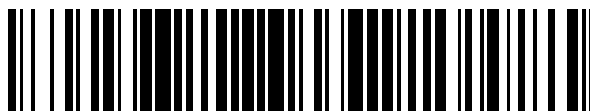


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 378**

51 Int. Cl.:
B01D 53/00 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08015428 .9**
96 Fecha de presentación: **01.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2034549**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Instalación de pilas de combustible con reformador**

30 Prioridad:
07.09.2007 AT 13982007

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
**VAILLANT GMBH (100.0%)
BERGHAUSER STRASSE 40
42859 REMSCHEID, DE**

72 Inventor/es:
BADENHOP, THOMAS

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 378 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

Instalación de pilas de combustible con reformador

La invención se refiere a una instalación de pilas de combustible con reformador.

5 En las pilas de combustible se produce una reacción electroquímica. Durante la misma, el hidrógeno reacciona con oxígeno formando vapor de agua, produciéndose energía útil eléctrica y térmica.

El hidrógeno es un portador de energía secundaria. Se puede obtener en reformadores. Durante ello, hidrocarburos C_nH_m reaccionan, en presencia de catalizadores, con oxígeno atmosférico O_2 y/o vapor de agua H_2O convirtiéndose en dióxido de carbono CO_2 e hidrógeno molecular H_2 .

10 En sistemas de suministro públicos, al gas natural se añade un agente odorizante para poder detectar fugas por la aparición del olor del agente odorizante. Frecuentemente, como agente odorizante se añade tetrahidrotiofeno (THT, C_3H_8S). Otros agentes odorizantes son el mercaptano de isopropilo, el mercaptano de butilo terciario, el mercaptano de etilo, así como el di-metil-sulfuro (DMS). Además, el gas natural contiene como sustancias acompañantes sulfurosas naturales, en pequeñas concentraciones, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de óxido de carbono, disulfuro de carbono y mercaptanos, así como dimetilsulfuro.

15 Tanto las pilas de combustible como los reformadores contienen catalizadores que se ven envenenados de forma irreversible por compuestos de azufre.

La invención está basada en el objetivo de proporcionar una instalación de pilas de combustible, así como un procedimiento para la operación de dicha instalación de pilas de combustible, con el que se evite el envenenamiento por azufre de la pila de combustible.

20 Según la invención, según las características de la reivindicación independiente 1 del dispositivo, esto se consigue porque en una instalación de pilas de combustible con una pila de combustible y con un reformador, el gas natural se hace pasar por un primer cartucho desulfurizador y una corriente parcial del gas natural desulfurado se quema en un quemador de reformador o en un quemador posterior. Un sensor de dióxido de azufre dispuesto en el conducto de gas de escape detecta si a través del primer cartucho desulfurizador han pasado compuestos de azufre y si en el quemador se han convertido en dióxido de azufre.

25 Algunas variantes ventajosas resultan por las características de las reivindicaciones subordinadas.

Según las características de la reivindicación dependiente 4, en caso de detectarse un paso de azufre, se emite una advertencia y/o se apaga la instalación de pilas de combustible. De esta forma, se evita un daño de la pila de combustible.

30 A continuación, la invención se describe en detalle con la ayuda de las figuras, refiriéndose los signos de referencia idénticos a componentes idénticos. Muestran:

La figura 1, una instalación de pilas de combustible según la invención con reformador de vapor,

la figura 2, una instalación de pilas de combustible según la invención con oxidación parcial y

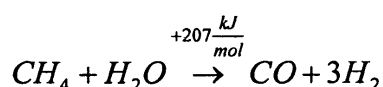
la figura 3, una instalación de pilas de combustible según la invención con reformador de vapor autotérmico.

35 La figura 1 muestra una instalación de pilas de combustible con una pila de combustible 1 delante de la que está dispuesto un reformador 2 para reformar gas natural convirtiéndolo en un gas de proceso rico en hidrógeno. La pila de combustible 1 presenta un cátodo 10 y un ánodo 11. El reformador 2 presenta un quemador de reformador 6 para calentar el reformador 2. Un conducto de suministro de gas natural 4 en el que se encuentra un caudalímetro 14, se extiende hasta un primer cartucho desulfurizador y, desde éste, un conducto de salida se extiende, por una parte, hasta el quemador de reformador 6 y, por otra parte, hasta el reformador 2 a través de un segundo cartucho desulfurizador 9. Además, al interior del reformador 2 se extiende un conducto de agua 19. Alternativamente, también se puede suministrar vapor de agua. La salida del reformador 1 está conectada al ánodo 11 de la pila de combustible 1. La salida del ánodo 11 está conectada al quemador de reformador 6, a través de un conducto de gas de escape de ánodo 17. Al interior del quemador de reformador 6 se extiende además un conducto de suministro de aire 18. Del quemador de reformador 6 sale un conducto de gas de escape 7 en el que se encuentra un intercambiador de calor de gas de escape 12. Aguas abajo del intercambiador de calor de gas de escape 12 se encuentra un sensor de dióxido de azufre 8 que está conectado a una electrónica de evaluación 13. Al interior del cátodo 10 de la pila de combustible 1 se extiende un conducto de suministro de aire 15; del cátodo 10 sale al entorno un conducto de aire de escape de cátodo 1.

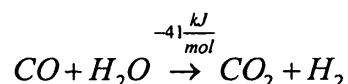
50 Durante la operación de la instalación de pilas de combustible se conduce gas natural al primer cartucho

desulfurizador 3, a través del caudalímetro 14. Allí, se liga el azufre existente en el gas natural, de modo que - siempre que el primer cartucho desulfurizador 3 no esté saturado - del primer cartucho desulfurizador 3 sale gas natural exento de azufre. Una parte del gas natural desulfurado se suministra al quemador de reformador 6 y se quema junto al aire procedente del conducto de suministro de aire 18 y al gas combustible del ánodo, procedente del conducto de gas de escape de ánodo 17. El calor liberado sirve para calentar el reformador 2. El gas de escape del quemador de reformador 6 se enfría en el intercambiador de calor de gas de escape 12, y el calor se aprovecha para fines de calentamiento y después de evacua, pasando por el sensor de dióxido de azufre 8 el gas de escape enfriado. La señal del sensor de dióxido de azufre 8 se transmite a la electrónica de evaluación 13.

La parte del gas natural desulfurado no suministrada al quemador de reformador 9 llega al reformador 2 a través del segundo cartucho desulfurizador 9. El segundo cartucho desulfurizador 9 tiene la función de mantener alejado del reformador 2 el azufre en caso de haber pasado el primer cartucho desulfurizador 3. El reformador 2 según la figura 1 trabaja de forma endotérmica como reformador de vapor. Por ello, además de gas natural desulfurado, se le suministra agua o vapor de agua a través del conducto de agua 19. Al proceso de reforma se suministra el calor requerido por el quemador de reformador 6. En el reformador tiene lugar la siguiente reacción:

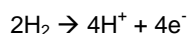


En otro paso de reforma, el monóxido de carbono CO se sigue procesando con más vapor de agua H₂O convirtiéndose en dióxido de carbono CO₂ e hidrógeno H₂

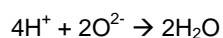
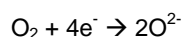


En pilas de combustible de alta temperatura se puede renunciar a este paso, porque las pilas de combustible también son capaces de convertir monóxido de carbono.

El gas de proceso rico en hidrógeno se conduce del reformador 2 al ánodo 11 de la pila de combustible 1. Al mismo tiempo, a través del conducto de suministro de aire 15, se conduce aire al cátodo 10 de la pila de combustible 1. En la pila de combustible 1 se produce la reacción electroquímica. En el lado del ánodo se produce una reacción parcial anódica (oxidación).



Los protones H⁺ llegan, pasando por una membrana de electrolitos, del ánodo 11 al cátodo 10 en el que se produce una reacción parcial catódica (reducción)

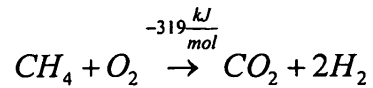


Los electrones correspondientes migran a través de un consumidor eléctrico no representado. El aire de escape del cátodo se conduce al entorno a través del conducto de aire de escape de cátodo 16, mientras que el gas de escape de ánodo se aprovecha en el quemador de reformador 6 - como se ha descrito anteriormente.

Si en el gas de escape del quemador de reformador 6 se detecta una emisión de dióxido de azufre por encima de un valor umbral establecido, que es ligeramente superior a cero y ligeramente superior a la concentración en el aire ambiente, el azufre tiene que haber pasado el primer cartucho desulfurizador 3. Por lo tanto, en caso de necesidad, la electrónica de evaluación 13 emite una advertencia y, opcionalmente, informa al técnico competente, a través de una línea de teletransmisión de datos, para que éste pueda recambiar el primer cartucho desulfurizador 3 y para que después vuelva a ser posible una operación exenta de azufre de la instalación de pilas de combustible.

Dado que en caso de haber pasado azufre a través del primer cartucho desulfurizador 3, el segundo cartucho desulfurizador 9 retiene el azufre evitando que entre en el reformador, la instalación de pilas de combustible puede seguir operando. Por lo tanto, no es imprescindible la desconexión inmediata de la instalación, pero es recomendable un pronto recambio.

Un dispositivo según la figura 2 se diferencia del dispositivo según la figura 1 principalmente en que en el reformador 2 se produce una oxidación exotérmica parcial según la fórmula



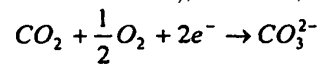
Por lo tanto, al reformador 2, en lugar de agua se suministra aire a través de un conducto de suministro de aire 15. El gas de escape del ánodo se suministra a un postquemador 5 en lugar de a un quemador de reformador. El postquemador 5 también contiene gas natural que ha pasado a través del primer cartucho desulfurizador 3.

- 5 Según la invención, en caso de un paso de azufre a través del primer cartucho desulfurizador 3 se detecta dióxido de azufre en el conducto de gas de escape del postquemador 5.

En el dispositivo según la figura 3, en el reformador 2 se produce una reforma autotérmica de vapor. Durante la misma se producen las dos reacciones de reforma mencionadas anteriormente, de modo que la energía liberada durante la reacción exotérmica se aprovecha para mantener en marcha la reacción endotérmica. Por lo tanto, la temperatura de reacción originada puede mantenerse en un nivel determinado sin suministrar o evacuar grandes cantidades de calor. Al reformador 2 se suministran al mismo tiempo aire y agua.

La pila de combustible 1 puede ser una pila de combustible de óxido sólido. Generalmente, las pilas de combustible de óxido sólido trabajan a temperaturas en torno a 800°C con un elevado exceso de aire ($\lambda > 2$). A 800°C, aproximadamente, en el ánodo se produce la reacción $O^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$ y en el cátodo se produce la reacción $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$. Las pilas de combustible de óxido sólido ofrecen la ventaja de que en la pila de combustible también puede ser convertido monóxido de carbono.

En las pilas de combustible de carbonato fundido (molten carbonate fuel cell), a 650°C, aproximadamente, se

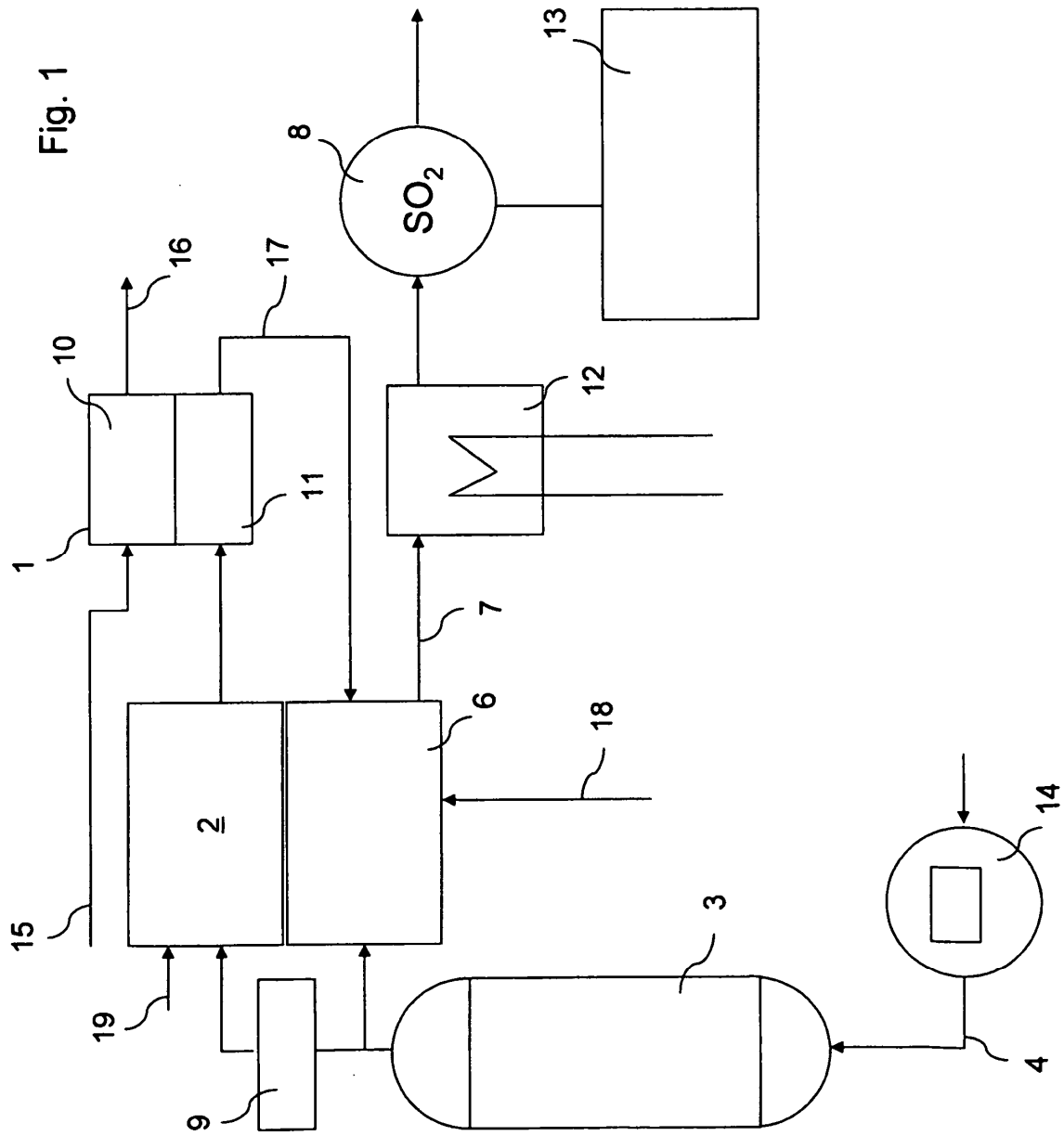


produce la reacción $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ en el ánodo y en el cátodo.

Según la invención, es posible la combinación de diferentes variantes representadas (tipo de reforma, tipo de pila de combustible, tipo de quemador). En lugar de gas natural también puede reformarse otro gas combustible o un combustible líquido.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.-** Instalación de pilas de combustible con al menos una pila de combustible (1) y con un reformador (2) de una o varias etapas para convertir gas natural u otro combustible sulfurado con contenido de hidrocarburos en un gas de proceso que lleva hidrógeno molecular y con al menos un primer cartucho desulfurizador (3) en el conducto de suministro de gas natural (4), aguas arriba del reformador (2), **caracterizada porque**, aguas abajo del primer cartucho desulfurizador (3), una corriente parcial de la corriente de gas natural o de otra corriente de combustible con contenido de hidrocarburos es conducida hacia un postquemador (5) o un quemador de reformador (6), y en la corriente de gas de escape del postquemador (5) o del quemador de reformador (6) está dispuesto un sensor de dióxido de azufre (8).
- 10 **2.-** Instalación de pilas de combustible según la reivindicación 1, **caracterizada porque** entre el primer cartucho desulfurizador (3) y el reformador (2) está dispuesto un segundo cartucho desulfurizador (9).
- 3.-** Instalación de pilas de combustible según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** al postquemador (5) o al quemador de reformador (6) se suministra adicionalmente un gas de escape de la pila de combustible (1), que contiene combustible.
- 15 **4.-** Procedimiento para la operación de una instalación de pilas de combustible según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se emite una señal de advertencia cuando la emisión de dióxido de azufre medida mediante el sensor de dióxido de azufre (8) ha sobrepasado un valor umbral predeterminado y/o cuando la instalación de pilas de combustible se apaga, preferentemente tras transcurrir un tiempo predeterminado.
- 20 **5.-** Procedimiento para la operación de una instalación de pilas de combustible según la reivindicación 4, **caracterizada porque** la señal de advertencia y/o la información de que se apaga la instalación de pilas de combustible se transfiere vía teletransmisión de datos.



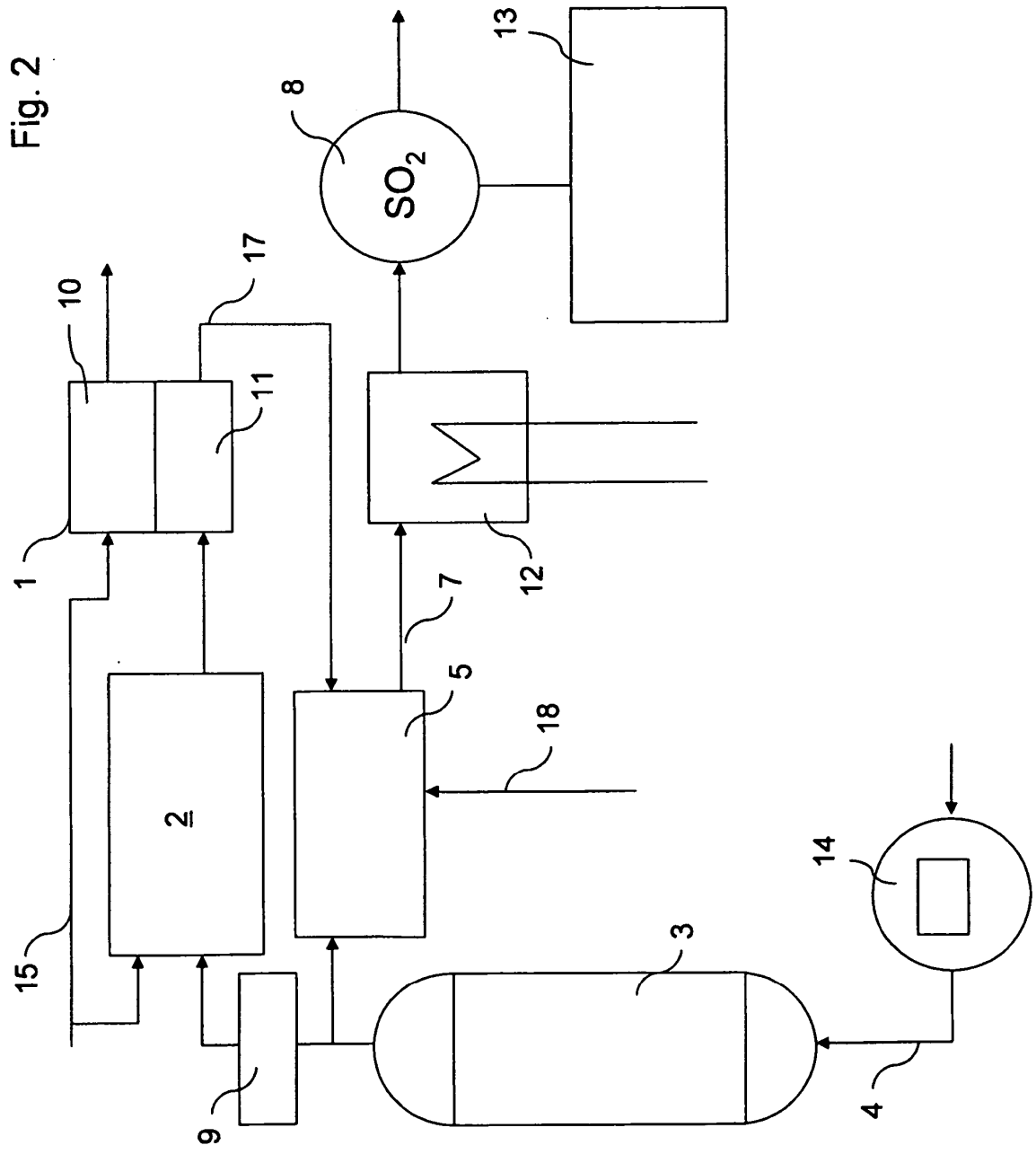


Fig. 3

