

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 115**

51 Int. Cl.:

H01M 8/06 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2010 E 10723498 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2567422**

54 Título: **Proceso para el funcionamiento de una pila de células de combustible a alta temperatura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2014

73 Titular/es:

TOPSOE FUEL CELL A/S (50.0%)
Nymøllevej 66
2800 Kongens Lyngby, DK y
TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (50.0%)

72 Inventor/es:

HEIREDAL-CLAUSEN, THOMAS;
ROSTRUP-NIELSEN, THOMAS;
GOTTRUP BARFOD, RASMUS;
VANG HENDRIKSEN, PETER;
HJELM, JOHAN;
JACOBSEN, JOACHIM y
BØGILD HANSEN, JOHN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 508 115 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

Proceso para el funcionamiento de una pila de células de combustible a alta temperatura

La invención se refiere a un proceso para el funcionamiento de una pila de células de combustible a alta temperatura (SOC o MCFC). En particular, la invención se refiere a un proceso para el funcionamiento de una pila de células de óxido sólido de alta temperatura o pila de células de combustible de carbonato fundido, en el que se obtiene protección eléctrica de los elementos de electrodos de combustible en la pila.

Las células de combustible convierten directamente energía química de un combustible en electricidad. Se pueden utilizar Células de Óxido sólido Reversible (SOC) tanto como Células de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) y como Células de Electrólisis de Óxido Sólido (SOEC). El electrodo de combustible en una célula de óxido sólido se basa en un cerametal de circonia estabilizado con níquel e itria (Ni/YSZ) y este elemento se designa como el ánodo en una SOFC y el cátodo en una SOEC.

Las SOECs disocian agua en hidrógeno y oxígeno y el hidrógeno generado puede ser utilizado en la SOFC. Por los tanto, las SOECs tienen el potencial de disociar dióxido de carbono en monóxido de carbono y oxígeno. Esto significa que la electrolisis de una mezcla de vapor y dióxido de carbono da como resultado una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (conocido también como "gas de síntesis").

El desarrollo reciente se dirige a mejorar el rendimiento de las SOFCs debido a que estas células de combustible son capaces de convertir una amplia variedad de combustible con alta eficiencia.

Una SOFC sencilla comprende un electrolito denso de óxido sólido intercalado entre un ánodo (electrodo de combustible) y un cátodo (electrodo de oxígeno), teniendo cada uno de dichos ánodos y cátodos poros o canales finos para suministrar los reactivos. Después de pasar un gas que contiene oxígeno, tal como aire, a lo largo del cátodo, las moléculas de oxígeno contactan con la interfaz entre el cátodo y el electrolito, donde son reducidos electroquímicamente a iones de oxígeno. Estos iones se difunden en el material del electrolito y migran hacia el ánodo, donde oxidan electroquímicamente el combustible en la interfaz entre el ánodo y el electrolito. Las reacciones electroquímicas dentro de la célula de combustible proporcionan electricidad para un circuito externo. La célula de combustible puede comprender, además, un soporte que tiene poros o canales finos, que permiten la distribución controlada del combustible. Una pluralidad de SOFCs puede ser conectada en serie a través de interconexiones para formar una llamada "pila SOFC".

Cuando la SOFC es accionada en el modo inverso, es decir, como una célula de electrolisis de óxido sólido, SOEC, se convierte directamente electricidad en energía química de un combustible. En la SOEC se invierte la función de los electrodos comparado con la SOFC, es decir, que el ánodo de la SOFC funciona como el cátodo en la SOEC y el cátodo de la SOFC funciona como el ánodo. Los electrodos tanto para SOFC como también para la SOEC se pueden referir también como el electrodo de combustible y el electrodo de oxígeno, como se ha indicado anteriormente, indicando de esta manera la función del electrodo.

El ánodo de la SOFC del estado de la técnica se basa en un cerametal de circonia estabilizado con Ni e itria (Ni/YSZ). El electrodo de Ni solamente es activo en el estado reducido como partículas de Ni, no en el estado oxidado como NiO. Además, la re-oxidación del ánodo después de la activación dará como resultado la expansión del volumen del ánodo que conduce a grietas en el electrolito y a una pérdida concomitante de potencia.

El oxígeno se difunde desde el entorno y el cátodo hacia la cámara del ánodo, por ejemplo a través de juntas de estanqueidad insuficientes o a través de poros, que reacciona de esta manera con el combustible. Si se cierra el flujo de combustible en el sistema SOFC, la presión parcial del oxígeno se incrementa en la cámara del ánodo y de esta manera se incrementa también el riesgo de re-oxidación del ánodo.

La tecnología convencional comprende medios para inundar la cámara del ánodo con un gas reductor (a menudo H₂ diluido en gas inerte, gas natural o equivalente) y manteniendo de esta manera la presión parcial del oxígeno por debajo de un valor crítico. La inundación se mantiene típicamente al menos a temperaturas por encima de aproximadamente 500°C tanto durante el calentamiento como también durante el enfriamiento del sistema.

La solicitud de patente US N° 2006/0141300 asignada a Versa Power Systems describe medios para mejorar la tolerancia de la célula de combustible hacia la re-oxidación.

La solicitud de patente WO N° 2005/101556 asignada a Versa Power Systems publica un método para purgar la cámara del ánodo con vapor, removiendo de esta manera especies de carbonilo y de oxígeno desde la superficie de Ni.

Otro método para prevenir la oxidación se describe por Delphi Technologies en la solicitud de patente US N° 2003/0235752. Un material colector de oxígeno, por ejemplo Ni metálico, se coloca en las vías de paso del combustible para prevenir la oxidación.

La solicitud JP N° 2004324060 asignada a Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, describe un sistema que consta de una SOFC en conexión con dispositivo de electrolisis de agua separado y un depósito de almacenamiento de H₂.

5 La solicitud de patente JP N° 7006778 describe un proceso, en el que se utiliza una fuente de potencia para generar un flujo de iones de oxígeno a partir de un electrodo de combustible Ni-YSE hasta un electrodo de aire a través de un electrolito YSE para desoxidar NiO de Ni-YSZ y para reducir la resistencia óhmica y la resistencia a la polarización de la SOFC.

Este proceso describe la restauración de una SOFC después del deterioro por funcionamiento de larga duración con el fin de prolongar el tiempo de vida útil.

Otros procesos se describen en las solicitudes de patente US nos. 2002/0028362 y 2005/0095469.

10 Existe una necesidad de un proceso simple, por el que se prevenga que el electrodo de combustible de Ni se oxide a través de todo el tiempo de vida útil del electrodo.

El objetivo del proceso de la invención es, por lo tanto, proporcionar un proceso, por el que el electrodo de combustible de una célula de óxido sólido en una pila es protegido contra oxidación a través de todo su tiempo de vida útil.

15 Este objetivo se obtiene por el proceso de la invención, que proporciona un proceso de funcionamiento de una pila de células de óxido sólido a alta temperatura, comprendiendo el proceso las siguientes etapas:

- a) conectar la pila de células de óxido sólido en paralelo a una unidad de suministro de potencia a una temperatura y/o tensión predefinidas de la pila de células e combustible,
- 20 b) aplicar una tensión desde la unidad de suministro de combustible entre 700 y 1500 mV por célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido,
- c) calentar la pila de células de óxido sólido desde una temperatura predeterminada hasta una temperatura de funcionamiento, manteniendo al mismo tiempo la tensión por célula de óxido sólido desde la unidad de suministro de potencia,
- 25 d) mantener la pila de células de óxido sólido en o por encima de una temperatura predeterminada de funcionamiento y/o por encima de una tensión predeterminada hasta que la pila de células de óxido sólido debe ponerse en funcionamiento,
- e) suministrar combustible a la pila de células de óxido sólido,
- f) desconectar la unidad de suministro de potencia seguido por
- 30 g) desconectar una carga que requiere potencia a la pila de células de óxido sólido.

Las siguientes son formas de realización de la invención, que se pueden combinar con las formas de realización dadas antes o después de cada forma de realización.

35 El proceso comprende desconectar la carga, seguido por aplicar una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido, independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido, hasta que la pila de células de óxido sólido o bien se pone en funcionamiento de nuevo o la pila de células de óxido sólido se enfría a la temperatura predefinida.

El proceso comprende colocar la pila de células de óxido sólido en funcionamiento de nuevo realizando las etapas e), f) y g).

40 El proceso comprende desconectar el suministro de combustible mientras se aplica una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido.

45 El proceso comprende desconectar la carga seguido por la aplicación de una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido, independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido, desconectar el suministro de combustible a la pila de células de óxido sólido y finalmente refrigerar la pila de células de óxido sólido hasta la temperatura predefinida.

Proceso en el que la tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de

óxido sólido incluye tolerancia de producción.

Proceso en el que la tensión desde la unidad de suministro de potencia es 100 mV por cada célula de óxido sólido.

Proceso en el que la temperatura predefinida está entre temperatura ambiente y 300°C.

5 Proceso en el que la pila de células de óxido sólido está funcionando en el modo de electrolisis en las etapas a) a d) y en el modo SOFC en las etapas e) a g).

Proceso en el que un gas que comprende vapor es añadido en la etapa c) al electrodo de combustible.

Proceso en el que el hidrógeno producido en la pila de células de óxido sólido es transferido a un sistema de procesamiento de combustible curso arriba de la pila de células de óxido sólido.

10 Proceso en el que el sistema de procesamiento de combustible es un reformador o una unidad de hidro desulfuración.

15 La invención proporciona un proceso para proteger el ánodo de una SOFC o MCFC de alta temperatura en un sistema de generación de potencia conrea re-oxidación aplicando una tensión externa a la célula de combustible, manteniendo de esta manera el potencial de la célula de combustible dentro de una zona segura. La zona segura se define como zona que se encuentra entre el potencial de oxidación de níquel con respecto a óxido de níquel y el potencial de reducción de monóxido de carbono en carbono, es decir, entre 700 mV y 1500 mV a temperatura de funcionamiento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra el transporte de iones de oxígeno y el flujo de electrones durante la operación SOFC convencional.

20 La figura 2 ilustra el flujo de electrones durante la protección eléctrica del ánodo con la ayuda de una unidad externa de suministro de potencia.

La figura 3 ilustra el ajuste de las tensiones de las células mediante sustracción de las tolerancias de producción.

La figura 4 ilustra una fuga local en una célula.

La figura 5 ilustra la instalación de ensayo con un suministro de potencia externo conectado a la instalación.

La figura 6 ilustra curvas de caracterización a partir del primer ciclo térmico.

25 La figura 7 ilustra la tensión de la pila, el flujo de combustible y la corriente de electrolisis como una función del tiempo.

La figura 8 ilustra la resistencia (ASR) como una función del tiempo.

La figura 9 ilustra la corriente de fuga (A) como una función del tiempo.

La figura 10 muestra un ejemplo de un sistema sencillo basado en gas natural durante el funcionamiento.

30 La figura 11 muestra la resistencia (ASR) como una función del tiempo.

La figura 12 muestra la corriente de fuga (A) como una función del tiempo.

De acuerdo con el proceso de la invención, se aplica un potencial externo a la pila de células de combustible en las siguientes situaciones:

- 35
- cuando se está calentando sin gas reductor sobre el ánodo, es decir, que no está presente combustible o gas protector,
 - durante el servicio interrumpido (los llamados disparos) del sistema, donde no se produce potencia,
 - durante situaciones de disponibilidad activa que pueden ser deseadas o accidentales, donde no se produce potencia,
 - durante la desconexión del sistema, donde la célula de combustible está enfriada sin un gas reductor sobre el ánodo.
- 40

Si la pila de células de combustible está a temperatura ambiente cuando la unidad de suministro de potencia está conectada, entonces la subida en rampa de la tensión desde 0 mV hasta 700 mV y más no es crítica, puesto que la

tasa de re-oxidación es baja y no se requiere protección inmediatamente.

5 Si la pila de células de combustible no está a temperatura ambiente cuando debe conectarse a la unidad de suministro de potencia, entonces es importante que la unidad de suministro de potencia, antes de realizar la conexión, se eleve en rampa ya hasta 700 mV o más. De esta manera, la pila de células de combustible está protegida inmediatamente después de la conexión a la unidad de suministro de potencia.

Por lo tanto, es esencial que la unidad de suministro de potencia se ajuste para proporcionar una tensión de 700 – 1500 mV a la pila de células de combustible antes de conectar la pila de células de combustible.

10 Durante el funcionamiento normal de la SOFC, el electrolito transporta iones de oxígeno (O^{2-}) desde el cátodo hasta el ánodo donde reaccionan con el combustible creando agua y electrones libres, y con ello una diferencia de potencial.

15 Por lo tanto, la SOFC es la unidad activa, donde se crea la diferencia de la tensión (U_o) y que impulsa el flujo de electrones desde el ánodo (electrodo negativo) a través del circuito externo y la carga (unidad pasiva) hasta el cátodo (electrodo positivo), que se muestra en la figura 1. La carga proporciona resistencia eléctrica y provoca una caída del potencial. La corriente avanza en la dirección opuesta de los electrones, es decir, desde el cátodo (+) hasta el ánodo (\div).

Cuando se realiza el proceso de la invención, el electrolito en la SOFC se utiliza para transportar iones de oxígeno (O^{2-}) desde la cámara del ánodo hasta el cátodo, es decir, opuesto al modo operativo normal.

20 Esto se realiza añadiendo electrones al ánodo y ionizando de esta manera el oxígeno. Los electrones son suministrados por un circuito externo, donde una Unidad de Suministro de Potencia (PSU) está impulsando los electrones hasta el ánodo de la SOFC. La PSU es, por lo tanto, la unidad activa en el circuito, donde se crea la diferencia de potencial y que impulsa los electrones desde (\div) hasta el ánodo “a través” de la pila (por transporte de O^{2-}) y desde el cátodo (+), que se muestra en la figura 2.

25 La SOFC es la unidad pasiva en el circuito, y aunque los electrones se extienden en la dirección opuesta – el ánodo es todavía negativo y el cátodo es positivo y la polaridad de la SOFC es la misma. Éste es el caso debido a que la corriente es impulsada por la PSU y no por la SOFC.

Para evitar la re-oxidación del ánodo, la PSU debe suministrar electrones suficientes al ánodo para mantener la célula individual por encima del potencial de reducción de Ni a NiO, que es aproximadamente 700 mV. El potencial de reducción para la re-oxidación de Ni es el límite inferior para la tensión de la célula durante el funcionamiento (700 mV) aplicada en el proceso de la invención.

30 En el proceso de la invención, se suministran electrones desde la PSU para impulsar las tensiones de la célula a un valor por encima de 700 mV, que es la tensión durante la operación segura de la SOFC. El límite seguro inferior para las tensiones de las células individuales es 700 mV, por lo que se evita la re-oxidación de Ni, y el límite superior para las tensiones es aproximadamente 2000 mV que corresponden al riesgo de descomposición del circonio cuando la tensión excede de 2000 mV.

35 Si está presente monóxido de carbono, el límite superior para el funcionamiento seguro es el potencial de reducción de monóxido de carbono en carbono de aproximadamente 1500 mV.

40 Un parámetro esencial en el proceso de la invención es entonces impulsar la tensión de la célula hasta un valor entre 700 mV y 1500 mV. La PSU se muestra en la figura 2 con positivo (+) al cátodo y negativo (\div) al ánodo. Durante el arranque debería aplicarse una tensión protectora constante, conectando la PSU antes de que la temperatura de la pila alcance 300°C. Se puede aplicar a temperatura ambiente.

La tensión desde la PSU puede ser aproximadamente 1000 mV por célula en la pila, pero debe ajustarse de acuerdo con las mediciones específicas de la tensión de la célula para mantener todas las tensiones de las células entre 700 y 1500 mV menos tolerancias de producción, como se muestra en la figura 3.

45 La corriente es baja a 300°C, pero se incrementa a medida que se incrementa la temperatura. Cuando la pila de células de combustible está a temperatura de funcionamiento, entonces se pueden aplicar flujos operativos a la pila, y se puede desconectar la PSU.

Durante el fallo inesperado del sistema SOFC, se puede aplicar la PSU inmediatamente cuando el SOFC está en tensión de circuito abierto (OCV) y se desconecta la carga externa. Esto significa que no se necesita ningún control extra.

50 Durante la disponibilidad activa, la PSU se puede aplicar cuando el SOFC está en OCV. El flujo de combustible se puede desconectar entonces y la pila estará protegida contra re-oxidación. Cuando el SOFC debe ponerse de nuevo

en servicio, se suministra combustible y se desconecta la PSU.

Durante la desconexión se aplica la PSU cuando el SOFC está en OCV. Entonces se desconecta el flujo de combustible y se refrigera el SOFC a temperatura ambiente. La PSU se puede desconectar cuando el SOFC está por debajo de 300°C (o a temperatura ambiente).

- 5 Realizando el proceso de la invención, se protege el ánodo del SOFC, lo que significa que no se necesita ningún gas protector (desde botella o producido en el sistema). El proceso proporciona protección rápida de una manera sencilla, que asegura que el ánodo está protegido en todo momento.

10 La PSU se puede desconectar en el sistema de disparo que supervisa el sistema SOFC durante el funcionamiento y se aplica si ocurre algún fallo (ausencia de combustible, baja tensión del SOFC, temperaturas o presiones erróneas, cuestiones de seguridad o fallo de otros componentes del sistema). Esto significa que no es necesario ningún control extra cuando se utiliza el proceso de la invención para la protección del ánodo del SOFC.

La PSU puede ser, por ejemplo, una batería, un condensador, un convertidor C/DC u otra célula de combustible y debe ser capaz de proporcionar la tensión requerida con el fin de mantener corriente suficiente.

15 Cuando se aplica el proceso de la invención, no existe ningún signo de degradación sobre ninguna de las células en la pila, lo que indica que es posible prevenir el daño de re-oxidación del ánodo Ni en NiO utilizando protección de corriente de electrolisis. La corriente de electrolisis estaba destinada para poder conjugar la corriente media de fuga de la pila con el fin de eliminar todo el oxígeno entrante desde el ánodo. Una de las células (célula 6) tenía una corriente de fuga casi 3 veces más alta que la corriente media de fuga, pero no existía ningún signo de degradación de esta célula, aunque solamente recibía aproximadamente un tercio de la corriente de protección necesaria teóricamente.

20 Por lo tanto, no parece que sea crítico tener una distribución uniforme de de la corriente de fuga a través de la pila para poder proteger la pila utilizando corriente de electrolisis. El ensayo indica que una corriente de electrolisis de un tercio de la corriente de fuga de las células es suficiente para proteger el ánodo de re-oxidación.

Arranque

25 Si el proceso de la invención se realiza con una temperatura inicial correspondiente a la temperatura ambiente, el ánodo del SOFC está protegido contra re-oxidación durante todo el arranque. Se puede aplicar combustible en cualquier momento después de que se ha alcanzado la temperatura de funcionamiento y entonces se puede desconectar la PSU.

30 La temperatura de funcionamiento se selecciona de acuerdo con los requerimientos del diseño del sistema de células de combustible- Se seleccionan temperaturas de funcionamiento convencionales de aproximadamente 550 a 850°C.

Si el proceso de la invención se realiza a temperatura ambiente y se desconecta la unidad de suministro de potencia a temperatura de funcionamiento cuando se aplica combustible, no es necesario ningún control extra para manipular la PUS, lo que simplifica el sistema.

35 Debido a que no se necesita gas protector durante el arranque, el Sistema de Procesamiento de Combustible (FPS) que suministra combustible para el SOFC se puede mantener frío e inactivo hasta que el SOFC esté en condiciones operativas. Esto significa más libertad para accionar el sistema de procesamiento de combustible durante el arranque.

Disparo o disponibilidad activa

40 Durante los disparos o disponibilidad activa, muchos sistemas de protección supervisan la tensión del SOFC o la presión del combustible y aplican protección si la tensión o la presión caen por debajo de un cierto valor crítico. Si la presión o la tensión caen por debajo de un "valor crítico", pueden producirse todavía fallos locales en una o más células de combustible individuales debido a re-oxidación.

45 Las tensiones de las células individuales se pueden supervisar y aunque la tensión de una célula individual pueda estar por encima del valor crítico, una fuga local sobre la célula re-oxidará parte de la célula, ver la figura 4.

Esto se puede evitar realizando el proceso de la invención inmediatamente después de que ocurra cualquier fallo o si está en disponibilidad activa, independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de combustible.

Desconexión

50 El proceso de la invención se realiza también cuando la pila está en tensión de circuito abierto (OCV) y si se desea desconectar el sistema. La conexión con la unidad de suministro de potencia se mantiene. Entonces se corta el

combustible y se enfría el sistema. El SOFC está protegido de esta manera en todo momento sin ningún riesgo de re-oxidación de ninguna parte de las células, debido a que ninguna parte de las células o pila está cerrada o por debajo del límite de re-oxidación de aproximadamente 700 mV.

5 La unidad PSU se desconecta cuando el SOFC está por debajo de 300°C o a temperatura ambiente, ya que no se necesita ningún control y no es necesaria la medición de tensiones de las células.

En la figura 10 se muestra un ejemplo de un sistema simple basado en gas natural durante la operación.

10 Se alimentan gas natural y agua a un pre-reformador, donde el combustible es pre-reformado en un syngas que comprende hidrógeno, metano, monóxido de carbono y agua. Cualquier hidrocarburo más alto será convertido también en metano. El syngas es enviado al ánodo del SOFC donde es consumido para producir electricidad. Se envía al mismo tiempo aire al cátodo para participar en las reacciones.

Durante la operación, parte del gas residual del ánodo es recirculado hasta el pre-reformador para reutilizar el agua producida en el SOFC y recuperar parte del hidrógeno no usado.

El gas residual remanente del ánodo no es enviado al pre-reformador, sino que es enviado al quemador de gas residual, donde es quemado utilizando aire excesivo del cátodo.

15 Normalmente, el pre-reformador y el SOFC son protegidos enviando un gas protector inerte a través del lado del ánodo del sistema.

Tanto el ánodo del SOFC como también el pre-reformador están protegidos aplicando el proceso de la invención. El ánodo del SOFC está protegido directamente contra re-oxidación por el potencial eléctrico aplicado por la Unidad de Suministro de Potencia Externa (PSU).

20 El pre-reformador (o cualquier otra Unidad de Procesamiento de Combustible) está protegido contra re-oxidación debido a que el SOFC producirá hidrógeno a partir del agua residual presente en el circuito de reciclaje. El agua residual que procede de la operación antes del disparo será electrolizada inmediatamente en hidrógeno por la célula de óxido sólido en el modo de electrolisis y será reciclado al FPS.

25 La electrolisis en la célula de óxido sólido puede ser controlada manteniendo la tensión de la PSU constante en la "región segura" entre 700 y 1500 mV por célula.

Si el sistema tiene que ser protegido durante una disponibilidad activa o disparo más largo, se puede suministrar agua a través del sistema de procesamiento de combustible a la célula de óxido sólido (como durante el funcionamiento normal de un SOFC) y el proceso de electrolisis en la célula de óxido sólido mantendrá la producción de gas protector que comprende hidrógeno.

30 El sistema de recirculación de hidrógeno producido por la pila SOFC se puede utilizar también para un Sistema de Procesamiento de Combustible, en el que se necesita hidrógeno para procesar el combustible, por ejemplo una reacción entre azufre e hidrógeno para formar H_2S que puede ser absorbido.

Se pueden añadir otros medios aparte de combustible y agua al sistema de procesamiento de combustible, por ejemplo una mezcla de vapor y aire o la adición separada de vapor y aire, respectivamente.

35 **Ejemplos:**

Instalación experimental:

40 Una pila estándar que consta de 10 células SOFC fue calentada hasta aproximadamente 800°C en una planta piloto utilizando corriente de electrolisis como protección contra re-oxidación de níquel del ánodo. La pila fue sometida a periodos con protección del ánodo utilizando corriente de electrolisis a 800°C hasta 63 horas. Durante el ensayo, la pila fue caracterizada con una curva-IV estándar hasta 25 A. Las caracterizaciones no mostraron ningún signo de degradación de ninguna célula en la pila estándar, indicando que es posible prevenir el daño de re-oxidación del ánodo Ni en NiO utilizando corriente de protección de electrolisis, ver la figura 6 a la figura 9.

45 La corriente de electrolisis estaba destinada para poder conjugar la corriente media de fuga de la pila con el fin de eliminar todo el oxígeno entrante desde el ánodo. Una de las células (célula 6) tenía una corriente de fuga casi 3 veces más alta que la corriente media de fuga, pero no existía ningún signo de degradación de esta célula, aunque solamente recibía aproximadamente un tercio de la corriente de protección necesaria teóricamente. Por lo tanto, no parece que sea crítico tener una distribución uniforme de la corriente de fuga a través de la pila para poder proteger la pila utilizando corriente de electrolisis. El ensayo indica que una corriente de electrolisis de un tercio de la corriente de fuga de las células es suficiente para proteger el ánodo de re-oxidación, ver la figura 6 a la figura 9.

50 La pila fue sometida a 4 ciclos térmicos, donde la pila fue calentada hasta aproximadamente 800°C, caracterizada y

luego enfriada hasta aproximadamente 400°C. El ánodo fue protegido contra re-oxidación por corriente de electrolisis durante el calentamiento y el enfriamiento. No existía ningún cambio en ASR o corriente de fuga de la pila después de 4 ciclos térmicos con protección de corriente de electrolisis del ánodo. Esto indica que la protección de corriente de electrolisis es efectiva durante el arranque y la desconexión, ver la figuras 11 y la figura 12.

5 **Ejemplo 1: Comparación del proceso de la invención con el proceso descrito en la solicitud de patente US N° 200028362**

En el documento US 200028362 A1 se aplica una PSU cuando la tensión de SOFC o la presión de combustible caen por debajo de un “valor crítico”. Si la unidad se aplica cuando la tensión llega a ser demasiado baja, pueden ocurrir fallos locales que no son detectados y el suministro de potencia se aplica demasiado tarde.

10 A continuación se muestran dos ejemplos de fallos del control en el documento US 0028362:

La tensión de la pila SOFC en una pila de 10 células se utiliza para controlar la PSU, y se ajusta la tensión crítica a 700 mV por célula, lo que es igual a 7 V para la pila SOFC.

15 Las tensiones individuales de las células variarán en función de la cantidad de células, las fugas locales, etc. Esto significa que se podría conseguir una tensión medida de la célula de 7,7 V (que está por encima del límite crítico) por 9 células con 800 mV y una célula con 500 mV ($9 \times 0,8 + 0,5 = 7,7$).

Esto significa que una célula con una tensión de 500 mV necesita protección contra re-oxidación, pero no se aplicará ninguna PSU hasta que toda la tensión de la pila esté por debajo de 7 V.

20 Lo mismo se aplica cuando el control de la oxidación del ánodo en el documento US 200028362 es la supervisión de tensiones de células individuales. La tensión de la célula puede estar por encima del “valor crítico”, mientras que una fuga local sobre la célula re-oxidará parte de la célula, como se muestra en la figura 3.

Ejemplo 2: Primer ciclo térmico con corriente de electrolisis aplicada

La pila fue calentada sin gas protector, pero con corriente de PSU aplicada, entonces fue sometida a 4 periodos de protección del ánodo utilizando corriente de PSU a temperatura de funcionamiento antes de la desconexión con corriente de PSU, como se muestra en la figura 7.

25 La pila fue caracterizada entre cada periodo con corriente de PSU aplicada con una curva IV estándar hasta 25 A. Estas caracterizaciones se realizaron para comparar la actuación de la pila con el ensayo realizado en la pila estándar en la P5-046 piloto y durante el ensayo con el proceso de la invención en la P1-084 piloto. Las curvas de caracterización para los ensayos en la P5-046 piloto y en la P1-084 piloto números 1 a 5 se muestran en la figura 6.

30 Como se puede ver en la figura 6, la actuación de la pila mejora desde la P5-046 hasta la P1-084 UI#1 y de nuevo hasta a P1-084 UI#2, que son las dos caracterizaciones después del arranque con corriente de electrolisis y un periodo de 1 hora a temperatura de funcionamiento con corriente de protección aplicada.

La actuación de la pila es entonces la misma para UI números 2 a 5, lo que muestra que la protección del ánodo con corriente PSU es efectiva durante el arranque y a temperatura de funcionamiento (800°C) durante un periodo de hasta 63 horas aproximadamente.

35 La figura 8 muestra el ARS mínimo, máximo y medio calculado a 25 A, condiciones estándar para la pila estándar durante el primer ciclo térmico con periodos de protección del ánodo utilizando corriente de PSU. Se puede ver que la ASR se reduce desde el ensayo inicial y que la ASR no se cambia en una medida significativa después de periodos con corriente de PSU para proteger el ánodo contra re-oxidación.

40 La figura 9 muestra la corriente de fuga calculada para la pila desde el ensayo inicial en la P5-046 piloto y durante el primer ciclo térmico en la P1-084 piloto. Se puede ver que la fuga media es casi constante durante el ensayo, lo que indica que no se causa ninguna fuga extra causada por agrietamiento del ánodo, una vez endurecido.

REIVINDICACIONES

- 1.- Proceso para el funcionamiento de una pila de células de óxido sólido a alta temperatura, comprendiendo el proceso las siguientes etapas:
- 5 a) conectar la pila de células de óxido sólido en paralelo a una unidad de suministro de potencia a una temperatura y/o tensión predefinidas de la pila de células e combustible,
- b) aplicar una tensión desde la unidad de suministro de combustible entre 700 y 1500 mV por célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido, de manera que la unidad de suministro de potencia impulsa los electrones hacia el ánodo de la pila de células de combustible,
- 10 c) calentar la pila de células de óxido sólido desde una temperatura predeterminada hasta una temperatura de funcionamiento, manteniendo al mismo tiempo la tensión por célula de óxido sólido desde la unidad de suministro de potencia,
- d) mantener la pila de células de óxido sólido en o por encima de una temperatura predeterminada de funcionamiento y/o por encima de una tensión predeterminada hasta que la pila de células de óxido sólido debe ponerse en funcionamiento,
- 15 e) suministrar combustible a la pila de células de óxido sólido,
- f) desconectar la unidad de suministro de potencia seguido por
- g) desconectar una carga que requiere potencia a la pila de células de óxido sólido.
- 2.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende desconectar la carga, seguido por aplicar una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido, independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido, hasta que la pila de células de óxido sólido o bien se pone en funcionamiento de nuevo o la pila de células de óxido sólido se enfría a la temperatura predefinida.
- 20 3.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende colocar la pila de células de óxido sólido en funcionamiento de nuevo realizando las etapas e), f) y g).
- 25 4.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende desconectar el suministro de combustible mientras se aplica una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido.
- 5.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, que comprende desconectar la carga seguido por la aplicación de una tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de óxido sólido a través de la pila de células de óxido sólido, independientemente de la fuerza electromotriz de la pila de células de óxido sólido, desconectar el suministro de combustible a la pila de células de óxido sólido y finalmente refrigerar la pila de células de óxido sólido hasta la temperatura predefinida.
- 30 6.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la tensión desde la unidad de suministro de potencia de entre 700 y 1500 mV por cada célula de óxido sólido incluye tolerancia de producción.
- 35 7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la tensión desde la unidad de suministro de potencia es 1000 mV por cada célula de óxido sólido.
- 8.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura predefinida está entre temperatura ambiente y 300°C.
- 40 9.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la pila de células de óxido sólido está funcionando en el modo de electrolisis en las etapas a) a d) y en el modo SOFC en las etapas e) a g).
- 10.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que un gas que comprende vapor es añadido en la etapa c) al electrodo de combustible.
- 45 11.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 ó 10, en el que el hidrógeno producido en la pila de células de óxido sólido es transferido a un sistema de procesamiento de combustible curso arriba de la pila de células de óxido sólido.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el sistema de procesamiento de combustible es un reformador o una unidad de hidro desulfuración.

13.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la célula de combustible de alta temperatura es una célula de combustible de carbonato fundido o una célula de óxido sólido.

14.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la célula de óxido sólido es una célula de combustible de óxido sólido o una célula de electrolisis de óxido sólido.

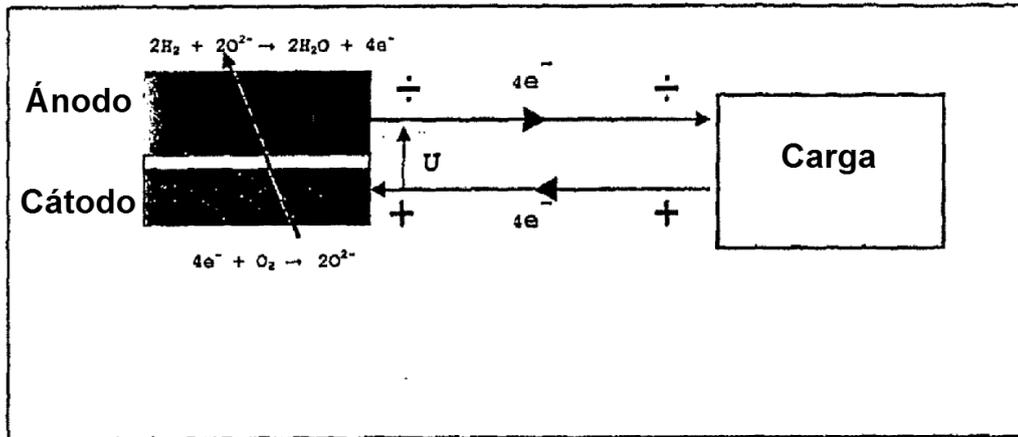


Fig. 1

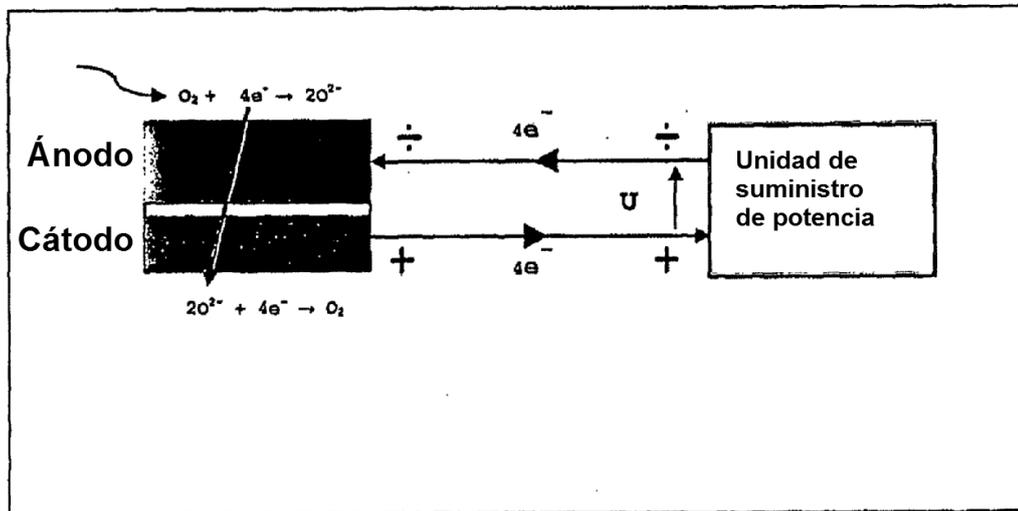


Fig. 2

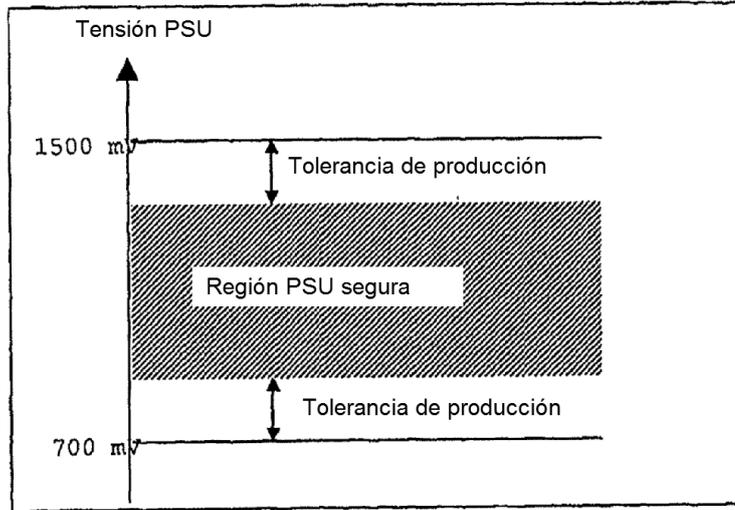


Fig. 3

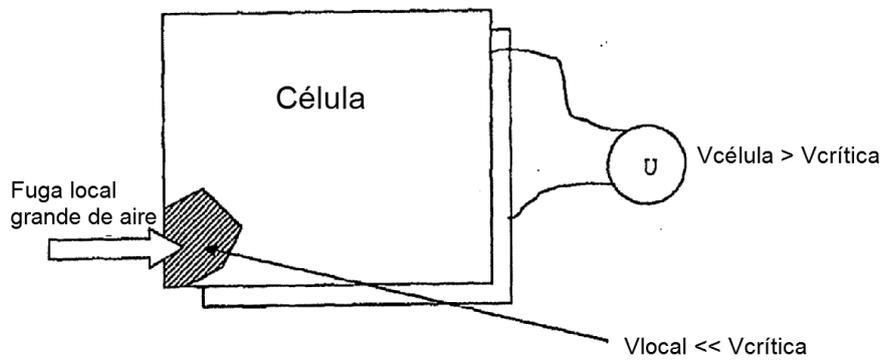


Fig. 4

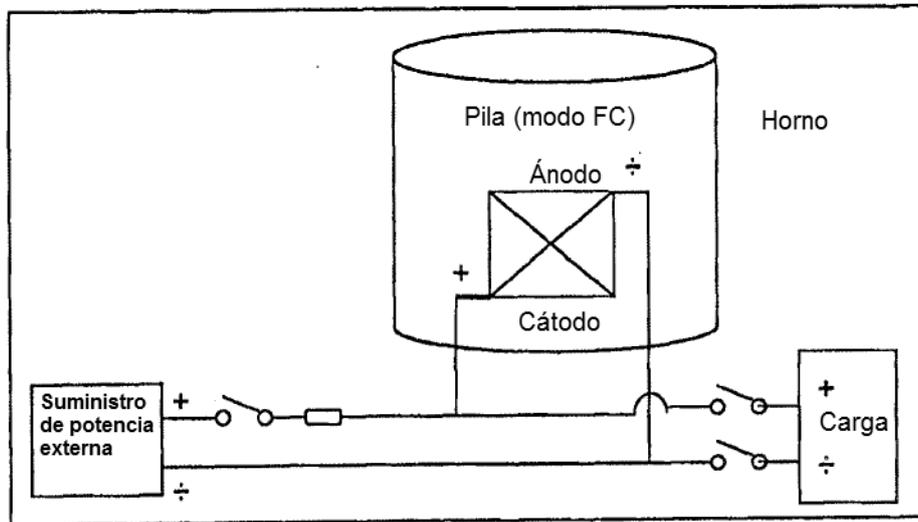


Fig. 5

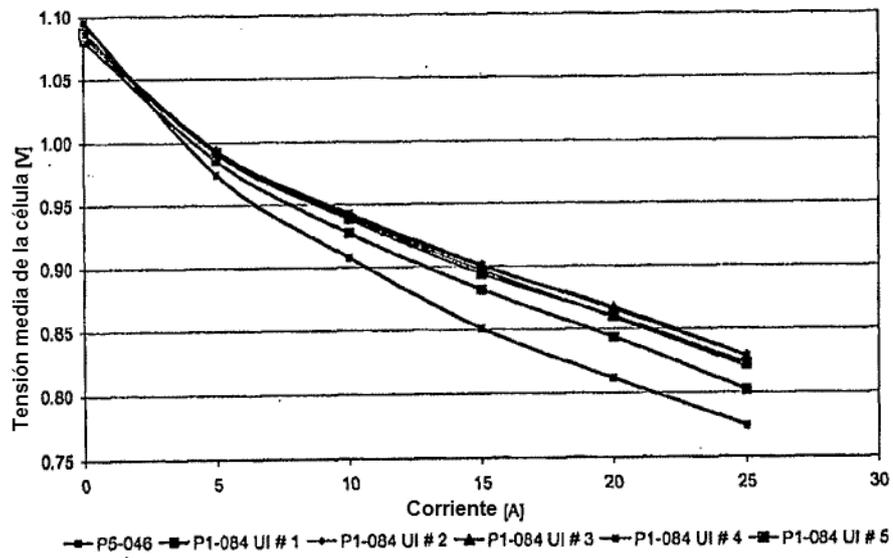


Fig. 6

Primer ciclo térmico con protección de electrolisis

Temperatura = 10°C Total = 700°C + 730°C

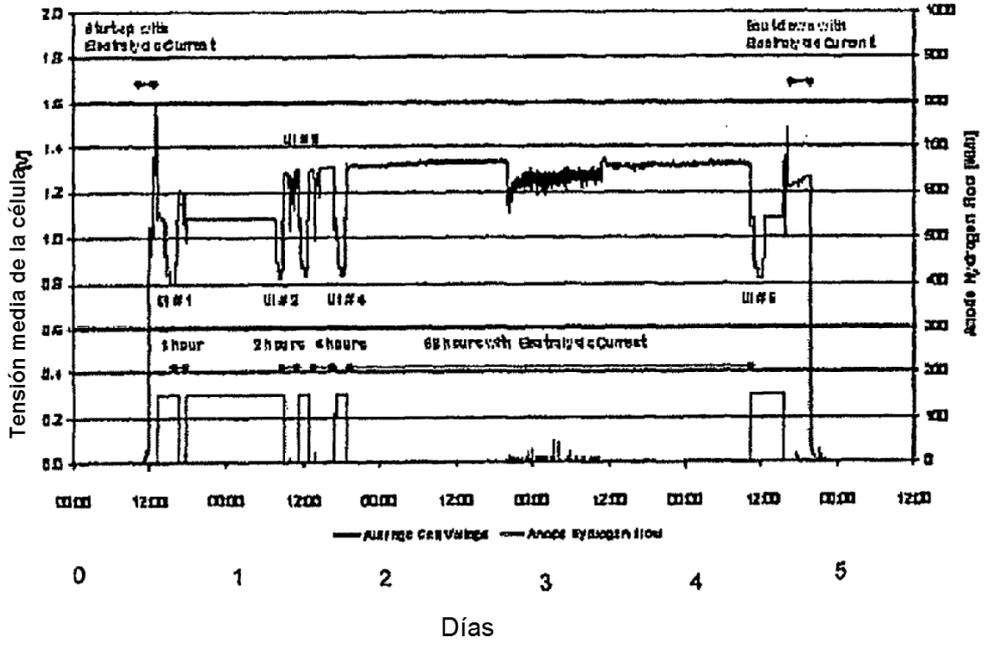


Fig. 7

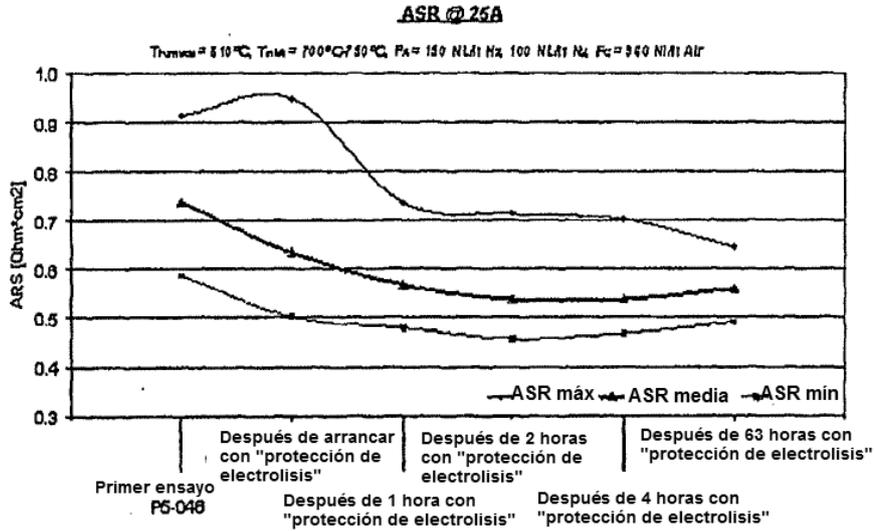


Fig. 8

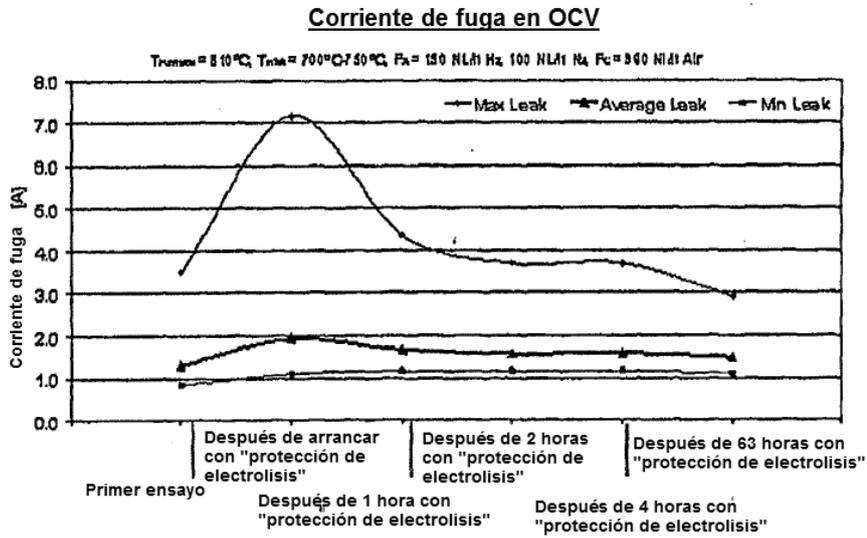


Fig. 9

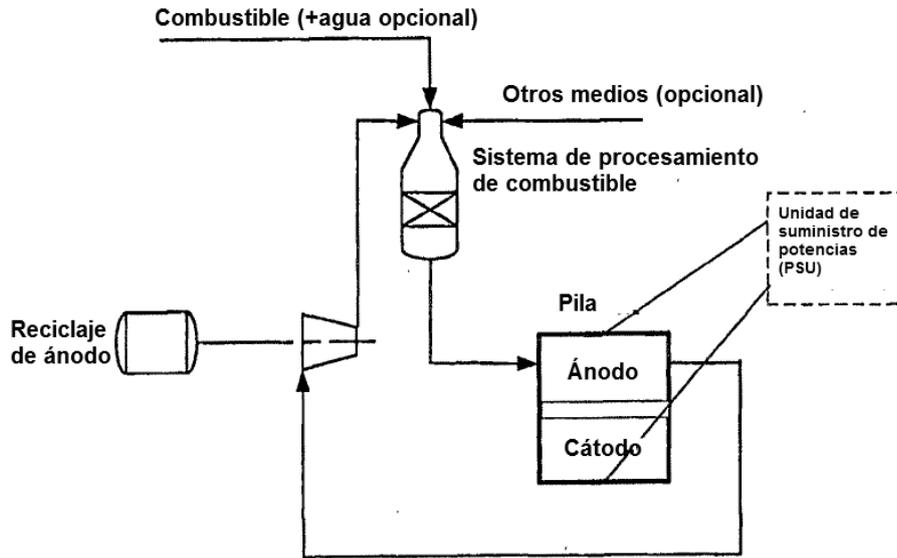


Fig. 10

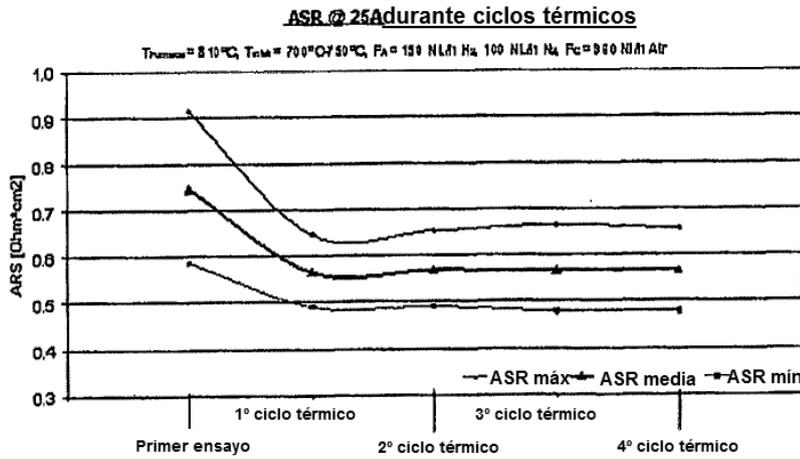


Fig. 11

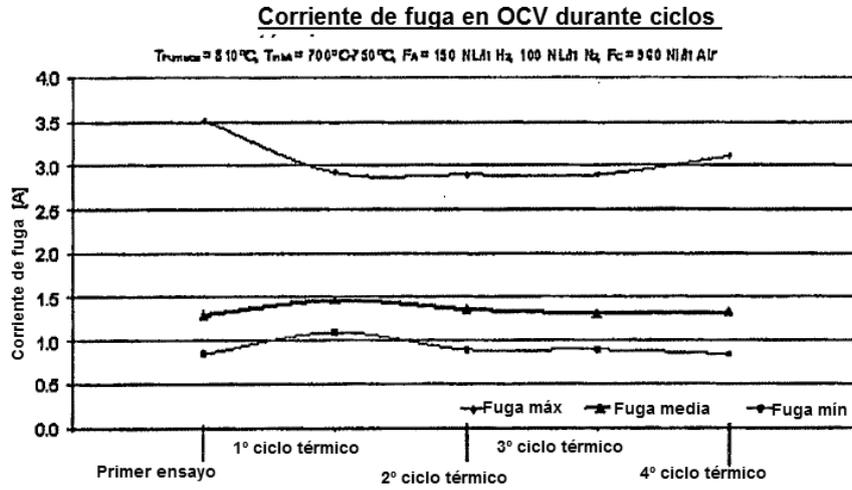


Fig. 12