . . 管線
- 58 . . . 閥
- 60 . . . 閥
- 62 . . . 管線
- 64 . . . 氫源
- 66 . . . 管線
- 68 . . . 高溫氫分離薄膜
- 70 . . . 管線
- 72 . . . 熱交換器

| | | |
|-----|-------|-------|
| 74 | · · · | 管線 |
| 76 | · · · | 節流閥 |
| 78 | · · · | 節流閥 |
| 80 | · · · | 管線 |
| 82 | · · · | 節流閥 |
| 84 | · · · | 管線 |
| 86 | · · · | 節流閥 |
| 88 | · · · | 管線 |
| 90 | · · · | 熱交換器 |
| 92 | · · · | 管線 |
| 94 | · · · | 壓縮機 |
| 106 | · · · | 煙流入口閥 |
| 108 | · · · | 重組區 |
| 110 | · · · | 管線 |
| 112 | · · · | 管線 |
| 114 | · · · | 節流閥 |
| 116 | · · · | 節流閥 |
| 118 | · · · | 節流閥 |
| 120 | · · · | 節流閥 |
| 124 | · · · | 氫導管 |
| 126 | · · · | 管線 |
| 128 | · · · | 管線 |
| 130 | · · · | 節流閥 |
| 132 | · · · | 節流閥 |
| 134 | · · · | 節流閥 |
| 136 | · · · | 管線 |
| 138 | · · · | 管線 |
| 140 | · · · | 節流閥 |
| 142 | · · · | 管線 |
| 144 | · · · | 節流閥 |

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99119331

※申請日：99.6.14

※IPC 分類：H01M 8/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

燃料電池系統及其操作方法

H01M 8/06 (2006.01)

SYSTEMS AND PROCESSES OF OPERATING FUEL CELL SYSTEMS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於操作熔融碳酸鹽燃料電池系統之系統及方法。一種用於操作熔融碳酸鹽燃料電池之方法包含：將一包括分子氫之含氫流提供至一熔融碳酸鹽燃料電池陽極；加熱一煙流，該煙流之至少大部分由在20°C及大氣壓下為液體之煙組成，其中一熱源包括來自該熔融碳酸鹽燃料電池陽極之一陽極排氣；使該經加熱煙流之至少一部分與一觸媒接觸以產生一包括氣態煙、氫及至少一種碳氧化物之蒸汽重組進料；自該蒸汽重組進料分離該分子氫之至少一部分；及將該所分離分子氫之至少一部分作為該包括分子氫之流之至少一部分提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極。

三、英文發明摘要：

The present invention is directed to systems and processes for operating molten carbonate fuel cell systems. A process for operating the molten carbonate fuel cell includes providing a hydrogen-containing stream comprising molecular hydrogen to a molten carbonate fuel cell anode; heating a hydrocarbon stream, at least a majority of which is comprised of hydrocarbons that are liquid at 20°C and atmospheric pressure, with a heat source comprising an anode exhaust from the molten carbonate fuel cell anode; contacting at least a portion of the heated hydrocarbon stream with a catalyst to produce a steam reforming feed comprising gaseous hydrocarbons, hydrogen, and at least one carbon oxide; separating at least a portion of the molecular hydrogen from the steam reforming feed; and providing at least a portion of the separated molecular hydrogen to the molten carbonate fuel cell anode as at least a portion of the stream comprising molecular hydrogen.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|----|-----------|
| 10 | 燃料電池系統 |
| 12 | 熔融碳酸鹽燃料電池 |
| 14 | 第一重組器 |
| 16 | 第二重組器 |
| 18 | 高溫氫分離裝置 |
| 20 | 氧化單元 |
| 22 | 熱交換器 |
| 24 | 陽極 |
| 26 | 陰極 |
| 28 | 電解質 |
| 30 | 陽極入口 |
| 32 | 陽極排氣出口 |
| 34 | 管線 |
| 36 | 節流閥 |
| 38 | 陰極入口 |
| 40 | 陰極排氣出口 |
| 42 | 含氧化劑氣體源 |
| 44 | 管線 |
| 46 | 節流閥 |
| 48 | 管線 |
| 50 | 管線 |

| | |
|-----|---------|
| 52 | 管線 |
| 56 | 管線 |
| 58 | 閥 |
| 60 | 閥 |
| 62 | 管線 |
| 64 | 氫源 |
| 66 | 管線 |
| 68 | 高溫氫分離薄膜 |
| 70 | 管線 |
| 72 | 熱交換器 |
| 74 | 管線 |
| 76 | 節流閥 |
| 78 | 節流閥 |
| 80 | 管線 |
| 82 | 節流閥 |
| 84 | 管線 |
| 86 | 節流閥 |
| 88 | 管線 |
| 90 | 熱交換器 |
| 92 | 管線 |
| 94 | 壓縮機 |
| 106 | 煙流入口閥 |
| 108 | 重組區 |
| 110 | 管線 |

| | |
|-----|-----|
| 112 | 管線 |
| 114 | 節流閥 |
| 116 | 節流閥 |
| 118 | 節流閥 |
| 120 | 節流閥 |
| 124 | 氫導管 |
| 126 | 管線 |
| 128 | 管線 |
| 130 | 節流閥 |
| 132 | 節流閥 |
| 134 | 節流閥 |
| 136 | 管線 |
| 138 | 管線 |
| 140 | 節流閥 |
| 142 | 管線 |
| 144 | 節流閥 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於燃料電池系統及操作燃料電池之方法。特定而言，本發明係關於操作熔融碳酸鹽燃料電池系統之系統及方法。

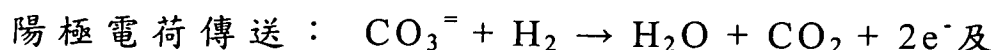
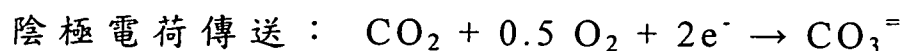
【先前技術】

熔融碳酸鹽燃料電池將化學能轉化為電能。熔融碳酸鹽燃料電池係有用的，乃因其等遞送高品質可靠電功率、操作清潔且係相對緊湊之發電機。此等特徵使得熔融碳酸鹽燃料電池作為電源在接達電力供應源受到限制的城市區域、船舶或偏遠區域中使用頗具吸引力。

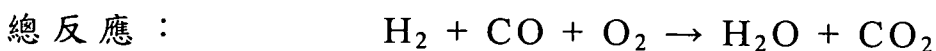
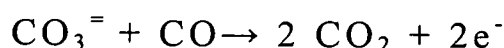
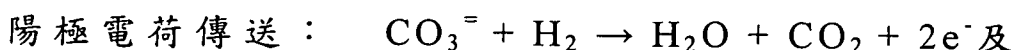
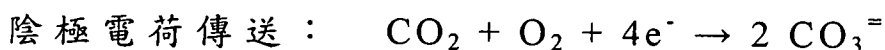
熔融碳酸鹽燃料電池由一陽極、一陰極及夾在該陽極與陰極之間的一電解層形成。該電解質包含可懸浮於一多孔、絕緣且呈化學惰性之基質中之鹼金屬碳酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽、熔融鹼金屬碳酸鹽或其混合物。將一可氧化燃料氣體或可在燃料電池中重組至一可氧化燃料氣體之一氣體進料至該陽極。進料至該陽極之可氧化燃料氣體通常為合成氣——可氧化組份、分子氫、二氧化碳及一氧化碳之一混合物。可將一含氧化劑氣體(通常為空氣及二氧化碳)進料至陰極以提供產生碳酸根陰離子之化學反應物。在該燃料電池之操作期間，不斷更新該等碳酸根陰離子。

在一高溫(通常自550°C至700°C)下操作熔融碳酸鹽燃料電池，以使含氧化劑氣體中之氧與二氧化碳反應以產生碳酸根陰離子。該等碳酸根陰離子跨越電解質以在陽極處與

來自燃料氣體之氫及/或一氧化碳反應。藉由氧與二氧化碳在陰極處轉化為碳酸根離子以及碳酸根離子與氫及/或一氧化碳在陽極處之化學反應產生電功率。以下反應闡述不存在一氧化碳時電池中之電化學反應：



若一氧化碳存在於該燃料氣體中，則以下化學反應闡述該電池中之電化學反應。



一電負載或儲存裝置可連接於該陽極與該陰極之間以允許電流在該陽極與陰極之間流動。該電流給該電負載供電或將電功率提供至該儲存裝置。

通常藉由一蒸汽重組器將燃料氣體供應至陽極，該重組器將一低分子量烴與蒸汽重組為氫及碳氧化物。舉例而言，天然氣中之甲烷係用於產生用於該燃料電池之燃料氣體之一較佳低分子量烴。另一選擇為，該燃料電池陽極可經設計以在內部實現對供應至該燃料電池之陽極之一低分子量烴(例如甲烷)與蒸汽之一蒸汽重組反應。

甲烷蒸汽重組提供根據以下反應含有氫及一氧化碳之一燃料氣體： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ 。通常，該蒸汽重組反應係

在對大量甲烷與蒸汽轉化為氫及一氧化碳有效之溫度下進行。可在一蒸汽重組器中藉由蒸汽與一氧化碳藉由一水煤氣轉化反應： $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 轉化為氫及二氧化碳來實現進一步之氫產生。

然而，在用於將燃料氣體供應至一熔融碳酸鹽燃料電池之一傳統操作蒸汽重組器中，少量氫係由該水煤氣轉化反應產生，此乃因該蒸汽重組器係於在能量上有利於藉由蒸汽重組反應產生一氧化碳及氫之一溫度下操作。在此一溫度下操作不利於藉由水煤氣轉化反應產生二氧化碳及氫。

由於一氧化碳可在該燃料電池中經氧化以提供電能而二氧化碳則不能，因此在有利於煙及蒸汽重組至氫及一氧化碳之溫度下進行該重組反應通常係接受為提供用於該燃料電池之燃料之一較佳方法。由於該燃料氣體通常係藉由在外部或內部蒸汽重組而供應至陽極，因此其含有氫、一氧化碳及少量二氧化碳、未反應之甲烷及作為蒸汽之水。

然而，含有非氫化合物(例如一氧化碳)之燃料氣體對於在一熔融碳酸鹽燃料電池中產生電功率比較純之氫燃料氣流低效。在一給定溫度下，一熔融碳酸鹽燃料電池中可產生之電功率隨氫濃度增加而增加。此乃因分子氫相對於其他化合物之電化學氧化電位。舉例而言，Watanabe等人在「Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels」(Journal of Power Sources, 2006, 第868至871頁)中闡述使用含有50%分子氫及50%水之一進料且在90%燃料利用率、0.49 MPa之一壓力、1500 A/m²之一電流密度

下操作之一 10 kW 熔融碳酸鹽燃料電池堆疊可產生 0.12 W/cm^2 之一電功率密度及 0.792 伏之一電池電壓，而使用含有 50% 一氧化碳及 50% 水之一進料在相同操作條件下操作之相同熔融碳酸鹽燃料電池堆疊可產生僅 0.11 W/cm^2 之一電功率密度及 0.763 伏之一電池電壓。因此，含有大量非氫化合物之燃料氣流在於一熔融碳酸鹽燃料電池中產生電功率方面不如大部分含有氫之燃料氣體一樣有效。

然而，熔融碳酸鹽燃料電池通常在商業上以一「氫貧乏」模式操作，其中選擇燃料氣體(例如)藉由蒸汽重組產生之條件以限制該燃料氣體中退出該燃料電池之氫之量。實施此以平衡該燃料氣體中之氫之電能電位與藉由氫退出該電池而未轉化至電能所損失之電位能(電化學+熱)。

然而，已採取某些措施以再捕獲退出該燃料電池之氫之能量，此等氫之能量效率顯著低於氫在該燃料電池中發生電化學反應之情形。舉例而言，自使該燃料電池中之燃料氣體發生電化學反應產生之陽極排氣已經燃燒以驅動一渦輪膨脹機產生電。然而，如此做比捕獲該燃料電池中之氫之電化學電位顯著低效，此乃因熱能中之許多熱能損失而非藉由膨脹機轉化至電能。退出該燃料電池之燃料氣體已經燃燒以提供用於各種熱交換應用之熱能。然而，在燃燒之後，幾乎 50% 之熱能損失於此等熱交換應用中。氫係用來點燃低效能量回收系統中所利用之一燃燒器之一種昂貴氣體，且因此傳統上調整熔融碳酸鹽燃料電池中所使用之氫之量以利用提供至該燃料電池之氫中之大部分來產生電

功率且最小化在燃料電池排氣中退出該燃料電池之氫之量。

已採取其他措施以自存在於該陽極排氣中之燃料氣體產生更多氫及/或藉由將該燃料氣體提供至後重組器及/或氣體分離單元來再循環該陽極氣體中之氫。為回收氫及/或二氧化碳，存在於陽極中之燃料氣體在後重組器中經重組以使陽極氣流中之氫增濃及/或經受一水煤氣轉化反應以形成氫及二氧化碳。熱可由陽極氣流提供。

用於誘發一蒸汽重組器中之甲烷蒸汽重組反應及/或將液體燃料轉化為用於蒸汽重組器之進料之熱亦已由燃燒器提供。燃燒一含氧氣體與一燃料(通常為例如天然氣之一煙燃料)之燃燒器可用於將所需熱提供至蒸汽重組器。已利用無焰燃燒來提供用於驅動蒸汽重組反應之熱，其中亦藉由以避免誘發有焰燃燒之相對量將一煙燃料及氧化劑提供至一無焰燃燒室來驅動無焰燃燒。用於提供驅動蒸汽重組反應及/或水煤氣轉化反應所必需之熱之此等方法之能量效率相對低，此乃因藉由燃燒提供之大量熱能未被捕獲且損失。

經重組氣流中之氫及二氧化碳可與陽極排氣分離，例如藉由使用變壓吸附單元及/或薄膜分離單元。陽極排氣之溫度通常高於商用氫及/或二氧化碳分離單元所需之溫度。舉例而言，可透過一熱交換器冷卻該流，然而熱能可在該冷卻過程中損失。

所分離之氫係進料至該燃料電池之陽極部分。將氫再循

環至陽極可使進入熔融碳酸鹽燃料電池之燃料氣體富含氫。將所分離之二氧化碳進料至該燃料電池之陰極部分。將二氧化碳再循環至陰極可使進入熔融碳酸鹽燃料電池之空氣富含二氧化碳。

美國專利第7,097,925號提供一種燃料電池發電系統，其包含：一熔融碳酸鹽燃料電池；一陽極氣體分離PSA單元，其與一燃燒室(其可包含一觸媒以確保完全燃燒)協作操作以富含用於陽極再循環之氫且將二氧化碳自該燃料電池之陽極側傳送至陰極側；及一積體式氣體渦輪單元，其用於氣體壓縮及膨脹。藉由該陽極內之內部重組轉化進料之一部分以產生氫。該進料氣體係圖解說明為天然氣。陽極氣體混合物係自陽極出口排出。將蒸汽添加至陽極氣體混合物且將該混合物引入至一可選後重組器。該後重組器含有一蒸汽重組觸媒以執行吸熱蒸汽重組反應 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ 及 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 。於在該後重組器中反應之後，將該陽極氣體混合物遞送至一第一膨脹機之一入口。於在該膨脹機中膨脹之後，用來自一燃燒室之熱再加熱經後重組之陽極氣體且將該陽極氣體輸送至一第二膨脹機。使經後重組之陽極氣流在第二膨脹機中膨脹以大致降低工作壓力且隨後將該陽極氣流輸送至一水煤氣轉化反應器。該陽極氣體混合物透過用於冷卻之一熱回流換熱器自該水煤氣轉化反應器輸送至一冷凝器以移除水，且隨後至一變壓吸附單元以自該陽極氣體混合物分離氫。來自變壓吸附單元之富含氫之輕產物氣體與燃料混合且遞送至一預處理

單元，且隨後至該燃料電池之陽極入口。

儘管燃燒比捕獲熱能提供更多效率，但該方法仍係相對熱低效，此乃因需要多個加熱、冷卻及/或分離步驟來產生氫及/或二氧化碳。另外，重組器不將一液體烴原料轉化為用於蒸汽重組器之一較低分子量進料且可能自該燃料電池提供不充足之熱來進行此。

可期望在操作用於產生電之熔融碳酸鹽燃料電池系統及增強該熔融碳酸鹽燃料電池之功率密度之效率方面之進一步改良。

【發明內容】

本發明係關於一種操作一熔融碳酸鹽燃料電池系統之方法，其包括：

將一包括分子氫之含氫流提供至一熔融碳酸鹽燃料電池陽極；

加熱一烴流，該烴流之至少大部分由在20°C及大氣壓下為液體之烴組成，其中一熱源包括來自該熔融碳酸鹽燃料電池陽極之一陽極排氣；

使該經加熱烴流之至少一部分與一觸媒接觸以產生一包括氣態烴、分子氫及至少一種碳氧化物之蒸汽重組進料；

自該蒸汽重組進料分離該分子氫之至少一部分；及

將該所分離之分子氫之至少一部分作為該包括分子氫之含氫流之至少一部分提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極。

在本發明之另一態樣中，一種熔融碳酸鹽燃料電池系統包括：

一 熔融碳酸鹽燃料電池；

一個或多個重組器，其以操作方式耦合至該熔融碳酸鹽燃料電池，至少一個重組器經組態以接收來自該熔融碳酸鹽燃料電池之陽極排氣且接收其至少大部分由在20°C及大氣壓下為液體之煙組成之一煙流，且允許該陽極排氣與該煙流之一部分充分地混合以至少部分地重組該等煙中之某些煙以產生一經重組產物流；及

一 高溫氫分離裝置，其係該等重組器中之至少一者之部分或耦合至該等重組器中之至少一者且以操作方式耦合至該熔融碳酸鹽燃料電池，其中該高溫氫分離裝置包括一個或多個高溫氫分離薄膜且經組態以接收一經重組產物流且將一包括分子氫之流提供至該熔融碳酸鹽燃料電池。

【實施方式】

本文中所闡述之本發明提供用於操作一熔融碳酸鹽燃料電池以以一高電功率密度產生電之一高效方法及用於執行此一方法之一系統。首先，如本文中所闡述之方法允許利用液體燃料。自包含來自熔融碳酸鹽燃料電池之陽極排氣之一熱源供應之熱允許一第一重組器之溫度升高至或高於絕熱條件。將該溫度升高為高於絕熱條件允許具有大於4之碳數目之燃料之有效裂解及/或重組。使用液體燃料允許一種燃料供多於一個電源使用。舉例而言，可在一船上使用柴油燃料以給一熔融碳酸鹽燃料電池及引擎供電。透過陽極排氣與液體進料之混合來將氫添加至該第一重組器。氫之再循環消除對用於液體進料之熱裂解之一單獨氫

源之一需求。儘管消耗了某些氫，但氫在經裂解煙之重組之後產生。重組器與高溫氫分離裝置之積體允許該系統產生該等方法所需之大致所有氫。

液體燃料之重組及/或熱裂解每莫耳所產生氫產生較多二氧化碳，此乃因具有大於6之碳數目之燃料(例如，柴油及石腦油)之氫對碳比低於具有小於6之碳數目之燃料(例如，甲烷)之氫對碳比。每莫耳所產生氫產生較多二氧化碳允許自該液體燃料產生該熔融碳酸鹽燃料電池所需之大致所有或所有二氧化碳。以此方式產生二氧化碳可消除或減少將陽極氣體及/或進料氣體之一部分用作用於熱低效燃燒器之一燃料來產生二氧化碳之需求。在本文中所闡述之方法中，產生過量氫，此允許氫再循環穿過該系統。

本文中所闡述之方法比此項技術中已揭示之方法更具熱及能量效率。來自一燃料電池排氣之熱能直接傳送至一第一重組器中。所傳送之熱能之一部分隨後自該第一重組器傳送至一第二重組器中。熱能直接自該燃料電池之陽極排氣至該第一重組器之傳送係高效的，此乃因該傳送係藉由在該第一重組器中將來自該燃料電池之一熱陽極排氣流直接與一煙流及蒸汽以分子方式混合而實現。一熱進料自該第一重組器產生且隨後進料至一第二重組器。熱能自該第一重組器至該第二重組器之傳送亦係高效的，此乃因該熱能包含在自該第一重組器進料至該第二重組器之進料中。

如本文中所闡述之方法亦比此項技術中已揭示之方法更

具熱效率，此乃因來自陽極排氣之熱用於在低於典型蒸汽重組方法之溫度下產生氫。在本文中所闡述之此等方法中，可使用一高溫氫分離裝置自經重組產物氣體分離氫，其中該高溫氫分離裝置係一薄膜分離裝置。該高溫氫分離裝置可以操作方式耦合至該第二重組器，以使得可在該第二重組器中發生重組反應時自經重組氣體分離氫。氫之分離朝向氫之產生驅動平衡且降低產生氫所需之溫度。此外，可在較低重組溫度下產生較多氫，此乃因水煤氣轉化反應($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)之平衡有利於在較低重組溫度下產生氫，而在習用重組反應溫度下則不利於其。自該第二重組器產生之大量或所有分子氫係提供至該熔融碳酸鹽燃料電池。

在本文中所闡述之方法中，在一熔融碳酸鹽燃料電池之陰極之整個路徑長度上以二氧化碳淹沒該陰極以使得可用於電化學反應之陰極電極處之二氧化碳之濃度在整個陰極路徑長度上維持在一高位準處。因此，最大化該燃料電池之電功率密度及/或電池電壓。

本文中所闡述之方法亦藉由以下步驟而比此項技術中已揭示之系統產生一更高電功率密度：利用一富二氧化碳之含氧化劑氣體之流且操作該燃料電池以使得該熔融碳酸鹽燃料電池之陰極部分之大部分或所有部分中之二氧化碳分壓高於該熔融碳酸鹽燃料電池之一陽極部分之大部分中之二氧化碳之一分壓。

相比此項技術中已揭示之系統，本文中所闡述之方法藉

由利用一富氫燃料且最小化而非最大化燃料電池之每通程燃料利用率在一熔融碳酸鹽燃料電池系統中產生一更高電功率密度。最小化該燃料電池之每通程燃料利用率係藉由以下步驟達成：分離且再循環自該燃料電池之燃料排氣(例如，陽極排氣)捕獲之氫且以選定速率自一進料及再循環流進料氫以最小化每通程燃料利用率。

在本文中所闡述之方法中，在一熔融碳酸鹽燃料電池之陽極之整個路徑長度上以氫淹沒該陽極以使得可用於電化學反應之陽極電極處之氫之濃度在整個陽極路徑長度上維持在一高位準處。因此，最大化該燃料電池之電功率密度。在該方法中使用主要係氫或較佳幾乎全係氫之一富氫燃料最大化該燃料電池系統之電功率密度，此乃因氫比通常用於熔融碳酸鹽燃料電池系統中之其他可氧化化合物(例如，一氧化碳)具有一顯著較大之電化學電位。

本文中所闡述之方法亦藉由最小化而非最大化燃料在該熔融碳酸鹽燃料電池中之每通程燃料利用率來最大化該燃料電池系統之電功率密度。最小化該每通程燃料利用率以減小遍及該燃料電池之陽極路徑長度之二氧化碳及氧化產物(特定地係水)之濃度，以使得維持遍及該陽極路徑長度之一高氫濃度。由於沿該燃料電池之整個陽極路徑長度存在對於陽極電極處電化學反應為過量之氫，因此該燃料電池提供一高電功率密度。在關於達成一高每通程燃料利用率(例如，大於60%燃料利用率)之一方法中，二氧化碳及氧化產物之濃度可在燃料已行進穿過該燃料電池之甚至一

半之前包括大於燃料流之40%，且可係該燃料電池排氣中之氫之濃度之數倍，以使得沿該陽極路徑提供之電功率可隨提供至該燃料電池之燃料前進穿過該陽極而顯著減少。本發明之方法允許熔融碳酸鹽燃料電池在約0.1 MPa(1 atm)或小於約0.1 MPa(1 atm)之壓力下操作且提供至少0.12 W/cm²之一功率密度及/或至少800 mV之一電池電壓。

本文中所闡述之方法亦係高效的，此乃因該燃料電池中未利用來產生電之氫及二氧化碳連續再循環穿過該燃料電池系統。此藉由解決與由未轉化至電能即退出該電池之氫及/或二氧化碳損失能量相關聯之問題來實現相對於燃料之最低加熱值產生高電功率密度。

與習用系統相比，本文中所闡述之系統允許將富氫燃料流及富二氧化碳燃料流提供至該熔融碳酸鹽燃料電池同時最小化提供至該燃料電池之煙之量。該系統產生可直接引入至該熔融碳酸鹽燃料電池之陽極部分中之富氫流。該系統不需要直接耦合至該熔融碳酸鹽燃料電池之該陽極及/或定位在該陽極中之一重組器來確保作為用於該燃料電池之該陽極之燃料之充足氫產生。在該熔融碳酸鹽燃料電池中移除或消除一重組器或重組區允許以氫淹沒該熔融碳酸鹽燃料電池同時將來自該陽極排氣之熱之大部分供應至該第一重組器。已裝備有內部重組區之燃料電池可與本文中所闡述之系統組合使用。此等燃料電池可比此項技術中已揭示之系統更經濟且更有效地操作。

使用本發明中所闡述之燃料電池系統允許在約0.1 MPa

(1 atm)下以一高功率密度操作該熔融碳酸鹽燃料電池。通常，熔融碳酸鹽燃料電池係在自大氣壓至約1 MPa(10 atm)之壓力下操作。在高於大氣壓之壓力下操作可影響在該熔融碳酸鹽燃料電池之各個部分中之密封之壽命。該熔融碳酸鹽燃料電池在大氣壓力下或接近大氣壓力操作可延長在該熔融碳酸鹽燃料電池中之密封之壽命同時針對給定電池電壓及/或功率密度以高電流密度產生電。

在本文中所闡述之方法中，該方法所產生之每單位電產生相對少之二氧化碳。第一重組器、第二重組器及一高溫氫分離裝置與燃料電池之熱積體減少且較佳消除所需提供以驅動一個或兩個重組器中之吸熱重組反應之額外能量，其中該燃料電池中所產生之熱在來自該燃料電池之陽極排氣流中直接傳送於該第一重組器內，且隨後在來自該第一重組器之進料中直接傳送於該第二重組器內，且然後至該高溫氫分離裝置。此熱積體減少(例如，藉由燃燒)提供額外能量之需求。因此，減少提供能量以驅動重組反應時所產生之二氧化碳之量。

藉由自經重組氣體產物分離二氧化碳，隨後將含二氧化碳氣流進料至該燃料電池，使陽極排氣流再循環穿過該系統且將二氧化碳氣流提供至該燃料電池減少需要由燃燒產生之二氧化碳之量。此再循環增加該方法之電效率且藉此減少任何二氧化碳排放。

另外，藉由自經重組氣體產物分離含氫氣流之至少一部分且隨後將該含氫氣流進料至該燃料電池，使陽極排氣流

再循環穿過該系統且將富含分子氫之一含氫氣流提供至該燃料電池減少需要由該第二重組器產生之氫之量。該陽極排氣之此再循環增加該方法之電效率。此外，該熔融碳酸鹽燃料電池之功率密度得以改良，因此為產生相同量之功率，可使用比習用燃料電池具有更小尺寸之燃料電池來產生功率。

如本文中所使用，除非另外指示，否則術語「氫」指分子氫。

如本文中所使用，術語「氫源」指自其可產生游離氫之一化合物。舉例而言，氫源可係例如甲烷之煙或此等化合物之混合物或例如天然氣之含煙混合物。

如本文中所使用，當兩個或更多個元件係闡述為「以操作方式連接」或「以操作方式耦合」時，該等元件係界定為直接或間接地連接以允許該等元件之間的直接或間接流體流動。如本文中所使用，術語「流體流動」指一氣體或一流體之流動。如在「以操作方式連接」或「以操作方式耦合」之界定中所使用，術語「間接流體流動」意指可透過一個或多個額外元件指引兩個經界定元件之間的一流體或一氣體之流動以在該流體或氣體在該兩個經界定元件之間流動時改變該流體或氣體之一個或多個態樣。一流體或一氣體之可在間接流體流動中改變之態樣包含物理特性(例如一氣體或一流體之溫度或壓力)及或該氣體或流體之組成。舉例而言，藉由分離該氣體或流體之一組份或藉由自含蒸汽之一氣流冷凝水。如本文中所界定，「間接流體

流動」不包含藉由該流體或氣體之一種或多種元素之化學反應(例如，氧化)或減少來改變該兩個經界定元件之間的該氣體或流體之組成。

如本文中所使用，術語「對氫選擇性地可透」係界定為對分子氫或元素氫可透且對其他元素或化合物不可透，使得非氫元素或化合物之至多10%、或至多5%或至多1%可滲透對分子氫或元素氫可透之物質。

如本文中所使用，術語「高溫氫分離裝置」係界定為對在至少250°C之一溫度下(例如，在自300°C至650°C之溫度下)自一氣流分離呈分子或元素形式之氫有效之一裝置或設備。

如本文中所使用，指一燃料中之氫在一熔融碳酸鹽燃料電池中之利用率之「每通程氫利用率」係界定為相對於針對穿過該熔融碳酸鹽燃料電池之一次通過輸入至該燃料電池中之一燃料中之氫之總量一燃料中用於在該通過中產生電之氫之量。每通程氫利用率可藉由以下步驟計算：量測進料至一燃料電池之陽極之一燃料中之氫之量；量測該燃料電池之陽極排氣中之氫之量；自所量測之進料至該燃料電池之燃料中之氫之量減去所量測之該燃料電池之陽極排氣中之氫之量以確定該燃料電池中所使用之氫之量；及將所計算之該燃料電池中所使用之氫之量除以所量測之進料至該燃料電池之燃料中之氫之量。每通程氫利用率可藉由將所計算之每通程氫利用率乘以100而表示為一百分比。

圖1至圖3繪示用於進行根據本發明之用於操作一熔融碳

酸鹽燃料電池以產生電之方法之本發明之系統之實施例之示意圖。燃料電池系統10包含熔融碳酸鹽燃料電池12、第一重組器14、第二重組器16、高溫氫分離裝置18及氧化單元20。在一較佳實施例中，第二重組器16、高溫氫分離裝置18及氧化單元20係一個單元。在一較佳實施例中，氧化單元20係一催化部分氧化重組器。在一實施例中，高溫氫分離裝置18係一分子氫薄膜分離裝置。在一實施例中，第二重組器16包含一重組區、高溫氫分離裝置18、催化部分氧化重組器20及熱交換器22。熱積體式系統為熔融碳酸鹽燃料電池之繼續操作提供充足氫及二氧化碳以產生電。

熔融碳酸鹽燃料電池12包含陽極24、陰極26及電解質28。電解質28插入於陽極24與陰極26之間且接觸該陽極及陰極。熔融碳酸鹽燃料電池12可係一習用熔融碳酸鹽燃料電池且較佳可具有一管狀或平面組態。熔融碳酸鹽燃料電池12可包含堆疊在一起之複數個個別燃料電池。該等個別燃料電池可藉由互連且以操作方式連接而電聯結，使得一個或多個氣流可流動穿過經堆疊燃料電池之陽極且一含氧化劑氣體可流動穿過經堆疊燃料電池之陰極。如本文中所使用，術語「熔融碳酸鹽燃料電池」係界定為一單個熔融碳酸鹽燃料電池或複數個以操作方式連接或堆疊之熔融碳酸鹽燃料電池。熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24可由多孔經燒結鎳化合物、鎳鉻合金、具有鋰鉻氧化物之鎳及/或鎳銅合金或適合用作熔融碳酸鹽燃料電池之陽極之任一材料形成。熔融碳酸鹽燃料電池12之陰極26可由多孔經燒結

材料(例如鎳氧化物、鋰-鎳-鐵氧化物)或適合用作熔融碳酸鹽燃料電池之一陰極之任一材料形成。

將氣流進料至該陽極及陰極以提供在燃料電池12中產生電所必需之反應物。含氫流進入陽極24且含氧化劑氣流進入陰極26。電解質區段28定位於該燃料電池中以阻止含氫氣流進入陰極且阻止含氧化劑氣流(氧及二氧化碳流)進入陽極。含氧化劑氣流包含含有氧及/或二氧化碳之一個或多個流。

電解質區段28將碳酸根離子自陰極引導至陽極以達成與陽極氣流中之可氧化化合物(例如，氫及(視情況)一氧化碳)在一個或多個陽極電極處之電化學反應。電解質區段28可由鹼金屬碳酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽或其組合之熔融鹽形成。電解質材料之實例包含由碳酸鋰鈉、碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鋰鈉鉍、碳酸鋰鈉鈣及碳酸鋰鉀形成之多孔材料。

燃料電池12經組態以允許含氫氣流自陽極入口30流動穿過陽極24且流出陽極排氣出口32。含氫氣流接觸自陽極入口30至陽極排氣出口32之陽極路徑長度上之一個或多個陽極電極。

在一實施例中，透過管線34將含分子氫之一氣流(下文稱為「一含氫流」)或氫源進料至陽極入口30。節流閥36可用於選擇並控制該含氫流至陽極入口30之流率。在一較佳實施例中，氫自高溫氫分離裝置18進料至燃料電池12之陽極24，其中該高溫氫分離裝置係一薄膜單元，如下文所

詳細闡述。在一實施例中，該含氫氣流可包括至少0.6、或至少0.7、或至少0.8、或至少0.9、或至少0.95或至少0.98莫耳分率氫。

進料至該陰極之一氣體包含氧化劑。如本文中所提及，「氧化劑」指能夠藉由與分子氫反應而減少之一化合物。在某些實施例中，進料至陰極之含氧化劑氣體包含氧、二氧化碳、惰性氣體或其混合物。在一實施例中，含氧化劑氣體係一含氧氣流與一含二氧化碳氣流之一組合或一含氧/二氧化碳流。在一較佳實施例中，進料至陰極之含氧氣體係已與充足之二氧化碳混合之空氣或富氧空氣，使得二氧化碳對氧之莫耳比為至少2或至少2.5。

一含氧化劑氣體可自陰極入口38流動穿過陰極26且隨後透過陰極排氣出口40流出。該含氧化劑氣體接觸自陰極入口38至陰極排氣出口40之陰極路徑長度上之一個或多個陰極電極。在一個實施例中，一含氧化劑氣體可相對於流動至燃料電池12之陽極24之一含氫氣體之流動對流流動。

在一實施例中，含氧化劑氣流透過管線44自含氧化劑氣體源42進料至陰極入口38。節流閥46可用於選擇並控制該氣流進料至陰極26之速率。在某些實施例中，由一空氣壓縮機提供該含氧化劑氣體。該含氧化劑氣流可係空氣。在一個實施例中，該含氧化劑氣體可係純氧。在一實施例中，該含氧化劑氣流可係含有至少13重量%氧及/或至少26重量%二氧化碳之富含氧及/或二氧化碳之空氣。在一較佳實施例中，控制空氣及/二氧化碳之流動以使得空氣中二

氧化碳對分子氧之一莫耳比為至少約2或至少2.5。

在一個實施例中，藉由一含二氧化碳氣流及一含氧氣流提供該含氧化劑氣流。二氧化碳流及含氧氣流可來自兩個單獨之源。在一較佳實施例中，用於熔融碳酸鹽燃料電池12之大部分或大致所有二氧化碳源自提供至第一重組器14之包括煙之煙流。含二氧化碳氣流透過管線44自二氧化碳源進料至陰極入口38。提供至燃料電池12之含二氧化碳氣流可與含氧氣流進料至相同陰極入口38，或可在進料至陰極入口38之前與一含氧氣流混合。另一選擇為，含二氧化碳氣流可透過一單獨之陰極入口提供至陰極26。

在一較佳實施例中，該二氧化碳流經由管線48及44自高溫氫分離裝置18提供至燃料電池12之陰極26，如本文中所闡述。氧可經由管線44提供至燃料電池12之陰極26。

在進料至陰極26及/或陽極24之前，進料至陰極及/或陽極之氣體(無論一個流或多個流)可在一熱交換器22或其他熱交換器中加熱，較佳藉由與退出陰極排氣口40且透過管線50連接至熱交換器22之氧耗盡陰極排氣流交換熱。

在本發明之方法中，含氫氣流在熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極電極中之一者或多者處與氧化劑混合以產生電。該氧化劑較佳係源自流動穿過陰極26之二氧化碳與氧之反應且經引導跨越該燃料電池之電解質之碳酸根離子。藉由以選定獨立速率將含氫氣流及/或含氧化劑氣流進料至燃料電池12來在該燃料電池之一個或多個陽極電極處混合該含氫氣流與該氧化劑，如下文所進一步詳細論述。該含氫氣

流與該氧化劑較佳在該燃料電池之一個或多個陽極電極處混合以在1巴下以至少 0.1 W/cm^2 、或至少 0.15 W/cm^2 、或至少 0.2 W/cm^2 、或至少 0.3 W/cm^2 或至少 0.6 W/cm^2 之一電功率密度產生電。可在較高壓力下及/或藉由使用富含氧化劑氣流(例如，富氧化劑空氣)獲得較高功率密度。

在對使碳酸根離子能夠自陰極26橫穿電解質部分28至陽極24有效之一溫度下操作熔融碳酸鹽燃料電池12。可在自 550°C 至 700°C 或自 600°C 至 650°C 之一溫度下操作熔融碳酸鹽燃料電池12。在一個或多個陽極電池處氫與碳酸根離子之氧化係一放熱反應。該反應之熱產生操作熔融碳酸鹽燃料電池12所需之熱。

操作熔融碳酸鹽燃料電池時所處之溫度可受數個因素控制，包含但不限於調節含氫氣體及含氧氣體之進料溫度及進料流動。由於氫利用率最小化，因此過量氫進料至該系統且未反應之氫可藉由將過量熱攜載至該第一重組器而部分地冷卻該熔融碳酸鹽燃料電池。調節二氧化碳流及/或含氧化劑流之流動以將二氧化碳對分子氧之莫耳比維持在約2處需要充足之含氧化劑氣體來達成約為需要與陽極中所利用之氫之部分反應之量之1.3至2.0倍之分子氧之一過量。因此，於陰極排氣中退出之氧耗盡之空氣或含氧化劑氣體之過量可自該熔融碳酸鹽燃料電池攜載大量熱。在將下文所闡述之一含氫流自高溫氫分離裝置18提供至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24之前，可藉由熱回收(例如，透過熱交換器22)來降低提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極

之該含氫流之溫度。在將下文所闡述之一高壓二氧化碳流自高溫氫分離裝置18提供至熔融碳酸鹽燃料電池12之陰極26之前，可藉由熱回收(例如，透過熱交換器22)來降低提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陰極之該高壓二氧化碳流之溫度。在將來自催化部分氧化重組器20之一流出物流提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陰極之前，可藉由熱回收(例如，透過熱交換器22)來降低該流出物流之溫度。來自該燃料電池之廢熱可用於加熱該系統中所利用之流中之一者或多者。若必須，則此項技術中已知之用於冷卻熔融碳酸鹽燃料之任何補充系統可用於控制該熔融碳酸鹽燃料電池之溫度。

在一實施例中，將一含氫氣流之溫度控制至至多 550°C 之一溫度以將該熔融碳酸鹽燃料電池之操作溫度維持在自 550°C 至 700°C 之一範圍中，且較佳維持在自 600°C 至 650°C 之一範圍中。

在一實施例中，可在進料至陰極26之前將進料至該陰極之含氧化劑氣流加熱至至少 150°C 或自 150°C 至 350°C 之一溫度。在一實施例中，當使用一含氧氣體時，將一含氧氣流之溫度控制至自 150°C 至 350°C 之一溫度。

為起始燃料電池12之操作，將該燃料電池加熱至其操作溫度——足以熔融電解質鹽以允許碳酸根離子流動之一溫度。如圖1中所顯示，可藉由在催化部分氧化重組器20中產生一含氫氣流且透過管線52及34將該含氫氣流進料至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24來起始該熔融碳酸鹽燃料電

池之操作。

在存在一習用部分氧化觸媒之情形下，藉由在催化部分氧化重組器20中燃燒下文所闡述之一包括煙之煙流之一部分或一不同煙流(例如，天然氣中所富含之一燃料流)與一含氧化劑氣體來在催化部分氧化重組器20中產生一含氫氣流，其中進料至催化部分氧化重組器20之含氧化劑氣體中之氧之一量係相對於煙流中之煙之一量的亞化學計量。含氫氣流之流動可由閥60控制。

如圖2中所顯示，藉由在氧化單元20中產生含氫氣流且透過管線96、104及34將該含氫氣流進料至熔融碳酸鹽燃料電池之陽極24來將該燃料電池加熱至其操作溫度。藉由三通閥102控制含氫氣流經由管線96、104自氧化單元20進料至陽極24之速率。來自含氫氣流之熱之一部分可經由管線96穿過熱交換器98以將熱提供至第一重組器14及/或進入該第一重組器之包括煙之煙流。

參照圖1及圖2，進料至催化部分氧化重組器20之燃料可係一液體或氣態煙或煙混合物，且較佳與提供至第一重組器14之包括煙之煙流相同。燃料可經由管線62進料至催化部分氧化重組器20。在一實施例中，使天然氣及/或來自氫源64之富含氫之進料至催化部分氧化重組器20之燃料。

進料至催化部分氧化重組器20之氧化劑可係純氧、空氣或富氧空氣(下文稱為「含氧化劑氣體」)。較佳地，該含氧化劑氣體係空氣。應將該氧化劑進料至催化部分氧化重組器20以使得該氧化劑中之氧之一量相對於進料至該催化

部分氧化重組之煙處於亞化學計量之量中。在一較佳實施例中，透過管線56將該含氧化劑氣體自氧化劑源42進料至催化部分氧化重組器20。閥58可控制含氧化劑氣體(空氣)進料至催化部分氧化重組器20及/或燃料電池12之陰極26之速率。在一實施例中，可藉由與退出陰極排氣口40之氧耗盡陰極排氣流交換熱來加熱進入催化部分氧化重組器20之含氧化劑氣體。

在催化部分氧化重組器20中，在存在一習用部分氧化觸媒之情形下藉由燃燒煙及氧化劑來形成一含氫氣流，其中相對於煙，該氧化劑處於一亞化學計量之量中。藉由煙與氧化劑在催化部分氧化重組器20中之接觸而形成之含氫氣流含有藉由與陽極電極中之一者或多者處之碳酸根離子接觸而可在燃料電池陽極24中氧化之化合物。來自催化部分氧化重組器20之含氫氣流較佳不含有氧化燃料電池12之陽極24中之一個或多個陽極電極之化合物。

形成於催化部分氧化重組器20中之含氫氣流係熱的且可具有至少700°C、或自700°C至1100°C或自800°C至1000°C之一溫度。在本發明之方法中，使用來自催化部分氧化重組器20之熱氫氣流來起始熔融碳酸鹽燃料電池12之發動為較佳，此乃因其使該燃料電池之溫度能夠幾乎瞬間升高至該燃料電池之操作溫度。在一實施例中，當起始該燃料電池之操作時，熱可在熱交換器22中於來自催化部分氧化重組器20之熱含氫氣體與進料至陰極26之一含氧化劑氣體之間交換。

參照圖 1，可使用閥 60 調整來自催化部分氧化重組器 20 之熱含氫氣流至燃料電池 12 中之流動，同時藉由打開閥 36 來將含氫氣流進料至陽極 24 中。在起始來自高溫氫分離裝置 18 之一含氫氣流之流動之後可關閉閥 60，同時減少或停止煙進料透過管線 62 及氧化劑進料透過管線 56 至催化部分氧化重組器 20 之流動。

參照圖 2，可使用閥 102 調整熱含氫氣流藉由管線 96 自催化部分氧化重組器 20 至燃料電池 12 中之流動，同時藉由打開閥 36 來將該含氫氣流進料至陽極 24 中。在自高溫氫分離裝置 18 產生一含氫氣流之後可關閉閥 102，同時減少或停止煙進料透過管線 62 及氧化劑進料透過管線 56 至催化部分氧化重組器 20 之流動。然後，可根據本發明之方法進行該燃料電池之繼續操作。

三通節流閥 102 控制流出物自催化部分氧化重組器 20 至陽極 24 或陰極 26 之流動。在發動期間，來自催化部分氧化重組器 20 之流出物富含氫，因此在經由管線 96 穿過熱交換器 98 之後將該流出物經由管線 104 指引至陽極 24。在起始發動之後且若催化部分氧化重組器 20 用於產生用於陰極 26 之二氧化碳，則節流閥 102 控制流出物經由管線 96 自催化部分氧化重組器 20 至陰極 26 之流動。

在另一實施例中，在經由管線 66 將含氫氣流引入至燃料電池 12 中之前，可用可穿過一發動加熱器(未顯示)而將燃料電池帶至其操作溫度之來自氫源 64 之氫發動氣流起始該燃料電池之操作，如圖 1 中所顯示。氫源 64 可係能夠接收

來自高溫氫分離裝置18之氫之一儲存槽。可將該氫源以操作方式連接至該燃料電池以准許將氫發動氣流引入至該熔融碳酸鹽燃料電池之陽極中。該發動加熱器可將氫發動氣流間接加熱至自750°C至1000°C之一溫度。另一選擇為，該發動加熱器可藉由自氫源64提供至該加熱器之氫之不完全燃燒來提供氫。該發動加熱器可係一電加熱器或可係一燃燒加熱器。在達到該燃料電池之操作溫度之後，可藉由一閥切斷氫發動氣流至燃料電池中之流動，且可藉由打開自氫產生器至燃料電池之陽極之一閥來將含氫氣流引入至該燃料電池中以開始該燃料電池之操作。

在一個實施例中，第一重組器14包含一催化部分氧化重組器，其用於在發動時將氫提供至熔融碳酸鹽燃料電池。第一重組器14可包含一個或多個觸媒床，其允許該第一重組器在該熔融碳酸鹽燃料電池一旦已達到操作溫度時即用於自熱重組且隨後用於蒸汽重組。

一旦燃料電池12已開始操作，陰極26及陽極24兩者即散發排氣。來自陰極26及陽極24之排氣係熱的且來自該排氣之熱可與其他單元熱積體以產生一熱積體式系統，該熱積體式系統產生該燃料電池之操作所必需之所有燃料(氫)及氧化劑(碳酸根離子)。

如圖1及圖2中所顯示，本文中所闡述之方法利用一系統，該系統包含熱積體式氫分離裝置18、熔融碳酸鹽燃料電池12、第一重組器14及第二重組器16及(在某些實施例中)催化部分氧化重組器20。高溫氫分離裝置18包括

一個或多個高溫氫分離薄膜68且以操作方式耦合至熔融碳酸鹽燃料電池12。高溫氫分離裝置18將主要含有分子氫之一含氫氣流提供至燃料電池12之陽極24，而來自熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極之排氣係提供至第一重組器14。第一重組器14及第二重組器16可係一個單元或以操作方式耦合之兩個單元。第一重組器14及第二重組器16可包含一個或多個重組區。在一實施例中，第一重組器14及第二重組器16係包含一第一重組區及一第二重組區之一個單元。

經由管線62將包括煙之煙流提供至第一重組器14且將陽極排氣與煙混合。該方法為熱積體式，其中可直接在該第一重組器內及/或與提供至該第一重組器之煙流中之煙一起自放熱熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極排氣提供驅動第一重組器14中之吸熱重組反應之熱。在一實施例中，來自該陽極排氣之熱之一部分在一熱交換器中與煙混合，該熱交換器位於該第一重組器中或以操作方式耦合至該第一重組器。如圖2中所顯示，至第一重組器14之額外熱可自來自催化部分氧化重組器20之一熱流出物流提供。在第一重組器14中，來自煙流之煙之至少一部分經裂解及/或經重組以產生經由管線70提供至第二重組器16之一進料流。

第二重組器16以操作方式耦合至高溫氫分離裝置18且高溫氫分離裝置產生至少一部分、大部分、至少75體積%或至少90體積%或大致所有進入熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24之含氫氣體。高溫氫分離裝置可定位在第二重組器16之後及熔融碳酸鹽燃料電池12之前。在一較佳實施例中，

高溫氫分離裝置18係一薄膜分離單元，其係第二重組器16之部分。高溫氫分離裝置18自經重組產物分離氫。所分離之氫係提供至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24。

在該方法之一實施例中，煙流含有任何可蒸發煙中之一者或多者，其在大氣壓(視情況經充氧)下於20°C下係液體，在大氣壓下於高達400°C之溫度下可蒸發。此等煙可包含但不限於具有50°C至360°C之一沸點範圍之石油分餾物，例如石腦油、柴油、噴射機燃料、汽油及煤油。該煙流可視情況含有在25°C下為氣態之某些煙，例如在25°C下為氣態之含有自一個至四個碳原子之甲烷、乙烷、丙烷或其他化合物。在一實施例中，該煙流含有具有自五至二十五之範圍之碳數目之煙。該煙流可在進料至第一重組器14之前經處理及/或在熱交換器72中經加熱以移除可對該第一重組器中用於將較高分子量煙轉化至較低分子量煙之任一觸媒造成有害影響的任何材料。舉例而言，該煙流可已經歷一系列處理以移除金屬、硫及/或氮化合物。

在一較佳實施例中，該煙流含有至少0.5、或至少0.6、或至少0.7或至少0.8莫耳分率之含有至少五個、或至少六個或至少七個碳原子之煙。在一實施例中，該煙流係癸烷。在一較佳實施例中，該煙流係柴油燃料。

在該方法之一實施例中，該煙流與含有至少20體積%、或至少50體積%或至少80體積%之二氧化碳之天然氣混合。若必須，則該天然氣已經處理以移除硫化氫。在一實施例中，具有至少20體積%之二氧化碳、至少50體積%之

二氧化碳或至少70體積%之二氧化碳之一煙流可用作一燃料源。

在一實施例中，該煙流可在至少150°C、較佳自200°C至400°C之一溫度下提供至第一重組器14，其中該煙流可在熱交換器中加熱至一所需溫度，如下文所闡述。將該煙流進料至第一重組器14之溫度可選擇為盡可能高以蒸發該等煙而不產生焦炭。該煙流之溫度可在自150°C至400°C之範圍。另一選擇為(但較不佳)，倘若該煙流之硫含量為低，則可在低於例如150°C之一溫度下將該煙流直接進料至第一重組器14而不加熱該煙流。

如圖1中所顯示，可使該煙流穿過一個或多個熱交換器72以加熱該進料。該煙流可藉由與自熔融碳酸鹽燃料電池12之陰極26分離且經由管線74進料至熱交換器72之陰極排氣流交換熱而加熱。可藉由調整節流閥76及78來控制陰極排氣流進料至熱交換器72及22之速率。

在一較佳實施例中，經由管線80將單獨之陽極排氣流進料至第一重組器14之一個或多個重組區中。可藉由調整節流閥82來控制陽極排氣流進料至第一重組器14之速率。陽極排氣之溫度可在自約500°C至約700°C之範圍，且較佳為約650°C。

陽極排氣流包含氫、蒸汽及來自進料至燃料電池12之陽極24之燃料之氧化的反應產物以及未反應燃料。在一實施例中，陽極排氣流含有至少0.5、或至少0.6或至少0.7莫耳分率氫。進料至第一重組器14或該第一重組器之一重組區

之陽極排氣流中之氫可幫助阻止焦碳在該第一重組器中之形成。在一實施例中，該陽極排氣流含有自0.0001至約0.3、或自0.001至約0.25或自0.01至約0.2莫耳分率水(作為蒸汽)。除氫之外，存在於進料至第一重組器14或該第一重組器之一重組區之陽極排氣流中之蒸汽亦可幫助阻止焦碳在該第一重組器中之形成。該陽極排氣流可含有充足之氫以抑制焦化且含有充足之蒸汽以將煙流中之煙之大部分重組至甲烷、氫及一氧化碳。因此，該第一重組器及/或該第二重組器中可需要較少蒸汽來重組煙。

視情況，可經由管線84將蒸汽進料至第一重組器14或該第一重組器之一重組區以與該第一重組器或該第一重組器之重組區中之煙流混合。可將蒸汽進料至第一重組器14或該第一重組器之一重組區以抑制或阻止焦碳在該第一重組器中形成且視情況用於該第一重組器中所實現之重組反應中。在一實施例中，以一速率將蒸汽進料至第一重組器14或該第一重組器之重組區，其中添加至該第一重組器之總蒸汽之莫耳比係添加至該第一重組器之煙流中之碳之莫耳之至少兩倍或至少三倍。添加至該第一重組器之總蒸汽可包含來自陽極排氣之蒸汽、來自一外部源之蒸汽(例如，透過管線84)或其混合物。在第一重組器14或該第一重組器之一重組區中提供至少2:1、或至少2.5:1、或至少3:1或至少3.5:1之一蒸汽與碳莫耳比可用於抑制焦碳在該第一重組器中之形成。節流閥86可用於控制蒸汽透過管線84進料至第一重組器14或該第一重組器之一重組區之速率。由於

該陽極排氣包含大量氫，因此在重組期間往往發生較少焦化。因此，進料至第一重組器14之可選蒸汽之量可顯著少於用於習用重組單元之蒸汽之量。

蒸汽可在至少125°C、較佳自150°C至300°C之一溫度下進料至第一重組器14，且可具有自0.1 MPa至0.5 MPa之一壓力，較佳具有等於或低於進料至該第一重組器之陽極排氣流之壓力之一壓力，如本文中所闡述。可藉由加熱具有至少1.0 MPa、較佳1.5 MPa至2.0 MPa之一壓力之高壓水(藉由經由管線88傳遞該高壓水穿過熱交換器90)來產生蒸汽。藉由與在陰極排氣進料已經由管線74穿過熱交換器72之後進料之陰極排氣交換熱來加熱該高壓水以形成高壓蒸汽。另一選擇為，可將該陰極排氣直接進料至熱交換器90(未顯示)或一個或多個熱交換器。若利用了多於一個熱交換器，則在退出熱交換器90或最終熱交換器之後，該高壓蒸汽可隨後經由管線92進料至管線84。可藉由透過一膨脹機使該高壓蒸汽膨脹來將該高壓蒸汽減壓至所需壓力，然後將其進料至該第一重組器。另一選擇為，可藉由透過一個或多個熱交換器90進料低壓水且將所得蒸汽傳遞至第一重組器14中來產生供該第一重組器中使用之蒸汽。

視情況，第一重組器14或第二重組器16中未利用之高壓蒸汽可透過其他動力裝置(例如，一渦輪機(未顯示))與任一未利用之高壓二氧化碳流一起或視情況不與高壓二氧化碳流一起膨脹。電源可用於產生電及/或除由燃料電池12產生之電之外的電。由電源及/或燃料電池產生之功率可

用於給壓縮機 94 及 / 或本發明之方法中所使用之任何其他壓縮機供電。

煙流、可選蒸汽及陽極排氣流在對蒸發並非呈蒸氣形式之任何煙並裂解該等煙以形成進料有效之一溫度下於第一重組器 14 或該第一重組器之一重組區中與一重組觸媒混合並接觸。

該重組觸媒可係一習用重組觸媒且可係此項技術中已知之任一觸媒。可使用之典型重組觸媒包含但不限於 VIII 族過渡金屬，特定而言鎳及在高溫反應條件下為惰性之一載體或基材。用作高溫重組 / 加氫裂解觸媒之一載體之適合的惰性化合物包含但不限於 α -氧化鋁及氧化鋯。

在一較佳實施例中，煙流、陽極排氣及可選蒸汽在自約 500°C 至約 650°C 或自約 550°C 至 600°C 之一溫度下與一觸媒混合並接觸，其中重組反應所必需之所有熱由陽極排氣供應。在一實施例中，煙流、可選蒸汽及陽極排氣流在至少 400°C、或自 450°C 至 650°C 或自 500°C 至 600°C 之一範圍中之一溫度下與一觸媒混合並接觸。

由自放熱熔融碳酸鹽燃料電池 12 進料之陽極排氣流供應至第一重組器 14 或該第一重組器之一重組區之熱驅動該第一重組器中之吸熱裂解及重組反應。自熔融碳酸鹽燃料電池 12 進料至第一重組器 14 及 / 或該第一重組器之一重組區之陽極排氣流極熱，其具有至少 500°C 之一溫度，通常具有自 550°C 至 700°C 或自 600°C 至 650°C 之一溫度。熱能自熔融碳酸鹽燃料電池 12 至第一重組器 14 或該第一重組器之一

重組區之傳送係相當有效的，此乃因來自該燃料電池之熱能包含在陽極排氣流中，且藉由直接將該陽極排氣流與煙流及蒸汽混合而傳送至第一重組器14或該第一重組器之一重組區中之煙流、可選蒸汽及陽極排氣流之混合物。

在本文中所闡述之方法之一較佳實施例中，陽極排氣流提供自煙流、可選蒸汽及陽極排氣之混合物產生進料所需之熱之至少99%或大致所有熱。在一特定較佳實施例中，除陽極排氣流之外無其他熱源提供至第一重組器14以將煙流轉化為進料。

在一實施例中，該陽極排氣流、煙流及可選蒸汽在第一重組器14中與重組觸媒接觸時所處之壓力可在自0.07 MPa至3.0 MPa之範圍。若高壓蒸汽未進料至第一重組器14，則該陽極排氣流、煙流及可選低壓蒸汽可在該範圍之低端處之一壓力(通常自0.07 MPa至0.5 MPa或自0.1 MPa至0.3 MPa)下於該第一重組器中與重組觸媒接觸。若高壓蒸汽進料至第一重組器14，則該陽極排氣流、煙流及蒸汽可在壓力範圍之較高端(通常自1.0 MPa至3.0 MPa或自1.5 MPa至2.0 MPa)處與該重組觸媒接觸。

參照圖2，第一重組器14藉由經由管線96與來自催化部分氧化重組器20之流出物交換熱而加熱至高於630°C、或自650°C至900°C或自700°C至800°C之溫度。管線96以操作方式耦合至熱交換器98。熱交換器98可係管線96之一部分。熱交換器98可位於第一重組器14中或連接至第一重組器以使得可與進入該第一重組器之煙流交換熱。可藉由調

整節流閥100及三通節流閥102來控制流出物自催化部分氧化重組器20進料至第一重組器14之速率。

在至少500°C、或自550°C至950°C、或自600°C至800°C或自650°C至750°C之一溫度下於第一重組器14中接觸煙流、蒸汽、觸媒及陽極排氣流可裂解及/或重組該等煙之至少一部分且形成進料。裂解及/或重組煙流中之煙減少煙流中之煙化合物中之碳原子之數目，藉此產生具有減少之分子量之煙化合物。在一實施例中，煙流可包括含有至少5個、或至少6個或至少7個碳原子之煙，其等轉化為可用作至第二重組器16之進料之含有至多4個、或至多3個或至多2個碳原子之煙。在一實施例中，該煙流中之煙可在第一重組器14或該第一重組器之一重組區中反應以使得自該第一重組器產生之進料可由不多於0.1、或不多於0.05或不多於0.01莫耳分率之具有四個碳原子或更多碳原子之煙組成。在一實施例中，煙流中之煙可經裂解及/或重組以使得自煙流中之煙產生之進料中之至少0.7、或至少0.8、或至少0.9或至少0.95莫耳分率的所得煙係甲烷。在一實施例中，裂解及/或重組煙流中之煙產生進料中之煙具有至多1.3、至多1.2或至多1.1之一平均碳數目之一進料。

如上所述，來自陽極排氣流之氫及蒸汽及添加至第一重組器14之額外蒸汽在裂解煙以形成進料時抑制焦炭在第一重組器中之形成。在一較佳實施例中，選擇陽極排氣流、煙流及蒸汽進料至第一重組器14之相對速率，因此陽極排氣流中之氫及蒸汽以及經由管線84添加至該第一重組器之

蒸汽阻止焦炭在該第一重組器中之形成。

在一實施例中，在至少 500°C、或自 550°C 至 700°C 或自 600°C 至 650°C 之一溫度下於第一重組器 14 中使煙流、蒸汽及陽極排氣與重組觸媒接觸亦可實現煙流中之煙與第一重組器 14 內所產生之進料之至少某些重組而產生氫及碳氧化物(特定而言，一氧化碳)。重組之量可係大量，其中在第一重組器 14 或該第一重組器之重組區中自裂解及重組兩者導致之進料可含有至少 0.05、或至少 0.1 或至少 0.15 莫耳分率一氧化碳。

可選擇第一重組器 14 或該第一重組器之一重組區中之溫度及壓力條件，因此該第一重組器中所產生之進料包括在 20°C 下為氣態、通常含有 1 至 4 個碳原子之輕煙。在一較佳實施例中，由該第一重組器產生之進料(下文稱為「蒸汽重組進料」)中之煙由至少 0.6、或至少 0.7、或至少 0.8 或至少 0.9 莫耳分率甲烷組成。蒸汽重組進料亦包括來自陽極排氣流之氫，且若在第一重組器中實現進一步之重組，則包括來自經重組煙之氫。蒸汽重組進料亦包括來自陽極排氣流且視情況來自重組器蒸汽進料之蒸汽。若第一重組器 14 或該第一重組器之一重組區中實現大量重組，則提供至第二重組器 16 之自該第一重組器產生之蒸汽重組進料可包括除二氧化碳之外的一氧化碳。

在本發明之方法中，蒸汽重組進料係自第一重組器 14 提供至透過管線 70 以操作方式連接至該第一重組器之第二重組器 16。退出第一重組器 14 之蒸汽重組進料可具有自

500°C 至 650°C 或自 550°C 至 600°C 之一溫度。在將退出第一重組器 14 之蒸汽重組進料進料至第二重組器 16 之前，可藉由在進料至第二重組器 16 之前於一個或多個熱交換器 90 中交換熱來降低退出第一重組器之該蒸汽重組進料之溫度。視情況，不在進入該第二重組器之前冷卻該蒸汽重組進料。在第一重組器 14 藉由其他源(例如，如圖 2 中所顯示，來自催化部分氧化重組器 20 之蒸汽及/或熱)加熱之實施例中，退出第一重組器之蒸汽重組進料可具有自 650°C 至 950°C、或自 700°C 至 900°C 或自 750°C 至 800°C 之一溫度。

可藉由與進料至該系統中之水交換熱、冷卻蒸汽重組進料且產生可進料至第一重組器 14 之蒸汽來冷卻該蒸汽重組進料，如上文所闡述。若利用多於一個熱交換器 90，則該蒸汽重組進料及水/蒸汽可逐次進料至熱交換器中之每一者，較佳以一對流方式以冷卻該蒸汽重組進料且加熱該水/蒸汽。可將該蒸汽重組進料冷卻至自 150°C 至 650°C、或自 150°C 至 300°C、或自 400°C 至 650°C 或自 450°C 至 550°C 之一溫度。

經冷卻蒸汽重組進料可自熱交換器 90 進料至壓縮機 94，或在另一實施例中可直接進料至第二重組器 16。另一選擇為(但較不佳)，退出第一重組器 14 或該第一重組器之一重組區之蒸汽重組進料可不經冷卻即進料至壓縮機 94 或第二重組器 16。壓縮機 94 係能夠在高溫下操作之一壓縮機，且較佳係一可自市場購得之 StarRotor 壓縮機。蒸汽重組進料可具有至少 0.5 MPa 之一壓力及自 400°C 至 800°C、較佳自

400°C 至 650°C 之一溫度。該進料可由壓縮機 94 壓縮至至少 0.5 MPa、或至少 1.0 MPa、或至少 1.5 MPa、或至少 2 MPa、或至少 2.5 MPa 或至少 3 MPa 之一壓力以維持第二重組器 16 之重組區 108 中之充足壓力。在一實施例中，在將進料流提供至第二重組器之前，將該蒸汽重組進料壓縮至自 0.5 MPa 至 6.0 MPa 之一壓力。

包括氫、輕煙、蒸汽及(視情況)一氧化碳之視情況壓縮、視情況冷卻之進料係進料至第二重組器 16。該蒸汽重組進料可具有至少 0.5 MPa 之一壓力及自 400°C 至 800°C、較佳自 400°C 至 650°C 之一溫度。在一實施例中，若必須，則可在來自第一重組器 14 之蒸汽重組進料退出壓縮機 94 之後藉由使該進料之一部分循環穿過熱交換器 90 及 / 或 72 來增加來自該第一重組器之蒸汽重組進料之溫度。

視情況，若對於重組該進料而言為必須，則可將額外蒸汽添加至第二重組器 16 之重組區 108 中以用於與該蒸汽重組進料混合。在一較佳實施例中，可藉由透過管線 110 將高壓水自水入口管線 88 注射至壓縮機 94 中來添加額外蒸汽以用於在該壓縮機中壓縮該進料時與該進料混合。在一實施例(未顯示)中，可藉由在熱交換器 90 中將高壓水與進料混合來將該高壓水注射至該進料中。在另一實施例(未顯示)中，可在將該進料傳遞至熱交換器 90 之前或之後抑或在將該進料傳遞至壓縮機 94 之前或之後於管線 110 中將高壓水注射至進料中。在一實施例中，可將高壓水注射至管線 70 中或注射至壓縮機 94 中或注射於熱交換器 90 中，其中

該壓縮機或該熱交換器不包含於該系統中。

該高壓水藉由與蒸汽重組進料混合而經加熱以形成蒸汽，且該蒸汽重組進料藉由與該水混合而經冷卻。藉由注射於蒸汽重組進料中之水提供至其中之冷卻可消除或減少對熱交換器90之需求，較佳將用於冷卻蒸汽重組進料之熱交換器之數目限制至至多一個。

另一選擇為(但較不佳)，可將高壓蒸汽注射至第二重組器16之重組區108中或注射至至該第二重組器之管線70中以與蒸汽重組進料混合。高壓蒸汽可係藉由在熱交換器90中加熱透過水入口管線88注射至該系統中之高壓水(藉由與退出第一重組器14之進料交換熱)而產生之蒸汽。高壓蒸汽可透過管線112進料至第二重組器16。節流閥114可用於控制蒸汽至該第二重組器之流動。該高壓蒸汽可具有類似於正進料至該第二重組器之進料之壓力之一壓力。另一選擇為，該高壓蒸汽可進料至管線70以在該進料進料至壓縮機94之前與該進料混合，因此蒸汽與進料之混合物可一起壓縮至一選定壓力。該高壓蒸汽可具有自200°C至500°C之一溫度。

可選擇並控制高壓水或高壓蒸汽進料至該系統中之速率以將對最佳化重組器中之反應以產生一含氫氣流有效之一蒸汽量提供至第一重組器進料14及/或第二重組器16。可藉由調整節流閥116及118(其等控制水進料至該系統之速率)或藉由調整節流閥86、120及114(其等控制蒸汽進料至第一重組器14、第二重組器16之速率)來控制將除陽極排

氣流中之蒸汽之外的蒸汽提供至第一重組器14之速率。可將蒸汽供應至該系統中之額外組件(例如，一渦輪機)。

若將高壓水注射至第二重組器16中，則可調整節流閥114及120以控制水透過管線112注射至第二重組器中之速率。若將高壓蒸汽注射至第二重組器16中或注射至管線70中，則可調整節流閥114、116及118以控制蒸汽注射至第二重組器16中或注射至管線70中之速率。可調整蒸汽之流動以提供蒸汽與碳之至少2:1、或至少2.5:1、或至少3:1或至少3.5:1之一莫耳比。

藉由第一重組器產生之蒸汽重組進料及(視情況)額外蒸汽係進料至第二重組器16之重組區108中。該重組區可且較佳確實在其中含有一重組觸媒。該重組觸媒可係一習用蒸汽重組觸媒且可係在此項技術中已知。可使用之典型蒸汽重組觸媒包含但不限於VIII族過渡金屬，特定而言鎳。通常可期望將該等重組觸媒承載於一耐火基材(或載體)上。該載體(若使用)較佳係一惰性化合物。用作一載體之適合惰性化合物含有週期表之III及IV族元素，例如Al、Si、Ti、Mg、Ce及Zr之氧化物或碳化物。

該蒸汽重組進料及(視情況)額外蒸汽在對形成含氫及二氧化碳之一經重組產物氣體有效之一溫度下於重組區108中與重組觸媒混合並接觸。該經重組產物氣體可藉由蒸汽重組進料中之煙而形成。該經重組產物氣體亦可藉由使蒸汽與進料中之一氧化碳發生水煤氣轉化反應而形成及/或藉由蒸汽重組該進料而產生。在一實施例中，若第一重組

器14或該第一重組器之一重組區中實現了大量重組且該蒸汽重組進料含有大量一氧化碳，則第二重組器16可更充當一水煤氣轉化反應器。該經重組產物氣體包括氫及至少一種碳氧化物。在一實施例中，該經重組產物氣體包括氣態煙、氫及至少一種碳氧化物。可處於該經重組產物氣體中之碳氧化物包含一氧化碳及二氧化碳。

在一實施例中，來自催化部分氧化重組器20之流出物之熱可與正提供至及/或處於重組區108中之蒸汽重組進料進行熱交換。來自催化部分氧化重組器20之流出物之一溫度可在自750°C至1050°C、或自800°C至1000°C或自850°C至900°C之範圍。來自該流出物之熱可將第二重組器16之重組區108加熱至自約500°C至約850°C或自約550°C至700°C之一溫度。第二重組器16之重組區108中之一溫度可足以重組來自第一重組器14之大致所有或所有進料以產生一包括氫及至少一種碳氧化物之經重組產物氣體。

該經重組產物氣體可進入以操作方式耦合至第二重組器16之高溫氫分離裝置18。如圖1及圖2中所顯示，高溫氫分離裝置18係第二重組器16之部分。如圖3中所顯示，高溫氫分離裝置18與第二重組器16分離且經由管線122以操作方式耦合至第二重組器。

高溫氫分離裝置18可包含一個或多個高溫管狀氫分離薄膜68。薄膜68可位於第二重組器16之重組區108中且經定位以使得該進料及經重組產物氣體可接觸薄膜68。氫可穿過薄膜68之薄膜壁(未顯示)至位於薄膜68內之氫導管124。

每一各別薄膜之薄膜壁將氫導管124自與第二重組器16之重組區108中之經重組產物氣體、進料及蒸汽中之非氫化合物之氣體連通分離。薄膜壁對氫(元素及/或分子)選擇性地可透，使得重組區108中之氫可穿過薄膜68之薄膜壁至氫導管124，而重組區中之其他氣體則藉由該薄膜壁被阻止傳遞至氫導管。可藉由調整第二重組器16中之壓力來增加或減少跨越高溫氫分離裝置18之氫通量。第二重組器16中之壓力可由陽極排氣流進料至第一重組器14之速率控制。

參照圖3，來自第二重組器16之進料經由管線122進料至高溫氫分離裝置18。高溫氫分離裝置18可包括對氫(呈分子或元素形式)選擇性地可透之一構件。在一較佳實施例中，該高溫氫分離裝置包括對氫選擇性地可透之一薄膜。在一實施例中，高溫氫分離裝置包括一管狀薄膜，其塗佈有對氫選擇性地可透之鈀或鈀合金。

經由管線122進入高溫氫分離裝置18之氣流可包含氫、碳氧化物及煙。該氣流可接觸管狀氫分離薄膜68且氫可穿過一薄膜壁至位於薄膜68內之氫導管124。該薄膜壁將氫導管124自與非氫化合物之氣體連通分離且對氫(元素及/或分子)選擇性地可透，使得所進入氣體中之氫可穿過該薄膜壁至氫導管124，而其他氣體則藉由該薄膜壁被阻止傳遞至該氫導管。

圖1及圖2中之高溫管狀氫分離薄膜68可包含一載體，其塗佈有對氫選擇性地可透之一金屬或合金之一薄層。該載

體可由滲透氫之一陶瓷或金屬材料形成。多孔不銹鋼或多孔氧化鋁係用於薄膜68之載體之較佳材料。塗佈於該載體上之氫選擇金屬或合金可係選自以下VIII族金屬，包含但不限於Pd、Pt、Ni、Ag、Ta、V、Y、Nb、Ce、In、Ho、La、Au及Ru(特定而言呈合金形式)。鈀及鈀合金為較佳。本方法中所使用之一特定較佳薄膜68具有一極薄鈀合金膜，該膜具有塗佈一多孔不銹鋼載體之一高表面積。使用美國專利第6,152,987號中所揭示之方法可準備此類型之薄膜。具有一高表面積之鈀或鈀合金之薄膜將亦適合於作為氫選擇材料。

將第二重組器16之重組區108內之壓力維持在顯著高於管狀薄膜68之氫導管124內之壓力之一位準處，以使得強迫氫自第二重組器16之重組區108穿過薄膜壁至氫導管124中。在一實施例中，將氫導管124維持在大氣壓下或接近大氣壓，且將重組區108維持在至少0.5 MPa、或至少1.0 MPa、或至少2 MPa或至少3 MPa之一壓力下。如上所述，可藉由用壓縮機94壓縮來自第一重組器14之進料且將處於高壓之進料混合物注射至重組區108中來將重組區108維持在此等經提高之壓力下。另一選擇為，可藉由如上文所闡述使高壓蒸汽與進料混合且將高壓混合物注射至第二重組器16之重組區108中來將重組區108維持在此等高壓下。另一選擇為，可藉由在第一重組器14或該第一重組器之一重組區中將高壓蒸汽與煙流混合且直接或透過一個或多個熱交換器90將該第一重組器中所產生之一高壓進料注射至第

二重組器 16 中來將重組區 108 維持在此等高壓下。可將第二重組器 16 之重組區 108 維持在至少 0.5 MPa、或至少 1.0 MPa、或至少 2.0 MPa 或至少 3.0 MPa 之一壓力下。

蒸汽重組進料及(視情況)額外蒸汽在第二重組器 16 之重組區 108 中與重組觸媒混合並接觸時所處之溫度為至少 400°C，且較佳可在自 400°C 至 650°C 之範圍，最佳在自 450°C 至 550°C 之一範圍中。典型蒸汽重組器係在 750°C 或更高之溫度下運行以獲得足夠高之平衡轉化。在本方法中，藉由將氫自重組區 108 連續移除至薄膜 68 之氫導管 124 中(且因此自第二重組器 16 移除)來在 400°C 至 650°C 之重組器操作溫度範圍中朝向氫之產生驅動重組反應。以此方式，本方法可在無平衡限制之情形下獲得反應物至氫之近乎完全之轉化。400°C 至 650°C 之一操作溫度亦有利於變換反應，從而將一氧化碳及蒸汽轉化為更多氫，然後穿過薄膜之薄膜壁將該氫自重組區 108 移除至氫導管 124 中。可在第二重組器 16 中達成藉由重組及水煤氣轉化反應之煙及一氧化碳至氫及二氧化碳之近乎完全轉化，此乃因由於自該第二重組器連續移除氫而決不會達到平衡。

在一實施例中，自第一重組器 14 及/或該第一重組器之一重組區提供至第二重組器 16 之進料供應熱以驅動該第二重組器中之反應。至第二重組器 16 之自第一重組器 14 及/或該第一重組器之一重組區產生之蒸汽重組進料可含有充足之熱能以驅動該第二重組器中之反應，且可具有自 400°C 至 950°C 之一溫度。自第一重組器 14 及/或該第一重

組器之一重組區產生之蒸汽重組進料之熱能可超出驅動第二重組器16中之反應所需之熱能，且如上文所闡述，在將該進料進料至第二重組器16之前可於熱交換器90中及/或藉由將水注射至該進料中來將該進料冷卻至自400°C至小於600°C之一溫度。具有處於或接近第二重組器16所需之溫度之一進料可係較佳，使得1)可調整第二重組器16內之溫度以有利於氫在水煤氣轉化反應中之產生；2)可延長薄膜68壽命；且3)改良壓縮機94之效能。熱能自第一重組器14至第二重組器16之傳送係相當有效的，此乃因來自第一重組器之熱能包含於該進料中，該進料密切地涉及該第二重組器內之反應。

在高溫氫分離裝置18中藉由選擇性地使氫穿過氫分離薄膜68之薄膜壁至氫導管124中以自經重組產物氣體分離含氫氣流來由經重組產物氣體形成含氫氣流。含氫氣流可含有一極高之氫濃度，且可含有至少0.9、或至少0.95或至少0.98莫耳分率氫。

由於氫穿過氫分離薄膜68之高通量，因此可以一相對高速率自經重組產物氣體分離含氫氣流。在一實施例中，透過氫分離薄膜68自經重組產物氣體分離氫時所處之溫度為至少300°C、或自約350°C至約600°C或自400°C至500°C。由於氫以一高分壓存在於第二重組器16中，因此氫以一高通量速率穿過氫分離薄膜68。第二重組器16中之氫之高分壓係由於1)進料至第一重組器14且在進料中傳遞至第二重組器之陽極排氣流中之大量氫；2)在第一重組器中產生且

進料至第二重組器之氫；及3)在第二重組器中藉由重組及變換反應產生之氫。由於氫自經重組產物分離之高速率，因此不需要掃掠氣體來協助氫自氫導管124移除且移出高溫氫分離裝置18。

如圖1至圖2中所顯示，含氫氣流退出高溫氫分離裝置18且經由氫導管124透過管線126及34至陽極入口30中而進入熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24。另一選擇為，該含氫氣體係經由管線126直接進料至陽極入口30。該氫氣流將氫提供至陽極24以達成在沿燃料電池12中之陽極路徑長度之一個或多個陽極電極處與氧化劑之電化學反應。進入第二重組器16之分子氫之一分壓高於退出高溫氫分離裝置18之含氫氣流中之分子氫之一分壓。第二重組器16與退出高溫氫分離裝置18之含氫氣流中之分子氫之分壓之間的分壓差驅動重組反應及/或水煤氣轉化反應以製成更多氫。在某些實施例中，可將一掃掠氣體(例如，蒸汽)注射至氫導管中以將氫自薄膜壁構件之內部部分掃掠至氫導管中，藉此增加可藉由氫分離薄膜自該重組區分離氫之速率。

在將含氫氣流進料至陽極24之前，可經由管線128將該含氫氣流或其一部分進料至熱交換器72以加熱煙流且冷卻氫氣流。在退出高溫氫分離裝置18之後，該含氫氣流可具有自400°C至650°C之一溫度(通常為自450°C至550°C之一溫度)。退出高溫氫分離裝置18之含氫氣體之壓力可具有約0.1 MPa、或自0.01 MPa至0.5 MPa、或自0.02 MPa至0.4 MPa或自0.3至0.1 MPa之一壓力。在一較佳實施例中，退

出高溫氫分離裝置18之一含氫氣流具有約450°C之一溫度及約0.1 MPa之一壓力。退出高溫氫分離裝置18之含氫氣流之壓力及溫度可適合於直接將該含氫氣流直接進料至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極入口30。

可視情況藉由在熱交換器72中與氫氣流交換熱且視情況藉由與二氧化碳氣流交換熱來加熱煙流，如下文所闡述。與選擇並控制進料至熔融碳酸鹽燃料電池12之陰極26之含氧化劑氣流之溫度組合，可將進料至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24之氫氣流冷卻至至多400°C、或至多300°C、或至多200°C、或至多150°C之一溫度、或自20°C至400°C或自25°C至250°C之溫度以將熔融碳酸鹽燃料電池之操作溫度控制在自600°C至700°C之一範圍內。通常可藉由在熱交換器72中與煙流交換熱來將含氫氣流或其一部分冷卻至自200°C至400°C之一溫度。視情況，可藉由將氫氣流或其一部分自熱交換器72傳遞至一個或多個額外熱交換器(未顯示)以在該一個或多個額外熱交換器中之每一者中進一步與煙流或與一水流交換熱來進一步冷卻該氫氣流或其一部分。若該系統中採用額外熱交換器，則該氫氣流或其一部分可係冷卻至自20°C至200°C、較佳自25°C至100°C之一溫度。在一實施例中，氫氣流之一部分可在熱交換器72及(視情況)一個或多個額外熱交換器中經冷卻，且該氫氣流之一部分可不在一熱交換器中經冷卻即進料至熔融碳酸鹽燃料電池12之陽極24，其中該氫氣流之經組合部分可在至多400°C、或至多300°C、或至多200°C、或至多150°C之一

溫度、或自 20°C 至 400°C 或自 25°C 至 100°C 之溫度下進料至該燃料電池之陽極。

可選擇並控制該氫氣流或其一部分至熱交換器 72、22 及 (視情況) 至一個或多個額外熱交換器之流率以控制進料至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24 之氫氣流之溫度。可藉由調整節流閥 36、130 及 132 來選擇並控制氫氣流或其一部分至熱交換器 22 及可選額外熱交換器之流率。可調整節流閥 36 及 130 以控制氫氣流或其一部分透過管線 126 至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24 之流動而不冷卻該氫氣流或其一部分。節流閥 130 亦可控制氫氣流或其一部分至熱交換器 22 之流動。可調整節流閥 132 以控制氫氣流或其一部分透過管線 128 至熱交換器 72 及任一可選額外熱交換器之流動。可協調地調整節流閥 130 及 132 以在將氫氣流進料至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24 之前將所需之冷卻度提供至該氫氣流。在一實施例中，可回應於退出燃料電池 12 之陽極排氣流及 / 或陰極排氣流之溫度之回饋量測而自動協調地調整節流閥 130 及 132。該氫氣流將氫提供至陽極 24 以達成在沿燃料電池 12 中之陽極路徑長度之一個或多個陽極電極處與氧化劑之電化學反應。可藉由選擇將進料進料至第二重組器 16 之速率來選擇氫氣流進料至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24 之速率，而將進料進料至第二重組器 16 之速率又可藉由煙流進料至第一重組器 14 之速率來選擇，而煙流進料至第一重組器 14 之速率又可藉由調整煙流入口閥 106 來控制。

進料至熱交換器 72 及 (視情況) 額外熱交換器之含氫氣流之任一部分可自該熱交換器或透過用於冷卻該含氫氣流之最後一個額外熱交換器進料，其中該氫氣流之任一部分環繞該等熱交換器路由至熔融碳酸鹽燃料電池之陽極。在一實施例中，可在一壓縮機 (未顯示) 中壓縮該含氫氣流之經組合部分或退出高溫氫分離裝置 18 之含氫氣流以增加氫氣流之壓力，且隨後可將該氫氣流進料至該陽極。在一實施例中，可將該氫氣流壓縮至自 0.15 MPa 至 0.5 MPa、或自 0.2 MPa 至 0.3 MPa、或高達 0.7 MPa 或高達 1 MPa 之一壓力。可藉由如下文所闡述而形成之一高壓二氧化碳流之膨脹及 / 或穿過一個或多個渦輪機之高壓蒸汽來提供驅動該壓縮機所需之所有能量或該能量之部分。

另一選擇為，可藉由以一協調方式控制節流閥 36 及 134 來選擇氫氣流進料至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24 之速率。可調整節流閥 36 以增加或減少氫氣流至陽極 24 中之流動。可調整節流閥 134 以增加或減少氫氣流至氫源 64 之流動。可以一協調方式控制節流閥 36 及 134，以使得一選定速率之氫氣流可透過管線 34 進料至熔融碳酸鹽燃料電池 12 之陽極 24，而超出提供該選定速率所需之氫氣流之量之氫氣流之一部分可透過管線 136 進料至氫源 64。

可經由管線 48 自高溫氫分離裝置 18 移除一氫耗盡經重組產物氣流，其中該氫耗盡經重組產物氣流可包含未反應之進料及該經重組產物氣體中之氣態非氫經重組產物。該等非氫經重組產物及未反應之進料可包含二氧化碳、水 (作

為蒸汽)及少量一氧化碳及未反應之煙。氫耗盡經重組產物氣流中亦可含有少量氫。

在一實施例中，退出高溫氫分離裝置18之氫耗盡經重組產物氣流可係在一乾燥基礎上含有至少0.8、或至少0.9、或至少0.95或至少0.98莫耳分率二氧化碳之二氧化碳氣流。該二氧化碳氣流係具有至少0.5 MPa、或至少1 MPa、或至少2 MPa或至少2.5 MPa之一壓力之一高壓氣流。在下文中，氫耗盡經重組產物氣體將係稱為高壓二氧化碳氣流。退出氫分離裝置18之高壓二氧化碳氣流之溫度為至少400°C或通常介於425°C與600°C之間或450°C與550°C之間。

高壓二氧化碳氣流可退出高溫氫分離裝置18且經由管線48及44進料至燃料電池12之陰極26。如圖所顯示，高壓二氧化碳氣流穿過熱交換器22且可用於加熱氧化劑氣流。在一實施例中，將該二氧化碳流之一部分直接與經由管線44進入陰極26之氧化劑氣流混合。

在一較佳實施例中，經由管線48將高壓二氧化碳氣流進料至催化部分氧化重組器20。在催化部分氧化重組器20中，二氧化碳流中之剩餘煙(例如，甲烷、乙烷、丙烷)於存在經由管線56自氧化劑源42進料之氧或空氣之情形下燃燒，以形成經由管線138穿過熱交換器22且經由管線44進料至陰極26之一熱流出物燃燒流。在一實施例中，燃燒流經由管線138及44直接進料至陰極26。進料至催化部分氧化重組器20之含氧化劑流中之分子氧之一量係二氧化碳流

中之煙之完全燃燒所需之化學計量量之至少0.9倍但不多於1.1倍。

熱燃燒流可包含大量二氧化碳，但亦可包含氮氣及水。退出催化部分氧化重組器20之熱燃燒流可具有在自至少750°C至1050°C、或自800°C至1000°C或自850°C至900°C之範圍之一溫度。來自熱燃燒氣體之熱可在熱交換器22中與含氫氣流交換及/或在該熱交換器中與含氧化劑氣流交換。如圖2中所顯示，來自退出催化部分氧化重組20之燃燒流之熱之至少一部分可經由管線96在熱交換器98中與第一重組器14交換。

在一實施例中，熱燃燒氣體可直接進料至陰極排氣入口38。可調整含氧化劑氣體之一溫度以使得退出該燃料電池之陰極排氣流之一溫度在自550°C至700°C之範圍。可透過在熱交換器22中冷卻及/或加熱來將含氧化劑氣體溫度調整至自150°C至450°C之一溫度。可藉由調整節流閥46、58及140來控制含氧化劑氣流自高溫氫分離裝置18至熱交換器22及/或催化部分氧化重組器20之流動。

在熱燃燒氣流退出催化部分氧化重組20時，其可含有大量作為蒸汽之水。在一實施例中，可藉由在熱交換器22中及/或在熱交換器72及(若需要)一個或多個額外熱交換器(未顯示)中冷卻熱燃燒氣流且自蒸汽冷凝水來自該熱燃燒氣流移除蒸汽。

藉由使含二氧化碳氣流穿過管線142至熱交換器72同時透過煙流管線62將煙流進料至熱交換器72中來利用來自高

溫氫分離裝置18之高壓二氧化碳氣流加熱該煙流。可藉由調整節流閥144來控制高壓熱氧化碳流自高溫氫分離裝置18至熱交換器72之流動。可調整節流閥144以控制二氧化碳流至熱交換器72之流動以將該煙流加熱至一選定溫度。可將該煙流加熱至一溫度以使得在將該煙流進料至第一重組器14時該煙流具有至少150°C或自200°C至500°C之一溫度。

可藉由一回饋機制自動調整節流閥46、58及140，其中該回饋機制可量測退出燃料電池12之陰極排氣流之溫度及/或進入第一重組器14之煙流之溫度且調整節流閥46、58及140以將該陰極排氣流及/或進入第一重組器14之煙流之溫度維持在所設定限制內，同時將第二重組器16及/或高溫氫分離裝置18內之內部壓力維持在一所需位準處。

藉由氧與二氧化碳在陰極處之反應產生之氫氣流及氧化劑(碳酸根離子)較佳在燃料電池12之一個或多個陽極電極處混合(如上文所闡述)以以至少0.1 W/cm²、更佳地至少0.15 W/cm²、或至少0.2 W/cm²或至少0.3 W/cm²之一電功率密度產生電。可藉由選擇並控制氫氣流進料至燃料電池12之陽極24之速率及含氧化劑氣流進料至燃料電池12之陰極26之速率以此等電功率密度產生電。可藉由調整氧化劑氣體入口閥46來選擇並控制至燃料電池12之陰極26之含氧化劑氣流之流率。

如上文所闡述，可藉由選擇並控制將進料進料至第二重組器16之速率來選擇並控制氫氣流至燃料電池12之陽極24

之流率，而將進料進料至第二重組器16之速率又可藉由將煙流進料至第一重組器14之速率來選擇並控制，而將煙流進料至第一重組器14之速率又可藉由調整煙流入口閥106來選擇並控制。另一選擇為，如上文所闡述，可藉由以一協調方式控制節流閥36、130、132及134來選擇並控制氫氣流進料至燃料電池12之陽極24之速率。在一實施例中，可藉由一回饋機制來自動調整節流閥36、130、132及134以維持氫氣流至陽極24之一選定流率，其中該回饋機制可基於對陽極排氣流中之氫含量、或陽極排氣流中之水含量、或該燃料電池中所形成之水相對於該陽極排氣流中之氫之比之量測而操作。

在本發明之方法中，使氫氣流與氧化劑在一個或多個陽極電極處混合藉由存在於進料至燃料電池12之該氫氣流中之氫之一部分與該氧化劑之氧化而產生水(作為蒸汽)。由氫與氧化劑之氧化產生之水藉由氫氣流之未反應部分掃掠穿過燃料電池12之陽極24以作為陽極排氣流之部分退出陽極24。

在本發明之方法之一實施例中，可選擇並控制氫氣流進料至陽極24之流率，因此每單位時間燃料電池12中所形成之水之量對每單位時間陽極排氣中之氫之量之比為至多1.0、或至多0.75、或至多0.67、或至多0.43、或至多0.25或至多0.11。在一實施例中，可以莫耳量測燃料電池12中所形成之水之量及陽極排氣中之氫之量，以使得每單位時間該燃料電池中所形成之水之量對每單位時間該陽極排氣

中之氫之量之比在每單位時間以莫耳計為至多 1.0、或至多 0.75、或至多 0.67、或至多 0.43、或至多 0.25 或至多 0.11。在一實施例中，可選擇並控制氫氣流進料至陽極 24 之流率，因此燃料電池 12 中之每通程氫利用率為小於 50%、或至多 45%、或至多 40%、或至多 30%、或至多 20% 或至多 10%。

在本發明之方法之另一實施例中，可選擇並控制氫氣流進料至陽極 24 之流率，因此陽極排氣流含有至少 0.6、或至少 0.7、或至少 0.8 或至少 0.9 莫耳分率氫。在一另一實施例中，可選擇並控制進料至陽極 24 之氫氣流之流率，因此該陽極排氣流含有進料至陽極 24 之氫氣流中之氫之大於 50%、或至少 60%、或至少 70%、或至少 80%、或至少 90%。

實例

下文陳述非約束性實例。

與對電池電位之計算組合之一 UniSim® 模擬程式 (Honeywell) 用於構造一詳細過程模擬。UniSim 程式用於獲得物質均衡及能量均衡資料。針對不同之氫利用率值及其他相關系統參數重複地解該詳細過程模擬。該詳細過程模擬輸出包含進入及退出 MCFC 之所有過程流之詳細組成資料。

對於高溫燃料電池，啟動損失小且可藉由僅考量歐姆及電極損失而在實際電流密度範圍內獲得電池電位。如此，一熔融碳酸鹽燃料電池之電池電位 (V) 係開路電壓 (E) 與損失 (iR) 之間的差，如方程式 (1) 中所顯示。

$$V = E - iR \quad (1)$$

其中 V 及 E 具有伏及毫伏之單位， i 係電流密度 (mA/cm^2) 且 R (Ωcm^2) 係將電解質、陰極與陽極組合在一起之歐姆 (R_{ohm})、陰極 (η_c) 與陽極 (η_a) 電阻之組合，如方程式 (2) 中所顯示。

$$R = R_{\text{ohm}} + \eta_c + \eta_a \quad (2)$$

E 係自能斯特方程式獲得：

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln(P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5} / P_{\text{H}_2\text{O}}) + (RT/2F) \ln(P_{\text{CO}_2}^c / P_{\text{CO}_2}^a) \quad (3)$$

其中 E 係標準電池電位， R 係通用氣體常數 $8.314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ， T 係絕對溫度，且 F 係法拉第常數 $9.64853399 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 。如圖所顯示，可藉由使二氧化碳、氫及氧之濃度變化來改變一熔融碳酸鹽燃料電池之電池電壓。

實例 1 使用上文所闡述之詳細過程模擬來針對本文中所闡述之熔融碳酸鹽燃料電池系統模擬電池電壓對電流密度及功率密度形成，其中藉由陽極排氣加熱第一重組器，無其他加熱。舉例而言，圖 1 所繪示之系統。藉由與來自催化部分氧化重組器之熱流出物交換來加熱用於第二重組器之熱。藉由使用陰極排氣以預熱催化氧化重組器空氣進料來增加來自該催化部分氧化重組器之流出物之輸出溫度。

實例 2 使用上文所闡述之模擬來針對本文中所闡述之熔融碳酸鹽燃料電池系統模擬電池電壓對電流密度及功率密度形成，其中藉由陽極排氣及來自一催化部分氧化重組器之熱來加熱第一重組器。舉例而言，圖 2 中所繪示之系統。

對於實例 1 及 2，在 1 巴 (約 0.1 MPa 或約 1 atm) 之一壓力及 650°C 之一溫度下操作該熔融碳酸鹽燃料電池。至該熔融碳酸鹽燃料電池之陰極之進料之流動與至陽極之進料之流動係對流。使用空氣作為氧源。使用空氣之值來在各種氫利用率下產生二氧化碳對分子氧之為 2 之一莫耳比。在表 1 中列出了實例 1 及 2 模擬之該熔融碳酸鹽燃料電池之百分比氫利用率、該第一及第二重組器之操作條件、蒸汽對碳比及苯至氫之百分比轉化。自 J. Power Sources 2002, 112, 第 509-518 頁獲得方程式 2 中之 R 且假定為等於 $0.75 \Omega\text{cm}^2$ 。

將用於實例 1 及 2 模擬之資料與由 Larminie 等人在「Fuel Cell Systems Explained」(2003, Wiley & Sons, 第 199 頁) 中闡述之目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池之電池電壓、電流密度及功率密度之文獻值進行比較。

表 1

| H ₂ 利用率, % | 溫度, 第一重組器, °C | 溫度, 第二重組器, °C | 壓力, 第二重組器, 巴 | 蒸汽/碳比, 第一重組器 | 蒸汽/碳比, 第二重組器 | 苯至氫之轉化 % |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| 20 | 619 | 500 | 15 | 2.5 | 3 | 94 |
| 30 | 591 | 500 | 15 | 2.5 | 3 | 95 |
| 40 | 569 | 500 | 15 | 2.5 | 3 | 96 |
| 50 | 551 | 500 | 15 | 2.5 | 3 | 96 |
| 60 | 536 | 500 | 15 | 2.5 | 3 | 97 |

圖 4 針對實例 1 及 2 中所模擬之熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示電池電壓 (mV) 對電流密度 (mA/cm^2) 及具有作為一進料之一重組油之一熔融碳酸鹽燃料電池之文獻值。以 20% 及

30%之氫利用率操作該等熔融碳酸鹽燃料電池。資料線 160 針對實例 1 及 2 之一熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示在 20%之氫利用率下之電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。資料線 162 針對實例 1 及 2 繪示在 30%之氫利用率下之電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。資料線 164 針對如由 Larminé 等人在「Fuel Cell Systems Explained」(2003, Wiley & Sons, 第 199 頁)中所闡述之目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。如圖 4 中所顯示,對於一給定電流密度,本文中所闡述之熔融碳酸鹽燃料電池系統之電池電壓高於具有作為一進料之重組油氣體之目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池之電池電壓。

圖 5 針對在 20%及 30%之氫利用率下操作之實例 1 及 2 中所模擬之熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)及具有作為一進料之重組油氣體之一熔融碳酸鹽燃料電池之文獻值。資料線 166 針對實例 1 及 2 繪示在 20%之氫利用率下之功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。資料線 168 針對實例 1 及 2 繪示在 30%之氫利用率下之功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。資料線 170 針對如由 Larminé 等人在「Fuel Cell Systems Explained」(2003, Wiley & Sons, 第 199 頁)中所闡述之目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。如圖 5 中所顯示,對於一給定電流密度,本文中所闡述之熔融碳酸鹽燃料電池系統之功率密度高於

具有作為一進料之重組油氣體之熔融碳酸鹽燃料電池之功率密度。

實例3 針對包含藉由陽極排氣加熱之第一重組器之一熔融碳酸燃料電池系統(例如,圖1中所繪示之系統)使用上文所闡述之模擬來確定在7巴(約0.7 MPa或約7 atm)下操作之一熔融碳酸鹽燃料電池之電流密度、電池電壓及功率密度。在7巴之一壓力及650°C之一溫度下以20%或30%之氫利用率操作該熔融碳酸鹽燃料電池。該第一重組器具有2.5之一蒸汽對碳比。允許該第一重組器之溫度變化。與高溫氫分離裝置組合之第二重組器具有500°C之一溫度及15巴之一壓力。使用空氣作為氧源。使用空氣之值以使得陰極進料中之二氧化碳對分子氧之比係化學計量的,因此最小化陰極側濃度極化。在所有情形中,使用苯作為進料之系統之經組合碳轉化值介於93%與95%之間。由該系統內之熱積體供應用於第二重組器之反應熱。藉由以C.Y. Yuh及J.R. Selman在J. Electrochem. Soc.(Vol. 138, No. 12, 1991年12月)中所闡述之方法單獨地計算以上方程式2中之個別項來計算R。對於實例3,計算R為0.57 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

圖6針對如圖1中所繪示之一熔融碳酸鹽燃料電池繪示電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。資料線180繪示在20%之氫利用率下之電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。資料線182繪示在30%之氫利用率下之電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm^2)。將圖4與圖8進行比較,在一給定電流密度下,與在1巴下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統之電池電

壓相比，在約7巴之壓力下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統觀察到一較高電池電壓。

圖7針對如圖1中所繪示之一熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示功率密度(W/cm^2)對電流密度及該熔融碳酸鹽燃料電池之一狀態。資料線184繪示在20%之氫利用率下之功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。資料線186繪示在30%之氫利用率下之功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。資料點188針對如由J. R. Selman在Journal of Power Sources(2006, 第852至857頁)中所闡述之一目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示功率密度(W/cm^2)對電流密度(mA/cm^2)。如圖9中所顯示，在約 300 mA/cm^2 之一電流密度下，本文中所闡述之熔融碳酸鹽燃料電池系統之功率密度高於該目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池之功率密度。

實例4 使用上文所闡述之詳細過程模擬，將作為用於熔融碳酸鹽燃料電池系統之燃料源之甲烷與苯之使用進行比較，其中第一重組器由陽極排氣加熱，無其他加熱。舉例而言，圖1中所繪示之系統。藉助與該系統之熱積體供應用於第二重組器之反應熱。對於此等模擬，在1巴(約0.1 MPa或約1 atm)之一壓力及 650°C 之一溫度下操作該熔融碳酸鹽燃料電池。使用空氣作為氧源。使用空氣之值來在各種氫利用率下產生二氧化碳對分子氧之為2之一莫耳比。進料至第一重組器之燃料進料之量對於苯係 100 kgmol/hr 且對於甲烷係 600 kgmol/hr 。在表2中針對苯且在表3中針

對甲烷列出該熔融碳酸鹽燃料電池之百分比氫利用率、第一及第二重組器之操作條件及蒸汽對碳比。

自 J. Power Sources 2002, 112, 第 509 至 518 頁獲得方程式 2 中之 R 且假定為等於 $0.75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

表 2

| H ₂ 利用率， % | 溫度，第一重 組器，°C | 溫度，第二重 組器，°C | 壓力，第二 重組器，巴 | 蒸汽/碳比， 第一重組器 | 蒸汽/碳比， 第二重組器 |
|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 20 | 605 | 500 | 15 | 3.0 | 3 |
| 30 | 574 | 500 | 15 | 3.2 | 3 |
| 40 | 549 | 500 | 15 | 3.3 | 3 |
| 50 | 527 | 500 | 15 | 3.3 | 3 |

表 3

| H ₂ 利用率， % | 溫度，第一重 組器，°C | 溫度，第二重 組器，°C | 壓力，第二 重組器，巴 | 蒸汽/碳比， 第一重組器 | 蒸汽/碳比， 第二重組器 |
|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 20 | 624 | 500 | 15 | 1.9 | 3 |
| 30 | 596 | 500 | 15 | 2.0 | 3 |
| 40 | 574 | 500 | 15 | 2.1 | 3 |
| 50 | 555 | 500 | 15 | 2.1 | 3 |

圖 8 針對使用苯或甲烷作為一燃料源之熔融碳酸鹽燃料電池系統繪示電池電壓 (mV) 對電流密度 (mA/cm²)。資料線 182 繪示使用苯作為一進料源在 20% 之氫利用率下之電池電壓 (mV) 對電流密度 (mA/cm²)。資料線 184 繪示使用甲烷作為一進料源在 20% 之氫利用率下之電池電壓 (mV) 對電流密度 (mA/cm²)。如圖 8 中所顯示，將苯用作第一重組器之一燃料源時該熔融碳酸鹽燃料電池系統觀察到一較高電池

電壓。

如實例1至4中所顯示，本文中所闡述之用於操作一熔融碳酸鹽燃料電池之系統及方法相比使用一重組油氣體作為燃料之目前技術水平的熔融碳酸鹽燃料電池系統在給定電池電壓下產生更高電流密度且在給定電流密度下產生更高功率密度，該等系統及方法：將一包括分子氫之含氫流提供至一熔融碳酸鹽燃料電池陽極；加熱一煙流，該煙流之至少大部分由在20°C及大氣壓下為液體之煙組成，其中一熱源包括來自該熔融碳酸鹽燃料電池陽極之一陽極排氣；使該經加熱煙流之至少一部分與一觸媒接觸以產生一包括氣態煙、氫及至少一種碳氧化物之蒸汽重組進料；自該蒸汽重組進料分離該分子氫之至少一部分；及將該所分離分子氫之至少一部分作為該包括分子氫之流之至少一部分提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極。

【圖式簡單說明】

圖1係用於實踐本文中所闡述之一方法之包含一第一重組器及與一第二重組器組合之一高溫氫分離裝置之一系統之一實施例之一示意圖。

圖2係用於實踐本文中所闡述之一方法之包含具有一熱交換器之一第一重組器及與一第二重組器組合之一高溫氫分離裝置之一系統之一實施例之一示意圖。

圖3係其中高溫氫分離裝置位於一第二重組器外部之系統之一部分之一實施例之一示意圖。

圖4針對在1巴下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統之實施

例繪示電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm²)。

圖5針對在1巴下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統之實施例繪示功率密度(W/cm²)對電流密度。

圖6針對在7巴下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統之實施例繪示電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm²)。

圖7針對在7巴下操作之熔融碳酸鹽燃料電池系統之實施例繪示功率密度(W/cm²)對電流密度(mA/cm²)。

圖8針對熔融碳酸鹽燃料電池系統各種燃料之實施例繪示電池電壓(mV)對電流密度(mA/cm²)。

【主要元件符號說明】

| | |
|----|-----------|
| 10 | 燃料電池系統 |
| 12 | 熔融碳酸鹽燃料電池 |
| 14 | 第一重組器 |
| 16 | 第二重組器 |
| 18 | 高溫氫分離裝置 |
| 20 | 氧化單元 |
| 22 | 熱交換器 |
| 24 | 陽極 |
| 26 | 陰極 |
| 28 | 電解質 |
| 30 | 陽極入口 |
| 32 | 陽極排氣出口 |
| 34 | 管線 |
| 36 | 節流閥 |

| | |
|----|---------|
| 38 | 陰極入口 |
| 40 | 陰極排氣出口 |
| 42 | 含氧化劑氣體源 |
| 44 | 管線 |
| 46 | 節流閥 |
| 48 | 管線 |
| 50 | 管線 |
| 52 | 管線 |
| 56 | 管線 |
| 58 | 閥 |
| 60 | 閥 |
| 62 | 管線 |
| 64 | 氫源 |
| 66 | 管線 |
| 68 | 高溫氫分離薄膜 |
| 70 | 管線 |
| 72 | 熱交換器 |
| 74 | 管線 |
| 76 | 節流閥 |
| 78 | 節流閥 |
| 80 | 管線 |
| 82 | 節流閥 |
| 84 | 管線 |
| 86 | 節流閥 |

| | |
|-----|-------|
| 88 | 管線 |
| 90 | 熱交換器 |
| 92 | 管線 |
| 94 | 壓縮機 |
| 96 | 管線 |
| 98 | 熱交換器 |
| 100 | 節流閥 |
| 102 | 三通節流閥 |
| 104 | 管線 |
| 106 | 煙流入口閥 |
| 108 | 重組區 |
| 110 | 管線 |
| 112 | 管線 |
| 114 | 節流閥 |
| 116 | 節流閥 |
| 118 | 節流閥 |
| 120 | 節流閥 |
| 122 | 管線 |
| 124 | 氫導管 |
| 126 | 管線 |
| 128 | 管線 |
| 130 | 節流閥 |
| 132 | 節流閥 |
| 134 | 節流閥 |

| | |
|-----|-----|
| 136 | 管線 |
| 138 | 管線 |
| 140 | 節流閥 |
| 142 | 管線 |
| 144 | 節流閥 |

七、申請專利範圍：

1. 一種操作熔融碳酸鹽燃料電池之方法，其包括：

將包括分子氫之含氫流提供至熔融碳酸鹽燃料電池陽極；

加熱煙流，該煙流之至少大部分由在 20°C 及大氣壓下為液體之煙組成，其中熱源包括來自該熔融碳酸鹽燃料電池陽極之一陽極排氣；

使該經加熱煙流之至少一部分與觸媒接觸以產生包括氣態煙、氫及至少一種碳氧化物之蒸汽重組進料；

自該蒸汽重組進料分離該分子氫之至少一部分；

將該所分離分子氫之至少一部分作為該包括分子氫之流之至少一部分提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極；及

以一速率將該包括分子氫之流提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極，以使得陽極排氣流中之水對分子氫之莫耳比為至多 1.0。

2. 如請求項 1 之方法，其中該煙流包括具有自 4 至 25 之碳數目之至少一種煙。

3. 如請求項 1 之方法，其中該煙流包括柴油煙。

4. 如請求項 1 之方法，其中自進料流分離之分子氫含有至少 0.6 莫耳分率分子氫或至少 0.95 莫耳分率分子氫。

5. 如請求項 1 之方法，其進一步包括使該進料流之至少一部分與觸媒接觸以產生包括分子氫及二氧化碳之經重組產物氣體，自該經重組產物氣體分離該分子氫；及將該分子氫提供至該熔融碳酸鹽燃料電池陽極。

103年8月5日修正頁(本)
劃線

6. 如請求項1之方法，其進一步包括使該進料流之至少一部分與觸媒接觸以產生包括分子氫及二氧化碳之經重組產物氣體，自該經重組產物氣體分離該二氧化碳及將該二氧化碳提供至該熔融碳酸鹽燃料電池之陰極。
7. 如請求項1之方法，其進一步包括以下步驟：將氫耗盡流自高溫氫分離裝置分離至氧化單元，該氫耗盡流包括一種或多種氣態烴及至少一種碳氧化物；使該氫耗盡流之至少一部分與氧化劑接觸以產生包括二氧化碳之經加熱流，及將來自該經加熱流之熱之至少一部分提供至該烴流。
8. 如請求項1之方法，其進一步包括使該分子氫之至少一部分在該熔融碳酸鹽燃料電池之陽極中之一個或多個陽極電極處與氧化劑混合，及以至少 0.1 W/cm^2 之電功率密度自該熔融碳酸鹽燃料電池產生電。

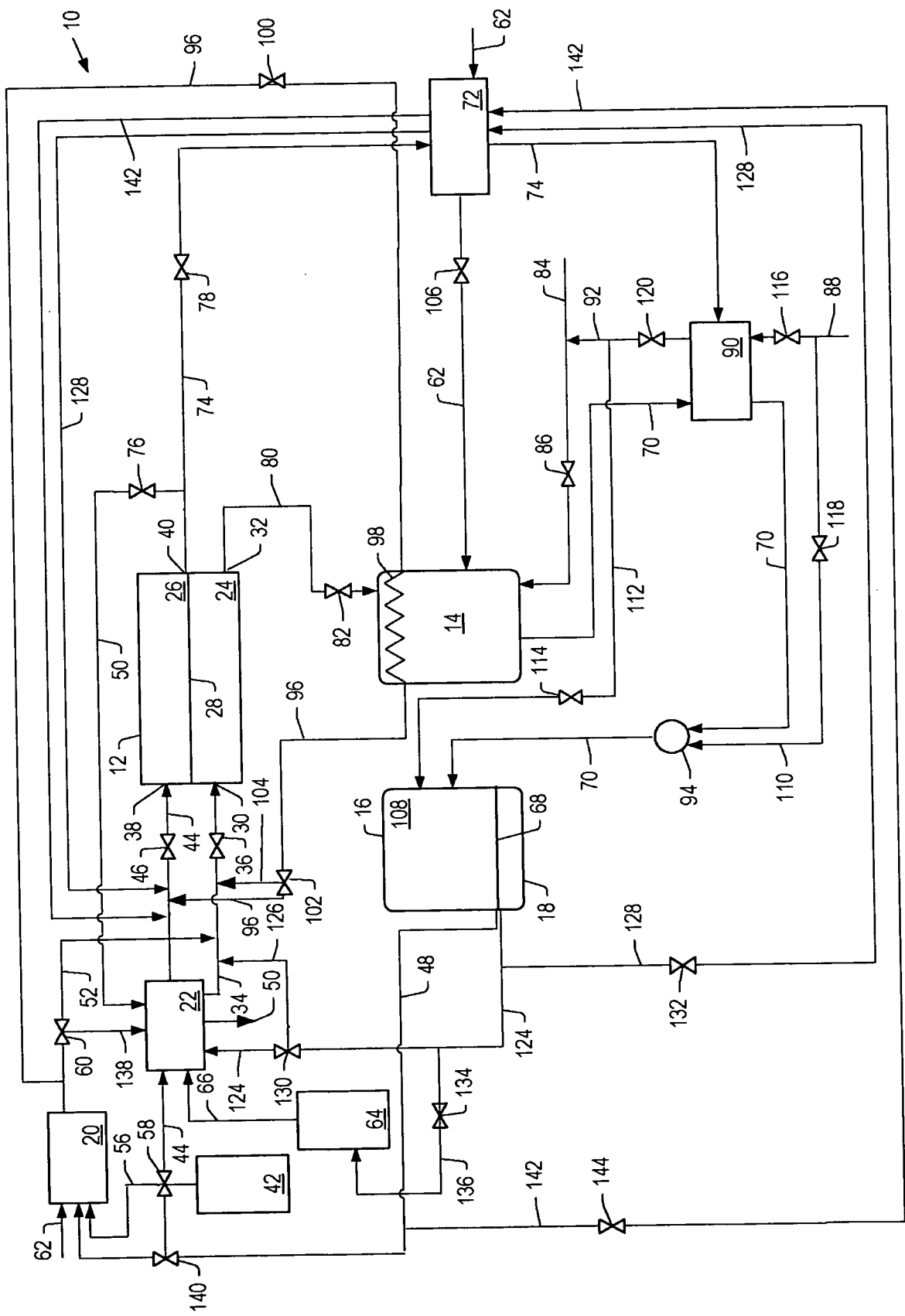


圖 2

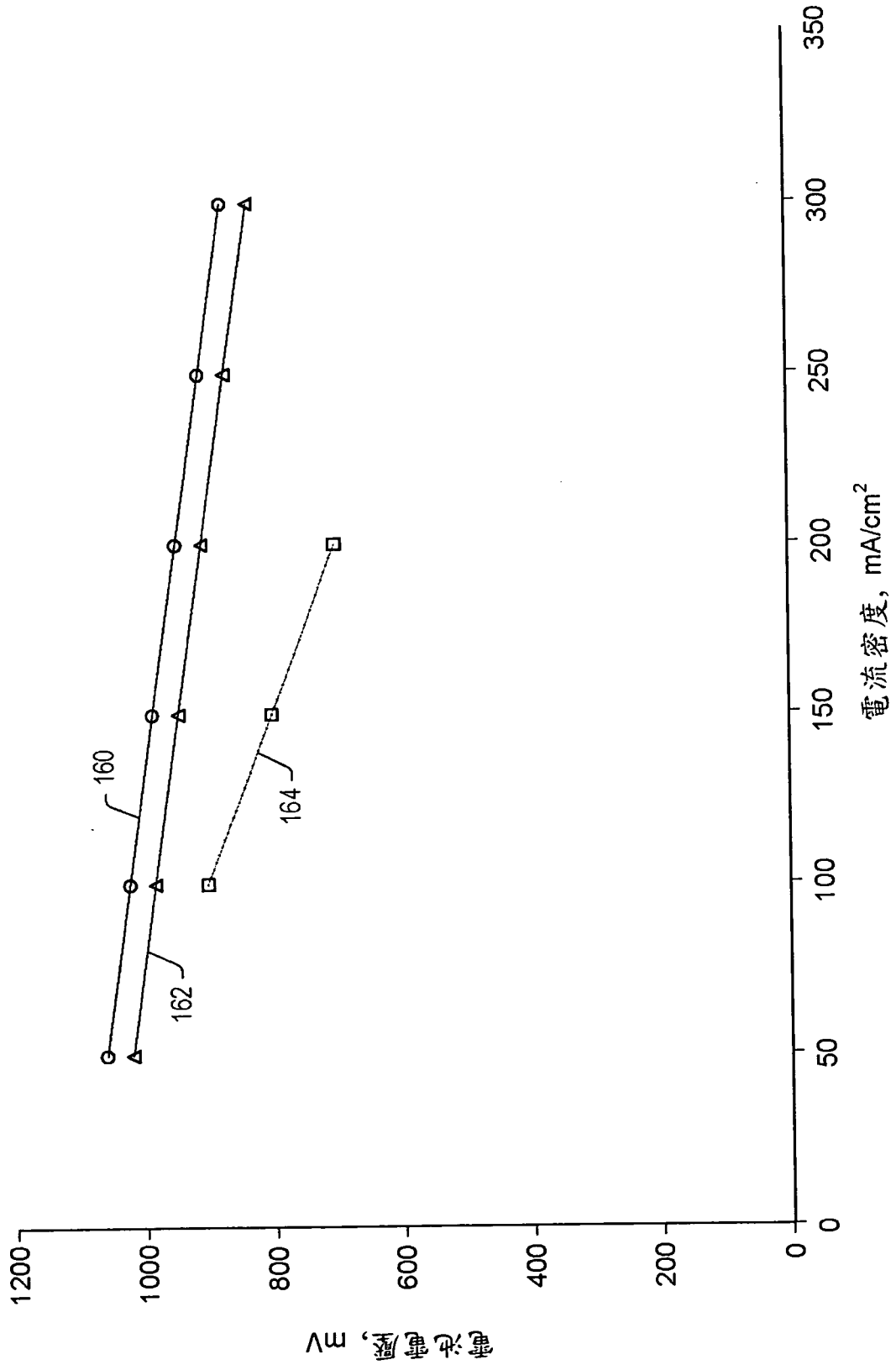


圖 4

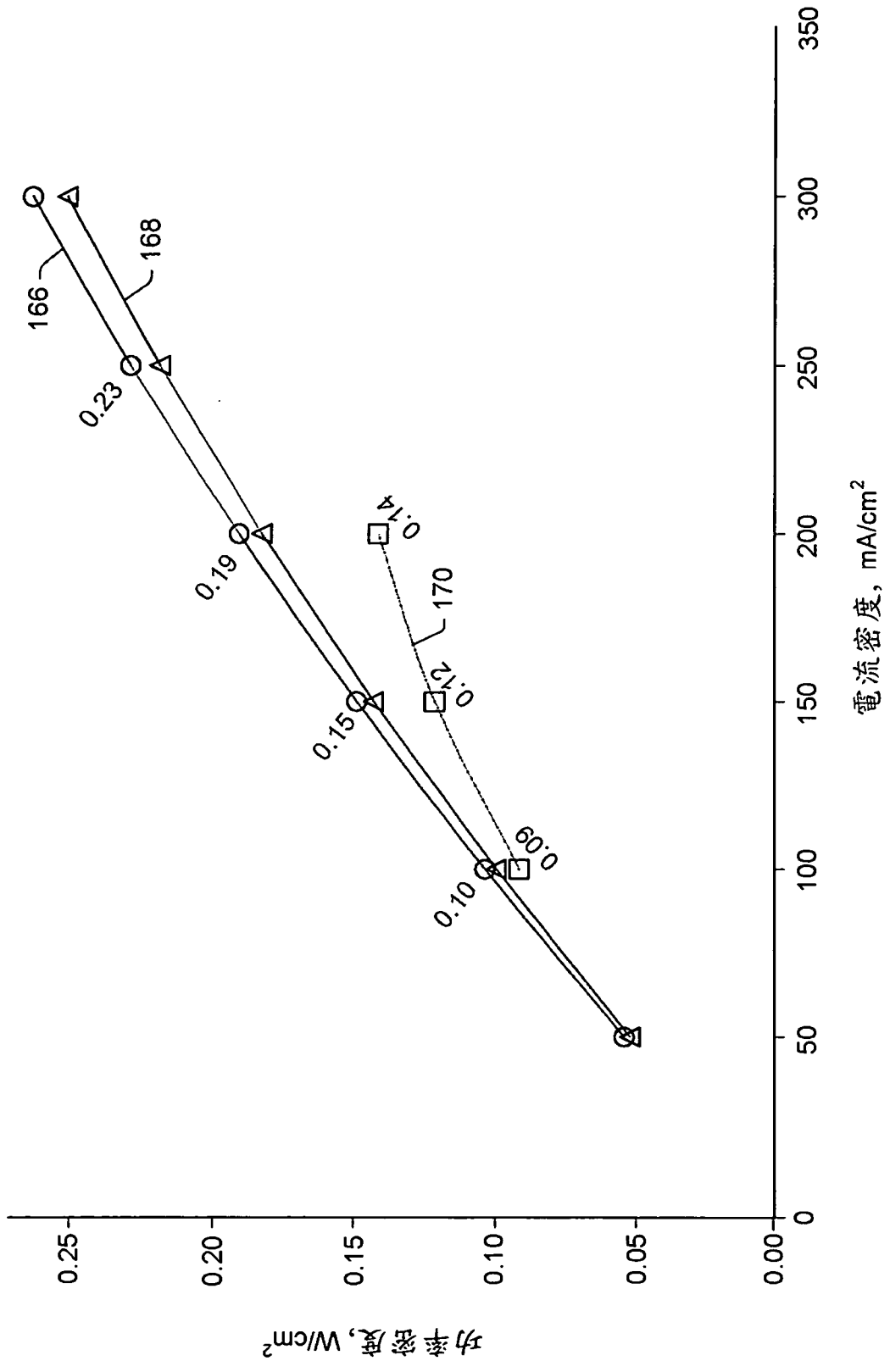


圖 5

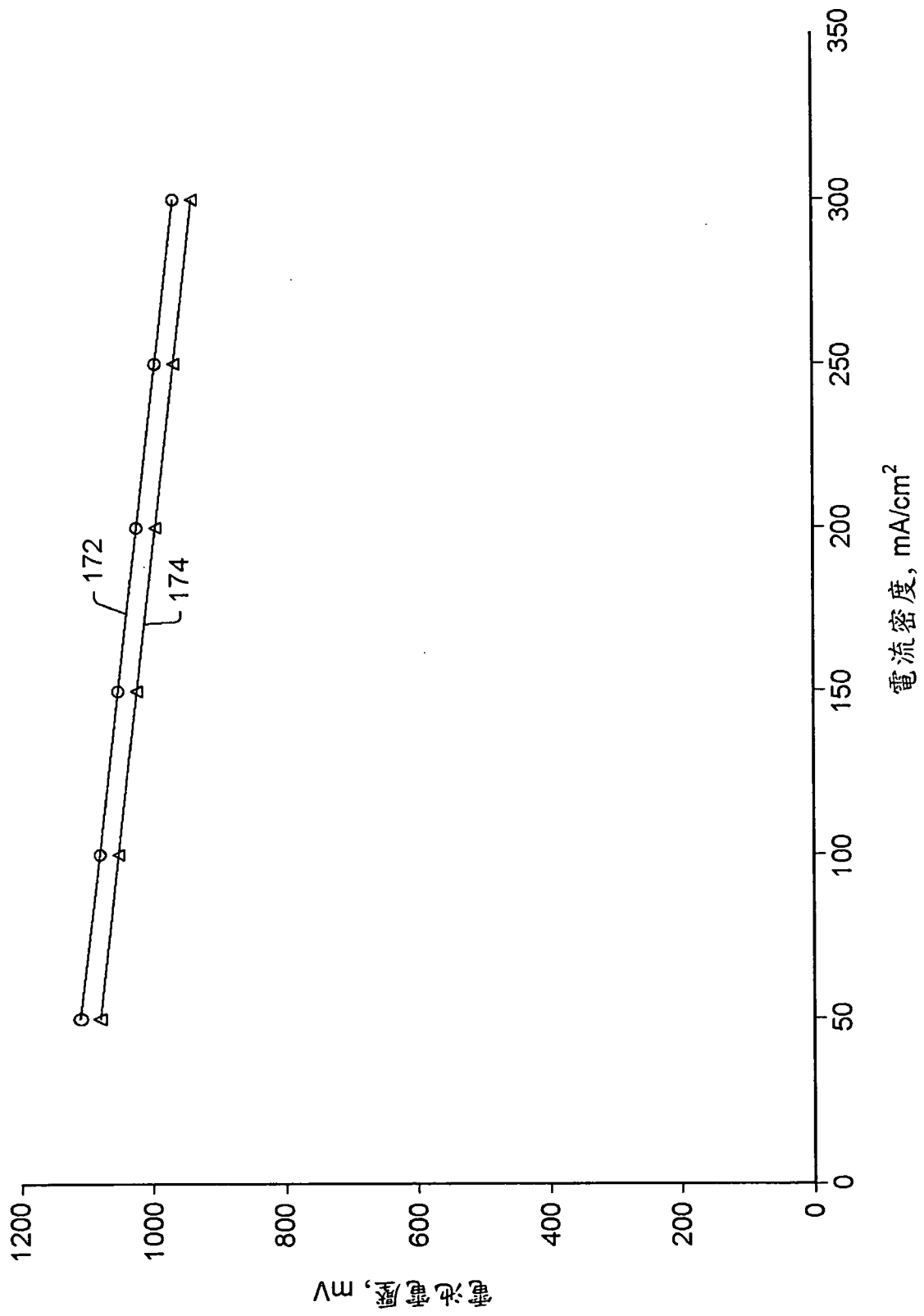


圖 6

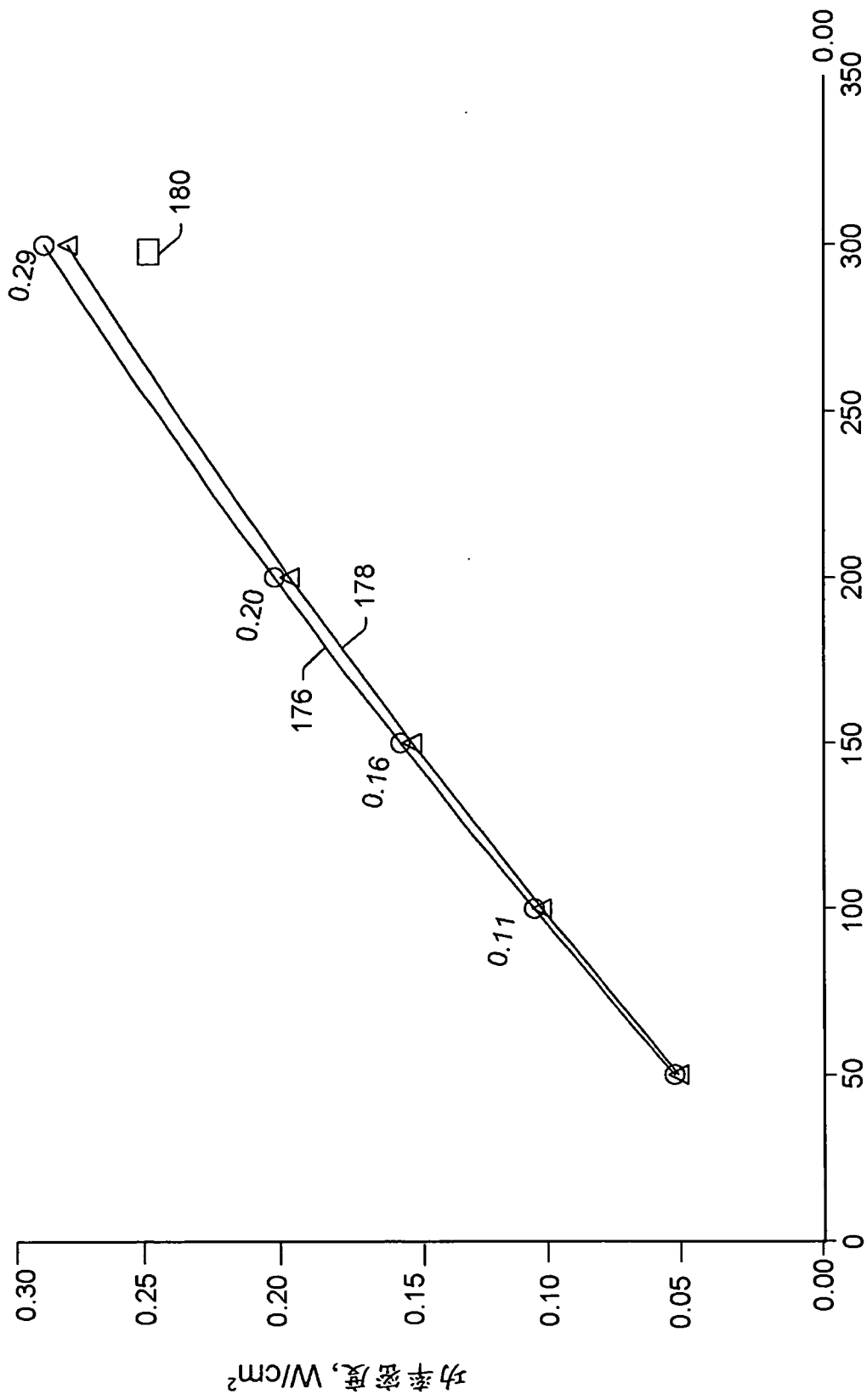


圖 7

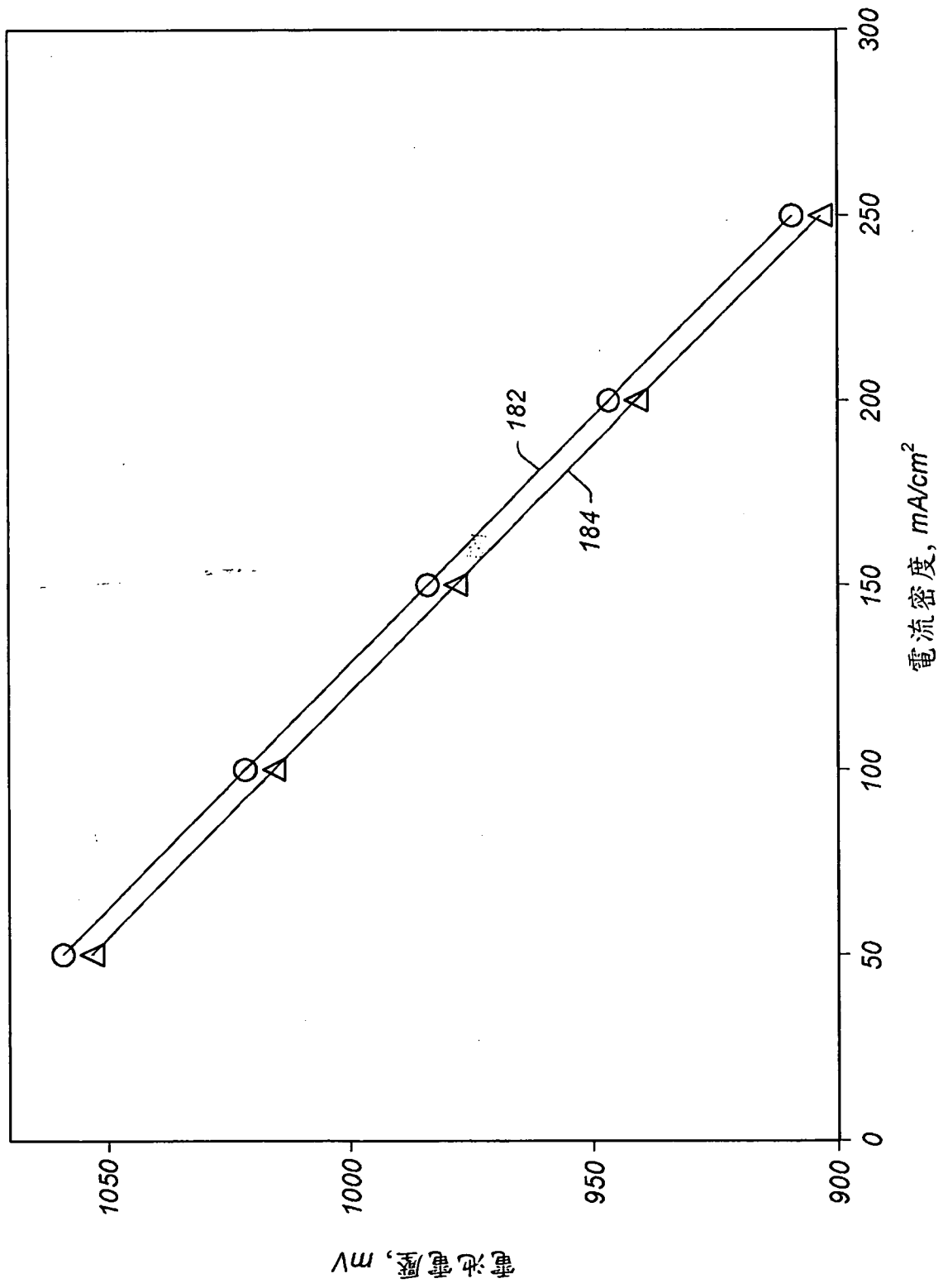


圖 8