

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4800919号

(P4800919)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 J
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 R
	HO 1 M 8/06 G
	HO 1 M 8/06 S

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-500113 (P2006-500113)	(73) 特許権者	390023685
(86) (22) 出願日	平成16年1月14日 (2004.1.14)		シェル・インターナショナル・リサーチ
(65) 公表番号	特表2006-515106 (P2006-515106A)		・マーチヤツビイ・ペー・ウイ
(43) 公表日	平成18年5月18日 (2006.5.18)		SHELL INTERNATIONAL
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/050016		E RESEARCH MAATSCHA
(87) 国際公開番号	W02004/064220		PP I J BESLOTEN VENNO
(87) 国際公開日	平成16年7月29日 (2004.7.29)		OTSHAP
審査請求日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
(31) 優先権主張番号	03250229.6		ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
(32) 優先日	平成15年1月14日 (2003.1.14)		30
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気及び高濃度二酸化炭素の生成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極の間に挟まれた電解質、陽極室及び陰極室を備えた熔融炭酸塩燃料電池を用いて電気を発生させかつ高濃度の二酸化炭素流を生成する方法であって、

- 燃料ガスを陽極室に供給し、二酸化炭素と分子酸素を含んだ陰極入口ガスを陰極室に供給し、

- 陽極反応と陰極反応を生じさせて、電気、陽極オフガス及び陰極オフガスを生成し、
- 陽極オフガスを少なくとも部分的に触媒アフターバーナーに供給し、酸化体により酸化させて酸化陽極オフガスを得、

- 残りの陽極オフガスを陽極室に再循環させる、
前記方法において、

- 前記酸化体が、陰極オフガスの一部から成り、及び/又は分子酸素を含有した外部の酸化体流（この外部酸化体流は、最大で20容量%の窒素を含む）の一部から成り、；

- 前記酸化陽極オフガスを、残りの陰極オフガス及び残りの外部酸化体流と熱交換接触させ、冷却された陽極オフガス及び陰極オフガスと外部酸化体との加熱された混合物を得；

- 前記酸化陽極オフガスとの熱交換接触の前に陰極オフガスを冷却し；

- 前記冷却された陽極オフガス、及び陰極オフガスと外部酸化体との加熱された混合物を、陰極室に陰極入口ガスとして供給し；

- 陰極室出口で二酸化炭素濃度が5～40容量%の範囲の設定値に達するとすぐに前記

10

20

冷却された陽極オフガスの一部を該プロセスから引き出す、
ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

引き出した陽極オフガスをさらに冷却して水を分離し、高濃度の二酸化炭素流を得る、
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記燃料ガスが炭化水素質ガスであり、前記燃料ガスが陽極室中で一酸化炭素と水素を
含有したガスに転化される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

陽極オフガスの一部のみを触媒アフターバーナーに供給し、残りを陽極室に再循環させ
る、請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記燃料ガスが天然ガス、メタン、生物ガス又は埋立地ガスである、請求項 3 又は 4 に
記載の方法。

【請求項 6】

前記燃料ガスが、水素と一酸化炭素を含んだ改質装置の流出物である、請求項 1 又は 2
に記載の方法。

【請求項 7】

前記燃料ガスが、最大で 25 容量%の窒素を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載
の方法。

20

【請求項 8】

陰極室出口での二酸化炭素濃度の設定値が、10 ~ 30 容量%の範囲にある、請求項 1
~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記外部の酸化体流が、最大で 10 容量%の窒素を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項
に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熔融炭酸塩燃料電池 (MFC) を用いた電気の発生及び高濃度 CO₂ 流の
生成方法に関する。

30

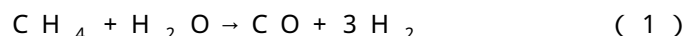
【背景技術】

【0002】

熔融炭酸塩燃料電池は、複数の燃料電池要素を含み、その各々は、陽極層と陰極層の間
に挟まれた電解質層を含む。電解質層は、熔融炭酸塩で満たされた多孔質層である。陰極
から電解質層を通して陽極への電荷移動は、炭酸イオンにより行われる。

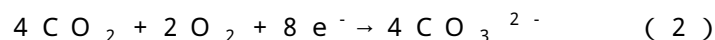
【0003】

陽極室中で改質される燃料ガス又は改質燃料ガスが、陽極室に供給される。この燃料ガ
スがメタンならば、次の改質反応が起こる。

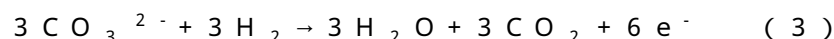


40

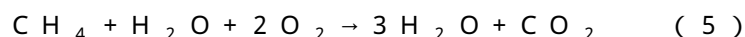
陰極室には二酸化炭素と酸素が供給される。熔融炭酸塩燃料電池における陰極反応は次の
通りである。



陽極反応は次の通りである。



全体の反応は次の通りである。



【0004】

MFC の従来の運転では、陽極オフガスは、通常は未利用の水素と一酸化炭素の燃焼

50

の後に、陰極室に再循環させられ、陰極層で必要とされる二酸化炭素を供給する。陰極室には空気が送られ、必要とされる酸素を供給する。システムの排ガス、すなわち陰極オフガスは、通常は濃度が約 3 ~ 5 % (v / v) の希薄な二酸化炭素を含む。

【 0 0 0 5 】

大気中への二酸化炭素の排出量を最小にするためには、生成される二酸化炭素が高濃度の形態にて得られるように M C F C を運転するのが有利である。一般には 8 0 % (v / v) より高い極めて高濃度の形態の二酸化炭素は、効率的に液化した後、原油の二次回収又は石炭層メタンの回収に使用できる。二酸化炭素の効率的な金属イオン封鎖 (sequestration) のためにも、高濃度の二酸化炭素流が必要とされる。約 5 0 % (v / v) に濃度を高められた二酸化炭素は、食品産業や製紙業に有効に適用できる。

10

【 0 0 0 6 】

E P 4 1 8 8 6 4 A には、燃焼排ガスを含んだ二酸化炭素を M C F C の陰極室に供給する方法が記載されている。高濃度の二酸化炭素ガスは、陽極オフガスから回収される。E P 4 1 8 8 6 4 A の方法では、大気に排出される希薄な二酸化炭素を含有したガス流、すなわち陰極オフガスがなお存在する。さらに、二酸化炭素が回収される陽極オフガスは、窒素で希釈される。

【特許文献 1】 E P 4 1 8 8 6 4 A

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

20

したがって、当該技術において、排気ガス流中の二酸化炭素が高濃度、好ましくは 8 0 容量 % より大きい濃度で存在する方法に対するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

現在、非常に高い濃度の二酸化炭素流が排ガスとして生成されるように熔融炭酸塩燃料電池を運転できることが分かった。

【 0 0 0 9 】

よって、本発明は請求項 1 に記載の方法に関する。

本発明による方法では、最大で 2 0 % (v / v) の窒素を含んだ分子酸素含有の外部の酸化体の流れにより希釈された陰極オフガスと、酸化された陽極オフガスとが陰極室に供給される。陽極オフガスは、相対的に純粋な酸素、すなわち陰極オフガス及び / 又は外部の酸化体の流れにより触媒酸化される。よって、システム内の窒素又は他の不活性ガスの量が最小化されて、主に二酸化炭素と水を含んだ酸化された陽極オフガス流が得られる。このオフガス流から、非常に高い濃度の二酸化炭素を、例えば凝縮による水の分離後に容易に引き出すことができる。

30

【 0 0 1 0 】

触媒アフターバーナー中の酸化体及び / 又は陰極反応のための酸化体として使用される外部の酸化体の流れは、最大で 1 0 % (v / v) の窒素又は他の不活性ガスを含むのが好ましい。外部の酸化体流は、二酸化炭素を含んでもよい。外部の酸化体流の二酸化炭素含有量は重要ではない。外部の酸化体流は、好ましくは少なくとも 7 0 % (v / v) の分子酸素、さらに好ましくは少なくとも 8 0 % (v / v) の分子酸素を含む。実質的に純粋な酸素からなる外部の酸化体流が最も好ましい。このような酸化体流は、当該技術において公知の技術、例えば圧力スイング吸着 (P S A) による窒素の空気からの除去によって適切に生成できる。

40

【 0 0 1 1 】

本プロセスに加えられる分子酸素含有の外部酸化体の量は、燃料電池の電気化学反応を持続させるのに必要な酸素の量によって決められ、したがって、外部酸化体流中の酸素濃度に依存する。

【 0 0 1 2 】

陽極室に供給される燃料ガスは、陽極室中で改質される天然ガス、メタン、生物ガス又

50

は埋立地ガスなどのガス状の炭化水素ガスであるのが好ましい。改質について見ると、メタンの場合に式(1)で与えられたように、燃料と蒸気が反応して一酸化炭素と水素を形成する。陽極室中での改質又は内部改質の利点は、電解質層中での電荷移動により生成された熱が、次に吸熱の改質反応に直接使用できることである。一般に、陽極室中での改質は、陽極室中にニッケル含有改質触媒をさらに配置することにより行われる。

【0013】

燃料ガスが相当量の C_2 炭化水素を含むならば、燃料は陽極室に入る前に予備改質されるのが好ましい。この場合には、炭化水素質燃料は、蒸気改質により陽極室の上流にて一酸化炭素と水素を含有したガスに転化される。次に、一酸化炭素と水素を含有したガスが、陽極室に燃料ガスとして供給される。陽極室の上流での改質は、燃料電池の内部又は外部で実施することもできる。

10

【0014】

改質反応に必要な蒸気は、外部の供給源から供給できるが、好ましくは陽極オフガスにより供給される。この場合、陽極オフガスの一部は、改質装置に供給されるか、又は陽極室の内部で改質が行われる場合には陽極室に供給される。好ましくは、35～90%(v/v)の陽極オフガスが、改質装置又は陽極室に再循環させられ、さらに好ましくは50～80%(v/v)が再循環させられる。

【0015】

燃料ガスは、好ましくは20%(v/v)未満の窒素又は他の不活性ガスを含み、さらに好ましくは10%(v/v)未満を含む。最も好ましくは、燃料ガスは実質的に窒素を含まない。燃料ガスは、相当量の二酸化炭素、例えば70%(v/v)までを含んでもよい。

20

【0016】

陽極オフガスは、少なくとも部分的に触媒アフターバーナーに供給される。陽極オフガスのすべてがアフターバーナーに供給されるわけではない場合には、その残りは、上述した蒸気改質反応に必要な蒸気を供給するために陽極室に流体連通した上流の蒸気改質装置を介して直接的又は間接的に陽極室に供給される。

【0017】

触媒アフターバーナー中では、陽極オフガス中の未転化の一酸化炭素及び水素が酸化される。触媒アフターバーナーに供給される酸化体の量は、好ましくは、水素と一酸化炭素を酸化するのに必要な化学量論的量である。よって、二酸化炭素と蒸気は含むが実質的に酸素は含まない酸化された陽極オフガスが得られる。触媒アフターバーナー中で用いられる酸化体は、陰極オフガスの一部、最大で20%v/vの窒素を含んだ外部の酸化体流の一部、又はその両方の組み合わせとすることができる。

30

【0018】

酸化された陽極オフガスは、陰極オフガスの残り及び外部酸化体流の残りとの熱交換接触させられ、冷却された陽極オフガス、及び陰極オフガスと外部酸化体との加熱混合物が得られ、その両方とも陰極室に陰極入口ガスとして供給される。

この熱交換接触は、陰極入口ガスを適当な陰極入口温度にするのに役立つ。

【0019】

本発明による方法では、陰極入口ガスは、燃料電池、すなわち燃料電池要素が積み重ねられたもの(その各々は陽極層と陰極層の間に挟まれた電解質層を含む)を冷却する。したがって、陰極入口ガスの温度は、陰極オフガスの温度よりも低くなる。陰極入口ガスを適当な陰極入口温度に維持するために、陰極オフガスは、酸化された高温の陽極オフガスと熱交換接触させられる前に冷却される。燃料電池要素の積み重ねられたものを陰極入口ガスにより冷却するためには、陰極入口ガス流量は、電気化学反応を維持するのに必要な酸素の化学量論的量を含んだ流量よりも大きいことが好ましい。好ましくは、陰極流量は、化学量論的流量の3～6倍である。

40

【0020】

冷却された陽極オフガス及び陰極オフガスと外部酸化体との加熱混合物は、陰極室出口

50

での二酸化炭素濃度が設定値に達するまで、陰極室に供給される。設定値に達するとすぐ、冷却された陽極オフガスの一部が本プロセスから引き出される。好ましくは、引き出される陽極オフガスの量は、引き出されるガス中の炭素量が陽極室に供給される燃料ガス中の炭素量に等しくなるような量である。このように、陰極室の出口での二酸化炭素濃度は、設定値にて一定に保たれる。陰極室出口での二酸化炭素濃度の設定値は、燃料電池の効率と寿命の要件が十分に満たされるように選択されるべきであることが分かるであろう。好ましくは、この設定値は5 ~ 40 % (v / v) の範囲、さらに好ましくは10 ~ 30 % (v / v) の範囲にある。

【0021】

引き出された陽極オフガスは、主に二酸化炭素と蒸気を含む。もし外部酸化体流中又は陽極室に供給された燃料ガス中に窒素が存在したならば、引き出された陽極オフガスはまた窒素も含むであろう。実質的に純粋な酸素が外部の酸化体として使用されかつ窒素のない燃料ガスが陽極に供給されるという好ましい場合には、引き出された陽極オフガスは実質的に二酸化炭素と蒸気からなる。

【0022】

高濃度の二酸化炭素流は、引き出された陽極オフガスを蒸気が凝縮する温度にさらに冷却することにより得ることができる。このように、水は、引き出された陽極オフガスから容易に分離することができる。

【0023】

本発明による方法の開始のため、燃料ガスと外部の蒸気が陽極室に供給され、燃焼済みの陽極オフガスと酸素が陰極室に供給されることが分かるであろう。

概略の図1 ~ 4により本発明を説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

図1には、陽極層と陰極層の間に挟まれた電解質層の要素2を含んだ熔融炭酸塩燃料電池1の一部が示されている。燃料ガスは、管路6を通過して陽極室5に供給される。陽極オフガスは、陽極室5から管路7を通過して排出される。陽極オフガスの主要部分は、管路8を通過して触媒アフターバーナー9に送られる。空気は、管路10を通過して触媒アフターバーナー9に供給される。陽極オフガス中の残りの一酸化炭素及び水素は、触媒アフターバーナー9において酸化される。酸化された陽極オフガス及び空気は、それぞれ管路11及び12を通過して陰極室13に供給される。陽極オフガスの一部は、管路14を通過して陽極室5に再循環させられる。陰極オフガスは、陰極室13から管路15を通過して排出される。

【0025】

図2には、本発明の方法により運転される熔融炭酸塩燃料電池1の一部が示される。陰極オフガスは、管路16を通過して熱交換器17に送られ、そこで周囲温度まで冷却される。よって、水が陰極オフガスから凝縮し、管路18を通過して引き出される。実質的に純粋な酸素が、PSA装置(図示せず)から管路19を通過して管路20中の冷却された陰極オフガスに供給されることで、陰極オフガスと酸素との混合物が得られる。陽極オフガス中の未転化の一酸化炭素及び水素の燃焼に必要な酸素量を供給する量の該混合物が、弁21と管路22を通過して触媒アフターバーナー9に供給される。混合物の残りは、管路23を通過して熱交換器24に送られる。酸化された陽極オフガスは、管路25を通過して熱交換器24に送られる。熱交換器24では、酸化された高温の陽極オフガスが、陰極オフガスと酸素との低温の混合物を加熱して適当な陰極入口温度にする。冷却された陽極オフガス、及び陰極オフガスと酸素との加熱された混合物は、それぞれ管路26及び27を通過して陰極室13に供給される。冷却された陽極オフガスの一部は、管路28を通過して本プロセスから引き出される。

【0026】

図3には、本発明の方法により運転される熔融炭酸塩燃料電池1の一部が示される。この方法は、図2に示したものと類似しているが、実質的に純粋な酸素の流れが、管路23

10

20

30

40

50

中の冷却された陰極オフガスに供給される。よって、外部酸化体流は触媒アフターバーナー 9 を迂回する。管路 22 を通って触媒アフターバーナー 9 に供給される酸化体は、陰極オフガスのみである。

【0027】

図 4 には、本発明の方法により運転される熔融炭酸塩燃料電池 1 の一部が示される。この方法は、図 2 及び図 3 に示したものと類似しているが、冷却された陰極オフガスのすべてが、熱交換器 17 から管路 20 を通って熱交換器 24 に送られる。触媒アフターバーナー 9 用の酸化体は、弁 30 と管路 31 を通ってアフターバーナー 9 に供給される実質的に純粋な酸素である。実質的に純粋な酸素の流れの残りは、管路 32 を通って管路 20 に供給される。

10

【実施例】

【0028】

以下の非限定的な例により、本発明をさらに説明する。

例

図 2 に示した燃料電池システムでの操業中のプロセスでは、 1.0 NL/s の新鮮なメタンが、管路 6 を通って陽極室 5 に供給され、 $64\% (\text{v/v})$ の O_2 、 $29\% (\text{v/v})$ の CO_2 及び $7\% (\text{v/v})$ の O_2 を含有し且つ 600 の温度をもった 19.7 NL/s の流れが、管路 26 及び 27 を通って陰極室 13 に供給される。 675 の温度をもち且つ $63\% (\text{v/v})$ の CO_2 、 $27\% (\text{v/v})$ の H_2O 、 $4\% (\text{v/v})$ の H_2 及び $5\% (\text{v/v})$ の CO を含有した 25.6 NL/s の陽極オフガスが、陽極室 5 から管路 7 を通って排出される。 19.2 NL/s の陽極オフガスは、管路 14 を通って陽極室 5 に再循環せられ、 6.4 NL/s の陽極オフガスは、管路 8 を通って触媒アフターバーナー 9 に供給される。陽極入口温度は 600 である。 675 の温度をもち且つ $75\% (\text{v/v})$ の O_2 、 $15\% (\text{v/v})$ の CO_2 及び $10\% (\text{v/v})$ の H_2O を含有した 14.6 NL/s の陰極オフガス流が、陰極室 13 から管路 16 を通って排出され、熱交換器 17 で室温に冷却される。 1.5 NL/s の水が、陰極オフガスから管路 18 を通って分離される。残りの 13.1 NL/s の冷却された陰極オフガスに対して、 2.0 NL/s の実質的に純粋な酸素が管路 19 を通って加えられる。その結果得られる $85\% (\text{v/v})$ の O_2 と $15\% (\text{v/v})$ の CO_2 を含んだ混合物のうち、 0.4 NL/s が、管路 22 を通って触媒アフターバーナー 9 に酸化体として供給され、 14.6 NL/s が、管路 23 を通って熱交換器 24 に送られる。アフターバーナー 9 では、陽極オフガスが酸化されて、 $69\% (\text{v/v})$ の CO_2 と $31\% (\text{v/v})$ の H_2O を含有した酸化された陽極オフガスとなる。 1.5 NL/s の酸化された陽極オフガスは、管路 28 を通って本システムから引き出される。酸化された陽極オフガスの残りとは熱された酸化体は、 19.7 NL/s の陰極入口流を構成する。ここでの NL/s は、標準温度及び圧力条件 (STP; 0 及び 1 気圧) での 1 秒当たりのリットルである。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図 1】熔融炭酸塩燃料電池を運転する従来の方法を示す。

【図 2】本発明による方法を示し、陰極オフガスと外部の酸化体との混合物を触媒アフターバーナーのための酸化体として使用する。

40

【図 3】本発明による方法を示し、陰極オフガスのみを触媒アフターバーナーのための酸化体として使用する。

【図 4】本発明による方法を示し、外部の酸化体のみを触媒アフターバーナーのための酸化体として使用する。

【符号の説明】

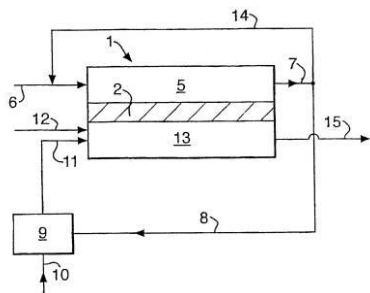
【0030】

- 1 熔融炭酸塩燃料電池
- 2 電解質層の要素
- 5 陽極室

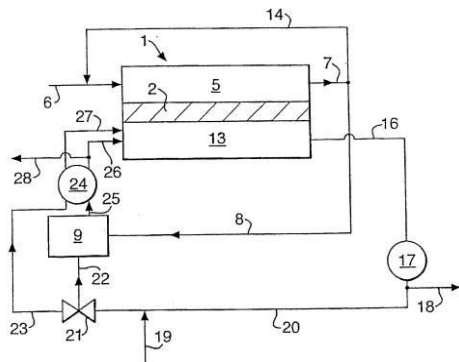
50

- 9 触媒アフターバーナー
1 3 陰極室
1 7 熱交換器
2 4 熱交換器

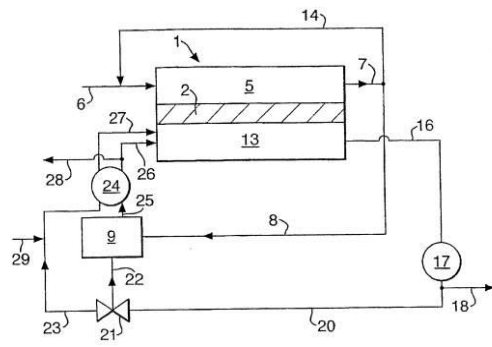
【 図 1 】



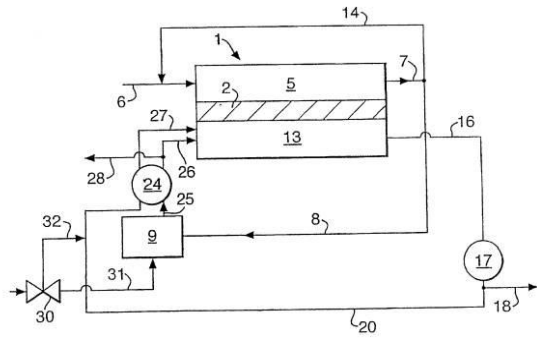
【圖 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨーゼフ・ペーター・パウル・ホイヤスマンズ
オランダ国 1031 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3
- (72)発明者 ゲラルド・ヤン・クラーイヤ
オランダ国 1734 ジェイケー アウデ ニードルプ ツイデルヴエグ 3

審査官 清水 康

- (56)参考文献 特開平07-201349(JP,A)
特開平11-026004(JP,A)
国際公開第2002/037590(WO,A1)
特開平04-305227(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 8/04 |
| H01M | 8/06 |