

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 174**

51 Int. Cl.:

C25B 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2013 PCT/EP2013/051478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114348**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2013 E 13701623 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2948576**

54 Título: **Un proceso para la monitorización, protección y apagado de seguridad de un sistema electrolizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**PEDERSEN, FRIIS CLAUS;
BECH, LONE;
HEIREDAL-CLAUSEN, THOMAS y
JAKOBSSON, NIKLAS BENGT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 648 174 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

Un proceso para la monitorización, protección y apagado de seguridad de un sistema electrolizador

5 La presente invención se refiere al control y apagado de seguridad de sistemas electrolizadores con énfasis especial en sistemas de células de electrolizador de óxido sólido (SOEC). Más específicamente, la invención se refiere a mecanismos de detección de fallo eléctrico y de apagado de seguridad eléctrico de sistemas electrolizadores que deben activarse en el caso de que el suministro de gas de alimentación o de purga al sistema se reduzca o se interrumpa involuntariamente; véase la figura 1.

10 Los sistemas electrolizadores se usan normalmente para producir hidrógeno a partir de agua, pero también pueden producirse otros productos químicos. Como ejemplo, los electrolizadores de óxido sólido (SOEC) también pueden producir CO a partir de CO₂. El electrolizador usa electricidad para dividir componentes de alimentación en especies con mayor energía, por ejemplo agua/vapor de agua en hidrógeno y oxígeno.

15 La presente invención se refiere a maneras eficientes de detectar y manejar modos de fallo de electrolizador, que de lo contrario son potencialmente perjudiciales si no se toma ninguna medida.

20 Para un electrolizador, se usa electricidad para convertir una molécula en otra. Una situación de fallo crítico se produce cuando el flujo de productos químicos se cambia involuntariamente, pero la alimentación de potencia eléctrica no.

25 La presente invención consiste principalmente en usar cambios en el voltaje de alimentación y/o la corriente de alimentación para monitorizar varias situaciones de fallo para un sistema electrolizador. Más específicamente, ha pasado a ser posible identificar fallos en flujos gas de alimentación y de purga indirectamente mediante la detección de cambios en la corriente y el voltaje de electrólisis y tomar entonces la medida apropiada. La ventaja en este caso es que la información de corriente y voltaje está disponible directamente a partir del mismo suministro de potencia que también puede usarse para tomar la medida apropiada para garantizar que la situación de fallo no conduzca a un daño permanente del sistema electrolizador. Por el contrario, cualquier monitorización adicional es costosa en cuanto a tanto los costes de equipos, las dificultades de instalación como la pérdida de calor.

30 Cuando se detecta un comportamiento de corriente y de voltaje inusual, entonces el método según la presente invención posibilita que se tome una medida adecuada en relación con

35 - la corriente y el voltaje a lo largo de la pila

- el flujo de gas y

- el control de calentadores.

40 Las situaciones principales que deben detectarse y manejarse son

- el fallo de gas de alimentación y

45 - el fallo de flujo de purga.

50 Por tanto, la presente invención consiste en monitorizar una situación de fallo de flujo de gas de alimentación o de purga basándose en las características de corriente/voltaje de las células o pilas relevantes. Cuando se ha detectado una situación de fallo, es necesario tomar una medida apropiada para proteger el sistema de electrólisis. Una medida de este tipo es aplicar un voltaje moderado y posiblemente una corriente baja al sistema. Esto protege el cátodo de electrólisis frente a la oxidación, que en el caso de la SOEC significa el electrodo de níquel. Este método de protección se denominará "modo seguro". En esta invención tanto la detección del fallo como el manejo del fallo pueden realizarse mediante la unidad de suministro de potencia del sistema.

55 En relación con el modo seguro, los flujos de gas tanto en el lado de alimentación como en el lado de oxígeno pueden controlarse de maneras que minimizan el consumo de energía de suministro de potencia durante el modo seguro.

60 Una medida de protección alternativa puede ser lavar el lado de alimentación (electrodo de níquel) con un "gas de protección" reductor para proteger el electrodo frente a la oxidación. Un gas protector de este tipo puede ser por ejemplo el 95% de N₂ y el 5% de H₂ o CO. Sin embargo, este esquema requeriría el almacenamiento de gas de protección y por tanto aumentaría el coste del sistema.

65 Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para la monitorización de situaciones de fallo relacionadas con el flujo de gas de alimentación y/o de purga en células, pilas o sistemas de electrolizador, combinándose dicho

proceso de monitorización con medidas preventivas que deben tomarse en el caso de tales situaciones de fallo, en el que

5 (a) la corriente y/o el voltaje se monitoriza(n) y controla(n) a lo largo de una única pila, a lo largo de todas las pilas o a lo largo de una o más pilas seleccionadas en un sistema electrolizador,

(b) en el caso de que la corriente, el voltaje o la relación entre voltaje y corriente pase su valor umbral predefinido, se detecta un modo de fallo y se comunica al sistema de control, y

10 (c) los niveles de voltaje del sistema se ajustan para estar dentro de límites seguros (límites de “modo seguro”), usándose la misma unidad de suministro de potencia tanto para monitorizar la corriente y los voltajes para detectar fallos como para aplicar niveles de voltaje protector en el caso de fallo,

15 y en el que un voltaje protector de entre 600 mV y 1500 mV por célula se aplica a través de cada célula en la pila, obteniéndose opcionalmente protección adicional mediante una o más de las siguientes medidas:

(1) lavar los electrodos potencialmente oxidantes con gases libres de oxígeno,

20 (2) enfriar gradualmente la pila de células de electrolizador, o bien mediante gases de lavado o bien mediante pérdida de calor pasiva desde el sistema, y

(3) mantener el voltaje de electrólisis por célula a lo largo de las células y pilas, al menos hasta que sus temperaturas están por debajo del umbral de oxidación de los electrodos de célula de electrolizador.

25 El “modo seguro” se caracteriza por la siguiente etapa:

(a) el voltaje de electrólisis se fija a un valor de entre 600 y 1500 mV por célula.

Puede obtenerse protección adicional mediante una o más de las siguientes medidas:

30 (b) Los electrodos potencialmente oxidantes se lavan con gases libres de oxígeno, (c) la pila de células de electrolizador se enfría gradualmente o bien mediante gases de lavado o bien mediante la pérdida de calor pasiva desde el sistema, y (d) el voltaje de electrólisis por célula se mantiene a lo largo de las células y pilas al menos hasta que las temperaturas de éstas estén por debajo del umbral de oxidación de los materiales críticos, por ejemplo 400°C para electrodos de níquel.

Se conocen diversos sistemas y disoluciones en el campo del control y la monitorización de sistemas electrolizadores. Por ejemplo, el documento US 2005/0209800 A1 describe sistemas y métodos de seguridad asistidos por ordenador adecuados para controlar un módulo de célula de electrolizador, basándose en la 40 monitorización de uno o más procesos y parámetros operativos relacionados con el funcionamiento del módulo de célula de electrolizador y la evaluación de si al menos dicho(s) parámetro(s) ha(n) infringido un umbral de alarma. Más específicamente, el documento US 2005/0209800 A1 describe un sistema y un método para la recuperación de alarma para un módulo de electrolizador. En otras palabras, proporciona un sistema y un método que incorpora una llamada a una secuencia de recuperación de alarma en un sistema de seguridad adecuado para su uso junto con un 45 módulo de célula de electrolizador, que es capaz de suspender las operaciones normales e iniciar una secuencia de recuperación de alarma tras detectar que se ha infringido un umbral de alarma correspondiente. El sistema de seguridad es entonces capaz de reiniciar las operaciones normales si se determina que la recuperación de alarma secuencia fue satisfactoria, lo que significa que los parámetros de proceso y operativos que infringieron el umbral de alarma particular se han devuelto a un intervalo de funcionamiento seguro.

50 Las reivindicaciones del documento US 2005/0209800 A1 son de naturaleza genérica. Por ejemplo, la reivindicación 16 aborda la situación en la que un parámetro no específico supera un umbral dado (no definido) y de ese modo inicia una secuencia de recuperación (no definida). La situación en la presente solicitud es muy diferente, porque las reivindicaciones se refieren a un proceso en el que un parámetro específico (relación de voltaje/corriente) supera un 55 umbral dado e inicia una medida correctiva específica, tal como lavar con un gas libre de oxígeno y aplicar un nivel de voltaje de 0,7 a 1,5 V multiplicado por el número de células a la pila de células.

Un método y un sistema para evaluar el daño de una pluralidad de células en un electrolizador monitorizando los valores de umbral de voltaje se describen en el documento US 2009/0014326 A1. Más específicamente, este 60 documento describe un método y un sistema para evaluar el daño de una pluralidad de células en un electrolizador. El método comprende obtener un voltaje para cada una de las células, comparar el voltaje con al menos dos niveles de voltaje de umbral, clasificar las células ya sea como células dañadas gravemente, como células dañadas no gravemente y como células no dañadas, basándose en la comparación del voltaje con los al menos dos niveles de voltaje de umbral y desactivar las células clasificadas como células dañadas gravemente del electrolizador.

65

Las reivindicaciones del documento US 2009/0014326 A1 se refieren a monitorizar los niveles de voltaje de células individuales con el fin de detectar posibles daños de células individuales. A diferencia de esto, la presente invención usa el voltaje o la corriente de la pila/del sistema para detectar posibles fallos en el suministro externo de gas de alimentación y tomar una medida apropiada si éste es el caso.

Un procedimiento para la protección de electrodos de sistemas de electrólisis se conoce por el documento WO 2011/137916 A1, que describe un proceso para hacer funcionar una pila de células de combustible de alta temperatura con consideración especial del concepto de "protección eléctrica de ánodos" (EAP). Este concepto puede explicarse tal como sigue: el ánodo de una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) contiene normalmente una cantidad significativa de níquel que reaccionará para formar óxido de níquel si la atmósfera no es reductora. Si la formación de óxido de níquel es intensa, la morfología del electrodo cambia de manera irreversible, provocando una pérdida de actividad electroquímica significativa o incluso la rotura de las células. Por tanto, en los sistemas de SOFC es necesario proteger el ánodo (mediante un gas de seguridad o de otra manera) para impedir que se oxide. Una manera muy eficiente de proteger ánodos es el uso de la protección eléctrica de ánodos (EAP) descrita en el documento WO 2011/137916 A1.

En el documento US 2011/0240483 A1 se describe un método para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de un electrolizador en un proceso de fabricación que usa al menos una célula electrolizadora que contiene al menos un cátodo y al menos un ánodo separados mediante una membrana. El método comprende un gran número de etapas, es decir 1) determinar un único intervalo de funcionamiento de voltaje seguro dependiendo de la corriente y correspondiente a la célula electrolizadora que trabaja normalmente, 2) determinar una desviación del voltaje de referencia dependiendo de la derivación temporal de la corriente, 3) medir el voltaje a lo largo del tiempo en los terminales de la célula electrolizadora, 4) determinar la desviación de voltaje medido calculando la derivada del tiempo del voltaje medido, 5) comparar el voltaje medido con el único intervalo de funcionamiento de voltaje seguro y la desviación de voltaje medida con la desviación de voltaje de referencia a lo largo del tiempo, y 6) detener el proceso de fabricación cuando el voltaje medido está fuera del único intervalo de funcionamiento de voltaje seguro o la diferencia entre la desviación del voltaje medido y la desviación del voltaje de referencia está fuera de un intervalo predeterminado o un único comportamiento de voltaje es diferente del promedio de un grupo de células de referencia.

Resumiendo, las reivindicaciones del documento US 2011/0240483 A1 se centran en el funcionamiento de células individuales y en cómo la monitorización de voltajes de células individuales puede usarse para detectar un funcionamiento anómalo. A diferencia de esto, la presente invención se refiere a la corriente o al voltaje de pilas y sistemas enteros, y se correlaciona con medidas correctivas específicas que deben tomarse si por ejemplo la relación de voltaje/corriente pasa un valor de umbral dado.

Finalmente, en el documento US 2009/0325014 A1 se describe cómo se controla una célula de electrólisis para un funcionamiento en condiciones de suministro de potencia eléctrica variables.

A continuación se describe la invención más detalladamente haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La Fig. 1 muestra el principio detrás de los mecanismos de detección de fallo eléctrico y de apagado de seguridad eléctrico de sistemas electrolizadores según la invención.

La Fig. 2 es un ejemplo de cómo puede implementarse el procedimiento de la invención para la monitorización y protección de sistemas de electrólisis. En este caso se usa una pila de SOEC con 10 células para la electrólisis de CO_2 . El voltaje de pila aplicado corresponde a 1,6 V/célula y la densidad de corriente de 50 mA/cm² corresponde a una conversión del 70% del flujo de alimentación de CO_2 de 0,32 Nm³/h. La corriente y el voltaje se monitorizan y se activan medidas de "modo seguro" cuando la corriente cae por debajo del 90% del valor de punto de ajuste, que en este caso sucede cuando el flujo de alimentación se reduce hasta 0,2 Nm³/h. La detección activa las medidas de modo seguro predefinidas, que en este caso dictan nuevos puntos de ajuste para la corriente (5 A) y el voltaje (1,2 V/célula). Además se corta el suministro de alimentación y los electrodos se purgan con 0,06 Nm³/h de N_2 .

La Fig. 3 es una ilustración de procedimientos para minimizar el influjo de moléculas de oxígeno:

(a) lavando el sistema de electrólisis con gases inertes. En el caso ilustrado, los lados tanto de alimentación como de oxígeno, así como los exteriores, se lavan con N_2 , y

(b) manteniendo un gas inerte en el lado de alimentación con una presión, que es superior tanto a la presión en el lado de alimentación como a la presión en los lados exteriores. En el caso ilustrado se usa N_2 como gas inerte.

La Fig. 4 demuestra dos tipos de situaciones de pérdida de alimentación mediante la evolución de la corriente y del voltaje a lo largo de una pila de SOEC de 10 células. La pila realiza inicialmente la electrólisis de CO con potenciales de pila de 1,4 V/célula (a) y 1,7 V/célula (b), respectivamente. Esto da lugar a conversiones de CO_2

de aproximadamente el 35% (a) y el 60% (b), respectivamente. En el plazo de unos pocos minutos, el flujo de alimentación de CO₂ de 0,4 Nm³/h se reemplaza por un pequeño flujo de gas inerte, más específicamente 0,07 Nm³/h de N₂. Los electrodos de lado de oxígeno se lavan de manera continua con 0,2 Nm³/h de N₂.

5 La presente invención se basa en el hecho de que el voltaje de alimentación, la corriente de alimentación y las concentraciones de gas de alimentación y de purga están acoplados. Este acoplamiento puede describirse de manera ideal mediante la relación

$$U = IR + \sum E_N \quad (1)$$

10 Aquí, U es el voltaje a lo largo del sistema considerado, I es la corriente, R es la resistencia y $\sum E_N$ es la suma de los respectivos potenciales de Nernst de las células electroquímicas conectadas en serie. El acoplamiento a las concentraciones de reactante y producto sigue mediante la combinación con la ecuación de Nernst, véase la ecuación (3) a continuación. El sistema puede consistir en una única célula electrolítica, conjuntos de células o un dispositivo con células, por ejemplo una pila de células o unidades integradas de pilas, incluyendo por ejemplo conectores eléctricos. Para cada célula, el potencial de Nernst es el potencial eléctrico de equilibrio, que equilibra la diferencia de potencial químico entre los electrodos a corriente cero (véase Carl H. Hamann, Andrew Hamnett y Wolf Vielstich, "Electrochemistry", John Wiley & Sons, Inc. (2007)).

20 Para una reacción de electrólisis, que implica la transferencia de n electrones entre los electrodos de una célula electrolítica, la reacción neta puede escribirse en la forma general:

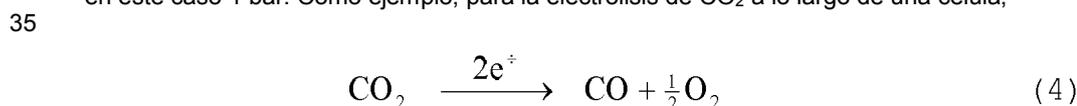


25 y la ecuación de Nernst establece:

$$E_N = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_{j, \text{prod}} a(Y_j)^{\nu_j}}{\prod_{i, \text{react}} a(X_i)^{\nu_i}} \right) \quad (3)$$

30 Aquí, a (X_i) y a (Y_j) son las actividades de los respectivos reactantes (X_i) y productos (Y_j), ν_i y ν_j son los coeficientes estequiométricos, n es el número de electrones transferidos entre los electrodos por reacción, R es la constante de gas, F es la constante de Faraday, T es la temperatura y E⁰ es el potencial de equilibrio en condiciones estándar.

En el caso de gases, la actividad puede aproximarse mediante la presión parcial en unidades de la presión estándar, en este caso 1 bar. Como ejemplo, para la electrólisis de CO₂ a lo largo de una célula,



la combinación de la ecuación (1) y (3) da:

$$40 \quad U = IR + E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p(\text{CO})\sqrt{p(\text{O}_2)}}{p(\text{CO}_2)} \right) \quad (5)$$

Las presiones parciales p(CO₂) y p(CO) se refieren al lado de alimentación, mientras que p(O₂) se refiere al lado en el que se libera O₂.

45 Cuando se reduce el suministro de alimentación de CO₂, p(CO₂) disminuirá y, en consecuencia, según la ecuación (5), el potencial de Nernst aumentará y la relación entre el potencial y la corriente aumentará. En el caso de que la corriente sea constante, el voltaje aumentará cuando se reduce el suministro de alimentación.

Argumentos equivalentes son aplicables a pilas que contienen células conectadas en serie.

50 Por tanto, si la pila se hace funcionar en un modo en el que la corriente se mantiene constante y se reduce el suministro de alimentación, entonces sigue que el voltaje aumentará. Eventualmente, el voltaje aumenta hasta un nivel en el que otros procesos empiezan a contribuir a la corriente. Este tipo de fallo de bloqueo destruye

gradualmente el electrolizador. La presente invención propone métodos para detectar el fallo de suministro de alimentación y tomar la medida apropiada para evitar los efectos potencialmente perjudiciales.

5 Como alternativa al funcionamiento de corriente constante, esta invención propone además hacer funcionar la pila en un modo de voltaje limitado. En este caso, la corriente disminuirá, según la ecuación (1), como consecuencia del aumento del potencial de Nernst (3), cuando disminuye la presión parcial del gas de alimentación. El efecto se demuestra en el ejemplo 2(a), a continuación, para un caso de pérdida de gas de alimentación durante el funcionamiento de SOEC; ilustrado en la figura 4(a).

10 Sin embargo, la presente invención también tiene en cuenta el fenómeno específico de que a niveles altos, aunque comercialmente relevantes, de voltaje operativo puede producirse un fallo de bloqueo, en cuyo caso la relación entre corriente y voltaje ya no se regula solamente mediante los gases de entrada y de salida tal como se describe por ejemplo en el caso de la electrólisis de CO₂ en la ecuación (5).

15 Un aspecto importante de la presente invención es monitorizar y regular el sistema electrolizador de tal manera que puedan evitarse eventos de fallo de bloqueo no lineal. Esto puede realizarse por ejemplo haciendo funcionar el sistema electrolizador a un voltaje fijo, mientras se monitoriza la corriente. Si la corriente se reduce intensamente de manera inesperada, esto se interpreta como una señal de un suministro de alimentación reducido, y si es necesario se reduce el voltaje hasta un nivel seguro, el voltaje de modo seguro. El nivel seguro es suficientemente alto como para evitar la oxidación del electrodo de níquel, pero al mismo tiempo suficientemente bajo como para evitar el fallo de bloqueo no lineal en el caso de un fallo de alimentación. Normalmente, el nivel seguro estará entre 0,6 y 1,5 V por célula.

20 Alternativas serían monitorizar los flujos directamente o monitorizar la pérdida de presión a través de la pila. Una ventaja es que el acceso a mediciones de flujo y de gas directas puede no obtenerse fácilmente para pilas individuales en sistemas grandes.

Obviamente existen otras variantes de este concepto de monitorización y regulación. Por tanto, la corriente puede mantenerse a un valor fijo mientras se monitoriza el voltaje, y también es posible variar tanto la corriente como el voltaje. Generalmente puede expresarse de esta manera: cuando la relación de voltaje con respecto a corriente (U/I) aumenta repentinamente, se toma una medida apropiada con el fin de limitar tanto el voltaje como la corriente considerando debidamente una posible protección del cátodo, que convenientemente puede ser eléctrica (modo seguro).

30 Otra situación de fallo que puede remediarse mediante el método de la invención es la situación en la que el aire de purga desaparece en el lado de oxígeno. Para sistemas de electrólisis hay un riesgo marcadamente aumentado de un estallido de fuego de tipo explosión en el lado de oxígeno, si están presentes concentraciones de oxígeno muy altas (ampliamente por encima del 50%) en sistemas no diseñados específicamente para cumplir con las normativas de seguridad de oxígeno. Si no se usa oxígeno puro, los sistemas de electrólisis estarán diseñados normalmente con gas de purga (aire, N₂ o CO₂) en el lado de oxígeno para garantizar que la concentración de oxígeno en la salida está por debajo de los límites de seguridad especificados (por ejemplo el 23%).

35 El mecanismo de control descrito en este caso ofrece además la posibilidad de manejar la desaparición de gas de purga en el lado de oxígeno. Esto significará que la concentración de oxígeno aumenta, con lo cual aumenta el potencial de Nernst (3). Para un voltaje fijo, la corriente disminuirá como consecuencia de la ecuación (1). Más generalmente, mediante un ajuste adecuado de los límites de apagado, el sistema se apagará si la concentración de oxígeno supera un límite crítico seleccionado.

40 Existen maneras alternativas de manejar estos fallos. Pueden colocarse dispositivos de medición de flujo delante de las pilas relevantes y pueden usarse mecanismos de apagado apropiados, si el flujo monitorizado fuese más allá de ciertos límites. Sin embargo, esta solución tiene el inconveniente de que tendrían que colocarse controladores de flujo a temperatura ambiente, lo que es un inconveniente importante, por ejemplo para sistemas de SOEC que funcionan a temperaturas de alrededor de 800°C. Además, serán necesarios un gran número de monitores de flujo para monitorizar los flujos de todas las pilas relevantes en sistemas grandes.

45 Alternativamente pueden usarse mediciones de pérdida de presión como indicación del flujo. Sin embargo, estas mediciones sólo proporcionan una monitorización indirecta y potencialmente imprecisa del flujo. Si por ejemplo la pérdida de presión cambia a lo largo de una pila (debido a cambios relacionados con el envejecimiento mecánico), la relación entre el flujo y la pérdida de presión cambia. Indicadores de presión, que tienen la ventaja de poder medir en sitios "calientes" en el sistema mediante señales de salida de alimentación procedentes de indicadores de presión, conducirán entonces a una pérdida de calor que reduce la eficiencia del sistema electrolizador.

50 Una característica adicional de esta invención es que esquemas de lavado apropiados también pueden proteger un sistema de SOEC en el caso de un fallo de potencia eléctrica. Para proteger las partes que pueden oxidarse potencialmente (por ejemplo Ni) de una pila de SOEC frente a la oxidación durante un apagado de emergencia, es importante que ninguna molécula de oxígeno se elimine de los materiales potencialmente oxidantes. Tal como se

mencionó previamente, esto puede obtenerse por ejemplo aplicando un valor de modo seguro a través de la pila para permitir que cualquier ión de oxígeno en el lado de alimentación (cátodo) se transporte a través del electrolito hasta el otro lado (ánodo).

5 Con el fin de usar este esquema durante un fallo de potencia, un aspecto adicional de la invención se refiere a métodos para minimizar el influjo de moléculas de oxígeno al lado de alimentación de la pila durante un apagado de emergencia. Esto reducirá la corriente consumida en “modo seguro” y por tanto reducirá la potencia disipada mediante la fuente de corriente. Esto reducirá de nuevo el tamaño de una posible reserva de energía almacenada necesaria para mantener el funcionamiento de modo seguro en el caso de un fallo de potencia.

10 Minimizar el influjo de moléculas de oxígeno puede realizarse mediante diversos métodos:

15 1) lavar la pila con gases inertes y libres de oxígeno en el lado de alimentación y posiblemente también en el lado de oxígeno y la superficie de contacto externa (lados de pila) para evitar que entre oxígeno en el lado de alimentación a través de grietas y agujeros. La Fig. 3(a) ilustra un ejemplo de este método de protección.

2) mantener un gas inerte en el lado de alimentación, y garantizar que la presión en el lado de alimentación es superior a la presión en el lado de oxígeno y en los lados externos; véase la figura 3(b) para una ilustración.

20 La invención se describe más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

25 El procedimiento de apagado de la invención para la protección de la pila de células en el caso de un fallo de suministro de alimentación se ha usado en un sistema de prueba. El procedimiento usado se basa en el hecho de que cualquier fallo en el suministro de alimentación a la pila provoca una disminución de corriente marcada y/o un aumento de voltaje. Cuando se produce esta situación, el sistema se ajusta a “modo seguro” aplicándose un voltaje de modo seguro moderado predefinido (normalmente del orden de 1 V por célula para proteger frente a la oxidación), mientras que los electrodos se lavan con N₂ para protegerlos frente a concentraciones de producto excesivas. La implementación de las dos fases del procedimiento se describe a continuación.

1. Indicadores de fallo de suministro de alimentación

35 La corriente y el voltaje a lo largo de las células se monitorizan por medio de los parámetros de un programa de guía. Cuando se supera un cierto límite, es decir mediante una disminución de corriente por debajo de un valor dado, entonces el sistema se ajusta a “modo seguro”. El límite se define a partir del voltaje de trabajo real, por ejemplo como un cierto porcentaje de la corriente observado a lo largo de la última hora a un voltaje y flujo fijos.

2. Medidas para aplicar el “modo seguro”

40 En el “modo seguro” los puntos de ajuste para el voltaje (y la corriente) impiden que una corriente demasiado grande pase a través de la pila. Al mismo tiempo, se hace pasar N₂ puro por ambos electrodos. Para una pila de 10 células se usan niveles de purga de N₂ de 60 l/h para los electrodos tanto de lado de alimentación como de lado de oxígeno.

45 El voltaje aplicado total se calcula a partir del número de células en la pila. Para el caso ilustrado en la fig. 2, el voltaje de modo seguro era de 1,2 V/célula, y con 10 células, el voltaje de modo seguro total es de 12 V. Para reducir la potencia máxima disipada por el sistema, se implementó además una limitación de corriente de 50 mA/cm². Con un área de célula activa de 100 cm², esto corresponde a una corriente total de 5 A.

50 Un modo de funcionamiento interesante es uno en el que se aplican voltajes de modo seguro simultáneamente al mantenimiento de una cierta sobrepresión en el lado de alimentación; véase por ejemplo la ilustración en la figura 3(b). Esto puede garantizar un consumo de corriente muy bajo en el modo seguro bloqueando de manera práctica la entrada de oxígeno en el lado de alimentación, que se inhibe mediante el flujo de gas en el sentido opuesto, de presión alta a baja.

55 El modo seguro también puede usarse en otras situaciones, en las que se desea obtener la mejor protección de pila posible, por ejemplo en un apagado controlado o en un arranque/calentamiento controlado.

Ejemplo 2

60 Las situaciones potencialmente perjudiciales, que pueden producirse cuando el suministro de alimentación falla durante la operación de electrólisis, se ilustran en la figura 4. Se muestran dos casos de electrólisis de CO₂ en una pila de SOEC de 10 células. Las condiciones de funcionamiento se eligen con el fin de obtener conversiones del 35% (a) y del 60% (b), respectivamente. En ambos casos, el flujo de alimentación de CO₂ cae de 0,4 Nm³/h a cero

en el plazo de unos pocos minutos. El ejemplo de alta conversión demuestra un fallo de bloqueo potencialmente perjudicial, que no se observa en el ejemplo de baja conversión.

5 Para el caso demostrado en la figura 4(a), en el que el consumo de corriente es de aproximadamente 345 mA/cm^2 , la limitación de voltaje de aproximadamente $1,4 \text{ V}$ por célula tiene el efecto de que la corriente a través de la pila disminuye rápidamente a medida que disminuye el flujo de CO_2 . Aproximadamente un minuto y medio después de que haya cesado el flujo de CO_2 , la corriente ha alcanzado un nivel estable a aproximadamente 25 mA/cm^2 , que está cerca de la corriente de fuga de la pila. La corriente de fuga se refiere al nivel de corriente obtenido a través de la pila a la temperatura de funcionamiento y el voltaje de modo seguro, cuando ambos lados se lavan con gases
10 inertes.

Por tanto, la interrupción del flujo de CO_2 ha dado como resultado un apagado del proceso de SOEC sin observarse ningún consumo de corriente adicional perceptible a través de la pila.

15 En el caso demostrado en la figura 4(b), el voltaje aplicado inicialmente aumenta para mantener el consumo de corriente a 575 mA/cm^2 , mientras que el flujo de CO_2 desaparece. Cuando el voltaje alcanza el límite superior de $1,7 \text{ V}$ por célula, la corriente empieza a disminuir, pero el desarrollo se invierte ya a aproximadamente 150 mA/cm^2 , lo que es notablemente mayor que la corriente de fuga. El posterior aumento de corriente, que se produce a pesar del hecho de que no hay CO_2 disponible para el proceso de electrólisis, es una indicación obvia de que están
20 produciéndose otros procesos, generando corriente a través de la pila. Por tanto, el voltaje de pila sólo aumentado ligeramente ($1,7 \text{ V}$ por célula en comparación con $1,4 \text{ V}$ por célula) hace que la pila de SOEC entre en una fase destructiva cuando desaparece la alimentación de CO_2 .

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para la monitorización de situaciones de fallo relacionadas con el flujo de gas de alimentación y/o de purga en células, pilas o sistemas de electrolizador, combinándose dicho proceso de monitorización con medidas preventivas que deben tomarse en el caso de tales situaciones de fallo, en el que
- 5 (a) la corriente y/o el voltaje se monitoriza(n) y controla(n) a lo largo de una única pila, a lo largo de todas las pilas o a lo largo de una o más pilas seleccionadas en un sistema electrolizador,
- 10 (b) en el caso de que la corriente, el voltaje o la relación entre voltaje y corriente pase su valor umbral predefinido, se detecta un modo de fallo y se comunica al sistema de control, y
- 15 (c) los niveles de voltaje del sistema se ajustan para estar dentro de límites seguros (límites de “modo seguro”), usándose la misma unidad de suministro de potencia tanto para monitorizar la corriente y los voltajes para detectar fallos como para aplicar un voltaje protector de entre 600 mV y 1500 mV por célula a través de cada célula en la pila en el caso de fallo,
- obteniéndose opcionalmente protección adicional mediante una o más de las siguientes medidas:
- 20 (1) lavar los electrodos potencialmente oxidantes con gases libres de oxígeno,
- (2) enfriar gradualmente la pila de células de electrolizador, o bien mediante gases de lavado o bien mediante la pérdida de calor pasiva desde el sistema, y
- 25 (3) mantener el voltaje de electrólisis por célula a lo largo de las células y pilas, al menos hasta que sus temperaturas están por debajo del umbral de oxidación de los electrodos de célula de electrolizador.
- 2.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que el electrolizador es una célula de electrolizador de óxido sólido (SOEC).
- 30 3.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que el voltaje protector se aplica hasta que la temperatura de las células, las pilas o el sistema está por debajo de 500°C, preferiblemente por debajo de 400°C.
- 35 4.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que el sistema en todas las condiciones operativas funciona dentro de un intervalo de voltaje aplicado de entre 600 mV y 1500 mV por célula, en cuyo caso no es necesario ningún cambio en el voltaje aplicado en el caso de fallo.
- 40 5.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la medida preventiva incluye una reducción del caudal de gases que contienen oxígeno a las células, pilas o sistema.
- 6.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la medida preventiva incluye lavar con un gas protector a lo largo de uno de o ambos electrodos durante un periodo de tiempo para protegerlos de concentraciones de producto excesivas o para eliminar oxígeno mediante lavado.
- 45 7.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente a través de las células está limitada a por debajo de 0,1 A/cm², preferiblemente por debajo de 0,05 A/cm².
- 50 8.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la medida preventiva incluye lavar con un gas protector alrededor de las células, pilas o sistema hasta que la temperatura de estos está por debajo de 500°C, preferiblemente por debajo de 400°C.
- 9.- Un proceso según la reivindicación 8, en el que el gas protector es un gas inerte que no contiene oxígeno, tal como N₂.
- 55 10.- Un proceso según la reivindicación 8, en el que el lado de alimentación, el lado de oxígeno y los alrededores de la pila se lavan todos con un gas inerte libre de oxígeno hasta que la temperatura de la pila está por debajo de 500°C, preferiblemente por debajo de 400°C.
- 60 11.- Un proceso según la reivindicación 8, en el que se aplica un gas inerte al lado de alimentación a una presión superior a la del lado de oxígeno y/o la de las superficies de contacto externas.

Fig. 1

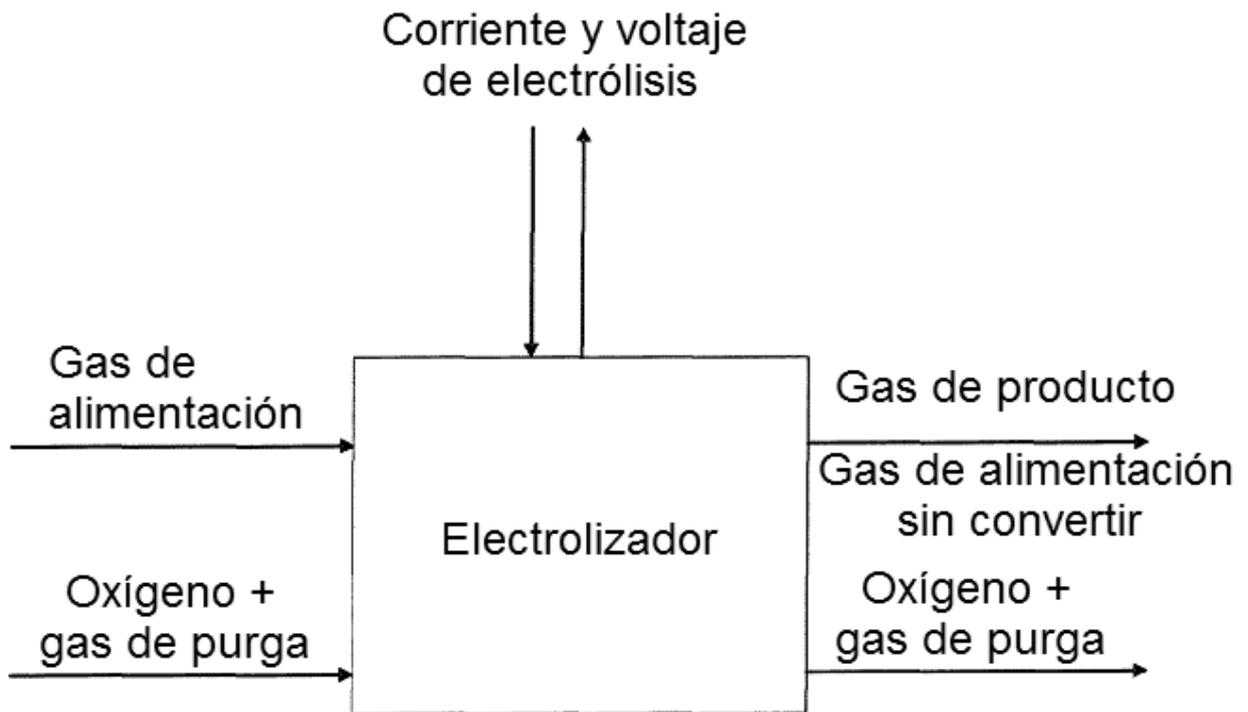


Fig. 2

Agotamiento de CO₂ de una pila de SOEC con medidas de "modo seguro"

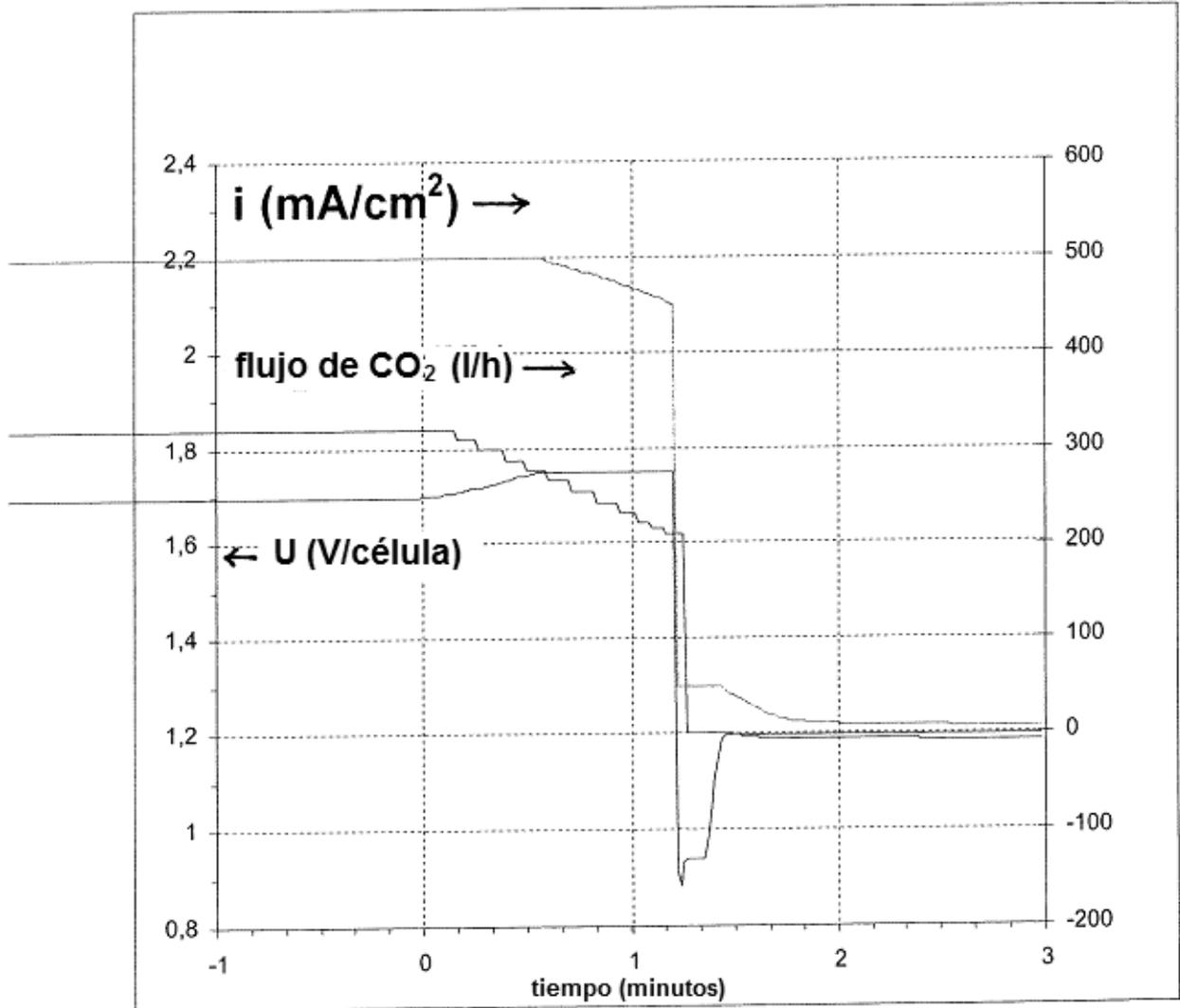


Fig. 3(a)

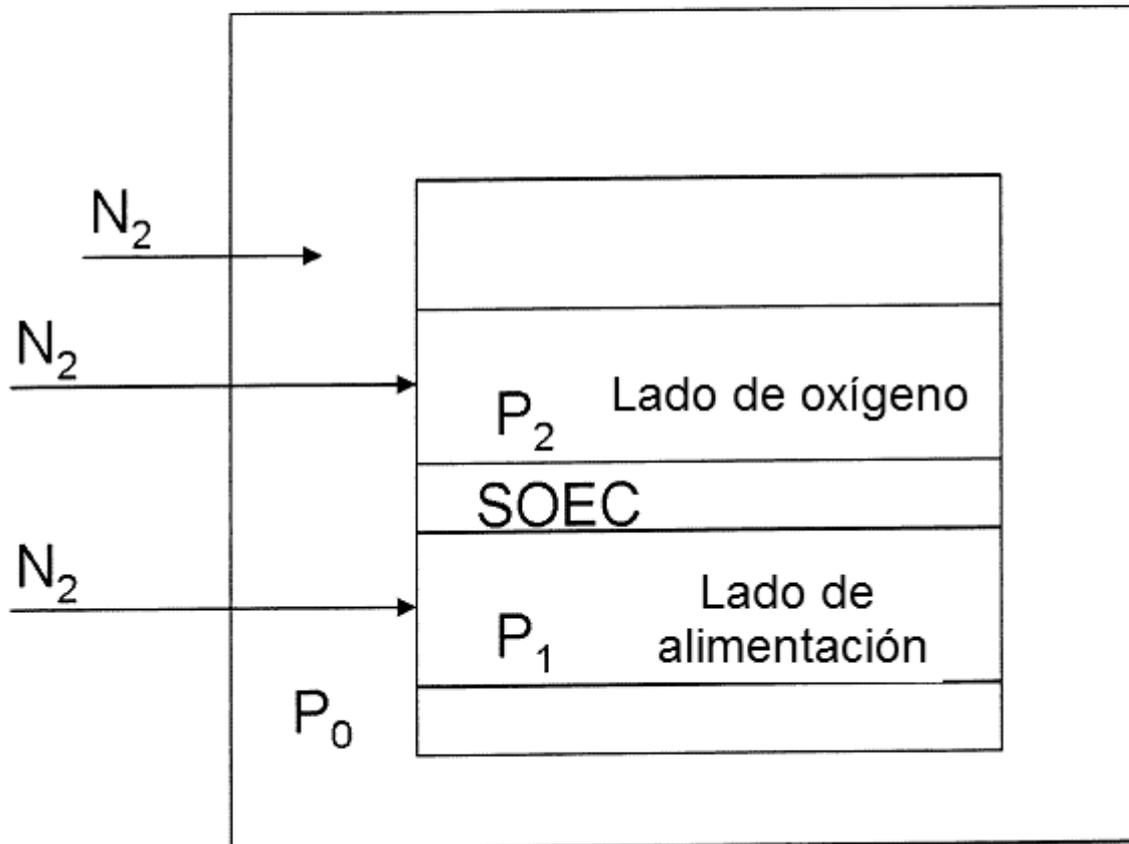


Fig. 3(b)

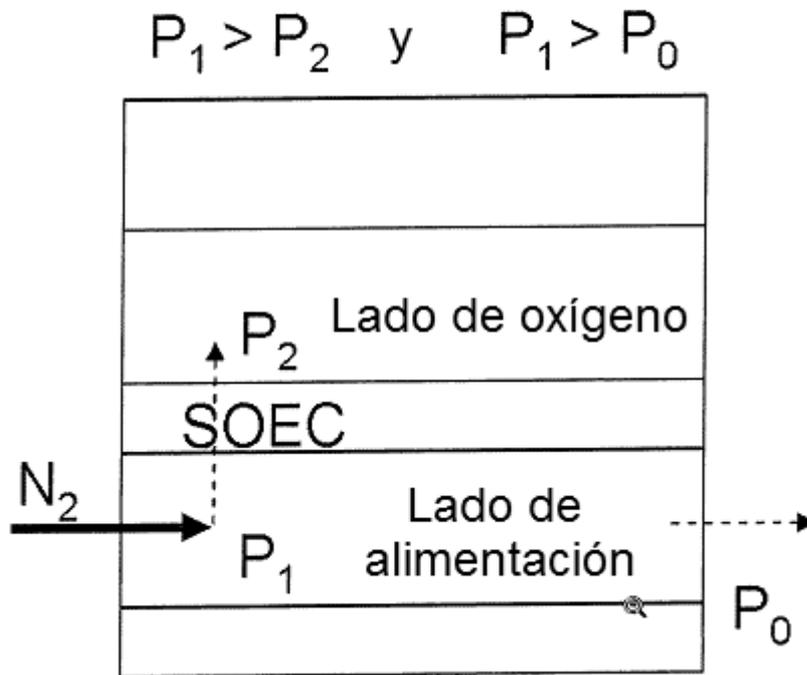


Fig. 4(a)

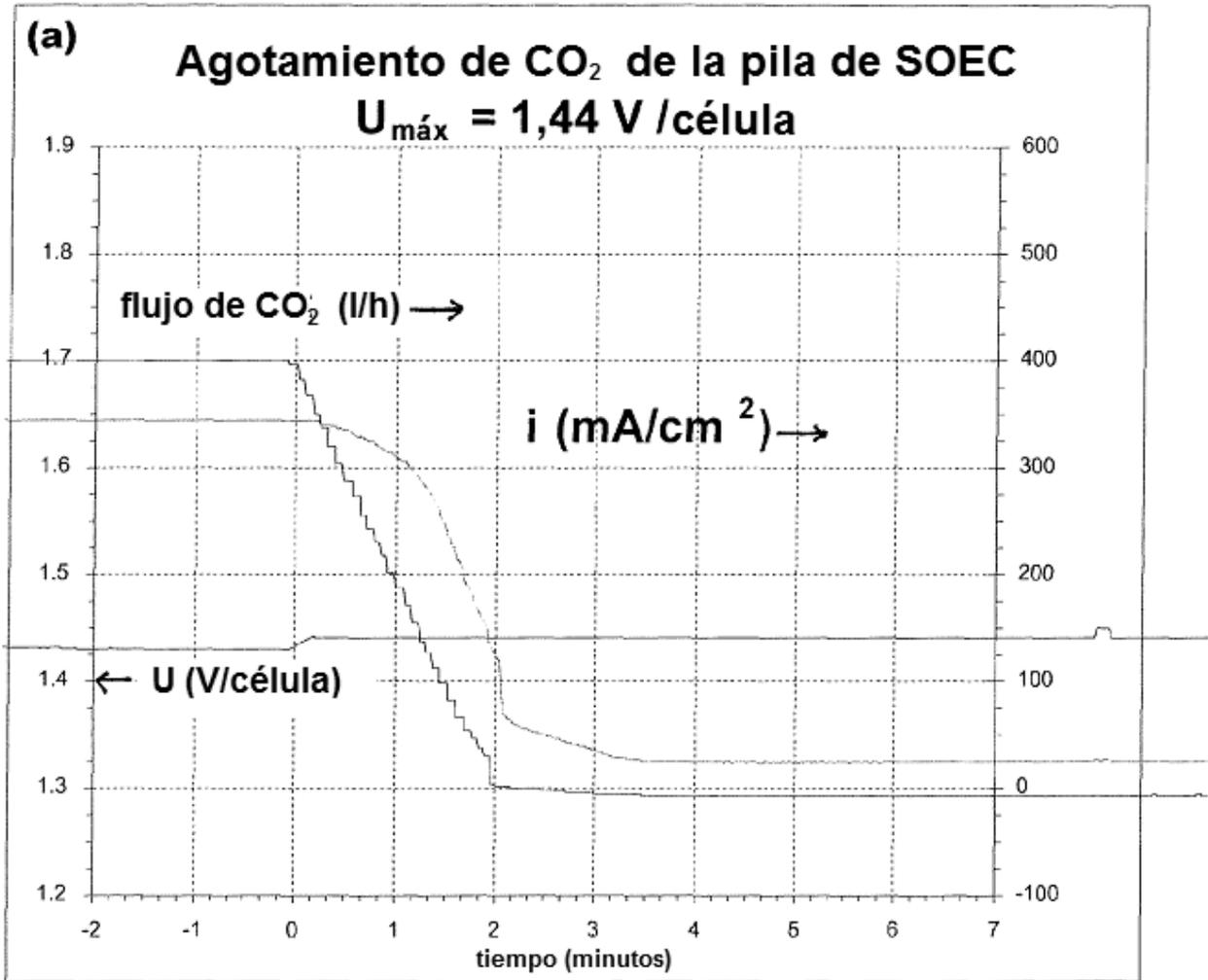


Fig. 4(b)

