



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107534171 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680024468.1

(22)申请日 2016.03.18

(30)优先权数据

1552272 2015.03.19 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2016/050601 2016.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/146956 FR 2016.09.22

(71)申请人 法国电力公司

地址 法国巴黎

(72)发明人 安娜贝莱·布里塞 清溪·付

(74)专利代理机构 上海天协和诚知识产权代理
事务所 31216

代理人 费心兰

(51)Int.Cl.

H01M 8/04082(2016.01)

H01M 8/04291(2016.01)

H01M 8/04276(2016.01)

H01M 16/00(2006.01)

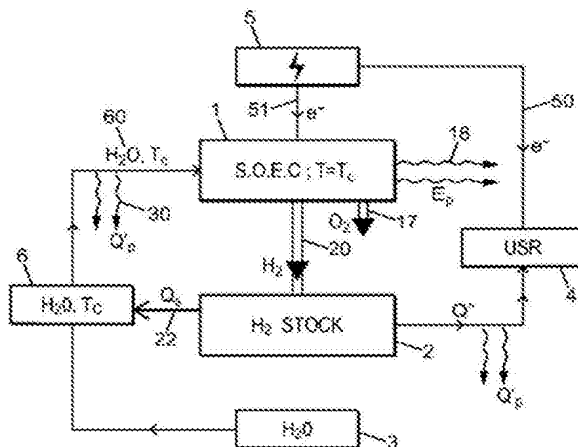
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

对用于热电联产的系统进行热管理的方法
及其相关系统

(57)摘要

本发明涉及对用于储存能量和用于热电联产的系统进行热管理的方法以及所述系统。所述系统包括燃料电池,能够用于根据放热反应来产生电和热以及根据吸热反应来产生氢。所述系统还包括用于储存和释放氢的装置,其包含能在储存氢时产生热量以及在有热量的情况下释放氢的材料。当燃料电池根据吸热反应运行时,则把释放的氢传递到材料。把来自材料的热量传递到水源,以便使其达到预定的温度。燃料电池接收所述水和电,用于进行水解反应。



1. 对用于储存能量和用于热电联产的系统进行热管理的方法,所述系统包括:
 - 燃料电池(1),能够根据第一个放热反应通过氧和氢基化合物的重组来产生电和热以及能够根据第二个吸热反应通过分解含氢流体来产生氢基化合物,
 - 用于储存和释放氢的装置(2),其包含配置为在储存氢基化合物时产生热量并且在有热量的情况下释放氢基化合物的材料,方法包括:
 - 在燃料电池根据第二个吸热反应运行的情况下:
 - 把由第二个吸热反应所释放的氢基化合物传递到用于储存和释放氢的装置所包含的材料中,从而产生热量(Q_s);其特征在在于,所述方法进一步包括:在燃料电池根据第二个吸热反应运行的情况下,
 - 把来自材料的至少一部分热量(Q_s)传递到含氢流体源(6),使得含氢流体达到预定温度(T_c);以及,
 - 给燃料电池提供达到预定温度(T_c)的流体(60)和用于分解达到预定温度的流体的电力,由此产生要储存在用于储存和释放氢的装置的材料中的氢基化合物。
2. 根据权利要求1所述的热管理方法,进一步包括:在燃料电池根据第一个放热反应运行的情况下,
 - 把通过第一个放热反应所产生的至少一部分热量从燃料电池传递到材料,由此释放储存在材料中的氢基化合物;以及,
 - 把氢基化合物从材料传递到燃料电池,从而给第一个放热反应供料。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的热管理方法,进一步包括:在燃料电池根据第一个放热反应运行的情况下,
 - 把至少一部分热量从燃料电池传递到散热器;以及,在燃料电池根据第二个吸热反应运行的情况下:
 - 把至少一部分热量从材料传递到散热器。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的热管理方法,进一步包括:
 - 把流体加热到介于 300°C 至 1000°C 之间的预定温度。
5. 根据权利要求4所述的热管理方法,进一步包括:
 - 把流体加热到介于 650°C 至 850°C 之间的预定温度。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的热管理方法,进一步包括:
 - 给燃料电池提供来自电源的电力;以及,
 - 来自电源的多余电力以氢基化合物的形式通过流体重组储存在用于储存和释放氢的装置中,将所述流体在根据第二个吸热反应运行的燃料电池中达到预定温度。
7. 用于储能和用于热电联产的系统,包括:
 - 燃料电池(1),能够根据第一个放热反应通过氧和氢基化合物的重组来产生电和热以及能够根据第二个吸热反应通过消耗电和热进行的含氢流体的重组来产生氢基化合物;
 - 用于储存和释放氢的装置(2),包含配置为在储存氢基化合物的情况下产生热量以及在有热量的情况下释放氢基化合物的材料;其特征在在于,系统进一步包括
 - 所述含氢流体源(6),所述流体源连接到燃料电池,

-第一个连接(22),把所述流体源连接到用于储存和释放氢的装置,所述第一个连接用于把在将氢基化合物储存于材料的过程中所产生的热量传递到所述流体源。

8.根据权利要求7所述的系统,其特征在于,通过以下连接,所述燃料电池连接到用于储存和释放氢的装置:

-第二个连接(20),用于把材料所释放的氢基化合物传递到燃料电池;以及,

-第三个连接(10),用于把燃料电池所产生的热量传递到材料。

9.根据权利要求7或8中任一项所述的系统,其特征在于,所述用于储存和释放氢的装置配置为在低于15巴的压力下储存氢基化合物。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的系统,其特征在于,所述用于储存和释放氢的装置中所含的材料包括金属氢化物。

11.根据权利要求10所述的系统,其特征在于,所述金属氢化物选自镁族化合物,比如 MgH_2 、 $NaMgH_2$ 、 Mg_2FeH_6 、 Mg_2NiH_4 。

12.根据权利要求7至11中任一项所述的系统,其特征在于,所述燃料电池包括陶瓷固体氧化物的组件电池。

13.根据权利要求12所述的系统,其特征在于,所述陶瓷固体氧化物的组件电池包含选自离子导电材料和质子导电材料的材料。

14.根据权利要求13所述的系统,其特征在于,所述离子导电材料是氧化钇稳定氧化锆,质子导电材料是基于钡、锶和钛的化合物。

15.根据权利要求7至14中任一项所述的系统,进一步包括给燃料电池提供能量的电源(5)。

16.根据权利要求15所述的系统,其特征在于,所述电源选自:电力网和光伏板的连接。

对用于热电联产的系统进行热管理的方法及其相关系统

技术领域

[0001] 本发明涉及对用于热电联产的系统进行热管理的领域。本发明还涉及用于储存能量和用于热电联产的系统,可将所述方法适用于所述系统。所讨论的系统包括通过氢运行的燃料电池。

背景技术

[0002] 可再生能源的开发伴随着优化其用途和效率的技术开发。在各种可用的可再生能源中,燃料电池非常有用,因为它既能能够产生电力又能减少温室气体的排放。

[0003] 燃料电池是电化学装置,它通过氧化还原的化学反应来产生电力:在一个电极使得还原燃料氧化,而在另一个电极使得氧化剂还原。

[0004] 氢燃料电池可以根据这两种化学反应进行运行,这取决于燃料电池是处于电解模式还是处于放电模式。氢燃料电池也可以通过各种化学反应来运行,例如,所述化学反应涉及氧、甲醇、甲烷,或者简单地涉及二氢。为了简单起见,我们参考基于氧和氢的燃料电池的情况

[0005] 第一个放热反应使得燃料电池能够通过重组二氢和双氧来产生电和热:

[0006] $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + 2e^- + Q$ 放热反应(放电)

[0007] 第二个吸热反应使之能够通过燃料电池进行电解以及籍助于电和热形式的额外能量来产生氢和氧:

[0008] $H_2O + Q + 2e^- \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ 吸热反应(电解)

[0009] 为了在指定温度和压力下产生氢的吸热反应所需要的热量Q和电力在某种程度上取决于为了进行电解所提供的电能。在电解模式下施加于燃料电池的电压使之有可能定义三种不同的运行模式:异热、自热或放热。

[0010] 自热模式是所供给的电能单独提供给吸热反应所需的所有能量的模式,意即吸热反应所消耗的能量Q完全是由所提供的电能来补偿的。施加到处于自热模式的带电燃料电池的电压被称之为热中性电压。

[0011] 异热模式与低于热中性电压的外加电压相对应。乍一看,该模式似乎很有吸引力,因为它意味着功耗较低。然而,它意味着从外部向燃料电池供给热量,这样会产生对电池完整性有害的温度梯度。此外,在水解的情况下,异热模式的缺点是由水转换为氢的转化效率低于自热模式,因为吸热反应受到水解可利用的电子数量的限制。弥补这一不足的唯一方式是增加电化电池的组件电池的尺寸,但已经证明这并非符合人体工学的解决方案。

[0012] 放热模式与高于热中性电压的电压相对应。关于这种电压值,以电气形式提供的能量本身所产生的热量比吸热反应所需的热量多。这种模式会消耗较多的电能,但是能在不需要增加组件电池尺寸的情况下确保良好的转化效率。另一方面,它会导致燃料电池内的温度变化,这就会影响燃料电池的结构完整性。

[0013] 这些不同的运行模式取决于如何控制燃料电池的电解,这就需要特定的热管理,更普遍而言,需要能量管理。

[0014] 氢氧燃料电池的优点是不排放温室气体。但其运行的缺点之一是电解反应和放电反应的热力学行为大不相同：一个产生电和热并且需要提供气态反应物，另一个则消耗电和热并释放气体。因此，为了管理反应物、产物、电力和热能的流动，就需要特定的热管理。

[0015] 通过提供储存在吸热反应中所产生的氢的装置，有利地解决了氢输送的问题，以便将其作为提供给处于放电模式的燃料电池的反应物来释放。

[0016] 可有多种储存以及释放氢的技术方案。文件W02013/190024提出一种适用于通过材料中的吸收作用可逆性地储存氢的装置。在将氢储存于材料中的情况下，会释放热量；于是可以通过向材料施加热量而释放所储存的氢。除了文件W02013/190024所提出的储存装置外，还可以采用其它储存装置，例如，可以在瓶子或罐子中的压力下将材料储存在所述装置中。

[0017] 文件W02013/190024的可逆式储氢装置通过燃料电池与可逆式储存装置之间的连接优化了流向燃料电池以及来自燃料电池的材料的流动。

[0018] 但是，这种系统的典型能效难以达到大于30%至50%。这种较低的总效率受限于在这种系统运行过程中所产生的未还原的热损耗，比如：在材料中储存氢的过程中的散热、燃料电池中的欧姆损耗或者进行电解以及从材料释放氢所需的能量。

[0019] 因此，寻求对包括燃料电池以及在材料中储存和释放氢的装置的系统进行热管理的一种方法，由此能够增加系统的总能效。还寻求其特征使之能够增加总能效的一种系统。

发明内容

[0020] 为了解决上述问题，本发明提供对用于储存能量和用于热电联产的系统进行热管理的方法，其中，所述系统包括：

[0021] -燃料电池，能够根据第一个放热反应通过氧和氢基化合物的重组来产生电和热以及能够根据第二个吸热反应通过分解含氢流体来产生氢基化合物，

[0022] -用于储存和释放氢的装置，包含能够在储存氢基化合物时产生热量以及在有热量的情况下释放氢基化合物的材料。

[0023] 方法包括：

[0024] 在燃料电池根据第二个吸热反应运行的情况下：

[0025] -把由第二个吸热反应所释放的氢基化合物传递到储存和释放氢的装置所包含的材料中，从而产生热量；

[0026] -把来自材料的至少一部分热量传递到含氢流体的源，从而使含氢流体达到预定温度；以及，

[0027] -给燃料电池提供达到预定温度的流体以及用于分解达到预定温度的流体的电力，由此产生要储存在储存和释放氢的装置的材料中的氢基化合物。

[0028] 所述方法中采用氢基化合物可以是燃料电池中所存在的任何氢基燃料。于是，有可能引用甲醇、甲烷或者仅仅引用二氢作为实例。为了简单起见，下文中我们采用术语“氢”表示氢基化合物。

[0029] 本发明将所产生的能量用作在把氢储存在储存和释放氢的装置的材料中的过程中的热量。本发明提出利用在把氢储存在材料中的过程中所产生的热量，并非用于供给燃料电池中的吸热反应，而是用于把含氢流体加热到预定温度。所讨论的流体用于向燃料电

池提供吸热反应的反应物,例如在水解的情况下所述反应物为水。该预定温度取决于所采用的燃料电池的性质。实际上,某些燃料电池在低于100°C的温度下以电解模式运行,而其它燃料电池则可以设计为在较高的温度进行电解,所述温度的范围通常可达1000°C。

[0030] 与优化用于储能以及热电联产的系统的传统的热管理的传统方法不同,本发明并不把电解过程中所产生的热量重新用于使燃料电池中的吸热反应达到平衡。考虑到燃料电池遭受温度梯度损坏的风险,通常努力确保电池接收所需的所有热量,以防止吸热反应改变处于电解模式的电池中的主导的固定均匀温度。在异热模式中发生电解的情况下,尤其存在要保持燃料电池中的固定均匀温度的这种希望,由此使用较少的电力。

[0031] 因此,本发明所提出的解决方案以原方法为基础。在用于给燃料电池提供反应物的流体源中,在燃料电池的上游重新获得在储存氢的过程中由材料所释放的热量。因为使该流体达到燃料电池中吸热反应所需的温度,所以本发明避免了在电池中形成有害的温度梯度并且消除了对用于加热流体的外部热源的需求。于是,给燃料电池提供反应物的流体用作传热流体,并且可以使燃料电池在不形成梯度的情况下以有效的方式达到其电解温度。实际上,流体在燃料电池中的循环能够通过对流和传导来快速传热。

[0032] 另一方面,通过把热量传递到燃料电池外面,以便加热流体,本发明在选择燃料电池的运行温度方面提供了灵活性,因为可以调整传递到流体的热量,从而达到任何想要的电解温度。

[0033] 本发明的方法使之能够增加系统的总能效,以便达到约为80%的效率。

[0034] 有利的是,方法可进一步包括:在燃料电池根据第一个放热反应运行的情况下,

[0035] -把通过第一个放热反应所产生的至少一部分热量从燃料电池传递到材料,因此释放储存在材料中的氢基化合物;以及,

[0036] -把氢基化合物从材料传递到燃料电池,从而给第一个放热反应供料。

[0037] 把通过放热反应所产生的一部分热量用于释放储存在材料中的氢还有助于提高系统的总能效,达到约为80%的值。此外,氢和热量这些流量最好能符合系统的要求:利用吸热反应的一部分热量来释放氢有助于给处于放电模式的燃料电池供料。

[0038] 有利的是,方法可进一步包括:在燃料电池根据第一个放热反应运行的情况下,

[0039] -把至少一部分热量从燃料电池传递到散热器;以及,

[0040] 在燃料电池根据第二个吸热反应运行的情况下:

[0041] -把至少一部分热量从材料传递到散热器。

[0042] 利用由系统所产生的热量可应用于任何形式的装置中,例如,用于住宅供热。散热器可以是例如热交换器或者是生活热水的热水槽。

[0043] 根据一个实施例,方法进一步包括:

[0044] -把流体加热到介于300°C至1000°C之间的预定温度。

[0045] 含氢流体可以是例如水。因为把温度的值设置在300°C至1000°C之间,使得燃料电池所使用的流体,尤其是水,处于蒸发汽态。而且,吸热反应所需的电力随着电解温度的增加而减少。

[0046] 根据一个实施例,方法进一步包括:

[0047] -把流体加热到介于650°C至850°C之间的预定温度。

[0048] 含氢流体的温度在650°C至850°C之间,使之能够达到系统的最佳总能效,尤其是

基于陶瓷固体氧化物的燃料电池,更是如此。吸热反应所需的电能的量较低,吸热反应所需的热量可以通过流体本身以有效的方式来提供。

[0049] 根据一个有利的实施例,方法进一步包括:

[0050] -给燃料电池提供来自电源的电力;以及,

[0051] -来自电源的多余电力以氢基化合物的形式通过流体重组储存在储存和释放氢的装置的材料中,所述流体在根据第二个吸热反应运行的燃料电池中达到预定温度。

[0052] 在这种情况下,对其实施所述方法的系统可以与可再生能源配合工作,或者可将其连接到电网。在低消耗或者峰值功率产生期间电能可以氢的形式来储存,并且可以根据需要进行再次储存。

[0053] 本发明还涉及用于储能以及热电联产的系统,包括:

[0054] -燃料电池,能够根据第一个放热反应通过氧和氢基化合物的重组来产生电和热以及能够根据第二个吸热反应通过消耗电和热所进行的含氢流体的重组来产生氢基化合物;

[0055] -用于储存和释放氢的装置,其包含在储存氢基化合物的情况下产生热量并且在有热量的情况下释放氢基化合物的材料。

[0056] 系统进一步包括:

[0057] -含氢流体源,所述流体源连接到燃料电池,

[0058] -第一个连接,把所述流体源连接到储存和释放氢的装置,所述第一个连接用于把在把氢基化合物储存在材料中的过程所产生的热量传递到所述流体源。

[0059] 具有用于传递由用于储存和释放氢的装置所释放热量的连接的系统使之能够实施上述方法。所讨论的流体源可以是不同形式,例如是储存流体的罐。

[0060] 根据一个实施例,燃料电池连接连接着储存和释放氢的装置可籍助于:

[0061] -第二个连接,用于把材料所释放的氢基化合物传递到燃料电池;以及,

[0062] -第三个连接,用于把燃料电池所产生的热量传递到材料。

[0063] 这种连接能够把氢从燃料电池传递到储存和释放氢的装置,反之亦然。此外,在放热反应过程中产生的热量可用于释放所储存的氢,从而给燃料电池提供反应物。

[0064] 根据一个实施例,将储存和释放氢的装置配置为以低于15巴(bar)的压力来储存氢基化合物。

[0065] 因为在低于15巴的低压力下运行,所以系统所承受的爆炸风险较低,而且不需要使用复杂昂贵的设备来压缩或液化氢。在高压下爆炸的风险是由于氢是高度易燃化合物的这一事实所引起的。

[0066] 根据一个实施例,储存和释放氢的装置中所包含的材料含有金属氢化物。

[0067] 金属氢化物是特别适合通过吸附直接储存氢的材料,无需加压储罐。

[0068] 根据一个有利的实施例,金属氢化物包含氢化镁。

[0069] 尤其是,金属氢化物可以选自镁族化合物,比如 MgH_2 、 $NaMgH_2$ 、 Mg_2FeH_6 、 Mg_2NiH_4 。

[0070] 氢化镁是特别有益的,因为它对所有二元氢化物具有最高的氢吸附能力,而且还因为它在通过吸附进行储存的过程中会产生大量的热量。因此,使用这种化合物有助于通过更多可用能量而增加整体的系统性能。

[0071] 根据一个实施例,燃料电池包括陶瓷固体氧化物的组件电池。

[0072] 燃料电池通常包括一叠组件电池。特别选定陶瓷固体氧化物的组件电池是由于这种燃料电池在650°C至850°C之间的温度下可具有良好的电阻性的这一事实所促使。因为选择在燃料电池中的电解在这种温度下进行,所以降低了吸热反应的电力要求,由此使得这种运行在电力方面特别有效。此外,由吸热反应所消耗的热量可以通过加热的流体来提供,该热量构成吸热反应所消耗的大部分能量。

[0073] 根据一个实施例,陶瓷固体氧化物的组件电池包含选自离子导电材料和质子导电材料的材料。

[0074] 质子导电材料通常在400°C至600°C之间的温度下运行良好,而离子导电材料则适合650°C至850°C之间的温度。选择这些材料的另一个优点是无需采用昂贵的材料用作低温燃料电池中的催化剂。因此,燃料电池的生产成本较低。

[0075] 尤其是,离子导电材料可以是氧化钇稳定氧化锆,质子导电材料可以是基于钡、锶和钛的化合物。

[0076] 根据一个实施例,电源为燃料电池提供能量。

[0077] 有利的是,电源可以选自:电力网和光伏板的连接。

附图说明

[0078] 本发明的方法将通过阅读出于阐释性目的而以非限制性方式所列出的几个示例性实施例的以下说明以及研究附图得到更好的理解,附图包括:

[0079] -图1是用于储存以及用于热电联产的系统的示意图,表明了根据本发明的一个实施例处于放电模式的热交换以及材料;

[0080] -图2是用于储存以及用于热电联产的系统的示意图,表明了根据本发明的一个实施例处于电解模式的热交换以及材料;以及

[0081] -图3是根据处于电解模式的燃料电池的运行温度的自由焓(吉布斯自由能)、燃料电池所消耗的热量以及吸热反应的焓的演变的图示。

[0082] 为了清晰起见,各图所示的各个元件的尺寸不一定与其实际尺寸成比例。在各图中,相同的标号与相同的元件相对应。

具体实施方式

[0083] 本发明涉及适用于对用于储能以及用于热电联产的系统进行热管理的新方法。本发明的方法涉及图1和图2所图示的系统,包括燃料电池1,其根据吸热反应和放热反应这两个化学反应运行,以及用于储存和释放氢的装置2。

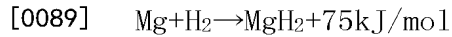
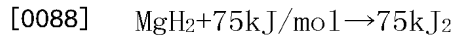
[0084] 燃料电池1通常是由多个组件电池所构成的,所述组件电池各自分别包括正极和负极。在图1用“SOFC”表示的“燃料电池”或“放电”模式中,燃料电池1通过重组氢基化合物20与氧15产生电和热。图1显示了作为实例的氢燃料电池,其中含氢化合物20是二氢 H_2 。当然,本发明可以通过使用其它化合物(例如甲醇或甲烷)替代氢基化合物的其它类别的燃料电池来实施。

[0085] 图1按照图示展示了在燃料电池1产生电和热的情况下用于储能以及热电联产的系统配置。

[0086] 用于储存和释放氢的装置2通常采用闭合形式,包含适合储存比如二氢这类氢基

化合物的材料。在下文所述的实施例中,用于储存和释放氢的装置2包含作为材料的金属氢化物。金属氢化物的优点是使之能够在较低压力下储存大量二氢,所述压力通常低于15巴。在较低压力下运行不但降低了生产和运行成本,而且降低了使用这种系统时爆炸的风险。实际上,大部分可逆型储氢装置都是基于利用需要氢压缩或液化为基础的罐子,这就涉及较高的运行成本。

[0087] 镁族氢化物,尤其包括 MgH_2 、 $NaMgH_2$ 、 Mg_2FeH_6 、 Mg_2NiH_4 在内,因其具有较高的氢吸附能力以及在释放氢时热量较高而特别有益。 MgH_2 是金属氢化物,它对所有二元氢化物都具有最高的氢吸附能力。它还能够产生大量的热量氢在氢化镁中储存和释放遵循以下反应:



[0090] 这两个反应通常是在环境压力下以及在200压力至500压力之间的温度下发生。

[0091] 下表概括了可用的不同镁族氢化物的特征:

[0092]

	储存氢的量 (质量%)	ΔH (反应所提供的能量) (kJ/mol H_2)	蓄热密度 (kWh/kg)	1巴压力下的 均衡温度 (单位为 $^{\circ}$ 位)
MgH_2	7.7	75	0.78	280
$NaMgH_2$	4.0	86	0.47	380
Mg_2FeH_6	5.5	77	0.55	320
Mg_2NiH_4	3.6	62	0.31	250

[0093] 如图1所示,燃料电池的放电模式通过注入空气15提供双氧 O_2 以及通过把二氢 H_2 从材料传递到燃料电池1来确保。

[0094] 所储存的氢的释放籍助于上文所述的吸热反应来发生,提供通过氧和氢重组的放热反应在燃料电池1中所产生的热量 Q 。热量 Q 通常只表示处于放电模式的燃料电池1所产生的一部分总热量。实际上,所产生的与热量 Q' 相对应的另一部分热量有利于通过经由连接12传递而加以利用,从而满足散热器的能量需求。例如,散热器可以是比如建筑物这类设施4中的住宅供热。

[0095] 由燃料电池产生的电能还可以通过经由电气连接11为设施4提供能量而加以利用。在二氢燃料电池1的情况下,处于放电模式的电池的放热反应产生水。该水有利于经由流体回路13而重新获得,以便储存在罐3中。

[0096] 应该注意的是,上述系统不能完全闭合的。因此,燃料电池所产生的一部分能量作

为损耗热 Q_{p,e_p} 而消耗。该热量 Q_{p,e_p} 不能再在系统中加以利用,例如,是由电池中的欧姆损耗以及系统的组成材料中的热传导损耗所造成的。

[0097] 如图1所示,可进一步通过系统外部的电源5为系统4提供电能。例如,该电源可以是光伏板或者电力网。该电源通过连接50连接着装置4。

[0098] 当燃料电池以放电模式运行时,意即在根据第一个放热反应运行时,上述系统的运行具有优化燃料电池1与用于储存和释放氢的装置2之间的氢和热量的流量的优点。。通过重新定向在燃料电池中产生的一部分热量 Q ,系统消除了为了释放所储存的氢并确保向放热反应连续提供反应物而对外部热源的需求。

[0099] 图2按照图示展示了燃料电池1以电解模式运行时,也称之为SOEC,上文所述的同一系统的配置。在电解时,燃料电池处于第二个吸热反应的位置。在二氢燃料电池的情况下,该吸热反应与处于所选温度下的水的水解相对应。

[0100] 因此,水解需要提供一定量的水 H_2O 、电能来源以及热能来源。

[0101] 燃料电池1的电解有利于通过经由连接51提供来自系统外的电源5的电能来发生。

[0102] 取决于所采用的燃料电池1的类型,燃料电池的组件电池中的主导温度通常是在 $20^{\circ}C$ 和 $1000^{\circ}C$ 之间。

[0103] 吸热反应消耗含氢流体并将其分解为氢基化合物。在图2所示的情况下,流体是水,化合物是氢。吸热反应产生双氧和二氢,并经由出口17将所述双氧传递到系统外以及将所述二氢传递到用于储存和释放能量的装置2。

[0104] 在储存氢的过程中,通过在用于储存和释放氢的装置2中的基于氢化镁材料的吸附,会产生热量 Q_s 。常规方法可能是利用该热量为燃料电池1提供热能。但是,本发明提出这种热量的另一种用途,其实实施起来更有益且成本更低。

[0105] 本发明没有提出直接给燃料电池的吸热反应提供热量。包括燃料电池的系统的管理中普遍采用的直接供热的方法具有多个缺点。首先,燃料电池的组件电池很难承受温度变化,因此在有温度梯度的情况下,暴露出结构损坏的较大风险之中。这一限制使其难以准确地控制燃料电池的热量流量,尤其是由于热量要求根据电解模式是异热、自热或放热而决定如何向燃料电池提供电能。

[0106] 如图2所示,本发明的系统通过第一个连接22把热量 Q_s 传递到含氢流体源6。在图2所示的情况下,流体源6包含水。通过来自用于储存和释放氢的装置2的热量使得该流体源达到预定温度 T_c 。有利的是,所选择的该预定温度与处于电解模式的燃料电池中的主导温度 T 相对应。最好选择高于燃料电池1中的主导温度的预定温度,以便使流体60达到预定温度 T_e ,在这种情况下,水本身可以提供吸热反应所需的热量并且可以补偿把水源6与燃料电池相连接流体回路中的所有热损耗。

[0107] 水源6可以是包含水箱3的闭合流体回路的一部分,并且连接使得流体能够在水箱与燃料电池1之间流动。

[0108] 热量 Q_s 可能并不与吸收氢的材料所产生的所有热能相对应。在这种情况下,如图2所示,可以把通过材料在氢吸附过程中所产生的部分热量 Q'' 提供给装置4而加以使用。

[0109] 在把水带到燃料电池的流体回路中以及带到在储存和释放氢的装置2与装置4的连接的过程中会产生热损耗 Q'_p 。

[0110] 使用水来加热到预定温度 T_c 可确保系统的简单有效的热管理。实际上,在储存氢

的过程中由氢化物所释放的热量用于使进入电解模式的燃料电池的水蒸发。系统通过从废气(在这种情况下,为氧和氢)中回收热量把电解剂加热到运行温度,这可以通过高温热交换器来回收所述热量。水蒸汽用作能够缓和处于电解模式的燃料电池中的温度梯度的传热流体,而不是直接加热陶瓷的组件电池。流体的循环有助于将吸热反应保持在通过给水源6提供的热量 Q_s 所选定的稳定温度。如下文所述,选择把水加热到多少预定温度 T_c 在一定程度上取决于所采用的燃料电池1的性质以及热管理的选择:集中于电力消耗或者热量消耗。由过热蒸汽所提供的热量使之能够减少电解反应所消耗的电力,与此同时还能保持装置处于自热乃至异热状态。

[0111] 如图2所示,处于电解模式的燃料电池也是能量损耗18的来源,通常为欧姆损耗 E_p 。

[0112] 图1和图2展示了两种配置,其中可见用于储能和用于热电联产的系统,所述两种配置取决于燃料电池1处于电解模式(图2)或者处于放电模式(图1)。因此,上文所述的系统,除燃料电池1、用于储存和释放氢的装置2以及水源6之外,还包括:用于把热量 Q_s 传递到水源6的第一个连接22,用于确保氢在燃料电池1与储存和释放氢的装置2之间流动的第二个连接20以及用于在放电模式中把热量 Q 从燃料电池1传递到用于储存和释放氢的装置2的第三个连接10。

[0113] 所述系统各个部件之间电、热以及材料的不同流量构成根据本发明的方法的一部分。

[0114] 根据本发明的方法尤其包括传递在用于储存和释放氢的装置中所产生的热量 Q_s ,以便把来自水源6的水加热到理想的预定温度 T_c ,如上文所述。

[0115] 外部电源5和用于储能以及用于热电联产的系统的使用使之能够缓和任何规模电力网中的电能消耗波动性。实际上,电源5可能并不连续产生装置4所需的能量。光伏板仅在一定光照条件下产生电力,所述光照条件并非一直与消费需求相对应。上述系统因此能够把产生的过量能量储存为氢,然后在能量需求超出能量产生的情况下重新使用所述氢。

[0116] 在较大电力网中使用时,这种系统可以平缓消耗曲线并因此简化电力网的管理,目的在于更可靠的能源制造,不易发生与突然的消耗高峰相关的电力损耗。

[0117] 所采用的燃料电池1的性质在一定程度上决定了通过热量 Q_s 把水加热到多高的温度。图3是一幅图表,按照图示显示了在环境压力(1大气压)下根据燃料电池中主导温度的系统中的各种热力学变量的变化。

[0118] 曲线9与必须给在燃料电池处于电解模式时所产生的吸热反应提供的热量相对应。该热量等于燃料电池1中的温度 T 与燃料电池电解之前与之后的熵之间的熵差 ΔS 的乘积。图3的带101所示的第一阶段包括在温度 T 下该热量的线性增加。水从液态变为汽态的相变解释了在 100°C 时所需热量突然下降。曲线9演变的第二阶段也是 100°C 至 1000°C 之间的线性增加。

[0119] 值得注意的是,所需热量会随着温度 T 而增加。

[0120] 曲线8表示吸热反应自由焓 ΔG 或者吉布斯自由能的变化。该能量与通过水解产生氧和氢所需的最低电能相对应。

[0121] 曲线7表示吸热反应的焓 ΔH 的变化,与为了进行所述吸热反应而提供的总能量

相对应,使热量 $Q=T\Delta S$ 加电力 ΔG 。

[0122] 如图3所示,水为吸热反应提供的总能量,水处于液态时大于水处于汽态时。当水经受液相/汽相转变时,可以用能量的下降表示这个差异,如图3的区间70所示。因此,优选的是使用在高于100°C温度下运行的燃料电池1。

[0123] 值得注意的是,在处于汽态时,在100°C至1000°C之间有待于给吸热反应所提供的总能量增加的非常少。因为总能量是个大约固定的值,而且考虑到有待于向燃料电池提供的热量 Q 的值会随着温度而增加,所以有待于作为电力所提供的能量的值会随着温度而减少。

[0124] 因此,为了使电解消耗较少电能,有益的是利用与较高运行温度相容的燃料电池,尤其是如图3的带100所示在650°C至850°C之间。由图3中的箭头80所示的区间与有待于向处于电解模式的800°C下的燃料电池所提供的热能相对应。可以通过汽态的水提供该热量。在800°C下所提供的电能如图3中的区间81所表示。陶瓷固体氧化物的燃料电池1是符合标准的最佳候选。根据这些陶瓷燃料电池的组成材料,对于质子导电材料而言,电解模式的运行温度可介于400°C至600°C之间,对于比如氧化钇稳定氧化锆这样的离子导电材料而言,可介于650°C至850°C之间。用于热电联产的商业电池由两个电极构成,掺铈镧钴用作正电极,镍和氧化钇稳定氧化锆的金属陶瓷(陶瓷和金属的混合物)用作负电极,所述负电极是放电模式下氧化反应以及电解模式下还原反应的位置。

[0125] 使用陶瓷固体氧化物的燃料电池还具有可以有效进行吸热反应的优点,所述吸热反应可产生氢和氧且无需基于比如铂贵金属的昂贵催化剂。

[0126] 仅出于阐释性目的,下面将要阐释所述系统所涉及的能量数量的实例,表明系统的热量和能量管理可以达到约为80%的总能效。

[0127] 在该阐释性实例中,假设电源5为处于电解模式的燃料电池1提供10kWh的电能。该能量的5%是通过不可回收的热损耗所损耗的,表示约为0.5kWh。假设处于电解模式,燃料电池1相对于净热值而言的效率为95%,而且供给燃料电池的电能根据上述放热模式引起吸热反应。

[0128] 吸附在用于储存和释放氢装置的材料中的氢产生2.9kWh的能量,作为热量。相当于该能量的1.9kWh的一部分能量用于使来自水源6的水蒸发汽化,从而使其达到800°C的温度。其余部分的1.0kWh能量用于给建筑物供热。

[0129] 传递来自材料的流体回路的热损耗表示为所释放的2.9kWh能量的大约10%或者约为0.3kWh。

[0130] 因此,当燃料电池根据第二个吸热反应运行时,把1kWh的热量用于满足消耗需求,给装置4提供热量。

[0131] 在燃料电池根据第一个放热反应以放电模式运行的情况下,损耗 E_p 表示在反应中由氢所提供总能量的大约10%。所提供的氢相当于提供11kWh的能量。因此,损耗 E_p 表示1.1kWh的能量损耗。

[0132] 放热反应产生5.1kWh的热量和4.8kWh的电力。把相当于所产生的5.1kWh热量中的2.9kWh的一部分热量用于释放储存在用于储存和释放氢装置的材料中的氢。剩余部分的热量,相当于2.2kWh的能量,则用于加热装置4。

[0133] 因此,该反应的能量性能如下:

[0134] 关于由外部电源5给系统提供的10kWh的总能量,产生4.8kWh的电能:这相当于48%的总电效率。

[0135] 关于给系统提供的10kWh的总能量,1.0kWh+2.2kWh的能量作为热量通过给装置4提供而投入使用。这相当于32%的总热效率。

[0136] 由此提供的10kWh的总能量使之能够利用4.8kWh+1.0kWh+2.2kWh,即8kWh电和热形式的能量。因此,系统的总能效是80%。

[0137] 本发明不仅限于上文所示的实施例。

[0138] 例如,所采用的氢基化合物可以是甲醇、甲烷或者是可以参与燃料电池的放热反应的任何其它氢基化合物,上述系统的设置无需任何其它改变。

[0139] 用于储存氢基化合物的材料还可以有不同的形式。除了金属氢化物之外,还可以考虑能够吸收氢基化合物的任何其它材料,尤其是除上文所述的其它氢化物类。

[0140] 二氢的吸附导致在指定压力下释放热量。释放二氢的逆反应需要在指定压力下提供外热。但是,氢的释放和储存可以通过改变用于储存和释放氢的装置中的压力在补充的基础上进行调整。通过减少压力,释放所储存氢所需的热量就会减少。把影响氢储存和释放反应的两个参数即压力和热量相结合使得调整能够进一步增加系统的整体效率。

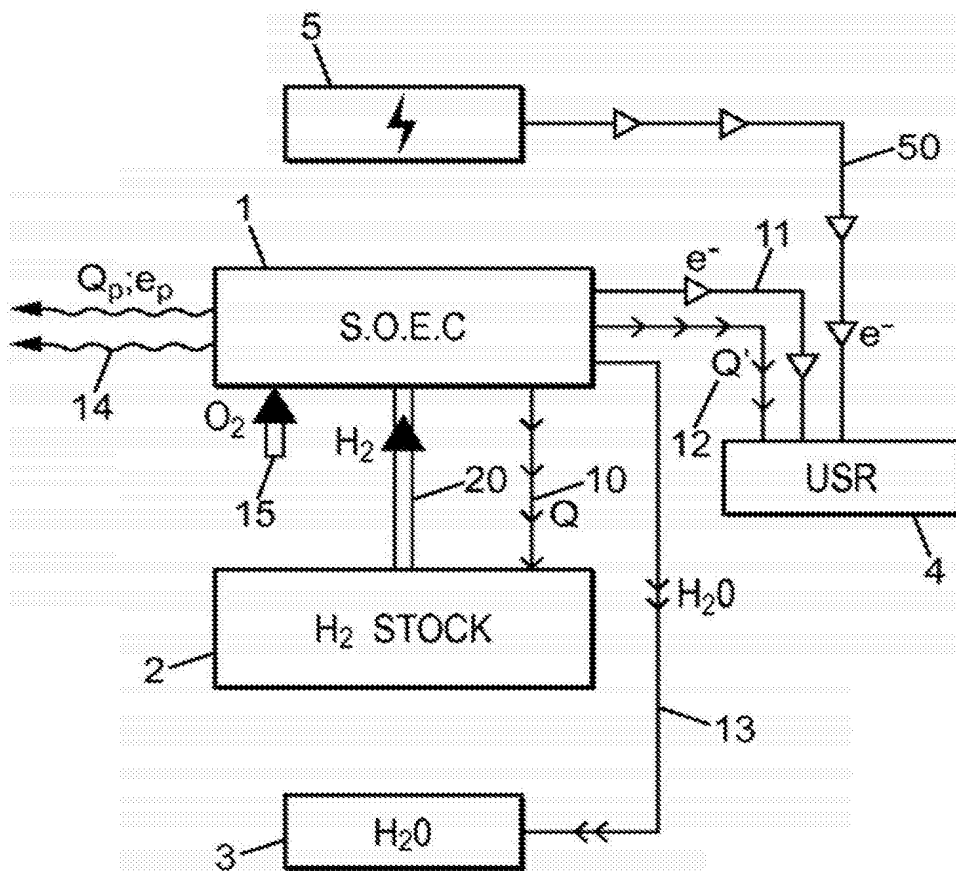


图1

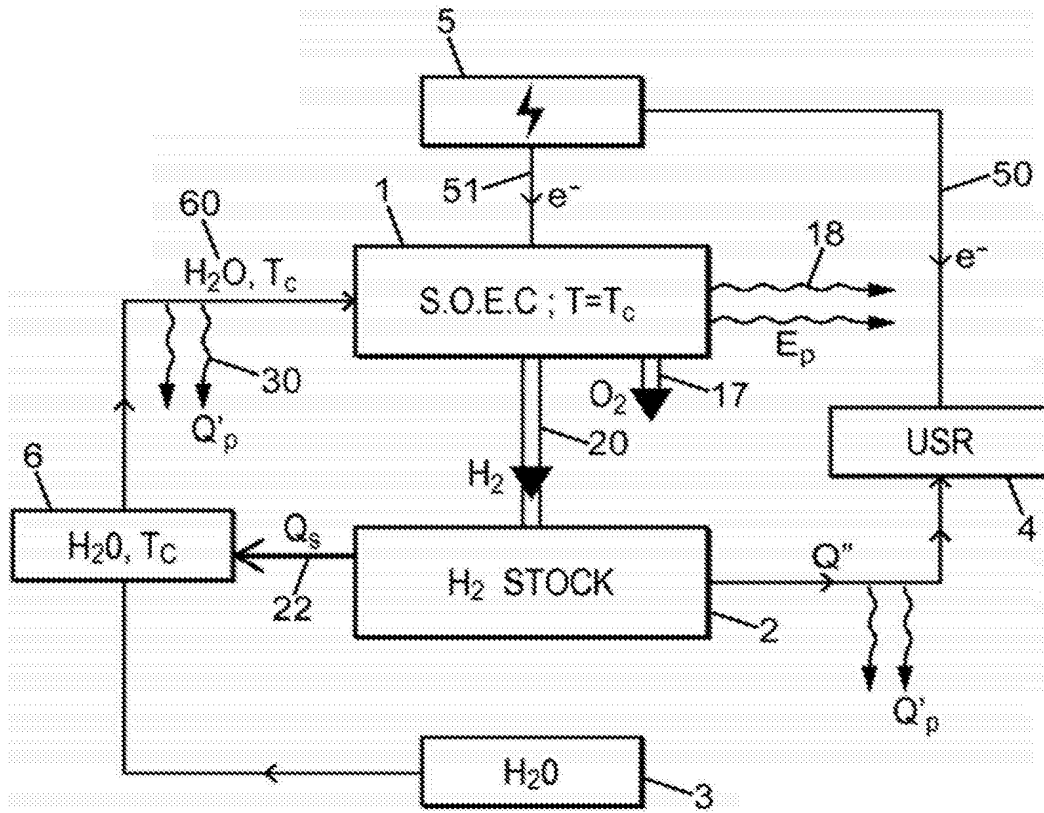


图2

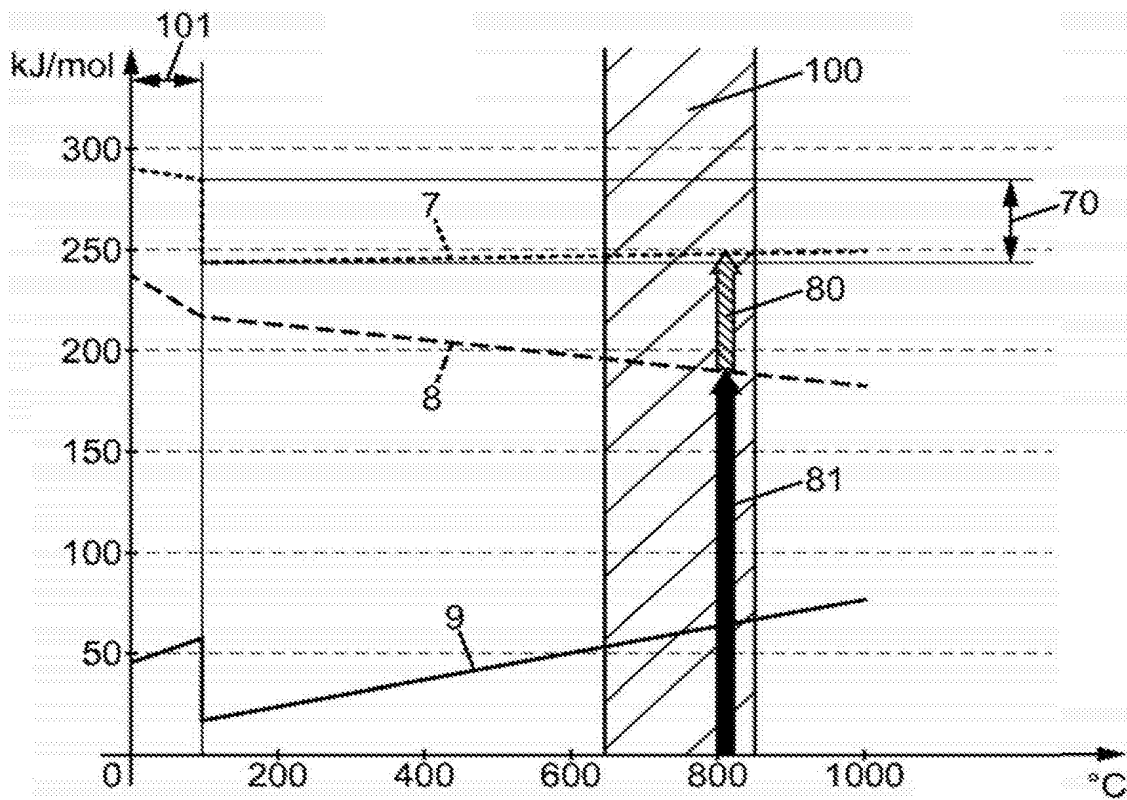


图3