

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 418**

51 Int. Cl.:

H01M 8/06

(2006.01)

H01M 8/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03795093 .8**

96 Fecha de presentación: **15.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1540760**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **APARATO GENERADOR DE ENERGÍA.**

30 Prioridad:
13.09.2002 GB 0221304

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2011

73 Titular/es:
ZEG Power AS
Postboks 6031 Postterminalen c/o CMR AS
5892 Bergen, NO

72 Inventor/es:
VIK, Arild y
RÄHEIM, Arne

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 368 418 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato generador de energía

Esta invención se refiere a un aparato generador de energía que contiene celdas de combustible y, en particular
5 pero no exclusivamente, a un aparato que permite la coproducción de hidrógeno y electricidad.

- Existe una creciente necesidad de producir energía de forma lo más eficaz y limpia posible. Una preocupación especial es la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. Es ampliamente reconocido que ésta contribuye al calentamiento global, por lo que se hacen esfuerzos por reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.
- 10 Una manera de conseguirlo es, sin duda, aumentando la eficacia con la que se genera energía a partir de combustible. Otra posible manera de reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera consiste en capturar y almacenar el dióxido de carbono producido mediante el proceso de generación de energía. Esto resulta problemático en los sistemas generadores de energía convencionales basados en la combustión en aire, puesto que el dióxido de carbono presente en los productos de combustión está mezclado con una gran cantidad de nitrógeno.
- 15 La presencia de nitrógeno encarece significativamente la captura y separación del dióxido de carbono.

En los últimos años, el interés se ha centrado en celdas de combustible, que son dispositivos capaces de generar una corriente eléctrica y calor directamente a partir de combustible sin combustión. La generación directa de corriente eléctrica significa que la eficacia de tales dispositivos no está restringida por límites de eficacia
20 termodinámica. Sin embargo, los sistemas generadores de energía basados en celdas de combustible pueden seguir produciendo dióxido de carbono.

Sistemas de celdas de combustible

- 25 La mayoría de las celdas de combustible funcionan con combustible gaseoso, normalmente hidrógeno (H₂), metano (CH₄) o monóxido de carbono (CO), así como con oxígeno (O₂). Una celda de combustible comprende un ánodo y un cátodo separados uno del otro por un electrolito. Transcurren dos tipos de reacciones electroquímicas: semirreacción(es) de oxidación en el ánodo y semirreacción(es) de reducción en el cátodo. Típicamente, el hidrógeno (que se puede haber producido en el lugar a partir de gas natural u otro combustible en un proceso conocido como "reformado") sufre una reacción electroquímica en el ánodo, el oxígeno (que puede ser suministrado en forma de aire) sufre una reacción electroquímica en el cátodo y la reacción neta proporciona agua y genera energía eléctrica. En el flujo de entrada a la celda de combustible también pueden estar presentes otros componentes, tales como metano o monóxido de carbono, especialmente cuando el hidrógeno se prepara por reformado de gas natural con vapor o gasificación de carbón. Esto significa que puede haber otros productos
35 además del agua, como dióxido de carbono.

Existen varios tipos de celdas de combustible, algunos de los cuales se describen a continuación.

- Las celdas de PEM (membrana electrolítica polimérica o membrana de intercambio de protones) trabajan a
40 temperaturas bajas (60 a 100°C). El electrolito es un polímero sólido flexible. Los cationes hidrógeno pasan del ánodo al cátodo. Se usan catalizadores de platino tanto en el cátodo como en el ánodo. Se produce agua en el cátodo.

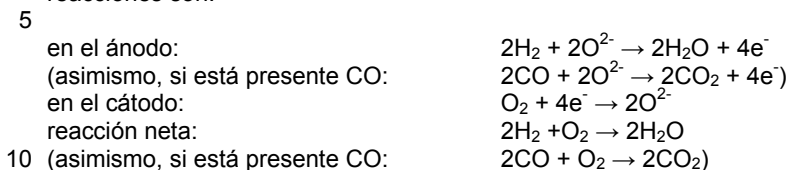
- Las PAFC (celdas de combustible de ácido fosfórico) trabajan a temperaturas moderadas (150 a 200°C). El
45 electrolito es una matriz de ácido fosfórico. Los cationes hidrógeno pasan del ánodo al cátodo. Se usan catalizadores de platino tanto en el cátodo como en el ánodo. Se puede tolerar una pequeña cantidad de monóxido de carbono en el flujo de entrada de hidrógeno. Se produce agua en el cátodo. Las reacciones tanto para las celdas de combustible de PEM como para las PAFC son:

- 50 en el ánodo: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 en el cátodo: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 reacción neta: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

- Las MCFC (celdas de combustible de carbonato fundido) trabajan a temperaturas elevadas (600 a 1.000°C). El
55 electrolito es una matriz de carbonatos (por ejemplo, carbonatos de litio, sódico, potásico y/o de magnesio). Los aniones carbonato pasan del cátodo al ánodo, y los aniones carbonato perdidos por esta vía se reponen suministrando dióxido de carbono al cátodo. En el flujo de entrada de hidrógeno también puede estar presente monóxido de carbono que se usa como combustible. Se produce agua en el ánodo. Las reacciones son:

- 60 en el ánodo: $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$
 (asimismo, si está presente CO: $2\text{CO} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$)
 en el cátodo: $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
 reacción neta: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 (asimismo, si está presente CO: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$)

Las SOFC (celdas de combustible de óxido sólido) también trabajan a temperaturas elevadas (600 a 1.000°C). El electrolito es un compuesto cerámico sólido, por ejemplo óxidos de circonio. Los iones óxido pasan del cátodo al ánodo. De nuevo se puede usar monóxido de carbono como combustible. Se produce agua en el ánodo. Las reacciones son:



Los dos tipos de celdas de combustible más prometedores son la celda de combustible de óxido sólido (SOFC), que trabaja típicamente entre 600 y 1.000°C, y la celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM), que trabaja típicamente a 80°C.

15 La SOFC puede trabajar con la mayoría de los combustibles hidrocarbonados gaseosos o combustibles derivados del reformado de gas natural, diésel, gasolina o de la gasificación de combustibles sólidos. Cuando se usan combustibles carbonosos, los gases de producto contendrán dióxido de carbono. En aplicaciones estacionarias, el dióxido de carbono se puede capturar y secuestrar, pero esto es más difícil de realizar en aplicaciones móviles, como en los coches. Además, la celda de combustible de PEM más comúnmente usada para aplicaciones móviles requiere generalmente hidrógeno purificado para trabajar por debajo de 150°C.

25 Sigue existiendo una demanda de sistemas generadores de energía y de hidrógeno altamente eficaces y limpios que permitan la transición a un uso sostenible y poco contaminante de la energía de combustibles fósiles sin la liberación de dióxido de carbono a la atmósfera.

La separación de dióxido de carbono se puede realizar de diferentes maneras. Una posibilidad reside en el uso de membranas para separar las diferentes especies, otra consiste en absorber gases en líquidos o sólidos y desorber los gases por separado usando ciclos de presión oscilante o de temperatura oscilante.

30 Aunque la eficacia de las celdas de combustible no está limitada termodinámicamente, se ha demostrado, en particular, que es difícil alcanzar unas eficacias que se aproximen al máximo teórico. Numerosos sistemas híbridos han aprovechado el exceso de calor generado por una SOFC en una turbina u otra máquina. Sin embargo, estos sistemas son complejos, y la eficacia total está limitada por la máquina termodinámica.

35 Una propuesta se describe en el documento US 5,079,103. En este documento se reconoce que puede haber hidrógeno en los gases que salen del ánodo de celdas de combustible tales como MCFC o SOFC y, en lugar de usarlo para la generación de energía de baja calidad (por ejemplo por combustión), se procura separar éste y el dióxido de carbono del gas de desecho y utilizarlo más eficazmente. El hidrógeno se puede separar del gas de desecho por absorción con presión oscilante (PSA) y reciclar para el ánodo. El dióxido de carbono también se puede separar del gas de desecho del ánodo y, en el caso de las MCFC, enviar al cátodo, reduciendo de este modo la demanda de dióxido de carbono suministrado desde el exterior. El dióxido de carbono se puede separar del gas de desecho del ánodo mediante una etapa de depuración o mediante PSA. Por lo tanto, este documento describe que el reciclaje de hidrógeno y dióxido de carbono de esta manera proporciona más energía que el simple quemado del gas de desecho del ánodo. El documento también describe, como corriente de alimentación para el ánodo, gas natural que se reforma internamente en hidrógeno. Puesto que se usa gas natural, puede ser necesario realizar una desulfuración, y el reciclaje del hidrógeno puede fomentarla. Sin embargo, aunque este documento reivindica unas eficacias globales de hasta 70%, éstas siguen siendo bastante inferiores al máximo teórico. Además, puesto que se lleva a cabo una eliminación de dióxido de carbono del flujo de salida de la celda de combustible, se han de limpiar grandes volúmenes de gas.

El documento US 2001/0010873 describe una SOFC en la que se introduce en una celda de combustible un combustible con contenido en hidrocarburos que se convierte en ella en un gas de síntesis (una reacción endotérmica). El gas de síntesis sufre después una reacción electroquímica parcial (una reacción exotérmica), generando de este modo electricidad. El combustible con contenido en hidrocarburos se suministra en tal exceso que no se requiere una refrigeración adicional de la celda de combustible, es decir, la producción del gas de síntesis es suficientemente endotérmica como para contrarrestar la reacción electroquímica exotérmica. Este documento enseña el uso de gas natural, al que se ha añadido agua, como combustible con contenido en hidrocarburos. La conversión de metano y agua en hidrógeno y dióxido de carbono ocurre dentro de la celda de combustible antes de la reacción electroquímica. El procedimiento del documento US 2001/0010873 adolece de varios problemas. En primer lugar, no aborda satisfactoriamente el problema del uso eficaz del combustible. En segundo lugar, no proporciona un procedimiento eficaz para la separación del material de escape. En tercer lugar, con el fin de evitar la coquización, la cantidad de oxígeno debe mantenerse baja, lo que limita el potencial electroquímico. El resultado es un rendimiento inferior al óptimo con respecto a la eficacia eléctrica y la densidad de potencia.

El documento WO 02/15295 describe un generador de celda de combustible en el que el combustible agotado de una primera cámara de la celda de combustible se usa posteriormente en una segunda cámara de la celda de combustible para aumentar el aprovechamiento del combustible, con el fin de producir un gas de escape que contiene esencialmente dióxido de carbono y agua para un tratamiento posterior de manera que el dióxido de carbono se pueda separar y no se emita a la atmósfera. Sin embargo, este sistema no utiliza el sistema de separación de dióxido de carbono para aumentar la eficacia eléctrica más allá de la que se obtiene mediante el mayor aprovechamiento del combustible.

En "SOFC Efficiency at non standard conditions", Electrochemical Proceedings, volumen 97-18, se presentan consideraciones teóricas para los sistemas de SOFC de alta eficacia y se sugiere la circulación de gas anódico con condensación de agua y reciclaje de hidrógeno como medio para obtener altas eficacias en los sistemas de combustible de hidrógeno. Aunque este concepto teórico permite mejorar las eficacias eléctricas, esto solo se puede realizar reduciendo la densidad de potencia, puesto que se requiere un potencial de celda muy elevado. Este artículo no describe sistemas que muestren tanto una eficacia elevada como una alta densidad de potencia.

Los documentos US 2781248, BE 881637 y otros documentos describen sistemas para la preparación de hidrógeno usando óxido de calcio como absorbente de dióxido de carbono.

Aunque se conoce el uso del reciclaje de gas anódico para mejorar la eficacia de un sistema de celda de combustible y el uso de ciclos de óxido de calcio/carbonato cálcico para la preparación de hidrógeno, sigue existiendo la necesidad de realizar mejoras en relación con la eficacia eléctrica, la densidad de potencia, la separación de dióxido de carbono y las pérdidas por corrientes parásitas.

El documento WO 02/37590 describe un reformador y una celda de combustible que presentan las características del preámbulo de la reivindicación 1. La invención se caracteriza además por la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

Así pues, se apreciará que, de acuerdo con la presente invención, el hidrógeno se produce y se separa antes de entrar en la celda de combustible. La separación del hidrógeno antes de entrar en la celda de combustible es ventajoso porque permite aumentar el potencial electroquímico (voltaje) del combustible. La presencia de dióxido de carbono o agua reduce el voltaje. Además, la separación anterior a la celda de combustible facilita el procesamiento y la manipulación de los componentes separados.

En el aspecto más amplio de la invención, la corriente con contenido en hidrógeno que es alimentada desde el módulo de reformado al ánodo puede contener aún algo de dióxido de carbono. Preferentemente, sin embargo, contiene no más de 10% en moles de dióxido de carbono, preferentemente no más de 5% en moles de dióxido de carbono, más preferentemente no más de 1% en moles de dióxido de carbono, más preferentemente no más de 0,1% en moles de dióxido de carbono, con especial preferencia nada o sustancialmente nada de dióxido de carbono. Esto permite que el voltaje sea aún más alto y hace que los componentes sean aún más fáciles de procesar y de manipular según se desee en comparación con los sistemas convencionales. Esto resulta especialmente útil cuando se desee obtener una separación y/o secuestro eficaz de dióxido de carbono.

Preferentemente, la corriente con contenido en hidrógeno que es alimentada al ánodo no contiene o sustancialmente no contiene ningún otro componente aparte de agua. Con más preferencia, no se encuentra presente nada o sustancialmente nada de agua.

Las referencias que se hacen al agua en la presente memoria pretenden incluir agua en cualquier estado, es decir, líquido, vapor, etc.

Los demás componentes de los cuales el módulo de reformado debe separar el hidrógeno dependerán del combustible usado y del procedimiento de reformado. Los combustibles adecuados incluyen combustibles hidrocarbonados, en particular aquellos que requieren calor para su reacción de reformado. Ejemplos de combustibles adecuados son gas natural, metano, metanol, diésel, gasolina, carbón, biomasa, gases procedentes de la gasificación de materia orgánica tal como biomasa o carburos/ hidrocarburos, gases procedentes de la descomposición biológica de materia orgánica tal como biomasa o carburos/ hidrocarburos, e hidratos de gas. Se puede usar cualquier procedimiento de reformado adecuado; un procedimiento adecuado es el reformado con vapor.

En el aspecto más amplio de la invención, la corriente con contenido en hidrógeno que es alimentada desde el módulo de reformado al ánodo también puede contener algunos contaminantes. Preferentemente, sin embargo, contiene al menos 90% de hidrógeno, más preferentemente al menos 95% de hidrógeno, más preferentemente al menos 99% de hidrógeno, más preferentemente al menos 99,9% de hidrógeno, refiriéndose los porcentajes indicados a % en moles. Con especial preferencia no contiene o sustancialmente no contiene ningún otro componente aparte de hidrógeno. Esto incrementa adicionalmente el voltaje y facilita el procesamiento y la manipulación. Esto se debe a que en la mayoría de los tipos de celdas de combustible, cuando el hidrógeno es el único flujo de entrada en el ánodo, el único flujo de salida del ánodo es hidrógeno y, en la medida que transcurre la

reacción electroquímica, agua.

No obstante, se puede tolerar la presencia de algo de nitrógeno (por ejemplo, debido a que está presente en el combustible de gas natural) puesto que no afectará al voltaje.

5 Cuando el flujo de salida del ánodo presenta agua, es posible de acuerdo con la invención que ésta permanezca en la etapa final del procesamiento. Preferentemente, sin embargo, se proporcionan medios para eliminar el agua de la corriente de salida del ánodo, por ejemplo se puede usar un condensador o una unidad de absorción de agua. Esto permite adicionalmente aumentar el potencial electroquímico (voltaje) del combustible y también facilita la
10 manipulación y el uso de la corriente resultante.

El hidrógeno producido a la salida de la celda de combustible de acuerdo con la invención se puede derivar por completo para el uso en un proceso separado. Esto supone claros beneficios, puesto que el hidrógeno purificado es una valiosa materia prima para muchas aplicaciones. No obstante, el aparato de la presente invención está
15 adaptado o es capaz de reciclar al menos una parte del hidrógeno de vuelta a la entrada de la celda de combustible. Se puede obtener un mayor grado de eficacia reciclando el hidrógeno presente en el gas de desecho del ánodo de vuelta al ánodo, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, al mismo tiempo que se sigue brindando la posibilidad de derivar una parte del hidrógeno.

20 La cantidad de hidrógeno reciclado de vuelta al ánodo en comparación con la cantidad de hidrógeno derivado es variable. Esto significa que el aparato presenta un alto grado de flexibilidad operacional. La cantidad de hidrógeno derivado puede variar, por ejemplo, en un amplio intervalo de cero a todo o sustancialmente todo el hidrógeno presente en el flujo de salida del ánodo, dependiendo de los requisitos concretos. Por ejemplo, la relación entre hidrógeno reciclado e hidrógeno derivado puede ser de 100:0, 95:5, 90:10, 75:25, 50:50, 25:75, 10:90, 5:95 ó 0:100.

25 Los sistemas de SOFC convencionales presentan defectos significativos. Concretamente, cuando el voltaje de celda de una SOFC convencional es elevado, el aprovechamiento del combustible es reducido porque el potencial electroquímico del combustible tiene que ser mayor que el voltaje de celda y solo se puede usar una fracción del combustible. A la inversa, cuando el voltaje de celda de una SOFC convencional es bajo, la eficacia es baja. Por el
30 contrario, algunas realizaciones preferidas de la presente invención permiten un voltaje de celda elevado, una eficacia elevada y un aprovechamiento elevado del combustible. Realizaciones preferidas alternativas de la presente invención permiten un voltaje de celda bajo, una eficacia elevada (puesto que el calor generado en el modo de voltaje de celda bajo se puede usar para la producción de hidrógeno) y un aprovechamiento elevado del combustible. En ambos tipos de realización, el aprovechamiento del combustible es alto porque el combustible se
35 aprovecha en su totalidad para la generación de electricidad y/o hidrógeno.

En un modo de funcionamiento posible de acuerdo con la invención, se condensa agua a partir de la corriente de escape del ánodo y todo el hidrógeno presente en la corriente resultante se recicla al ánodo en lugar de ser derivado.

40 En otro modo de funcionamiento posible de acuerdo con la invención, se condensa agua a partir de la corriente de escape del ánodo y todo el hidrógeno presente en la corriente resultante se deriva en lugar de ser reciclado de vuelta al ánodo.

45 En otro modo de funcionamiento posible de acuerdo con la invención, se condensa agua a partir de la corriente de escape del ánodo, una parte del hidrógeno presente en la corriente resultante se deriva y una parte se recicla de vuelta al ánodo.

El aparato puede ser flexible tanto a corto como a largo plazo. Por ejemplo, si existe una demanda inmediata de más
50 hidrógeno purificado, la cantidad de hidrógeno derivado se puede maximizar simplemente ajustando los medios que dirigen el hidrógeno de manera que éste se derive en lugar de que se recicle. También se pueden realizar ajustes para abordar diferentes cargas en el sistema generador de energía. Por ejemplo, se puede lograr una mayor eficacia con cargas inferiores a la máxima trabajando a un voltaje de celda mayor a costa de la densidad de potencia. Esto se logra cuando el reciclaje de hidrógeno se controla de manera que se obtenga una presión parcial de hidrógeno
55 elevada en el ánodo. Esta última situación se comenta con más detalle a continuación y puede resultar útil cuando el coste de las celdas de combustible se vuelva menos importante en el futuro y una densidad de potencia menor (es decir, potencia por celda) sea menos problemática. Cabe señalar, sin embargo, que el uso de relaciones de hidrógeno/ agua más altas o el funcionamiento a voltajes de celda más elevados representa meramente una de las muchas maneras de hacer funcionar un aparato de acuerdo con la invención. Se puede lograr una mayor eficacia
60 incluso cuando no se trabaje de esta manera. Por ejemplo, se puede seleccionar un modo de funcionamiento del aparato que maximice la densidad de potencia (potencia producida por celda).

Se puede usar cualquier procedimiento conocido para reformar el combustible hidrocarbonado. De forma similar, se puede usar cualquier procedimiento conocido para separar el hidrógeno producido de este modo de los demás
65 componentes presentes después del reformado.

Un procedimiento que es compatible con la presente invención implica la reacción de metano con agua. Ésta produce hidrógeno y monóxido de carbono (una reacción de reformado). El monóxido de carbono reacciona después con agua para producir hidrógeno y dióxido de carbono (una reacción de desplazamiento). El dióxido de carbono se puede separar o absorber mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo en una etapa de depuración, mediante absorción con presión oscilante (usando, por ejemplo, una amina) o por reacción con un componente adicional. Esto permite generar una corriente separada de dióxido de carbono o desechar el dióxido de carbono, por ejemplo por absorción en un sólido desechable. Por ejemplo, el dióxido de carbono puede reaccionar con un óxido de metal, por ejemplo un óxido de un metal del grupo II, por ejemplo óxido de calcio, para producir un carbonato metálico (una reacción de carbonatación). En este caso, la reacción global de reformado, desplazamiento y carbonatación puede ser la siguiente:



en la que me es un metal, por ejemplo calcio. El dióxido de carbono se puede liberar seguidamente del carbonato metálico por calentamiento, lo que se conoce como reacción de desorción, o, cuando el metal es calcio, mediante una reacción de calcinación.

La absorción de dióxido de carbono también se puede lograr por reacción con un hidróxido metálico, por ejemplo un hidróxido de un metal del grupo II, por ejemplo hidróxido de calcio.

Como se ha señalado anteriormente, el dióxido de carbono se puede liberar de un carbonato metálico mediante una reacción de desorción. Por lo tanto, el aparato de la presente invención comprende, en algunas realizaciones preferidas, un módulo que está adaptado para que pueda producirse una desorción.

Cuando proceda, las reacciones de carbonatación y de desorción pueden transcurrir en módulos separados. Por ejemplo, el módulo de reformado se puede adaptar de manera que se produzcan en él el reformado, el desplazamiento y la carbonatación para producir hidrógeno y dióxido de carbono secuestrado (en forma de un carbonato metálico), y puede haber un módulo de desorción separado adaptado para liberar el dióxido de carbono del carbonato metálico. Esto tiene la ventaja de que el óxido de metal procedente del módulo de desorción se puede transferir al módulo de reformado, y el carbonato metálico procedente del módulo de reformado se puede transferir al módulo de desorción en un momento apropiado. Esto reduce la necesidad de suministrar carbonato metálico. Igualmente permite producir dióxido de carbono, que a su vez es valioso como materia prima o como componente a suministrar al cátodo de celdas de combustible MCFC. Por supuesto, estas ventajas son complementarias a las ventajas medioambientales fundamentales de la separación del dióxido de carbono de acuerdo con la invención.

En otra realización, el módulo de reformado y el módulo de desorción pueden estar conectados de manera que el carbonato metálico producido por el primero sea desorbido por el segundo. Esto resulta deseable en cuanto a la eficacia y la facilidad de uso.

De acuerdo con otra realización, se proporcionan medios para trasladar el flujo al módulo de reformado al módulo de desorción y/o para trasladar el flujo al módulo de desorción al módulo de reformado. De este modo, el módulo de reformado también puede funcionar como módulo de desorción y/o el módulo de desorción también puede funcionar como módulo de reformado. Por ejemplo, los flujos al módulo de reformado y al módulo de desorción se pueden trasladar durante unos periodos de tiempo apropiados. Esto permite, por ejemplo, liberar seguidamente el dióxido de carbono absorbido en el módulo de reformado durante el reformado dirigiendo el flujo de salida del cátodo a través del módulo de reformado y/o reemplazar seguidamente el dióxido de carbono liberado del módulo de desorción dirigiendo el flujo de entrada de combustible a través del módulo de desorción. Otras ventajas de este sistema incluyen la facilidad de reutilización del absorbente de dióxido de carbono.

Otras alternativas posibles para separar el hidrógeno producido en el reformador de los demás componentes presentes incluyen el uso de una membrana permeable a hidrógeno.

En el alcance más amplio de la invención, el módulo de reformado y la celda de combustible pueden estar completamente separados el uno de la otra salvo para el suministro de hidrógeno del primero al segundo. Más preferentemente, sin embargo, el módulo de reformado está integrado térmicamente con la celda de combustible. El resultado es que la naturaleza netamente exotérmica de las reacciones electroquímicas es compensada al menos parcialmente por la naturaleza netamente endotérmica de las reacciones no electroquímicas que transcurren en el módulo de reformado. La integración se puede lograr a través de una estrecha proximidad física entre los elementos o a través de medios de transferencia de calor, que pueden comprender un medio de transferencia sólido, líquido o gaseoso.

De forma similar, cuando hay un módulo de desorción separado como se ha descrito previamente, éste preferentemente está integrado térmicamente con la celda de combustible. El resultado es que la naturaleza netamente exotérmica de las reacciones electroquímicas es compensada al menos parcialmente por la naturaleza netamente endotérmica de las reacciones no electroquímicas que transcurren en el módulo de desorción. De nuevo, se puede usar la proximidad física o un medio de transferencia.

Preferentemente, por lo tanto, el módulo de reformado, la celda de combustible y el módulo de desorción están integrados térmicamente unos con otros, con especial preferencia mediante medios de transferencia de calor entre la celda de combustible y el módulo de reformado y medios de transferencia de calor entre la celda de combustible y el módulo de desorción. En otra realización prevista, también hay medios de transferencia de calor entre el módulo

5 de reformado y el módulo de desorción.

En un ejemplo preferido, los medios de transferencia de calor comprenden bucles de transferencia de calor, por ejemplo bucles que guían el gas de escape del cátodo a través del módulo de reformado y/o de desorción y bucles que guían el gas de escape del ánodo a través del módulo de reformado y/o de desorción. Esto es especialmente

10 útil para aprovechar el calor "de desecho" de alta temperatura de los sistemas de SOFC. En una realización, cuando los gases de escape del ánodo o del cátodo se guían de esta manera, los componentes de los gases de escape están separados físicamente de los módulos de reformado y/o de desorción, interactuando de este modo solo de manera térmica en vez de química. En otra realización, cuando el bucle de transferencia de calor es un bucle de gas de escape del ánodo, los componentes del gas de escape se alimentan simplemente en el módulo de reformado de

15 manera que puedan interactuar tanto química como térmicamente en el módulo de reformado. Así, por ejemplo, el agua requerida para la reacción de reformado preferentemente se toma directa o indirectamente del bucle de gas de escape del ánodo.

Como se ha señalado anteriormente, el gas de escape del ánodo se puede reciclar de vuelta al ánodo. Lo mismo se

20 aplica al gas de escape del cátodo, que se puede reciclar de vuelta al cátodo a través de los módulos de reformado y/o de desorción. Este reciclaje del flujo del cátodo ayuda a eliminar el exceso de calor de la celda de combustible. La cantidad de flujo del cátodo necesaria para eliminar el calor normalmente será mayor que la cantidad de flujo necesaria para la reacción electroquímica. No obstante, esto permite que el aire circule varias veces, reduciendo de este modo la necesidad de aire del exterior y reduciendo la cantidad de aire emitida. En un ejemplo, el gas de

25 escape calentado del cátodo se enfría a razón de aproximadamente 50 a 200°C en el reactor de calcinación y se recicla a la pila donde se calienta a razón de aproximadamente 50 a 200°C antes de continuar por el bucle, reemplazándose una fracción del aire en el bucle del cátodo para la reacción electroquímica.

El resultado de esta forma de transferencia eficaz del calor es que no se desperdicia ni el efecto de enfriamiento de

30 las reacciones no electroquímicas ni el efecto de calentamiento de las reacciones electroquímicas. Cuando las reacciones electroquímicas son más exotérmicas que las reacciones no electroquímicas son netamente endotérmicas, se usa con preferencia sustancialmente toda la energía de enfriamiento de las últimas para enfriar las reacciones electroquímicas. A la inversa, cuando las reacciones electroquímicas son menos exotérmicas que las reacciones no electroquímicas son netamente endotérmicas, se usa con preferencia sustancialmente toda la energía

35 de las primeras para impulsar las reacciones no electroquímicas.

De este modo, la realización preferida de la invención puede proporcionar un sistema generador de energía que presenta una eficacia eléctrica cercana al máximo teórico no termodinámico, limitada únicamente por pequeñas pérdidas térmicas y de presión. Al mismo tiempo, el proceso de separación de dióxido de carbono se puede integrar

40 térmicamente en el proceso de generación de energía.

En otra realización preferida, las reacciones que transcurren en el módulo de reformado (por ejemplo, reformado, desplazamiento y carbonatación) están integradas térmicamente unas con otras, bien debido a que estas reacciones transcurren en estrecha proximidad entre sí o bien mediante el uso de medios de transferencia de calor adicionales

45 cuando sea necesario. Esto incrementa adicionalmente la eficacia del aparato.

Anteriormente se ha comentado la flexibilidad del aparato generador de energía. Esta flexibilidad permite que el aparato funcione de acuerdo con otros aspectos adicionales de la invención.

50 A medida que la tecnología avanza, el coste unitario de las celdas de combustible se reduce, y la presente invención pretende, en parte, sacar provecho de ello con tales modos de funcionamiento. Convencionalmente, las celdas de combustible se hacen funcionar a un voltaje de celda de aproximadamente 0,7 voltios. El funcionamiento a un voltaje de celda más elevado se ha evitado hasta ahora porque se ha asociado con una menor densidad de potencia, es decir, menos potencia producida por celda de combustible. La carga eléctrica que se puede extraer de la celda de

55 combustible muestra una relación inversa con el voltaje de celda.

Por el contrario, el solicitante ha observado que un menor grado de aprovechamiento del combustible por ciclo, aunque está asociado con una menor densidad de potencia (potencia producida por celda), permite trabajar a un voltaje de celda más elevado, lo que aumenta a su vez la eficacia. Aunque se requiere el suministro de más celdas

60 de combustible, esto significa que el combustible se usa más eficazmente para producir energía.

Por consiguiente, un procedimiento preferido para hacer funcionar el aparato de la invención comprende reciclar el hidrógeno del flujo de salida del ánodo de vuelta a la entrada del ánodo de manera que la celda de combustible presente un voltaje de funcionamiento de celda de al menos 0,8 voltios.

Por lo tanto, de acuerdo con este procedimiento, resulta factible construir un sistema generador de energía que no esté diseñado para funcionar normalmente a su capacidad total sin sufrir una pérdida significativa de eficacia. Permite, sin embargo, satisfacer oleadas de demanda de energía, de nuevo sin una pérdida significativa de eficacia. Es una opción de mucha mayor utilidad práctica que un sistema que solo alcanza su pico de eficacia a la carga máxima, pues en la práctica es poco probable que un generador funcione a la carga máxima durante la mayor parte del tiempo.

El procedimiento también comprende reformar combustible hidrocarbonado en hidrógeno y otros componentes y separar dicho hidrógeno de dichos otros componentes en un módulo de reformado separado y alimentar dicho hidrógeno de dicho módulo de reformado al ánodo de la celda de combustible.

Preferentemente, el voltaje de celda mínimo de funcionamiento se encuentra entre 0,8 voltios y 0,9 voltios, más preferentemente entre 0,82 voltios y 0,87 voltios, con especial preferencia en aproximadamente 0,85 voltios. Se ha descubierto que este es el voltaje más efectivo y práctico para un aprovechamiento eficaz del combustible. El voltaje real dependerá de las demandas específicas de electricidad e hidrógeno y variará en función de la aplicación específica.

El voltaje de celda y la presión parcial del hidrógeno que fluye a través del ánodo y se recicla evidentemente están relacionados. Por lo tanto, otro procedimiento preferido para hacer funcionar el aparato de la invención comprende reciclar el hidrógeno del flujo de salida del ánodo de vuelta a la entrada del ánodo de manera que la relación molar entre hidrógeno y agua en el flujo de salida del ánodo sea mayor que 0,5, más preferentemente mayor que 1,0, más preferentemente mayor que 10, más preferentemente mayor que 25 y más preferentemente mayor que 40.

El solicitante ha observado que en ciertas circunstancias resulta deseable hacer funcionar el aparato a un voltaje de celda elevado y/o a una presión parcial de hidrógeno elevada en el ánodo.

Según la ecuación de Nernst, el potencial de la celda de combustible a la salida se reduce a partir del voltaje máximo teórico en una cantidad que depende de las cantidades relativas de reactivos y productos. A medida que aumenta la relación entre hidrógeno y agua, el potencial posible de la celda de combustible será mayor y la celda será capaz de funcionar a un voltaje de celda más elevado.

La celda de combustible puede ser una celda de combustible de PEM, pero preferentemente es una celda de combustible PAFC o una celda de combustible de alta temperatura, con especial preferencia una celda de combustible de carbonato fundido o una celda de combustible de óxido sólido (MCFC o SOFC). Estas celdas de combustible son energéticamente eficientes en combinación con las mejoras de la presente invención, y el sistema de SOFC es el más adecuado para la presente invención.

Realizaciones detalladas

A continuación se describirán, a modo de ejemplo únicamente, ciertas realizaciones preferidas de la invención haciendo referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

la fig. 1 muestra esquemáticamente una realización de un sistema generador de energía de acuerdo con la presente invención;

la fig. 2 muestra esquemáticamente una segunda realización de un sistema generador de energía de acuerdo con la presente invención; y

la fig. 3 muestra esquemáticamente una tercera realización de un sistema generador de energía de acuerdo con la presente invención.

50 Descripción de la figura 1

Haciendo referencia en primer lugar a la fig. 1, se puede apreciar una representación esquemática de un aparato generador de energía que comprende de forma general un módulo de celda de combustible 23, un módulo de reformado 21 y una unidad condensadora 22.

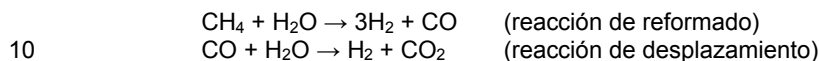
El módulo de celda de combustible 23 comprende un compartimento catódico 24 con un tubo de entrada 11 y un tubo de salida 12 y un compartimento anódico 25 con un tubo de entrada 3 y un tubo de salida 4. Entre la porción anódica 25 y la porción catódica 24 se encuentra un electrolito como se conoce en la técnica.

El módulo de reformado 21 está provisto de un tubo de entrada para combustible 1 y un tubo de entrada 13 para agua. Se prevén dos tubos de salida 2 y 7, a saber, un tubo de salida 2 para hidrógeno y un tubo de salida 7 para dióxido de carbono. El tubo de salida 2 para hidrógeno del módulo de reformado 21 se conduce al tubo de entrada 3 del ánodo de la celda de combustible 23.

El tubo de salida 4 del ánodo de la celda de combustible 23 se conduce al condensador 22 provisto de un tubo de

salida 5 para el drenaje del agua y un tubo de salida 6 para el gas deshidratado. El flujo procedente del tubo de salida 6 de gas del condensador se divide en dos canales 8 y 9 mediante una válvula de tres vías 30. El flujo de uno de estos canales 8 se alimenta de vuelta al tubo de entrada 3 del ánodo.

- 5 Durante el funcionamiento se alimentan en el módulo de reformado 21 metano y agua por medio de los tubos de entrada 1 y 13, respectivamente. En el módulo de reformado 21, el combustible de metano se reforma en dióxido de carbono e hidrógeno de la siguiente manera:



Naturalmente se apreciará que las ecuaciones químicas comentadas en la presente solicitud se refieren a equilibrios y que las posiciones de equilibrio no necesariamente se encuentran por completo en el lado derecho (producto) de las ecuaciones. Por ejemplo, las dos reacciones anteriores pueden transcurrir solo parcialmente.

- 15 El hidrógeno se separa del dióxido de carbono haciendo pasar la mezcla resultante a través de una membrana permeable a hidrógeno que no deja pasar dióxido de carbono. El hidrógeno abandona después el módulo de reformado 21 a través del tubo de salida 2 para hidrógeno mientras que el dióxido de carbono lo abandona a través del otro tubo de salida 7 para que sea almacenado o reutilizado.

- 20 El hidrógeno del tubo de salida 2 entra en el tubo de entrada 3 del ánodo de la celda de combustible. A través del tubo de entrada 11 de aire se suministra aire al cátodo y el aire agotado sale del cátodo a través del tubo de salida 12 de aire. La reacción electroquímica transcurre en la celda de combustible para proporcionar una corriente eléctrica de manera conocida.

- 25 El agua y el hidrógeno que no ha reaccionado salen por el tubo de salida 4 del ánodo para ser alimentados al condensador 22. El agua condensada abandona el condensador 22 a través del tubo de salida 5 de drenaje (que se puede usar para reponer el suministro al tubo de entrada 13 del reformador). El hidrógeno deshidratado sale a través de otro tubo de salida hacia la válvula de tres vías 30. La válvula 30 se puede usar para determinar qué proporción del hidrógeno se recicla de vuelta a la celda de combustible a través del conducto 8 y, por lo tanto, cuánto se deriva a través del conducto 9 para el uso externo.

- 30 En el ejemplo siguiente se demostrará la alta eficacia eléctrica y la alta eficacia total, así como la flexibilidad respecto a la flexibilidad de funcionamiento. Como comparación se calculan primero la eficacia y la densidad de potencia para un sistema de SOFC convencional del estado de la técnica. Para todos los sistemas se asumen una resistencia específica de la celda de $R_c = 0,25 \text{ ohmios} \cdot \text{cm}^2$ y una alimentación de combustible de $F_f = 1,25 \text{ moles/segundo}$ de metano, equivalente a 1 MJ/s .

Sistema de SOFC convencional

- 40 Se hace funcionar típicamente un sistema de SOFC convencional en las condiciones mostradas a continuación:

Voltaje de celda	$U_c = 0,7 \text{ V}$
Temperatura de funcionamiento	1.000°C
45 Aprovechamiento del combustible	$F_u = 85\%$
Relación agua: hidrógeno a la entrada (mínimo requerido para evitar la formación de hollín)	1:9
Potencial electroquímico a la entrada de la celda de combustible	$U_i = 1,00 \text{ V}$
Potencial electroquímico a la salida de la celda de combustible	$U_o = 0,76 \text{ V}$

- 50 Cada mol de metano que entra en el sistema puede liberar, directa o indirectamente, 8 electrones cuando se convierte en 4 moléculas de hidrógeno con dos electrones cada una.

- 55 Teniendo en cuenta también el aprovechamiento del combustible, la potencia eléctrica de la celda de combustible será

potencia eléctrica = $8 \cdot F \cdot U_c \cdot F_u \cdot \text{velocidad de alimentación de metano}$

donde F = constante de Faraday = $96.487 \text{ culombio/mol}$.

- 60 La eficacia eléctrica viene dada por

eficacia eléctrica = potencia eléctrica/energía consumida.

- 65 La energía consumida es igual al calor de formación del metano que entra en el sistema. El calor de formación

(poder calorífico inferior, LHV) del metano es $LHV_{CH_4} = 802 \text{ kJ/mol}$, y la velocidad de alimentación asumida es 1,25 moles/s.

Con los valores dados:

5
$$\text{Eficacia eléctrica} = (8 \cdot 96.487 \cdot 0,7 \cdot 0,85 \cdot 1,25) / (802.000 \cdot 1,25) = 57\%$$

El potencial electroquímico medio de la celda es $U_a = 0,5 \cdot (U_i + U_o)$, que con los valores dados es $U_a = 0,5 \cdot (1,00 \text{ V} + 0,76 \text{ V}) = 0,88 \text{ V}$

10
$$\begin{aligned} &\text{La densidad de potencia media de la celda es} \\ &W_a = (U_a - U_c) \cdot U_c / R_c, \text{ que con los valores dados es} \\ &W_a = 0,88 \text{ V} - 0,7 \text{ V} \cdot 0,7 \text{ V} / 0,25 \text{ ohmios} \cdot \text{cm}^2 = 504 \text{ mW/cm}^2 \end{aligned}$$

15 La densidad de potencia presenta una importancia significativa, puesto que el coste de las celdas de combustible es inversamente proporcional a la densidad de potencia.

Ejemplo

20 Se hace funcionar un sistema correspondiente al mostrado esquemáticamente en la fig. 1 en las condiciones mostradas a continuación:

Alimentación de combustible en el tubo de entrada 1 para combustible	$F_f = 1,25 \text{ moles/s}$ de metano
Voltaje de celda	0,7 V
25 Temperatura de funcionamiento	1.000°C
Relación agua: hidrógeno a la entrada (hidrógeno humidificado, el contenido nulo de carbono impide la formación de hollín)	3:97
Potencial electroquímico a la entrada de la celda de combustible	$U_i = 1,07 \text{ V}$
Potencial electroquímico a la salida de la celda de combustible	$U_o = 0,85 \text{ V}$

30 En este ejemplo, la mitad del hidrógeno que entra en la cámara anódica de la celda de combustible se convierte electroquímicamente, mientras que la otra mitad abandona el sistema como hidrógeno producido. Cada mol de metano se convierte en 4 moles de hidrógeno en el reformador, por lo que el hidrógeno se produce a una velocidad de 2,5 moles/s y se convierte electroquímicamente a una velocidad de 2,5 moles/s. La energía química neta consumida en el sistema viene dada entonces por la diferencia entre el poder calorífico de la corriente de combustible de metano que entra en el sistema y la corriente de combustible de hidrógeno producida que abandona el sistema. El calor de formación (poder calorífico inferior, LHV) del metano es $LHV_{CH_4} = 802 \text{ kJ/mol}$, el calor de formación (poder calorífico inferior) del hidrógeno es $LHV_{H_2} = 242 \text{ kJ/mol}$ y la velocidad de alimentación asumida es de 1,25 moles/s.

40
$$\text{Energía consumida} = (802 \cdot 1,25 - 0,5 \cdot 242 \cdot 4 \cdot 1,25) \text{ kJ/s} = 397 \text{ kJ/s}$$

Potencia eléctrica = $2 \cdot F \cdot U_c \cdot \text{hidrógeno convertido}$

45 La eficacia eléctrica viene dada por

$\text{eficacia eléctrica} = \text{potencia eléctrica} / \text{energía consumida}$

que con los valores dados es:

50
$$\text{eficacia eléctrica} = (2 \cdot 96.487 \cdot 0,7 \cdot 2,5) / (397) = 85\%$$

El potencial electroquímico medio de la celda es $U_a = 0,5 \cdot (U_i + U_o)$, que con los valores dados es

55
$$U_a = 0,5 \cdot (1,07 \text{ V} + 0,85 \text{ V}) = 0,96 \text{ V}.$$

La densidad de potencia media de la célula es $W_a = (U_a - U_c) \cdot U_c / R_c$, que con los valores dados es $W_a = (0,96 \text{ V} - 0,7 \text{ V}) \cdot 0,7 \text{ V} / 0,25 \text{ ohmios} \cdot \text{cm}^2 = 728 \text{ mW/cm}^2$

60 En comparación con el sistema convencional, la eficacia eléctrica se ha mejorado del 57% al 85% y la densidad de potencia se ha aumentado de 504 mW/cm² a 728 mW/cm². Esto constituye una mejora sustancial.

Descripción de la figura 2

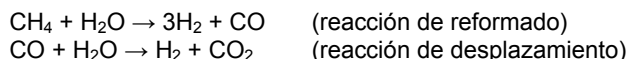
En la fig. 2 se puede apreciar una representación esquemática de un aparato generador de energía de acuerdo con una segunda realización de la invención.

5 El aparato generador de energía representado en la fig. 2 difiere del aparato ilustrado en la fig. 1 en que en lugar de una membrana permeable a hidrógeno se adapta el módulo de reformado 21a para la absorción de dióxido de carbono. Éste se desorbe seguidamente en un módulo de desorción 21b, el cual, por lo tanto, presenta un tubo de salida 7a para dióxido de carbono.

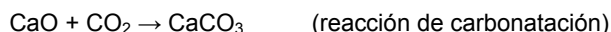
10 El módulo de desorción 21b incluye un conducto 14 que lo atraviesa y que está conectado a los tubos de entrada y de salida 11, 12, respectivamente, del cátodo. El flujo de gas de escape que sale del cátodo por el tubo de salida 12 se puede guiar por el conducto 14 a través del módulo de desorción 21b de vuelta al tubo de entrada 11 del cátodo. Esto permite usar el calor de los gases de escape del cátodo en la reacción de desorción endotérmica que transcurre en el módulo de desorción 21b. De este modo no solo se obvia la necesidad de suministrar calor al
15 módulo de desorción 21b, sino que también se reduce la necesidad de enfriar la celda de combustible 23.

Se apreciará que, aunque se muestre el reciclaje de los gases del cátodo a través del conducto 14, esto no es esencial para poder realizar la integración térmica antes expuesta.

20 La reacción de reformado se produce como en la primera realización:

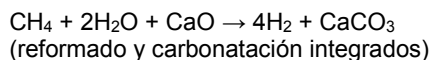


25 Después se usa óxido de calcio para absorber el dióxido de carbono y producir carbonato cálcico:



cuyo resultado es la reacción global siguiente:

30



Utilizando el calor procedente de la celda de combustible 23 a través del conducto 14, se desorbe después el dióxido
35 de carbono del carbonato de acuerdo con



y el óxido de calcio se recicla después al proceso. La reacción de desorción se denomina reacción de calcinación.

40

En esta realización, la reacción de carbonatación exotérmica está acoplada térmicamente a la reacción de reformado endotérmica debido a que ambas se llevan a cabo en el módulo de reformado 21a. El equilibrio de la reacción global (reformado y calcinación integrados) proporciona un 95% de hidrógeno (base seca) a temperaturas de reformado convencionales (aproximadamente 500°C). La reacción electroquímica exotérmica está acoplada a la
45 reacción de calcinación endotérmica de tal manera que la reacción de calcinación se completa prácticamente a la alta temperatura de funcionamiento de la SOFC.

El módulo de reformado está integrado térmicamente con la celda de combustible (no ilustrado). Esto resulta ventajoso puesto que la celda de combustible proporciona el calor necesario para la reacción de reformado
50 endotérmica. En un ejemplo de un reactor de reformado/ carbonatación integrado, aproximadamente 221 kJ/mol se usan para el reformado, 174 kJ/mol se liberan en la reacción de carbonatación, 38 kJ/mol se liberan en la reacción de desplazamiento y una pequeña cantidad de calor procedente de la celda de combustible se proporciona al módulo de reformado.

55 Los procesos anteriores permiten realizar un proceso de absorción y desorción de dióxido de carbono especialmente eficaz de acuerdo con los principios de la presente invención.

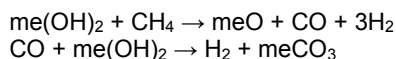
Los módulos 21a y 21b pueden estar separados, tal como se ilustra, lo que requiere la reposición periódica del óxido de calcio en el módulo de reformado 21a y del carbonato cálcico en el módulo de desorción 21b. De forma
60 alternativa, pueden estar conectados de manera que el carbonato metálico producido en el módulo de reformado 21a se desorba en el módulo de desorción 21b.

El uso de calcio es únicamente ilustrativo, pudiendo ser apropiados otros metales en su lugar.

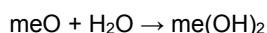
Descripción de la figura 3

En la fig. 3 se puede apreciar una representación esquemática de un aparato generador de energía de acuerdo con una tercera realización. El aparato generador de energía representado en la fig. 3 difiere del aparato ilustrado en la fig. 2 en que el módulo de reformado 21a está adaptado para absorber dióxido de carbono por reacción con un hidróxido de metal así como con un óxido de metal (el "metal" se designa a continuación con "me"). Además, en lugar de usar un condensador en el bucle de reciclaje de hidrógeno se usa una unidad de absorción de agua 26 que no presenta un tubo de salida para agua.

10 En esta realización, las reacciones de reformado y de absorción de dióxido de carbono son las siguientes.

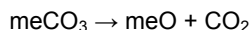


15 El agua se puede absorber por reacción con un óxido de metal:



El dióxido de carbono se puede desorber mediante el proceso habitual:

20



Así pues, esta realización permite reciclar los reactivos ya que el óxido de metal producido en la etapa de desorción se puede usar en la etapa de absorción de agua. Esto produce hidróxido de metal que se puede usar en las reacciones de reformado y absorción. A su vez se produce carbonato metálico, que reacciona para formar óxido de metal en la etapa de desorción, completándose de este modo el ciclo. Esta realización muestra una alta eficacia y prolonga la vida del absorbente y del desorbente.

Aunque esta realización no requiere un vaporizador o condensador, se puede usar un secador para eliminar el exceso de agua. Este secador puede consistir en un módulo de desorción de agua separado a través del cual se dirige el flujo de salida caliente del cátodo (no ilustrado).

30

REIVINDICACIONES

1. Aparato generador de energía que comprende una celda de combustible (23) y un módulo de reformado (21), en el que el módulo de reformado está adaptado para reformar combustible hidrocarbonado en hidrógeno y otros componentes y separar dicho hidrógeno de dichos otros componentes, estando dispuesto el
5 aparato de tal manera que dicho hidrógeno sea alimentado desde el módulo de reformado al ánodo (3) de la celda de combustible; comprendiendo el aparato también medios para reciclar el hidrógeno (8) presente en la corriente de salida del ánodo (4) de la celda de combustible de vuelta al ánodo, **caracterizado porque** el aparato comprende medios de control (30) que controlan la proporción de hidrógeno reciclado durante el funcionamiento para satisfacer las necesidades de hidrógeno externo o de diferente carga eléctrica y medios (9) para derivar, para uso externo, el
10 hidrógeno que está presente en la corriente de salida del ánodo y que no se recicla.
2. Aparato según la reivindicación 1, en el que el aparato está dispuesto de manera que no se alimente sustancialmente nada, excepto hidrógeno, en la celda de combustible (23).
- 15 3. Aparato según la reivindicación 1 ó 2, que comprende medios para eliminar agua de la corriente de salida del ánodo (4) de la celda de combustible (23).
4. Aparato según cualquier reivindicación precedente, en el que el módulo de reformado (21) comprende medios para separar dióxido de carbono y medios (7) para evacuar una corriente de dicho dióxido de carbono.
20
5. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el módulo de reformado (21) comprende medios para absorber dióxido de carbono o para secuestrarlo en un sólido.
6. Aparato según la reivindicación 1, en el que el módulo de reformado (21) comprende medios para
25 absorber el dióxido de carbono mediante una reacción de carbonatación con un óxido o hidróxido de metal para producir un carbonato metálico.
7. Aparato según cualquier reivindicación precedente, que comprende además un módulo de desorción (21b) adaptado para permitir la liberación de dióxido de carbono.
30
8. Aparato según cualquier reivindicación precedente, en el que el módulo de reformado (21) está integrado térmicamente con la celda de combustible (23).
9. Aparato según la reivindicación 7 u 8, en el que el módulo de desorción (21b) está integrado
35 térmicamente con la celda de combustible.
10. Procedimiento para generar energía y producir hidrógeno usando un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

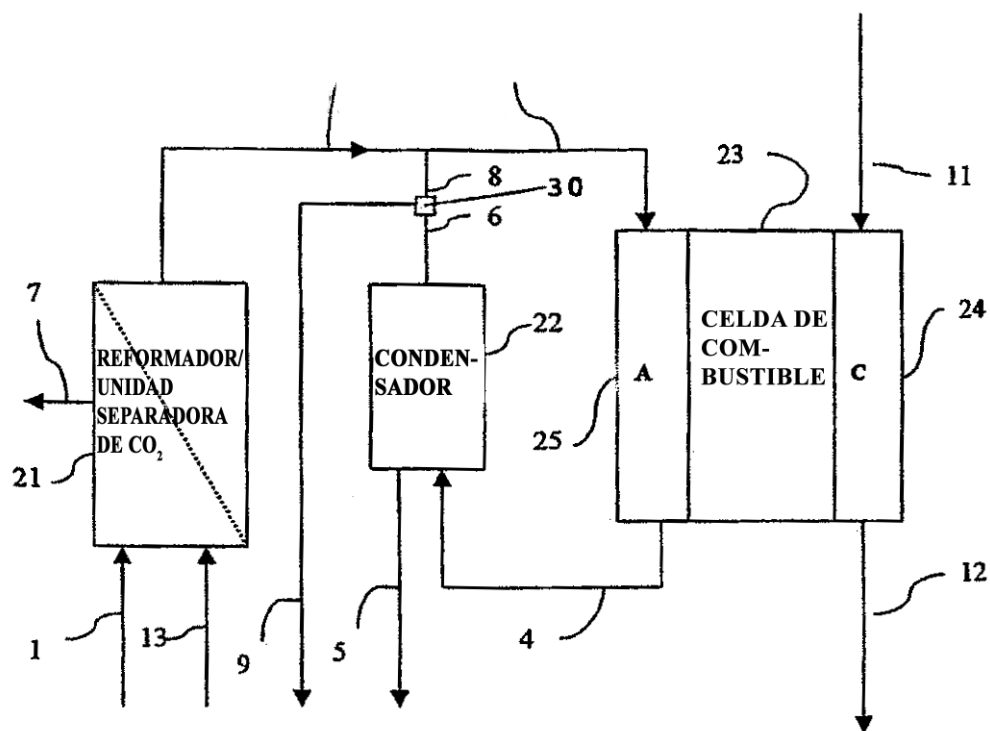


FIG. 1

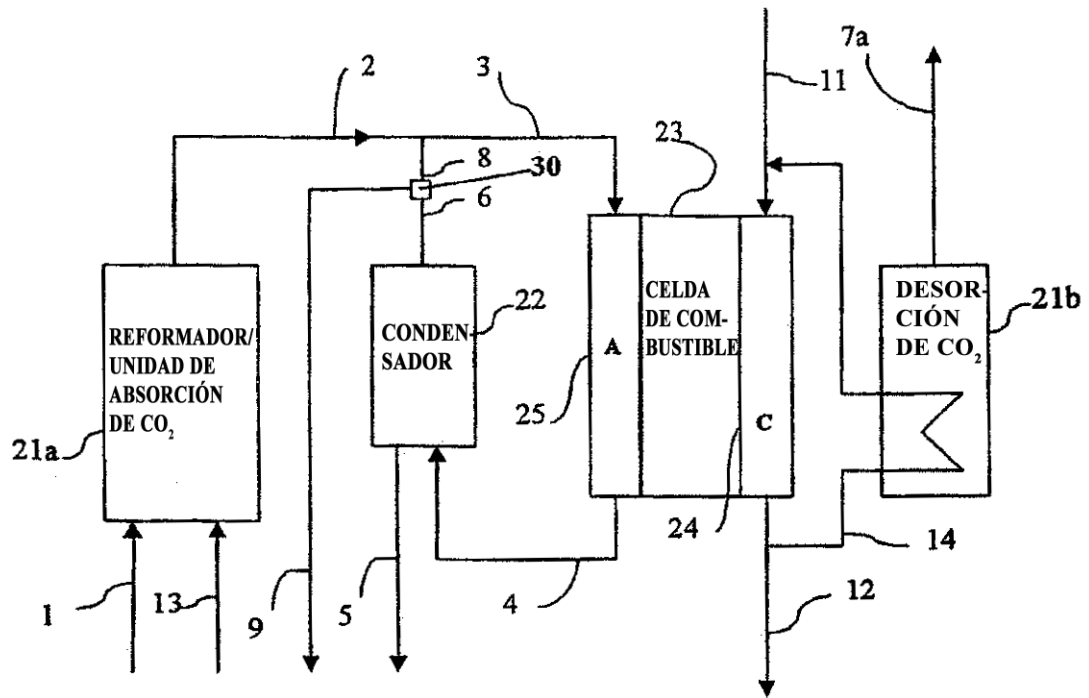


FIG. 2

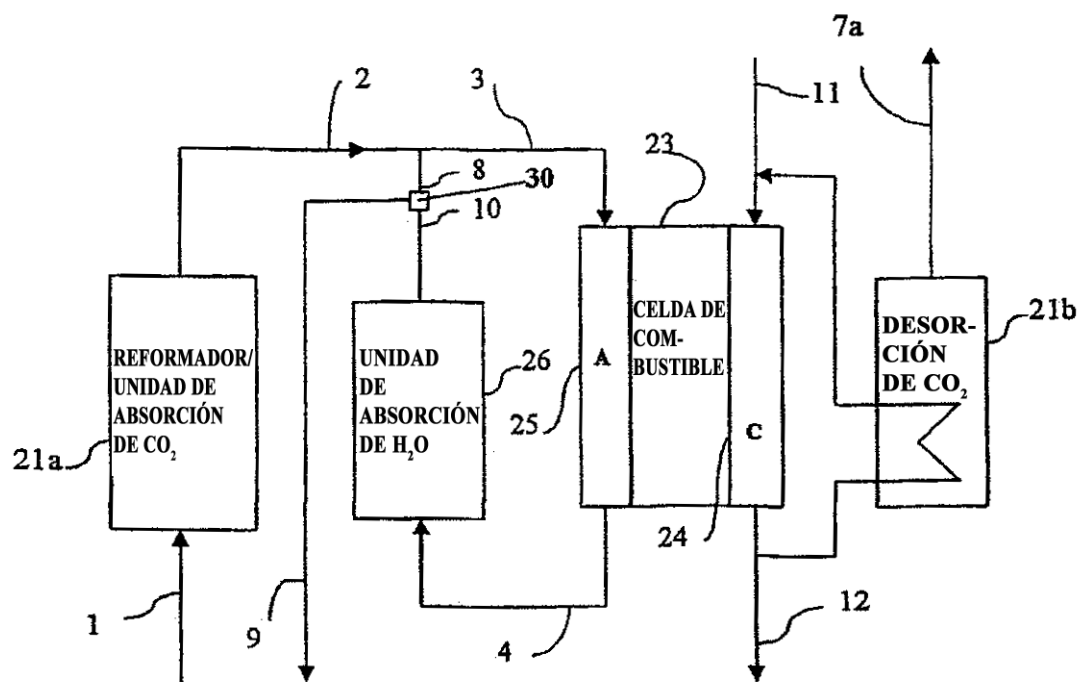


FIG. 3