

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 719**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2005 E 05292419 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1657770**

54 Título: **Procedimiento para alimentar con gas oxigenado un cátodo de una pila de combustible y pila de combustible que lo utiliza**

30 Prioridad:

16.11.2004 FR 0412150

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

11.04.2013

73 Titular/es:

**DCNS (100.0%)
40-42, rue du Docteur Finlay
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

CLAVIER, BRUNO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 400 719 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para alimentar con gas oxigenado un cátodo de una pila de combustible y pila de combustible que lo utiliza.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para alimentar con gas oxigenado un cátodo de una pila de combustible del tipo con membrana intercambiadora de protones según la reivindicación 1, así como a una pila de combustible que tiene un circuito de alimentación adaptado en consecuencia.

10 Las pilas de combustible para la producción de electricidad alimentadas con hidrógeno y con aire son bien conocidas en sí mismas. Estas pilas de combustible son unos dispositivos electroquímicos que comprenden en particular una membrana intercambiadora de protones dispuesta entre unos electrodos. Una de las caras de la membrana intercambiadora de protones está alimentada con gas oxigenado tal como aire, y el otro lado de la membrana intercambiadora de protones está alimentado con gas hidrogenado. El hidrógeno proporciona unos protones que
15 atraviesan la membrana y reaccionan con el oxígeno del aire para producir agua. Esta reacción genera una producción de electricidad de tal manera que el lado de la membrana alimentado con aire constituye un cátodo y el lado de la membrana alimentado con hidrógeno constituye un ánodo. Una pila de combustible de este tipo, que consume el oxígeno del aire, produce electricidad y expulsa nitrógeno y agua. El documento US 2003/0157390 A1 describe un sistema que comprende una pila de este tipo, así como un dispositivo que permite aumentar el
20 contenido en oxígeno del gas oxigenado que alimenta el cátodo con respecto al contenido de oxígeno del aire captado en el entorno.

En el caso en que dichas pilas de combustible se utilizan en unos ambientes confinados, el consumo de aire y la expulsión de nitrógeno pueden plantear problemas. Es el caso, en particular, cuando estas pilas se utilizan en unos
25 submarinos o para ciertos equipos espaciales. Para dichas aplicaciones, el problema de alimentación con aire de las pilas plantea un problema, por una parte, porque las reservas de aire son limitadas, y por otra parte, en particular en el marco de las aplicaciones submarinas, porque la expulsión de nitrógeno enriquece la atmosfera con nitrógeno y por tanto la empobrece en oxígeno. Este empobrecimiento en oxígeno puede plantear problemas, en particular cuando la atmósfera es la que debe respirar una tripulación.

30 Se ha propuesto alimentar estas pilas de combustible mediante unas reservas de aire comprimido almacenadas en su proximidad, pero estas soluciones no son apropiadas puesto que son muy voluminosos y, en cualquier caso, expulsan nitrógeno a la atmósfera ambiente.

35 Para evitar este inconveniente, se ha propuesto utilizar unas pilas alimentadas por una reserva de oxígeno puro, lo cual tiene la ventaja de no expulsar nitrógeno, y por tanto no enriquecer con nitrógeno la atmosfera confinada. Pero esta solución adolece del inconveniente de necesitar la utilización de pilas especialmente concebidas para funcionar con oxígeno puro, que son particularmente costosas, y de las que el desgaste de las membranas intercambiadoras de protones, destinadas a funcionar normalmente en presencia de aire y no de oxígeno puro, es muy rápido.

40 El objetivo de la presente invención es proponer un medio para alimentar con gas oxigenado unas pilas de combustible con membrana intercambiadora de protones adaptado para funcionar en una atmósfera confinada con un gas oxigenado comparable al aire, que no necesita medios de almacenado voluminosos de aire comprimido o de gas equivalente, o que no expulsa o expulsa poco gas neutro tal como nitrógeno en la atmósfera que le rodea.

45 Con este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento para alimentar con gas oxigenado el cátodo de una pila de combustible del tipo con membrana intercambiadora de protones según el cual se mezcla un gas rico en oxígeno tal como oxígeno puro y gas efluente del cátodo de manera que constituya una mezcla de alimentación del cátodo que contiene más de 60% de gas neutro. Se considera que un gas rico en oxígeno es un gas que contiene más de
50 60%, y preferentemente más de 80% de oxígeno.

Preferentemente, se atrampa el agua del gas efluente antes del reciclaje con el fin de que su humedad relativa permanezca inferior al 100%.

55 El gas neutro está constituido, por ejemplo, principalmente por nitrógeno y/o por dióxido de carbono.

Preferentemente, la mezcla está constituida de manera que contenga de 15% a 30% de oxígeno.

60 Preferentemente, se mezcla el oxígeno con todo el gas efluente del cátodo.

Con el fin de renovar el gas reciclado, se puede evacuar una parte del gas efluente reciclado e introducir gas o mezcla gaseosa neutra nueva.

65 En general, la presión de la mezcla de alimentación del cátodo es superior a la presión del gas afluente a la salida del cátodo y, antes de efectuar la mezcla, se aumenta la presión del gas efluente para obtener gas efluente a sobrepresión y se ajusta la presión de alimentación con oxígeno para que sea sustancialmente igual al gas afluente

a sobrepresión.

Preferentemente, se regula el contenido de oxígeno de la mezcla de alimentación con oxígeno alrededor de una consigna en función de la potencia eléctrica proporcionada por la pila de combustible.

Para regular el contenido de oxígeno del mezclador de alimentación del cátodo, se puede medir el contenido de oxígeno de la mezcla de alimentación del cátodo y ajustar la presión de alimentación con oxígeno y la presión del gas efluente a sobrepresión en función de la diferencia entre la medición del contenido de oxígeno y la consigna de contenido de oxígeno del gas de alimentación del cátodo.

La invención se refiere asimismo a una pila de combustible del tipo con membrana intercambiadora de protones según la reivindicación 1 que comprende un circuito de alimentación con gas oxigenado del cátodo alimentado por una fuente de gas oxigenado rico en oxígeno y un circuito de evacuación del gas efluente del cátodo y un medio para realizar un complemento de gas neutro, en la que el circuito de evacuación del gas efluente está prolongado hasta el circuito de alimentación con gas oxigenado aguas arriba del cátodo, de manera que permita la alimentación del cátodo por una mezcla de oxígeno y de gas efluente reciclado.

Preferentemente, aguas arriba del punto de unión con el circuito de alimentación del cátodo, el circuito de gas efluente comprende un medio para evacuar agua contenida en un gas efluente, un medio para purgar por lo menos parcialmente el circuito de gas efluente, un medio para comprimir el gas efluente y el circuito de alimentación del cátodo comprende, aguas arriba del punto de unión con el circuito de gas efluente, un medio para ajustar la presión de alimentación con gas oxigenado.

El medio para comprimir el gas efluente es por ejemplo un sobrealimentador pilotable, el medio para ajustar la presión de alimentación con gas oxigenado rico en oxígeno es pilotable y, por ejemplo, es un descompresor pilotable. Preferentemente, un dispositivo para medir el contenido de oxígeno del gas de alimentación del cátodo está dispuesto sobre el circuito de alimentación del cátodo aguas abajo del punto de unión con el circuito de gas efluente reciclado.

El dispositivo de medición del contenido de oxígeno, el medio para ajustar la presión de alimentación de gas oxigenado y el medio para comprimir el gas efluente pueden estar conectados a un medio de mando y de regulación.

La fuente de gas oxigenado rico en oxígeno es por ejemplo una fuente de oxígeno y la fuente de gas neutro de complemento es una fuente de nitrógeno o de dióxido de carbono o de una mezcla de estos dos gases.

La invención se describirá ahora de forma más precisa pero no limitativa con respecto a la única figura adjunta que representa de forma esquemática un circuito de alimentación con gas oxigenado de una pila de combustible con membrana intercambiadora de protones.

En la figura, se ha representado de manera esquemática una pila de combustible referenciada generalmente por 1 y constituida por un compartimento anódico 2 y por un compartimento catódico 3 separados por un electrolito tal como una membrana intercambiadora de protones 4. El compartimento anódico 2 está alimentado con hidrógeno o con gas hidrogenado por una fuente 5 de un gas de este tipo. El compartimento catódico 3 está alimentado con gas oxigenado por el conjunto del circuito que será descrito ulteriormente.

Se observará que, en esta representación esquemática, la pila de combustible está constituida por un compartimento anódico separado de un compartimento catódico por una membrana intercambiadora de protones. Pero una pila real está constituida en general por una pluralidad de células activas apiladas que están constituidas cada una por un compartimento anódico y por un compartimento catódico, separados por una membrana intercambiadora de protones. Estas células están alimentadas en paralelo por una parte por el gas oxigenado, por otra parte por el gas hidrogenado, y están conectadas eléctricamente en serie.

En todo el texto, cuando se habla de compartimento anódico o de compartimento catódico, se considera que esto representa el conjunto de los compartimentos anódicos o el conjunto de los compartimentos catódicos de las células elementales de una pila de combustible. En aras de simplificación, los compartimentos catódicos y anódicos se denominan también ánodo y cátodo.

El compartimento catódico 3 está alimentado con gas oxigenado por un circuito de alimentación 6 con gas oxigenado y expulsa un efluente por un circuito de evacuación 7 de los efluentes.

El circuito de evacuación 7 de los efluentes está prolongado por un circuito representado generalmente por 8 que es un circuito de reciclaje de los efluentes y que une el circuito de alimentación con gas oxigenado con el punto de unión 9.

El circuito de reciclaje 8 comprende en primer lugar un dispositivo 10 destinado a secar el gas efluente, o más

exactamente, a evacuar la parte esencial del agua de reacción que está contenida en este gas efluente.

Este dispositivo de separación agua/gas, es por ejemplo condensador o un ciclón estático. Comprende una purga para la evacuación del agua que ha sido separada.

5 Aguas abajo del dispositivo de separación de agua, el circuito de reciclaje 8 comprende una derivación provista de una válvula 11 destinada a purgar el circuito de reciclaje.

10 El circuito de reciclaje comprende a continuación un sobrealimentador 12 destinado a aumentar la presión del gas efluente.

15 Aguas abajo del sobrealimentador el circuito de reciclaje comprende una derivación destinada a realizar una alimentación complementaria con gas neutro referenciada generalmente por 13. Este medio de alimentación complementaria 13 con gas neutro está constituido por un depósito 14 de gas neutro a presión conectado por medio de un conducto que comprende una válvula 15 al circuito de reciclaje 8.

El sobrealimentador es pilotable, lo cual significa que su velocidad de rotación puede ser mandada de manera que regule la presión de salida del gas.

20 El circuito de alimentación con gas oxigenado 6 está conectado en el punto de unión 9 a unos medios de alimentación con gas rico en oxígeno, por medio de un descompresor pilotado 17. Estos medios están constituidos por ejemplo por una reserva 16 de oxígeno líquido o de un generador de oxígeno alimentado con peróxido de hidrógeno o de una reserva de oxígeno gaseoso a alta presión. El oxígeno se suministra a una presión relativamente elevada, por ejemplo próxima a 5 bar.

25 Con el fin de regular el funcionamiento de la pila de combustible, el circuito de alimentación con gas oxigenado 6 comprende, entre el punto de unión 9 con el circuito de reciclaje 8 del gas efluente y la entrada del compartimento catódico 3, un dispositivo 18 para medir el contenido de oxígeno de la mezcla gaseosa que alimenta el compartimento catódico de la pila de combustible. Este medio de medición del contenido de oxígeno es por ejemplo un oxigenómetro conocido en sí mismo. Está conectado a un módulo de mando y de regulación 19 por medio de una conexión 20.

30 El módulo de mando y de regulación 19 puede recibir una consigna de potencia denominada 21, y puede emitir unas órdenes por medio de la conexión 22 hacia el descompresor pilotado 17 y por medio de la conexión 23 hacia el sobrealimentador 12.

35 El circuito de reciclaje de gas efluente transporta gas efluente cuya composición está definida esencialmente por la naturaleza del gas neutro que puede ser introducido en el circuito. Este gas neutro contenido en el depósito 14 es por ejemplo nitrógeno. Puede ser también dióxido de carbono, o una mezcla de estos dos gases o también otro gas neutro. Puede ser puro o puede contener unas impurezas en cantidad limitada.

Además, el gas efluente puede contener agua o vapor de agua.

40 Se describirá ahora el funcionamiento del circuito de alimentación con gas oxigenado de los compartimentos catódicos de la pila de combustible.

45 De manera general, el circuito que acaba de ser descrito tiene por objetivo alimentar el compartimento catódico con un gas constituido por oxígeno diluido en por lo menos 60% de gas neutro, de manera que no deteriore demasiado rápidamente la membrana reactiva. El contenido de oxígeno de la mezcla debe ser sin embargo suficiente para que la pila pueda funcionar.

50 Cuando el gas neutro es esencialmente nitrógeno, el circuito de alimentación tiene por objetivo reconstituir un gas de alimentación comparable al aire. Para ello el oxígeno casi puro que procede de la fuente de oxígeno 16 se mezcla en el punto de unión 9 con el gas reciclado que es esencialmente nitrógeno, de manera que constituya un gas mezclado constituido por 15 a 30% de oxígeno y por el complemento de nitrógeno.

55 Después del paso por la célula reactiva, el oxígeno, que reacciona con los protones proporcionados por el hidrógeno para formar agua, está consumido en su parte esencial. Por ello, el gas efluente que sale de nuevo contiene principalmente nitrógeno, agua en forma de vapor o en forma de líquido, y eventualmente un poco de oxígeno.

60 Este gas efluente que circula por el circuito de reciclaje 8, cuando pasa por el dispositivo de separación de agua 10, se seca con el fin de tener una humedad relativa preferentemente inferior a 100%. En efecto, es preferible que el gas que alimenta el compartimento catódico no comprenda demasiada agua, pero sin embargo es deseable que contenga un poco de humedad favorable para una buena longevidad de la membrana intercambiadora de protones.

65 El gas efluente que sale de nuevo de la célula reactiva está en general a una presión próxima a 1 bar, o sea la

ES 2 400 719 T3

presión ambiente. Pero el gas que alimenta esta célula reactiva debe estar a una presión sustancialmente superior de manera que compense la pérdida de carga en la travesía de la célula reactiva.

5 Esta presión a la entrada es por ejemplo del orden de 1,5 bar, y puede variar entre un poco menos de 1,5 y un poco más de 1,5 bar y por ejemplo entre 1,2 y 1,6 bar.

Esta sobrepresión de entrada está realizada por el sobrealimentador 12 que está destinado a comprimir el gas efluente de manera que lo lleve a la presión de entrada en la célula reactiva.

10 Asimismo, la presión del oxígeno debe ser ajustada para ser sustancialmente igual a la presión del gas efluente reciclado a la salida del sobrealimentador. Este ajuste de las presiones es necesario para que exista una buena mezcla de los dos gases y una buena alimentación del compartimento catódico. Este ajuste de la presión de oxígeno está realizado por el descompresor pilotado 17 que está alimentado con oxígeno a presión elevada por la fuente de oxígeno 16. La presión del oxígeno aguas arriba del descompresor es por ejemplo de 5 bar.

15 El circuito de alimentación con gas de la célula catódica comprende un circuito cerrado. Por ello, el gas contenido en el circuito se puede enriquecer con contaminantes gaseosos diversos y puede ser deseable renovarlo de vez en cuando. Es por lo cual está previsto un medio de purga 11.

20 Este medio de purga se utiliza periódicamente para vaciar parcial o totalmente el circuito cerrado y evacuar gas contaminado de manera que se pueda reemplazar con la ayuda del dispositivo de aportación de gas neutro 13 por gas neutro más puro.

25 La frecuencia con la que se debe purgar el circuito depende del régimen de funcionamiento, por lo que la purga se realiza de forma discontinua sin que sea necesariamente a intervalos regulares.

30 La potencia proporcionada por la pila depende de la cantidad de oxígeno consumido por unidad de tiempo, por consiguiente del caudal de oxígeno. La regulación de la potencia proporcionada por la pila se realiza regulando el contenido en oxígeno de la mezcla gaseosa de alimentación del compartimento catódico. Esta regulación del contenido en oxígeno del gas de alimentación, que puede variar preferentemente entre 15% y 30%, se realiza utilizando el medio de regulación 19 relacionado con la medición de contenido en oxígeno 18 del gas de alimentación.

35 El principio es el siguiente: se envía una señal 21 representativa de la potencia que debe proporcionar la pila de combustible al sistema de regulación 19 que elabora una consigna de contenido en oxígeno. El sistema de regulación 19 compara esta consigna de contenido en oxígeno con el contenido en oxígeno medido con la ayuda del medio de medición de oxígeno 18, y en función de la diferencia constatada, ajusta por una parte las condiciones de funcionamiento del descompresor pilotado 17, y por otra parte del sobrealimentador 12 de manera que las condiciones de funcionamiento del circuito sean tales que el contenido en oxígeno de la mezcla gaseosa que
40 alimenta la pila de combustible sea próximo al valor de consigna.

45 El sistema que acaba de ser descrito tiene la ventaja de ser alimentado con oxígeno puro a alta presión, o más generalmente con gas oxigenado con alto contenido de oxígeno y que utiliza poco espacio, utilizando al mismo tiempo una membrana destinada a funcionar en presencia de aire alimentado con un gas comparable al aire de manera que conserve una duración de vida larga para la membrana activa, y por otra parte, no expulsar a la atmósfera gas neutro tal como nitrógeno.

50 Ciertamente, de vez en cuando, un poco de nitrógeno puede ser expulsado a la atmósfera pero es expulsado en una cantidad suficientemente pequeña para que, en un submarino por ejemplo, esta expulsión pueda ser absorbida por el sistema de regeneración del aire.

55 El dispositivo que acaba de ser descrito ha sido descrito con una pila de combustible con membrana intercambiadora de protones, pero se puede adaptar a cualquier pila de combustible que comprenda unas membranas activas destinadas a funcionar en presencia de un gas no demasiado rico en oxígeno.

Este dispositivo puede ser utilizado por ejemplo para alimentar los auxiliares o asegurar una propulsión suplementaria de un submarino.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pila de combustible (1) del tipo con membrana intercambiadora de protones y concebida para equipar un submarino, que comprende un circuito de alimentación (6) con gas oxigenado del cátodo (3) conectado a una fuente de gas oxigenado rico en oxígeno (16) y un circuito de evacuación (7) del gas efluente del cátodo (3), estando el circuito de evacuación del gas efluente prolongado hasta el circuito de alimentación con gas oxigenado aguas arriba del cátodo por un circuito de reciclaje (8), de manera que permita la alimentación del cátodo con una mezcla de oxígeno y de gas afluente reciclado, caracterizada porque el circuito de reciclaje (8) comprende un medio (13) para
10 realizar una aportación de gas neutro.
- 15 2. Pila de combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque aguas arriba del punto de unión (9) del circuito de reciclaje (8) con el circuito de alimentación (6) del cátodo, el circuito de reciclaje (8) de gas efluente comprende un medio (10) para evacuar el agua contenida en el gas efluente, un medio (11) para purgar por lo menos parcialmente el circuito de gas efluente, y un medio (12) para comprimir el gas efluente, y porque el circuito de alimentación (6) del cátodo comprende, aguas arriba del punto de unión (9) con el circuito de reciclaje (8) de gas efluente, un medio (17) para ajustar la presión de alimentación de gas oxigenado.
- 20 3. Pila de combustible según la reivindicación 2, caracterizada porque el medio (12) para comprimir el gas efluente es un sobrealimentador pilotable, porque el medio (17) para ajustar la presión de alimentación de gas oxigenado es pilotable y, por ejemplo, es un descompresor pilotable, porque un dispositivo (18) para medir el contenido en oxígeno del gas de alimentación del cátodo está dispuesto sobre el circuito de alimentación del cátodo entre el punto de unión (9) con el circuito de gas efluente reciclado y el cátodo (3), y porque el dispositivo (18) de medición del contenido en oxígeno, el medio (17) para ajustar la presión de alimentación de gas oxigenado y el medio (12) para
25 comprimir el gas efluente están conectados a un medio (19) de mando y de regulación.
4. Pila de combustible según la reivindicación 2 o 3, caracterizada porque la fuente de gas oxigenado (16) es una fuente de oxígeno, y porque la fuente de gas neutro de complemento (13) es una fuente de nitrógeno o de dióxido de carbono o de una mezcla de estos dos gases.

