

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490235 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.03.20

(22) Дата подачи заявки
2022.07.18

(51) Int. Cl. *H01M 8/04007* (2016.01)
H01M 8/04082 (2016.01)
H01M 8/0606 (2016.01)
H01M 8/1253 (2016.01)
H01M 8/126 (2016.01)
H01M 8/1246 (2016.01)
H01M 8/12 (2016.01)
H01M 8/04089 (2016.01)

(54) УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ, СОДЕРЖАЩАЯ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР, ВЫПОЛНЕННЫЙ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВА ДЛЯ УПОМЯНУТОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ЗА СЧЕТ ТЕПЛА, ВЫДЕЛЯЕМОГО ЭТИМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ, И СООТВЕТСТВУЮЩИЙ СПОСОБ

(31) FR2107884

(32) 2021.07.21

(33) FR

(86) PCT/EP2022/070100

(87) WO 2023/001779 2023.01.26

(71) Заявитель:

МАРБЁФ КОНСИЛ ЭТ РЕКЕРШ
(FR)

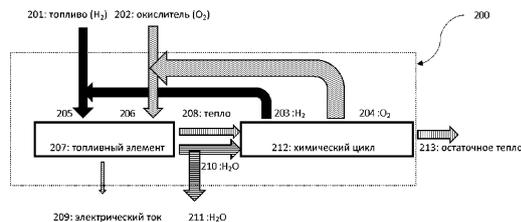
(72) Изобретатель:

Сангле-Феррьер Бруно (FR)

(74) Представитель:

Кузнецова С.А. (RU)

(57) Настоящее изобретение представляет собой способ производства электроэнергии, использующий топливный элемент, выполненный с возможностью обеспечения валоризации тепла, выделяемого топливным элементом, для генерирования топлива для упомянутого топливного элемента посредством процесса термической диссоциации, применяемого к продукту с таким же химическим составом, что и продукт, производимый топливным элементом, при этом по меньшей мере часть тепла, выделяемого топливным элементом, подают по меньшей мере на одну из эндотермических реакций упомянутого процесса диссоциации.



A1

202490235

202490235

A1

**УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ,
СОДЕРЖАЩАЯ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР,
ВЫПОЛНЕННЫЙ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВА
ДЛЯ УПОМЯНУТОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ЗА СЧЕТ ТЕПЛА,
ВЫДЕЛЯЕМОГО ЭТИМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ, И
СООТВЕТСТВУЮЩИЙ СПОСОБ**

Область техники

Настоящее изобретение относится к установке по производству электроэнергии, содержащей негальванический топливный элемент.

Предшествующий уровень техники

Известно, что водородные топливные элементы работают при высоких температурах, в частности от 450 °С до 1000 °С. В этих топливных элементах водород окисляется либо на катоде, если водород пересекает электролит в ионной форме по направлению к нему, либо на аноде, если кислород пересекает электролит в направлении анода, как в случае с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ). Однако энергоэффективность всех этих топливных элементов редко превышает 60% энергии.

Известно применение тепла, выделяемого этими топливными элементами во время их работы, для приведения в действие турбин, которые также производят электроэнергию. В таком случае мы говорим о совместном производстве. Однако рекуперация тепла, выделяемого при производстве электроэнергии, является недостаточной.

В документе JP 2005 306624 A описано применение тепла, выделяемого при сжигании в горелке остаточных газов из топливного элемента, для обеспечения тепловой энергии для реакторов, в которых проходят стадии разделения и концентрации продуктов, предназначенных для производства водорода, но здесь рециркулируется не все тепло, выделяемое электролитом и электродами топливного элемента, где диводород вступает в реакцию с дикислородом, необязательно используя только часть упомянутого тепла, передаваемого дикислороду и диводороду, которые не вступили в реакцию, и дополнительно

требуется камера сжигания, в которой диоксиген сжигает диводород вне электрохимического топливного элемента; в то время как вместо этого диводород можно было бы отделить от воды, с которой он смешан, на выходе анода путем простого охлаждения под давлением ниже критического давления воды, чтобы повторно ввести его на вход упомянутого топливного элемента или же отделить с помощью мембраны.

В документе JP H09 320627 A описана установка, которая позволяет применять при запуске установки тепло, вырабатываемое топливным элементом с использованием фосфорной кислоты в качестве электролита. Топливный элемент полностью питается за счет химических реакций, происходящих в установке по производству водорода и кислорода, которая работает за счет тепла, создаваемого топливным элементом. Эта установка не позволяет рециркулировать продукты электрохимической реакции топливного элемента для производства диводорода и диоксигена. Кроме того, установка создает токсичные побочные продукты реакции фосфора с водородом.

В документах US 2020/306624 A и EP 1 851 816 A2 описаны процессы риформинга углеводородов, которые позволяют производить водород.

В энциклопедии Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (ISBN 978-3-52-730673-2), глава Hydrogen², Production, описаны различные химические способы производства водорода, включая процессы разложения воды на диводород и диоксиген.

Техническая задача

Однако ни один из этих способов не позволяет повысить эффективность производства электроэнергии из топливного элемента путем описания способа, в котором используется установка, ресурсы для которой являются такими же, как и в упомянутом топливном элементе, путем рекуперации тепла, производимого упомянутым топливным элементом. Однако помимо проблемы частичного сгорания топлива топливного элемента, в частности диводорода, рабочие характеристики водородного топливного элемента значительно зависят от его тепловыделения, которое происходит на его электродах, а также в его электролите, через который проходят ионы.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу производства электроэнергии, использующему негалванический топливный элемент, причем способ обеспечивает возможность валоризации тепла, выделяемого упомянутым топливным элементом, для генерирования топлива для упомянутого топливного элемента посредством процесса термической диссоциации, применяемого к продукту с таким же химическим составом, который производится упомянутым топливным элементом, при этом по меньшей мере часть тепла, выделяемого упомянутым топливным элементом, подают на по меньшей мере одну из эндотермических реакций упомянутого процесса диссоциации, а окислители и топливо топливного элемента не реагируют напрямую друг с другом за пределами упомянутого топливного элемента.

Топливо поступает в установку и смешивается с топливом, которое необязательно поступает из реакторов химического цикла для последующего введения в топливный элемент, при этом упомянутый топливный элемент производит электроэнергию, которая является одним из продуктов установки, а также продукт, который частично извлекают из установки и частично рециркулируют в реакторы химического цикла, причем тепло, выделяемое топливным элементом, передают в химический цикл, который производит топливо.

Топливный элемент представляет собой, например, твердооксидный водородный топливный элемент, продукт сгорания которого представляет собой воду, образующуюся на электроде в контакте с водородом. Концентратор (150) диводорода преимущественно выполнен с возможностью извлечения воды из смеси вода — диводород и, например, содержит металлическую мембрану из ванадия, покрытую оксидом кремния на каждой стороне, который в свою очередь покрыт тонким слоем платины 20 мкм, как описано в статье Hydrogen-permeable metal membranes for high-temperature gas separations, опубликованной под авторством David Edlund, Dwayne Friesen, Bruce Johnson и William Pledge в 1994 г. в журнале Gas Separation and Purification Volume 8.

Процессы разделения воды

Процесс термической диссоциации воды представляет собой, например, серно-йодный цикл или любой другой подобный цикл из галогеноводорода с использованием, например, брома или хлора вместо йода, в котором, соответственно, используют реакции: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2$ и: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$; $2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Каждый из продуктов термической диссоциации воды может быть частично использован водородным топливным элементом. В качестве варианта все продукты, диссоциированные в процессе термической диссоциации, получают из общей химической реакции, происходящей в топливном элементе, и все продукты, полученные в результате термической диссоциации, потребляются упомянутым топливным элементом.

Серно-йодный цикл обеспечивает первую реакцию, например, при 120 °C между диодом, диоксидом серы и водой для производства йодида водорода и серной кислоты ($\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$), причем йодид водорода рециркулируют в первой эндотермической реакции, например, при 650 °C в диод и диводород ($2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$), а серную кислоту в диоксид серы, воду и диоксиген ($2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) во второй эндотермической реакции, например, при 830 °C; тепло, необходимое для первой и/или второй эндотермических реакций, поступает от водородного топливного элемента, или посредством термического соединения между упомянутым топливным элементом и реактором (-ами) первой и/или второй эндотермических реакций, или/и транспортируется в упомянутые реакторы с помощью воды, извлекаемой из водородного топливного элемента во время его работы.

Альтернативно процесс термической диссоциации воды может предполагать применение гидроксида щелочного металла, где вода, смешанная с щелочным металлом, вступает в реакцию с образованием гидроксида щелочного металла и кислорода ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{Me} \rightarrow 2\text{MeOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2$), а гидроксид щелочного металла преобразуется в другом реакторе в металл и диводород ($2\text{MeOH} \rightarrow 2\text{Me} + \text{H}_2$). Альтернативно диссоциация воды может быть выполнена с использованием

хлорида железа (III) и хлорида железа (II) ($6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$; $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ и $6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$).

Альтернативно диссоциация воды может быть выполнена с использованием хлорида ванадия и тетрахлорида ванадия ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$; $2\text{HCl} + \text{VCl}_2 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2$; $2\text{VCl}_3 \rightarrow \text{VCl}_2 + \text{VCl}_4$ $2\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$).

В еще одном варианте процесс термической диссоциации воды может предполагать использование углеводородов, реакцию метана, например, в первом реакторе с водой с образованием диводорода и монооксида углерода ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), реакцию монооксида углерода и диводорода во втором реакторе с образованием метанола ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), реакцию метанола в третьем реакторе с арсенатом с образованием мышьяковистого ангидрида и дикислорода ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_4 \rightarrow \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$), образование арсената и дикислорода из мышьяковистого ангидрида в четвертом и пятом реакторах ($\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ и $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4$).

Настоящее изобретение также относится к установке для производства электроэнергии, которая выполнена с возможностью реализации описанного выше способа производства электроэнергии. Установка включает в себя, например:

- по меньшей мере один топливный элемент, генерирующий электроэнергию, использующий топливо, такое как диводород, в качестве восстанавливающего топлива и работающий при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент соединен с основным источником диводорода;

- химический реактор / химическую промышленную установку, термически соединенную с упомянутым топливным элементом и выполненную с возможностью химического производства топлива из продукта реакции, происходящей в топливном элементе, или из химического соединения такого же состава посредством по меньшей мере эндотермической химической реакции, которая происходит при температуре меньше или равной упомянутой рабочей температуре упомянутого топливного элемента, и

- средства для введения в упомянутый топливный элемент диводорода, производимого в упомянутом химическом реакторе.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения упомянутый химический реактор / упомянутая химическая промышленная установка содержит по меньшей мере один основной отсек / основной реактор, выполненный с возможностью химического производства диводорода и дийода из йодида водорода (HI), первый вторичный отсек / первый вторичный реактор, выполненный с возможностью химического производства диоксида серы из серной кислоты (H_2SO_4), и/или по меньшей мере второй вторичный отсек, выполненный с возможностью проведения реакции между дийодом, диоксидом серы и водой, в результате которой образуется йодид водорода и серная кислота. Таким образом, этот второй вторичный отсек содержит двухатомный йод, воду и диоксид серы и необязательно продукты этой реакции, т. е. йодид водорода и серную кислоту. Упомянутый первый отсек / вторичный реактор и/или упомянутый реактор / основной отсек термически соединены с упомянутым топливным элементом. Промышленная установка дополнительно содержит средства для введения дийода, полученного в упомянутом основном отсеке/реакторе, во второй отсек / вторичный реактор, средства для введения серной кислоты, полученной в упомянутом втором отсеке / вторичном реакторе, в упомянутый первый отсек / вторичный реактор и средства для введения диоксида серы, полученного в упомянутом первом отсеке / вторичном реакторе, в упомянутый топливный элемент, так что последний служит в качестве окислителя.

Циклы реакций получения водорода/диоксида серы не ограничиваются согласно настоящему изобретению. Это может быть, например, один из процессов разделения воды, описанных выше.

Топливный элемент установки по настоящему изобретению соединен с основным источником топлива и основным источником окислителя. Питание топливом и окислителем, обеспечиваемое работой химической промышленной установки или химического реактора, обеспечивает дополнительное количество топлива и/или окислителя.

Преимущественно химический реактор / упомянутая химическая промышленная установка содержит по меньшей мере один основной отсек / основной реактор, выполненный с возможностью получения диводорода из йодида водорода, первый вторичный отсек / первый вторичный реактор, выполненный с возможностью проведения реакции между двумя молекулами серной кислоты для получения, в частности, дикислорода, и по меньшей мере один второй вторичный отсек / второй вторичный реактор, выполненный с возможностью проведения реакции между дийодом, оксидом серы и водой для получения серной кислоты и йодида диводорода. Используемый цикл описан на Фиг. 1.

Таким образом, установка в соответствии с настоящим изобретением позволяет производить одновременно электроэнергию, диводород и дикислород, которые используют в качестве топлива в топливном элементе в упомянутой установке. Тепло, непрерывно генерируемое водородным топливным элементом во время его работы, используют для производства диводорода и/или дикислорода в ходе эндотермических реакций, а оставшееся тепло (при наличии) можно использовать, например, для производства электроэнергии с помощью турбины или для нагревания.

В соответствии с вариантом, который можно объединить с каждым из вышеупомянутых вариантов осуществления, топливный элемент термически соединен только с упомянутым первым реактором / вторичным отсеком, причем основной реактор термически соединен с первым вторичным реактором, а второй вторичный реактор соединен с основным реактором.

В соответствии с другим вариантом топливный элемент термически соединен с тремя реакторами.

Химическая промышленная установка включает в себя реакторы, термически соединенные друг с другом либо посредством прямого контакта, либо с помощью контура теплопередающей текучей среды. Применение теплообменника, работающего с теплопередающей текучей средой, позволяет регулировать передаваемый поток тепла путем регулирования потока теплопередающей текучей среды. Теплопередающая текучая среда может циркулировать в стенках основного реактора для снижения температуры и переноса калорий, которые

прошли через упомянутые стенки, предпочтительно обернутые для теплоизоляции, во второй вторичный реактор.

Химический реактор или химическая промышленная установка могут быть выполнены с возможностью приема тепла, выделяемого топливным элементом напрямую с помощью конвекции или проводимости. Установка также может содержать средства термического соединения между упомянутым топливным элементом и упомянутым основным реактором/отсеком и/или между упомянутым топливным элементом и упомянутым первым реактором / вторичным отсеком, что позволяет, в частности, непрерывно подавать тепло, выделяемое упомянутым топливным элементом, и регулировать количество подаваемого тепла. Эти средства термического соединения могут представлять собой или включать в себя, например, контур теплопередающей текучей среды, циркулирующий между топливным элементом рядом с анодом и катодом и реактором.

Эндотермическая химическая реакция $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ может происходить в газовой фазе при $830\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, основной отсек содержит йодид водорода и необязательно продукты реакции (т. е. диводород и диод).

Первый вторичный отсек / реактор выполнен с возможностью проведения реакции между двумя молекулами серной кислоты для получения дикислорода (этот отсек/реактор, таким образом, содержит по меньшей мере серную кислоту и необязательно продукты реакции, т. е. диоксид серы, воду и дикислород). Второй отсек / вторичный реактор выполнен с возможностью проведения реакции между диодом, оксидом серы и водой, в результате которой образуется йодид водорода, и этот второй отсек / вторичный реактор, следовательно, содержит двухатомный йод, воду и диоксид серы, а также необязательно продукты этой реакции, т. е. йодид водорода и серную кислоту, при этом упомянутые вторичные отсеки/реакторы могут быть термически соединены с упомянутым основным отсеком и/или упомянутым топливным элементом.

Действительно, в публикации, озаглавленной Sulfer-Iodine Thermochemical Cycle, P. Pickard и опубликованной 17 мая 2006 г. в журнале Sandia National Labs, описана серия реакций, позволяющих получить диводород с соблюдением требований к окружающей среде. Вышеупомянутый серно-йодный цикл

позволяет получить водород, используя большое количество тепла. Реакция $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ проходит при 120 °С. Две эндотермические реакции $2H_2SO_4 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O + O_2$ и $2HI \rightarrow I_2 + H_2$ предпочтительно проходят соответственно при 830 °С и 650 °С, причем ТОТЭ предпочтительно работает при 860 °С или более.

В настоящей заявке выражение «реактор, выполненный с возможностью проведения реакции между А и В» охватывает реактор, содержащий реагенты А и В и необязательно продукты и побочные продукты этой реакции.

Упомянутая рабочая температура упомянутого топливного элемента преимущественно больше или равна 850 °С или 860 °С. Преимущественно она меньше или равна 1000 °С или 1100 °С.

Топливный элемент не имеет ограничений согласно настоящему изобретению. Он может представлять собой водородный топливный элемент с протонообменной мембраной или твердооксидный водородный топливный элемент (ТОТЭ). Он также может представлять собой, например, прямой метанольный топливный элемент, например с твердооксидным электролитом, топливом которого является метанол; реакции в таком случае проходят на аноде ($CH_3OH + 3O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 6e^-$) и на катоде ($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$); затем диоксид углерода отделяют от воды, например, путем охлаждения и повышения давления, например при 30 °С и 1 атмосфере, так что вода становится жидкой, а диоксид углерода остается газообразным; воду регенерируют в диводород с помощью одного из описанных выше процессов для диссоциации воды, затем диводород реагирует в отдельном реакторе с диоксидом углерода с образованием метанола в соответствии с реакцией: $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$.

Топливный элемент преимущественно выбирают из твердоокисных топливных элементов, которые имеют высокую рабочую температуру, в частности более 850 °С.

Твердый электролит ТОТЭ (твердоокисные топливные элементы) не имеет ограничений согласно настоящему изобретению. Если это твердый электролит типа оксида (-ов) металла, он может, например, быть выбран из оксидов иттрия,

стабилизированных цирконием (YSZ), оксидов скандия, стабилизированных цирконием (ScSZ), гадолиния, легированного с оксидами церия (GDC), висмута, стабилизированного оксидом (-ами) эрбия (ERB), оксидов церия, легированных одним или более оксидами самария, и смесей по меньшей мере двух из этих оксидов.

Если это твердый электролит, содержащий или состоящий из керамических материалов, он может, например, быть выбран из керамических материалов, и в частности композитных керамических материалов, содержащих соли оксида (-ов) церия (CSC).

Средства введения в химические реакторы могут представлять собой простые трубы, необязательно оснащенные соплами, перед которыми расположены компрессоры. Фаза дийода и серной кислоты во время их повторного введения не имеет ограничений согласно настоящему изобретению. Они могут быть жидкими или газообразными независимо друг от друга согласно условиям температуры и давления в сепараторах, которыми оборудованы выходы отсеков реакторов.

Таким образом, установка по настоящему изобретению позволяет производить как диводород, так и диоксигород, которые используют в электрохимической реакции топливного элемента. Таким образом, установка по настоящему изобретению может работать с пониженной подачей диводорода и/или внешнего кислорода. Таким образом, она является особенно экологичной и оказывается экономически выгодной.

Установку по настоящему изобретению можно использовать для производства электрического тока, например для промышленного или бытового применения, который подают на один или более электродвигателей для перемещения машин.

Настоящее изобретение также относится к способу производства электроэнергии с помощью топливного элемента с использованием диводорода в качестве восстанавливающего топлива, в соответствии с которым тепло, получаемое во время работы упомянутого топливного элемента, непрерывно используют для химической генерации диводорода посредством эндотермической химической реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$, причем упомянутый водород затем необязательно вводят в упомянутый топливный элемент для использования в качестве топлива.

Определения

Термин «термически соединенный» указывает на то, что два или более элементов находятся в тепловом взаимодействии либо напрямую посредством контакта, обеспечивающего возможность проводимости, либо с помощью приемлемой жидкой или газообразной теплопередающей текучей среды.

Термин «твердый оксид» обозначает в контексте настоящего изобретения оксид металла, обеспечивающий возможность транспортировки ионов O^{2-} .

Термин «твердоокисный топливный элемент» обозначает любое электрохимическое устройство, выполненное с возможностью производства электроэнергии путем окисления топлива и содержащее твердый электролит, который может представлять собой оксид твердых металлов, смесь оксидов металлов или керамический материал.

Графические материалы

Настоящее изобретение, его особенности и различные преимущества, которые оно обеспечивает, станут более очевидными после прочтения приведенного далее описания, представленного в качестве иллюстративного и не имеющего ограничительного характера примера, со ссылкой на прилагаемые Фиг. 1–4:

На Фиг. 1 представлен схематический вид конкретного варианта осуществления настоящего изобретения; и

На Фиг. 2 представлена схема различных потоков вещества и энергии, необходимых для настоящего изобретения, которые входят в установку, выходят из нее и находятся внутри установки.

На Фиг. 3 представлена схема различных потоков вещества и энергии, необходимых для настоящего изобретения, которые входят в установку, выходят из нее и находятся внутри установки, причем топливо представляет собой метанол.

На Фиг. 4 представлена схема различных потоков вещества и энергии, необходимых для настоящего изобретения, с использованием сепаратора диводород — вода, выполненного с возможностью поддержания доли диводорода в газовой смеси, подаваемой на анод топливного элемента.

Примеры

Со ссылкой на Фиг. 1 будет описан первый вариант осуществления изобретения. Установка содержит топливный элемент 1, который представляет собой топливный элемент с твердым оксидом металла. Несмотря на работу при высокой температуре (от 850 °C до 1000 °C), топливный элемент 1 выделяет тепло. Топливный элемент 1 термически соединен с химическим реактором 3, который имеет три отсека. В химическом реакторе 3 присутствует термический градиент для обеспечения соответствующих температур реакций. Два верхних отсека реактора соединены друг с другом термически. Химический реактор 3 содержит основной отсек 310, который расположен по центру на ФИГ. 1. Первый вторичный отсек 311 расположен над основным отсеком 310. Этот первый вторичный отсек 311 выполнен с возможностью первой рекуперации тепла, производимого топливным элементом 1, так что температура внутри него выше, чем в основном отсеке 310. Второй вторичный отсек 312 расположен под основным отсеком 310; дийод из сепаратора 14 преимущественно поступает в резервуар 312 при температуре 120 °C в жидком виде; смесь воды и диоксида серы подают из сепаратора 65 и из источника воды, подаваемой по линии 164, предпочтительно также при температуре 120 °C и предпочтительно под давлением, позволяющим сделать два компонента этой газовой смеси жидкими, причем парциальное давление диоксида серы составляет, например, 50 бар.

Температура второго вторичного отсека 312 ниже, чем у основного отсека 310. На ФИГ. 1 два верхних отсека термически соединены таким образом, что тепло передается из первого вторичного отсека в основной отсек. Расположение отсеков не ограничено показанным на Фиг. 1. В частности, отсеки могут не иметь общей стенки, через которую передается тепло. Например, теплопередающая жидкость с регулируемой скоростью циркулирует между 3 отсеками для нагрева упомянутых отсеков и поддержания их при температуре, необходимой для протекания в них химических реакций, если они представляют собой места проведения эндотермических реакций.

Остаточное тепло, возникающее при работе установки, отводится на уровне второго вторичного отсека 312, например с помощью контура охлаждения (не показан), в котором циркулирует теплопередающая жидкость. Часть этого

контура пересекает упомянутый отсек или находится в контакте со стенкой последнего. Это тепло можно использовать, например, для производства электроэнергии с помощью турбины. Для этой цели установка может также включать в себя турбину для производства электроэнергии.

Как показано на ФИГ. 1, установка содержит газовый сепаратор 14, вход которого расположен на выходе основного отсека 310. Выход этого сепаратора 14 соединен с помощью трубы 141 с топливным элементом и с помощью трубы 142 со вторым вторичным отсеком 312. Сепаратор 14 может работать, например, за счет одновременного расширения и охлаждения газа, поступающего из отсека 310, причем дийод становится жидким при температуре от 184 °C до критической температуры 545,8 °C. Затем жидкий дийод необязательно повторно сжимают для достижения рабочего давления реактора 312.

Установка также содержит сепаратор 16, расположенный на входе в основной отсек 310. Вход в сепаратор 16 соединен через трубу 161 со вторым вторичным отсеком 312. Выход из сепаратора 16 соединен с одной стороны с основным отсеком 310 с помощью трубы 162 и с другой стороны с первым отсеком 311 с помощью другой трубы 163. При температуре 120 °C йодид водорода HI является газообразным, а другие компоненты, включая серную кислоту, являются жидкими под давлением 50 бар. Таким образом, смесь продуктов реакции из реактора 312 предпочтительно отводят из упомянутого реактора 312 после завершения реакции. Давление йодида водорода преимущественно снижается до рабочего давления реактора 310, например до 10 бар.

Вход третьего сепаратора 65 соединен с первым вторичным отсеком 311 (труба, не обозначенная ссылочной позицией и указанная стрелкой на ФИГ. 1), а его выход соединен с помощью первой трубы (не показана) с топливным элементом 1 и с помощью второй трубы (не показана) со вторым вторичным отсеком 312. Сепаратор 65 работает, например, путем одного или серии сжатий с последующим охлаждением газа, получаемого в результате разложения серной кислоты.

Работа установки будет описана со ссылкой на ФИГ. 1. В основном отсеке 310 происходит следующая химическая реакция:

$2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$. Эта реакция проходит при температуре примерно $650\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе.

В первом вторичном отсеке 311 проходит следующая химическая реакция:

$2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Эта реакция проходит при температуре примерно $830\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой фазе.

Во втором вторичном отсеке проходит следующая химическая реакция:

$\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Эта реакция является эндотермической и проходит при температуре примерно $120\text{ }^\circ\text{C}$, жидкий диод, смешанный с жидкой водой, и диоксид серы преимущественно реагируют друг с другом или альтернативно, например, диод в жидком виде испаряется в атмосфере, состоящей из водяного пара и диоксида серы.

Топливный элемент 1 производит электроэнергию, питающую сеть, которая не показана на Фиг. 1, путем потребления диводорода. Тепло, выделяемое топливным элементом 1, используют для нагрева первого вторичного отсека 311 химического реактора 3. В частном варианте осуществления, представленном в настоящем документе, только этот отсек термически соединен с топливным элементом 1. В этом первом вторичном отсеке серная кислота реагирует сама с собой для производства воды, кислорода и диоксида серы. Продукты реакции разделяют в сепараторе 65; диоксид серы и воду подают во второй вторичный отсек 312; кислород подают в топливный элемент 1 в дополнение к кислороду, подаваемому из другого источника, например из наружного воздуха, для окислительно-восстановительной реакции, которая происходит в последнем.

Благодаря подаче тепла либо непосредственно из топливного элемента 1, либо после прохождения в первом вторичном отсеке 311 в результате реакции, которая проходит в основном отсеке 310, образуется газообразный диод и газообразный диводород. Эти полученные газы разделяют в сепараторе 14; диводород направляют (по линии 141) в топливный элемент 1 для реакции в нем. Газообразный йод, выходящий из сепаратора 14, направляют по линии 142 во второй вторичный отсек 312.

Во втором вторичном отсеке 312 йод реагирует с диоксидом серы и водой из первого вторичного отсека с получением йодида водорода (HI) и серной кислоты.

Эти продукты разделяют в сепараторе 16; йодид водорода отделяют и подают в основной отсек 310 для питания реакции в последнем; серную кислоту подают в первый вторичный отсек по линии 163, соединенной с сепаратором 16.

Фиг. 2

Топливо 201 поступает в установку 200 и смешивается с топливом 203 из реакторов 212 химического цикла для введения 205 в топливный элемент 207. Аналогичным образом окислитель вводят в установку (202) для смешивания с окислителем 204 из реакторов 212 химического цикла для введения 206 в топливный элемент 207. Топливный элемент производит электроэнергию 209, которая является одним из продуктов установки, а также продукт, например воду, который частично извлекают из установки 211 и частично рециркулируют 210 в реакторы химического цикла. Тепло 208, выделяемое топливным элементом 207, передают в химический цикл 212. Химический цикл производит топливо 203; окислитель 204 и необязательно остаточное тепло 213 отводят из установки.

Фиг. 3

Метанол 501 входит в установку 500 и смешивается с метанолом 503 из реакторов 512 химического цикла для введения 505 в прямой метанольный топливный элемент 507. Аналогичным образом кислород вводят в установку 502 для смешивания с диоксигородом 504 из реакторов 512 химического цикла для введения 506 в топливный элемент 507. Топливный элемент производит электроэнергию 509, которая является одним из продуктов установки, а также воду и диоксид углерода 511, которые частично извлекают из установки 511 и частично рециркулируют 510 в реакторы химического цикла. Тепло 508, выделяемое топливным элементом 507, передают на химический цикл 512. Химический цикл производит метанол 503; кислород 504 и необязательно остаточное тепло 513 отводят из установки.

Фиг. 4

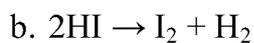
Газовую смесь, подаваемую на анод топливного элемента 1, вводят в циркуляцию, в частности подают и отводят с помощью трубопровода (-ов) 153 для обеспечения

термического и газового сообщения с устройством 150, которое находится в термическом контакте с помощью соединения 152 с реактором 310 при температуре приблизительно 650 °C, до которой таким образом охлаждают упомянутую газовую смесь. Газовую смесь обогащают диводородом в устройстве 150 с использованием одной или более металлических мембран, что позволяет извлекать из нее диводород и/или воду, которую отводят с помощью трубы 154. Эту воду преимущественно используют в части (не показана) для питания цикла производства диводорода, затем вводимого в линию 164. Аналогичным образом тепло от этой воды преимущественно подают в реактор 312 (не показан) или для нагрева диводорода и/или дикислорода, введенных в установку.

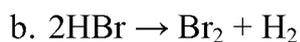
Формула изобретения

1. Способ производства электроэнергии, использующий негальванический топливный элемент (1), причем упомянутый способ обеспечивает возможность рекуперации тепла, выделяемого топливным элементом (1), для генерирования топлива для упомянутого топливного элемента посредством процесса термической диссоциации, применяемого к продукту с таким же химическим составом, что и один из продуктов упомянутого топливного элемента, при этом по меньшей мере часть тепла, выделяемого упомянутым топливным элементом, подают на по меньшей мере одну из эндотермических реакций упомянутого процесса диссоциации.
2. Способ по предшествующему пункту, в котором окислители и топливо топливного элемента не реагируют непосредственно друг с другом за пределами упомянутого топливного элемента.
3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что топливо поступает в установку и смешивается с топливом, которое необязательно поступает из реакторов химического цикла для последующего введения в топливный элемент (1), причем упомянутый топливный элемент (1) производит электроэнергию, которая является одним из продуктов установки, а также по меньшей мере один продукт, который частично извлекают из установки и частично рециркулируют в реакторы химического цикла, при этом тепло, выделяемое топливным элементом (1), передают в химический цикл, который производит топливо.
4. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором топливный элемент частично использует каждый из продуктов термической диссоциации.
5. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором часть продукта или продуктов топливного элемента используют для химической диссоциации.
6. Способ по любому из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником

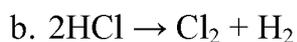
диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды представляет собой серно-йодный цикл, в котором проходят следующие химические реакции:



7. Способ по любому из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды представляет собой цикл с использованием брома, в котором проходят следующие химические реакции:



8. Способ по любому из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды представляет собой серный цикл с использованием хлора, в котором происходят следующие химические реакции:



9. Способ по любому из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды предполагает использование гидроксида щелочного металла, причем вода смешивается с щелочным металлом с образованием гидроксида щелочного металла и диоксида (H₂O + 2Me

→ 2MeH + ½O₂), а гидрид щелочного металла преобразуется в другом реакторе в металл и диводород (2MeH → 2Me + H₂).

10. Способ по одному из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды предполагает использование хлорида железа (III) и хлорида железа (II) ($6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$; $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ и $6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$).

11. Способ по одному из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды предполагает использование хлорида ванадия и тетрахлорида ванадия ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$; $2\text{HCl} + \text{VCl}_2 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2$; $2\text{VCl}_3 \rightarrow \text{VCl}_2 + \text{VCl}_4$; $2\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$).

12. Способ по одному из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует диводород в качестве восстанавливающего топлива и работает при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода, и при этом процесс термической диссоциации воды предполагает использование углеводородов.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что углеводород представляет собой метан, реагирующий, например, в первом реакторе с водой с образованием диводорода и монооксида углерода ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), монооксид углерода и диводород реагируют во втором реакторе с образованием метанола ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), метанол реагирует в третьем реакторе с арсенатом с образованием мышьяковистого ангидрида и дикислорода ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_4 \rightarrow \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$), в четвертом и пятом реакторах происходит образование арсената и дикислорода из мышьяковистого ангидрида ($\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ и $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_4$).

14. Способ по одному из пп. 1–5, в котором топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использует метанол в качестве топлива.

15. Установка для производства электроэнергии, выполненная с возможностью реализации способа по любому из пп. 1–6 и содержащая:

- по меньшей мере один топливный элемент (1), генерирующий электроэнергию, использующий диводород в качестве восстанавливающего топлива и работающий при заданной рабочей температуре, причем упомянутый топливный элемент (1) соединен с основным источником диводорода;

- химический реактор / химическую промышленную установку (3), термически соединенную с упомянутым топливным элементом и выполненную с возможностью химического производства диводорода посредством эндотермической химической реакции, которая происходит при температуре меньше или равной упомянутой рабочей температуре упомянутого топливного элемента (1), и

- средства (141) для введения в упомянутый топливный элемент (1) диводорода, полученного в упомянутом химическом реакторе (3), отличающаяся тем, что упомянутый химический реактор / упомянутая химическая промышленная установка (3) содержит по меньшей мере один основной отсек / основной реактор (310), выполненный с возможностью химического производства диводорода, первый вторичный отсек / первый вторичный реактор (311), выполненный с возможностью химического производства дикислорода, и при этом упомянутый первый отсек / вторичный реактор (311) и/или упомянутый реактор/отсек (310) термически соединены с упомянутым топливным элементом (1), и при этом дополнительно содержит средства (142) для введения двухатомного йода, полученного в упомянутом основном отсеке/реакторе (310), в упомянутый второй отсек / вторичный реактор (312), средства для введения серной кислоты, полученной в упомянутом втором отсеке / вторичном реакторе (312), в упомянутый первый отсек / вторичный реактор (311) и средства для введения дикислорода, полученного в упомянутом первом отсеке / вторичном реакторе (311), в упомянутый топливный элемент (1), так что последний служит в качестве топлива.

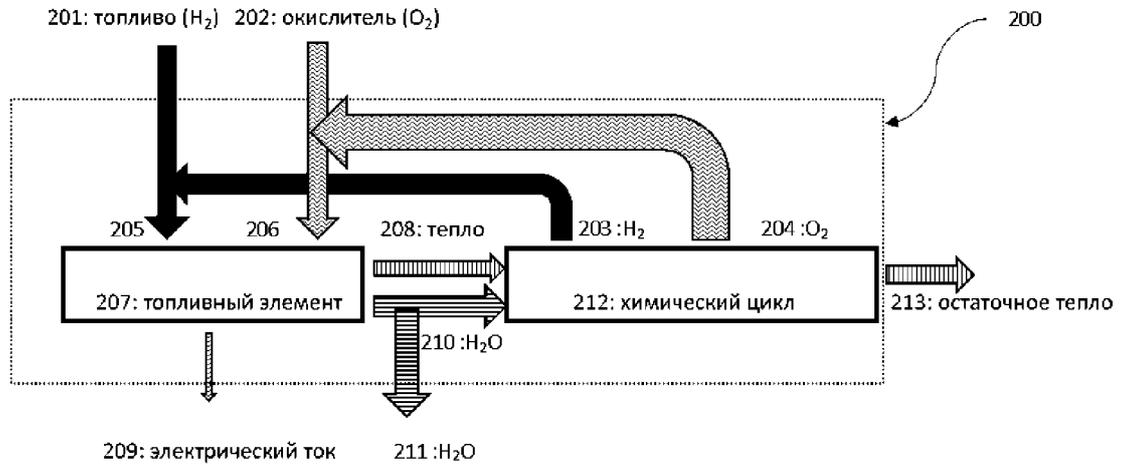
16. Установка по п. 15, отличающаяся тем, что упомянутый химический реактор / упомянутая химическая промышленная установка (3) содержит по

меньшей мере один основной отсек / основной реактор (310), выполненный с возможностью химического производства диводорода и дийода из йодида водорода, первый вторичный отсек / первый вторичный реактор (311), выполненный с возможностью химического производства диоксида серы в результате реакции между двумя молекулами серной кислоты, и по меньшей мере второй вторичный отсек / второй вторичный реактор, выполненный с возможностью проведения реакции между дийодом, оксидом серы и водой, в результате которой образуется йодид водорода и серная кислота.

17. Установка, выполненная с возможностью производства электроэнергии, отличающаяся тем, что она предполагает применение способа по любому из пп. 1–

18. Установка, выполненная с возможностью обеспечения ядерного слияния, отличающаяся тем, что она предполагает применение способа по любому из пп. 1–14.

Фиг. 2



Фиг. 3

