

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 955**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
C09K 5/10 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C08G 65/08 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2011 E 11174693 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2549575**

54 Título: **Método para refrigerar una disposición de pilas de combustible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2016

73 Titular/es:
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Wittelsbacherplatz 2
80333 München, DE

72 Inventor/es:
BRANDT, TORSTEN;
HAMMERSCHMIDT, ALBERT y
HARTNACK, HERBERT

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 559 955 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

Método para refrigerar una disposición de pilas de combustible

5 La presente invención hace referencia a un método para refrigerar una disposición de pilas de combustible que comprende varias unidades de electrodos de la membrana dispuestas entre placas bipolares, donde con la ayuda de un refrigerante, en particular con la ayuda de agua desmineralizada, es evacuado calor de la disposición de pilas de combustible. La invención hace referencia además a la utilización de un refrigerante, en particular agua desmineralizada, para refrigerar una disposición de pilas de combustible, así como a una disposición de pilas de combustible que comprende varias unidades de electrodos de membrana dispuestas entre placas bipolares, así como a un circuito refrigerante con un refrigerante, en particular con agua desmineralizada, para evacuar calor de la disposición de pilas de combustible.

10 Las pilas de combustible se consideran cada vez más importantes en conceptos con proyección a futuro para la generación de energía. En particular, las pilas de combustible de baja temperatura a base de la tecnología de membrana de electrolito de polímero (PEM) han sido evaluadas como transformadores de energía eficientes y respetuosos con el medio ambiente para aplicaciones portables, móviles y fijas.

15 El elemento fundamental de una pila individual PEM es una unidad de electrodo de la membrana. Dicha unidad se compone de dos electrodos (de un ánodo y de un cátodo) y de una membrana de electrolito que se encuentra entre los dos electrodos. Entre los electrodos y la membrana de electrolito se encuentra una capa de catalizador, en donde tienen lugar los procesos físicos y electroquímicos relevantes, como la adsorción de hidrógeno y oxígeno en el catalizador, la liberación y la absorción de electrones, y la formación de agua del lado catódico a través de la combinación de protones y oxígeno (reducido) que se difunden a través de la membrana.

20 Durante el funcionamiento de una pila de combustible las pérdidas térmicas que se producen deben eliminarse del área activa de la pila de combustible para evitar sobrecalentamientos locales (los así llamados "hot spots" -del inglés "puntos calientes"-) en la pila de combustible. En el caso de densidades de corriente elevadas en una pila de combustible, lo mencionado tiene lugar del modo más efectivo a través de un refrigerante líquido que atraviesa la pila de combustible.

25 En un apilamiento de pilas de combustible, en el lado distanciado de la membrana de electrolito, así como de la capa de catalizador, los electrodos se encuentran en contacto respectivamente con una así llamada placa bipolar o unidad de refrigeración. La placa bipolar cumple la función de separar las pilas de combustible individuales (del lado de los medios), de encargarse del flujo de corriente en el apilamiento de las pilas y de eliminar el calor de reacción.

30 Junto con la conducción de corriente y el guiado de los reactivos hidrógeno y oxígeno, las placas bipolares cumplen con su función de refrigeración mediante la circulación de agua a través de las mismas. Debido a su elevada capacidad térmica específica, a la conductividad eléctrica reducida, a la buena compatibilidad con los medios y a los costes operativos reducidos, las pilas de combustible se utilizan con una membrana de electrolito de polímero (pilas de combustible PEM), principalmente con agua desmineralizada como refrigerante. El agua de refrigeración puede tener solamente una conductividad muy reducida y debe estar libre de aire lo más posible para que ninguna burbuja de gas se fije en la superficie de las placas bipolares, ya que las áreas con burbujas de gas no pueden refrigerarse de forma óptima, sobrecalentándose por ello de forma local. No obstante, debido a condiciones previas físicas y constructivas, no debe excluirse el hecho de que también el agua de refrigeración originalmente libre de gas absorbe nuevamente gas y se encuentra provista de burbujas.

40 Anteriormente, al poner en funcionamiento una instalación de pila de combustible se prestaba atención a la separación de aire gaseoso y disuelto del sistema, a través de recirculación. Se consideran adecuadas especificaciones especiales, en períodos determinados regular al máximo la velocidad de la bomba, verificar el contenido de gas a través de la observación óptica de volúmenes reducidos en mirillas al descomprimir o al utilizar un así llamado gas de vacío hasta por debajo del punto de saturación. El objetivo de estos métodos es no admitir ninguna mezcla de dos fases (gas/agua) en el agua de refrigeración, de manera que en la placa bipolar no pueda producirse una acumulación de gas y, con ello, un sobrecalentamiento local.

45 Por la solicitud EP 1 262 535 A1 se conoce además un refrigerante para un apilamiento de pilas de combustible que, para reducir la conductividad, contiene un aditivo contra la oxidación, el cual también puede tratarse de un surfactante.

50 En la solicitud US 6,887,597 B1 se describe además una limpieza de un sistema de refrigeración de una pila de combustible con la ayuda de un medio de pasivación de limpieza. El medio de pasivación de limpieza contiene en este caso un surfactante. La limpieza, así como la pasivación del sistema de refrigeración, sin embargo, no se efectúan durante el funcionamiento de la pila de combustible, sino antes del contacto de los componentes con el refrigerante, cuando se instalan componentes nuevos o a intervalos periódicos.

Es objeto de la presente invención posibilitar un funcionamiento de una pila de combustible, en donde tenga lugar una refrigeración eficiente en cuanto a una supresión de sobrecalentamientos locales.

5 De acuerdo con la invención, este objeto se alcanzará a través de un método para refrigerar una disposición de pilas de combustible que comprende unidades de electrodos de la membrana dispuestas entre placas bipolares, donde con la ayuda de un refrigerante, en particular con la ayuda de agua desmineralizada, es evacuado calor de la disposición de pilas de combustible, según la reivindicación 1.

10 De acuerdo con la reivindicación 4, conforme a la invención, el objeto se alcanzará a través de una utilización de polietileno-polipropilenglicol monodecil éter como un surfactante no iónico con un punto de turbidez inferior a 30°C, en particular inferior a 20°C, en un refrigerante, en particular agua desmineralizada, para refrigerar una disposición de pilas de combustible.

Por último, conforme a la invención, el objeto se alcanzará a través de un disposición de pilas de combustible que comprende varias unidades de electrodos de la membrana dispuestas entre placas bipolares, así como un circuito refrigerante con un refrigerante, en particular con agua desmineralizada, para evacuar calor de la disposición de pilas de combustible, de acuerdo con la reivindicación 5.

15 Las ventajas y variantes preferentes que se mencionan a continuación con respecto al método pueden transmitirse de manera conveniente a la pila de combustible y a la utilización del refrigerante que contiene un surfactante no iónico.

20 La presente invención se basa en la idea de reducir lo más posible la tensión superficial del sistema refrigerante/burbujas de aire/superficie de la placa bipolar, de manera que las burbujas de aire no puedan fijarse en la superficie, de modo que son expulsadas con facilidad. Lo mencionado se efectúa agregando un surfactante no iónico al refrigerante. Como surfactante se entiende aquí una sustancia que reduce la tensión superficial del refrigerante o la tensión del área de interfase entre el refrigerante, las burbujas de gas y la superficie de la placa bipolar.

25 Como surfactante no iónico se denomina un surfactante que no contiene grupos funcionales disociables y que por tanto no se separa en iones en el agua. Además, el surfactante en particular no contiene impurezas iónicas, como por ejemplo cloruros, sulfatos o iones de hierro, para que la conductividad total permanezca reducida de modo correspondiente. A través de la utilización de un surfactante no iónico se garantiza que el refrigerante represente además una solución ampliamente no iónica, gracias a lo cual es muy reducida la conductividad eléctrica del refrigerante. De este modo se evita el desvío de potenciales eléctricos y que puedan producirse procesos de
30 corrosión en los componentes metálicos asociados al refrigerante.

El surfactante no iónico es conducido en particular al circuito refrigerante de la disposición de pilas de combustible. Para ello, de manera conveniente, se proporciona un conducto de alimentación para el surfactante no iónico, el cual desemboca en el circuito refrigerante. A través del conducto de alimentación, exclusivamente el surfactante puede
35 suministrarse al circuito de refrigerante, de manera que la mezcla con el refrigerante tiene lugar primero en el circuito refrigerante. De modo alternativo, mediante el conducto de alimentación puede suministrarse al circuito el surfactante ya disuelto en el refrigerante.

De acuerdo con la invención, el surfactante presenta un punto de turbidez inferior a 30°C y en particular inferior a 20°C. Se consideran especialmente adecuados los surfactantes no iónicos con un punto de turbidez reducido, ya que el comportamiento ventajoso, así como la reducción de la tensión superficial, tienen lugar por encima del punto
40 de turbidez. Por consiguiente, para obtener un rango de utilización del surfactante lo más amplio posible se considera ventajoso un punto de turbidez reducido.

Preferentemente, el surfactante es un surfactante pobre en espuma. Los surfactantes pobres en espuma o con poca espuma son surfactantes en los cuales la formación de espuma es mínima. Dentro del marco de la presente invención, con la expresión pobre en espuma o con poca espuma se denominan surfactantes que en el medio
45 acuoso solamente muestran un desarrollo de espuma muy reducido. La utilización de un surfactante de esa clase se considera especialmente ventajosa en un circuito refrigerante abierto.

De manera preferente, la concentración del surfactante disuelto en el refrigerante es inferior a 0,1 % en volumen.

De acuerdo con la invención, como surfactante se utiliza polietileno-polipropilenglicol monodecil éter, el cual se conoce bajo la denominación comercial CHE[®]-ED 2032. Los análisis realizados han demostrado que el surfactante
50 de ese tipo es especialmente adecuado para la utilización en un refrigerante para una pila de combustible debido a su reducida conductividad, a su reducido punto de turbidez y a su capacidad para disminuir en alto grado la tensión superficial.

La utilización de surfactantes no iónicos en el refrigerante para una pila de combustible se caracteriza porque los surfactantes de ese tipo pueden utilizarse en un circuito refrigerante ya existente para una pila de combustible o una instalación de pilas de combustible, sin que se requieran modificaciones constructivas esenciales en el circuito refrigerante. A través de la utilización de un refrigerante que contiene un surfactante no iónico se presenta además un ahorro energético en presencia de burbujas de gas, ya que a través de la utilización de los surfactantes aumenta el caudal a la misma velocidad de la bomba o, de forma inversa, en el caso de un caudal nominal se obtiene una velocidad de la bomba más reducida.

Un ejemplo de ejecución de la invención se explicará en detalle mediante un dibujo. De manera simplificada y esquemática, la única figura muestra una disposición de pilas de combustible 1 que presenta un bloque 2 de unidades de electrodos de la membrana 3 apiladas unas sobre otras. Entre las unidades de electrodos de membrana 3 se proporcionan las así llamadas placas bipolares 3a que paralelamente pueden ser atravesadas por un refrigerante K.

El suministro del refrigerante K hacia las unidades de electrodos de la membrana 3 tiene lugar mediante un canal de distribución de refrigerante 4 y la descarga del refrigerante K tiene lugar mediante un canal recolector de refrigerante 5.

El refrigerante K es conducido a un circuito 6, de manera que el refrigerante K que puede ser evacuado mediante el canal colector 5 puede ser reconducido nuevamente mediante el circuito 6 de la disposición de pila combustible 1, es decir, al canal distribuidor de refrigerante 4. Una bomba de refrigerante 7 dispuesta en el circuito 6 se utiliza para bombear el refrigerante K a través del circuito 6. La potencia de flujo de la bomba de refrigerante 7 puede ser controlada mediante un motor de velocidad variable. Con el fin de una mayor claridad no se representan otros componentes dispuestos en el circuito 6 para refrigerar el refrigerante K, como por ejemplo intercambiadores de calor.

Un surfactante no iónico T es suministrado al refrigerante K. La concentración del surfactante T en el refrigerante K se ubica en 0,1 % en volumen. Con la ayuda del surfactante T se reduce en alto grado la tensión superficial en las placas bipolares 3a, de manera que las burbujas de gas no pueden fijarse en la superficie de las placas bipolares 3a, evitándose de este modo un sobrecalentamiento local de las placas bipolares. Mediante un conducto de alimentación 8 en donde se encuentra integrada una bomba 9, el surfactante T es suministrado desde un recipiente 10 hacia el circuito 6, mezclándose allí con el refrigerante K. De manera alternativa, el recipiente 10 puede contener una mezcla de refrigerante K y de surfactante no iónico T, de modo que mediante el conducto de suministro 8 es transportado hacia el circuito 6 el surfactante mezclado con el refrigerante K.

En la tabla 1 puede observarse una comparación de distintos surfactantes no iónicos T en el caso de su utilización en un refrigerante K para una disposición de pilas de combustible 1.

Tabla 1

| Nombre | Antarox BL-330 | CHE-ED 2561 | CHE-ED 2032 | Soprophor 796/P | Antarox FM63 | Antarox FM33 | Igepal CO-630 |
|---|------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Tensión superficial (valorada de forma cualitativa) | reducida en alto grado | apenas reducida | reducida en alto grado | reducida de forma mínima |
| Formación de espuma | sí | mínima | sí | sí | sí | sí | sí |
| Punto de turbidez (°C) | 28-33 | 60 | < 16 | | 43-47 | 23-33 | |
| Conductividad | aumentada | no medida | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 |
| Color | lechoso, turbio | claro | lechoso, turbio | claro | claro | claro | claro |

Para los análisis de surfactantes se utilizaron respectivamente soluciones al 0,1 % en peso, es decir, 1 ml de surfactante en 1 l de agua desmineralizada. En este análisis, Anderox BL-330 y CHE[®]-ED 2032 mostraron una reducción particularmente importante del ángulo de contacto como medida para la reducción de la tensión

superficial. Anderox BL-330 provoca la reducción más importante del ángulo de contacto, pero la conductividad eléctrica elevada del refrigerante mezclado con el mismo impide la utilización de ese surfactante.

5 Para la utilización del surfactante no iónico es fundamental también que se encuentre libre de impurezas iónicas, para mantener lo más reducida posible la conductividad del refrigerante y evitar la corrosión, por ejemplo debido a impurezas del cloruro. Por lo tanto, preferentemente se utiliza un surfactante que no influya sobre la conductividad del refrigerante o que sólo influya en éste de forma mínima.

10 Se analizó el comportamiento térmico de una placa bipolar durante el funcionamiento de una pila de combustible, donde como refrigerante se utilizó agua desmineralizada que contiene CHE[®]-ED 2032 con una concentración de 0,1 % en volumen. A través del agregado de ese surfactante se observó una activación rápida de las acumulaciones de gas en la superficie de la placa bipolar, lo cual condujo a una clara disminución de los aumentos de temperatura. La desaparición o la reducción de los sobrecalentamientos locales tuvo lugar en el rango de minutos. En el desarrollo temporal posterior del funcionamiento de las pilas de combustible se registraron solamente aumentos de temperatura locales que se presentan de forma aislada, por ejemplo de hasta 15°C con respecto a la temperatura del agua desmineralizada.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para refrigerar una disposición de pilas de combustible (1) que comprende unidades de electrodos de la membrana (3) dispuestas entre placas bipolares (3a), donde con la ayuda de un refrigerante, en particular con la ayuda de agua desmineralizada, es evacuado calor de la disposición de pilas de combustible (1), caracterizado porque, para reducir la tensión superficial de las placas bipolares (3a) al refrigerante (K) se agrega un surfactante no iónico (T), el cual presenta un punto de turbidez inferior a 30°C y en particular inferior a 20°C, donde como surfactante (T) se utiliza polietileno-polipropilenglicol monodecil éter.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el surfactante (T) es un surfactante pobre en espuma.
- 10 3. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración del surfactante (T) disuelto en el refrigerante (K) es menor a 0,1 % en volumen.
4. Utilización de polietileno-polipropilenglicol monodecil éter como un surfactante no iónico (T) con un punto de turbidez inferior a 30°C, en particular inferior a 20°C, en un refrigerante (K), en particular agua desmineralizada, para refrigerar una disposición de pilas de combustible (1).
- 15 5. Disposición de pilas de combustible (1) que comprende varias unidades de electrodos de la membrana (3) dispuestas entre placas bipolares (3a), así como un circuito refrigerante (6) con un refrigerante (K), en particular con agua desmineralizada, para evacuar calor de la disposición de pilas de combustible (1), caracterizada porque el refrigerante (K), para reducir la tensión superficial de las placas bipolares, contiene un surfactante no iónico (T) con un punto de turbidez inferior a 30°C, en particular inferior a 20°C, donde el surfactante (T) es polietileno-polipropilenglicol monodecil éter.
- 20 6. Disposición de pilas de combustible (1) según la reivindicación 5, la cual comprende un conducto de alimentación (8) para el surfactante no iónico (T), el cual desemboca en el circuito refrigerante (6).

