

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 162961 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5828/89

(51) Int.Cl.5

H 01 M 8/04

(22) Indleveringsdag: 20 nov 1989

(41) Alm. tilgængelig: 21 maj 1991

(44) Fremlagt: 30 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; 2800 Lyngby, DK

(72) Opfinder: Jens Richard *Rostrup-Nielsen; DK, Ernst *Jørn; DK

(74) Fuldmægtig: -

(54) Brændselscellekraftværk

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

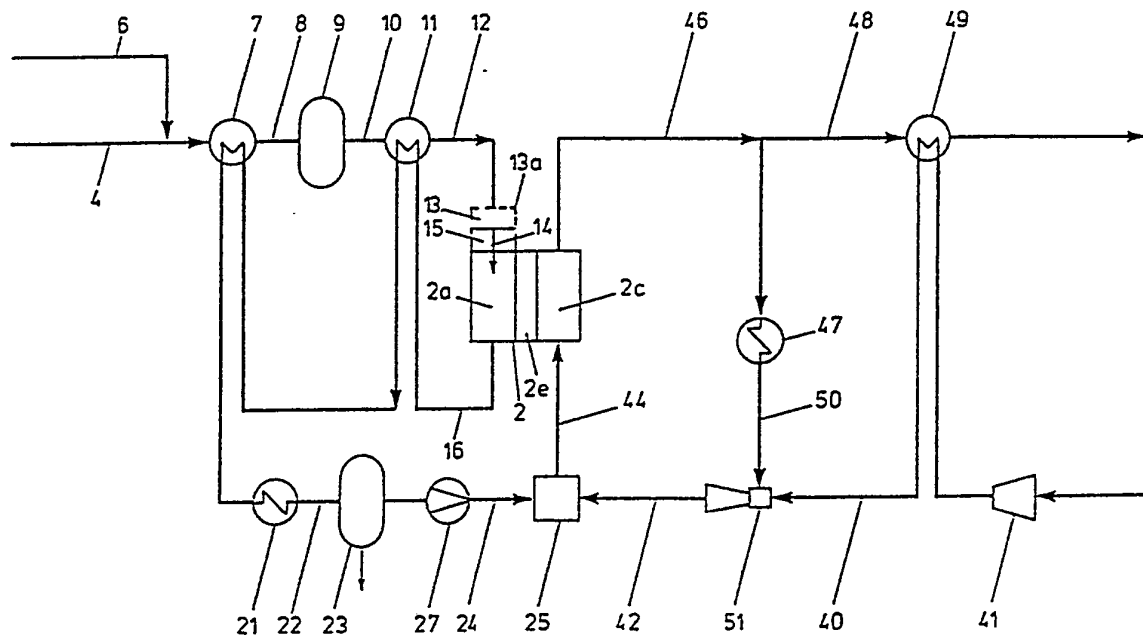
5828-89

Et hydrogen-carbonoxid baseret brændselscellekraftværk, omfattende en hydrogen-carbonoxid forbrugende brændsels-celle med et anodekammer og et katodekammer forbundet via en elektrolytmatrix, har nedsat kølebehov ved at forsyne kraftværkets anodegaskreds før brændselscellen med en metaniseringseenhed og en reformingeenhed, hvor den hydrogen- og carbonoxidrige gas omdannes successivt til metanrig gas i metaniseringseenheden og den metanrige gas reformes til anodeprocesgas i reformingeenheden i varmekontakt med brændselscellen. Spildvarme fra de eksoterme elektrokemiske reaktioner i brændselscellen absorberes i reformingeenheden ved endoterme reformingreaktioner. Ved at reducere kølebehovet i brændselscellen opnås besparelser med henblik på gasmængden og kompressionsarbejdet i kraftværkets katodegaskreds med forbedret virkningsgrad i brændselscellekraftværket tilfølg.

162961 B

fortsættes

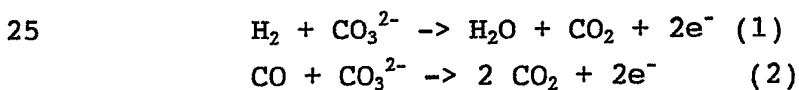
5828-89



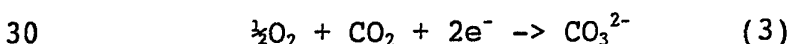
Den foreliggende opfindelse angår et brændselscellekraftværk, hvori der anvendes hydrogen- og carbonoxidrige gasser som fødegas, og navnlig forbedringen af et sådant brændselscellekraftværk i form af øget virkningsgrad ved nedsat kølebehov i kraftværkets brændselscelle.

I et brændselscellekraftværk omdannes kemisk energi i fødegassen til elektrisk energi ved elektrokemiske reaktioner i brændselscellen. Fødegassen oxideres elektrokemisk ved brændselscellens anode, hvor der afgives elektroner, som kombineres med en oxidant reaktant gas i cellens katode. I de kendte brændselscellekraftværker anvendes almindeligvis brændselsceller, der arbejder med hydrogen-carbonoxid brændsel og luft oxidant gas. En sådan brændselscelle er den kendte smeltet-karbonat brændselscelle og oxid faststof brændselscellen, hvor H₂-O₂-brændsel i fødegassen og i katode oxidant gassen omdannes til vand ved elektrokemiske reaktioner i cellen.

I en smeltet-karbonat brændselscelle kræves CO₂ ved katoden for at opretholde tilstrækkelig iontransport gennem en elektrolyt matrix, som er i kontakt med anoden og katoden. CO₂ dannes ved anoden ved følgende reaktioner:

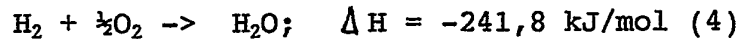


og forbruges ved katoden ved reaktionen:



Den teoretisk termiske virkningsgrad af en H₂-O₂ brændselscelle bestemmes af forholdet mellem den frie energi og reaktionsvarmen ved den totale cellereaktion:

- 2 -



Selvom den frie energi ved oxidationen af H₂ og CO aftager
5 med stigende temperatur, resulterende i nedsat reversibel
cellespænding er præstationen af en praktisk anvendelig
brændselscelle kinetisk kontrolleret, og øges ved stigende
temperaturer. Mekaniske egenskaber og begrænsninger i
10 materialet, der anvendes til cellekomponenterne, indskræn-
ker imidlertid cellens arbejdstemperatur til et forholdvis
snævert temperaturinterval for at undgå strukturspændinger
i elektrodematerialet eller elektrolyt nedbrydning, der
skyldes sintring eller krystallisation i elektrolyt matri-
15 xen. Arbejdstemperaturen i f.eks. en konventionel smeltet-
karbonat brændselscelle er begrænset til et temperaturom-
råde på mellem 600-700°C, og overskydende varme, der dannes
ved de eksoterme, elektrokemiske processer og polarisation
i cellen, skal fjernes.

20 Køling af brændselsceller, der i et brændselscellekraftværk
er sat sammen som stabel af mange individuelle celler,
tilvejebringes ved varmevekslerplader eller kanaler med en
strøm af kølemiddel for at holde stablen på den optimale
arbejdstemperatur. I de kendte brændselscellekraftværker
25 anvendes katode oxidant gassen som kølemiddel i stablen.
Katodeafgangsgas køles og blandes med luft og CO₂ fra anode
afgangsgas og recirkuleres herefter til katodekammeret. For
at tilvejebringe tilstrækkelig køling skal strømmen af den
recirkulerede gas indstilles til en passende størrelse,
30 afhængig af brændselsscellestablens kølebehov.

En ulempe ved de kendte kulgas eller hydrogen-carbonoxid
baserede brændselscellekraftværker er det store kølebehov i

brændselscellestablen, der skyldes de kraftige exoterme reaktioner i brændselscellerne. Især skal recirkulerings- og gasforsyningssystemet i kraftværkets katodegaskreds dimensioneres til en stor gasmængde for at imødekomme

5 kølingsbehovet. Der kræves et rørsystem med betragtelige tværsnitsarealer og store kompressionsenheder med højt energiforbrug for at opnå tilstrækkelig gasstrøm til kølingen.

10 Formålet med den foreliggende opfindelse er at nedsætte kølingsbehovet i et brændselscellekraftværk, hvori der anvendes hydrogen- og carbonoxidrigt fødegas.

Samtidigt opnår man med den foreliggende opfindelse at

15 forenkle katodegaskredsen i et sådant brændselscellekraftværk.

Den foreliggende opfindelse angår således et brændselscellekraftværk, hvori der anvendes hydrogen- og carbonoxidrigt fødegas og som omfatter en hydrogen-carbonoxid

20 forbrugende brændselscelle med et anodekammer og katodekammer, indretninger til levering af fødegas for brændselscellen, kompressionsorganer til forsyning af katodekammeret i nævnte brændselscelle med komprimeret katodeoxidantgas, og

25 indretninger til recirkulering af brændselscelleafgangsgas, hvilket brændselscellekraftværk er ejendommelig ved at det yderligere omfatter en metaniseringseenhed til omdannelse af det hydrogen- og carbonoxidrige fødegas til en gas, der er rig i metan, og en indretning til reforming af den metan-

30 rige gas og beregnet til at absorbere spildvarme fra brændselscellen, ved omdannelse af den metanrige gas til anodeprocesgas.

Metaniseringsenheden kan omfatte hvilken som helst af de kendte metaniseringsreaktorer, såsom en adiabatisk metaniseringsreaktor og en kogende vand metaniseringsreaktor.

- 5 Når en adiabatisk metaniseringsreaktor anvendes, er det en fordel at forbinde en række af sådanne reaktorer og recirkulere procesgas til en eller flere af disse reaktorer, hvilket er omtalt i f.eks. US patent 4,130,575.
- 10 Ved en foretrukken udførelsesform for brændselscellekraftværket ifølge opfindelsen, gennemføres metaniseringsreaktionen i en adiabatisk reaktor forbundet til en kogende vand metaniseringsreaktor, som omtalt i US patent 4,298,694, der ved henvisning dertil inkorporeres heri.
- 15 Herved udnyttes spildvarmen, der dannes ved den eksoterme metaniseringsproces til fremstilling af overhedet damp, som kan udnyttes til fremstilling af elektricitet i en dampturbine. Den metanrige gas fra metaniseringsenheden reformeres til hydrogenrig anodeprocesgas ved den endoterme dampreformingsreaktion i et reformingkatalysatorleje. Ved at anordne reformingkatalysatorlejet i varmeledende kontakt med brændselscellen leveres den nødvendige varme til reformingprocessen af spildvarme, der dannes ved de eksoterme elektrokemiske reaktioner i brændselscellen.
- 25 Ved yderligere en foretrukken udførelsesform for kraftværket ifølge opfindelsen, er reformingkatalysatorlejet en integreret del af brændselscellen, såsom i den kendte internreforming smeltet-karbonat brændselscelle.
- 30 Kølebehovet i brændselscellekraftværket ifølge den foreliggende opfindelse, nedsættes ved at forbruge reaktions-

varmen, der fremkommer i metaniseringen og ved at absorbere spildvarme fra brændselscellen i reformingkatalysatorlejet til den endoterme dampreformingproces ved omdannelse af den metanrige gas til anodeprocesgas. Som

5 resultat kan katodegaskredsen i brændselscellekraftværket ifølge den foreliggende opfindelse forenkles ved at formindske rørføringsomfang og spare kompressionsarbejde til cirkuleringen af katodegas.

10 Fjernelse af spildvarme er herved med fordel overført fra katodegaskredsen til metaniseringens enheden, hvilket yderligere resulterer i en forbedret dampproduktion p.g.a. det høje gastryk og resulterende højere varmeoverføringskoeffi-

15 svarende parametre i katodegaskredsen.

Som et yderligere fordelagtigt træk ved brændselscellekraftværket ifølge opfindelsen kan varm katodeafgangsgas cirkuleres ved hjælp af en ejektor, hvilket sparer omkost-

20 ninger til dyre varmgaskompressionsenheder.

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, i hvilken Figuren skematisk viser et principdiagram af en udførelsesform for brændselscellekraftværket ifølge opfindelsen. Figuren er forenklet og

25 konventionelle installationer i et brændselscellekraftværk, såsom spildvarme-elektricitetsproduktionssystem (bottoming cycle), dampturbiner og andre installationer, som ikke vedrører den foreliggende opfindelse, er ikke vist i Fi-

30 guren.

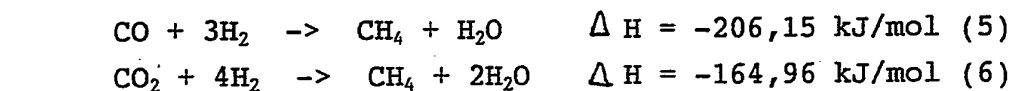
Ved en udførelsesform for brændselscellekraftværket ifølge opfindelsen, omfatter kraftværket en hydrogenforbrugende brændselscelle 2 med et anodekammer 2a og et katodekammer

2c i kontakt med en elektrolytmatrix 2e. Som nævnt ovenfor, omfatter brændselscellen en stabel enkelte celler, forsynet med varmevekslerplader (ikke vist i Figuren) til køling af stablen.

5

Anodeprocesgas fremstilles ved at sende hydrogen- og carbonoxid-fødegas fra ledning 4 sammen med damp fra ledning 6, successivt gennem metaniseringsenhed 9 og reformingsenhed 13a. Før den samlede strøm af fødegas og damp sendes i ledning 8 til metaniseringsenheden 9 opvarmes strømmen til en temperatur på f.eks. ca. 350°C i varmeveksler 7 med anodeafgangsgas i ledning 16.

I metaniseringsenheden 9 metaniseres hydrogen- og carbonoxider i fødegassen i nærværelse af en metaniseringskatalysator ved følgende reaktioner:

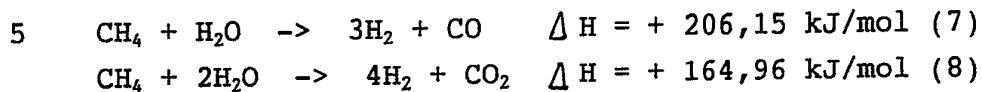


20

Spildvarme fra de stærkt eksoterme metaniseringsreaktioner (5) og (6), anvendes til produktion af damp. Som anført ovenfor kan metaniseringsenheden 9 omfatte en adiabatisk metaniseringsreaktor og forbundet dertil en kogende vand metaniseringsreaktor, hvori overhedet damp produceres. Den metaniserede gas, der forlader metaniseringsenheden 9 via ledning 10 med en temperatur på ca. 350°C, består i hovedsagen af metan, carbonoxid og damp. Gassen forvarmes i varmeveksler 11 med varmt anodeafgangsgas og sendes i ledning 12 til reformingenhed 13a, ladet med reformingkatalysator 13. Reformingkatalysatoren 13 er i varmekontakt med brændselscellen 2 ved hjælp af varmeledende separatorplade 15.

30

I reformingenheden 13a reformeres metan og damp til anodeprocesgas i nærværelse af reformingkatalysatoren 13 ved følgende reaktioner:



Nødvendig varme til de endoterme dampreformingreaktioner (7) og (8) tilvejebringes ved den exoterme elektrokemiske reaktion (4) mellem anodeprocesgas og katode-oxidantgas i brændselscellen 2.

Anodeprocesgassen i ledning 14 strømmer ved en temperatur på ca. 650°C gennem anodekammeret 2a og omsættes elektrokemisk til anodeafgangsgas, der i hovedsagen består af carbondioxid og vanddamp samt mindre mængder af ikke-omsat hydrogen, carbonmonoxid og metan.

Som anført ovenfor kan reformingreaktionen og de elektrokemiske oxidationsreaktioner være integreret i brændselscellen, ligesom i den kendte intern-reforming smeltet-karbonat brændselscelle. Herved overflødiggøres den eksterne reformingsenhed 13a.

Anodeafgangsgassen i ledning 16 køles i varmeveksler 11 og 7 som beskrevet ovenfor og køles videre i køleenhed 21. Hovedparten af vandet, der findes i den kølede afgangsgas i ledning 22 fjernes i vandudskilleren 23. Den tørrede afgangsgas fra vandudskilleren i ledning 24 accelereres i blæser 27 og sendes til forbrændingsenhed 25. Resterende mængder af hydrogen, carbonmonoxid og metan (anodeprocesgas) i den tørrede afgangsgas forbrændes til carbondioxid og vand i

forbrændingsenheden 25 og forenes med en blanding af katode recirkuleringsgas og komprimeret luft som nærmere forklaret i det følgende.

- 5 Katode oxidantgas, der gennem ledning 44 indføres i brændselscellens katodekammer 2c, består i hovedsagen af luft og carbondioxid og fremstilles ved at blande i ejektor 51 katode afgangsgas fra katodekammeret 2c og cirkuleret i ledning 46 og recirkuleringsledning 50 med komprimeret luft leveret i ledning 40. Luften er forvarmet i varmeveksler 49 med varmt afgangsgas i ledning 48. Varmt katode afgangsgas fra ledning 46 cirkuleres delvis til ledning 50 ved hjælp af ejektor 51 efter køling i spildvarme koger 47. Den blandede gas i ledning 42 kombineres med forbrændt anodeafgangsgas i forbrændingsenhed 25. Den således opnåede katodeoxidantgas sendes gennem ledning 44 til katodekammeret 2c, hvor den omsættes med elektroner, der dannes ved den elektrokemiske reaktion i anodekammeret 2a.
- 10
- 15
- 20 Køling af brændselscellen 2 tilvejebringes ved at indstille oxidantgassens temperatur til f.eks. ca. 570°C, som er lavere end brændselscellens 2 arbejdstemperatur (650°C). Strømmen af oxidantgassen skal endvidere indstilles til en strømningshastighed, hvor tilstrækkelig transport af spildvarme ud af brændselscelle 2 er sikret. Mængden af katodeoxidantgas indstilles ved at justere mængden af katodeafgangsgassen i ledning 50 ved hjælp af ejektor 51, og komprimeret luft i ledning 42, efter de kendte principper af en ejektorpumpe.
- 25
- 30 Spildvarme absorberes som nævnt ovenfor hovedsagelig ved reformingprocessen, resten fjernes med strømmen af katodeoxidantgas.

Katodeafgangsgassen recirkuleres delvist til katodekammeret 2c, som beskrevet ovenfor og resten ventileres gennem ledning 48 til atmosfæren efter resterende varme i den varme afgangsgas er blevet udnyttet til forvarmning af den komprimerede luft i ledning 40.

I den følgende beregningsmodel, vist i eksemplerne forneden, sammenlignes præstationen af et brændselscelleværk ifølge opfindelsen (Eksempel 2), med et konventionelt brændselscellekraftværk (Eksempel 1).

Til dette formål antages følgende procesparametre at være de samme i begge tilfælde.

Fødegassen for kraftværket er hydrogen- og carbonoxidrig gas med følgende sammensætning i molprocent:

	H ₂	33,6
	N ₂	0,1
20	CO	50,3
	CO ₂	15,9
	CH ₄	0,1

Brændselscellen omfatter en stabel på 300 individuelle, intern-reforming smeltet-karbonat brændselsceller, der arbejder ved en temperatur på 650°C svarende til en nettoeffekt på 105 kW.

30 Eksempel 1

En strøm af hydrogen-carbonoxid fødegas i ledning 4 forenes med damp i ledning 8 og sendes direkte gennem ledning 14 til brændselscellens 2 anodekammer 2a, hvori den omdannes

til elektricitet som beskrevet ovenfor. Brændselscellens
 køling tilvejebringes af katodeoxidantgassen ført i ledning
 44 til brændselscellens 2 katodekammer 2c. Katodeoxidant-
 gassen fremstilles ved at forene en blanding af komprimeret
 5 og forvarmet luft i ledning 40 og katode-recirkuleringsgas
 fra ledning 50 med tørret anode afgangsgas fra ledning 24,
 i forbrændingsenheden 25.

Relevante procesparametre og gas sammensætninger er opstil-
 10 let i Tabel 1 forneden.

Tabel 1

Positions- nummer	14	16	24	40	41	50	42	44	46	47
Gassammensætning i Mol %										
H ₂	19.10	5.41	8.41	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	
H ₂ O	43.24	40.52	7.42	1.90		9.09	8.24	8.74	9.09	
N ₂	0.06	0.04	0.07	76.56		65.19	66.54	62.70	65.19	
CO	28.51	3.39	5.27	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	
CO ₂	9.03	50.65	78.83	0.03		20.34	17.93	22.11	20.34	
CH ₄	0.06	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	
O ₂	0.00	0.00	0.00	20.59		4.60	6.50	5.69	4.60	
AR	0.00	0.00	0.00	0.92		0.78	0.80	0.75	0.78	
Temp. °C	600.00	650.00	50.73	330.00		570.00	545.96	570.14	650.00	
Tryk, bar g	0.01	0.01	0.03	0.20		0.01	0.02	0.02	0.01	
Gasmængde Nm ³ /h	159.	216.	139.	250.		1856.	2105.	2235.	2149.	
Nyttetvirkning kcal/h										58453
Effekt W					4200					

Eksempel 2

Den totale virkningsgrad af et brændselscellekraftværk
forsynet med metaniseringsenheden 9 og en intern-reforming
5 smeltet-karbonat brændselscelle i henhold til en foretruk-
ken udførelsesform for kraftværket ifølge opfindelsen sam-
menlignes med virkningsgraden af ovenfor beskrevne konven-
tionelle brændselscellekraftværk på basis af reducerede
gasmængder og kompressionsarbejde i katodegaskredsen.

10

Fødegas og damp forenes i ledning 8 og føres til metani-
seringsenheden 9, hvor hydrogen- og carbonoxider i fødegas-
sen metaniseres til metanrig gas i ledning 12. Den metan-
rige gas omdannes til anodeprocesgas i kontakt med intern-
15 reformingkatalysator 13, hvorved spildvarme fra brændsels-
cellen 2 udnyttes til reforming af den metanrige gas. Som
det fremgår af Tabel 2 forneden har gassen i ledning 8 i
nærværende Eksempel den samme sammensætning som hydrogen-
carbonoxid gassen i ledning 14 i Eksempel 1, der i Eksempel
20 1 sendes uden foregående metanisering direkte til brænd-
selscellens 2 anodekammer 2a.

Absorption af spildvarme fra de elektrokemiske processer i
brændselscellen 2 ved varmemeforbrugende reforming reaktioner
25 muliggør således fordelagtigt en nedsættelse af gasmængder-
ne i katodegas kredsen omfattende gasledningerne 50, 42, 44
og 46.

Andre relevante procesparametre- og gassammensætninger
30 fremgår af Tabel 2 forneden, hvor positionsnumrene refe-
rerer til ledninger og enheder, der er vist i Figuren.

Tabel 2

Positions- nummer	8	9	12	16	24	40	41	50	42	44	46	47
Gassammensætning i Mole %												
H2	19.10		0.99	5.40	8.41	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	43.24		49.84	40.52	7.42	1.90		9.09	4.23	7.54	9.09	
N2	0.06		0.08	0.04	0.07	76.56		65.19	72.87	54.03	65.19	
CO	28.51		0.03	3.39	5.27	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	
CO2	9.03		33.70	50.65	78.83	0.03		20.34	6.63	28.27	20.34	
CH4	0.06		15.36	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	
O2	0.00		0.00	0.00	0.00	20.59		4.59	15.40	9.51	4.59	
AR	0.00		0.00	0.00	0.00	0.92		0.78	0.88	0.65	0.78	
Temp. °C	350.00		600.00	650.00	50.73	338.00		570.00	421.12	570.35	650.00	
Tryk, bar g	25.00		0.01	0.01	0.03	0.03		0.01	0.02	0.02	0.01	
Gasmængde Nm ³ /h 159.			122.	216.	139.	250.		120.	370.	499.	414.	
Nyttevirkning kcal/h		54273										3787
Effekt W							900					

Som det fremgår af ovenstående Tabel 1 og Tabel 2 nedsættes
gasmængden i katodegaskredsens recirkuleringsledning 50 i
kraftværket ifølge opfindelsen med en faktor ca. 15 og
gasmængden i luftforsyningsledning 42 med en faktor ca. 6 i
5 forhold til tilsvarende parametre ved det konventionelle
brændselscellekraftværk fra Eksempel 1, resulterende i et
med en faktor ca. 5 mindsket kompressionsarbejde i kompres-
sionsenheden 41.

PATENTKRAV

1. Brændselscellekraftværk, hvori der anvendes hydrogen- og carbonoxidrigt brændselsgas (4) og som omfatter en
5 hydrogen-carbonoxid forbrugende brændselscelle (2) med et anodekammer (2a) og katodekammer (2c) forbundet ved hjælp af en elektrolytmatrix (2e), indretninger (8, 10, 12, 14) til levering af brændselsgas til anodekammeret (2a), en kompressionsenhed (41) til forsyning
10 af katodekammeret (2c) med komprimeret katodeoxidantgas (44), og indretninger til recirkulering af brændselscelleafgangsgas (46, 50, 42) til katodekammeret (2c), kendetegnet ved, at brændselscellekraftværket
15 yderligere omfatter en metaniseringsenhed (9) til omdannelse af hydrogen- og carbonoxidrig brændselsgas (4) til en metanrig gas, et reformingkatalysatorleje (13) indrettet til at modtage og reformere den metanrige gas til anodeprocesgas (14) ved at absorbere spildvarme fra nævnte brændselscelle (2).
20
2. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1, kendetegnet ved, at metaniseringsenheden (9) omfatter en kogende vand metaniseringsreaktor.
- 25 3. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1, kendetegnet ved, at metaniseringsenheden (9) omfatter en eller flere adiabatisk metaniseringsreaktorer.
4. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1, kendetegnet
30 ved, at metaniseringsenheden (9) omfatter en adiabatisk metaniseringsreaktor og en kogende vand metaniseringsreaktor.

5. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1, kendetegnet ved, at reformingkatalysatorlejet (13) er integreret i brændselscellen (2).
- 5 6. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1-5, kendetegnet ved, at brændselscellen (2) er en smeltet-karbonat-brændselscelle.
- 10 7. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1-5, kendetegnet ved, at brændselscellen (2) er en oxid-faststof-brændselscelle.
- 15 8. Brændselscellekraftværket ifølge krav 1, kendetegnet ved, at indretningerne (50, 42) til recirkulering af brændselscelle afgangsgas indbefatter en ejektor (51), der er indrettet til at modtage og cirkulere katode afgangsgas (50) og komprimeret luft (40).

