

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 8/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/16423 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02932 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1999 (11.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 41 970.8 14. September 1998 (14.09.98) DE 199 41 724.5 2. September 1999 (02.09.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THOM, Frank [DE/DE]; Kopernikusstrasse 25, D-52353 Düren (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht – Patente (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: FUEL CELL WHICH OPERATES WITH AN EXCESS OF FUEL (54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE BETRIEBEN MIT BRENNSTOFFÜBERSCHUSS (57) Abstract The invention relates to a method for operating a fuel cell, comprising the following steps: a hydrocarbon-containing fuel is fed into the inside of the fuel cell with a large excess; the hydrocarbon-containing fuel is converted into a synthesis gas internally and directly in or on the anode by means of an endothermic reaction; and the synthesis gas is only partially converted into electricity in the fuel cell by means of an exothermic electrochemical reaction. The heat produced by the exothermic reactions is advantageously, completely used up by the endothermic reactions. The aim is to achieve an almost isothermic stack-operating temperature. It is also possible to limit the oxygen requirements of the electrochemical reactions to an almost stoichiometric dosage. In addition to electricity, more valuable gases (hydrogen) are produced. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle mit den Schritten: ein kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff wird mit hohem Überschuss in das Innere der Brennstoffzelle eingeleitet, der kohlenwasserstoffhaltige Brennstoff wird in der Brennstoffzelle intern und direkt in bzw. an der Anode durch eine endotherme Reaktion in ein Synthesegas umgewandelt, das Synthesegas wird nur teilweise in der Brennstoffzelle durch eine exotherme elektrochemische Reaktion in Strom umgewandelt. Die durch exotherme Reaktionen anfallende Wärme wird vorteilhaft vollständig durch die endothermen Reaktionen genutzt. Eine nahezu isotherme Stack-Betriebstemperatur wird angestrebt. Ferner ist eine Begrenzung des für die elektrochemischen Reaktionen erforderlichen Sauerstoffbedarfes auf eine nahezu stöchiometrische Zugabe möglich. Neben Strom werden verstärkt Wertgase (Wasserstoff) erzeugt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

B e s c h r e i b u n g

Brennstoffzelle betrieben mit Brennstoffüberschuß

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle.

5 Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

10 Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die SOFC-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1.

15 Die SOFC-Brennstoffzelle wird auch Hochtemperaturbrennstoffzelle genannt, da ihre Betriebstemperatur bis zu 1000 °C beträgt. An der Kathode einer Hochtemperaturbrennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Oxidationsmittels Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen passieren den Elektrolyten und kombinieren auf der Anodenseite mit dem vom Brennstoff stammenden Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid. Es werden Elektronen freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt. Diese elektrochemischen Reaktionen verlaufen stark exotherm.

20 Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80 °C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu

Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer elektrischer Leistungen durch verbindende Elemente elektrisch und mechanisch miteinander verbunden. Ein Beispiel für ein solches verbindendes Element stellt die aus DE 44 10 711 C1 bekannte bipolare Platte dar. Mittels bipolarer Platten entstehen übereinander gestapelte, elektrisch in Serie geschaltete Brennstoffzellen. Diese Anordnung wird Brennstoffzellenstapel genannt.

Als Brennstoff kann unter anderem Methan oder Methanol vorgesehen werden. Die genannten Brennstoffe werden durch Reformierung oder Oxidation u. a. in Wasserstoff oder wasserstoffreiches Gas umgewandelt.

Aus der Druckschrift DE 195 198 47 C1 ist bekannt, Brennstoff wie Methan intern, das heißt unmittelbar an bzw. innerhalb der Anode einer SOFC-Brennstoffzelle zu reformieren. Alternativ wird Brennstoff im Inneren eines Brennstoffzellenstapels in zusätzlichen Kammern reformiert (integrierte Reformierung). Die endotherme Reformierungsreaktion soll bei der internen bzw. integrierten Reformierung die benötigte Wärme durch die exothermen elektrochemischen Reaktionen beziehen. Gute Wirkungsgrade sollen so erhalten werden.

Der Druckschrift DE 196 46 354 A1 ist zu entnehmen, daß Brennstoff wie Methanol an der Anode einer PEM-Brennstoffzelle mittels eines Katalysators, wie Platin, oxidiert werden kann und so Wasserstoff freigesetzt wird. Die Wirkungen sind mit denen der internen bzw. integrierten Reformierung vergleichbar.

Es ist praktisch nicht möglich, einen Brennstoff, wie zum Beispiel Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid, in ei-

ner Brennstoffzelle vollständig in Strom umzuwandeln. Stets wird das Abgas, das aus dem Anodenraum einer Brennstoffzelle austritt, einen Rest der oben genannten, elektrochemisch aktiven Brennstoffe enthalten.

5 Dieser Rest beträgt einige Stoffmengenanteile. Es ist bisher das Bestreben der Fachwelt, diesen Rest an Brennstoff im Abgas zu minimieren.

Ein Maß dafür ist der Brennstoffnutzungsgrad, der wie folgt definiert ist:

10
$$BN [\%] = 1 - \frac{(2 \dot{n}_{H_2} + 2 \dot{n}_{CO} + 8 \dot{n}_{CH_4})_{Austritt}}{(2 \dot{n}_{H_2} + 2 \dot{n}_{CO} + 8 \dot{n}_{CH_4})_{Eintritt}}$$

wobei $\dot{n}$ die entsprechenden Molenströme in mol/h angibt.

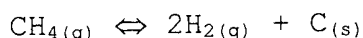
15 Aus EP 0 398 111 A ist eine Brennstoffzellenvorrichtung bekannt, bei der sowohl O_2 und Ballastgase als auch Brennstoff im Überschuß in die Brennstoffzelle eingeleitet werden, und die Gase teilweise im Kreislauf geführt werden. Damit werden Brennstoffnutzungsgrade von ca. 90 % realisiert.

20 Bei der aus DE 690 06 458 T2 bekannten Karbonatbrennstoffzelle wird Erdgas intern innerhalb von Kühlplatten reformiert, die sich innerhalb der Brennstoffzelle befinden. Der so erzielte Brennstoffnutzungsgrad erreicht dabei ca. 85 %.

25 Es ist ferner bekannt, in eine SOFC-Brennstoffzelle mit interner Reformierung vorreformierten Brennstoff einzuleiten. Brennstoff wie Erdgas, dessen Hauptbestandteil Methan darstellt, wird zum Teil extern reformiert. Ein Gemisch aus Methan und dem durch Vorreformierung erhaltenen wasserstoffreichen Synthesegas wird einer Brennstoffzelle zugeführt. In der Brennstoffzelle wird das

30

im Gemisch enthaltene Methan ebenfalls in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt. Durch Vorreformierung sollen die höheren Kohlenwasserstoffe zersetzt werden. Diese sind nämlich nachteilhaft thermisch instabil und zerfallen leicht unter Rußbildung. Neben den höheren Kohlenwasserstoffen reagiert aber auch Methan selbst zu Ruß, insbesondere durch thermisches Cracken von Methan:



Diese Reaktion läuft bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 650 °C ab [J. R. Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag, 1984]. Die Rußbildung soll in der Brennstoffzelle vorteilhaft vermieden werden.

Ein externes Verfahren zur Wasserstofferzeugung mittels katalytischer Reformierung weist den Nachteil auf, daß ein hoher Wärmebedarf für die Reformierung gedeckt werden muß. Der Wärmebedarf wird z. B. durch zusätzliches Verbrennen von Kohlenwasserstoffen bereitgestellt. Das Verfahren ist daher relativ teuer.

Die in einer Brennstoffzelle ablaufenden endothermen Reaktionen vermögen die mit den exothermen elektrochemischen Reaktionen einhergehenden Wärmeentwicklungen nicht zu kompensieren. Stets weist beim Stand der Technik der Wärmehaushalt in einer Brennstoffzelle einen Wärmeüberschuß auf. Eine Brennstoffzelle muß daher mit Hilfe eines Kühlmittels gekühlt werden, wie zum Beispiel der Druckschrift DE 196 36 908 A1 zu entnehmen ist. Bei der Hochtemperaturbrennstoffzelle müssen beträchtliche Kühlluftmengen aufgebracht werden, um die durch die elektrochemischen Reaktionen freigesetzten Energiemengen abzuführen, wie den Druckschriften „Fuel Cell Systems L. Blomen, M. Mugerwa, Plenum Press, 1993“

oder „Optimization of a 200 KW SOFC cogeneration plant. Part II: variation of the flowsheet; E. Riensche, J. Meusinger, U. Stimming, G. Unverzagt; Journal of Power Sources 71 (1998), pp. 306-314“ zu entnehmen ist.

5 Dies führt zu starken Wirkungsgradeinbußen und steigenden Stromerzeugungskosten.

Eine Brennstoffzelle zu kühlen, erfordert Energie. Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle verschlechtert sich entsprechend. Vorteilhaft wäre eine isotherme Verfahrensführung anzustreben, bei der der Wärmehaushalt der Brennstoffzelle ausgeglichen ist.

10

Aus dem Stand der Technik sind Kombinationsverfahren bekannt, bei dem zur Ausnutzung der Abwärme einer Brennstoffzelle beispielsweise eine Brennstoffzelle und eine Wärmekraftmaschine gekoppelt werden (DE 196 36 738 A1), oder auch eine Brennstoffzelle mit einer Gasturbine (DE 40 32 993 C1).

15

Ein Herstellungsverfahren für hochreinen Wasserstoff bzw. Synthesegas unter Einbeziehung einer Brennstoffzelle ist auch aus DE 196 36 068 C1 bekannt. Bei diesem Verfahren wird der isolierte Reaktionsraum für die Reformierung in thermischen Kontakt mit dem Inneren einer Hochtemperaturbrennstoffzelle gebracht, die bei 300 °C, vorteilhaft aber oberhalb von 500 °C betrieben werden.

20

25

In Anlehnung an die Druckschrift „Ch. Rechenauer, E. Achenbach Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen Jül-2752“ sind bekannte typische Betriebsdaten einer einzelnen Brennstoffzelle in der folgenden Tabelle angegeben.

30

	Kühlung durch Luft
Mittlere Stromdichte [mA/cm ²]	300
Zellspannung [V]	0,72
Brenngasnutzungsgrad [%]:	80,5
Aktive Elektrodenfläche [cm ²]	78,2
Gaseintrittstemperaturen [°C]	750
Gesamtdruck [bar]:	1,5
Luft-Austrittstemperatur [°C]	851,7
Wasserdampf-Methan-Verhältnis	2,9
Erdgas-Vorreformierungsgrad [%]	30
Luftstrom: Luftverhältnis [-]	6,8
Brenngasstrom [mol/h] (Eintritt)	0,938
Stoffmengenanteile: (Eintritt)	
CH ₄	0,131
H ₂ O	0,487
H ₂	0,269
CO	0,025
CO ₂	0,053
N ₂	0,035
Brenngasstrom [mol/h] (Austritt)	1,188
Stoffmengenanteile: (Austritt)	
CH ₄	--
H ₂ O	0,705
H ₂	0,102
CO	0,024
CO ₂	0,143
N ₂	0,026

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, das eine verbesserte Nutzung, insbesondere der Abwärme, einer Brennstoffzelle ermöglicht.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

5 Verfahrensgemäß wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff wie Methanol, Methan oder Ethanol in das Innere der Brennstoffzelle eingeleitet und hier durch endotherme Reaktionen in ein Synthesegas umgewandelt. Das Synthesegas wird zum Teil durch exotherme elektrochemische Reaktionen in Strom umgewandelt. Der Teil des Synthesegases, der in der Brennstoffzelle nicht in Strom umgewandelt werden konnte, kann nach dem Verlassen der Brennstoffzelle in einem Behälter aufgefangen und/oder einer Gasaufbereitungseinheit, die Apparate zur Gasreinigung und/oder Gastrennung umfaßt, zugeführt und/oder
10 in einer weiteren Brennstoffzelle zur Stromerzeugung genutzt werden.
15

Im Unterschied zum Stand der Technik wird ein zu reformierender Brennstoff mit hohem Überschuß der Brennstoffzelle zugeführt. Hierunter ist zu verstehen, daß
20 im Vergleich zum genannten Stand der Technik wesentlich mehr zu reformierender Brennstoff der Brennstoffzelle zugeführt wird, als diese in Strom umwandeln kann. Ziel ist die Vermeidung einer zusätzlichen Kühlung der Brennstoffzelle. Der Überschuß ist daher insbesondere
25 so zu wählen, daß eine Kühlung durch für die Stromerzeugung nicht benötigte Luft oder andere flüssige oder gasförmige Kühlmittel im wesentlichen vermieden wird.

Der Wärmeentzug durch endotherme Reaktionen wird erfindungsgemäß an die Wärmeerzeugung durch exotherme Reaktionen in einer Brennstoffzelle in verbesserter Weise
30 angenähert. Eine besondere Maßnahme zur Kühlung, die

keinen weitergehenden Nutzen zur Folge hat, wird so reduziert oder im Idealfall völlig vermieden.

Eine Brennstoffzelle wird beispielsweise mit vorreformiertem Erdgas betrieben. Bei dieser sei der Stoff-

5 mengenanteil von Methan beim Eintritt in die Brennstoffzelle $> 10\%$. Ein hoher Überschuß im Sinne der Erfindung liegt bei dieser Brennstoffzelle z. B. vor, wenn beim Austritt aus der Brennstoffzelle der Molanteil von Wasserstoff mindestens 20% und der Molanteil

10 an Methan weniger als 5% beträgt. Ein hoher Überschuß im Sinne der Erfindung liegt insbesondere dann vor, wenn beim Austritt aus der Brennstoffzelle der Molanteil von Wasserstoff mindestens 40% und der Molanteil an Methan weniger als 5% beträgt. Der Brennstoffnut-

15 zungsgrad liegt unterhalb von 40% , vorteilhaft sogar unter 30% . Der zugeführte Sauerstoff (bzw. Luft) wird vorzugsweise praktisch bis auf den stöchiometrischen Mindestbedarf zur Stromerzeugung herabgesetzt. Eine Kühlung durch flüssige oder gasförmige Kühlmittel (zu-

20 sätzliche zu den vorgenannten Betriebsmitteln) entfällt im Idealfall. Ein geeignet eingestellter Brennstoffüberschuß bewirkt vorteilhaft in Kombination mit einer minimierten Sauerstoffzuführung eine isotherme Betriebsweise der Brennstoffzelle, so daß Eintritts-

25 und Austrittstemperatur annähernd gleich sind und ein Temperaturgradient innerhalb der Brennstoffzelle vermieden wird. Dies läßt sich z. B. durch einen sehr gut wärmeleitenden metallischen Interkonnektor aus Stahl (1.4742) realisieren.

30 Der Überschuß wird vorzugsweise so eingestellt, daß die aus den exothermen, elektrochemischen Reaktionen resultierende Wärme zu wenigstens 80% , vorteilhaft vollständig, für die endotherme Methan-Reformierung in der Anode genutzt wird. Die Wärmeenergie wird so im Ver-

gleich zum Stand der Technik wesentlich besser genutzt. Sie wird beim anspruchsgemäßen Verfahren sowohl für die Strom- als für die Wasserstofferzeugung bzw. Synthesegaserzeugung planmäßig genutzt.

5

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Als Edukt wird Erdgas verwendet, welchem Wasserdampf in dem Maße zugeführt wird, so daß eine Rußbildung ausgeschlossen werden kann. Um eine vorgegebene, mittlere flächenspezifische Stromdichte in einem einzelnen Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel zu gewährleisten, ist eine theoretische Mindestmenge (Luft)-Sauerstoff erforderlich, die mit einer stöchiometrischen Mindestmenge an Brennstoff korreliert.

15

Ziel ist es, eine nahezu isotherme Betriebsweise bei gleichzeitig möglichst stöchiometrischer Sauerstoffzufuhr zu erreichen.

20

Der zugeführte Sauerstoff (bzw. Luft) wird dazu nahezu bis auf den stöchiometrischen Mindestbedarf herabgesetzt. Das anodenseitig zugeführte, evtl. teilweise vorreformierte Brenngas wird in einem solchen Überschuß zugeführt, daß sich ein Brennstoffnutzungsgrad von mindestens 40%, vorteilhafter von mindestens 30%, ein-

25

stellt. Das Methan wird katalytisch innerhalb der Hochtemperaturbrennstoffzelle, d.h. unmittelbar in bzw. an der Anode zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt, diese aber weitgehend nicht weiter elektrochemisch umgewandelt. Durch die endotherme Methan-

30

Reformierung wird die freigesetzte Reaktionswärme der Elektrochemie aufgebraucht. Der Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel wird vorteilhaft so betrieben, daß die gesamte elektrochemische Energie durch eine interne

Methan-Reformierung aufgebraucht wird. Das anodenseitige an Wasserstoff und Kohlenmonoxid angereicherte Abgas kann einem weiteren Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel zugeführt werden oder auch für eine weitere Verwendung außerhalb der Brennstoffzelle genutzt werden. Dazu können sich vorteilhaft beispielsweise Gasreinigungs- oder Gastrennungsanlagen und/oder Speicherungen der anfallenden Gase an den Brennstoffzellenbetrieb anschließen. Ferner kann es mit der kathodenseitig geführten Luft anschließend verbrannt werden (Nachbrenner, Kessel, Feuerraum), so daß eine über den Stand der Technik hinausgehende Auskopplung von Hochtemperaturwärme möglich ist, die z. B. für einen nachgeschalteten Gasturbinenprozeß und/oder Dampfturbinenprozeß bereitgestellt werden kann.

Die Einspeisung von Brenngas im Überschuß ermöglicht eine effiziente Nutzung der elektrochemischen Reaktionswärme und eine vermehrte Auskopplung von Hochtemperaturwärme als dies bisher gemäß dem Stand der Technik möglich ist.

Figur 1 verdeutlicht ein erfindungsgemäßes Beispiel zur Strom- und Wassertoffproduktion.

Es werden ein oder mehrere Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel eingesetzt, denen ein Vorreformer zur Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe vorgeschaltet sein kann. Diesen werden Betriebsmittel in der aus dem vorhergehenden Beispiel bekannten Weise zugeführt. Der Brenngasüberschuß kann sogar so erhöht werden, daß Wärme den Brennstoffzellen zugeführt werden muß, um eine weitere interne Reformierung zu gewährleisten. Diese Betriebsweise ist dann sinnvoll, wenn der Wasser-

stoffanteil im anodenseitigen Abgas sehr hoch sein soll
(z. B. > 46 %).

Das so erhaltene Rohgas (Abgas) wird als Ausgangsprodukt für eine nachgeschaltete Produktion von Wasserstoff und oder wasserstoffreichen Gasen benutzt. Zur
5 Aufbereitung von Rohgasen sind gemäß dem Stand der Technik z. B. Tieftemperaturverfahren möglich. Große Reinheiten (Molanteil $H_2 \gg 0.99$) und hohe Ausbeuten können z.B. durch Waschverfahren und Adsorptionsverfahren erzielt werden („Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13, 5 th. Edition, 1989"). So
10 sollte z. B. der Wasserstoffanteil des Rohgases bei Anwendung der Druckwechseladsorptionstechnik und einem Verfahren, welches herkömmliche Reformer benutzt, bei
15 40% liegen. Simulationen zeigen, daß dies mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist.

Figur 2 verdeutlicht eine weitere Ausführungsform der Erfindung.

Das verfahrensgemäß erzeugte Produkt Wasserstoff ist
20 als Wertgas anzusehen, welches in der chemischen Industrie für zahlreiche Synthesen benutzt wird. Zudem bietet sich die Möglichkeit, Wasserstoff in nachgeschalteten Brennstoffzellenanlagen direkt zur weiteren
25 Stromproduktion zu nutzen. Ein Verbundkraftwerk aus verschiedenen Brennstoffzellentypen ist sinnvoll. Ein solches Verbundkraftwerk weist vorteilhaft wenigstens einen Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel, einen Shift-Reaktor (verfahrenstechnischer Apparat, in dem
30 das im Abgas enthaltene Kohlenmonoxid entsprechend der Wassergasreaktion in Wasserstoff umgewandelt wird, Def. s. auch vorliegende Literaturangabe: Ullmann's Encyclopedia), eine Gasreinigungseinheit für das Abgas des

Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels, einen PAFC- oder PEM-Brennstoffzellenstapel sowie einen Generator auf.

Aus dem Rohstoff Erdgas werden die Wertprodukte Strom und Wasserstoff bzw. wasserstoffreiche Gase produziert.

5 Im erfindungsgemäßen Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel erfolgt die Wärmeabfuhr praktisch vollständig durch die interne Reformierung des anodenseitig geführten Brenngases.

10 Gegenüber den Verfahren zur bisherigen Wasserstofferzeugung werden deren Reformer durch den Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel ersetzt. Somit entfällt die komplette Wärmebereitstellung für die bisherigen externen Reformer, da die Wärme durch die elektrochemischen Reaktionen im Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel aufgebracht wird. Durch den Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel wird ein Reformer bereitgestellt, der Strom erzeugt, welcher zur Deckung des Strombedarfes in einer Chemieranlage (wenn das Verfahren in einer bestehenden Chemieranlage durchgeführt werden soll - z. B. Ersetzen
15 eines Reformers durch eine SOFC zur Wasserstofferzeugung, wobei als „Nebenprodukt“ Strom anfällt) herangezogen wird oder ferner Strom ins Netz einspeist. Die PEM- und/oder PAFC-Brennstoffzelleneinheiten zur Stromerzeugung werden rentabler, da Wasserstoff als
20 „Abfallprodukt des Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels“ nach einer Gasaufbereitung genutzt wird.
25

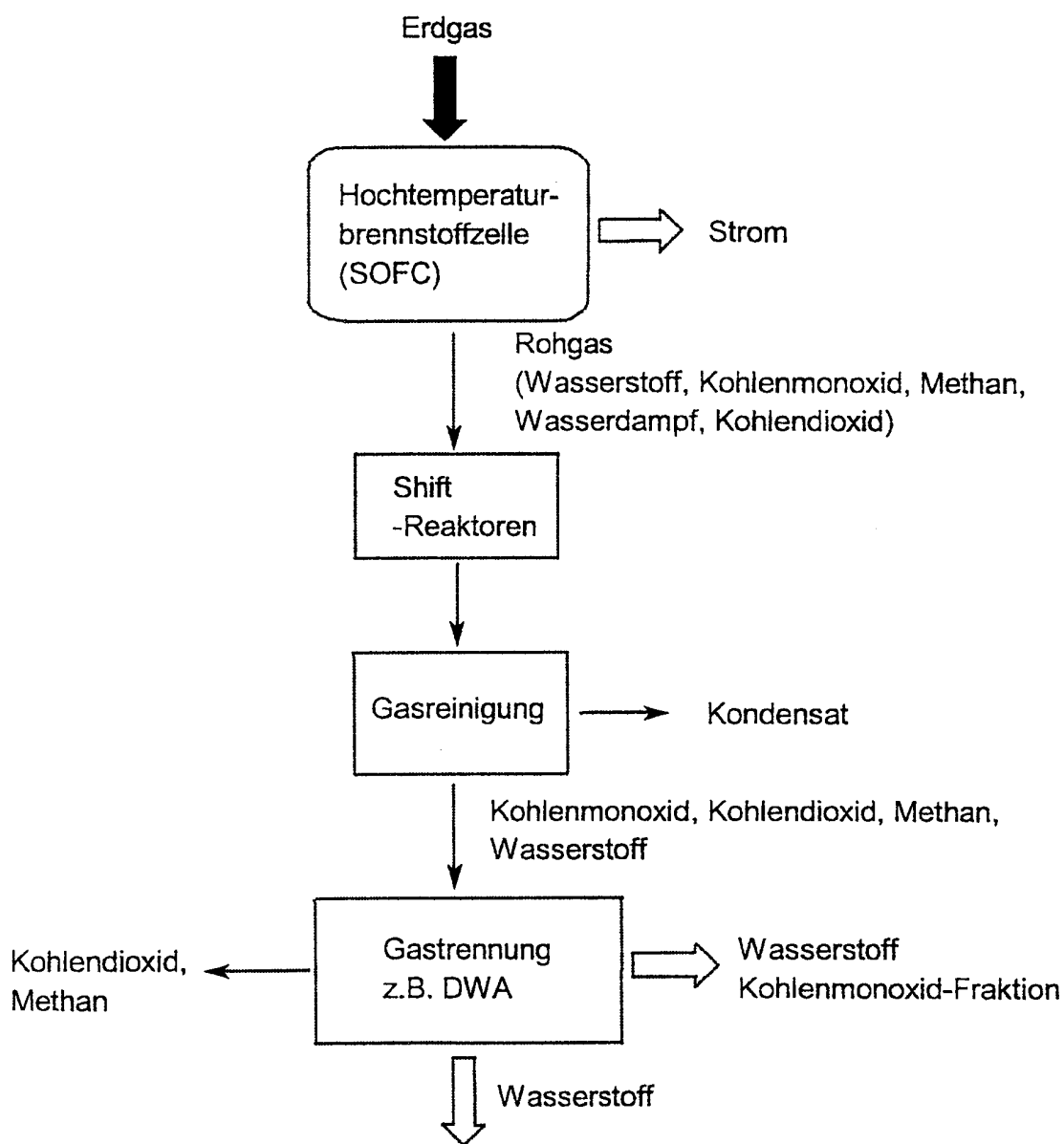
In der folgenden Tabelle finden sich typische Betriebsdaten einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, die erfindungsgemäß durch interne Reformierung gekühlt wird.

	Kühlung durch Zugabe von Überschuß-Brennstoff, welcher intern direkt an der Anode reformiert wird
Mittlere Stromdichte [mA/cm ²]	300
Zellspannung [V]	0,72
Brenngasnutzungsgrad [%]:	25,9
Aktive Elektrodenfläche [cm ²]	78,2
Gaseintrittstemperaturen [°C]	750
Gesamtdruck [bar]:	1,5
Luft-Austrittstemperatur [°C]	754
Wasserdampf/Methan-Verhältnis	3
Vorreformierungsgrad [%]	30
Luftverhältnis [-]	1,42
Brenngasstrom [mol/h] (Eintritt)	2,091
Molanteil (Eintritt)	
CH ₄	0,131
H ₂ O	0,494
H ₂	0,265
CO	0,024
CO ₂	0,053
N ₂	0,033
Brenngasstrom [mol/h] (Austritt)	2,637
Molanteil (Austritt)	
CH ₄	-
H ₂ O	0,405
H ₂	0,404
CO	0,074
CO ₂	0,091
N ₂	0,026

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Betreiben einer SOFC Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Schritten:
 - a) ein kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff wird
in der Brennstoffzelle durch eine endotherme
5 Reaktion intern und direkt an bzw. in der Anode
in ein Synthesegas umgesetzt,
 - b) das Synthesegas wird teilweise in der Brennstoffzelle durch eine exotherme elektrochemische Reaktion in Strom umgewandelt,
 - 10 c) der Brennstoff wird in einem derartigen Überschuß der Brennstoffzelle zugeführt, daß
 - bei einer vorgegebenen mittleren Stromdichte der Brennstoffnutzungsgrad unterhalb von 40 %, vorteilhaft bei unter 30 % liegt,
 - 15 - die Temperaturdifferenz der Betriebsmittel zwischen Eintritt und Austritt in bzw. aus dem Anodenraum sowie in bzw. aus dem Kathodenraum nicht mehr als 20 °C, vorteilhaft nicht mehr als 10 °C beträgt und/oder
 - 20 - der Sauerstoff nahezu stöchiometrisch entsprechend dem Bedarf zur Stromerzeugung der Brennstoffzelle zugeführt wird.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem die
25 Brennstoffzelle bei Temperaturen unterhalb von 700 °C, vorteilhaft bei Temperaturen unterhalb von 650 °C betrieben wird.

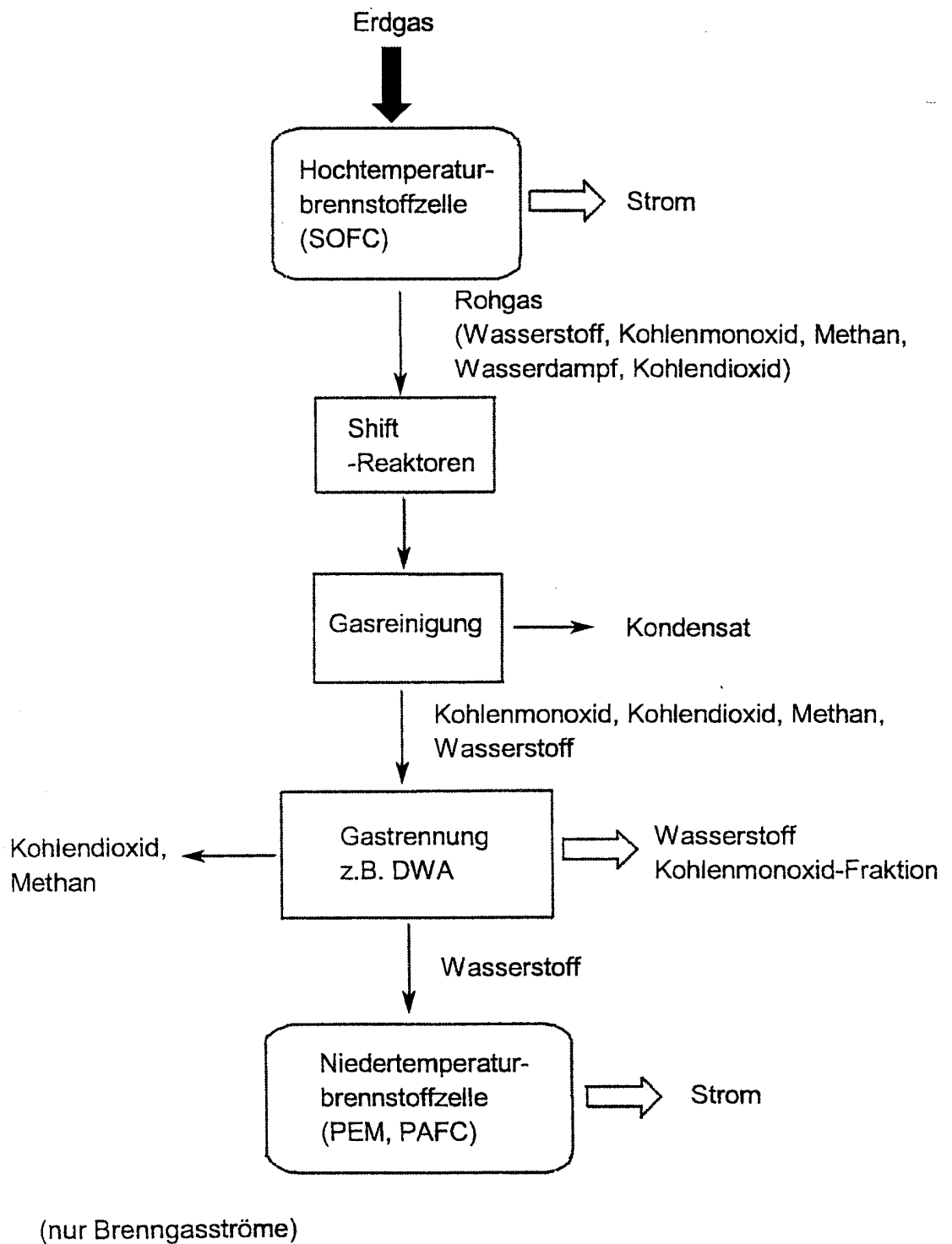
1/2



(nur Brenngasströme)

Figur 1

2/2



Figur 2