



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0028927
(43) 공개일자 2012년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/04 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
H01M 8/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7030076
(22) 출원일자(국제) 2010년06월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/038495
(87) 국제공개번호 WO 2010/147886
국제공개일자 2010년12월23일
(30) 우선권주장
61/187,526 2009년06월16일 미국(US)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.
네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
반 바일란트틀란 30
(72) 발명자
추이, 정위
미국 77450 텍사스주 케이티 다이아몬테일 시티.
3931
앵겔, 에릭 에드윈
미국 77077 텍사스주 휴스턴 엘라 리 레인 14211
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 연료 전지 시스템을 작동시키기 위한 시스템 및 방법

(57) 요약

본 발명은 용융 탄산염 연료 전지 시스템을 작동시키는 시스템 및 방법에 관한 것이다. 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키는 방법에는 하나 이상의 고온 수소-분리막을 포함하는 고온 수소-분리 장치로부터 분자 수소를 포함하는 수소-함유 스트림을 용융 탄산염 연료 전지에 제공하는 단계;

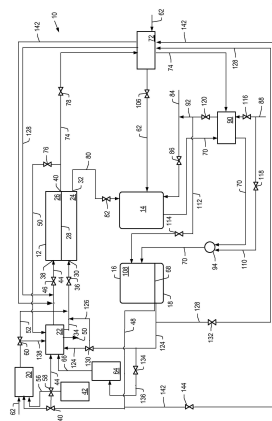
제1 개질기에 제공되어야 하거나 또는 제공된 탄화수소의 적어도 일부를 용융 탄산염 연료 전지로부터의 애노드 배출기체와 혼합하는 단계;

제1 개질기에서 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 스팀 개질 공급물을 생성하는 단계; 및

상기 스팀 개질 공급물을, 용융 탄산염 연료 전지에 제공된 분자 수소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 생성하기 위해 구성된 고온 수소-분리 장치를 포함하거나 또는 이에 작동가능하게 연결된 제2 개질기에 제공하는 단계

를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

존스톤, 존 윌리엄

미국 77339 텍사스주 킹우드 스위트 크릭 드라이브 3607

조쉬, 마헨드라 라드하람

미국 77450 텍사스주 케이티 웨스트브룩 신코 레인 22530

웰링턴, 스코트 리

미국 77401 텍사스주 벨레어 아스펜 스트리트 5109

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 고온 수소-분리막을 포함하는 고온 수소-분리 장치로부터 분자 수소를 포함하는 수소-함유 스트림을 용융 탄산염 연료 전지에 제공하는 단계;

제1 개질기에 제공되어야 하거나 또는 제공된 탄화수소의 적어도 일부를 용융 탄산염 연료 전지로부터의 애노드 배출기체와 혼합하는 단계;

제1 개질기에서 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 스팀 개질 공급물을 생성하는 단계; 및

상기 스팀 개질 공급물을, 용융 탄산염 연료 전지에 제공된 분자 수소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 생성하도록 구성된 고온 수소-분리 장치를 포함하거나 또는 이에 작동가능하게 연결된 제2 개질기에 제공하는 단계를 포함하는, 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 고온 수소-분리 장치로부터의 수소-함유 스트림 중 분자 수소의 몰분율이 적어도 약 0.6 또는 적어도 약 0.95인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 스팀 개질 공급물이 1종 이상의 기체상 탄화수소, 분자 수소, 및 1종 이상의 산화탄소를 포함하는 것이고, 제2 개질기에서 스팀 개질 공급물의 적어도 일부를 촉매와 접촉시켜 분자 수소 및 이산화탄소를 포함하는 개질된 생성물 기체를 생성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매가 물-기체 이동 촉매인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 애노드 배출기체 스트림에서 분자 수소에 대한 물의 몰비가 최대 1.0이 되도록 수소-함유 스트림의 용융 탄산염 연료 전지의 유속을 제어하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 1종 이상의 기체상 탄화수소 및 1종 이상의 산화탄소를 포함하는 수소-고갈 스트림의 적어도 일부를 고온 수소 분리 장치로부터 분리하고, 이 분리된 수소-고갈 스트림의 적어도 일부를 산화제와 접촉시켜 이산화탄소를 포함하는 고온 배출물 스트림을 생성하고, 이 고온 배출물 스트림으로부터 열의 적어도 일부를 제1 개질기에 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 애노드 배출기체와 혼합된 탄화수소의 적어도 1종이 적어도 4의 탄소수를 가지는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 개질기에서 개질된 탄화수소의 적어도 일부가 적어도 10 부피%, 적어도 50 부피%, 또는 적어도 80 부피%의 1종 이상의 산화탄소를 포함하는 수소 공급원으로부터 취득되는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 용융 탄산염 연료 전지의 애노드 내 하나 이상의 애노드 전극에서 분자 수소를 포함하는 수소-함유 스트림의 적어도 일부를 산화제와 혼합하고, 용융 탄산염 연료 전지로부터 적어도 0.1 W/cm²의 전력 밀도로 전기를 생성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 10

용융 탄산염 연료 전지;

용융 탄산염 연료 전지로부터 애노드 배출기체 및 탄화수소를 수용하도록 구성되고, 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 스팀 개질 공급물을 생성하기 위해 애노드 배출기체가 탄화수소와 충분히 혼합되도록 구성된, 용융 탄산염 연료 전지에 연결된 제1 개질기;

제1 개질기로부터 스팀 개질 공급물을 수용하도록 구성된, 제1 개질기에 연결된 제2 개질기; 및

하나 이상의 고온 수소-분리막을 포함하고 분자 수소를 포함하는 수소-함유 스트림을 용융 탄산염 연료 전지에 제공하도록 구성되는, 제2 개질기의 일부이거나 제2 개질기에 연결되고 용융 탄산염 연료 전지에 작동가능하게 연결된 고온 수소-분리 장치

를 포함하는 용융 탄산염 연료 전지 시스템.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 전지 시스템, 및 연료 전지를 작동시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 용융 탄산염 연료 전지 시스템을 작동시키기 위한 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용융 탄산염 연료 전지는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시킨다. 용융 탄산염 연료 전지는 고품질의 신뢰가 능한 전력을 전달하고, 청정 상태로 작동하고, 비교적 소형의 발전기인 점에서 유용하다. 이들 특징으로 인해 용융 탄산염 연료 전지의 사용은 도시 지역, 선박, 또는 전력 공급에 대한 접근이 제한되는 원격지에서 전력원 으로서 매력적이다.

[0003] 용융 탄산염 연료 전지는 애노드 (anode: 연료극), 캐소드 (cathode: 공기극), 및 애노드와 캐소드 사이에 끼워 진 전해질층으로 생성된다. 전해질은 다공성, 절연성 및 화학적으로 불활성의 매트릭스에 현탁될 수 있는 알칼 리 금속 탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 용융 알칼리 금속 탄산염, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 산화가능 연 료 가스, 또는 연료 전지에서 산화가능 연료 가스로 개질 (reformation)될 수 있는 기체가 애노드에 공급된다. 애노드에 공급된 산화가능 연료 가스는 일반적으로 산화가능 성분, 분자 수소, 이산화탄소, 및 일산화탄소의 혼 합물인 합성기체 (syngas)이다. 산화제-함유 기체, 일반적으로 공기 및 이산화탄소는 캐소드에 공급되어, 탄산 음이온을 생성하기 위한 화학적 반응물질을 제공할 수 있다. 연료 전지의 작동 동안, 탄산 음이온이 끊임없이 재생된다.

[0004] 용융 탄산염 연료 전지는 탄산 음이온을 생성하기 위해 산화제-함유 기체 내의 산소를 이산화탄소와 반응시키기 위해 고온에서, 일반적으로 550℃ 내지 700℃에서 작동된다. 탄산 음이온은 애노드에서 연료 가스로부터의 수 소 및/또는 일산화탄소와 상호작용하기 위해 전해질을 가로지른다. 전력은 캐소드에서 산소 및 이산화탄소의 탄산 이온으로의 전환 및 애노드에서 탄산 이온과 수소 및/또는 일산화탄소의 화학 반응에 의해 생성된다. 다 음 반응은 일산화탄소가 존재하지 않을 때 전지 내의 전기 전기화학 반응을 설명한다:

[0005] 캐소드 전하 전달: $\text{CO}_2 + 0.5 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{=}$

[0006] 애노드 전하 전달: $\text{CO}_3^{=} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 및

[0007] 전체 반응: $\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

[0008] 일산화탄소가 연료 가스에 존재할 때, 아래의 화학 반응은 전지 내의 전기 전기화학 반응을 설명한다.

[0009] 캐소드 전하 전달: $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{=}$

[0010] 애노드 전하 전달: $\text{CO}_3^{=} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 및

- [0011]
$$\text{CO}_3^{=}\text{ + CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^{-}$$
- [0012] 전체 반응:
$$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
- [0013] 전기 부하 또는 저장 장치는 전류가 애노드와 캐소드 사이에서 흐르도록 애노드와 캐소드 사이에 연결될 수 있다. 전류는 전기 부하에 전력을 공급하거나 또는 저장 장치에 전력을 공급한다.
- [0014] 연료 기체는 일반적으로 저분자량 탄화수소 및 스팀 (steam)을 수소 및 산화탄소로 개질하는 스팀 개질기 (reformer)에 의해 애노드에 공급된다. 예를 들어, 천연 가스 내의 메탄이 연료 전지를 위한 연료 가스를 생성하기 위해 사용되는 바람직한 저분자량 탄화수소이다. 별법으로, 연료 전지 애노드는 연료 전지의 애노드에 공급되는 저분자량 탄화수소, 예를 들어 메탄 및 스팀에 대한 스팀 개질 반응을 내부에서 수행하도록 설계될 수 있다.
- [0015] 메탄 스팀 개질은 다음 반응에 따라 수소 및 일산화탄소를 함유하는 연료 가스를 제공한다: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$. 일반적으로, 스팀 개질 반응은 실질적인 양의 메탄 및 스팀을 수소 및 일산화탄소로 전환하기에 효과적인 온도에서 수행된다. 추가의 수소 생성은 다음과 같은 물-기체 전환 (shift) 반응에 의한 스팀 및 일산화탄소의 수소 및 이산화탄소로의 전환에 의해 스팀 개질기에서 수행될 수 있다: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.
- [0016] 그러나, 연료 가스를 용융 탄산염 연료 전지에 공급하기 위해 사용되는 통상적으로 작동되는 스팀 개질기에서는, 스팀 개질기가 스팀 개질 반응에 의한 일산화탄소 및 수소의 생성에 에너지 측면에서 유리한 온도에서 작동되기 때문에 물-기체 전환 반응에 의해 수소가 거의 생성되지 않는다. 상기 온도에서의 작동은 물-기체 전환 반응에 의한 이산화탄소 및 수소의 생성에 유리하지 않다.
- [0017] 일산화탄소는 연료 전지에서 산화되어 전기 에너지를 제공할 수 있고 이산화탄소는 그럴 수 없기 때문에, 탄화수소 및 스팀의 수소 및 일산화탄소로의 개질에 유리한 온도에서 개질 반응을 수행하는 것은 일반적으로 연료 전지에 대한 연료를 공급하는 바람직한 방법으로서 수용된다. 따라서, 일반적으로 외부에서 또는 내부에서 스팀 개질에 의해 애노드에 공급되는 연료 가스는 수소, 일산화탄소, 및 소량의 이산화탄소, 미반응 메탄, 및 스팀으로서의 물을 함유한다.
- [0018] 그러나, 비-수소 화합물, 예를 들어 일산화탄소를 함유하는 연료 가스는 순수한 수소 연료 기체 스트림보다 용융 탄산염 연료 전지에서 전력을 생성하기에 덜 효율적이다. 제시된 온도에서, 용융 탄산염 연료 전지에서 생성될 수 있는 전력은 수소 농도가 증가할수록 증가한다. 이것은 다른 화합물에 비해 분자 수소의 전기화학적 산화 가능성 때문이다. 예를 들어, 와타나베 (Watanabe) 등은 문헌 ["Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels," Journal of Power Sources, 2006, pp. 868-871]에서 50% 분자 수소 및 50% 물을 함유하는 공급물을 사용하고 90% 연료 이용률, 0.49 MPa의 압력, 1500 A/m²의 전류 밀도에서 작동되는 10 kW 용융 탄산염 연료 전지 스택 (stack)이 0.12 W/cm²의 전력 밀도 및 0.792 볼트의 전지 전압을 생성할 수 있지만, 50% 일산화탄소 및 50% 물을 함유하는 공급물을 사용하고 동일한 조건에서 작동되는 동일한 용융 탄산염 연료 전지 스택은 단지 0.11 W/cm²의 전력 밀도 및 0.763 볼트의 전지 전압만을 생성할 수 있다고 기재하고 있다. 따라서, 충분한 비-수소 화합물을 함유하는 연료 기체 스트림은 용융 탄산염 연료 전지에서 전력을 생성할 때 대부분 수소를 함유하는 연료 가스만큼 효율적이지 않다.
- [0019] 그러나, 용융 탄산염 연료 전지는 일반적으로 예를 들어 스팀 개질에 의한 연료 가스의 생성 조건이 연료 가스 내의 연료 전지에서 빠져나가는 수소의 양을 제한하도록 선택되는 "수소-희박 (lean)" 방식으로 상업적으로 작동된다. 이것은 연료 가스 내의 수소의 전기 에너지 전위를, 전기 에너지로 전환되지 않으면서 전지를 이탈하는 수소에 의해 상실되는 위치 에너지 (전기화학 + 열)와 균형을 맞추기 위해 수행된다.
- [0020] 그러나, 연료 전지에서 빠져나가는 수소 에너지를 재포획하기 위해 특정 조치가 취해졌고, 이것은 수소가 연료 전지에서 전기화학적으로 반응한다면 유의하게 더 낮은 에너지 효율을 갖는다. 예를 들어, 연료 전지에서 연료 가스의 전기화학적 반응에 의해 생성된 애노드 배출기체는 전기를 생성하기 위해 터빈 팽창기 (turbine expander)를 작동시키기 위해 연소되었다. 그러나, 이와 같은 하는 것은 팽창기에 의해 전기 에너지로 전환되는 것보다 많은 열 에너지가 상실되기 때문에 연료 전지 내의 수소의 전기화학적 전위를 포획하는 것보다 유의하게 덜 효율적이다. 또한, 연료 전지에서 빠져나가는 연료 기체는 다양한 열 교환 장치에 열 에너지를 제공하기 위해 연소되었다. 그러나, 거의 50%의 열 에너지가 연소 후에 상기 열 교환 장치에서 상실된다. 수소는 비

효율적인 에너지 회수 시스템에서 사용되는 버너를 가열하기 위해 사용하기에는 비싼 기체이고, 따라서, 통상적으로, 용융 탄산염 연료 전지에 사용되는 수소의 양은 전력을 생성하기 위해 연료 전지에 제공되는 대부분의 수소를 이용하고 연료 전지 배출기체 내의 연료 전지에서 빠져나가는 수소의 양을 최소화하도록 조정된다.

[0021] 애노드 배출기체에 존재하는 연료 가스로부터 보다 많은 수소를 생성하고/하거나 연료 가스를 후속 개질기 및/또는 기체 분리 유닛에 제공함으로써 애노드 기체 내의 수소를 재사용하기 위한 다른 조치가 취해졌다. 수소 및/또는 이산화탄소를 회수하기 위해서, 애노드에 존재하는 연료 가스는 애노드 기체 스트림을 수소로 농축하기 위해 후속 개질기에서 개질되고/되거나 수소 및 이산화탄소를 생성하기 위해 물-기체 전환 반응에 적용된다. 열은 애노드 기체 스트림에 의해 제공될 수 있다.

[0022] 또한, 스팀 개질기에서 메탄 스팀 개질 반응을 유도하고/하거나 액체 연료를 스팀 개질기용 공급물로 전환하기 위한 열은 버너에 의해 제공되었다. 산소-함유 기체를 연료, 일반적으로 탄화수소 연료, 예를 들어 천연 가스로 연소시키는 버너를 사용하여 필요한 열을 스팀 개질기에 공급할 수 있다. 또한, 스팀 개질 반응을 유도하기 위한 열을 제공하기 위해 무화염 연소가 이용되었고, 여기서 무화염 연소는 또한 가연 연소의 유도를 방지하는 상대적인 양으로 탄화수소 연료 및 산화제를 무화염 연소기에 제공함으로써 유도된다. 스팀 개질 반응 및/또는 물-기체 전환 반응의 유도에 필요한 열을 제공하기 위한 상기 방법은 연소에 의해 생성되는 유의한 양의 열 에너지가 포획되지 않고 상실되기 때문에 에너지 측면에서 비교적 비효율적이다.

[0023] 개질된 기체 스트림 내의 수소 및 이산화탄소는 예를 들어 압력 순환식 (swing) 흡착 유닛 및/또는 막 분리 유닛을 사용하여 애노드 배출기체로부터 분리될 수 있다. 애노드 배출기체의 온도는 일반적으로 상업적으로 이용 가능한 수소 및/또는 이산화탄소 분리 유닛에 필요한 온도보다 더 높다. 스트림은 예를 들어 열 교환기를 통해 냉각될 수 있지만, 열 에너지가 냉각 공정에서 상실될 수 있다.

[0024] 분리된 수소는 연료 전지의 애노드 부분에 공급된다. 수소의 애노드로의 재순환은 용융 탄산염 연료 전지에 도입되는 연료 가스를 수소로 농축할 수 있다. 분리된 이산화탄소는 연료 전지의 캐소드 부분에 공급된다. 이산화탄소의 캐소드로의 재순환은 용융 탄산염 연료 전지에 도입되는 공기를 이산화탄소로 농축할 수 있다.

[0025] 미국 특허 7,097,925는 용융 탄산염 연료 전지, 애노드 재사용을 위한 수소를 농축하고 이산화탄소를 연료 전지의 애노드측으로부터 캐소드측으로 전달하기 위해 연소기 (완전한 연소를 보장하기 위해 촉매를 포함할 수 있음)와 함께 작동하는 애노드 기체 분리 PSA 유닛, 및 기체 압축 및 팽창을 위한 통합된 기체 터빈 유닛을 포함하는 연료 전지 전력 생성 시스템을 제공한다. 공급물의 일부는 애노드 내에서 내부 개질에 의해 수소를 생성하기 위해 전환된다. 공급물 기체의 예는 천연 가스이다. 애노드 기체 혼합물은 애노드 배출기체로부터 배출된다. 스팀이 애노드 기체 혼합물에 첨가되고, 혼합물은 임의의 후속 개질기에 도입된다. 후속 개질기는 흡열 스팀 개질 반응 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 및 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 를 수행하기 위해 스팀 개질 촉매를 함유한다. 후속 개질기에서의 반응 후에, 애노드 기체 혼합물은 제1 팽창기의 유입구에 전달된다. 팽창기에서의 팽창 후에, 개질된 후의 애노드 기체는 연소기로부터의 열로 재가열되고, 제2 팽창기로 전달된다. 개질된 후의 애노드 기체 스트림은 제2 팽창기에서 실질적으로 더 낮은 작동 압력으로 팽창된 후, 물 기체 전환 반응기로 전달된다. 애노드 기체 혼합물은 물 기체 전환 반응기로부터 냉각을 위한 열 회수기 (recuperator)를 통해 물을 제거하기 위해 응축기로, 이어서 애노드 기체 혼합물로부터 수소를 분리하기 위해 압력 순환식 흡착 유닛으로 전달된다. 압력 순환식 흡착 유닛으로부터 수소 농축된 가벼운 생성 기체는 연료와 혼합되고, 전처리 유닛으로, 이어서 연료 전지의 애노드 유입구로 전달된다.

[0026] 연소에 의해 제공되는 열 에너지의 포획보다 더 효율적이지만, 방법은 다중 가열, 냉각, 및/또는 분리 단계가 수소 및/또는 이산화탄소의 생성을 위해 필요하기 때문에 여전히 열 측면에서 비교적 비효율적이다. 또한, 개질기는 액체 탄화수소 공급원료를 스팀 개질기용의 보다 저분자량의 공급물로 전환하지 못하고, 이러한 전환을 수행하기에는 불충분한 열이 연료 전지로부터 제공될 가능성이 있다.

[0027] 전기를 생성하고 용융 탄산염 연료 전지의 전력 밀도를 향상시키기 위해 용융 탄산염 연료 전지 시스템을 작동시키는데 있어서 효율의 추가의 개선이 바람직하다.

발명의 내용

[0028] <발명의 개요>

[0029] 본 발명은

[0030] 하나 이상의 고온 수소-분리막을 포함하는 고온 수소-분리 장치로부터 분자 수소를 포함하는 스트림을 용융 탄

산업 연료 전지에 제공하는 단계;

- [0031] 제1 개질기에 제공되어야 하거나 또는 제공된 탄화수소의 적어도 일부를 용융 탄산염 연료 전지로부터의 애노드 배출기체 및/또는 애노드 배출기체로부터의 열을 포함하는 열원에 의해 가열하는 단계;
- [0032] 제1 개질기에서 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 공급물 스트림을 생성하는 단계; 및
- [0033] 상기 공급물 스트림을, 용융 카르보네이트 연료 전지에 제공된 분자 수소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 생성하도록 구성된 고온 수소-분리 장치를 포함하거나 또는 이에 작동가능하게 연결된 제2 개질기에 제공하는 단계
- [0034] 를 포함하는, 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키는 방법에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명의 다른 측면에서, 용융 탄산염 연료 전지 시스템은
- [0036] 용융 탄산염 연료 전지;
- [0037] 용융 탄산염 연료 전지로부터 애노드 배출기체 및 탄화수소를 수용하도록 구성되고, 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 공급물 스트림을 생성하기 위해 애노드 배출기체 또는 애노드 배출기체로부터의 열이 탄화수소와 충분히 혼합되도록 구성된, 용융 탄산염 연료 전지에 연결된 제1 개질기;
- [0038] 제1 개질기로부터 공급물 스트림을 수용하도록 구성된, 제1 개질기에 연결된 제2 개질기; 및
- [0039] 하나 이상의 고온 수소-분리막을 포함하고 분자 수소를 포함하는 스트림을 용융 탄산염 연료 전지에 제공하도록 구성되는, 제2 개질기의 일부이거나 제2 개질기에 연결되고 용융 탄산염 연료 전지에 작동가능하게 연결된 고온 수소-분리 장치
- [0040] 를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본원에서 설명되는 방법을 실시하기 위한, 제1 개질기, 및 제2 개질기와 조합된 고온 수소-분리 장치를 포함하는 시스템의 실시양태의 개략도이다.
- 도 2는 본원에서 설명되는 방법을 실시하기 위한, 열 교환기를 갖는 제1 개질기, 및 제2 개질기와 조합된 고온 수소-분리 장치를 포함하는 시스템의 실시양태의 개략도이다.
- 도 3은 고온 수소-분리 장치가 제2 개질기의 외부에 위치하는 시스템의 일부의 실시양태의 개략도이다.
- 도 4는 1 bara에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 실시양태에 대한 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다.
- 도 5는 1 bara에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 실시양태에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도를 도시한 것이다.
- 도 6은 7 bara에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 실시양태에 대한 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다.
- 도 7은 7 bara에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 실시양태에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다.

<발명의 상세한 설명>

본원에서 설명되는 본 발명은 높은 전력 밀도의 전기를 생성하기 위해 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키기 위한 매우 효율적인 방법, 및 그러한 방법을 수행하기 위한 시스템을 제공한다. 먼저, 본원에서 설명되는 방법은 열 측면에서 및 에너지 측면에서 당업계에 개시된 방법보다 더 효율적이다. 연료 전지 배출기체로부터의 열 에너지는 직접 제1 개질기로 전달된다. 전달된 열 에너지의 일부는 후속적으로 제1 개질기로부터 제2 개질기로 전달된다. 연료 전지의 애노드 배출기체로부터 제1 개질기로의 직접적인 열 에너지의 전달은 매우 효율적인데, 그 이유는 전달이 연료 전지로부터의 고온 애노드 배출기체 스트림을 직접 제1 개질기 내의 스팀 및 탄화수소 포함 탄화수소 스트림과 분자 차원에서 혼합함으로써 수행되기 때문이다. 고온 공급물이 제1 개질기로부터 생

성된 후, 제2 개질기로 공급된다. 제1 개질기로부터 제2 개질기로의 열 에너지의 전달도 매우 효율적인데, 그 이유는 열 에너지가 제1 개질기로부터 제2 개질기로 공급된 공급물에 함유되기 때문이다.

또한, 본원에서 설명되는 방법은 애노드 배출기체로부터의 열이 일반적인 스팀 개질 방법보다 더 낮은 온도에서 수소를 생성하기 위해 사용되기 때문에 당업계에 개시된 방법보다 더 열 측면에서 효율적이다. 본 발명의 방법에서, 수소는 고온 수소-분리 장치를 사용하여 개질된 생성물 기체로부터 분리될 수 있고, 여기서 고온 수소-분리 장치가 막 분리 장치이다. 고온 수소-분리 장치는 개질 반응이 제2 개질기에서 발생하면서 수소가 개질된 기체로부터 분리될 수 있도록 제2 개질기에 작동가능하게 연결될 수 있다. 수소의 분리는 평형을 수소의 생성을 향하도록 유도하고, 수소 생성에 필요한 온도를 낮춘다. 또한, 보다 많은 수소가 보다 낮은 개질 온도에서 생성될 수 있으며, 그 이유는 물-기체 전환 반응 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)의 평형이 보다 낮은 개질 온도에서의 수소의 생성에 유리한 반면에, 통상적인 개질 반응 온도에서는 유리하지 않기 때문이다. 제2 개질기로부터 생성된 실질적인 양, 또는 모든 분자 수소가 용융 탄산염 연료 전지에 공급된다.

본원에서 설명되는 방법은 액체 연료를 사용할 수 있게 한다. 애노드 배출기체로부터 공급된 열, 산화 유닛으로부터의 배출물 스트림, 또는 이들의 조합물은 제1 개질기의 작동 온도가 단일 조건보다 높게 증가되도록 한다. 온도를 단일 조건보다 높게 증가시키는 것은 탄소수가 4 초과인 연료의 효율적인 크래킹 및/또는 개질을 가능하게 한다. 액체 연료의 사용으로 일종의 연료가 하나 초과의 전원에 대해 사용될 수 있다. 예를 들어, 디젤 연료가 하나의 용기에서 사용되어 용융 탄산염 연료 전지 및 엔진을 시동시킬 수 있다. 수소는 애노드 배출기체와 액체 공급물의 혼합을 통해 제1 개질기에 첨가된다. 수소의 재순환은 액체 공급물의 열적 크래킹에 대한 별도의 수소 공급원에 대한 필요성을 제거한다. 약간의 수소가 소비되더라도, 수소는 크래킹된 탄화수소의 개질시에 생성된다. 개질기 및 고온 수소-분리 장치의 통합으로 인해 시스템은 실질적으로 본 발명의 방법에 필요한 모든 수소를 생성할 수 있다.

액체 연료의 개질 및/또는 히드로크래킹(hydrocracking)은, 탄소에 대한 수소의 비가 6 미만의 탄소수를 갖는 연료 (예를 들어, 메탄)보다 6 초과인 탄소수를 갖는 연료 (예를 들어, 디젤 및 나프타)에서 더 낮기 때문에, 생성되는 수소 1 mol 당 보다 많은 이산화탄소를 생성한다. 생성되는 수소 1 mol 당 보다 많은 이산화탄소의 생성으로 인해 용융 탄산염 연료 전지에 필요한 실질적으로 모든 이산화탄소 또는 필요한 이산화탄소 전부가 액체 연료로부터 생성될 수 있다. 이러한 방식으로의 이산화탄소의 생성은 이산화탄소를 생성하기 위한 열적으로 비효율적인 소비 연소기에 대해 애노드 기체 및/또는 공급물 기체의 부분을 연료로서 사용할 필요를 줄일 수 있거나 없앨 수 있다. 본원에서 설명되는 방법으로 과량의 수소 및 이산화탄소가 생성되고, 이로써 상기 수소 및 이산화탄소는 시스템을 통해 재순환될 수 있다.

본원에서 설명되는 방법에서, 용융 탄산염 연료 전지의 캐소드에는 전기화학 반응에 이용가능한 캐소드 전극에서의 이산화탄소의 농도가 전체 캐소드 경로 길이에 걸쳐 높은 수준에서 유지되도록 캐소드의 전체 경로 길이에 걸쳐 이산화탄소가 과량 존재한다. 따라서, 연료 전지의 전력 밀도 및/또는 전지 전압이 최대화된다.

또한, 본원에서 설명되는 방법은 용융 탄산염 연료 전지의 대부분의 또는 모든 캐소드 부분 내의 이산화탄소 분압이 용융 탄산염 연료 전지의 대부분의 애노드 부분 내의 이산화탄소의 분압보다 더 높도록 이산화탄소 풍부 산화제 기체 함유 스트림을 이용하고 연료 전지를 작동시킴으로써 당업계에 개시된 시스템보다 더 높은 전력 밀도를 생성한다.

본원에서 설명되는 방법은 수소-풍부 연료를 이용하고 연료 전지의 통과당 (per pass) 연료 이용률을 최대화하기보다는 최소화함으로써 당업계에 개시된 시스템보다 용융 탄산염 연료 전지 시스템에서 더 높은 전력 밀도를 생성한다. 상기 최소화는 연료 전지의 연료 배출기체, 예를 들어 애노드 배출기체로부터 포획된 수소를 분리 및 재순환시키고, 통과당 연료 이용률을 최소화하기 위해 선택된 속도로 공급물로부터의 수소 및 재사용 스트림을 공급함으로써 달성된다.

본원에서 설명되는 방법에서, 용융 탄산염 연료 전지의 애노드에는 전기화학 반응에 이용가능한 애노드 전극에서의 수소의 농도가 전체 애노드 경로 길이에 걸쳐 높은 수준에서 유지되도록 애노드의 전체 경로 길이에 걸쳐 수소가 과량 존재한다. 따라서, 연료 전지의 전력 밀도가 최대화된다. 방법에서 1차적으로 및 바람직하게는 거의 모든 수소인 수소-풍부 연료를 사용하면 연료 전지 시스템의 전력 밀도가 증가하는데, 그 이유는 수소가 용융 탄산염 연료 전지 시스템에서 일반적으로 사용되는 다른 산화가능 화합물 (예를 들어, 이산화탄소)보다 유익하게 더 큰 전기화학적 전위를 갖기 때문이다.

또한, 본원에서 설명되는 방법은 용융 탄산염 연료 전지에서 연료의 통과당 연료 이용률을 최대화하기보다는 최

소화함으로써 연료 전지 시스템의 전력 밀도를 최대화한다. 통과당 연료 이용률은 높은 수소 농도가 애노드 경로 길이 전체에 걸쳐 유지되도록 연료 전지의 애노드 경로 길이 전체에 걸쳐 이산화탄소 및 산화 생성물, 특히 물의 농도를 감소시키기 위해 최소화된다. 높은 전력 밀도는 과량의 수소가 연료 전지의 전체 애노드 경로 길이를 따라 애노드 전극에서의 전기화학 반응을 위해 존재하기 때문에 연료 전지에 의해 제공된다. 높은 통과당 연료 이용률, 예를 들어 60% 초과와 연료 이용률을 달성하기 위한 방법에서, 이산화탄소 및 산화 생성물의 농도는 연료가 연료 전지를 통해 1/2 이동하기 전에 40% 초과와 연료 스트림을 포함할 수 있다. 이산화탄소 및 산화 생성물의 농도는 연료 전지에 제공된 연료가 애노드를 통해 진행되면서 애노드 경로를 따라 제공되는 전력이 유의하게 감소할 수 있도록 연료 전지 배출기체 내의 수소 농도의 수배일 수 있다. 본 발명의 방법은 용융 탄산염 연료 전지가 약 0.1 MPa (1 atm) 이하의 압력에서 작동되도록 할 수 있고, 적어도 0.12 W/cm^2 의 전력 밀도 및/또는 적어도 800 mV의 전지 전압을 제공한다.

본원에서 설명되는 방법은 또한 연료 전지에서 전기를 생성하기 위해 이용되지 않은 수소 및 이산화탄소가 연료 전지 시스템을 통해 연속적으로 재사용되기 때문에 매우 효율적이다. 이 때문에, 전기 에너지로 전환되지 않으면서 전지를 떠나는 수소 및/또는 이산화탄소에 의한 에너지 손실과 연관된 문제를 없앴으로써 연료의 최저 가열 값에 비해 높은 전력 밀도의 생성이 가능하다.

본원에서 설명되는 시스템은 통상적인 시스템에 비해 연료 전지에 공급되는 탄화수소의 양을 최소화하면서 용융 탄산염 연료 전지에 수소 풍부 및 이산화탄소 풍부 연료 스트림을 공급할 수 있다. 시스템은 용융 탄산염 연료 전지의 애노드 부분 내로 직접 도입될 수 있는, 수소가 풍부한 수소-함유 스트림을 생성한다. 시스템은 연료 전지의 애노드에 대한 연료로서 충분한 수소 생성을 보장하기 위해 용융 탄산염 연료 전지의 애노드에 직접 연결되거나 애노드 내에 위치하는 개질기를 필요로 하지 않는다. 용융 탄산염 연료 전지에서 개질기 또는 개질 대역을 제거하거나 없애면, 애노드 배출기체로부터의 대부분의 열을 제1 개질기로 공급하면서 용융 탄산염 연료 전지에 수소가 과량 존재할 수 있다. 이미 내부 개질 대역이 설치된 연료 전지는 본원에서 설명되는 시스템과 조합으로 사용할 수 있다. 그러한 연료 전지는 당업계에 개시된 시스템보다 더 경제적으로 및 더 효율적으로 작동될 수 있다.

본 발명에서 설명되는 연료 전지 시스템을 사용하면, 용융 탄산염 연료 전지를 높은 전력 밀도에서 0.1 MPa (1 atm)에서 작동되도록 할 수 있다. 일반적으로, 용융 탄산염 연료 전지는 대기압 내지 약 1 MPa (10 atm)의 압력에서 작동된다. 대기압 초과와 압력에서 작동시키는 것은 용융 탄산염 연료 전지의 다양한 부분에서 밀봉 수명에 영향을 줄 수 있다. 용융 탄산염 연료 전지를 대기압 또는 그 부근에서 작동시키면, 제시된 전지 전압 및/또는 전력 밀도에 대해 높은 전류 밀도를 갖는 전기를 생성하면서 용융 탄산염 연료 전지의 밀봉 수명을 연장할 수 있다.

본원에서 설명되는 방법에서, 방법에 의해 생성되는 전기의 단위당 비교적 적은 이산화탄소가 생성된다. 제1 개질기, 제2 개질기, 및 고온 수소-분리 장치와 연료 전지의 열 통합 (여기서, 연료 전지에서 생성된 열은, 연료 전지로부터의 고온 애노드 배출기체 스트림을 제1 개질기에 제공하고, 후속적으로 제1 개질기의 생성물을 제2 개질기 내에 직접 공급한 후, 제2 개질기의 생성물을 고온 수소-분리 장치에 제공함으로써 제1 개질기 내에 직접 전달됨)은 하나 또는 두 개의 개질기에서 흡열 개질 반응을 유도하기 위해 제공될 필요가 있는 추가의 에너지를 감소시키고, 바람직하게는 없앤다. 그러한 열 통합은 예를 들어 연소에 의해 추가의 에너지를 제공할 필요성을 감소시킨다. 따라서, 개질 반응(들)을 유도하기 위해 에너지를 공급할 때 생성되는 이산화탄소의 양이 감소된다.

개질된 기체 생성물로부터 이산화탄소를 분리한 후, 이산화탄소 함유 기체 스트림을 연료 전지에 공급하는 과정에 의한, 시스템을 통한 애노드 배출기체 스트림의 재순환 및 연료 전지에 대한 이산화탄소 기체 스트림의 공급은 연소에 의해 생성될 필요가 있는 이산화탄소의 양을 감소시킨다. 상기 재순환은 방법의 전기 효율을 증가시켜 임의의 이산화탄소 방출을 감소시킨다.

추가로, 개질된 기체 생성물로부터 수소-함유 기체 스트림을 분리한 후, 수소-함유 기체 스트림을 연료 전지에 공급함으로써, 시스템을 통한 애노드 배출기체 스트림의 재순환 및 연료 전지에 대한 분자 수소 풍부 수소-함유 기체 스트림의 제공은 제2 개질기에 의해 생성될 필요가 있는 수소의 양을 감소시킨다. 상기 애노드 배출기체의 재순환은 방법의 전기 효율을 증가시킨다. 또한, 용융 탄산염 연료 전지의 전력 밀도가 개선되고, 따라서 생성된 동일한 양의 전력에 대해, 통상적인 연료 전지보다 더 작은 치수를 갖는 연료 전지를 사용하여 전력을 생성할 수 있다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수소"는 달리 특정되지 않으면 분자 수소를 의미한다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수소 공급원"은 그로부터 유리 수소가 생성될 수 있는 화합물을 의미한다. 예를 들어, 수소 공급원은 탄화수소, 예를 들어 메탄, 또는 상기 화합물의 혼합물, 또는 혼합물을 함유하는 탄화수소, 예를 들어 천연 가스일 수 있다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 2 이상의 요소가 "작동가능하게 접속된" 또는 "작동가능하게 연결된" 것으로 설명될 때, 요소는 요소 사이의 직접적인 또는 간접적인 유체 유동을 허용하도록 직접 또는 간접적으로 접속된 것으로 규정된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "유체 유동"은 기체 또는 유체의 유동을 의미한다. "작동가능하게 접속된" 또는 "작동가능하게 연결된"의 정의에서 사용되는 바와 같이, 용어 "간접적인 유체 유동"은 유체 또는 기체가 2개의 규정되는 요소 사이에서 유동할 때 유체 또는 기체의 하나 이상의 측면을 변경하기 위해 2개의 규정되는 요소 사이의 유체 또는 기체의 유동이 하나 이상의 추가의 요소를 통해 유도될 수 있음을 의미한다. 간접적인 유체 유동에서 변화될 수 있는 유체 또는 기체의 측면은 물리적 특성, 예를 들어 기체 또는 유체의 온도 또는 압력, 및/또는 기체 또는 유체의 조성을 포함한다. 예를 들어, 기체 또는 유체의 성분을 분리함으로써, 또는 스팀 함유 기체 스트림으로부터 물을 응축함으로써. 본원에서 설명되는 "간접적인 유체 유동"은 유체 또는 기체의 하나 이상의 요소의 화학 반응, 예를 들어, 산화, 또는 환원에 의해 2개의 규정되는 요소 사이의 기체 또는 유체의 조성의 변화를 제외한다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "수소에 대해 선택적으로 투과가능한"은 최대 10%, 최대 5%, 또는 최대 1%의 비-수소 원소 또는 화합물만이 분자 또는 원소 수소에 대해 투과가능한 것을 투과할 수 있도록, 분자 수소 또는 원소 수소에 대해서는 투과가능하고 다른 원소 또는 화합물에 대해서는 투과가능하지 않은 것으로 정의된다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "고온 수소-분리 장치"는 적어도 250℃의 온도 (예를 들어, 300℃ 내지 650℃의 온도)에서 기체 스트림으로부터 분자 또는 원소 형태의 수소를 분리하기에 효과적인 장치 또는 장비로서 규정된다.

본원에서 사용되는 바와 같이, 용융 탄산염 연료 전지에서 연료 내의 수소의 이용률로서 언급되는 "통과당 수소 이용률"은 해당 통과를 위해 연료 전지 내의 연료 투입량 내의 수소의 총량에 비해, 용융 탄산염 연료 전지를 통한 1회 통과에서 전기를 생성하기 위해 이용되는 연료 내의 수소의 양으로서 규정된다. 통과당 수소 이용률은 연료 전지의 애노드에 공급되는 연료 내의 수소의 양을 측정하고, 연료 전지의 애노드 배출기체 내의 수소의 양을 측정하고, 연료 전지에서 사용된 수소의 양을 결정하기 위해서 연료 전지에 공급된 연료 내의 수소의 측정된 양으로부터 연료 전지의 애노드 배출기체 내의 수소의 측정된 양을 차감하고, 연료 전지에서 사용된 수소의 계산된 양을 연료 전지에 공급된 연료 내의 수소의 측정된 양으로 나눔으로써 계산할 수 있다. 통과당 수소 이용률은 계산된 통과당 수소 이용률에 100을 곱함으로써 퍼센트로서 표현할 수 있다.

도 1-3은 전기를 생성하기 위해 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키기 위해 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 본 발명의 시스템의 실시양태의 개략도를 도시한 것이다. 연료 전지 시스템 (10)은 용융 탄산염 연료 전지 (12), 제1 개질기 (14), 제2 개질기 (16), 고온 수소-분리 장치 (18), 및 산화 유닛 (20)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 제2 개질기 (16), 고온 수소-분리 장치 (18), 및 산화 유닛 (20)은 하나의 유닛이다. 바람직한 실시양태에서, 산화 유닛 (20)은 촉매적 부분 산화 개질기이다. 한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치 (18)는 분자 수소 막 분리 장치이다. 한 실시양태에서, 제2 개질기 (16)은 개질 대역, 고온 수소-분리 장치 (18), 촉매적 부분 산화 개질기 (20), 및 열 교환기 (22)를 포함한다. 열 통합된 시스템은 전기를 생성하기 위해 용융 탄산염 연료 전지의 연속적인 작동을 위한 충분한 수소 및 이산화탄소를 제공한다.

용융 탄산염 연료 전지 (12)는 애노드 (24), 캐소드 (26) 및 전해질 (28)을 포함한다. 전해질 (28)을 애노드 (24)와 캐소드 (26) 사이에 삽입하고 이들과 접촉시킨다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)는 통상적인 용융 탄산염 연료 전지일 수 있고, 바람직하게는 관상 또는 평면 형상을 가질 수 있다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)는 함께 적층된 다수의 개별적인 연료 전지를 포함할 수 있다. 개별적인 연료 전지는 연결재 (interconnect)에 의해 전기적으로 연결되고, 하나 이상의 기체 스트림이 적층된 연료 전지의 애노드를 통해 유동하고 산화제-함유 기체가 적층된 연료 전지의 캐소드를 통해 유동할 수 있도록 작동가능하게 접속될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "용융 탄산염 연료 전지"는 단일 용융 탄산염 연료 전지 또는 다수의 작동가능하게 접속된 또는 적층된 용융 탄산염 연료 전지로서 규정된다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)는 다공성 소결 니켈 화합물, 니켈-크롬 합금, 리튬-크롬 산화물이 존재하는 니켈 및/또는 니켈-구리 합금, 또는 용융 탄산염 연료 전지의 애노드로서 사용하기 적합한 임의의 물질로 생성될 수 있다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 캐소드

(26)은 다공성 소결 물질, 예를 들어 니켈 산화물, 리튬-니켈-철 산화물, 또는 용융 탄산염 연료 전지의 캐소드로서 사용하기 적합한 임의의 물질로 생성될 수 있다.

기체 스트림은 연료 전지 (12)에서 전기를 생성하기 위해 필요한 반응물질을 제공하기 위해서 애노드 및 캐소드에 공급된다. 수소-함유 스트림은 애노드 (24)에 도입되고, 산화제-함유 기체 스트림은 캐소드 (26)에 도입된다. 전해질 섹션 (28)은 수소-함유 기체 스트림(들)이 캐소드에 도입되는 것을 방지하고 산화제-함유 기체 스트림(들) (산소 및 이산화탄소 스트림)이 애노드에 도입되는 것을 방지하기 위해 연료 전지 내에 위치한다. 산화제-함유 기체 스트림(들)은 산소 및/또는 이산화탄소를 함유하는 하나 이상의 스트림을 포함한다.

전해질 섹션 (28)은 애노드 기체 스트림 내의 산화가능 화합물, 예를 들어 수소 및, 임의로 하나 이상의 애노드 전극에서 이산화탄소와의 전기화학 반응을 위해 탄산 이온을 캐소드로부터 애노드로 전달한다. 전해질 섹션 (28)은 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토금속 탄산염, 또는 그의 조합물의 용융 염으로 생성될 수 있다. 전해질 물질의 예는 리튬-나트륨 탄산염, 리튬 탄산염, 나트륨 탄산염, 리튬-나트륨-바륨 탄산염, 리튬-나트륨-칼슘 탄산염, 및 리튬-칼슘 탄산염으로 생성된 다공성 물질을 포함한다.

연료 전지 (12)는 수소-함유 기체 스트림(들)이 애노드 유입구 (30)으로부터 애노드 (24)를 통해 애노드 배출기체 배출구 (32)로 유동하도록 배열된다. 수소-함유 기체 스트림은 애노드 유입구 (30)으로부터 애노드 배출기체 배출구 (32)까지의 애노드 경로 길이에 걸쳐 하나 이상의 애노드 전극과 접촉한다.

한 실시양태에서, 분자 수소를 함유하는 기체 스트림 (이하 "수소-함유 스트림") 또는 수소 공급원은 라인 (34)를 통해 애노드 유입구 (30)으로 공급된다. 계량 밸브 (36)은 애노드 유입구 (30)으로의 수소-함유 스트림의 유속을 선택하고 제어하기 위해 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 수소는 아래에서 상세히 설명되는 바와 같이 고온 수소-분리 장치 (18) (여기서, 고온 수소-분리 장치는 막 유닛이다)로부터 연료 전지 (12)의 애노드 (24)로 공급된다. 한 실시양태에서, 수소-함유 기체 스트림은 적어도 0.6, 적어도 0.7, 적어도 0.8, 적어도 0.9, 적어도 0.95, 또는 적어도 0.98 물분율의 수소를 포함할 수 있다.

캐소드에 공급된 기체는 산화제를 포함한다. 본원에서 언급되는 바와 같이, "산화제"는 분자 수소와의 상호작용에 의해 환원될 수 있는 화합물을 의미한다. 일부 실시양태에서, 캐소드에 공급된 산화제-함유 기체는 산소, 이산화탄소, 불활성 기체, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 한 실시양태에서, 산화제-함유 기체는 산소-함유 기체 스트림 및 이산화탄소 함유 기체 스트림의 조합물, 또는 산소/이산화탄소 함유 스트림이다. 바람직한 실시양태에서, 캐소드에 공급된 산화제-함유 기체는 이산화탄소 대 산소의 몰비가 적어도 2 또는 적어도 2.5가 되도록 충분한 이산화탄소와 혼합된 공기 또는 산소 농축 공기이다.

산화제-함유 기체는 캐소드 유입구 (38)로부터 캐소드 (26)로, 이어서 캐소드 배출기체 배출구 (40)으로 유동할 수 있다. 산화제-함유 기체는 캐소드 유입구 (38)로부터 캐소드 배출기체 배출구 (40)으로의 캐소드 경로 길이에 걸쳐 하나 이상의 캐소드 전극과 접촉한다. 한 실시양태에서, 산화제-함유 기체는 연료 전지 (12)의 애노드 (24)로 유동하는 수소-함유 기체의 유동과 역류로 유동할 수 있다.

한 실시양태에서, 산화제-함유 기체 스트림은 라인 (44)를 통해 산화제-함유 기체 공급원 (42)로부터 캐소드 유입구 (38)로 공급된다. 계량 밸브 (46)은 기체 스트림이 캐소드 (26)에 공급되는 속도를 선택하고 제어하기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 산화제-함유 기체는 공기 압축기에 의해 제공된다. 산화제-함유 기체 스트림은 공기일 수 있다. 한 실시양태에서, 산화제-함유 기체는 순수한 산소일 수 있다. 한 실시양태에서, 산화제-함유 기체 스트림은 적어도 13 중량%의 산소 및/또는 적어도 26 중량%의 이산화탄소를 함유하는 산소 및/또는 이산화탄소 농축 공기일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 공기 및/또는 이산화탄소의 유동은 공기 내의 이산화탄소 대 분자 산소의 몰비가 적어도 약 2 또는 적어도 2.5가 되도록 제어된다.

한 실시양태에서, 산화제-함유 기체 스트림은 이산화탄소 함유 기체 스트림 및 산소-함유 기체 스트림에 의해 제공된다. 이산화탄소 스트림 및 산소-함유 기체 스트림은 2개의 별개의 공급원으로부터 공급될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 용융 탄산염 연료 전지 (12)에 대한 다수의 또는 실질적으로 모든 이산화탄소는 제1 개질기 (14)에 제공되는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 스트림으로부터 유래한다. 이산화탄소 함유 기체 스트림은 라인 (44)를 통해 이산화탄소 공급원으로부터 캐소드 유입구 (38)로 공급된다. 연료 전지 (12)에 제공되는 이산화탄소 함유 기체 스트림은 산소-함유 기체 스트림과 동일한 캐소드 유입구 (38)로 공급될 수 있거나, 또는 캐소드 유입구 (38)에 공급되기 전에 산소-함유 기체 스트림과 혼합될 수 있다. 별법으로, 이산화탄소 함유 기체 스트림은 캐소드 (26)에 별개의 캐소드 유입구를 통해 제공될 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 이산화탄소 스트림은 본원에서 설명되는 바와 같이 라인 (48 및 44)를 통해 고온 수소-

분리 장치 (18)로부터 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 제공된다. 산소는 라인 (44)를 통해 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 제공될 수 있다.

단일 스트림 또는 다중 스트림 여부와 상관없이 캐소드 및/또는 애노드에 공급되는 기체는, 바람직하게는 캐소드 배출기체 (40)에서 빠져나가고 라인 (50)을 통해 열 교환기 (22)에 접속된 산소-결핍 캐소드 배출기체 스트림과 열을 교환함으로써 캐소드 (26) 및/또는 애노드 (24)에 공급되기 전에 열 교환기 (22) 또는 다른 열 교환기 내에서 가열될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 수소-함유 기체 스트림(들)은 전기를 생성하기 위해 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 하나 이상의 애노드 전극에서 산화제와 혼합된다. 산화제는 바람직하게는 캐소드 (26)을 통해 유동하는 이산화탄소 및 산소의 반응으로부터 유래되는 탄산염이고, 연료 전지의 전해질을 가로질러 전달된다. 수소-함유 기체 스트림 및 산화제는 아래에서 보다 상세히 설명되는 바와 같이 선택된 독립적인 속도로 수소-함유 기체 스트림 및/또는 산화제-함유 기체 스트림을 연료 전지에 공급함으로써 연료 전지 (12)의 하나 이상의 애노드 전극에서 애노드 내에서 혼합된다. 수소-함유 기체 스트림 및 산화제는 바람직하게는 1 bara에서 적어도 0.1 W/cm^2 , 적어도 0.15 W/cm^2 , 적어도 0.2 W/cm^2 , 적어도 0.3 W/cm^2 , 또는 적어도 0.6 W/cm^2 의 전력 밀도의 전기를 생성하도록 연료 전지의 하나 이상의 애노드 전극에서 혼합된다. 보다 높은 전력 밀도는 보다 높은 압력에서 및/또는 농축된 산화제-함유 기체 스트림 (예를 들어, 농축된 공기)를 사용하여 얻을 수 있다.

용융 탄산염 연료 전지 (12)는 탄산염이 캐소드 (26)으로부터 애노드 (24)로 전해질 부분 (28)을 가로지를 수 있도록 하기에 효과적인 온도에서 작동된다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)는 550°C 내지 700°C 또는 600°C 내지 650°C 의 온도에서 작동될 수 있다. 하나 이상의 애노드 전극에서 탄산염에 의한 수소의 산화는 발열 반응이다. 반응열은 용융 탄산염 연료 전지 (12)를 작동시키기 위해 요구되는 열을 발생시킨다.

용융 탄산염 연료 전지가 작동되는 온도는 공급물 온도 및 수소-함유 기체 및 산화제-함유 기체의 공급물 유동의 제어를 포함하고 이로 제한되지 않는 몇 가지 인자에 의해 제어될 수 있다. 수소 이용률이 최소화되므로, 과량의 수소가 시스템에 공급되고, 과량의 열을 제1 개질기로 운반함으로써 미반응 수소가 부분적으로 용융 탄산염 연료 전지를 냉각할 수 있다. 이산화탄소 대 분자 산소의 물비를 약 2에서 유지하기 위해 이산화탄소 스트림 및/또는 산화제-함유 스트림의 유동을 조정하는 것은 애노드 내에서 사용되는 수소의 일부와의 반응에 필요한 양의 약 1.3 내지 2.0배의 과량의 분자 산소를 달성하기에 충분한 산화제-함유 기체를 필요로 한다. 따라서, 캐소드 배출기체에서 빠져나가는 과량의 산소 결핍 공기 또는 산화제-함유 기체는 용융 탄산염 연료 전지로부터 유의한 열을 전달할 수 있다. 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 제공된, 아래에서 설명되는 수소-함유 스트림의 온도는 용융 탄소 연료 전지 애노드에 제공되기 전에 열 회수 (예를 들어, 열 교환기 (22)를 통한)에 의해 저하될 수 있다. 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 제공된, 아래에서 설명된 고압 이산화탄소 스트림의 온도는 용융 탄소 연료 전지 캐소드에 제공되기 전에 열 회수 (예를 들어, 열 교환기 (22)를 통한)에 의해 저하될 수 있다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 생성된 유출물 (effluent) 스트림의 온도는 용융 탄소 연료 전지 캐소드에 제공되기 전에 열 회수 (예를 들어, 열 교환기 (22)를 통한)에 의해 저하될 수 있다. 연료 전지로부터의 폐열은 시스템에서 이용되는 하나 이상의 스트림을 가열하기 위해 사용될 수 있다. 필요한 경우, 당업계에 공지된 용융 탄산염 연료를 냉각하기 위한 임의의 보충 시스템이 용융 탄산염 연료 전지의 온도를 제어하기 위해 사용될 수 있다.

한 실시양태에서, 용융 탄산염 연료 전지의 작동 온도를 550°C 내지 700°C 의 범위, 바람직하게는 600°C 내지 650°C 의 범위로 유지하기 위해, 수소-함유 기체 스트림의 온도는 최대 550°C 의 온도로 제어된다.

한 실시양태에서, 캐소드에 공급되는 산화제-함유 기체 스트림(들)은 캐소드 (26)에 공급되기 전에 적어도 150°C 또는 150°C 내지 350°C 의 온도로 가열될 수 있다. 한 실시양태에서, 산소-함유 기체가 사용될 때, 산소-함유 기체 스트림의 온도는 150°C 내지 350°C 의 온도로 제어된다.

연료 전지 (12)의 작동을 개시하기 위해서, 연료 전지는 탄산 이온의 유동을 허용하기 위해 전해질 염을 용융시키기 위해 충분한 온도인 그의 작동 온도로 가열된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 작동은 수소-함유 기체 스트림을 촉매적 부분 산화 개질기 (20) 내에서 생성시키고, 수소-함유 기체 스트림을 라인 (52) 및 (34)를 통해 용융 탄산염 연료 전지의 애노드 (24)에 공급함으로써 개시할 수 있다.

수소-함유 기체 스트림은 아래에서 설명되는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 스트림의 일부, 또는 상이한 탄화수소 스트림, 예를 들어, 천연 가스에 농축된 연료 스트림 및 산화제-함유 기체를 통상적인 부분 산화 촉매의 존

재 하에 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 연소시킴으로써 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 생성될 수 있고, 여기서 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급된 산화제-함유 기체 내의 산소의 양은 탄화수소 스트림 내의 탄화수소의 양에 비해 화학양론적 미만의 양이다. 수소-함유 기체 스트림의 유동은 밸브 (60)에 의해 제어될 수 있다.

도 2에 도시된 바와 같이, 연료 전지는 수소-함유 기체 스트림을 산화 유닛 (20) 내에서 생성시키고, 수소-함유 기체 스트림을 라인 (96), (104), 및 (34)를 통해 용융 탄산염 연료 전지의 애노드 (24)로 공급함으로써 그의 작동 온도로 가열된다. 수소-함유 기체 스트림이 산화 유닛 (20)으로부터 라인 (96), (104)를 통해 애노드 (24)에 공급되는 속도는 3방향 밸브 (102)에 의해 제어된다. 수소-함유 기체 스트림으로부터의 열의 일부는 제 1 개질기 (14) 및/또는 제 1 개질기에 도입되는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 스트림에 열을 제공하기 위해 라인 (96)을 통하여 열 교환기 (98)을 통해 통과될 수 있다.

도 1 및 2를 참고로 하여, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급되는 연료는 액체 또는 기체상 탄화수소 또는 탄화수소의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 제 1 개질기 (14)에 공급되는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 스트림과 동일하다. 연료는 라인 (62)를 통해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급되는 연료는 천연 가스 및/또는 수소 공급원 (64)로부터의 수소로 농축된다.

촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급되는 산화제는 순수한 산소, 공기, 또는 산소 농축 공기일 수 있다 (이하에서, "산화제-함유 기체"). 바람직하게는, 산화제-함유 기체는 공기이다. 산화제는 산화제 내의 산소의 양이 촉매적 부분 산화 개질기에 공급되는 탄화수소에 비해 화학양론적 미만의 양이 되도록 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급되어야 한다. 바람직한 실시양태에서, 산화제-함유 기체는 라인 (56)을 통해 산화제 공급원 (42)로부터 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로 공급된다. 밸브 (58)은 산화제-함유 기체 (공기)가 촉매적 부분 산화 개질기 (20) 및/또는 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 공급되는 속도를 제어할 수 있다. 한 실시양태에서, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 도입되는 산화제-함유 기체는 캐소드 배출기체 (40)에서 빠져나가는 산소-결핍 캐소드 배출기체 스트림과 열을 교환함으로써 가열될 수 있다.

촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서, 수소-함유 기체 스트림은 통상적인 부분 산화 촉매의 존재 하에 탄화수소 및 산화제를 연소시킴으로써 생성되고, 여기서 산화제는 탄화수소에 비해 화학양론적 미만의 양으로 존재한다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 탄화수소 및 산화제의 접촉에 의해 생성된 수소-함유 기체 스트림은 하나 이상의 애노드 전극에서 탄산 이온과의 접촉에 의해 연료 전지 애노드 (24)에서 산화될 수 있는 화합물을 함유한다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 수소-함유 기체 스트림은 바람직하게는 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에서 하나 이상의 애노드 전극을 산화시키는 화합물을 함유하지 않는다.

촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 생성된 수소-함유 기체 스트림은 뜨겁고, 적어도 700℃, 또는 700℃ 내지 1100℃, 또는 800℃ 내지 1000℃의 온도일 수 있다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 작동을 개시하기 위해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 고온 수소 기체 스트림의 사용이 본 발명의 방법에서 바람직하고, 그 이유는 연료 전지의 온도를 연료 전지의 작동 온도로 거의 즉각적으로 증가시킬 수 있기 때문이다. 한 실시양태에서, 열은 연료 전지의 작동을 개시할 때 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 고온 수소-함유 기체와 캐소드 (26)에 공급된 산화제-함유 기체 사이의 열 교환기 (22)에서 교환될 수 있다.

도 1을 참고로 하여, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 연료 전지 (12) 내로의 고온 수소-함유 기체 스트림의 유동은 밸브 (36)을 개방함으로써 수소-함유 기체 스트림을 애노드 (24) 내로 공급하면서 밸브 (60)을 사용하여 조정될 수 있다. 밸브 (60)은 라인 (62)를 통한 탄화수소 공급물 및 라인 (56)을 통한 산화제 공급물의 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로의 유동을 감소시키거나 중지시키면서 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 수소-함유 기체 스트림의 유동이 개시된 후에 닫힐 수 있다.

도 2를 참고로 하여, 라인 (96)을 통해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 연료 전지 (12) 내로의 고온 수소-함유 기체 스트림의 유동은 밸브 (36)을 개방함으로써 수소-함유 기체 스트림을 애노드 (24) 내로 공급하면서 밸브 (102)를 사용하여 조정될 수 있다. 밸브 (102)는 라인 (62)를 통한 탄화수소 공급물 및 라인 (56)을 통한 산화제 공급물의 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로의 유동을 감소시키거나 중지시키면서 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 수소-함유 기체 스트림을 생성한 후에 닫힐 수 있다. 이어서, 연료 전지의 연속적인 작동은 본 발명의 방법에 따라 수행할 수 있다.

3방향 계량 밸브 (102)는 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 애노드 (24) 또는 캐소드 (26)으로의 유출물의

유동을 제어한다. 시동 동안, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 유출물은 수소가 풍부하여, 유출물은 라인 (96)을 통해 열 교환기 (98)를 통하여 통과한 후 라인 (104)를 통해 애노드 (24)로 향한다. 시동이 개시된 후, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)이 캐소드 (26)을 위한 이산화탄소를 생성하기 위해 사용될 경우, 계량 밸브 (102)는 라인 (96)을 통해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 캐소드 (26)로의 유출물의 유동을 제어한다.

또 다른 실시양태에서, 연료 전지의 작동은 도 1에 도시된 바와 같이 수소-함유 기체 스트림을 라인 (66)을 통해 연료 전지 (12) 내로 도입하기 전에 연료 전지를 그의 작동 온도까지 만들기 위해 시동 가열기 (도시하지 않음)를 통과할 수 있는 수소 공급원 (64)로부터의 수소 시동 기체 스트림으로 개시될 수 있다. 수소 공급원 (64)는 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 수소를 수용할 수 있는 저장 탱크일 수 있다. 수소 공급원은 수소 시동 기체 스트림을 용융 탄산염 연료 전지의 애노드 내로 도입할 수 있도록 연료 전지에 작동가능하게 접속될 수 있다. 시동 가열기는 수소 시동 기체 스트림을 750℃ 내지 1000℃의 온도로 간접적으로 가열할 수 있다. 별법으로, 시동 가열기는 가열기에 공급되는 수소 공급원 (64)로부터의 수소의 불완전 연소에 의해 수소를 제공할 수 있다. 시동 가열기는 전기 가열기일 수 있거나 연소 가열기일 수 있다. 연료 전지의 작동 온도에 도달한 후, 수소 시동 기체 스트림의 연료 전지로의 유동은 밸브에 의해 차단될 수 있고, 수소-함유 기체 스트림은 연료 전지의 작동을 개시하기 위해 수소 발생기로부터 연료 전지의 애노드로의 밸브를 개방함으로써 연료 전지 내로 도입될 수 있다.

한 실시양태에서, 제1 개질기 (14)는 시동시에 용융 탄산염 연료 전지에 수소를 제공하기 위해 사용되는 촉매적 부분 산화 개질기를 포함한다. 제1 개질기 (14)는 제1 개질기가 자열 (autothermal) 개질을 위해, 이어서 용융 탄산염 연료 전지가 작동 온도에 도달한 후에는 스팀 개질을 위해 사용될 수 있도록 하는 하나 이상의 촉매층을 포함할 수 있다.

연료 전지 (12)가 작동을 개시한 후에는, 캐소드 (26)과 애노드 (24) 모두가 배출기체를 방출한다. 캐소드 (26) 및 애노드 (24)로부터의 배출기체는 뜨겁고, 배출기체로부터의 열은 연료 전지의 작동에 필요한 모든 연료 (수소) 및 산화제 (탄산 이온)를 생성하는 열 통합된 시스템을 생성하기 위해 다른 유닛과 열 통합될 수 있다.

도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 본원에서 설명되는 방법은 열 통합된 수소-분리 분리 장치 (18), 용융 탄산염 연료 전지 (12), 제1 개질기 (14), 및 제2 개질기 (16), 및 일부 실시양태에서 촉매적 부분 산화 개질기 (20)을 포함하는 시스템을 이용한다. 고온 수소-분리 장치 (18)는 하나 이상의 고온 수소-분리막 (68)을 포함하고, 용융 탄산염 연료 전지 (12)에 작동가능하게 연결된다. 고온 수소-분리 장치 (18)는 주로 분자 수소를 함유하는 수소-함유 기체 스트림을 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 제공하고, 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드로부터의 배출기체는 제1 개질기 (14)에 제공된다. 제1 개질기 (14) 및 제2 개질기 (16)은 1개의 유닛이거나 또는 작동가능하게 연결된 2개의 유닛일 수 있다. 제1 개질기 (14) 및 제2 개질기 (16)은 하나 이상의 개질 대역을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 제1 개질기 (14) 및 제2 개질기 (16)은 제1 개질 대역 및 제2 개질 대역을 포함하는 하나의 유닛이다.

탄화수소를 포함하는 탄화수소 스트림은 라인 (62)를 통해 제1 개질기 (14)로 제공되고, 애노드 배출기체는 탄화수소와 혼합된다. 방법은 열 통합되고, 여기서 제1 개질기 (14)에서 흡열 개질 반응을 유도하는 열은 발열 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 배출기체로부터 제1 개질기 내에 직접 및/또는 제1 개질기에 제공되는 탄화수소 스트림 내의 탄화수소와 함께 제공될 수 있다. 한 실시양태에서, 애노드 배출기체로부터의 열의 일부는 제1 개질기 내의 또는 그에 작동가능하게 연결된 열 교환기 내에서 탄화수소와 혼합된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 개질기 (14)에 대한 추가의 열은 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 고온 유출물 스트림으로부터 제공될 수 있다. 제1 개질기 (14)에서, 탄화수소 스트림으로부터의 탄화수소의 적어도 일부는 라인 (70)을 통해 제2 개질기 (16)으로 제공되는 공급물 스트림을 생성하기 위해 크래킹 및/또는 개질된다.

제2 개질기 (16)은 고온 수소-분리 장치 (18)에 작동가능하게 연결되고, 고온 수소-분리 장치는 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 도입되는 적어도 일부의, 대부분의, 적어도 75 부피%, 또는 적어도 90 부피%의, 또는 실질적으로 모든 수소-함유 기체를 생성한다. 고온 수소-분리 장치는 제2 개질기 (16) 다음 및 용융 탄산염 연료 전지 (12) 앞에 위치할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치 (18)는 제2 개질기 (16)의 일부인 막 분리 유닛이다. 고온 수소-분리 장치 (18)는 개질된 생성물로부터 수소를 분리한다. 분리된 수소는 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 제공된다.

방법의 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 20℃ 및 대기압에서 액체이고 (임의로 산소화된) 대기압 및 400℃ 이하의 온도에서 증발가능한 하나 이상의 임의의 증발가능한 탄화수소를 함유한다. 상기 탄화수소는 석유

분획, 예를 들어 나프타, 디젤, 제트 연료, 기체 오일, 및 비점이 50℃ 내지 360℃인 석유를 포함할 수 있고, 이로 제한되지 않는다. 탄화수소 스트림은 25℃에서 기체상인 몇몇 탄화수소, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 또는 25℃에서 기체상인 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 다른 화합물인 몇몇 탄화수소를 임의로 함유할 수 있다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 5 내지 25 범위의 탄소수를 갖는 탄화수소를 함유한다. 탄화수소 스트림은 보다 고분자량의 탄화수소를 보다 저분자량의 탄화수소로 전환하기 위해 제1 개질기에서 사용되는 임의의 촉매에 나쁜 영향을 줄 수 있는 임의의 물질을 제거하기 위해 제1 개질기 (14)에 공급되기 전에 처리되고/되거나 열 교환기 (72)에서 가열될 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 스트림은 금속, 황, 및/또는 질소 화합물을 제거하기 위해 일련의 처리를 실시할 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 적어도 5, 적어도 6, 또는 적어도 7개의 탄소 원자를 함유하는 적어도 0.5, 적어도 0.6, 적어도 0.7, 또는 적어도 0.8 몰분율의 탄화수소를 함유한다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 데칸이다. 바람직한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 디젤 연료이다.

방법의 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 적어도 20 부피%, 또는 적어도 50 부피%, 또는 적어도 80 부피%의 이산화탄소를 함유하는 천연 가스와 혼합된다. 필요한 경우, 천연 가스는 황화수소를 제거하기 위해 처리되었다. 한 실시양태에서, 적어도 20 부피%의 이산화탄소, 적어도 50 부피% 이산화탄소, 또는 적어도 70 부피%의 이산화탄소를 갖는 탄화수소 스트림이 연료 공급원으로서 사용될 수 있다.

한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 적어도 150℃, 바람직하게는 200℃ 내지 400℃의 온도에서 제1 개질기 (14)에 제공될 수 있고, 여기서 탄화수소 스트림은 아래에서 설명되는 바와 같이 열 교환기에서 목적하는 온도로 가열될 수 있다. 탄화수소 스트림이 제1 개질기 (14)에 공급되는 온도는 코크스 (coke)를 생성하지 않으면서 탄화수소를 증발시키기 위해 가능한 한 높게 선택될 수 있다. 탄화수소 스트림의 온도는 150℃ 내지 400℃일 수 있다. 별법으로, 덜 바람직하지만, 탄화수소 스트림은 탄화수소 스트림의 황 함량이 낮다면, 예를 들어 탄화수소 스트림을 가열하지 않으면서 150℃ 미만의 온도에서 제1 개질기 (14)에 직접 공급될 수 있다.

도 1에 도시된 바와 같이, 탄화수소 스트림은 공급물을 가열하기 위해 하나 이상의 열 교환기 (72)를 통해 통과할 수 있다. 탄화수소 스트림은, 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)으로부터 분리되고 라인 (74)를 통해 열 교환기 (72)로 공급된 캐소드 배출기체 스트림과 열을 교환함으로써 가열될 수 있다. 캐소드 배출기체 스트림이 열 교환기 (72) 및 (22)로 공급되는 속도는 계량 밸브 (76) 및 (78)을 조정함으로써 제어될 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 분리된 애노드 배출기체 스트림은 라인 (80)을 통해 제1 개질기 (14)의 하나 이상의 개질 대역 내로 공급된다. 애노드 배출기체 스트림이 제1 개질기 (14)로 공급되는 속도는 계량 밸브 (82)를 조정함으로써 제어할 수 있다. 애노드 배출기체의 온도는 약 500℃ 내지 약 700℃일 수 있고, 바람직하게는 약 650℃이다.

애노드 배출기체 스트림은 수소, 스팀, 및 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급된 연료의 산화로부터의 반응 생성물 및 미반응 연료를 포함한다. 한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림은 적어도 0.5, 적어도 0.6, 또는 적어도 0.7 몰분율의 수소를 함유한다. 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에 공급되는 애노드 배출기체 스트림 내의 수소는 제1 개질기에서 코크스 생성의 억제에 도움을 줄 수 있다. 한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림은 0.0001 내지 약 0.3, 또는 0.001 내지 약 0.25, 또는 0.01 내지 약 0.2 몰분율의 물 (스팀으로서)을 함유한다. 수소 이외에, 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에 공급되는 애노드 배출기체 스트림에 존재하는 스팀도 제1 개질기에서 코크스 생성의 억제에 도움을 줄 수 있다. 애노드 배출기체 스트림은 코킹 (coking) 억제에 충분한 수소 및 탄화수소 스트림 내의 대부분의 탄화수소를 메탄, 수소, 및 일산화탄소로 개질하기에 충분한 스팀을 함유할 수 있다. 따라서, 제1 개질기 및/또는 제2 개질기에서 탄화수소를 개질하기 위해 보다 적은 스팀이 필요할 수 있다.

임의로, 스팀은 제1 개질기 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 탄화수소 스트림과 혼합되기 위해 라인 (84)를 통해 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급될 수 있다. 스팀은 제1 개질기에서 코크스 생성을 억제 또는 예방하고, 임의로 제1 개질기에서 수행되는 개질 반응에 이용되기 위해 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, 스팀은 제1 개질기에 첨가된 총 스팀의 몰비가 제1 개질기에 첨가된 탄화수소 스트림 내의 탄소의 몰의 적어도 2배 또는 적어도 3배인 속도로 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급된다. 제1 개질기에 첨가된 총 스팀은 애노드 배출기체로부터의 스팀, 예를 들어, 라인 (84)를 통한 외부 공급원으로부터의 스팀, 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역 내의 탄화수소 스트림 내에 적어도 2:1, 적어도 2.5:1, 적어도 3:1, 또는 적어도 3.5:1의 스팀 대 탄소의 몰비를 제공하는 것은 제1 개질기에서 코크스 생성의 억제에 유용할 수 있다. 계

량 밸브 (86)은 스팀이 라인 (84)를 통해 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급되는 속도를 제어하기 위해 사용될 수 있다. 애노드 배출기체는 유의한 양의 수소를 포함하므로, 개질 동안 코킹이 발생할 경향이 작다. 따라서, 제1 개질기 (14)에 공급되는 임의의 스팀의 양은 통상적인 개질 유닛에 대해 사용되는 스팀의 양보다 유의하게 더 적을 수 있다.

스팀은 적어도 125℃, 바람직하게는 150℃ 내지 300℃의 온도에서 제1 개질기 (14)에 공급될 수 있고, 0.1 MPa 내지 0.5 MPa의 압력, 바람직하게는 본원에서 설명되는 제1 개질기에 공급되는 애노드 배출기체 스트림과 동등하거나 그보다 작은 압력을 가질 수 있다. 스팀은 고압 물을 라인 (88)을 통해 열 교환기 (90)을 통하여 통과 시킴으로써 적어도 1.0 MPa, 바람직하게는 1.5 MPa 내지 2.0 MPa의 압력을 갖는 고압 물을 가열하여 생성될 수 있다. 고압 물은 캐소드 배출기체 공급물이 라인 (74)를 통해 열 교환기 (72)를 통하여 통과된 후에 공급된 캐소드 배출기체와 열을 교환함으로써 가열되어 고압 스팀을 생성한다. 별법으로, 캐소드 배출기체는 직접 열 교환기 (90) (도시하지 않음)에 또는 하나 이상의 열 교환기에 공급될 수 있다. 열 교환기 (90) 또는 하나 초과 의 열 교환기가 이용되는 경우에 최종 열 교환기에서 빠져나갈 때, 고압 스팀은 라인 (92)를 통해 라인 (84)로 공급될 수 있다. 고압 스팀은 고압 스팀을 팽창기를 통해 팽창시킨 후 제1 개질기에 공급함으로써 목적하는 압력으로 감압할 수 있다. 별법으로, 스팀은 저압수를 하나 이상의 열 교환기 (90)을 통해 공급하고 생성되는 스팀을 제1 개질기 내로 통과시킴으로써 제1 개질기 (14)에서 사용하기 위해 생성될 수 있다.

임의로, 제1 개질기 (14) 또는 제2 개질기 (16)에서 이용되지 않은 고압 스팀은 임의의 비-이용된 고압 이산화탄소 스트림과 함께, 또는 임의로 고압 이산화탄소 스트림이 없는 상태로 다른 전력 장치, 예를 들어 터빈 (도시하지 않음)을 통해 팽창될 수 있다. 전력원은 전기를 생성하기 위해 및/또는 연료 전지 (12)에 의해 생성되는 전기에 추가로 사용될 수 있다. 전력원 및/또는 연료 전지에 의해 생성되는 전력은 압축기 (94) 및/또는 본 발명의 방법에서 사용되는 임의의 다른 압축기에 동력을 공급하기 위해 사용될 수 있다.

탄화수소 스트림, 임의의 스팀, 및 애노드 배출기체 스트림은 혼합되고, 스팀 형태가 아닌 임의의 탄화수소를 증발시키고 공급물 생성을 위해 탄화수소를 크래킹하기에 효과적인 온도에서 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역 내의 개질 촉매와 접촉된다.

개질 촉매는 통상적인 개질 촉매일 수 있고, 당업계에 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 사용될 수 있는 일반적인 개질 촉매는 VIII족 전이 금속, 특히 니켈 및 고온 반응 조건 하에서 불활성인 지지체 또는 기판을 포함하고 이로 제한되지 않는다. 고온 개질/히드로크래킹 촉매용 지지체로서 사용하기 적합한 불활성 화합물은 α -알루미나 및 지르코니아를 포함하고 이로 제한되지 않는다.

바람직한 실시양태에서, 탄화수소 스트림, 애노드 배출기체, 및 임의의 스팀은 약 500℃ 내지 약 650℃ 또는 약 550℃ 내지 600℃의 온도에서 촉매와 혼합하고 접촉되고, 개질 반응에 필요한 모든 열은 애노드 배출기체에 의해 공급된다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림, 임의의 스팀, 및 애노드 배출기체 스트림은 적어도 400℃, 또는 450℃ 내지 650℃, 또는 500℃ 내지 600℃의 온도에서 촉매와 혼합하고 접촉된다.

발열 용융 탄산염 연료 전지 (12)로부터 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급된 애노드 배출기체 스트림으로부터 공급된 열은 제1 개질기에서 흡열 크래킹 및 개질 반응을 유도한다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)로부터 제1 개질기 (14) 및/또는 제1 개질기의 개질 대역으로 공급된 애노드 배출기체 스트림은 매우 뜨겁고, 적어도 500℃의 온도, 일반적으로 550℃ 내지 700℃, 또는 600℃ 내지 650℃의 온도를 갖는다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)로부터 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역으로의 열 에너지의 전달은 극히 효율적인데, 그 이유는 연료 전지로부터의 열 에너지는 애노드 배출기체 스트림에 포함되고, 애노드 배출기체 스트림을 탄화수소 스트림 및 스팀과 직접 혼합함으로써 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역 내의 탄화수소 스트림, 임의의 스팀, 및 애노드 배출기체 스트림의 혼합물에 전달되기 때문이다.

본원에서 설명되는 방법의 바람직한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림은 탄화수소 스트림, 임의의 스팀, 및 애노드 배출기체 스트림의 혼합물로부터 공급물을 생성하기 위해 필요한 적어도 99%의, 또는 실질적으로 모든 열을 제공한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림 이외의 다른 열원은 탄화수소 스트림을 공급물로 전환하기 위해서 제1 개질기 (14)에 제공되지 않는다.

한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림, 탄화수소 스트림, 및 임의의 스팀이 제1 개질기 (14)에서 개질 촉매와 접촉하는 압력은 0.07 MPa 내지 3.0 MPa일 수 있다. 고압 스팀이 제1 개질기 (14)에 공급되지 않으면, 애노드 배출기체 스트림, 탄화수소 스트림, 및 임의의 저압 스팀은 범위의 하한, 일반적으로 0.07 MPa 내지 0.5 MPa, 또는 0.1 MPa 내지 0.3 MPa의 압력에서 제1 개질기에서 개질 촉매와 접촉될 수 있다. 고압 스팀이 제1 개

질기 (14)에 공급되면, 애노드 배출기체 스트림, 탄화수소 스트림, 및 스팀은 압력 범위의 보다 높은 상한, 일반적으로 1.0 MPa 내지 3.0 MPa, 또는 1.5 MPa 내지 2.0 MPa에서 개질 촉매와 접촉될 수 있다.

도 2를 참고로 하여, 제1 개질기 (14)는 라인 (96)을 통해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 유출물과 열을 교환함으로써 630℃보다 높은 온도 또는 650℃ 내지 900℃, 또는 700℃ 내지 800℃로 가열된다. 라인 (96)은 열 교환기 (98)에 작동가능하게 연결된다. 열 교환기 (98)은 라인 (96)의 일부일 수 있다. 열 교환기 (98)은 제1 개질기 (14) 내에 존재하거나 또는 열이 제1 개질기에 도입되는 탄화수소 스트림과 교환될 수 있도록 제1 개질기에 연결될 수 있다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터 유출물이 제1 개질기 (14)에 공급되는 속도는 계량 밸브 (100) 및 3방향 계량 밸브 (102)를 조정함으로써 제어될 수 있다.

적어도 500℃, 또는 550℃ 내지 950℃, 또는 600℃ 내지 800℃, 또는 650℃ 내지 750℃의 온도에서 제1 개질기 (14) 내에서 탄화수소 스트림, 스팀, 촉매, 및 애노드 배출기체 스트림의 접촉은 탄화수소의 적어도 일부를 크래킹 및/또는 개질하고 공급물을 생성할 수 있다. 탄화수소 스트림 내의 탄화수소의 크래킹 및/또는 개질은 탄화수소 스트림 내의 탄화수소 화합물의 탄소 원자의 수를 감소시켜 분자량이 감소된 탄화수소 화합물을 생성한다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림은 최대 4, 최대 3, 또는 최대 2개의 탄소 원자를 함유하는, 제2 개질기 (16)으로의 공급물로서 유용한 탄화수소로 전환되는 적어도 5, 적어도 6, 또는 적어도 7개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소를 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림 내의 탄화수소는 제1 개질기로부터 생성된 공급물이 0.1 이하, 0.05 이하, 또는 0.01 이하의 물분율의, 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소로 이루어질 수 있도록 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 반응할 수 있다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림 내의 탄화수소는 탄화수소 스트림 내의 탄화수소로부터 생성되는 공급물 내의 생성되는 탄화수소의 적어도 0.7, 적어도 0.8, 적어도 0.9, 또는 적어도 0.95 물분율이 메탄이 되도록 크래킹 및/또는 개질될 수 있다. 한 실시양태에서, 탄화수소 스트림 내의 탄화수소의 크래킹 및/또는 개질은 공급물 내의 탄화수소의 평균 탄소수가 최대 1.3, 최대 1.2, 또는 최대 1.1인 공급물을 생성한다.

상기한 바와 같이, 수소 및 애노드 배출기체 스트림으로부터의 스팀 및 제1 개질기 (14)에 첨가되는 임의의 스팀은 탄화수소가 크래킹되어 공급물을 생성하면서 제1 개질기에서 코크스의 생성을 억제한다. 바람직한 실시양태에서, 애노드 배출기체 스트림, 탄화수소 스트림, 및 스팀이 제1 개질기 (14)에 공급되는 상대적인 비율은 수소 및 애노드 배출기체 스트림 내의 스팀 및 라인 (84)를 통해 제1 개질기에 첨가되는 스팀이 제1 개질기에서 코크스의 생성을 억제하도록 선택된다.

한 실시양태에서, 적어도 500℃, 또는 550℃ 내지 700℃, 또는 600℃ 내지 650℃의 온도에서 제1 개질기 (14) 내에서 개질 촉매와 탄화수소 스트림, 스팀, 및 애노드 배출기체의 접촉은 또한 탄화수소 스트림 및 제1 개질기 (14) 내에서 생성되는 공급물 내의 탄화수소의 적어도 일부의 개질을 유도하여 수소 및 산화탄소, 특히 일산화탄소를 생성한다. 개질의 양은 상당한 양일 수 있고, 여기서 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 크래킹과 개질 모두에 의해 생성되는 공급물은 적어도 0.05, 적어도 0.1, 또는 적어도 0.15 물분율의 일산화탄소를 함유할 수 있다.

제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역의 온도 및 압력 조건은 제1 개질기에서 생성되는 공급물이, 20℃에서 기체상이고 일반적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 가벼운(light) 탄화수소를 포함하도록 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제1 개질기에 의해 생성된 공급물 (이하에서 "스팀 개질 공급물") 내의 탄화수소는 적어도 0.6, 적어도 0.7, 적어도 0.8, 또는 적어도 0.9 물분율의 메탄으로 이루어진다. 또한, 스팀 개질 공급물은 애노드 배출기체 스트림으로부터의, 및 추가의 개질이 제1 개질기에서 수행될 경우에는 개질된 탄화수소로부터의 수소를 포함한다. 또한, 스팀 개질 공급물은 애노드 배출기체 스트림으로부터의, 및 임의로, 개질기 스팀 공급물로부터의 스팀을 포함한다. 실질적인 개질이 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 수행되면, 제2 개질기 (16)에 제공되는, 제1 개질기로부터 생성된 스팀 개질 공급물은 이산화탄소 이외에 일산화탄소를 포함할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 스팀 개질 공급물은 제1 개질기 (14)로부터, 라인 (70)을 통해 제1 개질기에 작동가능하게 접속되는 제2 개질기 (16)으로 제공된다. 제1 개질기 (14)에서 빠져나가는 스팀 개질 공급물의 온도는 500℃ 내지 650℃ 또는 550℃ 내지 600℃일 수 있다. 제1 개질기 (14)에서 빠져나가는 스팀 개질 공급물의 온도는 제2 개질기 (16)에 공급되기 전에 하나 이상의 열 교환기 (90)에서 열을 교환함으로써 제2 개질기 (16)에 공급되기 전에 저하될 수 있다. 임의로, 스팀 개질 공급물은 제2 개질기에 도입되기 전에 냉각되지 않는다. 제1 개질기 (14)가 다른 공급원 (예를 들어, 도 2에 도시된 바와 같이, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 스팀 및/또는 열)에 의해 가열되는 실시양태에서, 제1 개질기에서 빠져나가는 스팀 개질 공급물의 온도는 650℃ 내

지 950℃, 또는 700℃ 내지 900℃, 또는 750℃ 내지 800℃일 수 있다.

스팀 개질 공급물은 시스템 내로 공급되는 물과 열을 교환하고, 스팀 개질 공급물을 냉각하고, 상기한 바와 같이 제1 개질기 (14)에 공급될 수 있는 스팀을 생성함으로써 냉각될 수 있다. 하나 초과와 열 교환기 (90)이 이용되는 경우에, 스팀 개질 공급물 및 물/스팀은 스팀 개질 공급물을 냉각하고 물/스팀을 가열하기 위해 각각의 열 교환기에, 바람직하게는 역류 유동으로 연속적으로 공급될 수 있다. 스팀 개질 공급물은 150℃ 내지 650℃, 또는 150℃ 내지 300℃, 또는 400℃ 내지 650℃, 또는 450℃ 내지 550℃의 온도로 냉각될 수 있다.

냉각된 스팀 개질 공급물은 열 교환기 (90)으로부터 압축기 (94)로 공급될 수 있거나, 또는, 또 다른 실시양태에서 직접 제2 개질기 (16)에 공급될 수 있다. 별법으로, 덜 바람직하지만, 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 빠져나가는 스팀 개질 공급물은 냉각하지 않으면서 압축기 (94) 또는 제2 개질기 (16)에 공급될 수 있다. 압축기 (94)는 고온에서 작동할 수 있는 압축기이고, 바람직하게는 상업적으로 이용가능한 스타로터 (StarRotor) 압축기이다. 스팀 개질 공급물은 적어도 0.5 MPa의 압력 및 400℃ 내지 800℃, 바람직하게는 400℃ 내지 650℃의 온도를 가질 수 있다. 공급물은 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)에서 충분한 압력을 유지하기 위해서 압축기 (94)에 의해 적어도 0.5 MPa, 적어도 1.0 MPa, 적어도 1.5 MPa, 적어도 2 MPa, 적어도 2.5 MPa, 또는 적어도 3 MPa의 압력으로 압축될 수 있다. 한 실시양태에서, 스팀 개질 공급물은 공급물 스트림을 제2 개질기에 제공하기 전에 0.5 MPa 내지 6.0 MPa의 압력으로 압축된다.

수소, 가벼운 탄화수소, 스팀, 및 임의로 일산화탄소를 포함하는 임의로 압축되고 임의로 냉각된 공급물은 제2 개질기 (16)에 공급된다. 스팀 개질 공급물은 적어도 0.5 MPa의 압력 및 400℃ 내지 800℃, 바람직하게는 400℃ 내지 650℃의 온도를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 압축기 (94)에서 빠져나간 후에 제1 개질기 (14)로부터의 스팀 개질 공급물의 온도는 필요한 경우 공급물의 일부를 열 교환기 (90) 및/또는 (72)를 통해 순환시킴으로써 증가시킬 수 있다.

임의로, 추가의 스팀은 공급물의 개질을 위해 필요하다면 스팀 개질 공급물과 혼합을 위해 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내로 첨가될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 추가의 스팀은 공급물이 압축기에서 압축되면서 공급물과 혼합하기 위해 고압 물을 물 유입구 라인 (88)로부터 라인 (110)을 통해 압축기 (94) 내로 주입함으로써 첨가할 수 있다. 한 실시양태 (도시하지 않음)에서, 고압 물은 열 교환기 (90)에서 고압 물 및 공급물을 혼합함으로써 공급물 내로 주입될 수 있다. 또 다른 실시양태 (도시하지 않음)에서, 고압 물은 공급물의 열 교환기 (90) 통과 전 또는 후에 또는 공급물의 압축기 (94)의 통과 전 또는 후에 라인 (110) 내의 공급물 내에 주입될 수 있다. 한 실시양태에서, 고압 물은 라인 (70) 내에, 또는 압축기 (94) 내에 또는 열 교환기 (90)에 주입될 수 있고, 여기서 압축기 또는 열 교환기는 시스템에 포함되지 않는다.

고압 물은 스팀 개질 공급물과 혼합함으로써 스팀을 생성하기 위해 가열되고, 스팀 개질 공급물은 물과 혼합함으로써 냉각된다. 그 안에 주입된 물에 의한 스팀 개질 공급물의 냉각은 열 교환기 (90)에 대한 필요를 없애거나 감소시킬 수 있고, 바람직하게는 스팀 개질 공급물의 냉각을 위해 사용되는 열 교환기의 수를 최대 1로 제한할 수 있다.

별법으로, 덜 바람직하지만, 고압 스팀은 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내로 또는 제2 개질기로 이어지는 라인 (70) 내로 주입되어 스팀 개질 공급물과 혼합될 수 있다. 고압 스팀은 제1 개질기 (14)에서 빠져나가는 공급물과 열을 교환함으로써 열 교환기 (90)에서 물 유입구 라인 (88)을 통해 시스템 내로 주입된 고압 물을 가열하여 생성된 스팀일 수 있다. 고압 스팀은 라인 (112)를 통해 제2 개질기 (16)으로 공급될 수 있다. 계량 밸브 (114)는 스팀의 제2 개질기로의 유동을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 고압 스팀은 제2 개질기에 공급되는 공급물의 압력과 유사한 압력을 가질 수 있다. 별법으로, 고압 스팀은 라인 (70)에 공급되어, 공급물이 압축기 (94)에 공급되기 전에 공급물과 혼합되고, 따라서 스팀 및 공급물의 혼합물이 함께 선택된 압력으로 압축될 수 있다. 고압 스팀의 온도는 200℃ 내지 500℃일 수 있다.

고압 물 또는 고압 스팀이 시스템 내로 공급되는 속도는 수소-함유 기체 스트림을 생성하기 위해 개질기 내의 반응을 최적화하기에 효과적인 스팀의 양을 제1 개질기 공급물 (14) 및/또는 제2 개질기 (16)에 제공하도록 선택하고 제어될 수 있다. 애노드 배출기체 스트림 내의 스팀 외의 다른 스팀이 제1 개질기 (14)에 제공되는 속도는 물이 시스템에 공급되는 속도를 제어하는 계량 밸브 (116) 및 (118)을 조정함으로써, 또는 스팀이 제1 개질기 (14) 및 제2 개질기 (16)에 공급되는 속도를 제어하는 계량 밸브 (86), (120) 및 (114)를 조정함으로써 제어될 수 있다. 스팀은 시스템 내의 추가의 성분, 예를 들어, 터빈에 공급될 수 있다.

고압 물이 제2 개질기 (16) 내로 주입될 경우, 계량 밸브 (114) 및 (120)은 물이 라인 (112)를 통해 제2 개질기

내로 주입되는 속도를 제어하기 위해 조정될 수 있다. 고압 스팀이 제2 개질기 (16) 내로 또는 라인 (70) 내로 주입될 경우, 계량 밸브 (114), (116), 및 (118)은 스팀이 제2 개질기 (16) 내로 또는 라인 (70) 내로 주입되는 속도를 제어하기 위해 조정될 수 있다. 스팀의 유동은 적어도 2:1, 적어도 2.5:1, 적어도 3:1, 또는 적어도 3.5:1의 스팀 대 탄소의 몰비를 제공하도록 조정될 수 있다.

제1 개질기에 의해 생성된 스팀 개질 공급물, 및 임의로 추가의 스팀이 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내로 공급된다. 개질 대역은 그 안에 개질 촉매를 함유할 수 있고, 바람직하게는 개질 촉매를 함유한다. 개질 촉매는 통상적인 스팀 개질 촉매일 수 있고, 당업계에 공지되어 있을 수 있다. 사용될 수 있는 일반적인 스팀 개질 촉매는 VIII족 전이 금속, 특히 니켈을 포함하고, 이로 제한되지 않는다. 종종, 내화성 기관 (또는 지지체) 상에 개질 촉매를 지지하는 것이 바람직하다. 사용될 경우, 지지체는 바람직하게는 불활성 화합물이다. 지지체로서 사용하기 적합한 불활성 화합물은 주기율표의 III족 및 IV족의 원소, 예를 들어 Al, Si, Ti, Mg, Ce, 및 Zr의 산화물 또는 탄화물을 함유한다.

스팀 개질 공급물 및 임의로 추가의 스팀은 혼합되고, 수소 및 산화탄소를 함유하는 개질된 생성물 기체를 생성하기 위해 효과적인 온도에서 개질 대역 (108)에서 개질 촉매와 접촉된다. 개질된 생성물 기체는 공급물 내의 탄화수소를 스팀 개질함으로써 생성될 수 있다. 또한, 개질된 생성물 기체는 공급물 내의 스팀 및 일산화탄소를 물-기체 전환 반응시킴으로써 생성되고/되거나 공급물의 스팀 개질에 의해 생성될 수 있다. 한 실시양태에서, 제2 개질기 (16)은 실질적인 양의 개질이 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 수행되고 스팀 개질 공급물이 실질적인 양의 일산화탄소를 함유할 경우에 물-기체 전환 반응기로서 보다 잘 작용할 수 있다. 개질된 생성물 기체는 수소 및 적어도 하나의 산화탄소를 포함한다. 한 실시양태에서, 개질된 생성물 기체는 기체상 탄화수소, 수소 및 적어도 하나의 산화탄소를 포함한다. 개질된 생성물 기체에 존재할 수 있는 산화탄소는 일산화탄소 및 이산화탄소를 포함한다.

한 실시양태에서, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 유출물로부터의 열은 개질 대역 (108)에 제공되는 및/또는 개질 대역 (108) 내의 스팀 개질 공급물과 열 교환될 수 있다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로부터의 유출물의 온도는 750°C 내지 1050°C, 또는 800°C 내지 1000°C, 또는 850°C 내지 900°C일 수 있다. 유출물로부터의 열이 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)을 약 500°C 내지 약 850°C, 또는 약 550°C 내지 700°C의 온도로 가열할 수 있다. 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내의 온도는 수소 및 적어도 하나의 산화탄소를 포함하는 개질된 생성물 기체를 생성하기 위해 제1 개질기 (14)로부터의 실질적으로 모든 또는 모든 공급물을 개질하기에 충분할 수 있다.

개질된 생성물 기체는 제2 개질기 (16)에 작동가능하게 연결된 고온 수소-분리 장치 (18)에 도입될 수 있다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 고온 수소-분리 장치 (18)은 제2 개질기 (16)의 일부이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 고온 수소-분리 장치 (18)은 제2 개질기 (16)으로부터 분리되고, 라인 (122)를 통해 제2 개질기에 작동가능하게 연결된다.

고온 수소-분리 장치 (18)은 하나 이상의 고온 관상 수소-분리 막 (68)을 포함할 수 있다. 막 (68)은 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)에 존재할 수 있고, 공급물 및 개질된 생성물 기체가 막 (68)에 접촉할 수 있도록 위치한다. 수소는 막 (68)의 막벽 (도시하지 않음)을 통해 막 (68) 내에 존재하는 수소 도관 (conduit) (124)로 통과할 수 있다. 각각의 막의 막벽은 수소 도관 (124)를 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내의 개질된 생성물 기체, 공급물, 및 스팀의 비-수소 화합물과 기체상 연결로부터 분리한다. 막벽은 개질 대역 (108) 내의 수소가 막 (68)의 막벽을 통해 수소 도관 (124)로 통과할 수 있지만 개질 대역 내의 다른 기체는 막벽에 의해 수소 도관으로의 통과가 억제되도록 수소, 원소 및/또는 분자에 대해 선택적으로 투과가능하다. 고온 수소-분리 장치 (18)을 가로지르는 수소 유동은 제2 개질기 (16) 내의 압력을 조정함으로써 증가되거나 감소될 수 있다. 제2 개질기 (16) 내의 압력은 애노드 배출기체 스트림이 제1 개질기 (14)로 공급되는 속도에 의해 제어될 수 있다.

도 3을 참고로 하여, 제2 개질기 (16)로부터의 공급물은 라인 (122)를 통해 고온 수소-분리 장치 (18)로 공급된다. 고온 수소-분리 장치 (18)은 분자 또는 원소 형태의 수소에 선택적으로 투과가능한 부재를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치는 수소에 선택적으로 투과가능한 막을 포함한다. 한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치는 수소에 선택적으로 투과가능한 팔라듐 또는 팔라듐 합금으로 코팅된 관상 막을 포함한다.

라인 (122)를 통해 고온 수소-분리 장치 (18)로 들어오는 기체 스트림은 수소, 산화탄소, 및 탄화수소를 포함할 수 있다. 기체 스트림은 관상 수소-분리 막(들) (68)에 접촉할 수 있고, 수소는 막벽을 통해 막 (68) 내에 위

치하는 수소 도관 (124)로 통과할 수 있다. 막벽은 수소 도관 (124)를 비-수소 화합물과의 기체상 연결로부터 분리하고, 들어오는 기체 내의 수소가 막벽을 통해 수소 도관 (124)로 통과할 수 있지만 다른 기체는 막벽에 의해 수소 도관으로의 통과가 억제되도록 수소, 원소 및/또는 분자에 대해 선택적으로 투과가능하다.

도 1 및 2의 고온 관상 수소-분리 막(들) (68)은 수소에 선택적으로 투과가능한 금속 또는 합금의 박층으로 코팅된 지지체를 포함할 수 있다. 지지체는 수소에 다공성인 세라믹 또는 금속 물질로 생성될 수 있다. 다공성 스테인레스 스틸 또는 다공성 알루미늄이 막 (68)의 지지체에 대해 바람직한 물질이다. 지지체 상에 코팅된 수소 선택성 금속 또는 합금은 Pd, Pt, Ni, Ag, Ta, V, Y, Nb, Ce, In, Ho, La, Au, 및 Ru를 포함하고 이로 제한되지 않는 VIII족 금속으로부터, 특히 합금의 형태로 선택될 수 있다. 팔라듐 및 백금 합금이 바람직하다. 본 발명의 방법에 사용되는 특히 바람직한 막 (68)은 다공성 스테인레스 스틸 지지체를 코팅하는 높은 표면적을 갖는 팔라듐 합금의 매우 얇은 필름을 갖는다. 상기 종류의 막은 미국 특허 6,152,987에 개시된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 또한, 높은 표면적을 갖는 백금 또는 백금 합금의 얇은 필름도 수소 선택성 물질로서 적합할 것이다.

제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내의 압력은 수소가 막벽을 통해 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)로부터 수소 도관 (124) 내로 강제로 도입되도록 관상 막 (68)의 수소 도관 (124) 내의 압력보다 높은 수준으로 유지된다. 한 실시양태에서, 수소 도관 (124)는 대기압 또는 대기압 부근의 압력에서 유지되고, 개질 대역 (108)은 적어도 0.5 MPa, 적어도 1.0 MPa, 적어도 2 MPa, 또는 적어도 3 MPa의 압력에서 유지된다. 상기한 바와 같이, 개질 대역 (108)은 제1 개질기 (14)로부터의 공급물을 압축기 (94)로 압축하고 공급물의 혼합물을 고압으로 개질 대역 (108) 내로 주입함으로써 상기 상승된 압력에서 유지될 수 있다. 별법으로, 개질 대역 (108)은 상기한 바와 같이 고압 스팀을 공급물과 혼합하고 고압 혼합물을 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108) 내로 주입함으로써 상기 고압에서 유지될 수 있다. 별법으로, 개질 대역 (108)은 제1 개질기 (14) 또는 제1 개질기의 개질 대역에서 고압 스팀을 탄화수소 스트림과 혼합하고 제1 개질기에서 생성된 고압 공급물을 제2 개질기 (16) 내로 직접 또는 하나 이상의 열 교환기 (90)을 통해 주입함으로써 상기 고압에서 유지될 수 있다. 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)은 적어도 0.5 MPa, 적어도 1.0 MPa, 적어도 2.0 MPa, 또는 적어도 3.0 MPa의 압력에서 유지될 수 있다.

스팀 개질 공급물, 및 임의로 추가의 스팀이 제2 개질기 (16)의 개질 대역 (108)에서 개질 촉매와 혼합 및 접촉되는 온도는 적어도 400℃이고, 바람직하게는 400℃ 내지 650℃, 가장 바람직하게는 450℃ 내지 550℃의 범위일 수 있다. 일반적인 스팀 개질기는 충분히 높은 평형 전환을 달성하기 위해 750℃ 또는 그 초과 온도에서 작동된다. 본 발명의 방법에서, 개질 반응은 개질 대역 (108)로부터 막 (68)의 수소 도관 (124) 내로의 수소의 연속적인 제거, 따라서 제2 개질기 (16)으로부터 제거에 의해 400℃ 내지 650℃의 개질기 작동 온도 범위에서의 수소의 생성 방향으로 유도된다. 상기 방식에서, 본 발명의 방법은 평형 제한 없이 반응물질의 수소로의 거의 완전한 전환을 달성할 수 있다. 400℃ 내지 650℃의 작동 온도 역시 전환 반응에 유리하고, 일산화탄소 및 스팀을 보다 많은 수소로 전환하고, 이어서 수소는 막(들)의 막벽을 통해 개질 대역 (108)로부터 수소 도관 (124)로 제거된다. 개질 및 물-기체 전환 반응에 의한 탄화수소 및 일산화탄소의 수소 및 이산화탄소로의 거의 완전한 전환은 제2 개질기 (16)에서 달성될 수 있고, 이것은 제2 개질기로부터 수소의 연속적인 제거 때문에 평형에 도달하지 않기 때문이다.

한 실시양태에서, 제1 개질기 (14) 및/또는 제1 개질기의 개질 대역으로부터 제2 개질기 (16)로 제공되는 공급물은 제2 개질기에서 반응을 유도하기 위한 열을 공급한다. 제1 개질기 (14) 및/또는 제1 개질기의 개질 대역으로부터 제2 개질기 (16)으로 생성되는 스팀 개질 공급물은 제2 개질기에서 반응을 유도하기 위한 충분한 열 에너지를 함유할 수 있고, 400℃ 내지 950℃의 온도를 가질 수 있다. 제1 개질기 (14) 및/또는 제1 개질기의 개질 대역으로부터 생성된 스팀 개질 공급물의 열 에너지는 제2 개질기 (16)에서 반응을 유도하기 위해 필요한 열 에너지를 초과할 수 있고, 상기한 바와 같이, 공급물은 열 교환기 (90)에서 및/또는 공급물을 제2 개질기 (16)에 공급하기 전에 물을 공급물에 주입함으로써 400℃ 내지 600℃ 미만의 온도로 냉각될 수 있다. 공급물의 온도가 제2 개질기 (16)에 필요한 온도이거나 또는 공급물이 이 온도와 가까운 온도를 갖는 것은 1) 제2 개질기 (16) 내의 온도를 물-기체 전환 반응에서 수소의 생성에 유리하게 조정할 수 있고; 2) 막(들) (68) 수명을 연장할 수 있고; 3) 압축기 (94)의 성능이 개선되도록 하기 위해 바람직할 수 있다. 제1 개질기 (14)로부터 제2 개질기 (16)으로의 열 에너지의 전달은 극히 효율적이고, 그 이유는 제1 개질기로부터의 열 에너지가 공급물에 함유되고, 이는 제2 개질기 내에서의 반응에 긴밀하게 참여하기 때문이다.

수소-함유 기체 스트림은 개질된 생성물 기체로부터 수소-함유 기체 스트림을 분리하기 위해서 수소를 수소-분리 막(들) (68)의 막벽을 통해 수소 도관 (124) 내로 선택적으로 통과시킴으로써 고온 수소-분리 장치 (18)에서

개질된 생성물 기체로부터 생성된다. 수소-함유 기체 스트림은 매우 높은 농도의 수소를 함유할 수 있고, 적어도 0.9, 적어도 0.95, 또는 적어도 0.98 물분율의 수소를 함유할 수 있다.

수소-함유 기체 스트림은 수소-분리 막(들) (68)을 통한 수소의 높은 유동 때문에 비교적 높은 속도로 개질된 생성물 기체로부터 분리될 수 있다. 한 실시양태에서, 수소가 수소-분리 막(들) (68)을 통해 개질된 생성물 기체로부터 분리되는 온도는 적어도 300℃, 또는 약 350℃ 내지 약 600℃, 또는 400℃ 내지 500℃이다. 수소는 수소가 제2 개질기 (16)에 높은 분압으로 존재하기 때문에 수소-분리 막(들) (68)을 통해 높은 유동 속도로 통과한다. 제2 개질기 (16) 내의 수소의 높은 분압은 1) 제1 개질기 (14)에 공급되어 제2 개질기로 통과되는 애노드 배출기체 스트림 내의 유의한 양의 수소; 2) 제1 개질기에서 생성되어 제2 개질기로 공급되는 수소; 및 3) 개질 및 전환 반응에 의한 제2 개질기에서 생성되는 수소에 의한 것이다. 수소가 개질된 생성물로부터 분리되는 높은 속도 때문에, 수소를 수소 도관 (124)로부터 및 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 제거하는 것을 돕기 위한 스위프 (sweep) 기체가 필요하지 않다.

도 1-2에 도시된 바와 같이, 수소-함유 기체 스트림은 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가고, 라인 (126) 및 (34)를 통해 애노드 유입구 (30) 내로 수소 도관 (124)를 통해 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 도입된다. 별법으로, 수소-함유 기체는 라인 (126)을 통해 애노드 유입구 (30)으로 직접 공급된다. 수소 기체 스트림은 연료 전지 (12) 내의 애노드 경로 길이를 따라 하나 이상의 애노드 전극에서 산화제와의 전기화학 반응을 위해 수소를 애노드 (24)에 제공한다. 제2 개질기 (16)에 도입되는 분자 수소의 분압은 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체 스트림 내의 분자 수소의 분압보다 더 높다. 제2 개질기 (16) 내의 수소의 분압과 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체 스트림 내의 분자 수소의 분압의 차이는 보다 많은 수소를 만들기 위해 개질 반응 및/또는 물-기체 전환 반응을 유도한다. 일부 실시양태에서, 수소를 막벽 부재의 내부 부분으로부터 수소 도관 내로 스위프하여, 수소-분리 막에 의해 개질 대역으로부터 수소가 분리될 수 있는 속도를 증가시키기 위해 스위프 기체, 예를 들어 스팀이 수소 도관 내로 주입될 수 있다.

수소-함유 기체 스트림을 애노드 (24)로 공급하기 전에, 수소-함유 기체 스트림, 또는 그의 일부는 라인 (128)을 통해 탄화수소 스트림을 가열하고 수소 기체 스트림을 냉각시키기 위해 열 교환기 (72)로 공급될 수 있다. 수소-함유 기체 스트림의 온도는 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나갈 때 400℃ 내지 650℃, 일반적으로 450℃ 내지 550℃일 수 있다. 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체의 압력은 약 0.1 MPa, 또는 0.01 MPa 내지 0.5 MPa, 또는 0.02 MPa 내지 0.4 MPa 또는 0.3 내지 0.1 MPa일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체 스트림은 약 450℃의 온도 및 약 0.1 MPa의 압력을 갖는다. 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체 스트림의 압력 및 온도는 수소-함유 기체 스트림을 직접 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 유입구 (30)로 공급하기 적합할 수 있다.

탄화수소 스트림은 열 교환기 (72)에서 수소 기체 스트림과 열을 교환함으로써, 및 임의로 아래에서 설명되는 바와 같이 이산화탄소 기체 스트림과 열을 교환함으로써 임의로 가열될 수 있다. 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급된 수소 기체 스트림은 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 공급된 산화제-함유 기체 스트림의 온도를 선택하고 제어하는 것과 함께, 용융 탄산염 연료 전지의 작동 온도를 600℃ 내지 700℃의 범위 내에서 제어하기 위해 최대 400℃, 최대 300℃, 또는 최대 200℃, 또는 최대 150℃의 온도, 또는 20℃ 내지 400℃, 또는 25℃ 내지 250℃의 온도로 냉각될 수 있다. 수소-함유 기체 스트림, 또는 그의 일부는 일반적으로 열 교환기 (72)에서 탄화수소 스트림과 열을 교환함으로써 200℃ 내지 400℃의 온도로 냉각될 수 있다. 임의로, 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부는 각각의 하나 이상의 추가의 열 교환기에서 열을 탄화수소 스트림과 또는 물 스트림과 추가로 교환하기 위해 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부를 열 교환기 (72)로부터 하나 이상의 추가의 열 교환기 (도시하지 않음)로 통과시킴으로써 추가로 냉각될 수 있다. 추가의 열 교환기가 시스템에 사용될 경우, 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부는 20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 25℃ 내지 100℃의 온도로 냉각될 수 있다. 한 실시양태에서, 수소 기체 스트림의 일부는 열 교환기 (72) 및 임의로 하나 이상의 추가의 열 교환기에서 냉각될 수 있고, 수소 기체 스트림의 일부는 열 교환기에서 냉각되지 않으면서 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급될 수 있고, 여기서 수소 기체 스트림의 합한 부분이 최대 400℃, 또는 최대 300℃, 또는 최대 200℃, 또는 최대 150℃의 온도, 또는 20℃ 내지 400℃, 또는 25℃ 내지 100℃의 온도에서 연료 전지의 애노드에 공급될 수 있다.

수소 기체 스트림, 또는 그의 일부의 열 교환기 (72), (22) 및 임의로 하나 이상의 추가의 열 교환기로의 유속은 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급된 수소 기체 스트림의 온도의 온도를 제어하기 위해 선택 및 제어될 수 있다. 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부의 열 교환기 (22), 및 임의의 추가의 열 교환기(들)로의 유속은 계량 밸브 (36), (130) 및 (132)를 조정함으로써 선택 및 제어될 수 있다. 계량 밸브 (36) 및 (13

0)은 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부를 냉각하지 않으면서 수소 기체 스트림, 또는 그의 일부의 라인 (126)을 통한 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)로의 유동을 제어하기 위해 조정될 수 있다. 계량 밸브 (130)은 또한 수소 기체 스트림 또는 그의 일부의 열 교환기 (22)로의 유동을 제어할 수 있다. 계량 밸브 (132)는 라인 (128)을 통한 수소 기체 스트림 또는 그의 일부의 열 교환기 (72) 및 임의의 추가의 열 교환기로의 유동을 제어하기 위해 조정될 수 있다. 계량 밸브 (130) 및 (132)는 수소 기체 스트림을 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)로 공급하기 전에 수소 기체 스트림을 목적하는 수준으로 냉각하기 위해 공동 작용 방식으로 조정될 수 있다. 한 실시양태에서, 계량 밸브 (130) 및 (132)는 연료 전지 (12)에서 빠져나가는 애노드 배출기체 스트림 및/또는 캐소드 배출기체 스트림의 온도의 피드백 (feedback) 측정에 반응하여 자동으로 공동 작용 방식으로 조정될 수 있다. 수소 기체 스트림은 연료 전지 (12) 내의 애노드 경로 길이를 따라 하나 이상의 애노드 전극에서 산화제와의 전기화학 반응을 위해 수소를 애노드 (24)에 제공한다. 수소 기체 스트림이 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급되는 속도는 공급물이 제2 개질기 (16)에 공급되는 속도를 선택함으로써 선택될 수 있고, 상기 속도는 다시 탄화수소 스트림이 제1 개질기 (14)에 공급되는 속도에 의해 선택될 수 있고, 이것은 탄화수소 스트림 유입구 밸브 (106)을 조정함으로써 제어될 수 있다.

열 교환기 (72), 및 임의로 추가의 열 교환기(들)에 공급되는 수소-함유 기체 스트림의 임의의 부분은 열 교환기로부터, 또는 열 교환기 주위에서 방출된 수소 기체 스트림의 임의의 부분을 사용하여 수소-함유 기체 스트림을 냉각하기 위해 사용되는 마지막 추가의 열 교환기를 통해 용융 탄산염 연료 전지의 애노드에 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, 수소-함유 기체 스트림 또는 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-함유 기체 스트림의 합한 부분은 수소 기체 스트림의 압력을 증가시키기 위해 압축기 (도시하지 않음)에서 압축될 수 있고, 이어서 수소 기체 스트림이 애노드에 공급될 수 있다. 한 실시양태에서, 수소 기체 스트림은 0.15 MPa 내지 0.5 MPa, 또는 0.2 MPa 내지 0.3 MPa, 또는 0.7 MPa 이하 또는 1 MPa 이하의 압력으로 압축될 수 있다. 압축기를 가동하기 위해 필요한 모든 또는 일부의 에너지는 아래에서 설명되는 바와 같이 생성된 고압 이산화탄소 스트림의 팽창, 및/또는 하나 이상의 터빈을 통한 고압 스팀에 의해 제공될 수 있다.

별법으로, 수소 기체 스트림이 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급되는 속도는 계량 밸브 (36) 및 (134)를 공동으로 작용하는 방식으로 제어함으로써 선택될 수 있다. 계량 밸브 (36)은 애노드 (24) 내로의 수소 기체 스트림의 유동을 증가시키거나 감소시키기 위해 조정될 수 있다. 계량 밸브 (134)는 수소 공급원 (64)로의 수소 기체 스트림의 유동을 증가시키거나 감소시키기 위해 조정될 수 있다. 계량 밸브 (36) 및 (134)는 선택된 속도를 제공하기 위해 필요한 수소 기체 스트림의 양을 초과하는 수소 기체 스트림의 부분이 라인 (136)을 통해 수소 공급원 (64)로 공급될 수 있도록 하면서 선택된 속도의 수소 기체 스트림이 라인 (34)를 통해 용융 탄산염 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급될 수 있도록 공동으로 작용하는 방식으로 제어될 수 있다.

수소-결핍 개질된 생성물 기체 스트림은 라인 (48)을 통해 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 제거될 수 있고, 여기서 수소-결핍 개질된 생성물 기체 스트림은 미반응 공급물 및 개질된 생성물 기체 내의 기체상 비-수소 개질된 생성물을 포함할 수 있다. 비-수소 개질된 생성물 및 미반응 공급물은 이산화탄소, 물 (스팀으로서), 및 소량의 일산화탄소 및 미반응 탄화수소를 포함할 수 있다. 또한, 소량의 수소가 수소-결핍 개질된 생성물 기체 스트림 내에 또한 함유될 수 있다.

한 실시양태에서, 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 수소-결핍 개질된 생성물 기체 스트림은 건조 기준으로 적어도 0.8, 적어도 0.9, 적어도 0.95, 또는 적어도 0.98 물분율의 이산화탄소를 함유하는 이산화탄소 기체 스트림일 수 있다. 이산화탄소 기체 스트림은 적어도 0.5 MPa, 적어도 1 MPa, 적어도 2 MPa, 또는 적어도 2.5 MPa의 압력을 갖는 고압 기체 스트림이다. 이하에서, 수소-결핍 개질된 생성물 기체 스트림은 고압 이산화탄소 기체 스트림으로서 칭할 수 있다. 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가는 고압 이산화탄소 기체 스트림의 온도는 적어도 400℃ 또는 일반적으로 425℃ 내지 600℃, 또는 450℃ 내지 550℃이다.

고압 이산화탄소 기체 스트림은 고온 수소-분리 장치 (18)에서 빠져나가고, 라인 (48) 및 (44)를 통해 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 공급될 수 있다. 도시된 바와 같이, 고압 이산화탄소 기체 스트림은 열 교환기 (22)를 통해 통과하고, 산화제 기체 스트림을 가열하기 위해 이용될 수 있다. 한 실시양태에서, 이산화탄소 스트림의 일부는 라인 (44)를 통해 캐소드 (26)으로 들어오는 산화제 기체 스트림과 직접 혼합된다.

바람직한 실시양태에서, 고압 이산화탄소 기체 스트림은 라인 (48)을 통해 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로 공급된다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서, 이산화탄소 스트림 내의 잔여 탄화수소 (예를 들어, 메탄, 에탄, 프로판)는 라인 (56)을 통해 산화제 공급원 (42)로부터 공급된 산소 또는 공기의 존재 하에 연소되어, 라

인 (138)을 통해 열 교환기 (22)를 통과하고 라인 (44)를 통해 캐소드 (26)에 공급되는 고온 유출물 연소 스트림을 생성한다. 한 실시양태에서, 연소 스트림은 라인 (138) 및 (44)를 통해 캐소드 (26)으로 직접 공급된다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에 공급되는 산화제-함유 스트림 내의 분자 산소의 양은 이산화탄소 스트림 내의 탄화수소의 완전한 연소를 위해 요구되는 화학양론적 양의 적어도 0.9배, 그러나 1.1배 이하이다.

고온 연소 스트림은 실질적인 양의 이산화탄소를 포함할 수 있지만, 질소 기체 및 물도 포함할 수 있다. 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 빠져나가는 고온 연소 스트림의 온도는 적어도 750℃ 내지 1050℃, 800℃ 내지 1000℃, 또는 850℃ 내지 900℃일 수 있다. 고온 연소 기체로부터의 열은 열 교환기 (22) 내의 수소-함유 기체 스트림 및/또는 열 교환기 내의 산화제-함유 기체 스트림과 교환될 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 빠져나가는 연소 스트림으로부터의 열의 적어도 일부는 라인 (96)을 통해 열 교환기 (98)에서 제1 개질기 (14)와 교환될 수 있다.

한 실시양태에서, 고온 연소 기체는 직접 캐소드 배출기체 유입구 (38)에 공급될 수 있다. 산화제-함유 기체의 온도는 연료 전지 범위에서 빠져나가는 캐소드 배출기체 스트림의 온도가 550℃ 내지 700℃가 되도록 조정될 수 있다. 산화제-함유 기체 온도는 열 교환기 (22)에서 냉각 및/또는 가열을 통해 150℃ 내지 450℃의 온도로 조정될 수 있다. 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 열 교환기 (22) 및/또는 촉매적 부분 산화 개질기 (20)으로의 산화제-함유 기체 스트림의 유동은 계량 밸브 (46), (58), 및 (140)을 조정함으로써 제어될 수 있다.

고온 연소 기체 스트림은 촉매적 부분 산화 개질기 (20)에서 빠져나가면서 유의한 양의 물을 스팀으로서 함유할 수 있다. 한 실시양태에서, 스팀은 열 교환기 (22) 및/또는 열 교환기 (72) 및 필요한 경우 하나 이상의 추가의 열 교환기 (도시하지 않음)에서 고온 연소 기체 스트림을 냉각하고 스트림으로부터 물을 응축함으로써 고온 연소 기체 스트림으로부터 제거될 수 있다.

고온 수소-분리 장치 (18)로부터의 고압 이산화탄소 기체 스트림은 탄화수소 스트림을 탄화수소 스트림 라인 (62)를 통해 열 교환기 (72) 내로 공급하면서, 이산화탄소 함유 기체 스트림을 라인 (142)를 통해 열 교환기 (72)로 통과시킴으로써 탄화수소 스트림을 가열하기 위해 사용될 수 있다. 고온 수소-분리 장치 (18)로부터 열 교환기 (72)로의 고압 이산화탄소 스트림의 유동은 계량 밸브 (144)를 조정함으로써 제어될 수 있다. 계량 밸브 (144)는 탄화수소 스트림을 선택된 온도로 가열하기 위해 이산화탄소 스트림의 열 교환기 (72)로의 유동을 제어하기 위해 조정될 수 있다. 탄화수소 스트림은 탄화수소 스트림이 제1 개질기 (14)에 공급될 때 탄화수소 스트림의 온도가 적어도 150℃, 또는 200℃ 내지 500℃가 되도록 가열될 수 있다.

계량 밸브 (46), (58) 및 (140)은 피드백 메카니즘에 의해 자동으로 조정될 수 있고, 여기서 피드백 메카니즘은 연료 전지 (12)에서 빠져나가는 캐소드 배출기체 스트림의 온도 및/또는 제1 개질기 (14)에 도입되는 탄화수소 스트림의 온도를 측정하고, 제2 개질기 (16) 및/또는 고온 수소-분리 장치 (18) 내의 내부 압력을 측정하는 수준에서 유지하면서 캐소드 배출기체 스트림 및/또는 제1 개질기 (14)에 도입되는 탄화수소 스트림의 온도를 설정된 한계 내에서 유지하도록 계량 밸브 (46), (58), 및 (140)을 조정할 수 있다.

수소 기체 스트림 및 산화제 (탄산염) (캐소드에서 산소 및 이산화탄소의 반응에 의해 생성됨)는 바람직하게는 적어도 0.1 W/cm², 보다 바람직하게는 적어도 0.15 W/cm², 또는 적어도 0.2 W/cm², 또는 적어도 0.3 W/cm²의 전력 밀도의 전기를 생성하도록 상기한 바와 같이 연료 전지 (12)의 하나 이상의 애노드 전극에서 혼합된다. 전기는 수소 기체 스트림이 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급되는 속도 및 산화제-함유 기체 스트림이 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)에 공급되는 속도를 선택하고 제어함으로써 상기 전력 밀도로 발생할 수 있다. 산화제-함유 기체 스트림의 연료 전지 (12)의 캐소드 (26)으로의 유속은 산화제 기체 유입구 밸브 (46)을 조정함으로써 선택 및 제어될 수 있다.

상기한 바와 같이, 연료 전지 (12)의 애노드 (24) 내로의 수소 기체 스트림의 유속은 공급물이 제2 개질기 (16)으로 공급되는 속도를 선택하고 제어함으로써 선택되고 제어될 수 있고, 상기 속도는 다시 탄화수소 스트림이 제1 개질기 (14)에 공급되는 속도에 의해 선택되고 제어될 수 있으며, 이는 탄화수소 스트림 유입구 밸브 (106)을 조정함으로써 선택되고 제어될 수 있다. 별법으로, 상기한 바와 같이, 수소 기체 스트림이 연료 전지 (12)의 애노드 (24)에 공급되는 속도는 계량 밸브 (36), (130), (132), 및 (134)를 공동으로 작용하는 방식으로 제어함으로써 선택되고 제어될 수 있다. 한 실시양태에서, 계량 밸브 (36), (130), (132) 및 (134)는 수소 기체 스트림의 애노드 (24)로의 선택된 유속을 유지하기 위해 피드백 메카니즘에 의해 자동으로 조정될 수 있고, 여기서 피드백 메카니즘은 애노드 배출기체 스트림 내의 수소 함량, 또는 애노드 배출기체 스트림 내의 물 함량, 또는 애노드 배출기체 스트림 내의 수소에 비해 연료 전지 내에 생성된 물의 비의 측정치를 기초로 하여

작동할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 수소 기체 스트림 및 산화제를 하나 이상의 애노드 전극에서 혼합하면 연료 전지 (12)에 공급된 수소 기체 스트림 내에 존재하는 수소의 일부의 산화제를 사용한 산화에 의해 물 (스팀으로서)이 생성된다. 산화제를 사용한 수소의 산화에 의해 생성된 물은 애노드 배출기체 스트림의 일부로서 애노드 (24)에서 빠져나가는 수소 기체 스트림의 미반응 부분에 의해 연료 전지 (12)의 애노드 (24)를 통해 빠져나간다.

본 발명의 방법의 실시양태에서, 수소 기체 스트림이 애노드 (24)에 공급되는 유속은 시간 단위당 애노드 배출기체 내의 수소의 양에 대한 시간 단위당 연료 전지 (12) 내에 생성된 물의 양의 비가 최대 1.0, 최대 0.75, 최대 0.67, 최대 0.43, 최대 0.25, 또는 최대 0.11이 되도록 선택하고 제어될 수 있다. 한 실시양태에서, 연료 전지 (12) 내에 생성된 물의 양 및 애노드 배출기체 내의 수소의 양은 시간 단위당 물의 단위로 시간 단위당 애노드 배출기체 내의 수소의 양에 대한 시간 단위당 연료 전지 내에 생성된 물의 양의 비가 최대 1.0, 최대 0.75, 최대 0.67, 최대 0.43, 최대 0.25, 또는 최대 0.11이 되도록 물 단위로 측정할 수 있다. 한 실시양태에서, 수소 기체 스트림이 애노드 (24)에 공급되는 유속은 연료 전지 (12) 내의 통과당 수소 이용률이 50% 미만, 또는 최대 45%, 최대 40%, 최대 30%, 최대 20%, 또는 최대 10%가 되도록 선택하고 제어될 수 있다.

본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서, 수소 기체 스트림이 애노드 (24)에 공급되는 유속은 애노드 배출기체 스트림이 적어도 0.6, 적어도 0.7, 적어도 0.8, 또는 적어도 0.9 몰분율의 수소를 함유하도록 선택하고 제어될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 수소 기체 스트림이 애노드 (24)에 공급되는 유속은 애노드 배출기체 스트림이 애노드 (24)에 공급된 수소 기체 스트림 내의 수소의 50% 초과, 또는 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 또는 적어도 90%를 함유하도록 선택하고 제어할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

비제한적인 실시예를 아래에 제시한다.

전지 전위에 대한 계산과 조합한 유니심 (UniSim)? 시뮬레이션 (simulation) 프로그램 (하니웰 (Honeywell))을 이용하여 상세한 방법 시뮬레이션을 구축하였다. 유니심 프로그램은 물질 균형 및 에너지 균형 데이터를 얻기 위해 사용하였다. 상세한 방법 시뮬레이션은 상이한 값의 수소 이용률, 및 다른 관련 시스템 파라미터를 반복적으로 해결하였다. 상세한 방법 시뮬레이션 출력은 MCFC로 들어오고 빠져나가는 모든 방법 스트림에 대한 상세한 조성 데이터를 포함하였다.

고온 연료 전지에 대해, 활성화 손실은 적고, 전지 전위는 저항 및 전극 손실만을 고려함으로써 실제 범위의 전류 밀도에 걸쳐 얻어질 수 있다. 따라서, 용융 탄산염 연료 전지의 전지 전위 (V)는 식 (1)에 제시된 바와 같이 개회로 (open circuit) 전압 (E) 및 손실 (iR) 사이의 차이이다.

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

여기서, V 및 E는 볼트 또는 밀리볼트 단위를 갖고, i 는 전류 밀도 (mA/cm^2)이고, R (Ωcm^2)은 식 (2)에 제시된 바와 같이 전해질, 캐소드 및 애노드를 함께 조합한 옴 (R_{ohm}), 캐소드 (n_c) 및 애노드 (n_a) 저항의 조합이다.

$$R = R_{\text{ohm}} + n_c + n_a \quad (2)$$

E는 네른스트 식으로부터 얻어진다:

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

여기서, E는 표준 전지 전위이고, R은 $8.314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 의 보편 기체 상수이고, T는 절대 온도이고, F는 $9.64853399 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 의 패러데이 (Faraday) 상수이다. 제시된 바와 같이, 용융 탄산염 연료 전지의 전지 전압은 이산화탄소, 수소, 및 산소의 농도를 변화시킴으로써 변화될 수 있다.

실시예 1. 상기한 상세한 방법 시뮬레이션을 사용하여, 본원에 설명되는 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전지 전압 대 전류 밀도 및 전력 밀도 생성을 시뮬레이션하였고, 여기서 제1 개질기는 다른 가열 없이 애노드 배출기체에 의해 가열되었다 (예를 들어, 도 1에 도시된 시스템). 제2 개질기를 위한 열은 촉매적 부분 산화 개질기로부터의 고온 유출물과의 교환에 의해 가열되었다. 촉매적 부분 산화 개질기로부터 유출물의 출구 온도

는 촉매적 산화 개질기 공기 공급물을 예열하기 위해 캐소드 배출기체를 이용하여 증가시켰다.

[0053] **실시예 2.** 상기 설명된 시뮬레이션을 이용하여, 본원에서 설명되는 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전지 전압 대 전류 밀도 및 전력 밀도 생성을 시뮬레이션하였고, 여기서 제1 개질기는 애노드 배출기체, 및 촉매적 부분 산화 개질기로부터의 열에 의해 가열된다 (예를 들어, 도 2에 도시된 시스템).

[0054] 실시예 1 및 2에 대해, 용융 탄산염 연료 전지를 1 bara (약 0.1 MPa 또는 약 1 atm)의 압력 및 650℃의 온도에서 작동시켰다. 용융 탄산염 연료 전지의 캐소드로의 공급물의 유동은 애노드로의 공급물의 유동에 역류였다. 공기를 산소의 공급원으로서 사용하였다. 공기에 대한 값을 이용하여, 다양한 수소 이용률에서 2의 이산화탄소 대 분자 산소의 물비를 생성하였다. 실시예 1 및 2 시뮬레이션에 대한 용융 탄산염 연료 전지에 대한 % 수소 이용률, 제1 및 제2 개질기의 작동 조건, 스팀 대 탄소 비, 및 벤젠의 수소로의 % 전환을 표 1에 나열한다. 식 2에서 R은 문헌 [J. Power Sources 2002, 112, pp. 509-518]로부터 얻었고 0.75 Ωcm^2 인 것으로 추정되었다.

[0055] 실시예 1 및 2 시뮬레이션에 대한 데이터를 문헌 [Larmin et al., in "Fuel Cell Systems Explained," 2003, Wiley & Sons, page 199]에 기재된 당업계의 용융 탄산염 연료 전지의 전지 전압, 전류 밀도, 및 전력 밀도에 대한 문헌 값에 비교하였다.

표 1

H ₂ 이용률, %	온도, 제1 개질기, °C	온도, 제2 개질기, °C	압력, 제2 개질기, bara	스팀/탄소 비, 제1 개질기	스팀/탄소 비, 제2 개질기	벤젠의 수소로의 전환, %
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

[0057] 도 4는 실시예 1 및 2에서 시뮬레이션된 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2), 및 공급물로서 개질물을 갖는 용융 탄산염 연료 전지에 대한 문헌 값을 도시한 것이다. 용융 탄산염 연료 전지를 20% 및 30%의 수소 이용률에서 작동시켰다. 데이터 라인 (160)은 실시예 1 및 2에 대한 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 20%의 수소 이용률에서 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (162)은 실시예 1 및 2에 대해 30%의 수소 이용률에서 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (164)은 문헌 [Larmin et al., in "Fuel Cell Systems Explained," 2003, Wiley & Sons, page 199]에 기재된 당업계의 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 제시된 전류 밀도에 대해, 본원에서 설명되는 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 전지 전압은 공급물로서 개질물 기체를 갖는 당업계의 용융 탄산염 연료 전지의 전지 전압보다 더 높다.

[0058] 도 5는 20% 및 30%의 수소 이용률에서 작동된 실시예 1 및 2에서 시뮬레이션된 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2), 및 공급물로서 개질물 기체를 갖는 용융 탄산염 연료 전지에 대한 문헌 값을 도시한 것이다. 데이터 라인 (166)은 실시예 1 및 2에 대한 20%의 수소 이용률에서 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (168)은 실시예 1 및 2에 대한 30%의 수소 이용률에서 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (170)은 문헌 [Larmin et al., in "Fuel Cell Systems Explained," 2003, Wiley & Sons, page 199]에 기재된 당업계의 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 제시된 전류 밀도에 대해, 본원에서 설명되는 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 전력 밀도는 공급물로서 개질물 기체를 갖는 용융 탄산염 연료 전지의 전력 밀도보다 더 높다.

[0059] **실시예 3.** 상기 설명된 시뮬레이션을 이용하여, 7 bara (약 0.7 MPa 또는 약 7 atm)에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지에 대한 전류 밀도, 전지 전압, 및 전력 밀도를 결정하였고, 여기서 용융 탄산염 연료 전지 시스템은 애노드 배출기체에 의해 가열된 제1 개질기를 포함한다 (예를 들어, 도 1에 도시된 시스템). 용융 탄산염 연료

전지를 20% 또는 30%의 수소 이용률에서 7 bara의 압력 및 650℃의 온도에서 작동시켰다. 제1 개질기는 스팀 대 탄소 비가 2.5이었다. 제1 개질기의 온도는 변화될 수 있었다. 고온 수소-분리 장치와 조합된 제2 개질기는 500℃의 온도 및 15 bara의 압력을 가졌다. 공기를 산소의 공급원으로서 사용하였다. 캐소드 공급물 내의 이산화탄소 대 분자 산소의 비가 화학양론적이어서, 캐소드측 농도 분극을 최소화하도록 공기에 대한 값을 이용하였다. 모든 경우에, 공급물로서 벤젠을 사용하는 시스템에 대한 합한 탄소 전환 값은 93% 내지 95%이었다. 제2 개질기에 대한 반응의 열은 시스템 내의 열 통합에 의해 공급되었다. R은 상기 식 2의 개별 항을 문헌 [C.Y. Yuh and J.R. Selman, in J. Electrochem. Soc, Vol. 138, No. 12, December 1991]에 기재된 방법에 의해 따로 계산함으로써 계산하였다. 실시예 3에 대해, R은 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 인 것으로 계산되었다.

[0060]

도 6은 도 1에 도시된 바와 같은 용융 탄산염 연료 전지에 대한 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (180)은 20%의 수소 이용률에서 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (182)은 30%의 수소 이용률에서 전지 전압 (mV) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 도 4를 도 8과 비교하면, 제시된 전류 밀도에서, 1 bara에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전지 전압에 비해 약 7 bara의 압력에서 작동된 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대해 더 높은 전지 전압이 관찰된다.

[0061]

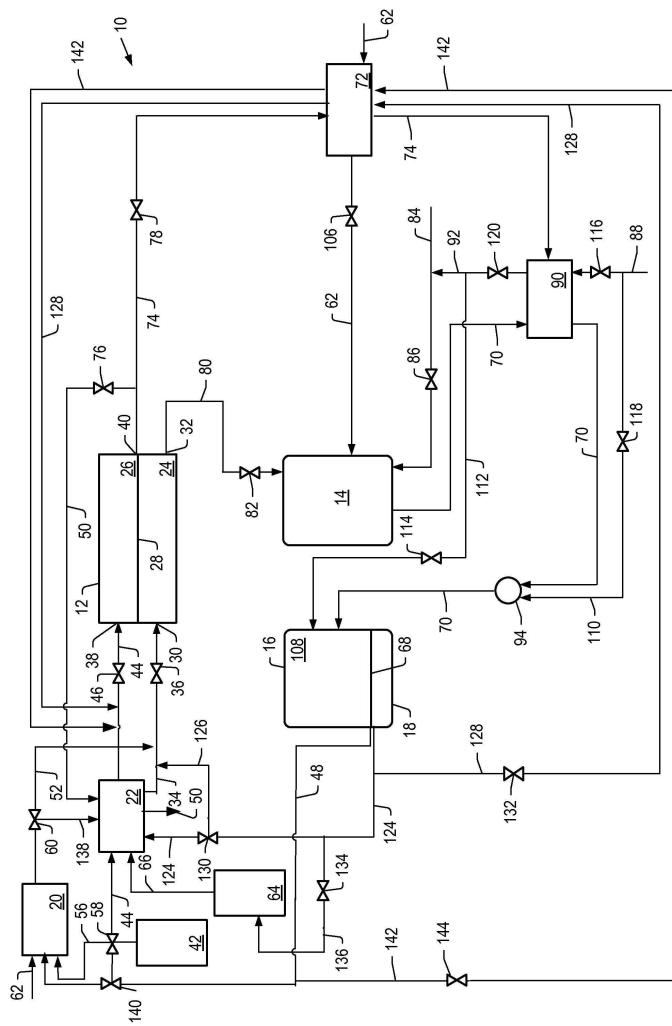
도 7은 도 1에 도시된 바와 같은 용융 탄산염 연료 전지 시스템 및 당업계의 용융 탄산염 연료 전지에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도를 도시한 것이다. 데이터 라인 (184)은 20%의 수소 이용률에서 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 라인 (186)은 30%의 수소 이용률에서 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 데이터 포인트 (188)은 문헌 [J.R. Selman in Journal of Power Sources, 2006, pp. 852-857]에 기재된 바와 같이 당업계의 용융 탄산염 연료 전지 시스템에 대한 전력 밀도 (W/cm^2) 대 전류 밀도 (mA/cm^2)를 도시한 것이다. 도 9에 도시된 바와 같이, 약 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서, 본원에서 설명되는 용융 탄산염 연료 전지 시스템의 전력 밀도는 당업계의 용융 탄산염 연료 전지의 전력 밀도보다 더 높다.

[0062]

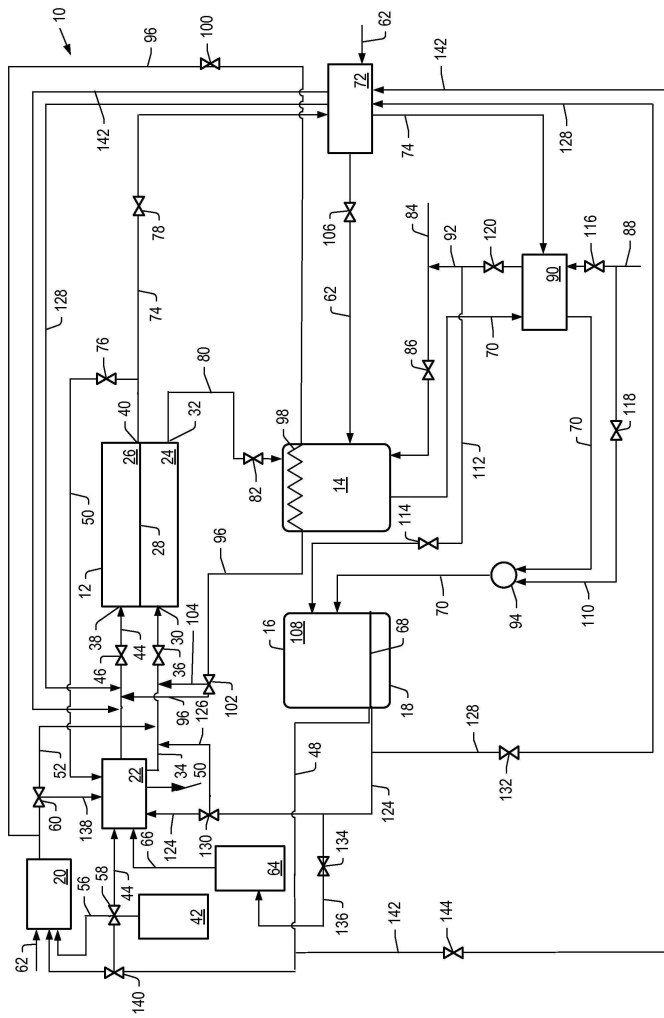
실시예 1 내지 3에 제시된 바와 같이, 본원에서 설명되는 용융 탄산염 연료 전지를 작동시키기 위한 시스템 및 방법은 고온 수소-분리 장치로부터 분자 수소 스트림의 일부를 용융 탄산염 연료 전지에 제공하고, 제1 개질기에 제공되어야 하거나 또는 제공된 탄화수소의 적어도 일부를, 용융 탄산염 연료 전지로부터의 애노드 배출기체 및/또는 애노드 배출기체로부터의 열을 포함하는 열원에 의해 가열하고; 제1 개질기에서 탄화수소의 일부를 적어도 부분적으로 개질하여 공급물 스트림을 생성하고; 이 공급물 스트림을 제2 개질기에 제공하여, 당업계의 용융 연료 전지 시스템보다 주어진 전류 밀도에 대해 보다 높은 전력 밀도 및 주어진 전지 전압에서 보다 높은 전류 밀도를 생성한다.

도면

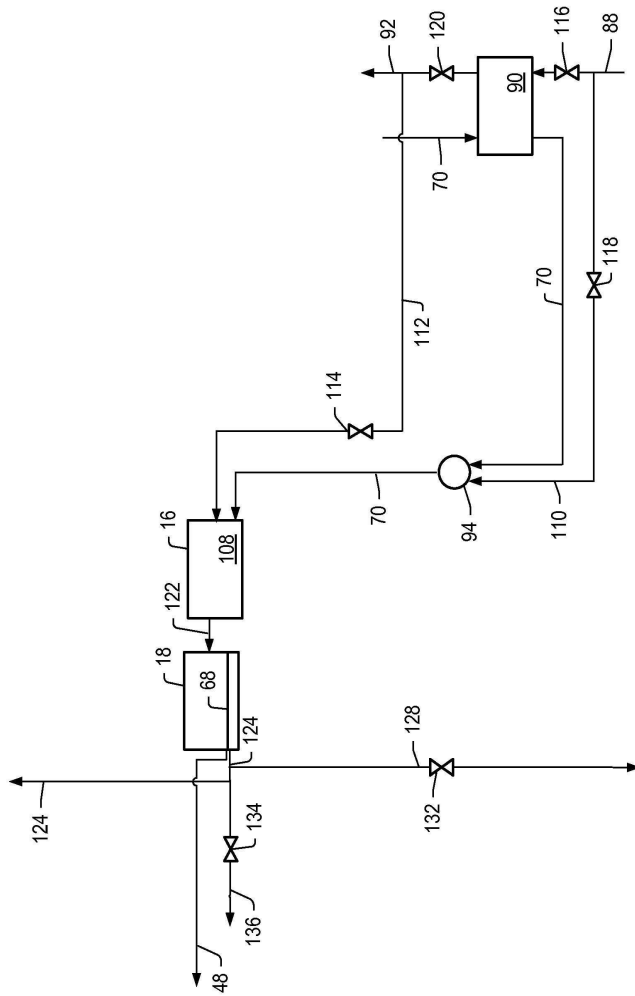
도면1



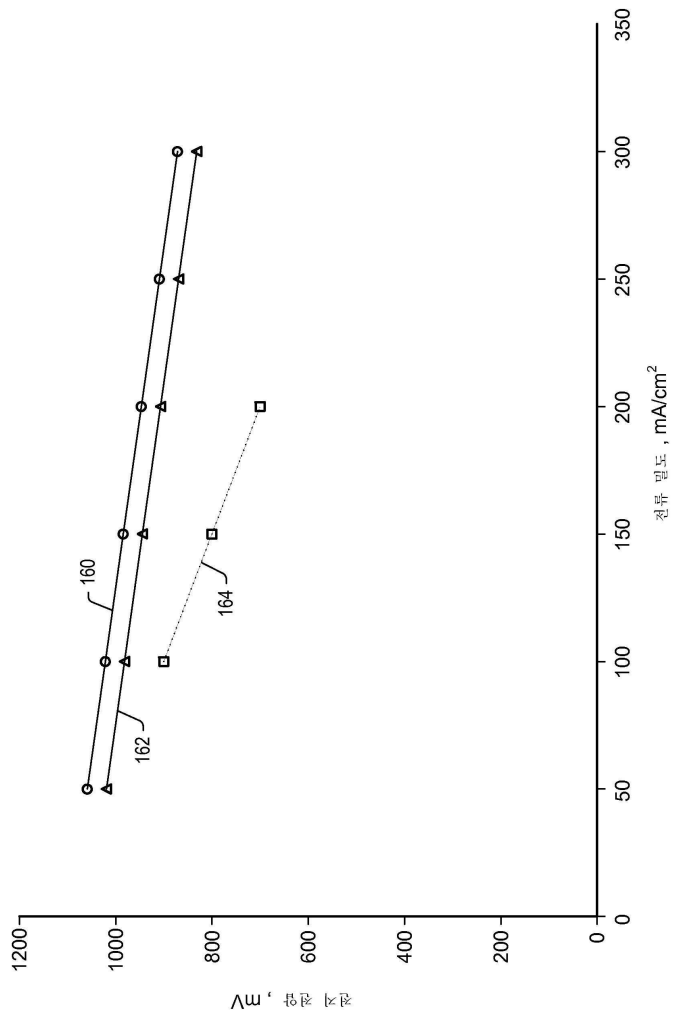
도면2



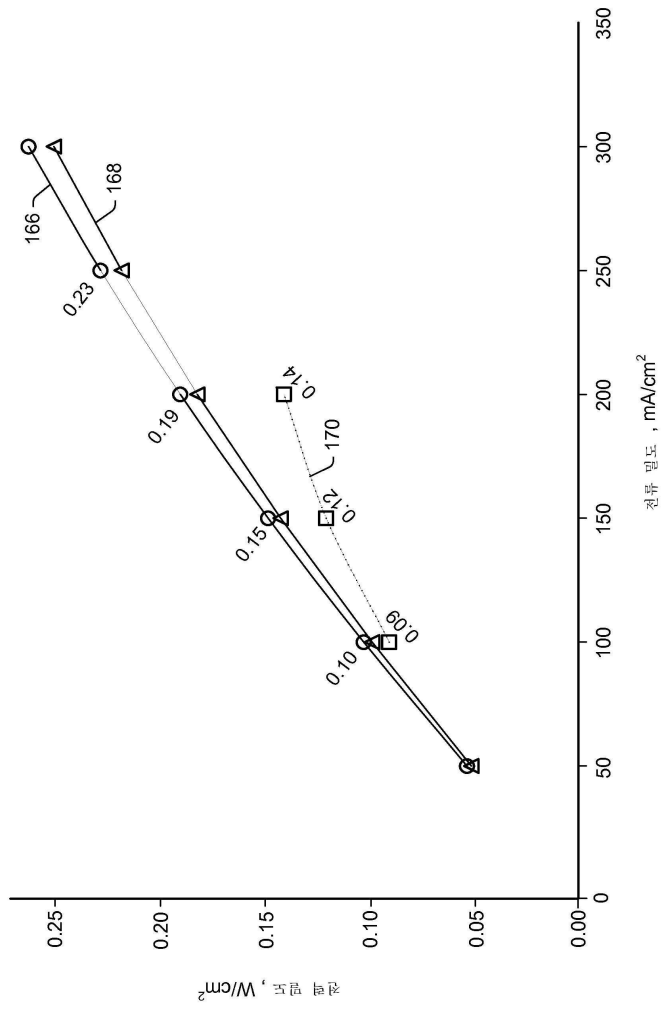
도면3



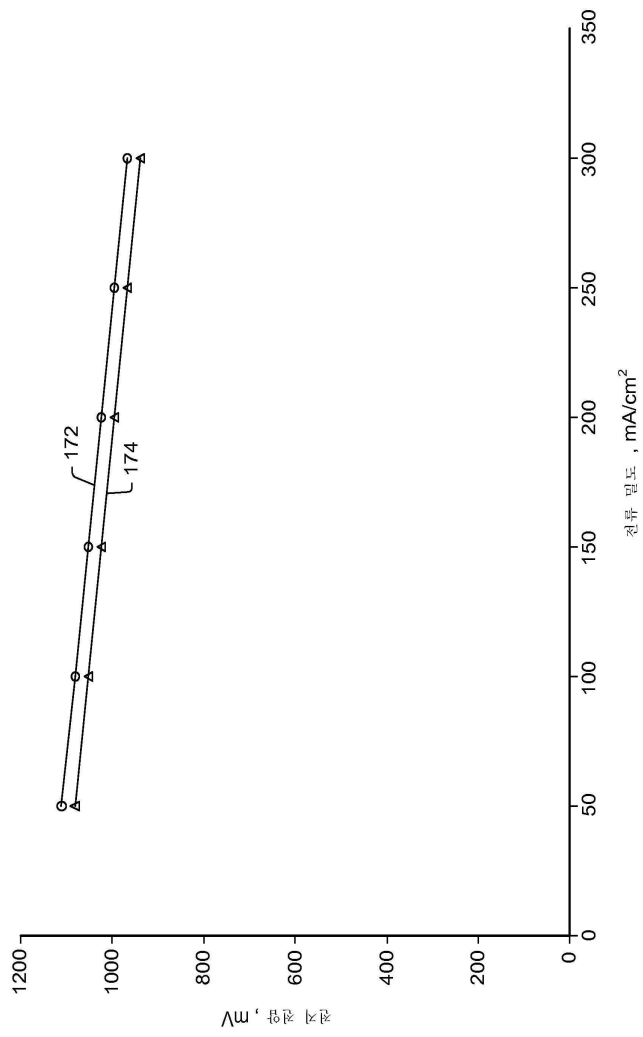
도면4



도면5



도면6



도면7

