

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11

1003042

12

C OCTROOI²⁰

21

Aanvraag om octrooi: 1003042

51

Int.Cl.⁶

G01F1/56

22

Ingediend: 06.05.96

41

Ingeschreven:
07.11.97

47

Dagtekening:
07.11.97

45

Uitgegeven:
05.01.98 I.E. 98/01

73

Octrooihouder(s):
Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland
te Petten.

72

Uitvinder(s):
Gerard Jan Kraaij te Oude Nledorp

74

Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54

Werkwijze voor het bepalen van het debiet van reactanten in elke cel van een elektrochemische celstapeling.

57

Werkwijze voor het bepalen van de utilisatie van een reactant aan de anode- of kathodezijde van een brandstofcel. Daartoe wordt aan de te meten zijde een geringe flow met hoge utilisatie toegepast en aan de andere zijde een aanzienlijke flow met geringe utilisatie. Een tabel wordt opgesteld waarin het verband tussen de Nernstspanning bij de uitlaatomstandigheden, zoals de temperatuur, en de utilisatie van de te meten reactant is opgenomen. Vervolgens wordt aan de uitlaat celspanning gemeten en deze gelijkgesteld aan de Nernstspanning. Uit de tabel kan dan de utilisatie bepaald worden. Deze werkwijze kan gebruikt worden voor het bepalen van het debiet en de stromingsverdeling in een stapeling elektrochemische cellen.

NL C 1003042

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Werkwijze voor het bepalen van het debiet van reactanten in
elke cel van een electrochemische celstapeling

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bepalen van de utilisatie van een reactant aan de anode- of kathodezijde van een electrochemische cel.

Door het bekend zijn van de utilisatie van de betreffende reactant kan het debiet van die reactant bepaald worden. Dit is voor
10 allerlei toepassingen van belang.

In het bijzonder kan een dergelijke werkwijze gebruikt worden voor het bepalen van de verhouding van het debiet in de verschillende cellen van een stapeling van brandstofcellen.

Bij een celstapeling is het immers van belang dat alle cellen
15 bij benadering dezelfde bijdrage aan de totale spanning leveren. Indien een van de cellen minder goed functioneert heeft dit dadelijk effect op de gehele stapeling met name indien, zoals gebruikelijk, sprake is van een serieschakeling van de elektrische stroom..

Bij het op industriële schaal vervaardigen van electrochemische
20 cellen en meer in het bijzonder brandstofcellen zal de stromingsweerstand van de separatorplaten en/of andere constructies voor het inbrengen en afvoeren van de reactanten verschillend zijn, o.a. door fabricagetoleranties, kruip en corrosie. Indien bij een celstapeling parallel reactanten ingebracht worden zal bij de toegepaste manifold-
25 ing al het ingebrachte gas langs de eerste cel geleid worden en daar het deel voor die eerste cel afgenomen worden, al het gas minus het gas afgenomen voor de eerste cel langs de tweede cel geleid worden enz. Hetzelfde geldt voor de uitlaatzijde. Dit betekent dat steeds verschillende stromingsomstandigheden aanwezig zijn. Omdat bij een
30 serieschakeling de elektrische stroom die door elke cel gaat, gelijk is, zal bij een cel waar een ontoelaatbare restrictie in de stroming optreedt, meer polarisatie optreden waardoor de celspanning daalt.

In de stand der techniek zijn werkwijzen voorgesteld om met gebruikelijke flow meters aan de uitgang voor reactanten aan de anode
35 resp. kathode en meting van de drukval de hydraulische weerstand per cel te bepalen en zo na te gaan of tijdens produktie of bedrijf ontoelaatbare afwijkingen tussen cellen optreden.

Een dergelijke werkwijze is alleen geschikt voor een enkele

cel, en ongeschikt voor het tijdens bedrijf van een brandstofcelstapeling meten. De beïnvloeding van cellen door bijvoorbeeld manifolding kan hierbij niet gemeten worden. Dit geldt in het bijzonder indien een brandstofcelstapeling bij hogere temperaturen of andere van de omgevingsomstandigheden afwijkende condities bedreven wordt. Dit betekent dat een meting onder bedrijfsomstandigheden niet mogelijk is en daarom geen voldoende met de bedrijfsomstandigheden overeenkomende resultaten geeft.

Bovendien is de hierboven beschreven meting gecompliceerd. Daardoor zal bij het in serie produceren van electrochemische cellen men niet snel geneigd zijn dergelijke meting als standaard voor elke cel uit te voeren.

Het doel van de onderhavige uitvinding is de hierboven beschreven nadelen te vermijden en in een werkwijze te voorzien waarmee op eenvoudige wijze het debiet van een reactant per cel bepaald kan worden.

Dit doel wordt bereikt door het doorleiden van een hoge flow reactant met bekende samenstelling aan de kathode- of anodezijde, het doorleiden van een geringe flow reactant met bekende samenstelling aan de anode- of kathodezijde, het instellen van een geringe gemiddelde stroomdichtheid in de cel, het bepalen van de celspanning, het voorzien in een tabel waarin het verband tussen de Nernstspanning bij de uitlaatcondities van die cel, zoals de temperatuur en de utilisatie van het gas met lage flow is opgenomen, het gelijkstellen van de Nernstspanning en de celspanning en het uit de tabel bepalen van de utilisatie.

Het ingaande debiet van de lage flow reactant wordt bepaald door het omgekeerde van de utilisatie te bepalen en te vermenigvuldigen met de ingestelde elektrische stroom en te delen door de Faraday constante ($F = 96485 \text{ C/mol}$), het aantal elektronen dat bij de overall reactie is betrokken en de fractie van het molecuul in het reactant waarvoor de utilisatie is bepaald. Het uitgaande debiet van reactieproducten en niet omgezette reactant kan hieruit worden berekend door rekening te houden met in de cel optredende chemische reacties, die afhankelijk zijn van de ingestelde stroom.

Aan de uitvinding ligt het inzicht ten grondslag dat bij een verhoudingsgewijs lage waarde van het produkt van de gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand, de celspanning onaf-

hankelijk van deze gemiddelde stroomdichtheid en weerstand is. In praktijk is de celspanning onder dergelijke omstandigheden in hoofdzaak afhankelijk van de temperatuur en de utilisatie van de toegevoerde gassen. Onder dergelijke omstandigheden en hoge utilisatie van de te meten reactant is de stroomdichtheid bij de inlaat van de cel hoog en laag bij de uitlaat van de cel. Een aanzienlijke verandering in Nernstspanning over de cel vindt plaats. Gebleken is dat vanwege deze zeer lage stroomdichtheid aan de uitlaat het verschil tussen de celspanning en de Nernstspanning gebaseerd op de samenstelling van het uitlaatgas van dit te meten reactant zeer klein is en in praktijk gelijkgesteld kan worden.

Een en ander onder voorwaarde dat aan de andere zijde van de electrochemische cel een reactant met geringe utilisatie en aanzienlijke flow gebruikt wordt. Daardoor wordt immers de bijdrage aan de 'andere zijde' van de electrochemische cel van de betreffende niet te meten reactant bekend. Uit de gemeten celspanning, verminderd met de bijdrage van de reactantstroming met geringe utilisatie en aanzienlijke flow, kan de gassamenstelling van de te meten reactant aan de uitlaat bepaald worden met behulp van de vergelijkingen van Nernst. Om een en ander te vereenvoudigen kunnen deze vergelijkingen in een tabel opgeslagen worden en uitgelezen worden.

De hoge flow reactant omvat bij voorkeur een flow met een utilisatie van kleiner dan 25% en meer in het bijzonder kleiner dan 10% bij de ingestelde stroomdichtheid.

De lage flow reactant omvat bij voorkeur een flow met utilisatie groter dan 50% en meer in het bijzonder groter dan 75% bij de ingestelde stroomdichtheid.

Het hierboven genoemde produkt van gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand is bij voorkeur lager dan 0,08 V en bij voorkeur ongeveer 0,03 V terwijl de stroomdichtheid aan de uitlaat onder deze omstandigheden bij voorkeur kleiner dan 10 A/m² is.

De hierboven genoemde waarden gelden in het bijzonder voor een brandstofcel van het type gesmolten carbonaat (MC FC). De beschreven werkwijze kan vanzelfsprekend toegepast worden op andere electrochemische cellen met externe aan- en afvoer van reactanten, waarbij de waarden dienovereenkomstig aangepast worden.

Deze werkwijze kan verder gepreciseerd worden door de tabel te corrigeren voor de daadwerkelijke utilisatie van de reactant met hoge

flow.

Aangezien de utilisatie evenredig is met de elektrische stroom die in alle cellen gelijk is, en omgekeerd evenredig is aan het ingaande debiet kan na het bovenstaande op eenvoudige wijze dit debiet
5 bepaald worden.

De hierboven beschreven methode is in het bijzonder toepasbaar voor het in bedrijf (zij het onder de hierboven aangegeven omstandigheden) testen van een celstapeling. Door het meten van de verschillende celspanningen kan het ingaande debiet van de te meten
10 reactant per cel bepaald worden. Op deze wijze is het mogelijk tijdens de produktie wanneer de celstapel proef gedraaid wordt tevens na te gaan of door vervaardigingstoleranties en/of fouten een bepaalde cel op ontoelaatbare wijze afwijkt van de overige.

Bovendien kan op grond van bovenstaande en met behulp van een
15 model, dat de veranderingen in het debiet en stromingseigenschappen van de reactant tengevolge van de electro-chemische reacties beschrijft, het hydraulische gedrag van de celstapeling voor andere bedrijfscondities berekend worden.

De uitvinding zal hieronder aan de hand van enkele grafieken
20 nader verduidelijkt worden. Daarbij tonen:

Fig. 1 het verband tussen celspanning/produkt gemiddelde stroomdichtheid en lokale weerstand resp. utilisatie van een reactant; en

Fig. 2 het verband tussen de Nernstspanning aan de uitlaat en
25 de utilisatie van een reactant.

Hieronder zal de uitvinding nader uiteengezet worden aan de hand van een MCFC brandstofcelstapeling waarbij de verhouding van de debieten tussen de cellen aan de brandstofzijde bepaald wordt. Dit betekent dat er een aanzienlijke stroming oxidant met geringe utilisatie is. Meer in het bijzonder is deze utilisatie kleiner dan 10%.
30 De gemiddelde stroomdichtheid was 295 A/m^2 . Onder deze omstandigheden is de stroomdichtheid aan de uitlaat kleiner dan 10 A/m^2 . De brandstofsamenstelling was 64% H_2 , 16% CO_2 en 20% H_2O . De oxidant omvatte 66% lucht, 28% CO_2 en 6% H_2O .

35 Het zal duidelijk zijn dat het met de bovenstaande werkwijze eveneens mogelijk is de debieten aan de oxidantzijde te bepalen en het is bovendien duidelijk dat deze werkwijze voor elke andere electrochemische cel gebruikt kan worden waar toe- en afvoer van reac-

tanten een rol spelen.

In fig. 1 is voor een hierboven beschreven MCFC brandstofcelstapeling en een oxidantutilisatie van 10% de celspanning als functie van het produkt van gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand aangegeven met de (vrijwel) horizontale lijnen bij verschillende brandstofutilisatie. Bovendien is in fig. 1 met drie lijnen aangegeven de afwijking van de celspanning ten opzichte van de Nernstspanning aan de uitlaat berekend voor de betreffende gassamenstelling.

Uit deze figuur blijkt duidelijk dat bij hogere brandstofutilisatie over een breder bereik van het produkt van gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand het verschil tussen celspanning en Nernstspanning aan de uitlaat verwaarloosbaar is. Dit bevestigt het hierboven gegeven uitgangspunt dat de celspanning onafhankelijk van de gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand is en gelijkgesteld kan worden aan de Nernstspanning bij de uitlaat.

In fig. 2 is de Nernstspanning bij constante oxidantutilisatie (10%) voor de hierboven beschreven celstapeling uitgezet tegen de brandstofutilisatie. De temperatuur waarvoor een en ander bepaald is, is 634°C. Het blijkt dat bij toenemende brandstofutilisatie de gevoeligheid voor de wijziging in Nernstspanning toeneemt.

In fig. 2 zijn de weergegeven punten meetpunten van een 10-celsstapeling. Daaruit blijkt dat een aanzienlijke spreiding van de brandstofutilisatie en zo de debieten van de betreffende reactant bestaat.

Uit het bovenstaande blijkt dat op basis van het hierboven gegeven inzicht het op bijzonder eenvoudige wijze mogelijk is ingaande debietsverhoudingen in een brandstofcelstapeling te bepalen. Het spreekt voor zich dat deze werkwijze voor alle andere voor de vakman na het lezen van het bovenstaande voor de handliggende bepalingen toepasbaar is. Deze worden geacht binnen het bereik van de bijgevoegde conclusies te liggen.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het bepalen van de utilisatie van een reactant aan de anode- of kathodezijde van een electrochemische cel, omvattende het doorleiden van een hoge flow reactant aan de kathode- of anodezijde, het doorleiden van een geringe flow reactant aan de anode- of kathodezijde, het instellen van een geringe gemiddelde stroomdichtheid in de cel, het bepalen van de celspanning, het voorzien in een tabel waarin het verband tussen de Nernstspanning bij de uitlaatcondities van die cel, zoals de temperatuur en de utilisatie van het gas met lage flow is opgenomen, het gelijkstellen van de Nernstspanning en de celspanning en het uit de tabel bepalen van de utilisatie.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hoge flow reactant omvat een flow met een utilisatie kleiner dan 25%, bij voorkeur kleiner dan 10% bij de ingestelde stroomdichtheid.

3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de lage flow reactant omvat een flow met een utilisatie groter dan 50%, bij voorkeur groter dan 75% bij de ingestelde stroomdichtheid.

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het produkt van de gemiddelde stroomdichtheid en lokale elektrische weerstand kleiner dan 0,08 V is en in het bijzonder 0,03 V is en waarbij de stroomdichtheid aan de uitlaat kleiner dan 10A/m² is.

5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het voorzien in de tabel omvat het corrigeren van de Nernstspanning voor de utilisatie van de reactant met hoge flow.

6. Werkwijze voor het bepalen van het ingaande debiet van een reactant van een electrochemisch cel omvattende het bepalen van de utilisatie volgens een van de conclusies 1-5 en het bepalen van de omgekeerd evenredige daarvan.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij het bepalen van de omgekeerd evenredige omvat het vermenigvuldigen met de ingestelde elektrische stroom en het delen door de Faraday constante ($F = 96485$ C/mol), het aantal electronen dat bij de bepaalde reactievergelijking is betrokken en de fractie van het molecuul in het reactant waarvoor de utilisatie is bepaald.

8. Werkwijze voor het bepalen van de verdeling van de ingaande flow in de verschillende anode- / of kathodekanalen in een celstapeling, omvattende het onder de omstandigheden van een van de conclu-

sies 1-7 bepalen van de utilisatie van elk van de anode- of kathode-reactanten en het bepalen van de verhouding van de omgekeerd evenredige daarvan.

5 9. Werkwijze voor het berekenen van de flow- en/of debiet verdeling voor andere bedrijfscondities door conclusies 1-8 te koppelen met een model, dat de veranderingen in debiet en stromingseigenschappen van de reactant tengevolge van electrochemische reacties beschrijft.

10 10. Werkwijze voor het bepalen van het uitgaande debiet omvattende het bepalen van het ingaande debiet volgens werkwijze 6, en het inbrengen van een correctie voor de omzettingsgraad van de reactant in afhankelijkheid van de ingestelde stroom.

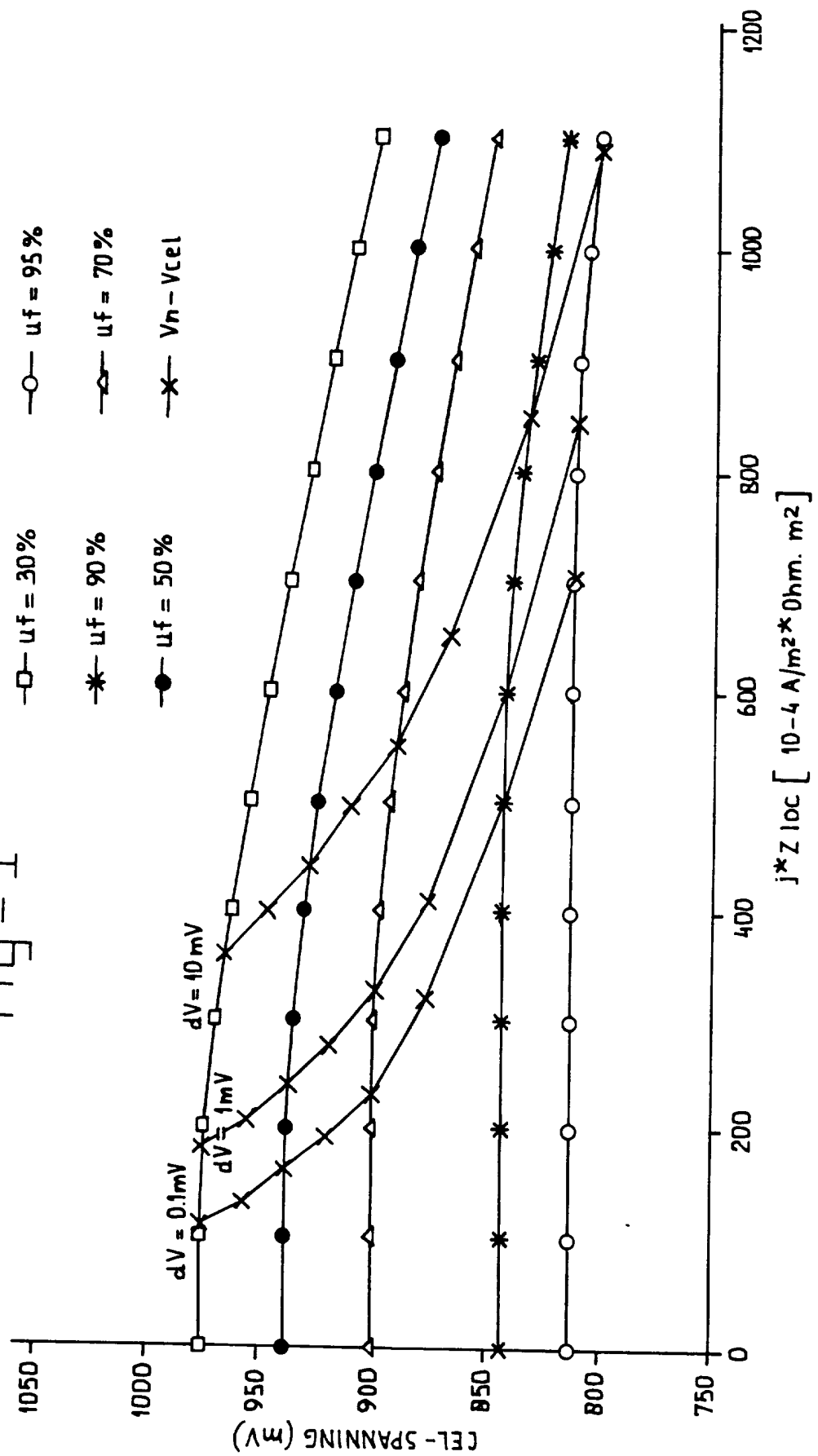
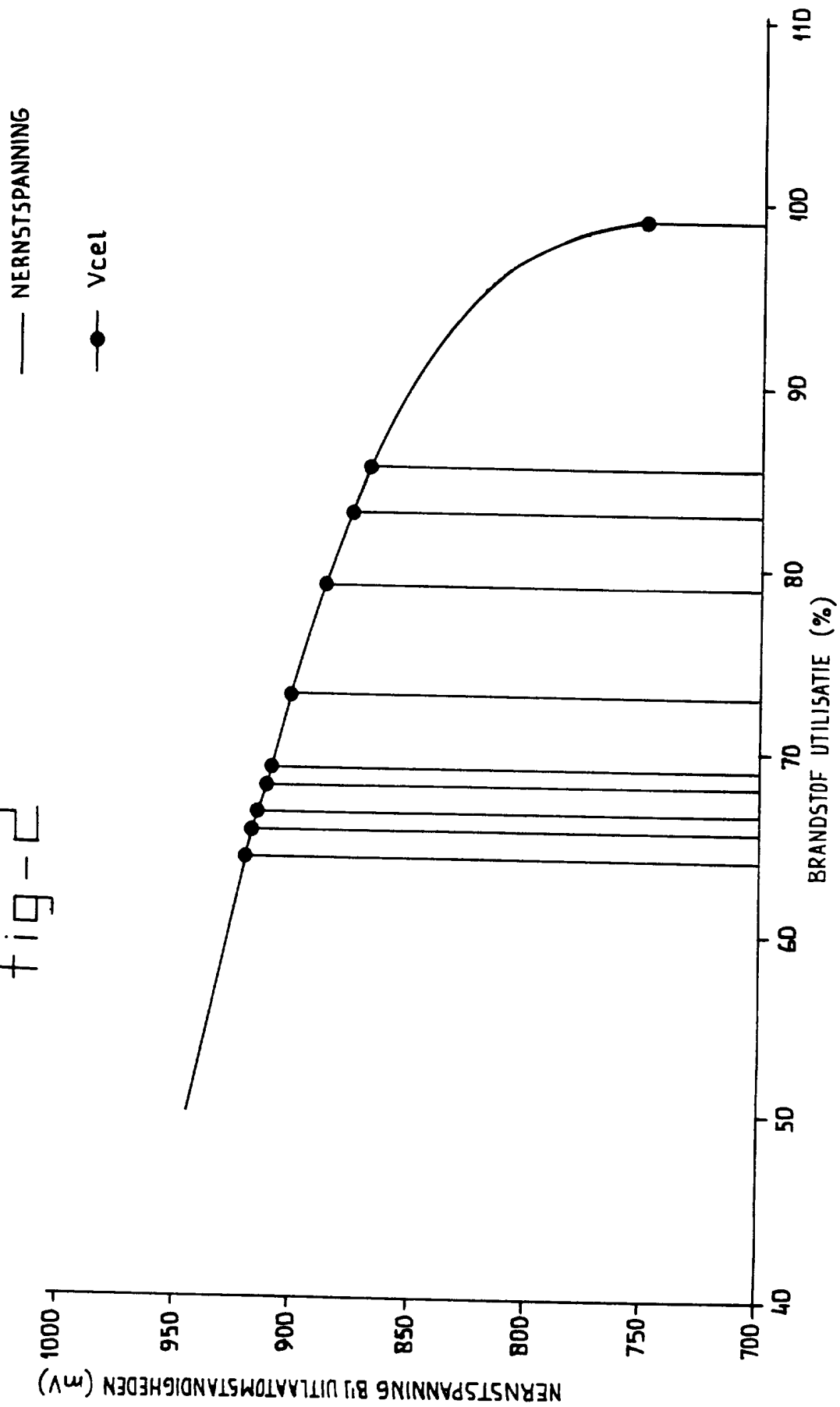


fig-2



SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 40354 TM
Nederlandse aanvrage nr. 1003042	Indieningsdatum 6 mei 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27612 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: H 01 M 8/04	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	H 01 M
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen 	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Numer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1003042

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 H01M8/04

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 H01M

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 476 (E-693), 13 December 1988 & JP 63 195969 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 15 Augustus 1988, zie samenvatting ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 213 (E-422), 25 Juli 1986 & JP 61 051772 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 14 Maart 1986, zie samenvatting ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 104 (E-397), 19 April 1986 & JP 60 241664 A (MITSUBISHI DENKI KK), 30 November 1985, zie samenvatting ---	

-/--

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

29 Januari 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

D'hondt, J

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1003042

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 189 (E-333), 6 Augustus 1985 & JP 60 056374 A (TOSHIBA KK), 1 April 1985, zie samenvatting	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 213 (E-422), 25 Juli 1986 & JP 61 051773 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 14 Maart 1986, zie samenvatting	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 002 & JP 08 031439 A (TOSHIBA CORP), 2 Februari 1996, zie samenvatting	
A	--- DE 15 71 932 A (BROWN BOVERI) 21 Januari 1971 zie bladzijde 7, laatste alinea - bladzijde 8, alinea 1; conclusie 1; figuur 2	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 001 & JP 08 007911 A (OSAKA GAS CO LTD), 12 Januari 1996, zie samenvatting -----	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1003042

In het rapport genoemd octrooigecrschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gecschrift(en)	Datum van publicatie
DE-A-1571932	21-01-71	FR-A- 1480528	04-08-67
		GB-A- 1148935	
		NL-A- 6604160	21-11-66
