

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 771**

51 Int. Cl.:

G01M 3/00	(2006.01)
G01M 3/20	(2006.01)
H01M	(2006.01)
H01M 8/1018	(2006.01)
H01M 8/0444	(2006.01)
H01M	(2006.01)
H01M 8/249	(2006.01)
H01M 8/2485	(2006.01)
H01M	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/EP2013/076126**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14117893**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13802968 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2951875**

54 Título: **Procedimiento de detección de una fuga de fluido reductor a través de una membrana electrolítica de una célula electroquímica**

30 Prioridad:

30.01.2013 FR 1350793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2017

73 Titular/es:

**AREVA STOCKAGE D'ENERGIE (100.0%)
Avenue Louis Philibert, Bât. Jules Verne,
Domaine du Petit Arbois, CS 10656
13547 Aix en Provence Cedex 4, FR**

72 Inventor/es:

**CHAUDRON, VALERY y
RAKOTONDRAINIBE, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 633 771 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 de detección de una fuga de fluido reductor a través de una membrana electrolítica de una célula electroquímica

5

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de detección de una fuga de fluido reductor a través de una membrana electrolítica de una célula electroquímica, estando la membrana interpuesta entre un conducto anódico para la circulación de un flujo anódico, que comprende el fluido reductor, a lo largo de un primer lado de la membrana, y un conducto catódico para la circulación de un flujo catódico, que comprende el fluido oxidante, a lo largo de un segundo lado de la membrana, comprendiendo la célula electroquímica unos medios de circulación de una corriente eléctrica entre los dos lados de la membrana.

10

[0002] Esta célula electroquímica forma parte por ejemplo de un apilamiento de células electroquímicas de un sistema de pila de combustible.

15

[0003] Se conocen unos sistemas de pila de combustible que constan de unos apilamientos de células electroquímicas que comprenden cada una un conducto catódico, un conducto anódico y una membrana electrolítica interpuesta entre los dos conductos. La membrana electrolítica está destinada a servir de barrera entre un fluido reductor que circula en el conducto anódico y un fluido oxidante que circula en el conducto catódico. La membrana electrolítica está adaptada no obstante para ser atravesada por unos protones, de forma que se permita la aparición de una reacción de oxidorreducción en la célula electroquímica entre el fluido reductor y el fluido oxidante.

20

[0004] Esta reacción de oxidorreducción genera una corriente eléctrica que se recopila en los extremos de cada apilamiento y se utiliza para alimentar una carga.

25

[0005] Resulta no obstante que las membranas electrolíticas de las células no son por norma general perfectamente estancas al fluido reductor y que esta estanqueidad tiende a disminuir a medida que la membrana envejece. Se ha observado así, en los sistemas de pila de combustible conocidos que, tras un cierto tiempo de funcionamiento de cada sistema, las membranas electrolíticas de ciertas células del sistema se volvían permeables al fluido reductor, lo que ocasionaba un descenso importante de los rendimientos del sistema de pila de combustible. Por ejemplo, para una membrana de intercambio de protón (PEM) de tipo Nafion 112 que tiene un espesor de aproximadamente 50 μm , el nivel de estanqueidad se considera como anormal cuando la corriente denominada de «crossover», es decir la corriente de permeación del hidrógeno del conducto anódico hacia el conducto catódico, se vuelve superior a una corriente equivalente de 1 mA/cm^2 .

35

[0006] Como norma general, la pérdida de estanqueidad de la membrana electrolítica es muy desigual y solo se refiere a ciertas células del sistema de pila de combustible. Es conveniente por tanto poder identificar las células implicadas, a fin de poder reemplazarlas. A tal efecto, se han desarrollado unos procedimientos de detección de fuga, en los que se sigue la tensión en los bornes de cada célula del sistema de pila de combustible, de forma que se identifiquen unas bajadas de tensión en los bornes de las células.

40

[0007] No obstante, una bajada de tensión en los bornes de una célula puede tener otras causas que la sola pérdida de estanqueidad de la membrana, como por ejemplo una obstrucción fluídica de la célula por acumulación de agua en el conducto anódico o catódico o un drenaje local de la membrana de la célula o un fenómeno de cortocircuito en los bornes de la célula.

45

[0008] Por otra parte, una pérdida de estanqueidad significativa al nivel de la célula no conduce sistemáticamente a una bajada significativa de la tensión de célula.

[0009] Para suprimir esta ambigüedad, se ha desarrollado un procedimiento de detección de fuga en el que el seguimiento de la tensión en los bornes de las células del sistema de pila de combustible está acoplado a una medida de la concentración en fluido reductor en el flujo que sale de un colector catódico de un apilamiento de células, recopilando dicho colector los flujos que salen de los conductos catódicos de todas las células del apilamiento. Así, si una bajada de tensión en los bornes de una célula del apilamiento se observa al mismo tiempo que un aumento de la concentración de fluido reductor medido, se deduce que la bajada de tensión tiene como origen una pérdida de estanqueidad de la membrana electrolítica de la célula.

50

[0010] Tal procedimiento se conoce a partir del documento US 5 763 113.

[0011] No obstante, este procedimiento no permite identificar reducidas variaciones de la permeabilidad de las membranas de las células del apilamiento. Además, este procedimiento necesita conservar unos sensores de tensión para medir la tensión en los bornes de cada célula, lo que vuelve el sistema de pila de combustible costoso y complejo.

5

[0012] Otros procedimientos de detección de una fuga de fluido reductor en un sistema de pila de combustible son conocidos a partir de los documentos JP H11 67255 A y WO 2004/027369 A2.

[0013] Un objetivo de la invención es proponer un procedimiento adaptado para identificar variaciones reducidas de la permeabilidad de la membrana electrolítica. Otro objetivo es que este procedimiento se puede aplicar en un sistema de pila de combustible simple y económico.

10

[0014] A tal efecto, la invención tiene como objeto un procedimiento del tipo precitado, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

15

- alimentación de la célula de flujo anódico y catódico, estando el flujo anódico a una primera presión y que circula a un primer caudal en el conducto anódico, estando el flujo catódico a una segunda presión y que circula a un segundo caudal en el conducto catódico y siendo una corriente de una primera intensidad intercambiada entre los dos lados de la membrana,
- 20 - variación brusca y controlada de al menos un parámetro entre los parámetros siguientes:
 - o presión del flujo anódico en el conducto anódico,
 - o presión del flujo catódico en el conducto catódico,
 - o caudal del flujo anódico en el conducto anódico,
 - o caudal del flujo catódico en el conducto catódico, e
 - 25 o intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana,
- medición de una primera concentración de fluido reductor en un primer flujo que comprende el flujo catódico que sale del conducto catódico, y
- deducción de la presencia o de la ausencia de una fuga en función de la evolución en el tiempo de la primera concentración de fluido reductor medida.

30

[0015] Según unos modos de realización preferidos de la invención, el procedimiento presenta igualmente una o varias de las características siguientes, tomada(s) aisladamente o según toda(s) la(s) combinación(es) técnicamente posible(s):

35

- el primer flujo está constituido por el flujo catódico que sale del conducto catódico;
- la célula electroquímica forma parte de un apilamiento de una pluralidad de células electroquímicas, siendo recopilado el flujo catódico que sale de cada una de dichas células electroquímicas en un colector catódico común a las células electroquímicas, siendo el primer flujo un flujo que circula en un primer punto de medición de dicho colector catódico;
- 40 - dicho procedimiento de detección comprende las etapas suplementarias siguientes:
 - o medición de una segunda concentración de fluido reductor en un segundo flujo que circula en un segundo punto de medición del colector catódico,
 - o comparación de la primera y segunda concentración de fluido reductor medidas una a otra, y
 - o localización de la fuga entre las células del apilamiento en función de la variación en el tiempo una con respecto a otra de dichas primera y segunda concentraciones medidas.
 - 45 - el segundo punto de medición está dispuesto más arriba de la célula en la que se detecta la fuga, según un sentido de circulación de fluido en el colector catódico;
 - el apilamiento de células electroquímicas forma parte de un sistema de pila de combustible que comprende el apilamiento, una válvula multivías y un sensor de hidrógeno, comprendiendo el procedimiento las etapas suplementarias siguientes:
 - 50 o puesta en comunicación fluidica de una primera vía de entrada de la válvula multivías, conectada fluidicamente al primer punto de medición, con una vía de salida de la válvula multivías, conectada fluidicamente al sensor de hidrógeno, después
 - o medición de la primera concentración de fluido reductor por el sensor de hidrógeno.
 - 55 - dicho procedimiento de detección comprende las etapas suplementarias siguientes:
 - o puesta en comunicación fluidica de una segunda vía de entrada de la válvula multivías, conectada fluidicamente al segundo punto de medición, con la vía de salida de la válvula multivías, después
 - o medición de la segunda concentración de fluido reductor por el sensor de hidrógeno.
 - el sistema de pila de combustible comprende un segundo apilamiento de células electroquímicas,

comprendiendo el procedimiento las etapas suplementarias siguientes:

- o puesta en comunicación fluidica de una tercera vía de entrada de la válvula multivías, conectada fluidicamente a un colector catódico del segundo apilamiento, con la vía de salida de la válvula multivías, después
- 5 o medición, por el sensor de dihidrógeno, de una tercera concentración de fluido reductor en un tercer flujo que circula en el colector catódico del segundo apilamiento;
- la variación brusca del caudal del flujo catódico en el conducto catódico se obtiene por reinyección de una parte del flujo catódico que sale en entrada del conducto catódico;
- durante la etapa de variación brusca, al menos dos de los parámetros varían simultáneamente o
- 10 secuencialmente.

[0016] La invención tiene igualmente como objeto un sistema de pila de combustible, que comprende al menos una célula electroquímica, comprendiendo la o cada célula electroquímica:

- 15 - una membrana electrolítica,
- un conducto anódico para la circulación de un flujo anódico, que comprende un fluido reductor, a lo largo de un primer lado de la membrana,
- un conducto catódico para la circulación de un flujo catódico, que comprende el fluido oxidante, a lo largo de un segundo lado de la membrana,
- 20 - unos medios de circulación de una corriente eléctrica entre los dos lados de la membrana,
- unos medios de alimentación de la o cada célula de flujo anódico y catódico, estando el flujo anódico a una primera presión y circulando a un primer caudal en el conducto anódico, circulando el flujo catódico a un segundo caudal en el conducto catódico,
- unos medios de control de al menos un parámetro entre los parámetros siguientes:
- 25 o presión del flujo anódico en el conducto anódico de la o cada célula,
- o presión del flujo catódico en el conducto catódico de la o cada célula,
- o caudal del flujo anódico en el conducto anódico de la o cada célula,
- o caudal del flujo catódico en el conducto catódico de la o cada célula, e
- o intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana de la o cada célula,
- 30 - al menos un sensor, para medir una primera concentración de fluido reductor en un primer flujo que comprende el flujo catódico que sale del conducto catódico de la o de al menos una de las célula(s) electroquímica(s), y
- unos medios de detección de una fuga de fluido reductor a través de la membrana electrolítica de la o de una de las célula(s) electroquímica(s), en función de la evolución en el tiempo de la primera concentración de fluido reductor medida.
- 35

[0017] Según unos modos de realización preferidos de la invención, el sistema de pila de combustible presenta igualmente una o varias de las características siguientes, tomada(s) aisladamente o según toda(s) la(s) combinación(es) técnicamente posible(s):

- 40 - dicho sistema de pila de combustible comprende una pluralidad de células electroquímicas reagrupadas en el seno de un primer apilamiento, comprendiendo dicho primer apilamiento un primer colector catódico, para recopilar el flujo catódico que sale del conducto catódico de cada célula electroquímica del apilamiento, siendo el primer flujo un flujo que circula en un primer punto de medición de dicho colector catódico;
- 45 - dicho sistema de pila de combustible comprende una válvula multivías para poner el sensor en comunicación fluidica selectivamente con el primer punto de medición o con un segundo punto de medición del primer colector catódico;
- dicho sistema de pila de combustible comprende un segundo apilamiento de células electroquímicas con un segundo colector catódico y una válvula multivías para poner el sensor en comunicación fluidica selectivamente con el primer punto de medición o con un tercer punto de medición del segundo colector catódico; y
- 50 - dicho sistema de pila de combustible comprende un dispositivo de reinyección de una parte del flujo catódico que sale de la o cada célula electroquímica en entrada del conducto catódico de la o cada célula electroquímica.
- 55

[0018] Otras características y ventajas de la invención se mostrarán con la lectura de la descripción que aparece a continuación, dada únicamente a título de ejemplo y realizada en referencia a los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 es una vista esquemática en sección de un sistema de pila de combustible según una primera variante de la invención,
- la figura 2 es una vista esquemática en sección de una célula electroquímica del sistema de la figura 1, en la que se materializa por la referencia I el plano de sección de la figura 1,
- 5 - la figura 3 es una vista esquemática en sección de un sistema de pila de combustible según una segunda versión de la invención,
- la figura 4 es una vista esquemática en sección de un sistema de pila de combustible según una tercera versión de la invención,
- 10 - la figura 5 es una vista esquemática en sección de un sistema de pila de combustible según una cuarta versión de la invención,
- la figura 6 es un gráfico que representa las evoluciones en el tiempo de un caudal de flujo anódico en un apilamiento de células del sistema de la figura 3 y una concentración de fluido reductor medida, y
- la figura 7 es un gráfico que ilustra las evoluciones en el tiempo de cuatro concentraciones de fluido reductor medidas.

15

[0019] El sistema de pila de combustible 12, representado en las figuras 1, 3, 4 y 5, está adaptado para producir una corriente eléctrica por una reacción de oxidorreducción entre un fluido oxidante y un fluido reductor. A tal efecto, comprende dos apilamientos 14A, 14B de células electroquímicas 15, apiladas según una dirección longitudinal de apilamiento.

20

[0020] Se observará que este número de dos apilamientos 14A, 14B es simplemente arbitrario, y que el sistema de pila de combustible 12 puede comprender un número cualquiera de apilamientos 14A, 14B, sin salir del marco de la invención.

25 **[0021]**

Del mismo modo, aunque, en el ejemplo representado, cada apilamiento 14A, 14B comprende cinco células 15, este número es simplemente arbitrario. Como variante, el número de células 15 por apilamiento 14A, 14B es inferior o superior a cinco.

30 **[0022]**

Cada célula 15 comprende un ensamblaje membrana-electrodo 16 intercalado según la dirección longitudinal entre una placa conductora anódica 18 y una placa conductora catódica 20.

[0023]

El ensamblaje membrana-electrodo 16 comprende una membrana 22 electrolítica intercalada según la dirección longitudinal entre un ánodo 24a y un cátodo 24b.

35 **[0024]**

La membrana 22 separa los fluidos oxidante y reductor.

[0025]

La membrana 22 es generalmente una membrana conductora de protones, adaptada para dejar solo que los protones la atraviesen. En particular, la membrana 22 forma una barrera a los electrones libres. Así, aísla eléctricamente el ánodo 24a del cátodo 24b y la placa anódica 18 de la placa catódica 20.

40

[0026]

La membrana 22 es típicamente de material polímero.

[0027]

El ánodo 24a y el cátodo 24b comprenden cada uno un catalizador, típicamente platino o una aleación de platino, para facilitar la reacción. Están dispuestos al nivel uno de otro a ambos lados de la membrana 22 y definen juntos una zona activa de la célula 15 donde se produce la reacción de oxidorreducción electroquímica.

45

[0028]

La placa anódica 18 delimita un conducto anódico 30 para la circulación de un flujo anódico, que comprende el fluido reductor, a lo largo del ánodo 24a y en contacto con este. Para ello, la placa 18 está equipada al menos con un canal proporcionado en la cara de la placa 18 girada hacia el ensamblaje membrana-electrodo 16 y cerrado por dicho ensamblaje membrana electrodo 16. La placa anódica 18 está formada por un material conductor eléctricamente, típicamente un compuesto constituido por polímero con carga de grafito. El fluido reductor es por ejemplo dihidrógeno.

50

[0029]

La placa catódica 20 delimita un conducto catódico 32 para la circulación de un flujo catódico que comprende el fluido oxidante a lo largo del cátodo 24b y en contacto con este. Para ello, la placa 20 está equipada con al menos un canal proporcionado en la cara de la placa 20 girada hacia el ensamblaje membrana-electrodo 16 y cerrado por dicho ensamblaje membrana electrodo 16. La placa catódica 20 está formada por un material conductor eléctricamente, típicamente un compuesto constituido por polímero con carga de grafito. El fluido oxidante es por ejemplo dioxígeno.

55

- [0030]** El ánodo 24a está en contacto eléctrico con la placa anódica 18. El cátodo 24b está en contacto eléctrico con la placa catódica 20. Está al nivel del ánodo 24a donde tiene lugar la oxidación del fluido reductor y donde se generan los electrones y los protones. Los electrones transitan a continuación a través de la placa anódica 18 hacia el cátodo 24b de una célula 15 cercana, para participar en la reducción del fluido oxidante en la célula 15 cercana.
- [0031]** En cada apilamiento 14A, 14B, la placa anódica 18 de cada célula 15 del apilamiento 14A, 14B está en contacto con la placa catódica 20 de la célula 15 cercana. Las placas conductoras 18, 20 aseguran así la transferencia de los electrones del fluido reductor que circulan en una de las células 15 del apilamiento 14A, 14B hacia el fluido oxidante que circula en otra célula 15 del apilamiento 14A, 14B. De preferencia, un canal (no representado) para la circulación de un fluido de refrigeración está formado en la interfaz entre las placas anódica 18 y catódica 20.
- [0032]** Como variante, las placas anódica 18 y catódica 20 de dos células 15 cercanas al apilamiento 14A, 14B que forman parte y forman juntas una placa bipolar.
- [0033]** La célula 15 comprende además unas juntas 34, 36 para asegurar la estanqueidad entre las placas conductoras 18, 20 por una parte y el ensamblaje membrana-electrodo 16 por otra parte. Una primera junta 34 está interpuesta según la dirección longitudinal entre la placa conductora anódica 18 y la membrana 22 y una segunda junta 36 está interpuesta según la dirección longitudinal entre la placa conductora catódica 20 y la membrana 22, al nivel de la primera junta 34. Cada junta, respectivamente 34, 36, se extiende alrededor del ánodo 24a, respectivamente del cátodo 24b.
- [0034]** Las células 15 se mantienen apiladas gracias a unas placas de sujeción (no representadas) dispuestas en los extremos longitudinales del apilamiento 14A, 14B. Unos pernos de sujeción (no representados) ejercen una fuerza de sujeción sobre estas placas para mantenerlas en compresión contra las células 15.
- [0035]** El conducto catódico 32 de cada célula 15 de cada apilamiento 14A, 14B desemboca en un colector catódico de salida 40 del apilamiento 14A, 14B. El colector catódico de salida 40 está adaptado para recopilar el flujo catódico que sale de cada célula 15 del apilamiento 14A, 14B.
- [0036]** El colector catódico de salida 40 se extiende según la dirección longitudinal del apilamiento 14A, 14B. Se cierra en un extremo longitudinal 42 y desemboca por un extremo longitudinal opuesto 44 en un conducto 46 de evacuación de los flujos catódicos que salen fuera del apilamiento 14A, 14B.
- [0037]** El conducto de evacuación 46 conecta fluidicamente el colector catódico de salida 40 con un respiradero 48. En el ejemplo representado, el respiradero 48 es común para los dos apilamientos 14A, 14B.
- [0038]** El sistema de pila de combustible 12 comprende igualmente una fuente 49A de alimentación de cada célula 15 en fluido reductor, una válvula 49B de regulación del caudal y de la presión de alimentación de fluido reductor, una fuente 50 de alimentación de cada célula 15 de fluido oxidante y una válvula 51 de regulación del caudal y de la presión de alimentación de fluido oxidante.
- [0039]** La fuente de alimentación 49A es típicamente un depósito de fluido reductor.
- [0040]** La fuente de alimentación 50 es típicamente un compresor de aire o un depósito de fluido oxidante.
- [0041]** El sistema de pila de combustible 12 comprende igualmente dos conductos 52 de alimentación de fluido oxidante, apropiado cada uno para un apilamiento 14A, 14B respectivo. Cada conducto de alimentación 52 conecta fluidicamente la fuente de alimentación 50 con un colector catódico de entrada 53 (figura 2) del apilamiento 14A, 14B respectivo.
- [0042]** El colector catódico de entrada 53 comunica fluidicamente con el conducto catódico 32 de cada célula 15 de apilamiento 14A, 14B y está adaptado para alimentar dicho conducto catódico 32 de fluido oxidante.
- [0043]** El sistema de pila de combustible 12 comprende además un dispositivo 54 de recirculación del flujo catódico. El dispositivo 54 está adaptado para extraer una parte del flujo catódico en salida de cada apilamiento 14A, 14B y para volver a inyectarlo en entrada de cada apilamiento 14A, 14B.

[0044] A tal efecto, el dispositivo de reinyección 54 comprende un conducto de reinyección 56, que conecta fluídicamente el respiradero 48 con cada conducto de alimentación 52 y una bomba 57, para forzar la circulación de un fluido en el conducto 56 desde el respiradero 48 hacia cada conducto de alimentación 52.

5

[0045] Se observará que, en la figura 5, una parte del dispositivo de reinyección 54 se ha omitido por razones de claridad.

[0046] Los apilamientos 14A, 14B se conectan eléctricamente en serie uno a otro por medio de una primera conexión eléctrica 58. Una segunda conexión eléctrica 59A conecta eléctricamente los apilamientos 14A, 14B a una carga 59B. Un interruptor 59C, en la línea 59A, está adaptado para conectar o desconectar selectivamente la carga 59B de los apilamientos 14A, 14B.

10

[0047] El sistema de pila de combustible 12 está adaptado para generar una corriente nominal de carga en la segunda conexión eléctrica 59A cuando:

15

- el interruptor 59C está cerrado,
- la presión del flujo catódico en cada conducto catódico 32 es igual a una presión catódica nominal,
- la presión del flujo anódico en cada conducto anódico 30 es igual a una presión anódica nominal,
- el caudal del flujo catódico en cada conducto catódico 32 es igual a un caudal catódico nominal, y
- el caudal del flujo anódico en cada conducto anódico 30 es igual a un caudal anódico nominal.

20

[0048] El sistema de pila de combustible 12 comprende por último un primer sensor 60 (figura 2), para medir una primera concentración C_1 en fluido reductor en un primer flujo que comprende el flujo catódico que sale de al menos una célula 15 del sistema 12.

25

[0049] El primer sensor 60 está adaptado para comunicar con un módulo 61 de detección de fuga, adaptado para deducir la presencia de una fuga en una célula 15 del sistema 12, cuando la primera concentración C_1 supera una concentración umbral.

30

[0050] En la primera versión representada en las figuras 1 y 2, el primer flujo está constituido por el flujo catódico que sale de una célula 15 del sistema 12.

[0051] A tal efecto, dicha célula 15 comprende, en referencia a la figura 2, un conducto 62 de contorneamiento catódico, en derivación del conducto catódico 32. El conducto de contorneamiento 62 conecta así fluídicamente el colector de entrada 51 al colector de salida 40, sin atravesar la zona activa de la célula 15. El fluido oxidante que circula en este conducto 62 no se reduce.

35

[0052] El conducto de contorneamiento 62 está adaptado para que el fluido que circula en el interior tenga un caudal más reducido que el fluido que circula en el conducto catódico 32.

40

[0053] El primer sensor 60 comprende un primer electrodo 64, dispuesto en el conducto de contorneamiento 62, y un segundo electrodo 66, dispuesto en una zona 68 de conexión del conducto catódico 32 al colector de salida 40. Comprende igualmente una resistencia 70, conectada eléctricamente, por un borne, al primer electrodo 64 y, por el otro de sus bornes, al segundo electrodo 66. Comprende por último un voltímetro 72, para medir una tensión en los bornes de la resistencia 70 y un módulo 74 de deducción de la concentración C_1 en función de la tensión medida por el voltímetro 72.

45

[0054] Siempre en esta primera variante, cada célula adicional 15 del sistema de pila de combustible 12 comprende igualmente un conducto de contorneamiento catódico similar al conducto de contorneamiento catódico 62, y un sensor, idéntico al primer sensor 60, está asociado a cada una de estas células adicionales 15 para medir una concentración de fluido reductor en el flujo catódico que sale de dicha célula 15.

50

[0055] El primer sensor 60 y los otros sensores están adaptados para comunicar con el módulo de detección de fuga 61, que está adaptado para deducir la presencia de una fuga en una célula 15 del sistema 12 cuando la concentración de fluido reductor medida por el sensor asociado a dicha célula 15 supera una concentración umbral.

55

[0056] Así, es posible detectar para cada célula 15 si una elevación anormal de la concentración de fluido reductor en el flujo catódico que sale de dicha célula 15 se produce. Se puede identificar por tanto fácilmente una

pérdida de estanqueidad de la membrana 22 de una célula 15 y garantizar un seguimiento muy preciso del envejecimiento de la membrana 22 de cada célula 15.

5 **[0057]** No obstante, tal solución es costosa, en la medida en que necesita integrar un sensor en cada célula de cada apilamiento 14A, 14B. Además, tal solución es compleja, en la medida en que necesita gestionar un gran número de sensores de fluido reductor para la supervisión de las células 15.

10 **[0058]** En las segunda, tercera y cuarta variantes, representadas en las figuras de 3 a 5, el primer flujo es un flujo que circula en un primer punto de medición del colector catódico de salida 40 del primero 14A de los apilamientos 14A, 14B, estando constituido este primer punto de medición por el extremo pasante 44 del colector catódico de salida 40. El primer flujo es por tanto el flujo que sale del colector catódico de salida 40.

15 **[0059]** En las segunda y tercera variantes, representadas en las figuras 3 y 4, el sistema de pila de combustible 12 comprende igualmente un segundo sensor 80, para medir una segunda concentración C_2 de fluido reductor, en un segundo flujo que comprende el flujo catódico que sale de al menos una célula 15 del segundo apilamiento 14B. El segundo flujo es en particular un flujo que circula en un primer punto de medición del colector catódico de salida 40 del segundo apilamiento 14B, siendo dicho primer punto de medición el extremo pasante 44 de dicho colector catódico de salida 40. El segundo flujo es así el flujo que sale del segundo colector catódico de salida 40 del segundo apilamiento 14B.

20 **[0060]** El segundo sensor 80 está adaptado igualmente para comunicar con el módulo de detección 61.

25 **[0061]** En la segunda variante, representada en la figura 3, el primer sensor 60 está adaptado para medir exclusivamente la primera concentración C_1 , y el segundo sensor 80 está adaptado para medir exclusivamente la segunda concentración C_2 .

30 **[0062]** El módulo de detección 61 está adaptado para comparar la primera concentración C_1 con la segunda concentración C_2 , y para deducir la presencia de una fuga en uno de los apilamientos 14A, 14B cuando se verifica una de las condiciones siguientes:

- la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_2 supera un umbral predeterminado, o
- la derivada con respecto al tiempo de la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_2 supera un umbral predeterminado.

35 **[0063]** El módulo de detección 61 está adaptado para localizar la fuga en el apilamiento 14A, 14B asociado al sensor 60, 80 habiendo medido la concentración C_1 , C_2 más elevada o presentando la derivada con respecto al tiempo de mayor tamaño.

40 **[0064]** El módulo de detección 61 está adaptado igualmente para localizar la fuga entre las células 15 de dicho apilamiento 14A, 14B en función de un retraso entre un instante t_0 (figura 6) de variación brusca de un parámetro entre los parámetros siguientes:

- presión del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- presión del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15,
- 45 - caudal del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15, e
- intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana 22 de la o cada célula 15,

y un instante t_1 (figura 6) de variación significativa de la concentración C_1 , C_2 medida.

50 **[0065]** Por «variación brusca», se entiende que, en una duración superior o igual a 1 segundo, la derivada con respecto al tiempo del parámetro considerado es superior a:

- 55 - 10 mbar por segundo y, de preferencia, superior a 100 mbar por segundo o al 1% de la presión anódica nominal por segundo, para la presión del flujo anódico
- 10 mbar por segundo y, de preferencia, superior a 100 mbar por segundo o al 1% de la presión catódica nominal por segundo, para la presión del flujo catódico,
- 1% del caudal anódico nominal por segundo, para el caudal del flujo anódico,
- 1% del caudal catódico nominal por segundo, para el caudal del flujo catódico, y

- 1% de la corriente nominal de carga por segundo, para la intensidad de la corriente.

[0066] Por «variación significativa», se comprende que la derivada con respecto al tiempo de la concentración C_1 , C_2 medida es superior a 40 ppm por segundo, lo que representa el 0,5% del límite de inflamabilidad del hidrógeno en el oxígeno.

[0067] En la tercera variante, representada en la figura 4, el primer sensor 60 está adaptado para medir una tercera concentración C_3 de fluido reductor, en un tercer flujo que circula en un segundo punto de medición 82 del colector catódico de salida 40 del primer apilamiento 14A, y el segundo sensor 80 está adaptado para medir una cuarta concentración C_4 de fluido reductor, en un cuarto flujo que circula en un segundo punto de medición del colector catódico de salida 40 del segundo apilamiento 14B.

[0068] Cada segundo punto de medición 82 está más arriba del primer punto de medición correspondiente, según un sentido de circulación de fluido en el colector catódico de salida 40 asociado. Cada segundo punto de medición 82 está dispuesto en particular a casi media distancia de los extremos longitudinales del apilamiento 14A, 14B, de modo que haya el mismo número de células 15 del apilamiento 14A, 14B cuyo conducto catódico 32 desemboca en el colector catódico de salida 40 más arriba y más abajo del segundo punto de medición 82.

[0069] A tal efecto, el sistema de pila de combustible 12 comprende dos válvulas multivías 84, 86. Una primera 84 de las válvulas multivías 84, 86 comprende una primera entrada 88A conectada fluidicamente al primer punto de medición del apilamiento 14A, una segunda entrada 88B conectada fluidicamente al segundo punto de medición 82 del apilamiento 14A y una salida 88C conectada fluidicamente al sensor 60. Una segunda 86 de las válvulas multivías 84, 86 comprende una primera entrada 90A conectada fluidicamente al primer punto de medición del apilamiento 14B, una segunda entrada 90B conectada fluidicamente al segundo punto de medición 82 del apilamiento 14B y una salida 90C conectada fluidicamente al sensor 80.

[0070] El módulo de detección 61 está adaptado para comparar las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 unas a otras y para deducir la presencia de una fuga en uno de los apilamientos 14A, 14B cuando se verifica una de las condiciones siguientes:

- la diferencia entre dos de las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado, o
- la derivada con respecto al tiempo de la diferencia entre dos concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado.

[0071] El módulo de detección 61 está adaptado para localizar la fuga en:

- la mitad anterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_3 y C_1 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_3 la más elevada,
- la mitad posterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_3 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_1 la más elevada,
- la mitad anterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_4 y C_2 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_4 la más elevada,
- la mitad posterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_2 y C_4 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_2 la más elevada.

[0072] El módulo de detección 61 está adaptado para localizar la fuga entre las células 15 de la mitad de apilamiento identificada en función de un retraso entre un instante t_0 (figura 6) de variación brusca de un parámetro entre los parámetros siguientes:

- presión del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- presión del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15, e
- intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana 22 de la o cada célula 15,

y un instante t_1 (figura 6) de variación significativa de la concentración:

- C_1 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del primer apilamiento 14A,
- C_2 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del segundo apilamiento 14B,
- 5 - C_3 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del primer apilamiento 14A, y
- C_4 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del segundo apilamiento 14B.

[0073] En la cuarta variante, representada en la figura 5, el sensor 60 está adaptado para medir las concentraciones C_2 , C_3 y C_4 , además de la concentración C_1 . A tal efecto, el sistema de pila de combustible 12
10 comprende una válvula multivías 92, que comprende:

- una primera entrada 94A, conectada fluidicamente al primer punto de medición del apilamiento 14A,
- una segunda entrada 94B conectada fluidicamente al segundo punto de medición 82 del apilamiento 14A,
- una tercera entrada 94C conectada fluidicamente al primer punto de medición 82 del apilamiento 14B,
- 15 - una cuarta entrada 94D conectada fluidicamente al segundo punto de medición 82 del apilamiento 14B, y
- una salida 94E conectada fluidicamente al sensor 60.

[0074] La válvula multivías 92 está programada para conectar sucesivamente cada entrada 94A, 94B, 94C, 94D en la salida 94E, en unos intervalos de tiempo constantes.
20

[0075] El módulo de detección 61 está adaptado para comparar las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 unas a otras y para deducir la presencia de una fuga en uno de los apilamientos 14A, 14B cuando se verifica una de las condiciones siguientes:

- 25 - la diferencia entre dos de las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado, o
- la derivada con respecto al tiempo de la diferencia entre dos de las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado.

[0076] El módulo de detección 61 está adaptado para localizar la fuga en:

- 30 - la mitad anterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_3 y C_1 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_3 la más elevada,
- la mitad posterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_3 supera un
35 umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_1 la más elevada,
- la mitad anterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_4 y C_2 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_4 la más elevada, o
- 40 - la mitad posterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_2 y C_4 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_2 la más elevada.

[0077] El módulo de detección 61 está adaptado para localizar la célula que presenta la fuga entre las células
45 15 de la mitad de apilamiento identificada en función de un retraso entre un instante t_0 (figura 6) de variación brusca de un parámetro entre los parámetros siguientes:

- presión del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- presión del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15,
- 50 - caudal del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15, e
- intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana 22 de la o cada célula 15,

y un instante t_1 (figura 6) de variación significativa de la concentración:

- 55 - C_1 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del primer apilamiento 14A,
- C_2 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del segundo apilamiento 14B,
- C_3 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del primer apilamiento 14A, y
- C_4 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del segundo apilamiento 14B.

[0078] Un procedimiento de detección de fuga por medio del sistema de pila de combustible 12 según la cuarta variante se va a describir ahora, con respecto a las figuras de 5 a 7.

5 **[0079]** Según este procedimiento, los apilamientos 14A, 14B están alimentados de flujo catódico y de flujo anódico. Para cada célula 15 de cada apilamiento 14A, 14B:

- el flujo anódico circula a un primer caudal en el conducto anódico 30, a una primera presión,
- el flujo catódico circula a un segundo caudal en el conducto catódico 32, a una segunda presión, y
- 10 - una corriente de una primera intensidad se intercambia entre los dos lados de la membrana 22, siendo dicha primera intensidad superior o igual a cero.

[0080] En una primera etapa de supervisión del sistema de pila de combustible 12, el sensor 60 mide las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 en los puntos de mediciones correspondientes. Para ello, la válvula multivías 92
15 conecta sucesivamente cada entrada 94A, 94B, 94C, 94D a la salida 94E, en unos intervalos de tiempos constantes.

[0081] El módulo de detección 61 determina la evolución en el tiempo de cada concentración C_1 , C_2 , C_3 , C_4 así como las diferencias entre estas concentraciones de dos en dos.

20 **[0082]** El módulo de detección 61 determina la presencia de una fuga en uno de los apilamientos 14A, 14B cuando se verifica una de las condiciones siguientes:

- la diferencia entre dos de las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado, o
- 25 - la derivada con respecto al tiempo de la diferencia entre dos concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 supera un umbral predeterminado.

[0083] Cuando se detecta así una fuga, una segunda etapa de localización de la fuga es consecuencia de la primera etapa de supervisión. Durante esta segunda etapa, el módulo de detección 61 localiza la mitad de apilamiento en la que se localiza la fuga en función de la de las condiciones enunciadas más arriba que se ha
30 verificado. El módulo de detección localiza la fuga en:

- la mitad anterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_3 y C_1 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_3 la más elevada,
- 35 - la mitad posterior del primer apilamiento 14A, si la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_3 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_1 la más elevada,
- la mitad anterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_4 y C_2 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_4 la más elevada, o
- 40 - la mitad posterior del segundo apilamiento 14B, si la diferencia entre las concentraciones C_2 y C_4 supera un umbral predeterminado o si la derivada con respecto al tiempo de dicha diferencia supera un umbral predeterminado, siendo la concentración C_2 la más elevada.

45 **[0084]** En el ejemplo representado en la figura 7, en un primer instante de medición τ_1 , las concentraciones C_1 , C_2 , C_3 , C_4 son todas casi iguales. El módulo de detección 61 concluye por tanto con la ausencia de fuga en el instante τ_1 . No obstante, en un segundo instante de medición τ_2 , se observa que la diferencia entre las concentraciones C_1 y C_3 es superior a un umbral predeterminado S_{1-3} , siendo la concentración C_1 la más elevada, mientras que la diferencia entre las concentraciones C_3 y C_4 es inferior a un umbral predeterminado S_{3-4} , y la
50 diferencia entre las concentraciones C_2 y C_4 es inferior a un umbral predeterminado S_{2-4} . El módulo de detección 61 concluye por tanto con la presencia de una fuga en la mitad posterior del primer apilamiento 14A.

[0085] En la segunda etapa de localización de la fuga, continúa una tercera etapa de identificación de la célula 15 fuyarde. Durante esta etapa, la válvula multivías 92 conecta fluidicamente al sensor 60 el punto de
55 medición que corresponde a la mitad de apilamiento en la que se ha localizado la fuga, para medir la concentración interesante de forma continua y localizar individualmente la célula 15 que presenta la fuga.

[0086] En particular, la válvula multivía 92 conecta al sensor 60:

- el segundo punto de medición del primer apilamiento 14A si la fuga está localizada en la mitad anterior del primer apilamiento 14A, para medir la concentración C_3 ,
- el primer punto de medición del primer apilamiento 14A si la fuga está localizada en la mitad posterior del primer apilamiento 14A, para medir la concentración C_1 ,
- 5 - el segundo punto de medición del segundo apilamiento 14B si la fuga está localizada en la mitad anterior del segundo apilamiento 14B, para medir la concentración C_4 , y
- el primer punto de medición del segundo apilamiento 14B si la fuga está localizada en la mitad posterior del segundo apilamiento 14B, para medir la concentración C_2 .

10 **[0087]** En el ejemplo mencionado, la válvula multivía 92 conecta por tanto el sensor 60 al primer punto de medición del primer apilamiento 14A.

[0088] Después se hace variar de manera brusca y controlada, en el apilamiento en el que se ha detectado la fuga (es decir, en el ejemplo mencionado, el primer apilamiento 14A), en un instante t_0 , al menos un parámetro entre
15 los parámetros siguientes:

- presión del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- presión del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- 20 - caudal del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15; a tal efecto, la bomba de recirculación 57 se activa por ejemplo; e
- intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana 22 de la o cada célula 15.

[0089] De preferencia, se hacen variar simultáneamente o secuencialmente al menos dos parámetros entre
25 los parámetros anteriores.

[0090] En el ejemplo representado en la figura 6, es el caudal del flujo anódico el que varía. En referencia a esta figura, el módulo de detección 61 identifica la célula que presenta la fuga entre las células 15 de la mitad de apilamiento identificada en función de un retraso entre el instante t_0 y un instante t_1 de variación significativa de la
30 concentración interesante, a saber:

- C_1 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del primer apilamiento 14A,
- C_2 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad posterior del segundo apilamiento 14B,
- C_3 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del primer apilamiento 14A, y
- 35 - C_4 , si la fuga se ha detectado como situada en la mitad anterior del segundo apilamiento 14B.

[0091] Así, si el instante t_1 es próximo al instante t_0 , el módulo de detección 61 identifica la célula 15 fuyarde como próxima al extremo anterior del apilamiento 14A, 14B, y si el instante t_1 está alejado del instante t_0 , el módulo de detección 61 identifica la célula 15 fuyarde como próxima al extremo posterior del apilamiento 14A, 14B. El
40 experto en la materia sabrá calibrar el módulo de detección 61 de forma que identifique de forma precisa la célula 15 referida por la fuga en función del retraso observado entre los instantes t_0 y t_1 .

[0092] Se observará que este procedimiento es fácilmente adaptable al sistema de pila de combustible según la tercera versión de la invención, ilustrado en la figura 4. A tal efecto, la etapa de supervisión se modifica
45 simplemente de forma que la válvula 84 conecte sucesivamente cada entrada 88A, 88B a la salida 88C, en unos intervalos de tiempo constantes, para que el primer sensor 60 mida las primera y tercera concentraciones C_1 , C_3 y la válvula 88 conecte sucesivamente cada entrada 90A, 90B a la salida 90C, en unos intervalos de tiempos constantes, para que el segundo sensor 80 mida las segunda y cuarta concentraciones C_2 , C_4 , y la etapa de identificación de la célula 15 fuyarde se modifica simplemente de forma que la válvula, respectivamente 84, 86, correspondiente al
50 apilamiento, respectivamente 14A, 14B, en la que la fuga se ha localizado conecta fluidicamente al sensor asociado, respectivamente 60, 80, el punto de medición que corresponde a la mitad de apilamiento en la se ha localizado la fuga.

[0093] El procedimiento es de igual modo fácilmente adaptable al sistema de pila de combustible según la segunda versión de la invención, ilustrado en la figura 3. A tal efecto, las etapas que se refieren a las permutaciones de la válvula 92 simplemente se suprimen y la detección de una fuga se realiza simplemente por comparación de la primera y segunda concentraciones C_1 , C_2 .

[0094] El procedimiento de detección de fuga se aplica por medio del sistema de pila de combustible según la

primera versión de la invención, ilustrado en las figuras 1 y 2, es diferente del procedimiento anterior. En efecto, este procedimiento comienza por una etapa de variación, de manera brusca y controlada, en al menos uno de los apilamientos 14A, 14B, en un instante t_0 , de al menos un parámetro entre los parámetros siguientes:

- 5 - presión del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- presión del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo anódico en el conducto anódico 30 de la o cada célula 15,
- caudal del flujo catódico en el conducto catódico 32 de la o cada célula 15; a tal efecto, la bomba de recirculación 57 se activa por ejemplo; e
- 10 - intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana 22 de la o cada célula 15.

[0095] De preferencia, al menos dos parámetros entre los parámetros anteriores varían simultáneamente o secuencialmente durante esta etapa.

15 **[0096]** Esta variación brusca aumenta la tasa de permeación del fluido reductor a través de la membrana 22 de cada célula 15. Cada sensor mide la concentración de fluido reductor en el flujo catódico que sale de la célula 15 asociada y el módulo de detección 61 compara las concentraciones medidas de dos en dos, así como sus evoluciones respectivas en el tiempo.

20 **[0097]** El módulo de detección 61 detecta la presencia de una fuga en una de las células 15 cuando se verifica una de las condiciones siguientes:

- una de las concentraciones medidas excede más de un umbral predeterminado la media de las concentraciones medidas, o
- 25 - la derivada con respecto al tiempo de la diferencia entre una de las concentraciones medidas y la media de las concentraciones medidas supera un umbral predeterminado, siendo dicha concentración medida superior a la media de las concentraciones medidas.

30 **[0098]** El módulo de detección 61 identifica la célula 15 fuyarde como la célula 15 en la que se ha medido dicha concentración.

[0099] Gracias a la invención, el procedimiento de detección de fuga, que utiliza una variación brusca de un parámetro pertinente combinada con una medición de concentración de un flujo de fluido reductor, permite identificar unas fugas incluso débiles en una membrana de una célula electroquímica.

35 **[0100]** Además, el procedimiento de detección permite detectar una fuga en un apilamiento de células electroquímicas y detectar a continuación precisamente e individualmente la o cada célula electroquímica que presenta la fuga.

40 **[0101]** El procedimiento puede ser aplicado de manera fiable y precisa en un sistema de pila de combustible simple. En particular, el procedimiento permite identificar una célula electroquímica que posee una fuga entre las células electroquímica de uno o varios apilamientos con un número reducido de sensor de concentración de fluido reductor en un fluido, especialmente con un solo sensor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de detección de una fuga de fluido reductor a través de una membrana electrolítica (22) de una célula electroquímica (15), estando la membrana (22) interpuesta entre un conducto anódico (30) para la circulación de un flujo anódico, que comprende el fluido reductor, a lo largo de un primer lado de la membrana (22), y un conducto catódico (32) para la circulación de un flujo catódico, que comprende el fluido oxidante, a lo largo de un segundo lado de la membrana (22), comprendiendo la célula electroquímica (15) unos medios de circulación de una corriente eléctrica entre los dos lados de la membrana (22), **caracterizado porque** el procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 10
- alimentación de la célula (15) de flujo anódico y catódico, estando el flujo anódico a una primera presión y que circula a un primer caudal en el conducto anódico (30), estando el flujo catódico a una segunda presión y que circula a un segundo caudal en el conducto catódico (32) y siendo una corriente de una primera intensidad intercambiada entre los dos lados de la membrana (22),
 - 15 - variación brusca y controlada de al menos un parámetro controlado entre los parámetros siguientes:
 - o presión del flujo anódico en el conducto anódico,
 - o presión del flujo catódico en el conducto catódico,
 - o caudal del flujo anódico en el conducto anódico,
 - o caudal del flujo catódico en el conducto catódico, e
 - 20 o intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana,
 - medición de una primera concentración (C_1) de fluido reductor en un primer flujo que comprende el flujo catódico que sale del conducto catódico, y
 - deducción de la presencia o de la ausencia de una fuga en función de la evolución en el tiempo de la primera concentración de fluido reductor (C_1) medida.
- 25
2. Procedimiento de detección según la reivindicación 1, en el que el primer flujo está constituido por el flujo catódico que sale del conducto catódico (32).
3. Procedimiento de detección según la reivindicación 1, en el que la célula electroquímica (15) forma parte de un apilamiento (14A) de una pluralidad de células electroquímicas, siendo el flujo catódico que sale de cada una de dichas células electroquímicas recopilado en un colector catódico (40) común a las células electroquímicas, siendo el primer flujo un flujo que circula en un primer punto de medición (44) de dicho colector catódico (40).
- 30
4. Procedimiento de detección según la reivindicación 3, que comprende las etapas suplementarias siguientes:
- 35
- medición de una segunda concentración (C_3) de fluido reductor en un segundo flujo que circula en un segundo punto de medición (82) del colector catódico (40),
 - comparación de la primera (C_1) y segunda (C_3) concentración de fluido reductor medidas una a otra, y
 - 40 - localización de la fuga entre las células del apilamiento (14A) en función de la variación en el tiempo una con respecto a otra de dichas primera y segunda concentraciones medidas (C_1 , C_3).
5. Procedimiento de detección según la reivindicación 4, en el que el segundo punto de medición (82) está dispuesto más arriba de la célula (15) en la que se detecta la fuga, según un sentido de circulación de fluido en el colector catódico (40).
- 45
6. Procedimiento de detección según cualquiera de las reivindicaciones de 3 a 5, en el que el apilamiento (14A) de células electroquímicas forma parte de un sistema de pila de combustible (12) que comprende el apilamiento (14A), una válvula multivías (84, 92) y un sensor dihidrógeno (60), comprendiendo el procedimiento las etapas suplementarias siguientes:
- 50
- puesta en comunicación fluídica de una primera vía de entrada (88A, 94A) de la válvula multivías (84, 92), conectada fluídicamente al primer punto de medición (44), con una vía de salida (88C, 94E) de la válvula multivías (84, 92), conectada fluídicamente al sensor de dihidrógeno (60), después
 - medición de la primera concentración de fluido reductor (C_1) por el sensor de dihidrógeno (60).
- 55
7. Procedimiento de detección según la reivindicación 6, que comprende las etapas suplementarias siguientes:
- puesta en comunicación fluídica de una segunda vía de entrada (88B, 94B) de la válvula multivías (84, 92),

conectada fluidicamente al segundo punto de medición (82), con la vía de salida (88C, 94E) de la válvula multivías (84, 92), después

- medición de la segunda concentración de fluido reductor (C_3) por el sensor de dihidrógeno (60).

5 8. Procedimiento de detección según la reivindicación 6 ó 7, en el que el sistema de pila de combustible (12) comprende un segundo apilamiento (14B) de células electroquímicas, comprendiendo el procedimiento las etapas suplementarias siguientes:

- 10 - puesta en comunicación fluidica de una tercera vía de entrada (94D) de la válvula multivías (92), conectada fluidicamente a un colector catódico (40) del segundo apilamiento (14B), con la vía de salida (94E) de la válvula multivías (92), después
- medición, por el sensor de dihidrógeno (60), de una tercera concentración (C_2) de fluido reductor en un tercer flujo que circula en el colector catódico (40) del segundo apilamiento (14B).

15 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 3 a 8, que comprende una etapa de localización de la fuga en función de un retraso entre el instante (t_0) de variación brusca del parámetro controlado y un instante (t_1) de variación significativa de la primera concentración (C_1).

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la variación brusca del caudal del flujo catódico en el conducto catódico (40) se obtiene por reinyección de una parte del flujo catódico que sale en entrada del conducto catódico.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, durante la etapa de variación brusca, al menos dos de los parámetros controlados varían simultáneamente o secuencialmente.

25 12. Sistema de pila de combustible (12), que comprende al menos una célula electroquímica (15), comprendiendo la o cada célula electroquímica (15):

- una membrana electrolítica (22),
- 30 - un conducto anódico (30) para la circulación de un flujo anódico, que comprende un fluido reductor, a lo largo de un primer lado de la membrana (22),
- un conducto catódico (32) para la circulación de un flujo catódico, que comprende el fluido oxidante, a lo largo de un segundo lado de la membrana (22), y
- unos medios (58, 59A, 59B) de circulación de una corriente eléctrica entre los dos lados de la membrana (22),

caracterizado porque comprende además:

- 40 - unos medios (49A, 50) de alimentación de la o cada célula (15) de flujo anódico y catódico, estando el flujo anódico a una primera presión y circulando a un primer caudal en el conducto anódico, circulando el flujo catódico a un segundo caudal en el conducto catódico,
- unos medios (49B, 51, 57, 59C) de control de al menos un parámetro entre los parámetros siguientes:
 - 45 o presión del flujo anódico en el conducto anódico de la o cada célula,
 - o presión del flujo catódico en el conducto catódico de la o cada célula,
 - o caudal del flujo anódico en el conducto anódico de la o cada célula,
 - o caudal del flujo catódico en el conducto catódico de la o cada célula, e
 - o intensidad de la corriente intercambiada entre los dos lados de la membrana de la o cada célula,
- al menos un sensor (60, 80), para medir una primera concentración (C_1) de fluido reductor en un primer flujo que comprende el flujo catódico que sale del conducto catódico (32) de la o de al menos una de las células electroquímicas (15), y
- unos medios (61) configurados para detectar una fuga de fluido reductor a través de la membrana electrolítica (22) de la o de una de las células electroquímicas (15), en función de la evolución en el tiempo de la primera concentración de fluido reductor (C_1) medida después de una variación brusca y controlada del parámetro controlado o de al menos uno de los parámetros controlados.

55 13. Sistema de pila de combustible (12) según la reivindicación 12, que comprende una pluralidad de células electroquímicas (15) reagrupadas en el seno de un primer apilamiento (14A), comprendiendo dicho primer apilamiento (14A) un primer colector catódico (40), para recopilar el flujo catódico que sale del conducto catódico de

cada célula electroquímica (15) del apilamiento (14A), siendo el primer flujo un flujo que circula en un primer punto de medición (44) de dicho colector catódico (40).

14. Sistema de pila de combustible (12) según la reivindicación 13, que comprende una válvula multivías (84, 92) para poner el sensor (60) en comunicación fluidica selectivamente con el primer punto de medición (44) o con un segundo punto de medición (82) del primer colector catódico (40).

15. Sistema de pila de combustible (12) según la reivindicación 13 ó 14, que comprende un segundo apilamiento (14B) de células electroquímicas (15) con un segundo colector catódico y una válvula multivías (92) para poner el sensor (60) en comunicación fluidica selectivamente con el primer punto de medición (44) o con un tercer punto de medición del segundo colector catódico.

16. Sistema de pila de combustible (12) según cualquiera de las reivindicaciones de 13 a 15, en el que los medios de detección (61) están adaptados para localizar la fuga entre las células (15) del apilamiento (14A) en función de un retraso entre un instante (t_0) de variación brusca del parámetro controlado o de al menos uno de los parámetros y un instante (t_1) de variación significativa de la primera concentración (C_1).

17. Sistema de pila de combustible (12) según cualquiera de las reivindicaciones de 12 a 16, que comprende un dispositivo (54) de reinyección de una parte del flujo catódico que sale de la o cada célula electroquímica (15) en entrada del conducto catódico (32) de la o cada célula electroquímica (15).

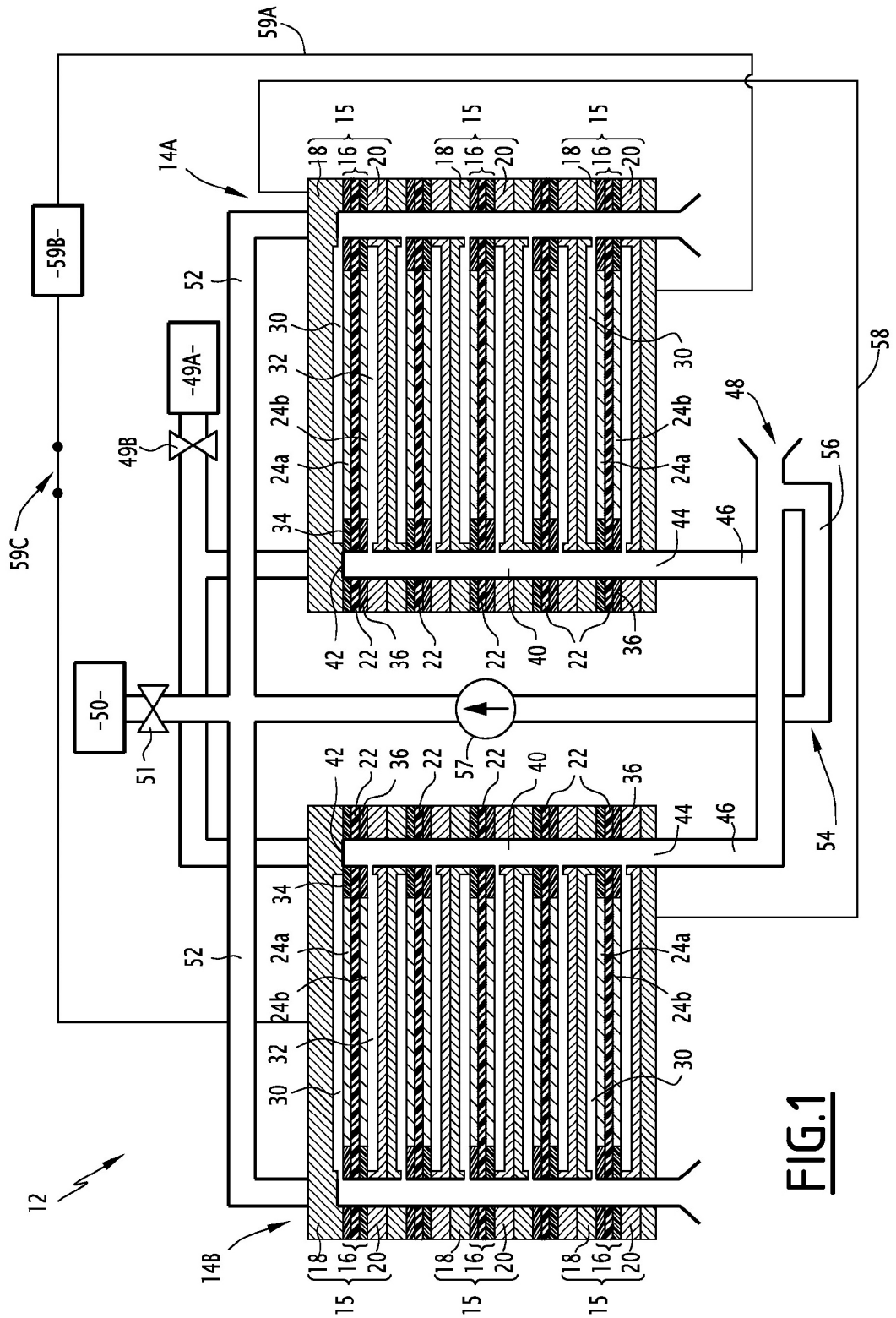


FIG.1

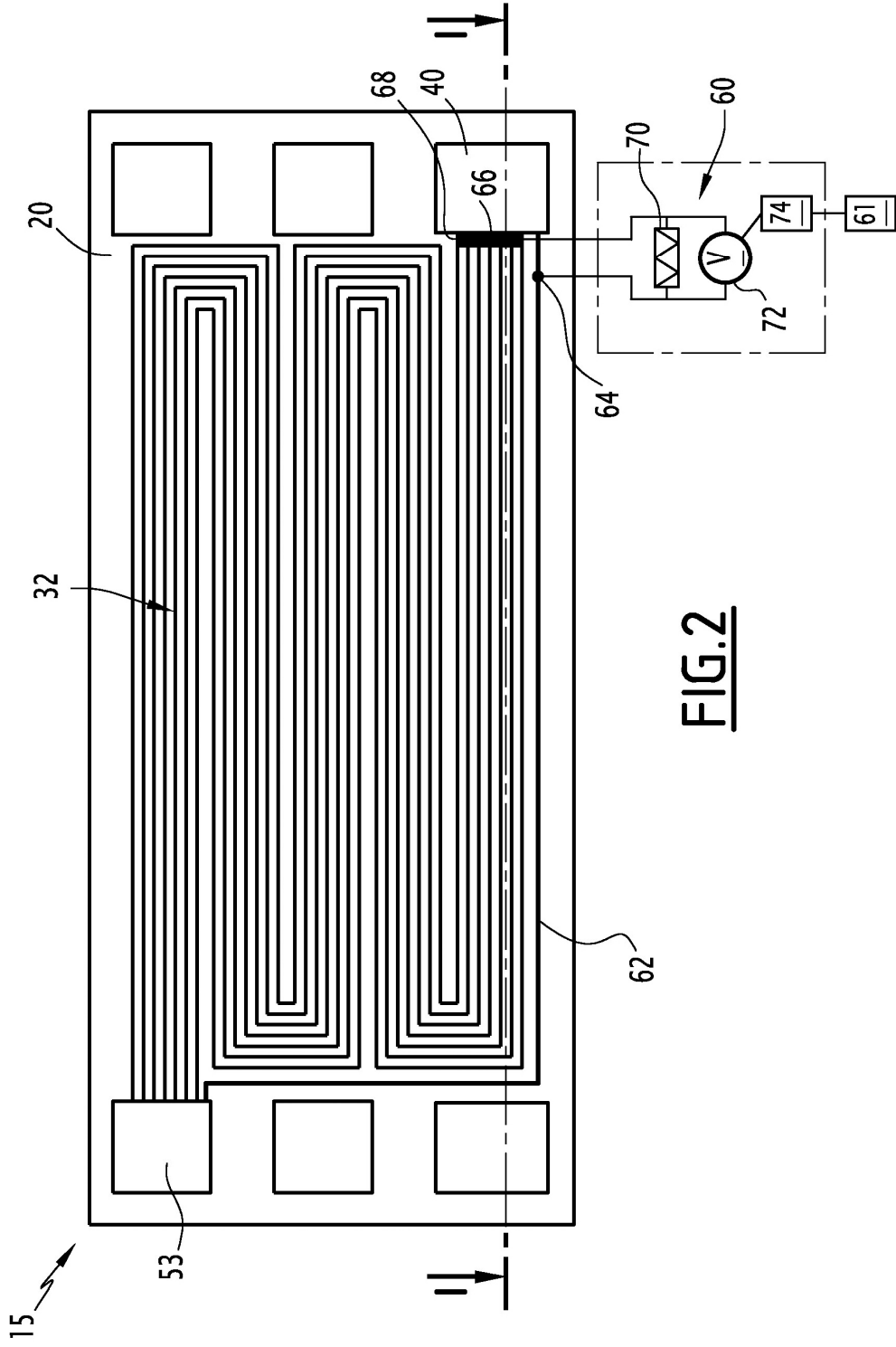


FIG.2

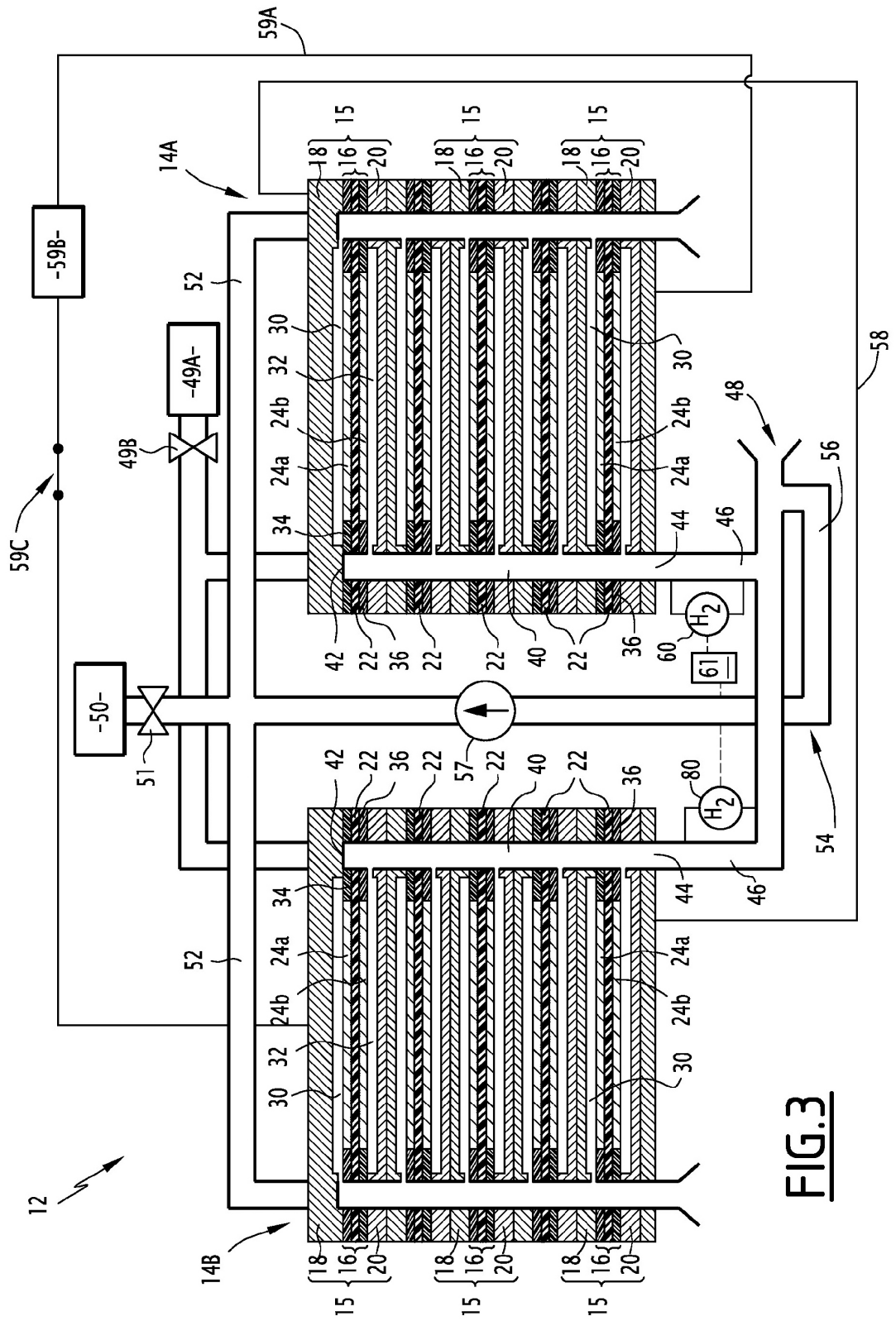


FIG. 3

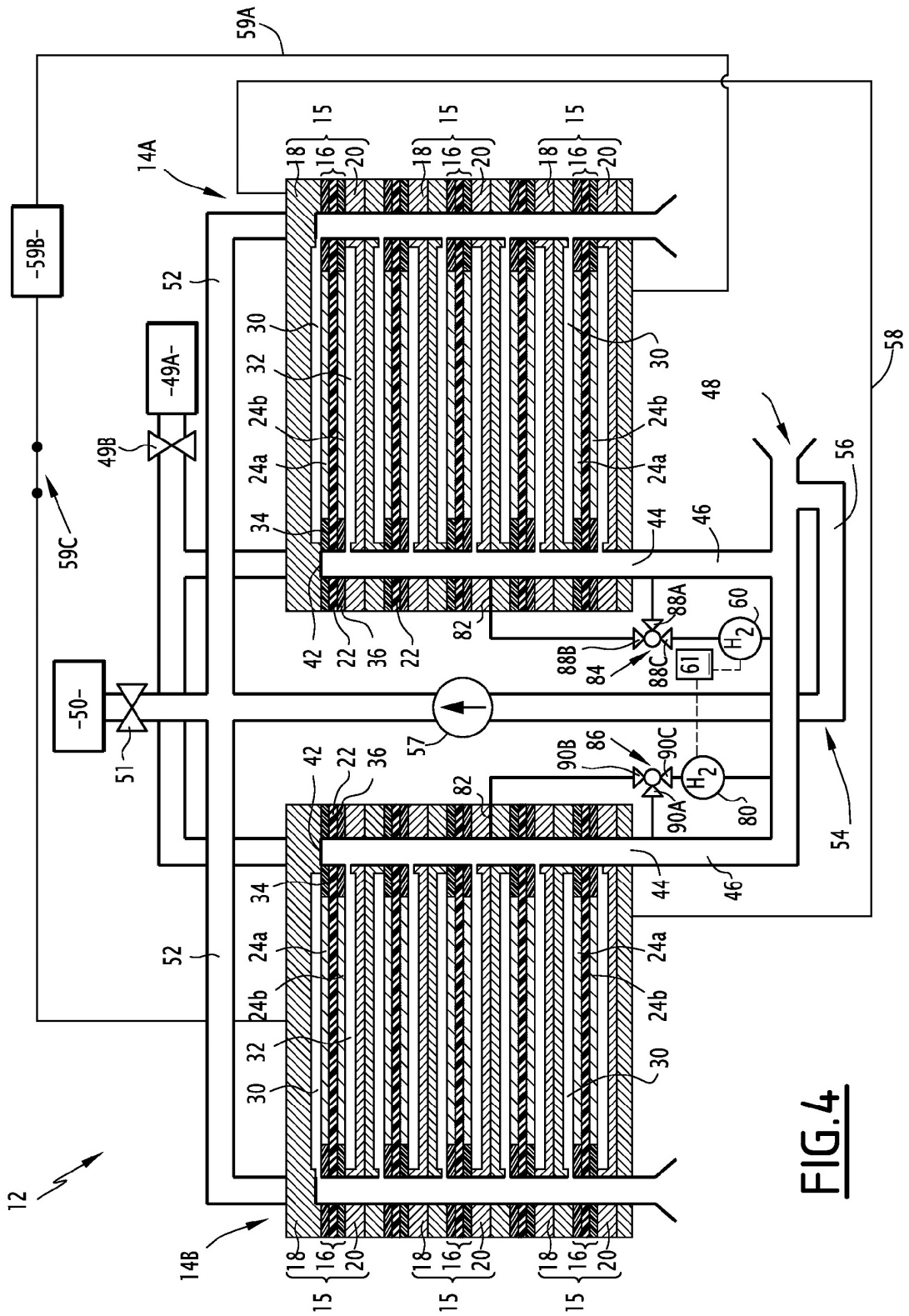


FIG. 4

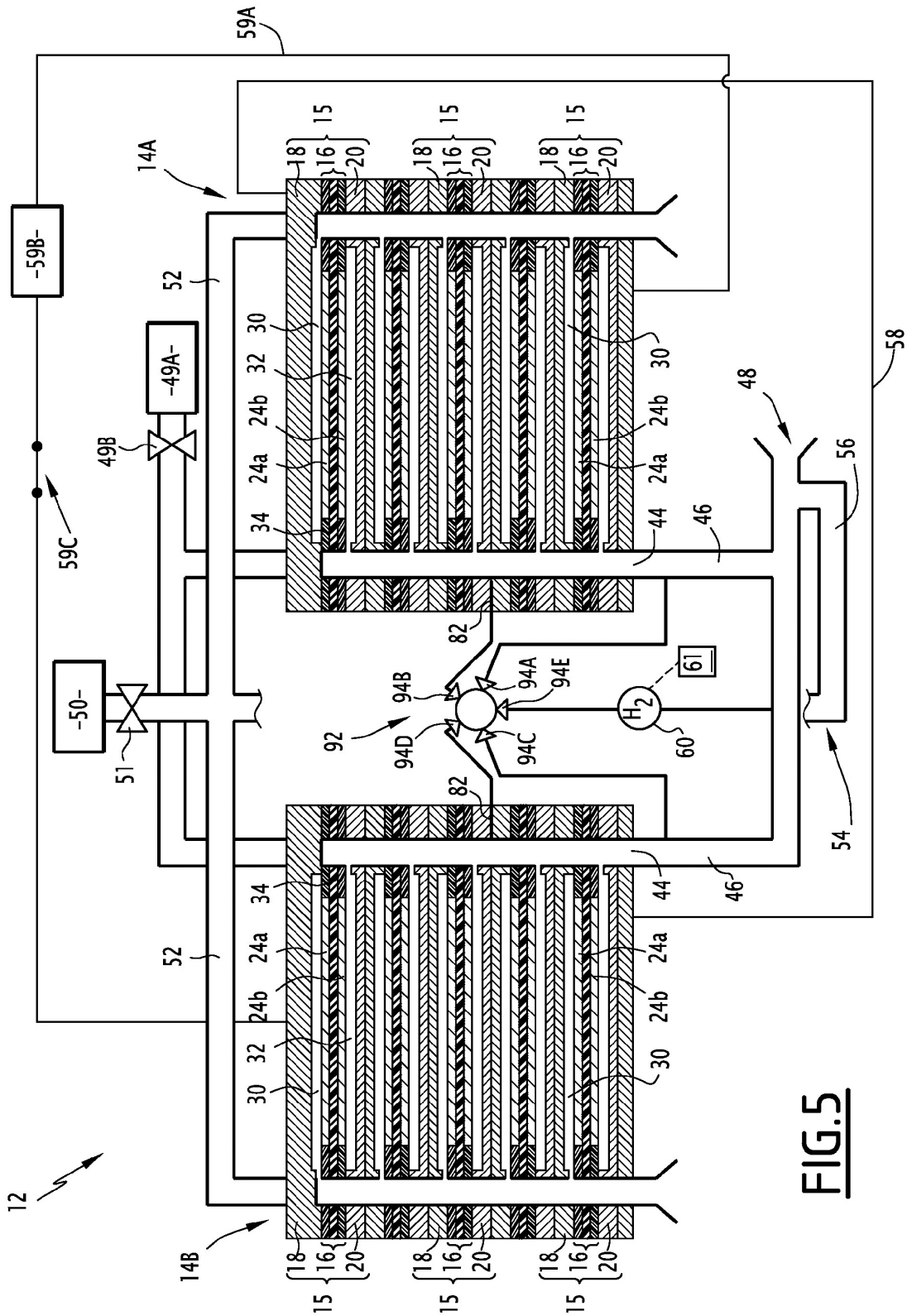


FIG. 5

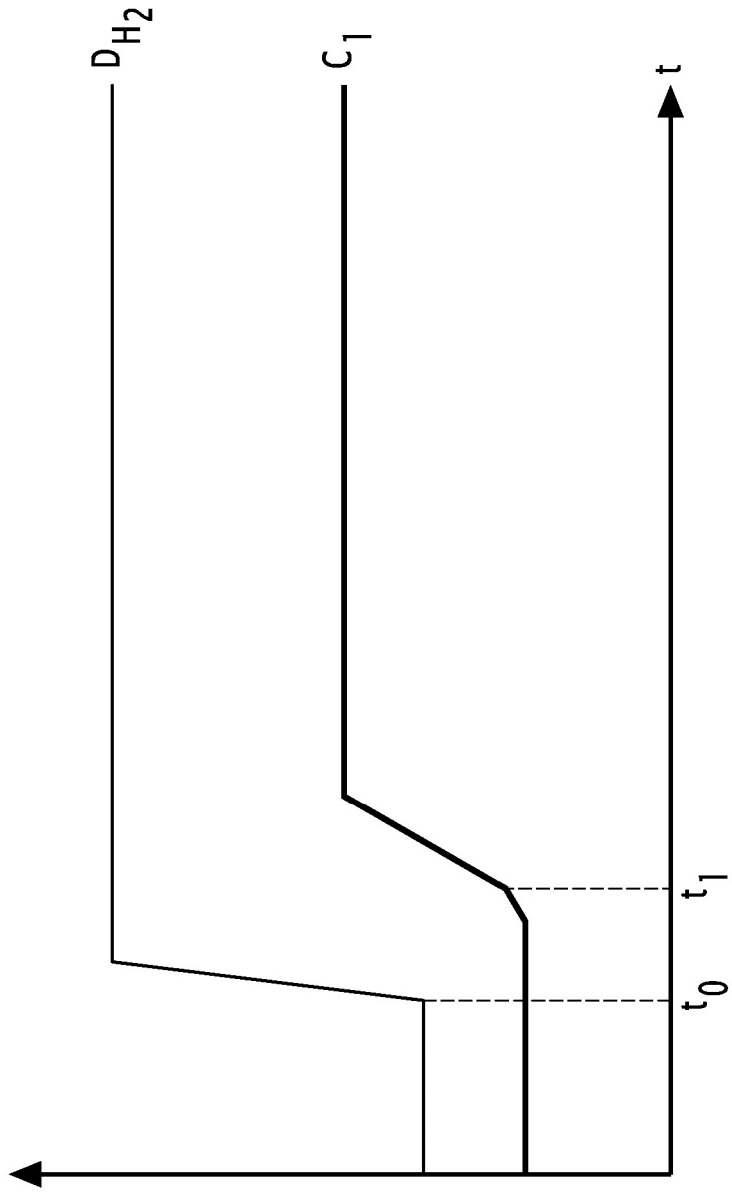


FIG.6

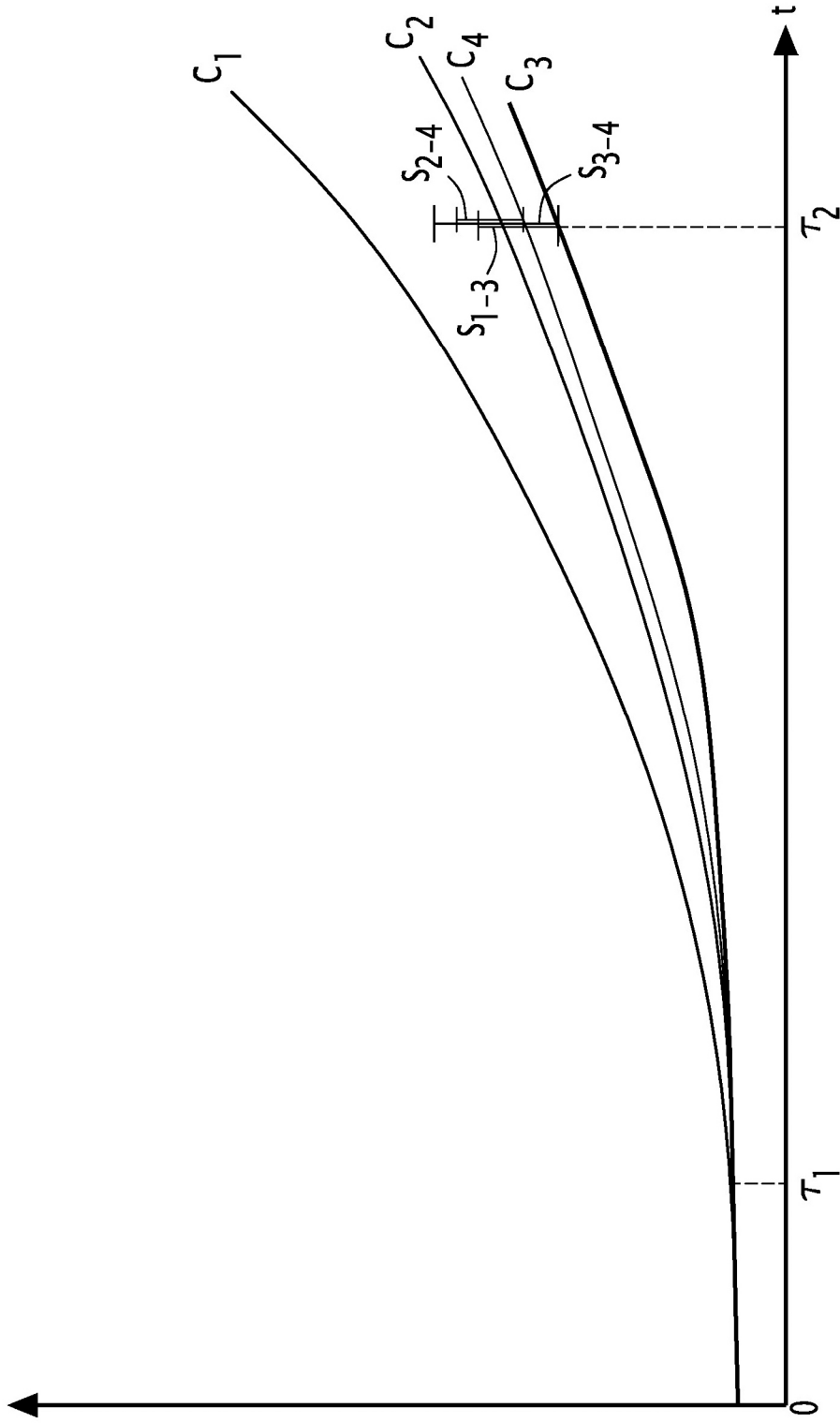


FIG.7