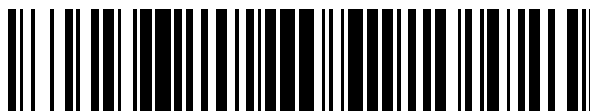


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 878**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0662 (2006.01)

H01M 8/1231 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2015 PCT/EP2015/075058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087131**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2015 E 15790876 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3227947**

54 Título: **Regeneración de celdas de combustible de óxido sólido**

30 Prioridad:
02.12.2014 DE 102014017724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2019

73 Titular/es:
**THYSSENKRUPP AG (50.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE y
THYSSENKRUPP MARINE SYSTEMS GMBH
(50.0%)**

72 Inventor/es:
NEHTER, PEDRO

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 699 878 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

Regeneración de celdas de combustible de óxido sólido

5 La invención se refiere a un procedimiento para el funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (*solid oxygen fuel cell*, SOFC). Las celdas de combustible de óxido sólido se caracterizan por que como electrolito entre ánodo y cátodo se emplea un óxido que conduce iones oxígeno. Para permitir el transporte de iones, las celdas de combustible de óxido sólido se hacen funcionar a temperatura elevada por encima de 500 °C, en la mayoría de los casos por encima de 650 °C, con frecuencia por encima de 800 °C. Las temperaturas empleadas habitualmente en la actualidad se encuentran en el intervalo de 850 °C a 950 °C.

15 Como combustible para celdas de combustible es adecuado en particular hidrógeno. El hidrógeno puede conducirse o bien como hidrógeno congelado en forma líquida o bajo alta presión. En este sentido, el problema es que el hidrógeno que sale en caso de una fuga forma sin embargo con el aire una mezcla explosiva. Como alternativa, el hidrógeno puede almacenarse en forma de hidruro de metal. Una desventaja de esta forma es el peso extremadamente alto de los tanques y la pequeña cantidad de carburante en comparación con ello. Además, en la actualidad no existe ninguna infraestructura desarrollada para el abastecimiento de hidrógeno.

20 Las celdas de combustible de óxido sólido presentan una alta eficiencia y pueden hacerse funcionar con una pluralidad de fuentes de energía. En particular, es posible el funcionamiento con hidrocarburos clásicos, por ejemplo diésel acondicionado, dado que la celda de combustible es insensible frente al monóxido de carbono. Mediante el uso de carburantes clásicos puede recurrirse a la infraestructura ya existente. De manera ventajosa, los sistemas convencionales (sistemas de combustión) pueden hacerse funcionar también en paralelo y/o de manera desplazada en el tiempo con respecto a la celda de combustible de óxido sólido con la misma fuente de energía.

25 Por lo tanto, es ventajoso obtener el gas de combustión para la celda de combustible mediante un reformador en función de la necesidad a partir de un carburante habitual en el comercio, por ejemplo diésel. En el reformado se hace reaccionar el hidrocarburo con vapor de agua en un catalizador para dar monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). La mezcla de gases generada se denomina gas de síntesis. El gas de síntesis contiene en particular hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. De manera ventajosa, este proceso endotérmico se hace funcionar con el calor de escape de la celda de combustible de óxido sólido que se hace funcionar a alta temperatura.

35 Ha resultado ser un problema, sin embargo, que el diésel en sí de bajo contenido de azufre y también el denominado diésel libre de azufre, contiene azufre que lleva a una desactivación de los centros catalíticamente activos de la celda de combustible. El diésel, según 10° BImSchV art. 13 en relación con la norma DIN EN 590 se considera libre de azufre siempre que el contenido de azufre ascienda como máximo a 10 ppm.

40 Por el documento US 2014/0170517 A1 se conoce un procedimiento para la regeneración de una celda de combustible con una membrana de intercambio de protones. En contraposición a la celda de combustible de óxido sólido, se conducen solamente protones (iones hidrógeno) a través de los electrolitos que presentan una movilidad esencialmente más alta. A través de este mecanismo muy diferente, estas celdas de combustible no tienen que hacerse funcionar a altas temperaturas.

45 Por el documento DE 11 205 002 675 T5 se conoce un procedimiento de regeneración para una celda de combustible en el que a través de la tasa de flujo del gas oxidante varía la tensión de celda y así provoca una eliminación de las impurezas depositadas. En el caso de las impurezas se trata de hidróxido de platino sobre un catalizador de platino.

50 En el documento DE 10 2012 103 189 A1 se discute el problema de que el gas de combustión para una celda de combustible de alta temperatura se genera mediante un reformador a partir de diésel, está mezclado con azufre y el azufre suprime progresivamente el proceso catalítico mediante envenenamiento del catalizador. Para resolver este problema, el documento DE 10 2012 103 189 A1 propone hacer reaccionar el gas de combustión mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua y alcanzar un mayor porcentaje de H₂ en el gas de combustión, dado que el envenenamiento impide aparentemente solo la conversión del CO contenido en el gas de combustión. Esto requiere un elevado suministro continuo de agua.

60 El documento DE 10 2012 221461 A1 propone la eliminación del azufre del gas de ánodo con ayuda de un dispositivo de desulfuración.

65 Por el documento WO 2015 / 014 415 A1 se conoce un método para la regeneración de una celda de combustible envenenada con azufre, en particular de una celda de combustible de óxido sólido.

Por el documento US 2011/189 582 A1 se conoce un método para la producción de una celda de combustible de óxido sólido simétrica.

Es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento sencillo para regenerar una celda de combustible de óxido sólido para, sin el uso de elementos constructivos adicionales y que requieren mantenimiento, permitir también el uso de gases de combustión que contienen azufre sin que se reduzca con ello la eficacia del catalizador.

5 Que contiene azufre es en el sentido de esta invención cualquier carburante o cualquier gas de combustión que contiene azufre en cualquier cantidad. Por lo tanto, pueden clasificarse como que contienen azufre también carburantes que solo contienen azufre en el intervalo de ppb y por lo tanto legalmente tienen que denominarse como libres de azufre.

10 El objetivo se consigue mediante el procedimiento con las características indicadas en la reivindicación 1. Perfeccionamientos ventajosos resultan de las reivindicaciones dependientes, de la siguiente descripción así como los dibujos.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención para la regeneración de una celda de combustible de óxido sólido comprende las siguientes etapas.

a) La temperatura de funcionamiento de la celda de combustible de óxido sólido se ajusta a una temperatura entre 600 °C y 1.200 °C. La celda de combustible de óxido sólido se hace funcionar con gas de síntesis procedente de un reformado con vapor como gas de ánodo, donde

20 b) el porcentaje molar de hidrógeno del gas de síntesis se ajusta a al menos el 1 % y como máximo el 10 %. De manera ventajosa, la composición se ajusta a través de los parámetros de proceso del reformado con vapor, en particular a través de las presiones parciales del hidrocarburo, del agua así como de la temperatura de proceso. A continuación

25 d) la celda de combustible se hace funcionar en marcha en vacío, es decir, sin carga externa. Con ello no fluye corriente alguna entre ánodo y cátodo a través de un circuito de corriente eléctrica. En la marcha en vacío se mide la tensión de marcha en vacío. En estas condiciones se ajusta una tensión de marcha en vacío de -715 mV a -830 mV.

30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta de manera dirigida un potencial en el ánodo, de modo que tiene lugar una oxidación de azufre para dar dióxido de azufre, sin que al mismo tiempo tenga lugar una oxidación del níquel empleado habitualmente como catalizador en celdas de combustible de óxido sólido. El control de procedimiento de acuerdo con la invención lleva por lo tanto a una "oxidación selectiva" del azufre conservando el níquel en el catalizador. Por lo tanto, la celda de combustible puede regenerarse de manera sencilla, sin que tengan que conducirse otros gases, en particular aire u oxígeno en el ánodo. Además, en comparación con el uso de los procedimientos de regeneración comentados al principio, se consigue una prolongación de la vida útil de la celda de combustible de óxido sólido, de modo que se impide una oxidación del níquel. Si bien el óxido de níquel generado podría eliminarse de nuevo mediante el hidrógeno, sin embargo, el proceso de la oxidación y reducción está relacionado con cambios muy claros de las distancias entre los átomos de níquel, de modo que estos procesos llevarían a una degeneración del ánodo y por lo tanto limitarían la vida útil.

Se entiende que las tensiones indicadas representan mediciones relativas y por lo tanto los signos de las tensiones resultan de la dirección de la medición.

45 En otra forma de realización del procedimiento, como etapa de procedimiento adicional f) se lleva a cabo hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido bajo carga con una corriente de 0,1 A hasta la corriente nominal máxima. La corriente en este caso no se aplica desde fuera sobre a la celda de combustible, sino que se genera y se emite por la celda de combustible. La corriente nominal de la celda de combustible es la corriente máxima a la que está puesta la celda de combustible en el funcionamiento regular. Preferentemente, hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido tiene lugar bajo carga con una corriente de 0,1 A a 20 A.

50 En otra forma de realización del procedimiento, como etapa de procedimiento adicional g) se detectan compuestos de azufre en el gas de escape de ánodo. Preferentemente tiene lugar la detección de SO₂. Como alternativa o adicionalmente puede detectarse SO₃.

55 En otra forma de realización del procedimiento, las etapas de procedimiento d) hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido en marcha en vacío y medir la tensión de marcha en vacío así como f) hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido bajo carga con una corriente de 0,1 A a corriente nominal se repiten sucesivamente hasta que se ajusta una tensión de marcha en vacío de -715 mV a -830 mV.

60 En otra forma de realización del procedimiento, adicionalmente entre la etapa de procedimiento b) y d) la etapa de procedimiento c) se lleva a cabo la interrupción del suministro del gas de ánodo. Esta etapa c) se realiza preferentemente siempre que la tensión de marcha en vacío presente un valor inferior a -830 mV, es decir un potencial mantenido en negativo.

En otra forma de realización del procedimiento, además de las etapas de procedimiento a), b), c), d) y f) se lleva a cabo la etapa de procedimiento e) entre la etapa de procedimiento d) y la etapa de procedimiento f), componiéndose la etapa de procedimiento e) por la etapa de procedimiento e1), e2) y e3).

5 En la etapa de procedimiento e1) se registra la tensión de marcha en vacío. En la etapa de procedimiento e2) se alimenta de nuevo brevemente gas de ánodo, siempre que la tensión de marcha en vacío registrada en e1) supera un valor de -715 mV. En la etapa de procedimiento e3) hacer funcionar brevemente la celda de combustible de óxido sólido tiene lugar bajo carga con una corriente de 0,1 A a corriente nominal, siempre que la tensión de marcha en vacío registrada en e1) quede por debajo de un valor de -850 mV.

10 A corto plazo en el sentido de la invención es un periodo de tiempo de 1 ms a 10 min, preferentemente de 100 ms a 1 min, de manera especialmente preferente de 100 ms a 10 s.

15 Preferentemente, las etapas de procedimiento a) a f) se repiten hasta que en la etapa de procedimiento g) la concentración de los compuestos de azufre en el gas de escape de ánodo queda por debajo de un valor límite predeterminado, en particular un valor límite predeterminado de 50 ppm, preferentemente de 5 ppm, de manera especialmente preferente de 0,5 ppm, o un valor límite prescrito legalmente.

20 En otra forma de realización preferida, la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 650 °C a 950 °C.

En otra forma de realización preferida, la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 650 °C a 850 °C.

25 En otra forma de realización especialmente preferida, la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 775 °C a 825 °C.

En otro aspecto, la invención se refiere a un dispositivo de control para controlar una celda de combustible de óxido sólido, estando diseñado el dispositivo de control para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención.

30 En otro aspecto, la invención se refiere a un producto de programa informático, en particular un medio de almacenamiento digital, con instrucciones de programa ejecutables para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención.

35 A continuación se explica el procedimiento de acuerdo con la invención por medio de los dibujos.

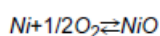
la Figura 1: régimen de reacción de la formación de óxido de níquel o de óxido de azufre en función de la temperatura y del potencial de ánodo frente al aire

la Figura 2: diagrama de bloques del procedimiento

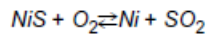
40 La Figura 1 muestra el régimen de reacción de la formación de óxido de níquel o de óxido de azufre en función de la temperatura y del potencial de ánodo frente al aire. El potencial de ánodo frente al aire representa la Presión parcial de oxígeno que existe en el ánodo. Como magnitud medible, el valor del potencial de celda corresponde al potencial de ánodo, siempre que la celda de combustible de óxido sólido se haga funcionar en marcha en vacío y con aire en el cátodo. El potencial de ánodo $\Delta V_{An/Aire}$ puede describirse asimismo como presión parcial de oxígeno $p_{O_2, An/Aire}$, correspondiendo un potencial de ánodo superior (en dirección negativa del eje γ) desde su valor a una presión parcial de oxígeno menor.

$$p_{O_2, An/Aire} = \frac{p_{O_2, Aire}}{e^{\left(\frac{-\Delta V_{An/Aire} \cdot 2 \cdot F}{T \cdot R_m}\right)}}$$

50 La línea NiO designa la zona límite del régimen de oxidación de níquel. En la zona B por encima de la línea NiO se forma óxido de níquel.



55 Por debajo de la línea NiO en la zona A, la presión parcial de oxígeno es demasiado baja como para que se forme óxido de níquel. El óxido de níquel dificulta la oxidación del hidrógeno y destruye la estabilidad mecánica del ánodo. La zona de funcionamiento B puede evitarse por lo tanto en principio mediante la elección de la conversión del combustible o del contenido de hidrógeno correspondiente en el gas de ánodo. Otra reacción deseable que es posible en la zona B, es la oxidación del azufre unido al níquel para dar dióxido de azufre.



5 Se ha mostrado ahora que aparte de en la zona B igualmente en la zona C tiene lugar la reacción deseada de la oxidación de azufre, sin embargo sin tener una oxidación del níquel que acorte la vida útil de la celda de combustible de óxido sólido.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención de esta invención hace funcionar por lo tanto la celda de combustible de óxido sólido en un intervalo de parámetros que puede encontrarse en la zona C. En esta zona puede conseguirse la selectividad necesaria de la oxidación de azufre. Esta zona se encuentra por encima de 600 °C y presiones parciales de oxígeno 10^{-14} bar y 10^{-16} bar, o potenciales de ánodo entre -715 mV y -830 mV frente al aire.

En la Figura 2 está representada una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención como diagrama de bloques.

15 En la etapa A, la temperatura de funcionamiento de la celda de combustible de óxido sólido se ajusta a una temperatura entre 600 °C y 950 °C, preferentemente a de 650 °C a 850 °C, de manera especialmente preferente a de 775 °C a 825 °C. En la etapa B, el porcentaje molar de hidrógeno del gas de síntesis se ajusta a al menos el 1 % y como máximo el 10 %. En la etapa opcional C, se interrumpe el suministro del gas de ánodo. En la etapa D, la celda de combustible de óxido sólido se hace funcionar en marcha en vacío y se mide la tensión de marcha en vacío. En la etapa E1 se registra la tensión de marcha en vacío. Si la tensión de marcha en vacío se encuentra por encima de -715 mV, entonces se suministra en la etapa E2 brevemente gas de ánodo. Si la tensión de marcha en vacío es de -850 mV o inferior, entonces en la etapa E3 la celda de combustible de óxido sólido se hace funcionar bajo carga con una corriente de 0,1 A a corriente nominal. A continuación, en la etapa F, hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido tiene lugar bajo carga con una corriente de 0,1 A a corriente nominal. De la etapa F se retrocede a la etapa D, para comprobar en la etapa E1 si se ha ajustado una tensión de marcha en vacío de -715 mV a -850 mV.

30 Si el procedimiento se llevara a cabo de tal manera que después de la etapa A y etapa B sigue directamente la etapa D y como tensión de marcha en vacío se ajustara una tensión menor que hasta -830 mV, entonces resulta que suprimiendo la etapa E1 se interrumpe inmediatamente en la etapa E2 el suministro del gas de ánodo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la regeneración de una celda de combustible de óxido sólido, en el que como gas de ánodo se emplea un gas de síntesis procedente de un reformado con vapor, que presenta las siguientes etapas:
- a) ajustar la temperatura de funcionamiento de la celda de combustible de óxido sólido a una temperatura entre 600 °C y 1.200 °C,
 - b) ajustar el porcentaje molar de hidrógeno del gas de síntesis a al menos el 1 % y como máximo el 10 %,
 - d) hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido en marcha en vacío y medir la tensión de marcha en vacío, ajustándose una tensión de marcha en vacío de -715 mV a -830 mV.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** adicionalmente se lleva a cabo la etapa de procedimiento f), en donde la etapa de procedimiento f) es hacer funcionar la celda de combustible de óxido sólido bajo carga con una corriente de 0,1 A hasta la corriente nominal máxima.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** adicionalmente se lleva a cabo la etapa de procedimiento g), en el que la etapa de procedimiento g) es detectar compuestos de azufre en el gas de escape de ánodo.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las etapas d) y f) se repiten sucesivamente hasta que se ajusta una tensión de marcha en vacío de -715 mV a -830 mV.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** adicionalmente entre las etapas de procedimiento b) y d) se lleva a cabo la etapa de procedimiento c) la interrupción del suministro del gas de ánodo.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** después de la etapa de procedimiento d) tiene lugar la etapa de procedimiento e), componiéndose la etapa de procedimiento e) por las etapas de procedimiento e1), e2) y e3), siendo
- e1) registrar la tensión de marcha en vacío,
 - e2) suministrar brevemente de nuevo gas de ánodo, siempre que la tensión de marcha en vacío registrada en e1) supere un valor de -715 mV,
 - e3) hacer funcionar brevemente la celda de combustible de óxido sólido bajo carga con una corriente de 0,1 A a corriente nominal, siempre que la tensión de marcha en vacío registrada en e1) quede por debajo de un valor de -850 mV.
- 30 35
- 40 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores 3 a 6, **caracterizado por que** las etapas de procedimiento a) a f) se repiten hasta que en la etapa de procedimiento g) la concentración de los compuestos de azufre en el gas de escape de ánodo queda por debajo de un valor límite predeterminado.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 650 °C a 950 °C.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 650 °C a 850 °C.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de la celda de combustible de óxido sólido en la etapa a) se ajusta a de 775 °C a 825 °C.
11. Dispositivo de control para controlar una celda de combustible de óxido sólido, estando diseñado el dispositivo de control para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 55 12. Producto de programa informático, en particular medio de almacenamiento digital, con instrucciones de programa ejecutables para llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

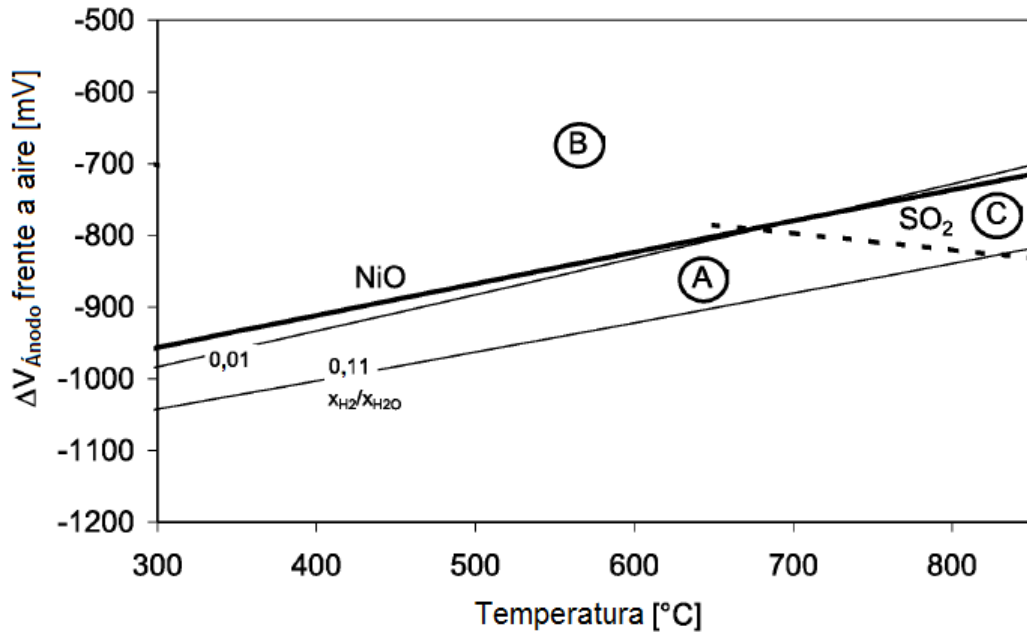


Figura 1

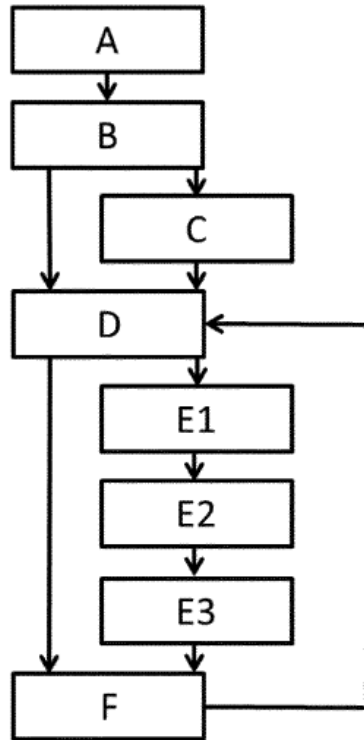


Figura 2