

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 141**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2007** **E 07733427 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012** **EP 2044644**

54 Título: **Método de reformado con vapor para celdas de combustible**

30 Prioridad:

29.06.2006 GB 0612966
05.07.2006 US 818324 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.03.2013

73 Titular/es:

**CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY
LIMITED (100.0%)
Viking House Foundry Lane Horsham
West Sussex RH13 5PX, GB**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, MARTIN;
LEAH, ROBERT;
DEVRIENDT, JAMES;
EL KOURY, KARIM y
HARRINGTON, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

BALLESTER CAÑIZARES, Rosalía

ES 2 399 141 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 DE REFORMADO CON VAPOR PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE**Descripción**

[0001] La invención se refiere al reformado con vapor para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC por sus siglas en inglés).

5 **[0002]** Se conoce el uso de combustibles de hidrocarburo como base de combustible para celdas de combustible, los combustibles tales como, por ejemplo, gas natural, GLP, butano, propano, gas ciudad, metanol, son generalmente convertidos a una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y dióxido de carbono, y, en algunos casos, también habrá algunos otros gases presentes. La conocida conversión se logra de una
10 de dos formas principales.

1. Por reformado con vapor (SR por sus siglas en inglés) a temperatura elevada para producir eficientemente una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono. Esta reacción es altamente endotérmica, y, si se dispone de este requisito de calor, se puede suministrar de forma útil a partir del calor residual
15 de la celda de combustible. La desventaja es que el reformador e intercambiador de calor opcional requerido es relativamente grande y complejo y tiene respuesta dinámica de funcionamiento y características de arranque pobres.

2. Por reformado por oxidación parcial (CPOX por sus siglas en inglés) para
20 producir un gas que contiene hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno. El monóxido de carbono no es generalmente deseable en alta concentración y es tóxico para algunos catalizadores anódicos. Además, el gran porcentaje de nitrógeno del flujo de gas como resultado de la utilización de aire diluye el flujo de combustible eficaz que entra en la celda de combustible. Se sabe que
25 añadiendo agua/vapor a la reacción para permitir que se produzca algún reformado con vapor y causando, de ese modo, la reducción de la cantidad de monóxido de carbono y el aumento de la cantidad de hidrógeno presente por medio de la reacción de desplazamiento de gas de agua. Esto tiene la ventaja de una compacidad, una potencia de salida alta y un arranque en frío rápido,
30 pero tiene menor eficiencia energética, y, a menos que se utilicen métodos de concentración de hidrógeno/métodos de limpieza de gas caros, puede afectar al rendimiento de las celdas de combustible.

[0003] La técnica anterior pertinente incluye EP0924161, US6383468, y US2004/0047800. EP 0924161 se dirige a celdas de combustible de baja temperatura,
35 concretamente celdas de combustible de metanol, y está estrictamente relacionada con el reformado con vapor de combustible de entrada, y no hace ninguna revelación

de cualquier interacción entre la propia celda de combustible y el proceso de reformado de combustible de entrada. US6383468 se ocupa de forma similar de celdas de combustible de baja temperatura, concretamente celdas de combustible de metanol, y enseña que durante el arranque en frío de un sistema, el combustible se mezcla con oxígeno y un quemador catalítico funciona para calentar el sistema, y en una segunda fase, se utiliza combustible, oxígeno y agua para oxidar parcialmente el combustible y reformar con vapor el combustible. Es significativo el requisito de la mezcla de oxígeno y combustible en todo momento. En cuanto a EP0924161, no se proporciona interacción entre la propia celda de combustible y el proceso de reformado de combustible de entrada. US 2005 10164051 se dirige a un método para el arranque de una pila de celdas de combustible de óxido sólido en el cual el efluente de una cámara de combustión se dirige al lado del cátodo de la pila de celdas de combustible para calentar la pila de celdas de combustible hasta temperatura de funcionamiento.

[0004] Los montajes de pila de celdas de combustible y montajes de sistema de pila de celdas de combustible son bien conocidos en la técnica e incluyen las similares US 2003/0235743; EP 1434294 / US 2004/0101742; Leah, RT, Brandon, NP, Aguiar, P, Revista de fuentes de energía, 2005, 145 (2): 336-352; WO 02/35628; WO 03/07538; GB 2394114; WO 2004/089848; GB 2400723; GB 2405028; y WO 2005/078843. Los contenidos de cada una de las referencias tratadas en esta publicación, incluyendo las referencias citadas en la misma, se incluyen por referencia completas en esta publicación.

[0005] La presente invención proporciona, en un aspecto, un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro en arranque a una pila de celdas de combustible de óxido sólido que comprende al menos una celda de combustible, el método consistiendo en:

suministrar un reformador de vapor (SR) que define una cámara catalítica que contiene un catalizador, con dicho combustible de hidrocarburo y una cantidad sub-estequiométrica de oxígeno junto a un gas que contiene oxígeno para llevar a cabo una oxidación parcial (reacción de CPOX) de dicho combustible de hidrocarburo en el catalizador de SR para producir un gas que contiene hidrógeno,

suministrar dicho gas que contiene hidrógeno al lado del ánodo de dicha pila de celdas de combustible donde inicialmente no reacciona en la pila de celdas de combustible frío, pero dejando parte de su calor, y de ahí a un quemador en el cual dicho gas que contiene hidrógeno se quema en un suministro de gas que contiene oxígeno: mediante el gas caliente producido para calentar dicho SR

hasta temperatura de funcionamiento,

con lo cual

cuando dicho SR y pila de celdas de combustible está a temperatura de funcionamiento, cortar el suministro de gas que contiene oxígeno a dicho SR y proporcionar agua y/o vapor para producir un combustible rico en hidrógeno, y suministrar el combustible rico en hidrógeno al lado del ánodo de la pila de combustible de la pila, y donde dicho suministro de gas que contiene oxígeno a dicho quemador se suministra desde el lado del cátodo de dicha pila de celdas de combustible.

[0006] Cada celda de combustible de la pila de celdas de combustible es una celda de combustible de óxido sólido. Preferiblemente, la al menos una celda de combustible (SOFC) es una celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC por sus siglas en inglés). Más preferiblemente, la IT-SOFC tiene una temperatura de funcionamiento en el intervalo de 400-650 °C, más preferiblemente, 450-650 °C.

[0007] La cantidad sub-estequiométrica de oxígeno suministrado por un gas que contiene oxígeno se suministra normalmente a partir del aire.

[0008] Preferiblemente, la reacción de CPOX se lleva a cabo en un reformador de CPOX independiente, el método consistiendo en suministrar dicho reformador de CPOX con dicho combustible de hidrocarburo y una cantidad sub-estequiométrica de oxígeno suministrados a partir de dicho gas que contiene oxígeno para producir un gas que contiene hidrógeno, suministrar dicho gas que contiene hidrógeno a la pila de celdas de combustible, donde inicialmente no reacciona en la pila de celdas de combustible frío, pero dejando parte de su calor, y de ahí a un quemador en el cual dicho gas que contiene hidrógeno se quema en un suministro de gas que contiene oxígeno: mediante el gas caliente producido para calentar dicho SR hasta temperatura de funcionamiento, con lo cual cuando dicho SR y pila de celdas de combustible está a temperatura de funcionamiento, cerrar el suministro de dicho reformador de CPOX y poner en marcha dicho reformador de SR que, provisto de combustible de hidrocarburo y agua/vapor, produce un combustible rico en hidrógeno, suministrar el combustible rico en hidrógeno a la pila de celdas de combustible, y suministrar calor residual desde dicha pila de celdas de combustible.

[0009] Preferiblemente, el calor residual de dicha pila de celdas de combustible se suministra a dicho SR para mantener la temperatura de funcionamiento de SR.

[0010] Se puede proporcionar un medio complementario para calentar el catalizador de SR en arranque para ayudarlo a conseguir la temperatura de funcionamiento de

catalizador de SR.

[0011] De forma más ventajosa, antes de que dicho gas que contiene hidrógeno se suministre a dicha pila de celdas de combustible, se mezcla agua y/o vapor con él para cambiar el elemento de monóxido de carbono producido a dióxido de carbono e hidrógeno.

[0012] Preferiblemente, se introduce el agua y/o vapor en dicho reformador de CPOX para proporcionar un reformado auto-térmico (ATR por sus siglas en inglés).

[0013] En una disposición de acuerdo con la invención, el reformador de CPOX está corriente arriba del reformador de vapor, y el gas que contiene hidrógeno, antes de ser suministrado a dicha pila de celdas de combustible, se pasa a través de la cámara catalítica de dicho reformador de vapor. Se puede proporcionar un reformador ATR en línea entre el reformador de vapor y la pila de celdas de combustible con un suministro de inyección de vapor entre el CPOX y el reformador de vapor.

[0014] En otra disposición de acuerdo con la invención, el SR y el CPOX están dispuestos de modo que la vía de flujo del combustible de hidrocarburo pasa a través del SR antes de pasar a través del CPOX. En esta disposición, cuando el SR empieza a funcionar, se puede parar el CPOX al eliminar el suministro de gas oxígeno al CPOX. En esa circunstancia el catalizador del reformador de CPOX tendrá alguna actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua para convertir el monóxido de carbono y el agua en dióxido de carbono e hidrógeno.

[0015] Preferiblemente, se suministra gas que contiene oxígeno al reformador de CPOX a través del reformador de vapor para oxidar y quemar cualquier carbono o azufre que pueda ser depositado en el catalizador reformador de vapor.

[0016] En otra disposición de acuerdo con la invención, el proceso reformador de CPOX y el proceso reformador de vapor están dispuestos en paralelo y el producto de cada uno (gas que contiene hidrógeno o gas rico en hidrógeno respectivamente) se suministra a dicho reactor de desplazamiento de gas de agua antes de ser suministrado a la pila de celdas de combustible. Alternativamente, si la pila de celdas de combustible tolera el monóxido de carbono, el reactor de desplazamiento de gas de agua puede estar en línea sólo con el reformador de CPOX o el reactor de desplazamiento de gas de agua (WGS por sus siglas en inglés) puede omitirse completamente.

[0017] Se puede proporcionar un reactor de desplazamiento de gas de agua.

[0018] De forma ventajosa, el gas de escape del lado del intercambio de calor del SR se utiliza para calentar un generador de vapor para la producción de vapor suministrado al SR y utilizado en el proceso de reformado con vapor.

[0019] Al menos parte de dicho vapor se introduce preferiblemente en dicho reformador de CPOX para proporcionar un reformado auto-térmico.

[0020] El quemador puede ser un quemador de gas independiente o puede estar integrado en el reformador de vapor.

5 **[0021]** En un segundo aspecto, se proporciona un método de suministro de combustible de hidrocarburo reformado para al menos una celda de combustible de óxido sólido, que comprende el suministro de la al menos una celda de combustible con combustible de hidrocarburo reformado por un reformador de vapor, y para transitorios de carga rápida de la al menos una celda de combustible cuando se
10 requiere rápidamente un aumento de combustible, utilizando un reformador de CPOX para suministrar rápidamente cantidades adicionales de combustible reformado a la al menos una celda de combustible.

[0022] En un tercer aspecto, se proporciona un método para cerrar un suministro de combustible de hidrocarburo reformado para una pila de celdas de combustible que
15 comprende al menos una celda de combustible de óxido sólido, el método comprendiendo el suministro de la al menos una celda de combustible con un combustible de hidrocarburo reformado por un reformador de vapor (SR), y, cuando se desea apagar la pila de celdas de combustible, cambiar el suministro de la celda de combustible a partir de hidrocarburo reformado derivado del SR en combustible de
20 hidrocarburo reformado derivado de un reformador de CPOX; permitiendo así una velocidad de alimentación de combustible baja con una relación alta de oxígeno-carbono para crear un suministro a la al menos una celda de combustible que contiene principalmente nitrógeno con un bajo porcentaje de monóxido de carbono e hidrógeno.

[0023] El reformador de CPOX puede ser provisto de agua/vapor para permitir algún
25 reformado auto-térmico.

[0024] Esto proporciona una atmósfera de gases manta inerte o reductora en el lado del ánodo de las celdas de combustible y se mantiene hasta que las celdas de combustible se han enfriado lo suficiente que es seguro para dejar entrar aire en las celdas de combustible. Funcionando de esta manera se reduce la posibilidad del
30 catalizador se oxide dentro de las estructuras de ánodo dentro de la pila de celdas de combustible y, de ese modo, induzca tensiones mecánicas en las estructuras de las celdas de combustible que podrían conducir a un fallo estructural y o una degradación del rendimiento de las celdas de combustible. La ventaja de operar el sistema de combustible reformado de esta manera es que el reformador de CPOX se puede girar
35 hacia abajo más que el reformador de vapor de modo que sólo se requiere un pequeño flujo de combustible para mantener la atmósfera reductora. Esto reduce el

consumo de combustible, mejora la eficiencia del sistema, protege el ánodo de la celda de combustible y acelera el apagado de la pila de celdas de combustible.

[0025] En un cuarto aspecto, se proporciona un método para proporcionar un suministro de combustible de hidrocarburo reformado para una pila de celdas de combustible que comprende al menos una celda de combustible de óxido sólido, el método consistiendo en:

(A) en arranque, suministrar un reformador de vapor (SR), con dicho combustible de hidrocarburo y una cantidad sub-estequiométrica de oxígeno (junto a un gas que contiene oxígeno, normalmente aire) para llevar a cabo una oxidación parcial (reacción de CPOX) de dicho combustible de hidrocarburo en el catalizador de SR para producir un gas que contiene hidrógeno, suministrar dicho gas que contiene hidrógeno a dicha pila de celdas de combustible donde inicialmente no reacciona en la pila de celdas de combustible frío, pero dejando parte de su calor, y de ahí a un quemador en el cual dicho gas que contiene hidrógeno se quema en un suministro de gas que contiene oxígeno: utilizando el gas caliente producido para calentar dicho SR hasta temperatura de funcionamiento, con lo cual cuando dicho SR y pila de celdas de combustible está a temperatura de funcionamiento, cerrar el suministro del gas que contiene oxígeno a dicho reformador de SR y proporcionarle agua y/o vapor para producir un combustible rico en hidrógeno, y suministrar el combustible rico en hidrógeno a la pila de celdas de combustible;

(B) durante el funcionamiento de dicha pila de celdas de combustible suministrar la al menos una celda de combustible con un combustible de hidrocarburo reformado por dicho SR, y para transitorios de carga rápida de la al menos una celda de combustible cuando se requiere rápidamente un aumento del combustible, utilizando dicho reformador de CPOX para suministrar cantidades adicionales de combustible reformado; y

(C) en el apagado de la pila de celdas de combustible, cambiar el suministro a la al menos una celda de combustible de combustible de hidrocarburo reformado a partir de dicho SR para suministrar derivado de un reformador de CPOX que reduce la velocidad de alimentación de combustible para dar una relación alta de oxígeno-carbono creando así un suministro a la al menos una celda de combustible que contiene principalmente nitrógeno con un bajo porcentaje de monóxido de carbono e hidrógeno. Opcionalmente, suministrar vapor al CPOX para reducir la temperatura del CPOX para reducir la temperatura del catalizador y reducir los posibles problemas de coquización.

[0026] Se describirán ahora modos de realización de la invención solamente a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama de proceso esquemático de un primer modo de realización de la invención;

5 La Figura 2a es un diagrama de proceso esquemático de un segundo modo de realización de la invención;

La Figura 2b es un diagrama de proceso esquemático de un tercer modo de realización de la invención;

10 La Figura 3 es un diagrama de proceso esquemático de un cuarto modo de realización de la invención;

La Figura 4a es un diagrama de proceso esquemático de un quinto modo de realización de la invención;

La Figura 4b es un diagrama de proceso esquemático de un sexto modo de realización de la invención;

15 La Figura 5a es un diagrama de proceso esquemático de un séptimo modo de realización de la invención;

La Figura 5b es un diagrama de proceso esquemático de un octavo modo de realización de la invención;

20 Las Figuras 6a, 6b y 6c son diagramas esquemáticos de disposiciones alternativas del reformador de CPOX / ATR;

Las figuras 7a, 7b son diagramas esquemáticos de procesos de otros modos de realización de la invención; y

La Figura 8 es un diagrama de proceso esquemático de otro modo de realización de la invención.

25 **[0027]** En el primer modo de realización de la Figura 1, se proporciona una pila de celdas de combustible 10 que tiene lados ánodo 10a y cátodo 10b, un reformador de vapor (SR) 20 que tiene una sección de calentador de vapor 20a y una sección de catalizador reformador de vapor 20b, y asociado con el SR un generador de vapor 40. En arranque del proceso, el SR, la pila de celdas de combustible, el ATR, y el
30 generador de vapor están fríos, es decir, por debajo de su temperatura normal de funcionamiento.

[0028] El generador de vapor 40 tiene entrada de agua 41, alimentación 42 para escape, y alimentación de salida de vapor 43. La pila de celdas de combustible 10 tiene alimentación de aire 60.

35 **[0029]** El SR 20 equipado con un catalizador de metal precioso es provisto de

combustible de hidrocarburo, y aire a lo largo de los conductos respectivos 1 y 2 y en este modo, como está provisto de esas entradas, actúa como un reformador de CPOX (no habiendo reformado con vapor), la oxidación parcial del combustible teniendo lugar en el catalizador. Esto es ventajoso ya que el gas seco producido no causará condensación en el reformador de vapor 20 o pila de celdas de combustible 10 cuando estén fríos. Se requiere un medio suplementario de calentamiento del SR 20, en este modo de realización, en forma de un calentador de cartucho eléctrico 20c (en modos de realización alternativos, se utilizan dispositivos similares, como una bujía) para llevar el catalizador de SR hasta una temperatura de funcionamiento de reacción de CPOX de >200 grados centígrados. El reformado, un gas que contiene hidrógeno, a partir del SR 20 (actuando como un 'CPOX), pasa a través de un conducto 7 al lado del ánodo de la pila de celdas combustible 10a. En este punto, la pila de celdas de combustible 10 está fría e inactiva a pesar de que sí que recibe algo de calor del gas reformado que contiene hidrógeno. Este último pasa inicialmente sin reaccionar a través de un conducto 12 a un quemador de gas 18 ("quemador de gas de cola") donde se quema espontáneamente con la asistencia de un catalizador quemador o un quemador de llama 18a en un suministro de aire suministrado por un conducto 11 desde el lado del cátodo 10b de la pila de celdas de combustible 10, y el gas caliente generado pasa a través de un conducto 13 a un lado de intercambio de calor 21 del reformador de vapor 20. Esta combustión calienta el reformador de vapor 20 y cuando éste y la pila de celdas de combustible 10 y los conductos asociados están a temperatura de funcionamiento (y por encima de temperaturas de condensación) la reacción de CPOX se cierra al cortar el suministro de aire al SR 20 y la reacción de reformado con vapor se pone en marcha al introducir agua y/o vapor en el SR 20. De esta manera, el SR 20 asume la función completa de reformado con vapor.

[0030] Así, en frío, el SR 20 actúa como un reactor de CPOX para calentarse a sí mismo y a la pila de celdas de combustible 10 rápidamente para llevar el proceso hasta temperatura de funcionamiento, en cuyo punto el SR 20 cambia a reformado con vapor completo (con una mayor eficiencia que el CPOX).

[0031] La pila de celdas de combustible 10 una vez en funcionamiento produce calor residual que es utilizado por el SR 20 para continuar su reacción endotérmica de reformado. El calor residual del lado del intercambiador de calor 21 del SR 20 se introduce en un intercambiador de calor 40a del generador de vapor 40, el vapor producido alimentando el SR 20 después de (y opcionalmente antes de) que la reacción de CPOX se corte para proporcionar algún reformado auto-térmico. Este modo de realización de la invención no es normalmente tan rápido de arrancar como

los siguientes, pero tiene la ventaja de su simplicidad y de su reducido tamaño y coste.

[0032] En el segundo modo de realización de la figura 2a, se proporciona una pila de celdas de combustible 10 que tiene lados de ánodo 10a y de cátodo 10b, un reformador de vapor (SR) 20, un reformador de CPOX 30 configurado para actuar como un reformador auto-térmico ATR mediante la provisión de un suministro de agua opcional para dar algún reformado con vapor. Un generador de vapor 40 está asociado con el SR 20. En el arranque del proceso, el reformador de vapor 20, el reformador de CPOX (configurado como un reformador ATR) 30 y el generador de vapor 40 están fríos, es decir, por debajo de su temperatura normal de funcionamiento.

[0033] El reformador de CPOX 30 es provisto de combustible de hidrocarburo, y aire a lo largo de los conductos respectivos 32 y 33 y, en este modo, como está provisto de esas entradas, actúa como un reformador de CPOX (no habiendo reformado con vapor). Esto es ventajoso ya que el gas seco producido no producirá condensación en el reformador de vapor 20 o pila de celdas de combustible 10 cuando estén fríos. Para evitar posibles problemas con la formación de carbono (coque), es conveniente añadir agua (a través del conducto 31) de modo que el reformador de CPOX 30 actúe como un reformador ATR, el agua añadida proporcionando algún reformado con vapor, y esto se realiza una vez el reformador de vapor 20 y la pila de celdas de combustible 10 están lo suficientemente calientes como para evitar la condensación. El reformado del reformador de CPOX 30, un gas que contiene hidrógeno, pasa por el conducto 5 a través del reformador de vapor 20 y a través de una línea 7 hasta el lado del ánodo de la pila de celdas de combustible 10a. El catalizador del reformado con vapor está inicialmente inactivo (ya que está por debajo de su temperatura de funcionamiento de reformado), a pesar de que puede actuar como un reactor de desplazamiento de gas de agua (WGS por sus siglas en inglés) debido al efecto de su catalizador a estas temperaturas. Esto, en cierta medida, reducirá los niveles de monóxido de carbono en el gas que entra en la pila de celdas de combustible. En este punto, la pila de celdas de combustible 10 está fría e inactiva a pesar de que sí que recibe algo de calor del gas reformado que contiene hidrógeno. Éste último pasa inicialmente sin reaccionar a través de un conducto 12 a un quemador integrado con el lado del intercambio de calor 21 del reformador de vapor 20 donde se quema espontáneamente asistido por un catalizador quemador 21a en un suministro de aire suministrado por un conducto 11 desde el lado del cátodo 10b de la pila de celdas de combustible 10. Esta combustión calienta el reformador de vapor 20 y cuando éste y la pila de celdas de combustible 10 y los conductos asociados están a temperatura de funcionamiento (y temperaturas por encima de la condensación), se cierra el suministro de aire al

reformador de CPOX / ATR 30, y el reformador de vapor 20 se pone en marcha al introducir agua y/o vapor. De ese modo, el SR 20 asume la función completa de reformado con vapor, para un suministro de combustible constante con eficiencia alta.

[0034] Así, en frío, el reformador de CPOX/ATR 30 se utiliza para calentar el SR 20 rápidamente para llevar el proceso hasta temperatura de funcionamiento, cuando el SR 20 toma el relevo con una mayor eficiencia.

[0035] La pila de celdas de combustible 10, una vez en funcionamiento, produce calor residual diferente que el SR 20 utiliza para continuar su reacción endotérmica de reformado. El calor del lado del intercambiador de calor 21 del SR 20 se introduce en un intercambiador de calor 40a del generador de vapor 40, el vapor producido alimentando el SR 20 después (y opcionalmente antes) de que se cierre el reformador de CPOX/ATR 30, a través de un conducto 6. El conducto 6 en este y otros modos de realización descritos en lo sucesivo puede alimentar el reformador de CPOX/ATR 30 como se muestra en línea discontinua con el 6' como se muestra en el tercer modo de realización.

[0036] Será evidente que el reformador de CPOX/ATR 30 podría ponerse en marcha rápidamente si la pila de celdas de combustible 10 experimentara una necesidad repentina de combustible adicional (debido a una carga transitoria incrementada, por ejemplo).

[0037] De manera similar, ya que SR 20 no es capaz de funcionar en velocidades de suministro de combustible reducidas (niveles bajos), y en el apagado de la pila de celdas de combustible 10 (y cerrar el suministro de combustible a la misma), es conveniente suministrar una atmósfera reductora de gas manta a medida que la pila de celdas de combustible 10 se enfría, será evidente que el cambio del suministro a las celdas de combustible de combustible de hidrocarburo reformado a partir del SR 20 a un suministro derivado de un reformador de CPOX 30 para permitir una velocidad de alimentación de combustible baja y, por lo tanto, una relación alta de oxígeno-carbono para crear un suministro para las celdas de combustible que contenga principalmente nitrógeno con un bajo porcentaje de monóxido de carbono e hidrógeno.

[0038] El reformador CPOX 30 puede ser provisto de agua/vapor para permitir algún reformado auto-térmico tanto en arranque, como durante el suministro para satisfacer aumentos transitorios, como en el apagado.

[0039] El contenido de los tres párrafos anteriores es aplicable a otros modos de realización como lo es a este segundo modo de realización.

[0040] En el tercer modo de realización mostrado en la Figura 2b, el proceso es muy similar al del segundo modo de realización excepto en que se proporciona un

quemador de gas de cola 18 que está separado del lado de intercambio de calor 21 del reformador de vapor 20 (es decir, con una disposición del quemador similar a la del primer modo de realización).

[0041] En el cuarto modo de realización mostrado en la Figura 3, el proceso es muy similar al del tercer modo de realización y se han utilizado los mismos números de referencia para representar partes similares. La excepción es que no hay suministro de agua 31 para el reformador de CPOX 30, que, de ese modo, no actúa como un reformador ATR durante el arranque del sistema. Sin embargo, algún reformado con vapor es proporcionado de forma controlable por el agua que se puede inyectar en el flujo de reformado del reformador de CPOX 30 a través del conducto 3 de modo que es añadido antes de pasar a través del SR 20 (y también antes de pasar a la pila de celdas de combustible 10), esa agua evaporándose debido al calor de reacción de la reacción de CPOX. En este modo de realización existe una provisión de la inyección de vapor del generador de vapor 40 a través del conducto 4 para evitar la posible coquización en el catalizador de CPOX caliente cuando se elimina el suministro de aire durante el cambio al funcionamiento de SR puro y el apagado del reformador de CPOX 30.

[0042] En el quinto modo de realización mostrado en la Figura 4a, el proceso está dispuesto de manera diferente. El reformador de CPOX 30 y el SR 20 no están en línea (en serie) como en el caso del segundo al cuarto modos de realización, pero están en paralelo. Se han utilizado los mismos números de referencia para identificar partes correspondientes. En este modo de realización, el gas que contiene hidrógeno no pasa desde el reformador de CPOX 30 a través del SR 20 y a la pila de celdas de combustible 10, sino que pasa directamente desde el reformador de CPOX 30 a un reactor de WGS (desplazamiento de gas de agua) independiente 50 y de ahí a la pila de celdas de combustible 10. En este modo de realización, el SR 20 y reformador de CPOX 30 tienen cada uno un suministro de combustible de hidrocarburo independiente 22, 32, respectivamente. Alguna reacción de desplazamiento de gas de agua se proporciona con la inyección de agua en el reformado a través del conducto 2a del reformador de CPOX 30 antes de ser suministrada al reactor de WGS 50. Este sistema es ventajoso si fuese a ocurrir un problema con la introducción de reformado de CPOX en el SR 20 durante el arranque (o apagado), y, por lo tanto, durante el arranque ningún gas se pasa por el catalizador de reformado con vapor hasta que el generador de vapor 40 está lo suficientemente caliente para ser iniciado, después de que el catalizador de reformado con vapor pueda ser purgado con vapor del generador de vapor 40 antes de cambiar del funcionamiento de CPOX al de SR. La ventaja de un

reactor de WGS independiente 50 es que puede ser utilizado para tratar el reformado de CPOX y, posteriormente, el reformado de SR, por ejemplo, si el nivel de CO se debe reducir por debajo del alcanzable normalmente sólo con reformado de SR.

[0043] En el sexto modo de realización de la Figura 4b, el reactor de WGS 50 no está en línea con el SR 20 sino en paralelo al mismo, y está en línea sólo con el reformador de CPOX 30, que está también en paralelo al SR 20. Esto es ventajoso cuando la pila de celdas de combustible 10 tolera el CO, permitiendo que el SR 20 suministre directamente la pila de celdas de combustible 10, el reformador de CPOX 30 y el reactor de WGS 50 estando para el arranque con el SR 20 añadiendo sólo un pequeño tanto por ciento de ventaja al nivel de hidrógeno del flujo de gas.

[0044] En el séptimo modo de realización de la figura 5a, la disposición es de nuevo una en línea (como en el primer y segundo modos de realización), excepto en que el reformador de vapor 20 está "corriente arriba" del reformador de CPOX 30 (que, provisto de agua, actúa como un reformador ATR) pero exactamente en la configuración opuesta de los modos de realización primero y segundo. Una vez más, los mismos números se han usado para identificar partes correspondientes. Los reformadores de CPOX 30 y de SR 20 tienen suministros de combustible separados 22, 32 respectivamente. El catalizador del reformador de CPOX 30, cuando se cierra el reformador de CPOX 30, después de que haya arrancado el SR 20, puede tener alguna actividad como un reactor de WGS para el reformador de vapor 20, para reducir el contenido de monóxido de carbono y mejorar el contenido de hidrógeno.

[0045] En este modo de realización, hay un suministro de aire opcional a través del conducto 9, que permite que cualquier carbono o azufre depositado en el catalizador de reformado con vapor se oxide, y se queme, durante el arranque regenerando así el catalizador de reformado con vapor.

[0046] En el octavo modo de realización de la figura 5b, la disposición es similar a la de la Figura 5a, pero con la adición de un reformador de CPOX 30 en línea con y delante (corriente arriba) del SR 20, con un punto de inyección de vapor (conducto 43) entre el reformador de CPOX 30 y el SR 20. Al reformador de CPOX 30 se le suministra combustible y aire en la forma habitual a través de los conductos 32a y 33a, respectivamente. En esta disposición, el reformador de CPOX 30 se utiliza para subir la pila de celdas de combustible 10 hasta temperatura de funcionamiento mediante el reformador de CPOX 30 y después reducir el aire para apagar y ejecutar el SR 20 normalmente después de que se haya alcanzado la temperatura de funcionamiento de la pila de celdas de combustible 10.

[0047] Las figuras 6a, 6b y 6c muestran variaciones de la disposición del reformador

de oxidación parcial (CPOX)/reformador auto-térmico (ATR) 30.

[0048] En la figura 6a se proporciona un ATR en dos etapas, con un reformador de CPOX 30 seco generando una corriente de gas de alta temperatura que luego se puede utilizar como una fuente de calor para evaporar el agua inyectada en la misma a través del conducto de suministro de agua 36, antes de que se introduzca la mezcla humidificada resultante en un reactor de WGS 50 para convertir una buena parte del monóxido de carbono y agua en dióxido de carbono e hidrógeno.

[0049] En la Figura 6b el reformador de CPOX 30 es monolítico o está dispuesto como un lecho de bolas o como estructuras reformadoras revestidas con una fuente externa de vapor 34 desde el generador de vapor principal 40, para que sólo pueda actuar como ATR cuando el generador de vapor principal 40 esté a temperatura de funcionamiento.

[0050] En la Figura 6c, corriente abajo del reformador de CPOX 30, hay un generador de vapor secundario 70 (que tiene un conducto de suministro de agua 71), que se calienta con la corriente de reformado caliente. El vapor resultante se vuelve a introducir mediante el conducto 35 al reformador de CPOX 30. En esta disposición, el reformador de CPOX 30 debe ser iniciado en seco como un reformador de CPOX hasta que se genere calor suficiente para aumentar el vapor, después de lo cual se le suministra agua para que funcione después como un ATR adecuado, es decir, con algún reformado de vapor. Alternativamente, una fuente de calor auxiliar puede ser utilizada para permitir que se genere vapor en frío.

[0051] Se apreciará que las variantes mostradas en las figuras 6a a 6c se pueden utilizar como apropiadas en los modos de realización anteriores 2 a 6.

[0052] En los modos de realización mostrados en las Figuras 7a, 7b y 8, se proporciona una alimentación de suministro de combustible adicional (320), rodeando la primera sección del reformador y alimentando la unidad de reformador de vapor 20 de manera que, una vez en funcionamiento, si se requiere, el reformador de vapor 20 puede funcionar independientemente del reformador de CPOX 30. Dichas circunstancias incluyen el mantenimiento del reformador de CPOX, permitiendo que se utilice un pequeño reformador de CPOX/ATR para el arranque del sistema antes de la conversión a un reformador de vapor más grande para un funcionamiento continuado, o para casos en los que no es deseable que fluya combustible de hidrocarburo a través del reformador de CPOX, tales como para evitar la coquización del reformador cuando un suministro de vapor o de agua no está disponible, como por ejemplo durante el enfriamiento del sistema.

[0053] Aunque la descripción anterior, con referencia a los dibujos, se ha hecho con el

fin de describir la invención, es decir, un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible en arranque, será muy evidente que, en relación con el segundo al octavo modos de realización, el CPOX/ATR podría ponerse rápidamente en línea para proporcionar combustible adicional rápidamente de acuerdo con los requisitos de las cargas transitorias incrementadas experimentadas por la pila de celdas de combustible, de acuerdo con el segundo aspecto, es decir, un método de suministro de combustible de hidrocarburo reformado para celdas de combustible que comprende el suministro para celdas de combustible con combustible de hidrocarburo reformado por un reformador de vapor, y para transitorios de carga rápida de las celdas de combustible cuando se requiere un aumento de combustible rápidamente, mediante un reformador de CPOX para suministrar combustible reformado adicional.

[0054] Además, será evidente en relación con el segundo al octavo modos de realización que los métodos de arranque descritos son aplicables a la inversa como procedimientos de apagado, de acuerdo con el tercer aspecto, es decir, un método de cerrar un suministro de combustible de hidrocarburo reformado para una celda de combustible que comprende el suministro a las celdas de combustible de combustible de hidrocarburo reformado por un reformador de vapor, y cuando se desea apagar la celda de combustible, el cambio del suministro a las celdas de combustible de combustible hidrocarburo reformado derivado de un reformador de CPOX para permitir una velocidad de alimentación de combustible baja en una relación alta de oxígeno-carbono para crear un suministro a las celdas de combustible que contenga principalmente nitrógeno con un bajo porcentaje de monóxido de carbono e hidrógeno.

[0055] El reformador de CPOX puede ser suministrado con agua/vapor para permitir algún reformado auto-térmico. Esto proporciona una atmósfera de gas manta inerte o reductora en el lado del ánodo de las celdas de combustible y se mantiene hasta que las celdas de combustible se han enfriado lo suficiente que es seguro dejar entrar aire en las pilas de combustible. La ventaja de funcionar de esta manera es que el reformador de CPOX se puede bajar más que el reformador de vapor de modo que sólo se requiere un pequeño flujo de combustible para mantener la atmósfera reductora. Esto reduce el consumo de combustible, protege el ánodo de la celda de combustible y acelera el apagado.

[0056] Se apreciará que diversas disposiciones del sistema serán evidentes para el experto cualificado en la técnica sin apartarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

[0057] Claramente, el suministro sub-estequiométrico de oxígeno se puede suministrar

mediante cualquier gas que contenga oxígeno incluyendo oxígeno puro, pero los medios habituales de suministro de oxígeno serán mediante un suministro de aire.

[0058] Números de referencia:

- 1 - conducto de combustible de hidrocarburo
- 5 2 - conducto de aire
- 2a - conducto de suministro de agua
- 3 - conducto de combustible de hidrocarburo
- 4 - conducto de vapor
- 5 - conducto de reformado de CPOX / ATR
- 10 6 - conducto de vapor
- 6' - conducto de vapor opcional
- 7 - conducto de reformado con reformador de vapor
- 9 - conducto de suministro de aire
- 10 - pila de celdas de combustible
- 15 10a - lado del ánodo de pila de celdas de combustible
- 10b - lado del cátodo de pila de celdas de combustible
- 11 - conducto de efluentes gaseosos del cátodo
- 12 - conducto de efluentes gaseosos del ánodo
- 13 - conducto de escape del quemador de gas
- 20 18 - quemador de gas
- 18a - quemador catalítico/quemador de llama
- 20 - reformador de vapor (SR)
- 20a - sección de calentador
- 20b - sección del catalizador reformador de vapor
- 25 20c - calentador de cartucho
- 21 - lado de intercambio de calor
- 21 a - catalizador quemador
- 22 - conducto de suministro de combustible de hidrocarburo
- 30 - reformador CPOX/auto-térmico ATR
- 30 31 - conducto de suministro de agua
- 32 - conducto de suministro de combustible de hidrocarburo
- 32a - conducto de suministro de combustible de hidrocarburo
- 33 - conducto de suministro de aire
- 33a - conducto de suministro de aire

- 34 - conducto de suministro de vapor
- 35 - conducto de suministro de vapor
- 36 - conducto de suministro de agua
- 40 - generador de vapor
- 5 40a - intercambiador de calor del generador de vapor
- 41 - entrada de agua
- 42 – alimentación de escape
- 43 - alimentación de salida de vapor
- 50 - reactor de WGS
- 10 60 - alimentación de aire
- 70 - generador de vapor secundario
- 71 - conducto de suministro de agua

Reivindicaciones

1. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro en arranque a una pila de celdas de combustible de óxido sólido que comprende al menos una celda de combustible, el método que consiste en:

suministrar un reformador de vapor (SR) que define una cámara catalítica que contiene un catalizador, con dicho combustible de hidrocarburo y una cantidad sub-estequiométrica de oxígeno junto a un gas que contiene oxígeno, para llevar a cabo una oxidación parcial (reacción de CPOX) de dicho combustible de hidrocarburo en dicho catalizador de SR para producir un gas que contiene hidrógeno,

suministrar dicho gas que contiene hidrógeno al lado del ánodo de dicha pila de celdas de combustible donde inicialmente no reacciona en la pila de celdas de combustible frío, pero dejando parte de su calor, y de ahí a un quemador en el cual dicho gas que contiene hidrógeno se quema en un suministro de gas que contiene oxígeno: usando el gas caliente producido para calentar dicho SR hasta temperatura de funcionamiento, con lo cual

cuando dicho SR y pila de celdas de combustible está a temperatura de funcionamiento, cerrar dicho suministro de gas que contiene oxígeno a dicho SR y suministrarle agua y/o vapor de agua para producir un combustible rico en hidrógeno, y suministrándolo con agua y/o vapor para producir un combustible rico en hidrógeno y suministrar dicho combustible al lado del ánodo de dicha pila de celdas de combustible, y en el cual dicho suministro de gas que contiene oxígeno a dicho quemador se suministra desde el lado del cátodo de dicha pila de celdas de combustible.

2. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible de óxido sólido como se reivindica en la reivindicación 1, en el cual el calor residual de dicha pila de celdas de combustible se suministra a dicho SR para mantener dicha temperatura de funcionamiento de SR.

3. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible en arranque como se reivindica en la reivindicación 1, en el cual se proporciona un medio suplementario de calentamiento de dicho catalizador de SR en arranque para ayudarlo a alcanzar la temperatura de funcionamiento del catalizador de SR.

4. Un método de reformado de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible en arranque como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual, antes de que dicho gas que contiene hidrógeno se suministre a

dicha pila de celdas de combustible, se mezcla agua y/o vapor con el mismo para proporcionar un reformado con vapor parcial del combustible de hidrocarburo y, de ese modo, cambiar monóxido de carbono y agua/vapor en dióxido de carbono e hidrógeno.

5. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible en arranque como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el cual dicho gas que contiene hidrógeno, antes de que se suministre a dicha pila de celdas de combustible, se pasa a través de dicha cámara catalítica de dicho reformador de vapor.

6. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible de óxido sólido en arranque como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual dicho SR define un lado de intercambio de calor, y se utiliza efluente de gas de dicho lado de intercambio de calor de dicho SR para calentar un generador de vapor para la producción de vapor suministrada a dicho SR y utilizada en el reformado con vapor.

7. Un método de reformado de combustible de hidrocarburo para el suministro a una pila de celdas de combustible de óxido sólido en arranque como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el cual dicho quemador está integrado en dicho reformador de vapor.

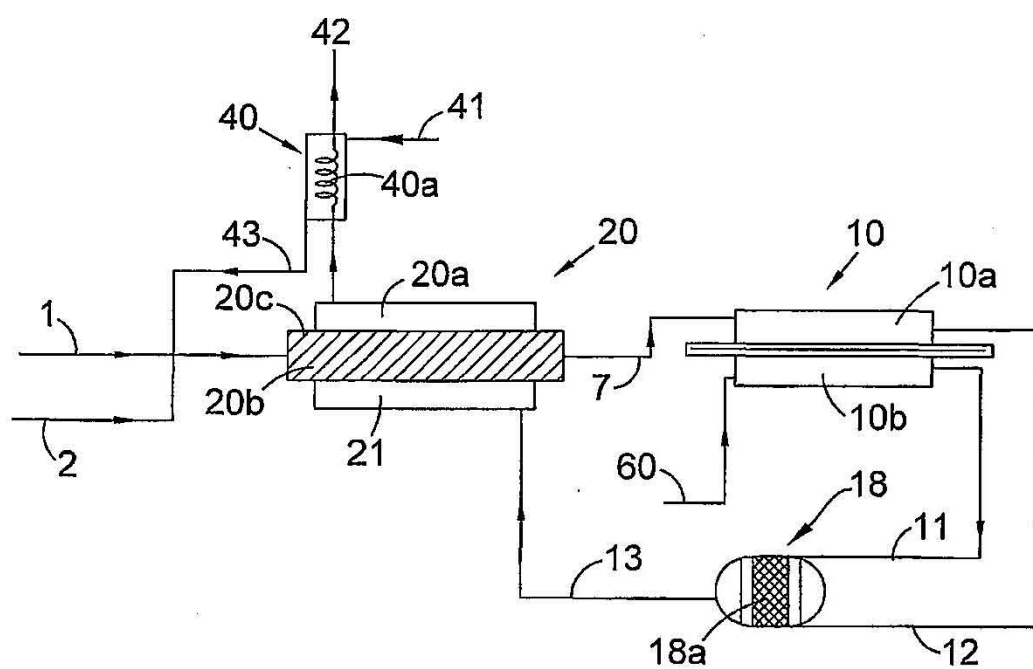


Fig. 1

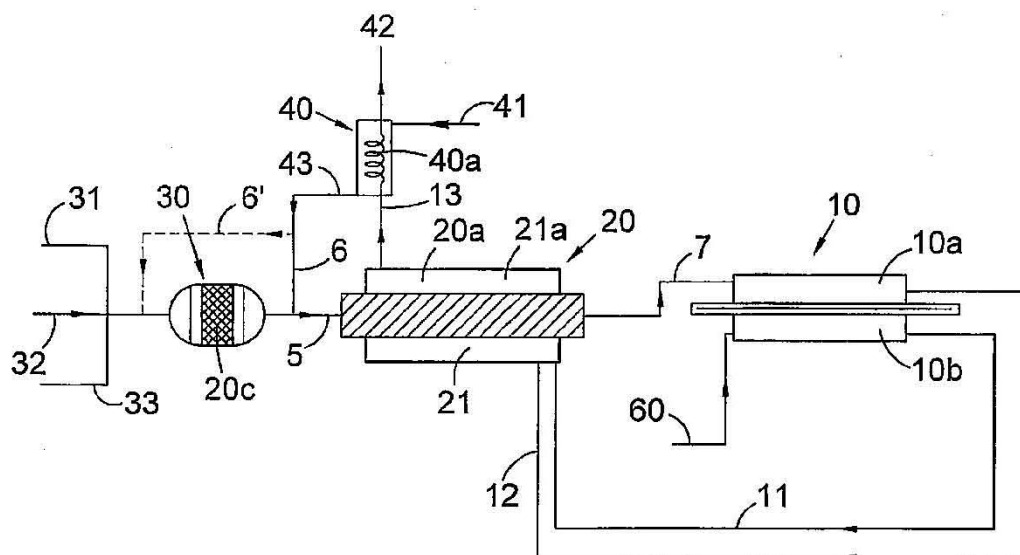


Fig. 2a

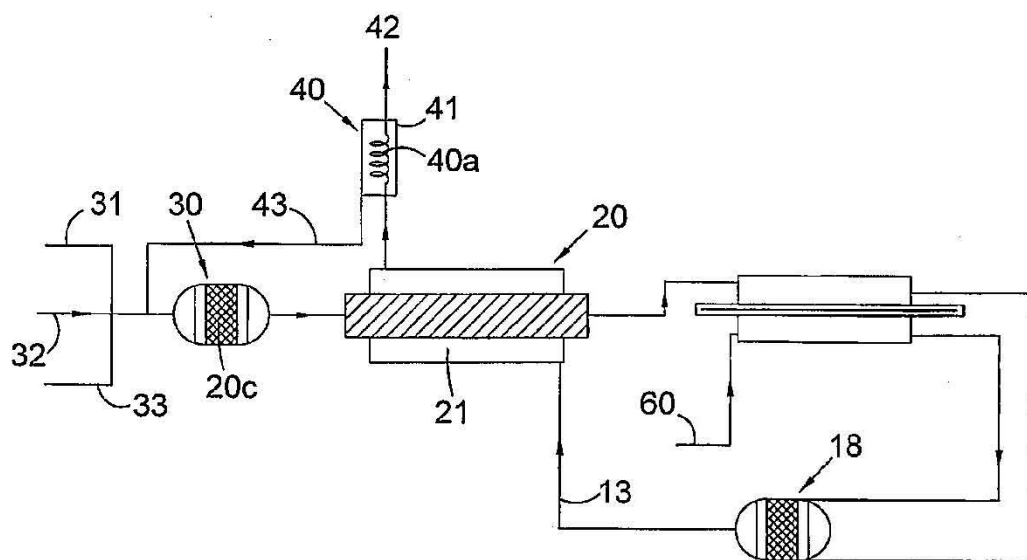


Fig. 2b

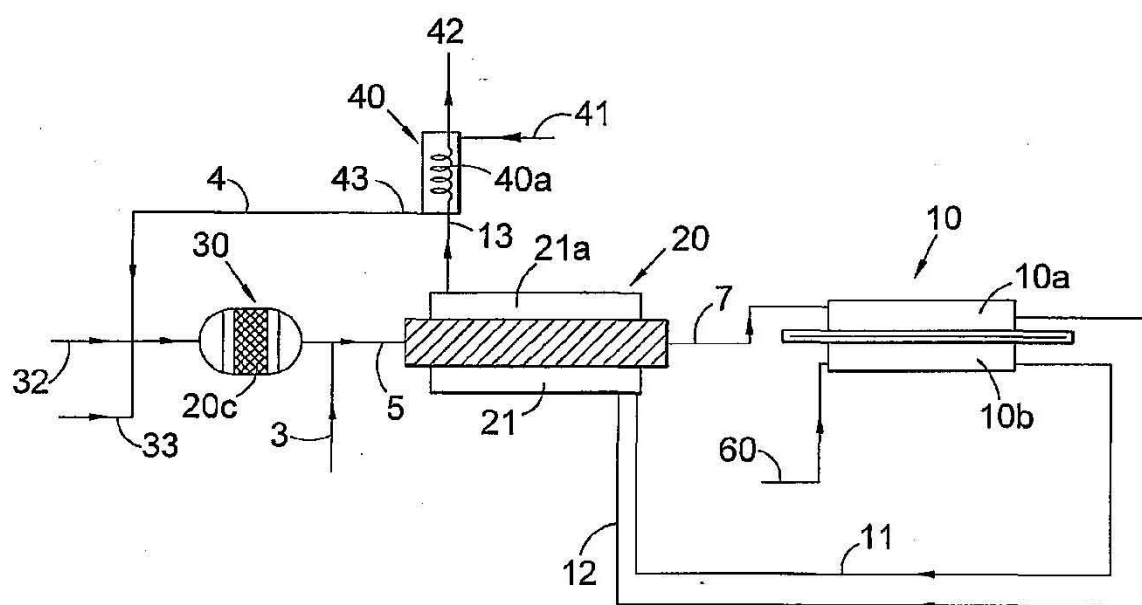


Fig. 3

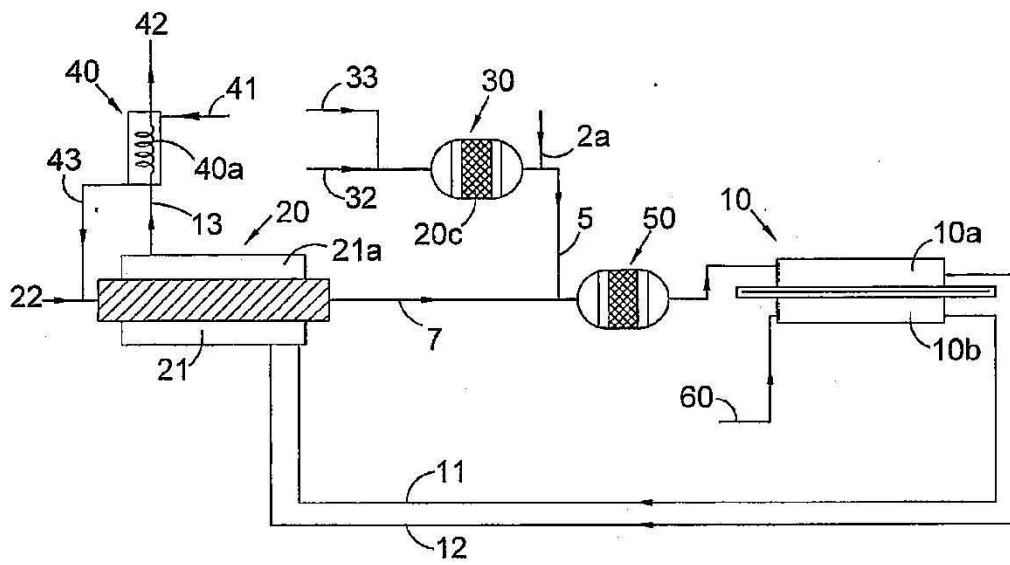


Fig. 4a

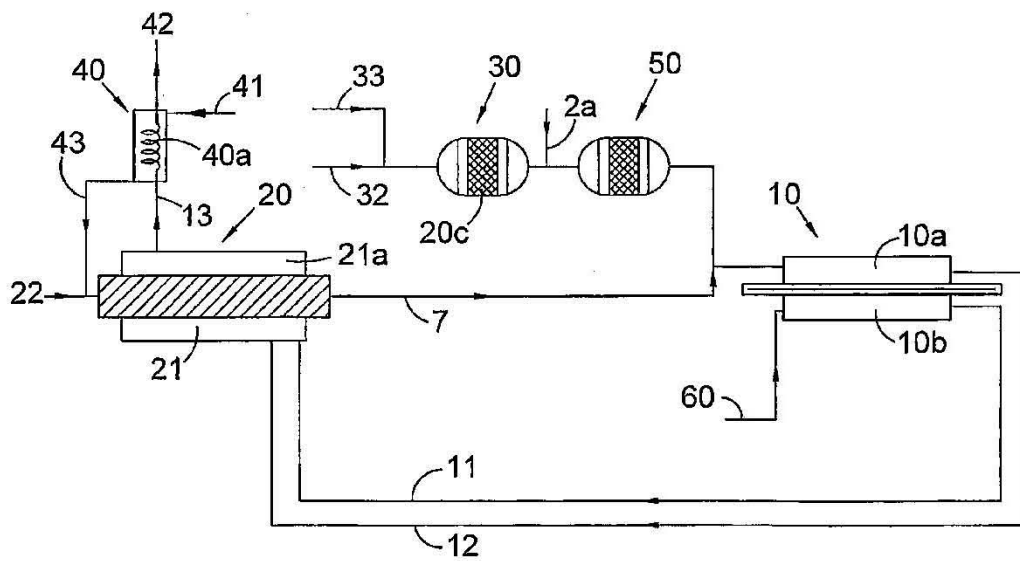


Fig. 4b

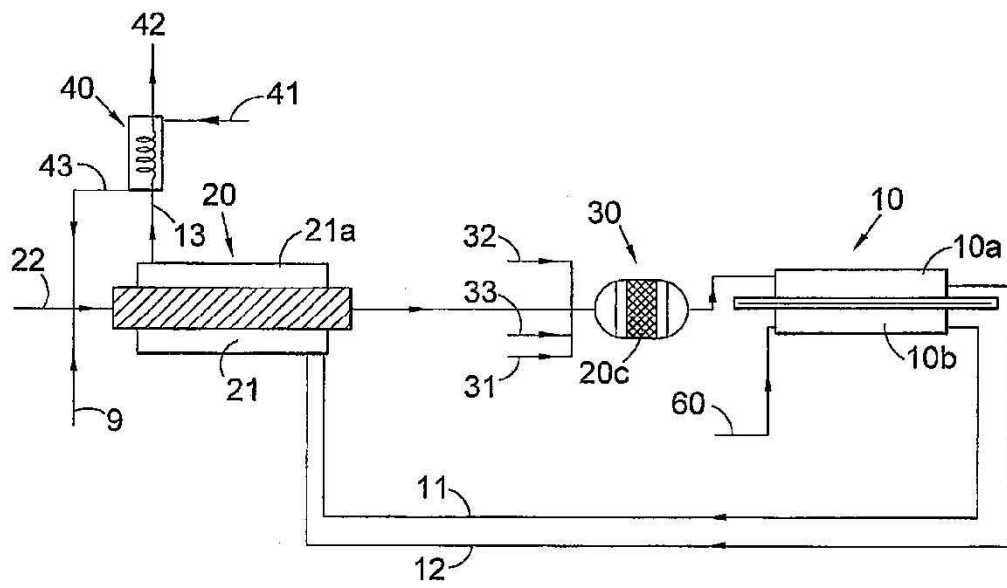


Fig. 5a

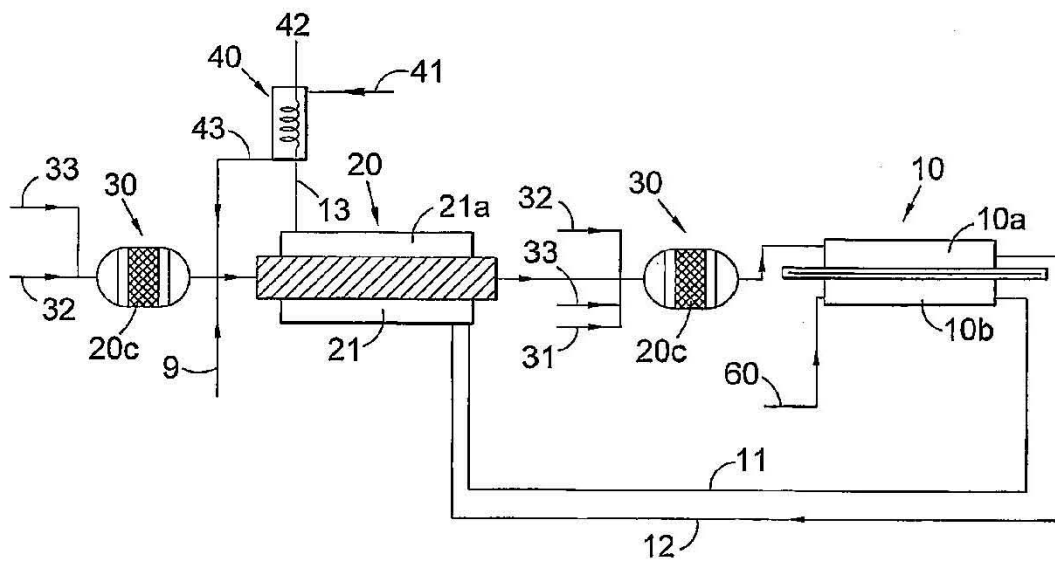


Fig. 5b

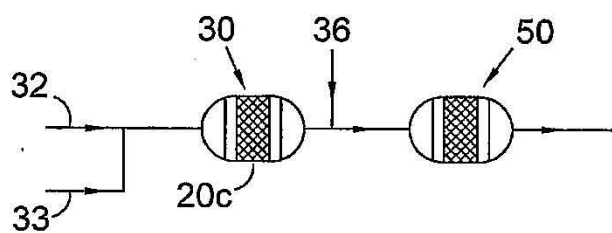


Fig. 6a

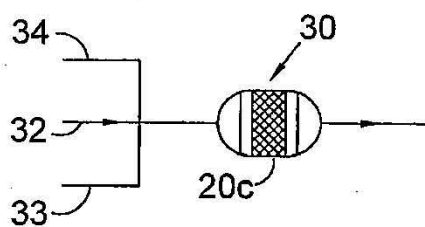


Fig. 6b

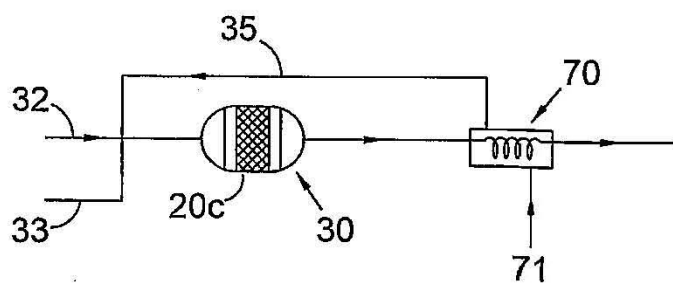


Fig. 6c

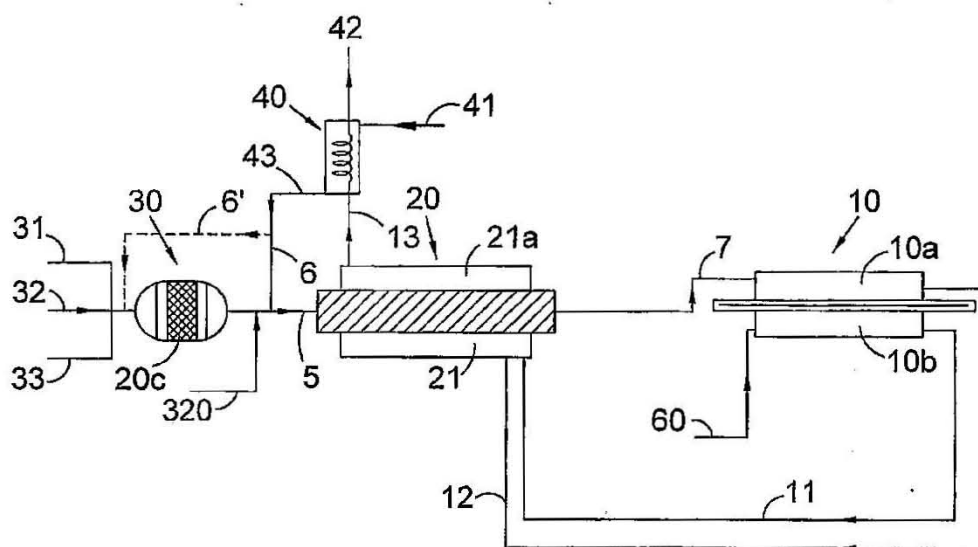


Fig. 7a

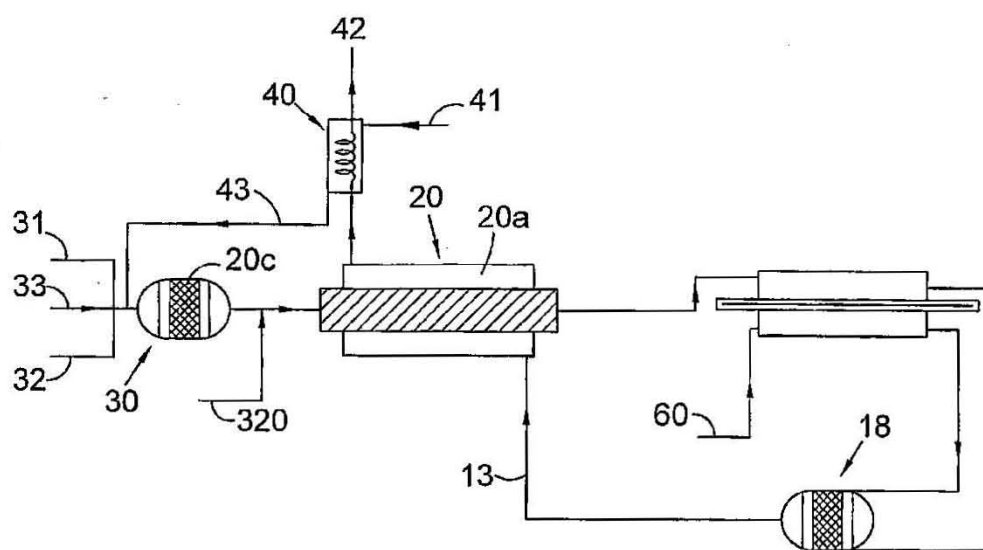


Fig. 7b

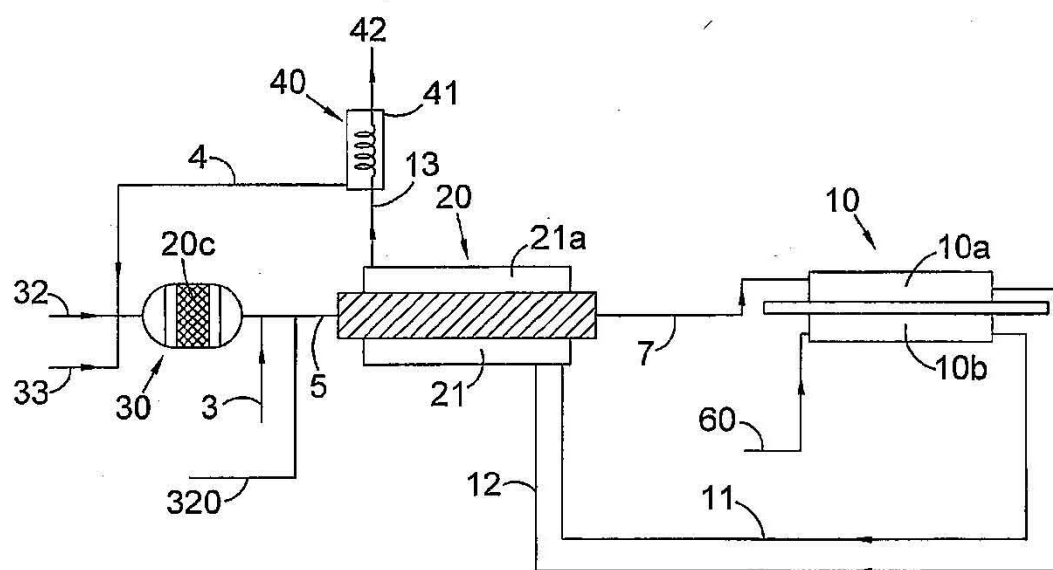


Fig. 8