

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 729**

51 Int. Cl.:

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2003 E 03009657 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 1361621**

54 Título: **Procedimiento para la operación de un sistema de células de combustible**

30 Prioridad:

06.05.2002 AT 6932002

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

20.01.2014

73 Titular/es:

**VAILLANT GMBH (100.0%)
BERGHAUSER STRASSE 40
42859 REMSCHEID, DE**

72 Inventor/es:

**HOCKER, THOMAS, DR.;
PAULUS, JOCHEN y
THOMAS, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 729 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

Procedimiento para la operación de un sistema de células de combustible

La presente invención se refiere a un procedimiento para la operación de un sistema de células de combustible.

5 En las células de combustible se oxida con ayuda de una reacción electroquímica un gas de combustión –la mayoría de los casos un gas que contiene hidrógeno–. En esta reacción se genera corriente eléctrica y calor.

La mayor parte de las células de combustible, de forma particular las células de combustible con membrana de polímero, transforman hidrógeno. El hidrógeno es una fuente de energía secundaria que se debe producir a partir de otras fuentes de energía. Aquí frecuentemente se usan para tal fin reformadores que generan a partir de hidrocarburos un gas de proceso rico en hidrógeno.

10 En las células de combustible con membrana de polímero (PEM) se hace fluir un gas rico en hidrógeno por un ánodo recubierto catalíticamente con platino. El hidrógeno molecular (H_2) se disocia en el catalizador en hidrógeno atómico (H). Los átomos de hidrógeno facilitan mediante interconectores sus electrones (e^-) a un circuito de corriente, con lo que los núcleos de hidrógeno que quedan (H^+) consisten tan solo en protones puros.

Reacción parcial anódica (oxidación):

15 $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

Los protones pueden alcanzar mediante una membrana de electrolito, que no es permeable para otras partículas, la parte del cátodo de células de combustible. En un catalizador sobre la parte del cátodo se transforma oxígeno del aire molecular con adición de electrones del circuito de corriente en iones de oxígeno (O^{2-}). Estos reaccionan con los protones dando hidrógeno.

20 Reacción parcial catódica (reducción):

$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

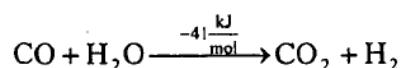
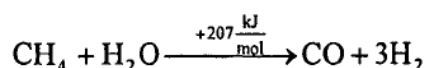
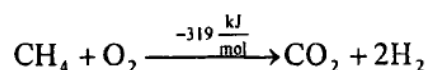
$4H^+ + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O$

La energía liberada a este respecto de 242 KJ/mol se transforma a medias, por ejemplo, en energía eléctrica y calor.

25 La tensión de la célula es dependiente de la carga. En el punto muerto alcanza teóricamente 1,228 V y cae con una carga en aumento simultáneo de la corriente (véase figura 1). La corriente es función de nuevo –con suministro de hidrógeno suficiente– de la superficie de la membrana y de la carga. En la práctica se operan células de combustible PEM con aproximadamente 0,7 voltios. Se conectan en serie varias células de combustible dando una pila de células de combustible (stack) para poder obtener una tensión que pueda procesarse de forma eficiente.

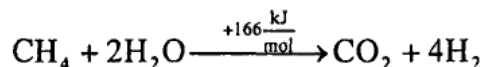
30 Debido a que el hidrógeno que se necesita para la reacción electroquímica en una célula de combustible PEM es una fuente de energía secundaria, se debe producir a partir de otros compuestos que contienen hidrógeno. Para la generación de corriente y calor descentralizado con sistemas de células de combustible se ofrece un reformador de gas natural ya que el gas natural se encuentra presente prácticamente en todo el globo.

35 En presencia de un catalizador se pueden oxidar parcialmente los hidrocarburos (C_nH_m) con oxígeno (O_2) exotérmicamente o reformar con vapor endotérmicamente con vapor de agua (H_2O). En ambas reacciones se genera dióxido de carbono (CO_2) e hidrógeno (H_2).



En total resulta por tanto en el reformado con vapor, en el que se produce adicionalmente al hidrógeno a partir de gas

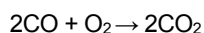
natural también hidrógeno a partir de vapor de agua, el siguiente balance total:



5 En sistemas de células de combustible descentralizados se puede usar una combinación de los dos tipos de reformado, el reformado autotérmico. Es ventajoso en este procedimiento que se pueda minimizar el gasto para el calentamiento o bien el enfriamiento del reactor y se pueda reducir el volumen de diseño.

10 En la reacción del carbono de un hidrocarburo con oxígeno (del aire) para dar dióxido de carbono se forma siempre en el recipiente de reacción temporalmente monóxido de carbono. Si la reacción en el reformado no es completa entonces el monóxido de carbono permanece en el gas de proceso. Este debe descomponerse tan pronto como sea posible ya que el monóxido de carbono cubre el catalizador de una celda de combustible y con ello reduce la conductividad de una célula al menos temporalmente.

Los reformadores se hacen operar de forma que reacciona el menor hidrógeno posible con oxígeno. A este respecto se mantiene una concentración de monóxido de carbono relativamente alta en el gas de proceso. Esto se oxida en un oxidador selectivo con oxígeno dando dióxido de carbono.



15 La adición de oxígeno por encima de la cantidad estequiométrica conduce a una oxidación no deseada del hidrógeno formado dando vapor de agua. En concreto se necesita obligatoriamente una humedad elevada del gas de proceso para la operación de las células de combustible, siendo más eficiente energéticamente una humectación con agua. Aumentando demasiado la humedad del gas de proceso – por ejemplo, mediante oxidación excesiva del hidrógeno – entonces puede caer considerablemente el rendimiento de las células de combustible.

20 Además del monóxido de carbono se debe evitar el azufre en el gas de proceso. De forma natural el azufre a penas se encuentra presente en el gas natural; sin embargo la mayoría de los compuestos de azufre se mezclan con el gas como agentes de odorización. El más habitual es tetrahidrotiofeno (THT, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$). Para la separación del azufre del gas natural se pueden usar filtros de óxido de cinc o filtros de carbón activo.

25 El costoso proceso de reformado debería operarse de la forma más constante posible. De forma particular el proceso de inicio puede durar algunas horas, se necesita en este tiempo energía para el calentamiento del reformador y conduce a un envejecimiento de los catalizadores. En el caso ideal se operan sistemas de célula de combustible con reformadores en modulación con prolongados tiempos de proceso.

30 Debido a que el sistema de células de combustible produce al mismo tiempo corriente y calor y estos tipos de energía se generan en relación casi constante en la pila de células de combustible, se da la posibilidad de operar un sistema de células de combustible que produzca corriente o calor.

Los sistemas de células de combustible descentralizados de poca potencia se hacen funcionar en la mayoría de los casos con producción de calor. El calor se usa luego para la preparación de agua caliente y calentamiento y la corriente se suministra a una red eléctrica.

35 Debido a que el sistema de células de combustible no está configurado por lo general para la carga máxima térmica de uno o varios consumidores y el calor –de forma particular en verano– tampoco se necesita de forma continua, se integra en la mayor parte de los casos un depósito de agua caliente en todo el sistema. De este modo es posible operar el sistema de forma continua con una menor velocidad de modulación, lo que es ventajoso para el reformador, ya que este no puede reaccionar rápidamente frente a cambios de carga debido a su inercia térmica.

40 No obstante resulta el problema de que en la modulación se dan oscilaciones de las corrientes másicas. Debido a que las células de combustible no se deben operar con déficit de hidrógeno, ya que en tal caso se dañarían, se eleva consecuentemente con cambio de carga la corriente volumétrica de hidrógeno de forma intencionada, de modo que se evite el daño. Esto tiene como consecuencia sin embargo una reducción del rendimiento eléctrico. Debido a que el reformador presenta además pérdidas térmicas, el hidrógeno en exceso puede contribuir también de forma condicionada a un aumento del rendimiento térmico, de modo que se reduce también el rendimiento total.

45 El documento DE 10056843 A1 describe una regulación de combustible en la que las tensiones de las células se deben minimizar sin que se baje por debajo de una tensión de células mínima. También se conoce la relación de corriente a tensión. Esta relación depende del aporte de hidrógeno. Entonces se puede aumentar con aumento de la corriente de hidrógeno con igual tensión la corriente pertinente.

El documento DE 19517813 A1 da a conocer el ajuste mediante un inversor CC-CA de la corriente de célula a una corriente teórica según la necesidad de calor.

5 Por tanto es objetivo de la invención proporcionar un sistema de células de combustible que sea óptimo en cada punto de operación, de forma particular que sea óptimo el rendimiento en cambio de carga y al mismo tiempo se evite un daño de las células de combustible.

De acuerdo con la invención se consigue esto con un procedimiento según la reivindicación independiente 1 por el hecho de que un regulador controla las corrientes de entrada de un reformador para sistemas de células de combustible y al mismo tiempo se obtiene de la pila de células de combustible la misma potencia eléctrica que la que momentáneamente se usa de forma óptima en las células para el hidrógeno presente.

10 Según las características de la reivindicación 2 resulta la ventaja de que todo el sistema se opera con una regulación razonable para sistemas de pequeño tamaño descentralizados. La corriente eléctrica puede aportarse a o retirarse de la red eléctrica fácilmente. En contraposición no es económica una entrega o retirada de calor dentro de los límites de un sistema de pequeño tamaño descentralizado.

15 Por el contrario resulta según las características de la reivindicación 3 sobre todo una ventaja cuando se usa el sistema de células de combustible sobre todo como generador de corriente y el calor cubre meramente una parte de la necesidad de calor necesaria, de modo que se considera igualmente el uso de un segundo equipo de calor.

Las características de la reivindicación 4 tienen en cuenta el hecho de que la potencia eléctrica obtenida (corriente por tensión) en la curva característica de corriente-tensión conocida se puede cambiar mediante variación de la tensión.

20 Según las características de la reivindicación 5 se citan variables ventajosas para el(los) volúmenes de operación según la reivindicación 4.

Las características de las reivindicaciones 6 y 7 describen posibilidades ventajosas para la determinación de la magnitud de la tensión teórica.

25 Según las características de la reivindicación 8 la célula de combustible se opera con aprovechamiento óptimo del hidrógeno.

La invención se aclara ahora con mayor detalle en función de los dibujos. A este respecto muestran:

Fig. 1 una curva característica de corriente-tensión de una célula de combustible

Fig. 2 una curva característica de hidrógeno-tensión y

Fig. 3 un sistema de células de combustible con reformador para la realización del procedimiento.

30 En la figura 1 se aprecia una progresión característica de una curva característica de corriente-tensión. Como ya se ha introducido en la descripción, la tensión de célula teórica es de 1,228 V y cae con carga creciente. La potencia resulta del producto de corriente y tensión y es aproximadamente 0,7 V como máximo. El punto I debe representar el valor teórico.

35 La figura 2 muestra la relación entre la estequiometría de hidrógeno y la tensión de célula. Como estequiometría de hidrógeno se designa estequiométricamente respecto al cumplimiento teórico de la potencia teórica la relación entre la corriente de hidrógeno alimentada m_{H_2} y el hidrógeno necesario estequiométricamente m_{H_2} . Una célula de combustible necesita un exceso de hidrógeno determinado; si este se supera entonces la tensión de la célula es casi constante. Si la estequiometría de hidrógeno no supera este exceso mínimo, entonces la tensión de célula se viene abajo; este punto se designa en el diagrama con II. Si la estequiometría de hidrógeno es claramente menor que esta estequiometría límite, entonces se viene abajo la tensión considerablemente y la membrana de la célula de combustible se daña. Sin embargo es posible operar la célula con una estequiometría de hidrógeno ligeramente por debajo de la estequiometría límite anteriormente citada y a este respecto tener una pequeña caída de la tensión de célula; este punto se designa con III en el diagrama. En el punto III está muy alto el consumo de hidrógeno; esto significa que solo abandona relativamente poco hidrógeno sin consumir la célula de combustible.

45 Al mismo tiempo está presente suficiente hidrógeno para evitar un daño de la membrana de célula de combustible.

La tensión de célula cambia según la figura 1 lentamente con la carga eléctrica o en el punto del exceso mínimo II de la estequiometría de hidrógeno. Debido al gradiente se puede comprobar inequívocamente si presenta con aumento de carga una caída de tensión "normal" según la figura 1 o una caída de tensión en exceso según la figura 2.

50 En la figura 3 se representa de forma sencilla un sistema de células de combustible con reformador para la

generación de gas de proceso rico en hidrógeno a partir de gas natural. Se encuentra unida una conexión para gas natural 10 con un filtro de azufre 4 y aguas arriba con un compresor 6 regulable para el aumento de la presión, para alimentar a continuación un reformador 2. Al reformador 2 llega así mismo el vapor de agua por una bomba 8 regulable y oxígeno de aire por un compresor 7 regulable. El reformador 2 está unido mediante un conducto de conexión 9 con una pila de células de combustible 1 por la parte del ánodo. Por la parte del cátodo de la pila de células de combustible 1 se conecta un compresor 11, que está unido por su parte de succión con aire del ambiente. Las salidas de gas de la pila de células de combustible 1 están unidas con un post-combustor catalítico 12. Desde este un conducto llega a un intercambiador de calor de gas residual 13. El circuito de refrigeración 14 dispone de un intercambiador de calor 15 en la pila de células de combustible 1, un intercambiador de calor 16 en el intercambiador de calor de gas de residual 13, un consumidor térmico 17 con sensor de temperatura 19 y una bomba de circulación 18. La pila de células de combustión 1 está unida además con un ondulator 20 y un voltímetro 21. Los compresores 6, 7, 11, la bomba de circulación 8, el sensor de temperatura 19, el ondulator 20 y el voltímetro 21 están unidos con el regulador 5.

El gas natural, aire y agua llegan por los compresores 6, 7 o bien por la bomba 8 al reformador 2, en el que se reforma el gas de proceso rico en hidrógeno. El monóxido de carbono que se genera a este respecto se oxida en una segunda etapa con oxígeno del aire dando dióxido de carbono. El reformato se humecta y fluye por un conducto de conexión 9 a los ánodos de las células de combustible individuales. Al mismo tiempo se alimenta aire humedecido a la parte de los cátodos de la pila de células de combustible 1. El hidrógeno y oxígeno reaccionan electroquímicamente en la pila de células de combustible 1 y producen a este respecto energía eléctrica y calor. Un ondulator 20 transforma la tensión de equilibrio que se genera en la pila de células de combustible 1 en tensión de intercambio a 230 V (50 Hz) según normativa de red. Una parte del calor que se libera se transfiere con el intercambiador 15 al circuito de refrigeración 14. Debido a que la pila de células de combustible no transforma totalmente su gas de combustión alimentado se queman los componentes combustibles del gas residual en un post-combustor catalítico 12. El gas residual caliente así obtenido se usa luego mediante el intercambiador de calor 16 para el calentamiento del circuito de refrigeración 14. El circuito de refrigeración 14 facilita de nuevo su calor a un consumidor térmico 17. Este consumidor térmico 17 se puede calentar adicionalmente con ayuda de un equipo de calentamiento adicional.

Esta representación muy simplificada no muestra los dispositivos para el calentamiento del reformador, la desionización del agua alimentada al gas de proceso, el circuito de refrigeración de las células de combustible y otros detalles que no son relevantes para la invención aquí presentada.

Durante la operación el sensor de temperatura 19 del consumidor térmico 17 predetermina una necesidad de calor. La señal se transfiere al regulador 5, que calcula una energía teórica del sistema de células de combustible y en consecuencia controla el compresor 6 regulable, de modo que aporte la corriente de gas natural necesaria al sistema. En correspondencia se aspira por el compresor 7 la cantidad de aire necesaria y se transporta por la bomba 8 la cantidad de agua necesaria. En correspondencia al estado momentáneo del reformador 2 llega un gas de proceso que contiene hidrógeno a la pila de células de combustible 1. El regulador 5 controla el compresor 11 de modo la pila de células de combustible obtenga suficiente aire.

El regulador 5 aporta al ondulator 20 la señal para la toma de una carga que depende de la carga del reformador 2 y de forma particular en estados ni estacionarios de otros parámetros de funcionamiento. Mediante aumento o reducción de la carga que sale del ondulator 20 a la pila de células de combustible 1, el regulador puede reconocer con el voltímetro 21 si se encuentra en el punto de operación III óptimo según la figura 2. Por tanto se puede retirar de forma particular en estados de operación no estacionarios la máxima potencia eléctrica posible.

Si se aumenta, por ejemplo, la potencia teórica, entonces se presenta en primer lugar debido a la inercia del reformador 2 temporalmente demasiado poco hidrógeno en la pila de células de combustible 1. El ondulator 20 sustrae entonces según el procedimiento anteriormente citado suficiente potencia eléctrica hasta que se llegue al punto de operación III óptimo según la figura 2. Si se aumenta la potencia teórica, entonces se encuentra en primer lugar debido a la inercia del reformador 2 temporalmente demasiado hidrógeno en la pila de células de combustible 1. El ondulator 20 retira entonces según el procedimiento anteriormente indicado más potencia eléctrica hasta el punto de operación III óptimo según la figura 2. Por tanto se carga el reformador 2 según la potencia teórica, pero la pila de células de combustible 1 según la cantidad de hidrógeno presente en ese momento.

Ejemplo: una pila de células de combustible 1 dispone de más de 80 células individuales. Cada célula individual dispone de más de 100 cm² de superficie de membrana; en total son 8.000 cm². Se deben retirar según un requerimiento térmico del sensor de temperatura 19 3,5 kW de calor del sistema. El regulador 5 establece en correspondencia las corrientes volumétricas de entrada del reformador 2. Además el regulador 5 calcula una potencia eléctrica correspondiente de 2,8 kW. El regulador 5 establece a tal efecto un punto de operación teórico

de $0,5 \text{ A/cm}^2$ y $0,7 \text{ V}$ de tensión de célula. De esto resultan $8.000 \text{ cm}^2 \times 0,5 \text{ A/cm}^2 \times 0,7 \text{ V} = 2,8 \text{ kV}$. En correspondencia se carga la pila en primer lugar con una corriente que establece $0,705 \text{ V}$ de tensión de célula o bien $56,4 \text{ V}$ de tensión de pila. La corriente se aumenta luego hasta que da una caída de tensión característica ($\Delta U/\Delta t$), que es reconocida por el voltímetro 21 en conexión con el regulador 5. Debido al estado no estacionario se cambia la carga de hidrógeno de la pila de células de combustible 1. El regulador 5 aumenta y baja mediante el ondulator 20 la carga eléctrica de la pila de células de combustible 1, para obtener de forma constante la carga eléctrica óptima.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica con al menos una pila de células de combustible (1) con un reformador (2) para la generación de gas de proceso rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos y un regulador (5), en el que el regulador (5) controla la corriente volumétrica de entrada, de forma particular la corriente de gas de combustión del reformador (2), caracterizado porque de la pila de células de combustible (1) se obtiene la energía necesaria para establecer un gradiente de tensión predeterminado.
- 10 2. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador (5) controla las corrientes volumétricas de entrada en función de un requerimiento de calor predeterminado.
- 15 3. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según la reivindicación 1, caracterizado porque el regulador (5) controla las corrientes volumétricas de entrada en función de un requerimiento de corriente predeterminado.
4. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la tensión teórica y/o el gradiente de tensión depende del volumen de operación.
- 20 5. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según la reivindicación 4, caracterizado porque el volumen de operación, del cual depende la tensión teórica y/o el gradiente de tensión, es el requerimiento de calor, el requerimiento de corriente y/o el flujo de gas combustible.
6. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la tensión teórica y/o el gradiente de tensión se calcula a partir de los volúmenes de operación.
7. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la tensión teórica y/o el gradiente de tensión se toman de un diagrama característico.
- 25 8. Procedimiento para la operación de un sistema para la generación simultánea de energía eléctrica y térmica según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la pila de células de combustible (1) se opera con una tensión que es poco más pequeña que la tensión que se establece cuando se da en un aumento de carga una caída de tensión en exceso.

Fig. 1

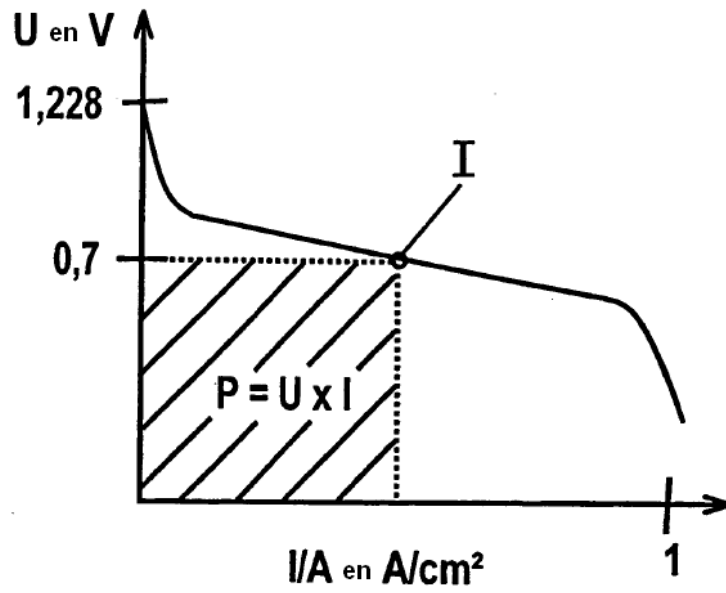
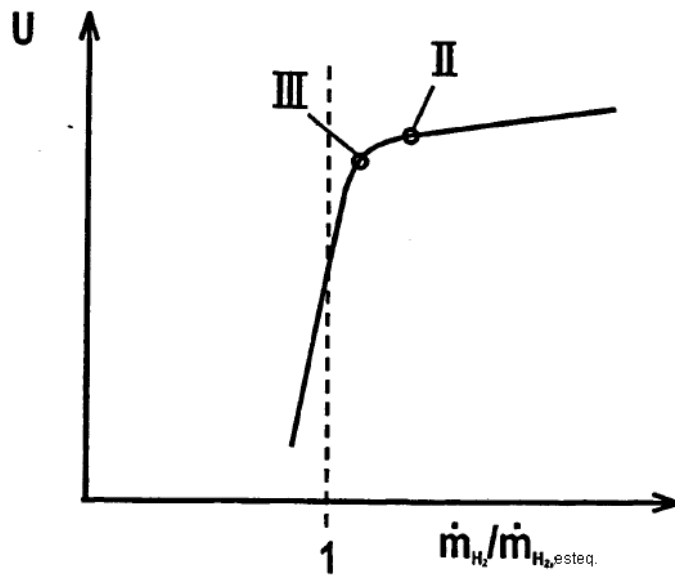


Fig. 2



Vaillant GmbH

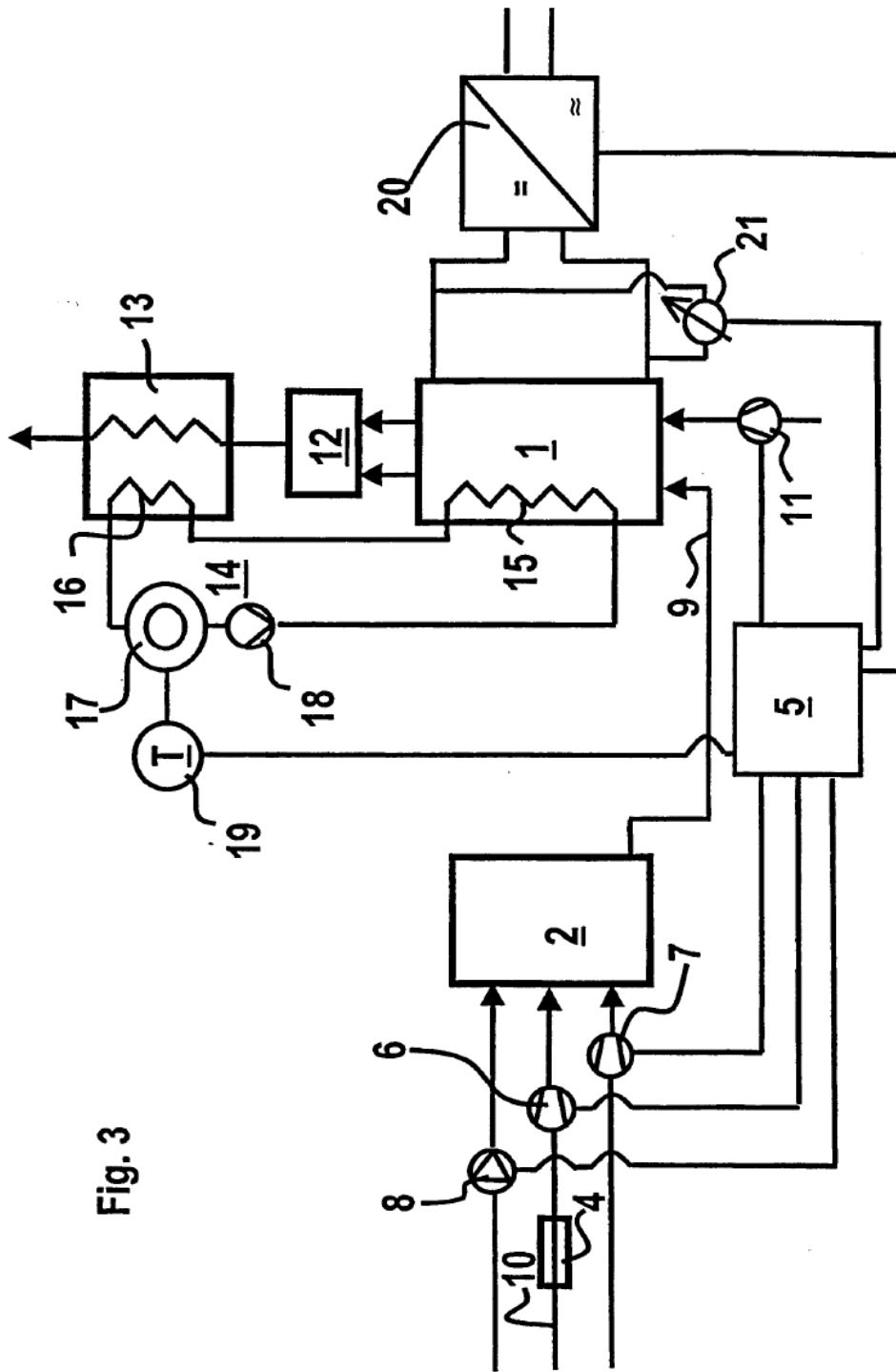


Fig. 3

Vaillant GmbH