



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0132315

(43) 공개일자 2015년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/04 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01) F02B 63/04 (2006.01)
H01M 8/06 (2015.01) H01M 8/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/04298 (2013.01)
C01B 3/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7028736

(22) 출원일자(국제) 2014년03월13일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년10월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/025212

(87) 국제공개번호 WO 2014/151210

국제공개일자 2014년09월25일

(30) 우선권주장

61/787,587 2013년03월15일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니

미국 뉴저지 08801-0900 어넬데일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545

(72) 발명자

벨로위츠 폴 제이

미국 뉴저지주 08826 글렌 가드너 니콜 테라스 4

발크홀츠 티모시 앤드류

미국 뉴저지주 08889 화이트하우스 스테이션 존슨
로드 224

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

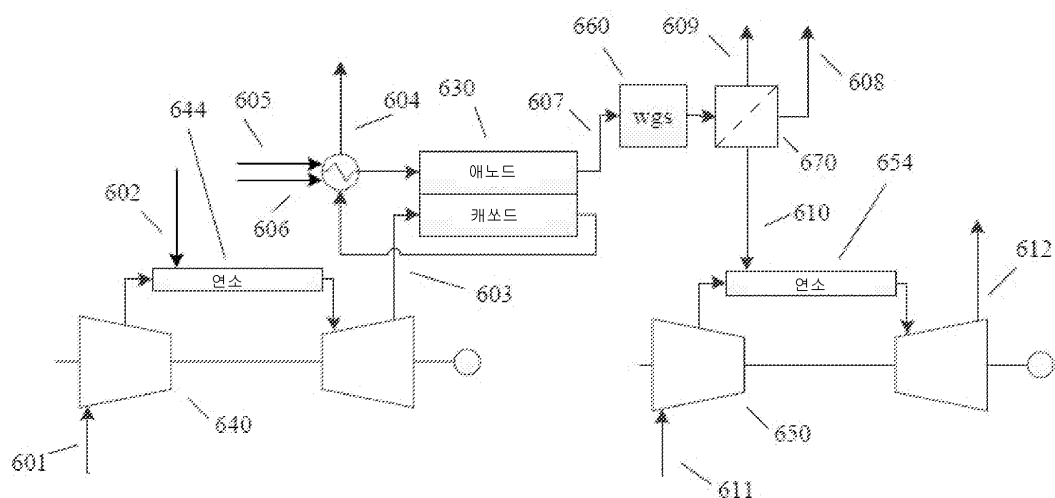
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 용융 카보네이트 연료 전지를 사용한 통합형 발전

(57) 요약

다양한 양태에서, 용융 카보네이트 연료 전지 어셈블리의 발전용 터빈과의 통합된 작동을 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 연료 전지의 전기 효율을 개선 또는 최대화시키기 위해 연료 전지의 작동 조건을 선택하는 대신에, 과량의 개질가능한 연료를 연료 전지의 애노드 내로 통과시켜 연료 전지의 화학적 에너지 산출물을 증가시킬 수 있다. 증가된 화학적 에너지 산출물은, 예컨대 수소 터빈용 연료를 제공함에 의해, 추가의 발전에 사용될 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C10K 3/04 (2013.01)
F02B 63/04 (2013.01)
H01M 8/04097 (2013.01)
H01M 8/0618 (2013.01)
H01M 8/0631 (2013.01)
H01M 8/14 (2013.01)
Y02E 60/526 (2013.01)
Y02E 60/563 (2013.01)
Y02E 60/566 (2013.01)

(72) 발명자

허쉬코위츠 프랭크

미국 뉴저지주 07920 베스킹 릿지 라이온스 로드
 509

리 아니타 에스

미국 뉴저지주 07302 저지 시티 워렌 스트리트 #2
 227

(30) 우선권주장

61/787,697	2013년03월15일	미국(US)
61/787,879	2013년03월15일	미국(US)
61/788,628	2013년03월15일	미국(US)
61/884,605	2013년09월30일	미국(US)
61/884,376	2013년09월30일	미국(US)
61/884,545	2013년09월30일	미국(US)
61/884,565	2013년09월30일	미국(US)
61/884,586	2013년09월30일	미국(US)
61/884,635	2013년09월30일	미국(US)
61/889,757	2013년10월11일	미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

개질가능한 연료를 포함하는 연료 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 애노드, 애노드에 수반되는 내부 개질 요소, 또는 이들의 조합 내로 도입하고;

CO_2 및 O_2 를 포함하는 캐소드 입구 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 캐소드 내로 도입하고;

용융 카보네이트 연료 전지 내에서 전기를 생산하되, 이 때 상기 용융 카보네이트 연료 전지를 약 60% 이하의 연료 이용률에서 작동시키고;

H_2 , CO 및 CO_2 를 포함하는 애노드 배기 가스를 생성하고;

애노드 배기 가스의 적어도 일부로부터 약 80부피% 이상(예를 들어, 약 90부피% 이상)의 H_2 를 포함하는 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림을 분리하고;

H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림의 적어도 일부를 연소시켜 전기를 생산함

을 포함하는, 전기를 생산하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방법이 (i) 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부 또는 이들의 조합에 대해 수성 가스 전화 공정을 수행하거나; (ii) 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부 또는 이들의 조합으로부터 CO_2 및/또는 H_2O 를 분리하거나; 또는 (iii) (i) 및 (ii)를 모두 수행함을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 분리 단계가, 상기 애노드 배기 가스 또는 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부에 대해 수성 가스 전화 공정을 수행하여 전화된 애노드 배기 가스 부분을 형성하고; 상기 전화된 애노드 배기 가스 부분으로부터 H_2O 및 CO_2 를 분리하여 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림을 형성함을 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 연소 단계가 연소에 의해 발생하는 열로부터 수증기(steam)를 생성하고, 생성된 수증기의 적어도 일부로부터 전기를 생산함을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 연소 단계가, H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림의 적어도 일부를 터빈에서 연소시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드 입구 스트림이, 연소 터빈에서 탄소-함유 연료를 연소시키는 것으로부터의 배기 가스를 포함하는,

방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄소-함유 연료가 5부피% 이상의 불활성 기체, 약 10부피% 이상의 CO_2 및 약 10부피% 이상의 N_2 중 하나 이상을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드 배기 가스가 적어도 약 2.5:1(예를 들어, 적어도 약 3.0:1, 적어도 약 4.0:1, 또는 적어도 약 5.0:1)의 H_2 :CO 비를 갖는, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부, 상기 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림 또는 이들의 조합으로부터 H_2 -함유 제 2 스트림을 형성하고, 상기 H_2 -함유 제 2 스트림의 적어도 일부를 연소 터빈으로 재순환시킴을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개질가능한 연료의 약 90부피% 이상이 메탄인, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융 카보네이트 연료 전지를 약 0.25 내지 약 1.5(예를 들어, 약 0.25 내지 약 1.3, 약 0.25 내지 약 1.15, 약 0.25 내지 약 1.0, 약 0.25 내지 약 0.85, 약 0.25 내지 약 0.8, 또는 약 0.25 내지 약 0.75)의 열 비(thermal ratio)로 작동시키는, 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드, 애노드에 수반되는 내부 개질 요소 또는 이들의 조합 내로 도입되는 개질가능한 연료의 양이, 용융 카보네이트 연료 전지 내에서 반응하여 전기를 생성하는 수소의 양보다 약 50% 이상(예를 들어, 약 75% 이상 또는 약 100% 이상) 더 많은, 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드 배기 가스 중 합성 가스의 순(net) 몰수 대 캐소드 배기 가스 중 CO_2 의 몰수의 비가 적어도 약 2.0(예를 들어, 적어도 약 3.0, 적어도 약 4.0, 적어도 약 5.0, 적어도 약 10.0, 또는 적어도 약 20.0), 및 임의적으로는 약 40.0 이하(예를 들어, 약 30.0 이하 또는 약 20.0 이하):1인, 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드에서의 연료 이용률이 약 50% 이하(예컨대, 약 30% 이하, 약 25% 이하, 또는 약 20% 이하)이고, 캐소드에서의 CO_2 이용률이 약 60% 이상(예를 들어, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상)인, 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융 카보네이트 연료 전지가, 약 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류 밀도의 전력 및 약 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상(예를 들어, 약 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 약 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 약 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 또는 약 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상)의 폐열을 생성하도록 작동되고,

상기 방법이, 약 100°C 이하(예를 들어, 약 80°C 이하 또는 약 60°C 이하)의 애노드 입구와 애노드 출구 사이의 온도 차이를 유지하기에 효과적인 양의 흡열성 반응을 수행함을 추가로 포함하고,

임의적으로는, 상기 흡열성 반응을 수행하여 상기 폐열의 약 40% 이상(예를 들어, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 또는 약 75% 이상)을 소비하는, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융 카보네이트 연료 전지의 전기 효율이 약 10% 내지 약 40%(예를 들어, 약 10% 내지 약 35%, 약 10% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 25%, 약 10% 내지 약 20%)이고, 연료 전지의 총 연료 전지 효율이 약 50% 이상(예를 들어, 약 55% 이상, 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상)인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

다양한 양태에서, 본 발명은 용융 카보네이트 연료 전지의 사용과 통합된 발전 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

용융 카보네이트 연료 전지는 수소 및/또는 다른 연료를 사용하여 전기를 발생시킨다. 연료 전지 상류에 있거나 연료 전지 내에 있는 증기 개질기에서 메탄 또는 다른 개질가능한 연료를 개질시킴으로써 수소를 제공할 수 있다. 개질가능한 연료는 승온 및/또는 승압에서 수증기 및/또는 산소와 반응하여 수소를 포함하는 기체 생성물을 생성시킬 수 있는 탄화수소계 물질을 포괄할 수 있다. 특히, 개질가능한 연료는 알칸, 알켄, 알콜, 방향족 화합물 및/또는 개질되어 H_2 와 탄소 산화물(CO 또는 CO_2)을 발생시킬 수 있는 다른 탄소질 및 유기 화합물을 포함할 수 있으나, 이들로 국한되지는 않는다. 다르게는 또는 추가적으로, 용융 카보네이트 연료 전지(이는 애노드에서 연료를 개질시키는데 적합한 조건을 형성하도록 작동될 수 있음)의 애노드 셀(cell)에서 연료를 개질시킬 수 있다. 다르게는 또는 추가적으로, 연료 전지 외부 및 내부 둘 다에서 개질이 이루어질 수 있다.

[0003]

전통적으로, 용융 카보네이트 연료 전지는 단위 연료 투입물당 전기 생산(이는 연료 전지의 전기 효율로 일컬어질 수 있음)을 최대화하도록 작동된다. 이 최대화는 연료 전지에만 기초하거나 또는 다른 발전 시스템과 함께 연료 전지에 기초할 수 있다. 전기 생산을 증가시키고 열 발생을 관리하기 위하여, 연료 전지 내에서의 연료 이용률을 전형적으로 70% 내지 75%로 유지시킨다.

[0004]

미국 특허 공보 제 2011/0111315 호는 애노드 입구 스트림에 상당한 수소 함량을 갖는 연료 전지 시스템 및 이 시스템을 작동시키는 방법을 기재한다. '315 호 공보의 기술은 연료가 애노드 출구에 근접할 때 산화 반응에 충분한 연료가 남아있도록 애노드 입구에 충분한 연료를 제공하는데 관련되어 있다. 연료가 적절하도록 하기 위하여, '315 호 공보는 H_2 농도가 높은 연료를 제공한다. 산화 반응에 사용되지 않은 H_2 는 다음 통과시 사용하기 위하여 애노드로 재순환된다. 1회 통과 기준으로, H_2 이용률은 10% 내지 30%일 수 있다. '315 호 참조문헌은 애노드 내에서의 상당한 개질을 기재하지 않고, 대신 주로 외부 개질에 의존한다.

[0005]

미국 특허 공보 제 2005/0123810 호는 수소와 전기 에너지를 동시에 생성하는 시스템 및 방법을 기재한다. 동시 생산 시스템은 연료 전지 및 분리 단위장치(이는 애노드 배기 가스 스트림을 받아서 수소를 분리하도록 구성됨)를 포함한다. 애노드 배기 가스의 일부는 또한 애노드 입구로 재순환된다. '810 호 공보에 주어진 작동 범위는 고체 산화물 연료 전지에 기초한 것으로 보인다. 용융 카보네이트 연료 전지가 대안으로서 기재되어

있다.

- [0006] 미국 특허 공보 제 2003/0008183 호는 수소 및 전력의 동시 생산을 위한 시스템 및 방법을 기재한다. 연료 전지는 탄화수소-유형의 연료를 수소로 전환시키기 위한 화학적 전환장치의 일반적인 형태로 언급되어 있다. 연료 전지 시스템은 또한 외부 개질기 및 고온 연료 전지를 포함한다. 약 45%의 전기 효율 및 약 25%의 화합물 생산물을 가져서 약 70%의 시스템 동시 생산 효율을 나타내는 연료 전지 시스템의 실시양태가 기재되어 있다. '183 호 공보는 시스템으로부터 단리된 연료 전지의 전기 효율을 기재하지 않은 것으로 보인다.
- [0007] 미국 특허 제 5,084,362 호는 석탄 가스를 연료 전지 애노드의 연료 공급원으로서 사용할 수 있도록 기화 시스템과 연료 전지를 통합하는 시스템을 기재한다. 연료 전지에 의해 발생하는 수소를, 석탄 가스(또는 다른 석탄) 투입물로부터 메탄을 발생시키는데 사용되는 기화기의 투입물로서 사용한다. 이어, 기화기로부터의 메탄을 연료 전지로의 투입 연료의 적어도 일부로서 사용한다. 그러므로, 연료 전지에 의해 발생하는 수소의 적어도 일부가, 기화기에 의해 발생하는 메탄의 형태로, 연료 전지 애노드 입구로 간접적으로 재순환된다.
- [0008] 문헌[Journal of Fuel Cell Science and Technology]의 한 논문[만줄리니(G. Manzolini) 등, *J. Fuel Cell Sci. and Tech.*, Vol. 9, 2012년 2월]은 연소 제너레이터와 용융 카보네이트 연료 전지를 합친 발전 시스템을 기재한다. 연료 전지의 다양한 배열 및 작동 매개변수가 기재되어 있다. 연소 제너레이터로부터의 연소 산출물(output)은 부분적으로 연료 전지의 캐소드의 투입물(input)로서 사용된다. 만줄리니 논문에서의 시뮬레이션의 한 가지 목적은 MCFC를 사용하여 제너레이터의 배기 가스로부터 CO₂를 분리하는 것이다. 만줄리니 논문에 기재된 시뮬레이션은 660℃의 최대 출구 온도를 확정하고, 입구 온도는 연료 전지를 가로지르는 온도 증가 때문에 충분히 더 낮아야 한다고 지적한다. 기본 모델에서 MCFC 연료 전지의 전기 효율(즉, 발생된 전기/연료 투입물)은 50%이다. CO₂ 격리에 최적화된 시험 모델의 경우의 전기 효율도 또한 50%이다.
- [0009] 데시데리(Desideri) 등의 논문[*Intl. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012]은 CO₂를 분리하기 위해 연료 전지를 사용하는 발전 시스템의 성능을 모델링하는 방법을 기재한다. 애노드 배기 가스를 애노드 입구로 재순환시키고 캐소드 배기 가스를 캐소드 입구로 재순환시켜, 연료 전지의 성능을 개선한다. 논문에 도시된 모델 및 구성에 기초하여, 연료 전지 내에서의 CO₂ 이용률 증가는 CO₂ 분리를 개선하는데 바람직한 것으로 보인다. 모델 매개변수는 50.3%의 MCFC 전기 효율을 기재한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0010] 양태에서, 전기를 생산하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 개질가능한 연료를 포함하는 연료 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 애노드, 상기 애노드에 수반되는 내부 개질 요소, 또는 이들의 조합 내로 도입하고; CO₂ 및 O₂를 포함하는 캐소드 입구 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 캐소드 내로 도입하고; 용융 카보네이트 연료 전지 내에서 전기를 생산하되, 이 때 상기 용융 카보네이트 연료 전지를 약 60% 이하의 연료 이용률에서 작동시키고; H₂, CO 및 CO₂를 포함하는 애노드 배기 가스를 생성하고; 상기 애노드 배기 가스의 적어도 일부로부터 약 80부피% 이상의 H₂를 포함하는 가스 스트림을 분리시키고; 분리된 가스 스트림의 적어도 일부를 연소시켜 전기를 생산함을 포함한다.
- [0011] 본원은 본원과 동일자로 출원되고 하기 참조 번호 및 발명의 명칭에 의해 확인되는 21개의 다른 동시 계류중인 PCT 출원과 관련되어 있다: "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 탄소 포획"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM104-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 탄소 포획"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM107-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 탄소 포획"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM108-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 탄소 포획"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM109-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM272-WO; "감소된 전기 효율로 연료 전지를 사용하는 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM273-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM274-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM277-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM278-WO; "연료 전지를 사용한 통합된 발전 및 화합물 생산"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM279-WO; "용융 카보네이트

연료 전지의 통합형 작동"이라는 발명의 명칭을 갖는 2013EM285-WO; "통합형 발전에서 NO_x의 경감"이라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM047-WO; "피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM049-WO; "피셔-트롭쉬 합성에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM050-WO; "메탄올 합성에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM051-WO; "메탄올 합성에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM052-WO; "정련 세팅에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM053-WO; "질소 화합물의 합성을 위한 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM054-WO; "발효 공정과 통합된 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM055-WO; "철 및 강 가공에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM056-WO; 및 "시멘트 가공에서의 통합형 용융 카보네이트 연료 전지"라는 발명의 명칭을 갖는 2014EM057-WO. 이들 동시 계류중인 PCT 특허원은 각각 본원에 참고로 인용된다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 용융 카보네이트 연료 전지 및 그에 수반되는 개질 및 분리 스테이지의 구성의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 2는 용융 카보네이트 연료 전지 및 그에 수반되는 개질 및 분리 스테이지의 구성의 다른 예를 개략적으로 도시한다.

도 3은 용융 카보네이트 연료 전지의 작동의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 4는 탄소계 연료의 연소에 기초하여 전기를 발생시키기 위한 복합 사이클 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 5는 탄소계 연료의 연소에 기초하여 전기를 발생시키기 위한 복합 사이클 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 6은 발전을 위한 구성의 일례를 개략적으로 도시한다.

도 7은 발전 시스템의 시뮬레이션의 결과를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

개요

[0014]

다양한 양태에서는, 용융 카보네이트 연료 전지의 작동은, 추가의 전력을 생산하기 위해 사용될 수 있는 화학적 산출물을 제공하는 것을 비제한적으로 포함하는, 다양한 화합물 및/또는 물질 생산 공정과 통합할 수 있다. 예를 들면, 애노드 배기 가스의 적어도 일부는 수소의 연소에 의해 동력을 얻는 터빈용 연료로서 사용될 수 있다. 수소 터빈용 수소를 제공하기 위해 MCFC를 사용하는 것은, 임의적이지만 유리하게는 생성되고/되거나 환경으로 배기되는 온실 가스의 양을 감소 또는 최소화하면서, 증진된 발전을 가능케 할 수 있다.

[0015]

수소 터빈과의 통합

[0016]

일부 양태에서, 저탄소 전력을 생성하는 목적은 높은 CO₂ 포획 효율을 유지하고/하거나 기존 시스템을 효율적으로 이용하면서 총 전력 산출물을 증가시키거나 최대화시키는 것일 수 있다. 종래의 시스템에서는, 캐소드에 열 및 CO₂를 제공하는 캐소드 입구 스트림의 성분으로서 작용하는 CO₂를 포함하는 배기 가스 스트림을 생성시키도록, 가스 터빈을 MCFC 시스템에 연결할 수 있다. 이 구성에서는, 문헌에 공지되어 있는 바와 같이, 종래의 수단에 의해 CO₂를 포획할 수 있고, MCFC 시스템은 비교적 높은 연료 이용률(전형적으로는, 70% 내지 약 80%, 또는 약 75%)로 작동되어 통상적인 작동 조건 하에서 MCFC 내에서 열 평형을 유지할 수 있다.

[0017]

연료 이용률을 낮춰서 과량의 연료, 예컨대 메탄을 생성하고 배기 가스로서 과량의 합성 가스를 생성함으로써, MCFC의 효율적인 이용을 개선할 수 있다. 이 배기 가스/배출물을 다양하게 분리시켜, 다양한 화학적 및 산업적 목적에 유용할 수 있는 합성 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 그러나, 합성 가스가 공급 원료로서 유용하지 않은 경우 및/또는 전력 생산이 주요 목적일 수 있는 경우, 합성 가스 스트림의 생성은 추가적인 저탄소 전력을

제공할 수 없다.

[0018]

다양한 양태에서는, 임의적으로, 그러나 바람직하게 일관되게 높은 탄소 포획을 제공하면서 고정된 MCFC 시스템으로부터 증가되거나 최대화된 양의 전력을 생성시키기 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 일부 양태에서는, MCFC 캐소드의 CO₂ 공급원으로서 종래의 가스 터빈의 사용, 다량의 합성 가스를 생성시키기 위한 낮은 연료 이용률, 및 MCFC 애노드 배기 가스로부터 유도되는 수소 생산을 증가시킬 수 있는 분리 및/또는 전환 시스템의 조합을 함침으로써, 이러한 시스템을 제공할 수 있다. 애노드 배기 가스로부터 유도되는 이 수소 스트림을 제 2 수소 터빈 내로 도입할 수 있는데, 여기에서는 CO₂ 배출을 감소시키거나 최소화하면서 추가 전력을 생산할 수 있다. 제 2 터빈이 애노드 배기 가스로부터 유도되는 수소-함유 스트림에 의해 전력을 공급받을 수 있기 때문에, 제 2 터빈에 전력을 공급하기 위해 발생하는 추가적인 CO₂의 양은 예컨대 수소-함유 스트림중 탄소 산화물(들) 및 탄소 연료 잔류 성분으로 제한될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 애노드 배기 가스로부터의 수소를 사용하여 다른 방식으로, 예컨대 수소를 연소시켜 발전에 사용될 수 있는 증기를 가열함으로써 전기를 생성시킬 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 애노드 배기 가스로부터 유도되는 수소의 일부를 (종래의) 제 1 터빈용 투입물로서 사용할 수 있다. 이는 예를 들어 제 1 터빈용 탄소-함유 연료가 CO₂ 및/또는 N₂ 같은 불활성 물질을 다량 함유하는 경우에 유리할 수 있다.

[0019]

정유소 내에서 사용하는 것 이외에, 수소는 더욱 통상적으로는 광범위한 생성물 및 공정에 유용할 수 있는데, 왜냐하면 수소는 연소시 수증기만 생성시키기 때문이다. 그러나, 수소를 제조하기 위한 대부분의 종래의 접근법은 많은 탄소 배출물을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 메탄의 증기 개질으로부터의 수소 생성은 CO₂(메탄의 탄소로부터) 및 폐열을 생성시킬 수 있다. 전기분해로부터의 수소의 생성은 전형적으로 화석 연료 혼합물의 연소에 기초하여 전력망에 대해 생성되는 전기를 필요로 할 수 있다. 이들 생산 시스템은 모두 CO₂를 포함하는 배출물을 야기할 수 있다. 연료 전지 차량 같은 용도는 고순도 수소를 이용하는 저온 연료 전지를 필요로 할 수 있다. 차량은 많은 탄소 배출물을 생성시키지 않지만, 차량용 수소의 생성은 비효율적이고 더욱 소규모에 용이하게 적합화되지 않고 상당한 탄소 배출물을 생성시킬 수 있다.

[0020]

일부 추가적인 또는 다른 양태에서, 본원의 시스템 및 방법은 분리 및 수소 정제 단계의 통합 부분으로서 공정으로부터 효율적으로 CO₂를 분리하는데 도움을 줄 수 있다. 이어, CO₂를 포획하고/하거나 다른 유용한 공정에 사용할 수 있다. 이는, 특히 소규모 및 가변 부하 하에서, 순 수소 생산/반출을 생성하는 종래의 수단에 비해, 높은 전체 시스템 효율로 이루어질 수 있다.

[0021]

전력 및/또는 열을 생성시킬 수 있는 후속 공정에 사용하기 위한 수소를 생성시키기 위하여 MCFC 시스템을 이용하면, 높은 효율에서 탄소 배출을 감소시키거나 최소화하면서 저공해 에너지 생산을 가능케 할 수 있다. MCFC 시스템은 화학적 에너지 생산 대 전기 에너지 생산의 비를 조정함으로써 수소에 대한 변화하는 요구에 동적으로 응답할 수 있고, 부하 및 요구량이 대략 일정하지 않을 수 있는(과량의 수소 없이 순수한 전력 생산으로부터 다량의 수소 생산까지 변화하는) 용도에 적합할 수 있다. 또한, 통합된 시스템은 메탄 증기 개질기 같은 더 큰 규모의 시스템에 비해, 높은 효율로 더 넓은 용도 범위에 걸쳐 확장될 수 있다. 이는, 예를 들어, 연료 전지 차량 시스템 같은 다른 용도 및 가변 전력용, 또는 단순히 전력 산출물을 변화시키기 위해 수소의 동시 생산을 허용할 수 있다.

[0022]

예를 들어, 일부 작동 구성에서, 기본 가스 터빈(예컨대, 탄소-함유 연료의 연소에 의해 전력을 얻는 터빈)은 가변 연료 이용률 하에서 MCFC 시스템을 작동시키면서 일정한 고효율 조건에서 작동되어 상이한 전기 및 수소 생산 값을 수득하는데, 이는 전체 시스템으로부터의 전기 산출물을 제어할 수 있다. 수소 및 전기의 양은 높은 전체 시스템 효율을 유지하면서 전체 수요에 따라 변할 수 있다. 보일러 및/또는 다른 복합 열 및 전력 시스템에 보내기 위한 수소는 히터/보일러 및 유사한 시스템에서의 후속 연소를 이용한 수소의 생산을 통해 다양한 양의 무탄소 열과 함께 전기를 일정하게 생산하도록 할 수 있다(예컨대, 독립 생산). 예를 들어, 설비는 에어 컨디셔닝 시스템을 위해 여름에는 주로 전기를 생성시킬 수 있는 한편 가열 작동을 위해 겨울에는 주로 화학 에너지의 혼합으로 변환될 수 있다. 높은 전기 수요 동안에는, 전기 생산을 최대화하기 위하여 증가된 양의 수소를 수소 터빈으로 보낼 수 있다. 다른 용도는 전기 에너지에 대한 요구와 함께 약간의 수소가 필요할 수 있는 실험실 및 다른 기술 및 제조 설비에서와 같은 현장에서의 수소를 제공하도록 디자인된 시스템을 포함할 수 있다.

[0023]

수소 생산 및/또는 발전을 포함하는 양태에서는, 신선한 메탄, 다른 적합한 탄화수소 연료 및/또는 신선한 연료

와 다양한 공정으로부터 재순환된 CO 및/또는 H₂의 조합을 애노드 입구에 공급할 수 있다. H₂ 및/또는 CO를 포함하는 애노드 출구 스트림은 수소를 생성하는 성분을 제공할 수 있다. 이는 전형적으로 반응, 분리 및 정제 단계의 일부 조합을 통해 수행될 수 있다. 예는 수성 가스 전화를 이용하여 H₂O+CO=H₂+CO₂ 반응에 의해 가능한 많은 CO를 H₂로 전환시키는 제 1 단계 후, H₂로부터 H₂O 및 CO₂를 제거하는 제 2(및 가능하게는 후속) 단계(들)이다. 이러한 스테이지는 PSA, 극저온 분리, 막 및 다른 공지의 분리 방법을 개별적으로 또는 함께 포함할 수 있다. 이들 단계로부터의 오프-가스를 재순환시키고/시키거나 사용하여 입구 스트림용 열을 제공할 수 있다. 분리된 CO₂를 재순환 스트림으로서 사용할 수 있고/있거나 다른 공정을 위해 포획 및/또는 사용할 수 있다. 캐소드 입구 스트림은 전체 공정으로부터 재순환된 CO₂ 및/또는 입구 스트림에 열을 제공하기 위해 사용되는 신선한(또는 재순환된) 연료의 연소에 의해 생성되는 CO₂로 구성될 수 있다. 일부 바람직한 양태에서, 캐소드 입구 스트림은 종래의 제 1 연소 터빈으로부터의 연소 배기 가스중 적어도 일부를 포함할 수 있다. 임의적으로는, 그러나 바람직하게는, 예를 들어 다른 공정 스트림을 위해 및/또는 복합 사이클 전기 생산에 열을 제공하기 위한 열 회수 후에 캐소드 유출물을 전형적으로 대기로 배출시킬 수 있으나, 캐소드 배출물을 임의적으로 그러나 덜 바람직하게는 필요한 경우 추가적인 처리를 위해 보낼 수 있다.

[0024]

무탄소 열 및 전력 용도와 통합된 MCFC는 더 적은 수소를 제조하는 연료 이용률(예컨대, 60 내지 70%)부터 높은 수소 생산을 위한 더 낮은 연료 이용률(예를 들어, 20 내지 30%)까지 이르는 광범위한 조건에 걸쳐 사용될 수 있다. 개별적인 용도의 정확한 작동 범위는 용도 및 시간에 따라 광범위하게 변할 수 있다. 이 작동 범위에 적합화되는 능력은 바람직한 이점일 수 있다. 분리 스테이지의 수 및/또는 획득되는 순도는 궁극적인 용도에 따라 달라질 수 있다. 배출물이 적은 열을 위한 수소의 간단한 생산은 수소중 보통의 불순물을 허용할 수 있는데, 수%의 CO₂ 및/또는 CO라도 여전히 매우 낮은 전체 배출량을 나타낼 수 있기 때문이다. 연료 전지 차량 및/또는 실험실용 수소 같은 고 정제 용도는 순도 규정을 획득하기 위하여 다수의 단계(예컨대, 극저온 분리 후 PSA)를 필요로 할 수 있다.

[0025]

다른 구성에서는, 열 및/또는 전력을 제공하는데 사용되는 과량의 애노드 출구 연료를 사용하여 더 낮은 연료 이용률에서 MCFC를 작동시킬 수 있다. 두 경우 모두에서, 이점은, 전체 공정중 작은 부속 구역, 즉 가스 터빈을 가변 부하로 사용할 수 있으면서, 고정된 가스 터빈 및 MCFC 시스템의 "기본 부하" 전력 산출물이 대략 일정하게 유지될 수 있다는 것일 수 있다. 가변 연료 이용률 및 가변 수소 터빈 공급물의 조합은 플랜트의 주요 부속 시스템을 매우 일관된 작동 조건으로 작동시키면서 전체 플랜트가 매우 다양한 열, 전기 및/또는 수소 수요를 충족시키도록 할 수 있다.

[0026]

도 6은 편리한 탄소-함유 연료(예컨대, 천연 가스 및/또는 메탄)로부터 CO₂ 배출이 적은 전력을 생성시킬 수 있는 통합된 발전 MCFC 공정의 예시적인 공정 흐름도이다. 이 체제에서, 천연 가스 연소식 터빈(640)은 산화제(공기)(601)와 메탄/천연 가스(602)를 연소시켜 전력 및 배기 가스 스트림(603)을 생성시킬 수 있다. 배기 가스(603)를 MCFC(630)의 캐소드 내로 공급할 수 있다. MCFC(630)의 애노드에는 추가적인 연료(메탄/천연 가스)(605) 및 증기(606)를 공급할 수 있다. 전기화학적 반응을 통해, MCFC(630)는 전력을 생성시킬 수 있고, CO₂가 고갈된 캐소드 배기 가스(604)를 생성시킬 수 있고, H₂/CO₂/CO를 함유하는 애노드 배기 가스(607)를 생성시킬 수 있다. 캐소드 배기 가스(604)로부터 열을 회수할 수 있고, 이어 캐소드 배기 가스(604)를 대기로 방출시키고/시키거나 요구되는 경우 추가로 처리할 수 있다. 애노드 배기 가스(607)를 수성 가스 전화 반응기(660)에서 전화시켜 H₂ 농도를 증가시킬 수 있다. 전화 반응기 배출물을 분리(670) 처리하여 물(608)을 제거하고 CO₂(609)를 회수하며 H₂를 함유하는 분리된 스트림(610)을 형성시킬 수 있다. CO₂-함유 스트림(609)을 파이프라인 조건으로 압축시킬 수 있고, 이어 사용을 위해 판매하고/하거나 상이한 공정에 사용하고/하거나 격리시킬 수 있다. 분리된 스트림(610)을 산화제(공기)(611)와 합치고 수소 터빈(650)으로 보내어 추가 전력을 생성시킬 수 있다. 수소 터빈(650)으로부터의 배기 가스(612)는 주로 물 및 N₂일 수 있고, 대기로 배출시키고/시키거나 요구되는 경우 추가로 처리할 수 있다.

[0027]

예로서, 도 6에 도시된 시스템과 유사한 구성을 이용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 수소 터빈을 포함하지 않은 대조용 시뮬레이션도 수행하였다. 대조용 시뮬레이션에서는, 애노드 배기 가스로부터의 연료(수소 포함)를 종래의 터빈용 연소 대역으로 대신 재순환시켰다. 종래의 터빈의 크기를 시뮬레이션에서 일정하게 유지하여, 애노드 배기 가스로부터의 연료의 재순환이 종래의 터빈으로 전달되는 신선한 천연 가스의 양을 감소시켰음에 주목한다.

- [0028] 시뮬레이션으로부터의 결과가 도 7에 기재된다. 도 7의 결과는 약 75%의 연료 이용률 같은 통상적인 연료 이용률에서 제 2 수소 터빈을 사용하는 것이 유리하지 않을 수 있음을 보여주는 것으로 나타났다. 약 75%의 연료 이용률에서, 결과는 제 2 수소 터빈을 사용하면 생산되는 순 전력도 감소시키면서 발전의 전체적인 효율을 감소시킬 수 있음을 보여주는 것으로 나타났다.
- [0029] 약 50%의 연료 이용률의 경우, 도 7에서의 시뮬레이션 결과는 제 2 수소 터빈과 함께 작동시키는 이점을 보여주는 것으로 나타났다. 제 2 수소 터빈을 갖는 시스템의 전체 효율은, 대조예에서 시뮬레이션된 약 55%에 비해 이 전체 효율이 약 50%였기 때문에, 더 낮은 것으로 나타났다. 그러나, 시뮬레이션은 약 50% 연료 이용률에서의 작동이 임의의 대조예보다 더욱 다량(약 624MW)의 전력을 생성하는 한편 임의의 대조예에 비해 더 낮은 1MW 시간당 CO₂ 배출량(약 1441bs/MW시간)을 갖는 것을 보여주는 것으로 밝혀졌다. 약 30%의 연료 이용률에서의 시뮬레이션은 더 낮은 연료 이용률에서의 작동에 의해 큰 부피의 수소를 생성하는 더 큰 이점을 보여주는 것으로 밝혀졌다. 시뮬레이션은 CO₂ 배출량도 격감시키면서(약 1131bs/MW시간) 상당히 증가된 전력 생산(약 790MW)을 보여주는 것으로 나타났다. 증가된 전력 및 감소된 CO₂ 배출의 조합은 부분적으로는 포획된 CO₂ 양의 증가(약 50%의 연료 이용률에서 약 1.92M톤/년, 약 30%의 연료 이용률에서 약 2.56M톤/년)로 인해 획득되는 것으로 밝혀졌다. 그 결과, 시뮬레이션은 약 60% 이하, 예컨대 약 50% 이하의 연료 이용률과 함께 수소 터빈을 사용하면 증가된 전기 에너지 생산을 제공하면서 예기치 못하게 낮은 생산된 단위 에너지당 CO₂ 배출을 제공할 수 있음을 보여주는 것으로 나타났다.
- [0030] 추가적인 연료 전지 작동 전략
- [0031] 본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지는 연료 전지에 대해 목적하는 열 비를 획득하기 위하여 산화량에 대해 개질량을 선택할 수 있도록 작동될 수 있다. 본원에 사용되는 "열 비"는 연료 전지 어셈블리 내에서 이루어지는 개질 반응의 흡열성 열 수요로 나눈, 연료 전지 어셈블리에서의 발열 반응에 의해 생성되는 열로서 정의된다. 수학적으로 표현하면, 열 비 (TH)= Q_{EX}/Q_{EN} 이다. 여기에서, Q_{EX} 는 발열 반응에 의해 생성되는 열의 합이고, Q_{EN} 은 연료 전지 내에서 이루어지는 흡열 반응에 의해 소비되는 열의 합이다. 발열 반응에 의해 생성되는 열이 전지 내에서의 개질 반응, 수성 가스 전화 반응 및 전기화학적 반응으로 인한 임의의 열에 상응함에 주목한다. 전기화학적 반응에 의해 발생하는 열은 전해질을 가로지르는 연료 전지 반응의 이상적인 전기화학적 포텐셜에서 연료 전지의 실제 산출 전압을 뺀 것에 기초하여 계산될 수 있다. 예를 들어, MCFC에서의 반응의 이상적인 전기화학적 포텐셜은 전지에서 이루어지는 순 반응에 기초하여 약 1.04V인 것으로 생각된다. MCFC의 작동 동안, 전지는 전형적으로 다양한 손실로 인해 1.04V 미만의 산출 전압을 갖는다. 예를 들어, 통상적인 산출/작동 전압은 약 0.7V일 수 있다. 발생하는 열은 [전지의 전기화학적 포텐셜(즉, 약 1.04V)-작동 전압]과 같다. 예를 들어, 전지에서 전기화학적 반응에 의해 생성되는 열은 산출 전압이 약 0.7V일 때 약 0.34V이다. 그러므로, 이 시나리오에서, 전기화학적 반응은 약 0.7V의 전류 및 약 0.34V의 열 에너지를 생성시킨다. 이러한 예에서, 약 0.7V의 전기 에너지는 Q_{EX} 의 일부로서 포함되지 않는다. 달리 말해, 열 에너지는 전기 에너지가 아니다.
- [0032] 다양한 양태에서, 연료 전지 스택, 연료 전지 스택 내의 개별적인 연료 전지, 통합된 개질 스테이지를 갖는 연료 전지 스택, 통합된 흡열 반응 스테이지를 갖는 연료 전지 스택, 또는 이들이 조합 같은 임의의 편리한 연료 전지 구조에 대해 열 비를 결정할 수 있다. 예를 들어 연료 전지의 어셈블리 또는 연료 전지 스택 같은 연료 전지 스택 내의 상이한 단위 장치에 대해 열 비를 계산할 수 있다. 예를 들면, 단일 연료 전지 내의 단일 애노드, 연료 전지 스택 내의 애노드 구역, 또는 열 통합의 관점에서 통합되는 애노드 구역에 충분히 근접하는 통합된 개질 스테이지 및/또는 통합된 흡열 반응 스테이지 요소와 함께 연료 전지 스택 내의 애노드 구역에 대해 열 비를 계산할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "애노드 구역"은 공통 입구 또는 출구 매니폴드를 공유하는 연료 전지 스택 내의 애노드를 포함한다.
- [0033] 본 발명의 다양한 양태에서, 연료 전지의 작동은 열 비에 기초하여 특징화될 수 있다. 연료 전지가 목적하는 열 비를 갖도록 작동되는 경우에, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 1.5 이하, 예를 들어 약 1.3 이하, 또는 약 1.15 이하, 또는 약 1.0 이하, 또는 약 0.95 이하, 또는 약 0.90 이하, 또는 약 0.85 이하, 또는 약 0.80 이하, 또는 약 0.75 이하의 열 비를 갖도록 작동될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 열 비는 약 0.25 이상, 또는 약 0.35 이상, 또는 약 0.45 이상, 또는 약 0.50 이상일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 일부 양태에서, 연료 전지는 약 40℃ 이하, 예컨대 약 20℃ 이하, 또는 약 10℃ 이하의 애노드 투입물과 애노드 산출물 사이의 온도 상승을 갖도록 작동될 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, 연료 전지는 애노드 입구 온도보다 약 10℃ 더

낮은 온도에서 약 10℃ 더 높은 온도까지의 애노드 출구 온도를 갖도록 작동될 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, 애노드 출구 온도보다 높은, 예를 들어 약 5℃ 이상 더 높거나, 또는 약 10℃ 이상 더 높거나, 또는 약 20℃ 이상 더 높거나, 또는 약 25℃ 이상 더 높은 애노드 입구 온도를 갖도록 연료 전지를 작동시킬 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, 애노드 출구 온도보다 약 100℃ 이하, 예컨대 약 80℃ 이하, 또는 약 60℃ 이하, 또는 약 50℃ 이하, 또는 약 40℃ 이하, 또는 약 30℃ 이하, 또는 20℃ 이하만큼 더 높은 애노드 입구 온도를 갖도록 연료 전지를 작동시킬 수 있다.

[0034]

본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지(예컨대, 연료 전지 어셈블리)는 캐소드 배기 가스 스트림중 연료 전지에 존재하는 CO₂의 양을 감소시키거나 최소화하면서 합성 가스(또는 수소)의 생산을 증가시키면서 작동될 수 있다. 합성 가스는 다양한 공정에 대한 가치있는 투입물일 수 있다. 열량값을 갖는 것 이외에, 합성 가스는 예를 들어 피셔-트롭쉬 합성 및/또는 메탄올 합성 공정용 투입물로서 합성 가스를 사용하는 것과 같이 다른 더욱 고가의 생성물을 형성하기 위한 원료 물질로서 사용될 수 있다. 합성 가스를 제조하는 한 가지 옵션은 탄화수소 또는 탄화수소 같은 연료, 예컨대 메탄 또는 천연 가스를 개질시키는 것일 수 있다. 많은 유형의 산업 공정에서는, 2:1에 가까운(또는 그보다 더 낮은) H₂ 대 CO 비를 갖는 합성 가스가 흔히 바람직할 수 있다. 애노드에서 생성되는 것과 같이 추가적인 CO₂를 이용할 수 있는 경우에는 수성 가스 전화 반응을 이용하여 H₂ 대 CO 비를 감소시킬 수 있다.

[0035]

합성 가스 생산과 용융 카보네이트 연료 전지의 사용을 통합함으로써 제공되는 전체 이점을 특징화하는 한 가지 방식은 애노드 배기 가스중 연료 전지에 존재하는 합성 가스의 순량 대 캐소드 배기 가스중 연료 전지에서 나가는 CO₂의 양의 비에 기초할 수 있다. 이 특징화 방법은 낮은 배출량 및 높은 효율(전기적 및 화학적 관점 둘 다에서)로 전력을 생성하는 효율을 측정한다. 이 설명에서, 애노드 배기 가스중 합성 가스의 순량은, 애노드 입구에 존재하는 H₂와 CO의 양에 의해 상쇄되는, 애노드 배기 가스에 존재하는 H₂의 몰수와 CO의 몰수를 합친 값으로서 정의된다. 이 비가 애노드 배기 가스중 합성 가스의 순량에 기초하기 때문에, 간단히 과량의 H₂를 애노드에 통과시키는 것만으로는 이 비의 값을 변화시키지 못한다. 그러나, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 내부 개질 스테이지에서의 개질로 인해 발생하는 H₂ 및/또는 CO는 이 비를 더 높은 값으로 만들 수 있다. 애노드에서 산화되는 수소는 이 비를 낮출 수 있다. 수성 가스 전화 반응은 CO에 대해 H₂를 교환하여, 합성 가스중 H₂ 대 CO의 궁극적으로 요구되는 비와는 무관하게, H₂와 CO의 합쳐진 몰수가 애노드 배기 가스중의 가능한 총 합성 가스를 나타내도록 함에 주목한다. 이어, 애노드 배기 가스의 합성 가스 함량(H₂+CO)을 캐소드 배기 가스의 CO₂ 함량과 비교할 수 있다. 이는 탄소 포획의 양을 설명할 수 있는 유형의 효율 값을 제공할 수 있다. 이는 다음과 같이 방정식으로 동일하게 표현될 수 있다:

[0036]

애노드 배기 가스중 순 합성 가스 대 캐소드 CO₂의 비=(H₂+CO)_{애노드의 순 몰수}/(CO₂)_{캐소드의 몰수}

[0037]

다양한 양태에서, 애노드 배기 가스중 합성 가스의 순 몰수 대 캐소드 배기 가스중 CO₂의 몰수의 비는 약 2.0 이상, 예를 들어 약 3.0 이상, 또는 약 4.0 이상, 또는 약 5.0 이상일 수 있다. 일부 양태에서, 애노드 배기 가스중 순 합성 가스 대 캐소드 배기 가스중 CO₂의 양의 비는 예컨대 약 10.0 이상, 또는 약 15.0 이상, 또는 약 20.0 이상으로 더 높을 수 있다. 약 40.0 이하, 예를 들어 약 30.0 이하, 또는 약 20.0 이하의 비 값을 또한 또는 다르게 획득할 수 있다. 캐소드 입구에서의 CO₂의 양이 약 6.0부피% 이하, 예컨대 약 5.0부피% 이하인 양태에서는, 약 1.5 이상의 비 값이면 충분/실제적일 수 있다. 애노드 배기 가스중 순 합성 가스 대 캐소드 배기 가스중 CO₂의 양의 이러한 물비는 종래 방식으로 작동되는 연료 전지의 값보다 더 클 수 있다.

[0038]

본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지(예컨대, 연료 전지 어셈블리)는 예컨대 약 60% 이상의 높은 CO₂ 이용률 값을 또한 가지면서 예컨대 약 50% 이하의 연료 이용률 같은 감소된 연료 이용률 값에서 작동될 수 있다. 이러한 유형의 구성에서, 용융 카보네이트 연료 전지는 탄소 포획에 효과적일 수 있는데, 왜냐하면 CO₂ 이용률이 유리하게는 충분히 높을 수 있기 때문이다. 전기 효율을 최대화시키고자 시도하기보다는, 이러한 유형의 구성에서는 합쳐진 전기 효율과 화학적 효율에 기초하여 연료 전지의 총 효율을 개선 또는 증가시킬 수 있다. 화학적 효율은 다른 공정에서의 사용을 위한 산출물로서 애노드 배기 가스로부터 수소 및/또는 합성 가스 스트림을 회수하는데 기초할 수 있다. 전기 효율은 몇몇 종래의 구성에 비해 감소될 수 있으나, 애노드 배기 가스중 화학 에너지 산출물을 사용하여 연료

전지의 목적하는 총 에너지 효율을 가능케 할 수 있다.

[0039]

다양한 양태에서, 연료 전지 애노드에서의 연료 이용률은 약 50% 이하, 예컨대 약 40% 이하, 또는 약 30% 이하, 또는 약 25% 이하, 또는 약 20% 이하일 수 있다. 다양한 양태에서, 적어도 일부 전력을 발생시키기 위하여, 연료 전지에서의 연료 이용률은 약 5% 이상, 예를 들어 약 10% 이상, 또는 약 15% 이상 또는 약 20% 이상, 또는 약 25% 이상, 또는 약 30% 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, CO₂ 이용률은 약 60% 이상, 예를 들어 약 65% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상일 수 있다.

[0040]

본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지는 가능하게는 전기 생산 및 전기 효율을 손상시키면서 합성 가스 생산을 증가시키거나 최대화하는 조건에서 작동될 수 있다. 연료 전지의 전기 효율을 개선하거나 최대화하기 위해 연료 전지의 작동 조건을 선택하는 대신에, 가능하게는 애노드를 통과하는 개질가능한 연료의 양을 비롯한 조건을 확립하여 연료 전지의 화학적 에너지 산출물을 증가시킬 수 있다. 이들 작동 조건은 연료 전지의 더 낮은 전기 효율을 야기할 수 있다. 감소된 전기 효율에도 불구하고, 임의적으로, 그러나 바람직하게는, 작동 조건은 연료 전지의 전기 효율과 화학적 효율의 합에 기초하는 연료 전지의 총 효율을 증가시킬 수 있다. 애노드 내로 도입되는 개질가능한 연료 내 애노드에서 실제로 전기화학적으로 산화되는 연료의 비를 증가시킴으로써, 애노드 산출물의 화학 에너지 함량을 증가시킬 수 있다.

[0041]

일부 양태에서, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지로 전달되는 투입물 스트림중 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량은 애노드에서 반응하는 수소의 순 양보다 약 50% 이상, 예를 들어 약 75% 이상, 또는 약 100% 이상 더 클 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지로 전달되는 투입물 스트림중 연료의 개질가능한 수소 함량은 애노드에서 반응하는 수소의 순 양보다 약 50% 이상, 예컨대 약 75% 이상, 또는 약 100% 이상 더 클 수 있다. 다양한 양태에서, 애노드에서 반응하는 수소의 양에 대한 연료 스트림중 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량의 비는 적어도 약 1.5:1, 또는 적어도 약 2.0:1, 또는 적어도 약 2.5:1, 또는 적어도 약 3.0:1일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 애노드에서 반응하는 수소의 양에 대한 연료 스트림중 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량의 비는 약 20:1 이하, 예를 들어 약 15:1 이하 또는 약 10:1 이하일 수 있다. 하나의 양태에서는, 애노드 입구 스트림중 개질가능한 수소 함량의 100% 미만이 수소로 전환될 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어, 애노드 입구 스트림중 개질가능한 수소 함량의 약 80% 이상, 예를 들어 약 85% 이상, 또는 약 90% 이상이 애노드 및/또는 그에 수반되는 개질 스테이지(들)에서 수소로 전환될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 애노드로 전달되는 개질가능한 연료의 양은 애노드에서 산화되는 수소의 저위 발열량(LHV)에 대한 개질가능한 연료의 LHV에 기초하여 특징화될 수 있다. 이는 개질가능한 연료 과잉 비로 일컬어질 수 있다. 다양한 양태에서, 개질가능한 연료 과잉 비는 약 2.0 이상, 예를 들어 약 2.5 이상, 또는 약 3.0 이상, 또는 약 4.0 이상일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 개질가능한 연료 과잉 비는 약 25.0 이하, 예를 들어 약 20.0 이하, 또는 약 15.0 이하, 또는 약 10.0 이하일 수 있다.

[0042]

본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지 (예를 들어, 연료 전지 어셈블리)는 또한 연료 전지의 합쳐진 전기 효율 및 화학적 효율을 개선하거나 최적화할 수 있는 조건에서 작동될 수 있다. 연료 전지의 전기 효율을 최대화하기 위한 종래의 조건을 선택하는 대신, 작동 조건은 연료 전지의 애노드 배기 가스중 과량의 합성 가스 및/또는 수소의 산출을 가능케 할 수 있다. "청정" 연료로서 사용하기 위한 수소의 화학적 합성 공정 및 수집을 비롯한 다양한 용도에 합성 가스 및/또는 수소를 사용할 수 있다. 본 발명의 양태에서는, 전기 효율을 감소시켜 높은 전체적인 효율을 달성할 수 있는데, 이 전체적인 효율은 연료 전지의 연료 투입물의 에너지 값에 대해 생성되는 합성 가스 및/또는 수소의 화학적 에너지 값에 기초한 화학적 효율을 포함한다.

[0043]

일부 양태에서, 연료 전지의 작동은 전기 효율에 기초하여 특징화될 수 있다. 연료 전지가 낮은 전기 효율(EE)을 갖도록 작동되는 경우, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 40% 이하, 예컨대 약 35% EE 이하, 약 30% EE 이하, 약 25% EE 이하, 또는 약 20% EE 이하, 약 15% EE 이하, 또는 약 10% EE 이하의 전기 효율을 갖도록 작동될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, EE는 약 5% 이상, 또는 약 10% 이상, 또는 약 15% 이상, 또는 약 20% 이상일 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, 연료 전지의 작동은 연료 전지의 합쳐진 전기 효율 및 화학적 효율 같은 총 연료 전지 효율(TFCE)에 기초하여 특징화될 수 있다. 연료 전지가 높은 총 연료 전지 효율을 갖도록 작동되는 경우, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 55% 이상, 예를 들어 약 60% 이상, 또는 약 65% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 85% 이상의 TFCE(및/또는 합쳐진 전기 효율 및 화학적 효율)를 갖도록 작동될 수 있다. 총 연료 전지 효율 및/또는 합쳐진 전기 효율 및 화학적 효율에 있어서, 연료

전지에 의해 발생하는 과량의 열의 사용으로부터 발생하는 임의의 추가적인 전기는 효율 계산에서 제외될 수 있다.

[0044] 본 발명의 다양한 양태에서, 연료 전지의 작동은 약 40% 이하의 목적하는 전기 효율 및 약 55% 이상의 목적하는 총 연료 전지 효율에 기초하여 특징화될 수 있다. 연료 전지가 목적하는 전기 효율 및 목적하는 총 연료 전지 효율을 갖도록 작동되는 경우, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 40% 이하의 전기 효율 및 약 55% 이상의 TFCE, 예를 들어 약 35% 이하의 EE 및 약 60% 이상의 TFCE, 약 30% 이하의 EE 및 약 65% 이상의 TFCE, 약 25% 이하의 EE 및 약 70% 이상의 TFCE, 약 20% 이하의 EE 및 약 75% 이상의 TFCE, 약 15% 이하의 EE 및 약 80% 이상의 TFCE, 또는 약 10% 이하의 EE 및 약 85% 이상의 TFCE를 갖도록 작동될 수 있다.

[0045] 본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지 (예를 들어, 연료 전지 어셈블리)는 전력 밀도를 증가시킬 수 있는 조건 하에서 작동될 수 있다. 연료 전지의 전력 밀도는 전류 밀도 I 로 곱한 실제 작동 전압 V_A 에 상응한다. 전압 V_A 에서 작동되는 용융 카보네이트 연료 전지의 경우, 연료 전지는 또한 폐열을 발생시키는 경향이 있을 수 있으며, 폐열은 전류 밀도 I 를 제공하는 연료 전지의 V_A 와 이상적인 전압 V_0 사이의 차이에 기초하여 $(V_0 - V_A) \cdot I$ 로서 정의된다. 연료 전지의 애노드 내에서 개질가능한 연료를 개질시킴으로써 이 폐열의 일부를 소비할 수 있다. 이 폐열의 나머지 부분은 주위의 연료 전지 구조체 및 가스 유동에 의해 흡수되어, 연료 전지를 가로지르는 온도 차이가 발생될 수 있다. 종래의 작동 조건하에서, 연료 전지의 전력 밀도는 연료 전지의 일체성을 희생시키지 않으면서 연료 전지가 허용할 수 있는 폐열의 양에 기초하여 제한될 수 있다.

[0046] 다양한 양태에서, 연료 전지가 허용할 수 있는 폐열의 양은 연료 전지 내에서 효과량의 흡열 반응을 수행함으로써 증가될 수 있다. 흡열 반응의 일례는 연료 전지 애노드 내에서 및/또는 연료 전지 스택의 통합된 개질 스테이지 같은 그에 수반되는 개질 스테이지에서 개질가능한 연료의 증기 개질을 포함한다. 연료 전지의 애노드(또는 통합된/수반되는 개질 스테이지)에 추가적인 개질가능한 연료를 제공함으로써, 추가적인 폐열이 소비될 수 있도록 추가적인 개질을 수행할 수 있다. 이는 연료 전지를 가로지르는 온도 차이의 양을 감소시켜, 연료 전지가 더 많은 양의 폐열이 있는 작동 조건 하에서 작동되도록 할 수 있다. 전기 효율의 손실은 시스템의 전력 범위를 더욱 확장시키는 추가적인 발전을 비롯한 다양한 목적에 사용될 수 있는 합성 가스 및/또는 H_2 같은 추가적인 생성물 스트림의 형성에 의해 상쇄될 수 있다.

[0047] 다양한 양태에서, 상기 정의된 바와 같은 연료 전지에 의해 발생하는 폐열의 양 $(V_0 - V_A) \cdot I$ 는 약 30mW/cm^2 이상, 예를 들어 약 40mW/cm^2 이상, 또는 약 50mW/cm^2 이상, 또는 약 60mW/cm^2 이상, 또는 약 70mW/cm^2 이상, 또는 약 80mW/cm^2 이상, 또는 약 100mW/cm^2 이상, 또는 약 120mW/cm^2 이상, 또는 약 140mW/cm^2 이상, 또는 약 160mW/cm^2 이상, 또는 약 180mW/cm^2 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연료 전지에 의해 발생하는 폐열의 양은 250mW/cm^2 미만, 예컨대 약 200mW/cm^2 미만, 또는 약 180mW/cm^2 미만, 또는 약 165mW/cm^2 미만, 또는 약 150mW/cm^2 미만일 수 있다.

[0048] 발생하는 폐열의 양이 비교적 높을 수 있어도, 이러한 폐열이 반드시 불량한 효율로 연료 전지를 작동시킴을 나타내지 않을 수 있다. 대신, 폐열은 높은 전력 밀도에서 연료 전지를 작동시킴으로써 발생될 수 있다. 연료 전지의 전력 밀도의 개선의 일부는 충분히 높은 전류 밀도에서 연료 전지를 작동시킴을 포함할 수 있다. 다양한 양태에서, 연료 전지에 의해 발생하는 전류 밀도는 약 150mA/cm^2 이상, 예를 들어 약 160mA/cm^2 이상, 또는 약 170mA/cm^2 이상, 또는 약 180mA/cm^2 이상, 또는 약 190mA/cm^2 이상, 또는 약 200mA/cm^2 이상, 또는 약 225mA/cm^2 이상, 또는 약 250mA/cm^2 이상일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 연료 전지에 의해 발생하는 전류 밀도는 약 500mA/cm^2 이하, 예를 들어 450mA/cm^2 이하, 또는 400mA/cm^2 이하, 또는 350mA/cm^2 이하, 또는 300mA/cm^2 이하일 수 있다.

[0049] 다양한 양태에서, 발전을 증가시키고 폐열 발생을 증가시키면서 연료 전지를 작동시키기 위하여, 효과량의 흡열 반응(예컨대, 개질 반응)을 수행할 수 있다. 다르게는, 애노드 작동에 관련되지 않는 다른 흡열 반응을 이용하여, 열 연통되도록(그러나 유체 연통되지는 않음) 연료 전지 어레이 내로 "플레이트" 또는 스테이지를 배치함으로써 폐열을 활용할 수 있다. 수반되는 개질 스테이지, 통합된 개질 스테이지, 흡열 반응을 수행하기 위한 통

합된 스택 요소, 또는 이들의 조합에서 효과량의 흡열 반응을 수행할 수 있다. 효과량의 흡열 반응은 연료 전지 입구로부터 연료 전지 출구까지의 온도 증가를 약 100℃ 이하, 예를 들어 약 90℃ 이하, 또는 약 80℃ 이하, 또는 약 70℃ 이하, 또는 약 60℃ 이하, 또는 약 50℃ 이하, 또는 약 40℃ 이하, 또는 약 30℃ 이하로 감소시키기에 충분한 양에 상응할 수 있다. 또한 또는 다르게는, 효과량의 흡열 반응은 약 100℃ 이하, 예를 들어 약 90℃ 이하, 또는 약 80℃ 이하, 또는 약 70℃ 이하, 또는 약 60℃ 이하, 또는 약 50℃ 이하, 또는 약 40℃ 이하, 또는 약 30℃ 이하, 또는 약 20℃ 이하, 또는 약 10℃ 이하의 연료 전지 입구로부터 연료 전지 출구까지의 온도 감소를 야기하기에 충분한 양에 상응할 수 있다. 효과량의 흡열 반응이 발생하는 폐열을 초과하는 경우에, 연료 전지 입구로부터 연료 전지 출구까지 온도 감소가 발생될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 이는 연료 전지에 의해 발생하는 폐열의 약 40% 이상을 소비하는, 예를 들어 폐열의 약 50% 이상, 또는 폐열의 약 60% 이상, 또는 폐열의 약 75% 이상을 소비하는 흡열 반응(들)(예컨대, 개질 및 다른 흡열 반응의 조합)을 갖는 것에 상응할 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, 흡열 반응(들)은 폐열의 약 95% 이하, 예를 들어 폐열의 약 90% 이하, 또는 폐열의 약 85% 이하를 소비할 수 있다.

[0050]

본원에 기재되는 연료 전지 작동 전략에 추가적으로, 보충하여 및/또는 대안으로, 용융 카보네이트 연료 전지(예를 들어, 연료 전지 어셈블리)는 감소된 작동 전압 및 낮은 연료 이용률에 상응하는 조건 하에서 작동될 수 있다. 다양한 양태에서, 연료 전지는 약 0.7볼트 미만, 예를 들어 약 0.68V 미만, 약 0.67V 미만, 약 0.66V 미만, 또는 약 0.65V 이하의 전압 V_A 에서 작동될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연료 전지는 약 0.60 이상, 예를 들어 약 0.61 이상, 약 0.62 이상, 또는 약 0.63 이상의 전압 V_A 에서 작동될 수 있다. 이렇게 할 때, 높은 전압에서 전기 에너지로서 연료 전지를 나가는 에너지가, 전압이 낮아짐에 따라, 전지 내에 열로서 잔류할 수 있다. 이 추가적인 열은 흡열 반응이 더 많이 일어나도록 하여 예컨대 CH_4 의 합성 가스로의 전환을 증가시킬 수 있다.

[0051]

정의

[0052]

합성 가스: 이 정의에서, 합성 가스는 H_2 와 CO의 임의의 비의 혼합물로서 정의된다. 임의적으로는, H_2O 및/또는 CO_2 가 합성 가스에 존재할 수 있다. 임의적으로는, 불활성 화합물(예컨대, 질소) 및 잔류하는 개질가능한 연료 화합물이 합성 가스에 존재할 수 있다. H_2 와 CO 외의 성분이 합성 가스에 존재하는 경우, 합성 가스중 H_2 와 CO의 합쳐진 부피 백분율은 합성 가스의 총 부피에 대해 25부피% 이상, 예컨대 40부피% 이상, 또는 50부피% 이상, 또는 60부피% 이상일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 합성 가스중 H_2 와 CO의 합쳐진 부피 백분율은 100부피% 이하, 예컨대 95부피% 이하 또는 90부피% 이하일 수 있다.

[0053]

개질가능한 연료: 개질가능한 연료는 개질되어 H_2 를 발생시킬 수 있는 탄소-수소 결합을 함유하는 연료로서 정의된다. 다른 탄화수소계 화합물(예컨대, 알콜)이 그러하듯이 탄화수소가 개질가능한 연료의 일례이다. CO와 H_2O 가 수성 가스 전화 반응에 참여하여 수소를 형성할 수 있으나, CO는 이 정의 하에서 개질가능한 연료로 간주되지 않는다.

[0054]

개질가능한 수소 함량: 연료의 개질가능한 수소 함량은 연료를 개질시킨 후 수성 가스 전화 반응이 완결되도록 하여 H_2 생성을 최대화함으로써 연료로부터 유도될 수 있는 H_2 분자의 수로서 정의된다. 이 정의에 의한 H_2 는 1의 개질가능한 수소 함량을 갖지만, H_2 자체는 본원에서 개질가능한 연료로서 정의되지 않음에 주목한다. 유사하게, CO는 1의 개질가능한 수소 함량을 갖는다. CO는 엄격하게는 개질가능하지 않지만, 수성 가스 전화 반응이 완결되도록 함으로써 CO를 H_2 로 변화하게 한다. 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량의 일례로서, 메탄의 개질가능한 수소 함량은 4개의 H_2 분자인 한편, 에탄의 개질가능한 수소 함량은 7개의 H_2 분자이다. 더욱 일반적으로, 연료가 $C_xH_yO_z$ 의 조성을 갖는다면, 100% 개질 및 수성 가스 전화시 이 연료의 개질가능한 수소 함량은 $n(\text{최대 개질 } H_2)=2x+y/2-z$ 이다. 이 정의에 기초하여, 전지 내의 연료 이용률은 $n(\text{산화 } H_2)/n(\text{최대 개질 } H_2)$ 로서 표현될 수 있다. 물론, 성분의 혼합물의 개질가능한 수소 함량은 개별 성분의 개질가능한 수소 함량에 기초하여 결정될 수 있다. 산소, 황 또는 질소 같은 다른 헤테로원자를 함유하는 화합물의 개질가능한 수소 함량도 유사한 방식으로 계산될 수 있다.

[0055]

산화 반응: 이 논의에서, 연료 전지의 애노드 내에서의 산화 반응은 CO_3^{2-} 와의 반응에 의해 H_2 를 산화시켜 H_2O 와

CO₂를 생성함에 상응하는 반응으로서 정의된다. 탄소-수소 결합을 함유하는 화합물이 H₂와 CO 또는 CO₂로 전환되는 애노드 내에서의 개질 반응은 애노드에서의 산화 반응의 이 정의로부터 제외됨에 주목한다. 수성 가스 전화 반응도 유사하게 산화 반응의 이 정의에서 제외된다. 연소 반응의 인용은 연소로부터 전력을 얻는 제너레이터의 연소 대역 같은 비-전기화학적 버너에서 H₂ 또는 탄소-수소 결합(들)을 함유하는 화합물이 O₂와 반응하여 H₂O와 이산화탄소를 형성시키는 반응의 인용으로서 정의됨에 또한 주목한다.

[0056]

본 발명의 양태는 애노드 연료 매개변수를 조정하여 연료 전지의 목적하는 작동 범위를 달성할 수 있다. 애노드 연료 매개변수는 직접적으로 및/또는 하나 이상의 비의 형태로 다른 연료 전지 공정과 관련하여 특정화될 수 있다. 예를 들어, 애노드 연료 매개변수를 제어하여 연료 이용률, 연료 전지 발열량 이용률, 연료 과잉 비, 개질가능한 연료 과잉 비, 개질가능한 수소 함량 연료 비 및 이들의 조합을 비롯한 하나 이상의 비를 획득할 수 있다.

[0057]

연료 이용률: 연료 이용률은 연료 전지의 연료 이용률을 정의하는데 사용될 수 있는 투입물 스트림의 개질가능한 수소 함량에 대한 산화된 연료의 양에 기초하여 애노드의 작동을 특징화하는 옵션이다. 이 논의에서, "연료 이용률"은 발전(상기 기재된 바와 같음)을 위해 애노드에서 산화되는 수소의 양 대 애노드 투입물(임의의 수반되는 개질 스테이지 포함)의 개질가능한 수소 함량의 비로서 정의된다. 개질가능한 수소 함량은 연료를 개질시킨 후 수성 가스 전화 반응이 완결되도록 하여 H₂ 생성을 최대화함으로써 연료로부터 유도될 수 있는 H₂ 분자의 수로서 상기에서 정의되었다. 예를 들어, 애노드 내로 도입되어 증기 개질 공정에 노출되는 각 메탄은 최대 생산시 4개의 H₂ 분자를 발생시킨다. (개질 및/또는 애노드 조건에 따라, 개질 생성물은 수성 가스 전화되지 않은 생성물에 상응할 수 있으며, 이 때 하나 이상의 H₂ 분자가 CO 분자의 형태로 대신 존재한다.) 그러므로, 메탄은 4개의 H₂ 분자의 개질가능한 수소 함량을 갖는 것으로 정의된다. 다른 예로서, 이 정의 하에서 에탄은 H₂ 분자 7개의 개질가능한 수소 함량을 갖는다.

[0058]

애노드에서의 연료의 이용률은, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지로 전달되는 모든 연료의 저위 발열량(Lower Heating Value)에 대한, 연료 전지 애노드 반응으로 인해 애노드에서 산화되는 수소의 저위 발열량의 비에 기초하여 발열량 이용률을 정의함으로써 또한 특정화될 수 있다. 본원에 사용되는 "연료 전지 발열량 이용률"은 연료 전지 애노드에 들어가고 나가는 연료 성분의 유속 및 저위 발열량(LHV)을 사용하여 산출될 수 있다. 이로써, 연료 전지 발열량 이용률은 (LHV(애노드 입구)-LHV(애노드 출구))/LHV(애노드 입구)로서 산출될 수 있으며, 여기에서 LHV(애노드 입구) 및 LHV(애노드 출구)는 각각 애노드 입구 및 출구 스트림 또는 유동중 연료 성분(예를 들어, H₂, CH₄ 및/또는 CO)의 LHV를 가리킨다. 이 정의에서, 스트림 또는 유동의 LHV는 투입물 및/또는 산출물 스트림중 각 연료 성분의 값의 합으로서 산출될 수 있다. 합에 대한 각 연료 성분의 기여분은 연료 성분의 LHV(예를 들어, J/몰)로 곱한 연료 성분의 유속(예를 들어, 몰/시간)에 상응할 수 있다.

[0059]

저위 발열량: 저위 발열량은 연료 성분이 기상의 완전 산화된 생성물(즉, 기상 CO₂ 및 H₂O 생성물)로 연소됨에 있어서의 엔탈피로서 정의된다. 예를 들어, 애노드 투입물 스트림에 존재하는 임의의 CO₂는 애노드 투입물의 연료 함량에 기여하지 않는데, 왜냐하면 CO₂는 이미 완전히 산화되어 있기 때문이다. 이 정의에서, 애노드 연료 전지 반응으로 인해 애노드에서 발생하는 산화의 양은 상기 정의된 바와 같이 애노드에서의 전기화학적 반응의 일부로서의 애노드에서의 H₂ 산화로서 정의된다.

[0060]

애노드 투입물 유동의 유일한 연료가 H₂인 특수한 경우에 있어서, 애노드에서 일어날 수 있는 연료 성분을 포함하는 유일한 반응은 H₂의 H₂O로의 전환을 나타냄에 주목한다. 이 특수한 경우에서, 연료 이용률은 (H₂의 입구 속도-H₂의 출구 속도)/H₂의 입구 속도로 단순화된다. 이 경우, H₂는 유일한 연료 성분이고, 따라서 H₂ LHV는 방정식에서 빠지게 된다. 더욱 일반적인 경우, 애노드 공급물은 예컨대 CH₄, H₂ 및 CO를 다양한 양으로 함유할 수 있다. 이들 물질이 전형적으로는 애노드 출구에서 상이한 양으로 존재하기 때문에, 상기 기재된 합이 연료 이용률을 결정하는데 필요할 수 있다.

[0061]

연료 이용률과는 다르게 또는 연료 이용률 이외에, 연료 전지의 다른 반응물의 이용률을 특정화할 수 있다. 예를 들어, 연료 전지의 작동은 추가로 또는 다르게는 "CO₂ 이용률" 및/또는 "산화제" 이용률과 관련하여 특정화될 수 있다. CO₂ 이용률 및/또는 산화제 이용률 값도 유사한 방식으로 규정될 수 있다.

- [0062] **연료 과잉 비:** 용융 카보네이트 연료 전지에서 반응을 특징화하는 또 다른 방법은 연료 전지 애노드 반응으로 인해 애노드에서 산화되는 수소의 저위 발열량에 대한, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지로 전달되는 모든 연료의 저위 발열량의 비에 기초하여 이용률을 한정하는 것이다. 이 양은 연료 과잉 비로서 일컬어진다. 이로써, 연료 과잉 비는 $(LHV(\text{애노드 입구})/(LHV(\text{애노드 입구})-LHV(\text{애노드 출구})))$ 로서 산출될 수 있으며, 여기에서 $LHV(\text{애노드 입구})$ 및 $LHV(\text{애노드 출구})$ 은 각각 애노드 입구 및 출구 스트림 또는 유동중 연료 성분(예를 들어, H_2 , CH_4 및/또는 CO)의 LHV 를 가리킨다. 본 발명의 다양한 양태에서, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 1.0 이상, 예를 들어 약 1.5 이상, 또는 약 2.0 이상, 또는 약 2.5 이상, 또는 약 3.0 이상, 또는 약 4.0 이상의 연료 과잉 비를 갖도록 작동될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연료 과잉 비는 약 25.0 이하일 수 있다.
- [0063] 애노드의 투입물 스트림중 개질가능한 연료 모두가 개질될 수 있는 것은 아님에 주목한다. 바람직하게는, 애노드(및/또는 수반되는 개질 스테이지)로의 투입물 스트림중 개질가능한 연료의 약 90% 이상, 예를 들어 약 95% 이상 또는 약 98% 이상이 애노드에서 나가기 전에 개질될 수 있다. 몇몇 다른 양태에서, 개질되는 개질가능한 연료의 양은 약 75% 내지 약 90%, 예컨대 약 80% 이상일 수 있다.
- [0064] 연료 과잉 비의 상기 정의는 발전을 위해 연료 전지 애노드에서 소비되는 양에 대한, 애노드 및/또는 연료 전지에 수반되는 개질 스테이지(들) 내에서 이루어지는 개질의 양을 특징화하는 방법을 제공한다.
- [0065] 임의적으로, 연료 과잉 비는 연료가 애노드 산출물로부터 애노드 투입물로 재순환되는 상황 때문에 변화될 수 있다. 연료(예를 들어, H_2 , CO 및/또는 미개질 또는 부분 개질 탄화수소)가 애노드 산출물로부터 애노드 투입물로 재순환되는 경우, 이러한 재순환된 연료 성분은 다른 목적으로 이용될 수 있는 개질가능한 또는 개질되는 연료의 과잉 양을 나타내지 않는다. 대신, 이러한 재순환된 연료 성분은 단지 연료 전지에서 연료 이용률을 감소시키고자 하는 요구를 나타낸다.
- [0066] **개질가능한 연료 과잉 비:** 개질가능한 연료 과잉 비를 계산하는 것은 이러한 재순환된 연료 성분을 설명하기 위한 하나의 옵션이고, 개질가능한 연료의 LHV 만이 애노드로의 투입물 스트림에 포함되도록 과잉 연료의 정의를 좁히는 것이다. 본원에 사용되는 "개질가능한 연료 과잉 비"는 연료 전지 애노드 반응으로 인해 애노드에서 산화되는 수소의 저위 발열량에 대한, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지로 전달되는 개질가능한 연료의 저위 발열량으로서 정의된다. 개질가능한 연료 과잉 비의 정의 하에서, 애노드 투입물중 임의의 H_2 또는 CO 의 LHV 는 제외된다. 이러한 개질가능한 연료의 LHV 는 연료 전지 애노드에 들어가는 실제 조성을 특징화시킴으로써 측정될 수 있으며, 따라서 재순환된 성분과 새로운 성분을 구분할 필요가 없다. 일부 미개질 또는 부분 개질된 연료도 재순환될 수 있지만, 대부분의 양태에서, 애노드로 재순환되는 연료의 대부분은 H_2 또는 CO 같은 개질된 생성물에 상응할 수 있다. 수학적으로 표현하자면, 개질가능한 연료 과잉 비(R_{RF})= LHV_{RF}/LHV_{OH} 이며, 여기에서 LHV_{RF} 는 개질가능한 연료의 저위 발열량(LHV)이고, LHV_{OH} 는 애노드에서 산화된 수소의 저위 발열량(LHV)이다. 애노드에서 산화된 수소의 LHV 는 애노드 입구 스트림의 LHV 에서 애노드 출구 스트림의 LHV 를 뺀으로써 [예를 들어, $LHV(\text{애노드 입구})-LHV(\text{애노드 출구})$] 계산될 수 있다. 본 발명의 다양한 양태에서, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 0.25 이상, 예컨대 약 0.5 이상, 또는 약 1.0 이상, 또는 약 1.5 이상, 또는 약 2.0 이상, 또는 약 2.5 이상, 또는 약 3.0 이상, 또는 약 4.0 이상의 개질가능한 연료 과잉 비를 갖도록 작동될 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 개질가능한 연료 과잉 비는 약 25.0 이하일 수 있다. 애노드에서의 산화 양에 대한 애노드로 전달되는 개질가능한 연료의 양에 기초한 이 더 좁은 정의는 낮은 연료 이용률을 갖는 두 가지 유형의 연료 전지 작동 방법을 구분할 수 있음에 주목한다. 몇몇 연료 전지는 상당량의 애노드 산출물을 애노드 투입물로 다시 재순환시킴으로써 낮은 연료 이용률을 달성한다. 이 재순환은 애노드 투입물중 임의의 수소가 애노드로의 투입물로서 다시 사용될 수 있게 할 수 있다. 이는 개질의 양을 감소시킬 수 있는데, 왜냐하면 연료 전지를 통해 1회 통과시키는 경우 연료 이용률이 낮아도 미사용 연료중 적어도 일부가 후속 통과에서 사용되기 위해 재순환되기 때문이다. 그러므로, 다양한 연료 이용률 값을 갖는 연료 전지는 애노드 개질 스테이지(들)로 전달되는 개질가능한 연료 대 애노드 반응에서 산화되는 수소의 동일한 비를 가질 수 있다. 애노드 개질 스테이지로 전달되는 개질가능한 연료 대 애노드에서의 산화 양의 비를 변화시키기 위해서는, 개질되지 못하는 연료의 자연적인 함량을 갖는 애노드 공급물을 확인할 필요가 있거나, 또는 애노드 산출물중 미사용 연료를 다른 용도를 위해 회수해야 할 필요가 있거나, 또는 둘 다가 필요하다.
- [0067] **개질가능한 수소 과잉 비:** 연료 전지의 작동을 특징화하는 또 다른 옵션은 "개질가능한 수소 과잉 비"에 기초한다. 상기 정의된 개질가능한 연료 과잉 비는 개질가능한 연료 성분의 저위 발열량에 기초하여 정의된다. 개질

가능한 수소 과잉 비는 연료 전지 애노드 반응으로 인해 애노드에서 반응하는 수소에 대한, 애노드 및/또는 애노드에 수반되는 개질 스테이지에 전달되는 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량으로서 정의된다. 이로써, "개질가능한 수소 과잉 비"는 $(RFC(\text{개질가능한 애노드 입구}) / (RFC(\text{개질가능한 애노드 입구}) - RFC(\text{애노드 출구})))$ 로서 산출될 수 있으며, 이 때 RFC(개질가능한 애노드 입구)는 애노드 입구 스트림 또는 유동중 개질가능한 연료의 개질가능한 수소 함량을 일컫는 한편, RFC(애노드 출구)는 애노드 입구 및 출구 스트림 또는 유동중 연료 성분(예를 들어, H_2 , CH_4 및/또는 CO)의 개질가능한 수소 함량을 가리킨다. RFC는 몰/초, 몰/시간 등으로 표현될 수 있다. 애노드 개질 스테이지(들)로 전달되는 개질가능한 연료 대 애노드에서의 산화 양의 큰 비로 연료 전지를 작동시키는 방법의 일례는 연료 전지에서의 열의 발생 및 소비의 균형을 맞추기 위하여 과도한 개질을 수행하는 방법일 수 있다. 개질가능한 연료를 개질시켜 H_2 와 CO 를 형성시키는 것은 흡열 반응이다. 연료 전지에서의 전류의 발생에 의해 이 흡열 반응에 대항할 수 있는데, 상기 전류 발생은 애노드 산화 반응과 카보네이트 형성 반응에 의해 발생하는 열의 양과 전류의 형태로 연료 전지에서 나가는 에너지 사이의 차이에 (대략) 상응하는 과량의 열을 생성시킬 수 있다. 애노드 산화 반응/카보네이트 생성 반응에 포함되는 수소 1몰당 과량의 열은 개질에 의해 수소 1몰을 발생시키는데 흡수되는 열보다 더 클 수 있다. 그 결과, 종래의 조건 하에 작동되는 연료 전지는 입구로부터 출구까지 온도 증가를 나타낼 수 있다. 이러한 유형의 종래의 작동 대신, 애노드에 수반되는 개질 스테이지에서 개질되는 연료의 양을 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 발열성 연료 전지 반응에 의해 발생하는 열이 개질에서 소비되는 열과 (거의) 균형을 이룰 수 있도록, 또는 심지어 개질에 의해 소비되는 열이 연료 산화에 의해 발생하는 과량의 열을 초과하여 연료 전지를 가로지르는 온도 하락이 발생할 수 있도록, 추가적인 연료를 개질시킬 수 있다. 이는 발전에 필요한 양에 비해 상당한 과량의 수소를 생성시킬 수 있다. 일례로서, 연료 전지의 애노드 입구 또는 수반되는 개질 스테이지로의 공급물은 상당히 순수한 메탄 공급물 같은 개질가능한 연료로 실질적으로 구성될 수 있다. 이러한 연료를 사용하여 발전시키기 위해 종래의 방식으로 작동시키는 동안, 용융 카보네이트 연료 전지는 약 75%의 연료 이용률로 작동될 수 있다. 이는 애노드로 전달되는 연료 함량의 약 75%(또는 $\frac{3}{4}$)가 사용되어 수소를 형성함을 의미하고, 이 수소는 애노드에서 카보네이트 이온과 추후 반응하여 H_2O 와 CO_2 를 형성한다. 종래의 작동에서, 연료 함량의 나머지 약 25%는 연료 전지 내에서 H_2 로 개질된(또는 연료중 임의의 CO 또는 H_2 의 경우 반응하지 않은 채로 연료 전지를 통해 통과할 수 있음) 후, 연료 전지 외부에서 연소되어 H_2O 와 CO_2 를 형성함으로써 연료 전지로의 캐소드 입구의 열을 제공할 수 있다. 이 상황에서 개질가능한 수소 과잉 비는 $4/(4-1)=4/3$ 일 수 있다.

[0068]

전기 효율: 본원에 사용되는 용어 "전기 효율"("EE")은 연료 전지로의 연료 투입물의 저위 발열량("LHV") 비로 나눈 연료 전지에 의해 생성되는 전기화학적 전력으로서 정의된다. 연료 전지로의 연료 투입물은 애노드로 전달되는 연료뿐만 아니라 연료 전지의 온도를 유지하는데 사용되는 임의의 연료(예컨대, 연료 전지에 수반되는 버너로 전달되는 연료) 둘 다를 포함한다. 이 기재에서, 연료에 의해 생성되는 전력은 LHV(e1) 연료 속도 면에서 기재될 수 있다.

[0069]

전기화학적 전력: 본원에 사용되는 용어 "전기화학적 전력" 또는 LHV(e1)는 연료 전지에서 캐소드를 애노드에 연결하고 연료 전지의 전해질을 가로질러 카보네이트 이온을 전달하는 회로에 의해 발생하는 전력이다. 전기화학적 전력은 연료 전지 상류 또는 하류의 기기에 의해 생성되거나 소비되는 전력을 제외한다. 예를 들면, 연료 전지 배기 가스 스트림에서의 열로부터 생성되는 전류는 전기화학적 전력의 일부로서 간주되지 않는다. 유사하게, 연료 전지 상류의 가스 터빈 또는 다른 기기에 의해 발생하는 전력은 발생하는 전기화학적 전력의 일부가 아니다. "전기화학적 전력"은 연료 전지의 작동 동안 소비되는 전력을 고려하지 않거나, 또는 직류의 교류로의 전환에 의해 야기되는 임의의 손실을 고려하지 않는다. 달리 말해, 연료 전지 작동에 공급되거나 또는 달리 연료 전지를 작동시키는데 사용되는 전력은 연료 전지에 의해 생성되는 직류 전압으로부터 빠지지 않는다. 본원에 사용되는 전력 밀도는 전압을 곱한 전류 밀도이다. 본원에 사용되는 용어 총 연료 전지 전력은 연료 전지 면적을 곱한 전력 밀도이다.

[0070]

연료 투입물: LHV(애노드 입구)로서 지칭되는, 본원에 사용되는 용어 "애노드 연료 투입물"은, 애노드 입구 스트림 내의 연료의 양이다. LHV(입구)로서 지칭되는 용어 "연료 투입물"은 애노드 입구 스트림 내의 연료의 양 및 연료 전지의 온도를 유지하는데 사용되는 연료의 양 둘 다를 포함하는, 연료 전지로 전달되는 연료의 총량이다. 연료는 본원에 제공되는 개질가능한 연료의 정의에 기초하여, 개질가능한 연료 및 개질불가능한 연료 둘 다를 포함할 수 있다. 연료 투입물은 연료 이용률과 동일하지 않다.

[0071]

총 연료 전지 효율: 본원에 사용되는 용어 "총 연료 전지 효율"("TFCE")은 연료 전지에 의해 발생하는 전기화학적 전력과 연료 전지에 의해 생성되는 합성 가스의 LHV의 비를 애노드로의 연료 투입물의 LHV의 비로 나눈 값으

로서 정의된다. 달리 말해, $TFCE=(LHV(e1)+LHV(sg\ net))/LHV(\text{애노드 입구})$ 이며, 이 때 $LHV(\text{애노드 입구})$ 는 애노드로 전달되는 연료 성분(예를 들어, H_2 , CH_4 및/또는 CO)의 LHV 비를 가리키고, $LHV(sg\ net)$ 는 애노드에서 합성 가스(H_2 , CO)가 생성되는 속도를 가리키며, 이는 애노드로의 합성 가스 투입물과 애노드로부터의 합성 가스 산출물의 차이이다. $LHV(e1)$ 은 연료 전지의 전기화학적 발전을 기재한다. 총 연료 전지 효율은 연료 전지의 외부에서 유리하게 사용되는, 연료 전지에 의해 발생하는 열을 제외시킨다. 작동시, 연료 전지에 의해 발생하는 열은 하류의 기기에 의해 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 열을 사용하여 추가적인 전기를 발생시키거나 물을 가열할 수 있다. 연료 전지와 별도로 이루어지는 경우 이들 용도는 이 용어가 본원에 사용될 때 총 연료 전지 효율의 일부가 아니다. 총 연료 전지 효율은 연료 전지 작동에만 적용되는 것이고, 발전, 또는 연료 전지 상류 또는 하류에서의 소비를 포함하지 않는다.

[0072] **화학적 효율:** 본원에 사용되는 용어 "화학적 효율"은 연료 투입물 또는 $LHV(in)$ 으로 나눈, 연료 전지의 애노드 배기 가스중 H_2 및 CO 의 저위 발열량 또는 $LHV(sg\ out)$ 으로서 정의된다.

[0073] 전기 효율도 총 시스템 효율도 상류 또는 하류 공정의 효율을 고려하지 못한다. 예를 들면, 터빈 배기 가스를 연료 전지 캐소드의 CO_2 의 공급원으로서 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 배열에서, 터빈의 효율은 전기 효율 또는 총 연료 전지 효율 계산의 일부로 간주되지 않는다. 유사하게, 연료 전지의 산출물은 연료 전지로서의 투입물로서 재순환될 수 있다. 1회 통과 방식에서 전기 효율 또는 총 연료 전지 효율을 계산할 때 재순환 루프는 고려되지 않는다.

[0074] **생성되는 합성 가스:** 본원에 사용되는 용어 "생성되는 합성 가스"는 애노드로의 합성 가스 투입물과 애노드로부터의 합성 가스 산출물 사이의 차이이다. 합성 가스는 적어도 부분적으로는 애노드의 투입물 또는 연료로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 시스템은 애노드 배기 가스로부터의 합성 가스를 애노드 입구(여기에서, 합성 가스는 천연 가스 또는 다른 적합한 연료로 보충됨)로 복귀시키는 애노드 재순환 루프를 포함할 수 있다. 생성되는 합성 가스 $LHV(sg\ net)=(LHV(sg\ out)-LHV(sg\ in))$ 이며, 여기에서 $LHV(sg\ in)$ 및 $LHV(sg\ out)$ 은 각각 애노드 입구에서의 합성 가스의 LHV 및 애노드 출구 스트림 또는 유동에서의 합성 가스의 LHV 를 가리킨다. 애노드 내에서의 개질 반응에 의해 생성되는 합성 가스의 적어도 일부는 전형적으로 애노드에서 사용되어 전기를 생성시킬 수 있음에 주목한다. 전기를 생성하는데 사용되는 수소는 애노드에서 나가지 않으므로 "생성된 합성 가스"의 정의에 포함되지 않는다. 본원에 사용되는 용어 "합성 가스 비"는 애노드로의 연료 투입물의 LHV 로 나눈 생성된 순 합성 가스의 LHV , 또는 $LHV(sg\ net)/LHV(\text{애노드 입구})$ 이다. 합성 가스 및 연료의 몰 유속을 LHV 대신 사용하여 몰에 기초한 합성 가스 비 및 몰에 기초한 생성된 합성 가스를 표현할 수 있다.

[0075] **증기 대 탄소 비(S/C):** 본원에 사용되는 증기 대 탄소 비(S/C)는 유동중 증기 대 유동중 개질가능한 탄소의 몰 비이다. CO 및 CO_2 형태의 탄소는 이 정의에서 개질가능한 탄소에 포함되지 않는다. 시스템의 상이한 지점에서 증기 대 탄소 비를 측정하고/하거나 제어할 수 있다. 예를 들어, 애노드 입구 증기의 조성을 조작하여 애노드에서의 개질에 적합한 S/C를 획득할 수 있다. S/C는 H_2O 의 몰 유속을 연료의 몰 유속과 연료중 탄소 원자의 수(예를 들어, 메탄의 경우 하나)의 곱으로 나눈 값으로서 주어질 수 있다. 그러므로, $S/C=f_{H_2O}/(f_{CH_4} \times \#C)$ 이고, 여기에서, f_{H_2O} 는 물의 몰 유속이고, f_{CH_4} 는 메탄(또는 다른 연료)의 몰 유속이며, $\#C$ 는 연료중 탄소의 수이다.

[0076] **EGR 비:** 본 발명의 양태는 연료 전지와 협력하여 터빈을 사용할 수 있다. 통합된 연료 전지와 터빈 시스템은 배기 가스 재순환("EGR")을 포함할 수 있다. EGR 시스템에서는, 터빈에 의해 발생된 배기 가스중 적어도 일부를 열 회수 제너레이터로 보낼 수 있다. 배기 가스의 다른 부분은 연료 전지로 보낼 수 있다. EGR 비는 연료 전지로 보내지는 배기 가스 대 연료 전지 또는 열 회수 제너레이터로 보내지는 총 배기 가스의 양을 기재한다. 본원에 사용되는 "EGR 비"는 연료 전지 관련 부분과 회수 관련 부분(이는 열 회수 제너레이터로 보내짐)의 합쳐진 유속으로 나눈, 배기 가스의 연료 전지 관련 부분의 유속이다.

[0077] 본 발명의 다양한 양태에서는, 용융 카보네이트 연료 전지(MCFC)를 이용하여 추가적인 전력을 또한 발생시키면서 CO_2 -함유 스트림으로부터의 CO_2 의 분리를 용이하게 할 수 있다. 투입 공급물의 적어도 일부를 연료 전지의 캐소드 부분에 제공할 수 있는 연소에 기초한 발전기와 상승작용의 이점을 취함으로써 CO_2 분리를 추가로 향상시킬 수 있다.

[0078] **연료 전지 및 연료 전지 구성요소:** 본 논의에서, 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 애노드와 캐소드를 갖는 단

일 전지에 상응할 수 있다. 애노드와 캐소드는 투입 가스 유동을 받아들이며 전해질을 가로지르는 전하 수송 및 발전을 위한 개별적인 애노드 및 캐소드 반응을 용이하게 할 수 있다. 연료 전지 스택은 통합된 단위체에서의 복수개의 전지를 나타낼 수 있다. 연료 전지 스택이 다수개의 연료 전지를 포함할 수 있기는 하지만, 연료 전지는 전형적으로 병렬 연결될 수 있으며 (거의) 전체가 더 큰 크기의 단일 연료 전지인 것처럼 작용할 수 있다. 산출물 유동이 연료 전지 스택의 애노드 또는 캐소드로 전달될 때, 연료 전지 스택은 스택의 각 전지 사이에서 투입물 유동을 분할하기 위한 유동 채널 및 개별적인 전지로부터의 산출물 유동을 합치기 위한 유동 채널을 포함할 수 있다. 이 논의에서는, 연료 전지 어레이를 사용하여 직렬로, 병렬로, 또는 임의의 다른 편리한 방식으로(예를 들어, 직렬과 병렬의 조합으로) 배열되는 복수개의 연료 전지(예컨대, 복수개의 연료 전지 스택)를 가리킬 수 있다. 연료 전지 어레이는 연료 전지 및/또는 연료 전지 스택의 하나 이상의 스테이지를 포함할 수 있으며, 이 때 제 1 스테이지로부터의 애노드/캐소드 산출물은 제 2 스테이지의 애노드/캐소드 투입물로서의 역할을 할 수 있다. 연료 전지 어레이의 애노드는 어레이의 캐소드와 동일한 방식으로 연결될 필요가 없음에 주목한다. 편의상, 연료 전지 어레이의 제 1 애노드 스테이지로의 투입물은 어레이의 애노드 투입물로서 일컬어질 수 있고, 연료 전지 어레이의 제 1 캐소드 스테이지로의 투입물은 어레이의 캐소드 투입물로서 일컬어질 수 있다. 유사하게, 최종 애노드/캐소드 스테이지로부터의 산출물은 어레이로부터의 애노드/캐소드 산출물로 일컬어질 수 있다.

[0079] 본원에서 연료 전지의 사용에 대한 인용은 전형적으로 개별적인 연료 전지로 구성된 "연료 전지 스택"을 가리키고, 더욱 일반적으로는 유체 연통되는 하나 이상의 연료 전지 스택의 사용을 가리킨다는 것을 알아야 한다. 개별적인 연료 전지 요소(플레이트)는 전형적으로 "연료 전지 스택"으로 일컬어지는 직사각형 어레이로 함께 "적층"될 수 있다. 이 연료 전지 스택은 전형적으로 공급물 스트립을 가질 수 있고, 개별적인 연료 전지 요소 모두 사이에 반응물을 분배할 수 있으며, 이들 각 요소로부터 생성물을 수집할 수 있다. 단위체로서 보는 경우, 작동되는 연료 전지 스택은 다수개(흔히 수십개 또는 수백개)의 개별적인 연료 전지 요소로 구성되더라도 불구하고 전체로서 취해질 수 있다. 이들 개별적인 연료 전지 요소는 전형적으로 유사한 전압을 가질 수 있고(왜냐하면, 반응물 및 생성물 농도가 유사하기 때문에), 총 전력 산출량은 요소가 직렬로 전기적으로 연결되는 경우 모든 전지 요소에서의 모든 전류의 합으로부터 발생될 수 있다. 스택은 또한 높은 전압을 생성시키도록 직렬 배열로 배열될 수도 있다. 병렬 배열은 전류를 승압시킬 수 있다. 충분히 큰 부피의 연료 전지 스택을 이용하여 소정 배기 가스 유동을 처리하는 경우에는, 단일 용융 카보네이트 연료 전지 스택으로 본원에 기재된 시스템 및 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 다른 양태에서는, 다양한 이유로 복수개의 연료 전지 스택이 바람직하거나 필요할 수 있다.

[0080] 본 발명에서는, 달리 명시되지 않는 한, 용어 "연료 전지"는 단일 투입물 및 산출물이 존재하는 하나 이상의 개별적인 연료 전지 요소의 세트로서 구성된 연료 전지 스택에 대한 인용을 가리키고/가리키거나 이러한 인용을 포함하는 것으로 정의됨을 알아야 한다(왜냐하면, 이것이 연료 전지가 전형적으로 실제로 사용되는 방식이기 때문이다). 유사하게, 용어 연료 전지(복수개)는 달리 명시되지 않는 한 복수개의 별도의 연료 전지 스택을 가리키고/가리키거나 이들을 포함하는 것으로 정의됨을 알아야 한다. 달리 말해, 본원 내에서의 모든 인용은 달리 구체적으로 표시되지 않는 한 연료 전지 스택의 "연료 전지"로서의 작동을 호환성있게 가리킬 수 있다. 예를 들어, 상업적 규모의 연소 제너레이터에 의해 발생하는 배기 가스의 부피는 종래의 크기의 연료 전지(즉, 단일 스택)에 의해 처리되기에는 너무 클 수 있다. 전체 배기 가스를 처리하기 위하여, 복수개의 연료 전지(즉, 2개 이상의 별도의 연료 전지 또는 연료 전지 스택)를 병렬로 배열하여 각각의 연료 전지가 (대략) 동량의 연소 배기 가스를 처리하게 할 수 있다. 다수개의 연료 전지가 사용될 수 있지만, 각각의 연료 전지는 (거의) 동량의 연소 배기 가스를 감안할 때 전형적으로 대략 유사한 방식으로 작동될 수 있다.

[0081] **"내부 개질" 및 "외부 개질":** 연료 전지 또는 연료 전지 스택은 하나 이상의 내부 개질 구역을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "내부 개질"은 연료 전지 본체, 연료 전지 스택, 또는 다르게는 연료 전지 어셈블리 내에서 이루어지는 연료 개질을 말한다. 흔히 연료 전지와 함께 사용되는 외부 개질은 연료 전지 스택 외부에 위치하는 별도의 기기에서 이루어진다. 달리 말해, 외부 개질기 본체는 연료 전지 또는 연료 전지 스택의 본체와 물리적으로 직접 접촉하지 않는다. 전형적인 셋업에서는, 외부 개질기로부터의 산출물을 연료 전지의 애노드 입구에 공급할 수 있다. 구체적으로 달리 표시되지 않는 한, 본원에 기재되는 개질은 내부 개질이다.

[0082] 내부 개질은 연료 전지 애노드 내에서 일어날 수 있다. 내부 개질은 추가로 또는 다르게는 연료 전지 어셈블리 내에 통합된 내부 개질 요소 내에서 이루어질 수 있다. 통합된 개질 요소는 연료 전지 스택 내에서 연료 전지 요소 사이에 위치할 수 있다. 달리 말해, 스택의 트레이중 하나는 연료 전지 요소 대신 개질 구역일 수 있다. 한 양태에서, 연료 전지 스택 내에서의 유동 배열은 연료를 내부 개질 요소로, 이어 연료 전지의 애노드 부분

내로 유도한다. 그러므로, 유동의 관점에서, 내부 개질 요소 및 연료 전지 요소는 연료 전지 스택 내에서 직렬로 배열될 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "애노드 개질"은 애노드 내에서 이루어지는 연료 개질이다. 본원에 사용되는 용어 "내부 개질"은 애노드 구역에서가 아니라 통합된 개질 요소 내에서 이루어지는 개질이다.

[0083]

일부 양태에서, 연료 전지 어셈블리에 대해 내부인 개질 스테이지는 연료 전지 어셈블리에서 애노드(들)에 수반되는 것으로 생각될 수 있다. 몇몇 다른 양태에서는, 애노드에 수반될(예컨대, 다수개의 애노드에 수반될) 수 있는 연료 전지 스택의 개질 스테이지의 경우, 개질 스테이지로부터의 산출물 유동이 하나 이상의 애노드를 통과하도록 유동 경로를 이용할 수 있다. 이는 전해질과 접촉하지 않는 연료 전지 플레이트의 초기 구역을 갖는 것에 상응할 수 있고, 대신 개질 촉매로서의 역할을 할 수 있다. 수반되는 개질 스테이지의 다른 옵션은 연료 전지 스택의 요소중 하나로서 별도의 통합된 개질 스테이지를 갖는 것일 수 있으며, 이 때 통합된 개질 스테이지로부터의 산출물은 연료 전지 스택중 하나 이상의 연료 전지의 투입물 측으로 복귀될 수 있다.

[0084]

열 통합 관점에서, 연료 전지 스택의 특징적인 높이는 개별적인 연료 전지 스택 요소의 높이일 수 있다. 별도의 개질 스테이지 및/또는 별도의 흡열 반응 스테이지가 스택에서 연료 전지와는 상이한 높이를 가질 수 있음에 주목한다. 이러한 시나리오에서는, 연료 전지 요소의 높이를 특징적인 높이로서 사용할 수 있다. 몇몇 양태에서, 통합된 흡열 반응 스테이지가 흡열 반응의 열원으로서 연료 전지로부터의 열을 사용할 수 있도록, 통합된 흡열 반응 스테이지는 하나 이상의 연료 전지와 열 통합되는 스테이지로서 정의될 수 있다. 이러한 통합된 흡열 반응 스테이지는 통합된 스테이지에 열을 제공하는 임의의 연료 전지로부터의 스택 요소의 높이의 5배 미만으로 위치하는 것으로 정의될 수 있다. 예를 들어, 통합된 흡열 반응 스테이지(예컨대, 개질 스테이지)는 열 통합되는 임의의 연료 전지로부터의 스택 요소의 높이의 5배 미만, 예를 들어 스택 요소의 높이의 3배 미만으로 위치될 수 있다. 이 논의에서, 연료 전지 요소에 인접한 스택 요소를 나타내는 통합된 개질 스테이지 및/또는 통합된 흡열 반응 스테이지는 인접한 연료 전지 요소로부터 떨어진 약 1개의 스택 요소 높이 이하인 것으로 정의될 수 있다.

[0085]

일부 양태에서, 연료 전지 요소와 열 통합되는 별도의 개질 스테이지는 연료 전지 요소에 수반되는 개질 스테이지에 상응할 수 있다. 이러한 양태에서, 통합된 연료 전지 요소는 수반되는 개질 스테이지에 열의 적어도 일부를 제공할 수 있고, 수반되는 개질 스테이지는 통합된 연료 전지에 개질 스테이지 산출물의 적어도 일부를 연료 스트림으로서 제공할 수 있다. 다른 양태에서는, 별도의 개질 스테이지를 연료 전지에 수반시키지 않으면서 열 교환을 위한 연료 전지와 통합시킬 수 있다. 이러한 유형의 상황에서, 별도의 개질 스테이지는 연료 전지로부터의 열을 받아들일 수 있지만, 개질 스테이지의 산출물을 연료 전지의 투입물로서 사용하지 않는 것으로 결정될 수 있다. 대신, 산출물을 애노드 배기 가스 스트림에 직접 첨가하고/하거나 연료 전지 어셈블리로부터 별도의 산출물 스트림을 형성하는 것과 같은 다른 목적으로 이러한 개질 스테이지의 산출물을 사용하고자 결정할 수 있다.

[0086]

더욱 일반적으로는, 연료 전지 스택의 별도의 스택 요소를 사용하여, 통합된 연료 전지 스택 요소에 의해 제공되는 폐열의 이점을 취할 수 있는 임의의 편리한 유형의 흡열 반응을 수행할 수 있다. 탄화수소 연료 스트림 상에서 개질 반응을 수행하는데 적합한 플레이트 대신, 별도의 스택 요소는 다른 유형의 흡열 반응을 촉진하는데 적합한 플레이트를 가질 수 있다. 연료 전지 스택의 매니폴드 또는 입구 도관의 다른 배열을 이용하여, 적절한 투입물 유동을 각 스택 요소에 제공할 수 있다. 유사한 매니폴드 또는 출구 도관의 다른 배열을 추가로 또는 달리 사용하여, 각 스택 요소로부터의 산출물 유동을 회수할 수 있다. 임의적으로는, 산출물 유동을 연료 전지 애노드를 통해 통과시키지 않으면서, 스택의 흡열 반응 스테이지로부터의 산출물 유동을 연료 전지 스택으로부터 회수할 수 있다. 이러한 임의적인 양태에서는, 따라서, 발열 반응의 생성물이 연료 전지 애노드를 통해 통과하지 않고 연료 전지 스택으로부터 나갈 수 있다. 연료 전지 스택의 스택 요소에서 수행될 수 있는 다른 유형의 흡열 반응의 예는 에틸렌을 형성하기 위한 에탄을 탈수 및 에탄 분류를 포함할 수 있다(이것으로 한정되지는 않음).

[0087]

재순환: 본원에 정의되는 연료 전지 산출물(예를 들어, 애노드 배기 가스 또는 애노드 배기 가스로부터 분리되거나 회수된 스트림)의 일부를 연료 전지 입구로 재순환시키는 것은 직접 또는 간접 재순환 스트림에 상응할 수 있다. 연료 전지 입구로의 스트림의 직접 재순환은 중간 공정을 통해 통과시키지 않는 스트림의 재순환으로서 정의되는 한편, 간접 재순환은 하나 이상의 중간 공정을 통해 스트림을 통과시킨 후의 재순환을 포함한다. 예를 들어, 애노드 배기 가스가 재순환되기 전에 CO₂ 분리 스테이지를 통해 통과하면, 이는 애노드 배기 가스의 간접 재순환으로 생각된다. 애노드 배기 가스로부터 회수된 H₂ 스트림 같은 애노드 배기 가스의 일부가, 석탄을 연료 전지로의 도입에 적합한 연료로 전환시키기 위한 기화기를 통과하면, 이것도 또한 간접 재순환으로 생각된다.

다.

[0088] 애노드 투입물 및 산출물

[0089] 본 발명의 다양한 양태에서, MCFC 어레이에는, 예를 들어 수소 및 메탄(또는 다르게는 C 및 H가 아닌 헤테로원자를 함유할 수 있는 탄화수소계 또는 탄화수소 같은 화합물) 같은 탄화수소 둘 다를 포함하는, 애노드 입구에서 받아들여지는 연료가 공급될 수 있다. 애노드로 공급되는 메탄(또는 다른 탄화수소계 또는 탄화수소 같은 화합물)의 대부분은 전형적으로 새로운 메탄일 수 있다. 이 기재에서, 새로운 메탄 같은 새로운 연료는 다른 연료 전지 공정으로부터 재순환되지 않은 연료를 말한다. 예를 들어, 애노드 출구 스트림으로부터 애노드 입구로 다시 재순환된 메탄은 "새로운" 메탄으로 생각될 수 없고, 대신 재생된 메탄으로 기재될 수 있다. 사용되는 연료 공급원은, 연료 공급원의 일부를 사용하여 캐소드 투입물에 CO₂-함유 스트림을 제공하는 터빈 같은 다른 구성요소와 공유될 수 있다. 연료 공급원 투입물은 수소를 발생시키는 개질 구역에서 탄화수소(또는 탄화수소 같은) 화합물을 개질시키는데 적절한 연료에 비례하여 물을 포함할 수 있다. 예를 들어, H₂를 발생시키는 개질에 대한 연료 투입물이 메탄일 경우, 물 대 연료의 몰비는 약 1:1 내지 약 10:1, 예를 들어 적어도 약 2:1일 수 있다. 외부 개질에는 4:1 이상의 비가 전형적이지만, 내부 개질에는 더 낮은 값이 전형적일 수 있다. H₂가 연료 공급원의 일부인 정도까지, 일부 임의적인 양태에서는, 연료에 추가적인 물을 필요로 하지 않을 수 있는데, 왜냐하면 애노드에서 H₂의 산화가 연료의 개질에 사용될 수 있는 H₂O를 생성하는 경향이 있을 수 있기 때문이다. 연료 공급원은 또한 임의적으로 연료 공급원에 부수적인 성분을 함유할 수 있다(예를 들어, 천연 가스 공급물은 추가적인 성분으로서 약간의 CO₂ 함량을 함유할 수 있다). 예를 들어, 천연 가스 공급물은 CO₂, N₂, 및/또는 추가 성분으로서 다른 불활성 가스(영축 가스)를 함유할 수 있다. 임의적으로는, 몇몇 양태에서, 연료 공급원은 애노드 배기 가스의 재순환된 부분으로부터의 CO 같은 CO를 또한 함유할 수 있다. 연료 전지 어셈블리 내로의 연료중 CO의 추가적인 또는 다른 가능한 공급원은 연료 전지 어셈블리에 들어가기 전에 연료 상에서 수행되는 탄화수소 연료의 증기 개질에 의해 발생되는 CO일 수 있다.

[0090] 더욱 일반적으로는, 다양한 유형의 연료 스트림이 용융 카보네이트 연료 전지의 애노드의 투입물 스트림으로서 사용하기에 적합할 수 있다. 일부 연료 스트림은 탄화수소 및/또는 C 및 H와는 상이한 헤테로원자를 또한 포함할 수 있는 탄화수소 같은 화합물을 함유하는 스트림에 상응할 수 있다. 이 논의에서는, 달리 명시되지 않는 한, MCFC 애노드를 위한 탄화수소를 함유하는 연료 스트림에 대한 인용은 이러한 탄화수소 같은 화합물을 함유하는 연료 스트림을 포함하는 것으로 정의된다. 탄화수소(탄화수소 같은 화합물 포함) 연료 스트림의 예는 천연 가스, C1-C4 탄소 화합물(예컨대, 메탄 또는 에탄)을 함유하는 스트림, 및 더욱 중질의 C5+ 탄화수소(탄화수소 같은 화합물 포함)를 함유하는 스트림뿐만 아니라 이들의 조합을 포함한다. 애노드 투입물에 사용하기 위한 연료 스트림의 또 다른 추가적인 또는 다른 예는 유기 물질의 천연(생물학적) 분해로부터 생성되는 메탄 같은 바이오 가스-유형의 스트림을 포함할 수 있다.

[0091] 일부 양태에서는, 용융 카보네이트 연료 전지를 사용하여 회석제 화합물의 존재로 인해 낮은 에너지 함량을 갖는 천연 가스 및/또는 탄화수소 스트림 같은 투입물 연료 스트림을 처리할 수 있다. 예를 들어, 메탄 및/또는 천연 가스의 몇몇 공급원은 상당량의 CO₂ 또는 다른 불활성 분자(예컨대, 질소, 아르곤 또는 헬륨)를 포함할 수 있는 공급원이다. 많아진 양의 CO₂ 및/또는 불활성 화합물의 존재로 인해, 공급원에 기초한 연료 스트림의 에너지 함량이 감소될 수 있다. 연소 반응에(예를 들어, 연소에 의해 전력을 얻는 터빈에 전력을 제공하는데) 에너지 함량이 낮은 연료를 사용하는 데에는 어려움이 있을 수 있다. 그러나, 용융 카보네이트 연료 전지는 연료 전지의 효율에 영향을 적게 또는 최소한으로 끼치면서 에너지 함량이 낮은 연료 공급원에 기초하여 전력을 발생시킬 수 있다. 추가적인 가스 부피의 존재는 연료의 온도를 개질 및/또는 애노드 반응의 온도까지 높이기 위해 추가적인 열을 필요로 할 수 있다. 또한, 연료 전지 애노드 내에서의 수성 가스 전화 반응의 평형상태 특성으로 인해, 추가적인 CO₂의 존재는 애노드 산출물에 존재하는 H₂와 CO의 상대적인 양에 대해 영향을 끼칠 수 있다. 그러나, 불활성 화합물은 개질 및 애노드 반응에 대해 직접적인 영향을 최소한으로만 가질 수 있다. 존재하는 경우, 용융 카보네이트 연료 전지의 연료 스트림중 CO₂ 및/또는 불활성 화합물의 양은 약 1부피% 이상, 예를 들어 약 2부피% 이상, 또는 약 5부피% 이상, 또는 약 10부피% 이상, 또는 약 15부피% 이상, 또는 약 20부피% 이상, 또는 약 25부피% 이상, 또는 약 30부피% 이상, 또는 약 35부피% 이상, 또는 약 40부피% 이상, 또는 약 45부피% 이상, 또는 약 50부피% 이상, 또는 약 75부피% 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 용융 카보네이트 연료 전지의 연료 스트림중 CO₂ 및/또는 불활성 화합물의 양은 약 90부피% 이하, 예컨대 약 75부피% 이하, 또는

약 60부피% 이하, 또는 약 50부피% 이하, 또는 약 40부피% 이하, 또는 약 35부피% 이하일 수 있다.

[0092] 애노드 투입물 스트림에 가능한 공급원의 또 다른 예는 정련 및/또는 다른 산업상의 공정 산출물 스트림에 상응할 수 있다. 예를 들면, 코크스화는 중질 화합물을 저비등 범위로 전환시키기 위해 다수의 정련에서 통상적인 공정이다. 코크스화는 전형적으로 CO 및 다양한 C1-C4 탄화수소를 비롯한, 실온에서 기체인 다양한 화합물을 함유하는 오프-가스(off-gas)를 생성시킨다. 이 오프-가스를 애노드 투입물 스트림의 적어도 일부로서 사용할 수 있다. 분류 또는 다른 정련 공정 동안 발생하는 경질 말단(C1-C4) 같은 다른 정련 오프-가스 스트림이 추가로 또는 다르게는 애노드 투입물 스트림에 포함시키는데 적합할 수 있다. 또 다른 적합한 정련 스트림은 추가로 또는 다르게는 H₂ 및/또는 개질가능한 연료 화합물도 함유하는 CO 또는 CO₂ 함유 정련 스트림을 포함할 수 있다.

[0093] 애노드 투입물의 다른 가능한 공급원은 추가로 또는 다르게는 물 함량이 높은 스트림을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에탄올 플랜트(또는 다른 유형의 발효 공정)로부터의 에탄올 산출물 스트림은 최종 증류 전에 상당량의 H₂O를 포함할 수 있다. 이러한 H₂O는 전형적으로 연료 전지의 작동에 최소한의 영향만을 야기할 수 있다. 그러므로, 알콜(또는 다른 발효 생성물)과 물의 발효 혼합물을 애노드 투입물 스트림의 적어도 일부로서 사용할 수 있다.

[0094] 바이오가스, 또는 소화조 가스는 애노드 투입물의 추가적인 또는 다른 가능한 공급원이다. 바이오가스는 주로 메탄과 CO₂를 포함할 수 있고, 전형적으로는 유기 물질의 파괴 또는 소화에 의해 생성된다. 혐기성 세균을 이용하여 유기 물질을 소화시키고 바이오가스를 생성시킬 수 있다. 애노드 투입물로서 사용하기 전에, 황-함유 화합물 같은 불순물을 바이오가스로부터 제거할 수 있다.

[0095] MCFC 애노드로부터의 산출물 스트림은 H₂O, CO₂, CO 및 H₂를 포함할 수 있다. 임의적으로는, 애노드 산출물 스트림은 또한 추가적인 산출물 성분으로서 공급물 중에 미반응 연료(예컨대, H₂ 또는 CH₄), 또는 불활성 화합물을 가질 수 있다. 개질 반응을 위한 열을 제공하는 연료 공급원으로서 또는 전지를 가열하기 위한 연소 연료로서 이 산출물 스트림을 사용하는 대신, 애노드 산출물 스트림 상에서 하나 이상의 분리를 수행하여, H₂ 또는 CO 같은 다른 공정으로의 투입물로서의 기대 가치를 갖는 성분으로부터 CO₂를 분리할 수 있다. H₂ 및/또는 CO를 화학적 합성을 위한 합성 가스로서, 화학적 반응을 위한 수소 공급원으로서, 및/또는 온실 가스 배출이 감소된 연료로서 사용할 수 있다.

[0096] 다양한 양태에서, 애노드로부터의 산출물 스트림의 조성은 몇 가지 인자에 의해 영향을 받을 수 있다. 애노드 산출물 조성에 영향을 끼칠 수 있는 인자는 애노드의 투입물 스트림의 조성, 연료 전지에 의해 발생하는 전류의 양, 및/또는 애노드의 출구에서의 온도를 포함할 수 있다. 애노드 출구에서의 온도는 수성 가스 전화 반응의 평형상태 특성으로 인해 관련될 수 있다. 전형적인 애노드에서는, 애노드의 벽을 형성하는 플레이트중 하나 이상이 수성 가스 전화 반응을 촉진시키는데 적합할 수 있다. 그 결과, a) 애노드 투입물 스트림의 조성을 알고, b) 애노드 투입물 스트림중 개질가능한 연료의 개질 정도를 알고, c) 캐소드로부터 애노드로 수송되는 카보네이트의 양(발생되는 전류의 양에 상응함)을 알면, 수성 가스 전화 반응의 평형 상수에 기초하여 애노드 산출물의 조성을 결정할 수 있다:

[0097]
$$K_{eq} = [CO_2][H_2] / [CO][H_2O]$$

[0098] 상기 방정식에서, K_{eq}는 소정 온도 및 압력에서 반응의 평형 상수이고, [X]는 성분 X의 분압이다. 수성 가스 전화 반응에 기초하여, 애노드 투입물중 증가된 CO₂ 농도가 추가적인 CO 형성(H₂를 소비하면서)을 야기하는 경향이 있을 수 있는 한편, 증가된 H₂O 농도가 추가적인 H₂ 형성(CO를 소비하면서)을 야기하는 경향이 있을 수 있음을 알 수 있다.

[0099] 애노드 산출물에서의 조성을 결정하기 위하여, 애노드 투입물의 조성을 출발 지점으로서 사용할 수 있다. 이어, 애노드 내에서 일어날 수 있는 임의의 개질가능한 연료의 개질 정도를 반영하도록 이 조성을 변화시킬 수 있다. 이러한 개질은 수소 및 CO₂ 증가 대신 애노드 투입물의 탄화수소 함량을 감소시킬 수 있다. 이어, 생성되는 전류의 양에 기초하여, 추가적인 H₂O 및 CO₂ 대신 애노드 투입물중 H₂의 양을 감소시킬 수 있다. 이어, 수성 가스 전화 반응의 평형 상수에 기초하여 이 조성을 조정함으로써, H₂, CO, CO₂ 및 H₂O의 출구 농도를 결정

할 수 있다.

[0100]

표 1은 전형적인 유형의 연료의 상이한 연료 이용률에서의 애노드 배기 가스 조성을 보여준다. 애노드 배기 가스 조성은 애노드 개질 반응, 수성 가스 전화 반응 및 애노드 산화 반응의 합쳐진 결과를 반영할 수 있다. 약 2:1의 증기(H_2O) 대 탄화수소(개질가능한 연료) 비를 갖는 것으로 애노드 투입물 조성을 추정함으로써, 표 1의 산출물 조성 값을 계산하였다. 개질가능한 연료는 메탄인 것으로 추정하였고, 이는 100% 수소로 개질되는 것으로 추정하였다. 애노드 투입물중 최초 CO_2 및 H_2 농도는 무시할만한 것으로 추정한 한편, 투입물 N_2 농도는 약 0.5%였다. 표에서 보이는 바와 같이 연료 이용률 U_f (본원에 정의된 바와 같음)는 약 35%에서 약 70%까지 변화될 수 있었다. 연료 전지 애노드의 출구 온도는 올바른 평형 상수 값을 결정하기 위하여 약 650°C인 것으로 추정하였다.

[0101]

[표 1]

[0102]

애노드 배기 가스 조성

Uf	%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%
애노드 배기 가스 조성									
H_2O	%, 습윤	32.5%	34.1%	35.5%	36.7%	37.8%	38.9%	39.8%	40.5%
CO_2	%, 습윤	26.7%	29.4%	32.0%	34.5%	36.9%	39.3%	41.5%	43.8%
H_2	%, 습윤	29.4%	26.0%	22.9%	20.0%	17.3%	14.8%	12.5%	10.4%
CO	%, 습윤	10.8%	10.0%	9.2%	8.4%	7.5%	6.7%	5.8%	4.9%
N_2	%, 습윤	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
CO_2	%, 건조	39.6%	44.6%	49.6%	54.5%	59.4%	64.2%	69.0%	73.7%
H_2	%, 건조	43.6%	39.4%	35.4%	31.5%	27.8%	24.2%	20.7%	17.5%
CO	%, 건조	16.1%	15.2%	14.3%	13.2%	12.1%	10.9%	9.7%	8.2%
N_2	%, 건조	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
H_2/CO		2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.1
$(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$		0.07	-0.09	-0.22	-0.34	-0.44	-0.53	-0.61	-0.69

[0103]

[0104]

표 1은 특정 조건 세트 및 애노드 투입물 조성에 있어서의 애노드 산출물 조성을 보여준다. 더욱 일반적으로는, 다양한 양태에서, 애노드 산출물은 약 10부피% 내지 약 50부피%의 H_2O 를 포함할 수 있다. H_2O 의 양은 크게 변할 수 있는데, 왜냐하면 애노드중의 H_2O 는 애노드 산화 반응에 의해 생성될 수 있기 때문이다. 개질에 필요한 것보다 과량의 H_2O 가 애노드 내로 도입되면, 과량의 H_2O 는 전형적으로 연료 개질 및 수성 가스 전화 반응으로 인해 소비되는(또는 발생되는) H_2O 를 제외하고는 대부분 반응하지 않은 채로 통과할 수 있다. 애노드 산출물중 CO_2 농도는 광범위하게, 예를 들어 CO_2 약 20부피% 내지 약 50부피%로 변할 수 있다. CO_2 의 양은 발생되는 전류의 양뿐만 아니라 애노드 투입물 유동중 CO_2 의 양에 의해 영향을 받을 수 있다. 애노드 산출물중 H_2 의 양은 추가로 또는 다르게는 애노드에서의 연료 이용률에 따라 H_2 약 10부피% 내지 H_2 약 50부피%일 수 있다. 애노드 산출물에서, CO 의 양은 약 5부피% 내지 약 20부피%일 수 있다. 소정 연료 전지의 애노드 산출물중 H_2 의 양에 대한 CO 의 양은 연료 전지에 존재하는 온도 및 압력에서 수성 가스 전화 반응의 평형 상수에 의해 부분적으로 결정될 수 있음에 주목한다. 애노드 산출물은 추가로 또는 다르게는 N_2 , CH_4 (또는 다른 미반응 탄소-함유 연료) 및/또는 다른 성분 같은 다양한 다른 성분을 5부피% 이하로 포함할 수 있다.

[0105]

임의적으로는, 요구되는 경우, 애노드 산출물 후에 하나 이상의 수성 가스 전화 반응을 포함시켜 애노드 산출물중의 CO 및 H_2O 를 CO_2 및 H_2 로 전환시킬 수 있다. 애노드 산출물에 존재하는 H_2 의 양은 예를 들어 더욱 저온에서 수성 가스 전화 반응을 이용하여 애노드 산출물에 존재하는 H_2O 및 CO 를 H_2 및 CO_2 로 전환시킴으로써 증가될 수 있다. 다르게는, 온도를 상승시킬 수 있고 수성 가스 전화 반응을 역전시켜, H_2 와 CO_2 로부터 더 많은 CO 와 H_2O 를 생성시킬 수 있다. 물은 애노드에서 이루어지는 반응의 예측되는 산출물이고, 따라서 애노드 산출물은 전형적으로 애노드 산출물에 존재하는 CO 의 양에 비해 과량의 H_2O 를 가질 수 있다. 다르게는, 애노드 출구 후에,

그러나 수성 가스 전화 반응 전에, H₂O를 스트림에 첨가할 수 있다. CO는 개질 동안 불완전한 탄소 전환으로 인해 및/또는 개질 조건 또는 애노드 반응 동안 존재하는 조건 하에서 H₂O, CO, H₂ 및 CO₂ 사이에서의 반응의 평형상태 균형(즉, 수성 가스 전화 평형)으로 인해 애노드 산출물에 존재할 수 있다. 수성 가스 전화 반응은 CO와 H₂O를 소비하면서 CO₂와 H₂를 형성시키는 방향으로 평형상태를 더 이동시키도록 하는 조건 하에서 작동될 수 있다. 더 높은 온도는 CO와 H₂O의 형성에 바람직한 경향이 있을 수 있다. 그러므로, 수성 가스 전화 반응을 작동시키기 위한 하나의 옵션은 적합한 온도, 예를 들어 약 190℃ 내지 약 210℃에서 애노드 산출물 스트림을 산화철, 산화아연, 산화아연 상의 구리 등을 비롯한 촉매 같은 적합한 촉매에 노출시키는 것일 수 있다. 임의적으로는, 수성 가스 전화 반응기는 애노드 산출물 스트림중 CO 농도를 감소시키기 위한 두 스테이지를 포함할 수 있는데, 더욱 고온의 제 1 스테이지는 약 300℃ 내지 약 375℃에서 작동되고, 더욱 저온의 제 2 스테이지는 약 225℃ 이하, 예컨대 약 180℃ 내지 약 210℃에서 작동된다. 애노드 산출물에 존재하는 H₂의 양을 증가시키는 것 이외에, 수성 가스 전화 반응은 또한 또는 다르게는 CO를 소비하고 CO₂의 양을 증가시킬 수 있다. 이는 제거하기 어려운 일산화탄소(CO)를 응축(예컨대, 극저온 제거), 화학 반응(예컨대, 아민 제거) 및/또는 다른 CO₂ 제거 방법에 의해 더욱 용이하게 제거될 수 있는 이산화탄소로 바꿀 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 목적하는 H₂ 대 CO 비를 획득하기 위하여 애노드 배기 가스에 존재하는 CO 함량을 증가시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0106]

임의적인 수성 가스 전화 반응 스테이지를 통해 통과시킨 후, 애노드 산출물 스트림으로부터 물 및/또는 CO₂를 제거하기 위하여 하나 이상의 분리 스테이지를 통해 애노드 산출물을 통과시킬 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 방법을 개별적으로 또는 함께 이용하여 애노드 산출물 상에서 CO₂ 분리를 수행함으로써 하나 이상의 CO₂ 산출 스트림을 형성시킬 수 있다. 이러한 방법을 이용하여, 90부피% 이상, 예를 들어 95부피% 이상 또는 98부피% 이상의 CO₂ 함량을 갖는 CO₂ 산출물 스트림(들)을 생성시킬 수 있다. 이러한 방법은 애노드 산출물의 CO₂ 함량의 약 70% 이상, 예를 들어 애노드 산출물의 CO₂ 함량의 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상을 회수할 수 있다. 다르게는, 몇몇 양태에서는, 애노드 산출물 스트림 내에서 CO₂의 적어도 일부만을 회수하는 것이 바람직할 수 있는데, 회수되는 CO₂ 부분은 애노드 산출물중 CO₂의 약 33% 내지 약 90%, 예를 들어 약 40% 이상, 또는 약 50% 이상이다. 예를 들면, 후속 수성 가스 전화 스테이지에서 목적하는 조성이 달성될 수 있도록 애노드 산출물 유동에 일부 CO₂를 보유하는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 분리 방법은 물리적 용매[예를 들어, 셀렉솔(Selexol)TM 또는 렉티솔(Rectisol)TM]; 아민 또는 다른 염기(예를 들어, MEA 또는 MDEA); 동결(예를 들어, 극저온 분리); 압력 변동 흡착; 진공 변동 흡착; 및 이들의 조합의 이용을 포함할 수 있다. 극저온 CO₂ 분리가 적합한 분리기의 일례일 수 있다. 애노드 산출물이 냉각됨에 따라, 애노드 산출물중 물의 대부분이 응축된(액체) 상으로서 분리될 수 있다. 물이 고갈된 애노드 산출물 유동을 추가로 냉각 및/또는 가압하면 고순도 CO₂를 분리시킬 수 있는데, 왜냐하면 애노드 산출물 유동의 다른 잔류 성분(예컨대, H₂, N₂, CH₄)은 용이하게 응축된 상을 형성하지 않는 경향이 있기 때문이다. 극저온 CO₂ 분리는 작동 조건에 따라 유동에 존재하는 CO₂의 약 33% 내지 약 90%를 회수할 수 있다.

[0107]

CO₂ 분리 전에, CO₂ 분리 동안 또는 CO₂ 분리를 수행한 후에, 애노드 배기 가스로부터 물을 제거하여 하나 이상의 물 산출물 스트림을 형성하는 것이 또한 유리할 수 있다. 애노드 산출물중 물의 양은 선택되는 작동 조건에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 애노드 입구에서 확립된 증기 대 탄소 비는 애노드 배기 가스중 물 함량에 영향을 끼칠 수 있는데, 높은 증기 대 탄소 비는 전형적으로 미반응인 채로 및/또는 애노드에서 수성 가스 전화 평형으로 인해 반응한 채로 애노드를 통해 통과할 수 있는 물을 다량 생성시킨다. 양태에 따라, 애노드 배기 가스중 물 함량은 애노드 배기 가스의 부피의 약 30% 이상에 상응할 수 있다. 또한 또는 다르게는, 물 함량은 애노드 배기 가스의 부피의 약 80% 이하일 수 있다. 압축 및/또는 생성되는 응축으로 인한 냉각에 의해 이러한 물을 제거할 수 있으나, 이러한 물의 제거는 추가의 압축기 전력 및/또는 열교환 표면적 및 과도한 냉각수를 필요로 할 수 있다. 이 과량의 물의 일부를 제거하는 한 가지 유리한 방법은, 애노드 공급물에 추가적인 물을 제공하기 위하여, 다습한 애노드 유출물로부터 습기를 포획할 수 있고 건조 애노드 공급물 가스를 이용하여 '재생'될 수 있는 흡착제 상의 사용에 기초할 수 있다. HVAC-스타일(가열, 통기 및 공기 컨디셔닝) 흡착 휠 디자인을 적용할 수 있는데, 왜냐하면 애노드 배기 가스 및 입구는 압력 면에서 유사할 수 있고, 하나의 스트림으로부터 다른 스트림으로의 미소한 누출은 전체 공정에 최소한의 영향을 가질 수 있기 때문이다. 극저온 공정을

이용하여 CO₂ 제거를 수행하는 실시양태에서는, 트라이에틸렌글라이콜(TEG) 시스템 및/또는 건조제에 의한 제거를 비롯한, CO₂ 제거 전 또는 동안의 물의 제거가 바람직할 수 있다. 대조적으로, CO₂ 제거에 아민 세척을 이용하는 경우에는, CO₂ 제거 스테이지 하류에서 애노드 배기 가스로부터 물을 제거할 수 있다.

[0108]

CO₂ 산출물 스트림 및/또는 물 산출물 스트림과는 달리 또는 추가적으로, 애노드 산출물을 사용하여 목적하는 화합물 또는 연료 생성물을 함유하는 하나 이상의 생성물 스트림을 형성시킬 수 있다. 이러한 생성물 스트림 또는 스트림들은 합성 가스 스트림, 수소 스트림, 또는 합성 가스 생성물과 수소 생성물 스트림 둘 다에 상응할 수 있다. 예를 들어, 약 70부피% 이상의 H₂, 예를 들어 약 90부피% 이상의 H₂ 또는 약 95부피% 이상의 H₂를 함유하는 수소 생성물 스트림을 형성시킬 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 합쳐서 약 70부피% 이상의 H₂와 CO, 예를 들어 약 90부피%의 H₂와 CO를 함유하는 합성 가스 스트림을 형성시킬 수 있다. 하나 이상의 생성물 스트림은 애노드 산출물중 합쳐진 H₂와 CO 기체 부피의 약 75부피% 이상, 예를 들어 합쳐진 H₂와 CO 기체 부피의 약 85% 이상 또는 약 90% 이상에 상응하는 기체 부피를 가질 수 있다. 생성물 스트림중 H₂와 CO의 상대적인 양은 생성물 사이에서 전환시키기 위한 수성 가스 전화 반응 스테이지의 사용에 기초한 애노드 산출물 중의 H₂ 대 CO 비와 상이할 수 있음에 주목한다.

[0109]

일부 양태에서는, 애노드 산출물에 존재하는 H₂의 일부를 제거 또는 분리하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 일부 양태에서 애노드 배기 가스중 H₂ 대 CO 비는 적어도 약 3.0:1일 수 있다. 대조적으로, 피셔-트롭쉬 합성 같은 합성 가스를 사용하는 공정은 2:1에 근접하는 비 같은 상이한 비로 H₂와 CO를 소비할 수 있다. 한 가지 대안은 수성 가스 전화 반응을 이용하여 목적하는 합성 가스 조성에 더욱 근접한 H₂ 대 CO 비를 갖도록 애노드 산출물의 함량을 변화시키는 것일 수 있다. 다른 대안은 막 분리를 이용하여 목적하는 H₂ 대 CO 비를 획득하도록 애노드 산출물에 존재하는 H₂의 일부를 제거하거나, 또는 다르게는 막 분리와 수성 가스 전화 반응의 조합을 이용하는 것일 수 있다. 애노드 산출물에서 H₂의 일부만을 제거하는데 막 분리를 이용하는 한 가지 이점은 비교적 온화한 조건 하에서 목적하는 분리를 수행할 수 있는 것일 수 있다. 한 가지 목적이 여전히 상당한 H₂ 함량을 갖는 보유물(retentate)를 생성하는 것일 수 있기 때문에, 극심한 조건을 필요로 하지 않으면서 막 분리에 의해 고순도 수소의 투과물(permeate)을 생성시킬 수 있다. 예를 들면, 막의 투과물 측에 약 100kPa 이하(예컨대, 주위 압력)의 압력을 갖기보다는, 막 분리를 수행하기에 충분한 구전력을 여전히 가지면서 투과물 측이 주위 압력보다는 승압에 있을 수 있다. 추가적으로 또는 다르게는, 메탄 같은 스위프(sweep) 가스를 사용하여 막 분리를 위한 구전력을 제공할 수 있다. 이는 H₂ 투과물 스트림의 순도를 감소시킬 수 있으나, 투과물 스트림의 목적하는 용도에 따라 유리할 수 있다.

[0110]

본 발명의 다양한 양태에서는, 애노드 배기 가스 스트림의 적어도 일부(바람직하게는 CO₂ 및/또는 H₂O의 분리 후)를 연료 전지 외부의 공정 및 수반되는 개질 스테이지의 공급물로서 사용할 수 있다. 다양한 양태에서, 애노드 배기 가스는 약 1.5:1 내지 약 10:1, 예를 들어 적어도 약 3.0:1, 또는 적어도 약 4.0:1, 또는 적어도 약 5.0:1의 H₂ 대 CO의 비를 가질 수 있다. 애노드 배기 가스로부터 합성 가스 스트림을 발생시키거나 회수할 수 있다. 임의적으로는 CO₂ 및/또는 H₂O의 분리 후, 또한 임의적으로는 수성 가스 전화 반응 및/또는 막 분리를 수행하여 과량의 수소를 제거한 후, 애노드 배기 가스는 상당량의 H₂ 및/또는 CO를 함유하는 스트림에 상응할 수 있다. H₂ 대 CO의 비가 적어도 약 3:1인 스트림 같은 비교적 낮은 CO 함량을 갖는 스트림의 경우에는, 애노드 배기 가스가 H₂ 공급물로 사용하기에 적합할 수 있다. H₂ 공급물로부터의 이점을 취할 수 있는 공정의 예는 정련 공정, 암모니아 합성 플랜트, 또는 (상이한) 발전 시스템에서의 터빈, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 용도에 따라, 더 낮은 CO₂ 함량이 바람직할 수 있다. 약 2.2 미만:1 및 약 1.9 초과:1의 H₂ 대 CO 비를 갖는 스트림의 경우, 스트림은 합성 가스 공급물로 사용하기에 적합할 수 있다. 합성 가스 공급물의 이점을 취할 수 있는 공정의 예는 가스 액화 연료 플랜트(예를 들어, 비-전화 촉매를 갖는 피셔-트롭쉬 공정을 이용하는 플랜트) 및/또는 메탄올 합성 플랜트를 포함할 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. 외부 공정의 공급물로서 사용되는 애노드 배기 가스의 양은 임의의 편리한 양일 수 있다. 임의적으로는, 애노드 배기 가스중 일부를 외부 공정의 공급물로서 사용하는 경우, 애노드 배기 가스의 제 2 부분을

애노드 투입물로 재순환시키고/시키거나 연소에 의해 전력을 얻는 제너레이터의 연소 대역으로 재순환시킬 수 있다.

[0111]

상이한 유형의 피서-트롭쉬 합성 공정에 유용한 투입물 스트림은 애노드 산출물로부터 생성하는 것이 바람직할 수 있는 상이한 유형의 생성물 스트림의 일례를 제공할 수 있다. 철-계 촉매 같은 전화 촉매를 사용하는 피서-트롭쉬 합성 반응 시스템에서, 반응 시스템으로의 목적하는 투입물 스트림은 H_2 와 CO 이외에 CO_2 를 포함할 수 있다. 충분한 양의 CO_2 가 투입물 스트림에 존재하지 않는 경우에는, 수성 가스 전화 활성을 갖는 피서-트롭쉬 촉매가 추가적인 CO_2 를 생성시키기 위하여 CO를 소비함으로써 CO가 부족할 수 있는 합성 가스를 생성시킬 수 있다. 이러한 피서-트롭쉬 공정을 MCFC 연료 전지와 통합시키기 위하여, 합성 가스 생성물중 CO_2 (및 임의적으로는 H_2O)의 목적하는 양을 유지시키도록 애노드 산출물의 분리 스테이지를 작동시킬 수 있다. 대조적으로, 비-전화 촉매에 기초한 피서-트롭쉬 촉매의 경우에는, 생성물 스트림에 존재하는 임의의 CO_2 가 피서-트롭쉬 반응 시스템에서 불활성 성분으로서의 역할을 할 수 있다.

[0112]

메탄 스왑 가스 같은 스왑 가스로 막을 스왑핑하는 양태에서, 메탄 스왑 가스는 애노드 연료로서 또는 보일러, 로, 가스 터빈 또는 다른 연료-소비 장치 같은 상이한 저압 공정에서 사용되는 메탄 스트림에 상응할 수 있다. 이러한 양태에서, 막을 가로지르는 낮은 CO_2 투과는 최소한의 결과를 가질 수 있다. 막을 가로질러 투과될 수 있는 이러한 CO_2 는 애노드 내에서의 반응에 최소한의 효과를 가질 수 있으며, 이러한 CO_2 는 애노드 생성물에 함유된 채로 유지될 수 있다. 그러므로, 투과로 인해 막을 가로질러 손실된 CO_2 (존재하는 경우)는 MCFC 전해질을 가로질러 다시 전달될 필요가 없다. 이는 수소 투과 막에서의 분리 선택성 조건을 크게 감소시킬 수 있다. 이는 예를 들어 더 낮은 선택성을 갖는 더 높은 투과성의 막을 사용할 수 있게 하며, 이는 더 낮은 압력 및/또는 감소된 막 표면적을 이용할 수 있게 할 수 있다. 본 발명의 이러한 양태에서, 스왑 가스의 부피는 애노드 배기 가스중 수소 부피의 몇 배일 수 있고, 이는 투과물 측 상의 유효 수소 농도를 0에 가깝게 유지하도록 할 수 있다. 이렇게 분리된 수소를 터빈-공급되는 막 내에 혼합시킬 수 있으며, 여기에서 이는 상기 기재된 바와 같이 터빈 연소 특징을 향상시킬 수 있다.

[0113]

애노드에서 생성된 과량의 H_2 는 온실 가스가 이미 분리된 연료를 나타낼 수 있음에 주목한다. 애노드 산출물중 임의의 CO_2 는 예를 들어 아민 세척, 극저온 CO_2 분리 및/또는 압력 또는 진공 변동 흡착 공정을 이용함으로써 애노드 산출물로부터 용이하게 분리될 수 있다. 애노드 산출물의 성분중 몇 가지(H_2 , CO, CH_4)는 용이하게 제거되지 않는데 반해, CO_2 및 H_2O 는 통상 용이하게 제거될 수 있다. 실시양태에 따라, 애노드 산출물중 CO_2 의 약 90부피% 이상이 분리되어 비교적 고순도 CO_2 산출물 스트림을 형성시킬 수 있다. 그러므로, 애노드에서 발생한 임의의 CO_2 를 효율적으로 분리하여 고순도 CO_2 산출물 스트림을 형성할 수 있다. 분리 후, 애노드 산출물의 나머지 부분은 주로 화학적 가치 및/또는 열량값을 갖는 성분뿐만 아니라 감소된 양의 CO_2 및/또는 H_2O 에 상응할 수 있다. 원래 연료(개질 전)에 의해 발생한 CO_2 의 상당량이 분리되었을 수 있기 때문에, 애노드 산출물의 나머지 부분의 후속 연소에 의해 발생하는 CO_2 의 양이 감소될 수 있다. 특히, 애노드 산출물의 나머지 부분의 연료가 H_2 인 한도까지, 이 연료의 연소에 의해 추가적인 온실 가스가 전형적으로 생성되지 않을 수 있다.

[0114]

애노드 배기 가스를, 수성 가스 전화 및 서로로부터의 성분의 분리를 비롯한 다양한 가스 가공 옵션에 적용시킬 수 있다. 두 일반적인 애노드 가공 방법이 도 1 및 도 2에 도시되어 있다.

[0115]

도 1은 화학적 합성 공정과 함께 용융 카보네이트 연료 전지의 연료 전지 어레이를 작동시키기 위한 반응 시스템의 일례를 개략적으로 도시한다. 도 1에서는, 연료 전지 어레이에서 연료 전지 스택의 일부인 연료 전지 같은 연료 전지(120)의 애노드(127)에 수반되는 개질 스테이지(또는 스테이지들)(110)에 연료 스트림(105)을 공급한다. 연료 전지(120)에 수반되는 개질 스테이지(110)는 연료 전지 어셈블리 내부에 있을 수 있다. 일부 임의적인 양태에서는, 외부 개질 스테이지(도시되지 않음)를 또한 사용하여, 투입물 스트림이 연료 전지 어셈블리에 통과하기 전에 투입물 스트림중 개질가능한 연료의 일부를 개질시킬 수 있다. 연료 스트림(105)은 바람직하게는 메탄, 다른 탄화수소 및/또는 다른 탄화수소 같은 화합물(예컨대, 탄소-수소 결합을 함유하는 유기 화합물) 등의 개질가능한 연료를 포함할 수 있다. 연료 스트림(105)은 또한 임의적으로는 임의적인 애노드 재순환 스트림(185)에 의해 제공되는 H_2 및/또는 CO 같은 H_2 및/또는 CO를 함유할 수 있다. 애노드 재순환 스트림(185)은

임의적이고, 다수의 양태에서 애노드 배기 가스(125)로부터 애노드(127)로 직접적으로 또는 연료 스트림(105) 또는 개질된 연료 스트림(115)과의 조합을 통해 간접적으로 재순환되는 스트림이 제공되지 않음에 주목한다. 개질 후, 개질된 연료 스트림(115)을 연료 전지(120)의 애노드(127)에 통과시킬 수 있다. CO_2 및 O_2 -함유 스트림(119)을 또한 캐소드(129)에 통과시킬 수 있다. 연료 전지의 캐소드 부분(129)으로부터의 카보네이트 이온(122) CO_3^{2-} 의 유동은 애노드 연료 전지 반응에 필요한 나머지 반응물을 제공할 수 있다. 애노드(127)에서의 반응에 기초하여, 생성되는 애노드 배기 가스(125)는 H_2O , CO_2 , 불완전하게 반응한 연료에 상응하는 하나 이상의 성분(H_2 , CO , CH_4 , 또는 개질가능한 연료에 상응하는 다른 성분), 및 임의적으로는 연료 스트림(105)의 일부인 N_2 및/또는 다른 오염물질 같은 하나 이상의 추가적인 비반응성 성분을 포함할 수 있다. 이어, 애노드 배기 가스(125)를 하나 이상의 분리 스테이지에 통과시킬 수 있다. 예를 들면, CO_2 제거 스테이지(140)는 극저온 CO_2 제거 시스템, CO_2 같은 산 기체를 제거하기 위한 아민 세척 스테이지, 또는 애노드 배기 가스로부터 CO_2 산출물 스트림(143)을 분리하기 위한 다른 적합한 유형의 CO_2 분리 스테이지에 상응할 수 있다. 임의적으로는, 애노드 배기 가스를 먼저 수성 가스 전화 반응기(130)를 통해 통과시켜, 애노드 배기 가스에 존재하는 임의의 CO (일부 H_2O 와 함께)를 임의적으로는 수성 가스 전화된 애노드 배기 가스(135)에서 CO_2 및 H_2 로 전환시킬 수 있다. CO_2 제거 스테이지의 특성에 따라, 애노드 배기 가스로부터 물 산출물 스트림(153)을 제거하는데 물 응축 또는 제거 스테이지(150)가 바람직할 수 있다. 도 1에는 CO_2 분리 스테이지(140) 후에 도시되어 있으나, 이는 임의적으로는 대신 CO_2 분리 스테이지(140) 전에 위치할 수 있다. 또한, H_2 를 분리하기 위한 임의적인 막 분리 스테이지(160)를 이용하여 H_2 의 고순도 투과물 스트림(163)을 생성시킬 수 있다. 이어, 생성된 보유물 스트림(166)을 화학적 합성 공정으로의 투입물로서 사용할 수 있다. 스트림(166)을 추가로 또는 다르게는 제 2 수성 가스 전화 반응기(131)에서 전하시켜, H_2 , CO 및 CO_2 함량을 상이한 비로 조정함으로써, 화학적 합성 공정에 추가로 사용하기 위한 산출물 스트림(168)을 생성시킬 수 있다. 도 1에서는, 애노드 재순환 스트림(185)이 보유물 스트림(166)으로부터 회수되는 것으로 도시되어 있으나, 애노드 재순환 스트림(185)은 또한 또는 다르게는 다양한 분리 스테이지에서 또는 다양한 분리 스테이지 사이에서 다른 편리한 위치로부터 회수될 수 있다. 분리 스테이지 및 전화 반응기(들)는 또한 또는 다르게는 상이한 순서대로 및/또는 병렬 구성으로 구성될 수 있다. 마지막으로, 감소된 CO_2 함량을 갖는 스트림(139)을 캐소드(129)로부터의 산출물로서 생성시킬 수 있다. 간단하게 하기 위하여, 공정에 유용한 압축 및 열 부가/제거의 다양한 스테이지뿐만 아니라 증기 추가 또는 제거는 도시되지 않는다.

[0116]

상기 나타난 바와 같이, 애노드 배기 가스 상에서 수행되는 다양한 유형의 분리를 임의의 편리한 순서대로 수행할 수 있다. 도 2는 애노드 배기 가스 상에서 분리를 수행하는 다른 순서의 예를 보여준다. 도 2에서는, 애노드 배기 가스(125)를 먼저, 애노드 배기 가스(125)로부터 수소 함량의 일부(263)를 제거하기 위한 분리 스테이지(260)에 통과시킬 수 있다. 이는 예를 들어 애노드 배기 가스의 H_2 함량을 감소시켜 2:1에 근접하는 H_2 대 CO 의 비를 갖는 보유물(266)을 제공할 수 있다. 이어, 수성 가스 전화 스테이지(230)에서 H_2 대 CO 의 비를 더 조정하여 목적하는 값을 획득할 수 있다. 이어, 수성 가스 전화된 산출물(235)을 CO_2 분리 스테이지(240) 및 물 제거 스테이지(250)를 통해 통과시켜, 목적하는 화학적 합성 공정으로의 투입물로서 사용하기 적합한 산출물 스트림(275)을 생성시킬 수 있다. 임의적으로는, 산출물 스트림(275)을 추가적인 수성 가스 전화 스테이지(도시되지 않음)에 노출시킬 수 있다. 산출물 스트림(275)의 일부를 임의적으로 애노드 산출물로 재순환시킬 수 있다(도시되지 않음). 물론, 또 다른 분리 스테이지의 조합 및 순서를 이용하여 목적하는 조성을 갖는 애노드 산출물에 기초한 스트림을 생성시킬 수 있다. 간단하게 하기 위하여, 공정에 유용한 압축 및 열 부가/제거의 다양한 스테이지뿐만 아니라 증기 첨가 또는 제거는 도시되지 않는다.

[0117]

캐소드 투입물 및 산출물

[0118]

통상적으로는, 애노드에 전달되는 연료 스트림중 연료의 일부를 소비하면서 목적하는 부하에 기초하여 용융 카보네이트 연료 전지를 작동시킬 수 있다. 연료 전지의 전압은 부하, 애노드로의 연료 투입물, 캐소드에 제공되는 공기 및 CO_2 , 및 연료 전지의 내부 저항에 의해 결정될 수 있다. 부분적으로는 애노드 배기 가스를 캐소드 투입물 스트림의 적어도 일부로서 사용함으로써 캐소드로의 CO_2 를 통상적으로 제공할 수 있다. 대조적으로, 본 발명은 애노드 투입물 및 캐소드 투입물에 대해 별도의/상이한 공급원을 사용할 수 있다. 애노드 투입물 유동

과 캐소드 투입물 유동의 조성 사이의 임의의 직접적인 연결을 제거함으로써, 특히 과량의 합성 가스를 발생시키고/시키거나 이산화탄소의 포획을 개선하고/하거나 연료 전지의 총 효율(전기+화학적 전력)을 개선하기 위하여 연료 전지를 작동시키는데 추가적인 옵션을 이용할 수 있게 된다.

[0119]

용융 카보네이트 연료 전지에서, 연료 전지의 전해질을 가로지르는 카보네이트 이온의 수송은 CO_2 를 제 1 유동 경로로부터 제 2 유동 경로로 수송하는 방법을 제공할 수 있으며, 이 때 수송 방법은 더 낮은 농도(캐소드)로부터 더 높은 농도(애노드)로의 수송을 가능케 하며, 이는 따라서 CO_2 의 포획을 용이하게 할 수 있다. CO_2 분리를 위한 연료 전지의 선택성의 일부는 전지가 전력을 발생시키도록 하는 전기화학적 반응에 기초할 수 있다. 연료 전지 내에서 전기화학적 반응에 효과적으로 참여하지 않는 비반응성 물질(예컨대, N_2)의 경우, 반응 및 캐소드로부터 애노드로의 수송이 미미한 양으로 존재할 수 있다. 대조적으로, 캐소드와 애노드 사이의 포텐셜(전압) 차이는 연료 전지를 가로지르는 카보네이트 이온의 수송에 대한 강력한 구동력을 제공할 수 있다. 그 결과, 용융 카보네이트 연료 전지에서 카보네이트 이온의 수송은 비교적 높은 선택성으로 CO_2 를 캐소드(더 낮은 CO_2 농도)로부터 애노드(더 높은 CO_2 농도)로 수송하도록 할 수 있다. 그러나, 이산화탄소 제거를 위해 용융 카보네이트 연료 전지를 이용함에 있어서의 난점은 연료 전지가 비교적 묽은 캐소드 공급물로부터 이산화탄소를 제거하는 능력이 제한된다는 것일 수 있다. 카보네이트 연료 전지에 의해 발생하는 전압 및/또는 전력은 CO_2 농도가 약 2.0부피% 미만으로 떨어짐에 따라 급락하기 시작할 수 있다. 일부 지점에서 CO_2 농도가 더, 예를 들어 약 1.0 부피% 미만으로 하락함에 따라, 연료 전지를 가로지르는 전압은 카보네이트의 추가적인 수송이 거의 또는 전혀 이루어지지 않고 연료 전지가 작동을 중지할 정도로 충분히 낮아질 수 있다. 그러므로, 적어도 일부 CO_2 는 상업적으로 가능성 있는 작동 조건 하에서 연료 전지의 캐소드 스테이지로부터의 배기 가스에 존재할 것이다.

[0120]

연료 전지 캐소드(들)에 전달되는 이산화탄소의 양은 캐소드 입구의 공급원의 CO_2 함량에 기초하여 결정될 수 있다. 캐소드 투입물 유동으로서 사용하기 적합한 CO_2 -함유 스트림의 일례는 연소 공급원으로부터의 산출물 또는 배기 가스 유동일 수 있다. 연소 공급원의 예는 천연 가스의 연소, 석탄의 연소, 및/또는 다른 탄화수소-유형의 연료(생물로부터 유도되는 연료 포함)의 연소에 기초한 공급원을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 추가적인 또는 다른 공급원은 다른 유형의 보일러, 연소식 히터, 로, 및/또는 다른 성분(예컨대, 물 또는 공기)을 가열하기 위하여 탄소-함유 연료를 태우는 다른 유형의 장치를 포함할 수 있다. 대략, 연소 공급원으로부터의 산출물 유동의 CO_2 함량은 유동중 소량일 수 있다. 석탄 연소식 연소 공급원 같은 더 높은 CO_2 함량의 배기 가스 유동의 경우에도, 대부분의 상업적인 석탄 연소식 발전소로부터의 CO_2 함량은 약 15부피% 이하일 수 있다. 더욱 일반적으로, 연소 공급원으로부터의 산출물 또는 배기 가스 유동중 CO_2 함량은 약 1.5부피% 이상, 또는 약 1.6부피% 이상, 또는 약 1.7부피% 이상, 또는 약 1.8부피% 이상, 또는 약 1.9부피% 이상, 또는 2부피% 이상, 또는 약 4부피% 이상, 또는 약 5부피% 이상, 또는 약 6부피% 이상, 또는 약 8부피% 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연소 공급원으로부터의 산출물 또는 배기 가스의 CO_2 함량은 약 20부피% 이하, 예를 들어 약 15부피% 이하, 또는 약 12부피% 이하, 또는 약 10부피% 이하, 또는 약 9부피% 이하, 또는 약 8부피% 이하, 또는 약 7부피% 이하, 또는 약 6.5부피% 이하, 또는 약 6부피% 이하, 또는 약 5.5부피% 이하, 또는 약 5부피% 이하, 또는 약 4.5부피% 이하일 수 있다. 상기 주어진 농도는 건조 기준이다. 배기 가스 재순환 루프에 포함될 수 있거나 포함되지 않을 수 있는 발전 시스템의 일부인 제너레이터 같은 일부 천연 가스 또는 메탄 연소 공급원으로부터의 배기 가스에는 더 낮은 CO_2 함량 값이 존재할 수 있음에 주목한다.

[0121]

캐소드 투입물 스트림의 다른 가능한 공급원은 추가로 또는 다르게는 생물-생성된 CO_2 의 공급원을 포함할 수 있다. 이는 예를 들어 에탄올 생성 동안 발생하는 CO_2 같이 생물-유도되는 화합물의 가공 동안 발생하는 CO_2 를 포함할 수 있다. 추가적인 또는 다른 예는 리그노셀룰로스의 연소 같은 생물-생성된 연료의 연소에 의해 발생하는 CO_2 를 포함할 수 있다. 또 다른 추가적인 또는 다른 가능한 CO_2 공급원은 강, 시멘트 및/또는 종이를 제조하기 위한 플랜트에 의해 발생하는 CO_2 -함유 스트림 같은 다양한 산업상의 공정으로부터의 산출물 또는 배기 가스 스트림에 상응할 수 있다.

[0122]

CO_2 의 또 다른 추가적인 또는 다른 가능한 공급원은 연료 전지로부터의 CO_2 -함유 스트림일 수 있다. 연료 전지로부터의 CO_2 -함유 스트림은 상이한 연료 전지로부터의 캐소드 산출물 스트림, 상이한 연료 전지로부터의 애노드

산출물 스트림, 연료 전지의 캐소드 산출물로부터 캐소드 투입물로의 재순환 스트림, 및/또는 연료 전지의 애노드 산출물로부터 캐소드 투입물로의 재순환 스트림에 상응할 수 있다. 예를 들면, 종래의 조건 하에 독립 방식으로 작동되는 MCFC는 약 5부피% 이상의 CO₂ 농도를 갖는 캐소드 배기 가스를 생성시킬 수 있다. 이러한 CO₂-함유 캐소드 배기 가스를 본 발명의 양태에 따라 작동되는 MCFC의 캐소드 투입물로서 사용할 수 있다. 더욱 일반적으로, 캐소드 배기 가스로부터 CO₂ 산출물을 발생시키는 연료 전지의 다른 유형뿐만 아니라 "연소" 반응에 의해 및/또는 연소에 의해 전력을 받는 제너레이터에 의해 발생되지 않는 CO₂-함유 스트림의 다른 유형을 추가로 또는 달리 사용할 수 있다. 임의적이지만 바람직하게는, 다른 연료 전지로부터의 CO₂-함유 스트림은 다른 용융 카보네이트 연료 전지로부터일 수 있다. 예를 들면, 캐소드와 관련하여 직렬로 연결되는 용융 카보네이트 연료 전지의 경우, 제 1 용융 카보네이트 연료 전지의 캐소드로부터의 산출물을 제 2 용융 카보네이트 연료 전지의 캐소드로의 투입물로서 사용할 수 있다.

[0123]

연소 공급원 외의 공급원으로부터의 다양한 유형의 CO₂-함유 스트림에 있어서, 스트림의 CO₂ 함량은 광범위하게 변할 수 있다. 캐소드로의 투입물 스트림중 CO₂ 함량은 약 2부피% 이상, 예컨대 약 4부피% 이상, 또는 약 5부피% 이상, 또는 약 6부피% 이상, 또는 약 8부피% 이상의 CO₂를 함유할 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 캐소드로의 투입물 스트림중 CO₂ 함량은 약 30부피% 이하, 예컨대 약 25부피% 이하, 또는 약 20부피% 이하, 또는 약 15부피% 이하, 또는 약 10부피% 이하, 또는 약 8부피% 이하, 또는 약 6부피% 이하, 또는 약 4부피% 이하일 수 있다. 일부 더 높은 CO₂ 함량의 스트림에 있어서, CO₂ 함량은 잔량의 다른 화합물과 CO₂로 실질적으로 구성되는 스트림과 같이 약 30부피%보다 더 클 수 있다. 예로서, 배기 가스 재순환이 없는 가스 연소식 터빈은 약 4.2부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. EGR을 이용하여, 가스 연소식 터빈은 약 6 내지 8부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 메탄의 화학량론적 연소는 약 11부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 석탄의 연소는 약 15 내지 20부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 정련 오프-가스를 사용하는 연소식 히터는 약 12 내지 15부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 임의의 EGR 없이 낮은 BTU 가스 상에서 작동되는 가스 터빈은 약 12부피%의 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다.

[0124]

CO₂ 이외에, 캐소드 투입물 스트림은 캐소드 반응에 필요한 성분을 제공하기 위하여 O₂를 포함해야 한다. 일부 캐소드 투입물 스트림은 구성성분으로서 공기를 가짐에 기초할 수 있다. 예를 들어, 공기의 존재하에서 탄화수소 연료를 연소시킴으로써 연소 배기 가스 스트림을 형성시킬 수 있다. 이러한 연소 배기 가스 스트림 또는 공기의 포함에 기초한 산소 함량을 갖는 다른 유형의 캐소드 투입물 스트림은 약 20부피% 이하, 예컨대 약 15부피% 이하, 또는 약 10부피% 이하의 산소 함량을 가질 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 캐소드 투입물 스트림의 산소 함량은 약 4부피% 이상, 예컨대 약 6부피% 이상, 또는 약 8부피% 이상일 수 있다. 더욱 일반적으로, 캐소드 투입물 스트림은 캐소드 반응을 수행하는데 적합한 산소 함량을 가질 수 있다. 일부 양태에서, 이는 약 5부피% 내지 약 15부피%, 예를 들어 약 7부피% 내지 약 9부피%의 산소 함량에 상응할 수 있다. 많은 유형의 캐소드 투입물 스트림에 있어서, CO₂와 O₂의 합쳐진 양은 투입물 스트림의 약 21부피% 미만, 예컨대 스트림의 약 15부피% 미만, 또는 스트림의 약 10부피% 미만에 상응할 수 있다. 산소를 함유하는 공기 스트림을, 낮은 산소 함량을 갖는 CO₂ 공급원과 합칠 수 있다. 예를 들어, 석탄을 태움으로써 발생하는 배기 가스 스트림은 공기와 혼합하여 캐소드 입구 스트림을 형성할 수 있는 낮은 산소 함량을 포함할 수 있다.

[0125]

CO₂ 및 O₂ 이외에, 캐소드 투입물 스트림은 또한 N₂, H₂O, 및 다른 전형적인 산화제(공기) 성분 같은 불활성/비반응성 물질로 구성될 수 있다. 예를 들면, 연소 반응으로부터의 배기 가스로부터 유도되는 캐소드 투입물의 경우, 공기를 연소 반응의 산화제 공급원의 일부로서 사용하면, 배기 가스는 N₂, H₂O, 및 공기에 존재하는 미량의 다른 화합물 같은 공기의 전형적인 성분을 포함할 수 있다. 연소 반응의 연료 공급원의 특성에 따라, 연료 공급원에 기초한 연소 후 존재하는 추가적인 물질은 H₂O, 질소의 산화물(NO_x) 및/또는 황의 산화물(SO_x), 및 CO 같은 연료에 존재하고/하거나 연료에 존재하는 화합물의 부분 또는 완전 연소 생성물인 다른 화합물중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이들 물질은 전체적인 캐소드 활성을 감소시킬 수 있으나 캐소드 촉매 표면을 오염시키지 않는 양으로 존재할 수 있다. 성능의 이러한 차이는 허용될 수 있거나, 또는 캐소드 촉매와 상호작용하는 물질을 공기의 오염물질 제거 기법에 의해 허용되는 수준까지 감소시킬 수 있다.

[0126] 캐소드 투입물 스트림(예를 들어, 연소 배기 가스에 기초한 캐소드 투입물 스트림)에 존재하는 O_2 의 양은 유리하게는 연료 전지의 캐소드 반응에 필요한 산소를 제공하기에 충분할 수 있다. 그러므로, O_2 의 부피 백분율은 유리하게는 배기 가스중 CO_2 양의 0.5배 이상일 수 있다. 임의적으로는, 필요에 따라, 추가적인 공기를 캐소드 투입물에 첨가하여 캐소드 반응에 충분한 산화제를 제공할 수 있다. 일부 유형의 공기를 산화제로서 사용하는 경우, 캐소드 배기 가스중 N_2 의 양은 약 78부피% 이상, 예를 들어 약 88부피% 이상, 및/또는 약 95부피% 이하일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 투입물 스트림은 추가로 또는 다르게는 통상 오염물질로 보여지는 성분(예컨대, H_2S 또는 NH_3)을 함유할 수 있다. 다른 양태에서는, 캐소드 투입물 스트림을 세정하여 이러한 오염물질의 함량을 감소시키거나 최소화할 수 있다.

[0127] 전해질을 가로질러 수송하기 위한 카보네이트 이온을 형성하는 반응 이외에, 캐소드의 조건은 또한 질소 산화물의 나이트레이트 및/또는 나이트레이트 이온으로의 전환에도 적합할 수 있다. 이후, 편의상 나이트레이트 이온만 일컫는다. 생성되는 나이트레이트 이온도 애노드에서의 반응을 위해 전해질을 가로질러 수송될 수 있다. 캐소드 투입물 스트림중 NO_x 농도는 전형적으로 ppm의 수준일 수 있으며, 따라서 이 나이트레이트 수송 반응은 전해질을 가로질러 수송되는 카보네이트의 양에 대해 최소한의 영향을 가질 수 있다. 그러나, 이 NO_x 제거 방법은 가스 터빈으로부터의 연소 배기 가스에 기초한 캐소드 투입물 스트림에 유리할 수 있는데, 왜냐하면 이는 NO_x 배출을 감소시키기 위한 메카니즘을 제공할 수 있기 때문이다. 캐소드의 조건은 추가로 또는 다르게는 미연소 탄화수소(캐소드 투입물 스트림중 O_2 와 함께)의 전형적인 연소 생성물(예컨대, CO_2 및 H_2O)로의 전환에 적합할 수 있다.

[0128] MCFC의 작동에 적합한 온도는 약 $450^\circ C$ 내지 약 $750^\circ C$, 예컨대 약 $500^\circ C$ 이상일 수 있으며, 입구 온도는 약 $550^\circ C$ 이고, 출구 온도는 약 $625^\circ C$ 이다. 캐소드에 들어가기 전에, 필요한 경우 연소 배기 가스에 열을 가하거나 연소 배기 가스로부터 열을 제거하여, 애노드의 연료 투입물의 개질 같은 다른 공정을 위한 열을 제공할 수 있다. 예를 들어, 캐소드 투입물 스트림의 공급원이 연소 배기 가스 스트림인 경우, 연소 배기 가스 스트림은 캐소드 입구의 목적하는 온도보다 더 높은 온도를 가질 수 있다. 이러한 양태에서는, 캐소드 투입물 스트림으로서 사용하기 전에 연소 배기 가스로부터 열을 제거할 수 있다. 다르게는, 연소 배기 가스는 예를 들어 석탄 연소식 보일러 상에서의 습윤 기체 스크리버 후에 매우 낮은 온도일 수 있는데, 이 경우 연소 배기 가스는 약 $100^\circ C$ 미만일 수 있다. 다르게는, 연소 배기 가스는 복합 사이클 방식으로 작동되는 가스 터빈의 배기 가스일 수 있으며, 복합 사이클 방식에서는 가스를 상승 증기에 의해 냉각시켜 추가적인 발전을 위해 증기 터빈을 작동시킬 수 있다. 이 경우, 가스는 약 $50^\circ C$ 미만일 수 있다. 요구되는 것보다 더 차가운 연소 배기 가스에 열을 가할 수 있다.

[0129] 연료 전지 배열

[0130] 다양한 양태에서, 연료 전지의 구성 옵션(예컨대, 복수개의 연료 전지 스택을 함유하는 연료 전지 어레이)은 복수개의 연료 전지 사이에서 CO_2 -함유 스트림을 분할하는 것일 수 있다. CO_2 -함유 스트림의 몇몇 유형의 공급원은 개별 연료 전지의 용량에 비해 큰 부피 유속을 생성시킬 수 있다. 예를 들어, 산업용 연소 공급원으로부터의 CO_2 -함유 산출물 스트림은 전형적으로 적당한 크기의 단일 MCFC에 바람직한 작동 조건에 비해 큰 유동 부피에 상응할 수 있다. 단일 MCFC에서 전체 유동을 처리하는 대신, 유동을 복수개의 MCFC 단위장치(통상 이들중 적어도 일부는 병렬 연결될 수 있음) 사이에서 분할할 수 있어서, 각 단위장치에서의 유속이 목적하는 유동 범위 내에 있을 수 있도록 할 수 있다.

[0131] 제 2 구성 옵션은 연료 전지를 직렬로 이용하여, 유동 스트림으로부터 CO_2 를 연속적으로 제거할 수 있다. CO_2 -함유 스트림을 분배할 수 있는 병렬 연결된 최초 연료 전지의 수에 무관하게, 각각의 최초 연료 전지 후에는 하나 이상의 추가적인 전지가 직렬로 연결되어 추가적인 CO_2 를 추가로 제거할 수 있다. 캐소드 산출물중 CO_2 의 요구되는 양이 충분히 낮은 경우, 단일 연료 전지 또는 연료 전지 스테이지에서 캐소드 투입물 스트림으로부터 CO_2 를 목적하는 수준으로 제거하고자 하는 시도는 연료 전지에 낮은 및/또는 예기치 못한 전압 산출물을 야기할 수 있다. 단일 연료 전지 또는 연료 전지 스테이지에서 CO_2 를 목적하는 수준까지 제거하고자 시도하기보다는, 목적하는 수준이 달성될 때까지 연속적인 전지에서 CO_2 를 제거할 수 있다. 예를 들어, 일련의 연료 전지의 각 전지를 사용하여 연료 스트림에 존재하는 CO_2 의 일부(예를 들어, 약 50%)를 제거할 수 있다. 이러한 예에서, 3개의

연료 전지를 직렬로 사용하면, CO₂ 농도를 감소시킬 수 있다(예를 들어, 존재하는 원래 양의 약 15% 이하까지, 이는 3개의 연료 전지가 직렬인 코스에 걸쳐 CO₂ 농도를 약 6%에서 약 1% 이하로 감소시키는데 상응할 수 있음).

[0132] 다른 구성에서는, 목적하는 산출 전압을 제공하도록 직렬 연결된 초기 연료 스테이지에서 작동 조건을 선택할 수 있는 한편, 목적하는 탄소 분리 수준을 획득하도록 스테이지의 어레이를 선택할 수 있다. 예로서, 3개의 연료 전지가 직렬 연결된 연료 전지의 어레이를 사용할 수 있다. 처음 두 직렬 연결된 연료 전지를 사용하여 목적하는 산출 전압을 유지하면서 CO₂를 제거할 수 있다. 이어, 더 낮은 전압에서 목적하는 농도까지 CO₂를 제거하도록 마지막 연료 전지를 작동시킬 수 있다.

[0133] 또 다른 구성에서는, 연료 전지 어레이에서 애노드 및 캐소드는 별도로 연결될 수 있다. 예를 들면, 연료 전지 어레이가 직렬로 연결된 연료 캐소드를 포함하는 경우, 상응하는 애노드는 예컨대 그에 상응하는 캐소드와 동일한 배열로 반드시 매치될 필요 없이 임의의 편리한 방식으로 연결될 수 있다. 이는 예를 들어 각 애노드가 동일한 유형의 연료 공급물을 받아들이도록 애노드를 병렬 연결하고/하거나 애노드의 최고 연료 농도가 최저 CO₂ 농도를 갖는 캐소드에 상응할 수 있도록 애노드를 역-직렬 연결함을 포함할 수 있다.

[0134] 또 다른 구성에서는, 연료 전지 어레이의 성능을 개선하기 위하여, 하나 이상의 애노드 스테이지로 전달되는 연료의 양 및/또는 하나 이상의 캐소드 스테이지로 전달되는 CO₂의 양을 제어할 수 있다. 예를 들어, 연료 전지 어레이는 복수개의 직렬 연결된 캐소드 스테이지를 가질 수 있다. 직렬 연결된 3개의 캐소드 스테이지를 포함하는 어레이에서, 이는 제 1 캐소드 스테이지로부터의 산출물이 제 2 캐소드 스테이지의 투입물에 상응할 수 있고, 제 2 캐소드 스테이지로부터의 산출물이 제 3 캐소드 스테이지의 투입물에 상응할 수 있음을 의미할 수 있다. 이 유형의 구성에서, CO₂ 농도는 각각의 연속적인 캐소드 스테이지에서 감소될 수 있다. 이 감소되는 CO₂ 농도를 보충하기 위하여, 추가적인 수소 및/또는 메탄을 후속 캐소드 스테이지에 상응하는 애노드 스테이지로 전달할 수 있다. 후속 캐소드 스테이지에 상응하는 애노드에서의 추가적인 수소 및/또는 메탄은 감소된 CO₂ 농도에 의해 야기되는 전압 및/또는 전류의 손실을 적어도 부분적으로 상쇄할 수 있으며, 이는 연료 전지에 의해 생성되는 전압, 따라서 순 전력을 증가시킬 수 있다. 다른 예에서, 연료 전지 어레이의 캐소드는 일부는 직렬로 또한 일부는 병렬로 연결될 수 있다. 이 유형의 예에서는, 전체 연소 산출물을 제 1 캐소드 스테이지의 캐소드에 통과시키는 대신, 연소 배기 가스의 적어도 일부를 후속 캐소드 스테이지에 통과시킬 수 있다. 이는 후속 캐소드 스테이지에서 증가된 CO₂ 함량을 제공할 수 있다. 요구되는 경우 애노드 스테이지 또는 캐소드 스테이지로의 다양한 공급물을 사용하는 또 다른 옵션을 이용할 수 있다.

[0135] 연료 전지의 캐소드는 이미 기재된 바와 같이 연료 전지 어레이로부터의 복수개의 캐소드에 상응할 수 있다. 일부 양태에서는, 캐소드로부터 애노드로 전달되는 탄소의 양을 개선하거나 최대화하도록 연료 전지 어레이를 작동시킬 수 있다. 이러한 양태에서, 어레이 순서(전형적으로는 적어도 직렬 배열을 포함함, 또는 최종 캐소드(들)와 최종 캐소드(들)는 동일함)에서 최종 캐소드(들)로부터의 캐소드 산출물에 있어서, 산출물 조성은 약 2.0부피% 이하(예를 들어, 약 1.5부피% 이하 또는 약 1.2부피% 이하)의 CO₂ 및/또는 약 0.5부피% 이상, 또는 약 1.0부피% 이상, 예를 들어 약 1.2부피% 이상 또는 약 1.5부피% 이상의 CO₂를 포함할 수 있다. 이 제한으로 인해, 용융 카보네이트 연료 전지를 이용하는 경우 CO₂ 제거의 순 효율은 캐소드 투입물중 CO₂의 양에 따라 달라질 수 있다. 약 6부피% 이상, 예컨대 약 8% 이상의 CO₂ 함량을 갖는 캐소드 투입물 스트림에 있어서, 제거될 수 있는 CO₂의 양에 대한 제한은 극심하지 않다. 그러나, 전형적으로 가스 터빈에서 발견되는 것과 같이, 연료로서 천연 가스를 사용하는 과량의 공기와의 연소 반응에 있어서, 연소 배기 가스중 CO₂의 양은 약 5부피% 미만의 캐소드 투입물에서의 CO₂ 농도에 상응할 수 있다. 배기 가스 재순환을 이용하여, 캐소드 투입물에서의 CO₂의 양을 약 5부피% 이상, 예를 들어 약 6부피% 이상까지 증가시킬 수 있다. 연료로서 천연 가스를 사용하여 약 6부피%를 초과하는 CO₂ 농도를 생성하는 경우 EGR이 증가하면, 연소기의 인화성이 감소될 수 있고, 가스 터빈이 불안정해질 수 있다. 그러나, H₂가 연료에 첨가되는 경우, 인화성 창이 상당히 증가하여, 배기 가스 재순환의 양을 추가로 증가시킴으로써, 약 7.5부피% 이상 또는 약 8부피% 이상의 캐소드 투입물에서의 CO₂ 농도를 달성할 수 있다. 예로서, 캐소드 배기 가스에서의 약 1.5부피%의 제거 한계에 기초하여, 캐소드 투입물에서의 CO₂ 함량을 약 5.5부피%에서 약 7.5부피%까지 증가시키는 것은 궁극적인 CO₂ 분리를 위해 연료 전지를 사용하여 포획될 수

있고 애노드 루프로 수송될 수 있는 CO₂의 양의 약 10% 증가에 상응할 수 있다. 캐소드 산출물중 O₂의 양은 추가로 또는 다르게는 전형적으로 제거되는 CO₂의 양에 비례하는 양으로 감소될 수 있으며, 이는 캐소드 출구에서 다른 (비-캐소드-반응성) 물질의 양(들)을 상응하게 소량 증가시킬 수 있다.

[0136] 다른 양태에서는, 연료 전지의 에너지 산출물, 예컨대 총 에너지 산출물, 전기 에너지 산출물, 합성 가스 화학 에너지 산출물 또는 이들의 조합을 개선하거나 최대화하도록 연료 전지 어레이를 작동시킬 수 있다. 예를 들어, 다양한 상황에서, 예를 들어 화합물 합성 플랜트에 사용하기 위한 합성 가스 스트림의 생성 및/또는 고순도 수소 스트림의 생성을 위해, 과량의 개질가능한 연료를 사용하여 용융 카보네이트 연료 전지를 작동시킬 수 있다. 합성 가스 스트림 및/또는 수소 스트림은 합성 가스 공급원으로서, 수소 공급원으로서, 청정 연료 공급원으로서 및/또는 임의의 다른 편리한 용도에 사용될 수 있다. 이러한 양태에서, 캐소드 배기 가스중 CO₂의 양은 캐소드 투입물 스트림중 CO₂의 양 및 연료 전지 에너지 산출물을 개선하거나 최대화하는데 요구되는 작동 조건에서의 CO₂ 이용률에 관련될 수 있다.

[0137] 추가로 또는 다르게는, 작동 조건에 따라, MCFC는 캐소드 배기 가스 스트림중 CO₂ 함량을 약 5.0부피% 이하, 예를 들어 약 4.0부피% 이하, 또는 약 2.0부피% 이하, 또는 약 1.5부피% 이하, 또는 약 1.2부피% 이하까지 낮출 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 캐소드 배기 가스 스트림중 CO₂ 함량은 약 0.9부피% 이상, 예컨대 약 1.0부피% 이상, 또는 약 1.2부피% 이상, 또는 약 1.5부피% 이상일 수 있다.

[0138] 용융 카보네이트 연료 전지 작동

[0139] 일부 양태에서, 연료 전지는 1회 통과 또는 관류 방식으로 작동될 수 있다. 1회 통과 방식에서는, 애노드 배기 가스중 개질된 생성물이 애노드 출구로 복귀되지 않는다. 그러므로, 1회 통과 작동에서는 합성 가스, 수소 또는 애노드 산출물로부터의 몇몇 다른 생성물을 직접 애노드 입구로 재순환시키지 않는다. 더욱 일반적으로, 1회 통과 작동에서는, 예컨대 개질된 생성물을 사용하여 애노드 입구로 후속 도입되는 연료 스트림을 처리함으로써와 같이, 애노드 배기 가스중 개질된 생성물을 애노드 입구로 간접적으로도 복귀시키지 않는다. 임의적으로는, 1회 통과 방식으로 MCFC를 작동시키는 동안에는 애노드 출구로부터의 CO₂를 캐소드 입구로 재순환시킬 수 있다. 더욱 일반적으로, 몇몇 다른 양태에서, 1회 통과 방식으로 MCFC를 작동시키는 경우 애노드 출구로부터 캐소드 입구로 재순환이 이루어질 수 있다. 1회 통과 방식에서는 애노드 배기 가스 또는 산출물로부터의 열을 추가로 또는 다르게는 재순환시킬 수 있다. 예를 들어, 애노드 산출물 유동을, 애노드 산출물을 냉각시키고 다른 스트림, 예컨대 애노드 및/또는 캐소드의 투입물 스트림을 가열시키는 열 교환기를 통해 통과시킬 수 있다. 애노드로부터의 열을 연료 전지로 재순환시키는 것은 1회 통과 또는 관류 작동에서 일관된다. 임의적으로는, 그러나 바람직하지 못하게는, 애노드 산출물의 구성성분을 연소시켜, 1회 통과 방식 동안 연료 전지에 열을 제공할 수 있다.

[0140] 도 3은 전력을 발생시키기 위한 MCFC의 작동의 개략적인 예를 도시한다. 도 3에서, 연료 전지의 애노드 부분은 투입물로서 연료와 수증기(H₂O)를 받아들일 수 있고, 물, CO₂, 및 임의적으로는 과량의 H₂, CH₄(또는 다른 탄화수소) 및/또는 CO의 산출물을 갖는다. 연료 전지의 캐소드 부분은 투입물로서 CO₂와 약간의 산화제(예컨대, 공기/O₂)를 받아들일 수 있고, O₂가 고갈된 산화제(공기) 중에 감소된 양의 CO₂에 상응하는 산출물을 갖는다. 연료 전지 내에서는, 캐소드 측에서 형성된 CO₃²⁻ 이온을 전해질을 가로질러 수송하여, 애노드에서 이루어지는 반응에 필요한 카보네이트 이온을 제공할 수 있다.

[0141] 도 3에 도시된 예시적인 연료 전지 같은 용융 카보네이트 연료 전지 내에서 몇 가지 반응이 이루어질 수 있다. 개질 반응은 임의적일 수 있고, 충분한 H₂가 애노드에 직접 제공된다면 개질 반응이 감소되거나 제거될 수 있다. 하기 반응은 CH₄에 기초한 것이지만, 다른 연료가 연료 전지에 사용되는 경우 유사한 반응이 일어날 수 있다.

[0142] (1) <애노드 개질> CH₄+H₂O=>3H₂+CO

[0143] (2) <수성 가스 전화> CO+H₂O=>H₂+CO₂

[0144] (3) <복합 개질 및 수성 가스 전화> CH₄+2H₂O=>4H₂+CO₂

[0145]

(4) <애노드 H₂ 산화> $H_2 + CO_3^{2-} \Rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$

[0146]

(5) <캐소드> $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \Rightarrow CO_3^{2-}$

[0147]

반응 (1)은 연료 전지의 애노드에 사용하기 위한 H₂를 발생시키는 기본 탄화수소 개질 반응을 나타낸다. 반응 (1)에서 생성된 CO를 수성 가스 전화 반응 (2)에 의해 H₂로 전환시킬 수 있다. 반응 (1)과 (2)의 결합이 반응 (3)으로 보여진다. 반응 (1)과 (2)는 연료 전지 외부에서 일어날 수 있고/있거나 개질은 애노드 내부에서 수행될 수 있다.

[0148]

각각 애노드 및 캐소드에서의 반응 (4) 및 (5)는 연료 전지 내에서 전력을 발생시킬 수 있는 반응을 나타낸다. 반응 (4)는 공급물에 존재하거나 또는 임의적으로 반응 (1) 및/또는 (2)에 의해 발생하는 H₂를 카보네이트 이온과 결합시켜 H₂O, CO₂, 및 회로로의 전자를 형성시킨다. 반응 (5)는 O₂, CO₂, 및 회로로부터의 전자를 결합시켜 카보네이트 이온을 생성시킨다. 반응 (5)에 의해 생성된 카보네이트 이온을 연료 전지의 전해질을 가로질러 수송하여 반응 (4)에 필요한 카보네이트 이온을 제공할 수 있다. 전해질을 가로지르는 카보네이트 이온의 수송과 함께, 애노드와 캐소드 사이에 전기적 연결을 제공함으로써, 폐쇄된 전류 루프를 형성시킬 수 있다.

[0149]

다양한 실시양태에서, 연료 전지 작동의 목적은 연료 전지의 총 효율 및/또는 연료 전지와 통합된 화학적 합성 공정의 총 효율을 개선하는 것일 수 있다. 이는 전형적으로 발전을 위해 전지에 제공되는 연료를 사용하기 위하여 높은 전기 효율로 연료 전지를 작동시키는 것이 목적일 수 있는 연료 전지의 종래의 작동과 대조된다. 상기 정의된 바와 같이, 연료 전지의 전기 산출물과 연료 전지 산출물의 저위 발열량의 합을 연료 전지의 투입물 성분의 저위 발열량으로 나눔으로써 총 연료 전지 효율을 결정할 수 있다. 달리 말해, $TFCE = (LHV(e1) + LHV(sg out)) / LHV(in)$ 이며, 이 때 LHV(in) 및 LHV(sg out)은 각각 연료 전지에 전달된 연료 성분(예컨대, H₂, CH₄ 및/또는 CO) 및 애노드 출구 스트림 또는 유동의 합성 가스(H₂, CO 및/또는 CO₂)의 LHV를 말한다. 이는 연료 전지 및/또는 통합된 화학적 공정에 의해 발생하는 전기 에너지와 화학 에너지의 합의 척도를 제공할 수 있다. 총 효율의 이러한 정의 하에서, 연료 전지 내에서 사용되고/되거나 통합된 연료 전지/화학적 합성 시스템에서 사용되는 열 에너지는 총 효율에 기여할 수 있음에 주목한다. 그러나, 연료 전지 또는 통합된 연료 전지/화학적 합성 시스템으로부터 교환되거나 달리 회수되는 임의의 과량의 열은 이 정의에서 제외된다. 그러므로, 예컨대 증기 터빈에 의한 발전을 위해 증기를 생성시키기 위하여 연료 전지로부터 과량의 열을 사용하는 경우, 이러한 과량의 열은 총 효율의 정의에서 제외된다.

[0150]

몇 가지 작동 매개변수를 조작하여 과량의 개질가능한 연료로 연료 전지를 작동시킬 수 있다. 몇몇 매개변수는 연료 전지 작동에 현재 권장되는 매개변수와 유사할 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드 조건 및 연료 전지로의 온도 투입물은 문헌에서 권장되는 것과 유사할 수 있다. 예를 들어, 용융 카보네이트 연료 전지에 통상적인 연료 전지 작동 온도 범위에서 목적하는 전기 효율 및 목적하는 총 연료 전지 효율을 달성할 수 있다. 전형적인 작동시, 온도는 연료 전지를 가로질러 증가될 수 있다.

[0151]

다른 양태에서는, 연료 전지의 작동 매개변수를 전형적인 조건으로부터 이탈시켜, 온도가 애노드 입구로부터 애노드 출구로 및/또는 캐소드 입구로부터 캐소드 출구로 감소되도록 연료 전지를 작동시킬 수 있다. 예를 들면, 탄화수소를 H₂와 CO로 전환시키는 개질 반응은 흡열 반응이다. 전류를 발생시키는 수소의 산화량에 비해 충분한 양의 개질이 연료 전지 애노드에서 수행되는 경우, 연료 전지에서의 순 열 평형은 흡열성일 수 있다. 이는 연료 전지의 입구와 출구 사이에서 온도 하락을 초래할 수 있다. 흡열성 작동 동안, 연료 전지에서의 온도 하락을 제어하여 연료 전지 내의 전해질이 용융된 상태로 유지되도록 할 수 있다.

[0152]

현재 권장되는 것과 상이하도록 하는 방식으로 조작될 수 있는 매개변수는 애노드에 제공되는 연료의 양, 애노드에 제공되는 연료의 조성, 및/또는 애노드 배기 가스로부터의 합성 가스의 애노드 투입물 또는 캐소드 투입물로 상당한 재순환이 없는 애노드 산출물중 합성 가스의 분리 및 포획을 포함할 수 있다. 일부 양태에서는, 애노드 배기 가스로부터의 합성 가스 또는 수소를 애노드 투입물 또는 캐소드 투입물로 직접 또는 간접적으로 재순환시키지 않을 수 있다. 추가적인 또는 다른 양태에서는, 한정된 양의 재순환이 이루어질 수 있다. 이러한 양태에서, 애노드 배기 가스로부터 애노드 투입물 및/또는 캐소드 투입물로 재순환되는 양은 애노드 배기 가스의 약 10부피% 미만, 예컨대 약 5부피% 미만 또는 약 1부피% 미만일 수 있다.

[0153]

추가로 또는 다르게는, 연료 전지의 작동 목적은 발전을 허용하는 것 이외에 연소 반응 또는 CO₂ 산출물 스트림

을 생성하는 다른 공정의 산출물 스트림으로부터 CO₂를 분리하는 것일 수 있다. 이러한 양태에서는, 연소 반응(들)을 이용하여 하나 이상의 제너레이터 또는 터빈에 전력을 제공할 수 있는데, 이는 통합된 제너레이터/연료 전지 시스템에 의해 발생하는 전력의 대부분을 제공할 수 있다. 연료 전지에 의한 발전을 최적화하도록 연료 전지를 작동시키기보다는, 이산화탄소 포획에 요구되는 연료 전지의 수를 감소시키거나 최소화하면서 연소에 의해 전력을 얻는 제너레이터로부터의 이산화탄소의 포획을 개선하도록 시스템을 작동시킬 수 있다. 연료 전지의 투입물 유동 및 산출물 유동에 대한 적절한 구성을 선택하고 또한 연료 전지에 적절한 작동 조건을 선택함으로써, 총 효율과 탄소 포획의 바람직한 조합을 가능케 할 수 있다.

[0154]

일부 실시양태에서는, 연료 전지(예컨대, 연료 전지 스택)의 단일 스테이지만이 존재할 수 있도록 연료 전지 어레이의 연료 전지를 배열할 수 있다. 이러한 유형의 실시양태에서, 단일 스테이지의 애노드 연료 이용률은 어레이의 애노드 연료 이용률을 나타낼 수 있다. 다른 옵션은 연료 전지 어레이가 다수개의 애노드 스테이지 및 다수개의 캐소드 스테이지를 가질 수 있는 것일 수 있으며, 이 때 각각의 애노드 스테이지는 동일한 범위 내의 연료 이용률을 갖는데, 예를 들면 각각의 애노드 스테이지는 명시된 값의 10% 이내, 예컨대 명시된 값의 5% 이내의 연료 이용률을 갖는다. 또 다른 옵션은 각각의 애노드 스테이지가 명시된 값과 동일한 연료 이용률 또는 소정량 미만만큼 명시된 값보다 낮은 연료 이용률을 갖는 것일 수 있는데, 예를 들어 각각의 애노드 스테이지가 10% 이하만큼, 예컨대 5% 이하만큼 명시된 값보다 더 낮은 값을 갖는다. 예시적인 예로서, 복수개의 애노드 스테이지를 갖는 연료 전지 어레이는 50% 연료 이용률의 약 10% 이내로 각각의 애노드 스테이지를 가질 수 있으며, 이는 각각의 애노드 스테이지가 약 40% 내지 약 60%의 연료 이용률을 갖는데 상응한다. 다른 예로서, 복수개의 스테이지를 갖는 연료 전지 어레이는 약 5% 미만의 최대 편차를 가지면서 60% 애노드 연료 이용률 이하로 각각의 애노드 스테이지를 가질 수 있으며, 이는 각각의 애노드 스테이지가 약 55% 내지 약 60%의 연료 이용률을 갖는데 상응한다. 또 다른 예에서, 연료 전지 어레이중 연료 전지의 하나 이상의 스테이지는 약 30% 내지 약 50%의 연료 이용률로 작동될 수 있으며, 예를 들어 어레이의 복수개의 연료 전지 스테이지가 약 30% 내지 약 50%의 연료 이용률로 작동된다. 더욱 일반적으로, 상기 유형의 임의의 범위는 본원에 규정된 임의의 애노드 연료 이용률 값과 병행될 수 있다.

[0155]

또 다른 추가적인 또는 다른 옵션은 애노드 스테이지의 일부에 대해 연료 이용률을 명시함을 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 일부 양태에서는, 씨리즈의 제 1 애노드 스테이지, 씨리즈의 제 2 애노드 스테이지, 씨리즈의 최종 애노드 스테이지, 또는 씨리즈의 임의의 다른 편리한 애노드 스테이지에 대해 애노드 연료 이용률을 명시할 수 있도록 연료 전지/스택을 하나 이상의 씨리즈 배열로 적어도 부분적으로 배열할 수 있다. 본원에 사용되는 씨리즈의 "제 1" 스테이지는 투입물이 연료 공급원(들)으로부터 직접 공급되는 스테이지(또는 스테이지 세트, 배열이 병렬 스테이지를 또한 함유하는 경우)에 상응하고, 후속("제 2", "제 3", "최종" 등) 스테이지는 개별적인 연료 공급원(들)으로부터 직접 공급되는 것이 아니라 하나 이상의 이전 스테이지로부터의 산출물이 공급되는 스테이지를 나타낸다. 이전 스테이지로부터 산출물이, 또한 연료 공급원(들)으로부터 직접 투입물이 스테이지로 함께 공급되는 경우, "제 1" 스테이지(또는 스테이지들의 제 1 세트) 및 "최종" 스테이지(또는 스테이지들의 최종 세트)는 존재할 수 있으나, 다른 스테이지("제 2", "제 3" 등)는 이들 사이에서 순서를 확립하기가 곤란할 수 있다(예를 들어, 이러한 경우에는, 최고 농도인 "제 1"로부터 최저 농도인 "최종"까지, 복합 투입 공급물 조성중 하나 이상의 성분, 예컨대 CO₂의 농도 수준에 의해 통상적인 순서를 결정할 수 있으며, 대략 유사한 조성 차이는 동일한 순서 수준을 나타낸다).

[0156]

또 다른 추가적인 또는 다른 옵션은 특정 캐소드 스테이지에 상응하는 애노드 연료 이용률을 규정하는 것일 수 있다(다시, 연료 전지/스택을 적어도 부분적으로는 하나 이상의 씨리즈 배열로 배열할 수 있다). 상기 나타낸 바와 같이, 애노드 및 캐소드 내에서의 유동의 방향에 기초하여, 제 1 캐소드 스테이지는 제 1 애노드 스테이지(로부터 동일한 연료 전지 막을 가로지르는데)에 상응하지 않을 수 있다. 그러므로, 본 발명의 몇몇 양태에서는, 씨리즈의 제 1 캐소드 스테이지, 씨리즈의 제 2 캐소드 스테이지, 씨리즈의 최종 캐소드 스테이지, 또는 씨리즈의 임의의 다른 편리한 캐소드 스테이지에 대해 애노드 연료 이용률을 명시할 수 있다.

[0157]

또 다른 추가적인 또는 다른 옵션은 연료 전지 어레이의 모든 연료 전지에 걸쳐 연료 이용률의 전체 평균을 규정하는 것일 수 있다. 다양한 양태에서, 연료 전지 어레이의 연료 이용률의 전체 평균은 약 65% 이하, 예를 들어 약 60% 이하, 약 55% 이하, 약 50% 이하, 또는 약 45% 이하일 수 있다(추가로 또는 다르게는, 연료 전지 어레이의 연료 이용률의 전체 평균은 약 25% 이상, 예컨대 약 30% 이상, 약 35% 이상, 또는 약 40% 이상일 수 있다). 이러한 평균 연료 이용률은, 연료 전지의 어레이가 목적하는 연료 이용률을 충족시키는 한, 임의의 단일 스테이지에 대해 반드시 연료 이용률을 한정할 필요가 없다.

- [0158] 포획 후 CO₂ 산출물의 용도
- [0159] 본 발명의 다양한 양태에서, 상기 기재된 시스템 및 방법은 가압된 유체로서 이산화탄소를 생성시킬 수 있다. 예를 들어, 극저온 분리 스테이지로부터 발생되는 CO₂는 처음에는 약 90% 이상, 예를 들어 약 95% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상의 순도를 갖는 가압된 CO₂ 액체에 상응할 수 있다. 예컨대 이차적인 정유에서와 같이 오일 또는 가스 회수를 추가로 향상시키기 위하여 유정으로의 주입에 이 가압된 CO₂ 스트림을 사용할 수 있다. 가스 터빈을 포괄하는 설비 부근에서 수행되는 경우, 전체 시스템은 전력/기계적 전력의 사용 및/또는 전체 시스템과의 열 통합을 통해 추가적인 상승작용의 이점을 가질 수 있다.
- [0160] 다르게는, 석유 회수 증진(EOR) 용도 전용(즉, 엄격한 조성 기준을 가지면서 파이프라인 시스템과 혼합되지 않음) 시스템의 경우, CO₂ 분리 조건은 실질적으로 완화될 수 있다. EOR 용도는 O₂의 존재에 감수성일 수 있으며, 따라서 O₂는 일부 실시양태에서 EOR에 사용하고자 하는 CO₂ 스트림에 존재하지 않을 수 있다. 그러나, EOR 용도는 용해된 CO, H₂ 및/또는 CH₄에 대해 낮은 감수성을 갖는 경향이 있을 수 있다. 또한, CO₂를 수송하는 파이프라인은 이들 불순물에 감수성일 수 있다. 이들 용해된 기체는 전형적으로 EOR에 사용되는 CO₂의 가용화능에 감지하기 힘든 영향만을 가질 수 있다. EOR 가스로서 CO, H₂ 및/또는 CH₄ 같은 기체를 주입하면 열량값 회수에 약간의 손실을 야기할 수 있으나, 이러한 기체는 EOR 용도에 상용가능하다.
- [0161] 추가로 또는 다르게는, 가압된 액체로서의 CO₂의 가능한 용도는 조류 재배/수확 같은 생물학적 공정에서의 영양소일 수 있다. CO₂ 분리를 위한 MCFC의 이용은 대부분의 생물학적으로 중요한 오염물질을 허용가능하게 낮은 수준으로 감소시켜, 광합성 생물체의 성장에 실질적으로 불리한 영향을 끼칠 수 없는 미량의 다른 "오염" 기체(예를 들어, CO, H₂, N₂ 등 및 이들의 조합)를 갖는 CO₂-함유 스트림을 생성시킬 수 있다. 이는 대부분의 산업적인 공급원에 의해 발생하는 산출물 스트림(이는 흔히 중금속 같은 매우 독성일 수 있는 물질을 함유할 수 있음)과는 극명하게 대조될 수 있다.
- [0162] 본 발명의 이러한 유형의 양태에서는, 애노드 루프에서의 CO₂의 분리에 의해 발생되는 CO₂ 스트림을 사용하여 생물 연료 및/또는 화합물뿐만 아니라 이들의 전구물질을 생성시킬 수 있다. 또한 추가로 또는 다르게는, CO₂를 조밀한 유체로서 생성시켜, 펌핑 및 예컨대 광합성 생물체의 큰 영역으로 먼 거리를 가로지르는 수송을 훨씬 더 용이하게 할 수 있다. 종래의 배출 공급원은 다른 기체 및 오염물질과 혼합된 중간 정도의 양의 CO₂(약 4 내지 15%)를 함유하는 고온 가스를 방출시킬 수 있다. 이들 물질은 통상 조류 연료 또는 생물 연료 "농장"으로 회수된 가스로서 펌핑될 필요가 있다. 대조적으로, 본 발명에 따른 MCFC 시스템은 95%+(예를 들어, 96%+, 97%+, 98%+, 또는 99%+)까지 더 농축될 수 있고 용이하게 액화될 수 있는 농축된 CO₂ 스트림(건조 기준으로 약 60 내지 70부피%)을 생성시킬 수 있다. 이어, 이 스트림을 비교적 저렴한 비용으로 긴 거리에 걸쳐 용이하고 효율적으로 수송할 수 있고 넓은 면적에 걸쳐 효과적으로 분배할 수 있다. 이들 실시양태에서, 연소 공급원/MCFC로부터의 잔류 열은 전체 시스템 내로 통합될 수 있다.
- [0163] CO₂ 공급원/MCFC와 생물학적/화학적 생산지가 함께 위치하는 경우 다른 실시양태를 적용할 수 있다. 이 경우에는, 최소한의 압축만이 필요할 수 있다(즉, 생물학적 생산에 이용하기에 충분한 CO₂ 압력, 예를 들어 약 15psig 내지 약 150psig를 제공하는데). 몇 가지 신규 배열이 이 경우에 가능할 수 있다. 애노드 배기 가스에 대해 2차 개질을 임의적으로 적용시켜 CH₄ 함량을 감소시킬 수 있고, 임의적으로는 추가로 또는 달리 수성 가스 전화를 수행하여 임의의 잔류 CO를 CO₂ 및 H₂로 만들 수 있다.
- [0164] 애노드 산출물 스트림 및/또는 캐소드 산출물 스트림으로부터의 성분을 다양한 목적으로 사용할 수 있다. 하나의 옵션은 상기 기재된 바와 같이 애노드 산출물을 수소의 공급원으로서 사용하는 것일 수 있다. 정련소와 통합되거나 함께 위치하는 MCFC의 경우에는, 수소를 가수소처리 같은 다양한 정련 공정의 수소 공급원으로서 사용할 수 있다. 다른 옵션은 연소로부터의 CO₂가 이미 "포획"된 경우 추가로 또는 달리 수소를 연료 공급원으로서 사용하는 것일 수 있다. 이러한 수소를 정련소 또는 다른 산업 설비에서 보일러, 로 및/또는 연소식 히터용 연료로서 사용할 수 있고/있거나, 수소를 터빈 같은 발전기용 공급물로서 사용할 수 있다. MCFC 연료 전지로부터의 수소는 가능하게는 연료 전지에 의해 전력을 얻는 차량을 비롯하여 투입물로서 수소를 필요로 하는 다른 유

형의 연료 전지용 투입물 스트림으로서 추가로 또는 달리 사용될 수 있다. 또 다른 옵션은 MCFC 연료 전지로부터의 산출물로서 발생한 합성 가스를 발효 투입물로서 추가로 또는 달리 사용하는 것일 수 있다.

[0165]

다른 옵션은 애노드 산출물로서 발생한 합성 가스를 추가로 또는 달리 사용하는 것일 수 있다. 물론, 연료에 기초한 합성 가스가 연료로서 탈 때 여전히 일부 CO₂ 생성을 야기할 수 있으나, 합성 가스를 연료로서 사용할 수 있다. 다른 양태에서는, 합성 가스 산출물 스트림을 화학적 합성 공정용 투입물로서 사용할 수 있다. 한 가지 옵션은 피셔-트롭쉬 유형의 공정, 및/또는 합성 가스 투입물로부터 더 큰 탄화수소 분자가 형성되는 다른 공정에 합성 가스를 추가로 또는 달리 사용하는 것일 수 있다. 다른 옵션은 메탄을 같은 중간체 생성물을 형성시키기 위해 합성 가스를 추가로 또는 달리 사용하는 것일 수 있다. 메탄올을 최종 생성물로서 사용할 수 있으나, 다른 양태에서는 합성 가스로부터 생성된 메탄올을 사용하여 가솔린, 올레핀, 방향족 화합물 및/또는 다른 생성물 같은 더 큰 화합물을 생성시킬 수 있다. 메탄올 합성 공정 및/또는 전화 촉매를 사용하는 피셔-트롭쉬 공정으로의 합성 가스 공급물에 소량의 CO₂가 허용될 수 있음에 주목한다. 하이드로포밀화는 합성 가스 투입물을 사용할 수 있는 또 다른 합성 공정의 추가적인 또는 다른 예이다.

[0166]

MCFC를 사용하여 합성 가스를 생산하는데 대한 한 가지 변형은 궁극적인 시장과 상당한 거리가 있는 연안 석유 굴착용 플랫폼 또는 다른 생산 시스템에 의해 회수된 메탄 및/또는 천연 가스를 가공하기 위한 시스템의 일부로서 MCFC 연료 전지를 사용하는 것일 수 있음에 주목한다. 기상 산출물을 유정으로부터 수송하고자 시도하거나, 또는 기체 생성물을 장기간 저장하고자 시도하는 대신에, 유정으로부터의 기상 산출물을 MCFC 연료 전지 어레이로의 투입물로서 사용할 수 있다. 이는 다양한 이점을 야기할 수 있다. 첫째, 연료 전지 어레이로부터 발생된 전력을 플랫폼용 전력 공급원으로서 사용할 수 있다. 추가로, 연료 전지 어레이로부터의 합성 가스 산출물을 생산지에서 피셔-트롭쉬 공정용 투입물로서 사용할 수 있다. 이는 파이프라인, 배 또는 기동차에 의해 생산지로부터 예컨대 육지의 공장 또는 더 큰 터미널로 더욱 용이하게 수송되는 액체 탄화수소 생성물이 형성되도록 할 수 있다.

[0167]

또 다른 통합 옵션은 더욱 고순도의 가열된 질소의 공급원으로써 캐소드 산출물을 사용함을 추가로 또는 달리 포함할 수 있다. 캐소드 투입물은 흔히 다량의 공기를 포함할 수 있는데, 이는 상당량의 질소가 캐소드 투입물에 포함될 수 있음을 의미한다. 연료 전지는 전해질을 가로질러 캐소드로부터 애노드로 CO₂ 및 O₂를 수송하고, 캐소드 산출물은 더 낮은 농도의 CO₂ 및 O₂, 따라서 공기에서 발견되는 것보다 더 높은 농도의 N₂를 가질 수 있다. 잔류 O₂ 및 CO₂의 후속 제거와 함께, 암모니아, 또는 다른 질소-함유 화합물(예컨대, 우레아, 질산암모늄, 및/또는 질산)을 생성시키기 위한 투입물로서 이 질소 산출물을 사용할 수 있다. 우레아 합성에는 애노드 산출물로부터 분리된 CO₂를 투입 공급물로서 추가로 또는 달리 사용할 수 있음에 주목한다.

[0168]

통합 예: 연소 터빈과의 통합의 용도

[0169]

본 발명의 몇몇 양태에서는, 전력을 발생시키기 위한 또는 CO₂-함유 배기 가스를 배기시키기 위한 연소 공급원을 용융 카보네이트 연료 전지의 작동과 통합시킬 수 있다. 적합한 연소 공급원의 예는 가스 터빈이다. 바람직하게는, 가스 터빈은 증기 발생 및 추가적인 효율을 위한 열 회수와 통합된 복합 사이클 방식으로 천연 가스, 메탄 가스, 또는 다른 탄화수소 가스를 연소시킬 수 있다. 현재 천연 가스 복합 사이클 효율은 가장 크고 가장 최신의 디자인에서 약 60%이다. MCFC 작동과 양립가능한 승온, 예컨대 300℃ 내지 700℃, 바람직하게는 500℃ 내지 650℃에서 생성되는 CO₂-함유 배기 가스 스트림을 생성시킬 수 있다. 터빈에 도입하기 전에, MCFC를 오염시킬 수 있는 황 같은 오염물질을 가스 공급원으로부터 임의적으로 그러나 바람직하게 세정할 수 있다. 다르게는, 가스 공급원은 석탄 연소식 제너레이터일 수 있으며, 이 경우에는 배기 가스중 더 높은 수준의 오염물질 때문에 전형적으로 연소 후에 배기 가스를 세정시킨다. 이러한 대안에서는, 저온에서 세정을 가능케 하기 위하여 가스로의/가스로부터의 약간의 열 교환이 필요할 수 있다. 추가적인 또는 다른 실시양태에서, CO₂-함유 배기 가스의 공급원은 보일러, 연소기, 또는 탄소가 풍부한 연료를 태우는 다른 열 공급원일 수 있다. 다른 추가적인 또는 다른 실시양태에서, CO₂-함유 배기 가스의 공급원은 다른 공급원과 합쳐진 생물-생성된 CO₂ 일 수 있다.

[0170]

연소 공급원과 통합시키기 위하여, 연료 전지 애노드를 처리하기 위한 몇 가지 다른 구성이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 다른 구성은 연료 전지 애노드로부터의 배기 가스의 적어도 일부를 연료 전지 애노드의 투입물로 재순환시키는 것일 수 있다. MCFC 애노드로부터의 산출물 스트림은 H₂O, CO₂, 임의적으로는 CO, 및 임의적으로 그러나 전형적으로는 미반응 연료(예컨대, H₂ 또는 CH₄)를 주요 산출물 성분으로서 포함할 수 있다. 다른 공정과

의 통합을 위해 이 산출물 스트림을 외부 연료 스트림 및/또는 투입물 스트림으로서 사용하는 대신에, 잠재적인 열량값을 갖는 성분(예를 들어, H_2 또는 CO)으로부터 CO_2 를 분리하기 위하여 애노드 산출물 스트림 상에서 하나 이상의 분리를 수행할 수 있다. 이어, 열량값을 갖는 성분을 애노드 투입물로 재순환시킬 수 있다.

[0171]

이 유형의 구성은 하나 이상의 이점을 제공할 수 있다. 첫째, 예를 들어 극저온 CO_2 분리기를 사용함으로써 애노드 산출물로부터 CO_2 를 분리할 수 있다. 애노드 산출물의 성분중 몇 가지(H_2 , CO , CH_4)는 용이하게 응축될 수 없는 성분인 반면, CO_2 와 H_2O 는 응축된 상으로서 개별적으로 분리될 수 있다. 실시양태에 따라, 애노드 산출물중 CO_2 의 약 90부피% 이상을 분리하여, 비교적 고순도 CO_2 산출물 스트림을 형성시킬 수 있다. 다르게는, 몇몇 양태에서는, 더 적은 CO_2 를 애노드 산출물로부터 제거하여 애노드 산출물중 CO_2 의 약 50부피% 내지 약 90부피%, 예컨대 약 80부피% 이하 또는 약 70부피% 이하가 분리될 수 있도록 할 수 있다. 분리 후, 애노드 산출물의 나머지 부분은 주로 열량값을 갖는 성분, 및 감소된 양의 CO_2 및/또는 H_2O 에 상응할 수 있다. 분리 후 애노드 산출물의 이 부분을 추가적인 연료와 함께 애노드 투입물의 일부로서 사용하기 위해 재순환시킬 수 있다. 이러한 유형의 구성에서는, MCFC(들)를 통한 1회 통과와 연료 이용률은 낮을 수 있으나, 애노드를 통한 다른 1회의 통과를 위해 미사용 연료를 유리하게 재순환시킬 수 있다. 그 결과, 미연소 연료의 환경으로의 손실(배출)을 피하면서, 1회 통과 연료 이용률은 감소된 수준일 수 있다.

[0172]

애노드 배기 가스중 일부를 애노드 투입물로 재순환시킴에 추가적으로 또는 그와는 달리, 다른 구성 옵션은 터빈 또는 다른 연소 장치(예컨대, 보일러, 로 및/또는 연소식 히터)의 연소 반응을 위한 투입물로서 애노드 배기 가스의 일부를 사용하는 것일 수 있다. 애노드 투입물로 및/또는 연소 장치로의 투입물로서 재순환되는 애노드 배기 가스의 상대적인 양은 임의의 편리하거나 바람직한 양일 수 있다. 애노드 배기 가스를 애노드 투입물과 연소 장치중 하나에만 재순환시키는 경우, 재순환의 양은 임의의 편리한 양, 예를 들어 분리하여 CO_2 및/또는 H_2O 를 제거한 후 잔류하는 애노드 배기 가스 부분의 100%까지일 수 있다. 애노드 배기 가스의 일부를 애노드 투입물 및 연소 장치 둘 다로 재순환시키는 경우, 정의에 의한 재순환되는 총량은 애노드 배기 가스의 나머지 부분의 100% 이하일 수 있다. 다르게는, 애노드 배기 가스의 임의의 편리한 스플릿을 사용할 수 있다. 본 발명의 다양한 실시양태에서, 애노드 투입물로의 재순환 양은 분리 후 잔류하는 애노드 배기 가스의 약 10% 이상, 예를 들어 약 25% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 90% 이상일 수 있다. 이들 실시양태에 추가적으로 또는 이들 실시양태와는 달리, 애노드 투입물로의 재순환의 양은 분리 후 잔류하는 애노드 배기 가스의 약 90% 이하, 예를 들어 약 75% 이하, 약 60% 이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 25% 이하, 또는 약 10% 이하일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 본 발명의 다양한 실시양태에서, 연소 장치로의 재순환의 양은 분리 후 잔류하는 애노드 배기 가스의 약 10% 이상, 예컨대 약 25% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 90% 이상일 수 있다. 이들 실시양태에 추가적으로 또는 이들 실시양태와는 달리, 연소 장치로의 재순환의 양은 분리 후 잔류하는 애노드 배기 가스의 약 90% 이하, 예컨대 약 75% 이하, 약 60% 이하, 약 50% 이하, 약 40% 이하, 약 25% 이하, 또는 약 10% 이하일 수 있다.

[0173]

본 발명의 또 다른 양태에서, 연소 장치용 연료는 추가로 또는 달리 불활성이고/이거나 연료에서 희석제로서 작용하는 성분을 증가된 양으로 갖는 연료일 수 있다. CO_2 및 N_2 는 연소 반응 동안 비교적 불활성일 수 있는, 천연 가스 공급물의 성분의 예이다. 연료 공급물중 불활성 성분의 양이 충분한 수준에 도달하면, 터빈 또는 다른 연소 공급원의 성능이 영향을 받을 수 있다. 영향은 부분적으로는 열을 흡수하는 불활성 성분의 능력(이는 연소 반응을 급랭시키는 경향이 있을 수 있음)에 기인할 수 있다. 충분한 수준의 불활성 성분을 갖는 연료 공급물의 예는 약 20부피% 이상의 CO_2 를 함유하는 연료 공급물, 또는 약 40부피% 이상의 N_2 를 함유하는 연료 공급물, 또는 유사한 급랭능을 제공하기에 충분한 불활성 열용량을 갖는 CO_2 와 N_2 의 조합을 함유하는 연료 공급물을 포함할 수 있다. (CO_2 가 N_2 보다 더 큰 열용량을 갖고, 따라서 더 낮은 CO_2 농도가 더 높은 N_2 농도와 유사한 영향을 가질 수 있음에 주목한다. CO_2 는 또한 N_2 보다 더 용이하게 연소 반응에 참여할 수 있고, 그렇게 하는 동안 연소로부터 H_2 를 제거할 수 있다. 이러한 H_2 의 소비는 화염 속도를 감소시키고 공기와 연료 혼합물의 인화성 범위를 좁힘으로써 연료의 연소에 큰 영향을 끼칠 수 있다.) 더욱 일반적으로, 연료 공급물의 인화성에 영향을 끼치는 불활성 성분을 함유하는 연료 공급물의 경우, 연료 공급물중 불활성 성분은 약 20부피% 이상, 예컨대 약 40부피% 이상, 또는 약 50부피% 이상, 또는 약 60부피% 이상일 수 있다. 바람직하게는, 연료 공급물중 불활성 성분의 양은 약 80부피% 이하일 수 있다.

- [0174] 충분한 양의 불활성 성분이 연료 공급물에 존재하는 경우, 생성되는 연료 공급물은 공급물의 연료 성분의 인화성 창 외부에 존재할 수 있다. 이러한 유형의 상황에서는, 애노드 배기 가스의 재순환된 부분으로부터의 H_2 를 제너레이터의 연소 대역으로 첨가하여 연료 공급물과 H_2 의 조합의 인화성 창을 확장시킬 수 있으며, 이는 예를 들어 약 20부피% 이상의 CO_2 또는 약 40부피% 이상의 N_2 (또는 CO_2 와 N_2 의 다른 조합)를 함유하는 연료 공급물이 성공적으로 연소되도록 할 수 있다.
- [0175] 연소 대역으로 전달되는 연료 공급물과 H_2 의 총 부피에 대해, 인화성 창을 확장시키기 위한 H_2 의 양은 연료 공급물과 H_2 의 총 부피의 약 5부피% 이상, 예컨대 약 10부피% 이상 및/또는 약 25부피% 이하일 수 있다. 인화성 창을 확장시키기 위해 첨가되는 H_2 의 양을 특정화시키는 다른 옵션은 H_2 첨가 전에 연료 공급물에 존재하는 연료 성분의 양에 기초할 수 있다. 연료 성분은 메탄, 천연 가스, 다른 탄화수소, 및/또는 연소에 의해 전력을 얻는 터빈 또는 다른 제너레이터의 연료로서 통상적으로 보여지는 다른 성분에 상응할 수 있다. 연료 공급물에 첨가되는 H_2 의 양은 연료 공급물중 연료 성분의 부피의 약 1/3(1:3의 비의 H_2 :연료 성분), 예를 들어 연료 성분의 부피의 약 1/2(1:2의 비)에 상응할 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연료 공급물에 첨가되는 H_2 의 양은 연료 공급물중 연료 성분의 부피와 대략 동일하거나 그보다 적을 수 있다(1:1의 비). 예를 들어, 약 30부피%의 CH_4 , 약 10%의 N_2 및 약 60%의 CO_2 를 함유하는 공급물의 경우, 약 1:2의 비의 H_2 대 CH_4 를 획득하기에 충분한 양의 애노드 배기 가스를 연료 공급물에 첨가할 수 있다. H_2 만 함유하는 이상화된 애노드 배기 가스의 경우, 1:2의 비를 획득하기 위한 H_2 의 첨가는 약 26부피%의 CH_4 , 13부피%의 H_2 , 9부피%의 N_2 및 52부피%의 CO_2 를 함유하는 공급물을 생성시킨다.
- [0176] 배기 가스 재순환
- [0177] CO_2 의 포획 및 궁극적인 분리를 위해 배기 가스를 연료 전지 어레이에 제공하는 것과는 별도로, 배기 가스의 추가적인 또는 다른 가능한 용도는 연소 반응으로 다시 재순환시켜 CO_2 함량을 증가시키는 것일 수 있다. 연료 전지 어레이의 애노드 배기 가스로부터의 수소 같은 연소 반응에 첨가하기 위한 수소를 이용할 수 있다면, 재순환된 배기 가스를 사용하여 연소 반응 내에서의 CO_2 함량을 증가시킴으로써 더 많은 이점을 얻을 수 있다.
- [0178] 본 발명의 다양한 양태에서, 발전 시스템의 배기 가스 재순환 루프는 연소로부터 배기 가스의 제 1 부분을 받아들일 수 있는 한편 연료 전지 어레이는 제 2 부분을 받아들일 수 있다. 발전 시스템의 연소 대역으로 재순환되는 연소로부터의 배기 가스의 양은 임의의 편리한 양, 예를 들어 약 15%(부피 기준) 이상, 예컨대 약 25% 이상, 약 35% 이상, 약 45% 이상, 또는 약 50% 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연소 대역으로 재순환되는 연소 배기 가스의 양은 약 65%(부피 기준) 이하, 예컨대 약 60% 이하, 약 55% 이하, 약 50% 이하, 또는 약 45% 이하일 수 있다.
- [0179] 본 발명의 하나 이상의 양태에서는, 산화제(예컨대, 공기 및/또는 산소가 풍부한 공기)와 연료의 혼합물을 연소시키고, (동시에) 재순환된 배기 가스 스트림과 혼합할 수 있다. 통상 CO_2 같은 연소 생성물을 포함할 수 있는 재순환된 배기 가스 스트림을 희석제로서 사용하여 연소의 온도 및 후속 팽창기에 들어갈 수 있는 배기 가스의 온도를 제어하거나 조정하거나 또는 달리 적절하게 만들 수 있다. 산소가 풍부한 공기를 사용한 결과, 재순환된 배기 가스는 증가된 CO_2 함량을 가짐으로써 팽창기가 동일한 입구 및 방출 온도에 대해 더 높은 팽창비에서 작동하도록 하여 상당히 증가된 전력 생산을 가능케 할 수 있다.
- [0180] 가스 터빈 시스템은 재순환된 배기 가스를 사용하여 시스템의 성능을 향상시킬 수 있는 발전 시스템의 일례를 나타낼 수 있다. 가스 터빈 시스템은 샤프트(shaft)를 통해 팽창기에 연결된 제 1/주 압축기를 가질 수 있다. 샤프트는 기계적, 전기적 또는 다른 전력 통로일 수 있음으로써 팽창기에 의해 발생된 기계적 에너지의 일부가 주 압축기를 구동시키도록 할 수 있다. 가스 터빈 시스템은 또한 연료와 산화제의 혼합물을 연소시키도록 구성된 연소 챔버를 포함할 수 있다. 본 발명의 다양한 양태에서, 연료는 합성 가스, 천연 가스, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 나프타 디젤, 케로센, 항공기 연료, 석탄에서 유도된 연료, 생물 연료, 산소화된 탄화수소 공급원료 또는 이들의 임의의 조합 같은 임의의 적합한 탄화수소 기체/액체를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 산화제는 연소 챔버와 유체 연결되고 공급물 산화제를 압축하는데 적합한 제 2 또는 입구 압축기로부터 유도될 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에서, 공급물 산화제는 대기중 공기 및/또는 농축(enriched) 공기를 포함할 수 있다. 산화제가 농축 공기만 또는 대기중 공기와 농축 공기의 혼합물을 포함하는 경우, 농축 공기는

입구 압축기에 의해 압축될 수 있다(혼합물에서는, 대기중 공기와 혼합되기 전 또는 후에). 농축 공기 및/또는 공기-농축 공기 혼합물은 약 25부피% 이상, 예를 들어 약 30부피% 이상, 약 35부피% 이상, 약 40부피% 이상, 약 45부피% 이상, 또는 약 50부피% 이상의 전체 산소 농도를 가질 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 농축 공기 및/또는 공기-농축 공기 혼합물은 약 80부피% 이하, 예컨대 약 70부피% 이하의 전체 산소 농도를 가질 수 있다.

[0181]

농축 공기는 몇몇 공급원중 임의의 하나 이상으로부터 유도될 수 있다. 예를 들면, 농축 공기는 막 분리, 압력 변동 흡착, 온도 변동 흡착, 질소 플랜트-부산물 스트림, 및/또는 이들의 조합 같은 분리 기술로부터 유도될 수 있다. 농축 공기는 추가로 또는 다르게는 압력 유지 또는 다른 목적을 위한 질소 생성을 위해 극저온 공기 분리 단위장치(ASU) 같은 ASU로부터 유도될 수 있다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 이러한 ASU로부터의 반류(reject stream)는 약 50부피% 내지 약 70부피%의 전체 산소 함량을 갖는 것과 같이 산소가 풍부할 수 있으며, 농축 공기의 적어도 일부로서 사용될 수 있고, 필요한 경우 가공되지 않은 대기중 공기로 희석되어 목적하는 산소 농도를 수득할 수 있다.

[0182]

연료와 산화제 이외에, 연소 챔버는 임의적으로 주로 CO₂ 및 질소 성분을 갖는 배기 가스 재순환 같은 압축된 재순환 배기 가스도 받아들일 수 있다. 압축된 재순환 배기 가스는 예컨대 주 압축기로부터 유래될 수 있고, 예를 들어 연소 생성물의 온도를 적절하게 함으로써 산화제와 연료의 연소가 용이하도록 돕는데 적합화될 수 있다. 알 수 있는 바와 같이, 배기 가스 재순환은 CO₂ 농도를 증가시키는 역할을 할 수 있다.

[0183]

팽창기의 입구로 유도되는 배기 가스는 연소 반응의 생성물로서 생성될 수 있다. 배기 가스는 적어도 부분적으로는 재순환되는 배기 가스를 연소 반응 내로 도입함에 기초하여 높아진 CO₂ 함량을 가질 수 있다. 배기 가스가 팽창기를 통해 팽창됨에 따라, 이는 주 압축기를 구동시키고/시키거나 발전기를 구동시키고/시키거나 다른 설비에 전력을 제공하는 기계적 전력을 생성시킬 수 있다.

[0184]

발전 시스템은 다수의 실시양태에서 배기 가스 재순환(EGR) 시스템을 또한 포함할 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 양태에서, EGR 시스템은 열 회수 증기 발생기(HRSG) 및/또는 증기 가스 터빈에 유체 연결되는 다른 유사한 장치를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, HRSG와 증기 가스 터빈의 조합은 전력-생성 폐쇄 랭킨(Rankine) 사이클로서 특징지어질 수 있다. 가스 터빈 시스템과의 조합에서, HRSG와 증기 가스 터빈은 천연 가스 통합-사이클(NGCC) 플랜트 같은 복합-사이클 발전소의 일부를 형성할 수 있다. 증기 및 냉각된 배기 가스를 생성시키기 위하여 기상 배기 가스를 HRSG로 도입할 수 있다. HRSG는 배기 가스 스트림으로부터 물을 분리 및/또는 응축시키고/키거나, 열을 전달하여 증기를 형성하고/시키거나, 스트림의 압력을 목적하는 수준으로 변화시키기 위한 다양한 단위장치를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 증기를 증기 가스 터빈으로 보내어 추가적인 전력을 생성시킬 수 있다.

[0185]

HRSG를 통해 통과시키고 적어도 일부의 H₂O를 임의적으로 제거한 후, CO₂-함유 배기 가스 스트림은 일부 실시양태에서 연소 반응으로의 투입물로서 사용하기 위해 재순환될 수 있다. 상기 나타낸 바와 같이, 배기 가스 스트림을 압축시켜(또는 감압시켜) 연소 반응용 용기 내에서 목적하는 반응 압력을 매치시킬 수 있다.

[0186]

통합 시스템의 예

[0187]

도 4는 터빈에 전력을 제공하기 위한 연소 반응에 CO₂-함유 재순환 배기 가스 및 연료 전지 애노드 배기 가스로부터의 H₂ 또는 CO 둘 다를 도입함을 포함하는 통합 시스템의 일례를 도시한다. 도 4에서, 터빈은 압축기(402), 샤프트(404), 팽창기(406), 및 연소 대역(415)을 포함할 수 있다. 산소 공급원(411)(예컨대, 공기 및/또는 산소가 풍부한 공기)을 재순환된 배기 가스(498)와 합치고, 연소 대역(415)에 들어가기 전에 압축기(802)에서 압축시킬 수 있다. CH₄ 같은 연료(412) 및 임의적으로는 H₂ 또는 CO를 함유하는 스트림(187)을 연소 대역에 전달할 수 있다. 연료와 산화제를 대역(415)에서 반응시키고, 임의적으로 그러나 바람직하게는 팽창기(406)를 통해 통과시켜 전력을 발생시킬 수 있다. 팽창기(406)로부터의 배기 가스를 사용하여 2개의 스트림, 예를 들어 CO₂-함유 스트림(422)(연료 전지 어레이(425)의 투입 공급물로서 사용될 수 있음) 및 다른 CO₂-함유 스트림(492)(예를 들어 증기 터빈(494)을 이용하여 추가적인 전기를 발생시키도록 할 수 있는 열 회수 및 증기 발생기 시스템(490)의 투입물로서 사용될 수 있음)을 형성시킬 수 있다. CO₂-함유 스트림으로부터 H₂O의 일부를 임의적으로 제거하면서 열 회수 시스템(490)을 통해 통과시킨 후, 산출물 스트림(498)을 압축기(402) 또는 도시되지 않은 제 2 압축기에서의 압축을 위해 재순환시킬 수 있다. 연소 대역(415)으로 첨가하기 위해 요구되는 CO₂의 양에 기초하여, CO₂-함유 스트림(492)에 사용되는 팽창기(406)로부터의 배기 가스의 분량을 결정할 수 있다.

- [0188] 본원에 사용되는 EGR 비는 연료 전지 관련 부분과 회수 관련 부분(이는 열 회수 제너레이터로 보내어짐)의 합쳐진 유속으로 나누어진 배기 가스의 연료 전지 관련 부분의 유속이다. 예를 들어, 도 4에 도시된 유동의 EGR 비는 스트림(422, 492)의 합쳐진 유속으로 나누어진 스트림(422)의 유속이다.
- [0189] CO₂-함유 스트림(422)을 용융 카보네이트 연료 전지(425)의 캐소드 부분(도시되지 않음)에 통과시킬 수 있다. 연료 전지 어레이(425) 내에서의 반응에 기초하여, CO₂를 스트림(422)로부터 분리하고 연료 전지 어레이(425)의 애노드 부분(도시되지 않음)으로 수송할 수 있다. 이는 CO₂가 고갈된 캐소드 산출물 스트림(424)을 생성시킬 수 있다. 이어, 캐소드 산출물 스트림(424)을, 열 교환의 발생 및/또는 증기 터빈(454)(이는 임의적으로는 전술한 증기 터빈(494)과 동일할 수 있음)을 이용하여 추가적으로 전기를 발생시키기 위한 열 교환(및 임의적인 증기 제너레이터) 시스템(450)에 통과시킬 수 있다. 열 교환 및 증기 제너레이터 시스템(450)을 통해 통과시킨 후, 생성된 연도 가스 스트림(456)을 환경으로 배출시키고/시키거나 아민 스크러버 같은 다른 유형의 탄소 포획 기술을 통해 통과시킬 수 있다.
- [0190] 연료 전지 어레이(425)의 캐소드 측으로부터 애노드 측으로 CO₂를 수송한 후, 애노드 산출물(435)을 임의적으로는 수성 가스 전화 반응기(470)에 통과시킬 수 있다. 수성 가스 전화 반응기(870)를 이용하여 애노드 산출물(435)에 존재하는 CO(및 H₂O)를 소비하여 추가적인 H₂와 CO₂를 생성시킬 수 있다. 이어, 임의적인 수성 가스 전화 반응기(470)로부터의 산출물을 저온 박스 또는 극저온 분리기 같은 하나 이상의 분리 스테이지(440)에 통과시킬 수 있다. 이는 애노드 산출물의 나머지 부분으로부터 H₂O 스트림(447)과 CO₂ 스트림(449)를 분리시킬 수 있다. 애노드 산출물의 나머지 부분(485)은 연료 전지 어레이(425)에서 개질에 의해 발생되지만 소비되지 않은 미반응 H₂를 포함할 수 있다. H₂-함유 스트림(485)의 제 1 부분(445)을 연료 전지 어레이(425)의 애노드(들)에 대한 투입물로 재순환시킬 수 있다. 스트림(485)의 제 2 부분(487)을 연소 대역(415)의 투입물로서 사용할 수 있다. 제 3 부분(465)을 다른 목적에서와 같이 사용하고/하거나 다른 후속 사용을 위해 처리할 수 있다. 도 4 및 본원의 기재가 세 부분까지 개략적으로 상세하게 설명하지만, 이들 세 부분중 하나만 이용할 수 있거나, 둘만 이용할 수 있거나, 또는 셋 모두를 본 발명에 따라 이용할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0191] 도 4에서, 배기 가스 재순환 루프의 배기 가스는 제 1 열 회수 및 증기 제너레이터 시스템(490)에 의해 제공되는 한편, 제 2 열 회수 및 증기 제너레이터 시스템(450)은 연료 전지 어레이(425)의 캐소드 산출물로부터 과량의 열을 포획하는데 사용될 수 있다. 도 5는 연료 전지 어레이 산출물을 처리하는데 사용되는 동일한 열 회수 증기 제너레이터에 의해 배기 가스 재순환 루프가 제공되는 다른 실시양태를 도시한다. 도 5에서, 재순환된 배기 가스(598)는 열 회수 및 증기 제너레이터 시스템(550)에 의해 연도 가스 스트림(556)의 일부로서 제공된다. 이는 터빈에 수반되는 별도의 열 회수 및 증기 제너레이터 시스템을 없앨 수 있다.
- [0192] 본 발명의 다양한 실시양태에서, 공정은 터빈, 내연 기관, 또는 연소 반응에 의해 발생하는 열 및/또는 압력이 다른 전력 형태로 전환될 수 있는 다른 시스템에 전력을 제공하기 위한 연소 반응으로 시작되는 것으로 접근될 수 있다. 연소 반응의 연료는 수소, 탄화수소, 및/또는 산화되어(연소되어) 에너지를 방출할 수 있는 다른 탄소 함유 화합물을 포함할 수 있거나 이러한 화합물일 수 있다. 연료가 수소만 함유하는 경우를 제외하고는, 연소 반응으로부터의 배기 가스의 조성은 반응의 특성에 따라 광범위한 CO₂ 함량(예를 들어, 약 2부피% 이상 내지 약 25부피% 이하)을 가질 수 있다. 그러므로, 연료가 탄소질인 특정 실시양태에서, 배기 가스의 CO₂ 함량은 약 2부피% 이상, 예를 들어 약 4부피% 이상, 약 5부피% 이상, 약 6부피% 이상, 약 8부피% 이상, 또는 약 10부피% 이상일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 이러한 탄소질 연료 실시양태에서, CO₂ 함량은 약 25부피% 이하, 예를 들어 약 20부피% 이하, 약 15부피% 이하, 약 10부피% 이하, 약 7부피% 이하, 또는 약 5부피% 이하일 수 있다. 더 낮은 상대적인 CO₂ 함량을 갖는 배기 가스(탄소질 연료의 경우)는 천연 가스 같은 연료 상에서의 연소 반응 [회박(과량의 공기) 연소]으로부터의 배기 가스에 상응할 수 있다. 더 높은 상대적인 CO₂ 함량의 배기 가스(탄소질 연료의 경우)는 배기 가스 재순환을 갖는 연소 및/또는 석탄 같은 연료의 연소 등, 최적화된 천연 가스 연소 반응에 상응할 수 있다.
- [0193] 본 발명의 일부 양태에서, 연소 반응의 연료는 5개 이하의 탄소를 함유하는 화합물을 약 90부피% 이상, 예를 들어 약 95부피% 이상 함유할 수 있다. 이러한 양태에서, 배기 가스의 CO₂ 함량은 약 4부피% 이상, 예를 들어 약 5부피% 이상, 약 6부피% 이상, 약 7부피% 이상, 또는 약 7.5부피% 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 배기 가스의 CO₂ 함량은 약 13부피% 이하, 예를 들어 약 12부피% 이하, 약 10부피% 이하, 약 9부피% 이하, 약 8부

피% 이하, 약 7부피% 이하, 또는 약 6부피% 이하일 수 있다. 배기 가스의 CO₂ 함량은 연소에 의해 전력을 얻는 제너레이터의 구성에 따라 달라지는 값의 범위를 나타낼 수 있다. 배기 가스의 재순환은 약 6부피% 이상의 CO₂ 함량을 획득하는데 유리할 수 있는 한편, 연소 반응으로의 수소의 첨가는 CO₂ 함량을 추가로 증가시켜 약 7.5부피% 이상의 CO₂ 함량을 달성할 수 있도록 한다.

[0194]

다른 구성-고 강도율(severity) NO_x 터빈

[0195]

가스 터빈은 몇 가지 인자에 의해 그의 작동이 제한될 수 있다. 한 가지 전형적인 제한은 연소 대역에서의 최대 온도가 배출가스 규제 한계를 충족시키기 위하여 질소 산화물(NO_x)의 충분히 낮은 농도를 달성하도록 특정 한도 미만으로 제어될 수 있다는 것일 수 있다. 배출가스 규제 한계는 연소 배기 가스가 환경으로 배출될 때 약 20vppm 이하, 가능하게는 10vppm 이하의 NO_x 농도를 갖기를 요구할 수 있다.

[0196]

천연 가스 연소식 연소 터빈에서의 NO_x 형성은 온도 및 체류 시간의 함수일 수 있다. NO_x를 형성시키는 반응은 약 1500°F의 화염 온도 미만에서는 그 중요성이 감소되고/되거나 최소일 수 있지만, 온도가 이 지점을 지나 증가함에 따라 NO_x 생성이 급격하게 증가할 수 있다. 가스 터빈에서는, 최초 연소 생성물을 추가의 공기와 혼합하여 혼합물을 약 1200°F로 냉각시킬 수 있고, 이 온도는 팽창기 블레이드의 금속학적 특성에 의해 제한될 수 있다. 초기 가스 터빈은 전형적으로는 온도가 1500°F보다 더 높은 화학량론적 대역을 갖는 확산 화염에서 연소를 수행하여 더 높은 NO_x 농도를 생성시켰다. 더욱 최근에는, '건조 저 NO_x'(DLN) 버너의 현행 세대에서 특수한 예비 혼합된 버너를 사용하여 더욱 저온의 희박(화학량론적 양보다 더 적은 연료) 조건에서 천연 가스를 연소시킬 수 있다. 예를 들어, 더 많은 희석 공기를 최초 화염 중으로 혼합할 수 있고, 더 적은 희석 공기를 후속 혼합하여 온도를 약 1200°F의 터빈-팽창기 입구 온도까지 낮출 수 있다. DLN 버너의 단점은 턴다운(turn-down)시 불량한 성능, 더 높은 유지 비용, 좁은 작동 범위 및 불량한 연료 융통성을 포함할 수 있다. 불량한 연료 융통성은 문제가 될 수 있는데, 왜냐하면 DLN 버너는 다양한 품질의 연료에 적용하기가 더욱 어려울(또는 액체 연료에 적용하기가 어려울) 수 있기 때문이다. 높은 CO₂ 함량을 갖는 연료 같은 낮은 BTU 연료의 경우에는, DLN 버너가 전형적으로 사용되지 못하고, 대신 확산 버너가 사용될 수 있다. 또한, 더 높은 터빈-팽창기 입구 온도를 사용함으로써 가스 터빈 효율을 증가시킬 수 있다. 그러나, 한정된 양의 희석 공기가 있을 수 있고, 이 양이 터빈-팽창기 입구 온도 증가에 따라 감소될 수 있기 때문에, DLN 버너는 가스 터빈의 효율이 개선됨에 따라 낮은 NO_x를 유지하는데 덜 효과적이 될 수 있다.

[0197]

본 발명의 다양한 양태에서, 가스 터빈을 탄소 포획을 위한 연료 전지와 통합하는 시스템은 추가적인 NO_x 배출을 감소시키고/시키거나 최소화하면서 더 높은 연소 대역 온도의 사용을 허용할 수 있을 뿐만 아니라 현재 DLN 버너와 양립불가능한 터빈 연료의 사용을 통해 DLN-같은 NO_x 억제제를 가능케 할 수 있다. 이러한 양태에서, 터빈은 더 높은 전력에서(즉, 더 높은 온도에서) 작동되어 더 높은 NO_x 배출을 야기할 뿐만 아니라 더 높은 산출 전력 및 가능하게는 더 높은 효율을 야기할 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 연소 배기 가스중 NO_x의 양은 약 20vppm 이상, 예컨대 약 30vppm 이상 또는 약 40ppm 이상일 수 있다. 추가로 또는 다르게는, 연소 배기 가스중 NO_x의 양은 약 1000vppm 이하, 예를 들어 약 500vppm 이하, 또는 약 250vppm 이하, 또는 약 150vppm 이하, 또는 약 100vppm 이하일 수 있다. NO_x 수준을 규제에 의해 요구되는 수준까지 감소시키기 위하여, 몇 가지 메커니즘 중 하나를 통한 열에 의한 NO_x 파괴에 의해, 예를 들어 기상에서의 단순 열 파괴, 연료 전지 어레이에서 니켈 캐소드 촉매로부터 촉진되는 파괴, 및/또는 소량의 암모니아, 우레아 또는 다른 환원제를 주입함으로써 연료 전지 전에 이루어지는 보조 열 파괴에 의해, 생성되는 NO_x를 평형화시킬 수 있다. 애노드 배기 가스로부터 유래되는 수소를 도입함으로써 이를 보조할 수 있다. NO_x를 캐소드 표면에서 반응시킬 수 있고 파괴시킬 수 있는 전기 화학적 파괴를 통해, 연료 전지의 캐소드에서 NO_x를 추가로 감소시킬 수 있다. 이는 막 전해질을 가로질러 애노드로 약간의 질소를 수송할 수 있으며, 애노드에서 이는 암모니아 또는 다른 환원된 질소 화합물을 형성할 수 있다. MCFC를 포함하는 NO_x 감소 방법과 관련하여, 연료 전지/연료 전지 어레이로부터 예상되는 NO_x 감소는 연료 전지 캐소드로의 투입물중 NO_x의 약 80% 이하, 예를 들어 약 70% 이하, 및/또는 약 5% 이상일 수 있다. 황 화물 부식도 온도를 제한하고 종래의 시스템에서 터빈 블레이드의 금속학적 특성에 영향을 끼칠 수 있음에 주목한다. 그러나, MCFC 시스템의 황 제한은 전형적으로는 감소된 연료 황 수준을 요구하고, 이는 황화물 부식에

관련된 우려를 감소 또는 최소화할 수 있다. MCFC 어레이를 낮은 연료 이용률로 작동시키면 연소 반응의 연료 중 일부가 애노드 배기 가스로부터의 수소에 상응하는 양태에서와 같이 이러한 우려를 추가로 경감시킬 수 있다.

[0198]

추가 실시양태

[0199]

실시양태 1. 개질가능한 연료를 포함하는 연료 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 애노드, 애노드에 수반되는 내부 개질 요소, 또는 이들의 조합 내로 도입하고; CO_2 및 O_2 를 포함하는 캐소드 입구 스트림을 용융 카보네이트 연료 전지의 캐소드 내로 도입하고; 용융 카보네이트 연료 전지 내에서 전기를 생산하되, 이 때 상기 용융 카보네이트 연료 전지를 약 60% 이하의 연료 이용률에서 작동시키고; H_2 , CO 및 CO_2 를 포함하는 애노드 배기 가스를 생성하고; 애노드 배기 가스의 적어도 일부로부터 약 80부피% 이상(예를 들어, 약 90부피% 이상)의 H_2 를 포함하는 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림을 분리하고; H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림의 적어도 일부를 연소시켜 전기를 생산함을 포함하는, 전기를 생산하는 방법.

[0200]

실시양태 2. 상기 방법이 (i) 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부 또는 이들의 조합에 대해 수성 가스 전화 공정을 수행하거나; (ii) 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부 또는 이들의 조합으로부터 CO_2 및/또는 H_2O 를 분리하거나; 또는 (iii) (i) 및 (ii)를 모두 수행함을 추가로 포함하는, 실시양태 1의 방법.

[0201]

실시양태 3. 상기 분리 단계가, 상기 애노드 배기 가스 또는 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부에 대해 수성 가스 전화 공정을 수행하여 전화된 애노드 배기 가스 부분을 형성하고; 상기 전화된 애노드 배기 가스 부분으로부터 H_2O 및 CO_2 를 분리하여 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림을 형성함을 포함하는, 실시양태 1 또는 2의 방법.

[0202]

실시양태 4. 연소 단계가 연소에 의해 발생하는 열로부터 수증기를 생성하고, 생성된 수증기의 적어도 일부로부터 전기를 생산함을 포함하는, 실시양태 1 내지 3중 어느 한 실시양태의 방법.

[0203]

실시양태 5. 연소 단계가, H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림의 적어도 일부를 터빈에서 연소시킴을 포함하는, 실시양태 1 내지 4중 어느 한 실시양태의 방법.

[0204]

실시양태 6. 캐소드 입구 스트림이, 연소 터빈에서 탄소-함유 연료를 연소시키는 것으로부터의 배기 가스를 포함하는, 실시양태 1 내지 5중 어느 한 실시양태의 방법.

[0205]

실시양태 7. 탄소-함유 연료가 5부피% 이상의 불활성 기체, 약 10부피% 이상의 CO_2 및 약 10부피% 이상의 N_2 중 하나 이상을 포함하는, 실시양태 6의 방법.

[0206]

실시양태 8. 애노드 배기 가스가 적어도 약 2.5:1(예를 들어, 적어도 약 3.0:1, 적어도 약 4.0:1, 또는 적어도 약 5.0:1)의 H_2 :CO 비를 갖는, 실시양태 1 내지 7중 어느 한 실시양태의 방법.

[0207]

실시양태 9. 상기 방법이 상기 애노드 배기 가스, 상기 애노드 배기 가스의 상기 적어도 일부, 상기 H_2 가 풍부한 제 1 기체 스트림 또는 이들의 조합으로부터 H_2 -함유 제 2 스트림을 형성하고, 상기 H_2 -함유 제 2 스트림의 적어도 일부를 연소 터빈으로 재순환시킴을 추가로 포함하는, 실시양태 1 내지 8중 어느 한 실시양태의 방법.

[0208]

실시양태 10. 개질가능한 연료의 약 90부피% 이상이 메탄인, 실시양태 1 내지 9중 어느 한 실시양태의 방법.

[0209]

실시양태 11. 용융 카보네이트 연료 전지를 약 0.25 내지 약 1.5(예를 들어, 약 0.25 내지 약 1.3, 약 0.25 내지 약 1.15, 약 0.25 내지 약 1.0, 약 0.25 내지 약 0.85, 약 0.25 내지 약 0.8, 또는 약 0.25 내지 약 0.75)의 열 비로 작동시키는, 실시양태 1 내지 10중 어느 한 실시양태의 방법.

[0210]

실시양태 12. 애노드, 애노드에 수반되는 내부 개질 요소 또는 이들의 조합 내로 도입되는 개질가능한 연료의 양이, 용융 카보네이트 연료 전지 내에서 반응하여 전기를 생성하는 수소의 양보다 약 50% 이상(예를 들어, 약 75% 이상 또는 약 100% 이상) 더 많은, 실시양태 1 내지 11중 어느 한 실시양태의 방법.

[0211]

실시양태 13. 애노드 배기 가스중 합성 가스의 순 몰수 대 캐소드 배기 가스중 CO_2 의 몰수의 비가 적어도 약 2.0(예를 들어, 적어도 약 3.0, 적어도 약 4.0, 적어도 약 5.0, 적어도 약 10.0, 또는 적어도 약 20.0), 및 임의적으로는 약 40.0 이하(예를 들어, 약 30.0 이하 또는 약 20.0 이하):1인, 실시양태 1 내지 12중 어느 한 실

시양태의 방법.

[0212] 실시양태 14. 애노드에서의 연료 이용률이 약 50% 이하(예컨대, 약 30% 이하, 약 25% 이하, 또는 약 20% 이하)이고, 캐소드에서의 CO₂ 이용률이 약 60% 이상(예를 들어, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상)인, 실시양태 1 내지 13 중 어느 한 실시양태의 방법.

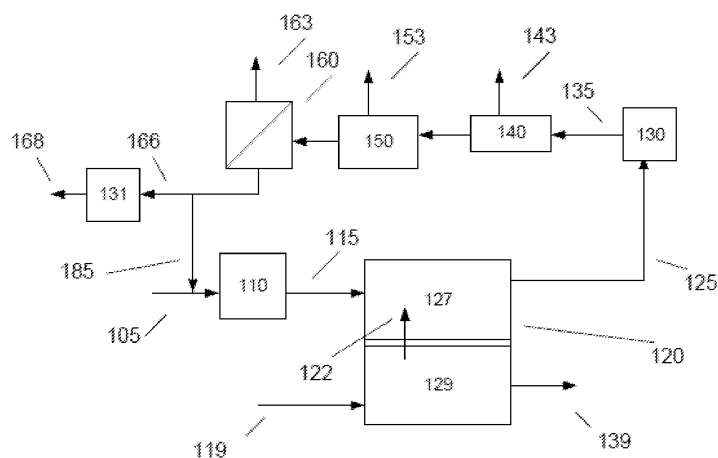
[0213] 실시양태 15. 용융 카보네이트 연료 전지가, 약 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류 밀도의 전력 및 약 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상(예를 들어, 약 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 약 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 약 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상, 또는 약 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 이상)의 폐열을 생성하도록 작동되고, 상기 방법이, 약 100°C 이하(예를 들어, 약 80°C 이하 또는 약 60°C 이하)의 애노드 입구와 애노드 출구 사이의 온도 차이를 유지하기에 효과적인 양의 흡열성 반응을 수행함을 추가로 포함하고, 임의적으로는, 상기 흡열성 반응을 수행하여 상기 폐열의 약 40% 이상(예를 들어, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 또는 약 75% 이상)을 소비하는, 실시양태 1 내지 14 중 어느 한 실시양태의 방법.

[0214] 실시양태 16. 용융 카보네이트 연료 전지의 전기 효율이 약 10% 내지 약 40%(예를 들어, 약 10% 내지 약 35%, 약 10% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 25%, 약 10% 내지 약 20%)이고, 연료 전지의 총 연료 전지 효율이 약 50% 이상(예를 들어, 약 55% 이상, 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상)인, 실시양태 1 내지 15중 어느 한 실시양태의 방법.

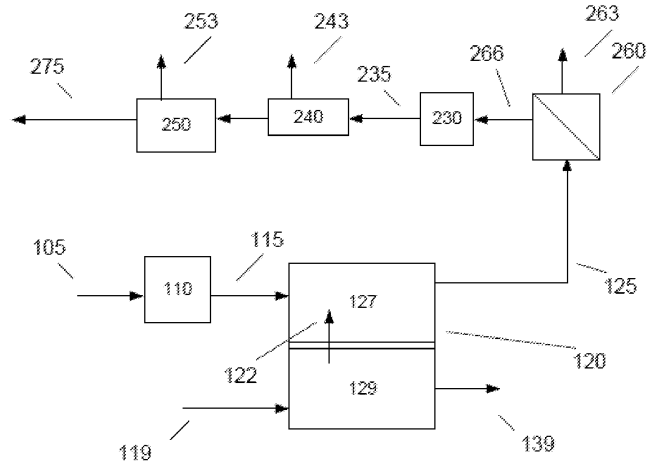
[0215] 본 발명을 구체적인 실시양태의 면에서 기재하였으나, 이들로 필수적으로 한정되지는 않는다. 특정 조건하에서의 작동에 적합한 변화/변형은 당 업자에게 명백하다. 따라서, 하기 특허청구범위는 본원의 진정한 원리/영역에 속하는 이러한 변화/변형을 모두 포괄하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

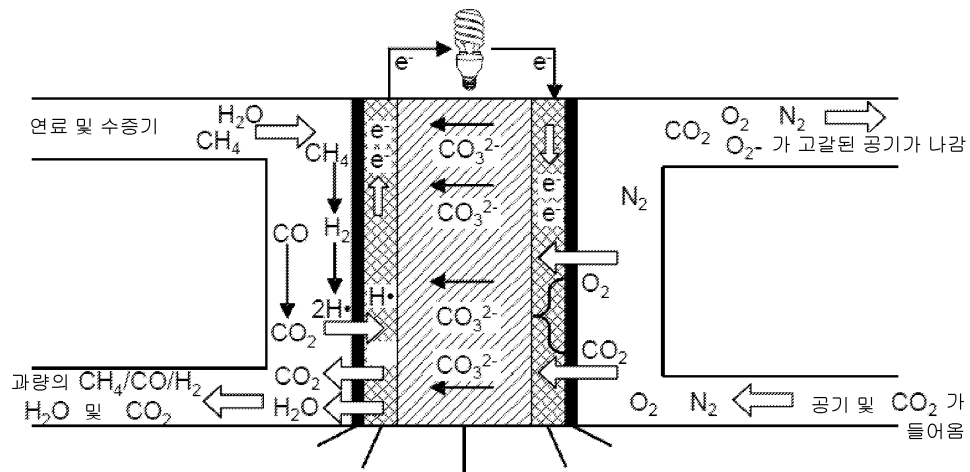
도면1



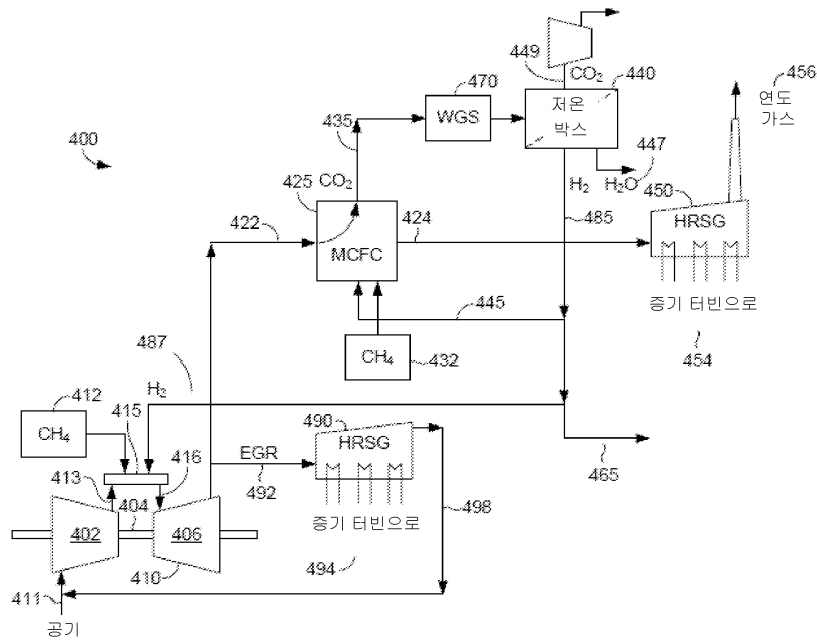
도면2



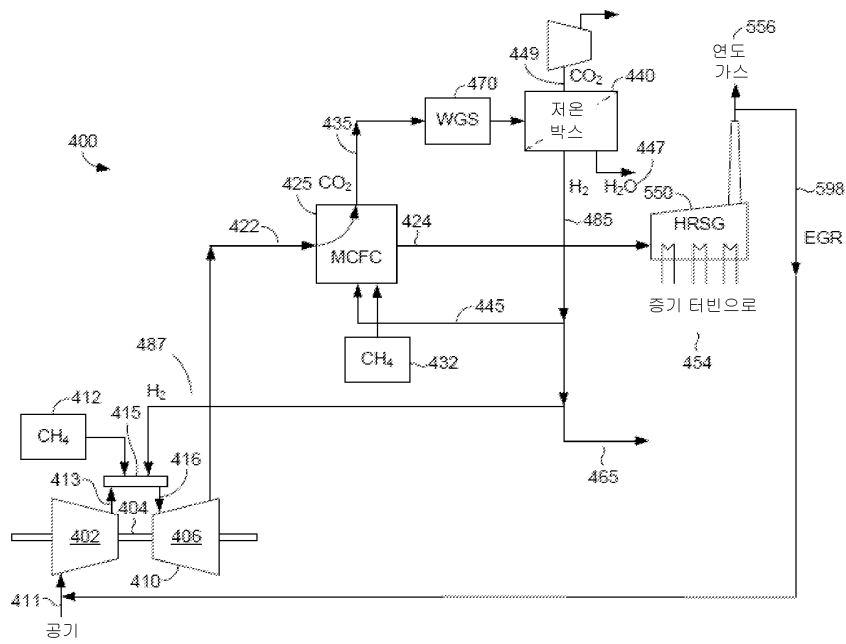
도면3



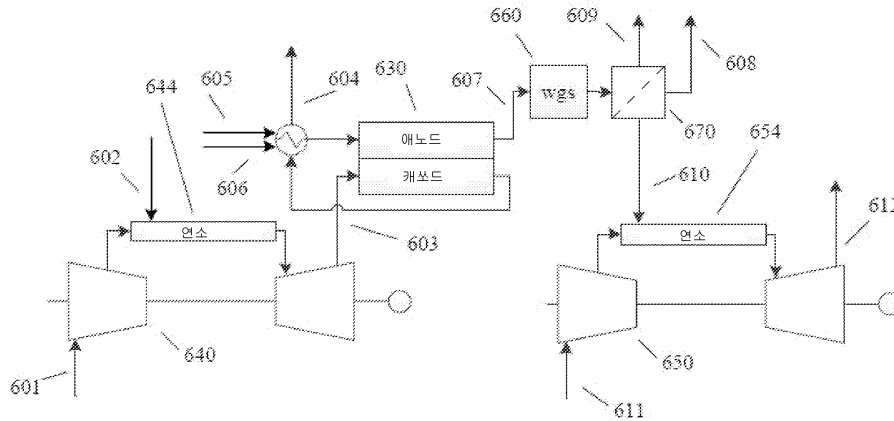
도면4



도면5



도면6



도면7

경우	H ₂ 터빈 사용	제 1 터빈 으로의 재순환	H ₂ 터빈 사용	제 1 터빈 으로의 재순환	H ₂ 터빈 사용	제 1 터빈 으로의 재순환
연료 이용률(%)	75%	75%	50%	50%	30%	30%
증기 대 탄소 비	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
배기 가스 재순환(%)	35%	35%	35%	35%	35%	35%
수성 가스 전화 반응기	있음	있음	있음	있음	있음	있음
내부 변성(%)	20%	20%	20%	20%	20%	20%
MCFC CO ₂ 캐소드 입구 농도(%)	6.11%	5.72%	6.11%	5.12%	6.54%	4.53%
MCFC CO ₂ 캐소드 배기 가스 농도(%)	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
MCFC O ₂ 캐소드 배기 가스 농도(%)	5.9%	6.2%	5.9%	6.6%	4.7%	6.5%
MCFC 전압(V)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
MCFC 전류 밀도 (A/m ²)	912	878	974	916	1197	1061
MCFC 면적(k-m)	184	175	172	144	154	105
CO ₂ 포획(%)	82.0%	80.7%	83.5%	80.0%	83.8%	79.7%
CO ₂ 포획(M톤/년)	1.76	1.62	1.96	1.55	2.56	1.56
면적/포획된 톤(k-m ² *년/M톤)	104.1	108.0	87.9	93.1	60.3	67.6
CO ₂ 배출가스(캐소드 배기 가스로부터, lbs CO ₂ /MWhr)	153.2	147.8	144.0	160.2	113.3	185.3
애노드 공급물중 비 H ₂ : 개질가능한 C(물)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
애노드 공급물중 N ₂ (%)	0%	0%	0%	0%	0%	0%
애노드 증기 패널티(MW)	5.2	4.8	7.8	6.2	14.4	8.7
H ₂ 또는 CO인 터빈 연료 %(LHV 기준)	0% / 100% *	6.6%	0% / 100% *	16.4%	0% / 95.4% *	34.5%
총 순 전력(MW)	589	610	624	571	791	502
전기 효율(%)	51.9%	57.7%	50.0%	55.4%	49.2%	48.7%

* 주 가스 터빈/H₂ 연소식 가스 터빈으로서 포맷됨