

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP2010/060214

International filing date: 15 July 2010 (15.07.2010)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: AT
Number: A 1115/2009
Filing date: 16 July 2009 (16.07.2009)

Date of receipt at the International Bureau: 09 August 2010 (09.08.2010)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)



Recht und Support
Verwaltungsstellendirektion



österreichisches
patentamt

Dresdner Straße 87
1200 Wien
Austria

www.patentamt.at

Kanzleigebür € 25,00
Schriftengebühr € 75,00

Aktenzeichen A 1115/2009

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

die Firma AVL LIST GMBH
in A-8020 GRAZ, Hans-List-Platz 1
(Steiermark),

am 16. Juli 2009 eine Patentanmeldung betreffend

"Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung
samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 15. Juli 2010

Der Präsident:

i. A.



HRNCIR
Fachoberinspektor



AT PATENTSCHRIFT

(11) **Nr.**

*(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte **fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!**)*

(73)	Patentanmelder (bzw. -inhaber): AVL LIST GMBH in Graz (AT)
(54)	Titel der Anmeldung: Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von
(62)	Gesonderte Anmeldung aus (Teilung):
(30)	Priorität(en): ---
(72)	Erfinder:

(22)(21) Anmeldetag, Aktenzeichen: **16. Juli 2009**

(42)(45) Ausgabetag / Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

AT 502 130 B1

2
1



2
1

1

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, welche im Normalbetrieb zur Stromerzeugung mit flüssigem Brennstoff, vorzugsweise Diesel, versorgt wird und anodenseitig einen Reformier für den flüssigen Brennstoff vorgeschaltet hat, wobei zumindest ein Teil des heißen Anodenabgases über eine Rückführleitung in den Anodenkreislauf rückgeführt wird, wobei der flüssige Brennstoff stromaufwärts eines dem Reformier vorgeschalteten Verdichters in das heiße Anodenabgas eingesprüht oder eingespritzt wird und wobei die für die Reformierung des flüssigen Brennstoffes benötigte Luftmenge dem Gemisch aus Anodenabgas und Brennstoff zugesetzt wird.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, beispielsweise eine Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) mit einem Anodenkreislauf zur Rückführung von Wasser für den Reformierungsprozess, bzw. ein Verfahren zum Betrieb einer derartigen Brennstoffzelle ist beispielsweise aus der AT 502 130 B1 bekannt. Mit diesem Verfahren können Brennstoffzellensystem ohne zusätzliche externe Wasserzufuhr betrieben werden. Das Wasser wird für endotherme Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen benötigt. Werden flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzin oder Diesel verwendet, kann mithilfe des rückgeführten Wassers der Reformierungsprozess wesentlich verbessert und die Betriebstemperatur abgesenkt werden.

Je nach Anwendung unterscheiden sich die Betriebsprofile von SOFC Systemen erheblich. In stationären Bereich sind die Systeme meist ständig in Betrieb. Bei mobilen Anwendungen, beispielsweise in elektrischen Versorgungseinheiten von Nutzfahrzeugen (NFZ APU), sind die System nur teilweise in Betrieb und müssen den Rest der Zeit auf einer gewissen Temperatur gehalten werden. Diese Phase, während der kein Strom produziert wird, ist äußerst kritisch, da die Anode der SOFC unter einer reduzierenden Umgebung (mit Kraftstoff) gehalten werden muss, aber kein Wasser für die Reformierung zur Verfügung steht. Dieselbe Problemstellung ergibt sich nicht nur bei diesem Standby-Betrieb sondern auch während des Hochfahrens und des Abkühlens der Brennstoffzelle.

Ein weiteres Problem stellen die Ablagerungen und Verunreinigungen im Reformier und der Brennstoffzelle dar, die im normalen Betrieb anfallen.

Wird ein SOFC System mit Kohlenwasserstoffen betrieben, entstehen bei der Reformierung aber auch in der Anode der SOFC unweigerlich Ablagerungen und Verunreinigungen, die zu einer Leistungsdegradation der SOFC und des Reformiers führen. Die wichtigsten Ablagerungen und Verunreinigungen sind Ruß, der thermodynamisch aufgrund des chemischen Gleichgewichtes abhängig von der

Temperatur entsteht, Schwefel, der mit dem Kraftstoff zugeführt wird und höhere Kohlenwasserstoffe, die im Reformier nicht vollständig aufgebrochen werden konnten. Alle diese Substanzen lagern sich an katalytischen Funktionsschichten im Reformier oder der SOFC Anode an und bedecken somit aktive Oberfläche, was zu einer Leistungsabnahme führt. Zusätzlich können sich diese Ablagerungen auch in keramische Schichten einlagern und die Materialstruktur und Zusammensetzung verändern. Das Problem besteht nun primär darin diese Substanzen wieder aus dem System zu entfernen, da das Entstehen nicht vollständig verhindert werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle derart zu verbessern, dass auch die eingangs beschriebenen Mängel während des Standby-Betriebs überwunden werden, wobei in weitere Folge auch das Problem der Beseitigung von nicht vermeidbaren Ablagerungen und Verunreinigungen der Brennstoffzelle und des Reformiers gelöst werden soll

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass bei einem Wechsel vom Normalbetrieb in einen Standby-Betrieb ohne Stromerzeugung die Zufuhr von flüssigem Brennstoff und Luft gestoppt wird und das sich im Anodenkreislauf befindliche Gasgemisch permanent im Kreis geführt wird.

Ist die Hochtemperatur-Brennstoffzelle in Normalbetrieb und produziert elektrische Energie, wird permanent ein Teil des anfallenden Wassers im Anodenkreislauf im Kreis geführt. Typischerweise werden dabei ungefähr 5-50% des Anodenabgases rückgeführt. Damit stellt sich in diesem Kreislauf, ein Wasserpartialanteil von 5-20% ein. Wechselt das System nun in den Standby-Betrieb, wird die Stromproduktion abgestellt und über die im Kreislauf befindliche Pumpe bis zu 100% des Anodenabgases rückgeführt.

In einer besonderen Ausführungsvariante der Erfindung kann der Anodenkreislauf während des Standby-Betriebs ausgangsseitig verschlossen werden, um das Ansaugen von Medien, wie beispielsweise Umgebungsluft, zu verhindern.

Die sich im System befindlichen Ablagerungen wie Ruß, Schwefel und höhere Kohlenwasserstoffe können zwar sehr effektiv mit Sauerstoff oxidiert und so aus dem System entfernt werden, allerdings muss bei diesem Reinigungsverfahren darauf geachtet werden, dass die Anode der SOFC nicht irreversibel zerstört wird. Dies kann durch ein entsprechendes Bauprinzip bzw. Stackkonzept erreicht werden.

Zur Beseitigung von Ablagerungen und Verunreinigungen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und/oder im Reformier kann erfindungsgemäß dem Anodenkreislauf - ausgehend vom Standby-Betrieb - eine definierte Luftmenge zugeführt

werden. Die zugeführte Luftmenge wird beispielsweise derart bemessen, dass sich im Anodenkreislauf nach der Oxidation der sich im Kreislauf befindlichen Kraftstoffbestandteile ein Sauerstoffgehalt von 0.5-10 Vol% einstellt.

Dieses Reinigungsverfahren eignet sich z.B. für sogenannte ESC Systeme (Electrolyt Supported Cells), bei welchen die tragende Struktur der Brennstoffzelle die Elektrolytschicht ist. Die Zellen sind bis zu einem gewissen Grad Sauerstoff-stabil, da sie nur eine sehr dünne Anodenschicht haben, die durch den Sauerstoff oxidiert wird.

Noch besser geeignet sind sogenannte MSC Systeme (Metal Supported Cells), bei welchen die tragende Struktur eine poröse Metallplatte ist, auf die extrem dünne Keramiksichten aufgebracht werden (Anode, Elektrolyt, Kathode). Von dieser Zelle erwartet man eine weitgehende Sauerstoffstabilität. Die Anode wird zwar vollständig oxidiert, kann aber ohne Zerstörung wieder reduziert werden.

Erfindungsgemäß kann zur Beseitigung von Ablagerungen und Verunreinigungen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, beispielsweise einer MSC-Brennstoffzelle, die Rückführleitung für das Anodenabgas geschlossen werden und die Anode der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sowie der vorgeschaltete Reformier direkt mit Luft gespült werden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von schematischen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Vorrichtung zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle gemäß Stand der Technik im Normalbetrieb sowie die Fig. 2 bis 6 unterschiedliche Betriebszustände eines erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, dargestellt anhand einer Vorrichtung gemäß Fig. 1.

Die in Fig. 1 schematisch dargestellte Vorrichtung zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist aus der eingangs erwähnten AT 502.130 B1 bekannt. Die Vorrichtung weist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1, bzw. einen Brennstoffzellenstapel auf, von welchem wegen der vereinfachten Darstellung nur die Anode A dargestellt ist. Die Brennstoffzelle wird mit flüssigem Brennstoff B (flüssiger Kohlenwasserstoff, z.B. Diesel) betrieben, welcher der Anode A über einen vorgeschalteten Reformier 2 zugeführt wird. Weiters ist eine Rezirkulationsleitung 3 für das heiße Anodenabgas vorgesehen, die ausgehend von der Auslassseite der Anode A der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 zur Einlassseite des Reformiers 2 führt. Stromaufwärts eines dem Reformier 2 vorgeschalteten Verdichters 4 (beispielsweise eine Pumpe) ist ein Injektor 5 zum Einsprühen oder Einspritzen des flüssigen Brennstoffes B in das heiße Anodenabgas vorgesehen. Die für die Reformierung des flüssigen Brennstoffes B benötigte Luftmenge L wird dem Ge-

misch aus Anodenabgas und Brennstoff stromaufwärts des Verdichters 2 zuge-
setzt.

In den Fig. 2 bis 4 ist jeweils der Standby-Betrieb des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens dargestellt, bei welchem die Stromerzeugung beendet, sowie die Zufuhr
von flüssigem Brennstoff B und Luft L gestoppt wird (strichliert angedeutet) und
das sich im Anodenkreislauf 3 befindliche Gasgemisch permanent im Kreis ge-
führt wird (fett dargestellt). Demzufolge werden dem Kreislauf keine Medien
(Diesel, Luft) zugeführt und auch kein Anodenabgas abgeführt. Damit wird der
bestehend Wasserpanteil aufrecht erhalten und die Anode A mit dem noch
im Kreislauf befindlichen Kraftstoff bzw. Brenngas (unter reduzierender Umge-
bung) versorgt. Die Rußbildung kann durch den im Gasgemisch enthaltenen
Wasseranteil wirksam unterdrückt werden.

Bei den Ausführungsvarianten gemäß Fig. 3 und 4 ist der Ausgang des Anoden-
kreislaufes mit einem Ventil 6 oder einem Rückschlagventil 7 versehen worden,
um zu verhindern dass beispielsweise Umgebungsluft unkontrolliert über den
Ausgang der Anode A angesaugt werden kann.

Ausgehend vom Standby-Betrieb wo der Anodenkreislauf geschlossen betrieben
wird (wie in den Fig. 2 bis 4 beschrieben), können nun Ablagerungen und Ver-
unreinigungen entfernt werden, indem eine definierte Luftmenge L in den Kreis-
lauf zugeführt wird, wobei eine entsprechende Abgasteilmenge am Anodenaus-
gang abgeführt wird (siehe Fig. 5). Solange sich noch Kraftstoffbestandteile (H_2 ,
CO) im Kreislauf befinden, werden diese im Reformier durch den mit der Luft zu-
geführten Sauerstoff oxidiert. Erst wenn sich keine Kraftstoffanteile mehr im
Kreislauf befinden, stellt sich ein Sauerstoffanteil im Kreislauf ein. Dieser kann
nun beliebig auf Werte zwischen 0.5-10 Vol% eingestellt werden. Der Sauerstoff
reagiert nun mit den Ablagerungen und oxidiert diese. Die oxidierten Ablagerun-
gen können sich von der Oberfläche lösen und als CO_2 , SO_2 und H_2O u.a. in den
Anodenkreislauf übergehen. Somit kann die katalytische Oberfläche sehr wirk-
sam von Ablagerungen befreit und die ursprüngliche Leistung der Brennstoffzelle
1 wieder hergestellt werden.

Eine spezielle Ausführungsvariante dieser Reinigungsprozedur ist in Fig. 6 darge-
stellt. Hat man eine sehr robuste SOFC Stacktechnologie zur Verfügung, bei-
spielsweise MSC Systeme (Metal Supported Cells), kann auch eine direkte Luft-
versorgung L des über den Reformier 2 führenden Anodenpfades durchgeführt
werden. Dabei wird die Rückführleitung 3 stillgelegt (nicht zwingend erforderlich)
und der Reformier 2 sowie die Anode A der Brennstoffzelle 1 ausschließlich mit
Luft versorgt. Dadurch werden wieder - wie oben beschrieben - alle Ablagerun-
gen und Verunreinigungen oxidiert und aus dem System entfernt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, welche im Normalbetrieb zur Stromerzeugung mit flüssigem Brennstoff, vorzugsweise Diesel, versorgt wird und anodenseitig einen Reformier für den flüssigen Brennstoff vorgeschaltet hat, wobei zumindest ein Teil des heißen Anodenabgases über eine Rückföhrleitung in den Anodenkreislauf rückgeföhrt wird, wobei der flüssige Brennstoff stromaufwärts eines dem Reformier vorgeschalteten Verdichters in das heiße Anodenabgas eingesprüht oder eingespritzt wird und wobei die für die Reformierung des flüssigen Brennstoffes benötigte Luftmenge dem Gemisch aus Anodenabgas und Brennstoff zugesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei einem Wechsel vom Normalbetrieb in einen Standby-Betrieb ohne Stromerzeugung die Zufuhr von flüssigem Brennstoff und Luft gestoppt wird und das sich im Anodenkreislauf befindliche Gasgemisch permanent im Kreis geföhrt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Standby-Betrieb eine Abgas-Rückföhrrate von bis zu 100% eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anodenkreislauf während des Standby-Betriebs ausgangsseitig verschlossen wird, um das Ansaugen von Medien, wie beispielsweise Umgebungsluft, zu verhindern.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Beseitigung von Ablagerungen und Verunreinigungen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und/oder im Reformier - ausgehend vom Standby-Betrieb - dem Anodenkreislauf eine definierte Luftmenge zugeföhrt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zugeföhrt Luftmenge derart bemessen wird, dass sich im Anodenkreislauf nach der Oxidation der sich im Kreislauf befindlichen Kraftstoffbestandteile ein Sauerstoffgehalt von 0.5-10 Vol% einstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Beseitigung von Ablagerungen und Verunreinigungen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und/oder im Reformier - ausgehend vom Standby-Betrieb - die Rückföhrlleitung für das Anodenabgas geschlossen wird und die Anode der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sowie der vorgeschaltete Reformier direkt mit Luft gespült werden.



ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle, welche im Normalbetrieb zur Stromerzeugung mit flüssigem Brennstoff, vorzugsweise Diesel, versorgt wird und anodenseitig einen Reformier für den flüssigen Brennstoff vorgeschaltet hat, wobei zumindest ein Teil des heißen Anodenabgases über eine Rückführleitung in den Anodenkreislauf rückgeführt wird, wobei der flüssige Brennstoff stromaufwärts eines dem Reformier vorgeschalteten Verdichters in das heiße Anodenabgas eingesprüht oder eingespritzt wird und wobei die für die Reformierung des flüssigen Brennstoffes benötigte Luftmenge dem Gemisch aus Anodenabgas und Brennstoff zugesetzt wird. Erfindungsgemäß wird bei einem Wechsel vom Normalbetrieb in einen Standby-Betrieb ohne Stromerzeugung die Zufuhr von flüssigem Brennstoff und Luft gestoppt, wobei das sich im Anodenkreislauf befindliche Gasgemisch permanent im Kreis geführt wird .

Fig. 2

4
4



4
4

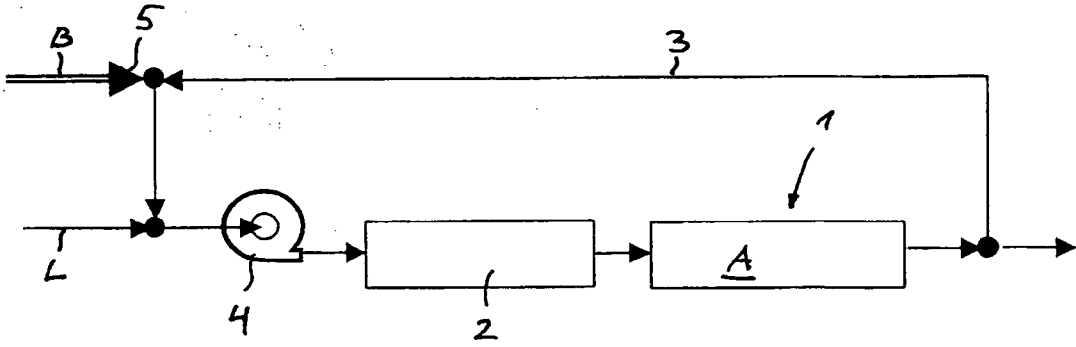


Fig. 1

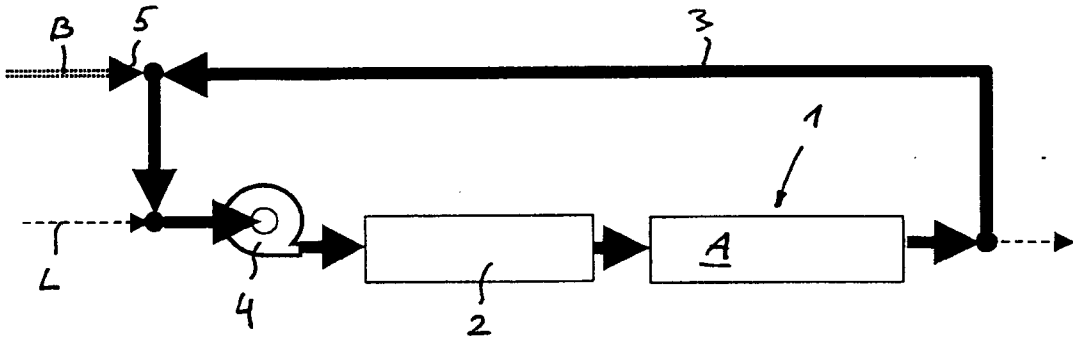


Fig. 2

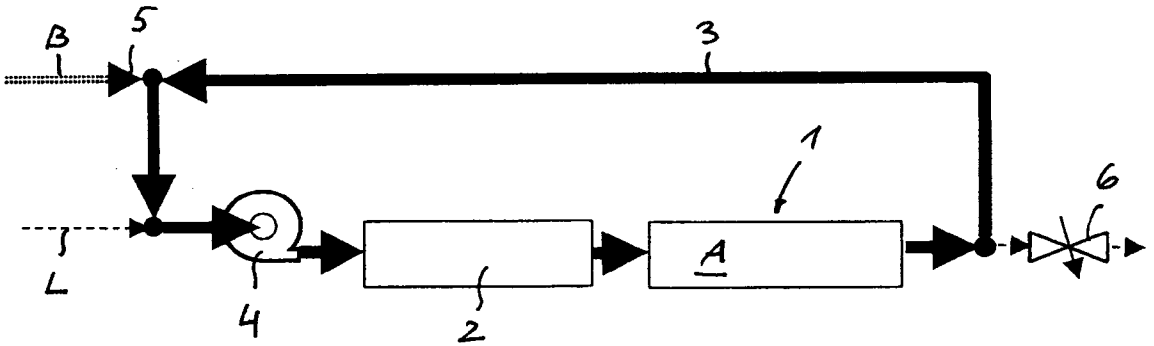


Fig. 3

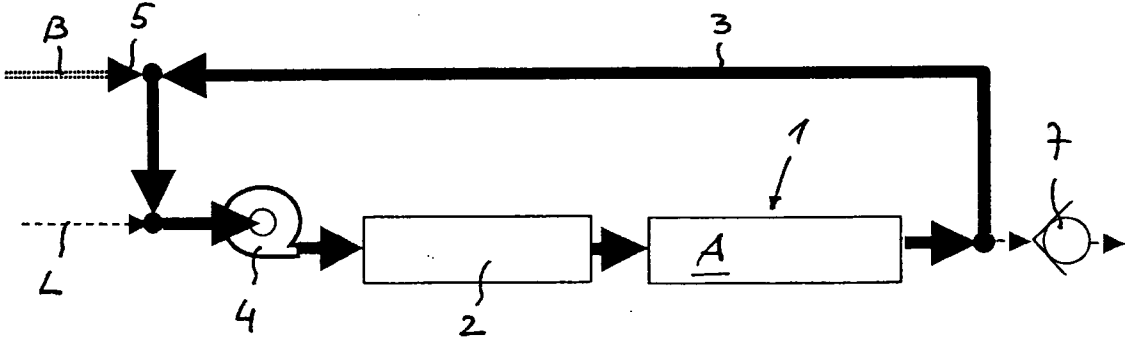


Fig. 4

007139

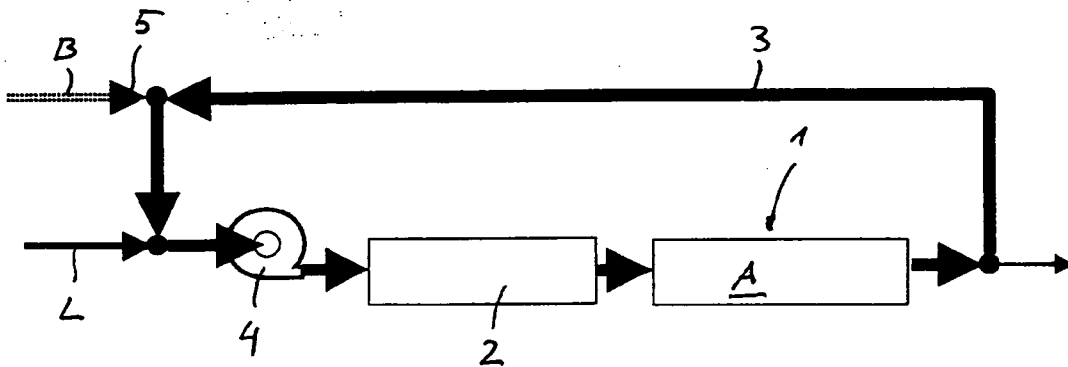


Fig. 5

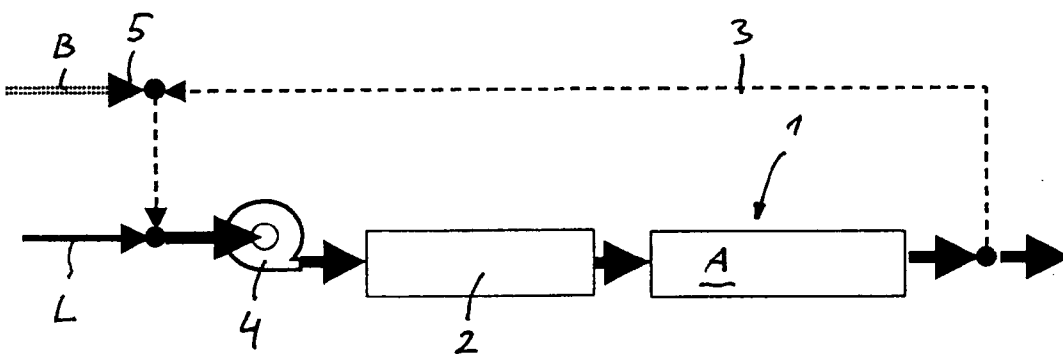


Fig. 6