



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104847424 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201510224048. 5

US 2006/0260290 A1, 2006. 11. 23,

(22) 申请日 2015. 05. 05

CN 103410614 A, 2013. 11. 27,

(73) 专利权人 华北电力大学

CN 104196582 A, 2014. 12. 10,

地址 102206 北京市昌平区朱辛庄北农路2号

审查员 刘玲

(72) 发明人 段立强 夏堃 曲万军 乐龙  
杨勇平

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理  
有限公司 11246

代理人 朱琨

(51) Int. Cl.

F01K 11/02(2006. 01)

H01M 8/0612(2016. 01)

B01D 53/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103206307 A, 2013. 07. 17,

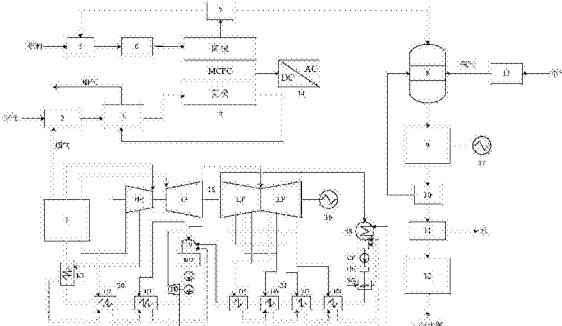
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 的  
系统及方法

(57) 摘要

本发明属于燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集及利用技术领域, 特别涉及一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 的系统及方法。本发明以不回收 CO<sub>2</sub> 的常规燃煤电厂为基准系统, 提出以下方案, 即由常规燃煤电厂、熔融碳酸盐燃料电池、独立空分单元、余热锅炉及汽轮机单元、CO<sub>2</sub> 回收单元组成的用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 的系统及其方法, 解决燃煤电厂大量 CO<sub>2</sub> 排放和捕获 CO<sub>2</sub> 后效率较低的问题, 实现燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 减排和低能耗回收 CO<sub>2</sub>。此外, 本发明充分利用 MCFC 和后燃室的高温排气余热, 从而使系统在回收 CO<sub>2</sub> 的同时仍具有较高的效率。



1. 一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统,其特征在于:该系统中,燃煤电厂锅炉(1)、第一混合器(2)、热交换器(3)、MCFC电池堆(4)阴极入口依次连接;

MCFC电池堆(4)阴极出口与热交换器(3)连接;

第二混合器(5)、预重整器(6)、MCFC电池堆(4)的阳极、第一分离器(7)依次连接;

第一分离器(7)出口分为两路,一路与第二混合器(5)入口端连接,另一路为第一分离器(7)出口、后燃室(8)、余热锅炉及汽轮机单元(9)、第二分离器(10)、冷凝器(11)、二氧化碳回收单元(12)依次连接;

独立空分单元(13)的出口与后燃室(8)连接;

第二分离器(10)出口分为两路,一路与后燃室(8)连接,另一路为第二分离器(10)出口、冷凝器(11)和二氧化碳回收单元(12)依次连接。

2. 根据权利要求1所述的一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统,其特征在于:燃煤电厂汽轮机组(15)与第一发电机(16)相连,并驱动其汽轮机组发电。

3. 根据权利要求1所述的一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统,其特征在于:所述MCFC电池堆(4)的输出端与直流/交流转换器(14)连接,输出电能。

4. 根据权利要求1所述的一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统,其特征在于:所述余热锅炉及汽轮机单元(9)与第二发电机(17)相连,并驱动余热锅炉及汽轮机单元(9)发电。

5. 一种权利要求1所述的系统的捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的方法,其特征在于:燃煤电厂锅炉(1)出口的烟气与空气在第一混合器(2)中混合后进入热交换器(3),在热交换器(3)中被高温排气加热后进入MCFC电池堆(4)阴极;烟气中的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>在MCFC电池堆(4)阴极发生电化学反应,反应生成碳酸根离子,碳酸根离子进入MCFC电池堆(4)阳极;没有反应的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>随MCFC电池堆(4)阴极出口的高温排气进入热交换器(3);

MCFC电池堆(4)阳极排气进入第一分离器(7),第一分离器(7)出口分为两路,一路通过第二混合器(5)入口端与燃料混合后进入预重整器(6),再次进入MCFC电池堆(4)阳极,在阳极与碳酸根离子发生电化学反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,另一路进入后燃室(8)进行纯氧燃烧;

独立空分单元(13)分离出的氧气进入后燃室(8)参与纯氧燃烧,燃烧产物只有CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O;后燃室(8)出口的烟气进入余热锅炉及汽轮机单元(9)回收余热并做功后进入第二分离器(10),第二分离器(10)出口分为两路,一路进入后燃室(8)用于控制其反应温度,另一路依次进入冷凝器(11)和二氧化碳回收单元(12)。

6. 根据权利要求5所述的捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的方法,其特征在于:燃煤电厂锅炉(1)烟气进入MCFC电池堆(4)阴极,烟气中低浓度的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>和燃料在MCFC电池堆(4)内部发生电化学反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O;高浓度的CO<sub>2</sub>集中在MCFC电池堆(4)阳极排气。

7. 根据权利要求5所述的捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的方法,其特征在于:余热锅炉及汽轮机单元(9)出口进入冷凝器(11)的低温排气冷凝后分离出水,得到的高纯度干燥的CO<sub>2</sub>气体通过二氧化碳回收单元(12)压缩液化,进行捕集回收。

## 用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃煤电厂CO<sub>2</sub>捕集及利用技术领域,特别涉及一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统及方法。

### 背景技术

[0002] CO<sub>2</sub>是导致温室效应的主要气体,而火力发电是排放CO<sub>2</sub>的最大行业,燃煤电厂是CO<sub>2</sub>的一个集中排放源,针对燃煤电厂的CO<sub>2</sub>减排对减缓温室效应具有十分重要的意义。熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的基本原理是阴极的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>与阳极的燃料通过电解质发生电化学反应,阴极消耗CO<sub>2</sub>而阳极生成CO<sub>2</sub>。利用MCFC连接燃煤电厂锅炉烟气出口端,使烟气中低浓度的CO<sub>2</sub>作为反应物进入MCFC阴极,并在MCFC阳极生成高浓度的CO<sub>2</sub>,再对阳极高温排气进行余热利用和CO<sub>2</sub>捕集,可有效实现燃煤电厂CO<sub>2</sub>减排和低能耗的CO<sub>2</sub>回收。MCFC利用电化学过程发电,不受卡诺循环的限制,具有较高的能量转化效率,排气温度较高,可利用余热锅炉及汽轮机系统进行余热利用来发电,实现能量的梯级利用。

[0003] 本发明在实现燃煤电厂低CO<sub>2</sub>排放和CO<sub>2</sub>捕捉回收方面具有独特优势:一方面MCFC阴极电化学反应可消耗燃煤电厂烟气中的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>,大幅度减少烟气排入大气中CO<sub>2</sub>的量;另一方面MCFC阳极排气中含有高浓度的CO<sub>2</sub>,并与纯氧在后燃室中充分燃烧,产物中没有N<sub>2</sub>只有CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,可大大减少回收CO<sub>2</sub>的能耗。综合以上两个有利条件,本发明提出了用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统及方法,可大幅度降低CO<sub>2</sub>排放和低能耗回收CO<sub>2</sub>,并且MCFC具有较高的效率,可使复合系统的效率高于原燃煤电厂系统。

[0004] 回收燃煤电厂烟气CO<sub>2</sub>的常规方法是尾部化学吸收吸附,但这种方法存在能量消耗大,效率低下等问题。本发明提出用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>,不但可以增加系统的总输出功率,还增加了系统总效率。专利CN201310116341.0和专利CN201310367604.5也是利用MCFC对CO<sub>2</sub>进行回收,但由于CO<sub>2</sub>来源于燃气轮机排气中,其浓度仅为4%左右,而本发明则是采用MCFC方法回收较高浓度的燃煤电站排气,CO<sub>2</sub>浓度为12%左右。此外,作用对象的不同也使得本系统与之前专利存在较大的差异。

### 发明内容

[0005] 本发明以不回收CO<sub>2</sub>的常规燃煤电厂为基准系统,提出以下方案:由常规燃煤电厂、熔融碳酸盐燃料电池、独立空分单元、余热锅炉及汽轮机单元、CO<sub>2</sub>回收单元组成的用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统及方法,解决燃煤电厂大量CO<sub>2</sub>排放和捕获CO<sub>2</sub>后效率较低的问题,实现燃煤电厂CO<sub>2</sub>减排和低能耗回收CO<sub>2</sub>,并提高系统的发电效率。

[0006] 本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统。

[0008] 该系统中,燃煤电厂锅炉1、第一混合器2、热交换器3、MCFC电池堆4阴极入口依次连接;

[0009] MCFC电池堆4阴极出口与热交换器3连接;

- [0010] 第二混合器5、预重整器6、MCFC电池堆4的阳极、第一分离器7依次连接；
- [0011] 第一分离器7出口分为两路，一路与第二混合器5入口端连接，另一路为第一分离器7出口、后燃室8、余热锅炉及汽轮机单元9、第二分离器10、冷凝器11、二氧化碳回收单元12依次连接；
- [0012] 独立空分单元13的出口与后燃室8连接；
- [0013] 第二分离器10出口分为两路，一路与后燃室8连接，另一路为第二分离器10出口、冷凝器11和二氧化碳回收单元12依次连接。
- [0014] 燃煤电厂汽轮机组15与第一发电机16相连，并驱动其汽轮机组发电。
- [0015] MCFC电池堆4的输出端与直流/交流转换器14连接，输出电能。
- [0016] 余热锅炉及汽轮机单元9与第二发电机17相连，并驱动余热锅炉及汽轮机单元9发电。
- [0017] 一种上述的系统的捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的方法：
- [0018] 燃煤电厂锅炉1出口的烟气与空气在第一混合器2中混合后进入热交换器3，在热交换器3中被高温排气加热后进入MCFC电池堆4阴极；烟气中的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>在MCFC电池堆4阴极发生电化学反应，反应生成碳酸根离子，碳酸根离子进入MCFC电池堆4阳极；没有反应的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>随MCFC电池堆4阴极出口的高温排气进入热交换器3；
- [0019] MCFC电池堆4阳极排气进入第一分离器7，第一分离器7出口分为两路，一路通过第二混合器5入口端与燃料混合后进入预重整器6，再次进入MCFC电池堆4阳极，在阳极与碳酸根离子发生电化学反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，另一路进入后燃室8进行纯氧燃烧；
- [0020] 独立空分单元13分离出的氧气进入后燃室8参与纯氧燃烧，燃烧产物只有CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O；后燃室8出口的烟气进入余热锅炉及汽轮机单元9回收余热并做功后进入第二分离器10，第二分离器10出口分为两路，一路进入后燃室8用于控制其反应温度，另一路依次进入冷凝器11和二氧化碳回收单元12。
- [0021] 特别地，燃煤电厂锅炉1烟气进入MCFC电池堆4阴极，烟气中低浓度的CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>和燃料在MCFC电池堆4内部发生电化学反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O；高浓度的CO<sub>2</sub>集中在MCFC电池堆4阳极排气。
- [0022] 其中，余热锅炉及汽轮机单元9出口进入冷凝器11的低温排气冷凝后分离出水，得到的高纯度干燥的CO<sub>2</sub>气体通过二氧化碳回收单元12压缩液化，进行捕集回收。
- [0023] 本发明的有益效果为：
- [0024] 本发明将燃煤电厂排气与空气混合通入MCFC电池堆阴极，利用MCFC电池堆阴极的电化学反应消耗燃煤电厂排气中的CO<sub>2</sub>，大幅度减少燃煤电厂的CO<sub>2</sub>排放量；MCFC电池堆阳极排气含有高浓度的CO<sub>2</sub>，排气中未反应的燃料与独立空分单元分离出的氧气在后燃室进行纯氧燃烧，其燃烧产物最终只有CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，避免了大量N<sub>2</sub>对CO<sub>2</sub>的掺混稀释，大大降低了CO<sub>2</sub>的回收能耗；后燃室出口的高温排气进入余热锅炉及汽轮机单元进行余热回收利用。
- [0025] 综上所述，本发明不仅实现了燃煤电厂的低CO<sub>2</sub>排放，还大大降低了回收CO<sub>2</sub>的能耗，同时整个系统产生了额外功，提高了系统的效率。

## 附图说明

- [0026] 图1为不回收CO<sub>2</sub>的常规燃煤电厂系统流程示意图，为基准系统。

[0027] 图2为本发明所述的基于MCFC电化学法捕获燃煤电厂排气中CO<sub>2</sub>的复合动力系统流程示意图。

[0028] 图中标号:1-燃煤电厂锅炉;2-第一混合器;3-热交换器;4-MCFC电池堆;5-第二混合器;6-预重整器;7-第一分离器;8-后燃室;9-余热锅炉及汽轮机单元;10-第二分离器;11-冷凝器;12-二氧化碳回收单元;13-独立空分单元;14-直流/交流转换器;15-燃煤电厂汽轮机组;16-第一发电机;17-第二发电机;18-凝汽器;19-除氧器;20-高压加热器;21-低压加热器。

### 具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统及方法,下面通过附图说明和具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0030] 不回收CO<sub>2</sub>的常规燃煤电厂系统流程如图1所示。高温烟气在燃煤电厂锅炉1内给水冷壁中的给水和过热器中的饱和蒸汽加热成过热蒸汽,之后依次经过省煤器和空气预热器加热省煤器中的给水和空气预热器中的空气,经过脱硫和除尘等过程后排入大气。从燃煤电厂锅炉1出来的过热蒸汽进入燃煤电厂汽轮机组15中做功,做功后的乏汽和凝结水在凝汽器18中汇合,由凝结水泵送入低压加热器21,经过除氧器19和高压加热器20将给水温度提高后送入燃煤电厂锅炉1,燃煤电厂汽轮机组15驱动第一发电机16发电。

[0031] 本发明基于基准系统设计了用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统,其流程如图2所示。燃煤电厂锅炉1的排气与空气在第一混合器2中混合后进入热交换器3,在热交换器3中被MCFC电池堆4阴极的高温排气加热后进入MCFC电池堆4阴极,在MCFC电池堆4阴极CO<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>以2:1的摩尔比进行电化学反应生成碳酸根离子,碳酸根离子进入MCFC电池堆阳极;MCFC电池堆4阴极高温排气进入热交换器3换热后排入大气。MCFC电池堆4阳极出口与第一分离器7连接,MCFC电池堆4阳极排气在第一分离器7中分两路,一路与阳极燃料在第二混合器5中混合后进入预重整器6,再次进入MCFC电池堆4阳极,与阴极生成的碳酸根离子进行电化学反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O;MCFC电池堆4与直流/交流转换器14相连,输出电能;另一路进入后燃室8进行纯氧燃烧。独立空分单元13分离出的氧气进入后燃室8与MCFC电池堆4阳极排气进行纯氧燃烧,其燃烧产物只有CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,降低了因分离大量N<sub>2</sub>造成的能耗。后燃室8出口的高温排气进入余热锅炉及汽轮机单元9进行余热回收利用,余热锅炉及汽轮机单元9与第二发电机17相连,并驱动其发电,低温排气进入第二分离器10后分两路,一路进入后燃室8控制其反应温度,另一路进入冷凝器11后冷凝分离出水,得到高纯度的干燥CO<sub>2</sub>气体进入二氧化碳回收单元12压缩液化进行回收。所述燃煤电厂汽轮机组15与第一发电机16相连并驱动其发电。

[0032] 下面结合算例,对本发明的效果做一下说明。

[0033] 系统初始条件:

[0034] 基准系统和用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统基于相同的假设和相同的参数值。系统假设及条件见下表1和表2。假设空气成分为N<sub>2</sub> 78%, O<sub>2</sub> 21%, CO<sub>2</sub> 0.03%, H<sub>2</sub>O 0.03%, Ar 0.94%。燃料成分:CH<sub>4</sub> 100%。煤的元素分析:C 57.5%, H 3.11%, O 0.99%, N 2.78%, S 2.02%, 灰分23.7%, 水分9.9%。煤的低位热值为21981kJ/kg。

[0035] 表1 系统初始条件

[0036]

燃煤电厂	
给水流量, 温度	466kg/s, 271°C
过热蒸汽流量, 温度, 压力	1677.6t/h, 566°C, 24.2MPa
再热蒸汽流量, 温度, 压力	1400.4t/h, 566°C, 4.05MPa
凝汽器压力	5.88kPa
余热锅炉及汽轮机单元	

[0037]

高/中/低压缸压力	16.5MPa/3.6MPa/0.39MPa
透平机械效率	99%
高/中/低压缸绝热效率	90%/91%/92%
排气温度	109.6°C
独立空分单元	
空压机操作压力	0.6MPa
氧气压力	0.105MPa
二氧化碳回收单元	
压缩级数	3
出口温度	30°C
出口压力	80atm

[0038] 表2 MCFC电池堆初始条件

[0039]

电池运行温度	650°C	燃料利用率	85%
电池运行压力	1atm	二氧化碳利用率	85%
电流密度	1500A/m <sup>2</sup>	蒸汽/碳比	2.5
直交流转换效率	95%	MCFC热损失	2%

[0040] 计算结果如表3所示:

[0041] 表3 电化学法捕获CO<sub>2</sub>的新系统和基准系统的计算结果比较

[0042]

参数	基准系统	电化学法捕获 CO <sub>2</sub> 的新系统
耗煤量, kg/s	65.86	65.86
燃煤电厂做功, MW	601.8	601.8
燃煤电厂效率, %	41.57	41.57
MCFC 燃料量, kg/s	-	12.03
MCFC 做功, MW	-	313.89
MCFC 电压, V	-	0.671
MCFC 效率, %	-	52.14
余热锅炉及汽轮机单元做功, MW	-	83.60
独立空分单元耗功, MW	-	7.13

[0043]

二氧化碳回收单元耗功, MW	-	56.89
系统总功, MW	601.8	935.32
系统总效率, %	41.57	45.63
CO <sub>2</sub> 捕获率, %	-	88.07

[0044] 由表3可知,当CO<sub>2</sub>回收率为85%时,用熔融碳酸盐燃料电池捕获燃煤电厂CO<sub>2</sub>的系统效率(45.63%)比基准系统的效率(41.57%)高出4.06个百分点,CO<sub>2</sub>捕获率为88.07%,新系统比基准系统多产生333.52MW的额外功。本发明不仅实现了燃煤电厂CO<sub>2</sub>减排和低能耗捕获烟气中CO<sub>2</sub>的预期目的,同时还提高了系统总效率。

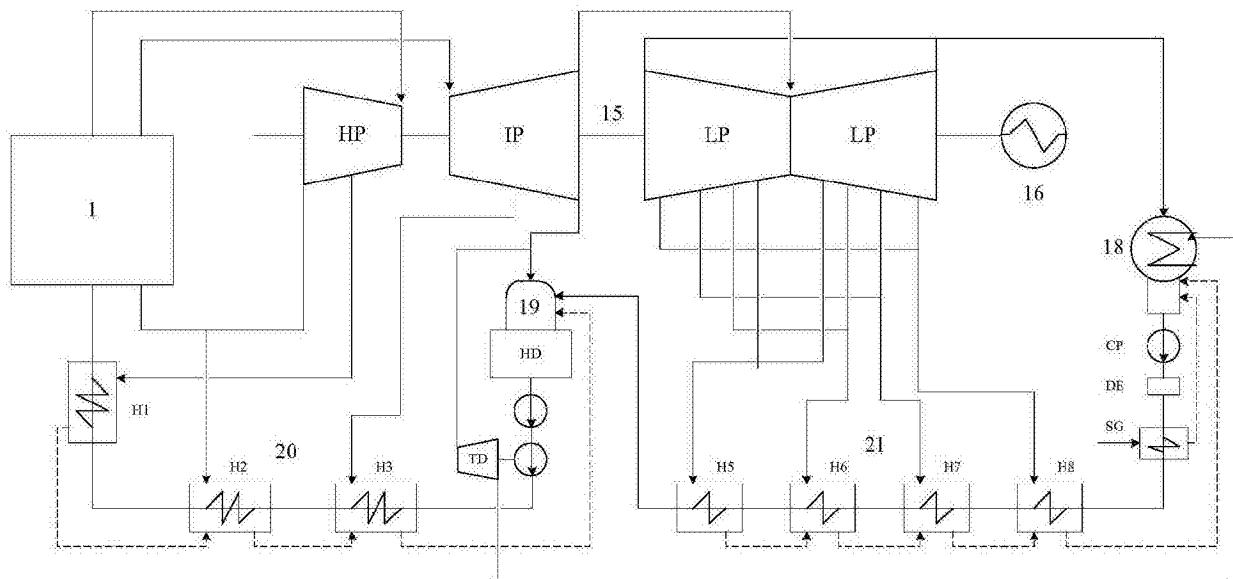


图 1

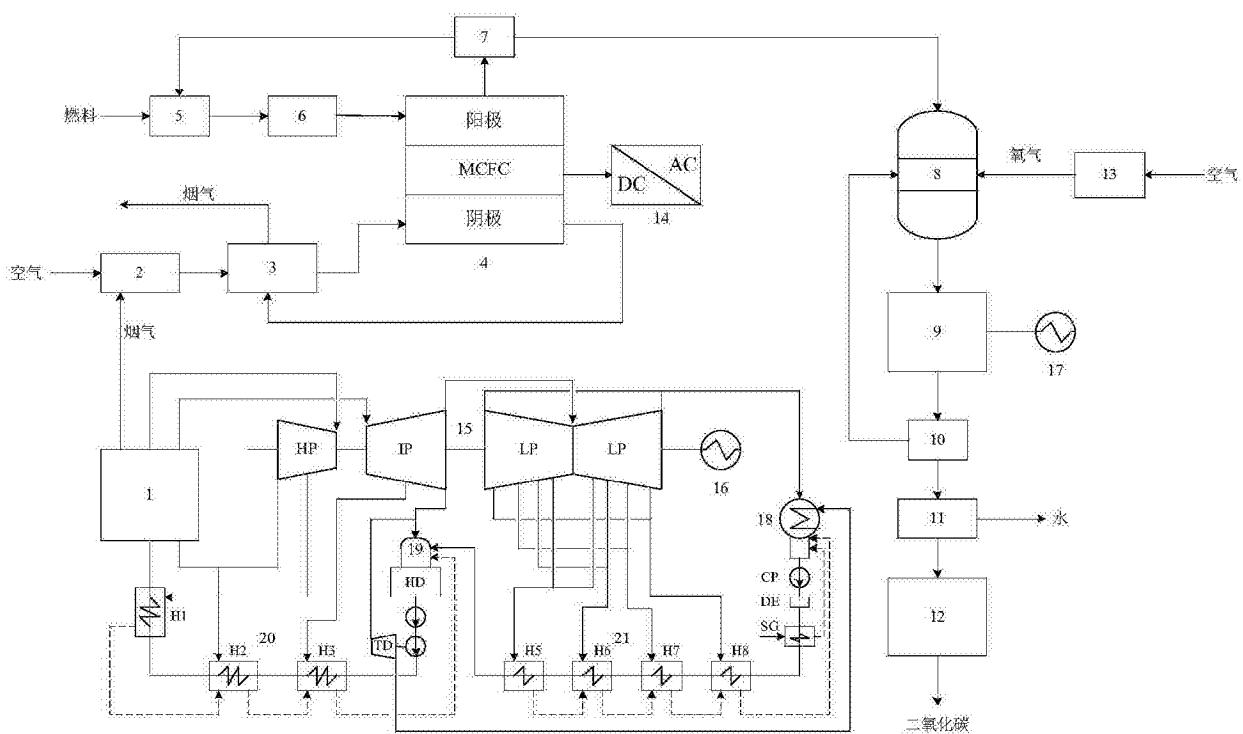


图2