

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 779**

51 Int. Cl.:

<b>H01M</b>	(2006.01)
<b>H01M</b>	(2006.01)
<b>H01M</b>	(2006.01)
<b>B63G 8/08</b>	(2006.01)
<b>H01M</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2016 PCT/EP2016/061252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16188851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2016 E 16726293 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3304627**

54 Título: **Célula de combustible con humidificador**

30 Prioridad:  
**28.05.2015 DE 102015209802**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2019**

73 Titular/es:  
**THYSSENKRUPP MARINE SYSTEMS GMBH (50.0%)**  
**Wertstrasse 112-114**  
**24143 Kiel, DE y**  
**THYSSENKRUPP AG (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**KRUMMRICH, STEFAN y**  
**POMMER, HANS**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 707 779 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**

Célula de combustible con humidificador

- 5 La invención se refiere a un dispositivo de célula de combustible con al menos un humidificador, así como a un submarino con una correspondiente célula de combustible. Además, la invención se refiere a un procedimiento para el funcionamiento de un dispositivo de célula de combustible con un humidificador, así como a la puesta en práctica del procedimiento en un submarino
- 10 Por el documento EP 2 840 636 A1 se conoce una célula de combustible con funcionamiento en circulación, en la que tiene lugar una eliminación de gases inertes residuales.
- Por el documento WO 2010/056829 A2 se conoce un procedimiento para separar componentes de una corriente de gas.
- 15 Por el documento EP 2 687 282 A1 se conoce un procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases con contenido de hidrógeno en una membrana a alta presión de gas de barrido.
- Por el documento US 2007/0065711 A1 se conoce un módulo de célula de combustible con un separador de agua.
- 20 Por el documento DE 696 02 805 T2 se conoce una célula de combustible con una unidad de mezcla gas-líquido y un dispositivo separador gas-líquido.
- Por el documento DE 43 18 818 C2 se conoce un dispositivo para proporcionar aire de proceso para el funcionamiento de sistemas de célula de combustible aeróbica.
- 25 Por el documento DE 603 13 309 T2 se conoce un sistema de célula de combustible con un humidificador de aire y un separador gas-líquido.
- 30 Por el documento AT 501 963 A1 se conoce un sistema de célula de combustible con un equipo de recirculación.
- Por el documento WO 2005/064730 A2 se conoce una célula de combustible con un circuito de recirculación.
- Por el documento JP 2000-58092 A se conoce un sistema de célula de combustible con una inyección de agua y humidificadores.
- 35 Los gases inertes son gases que no reaccionan en el interior de la célula de combustible y que se comportan de forma inerte. Los principales gases inertes son nitrógeno (N<sub>2</sub>) y argón (Ar). Otros son, por ejemplo, helio (He) o neón (Ne). Otros gases inertes pueden ser los gases nobles pesados o también hidrocarburos halogenados no reactivos.
- 40 Las células de combustible se utilizan hoy en día en sectores en los que el uso de generadores clásicos (basados en combustión) con frecuencia no es posible o solo de manera limitada. Por ejemplo se utilizan células de combustible en submarinos para el suministro de energía en sistemas de accionamiento que no dependen del aire exterior. Para estas aplicaciones resulta positivo que los dispositivos de célula de combustible estén contruidos de manera compacta, robusta y cerrada en sí misma.
- 45 Como reactantes para el funcionamiento de una célula de combustible se utilizan por lo general oxígeno, con frecuencia almacenado como oxígeno líquido, e hidrógeno, con frecuencia almacenado como hidruro metálico. Alternativamente pueden almacenarse el oxígeno y el hidrógeno a alta presión. Todas estas fuentes tienen en común que los reactantes no tienen prácticamente agua. Además, el hidrógeno también puede producirse en un reformador a partir de otros compuestos.
- 50 En particular en caso de usar células de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEM) es necesario, sin embargo, que los gases reactantes presenten una gran humedad a la temperatura de funcionamiento de la célula de combustible, a fin de garantizar la estabilidad de la membrana y garantizar así la vida útil de la célula de combustible.
- 55 El objetivo de la invención es regular el contenido de humedad de los reactantes de manera sencilla y fiable.
- 60 Este objetivo se consigue mediante un dispositivo de célula de combustible con las características indicadas en la reivindicación 1, el procedimiento para el funcionamiento de una célula de combustible con las características indicadas en la reivindicación 9, un submarino con las características indicadas en la reivindicación 12 así como la puesta en práctica del procedimiento con las características indicadas en la reivindicación 13. Perfeccionamientos ventajosos se desprenden de las reivindicaciones dependientes, de la descripción que sigue así como de los dibujos.
- 65

- El dispositivo de célula de combustible de acuerdo con la invención presenta al menos una célula de combustible, al menos un primer separador de agua, una primera alimentación de reactante y al menos un primer humidificador. La célula de combustible presenta un lado de entrada y un lado de salida así como un lado de ánodo y un lado de cátodo. La primera alimentación de reactante está conectada al primer humidificador y el primer humidificador está conectado al lado de entrada de la célula de combustible. El lado de salida de la célula de combustible está conectada al primer separador de agua. El dispositivo presenta un primer dispositivo de transporte de agua, que transporta agua del primer separador de agua al primer humidificador. Además, el primer humidificador está dispuesto por fuera de la conexión de lado de cátodo.
- El uso de agua del primer separador de agua para el primer humidificador es muy ventajoso para el dispositivo. Mediante la corriente de gas de producto se mantiene el primer separador de agua, como una primera aproximación, a la temperatura del lado de salida de la célula de combustible. Debido al calor que se libera por la reacción, el lado de salida de la célula de combustible está más caliente que el lado de entrada de la célula de combustible. Los reactantes se calientan, ventajosamente, a la temperatura en el lado de entrada de la célula de combustible. Por tanto, el agua del primer separador de agua alimentada al primer humidificador está más caliente que el gas reactante. De este modo, el agua también proporciona la energía necesaria para evaporar el agua en la corriente de gas reactante sin enfriarla. Además, una corriente de gas reactante más fría también puede calentarse mediante el agua adicionalmente a la temperatura objetivo.
- Que el primer humidificador esté dispuesto por fuera de la conexión de lado de cátodo tiene la gran ventaja de que no se produce en la conexión de lado de cátodo ninguna pérdida de presión adicional que tenga que compensarse. Puesto que la corriente de gas que sale por el lado de salida de la célula de combustible ya está saturada con agua, tampoco existe la necesidad de disponer el primer humidificador dentro de la conexión de lado de cátodo. Así, en la conexión de lado de cátodo solo tiene que compensarse la pérdida de presión que aparece en el interior de la célula de combustible.
- En otra forma de realización de la invención, el primer dispositivo de transporte de agua presenta un primer intercambiador de calor. De manera especialmente preferente, el primer intercambiador de calor se calienta con agua refrigerante de la célula de combustible.
- Esta forma de realización es especialmente ventajosa porque, de este modo, la temperatura del agua puede llevarse a la temperatura en el lado de salida de la célula de combustible, sin tener que aplicar energía adicional. Al mismo tiempo se disipa de manera eficiente una parte del calor generado en la célula de combustible. De este modo es posible un sistema especialmente compacto, robusto y en su mayor parte cerrado en sí mismo.
- De acuerdo con la invención, el dispositivo de célula de combustible está realizado como dispositivo de célula de combustible de recirculación. De acuerdo con la invención, el dispositivo presenta una conexión de lado de cátodo, en donde la conexión de lado de cátodo es una conexión entre el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y el lado de entrada del lado de cátodo de la célula de combustible. El dispositivo presenta además una conexión de lado de ánodo, en donde la conexión de lado de ánodo es una conexión entre el lado de salida del lado de ánodo de la célula de combustible y el lado de entrada del lado de ánodo de la célula de combustible. De acuerdo con la invención, en la conexión de lado de cátodo está dispuesto el primer separador de agua, ya que el agua que se produce en la célula de combustible habitualmente es expulsada con la corriente de gas de cátodo.
- El uso de un dispositivo de célula de combustible de recirculación tiene diversas ventajas. Por un lado vuelven a suministrarse reactantes no agotados al proceso, de modo que el rendimiento del proceso global puede incrementarse en total. Por otro lado, gracias a la corriente de gas superior puede expulsarse de manera fiable el agua producida por la célula.
- En otra forma de realización de la invención, entre el primer humidificador y el primer separador de agua está dispuesta una realimentación de agua. De esta manera puede evacuarse por un lado un exceso de agua y por otro lado también puede eliminarse agua enfriada por el proceso de evaporación y sustituirse por agua más caliente. Mediante el circuito de agua puede volver a suministra esta agua también de nuevo al primer humidificador.
- En otra forma de realización de la invención, el primer humidificador presenta una membrana permeable al agua; de especialmente preferente el primer humidificador presenta una membrana de polímero de tetrafluoretileno sulfonado.
- En otra forma de realización de la invención, el primer humidificador está realizado como baño de agua.
- De acuerdo con la invención, el dispositivo presenta un segundo humidificador. Por ejemplo, el oxígeno recorre el primer humidificador en el lado de cátodo y el hidrógeno el segundo humidificador en el lado de ánodo. De este modo se humidifican ambas corrientes de reactante.
- En otra forma de realización de la invención, el dispositivo presenta un segundo dispositivo de transporte de agua, que transporta agua del primer separador de agua al segundo humidificador. De manera alternativa o adicional, el dispositivo puede presentar un tercer dispositivo de transporte de agua, que transporta agua del segundo separador

de agua al segundo humidificador. Evidentemente también son concebibles otras formas de realización, por ejemplo el agua puede conducirse conjuntamente al primer separador de agua y al segundo separador de agua y después conducirse por un intercambiador de calor común y distribuirse al primer humidificador y al segundo humidificador. De este modo se simplifica la estructura, ya que solo se necesita un intercambiador de calor. Además, el sistema puede pasar con solo una unidad de transporte, por ejemplo una bomba, en combinación con correspondientes válvulas reguladoras, con lo cual pueden reducirse las emisiones de ruido.

Un dispositivo de célula de combustible de recirculación a modo de ejemplo presenta al menos una célula de combustible, una primera entrada para oxígeno, una segunda entrada para hidrógeno y un primer separador de agua. La célula de combustible presenta un lado de entrada y un lado de salida así como un lado de ánodo y un lado de cátodo. En el lado de entrada, los reactantes (oxígeno e hidrógeno) son suministrados a la célula de combustible y en el lado de salida se evacua el producto (agua). En el lado de ánodo tiene lugar la oxidación de hidrógeno ( $H_2$ ) dando lugar a protones ( $H^+$ ) y en el lado de cátodo tiene lugar la reducción de oxígeno ( $O_2$ ) dando lugar a óxido ( $O^{2-}$ ), produciéndose, mediante la conducción de los protones a través de la membrana, agua ( $H_2O$ ). La primera entrada para oxígeno está conectada al lado de entrada del lado de cátodo de la célula de combustible y la segunda entrada para hidrógeno está conectada al lado de entrada del lado de ánodo de la célula de combustible. El dispositivo presenta una conexión de lado de cátodo, siendo la conexión de lado de cátodo una conexión entre el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y el lado de entrada del lado de cátodo de la célula de combustible. El dispositivo presenta además una conexión de lado de ánodo, siendo la conexión de lado de ánodo una conexión entre el lado de salida del lado de ánodo de la célula de combustible y el lado de entrada del lado de ánodo de la célula de combustible. La conexión de lado de cátodo sirve para la recirculación del oxígeno no reaccionado en la célula de combustible y la conexión de lado de ánodo sirve para la recirculación del hidrógeno no reaccionado en la célula de combustible. En la conexión de lado de cátodo está dispuesto el primer separador de agua. El separador de agua sirve para separar el agua que se produce en la célula de combustible y la elimina del circuito. El dispositivo presenta en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible una válvula de descarga. A través de la válvula de descarga puede descargarse una parte de la corriente de gas de cátodo que sale por el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y eliminarse así del circuito. A través de esta descarga es posible, en particular, eliminar del circuito los gases inertes incorporados con el oxígeno, que están presentes como impureza en el oxígeno, y evitar así un incremento de la presión y un empeoramiento de la eficacia de la célula de combustible. En este caso, la concentración de gas inerte puede ajustarse de forma controlada en la corriente de gas de cátodo mediante la cantidad de la proporción entregada a través de la válvula de descarga.

De manera especialmente preferente, la célula de combustible es una célula de combustible de membrana electrolítica polimérica (célula de combustible PEM). De manera especialmente preferente se usa un polímero de tetrafluoretileno sulfonado, por ejemplo Nafion (DuPont) o Flemion (Asahi), como membrana electrolítica polimérica.

La célula de combustible puede ser una célula de combustible individual, una conexión en paralelo de varias células de combustible individuales o una denominada pila, una conexión en serie de varias células de combustible individuales separadas.

Opcionalmente, el dispositivo de célula de combustible de recirculación a modo de ejemplo puede presentar un segundo separador de agua, estando dispuesto el segundo separador de agua en la conexión de lado de ánodo. Esta forma de realización es especialmente preferente. En particular, en caso de usar una célula de combustible PEM resulta ventajoso enriquecer los reactantes con agua, para conseguir prolongar la vida útil de la membrana. Además, existe la posibilidad de la difusión de agua mediante determinadas membranas. Para ajustar la cantidad de agua en la corriente de ánodo puede estar previsto preferentemente por tanto el segundo separador de agua.

En otra forma de realización de la invención, el dispositivo está configurado para la recirculación completa del gas de ánodo que sale por el lado de salida del lado de ánodo de la célula de combustible. Gracias a la recirculación completa del gas de ánodo que sale por el lado de salida del lado de ánodo de la célula de combustible puede evitarse una emisión de hidrógeno. De este modo puede prescindirse de un dispositivo de oxidación de hidrógeno aguas abajo del dispositivo de célula de combustible de recirculación. Además, el hidrógeno reacciona por completo, con lo cual pueden evitarse pérdidas. Puesto que el almacenamiento de hidrógeno es muy costoso, resulta especialmente ventajoso el aprovechamiento y la reacción total del hidrógeno almacenado.

En otra forma de realización de la invención, la válvula de descarga en el lado de cátodo es una válvula de mariposa. El uso de una válvula de mariposa permite separar una proporción relativamente pequeña de la corriente de cátodo y evacuarla al aire ambiente. De este modo es posible una entrega, relativamente sencilla y no regulada activamente, del gas inerte al aire ambiente.

En otra forma de realización de la invención, el dispositivo presenta un primer sensor de oxígeno, en donde el primer sensor de oxígeno detecta la concentración de oxígeno del aire ambiente. Si concentración de oxígeno en el aire ambiente sube por encima de un valor límite crítico, entonces puede reducirse la cantidad de corriente de gas de cátodo entregada a través de la válvula de descarga. De este modo, si bien se aumenta la concentración de gas inerte en la célula de combustible y la eficacia de la célula de combustible, también se provoca, no obstante, de este modo, que, tras el ajuste de un nuevo equilibrio, para una misma entrega de gas inerte se reduzca la entrega de

oxígeno debido a la menor concentración de oxígeno en la corriente de gas de cátodo y que por tanto la concentración de oxígeno en el aire ambiente pueda mantenerse por debajo de un valor umbral del 15 % al 25 %, de manera especialmente preferente por debajo del 21 %, de manera muy especialmente preferente por debajo de un valor umbral peligroso para los seres humanos.

5 En otra forma de realización de la invención, el dispositivo presenta un segundo sensor de oxígeno, detectando el segundo sensor de oxígeno la concentración de oxígeno en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible. El uso del segundo sensor de oxígeno es ventajoso para hacer funcionar el dispositivo de célula de combustible con una concentración de gas inerte óptima. En este caso se obtiene una eficacia óptima a partir de una  
10 concentración de gas inerte lo más baja posible, una concentración de gas inerte máxima para una emisión de oxígeno mínima y una concentración de gas inerte lo más constante posible para la optimización de la vida útil de la célula de combustible y una potencia de salida constante de la célula de combustible. Con ayuda del segundo sensor de oxígeno puede ajustarse de forma controlada la concentración de oxígeno en la corriente de gas de cátodo, habiendo resultado óptima una concentración del 40 al 70 % en moles, preferentemente del 45 al 60 % en  
15 moles.

Los gases reactantes se cargan por lo general prácticamente secos, es decir con un contenido de humedad (humedad relativa) de prácticamente un 0 %. Formas de almacenamiento habituales como oxígeno líquido, hidrógeno procedente de un acumulador de hidruro metálico o también hidrógeno u oxígeno procedente de un  
20 depósito de gas comprimido no presentan prácticamente nada de humedad debido al modo de almacenamiento. La membrana de la célula de combustible presenta, sin embargo, en el caso del funcionamiento con reactantes no suficientemente humidificados, una vida útil acortada. Por tanto resulta ventajoso humidificar los reactantes, de manera especialmente preferente prácticamente saturar el contenido de agua, es decir ajustar un contenido de humedad (humedad relativa) del 80 al 100 %, de manera especialmente preferente del 90 al 100 %.

25 En otra forma de realización de la invención, el dispositivo presenta un recipiente de reserva para oxígeno líquido. El oxígeno líquido ha resultado especialmente eficiente. Preferentemente, el oxígeno gaseoso se obtiene a partir del oxígeno líquido por medio de un evaporador y de un sobrecalentador.

30 En otra forma de realización de la invención, el dispositivo presenta un acumulador de hidruro metálico para hidrógeno. El hidrógeno, que se obtiene a partir de un acumulador de hidruro metálico, no presenta (casi) gases inertes. De este modo se simplifica el funcionamiento de la célula de combustible. Además, el hidrógeno almacenado como hidruro metálico es más fácil de almacenar en un submarino, en comparación con hidrógeno comprimido o hidrógeno líquido.

35 De forma alternativa o adicional a un acumulador de hidrógeno, el dispositivo presenta un reformador, que produce los reactantes a partir de otras sustancias de partida. De este modo es posible transportar los reactantes de forma segura o sencilla en un submarino y solo producirlos cuando es necesario.

40 En otra forma de realización de la invención, la conexión de lado de cátodo presenta un compresor de lado de cátodo y la conexión de lado de ánodo presenta un compresor de lado de ánodo. Los compresores sirven para compensar las pérdidas de presión en la célula de combustible. De manera especialmente preferente, los compresores están dispuestos en cada caso detrás de los separadores de agua calentados con agua refrigerante. Gracias a esta disposición se evita una condensación en el interior del compresor. Más preferentemente tiene lugar  
45 un descenso de la temperatura de la corriente de gas recirculada en el interior del separador de agua desde la temperatura que presenta la corriente de gas en el lado de salida de la célula de combustible hasta la temperatura que presenta la corriente de gas en el lado de entrada de la célula de combustible. Puesto que con la reacción en el interior de la célula de combustible se produce calor, la corriente de gas se calienta en el interior de la célula de combustible y se generan así gradientes de temperatura. Puesto que los gases presentan preferentemente una  
50 humedad relativa próxima al 100 %, en caso de descenso de la temperatura en la conexión de lado de ánodo o en el lado de cátodo se produciría condensación.

En otra forma de realización de la invención, el dispositivo de célula de combustible presenta una tercera entrada, estando conectada la tercera entrada con el lado de entrada del lado de ánodo de la célula de combustible y  
55 pudiendo alimentarse gas inerte por la tercera entrada. Precisamente para la puesta en marcha de la célula de combustible resulta ventajoso ajustar directamente la concentración deseada de gas inerte mediante adición de gas inerte. Esto es especialmente ventajoso porque la densidad del gas de ánodo puede variar mucho con la composición, por ejemplo de hidrógeno puro a por ejemplo una mezcla del 50 % de hidrógeno y el 50 % de argón la densidad se multiplica más o menos por diez. De este modo se influye mucho en las propiedades fluídicas, por ejemplo en el comportamiento en el interior de un compresor. Por tanto, la adición de gas inerte es ventajosa para  
60 condiciones estables de los ventiladores de recirculación.

En otra forma de realización de la invención, el dispositivo de célula de combustible presenta una cuarta entrada, estando conectada la cuarta entrada con el lado de entrada del lado de cátodo de la célula de combustible y  
65 pudiendo alimentarse gas inerte por la cuarta entrada. También en el lado de cátodo resulta ventajoso añadir gas inerte al arrancar la célula de combustible. Si bien en el lado de cátodo la densidad y por tanto las propiedades

fluídicas del gas de cátodo no varían tanto, una elevada proporción de gas inerte conduce, sin embargo, a un potencial variable del lado de cátodo de la célula de combustible debido a la presión parcial variable del oxígeno. Para permitir un funcionamiento lo más constante posible y por tanto conseguir una vida útil máxima para la célula de combustible, resulta ventajosa la adición de gas inerte también en el lado de cátodo.

5 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para el funcionamiento de un dispositivo de célula de combustible, en donde el procedimiento presenta las siguientes etapas de procedimiento.

- a) introducción de un gas reactante en el dispositivo de célula de combustible
- b) humidificación de un gas reactante en un primer humidificador en el dispositivo de célula de combustible
- 10 c) reacción del gas reactante en la célula de combustible,
- d) separación de agua de la corriente de gas de producto en un primer separador de agua.

Para la humidificación en la etapa b) se usa el agua separada en la etapa d).

15 La ventaja de usar el agua separada en la etapa d) es que su calor, que aumenta debido a la temperatura de salida en el lado de salida de la célula de combustible, proporciona energía para la evaporación y puede humidificar así la corriente de producto de manera sencilla y eficiente.

20 En otra forma de realización de la invención, para calentar el agua se usa el calor residual de la célula de combustible. De manera especialmente preferente se conduce el agua refrigerante de la célula de combustible por un intercambiador de calor, que calienta el agua separada por el primer separador de agua. Así se garantiza que el agua en el primer humidificador puede proporcionar suficiente calor para la vaporización. Gracias al control de proceso, según el cual el calor residual de la célula de combustible se utiliza por tanto para la humidificación, puede efectuarse el procedimiento de manera energéticamente optimizada. De manera especialmente preferente, el procedimiento puede regularse de manera completamente pasiva.

25 En otra forma de realización de la invención se recirculan el gas de cátodo y el gas de ánodo. Una parte de la corriente de gas de cátodo se elimina de la recirculación en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y se entrega al aire ambiente. La corriente de gas de ánodo se recircula por completo.

30 Gracias a la recirculación completa de la corriente de gas de ánodo se evita la entrega de hidrógeno al ambiente, lo que presenta diversas ventajas. Por un lado se evita la entrega de hidrógeno potencialmente peligroso (peligro de formación de gas detonante). Por otro lado puede prescindirse de dispositivos especiales para la oxidación controlada del hidrógeno entregado al aire ambiente. Es más, de este modo, el hidrógeno reacciona por completo. Si se usa hidrógeno almacenado, entonces esto es especialmente importante, porque el oxígeno puede almacenarse de manera relativamente sencilla, por ejemplo como oxígeno líquido. En el caso del hidrógeno, el almacenamiento es costoso y complicado debido a la reducida densidad y a la alta combustibilidad, por lo que resulta ventajoso que el hidrógeno reaccione por completo.

35 En otra forma de realización de la invención, se regula la entrega de la parte de la corriente de gas de cátodo de tal manera que, debido a la entrega de la parte de la corriente de gas de cátodo, la concentración de oxígeno en el aire ambiente no supere un valor del 21 % en moles +/-5 %. Gracias a la monitorización de la concentración de oxígeno en el aire ambiente y a la regulación activa de la entrega de la parte de la corriente de gas de cátodo puede reducirse de manera óptima una amenaza para el entorno del dispositivo de célula de combustible de recirculación en particular para los seres humanos.

40 En otra forma de realización de la invención se ajusta la cantidad de oxígeno entregado con la parte de la corriente de gas de cátodo a través de la concentración de gas inerte en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible.

45 En otra forma de realización de la invención se aumenta la concentración de gas inerte en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible para la reducción del oxígeno entregado con la parte de la corriente de gas de cátodo.

50 Gracias a la reducción de la entrega de la parte de la corriente de gas de cátodo se reduce la entrega de gas inerte, de modo que mediante el oxígeno, a través de sus impurezas, se introduce más gas inerte en el circuito de lo que se expulsa. De este modo se aumenta la concentración de gas inerte hasta que, mediante la concentración aumentada de gas inerte, con la cantidad reducida de la parte de la corriente de gas de cátodo se entregue la misma cantidad de gas inerte que se introduce. De este modo se reduce la expulsión de oxígeno.

55 De manera correspondiente, mediante el aumento de la parte de la corriente de gas de cátodo puede disminuirse la concentración de gas inerte y aumentarse así la entrega de oxígeno al ambiente.

60 En otra forma de realización de la invención, la concentración de gas inerte en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible se ajusta a del 40 al 70 % en moles, preferentemente a del 45 al 60 % en moles, de manera especialmente preferente a del 45 al 55 % en moles. Este intervalo, tal como se desprende por ejemplo del

documento EP 2 840 636 A1, no es preferible, ya que en este intervalo se produce ya un perjuicio al rendimiento de la célula de combustible. No obstante, este intervalo ha resultado ventajoso de acuerdo con la invención porque, mediante el mismo, es posible una evacuación constante de gas inerte con una entrega relativamente baja de oxígeno al ambiente. Con un contenido típico del 0,5 % de proporción de gas inerte en el oxígeno (pureza técnica, 99,5 %) se obtiene como resultado que, por tanto, una proporción de aproximadamente el 0,5 % del oxígeno utilizado se libera al aire ambiente y por tanto también se pierde para la obtención de energía.

En otra forma de realización de la invención, la concentración de gas inerte en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y la concentración de gas inerte en el lado de salida del lado de ánodo de la célula de combustible se ajustan igual. Se prefieren especialmente concentraciones de gas inerte iguales porque, a través de la membrana que separa el lado de ánodo del lado de cátodo de la célula de combustible, en particular en el caso de una célula de combustible PEM, también puede difundirse gas inerte. Debido a esta difusión se produce un equilibrio solo en caso de concentraciones de gas inerte iguales. Cuanto mayor sea la desviación del equilibrio, más procesos se desarrollarán en el interior de la célula de combustible para ajustar el equilibrio. En otra forma de realización de la invención, el gas de cátodo recirculado y el gas de ánodo recirculado se comprimen. Debido a la compresión del gas que se recircula se compensan la pérdida de presión en el interior de la célula de combustible. De manera especialmente sencilla, la compresión del gas de ánodo recirculado puede realizarse cuando este presenta una alta proporción de gas inerte, preferentemente del 40 al 70 % en moles, preferentemente hasta del 45 al 60 % en moles, de manera especialmente preferente hasta del 45 al 55 % en moles, ya que de este modo el gas de ánodo presenta una densidad relativamente alta, que es técnicamente más fácil de comprimir. En particular, debido a la alta proporción de gas inerte puede implementarse una densidad aproximadamente constante, lo que conduce a condiciones de proceso con menos variaciones.

En otra forma de realización de la invención, la cantidad de materia de gas inerte que se elimina de la recirculación con la parte de la corriente de gas de cátodo en el lado de salida del lado de cátodo de la célula de combustible y se entrega al aire ambiente se elige igual a la cantidad de materia de gas inerte que se alimenta al dispositivo de célula de combustible de recirculación a través de la entrada de oxígeno. Esto corresponde al estado estacionario.

En otro aspecto, la invención se refiere a un submarino con un dispositivo de célula de combustible de acuerdo con la invención. El dispositivo de célula de combustible de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso para un submarino. Gracias al uso del agua separada para humidificar los reactantes, el dispositivo de célula de combustible es especialmente compacto y robusto y por tanto especialmente adecuado para su utilización en un submarino.

De manera especialmente preferente se trata de un submarino con una célula de combustible de recirculación.

En otro aspecto, la invención se refiere a la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención en un submarino.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el procedimiento de acuerdo con la invención se pone en práctica en un submarino de tal manera que la cantidad de oxígeno entregada mediante la entrega de la parte de la corriente de gas de cátodo se ajusta de tal modo que se corresponda con o se sitúe por debajo de la cantidad de oxígeno del consumo de oxígeno en el interior del submarino.

Se ha constatado que al poner en práctica el procedimiento de acuerdo con la invención en un submarino, de manera especialmente preferente la concentración de gas inerte se ajusta a de un 40 a un 70 % en moles, preferentemente a de un 45 a un 60 % en moles, de manera especialmente preferente a de un 45 a un 55 % en moles. Se ha constatado que, con esta concentración de gas inerte, la energía entregada por la célula de combustible corresponde más o menos a la cantidad de energía necesaria y al mismo tiempo la cantidad de oxígeno entregado corresponde más o menos a la cantidad de oxígeno consumido por la tripulación. Puesto que la necesidad de energía y de oxígeno se ajusta a escala, como una primera aproximación, con el tamaño de la embarcación y, por tanto, de la tripulación, este valor depende, de manera aproximada, del tamaño de la embarcación.

A continuación se explica más detalladamente el dispositivo de célula de combustible de acuerdo con la invención con ayuda de ejemplos de realización representados en los dibujos.

La figura 1 representación esquemática de un primer dispositivo de célula de combustible

La figura 2 representación esquemática de un segundo dispositivo de célula de combustible de recirculación

En la figura 1 está representado esquemáticamente un dispositivo de célula de combustible. El dispositivo de célula de combustible presenta una célula de combustible 10 con un lado de cátodo 11 y un lado de ánodo 12. En el lado de cátodo 11 tiene lugar la reducción de  $O_2$  dando lugar a  $O^{2-}$  y en el lado de ánodo 12 tiene lugar la oxidación de  $H_2$  dando lugar a  $H^+$ . El gas de cátodo que sale del lado de cátodo 11 de la célula de combustible 10 se conduce a un primer separador de agua 21, en el que se separa en forma líquida el agua arrastrada. El primer separador de agua 21 presenta una descarga de agua 85, para poder evacuar el agua que se produce en la célula de combustible 10.

Al menos una parte del agua separada en el primer separador de agua 21 es guiada a través de un compresor 41 y un intercambiador de calor 43 a un primer humidificador 51. El compresor 41 está realizado preferentemente en forma de bomba. Desde un depósito de oxígeno 70, por ejemplo para oxígeno líquido, se conduce oxígeno a través de un sobrecalentador 75 al primer humidificador 51. El oxígeno absorbe allí agua y se introduce en el lado de cátodo 11 de la célula de combustible 10. Los demás componentes, en particular la parte de ánodo, se han omitido para mayor simplicidad. El intercambiador de calor 43 funciona preferentemente con el agua refrigerante de la célula de combustible 10, con lo cual no tiene que aportarse energía adicional al primer evaporador.

En la figura 2 está representado esquemáticamente un dispositivo de célula de combustible de recirculación a modo de ejemplo. El dispositivo de célula de combustible de recirculación presenta una célula de combustible 10 con un lado de cátodo 11 y un lado de ánodo 12. En el lado de cátodo 11 tiene lugar la reducción de  $O_2$  dando lugar a  $O^{2-}$  y en el lado de ánodo 12 tiene lugar la oxidación de  $H_2$  dando lugar a  $H^+$ . El gas de cátodo que sale del lado de cátodo 11 de la célula de combustible 10 se recircula a través de un primer separador de agua 21 y un compresor 31. El gas de ánodo que sale del lado de ánodo 12 de la célula de combustible 10 se recircula a través de un segundo separador de agua 22 y un compresor 32. A través de una válvula de descarga 15 se entrega una parte de la corriente de gas de cátodo al aire ambiente. Desde el primer separador de agua 21 y el segundo separador de agua 22 puede eliminarse agua del circuito a través de una descarga de agua 85.

Para la alimentación de nuevos reactantes, el dispositivo de célula de combustible de recirculación dispone de un depósito de hidrógeno 60 y de un depósito de oxígeno 70, preferentemente para oxígeno líquido, a través de un sobrecalentador 75. El oxígeno se incorpora a través de un primer humidificador 51 al circuito de cátodo y el hidrógeno a través de un segundo humidificador 52 al circuito de ánodo. El primer humidificador 51 y el segundo humidificador 52 presentan preferentemente una membrana permeable al agua, preferentemente de un polímero de tetrafluoretileno sulfonado, por ejemplo Nafion (DuPont) o Flemion (Asahi). El primer humidificador 51 se alimenta a través de un compresor 41 y un intercambiador de calor 43 con agua separada en el primer separador de agua 21. El segundo humidificador 52 se alimenta a través de un compresor 42 y un intercambiador de calor 44 con agua separada en el segundo separador de agua 22. El compresor 42 está realizado preferentemente en forma de bomba. Evidentemente también son concebibles cualesquiera otras combinaciones para alimentar los humidificadores con el agua separada en los separadores de agua, en particular, que a través del compresor 41 y el intercambiador de calor 43 se alimente el primer humidificador 51 y el segundo humidificador 52 con agua separada en el primer separador de agua 21.

Los intercambiadores de calor 43, 44 funcionan preferentemente con agua refrigerante procedente de la célula de combustible 10. Esta forma de realización es especialmente preferente, ya que el agua refrigerante abandona la célula de combustible 10 a la máxima temperatura presente en el lado de entrada de la célula de combustible 10. Así se precaliente el agua, y por tanto el oxígeno o hidrógeno humidificado con el agua, ya a la temperatura correcta. De este modo no es necesaria una regulación activa, sino que el sistema se regula por sí solo de forma pasiva.

Para la puesta en marcha de la célula de combustible puede incorporarse, a través de las alimentaciones de gas inerte 80, gas inerte al circuito de ánodo y al circuito de cátodo y ajustarse así las condiciones deseadas.

## Referencias

10	célula de combustible
45	11 lado de cátodo
	12 lado de ánodo
	15 válvula de descarga
	21 primer separador de agua
	22 segundo separador de agua
50	31 compresor
	32 compresor
	41 compresor
	42 compresor
	43 intercambiador de calor
55	44 intercambiador de calor
	51 primer humidificador
	52 segundo humidificador
	60 depósito de hidrógeno
	70 depósito de oxígeno
60	75 sobrecalentador
	80 alimentación de gas inerte
	85 descarga de agua



REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de célula de combustible con al menos una célula de combustible (10), al menos un primer separador de agua (21), una primera alimentación de reactante y al menos un primer humidificador (51), en donde el dispositivo de célula de combustible está realizado como dispositivo de célula de combustible de recirculación, en donde la célula de combustible (10) presenta un lado de entrada y un lado de salida así como un lado de ánodo (12) y un lado de cátodo (11), en donde la primera alimentación de reactante está conectada al primer humidificador (51), en donde el primer humidificador (51) está conectado al lado de entrada de la célula de combustible (10), en donde el lado de salida de la célula de combustible (10) está conectado al primer separador de agua, en donde el dispositivo presenta un primer dispositivo de transporte de agua, que transporta agua del primer separador de agua (21) al primer humidificador (51), en donde el dispositivo presenta una conexión de lado de cátodo, estando la conexión de lado de cátodo entre el lado de salida del lado de cátodo (11) de la célula de combustible (10) y el lado de entrada del lado de cátodo (11) de la célula de combustible (10), en donde el dispositivo presenta una conexión de lado de ánodo, siendo la conexión de lado de ánodo una conexión entre el lado de salida del lado de ánodo (12) de la célula de combustible (10) y el lado de entrada del lado de ánodo (12) de la célula de combustible (10), en donde en la conexión de lado de cátodo está dispuesto el primer separador de agua (21), en donde el dispositivo presenta un segundo humidificador (52) en el lado de ánodo, **caracterizado por que** el primer humidificador (51) está dispuesto en el lado de cátodo por fuera de la conexión de lado de cátodo.
2. Dispositivo de célula de combustible según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el primer dispositivo de transporte de agua presenta un primer intercambiador de calor (43).
3. Dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el primer intercambiador de calor (43) se calienta con agua refrigerante de la célula de combustible (10).
4. Dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** entre el primer humidificador (51) y el primer separador de agua (21) está dispuesta una realimentación de agua.
5. Dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el primer humidificador (51) presenta una membrana permeable al agua.
6. Dispositivo de célula de combustible según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el primer humidificador (51) presenta una membrana de polímero de tetrafluoroetileno sulfonado.
7. Dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el primer humidificador (51) está realizado como baño de agua.
8. Dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el dispositivo presenta un segundo dispositivo de transporte de agua, que transporta agua del primer separador de agua (21) al segundo humidificador (52).
9. Procedimiento para el funcionamiento de un dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento presenta las etapas de procedimiento:
- a) introducción de un gas reactante,
  - b) humidificación de un gas reactante,
  - c) reacción del gas reactante en la célula de combustible (10),
  - d) separación de agua de la corriente de gas de producto,
- caracterizado por que** para la humidificación en la etapa b) se usa agua separada en la etapa d).
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** para calentar el agua se usa el calor residual de la célula de combustible.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado por que** el proceso se regula de forma totalmente pasiva.
12. Submarino con un dispositivo de célula de combustible según una de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Puesta en práctica del procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11 en un submarino según la reivindicación 12.

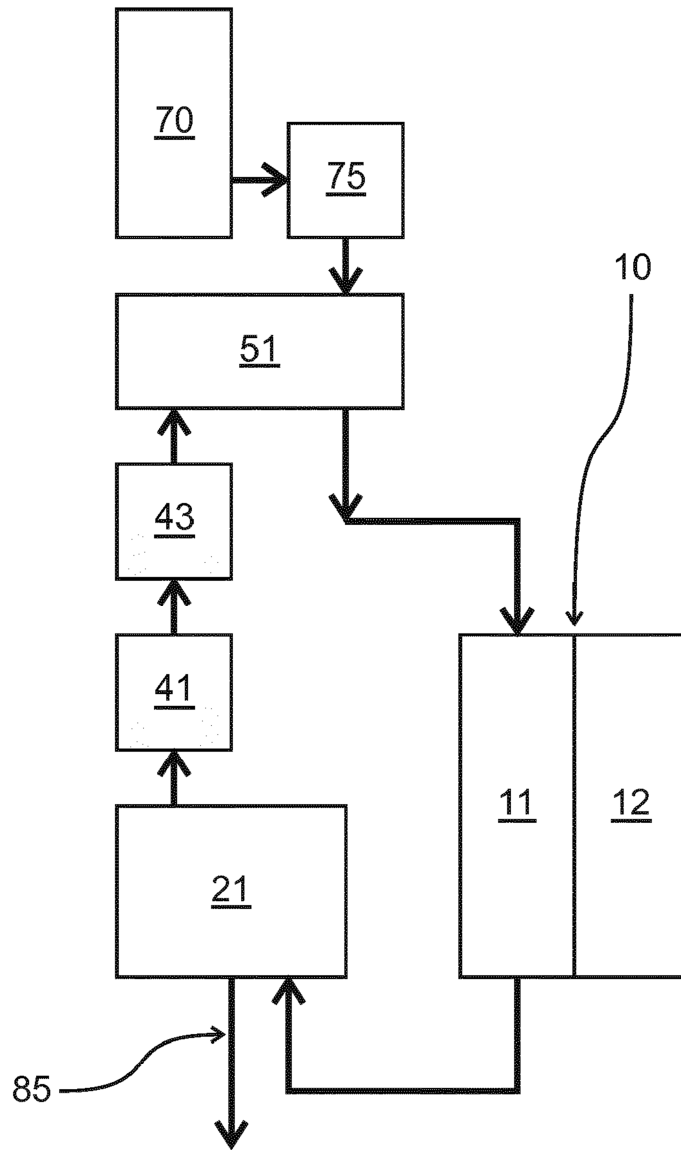


Fig. 1

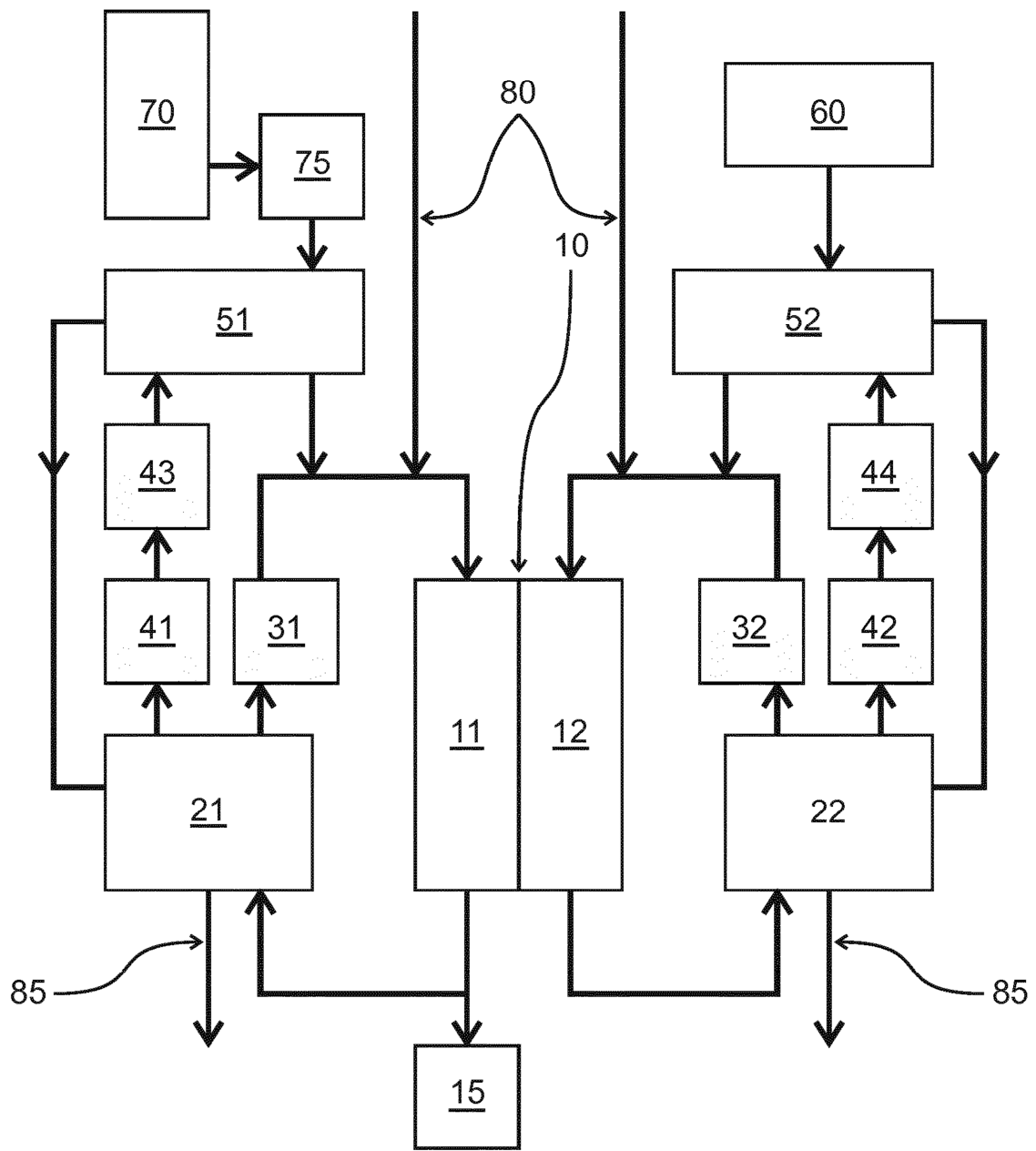


Fig. 2