

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 925**

51 Int. Cl.:
H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05702095 .0**
96 Fecha de presentación: **02.02.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1716612**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2006**

54 Título: **Método y dispositivo para el funcionamiento de un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido con un electrolito de conducción mixta iónica/electrónica**

30 Prioridad:
10.02.2004 GB 0402906

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2012

73 Titular/es:
**CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY
LIMITED
VIKING HOUSE, FOUNDRY LANE
HORSHAM SUSSEX RH13 5PX, GB**

72 Inventor/es:
**LEAH, Robert;
BRANDON, Nigel, Peter;
DUCKETT, Athol;
EL-KOURY, Karim y
SCHMIDT, Martin**

74 Agente/Representante:
Ballester Cañizares, Rosalia

ES 2 388 925 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).

MÉTODO Y DISPOSITIVO PARA EL FUNCIONAMIENTO DE UN ENSAMBLAJE DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO CON UN ELECTROLITO DE CONDUCCIÓN MIXTA IÓNICA/ELECTRÓNICA

5 **Descripción**

[0001] La presente invención hace referencia a un método y a un dispositivo para manejar un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido con el fin de incrementar su eficiencia, en particular variando una o más de una de las condiciones de funcionamiento de la pila de combustible.

10 [0002] Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés) son un medio prometedor para generar electricidad a partir de hidrógeno o combustibles fósiles de manera más eficiente y ecológicamente aceptable que otras tecnologías de generación tradicionales. Sin embargo, las pilas de combustible de óxido sólido tradicionales funcionan a temperaturas muy elevadas (superiores a 900°C), e incluso las
15 innovaciones más recientes han sido sólo capaces de reducir esta temperatura a 700-800°C. Esta alta temperatura de funcionamiento conlleva problemas importantes con los materiales usados en la construcción de dichos ensamblajes de pilas de combustible y los componentes del sistema relacionados. Los materiales que pueden soportar un funcionamiento prolongado a estas temperaturas suelen ser caros, frágiles o ambas
20 cosas. Intentar usar materiales de coste inferior, como el acero inoxidable ferrítico, a altas temperaturas de funcionamiento causa problemas con la degradación de la calidad de la eficiencia del ensamblaje debido a la oxidación del metal y a la migración de especies de cromo volátiles en periodos prolongados a estas elevadas temperaturas de funcionamiento.

25 [0003] Con el fin de elaborar un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido comercialmente atractivo para aplicaciones para el mercado general, hay un fuerte incentivo en intentar reducir la temperatura de funcionamiento del ensamblaje y, por consiguiente, el coste de los materiales necesarios. A una temperatura por debajo de los 650°C, ciertos materiales de construcción de bajo coste como el acero inoxidable
30 ferrítico son lo suficientemente estables como para permitir un funcionamiento a largo plazo sin una degradación significativa de la calidad de rendimiento del conjunto.

[0004] Las pilas de combustible de óxido sólido convencionales usan un electrolito de óxido de zirconio dopado con itrio. Se trata de un material que conduce iones de óxido a altas temperaturas, pero no electrones. Es, por tanto, idóneo para su uso como
35 electrolito de una pila de combustible. Desafortunadamente, el zirconio estabilizado con itrio (YSZ) no es un buen conductor de iones de óxido, y su resistencia iónica se vuelve

elevada de manera poco práctica por debajo de unos 650°C, lo que conlleva un rendimiento muy pobre de la pila de combustible. Con el fin de funcionar por debajo de esta temperatura, lo que, tal y como se mencionó anteriormente, es altamente deseable, se requiere un material de electrolito diferente.

5 **[0005]** A diferencia del YSZ, que no conduce electrones, existe un número de materiales de electrolito cerámicos de conducción mixta iónica/electrónica que poseen una conductividad iónica elevada por debajo de 650°C. En términos de eficiencia, estabilidad y seguridad en su manejo, el material más prometedor y ampliamente empleado de todos estos materiales de electrolito de conducción mixta iónica/electrónica a baja
10 temperatura es el óxido de cerio dopado con gadolinio (CGO), aunque existen otros materiales como otros óxidos de cerio dopados. El CGO muestra una buena conductividad iónica hasta por debajo de 500°C. Desafortunadamente, el CGO no es tan estable como el YSZ, y en una atmósfera reductora de temperatura (como la que se encuentra normalmente en el lado del ánodo de la pila de combustible), los iones Ce^{4+}
15 se pueden reducir a Ce^{3+} . Esto produce que el electrolito desarrolle cierta conductividad electrónica, lo que resulta en una corriente de cortocircuito que fluye dentro de la pila de combustible. Este cortocircuito se observa externamente como una caída en la tensión en bornes de la pila en circuito abierto, y tiene como resultado la pérdida de eficiencia en la conversión de la energía en el combustible para electricidad.

20 **[0006]** Este rasgo del CGO ha provocado su rechazo generalizado como material de electrolito ya que consideran que la pérdida de eficiencia a través del cortocircuito interno es muy grave para que un dispositivo sea práctico.

[0007] La presente invención tiene como objetivo reducir al menos algunos de los inconvenientes citados con anterioridad.

25 **[0008]** Según una primera forma de realización de la invención, se revela un método de operar un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido de energía variable que comprende al menos una pila de combustible de óxido sólido y que contiene un electrolito de conducción mixta iónica/eléctrica. El método comprende los siguientes pasos:

- 30
1. Determinar una potencia de salida presente y una potencia de salida necesaria de dicha serie de pilas de combustible de óxido sólido.
 2. Comparar la potencia de salida presente determinada y la potencia de salida necesaria de dicha serie de pilas de combustible de óxido sólido para determinar un cambio necesario en la potencia de salida de dicha serie de pilas de
35 combustible de óxido sólido.

3. Controlar al menos una condición de funcionamiento de dicha serie de pilas de combustible de óxido sólido que efectúe dicho cambio necesario en la potencia de salida, y un incremento requerido en la potencia de salida que incluya al menos:

- 5
- Un aumento de la temperatura de al menos una de dichas pilas de combustible de óxido sólido.
 - Un aumento de la concentración de combustible distribuido a dicha pila de combustible de óxido sólido.

Y una disminución necesaria de la potencia de salida que incluya al menos:

- 10
- Una disminución de la temperatura de dicha pila de combustible de óxido sólido.
 - Una disminución de la concentración de combustible distribuido a dicha pila de combustible de óxido sólido.

[0009] La conductividad electrónica de CGO depende considerablemente de la temperatura y, a una temperatura lo suficientemente baja, la corriente de fuga electrónica puede reducirse a un nivel aceptable. Conforme disminuye la temperatura de funcionamiento del material de electrolito CGO, se va restringiendo también la magnitud del efecto de cortocircuito. El efecto se mitiga a tal grado que, cuando la temperatura de funcionamiento se reduce a 500°C, el efecto es insignificante. Por consiguiente, CGO es un material de electrolito adecuado cuando la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible está por debajo de una temperatura de 650°C o, preferentemente, 600°C. Este es el caso concreto bajo una carga externa elevada en la que el flujo de iones de óxido a través del electrolito tiende a reoxidar los iones Ce^{3+} en Ce^{4+} , eliminando, por tanto, la conductividad electrónica.

25 **[0010]** La eficiencia de un ensamblaje de pilas de combustible con un electrolito que incluye cerio aumenta rápidamente por encima de cerca del 50% de su potencia nominal, ya que la corriente de cortocircuito se ve reducida en relación con la corriente del circuito externo.

30 **[0011]** Puede demostrarse, por ejemplo, que con un funcionamiento a casi plena potencia y a una temperatura de menos de 600°C, la eficiencia de una pila de combustible a base de CGO se puede comparar con la de una pila de combustible a base de YSZ que funciona a temperaturas que exceden los 700°C y no hay ninguna consecuencia significativa resultante del uso de CGO.

35 **[0012]** Según una segunda forma de realización de la invención, se revela un sistema de control para un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido de potencia de

salida variable que comprende al menos una pila de combustible de óxido sólido y que contiene un electrolito de conducción mixta iónica/electrónica, en el que el sistema de control comprende:

- 5 1. Medios para determinar una potencia de salida presente y una potencia de salida necesaria de dicha serie de pilas de combustible de óxido sólido.
 2. Medios de comparación para comparar una potencia de salida presente determinada y una potencia de salida necesaria de dicha serie de pilas de combustible de óxido sólido con el fin de determinar un cambio necesario en la potencia de salida de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido.
 - 10 3. Un controlador para controlar al menos una condición de funcionamiento de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido y efectuar dicho cambio de potencia de salida, estando dicho controlador dispuesto de modo que efectúe un aumento necesario de la potencia de salida controlando al menos una de las siguientes situaciones:
 - 15 – Un incremento de la temperatura de al menos una de dichas pilas de combustible de óxido sólido.
 - Un incremento de la concentración de combustible distribuido a dicha pila de combustible de óxido sólido.
- Y para efectuar una disminución necesaria de la potencia de salida controlando al menos una de las siguientes situaciones:
- Una disminución de la temperatura de dicha pila de combustible de óxido sólido.
 - Una disminución de la concentración de combustible distribuido a dicha pila de combustible de óxido sólido

25 **[0013]** A un ensamblaje de pilas de combustible con un electrolito de conducción mixta iónica/electrónica se le puede incluir un sistema de control según la segunda forma de realización de la presente invención.

[0014] A continuación, se describirán las formas de realización de la presente invención mediante ejemplos con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

- 30 – La Figura 1 muestra la eficiencia de conversión de energía de una pila de combustible con un electrolito a base de CGO graficado con la densidad de potencia eléctrica en una variedad de temperaturas que oscilan entre los 500°C y los 600°C.

- La Figura 2 muestra la eficiencia de conversión de energía de una pila de combustible con un electrolito a base de CGO graficado con la densidad de potencia eléctrica en una variedad de diluciones de combustible.
- 5 – La Figura 3 muestra de manera esquemática un ensamblaje de pilas de combustible con un sistema de control que controla una o más de una de las condiciones de funcionamiento del ensamblaje de pilas de combustible que dependen de una potencia de salida necesaria.
- La Figura 4 muestra de manera esquemática un sistema de pilas de combustible de óxido sólido que funciona con combustible GLP.
- 10 – La Figura 5 muestra las potencias de salida del ensamblaje (DC) y del sistema (AC) durante las simulaciones del sistema que se muestra en la Figura 4.
- La Figura 6 muestra la temperatura del ensamblaje durante las simulaciones.
- La Figura 7 muestra la relación estequiométrica de aire durante las simulaciones.
- La Figura 8 muestra la eficiencia resultante del ensamblaje y del sistema durante las simulaciones.
- 15 – La Figura 9 muestra las corrientes iónicas y externas dentro del ensamblaje durante las simulaciones.
- La Figura 10 muestra el voltaje previsto de una única pila de combustible.
- La Figura 11 muestra la relación vapor/carbono en el reformador para una nueva simulación.
- 20 – La Figura 12 muestra la eficiencia del ensamblaje para una nueva simulación.

[0015] A continuación, se presentan dos estrategias para minimizar la corriente de cortocircuito bajo condiciones a media carga, maximizando así la eficiencia de la pila de combustible a toda su capacidad y aspectos funcionales.

25

Método 1

[0016] La Figura 1 muestra los resultados de una simulación computerizada de una pila de combustible a base de CGO con una potencia de salida específica de máxima nominal de $0,2 \text{ Wcm}^{-2}$. La eficiencia de conversión de energía se grafica con la densidad de potencia eléctrica en una variedad de temperaturas que oscilan entre los 500°C y los 600°C . La eficiencia de conversión de energía se define como la potencia de salida eléctrica dividida entre la energía química en el combustible de hidrógeno consumido, asumiendo una conversión del combustible al 100%. Estos valores son, por tanto, el máximo rendimiento teórico para esta pila, y no la eficiencia real, puesto que, en

30

realidad, una conversión de combustible al 100% no es posible. Sin embargo, la tendencia real seguirá el mismo patrón.

[0017] Se puede observar a partir de la Figura 1 que el máximo rendimiento en cualquier densidad de potencia dada depende de la temperatura y que, a mayor densidad de potencia, mayor es la temperatura en la que se da el máximo rendimiento. La razón de esto es la siguiente: una temperatura más baja de funcionamiento reduce tanto la magnitud absoluta de la densidad de la corriente de fuga electrónica, como la densidad de la corriente del circuito externo en el que la corriente de fuga electrónica se vuelve insignificante. Esto significa que, en densidades de corriente externa bajas, se puede conseguir un mayor rendimiento a una temperatura de funcionamiento baja. Sin embargo, la baja temperatura también incrementa las diversas resistencias de las pilas, en particular la sobretensión del cátodo. De este modo, para cualquier densidad de potencia dada, la pérdida de voltaje como resultado de la resistencia de la pila interna será mayor, lo que resulta en un rendimiento menor en corrientes mayores. No obstante, en estas densidades de potencias más elevadas, la corriente de fuga electrónica es insignificante incluso a una temperatura mayor, pero la resistencia de la pila es menor. Esto conduce a una pérdida de voltaje menor en la resistencia de la pila interna y, por tanto, a un voltaje terminal mayor de la pila y, por consiguiente, de la eficiencia de la misma.

[0018] Una clara estrategia para optimizar la eficiencia del ensamblaje con estas características es, por tanto, permitir que la temperatura del ensamblaje varíe entre los 500-600°C, o posiblemente hasta los 650°C dependiendo de la potencia de salida necesaria. Esto es relativamente fácil de conseguir puesto que una potencia de salida eléctrica mayor del ensamblaje también resulta en una potencia calorífica mayor y, subenfriando el ensamblaje, se puede permitir que la temperatura aumente fácilmente con una potencia de salida incrementada, y viceversa.

[0019] Sin embargo, si se incrementara rápidamente la demanda de potencia, podría darse el caso de que el ensamblaje no estuviera a una temperatura lo suficientemente alta como para permitir satisfacer la demanda. Dependiendo de lo rápido que se pueda calentar el ensamblaje podría ser posible, si fuera necesario, cubrir esta demanda de forma temporal usando alguna forma de almacenamiento de energía.

[0020] Como alternativa o en añadidura al método descrito anteriormente, se presenta a continuación un segundo método para incrementar la eficiencia del ensamblaje.

Método 2

[0021] La Figura 2 muestra los resultados de otra simulación computerizada de una pila a base de CGO, en esta ocasión con una densidad de potencia máxima nominal de 0,4

W_{cm}^{-2} . En este caso, la temperatura se mantuvo constante a 570°C, y se varió la dilución del combustible de hidrógeno con el vapor.

[0022] Se puede observar que la dilución del combustible con porcentajes de vapor en incremento tiene el mismo efecto que la reducción de la temperatura. Esto es en gran parte debido a que la adición de altos porcentajes de vapor al combustible de hidrógeno hace que el combustible sea menos reductor. Esto tiene como efecto la disminución de la tendencia de iones Ce^{4+} en el electrolito para reducirse a Ce^{3+} y así reduce la conductividad electrónica del electrolito. Sin embargo, diluir el combustible también incrementa la resistencia del ánodo y reduce el voltaje en circuito abierto de la pila, disminuyendo así la máxima potencia de salida que se puede alcanzar.

[0023] Otra posible estrategia para optimizar la eficiencia del ensamblaje a carga parcial es diluir el combustible con un porcentaje de vapor en aumento conforme la carga cae. Este método se puede aplicar del mismo modo si el combustible se diluce con dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla de vapor, nitrógeno y/o dióxido de carbono, o si el gas combustible es monóxido de carbono, o una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.

[0024] Un método para conseguir esta dilución de combustible sería mezclar el gas combustible entrante con una proporción variable de gas de escape reciclado del lado del ánodo del ensamblaje.

[0025] Sin embargo, cualquier método para diluir el gas combustible del ánodo, por ejemplo, suministrando vapor, nitrógeno y/o dióxido de carbono de una fuente separada, se encontraría dentro del ámbito de la presente invención.

[0026] La Figura 3 muestra de forma esquemática un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido con electrolitos de conducción mixta iónica/electrónica con un sistema de control para controlar al menos una de las temperaturas del ensamblaje de pilas de combustible y/o la dilución del combustible librado al ensamblaje.

[0027] El ensamblaje de pilas de combustible 10 tiene un compartimiento del ánodo 11 a través del cual se pasa un gas combustible que contiene hidrógeno, y un compartimiento del cátodo 12 a través del cual se pasa aire. El ensamblaje de pilas de combustible se compone de una o múltiples disposiciones de ánodo, electrolito y cátodo dispuestos en capas para conseguir un ensamblaje de pilas de combustible que funcione. El ensamblaje tiene una boca de combustible 30, a través de la que se pasa o bien hidrógeno, o bien un combustible hidrocarbúrico como el metano, y un conducto de salida 70 a través del cual los gases de escape del compartimiento del ánodo dejan el ensamblaje. Estos gases de escape son normalmente una mezcla de vapor e hidrógeno sin reaccionar. Si el combustible original fuera un hidrocarburo, los gases de escape

contendrían también óxidos de carbono. Hay un conducto de reciclaje 40 que permite que los gases de escape se mezclen con el combustible entrante mediante un compresor variable 50. Este compresor podría ser tanto un ventilador accionado eléctricamente, como alguna forma de eyector o bomba a chorro.

5 **[0028]** De manera opcional, se puede introducir la mezcla de combustible entrante y los gases de escape reciclado en una unidad de reformado 31, que convierte un combustible de hidrocarburo en una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbono en reacción con el vapor.

[0029] El ensamblaje también comprende un conducto de entrada de aire 20, a través del cual se alimenta aire precalentado al ensamblaje, tanto como oxidante como refrigerante. El precalentamiento puede ocurrir de diferentes formas, entra las que se incluye usar el calor en exceso del ensamblaje de pilas de combustible, o recuperar calor de los conductos de escape del ensamblaje, o usar una fuente de calor separada como calentamiento por inducción, quemar o recuperar calor de otro proceso externo. El
10 compartimiento del cátodo también comprende un conducto de salida 71 que permite eliminar los gases de escape del ensamblaje.

[0030] Hay un microprocesador 60 que puede formar parte por ejemplo de un ordenador o una placa de circuito impreso. El microprocesador recibe entradas de la temperatura del ensamblaje 13, del voltaje del ensamblaje 14 y de la corriente del ensamblaje 15. El
20 microprocesador se dispone de forma que controle la temperatura del ensamblaje a través de una línea de control 21, y la tasa de combustible fresco al gas de escape reciclado a través de una línea de control 51 que controla el compresor variable 50. De manera alternativa, la dilución del combustible entrante puede controlarse mediante la adición de una cantidad controlada de vapor, de dióxido de carbono o de un gas inerte
25 de otra fuente.

[0031] El control de la temperatura del ensamblaje por medio de la línea de control 21 puede efectuarse mediante diversos métodos, o combinaciones de métodos, incluyendo, pero no limitado a:

1. La variación del volumen de aire alimentado al ensamblaje.
- 30 2. La variación de la temperatura del aire alimentado al ensamblaje.
3. La variación de la concentración de combustible hidrocarbúrico no reformado que entra al ensamblaje, asumiendo que ocurre una reforma interna.
4. La variación de la temperatura del combustible que entra al ensamblaje.

[0032] El microprocesador recibe una entrada de la potencia de salida del ensamblaje multiplicando el voltaje del ensamblaje y las señales de corriente 14 y 15. El
35 microprocesador contendrá una tabla de consulta o similar que incluirá la temperatura

del ensamblaje y/o la dilución del combustible óptimas para una potencia de salida dada. El microprocesador manipulará variables de control 21 y 51 para intentar conseguir este grado óptimo para una potencia de salida dada.

- 5 **[0033]** La Figura 4 muestra de manera esquemática un sistema de pila de combustible de óxido sólido completo que opera con combustible de gas licuado de petróleo (GLP). Este sistema muestra cómo un método para controlar un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) descrito en el método 1 podría implementarse en la práctica. Este sistema se muestra sólo a modo de ejemplo, y se podrían adoptar muchas otras configuraciones que obtendrían el mismo resultado.
- 10 **[0034]** El combustible GLP se suministra a través de una especie de control de caudal másico y sistema de desulfuración 10'. El combustible se mezcla con el vapor de la tubería 62 en el mezclador 21', a razón de al menos dos moles de vapor por cada mol de carbono en el combustible. La mezcla de vapor/GLP se precalienta entonces a alrededor de 430°C en el cambiador de calor de combustible 22, y luego es alimentado
- 15 al reformador 23. En el reformador, la mezcla se calienta a alrededor de 700°C mediante el intercambio de calor con la corriente de gas de escape, que se muestra de forma esquemática en conexión 51' con el cambiador de calor 50'. A esta temperatura elevada, los hidrocarburos en el petróleo (predominantemente propano con una pequeña fracción de butano, propileno y de componentes traza como el pentano) reaccionan con la
- 20 corriente para formar una mezcla de reformado rico en hidrógeno. Esta mezcla de reformado sería típicamente 60-70% hidrógeno por volumen, con un porcentaje más bajo de vapor, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. La mezcla de gas es adecuada para alimentar un ensamblaje de SOFC sin más tratamiento.
- [0035]** La mezcla de reformado se enfría a una temperatura adecuada para alimentar el
- 25 ensamblaje mediante el cambiador de calor de combustible 22, calentando los reactivos entrantes en el proceso. Entonces se alimenta la mezcla de reformado al compartimiento del ánodo 31' del ensamblaje de pilas de combustible 30' mediante el conducto de entrada de fluido 24. El gas de combustible se consume parcialmente en el ensamblaje, y el gas de escape deja el compartimiento del ánodo del ensamblaje a
- 30 través del conducto de escape 41. El gas de escape sale a una temperatura cercana a la de la parte más caliente del ensamblaje, normalmente a 550-620°C dependiendo de la condición de funcionamiento. El gas de escape es predominantemente vapor y dióxido de carbono, con cantidades más pequeñas de hidrógeno y monóxido de carbono sin quemar.
- 35 **[0036]** Se introduce aire atmosférico al sistema a través de un filtro de aire 90, mediante un ventilador de aire 91. El ventilador 91 tiene un motor de velocidad variable controlado

por un regulador a motor y así el flujo másico de aire introducido en el sistema puede variarse. El flujo másico de aire introducido en el sistema se mide con un sensor de flujo másico 94. El aire se proporciona para que actúe tanto como un oxidante, como para que enfríe el ensamblaje de SOFC, puesto que es normal que se alimente
5 considerablemente más aire de lo que se necesita como oxidante, y así el remanente transporta el exceso de calor fuera del ensamblaje.

[0037] El aire se alimenta 92 desde el sensor de flujo másico 94 hasta el precalentador de aire 70', donde se precalienta a una temperatura adecuada para ser alimentada al ensamblaje (típicamente 450-500°C). El aire entrante se precalienta enfriando la
10 corriente de gas de escape caliente 63. El aire precalentado se introduce entonces en el compartimiento del cátodo 32 del ensamblaje de pilas de combustible mediante el conducto de aire 72. Del mismo modo que con el combustible, la reacción de la pila de combustible consume de forma parcial el oxígeno en el aire. El aire residual, un tanto empobrecido de oxígeno, abandona el ensamblaje mediante el conducto de escape de
15 aire 42. Del mismo modo que con el gas combustible, el aire estará normalmente cerca de la máxima temperatura del ensamblaje, típicamente 550-620°C dependiendo de la condición de funcionamiento.

[0038] Tanto el conducto de aire como el de escape de combustible 42 y 41 alimentan la postcombustión del sistema 40', en la que las corrientes de aire y de escape de
20 combustible se mezclan, y el hidrógeno sin reaccionar y el monóxido de carbono del escape del ensamblaje se queman de manera convencional para generar calor. El calor resultante (típicamente 700-900°C) de la corriente de gas de escape 43 se introduce primero a través del cambiador de calor 50' para proporcionar calor al reformador 23. La corriente de gas más fría 52 del cambiador de calor 50' se introduce entonces en el
25 generador de vapor 60', en el que se usa para evaporar el agua proporcionada mediante una bomba de alimentación 61. La corriente resultante se introduce en el reformador a través de la tubería 62. El gas de escape, ahora enfriado hasta cerca de 600°C, alimenta el precalentador de aire 70' para precalentar el aire entrante. Finalmente, el gas de escape, aún a unos 250°C, alimenta el cambiador de calor 80 que puede usarse para
30 recuperar calor perdido para una aplicación combinada de calor y potencia.

[0039] El ensamblaje consta de una demanda de energía externa 110 que extrae corriente fuera del ensamblaje a través de cable 111. La naturaleza de la demanda de energía podría ser una de entre una variedad de aplicaciones diferentes.

[0040] El sistema consta de una unidad de control que tiene como base un
35 microprocesador 100. Esta mide la corriente del ensamblaje a través de unas entradas 101, y la temperatura del ensamblaje mediante varias entradas 102. Asimismo, mide el

flujo másico del aire que entra al sistema a través del sensor de flujo másico 94 y las entradas 104. La unidad de control controla el ventilador de aire 91 mediante el regulador a motor 93 y la salida 103. De este modo, el regulador puede controlar el flujo de aire que se dirige al ensamblaje. La unidad de control 100 controla además la bomba
 5 de alimentación de agua 61 mediante la salida 105. De esta forma, la ratio de vapor por combustible en el reformador también se puede cambiar.

[0041] La eficiencia del sistema ilustrado en la Figura 4 se ha simulado en un ordenador. El sistema simulado se basa en un ensamblaje con una salida de potencia de 1 kW_e, y un sistema que proporciona corriente de potencia alterna. La salida de corriente de
 10 potencia alterna del sistema es siempre menor que la salida de potencia del ensamblaje debido a que varias partes del sistema, como el ventilador de aire, consumen corriente.

[0042] En esta simulación, el sistema opera durante 10 minutos (600 segundos) a máxima corriente de potencia alterna (800 W). La corriente se disminuye entonces a la mitad de la corriente de potencia alterna (400 W), y luego se baja la temperatura del
 15 ensamblaje 25°C incrementando de forma temporal el flujo de aire para aumentar la velocidad de enfriamiento dentro del ensamblaje. Se puede observar el claro efecto beneficioso de bajar la temperatura del ensamblaje en condiciones de carga parcial.

[0043] La Figura 5 muestra la potencia de salida del ensamblaje (corriente continua) y del sistema (corriente alterna) durante las simulaciones, mostrando la bajada de
 20 potencia de 800 a 400 W_e. La Figura 6 muestra la temperatura del ensamblaje durante la simulación, y la Figura 7 la relación estequiométrica de aire. Esto representa la relación real del flujo de aire con la demanda de aire teórica para proporcionar suficiente oxígeno para la reacción de la pila de combustible. Se puede observar que a máxima potencia esta relación ronda el 10, lo que representa la gran cantidad de aire necesario
 25 para enfriar el ensamblaje. La relación de aire aumenta posteriormente a un máximo de 20 conforme se incrementa el flujo de aire para enfriar el ensamblaje. El incremento del flujo de aire hasta casi 1100s es el resultado de reajustar el regulador de temperatura del ensamblaje para hacerlo más sensible conforme la temperatura del ensamblaje se acerca al nuevo valor de consigna.

[0044] La Figura 8 muestra la eficiencia resultante del ensamblaje y del sistema. Se puede observar que, con la temperatura del ensamblaje mantenida a alrededor de 590°C, hay una bajada significativa de eficiencia conforme se reduce la carga. Esto es el
 30 resultado de incrementar la conductividad electrónica en el electrolito mientras se reduce la densidad de corriente. Sin embargo, conforme la temperatura del ensamblaje cae, la eficiencia se recupera hasta ser comparable con la eficiencia a carga completa. De
 35 hecho, la eficiencia del ensamblaje es mejor que la eficiencia a carga completa como

resultado del mayor voltaje de la pila. Sin embargo, la eficiencia del sistema es un poco peor como resultado de demandas de corriente parásitas fijas como aquella necesaria para hacer funcionar el sistema de control.

5 **[0045]** La Figura 9 muestra las corrientes iónicas y externas dentro del ensamblaje. La corriente externa es la que fluye en el circuito externo, y la corriente iónica es la suma de la corriente externa y la corriente de fuga electrónica. Se puede observar que el hueco entre estas dos líneas, que representa la magnitud de la fuga electrónica, aumenta conforme la corriente externa cae. Sin embargo, también se puede observar que el hueco se cierra conforme la temperatura del ensamblaje cae en condiciones de carga
10 parcial.

[0046] Finalmente, la figura 10 muestra el voltaje previsible de una sola pila de combustible. Se puede observar que el voltaje de la pila aumenta conforme se reduce la carga, tal y como sería de esperar. También se puede comprobar cómo el voltaje de la pila en realidad cae ligeramente conforme se enfría el ensamblaje, lo que por lo general
15 representaría una pérdida de eficiencia mientras la resistencia de la pila aumenta. Sin embargo, el beneficio de reducir la corriente de fuga sobrepasa el aumento en la resistencia siempre y cuando la caída de temperatura no sea muy acusada.

[0047] Se llevó a cabo una segunda simulación con el fin de demostrar el efecto de diluir el combustible en la eficiencia del sistema a carga parcial (método 2). Se realizó una
20 simulación similar en la que el ensamblaje se puso en funcionamiento a máxima potencia durante 10 minutos, y luego se bajó a mitad de potencia. Sin embargo, en esta ocasión el ensamblaje se mantuvo a una temperatura constante pero el flujo másico de agua al generador de vapor desde la bomba 61 se aumentó en dos fases. Esto tiene como efecto el incremento de la relación vapor/carbono en el reformador de 2,0 a 3,5,
25 incrementando así la dilución del combustible en el ensamblaje, tal y como se muestra en la Figura 11. El efecto sobre la eficiencia del ensamblaje se puede ver en la Figura 12. El beneficio de este enfoque está menos marcado que al cambiar la temperatura del ensamblaje (método 1), pero se aprecia claramente una pequeña mejora en la eficiencia.

30 **[0048]** Se podrían realizar muchas variaciones de los ejemplos descritos anteriormente, aunque siempre estarían dentro del ámbito de la presente invención. Por ejemplo, el microprocesador podría controlar sólo la temperatura del ensamblaje, pero no la dilución de combustible, o viceversa.

35

Reivindicaciones

- 5
1. Un método de funcionamiento de un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido de potencia de salida variable que comprende, al menos, una pila de combustible de óxido sólido, y que posee un electrolito de conducción mixta iónica/electrónica. El método comprende las siguientes etapas:
- 10
- Determinar una potencia de salida presente y una potencia de salida necesaria de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido.
 - Comparar dicha potencia de salida presente determinada y la potencia de salida necesaria de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido para determinar un cambio necesario en la potencia de salida de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido.
 - Controlar al menos una condición de funcionamiento de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido para efectuar dicho cambio necesario de la potencia de salida, un aumento requerido de la potencia de salida que comprende al menos uno de los siguientes supuestos:
 - Un incremento de la temperatura de al menos una de dichas pilas de combustible de óxido sólido.
 - Un incremento de la concentración de combustible proporcionado a dicha pila de combustible de óxido sólido.
- 15
- Y una reducción necesaria de la potencia de salida que comprende al menos uno de los siguientes supuestos:
- Una reducción de la temperatura de dicha pila de combustible de óxido sólido.
 - Una reducción de la concentración de combustible proporcionado a dicha pila de combustible de óxido sólido.
- 20
2. Un método según la reivindicación 1, en el que se mantiene la temperatura de la pila de combustible de óxido sólido a 650°C o menos.
- 25
3. Un método según la reivindicación 2, en el que se mantiene la temperatura de la pila de combustible de óxido sólido a 600°C o menos.
- 30
4. Un método según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el combustible proporcionado a la pila de combustible de óxido sólido se diluye con una cantidad predeterminada de vapor, dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla que incluya vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el combustible proporcionado a la pila de combustible de óxido sólido se diluye con una proporción variable de gas de escape reciclado de un lado anódico de al menos una pila de combustible.
- 5 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos un electrolito de dicha pila de combustible de óxido sólido comprenda óxido de cerio dopado con galodinio.
7. Un sistema de control para un ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido de potencia de salida variable que comprende al menos una pila de combustible de
10 óxido sólido, y que posea un electrolito de conducción mixta iónica/electrónica. El sistema de control consta de:
- Medios para determinar una potencia de salida presente y una potencia de salida necesaria de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido.
 - Medios de comparación para comparar una potencia de salida presente
15 determinada y una potencia de salida necesaria de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido para determinar un cambio necesario en la potencia de salida de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido.
 - Un regulador para controlar al menos una condición de funcionamiento de dicho ensamblaje de pilas de combustible de óxido sólido para efectuar dicho cambio
20 necesario de la potencia de salida. Dicho regulador está dispuesto de forma que lleve a cabo un aumento preciso de la potencia de salida controlando al menos una de las siguientes variables:
 - Un incremento de la temperatura de al menos una de dichas pilas de combustible de óxido sólido.
 - Un incremento de la concentración de combustible proporcionado a dicha
25 pila de combustible de óxido sólido.
- Y para efectuar una reducción precisa de la potencia de salida controlando al menos una de las siguientes variables:
- Una reducción de la temperatura de dicha pila de combustible de óxido
30 sólido.
 - Una reducción de la concentración de combustible proporcionado a dicha pila de combustible de óxido sólido.
8. Un sistema de control según la reivindicación 7, en el que el regulador mantiene la temperatura del ensamblaje a 650°C o menos.

9. Un sistema de control según la reivindicación 8, en el que el regulador mantiene la temperatura del ensamblaje a 600°C o menos.
- 5 10. Un sistema de control según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el regulador aplica la dilución del combustible proporcionado al ensamblaje de pilas de combustible con una cantidad predeterminada de vapor, dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla que incluye vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno.
- 10 11. Un sistema de control según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el regulador aplica la dilución del combustible proporcionado al ensamblaje de pilas de combustible con una proporción variable de gas de escape reciclado de los lados anódicos del ensamblaje de pilas de combustible.
12. Un ensamblaje de pilas de combustible compuesto por electrolitos de conducción mixta iónica/electrónica y que comprende un sistema de control según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11.

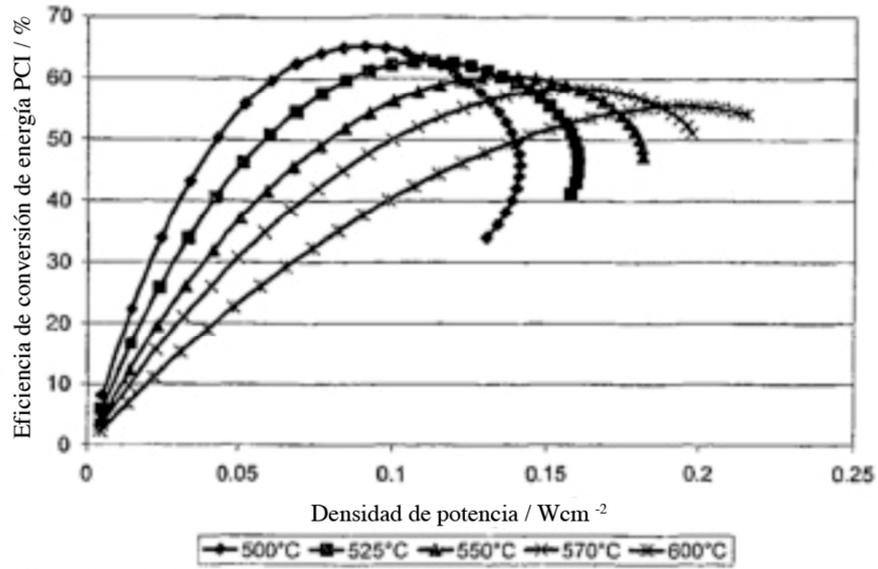


Figura 1 – Eficiencia de conversión de energía PCI como una función de densidad de potencia eléctrica para un rango de temperaturas de funcionamiento dado.

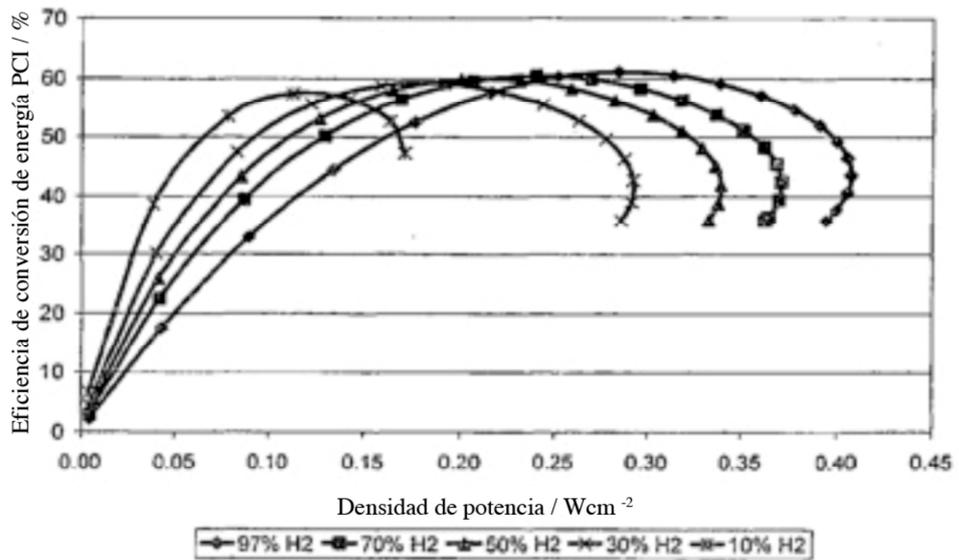


Figura 2 – Eficiencia de conversión de energía PCI como una función de densidad de potencia eléctrica para un rango de % de hidrógeno en vapor.

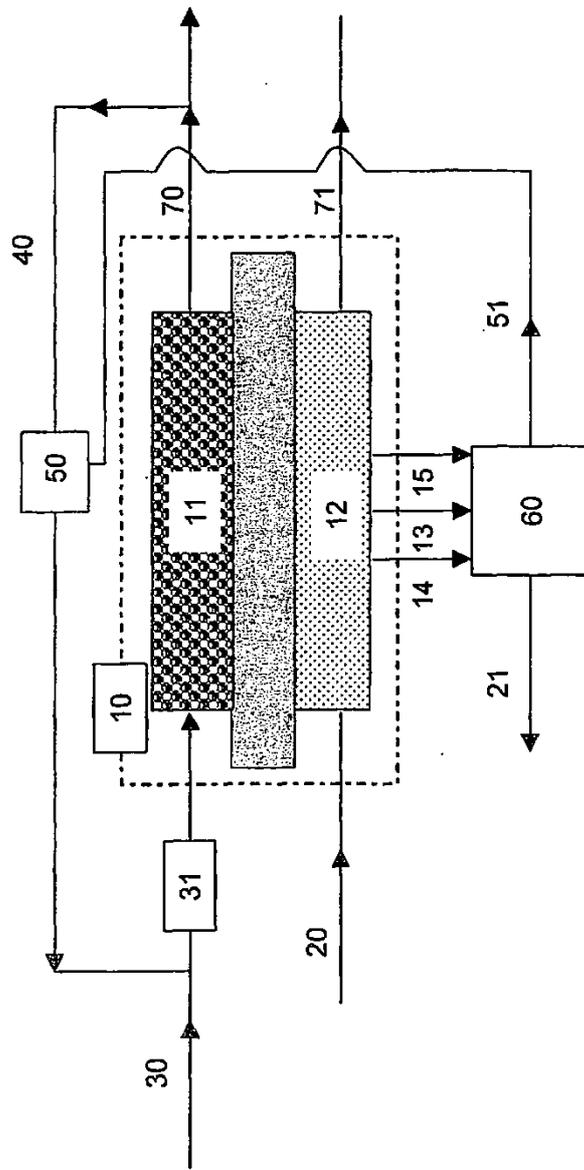


Figura 3

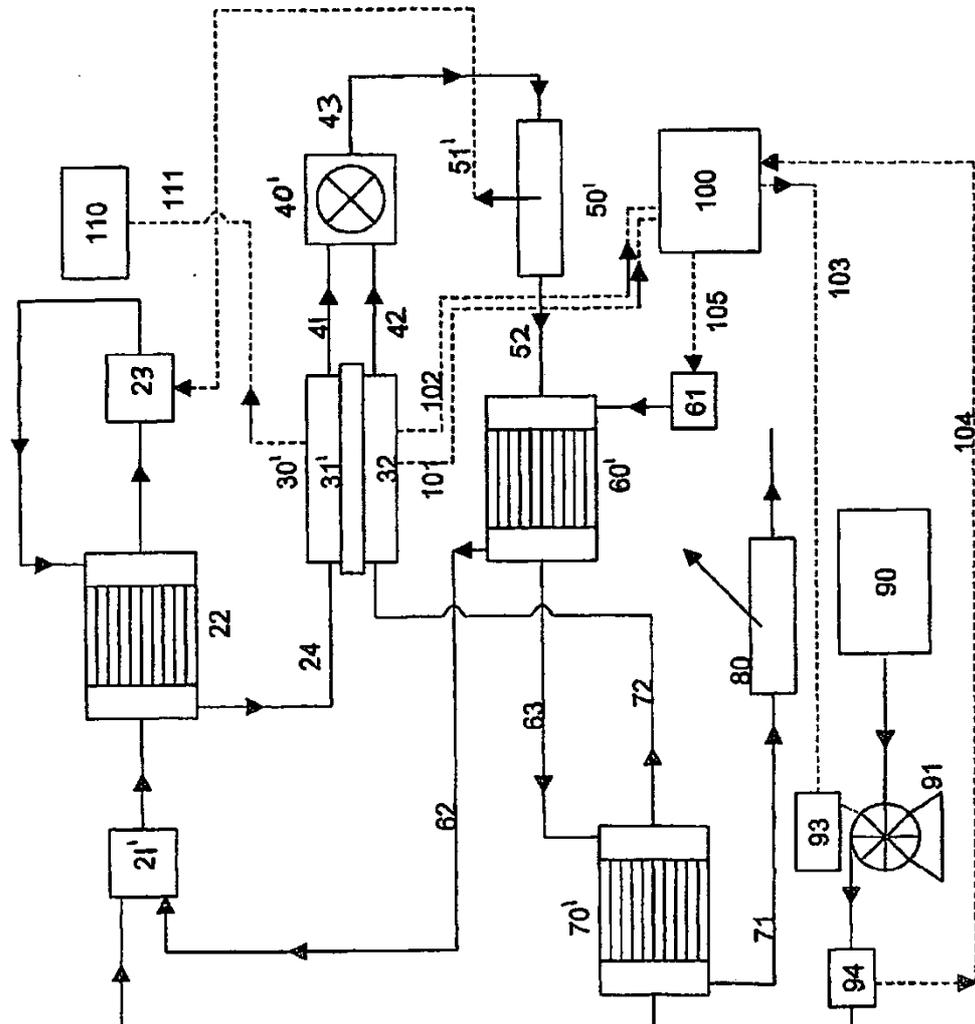


Figura 4 – Sistema SOFC operando con GLP que muestra el método de implementación descrito en el método 1.

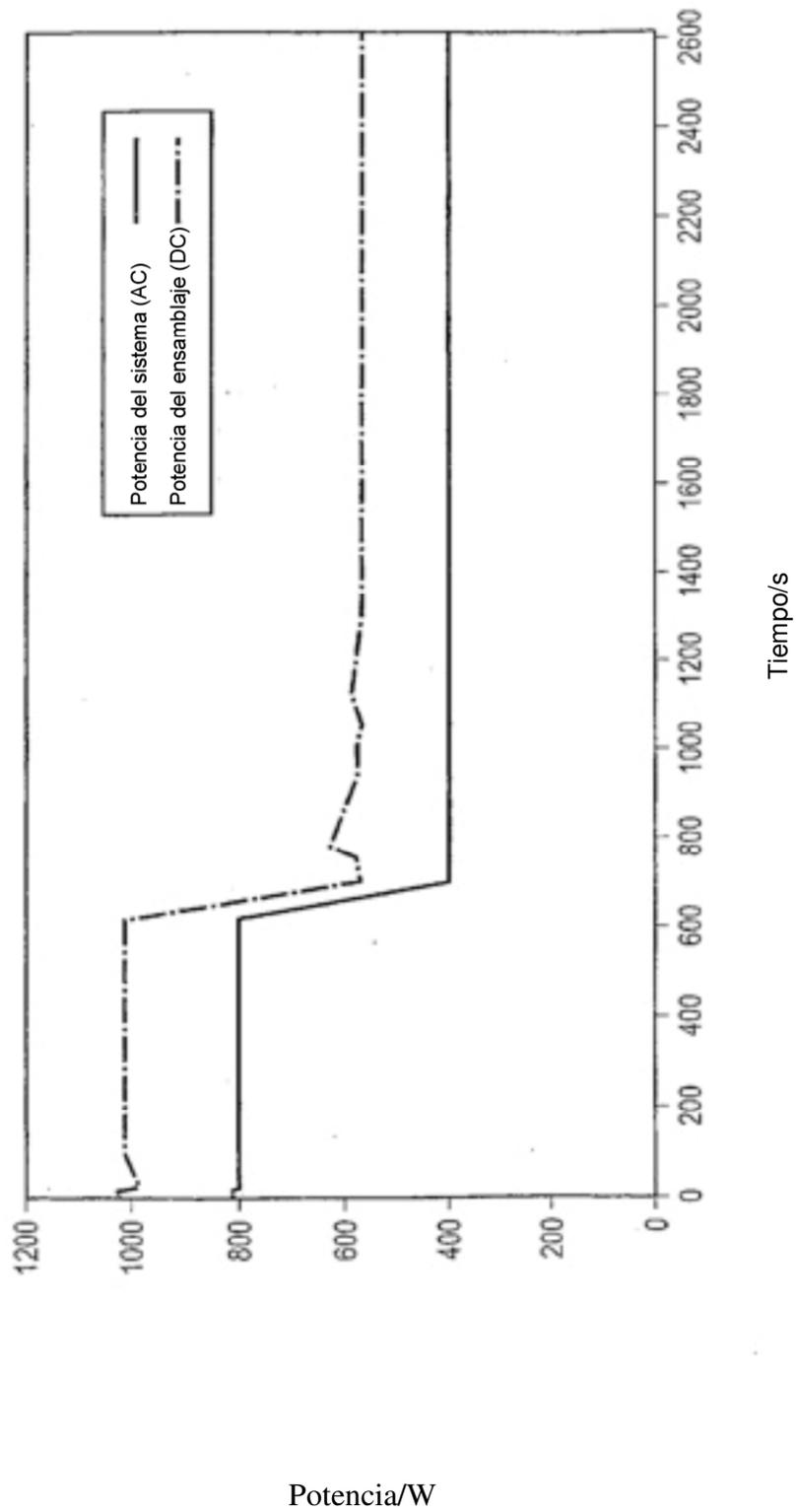


Fig. 5 – Potencias de salida del ensamble y el sistema.

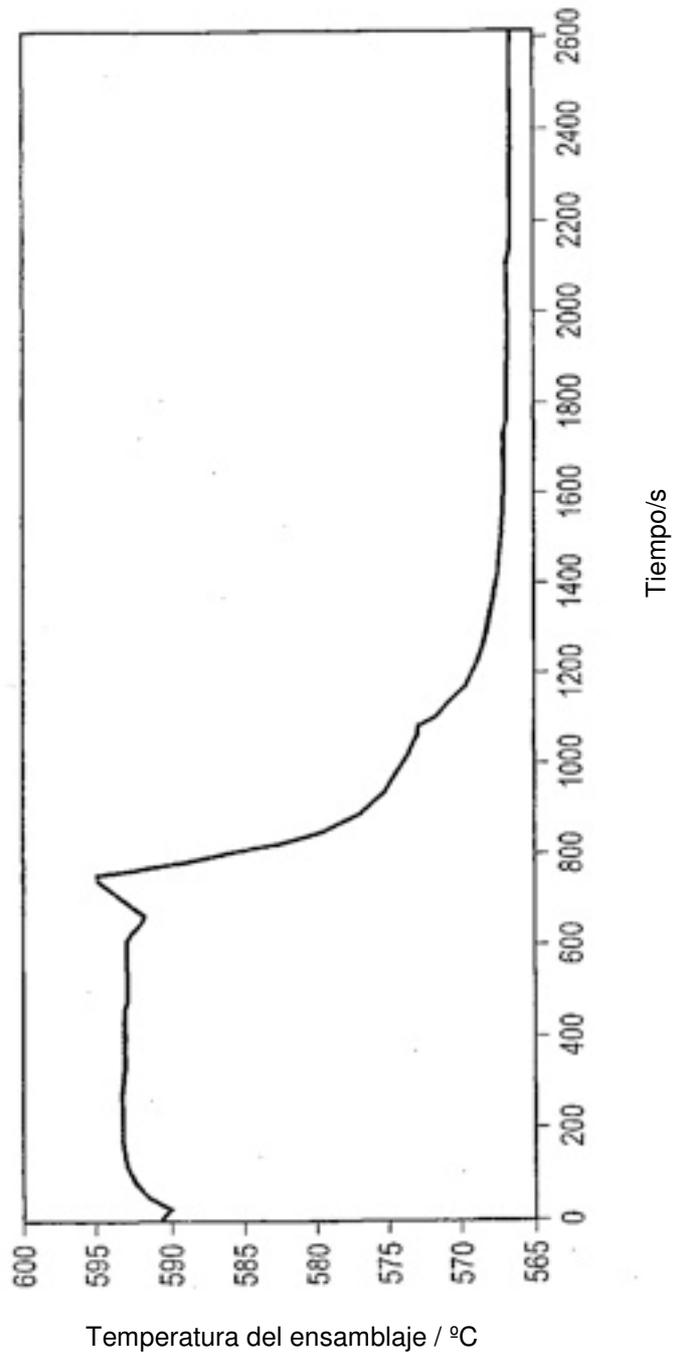


Fig. 6 – Temperatura del ensamble.

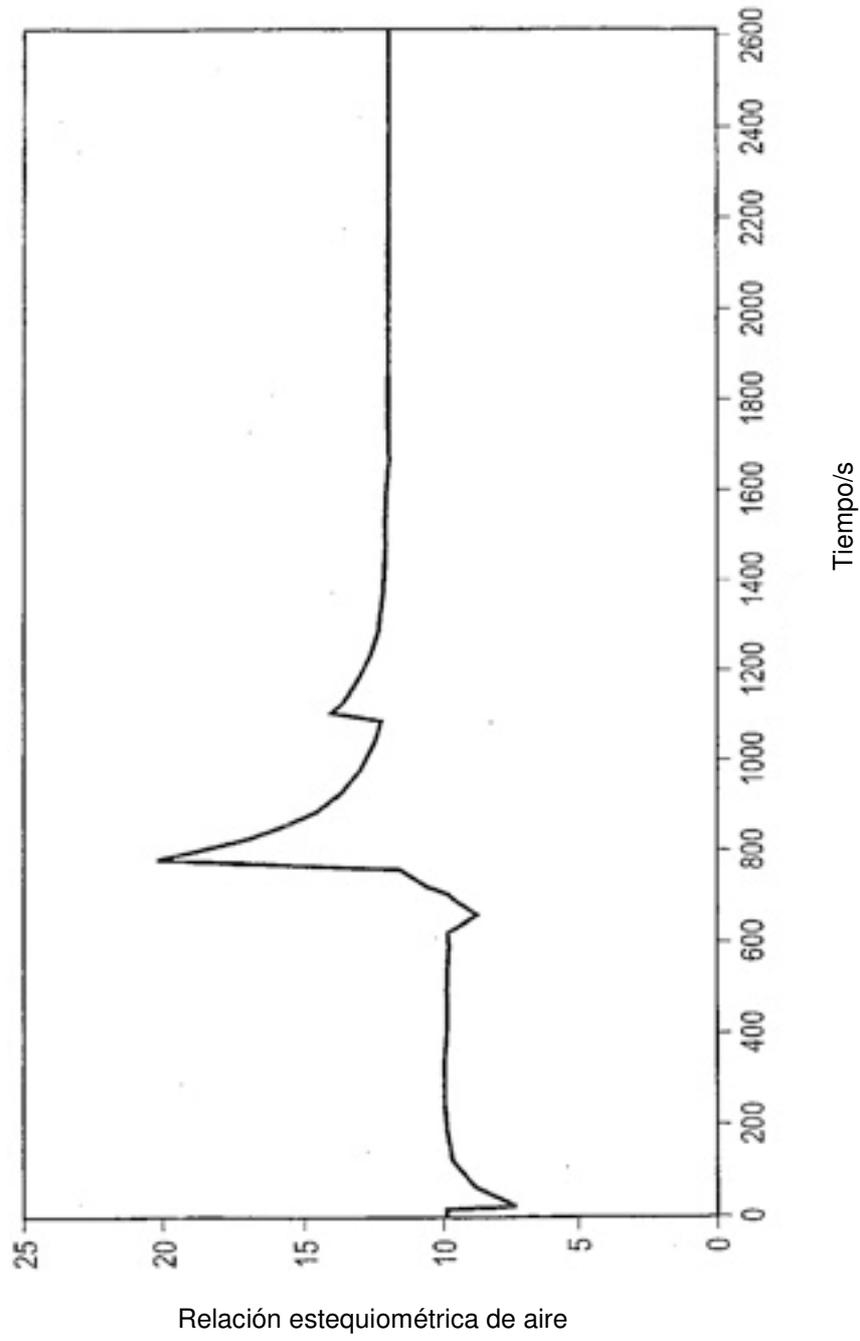


Fig. 7 – Relación estequiométrica de aire.

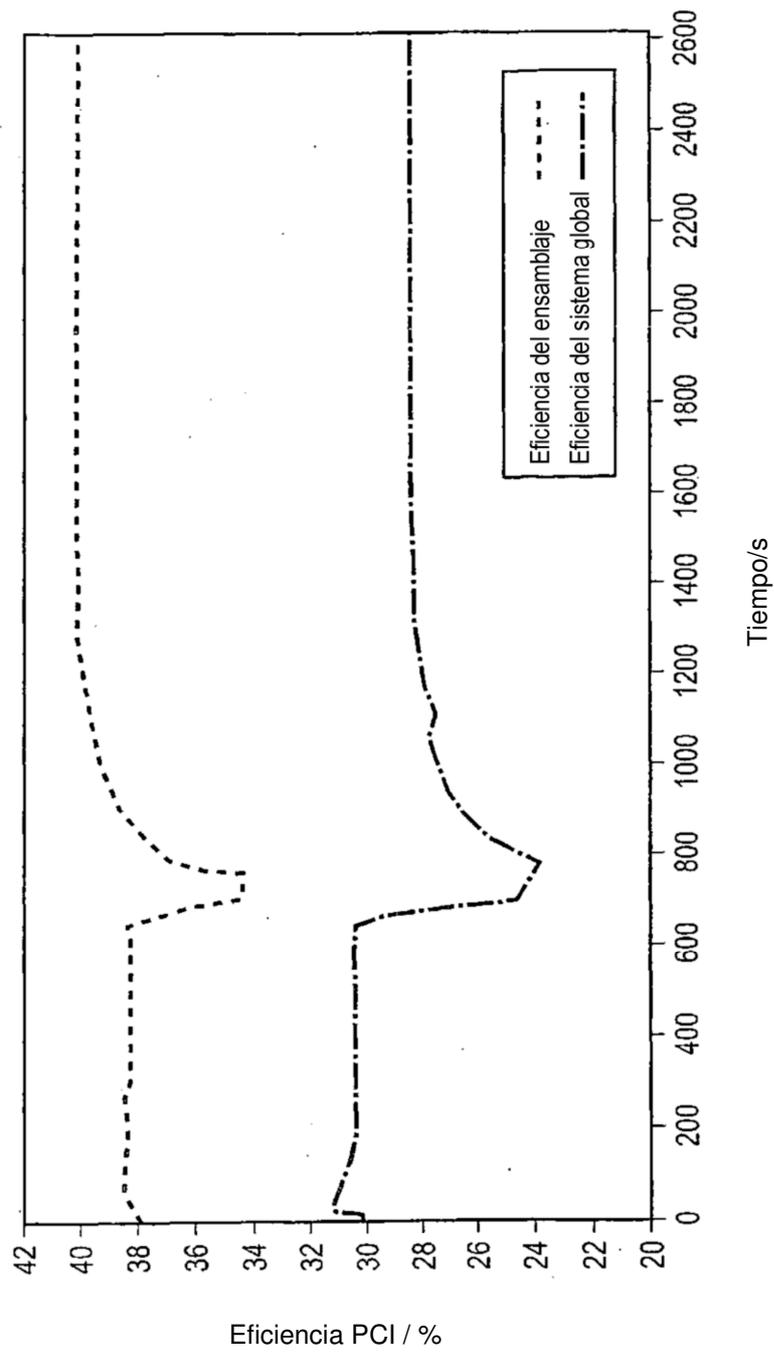


Fig. 8 – Eficiencia del ensamblaje y del sistema.

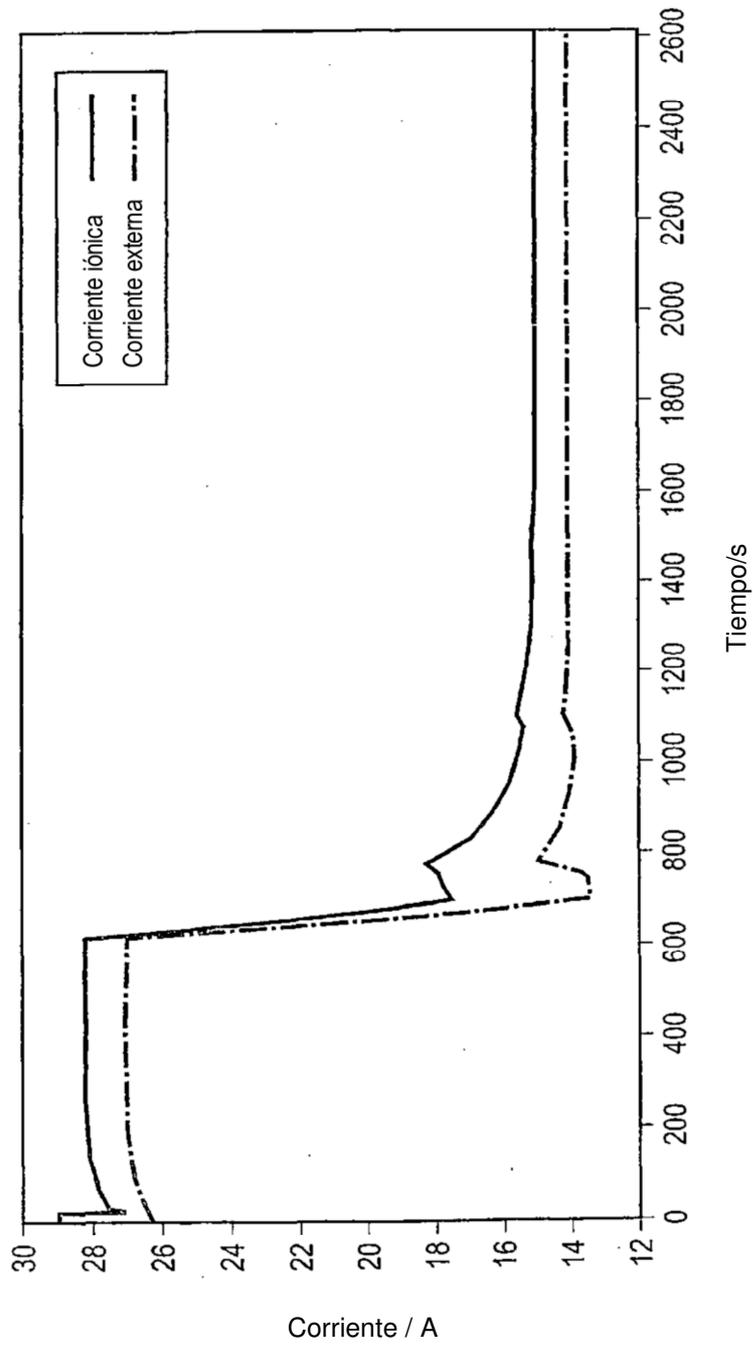


Fig. 9 – Corrientes del ensambleje iónica y externa.

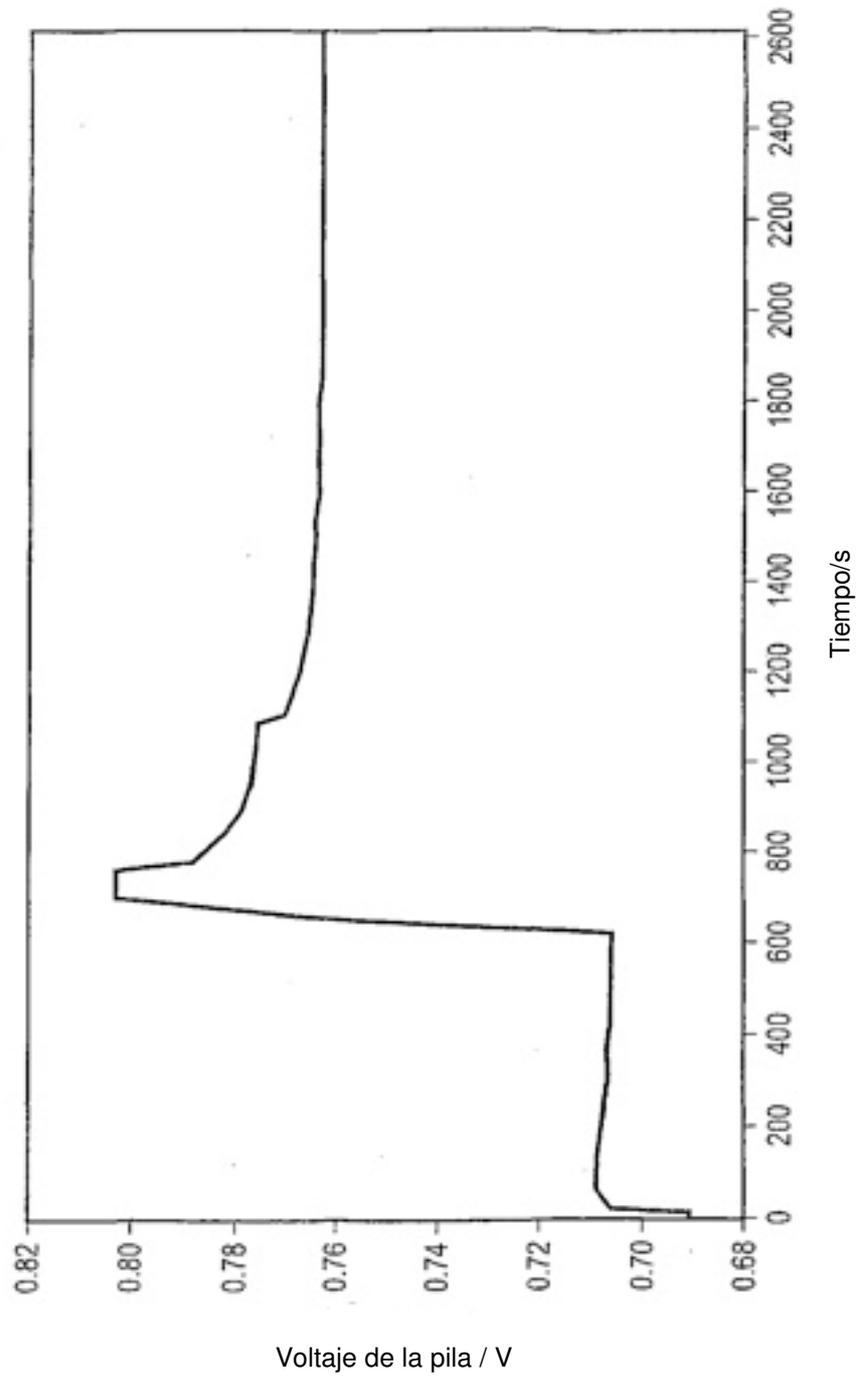


Fig. 10 – Voltaje de la pila.

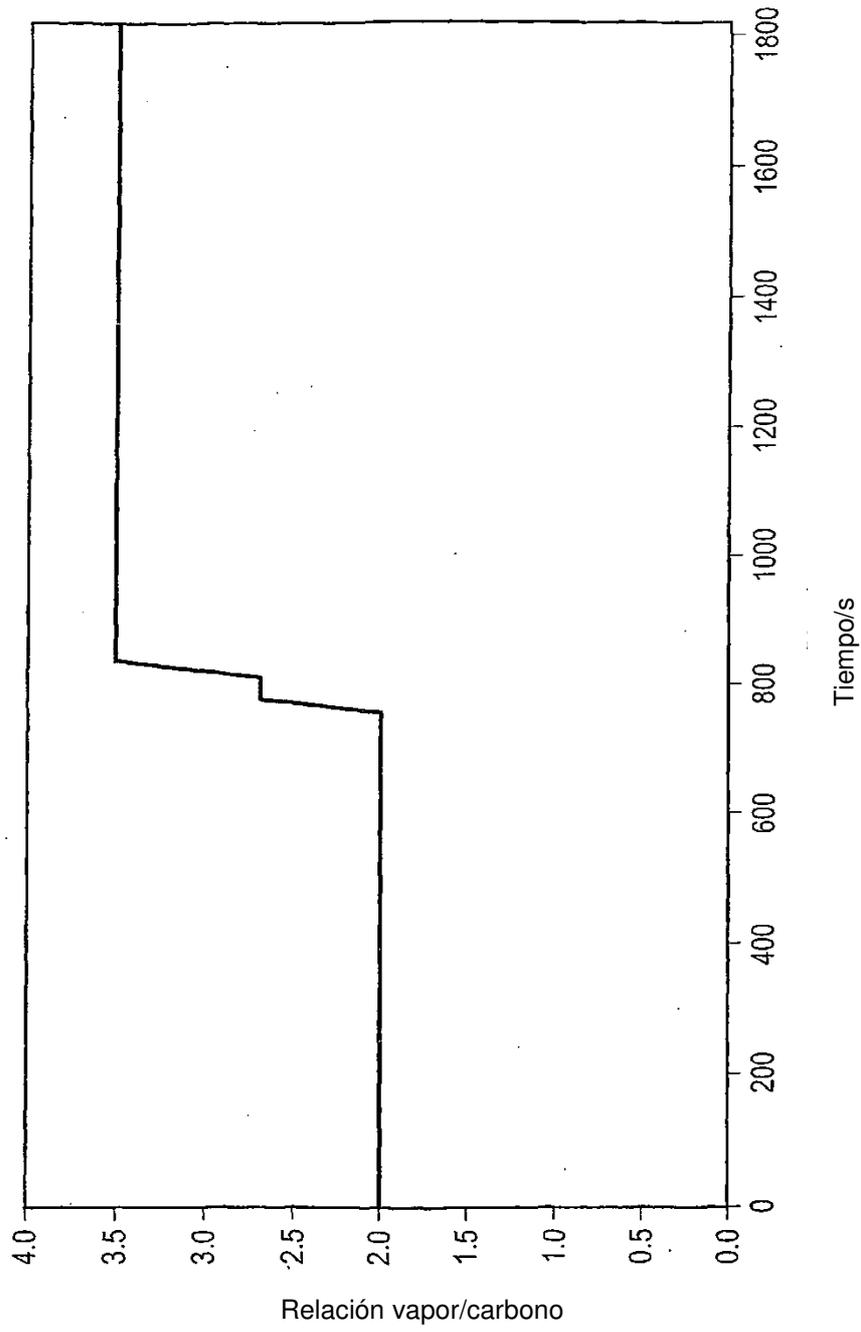


Fig. 11 – Relación vapor/carbono.

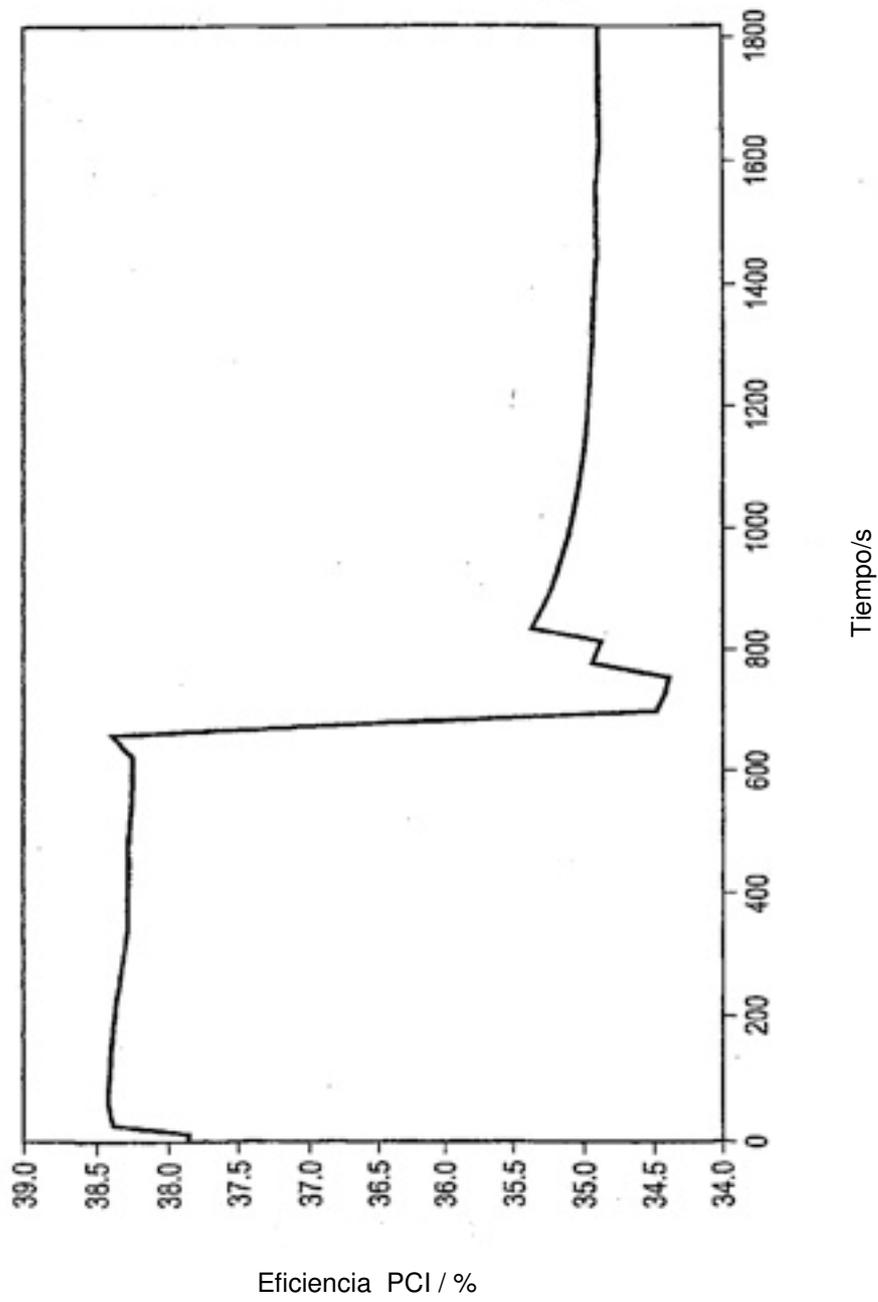


Fig. 12 – Eficiencia del ensamblaje.