

443,443

12 DI



Int. Cl.: H01M

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN METODO PARA CONSTITUIR UN CATODO DE PILA DE COMBUSTION REGENERATIVA", a favor de la firma estadounidense UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION, residente en 1 Financial Plaza Hartford, Connecticut 06101 (EE.UU.).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a una pila de combustión accionada con dióxido de nitrógeno y a la regeneración de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno:

5. La pila de combustión de difusión gaseosa convencional utiliza una semirreacción anódica que utiliza hidrógeno o una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono formados a partir de combustible de fósil reformado con vapor. Los cátodos operan normalmente utilizando oxígeno del aire. A las temperaturas y presiones utilizadas
10. en las pilas de combustión en el estado del arte, la veloci-



- dad de reacción del oxígeno en el cátodo es baja y requiere el empleo de costosos catalizadores. Aún con el empleo de catalizadores el funcionamiento de estas pilas de combustión puede ser inferior al deseado. Los problemas asociados con
5. el catalizador son gravosos y las inversiones de capital requeridas en mantener grandes cantidades de catalizadores de metal precioso en las células de combustible sería deseable evitarlas. Se ha propuesto utilizar algunas reacciones de cátodo en vez de la reducción directa de oxígeno. Un sistema
10. ha sido el empleo de ácido nítrico en calidad de reactivo de cátodo con regeneración externa del ácido nítrico a partir del NO y H₂O formados en la reacción de cátodo. Si bien este sistema ha sido esperanzador, el ácido nítrico se utiliza en forma líquida y no puede utilizarse la tecnología bien desa-
15. rrollada asociada con los electrodos de difusión gaseosa. Asimismo, la regeneración del ácido nítrico a partir de óxido nítrico y agua constituye una difícil reacción que requiere contacto de gas-líquido lo que origina una cantidad sustancial de espuma y otros problemas de elaboración.
20. Según este invento se ha descubierto que una electrodo de pila de combustión de electrolito ácido y difusión gaseosa convencional puede operar utilizando NO₂, ya sea solo o en conexión con oxígeno, en calidad de agente oxidante en forma que permita la obtención de superiores niveles de potencia sin el empleo de catalizadores en el cátodo. Por otra
25. parte, la regeneración del NO₂ a partir de NO es una reacción de contacto gas-gas que puede llevarse a cabo, convenientemente, en un regenerador externo.

Por consiguiente, constituye un objetivo de este

invento el proporcionar un cátodo de pila de combustión que opera con NO_2 en calidad de agente oxidante.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un cátodo de pila de combustión que opera con óxido nítrico y oxígeno en calidad de agente oxidante.

5.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un método para operar un electrodo de pila de combustión de difusión gaseosa utilizando óxidos de nitrógeno en calidad de agente oxidante con reciclado de los óxidos de nitrógeno procedentes de regeneración externa.

10.

Estos y otros objetos del invento resultarán fácilmente evidentes a partir de la descripción que sigue con referencia al dibujo que se acompaña en donde la figura es un diagrama circulatorio de una pila de combustión que opera según el invento.

15.

Haciendo ahora referencia a la figura la célula de combustible 1 está constituida por un alojamiento 2 que contiene un electrolito 3 y compartimentos de cátodo y ánodo 4 y 5, respectivamente.

Se proveen medios para permitir el flujo de los reactivos hacia y de los conjuntos de electrodos y los electrodos están conectados eléctricamente a través de un circuito externo R para permitir la utilización de la electricidad generada en la pila de combustión. La estructura específica de los electrodos no constituye un aspecto importante de este invento; reconociéndose que existen muchos electrodos de difusión gaseosa utilizados ahora en el arte. Estos electrodos comprenden cuerpos porosos 4a y 5a químicamente resistentes en los que pueden difundirse los gases reactivos y el

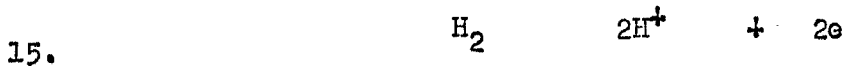
20.

25.

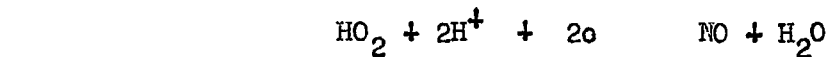


electrolito. La reacción electroquímica tiene lugar en las interfaces internas de la estructura de electrodo en donde entran en contacto el gas, líquido y superficie reactiva. Las superficies conductoras apropiadas se disponen en la estructura

5. de electrodo para facilitar la reacción en estas superficies y la transferencia de electrones que se origina causa un flujo de electrones a través del circuito externo. En el cátodo de este invento no se requiere catalizador. El electrolito utilizado en las pilas de combustión de la técnica actual de este tipo es, por lo general, ácido sulfúrico o fosfórico concentrado y estos electrolitos se han previsto utilizarse en este invento. La reacción de media pila que se produce en el ánodo es como sigue:



Los electrones generados en el ánodo se recogen por los medios colectores de corriente dentro del electrodo y se transmiten a través del circuito externo hacia los medios colectores de corriente del cátodo. Los iones de hidrógeno se difunden en el electrolito. En el cátodo, según el invento, tiene lugar la reacción de media célula que sigue:



25. Cuando en la corriente de gas se encuentra presente oxígeno adicional se produce también la reacción siguiente:



Debido a que la reacción (3) se produce de forma espontánea, es posible regenerar una porción del reactivo inicial en el



- propio electrodo de pila de combustión y de este modo volver a utilizar el mismo dióxido de nitrógeno varias veces durante el paso a través del cátodo. Así pues, si bien no es necesario que la pila de combustión opere con oxígeno además de
5. NO_2 , ello constituye una modalidad preferida y el invento se describirá seguidamente con respecto a esta configuración. La corriente de gas que abandona la cámara de cátodo a través de los medios 6 está constituida esencialmente por NO_2 y NO sin reaccionar. Esta corriente gaseosa pasa a través
10. de los medios 6 hacia la bomba 7 y al oxidador 8 en donde se introduce aire u oxígeno. El NO presente reacciona con el oxígeno en la cámara de oxidación 8 para producir NO_2 . Debo hacerse constar que la reacción se produce de forma relativamente rápida y no es necesario disponer de una pieza independiente de equipo en donde tenga lugar la reacción. El oxígeno puede introducirse simplemente en el conducto de flujo en donde se provee suficiente tiempo de residencia de forma que la reacción se complete de forma sustancial antes del
15. tratamiento subsiguiente de la corriente gaseosa tal como se describe mas adelante.
- 20.

- Para operar la pila utilizando oxígeno de la atmósfera es necesario eliminar el exceso de nitrógeno del sistema para mantener un equilibrio material. Se conocen diversas técnicas en el arte para separar de forma selectiva el nitrógeno del dióxido de nitrógeno, incluyendo tamices moleculares, gel de sílice y absorbedores tales como sulfato férrico, ácido sulfúrico y sulfato sódico. Todo ello puede utilizarse para separar los dióxidos de nitrógeno del nitrógeno y oxígeno. Según este invento, la corriente gaseosa que está cons-
- 25.



- tituida por nitrógeno, oxígeno y dióxidos de nitrógeno y que abandona el oxidador 8, pasa a través de separadores 9 por medio de válvulas de control 10. Se representan dos separadores de modo que puede obtenerse el funcionamiento continuo de la célula de combustible, hallándose un separador en forma de absorción y el otro en forma de desorción. El lecho 9a, en su forma de absorción, absorberá el dióxido de nitrógeno de la corriente de gas entrante y pasará el nitrógeno y el oxígeno a través de la válvula 10. Si bien el lecho 9a se encuentra en la forma de absorción, el lecho 9b, que ya ha absorbido su dióxido de nitrógeno, se calentará o tratará de otro modo para disponerlo en su forma de desorción y el dióxido de nitrógeno pasará a través de la válvula 10 hacia el conducto 11 para la recirculación hacia el electrodo de pila de combustión. Después de un período de tiempo suficiente se invertirá el funcionamiento de los lechos 9a y 9b con la actuación apropiada de las válvulas 10, y 9a se encontrará en su forma de desorción cuando 9b se encuentre en la forma de absorción. Debido a que la mayoría de procedimientos de absorción separan oxígeno con el nitrógeno, cuando se desea operar el cátodo con oxígeno adicional por las razones antes indicadas, deberá introducirse aire adicional en el sistema por 12. Cuando se introduce oxígeno puro en el oxidador 8 en lugar de aire no se precisan separadores 9 o inyección de oxígeno adicional por 12.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se hizo funcionar según este invento, una pila de combustión de difusión gaseosa, que utiliza gas natural regenerado en calidad de combustible y NO_2 y oxígeno en calidad de agente oxidante sin catalizador de cátodo, utilizando



ácido fosfórico (95-100%) en calidad de electrolito a temperaturas comprendidas entre 135 y 160°C y a la presión atmosférica. La pila de combustión produjo una densidad de corriente de aproximadamente 2163 amperios por m² a 1,0 voltio para una densidad de energía de 2163 vatios por m². Por otra parte, utilizando la mezcla de NO₂ y O₂ se obtuvo una utilización de oxígeno de aproximadamente el 80% con una utilización de NO₂ de aproximadamente el 250%.

- 5.
10. Debe hacerse constar que este invento tiene por objeto principal el funcionamiento de un cátodo de pila de combustión y los resultados obtenidos son independientes de la reacción particular de media pila que tiene lugar en el ánodo. Así pues, si bien se ha descrito y se prefiere que el ánodo utilice el hidrógeno convencional o corriente de gas hidrocarbúrica regenerada, el empleo de otras reacciones de media pila de ánodo queda obviamente dentro del alcance de este invento.
- 15.

20. Si bien este invento se ha descrito con respecto a sus modalidades específicas, éstas no deben considerarse limitativas del mismo. Diversas modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica y podrán llevarse a cabo sin apartarse del alcance del invento que únicamente viene limitado por las siguientes reivindicaciones.

= . =

25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 532.568 del 13 de Diciembre de 1974.

12 Dic. 1973



5. 1.- Un método para constituir un cátodo de pila de combustión regenerativa, caracterizado porque comprende hacer pasar por un electrodo de pila de combustión de difusión gaseosa, en presencia de un electrolito, una corriente de gas que contiene dióxido de nitrógeno y reducir dicho dióxido de nitrógeno a óxido nítrico en la interfase entre el dióxido de nitrógeno, el electrodo de pila de combustión y el electrolito.
10. 2.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha corriente gaseosa contiene oxígeno gaseoso, con lo que el óxido nítrico formado puede reoxidarse a dióxido de nitrógeno en el electrodo de pila de combustión.
15. 3.- Un método, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los gases reactivos que salen del electrodo de pila de combustión se regeneran para formar dióxido de nitrógeno en el exterior de la pila de combustión y se hacen recircular a través de dicho cátodo.
20. 4.- Un método, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque dicha regeneración se realiza mezclando dicha corriente gaseosa con aire seguido de la separación del exceso de gas de nitrógeno de los óxidos de nitrógeno en la corriente de gas regenerado.
25. 5.- Un método de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque comprende una etapa de introducción del oxígeno en dicha corriente gaseosa a continuación de la etapa de separación.
- 6.- Un método para constituir un cátodo de pila de combustión regenerativa.

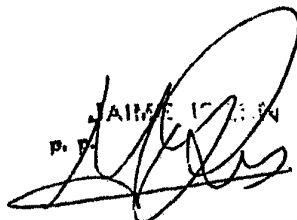
12 DIC



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 9 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

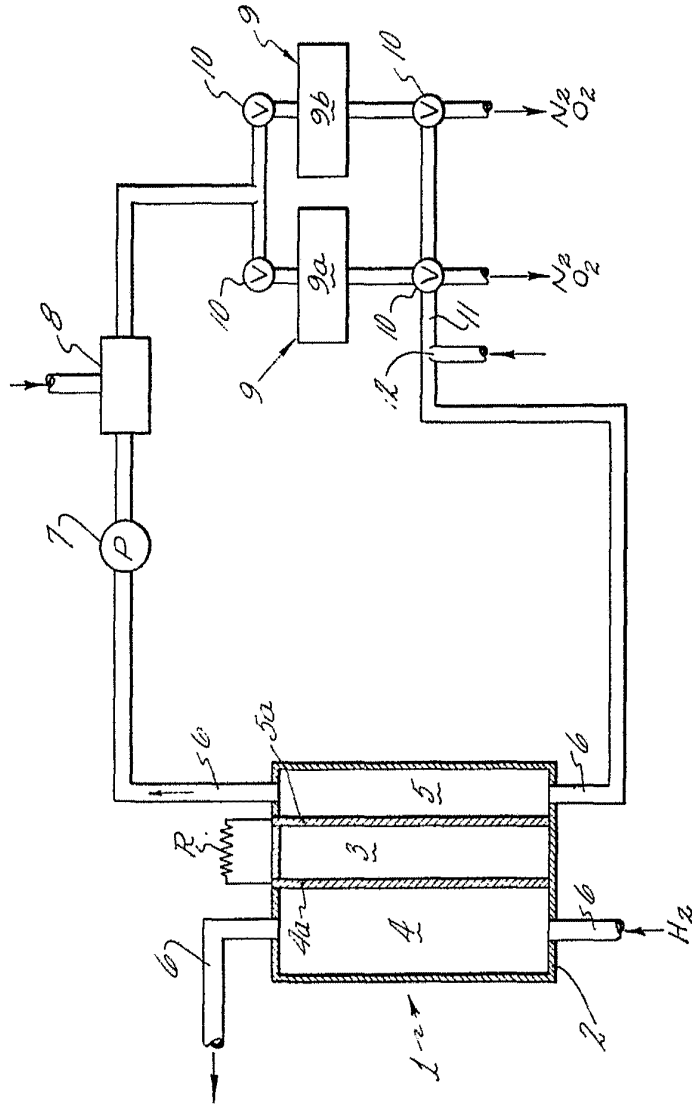
Madrid, a 12 DIC. 1975

p.a.

JAIMÉ IGLESAS
p. p.

Firmado: JOSE L. MOYA

mpo.

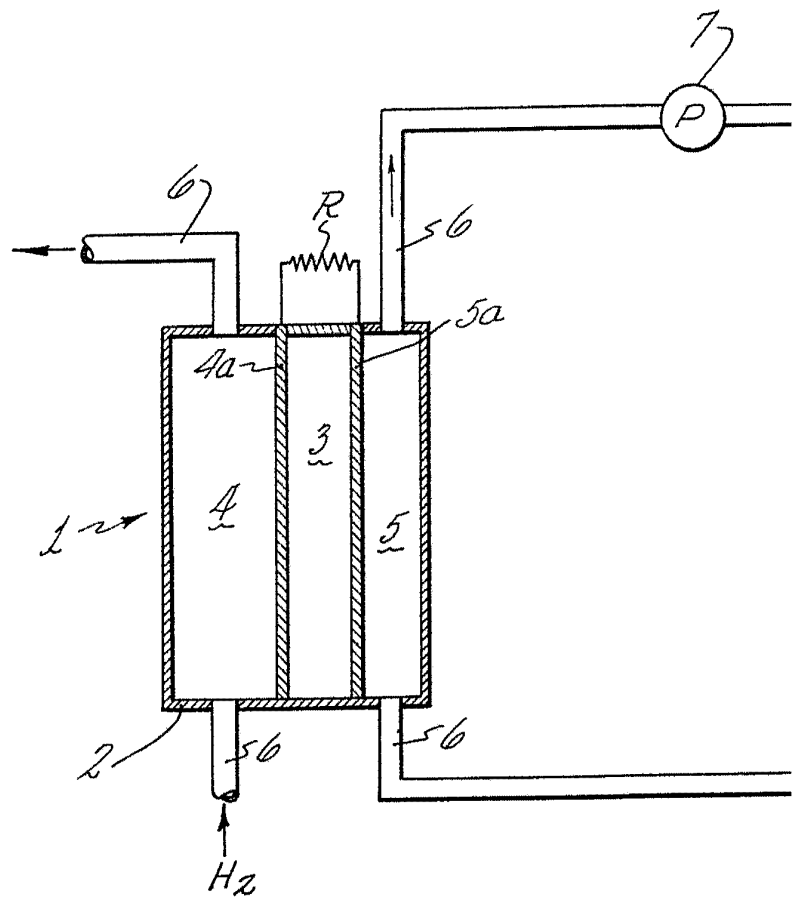


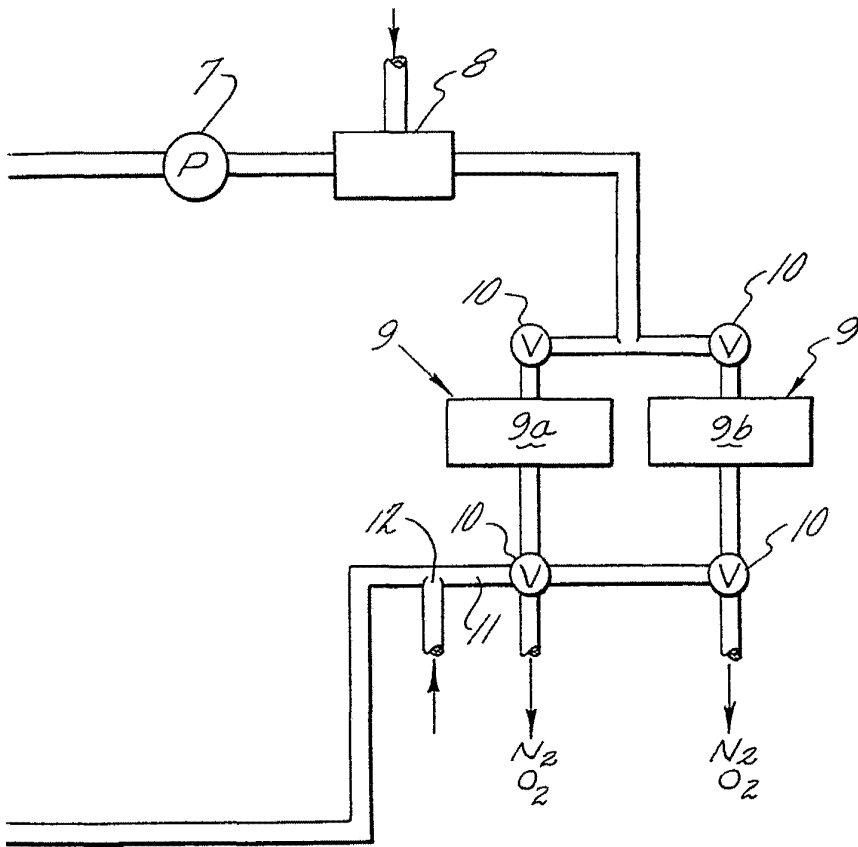


Madrid, a
P. a.

1975
10/10/75
10/10/75
10/10/75

U.S. PAT. 3,212,114





Madrid, a
p. a.

2 DIC. 1975

[Handwritten signature and notes]