

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 763**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0202 (2006.01)
H01M 8/023 (2006.01)
H01M 8/0258 (2006.01)
H01M 8/0267 (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M (2006.01)
H01M 8/1018 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2004 PCT/EP2004/014420**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05060031**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2004 E 04804023 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 1695403**

54 Título: **Celda de combustible de membrana alimentada a contracorriente con aire no humidificado**

30 Prioridad:

19.12.2003 IT MI20032531

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

14.06.2019

73 Titular/es:

**NUVERA FUEL CELLS, LLC (100.0%)
Building 1 129 Concord Road
Billerica, MA 01821, US**

72 Inventor/es:

**FAITA, GIUSEPPE;
TORO, ANTONINO;
MERLO, LUCA y
XUE, ZHI, YANG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 716 763 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

Celda de combustible de membrana alimentada a contracorriente con aire no humidificado

5 **Antecedentes de la invención**

Las celdas de combustible están caracterizadas por su capacidad de convertir directamente la energía química de un combustible, por ejemplo, hidrógeno puro o gas que contiene hidrógeno, en energía eléctrica sin ninguna fase de combustión intermedia. Esto permite que las celdas de combustible eliminen las restricciones del principio de Carnot y, por lo tanto, tengan una eficacia energética intrínsecamente más alta que los generadores convencionales.

Se conocen varios tipos de celdas de combustible, entre los que las celdas de combustible de membrana son un dispositivo de estado sólido con una estructura interna particularmente simplificada y con una capacidad notable tanto para proporcionar la potencia nominal en un tiempo muy limitado a partir de condiciones de producción nula como para responder rápidamente a las solicitudes de energía eléctrica instantáneas. Este conjunto de características hace que las celdas de combustible de membrana sean muy atractivas para su uso en el campo de la automoción y estacionario en aparatos eléctricos pequeños, tal como es el caso, muy interesante desde el punto de vista comercial, de sistemas dirigidos a instalaciones de viviendas privadas, hoteles, relés de telecomunicaciones, así como centros informáticos y hospitales como unidad de emergencia.

Junto a estas características, las celdas de combustible de membrana presentan, sin embargo, también algunos inconvenientes: entre estos, la necesidad de mantener la membrana polimérica conductora de protones en un estado completamente hidratado tiene particular relevancia, siendo su conductividad precisamente una función de su contenido de agua.

La membrana debe ser inerte frente a la acción fuertemente agresiva del peróxido y los compuestos radicales que se forman como productos de reacción intermedios y, por esta razón, los tipos disponibles actualmente en el mercado consisten en polímeros perfluorados. En las cadenas de polímero se insertan grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), que se deben disociar: la carga eléctrica libre resultante, de hecho, determina una orientación espacial particular de las cadenas de polímero con formación de canales reticulares a lo largo de los que se produce la migración iónica. La disociación, que es, por tanto, un paso obligatorio para la formación de canales, solo se produce cuando la membrana contiene una determinada cantidad de agua, es decir, cuando la membrana se caracteriza por un grado adecuado de hidratación. El contenido de agua de la membrana es el resultado de un equilibrio delicado entre el agua formada durante el funcionamiento y el agua extraída de los gases que fluyen a través de la celda de combustible. La extracción de agua puede llegar a ser peligrosamente alta cuando la celda de combustible se hace funcionar a presiones moderadas, tal como se requiere para minimizar el consumo de energía del parásito, lo que afecta negativamente a la eficacia del sistema global. Con presiones de funcionamiento moderadas, en particular, cercanas a atmosféricas, los caudales de gas volumétricos resultan ser altos: en el lado del aire, la situación es entonces particularmente crítica, puesto que para mantener una presión parcial de oxígeno suficiente también en las regiones de la celda cerca de la salida, el aire se suministra en una cantidad sustancialmente superior, normalmente el doble, al valor teóricamente requerido. Con el fin de disminuir la extracción de agua para conservar la hidratación necesaria de la membrana, se desvelan varios dispositivos en la técnica anterior dirigidos a saturar los gases de alimentación y, en especial, el aire, con vapor de agua a temperaturas cercanas a las del funcionamiento de la celda de combustible. La saturación de aire se puede lograr de la manera más sencilla mediante el burbujeo del aire en saturadores externos adecuados que consisten en recipientes en los que el agua desmineralizada se mantiene a la temperatura deseada mediante intercambio térmico, por ejemplo, con el agua de enfriamiento de la celda de combustible: no obstante, al tener que mantener las superficies de intercambio térmico dentro de límites razonables, la temperatura promedio del saturador resulta más baja que la de la celda y, por tanto, el aire todavía tiene la capacidad potencial de deshidratar la membrana, que se representa, en particular, en condiciones de alta producción. Una modificación de este dispositivo, descrita en la solicitud de patente DE 103 04 657, determina que el agua líquida arrastrada por el aire de escape y descargada de la celda de combustible se separe y se recoja en un recipiente integrado con la propia celda: de esta manera, se logra tanto una simplificación del sistema global, puesto que se elimina el saturador externo, como un nivel térmico superior para la evaporación del agua debido al intercambio térmico mejorado. Sin embargo, también con esta solución, la temperatura de saturación, aunque aumentada, sigue siendo inferior a la del funcionamiento de la celda de combustible. A fin de completar la saturación de la alimentación de aire con vapor de agua, resultaría necesario recurrir a fuentes adicionales de energía térmica con la consiguiente disminución de la eficacia energética del sistema global: un procedimiento de este tipo se reivindica en el documento US 6.350.535, en el que el agua líquida atomizada se añade a la alimentación de aire y la mezcla así obtenida se dirige a través de un intercambiador térmico provisto de la energía térmica requerida para evaporar el agua. En cualquier caso, estos dispositivos requieren instrumentos de control de nivel, bombas para la alimentación de agua, control de caudal de purga para prevenir la acumulación de impurezas inevitablemente presentes, aunque como trazas, en el agua que se evapora, con consecuencias razonables sobre los costes totales. En el documento US 6.066.408, se describe un método de humidificación que comprende celdas de humidificación intercaladas con las celdas de combustible de una pila: de esta manera, las celdas de humidificación funcionan prácticamente como celdas de enfriamiento en las que el enfriamiento se asegura mediante la evaporación del agua requerida para saturar el aire que se hace fluir a través de las mismas. La temperatura de humidificación resulta

superior a la obtenida con los saturadores externos analizados anteriormente, pero siempre inferior a la de las celdas de combustible, puesto que todavía se requiere alguna diferencia de temperatura para mantener una tasa de intercambio térmico adecuada. Sin embargo, tal dispositivo es difícilmente eficaz en la fase de puesta en marcha y con una producción de potencia baja, cuando la temperatura de la celda es significativamente inferior a la de en el funcionamiento de régimen.

En el documento US 2001/0015501, se desvela el uso de un aparato comúnmente definido como unidad entálpica. Tal unidad consiste en un recipiente dividido en dos compartimentos mediante una membrana permeable al agua selectiva: los dos compartimentos se alimentan, respectivamente, con aire a temperatura ambiente para dirigirse a la pila y con aire de escape caliente saturado de vapor de agua que sale de las celdas. Se produce un intercambio de calor y agua a través de la membrana desde el escape hasta la alimentación de aire, que se calienta y se humidifica: sin embargo, también en este caso, la temperatura final de la alimentación de aire es, sin duda, inferior a la temperatura de funcionamiento de las celdas de combustible. Se desvela un dispositivo similar en el documento DE 199 18 849, en el que la transferencia de agua y de calor no se produce a través de una membrana selectiva, sino más bien a través del uso de un tambor giratorio subdividido en sectores cuyas paredes internas están provistas de una película de material higroscópico, por ejemplo, una sal de litio. El giro del tambor pone a cada sector posteriormente en comunicación, en primer lugar, con el aire de escape que transfiere su contenido de agua al material higroscópico y, después, con la alimentación de aire seco que se calienta y extrae el agua del material higroscópico. Por supuesto, este dispositivo también se somete a las limitaciones mencionadas previamente.

En el documento US 5.441.821, se logra un determinado nivel térmico y de humedad a través del reciclaje del aire de escape en el compresor o ventilador de alimentación de aire: en este caso, suponiendo que el aire de escape se sature con vapor de agua, la humedad resultante de la corriente de aire global es una función de la relación entre los caudales del reciclaje y el aire nuevo del entorno. Puesto que esta relación no puede ser muy grande con el fin de contener el tamaño de los ventiladores o compresores y el consumo de energía relevante dentro de límites razonables, el contenido de humedad de aire global es de nuevo no satisfactorio. Asimismo, el reciclaje del aire de escape agotado en oxígeno implica que la presión parcial promedia de oxígeno dentro de las celdas de combustible sea inferior a la que caracteriza el funcionamiento sin reciclaje. Esto puede implicar una determinada disminución de los rendimientos.

A fin de que se eviten los inconvenientes anteriores, al tiempo que se logre una hidratación segura y completa de la membrana, el documento US 6.406.807 desvela la inyección directa de agua dentro de las celdas de combustible: la evaporación extrae, de manera eficaz, el calor de reacción que genera, de manera simultánea, la presión parcial de vapor requerida para mantener una correcta hidratación de las membranas. El método es de alguna manera crítico teniendo en cuenta el hecho de que la cantidad de agua ha de calibrarse en función de la producción de potencia para prevenir los dos riesgos opuestos de pérdida de hidratación (inyección de una cantidad insuficiente de agua) y de desbordamiento de electrodos (inyección de una cantidad excesiva de agua).

Una manera adicional de enfrentar el problema de la deshidratación de la membrana se analiza en el documento US 2002/0068214: además de la humidificación llevada a cabo por medio de uno de los procesos desvelados anteriormente, el cátodo de celda de combustible de membrana tiene una porosidad reducida en la región de entrada de aire, que se expone más al riesgo de una evaporación excesiva de agua. De esta manera, la extracción de agua en forma de vapor o incluso en forma de líquido resulta que cuanto más impedida está, menor es la porosidad residual, con una mejor conservación de la hidratación de la membrana. Este procedimiento conlleva dos inconvenientes graves, uno asociado a la disminución simultánea de la tasa de difusión de oxígeno que conduce a la caída del rendimiento y el otro a la estructura de electrodo más compleja, que no cumple con los requisitos de producción a gran escala y de bajo coste.

Los tipos anteriores o el acondicionamiento de alimentación de aire, debido a sus limitaciones intrínsecas, son aceptables solo en caso de funcionamiento a alta presión, normalmente de 0,3 a 0,4 MPa (3 a 4 bares), es decir, cuando la alimentación de aire tiene un caudal volumétrico sustancialmente reducido y puede tener una temperatura superior a la ambiente en el efecto de compresión, al tiempo que estos son discutibles y poco fiables para el funcionamiento a una presión por debajo de 0,3 MPa (3 bares), en particular, por debajo de 0,25 MPa (2,5 bares).

El objetivo básico de la presente invención es superar las limitaciones de la técnica anterior mediante la divulgación de una celda de combustible que puede hacerse funcionar con aire humidificado no externamente también a presiones moderadas.

Los documentos WO 00/63992 A y US 2001/033956 A1 describen una celda de combustible de membrana delimitada por placas bipolares que comprenden un compartimento catódico y un compartimento anódico, en la que el compartimento catódico comprende medios para la alimentación de aire desde la parte inferior hasta la parte superior y el compartimento anódico comprende medios para la alimentación de combustible que contiene hidrógeno desde la parte superior hasta la parte inferior. Al menos uno de los compartimentos cátodo y anódico comprende un distribuidor de flujo que consiste en un material poroso.

Descripción de la invención

La celda de combustible de membrana de la presente invención se define en la reivindicación 1. La celda de combustible está equipada con unas placas bipolares dispuestas verticalmente, unos distribuidores de flujo de alimentación de gas internos, un ánodo y cátodo catalíticos, una membrana conductora de protones y un dispositivo de enfriamiento, consistiendo dichos distribuidores internos en elementos planos porosos provistos opcionalmente de deformabilidad y elasticidad residual, tales como los materiales reticulados tridimensionales, los materiales sinterizados, las mallas yuxtapuestas o las láminas expandidas, en los que la alimentación de gas con el caudal ajustado en función de la producción de corriente eléctrica está compuesta de aire humidificado no externamente introducido en la parte inferior de la celda y de hidrógeno o gas que contiene hidrógeno, opcionalmente saturado con vapor de agua, introducido desde la parte superior de la celda (flujos de gas a contracorriente), en los que la presión del aire de salida es inferior a 0,3 MPa (3 bares), preferentemente inferior a 0,25 MPa (2,5 bares) e incluso más preferentemente cercana a presión atmosférica, en cuyo caso, la caída de presión del aire a través del distribuidor de flujo relevante es inferior a 0,1 MPa (1 bar) y, normalmente, igual a 0,05 MPa (0,5 bares) en las condiciones de funcionamiento correspondientes a la producción de corriente nominal máxima.

De acuerdo con una realización preferida, el aire se alimenta a una presión inferior a 0,3 MPa (3 bares), la caída de presión a través del distribuidor de flujo relevante es insignificante y la temperatura del aire descargado de la celda se mantiene cercana a, pero por debajo del punto de condensación, lo que corresponde a la presión parcial del vapor de agua, que es una función de la relación de moles del agua de producto respecto a los moles de aire y vapor descargados. De acuerdo con una realización adicional preferida de la invención, el agua líquida se inyecta en la parte inferior de la celda (en correspondencia con la entrada de aire a una presión inferior a 0,3 MPa (3 bares)), estando su caudal ajustado en función de la producción de corriente eléctrica. De acuerdo con una realización adicional preferida de la invención, el agua líquida se inyecta en la parte inferior de la celda y los caudales del aire alimentado a una presión inferior a 0,3 MPa (3 bares) y del agua inyectada, ajustados al valor requerido para la producción nominal máxima, se mantienen constantes en todo el intervalo de corriente eléctrica.

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará posteriormente en el presente documento haciendo referencia a las siguientes figuras, que tienen un fin simplemente de ejemplo:

- la Figura 1, que muestra una sección transversal de la celda de combustible de membrana de acuerdo con la invención que indica también las direcciones de los flujos de gas.
- La Figura 2, que muestra, en detalle, una realización del distribuidor de flujo de alimentación de gas interno que consiste en un material reticulado tridimensional.
- La Figura 3, que muestra una sección transversal de una realización de una celda de combustible de membrana de acuerdo con la técnica anterior.
- La Figura 4, que muestra una multiplicidad de celdas de combustible de membrana de acuerdo con la invención laminadas en una pila capaz de generar una corriente eléctrica de alta tensión, tal como se requiere normalmente en los aparatos eléctricos.
- La Figura 5, que indica un diagrama del ciclo de funcionamiento con respecto a una pila de celda de combustible de membrana 15 alimentado con aire no prehumidificado.
- La Figura 6, que muestra la estabilidad de tensión de la pila de la Figura 5, tomada en diferentes momentos a una densidad de corriente de 2.000 A/m².
- La Figura 7, que esboza la sección transversal de una celda de combustible de membrana de acuerdo con la invención con inyección de agua en la parte inferior, en el lado de la alimentación de aire.

Descripción detallada de los dibujos

Durante el funcionamiento de una celda de combustible, ya sea individual o ensamblada en una pila de múltiples celdas, la región de la membrana más expuesta al riesgo de deshidratación es la inmediatamente adyacente a la entrada de gas y, en particular, a la entrada de aire a la que se hará referencia específica posteriormente en el presente documento. Esta región, en realidad, se somete a una evaporación rápida del agua de producto, que se genera mediante la reacción entre el aire, los protones que migran a través de la membrana y los electrones que fluyen a través del circuito externo. Si la tasa de evaporación es superior a la de la formación de agua, la membrana se somete a una deshidratación progresiva que impide la migración de protones con la consiguiente caída de la conductividad y los rendimientos. Cabe destacar que, si la situación de deshidratación o de hidratación insuficiente persiste en el tiempo, la estructura de polímero se somete a un proceso de reorganización estructural lento que hace que la pérdida de conductividad sea permanente. Además, en condiciones de deshidratación grave, las características mecánicas de la membrana y, en particular, su reserva de plástico se deterioran considerablemente, lo que aumenta el riesgo de desarrollar defectos intolerables, tales como porosidades o microfracturas, especialmente localizadas en las zonas de mayor tensión mecánica, tales como, por ejemplo, los bordes y las posibles irregularidades en las superficies de los electrodos.

A fin de prevenir estos problemas, la técnica anterior se dirige sustancialmente a garantizar la prehumidificación de la alimentación de aire que inicialmente contiene solo la humedad ambiente (posteriormente en el presente

documento definida como aire seco), que, no obstante, está incompleta por las razones mencionadas anteriormente, solo suaviza los riesgos de deshidratación sin eliminar los mismos, y/o emplear los electrodos provistos de una porosidad inferior en la región de entrada de gas, capaz de impedir la difusión del agua de producto conservando mejor la hidratación de la membrana, pero a costa de una disminución del rendimiento y de complicaciones no insignificantes en la fase de fabricación. En las regiones central y terminal en el lado de salida de aire de escape, el avance de la reacción determina la formación de cantidades crecientes de agua que, una vez se ha saturado el aire, se separan en la fase líquida: la hidratación de la membrana es claramente máxima en estas regiones, pero la presencia de gotas de agua conlleva dificultades en la distribución del aire cuando los distribuidores internos consisten en elementos planos cuya superficie está provista de una multiplicidad de ranuras alimentadas en paralelo con aire. La presencia de gotas de agua atrapadas en el interior de algunas de las ranuras como materia previene, de hecho, el paso del aire y, por lo tanto, las partes de electrodo correspondientes se inactivan, con una caída global en cuanto a los rendimientos de la celda. El problema se atenúa mediante la adopción de secciones de paso de ranura que producen una caída de presión suficiente como para retirar por completo las gotas. Tal solución, que implica un mayor consumo de energía para la presurización necesaria del aire, pierde eficacia en los caudales bajos correspondientes a las condiciones de producción eléctrica reducida o nula. La expulsión completa de agua líquida de la celda es, asimismo, muy difícil y obliga, de manera invariable, a la alimentación del aire desde la parte superior de la celda para acoplar el efecto de la gravedad al arrastre ejercido por el aire de escape que sale en la parte inferior.

Los inventores, sobre la base de amplios ensayos, hallaron, de manera sorprendente, que resulta posible hacer funcionar una celda de combustible de manera estable en un amplio intervalo de densidades de corriente, tal como lo solicitan las aplicaciones prácticas, con tensiones que corresponden a buenas eficacias de conversión de energía y con excesos estequiométricos equivalentes a aquellos de uso común en la técnica anterior también a presiones moderadas, en particular, por debajo de 0,3 MPa (3 bares) y más particularmente a presiones casi atmosféricas y sin prehumidificación de la alimentación de aire. Tal resultado de gran interés práctico se hace posible mediante la adopción simultánea de distribuidores de gas internos que consisten en elementos porosos planos, por ejemplo, materiales reticulados tridimensionales, materiales sinterizados, mallas yuxtapuestas, tal como se describen en el documento US 5.578.388, al tiempo que la alimentación de aire seco desde la parte inferior de la celda. El material reticulado tridimensional se muestra en la Figura 2: el material se obtiene de una espuma de polímero de celdas abiertas reforzada con un recubrimiento metálico, por ejemplo, níquel o aleación de níquel-cromo, siendo preferida esta última debido a su resistencia a la corrosión potenciada. Como alternativa, la espuma de polímero se refuerza con un recubrimiento de resina que contiene una carga conductora, por ejemplo, en forma de partículas de grafito. Mediante el ajuste del espesor de recubrimiento y la selección, de manera adecuada, de los materiales constituyentes, resulta posible obtener un material reticulado con una resistencia a la compresión adecuada y dotado de elasticidad residual, tal como se requiere, con el fin de garantizar el mejor contacto eléctrico entre las placas bipolares y los electrodos. El distribuidor interno en forma de elemento plano poroso tiene la ventaja, en comparación con el tipo que consiste en un elemento plano ranurado, de aceptar la presencia de gotas de agua sin introducir heterogeneidades sensibles en la distribución de gas, en particular, de aire. Además, si la relación del volumen interno de vacío respecto al volumen total del elemento poroso es alta, normalmente por encima del 50 %, la velocidad de paso del gas se reduce y, por lo tanto, también se reduce de igual manera el efecto de arrastre de las gotas de agua, que ahora pueden filtrarse al menos parcialmente con el efecto de la gravedad a la parte inferior de la celda, en la que facilitan el proceso de humidificación de la alimentación de aire seco y mantienen una hidratación óptima de la membrana justo en la región de mayor criticidad. Resulta evidente para un experto en la materia que no se pueda obtener un efecto similar con los distribuidores internos del tipo ranurado, puesto que el efecto conflictivo entre el arrastre del flujo de aire en sentido ascendente dentro de las ranuras y la fuerza de gravedad que actúa en sentido descendente aumentaría la población de gotas de agua en las ranuras con un empeoramiento inaceptable de la distribución de gas. La Figura 1 muestra una sección transversal de la celda de combustible de acuerdo con la invención, en la que (15) indica la celda de combustible, (16) el dispositivo de enfriamiento, (1) y (2), respectivamente, la entrada de aire seco y la salida de aire de escape, (3) y (4) la entrada y la salida del hidrógeno puro o el gas que contiene hidrógeno, (5) y (6) la entrada y salida del agua de enfriamiento, (7) las placas bipolares fabricadas a partir de material conductor, por ejemplo, grafito o materiales compuestos de polímero-grafito o aleaciones metálicas, tales como acero inoxidable, (8) los distribuidores internos de gas de la celda que consisten en elementos planos porosos, por ejemplo, fabricados a partir del material reticulado tridimensional de la Figura 2, (9) el cátodo, que es el electrodo catalizado alimentado con aire, (10) el ánodo, que es el electrodo catalizado alimentado con hidrógeno o gas que contiene hidrógeno, (11) la membrana conductora de protones, (12) los armazones de junta de sellado provistos, en forma de placas bipolares, de orificios apropiados adecuados para formar, mediante yuxtaposición, los colectores longitudinales para el paso de los gases y el agua de enfriamiento (identificados mediante las líneas con cruces), (13) las varillas de conexión necesarias para mantener el conjunto en compresión con el fin de lograr el sellado periférico de los gases al entorno externo y el contacto eléctrico entre las placas bipolares, los distribuidores y los electrodos, (14) un elemento poroso equivalente a los elementos (8) adecuados para garantizar la distribución uniforme del agua de enfriamiento y para establecer la continuidad eléctrica entre el cátodo (9) de la celda y el contacto externo (+). Los flujos de los dos gases, el de sentido ascendente de aire y el de sentido descendente de combustible, se representan, respectivamente, mediante la línea continua y mediante la línea de puntos. Para lograr una mejor comprensión de la invención, la Figura 3 muestra una sección de una vista superior de una celda de combustible de acuerdo con la técnica anterior, en la que los componentes equivalentes con respecto a la celda de los dibujos anteriores se definen mediante los mismos números de referencia. Tal como

se puede observar, los distribuidores (8) internos consisten en elementos planos libres de porosidad y provistos de ranuras verticales. Los distribuidores ranurados constituyen normalmente un conjunto con las placas bipolares. En la Figura 3, también se indican los flujos de alimentación y de descarga del aire (1) y (2) y del combustible (3) y (4), que se dirigen, ambos, desde la parte superior hasta la parte inferior de la celda (flujos de corrientes en paralelo). La Figura 4 muestra la manera en la que la multiplicidad de celdas de acuerdo con la invención se puede ensamblar para formar una pila que comprende, además de las diversas celdas, también dos placas (17) y (18) terminales cuya rigidez garantiza una compresión uniforme de todos los componentes en la dirección longitudinal. Las líneas con cruces indican los colectores para el paso de las alimentaciones de gas, los gases de descarga y el agua de enfriamiento y que se forman mediante la yuxtaposición de los orificios adecuados presentes en las placas bipolares y en los armazones de junta, tal como se conoce en la técnica.

Ejemplo

La invención se sometió a ensayo en dos realizaciones diferentes: la primera realización pretende sacar provecho de la capacidad mencionada del elemento de tipo poroso para distribuir de manera uniforme los gases, el aire, en particular, también en presencia de las gotas de agua atrapadas en el interior de la estructura, sin embargo, en condiciones de funcionamiento que minimizan la probabilidad de filtración de agua líquida hacia la parte inferior de la celda. En esta situación, la hidratación de la membrana en la región inferior, en la que se alimenta el aire, se garantiza mediante la difusión de agua líquida desde el compartimento anódico a través de la membrana. La formación de agua líquida en el compartimento anódico se hace posible gracias a la contracción de caudal relevante a la que se somete el hidrógeno puro y también, en gran medida, el gas que contiene hidrógeno: tal contracción determina la sobresaturación del vapor de agua cuyo hidrógeno se ha enriquecido en el tránsito a través de la celda o que ya estaba presente en el gas que contiene hidrógeno alimentado. De ello se deduce que el agua líquida se separa en la parte inferior de la celda y mantiene la membrana hidratada también cuando se inyecta aire seco en el lado opuesto. No obstante, puesto que la cantidad de agua que se condensa en el lado de ánodo es relativamente moderada, resulta necesario que se limite el caudal volumétrico de aire, en particular, en condiciones de producción eléctrica máxima, cuando la cantidad de aire requerida para el funcionamiento normal es, sin duda, notable. Para que se cumpla esta condición, resulta necesario que la presión del aire en correspondencia con la región de entrada de la celda sea superior a la atmosférica, pero inferior a 0,3 MPa (3 bares), preferentemente inferior a 0,25 MPa (2,5 bares), a fin de limitar el consumo de energía del compresor, tal como se ha afirmado anteriormente. El caudal volumétrico reducido, si, por un lado, resulta favorable para mantener la hidratación en la región crítica de la membrana, sin embargo, resulta contraproducente, puesto que la saturación de vapor de agua se logra rápidamente. Por tanto, ya parcialmente en la región central y, en especial, en la región cercana a la salida de aire de escape, se forma una cantidad razonable de agua líquida, que puede afectar, de manera negativa, al comportamiento incluso de un componente tolerante, como es el elemento plano poroso. El problema se puede solucionar mediante la selección de un elemento plano cuya porosidad establece una caída de presión razonable en el flujo de aire. La caída de presión implica el aumento del caudal volumétrico de aire con la consiguiente capacidad potenciada de vaporización de agua líquida. La capacidad de vaporización de agua en la fase líquida puede estar influenciada, adicionalmente, por la temperatura del aire de escape, que, a su vez, es una función de la temperatura del agua de enfriamiento. La Figura 5 muestra las tensiones de una pila de celda 15 sometida a un ciclo de producción eléctrica grave de 2.000 A/m² a 10.000 A/m². En la Figura 6, se indica la tendencia en el tiempo de la tensión a 2.000 A/m². Las celdas de la pila están compuestas de placas bipolares de acero inoxidable de tipo L AISI 316, distribuidores de gas internos de tipo reticulado tridimensional de aleación de níquel-cromo, electrodos ELAT® proporcionados por De Nora North America, membranas Nation® N1135 de la División de E-Tek, de EE.UU., proporcionadas por DuPont, EE.UU. Las condiciones de funcionamiento fueron: aire seco alimentado en la parte inferior de las celdas a 0,15 MPa (1,5 bares) a 25-50 °C, aire de escape descargado de la parte superior de las celdas a presión casi atmosférica (variación de presión al atravesar el elemento plano poroso: aproximadamente 0,05 MPa (0,5 bares)), exceso estequiométrico de aire igual a 1,7-2,4, hidrógeno alimentado en la parte superior de las celdas a 0,13 MPa (1,3 bares), exceso estequiométrico de hidrógeno igual a 1,1-1,2, temperatura de funcionamiento de 65-75 °C, temperatura del agua de enfriamiento de entrada y salida, respectivamente, de 62 °C y 74 °C. Tal como se puede observar a partir del diagrama de la Figura 6, el funcionamiento de la pila resulta extremadamente estable, a pesar de la alimentación de aire seco y las condiciones de funcionamiento muy graves. En aras de la comparación, una pila completamente idéntica a la de las Figuras 5 y 6 se hace funcionar en las mismas condiciones de funcionamiento, estando la única diferencia en la alimentación de aire seco efectuada desde la parte superior de las celdas: se observó una disminución progresiva del rendimiento con una caída considerable de la tensión de unas pocas celdas a valores cercanos a aquellos de la inversión destructiva después de aproximadamente 350 horas de funcionamiento. También en aras de la comparación, se hizo funcionar una pila equivalente a la de la Figura 5 y 6, estando la diferencia en el tipo de distribuidor interno que consistía en elementos planos ranurados del tipo ilustrado en la Figura 3. No se observó la caída de tensión que se produjo con la alimentación de aire seco desde la parte superior de las celdas, no obstante, los valores de tensión dieron como resultado un promedio de 0,1 voltios por celda inferior a aquellos de las Figuras 5 y 6 y eran altamente inestables con oscilaciones incluso de 0,2 voltios por celda, como una clara demostración de una falta de homogeneidad variable en el tiempo en la distribución del aire, muy probablemente provocada por la presencia de gotas de agua líquida atrapadas periódicamente en las ranuras de los distribuidores internos. La variación de la presión asociada al atravesamiento del distribuidor interno poroso por el aire y que permite, tal como se observa, mantener bajo control la formación de agua líquida en el interior de la celda, implica una tensión mecánica superior en la membrana, en particular, a lo largo del perímetro: por esta razón,

resulta necesario sostener por completo la membrana a lo largo de la periferia y prevenir asperezas u otros tipos de irregularidades en esta zona delicada.

5 La segunda realización de la invención aborda el problema que garantiza una distribución de presión prácticamente uniforme en la membrana, también con diferenciales de presión de cátodo-ánodo moderados. Para este fin, el distribuidor interno poroso se caracteriza por una relación de volumen de vacío respecto a volumen total alta, por ejemplo, de por encima del 50 % y preferentemente de por encima del 70 %: como consecuencia, la caída de presión del aire a lo largo del distribuidor es extremadamente reducida, de manera indicativa, por debajo de 0,02 MPa (0,2 bares), más preferentemente por debajo de 0,01 MPa (0,1 bares). En estas condiciones, en un funcionamiento a una presión particularmente moderada, normalmente por debajo de 0,2 MPa (2 bares) y preferentemente a presión casi atmosférica, el caudal volumétrico de aire, tal como se ha mencionado anteriormente, es alto y capaz de deshidratar la membrana en la región de alimentación, en la que el agua disponible es solo la que se difunde a través de la membrana desde el compartimento anódico. Este problema se puede mantener bajo control mediante la fijación de la temperatura del aire de escape ligeramente por debajo del punto de condensación, que es una función de la relación de moles de agua formada por reacción/moles totales descargados de aire de escape y vapor, a través de la regulación de la temperatura del agua de enfriamiento: de esta manera, una fracción del agua formada por reacción se condensa y se filtra a través del distribuidor poroso hasta la parte inferior de la celda, en la que se mantiene la membrana hidratada. En aras de verificar la eficacia del proceso, la pila de acuerdo con la invención se hizo funcionar con los ajustes empleados para la obtención de los datos de las Figuras 5 y 6, siendo las diferencias los distribuidores que consisten en material reticulado tridimensional de aleación de níquel-cromo con una relación de volumen de vacío/volumen total del 75 %, la presión de alimentación de 0,12 MPa (1,2 bares) y la temperatura de salida del aire de escape mantenida a aproximadamente 60-65 °C. Los resultados obtenidos fueron completamente satisfactorios, con una estabilidad de tensión de pila sustancial también después de 560 horas de funcionamiento con tensiones equivalentes a aquellas indicadas en las Figuras 5 y 6. El funcionamiento descrito requiere algunos instrumentos de control de la temperatura de salida del aire de escape y la temperatura del agua de enfriamiento.

En una realización adicional, no de acuerdo con la invención, la hidratación de la membrana en la región crítica inferior en condiciones de alimentación de aire seco a presión moderada, inferior a 0,3 MPa (3 bares), preferentemente inferior a 0,25 MPa (2,5 bares) e incluso más preferentemente a presión casi atmosférica se garantiza simplemente por medio de la inyección de agua directa, tal como se esboza en la Figura 7: la placa (19) bipolar que se orienta al cátodo (9) está provista de orificios (20) calibrados a través de los que el agua alimentada en (16) se inyecta en el compartimento catódico (línea de puntos) en la proximidad de la alimentación de aire seco. Puesto que el agua inyectada, además de mantener la membrana hidratada, se evapora para humidificar el aire, también garantiza un enfriamiento eficaz que hace que la circulación del agua de enfriamiento a través de (16) ya no sea necesaria. El flujo de agua inyectada se establece de manera sencilla por medio de una bomba externa giratoria ajustable (no mostrada en la Figura 7). Al contrario de las realizaciones de la invención, la temperatura de salida del aire de escape no requiere ningún ajuste particular y, sin duda, puede resultar superior al punto de condensación definido anteriormente. La pila de la invención, que consistía en celdas 15 modificadas, tal como se ha indicado, para adaptarlas a la inyección del agua de humidificación, se hizo funcionar en las condiciones de producción eléctrica usadas para la obtención de los datos de las Figuras 5 y 6, con una estabilidad de tensión muy satisfactoria y tensiones ligeramente mejores que aquellas recogidas en las Figuras 5 y 6. Se puede suponer, sin limitar de este modo la invención en modo alguno, que la eficacia del agua inyectada se debe a la formación de un pequeño nivel de fase líquida en la parte inferior de las celdas. Este nivel hidrata por completo las membranas y humidifica rápidamente el aire, que se ve forzado a burbujearse a su través. El caudal de agua se ajusta en función de la producción eléctrica actuando sobre el régimen de giro de la bomba de inyección para obtener una condición de equilibrio entre la cantidad inyectada y la cantidad extraída en forma de agua vaporizada y de agua arrastrada como fase atomizada.

50 Una alternativa de funcionamiento a esta realización se caracteriza por una simplificación notable de las regulaciones y contempla que la pila o celda de combustible, en el caso de una multiplicidad de celdas, este provista de una alimentación de aire y una inyección de agua fijadas al valor requerido para las condiciones de producción eléctrica nominal máxima: por tanto, cuanto menor es la producción eléctrica, mayores serán los excedentes de aire y agua. En el caso de la tecnología actual, una situación de este tipo conduciría rápidamente a la retirada por secado de la membrana con un colapso del rendimiento, mientras que, en el caso de la invención, el efecto de deshidratación de los caudales de aire altos se contrarresta, de manera eficaz, con la inyección de agua incluso en la región de entrada de aire crítica e incluso en condiciones de formación reducida o nula de agua de producto, tal como ocurre con una producción eléctrica baja o nula. Por supuesto, este tipo de funcionamiento conlleva un mayor consumo de energía promedio para la alimentación del aire, que, sin embargo, puede encontrarse dentro de límites aceptables, en función de la presión de alimentación del aire, que puede ser particularmente moderada, normalmente de 0,12 MPa (1,2 bares) y preferentemente de 0,11 MPa (1,1 bares): por ejemplo, en el caso de una pila de potencia eléctrica de 5 kW, el caudal de aire seco con un exceso estequiométrico de 2 resulta ser de aproximadamente 16 m³/hora, que corresponde a una potencia indicativa de solo 0,25 kW para producir la presión de 0,12 MPa (1,2 bares). La pila de la invención, que se hizo funcionar tal como se ha indicado, mostró excelentes rendimientos, con una simplicidad de sistema y, por lo tanto, con una fiabilidad de funcionamiento inconcebible hasta ahora.

En la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, no se pretende que el término "comprender" y sus variaciones, tales como "que comprende/n" y "comprende", excluya la presencia de otros elementos o componentes adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Celda de combustible de membrana (15) delimitada por placas bipolares (7) que comprenden un compartimento catódico y un compartimento anódico, comprendiendo dicho compartimento catódico medios para la alimentación de aire no humidificado externamente desde la parte inferior hasta la parte superior (1,2), comprendiendo dicho compartimento anódico medios para la alimentación de un combustible que contiene hidrógeno desde la parte superior hasta la parte inferior (3,4), comprendiendo al menos uno de dichos compartimentos catódico y anódico un distribuidor de flujo (8) que consiste en un material poroso para la filtración de agua condensada a la parte inferior de la celda, en donde dicha celda de combustible de membrana se puede hacer funcionar con aire no humidificado externamente y comprende, adicionalmente, instrumentos de control para la fijación de la temperatura del aire de escape, descargado desde la parte superior de dicho compartimento catódico, ligeramente por debajo o igual al punto de condensación.
2. La celda de la reivindicación 1, en la que dicho al menos un compartimento que comprende un distribuidor de flujo poroso (8) es el compartimento catódico.
3. La celda de las reivindicaciones 1 o 2, en la que dicho material poroso se selecciona del grupo de materiales reticulados tridimensionales, materiales sinterizados, mallas yuxtapuestas, láminas expandidas yuxtapuestas.
4. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material poroso tiene una porosidad dimensionada para la generación de una variación de presión de flujo gaseoso no superior a 0,5 bares.
5. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho material poroso tiene una porosidad dimensionada para la generación de una variación de presión de flujo gaseoso no superior a 0,1 bares.
6. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material poroso tiene una relación de volumen de vacío/ volumen total no inferior al 50 %.
7. La celda de la reivindicación 6 **caracterizada por que** dicha relación es igual o superior al 75 %.
8. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un dispositivo de extracción de calor (16) atravesado por agua líquida en comunicación con dicho compartimento catódico a través de orificios (20) calibrados sobre la placa bipolar (7) relevante que delimita la celda (15).
9. La pila de celda de combustible que comprende una multiplicidad de celdas (15) de las reivindicaciones anteriores.
10. Método para el funcionamiento de la celda (15) de una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 o de la pila de la reivindicación 9, en el que se alimenta dicho compartimento catódico con aire en un estado seco y a una presión inferior a 3 bares.
11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha presión es inferior a 1,2 bares.
12. El método de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la temperatura del aire descargado desde la parte superior de dicho compartimento catódico es inferior o igual al punto de condensación definido mediante la relación de moles de agua de reacción/moles totales de aire y vapor de agua descargados.
13. El método de la reivindicación 12, en el que la regulación de dicha temperatura de aire descargado se obtiene mediante el ajuste de la temperatura de un fluido de enfriamiento que circula en el interior de la celda (15).
14. El método de la reivindicación 13, en el que dicho fluido de enfriamiento es agua inyectada en la parte inferior de la celda (15) en la proximidad de la alimentación (1) de aire.
15. El método de la reivindicación 14, en el que dicha agua se inyecta en la parte inferior de la celda (15) a través de orificios (20) calibrados presentes sobre la placa bipolar (7) orientada hacia dicho compartimento catódico.
16. El método de la reivindicación 15, en el que dichos orificios calibrados están en comunicación con un dispositivo de extracción de calor (16), de donde procede dicha agua inyectada en la parte inferior de la celda (15).
17. El método de la reivindicación 16, en el que el caudal del agua que fluye en dicho dispositivo de extracción (16) es sustancialmente equivalente al caudal de dicha agua inyectada a través de dichos orificios calibrados.
18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la regulación del caudal de dicha agua inyectada se lleva a cabo en función de la producción de corriente eléctrica.
19. El método de la reivindicación 18, en el que dicha regulación se logra actuando sobre el régimen de

funcionamiento de una bomba de inyección.

20. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que dicha agua inyectada y dicha alimentación de aire tienen un flujo constante correspondiente al valor requerido para la producción eléctrica nominal máxima.
- 5

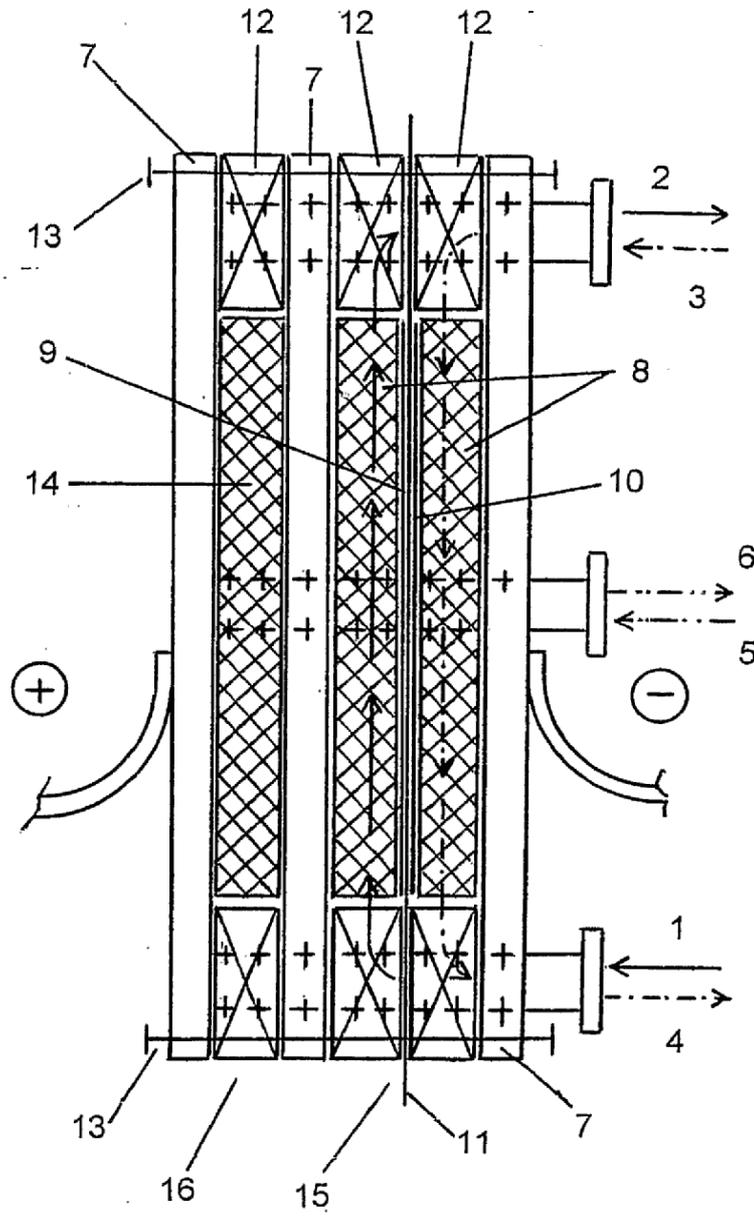


FIG. 1

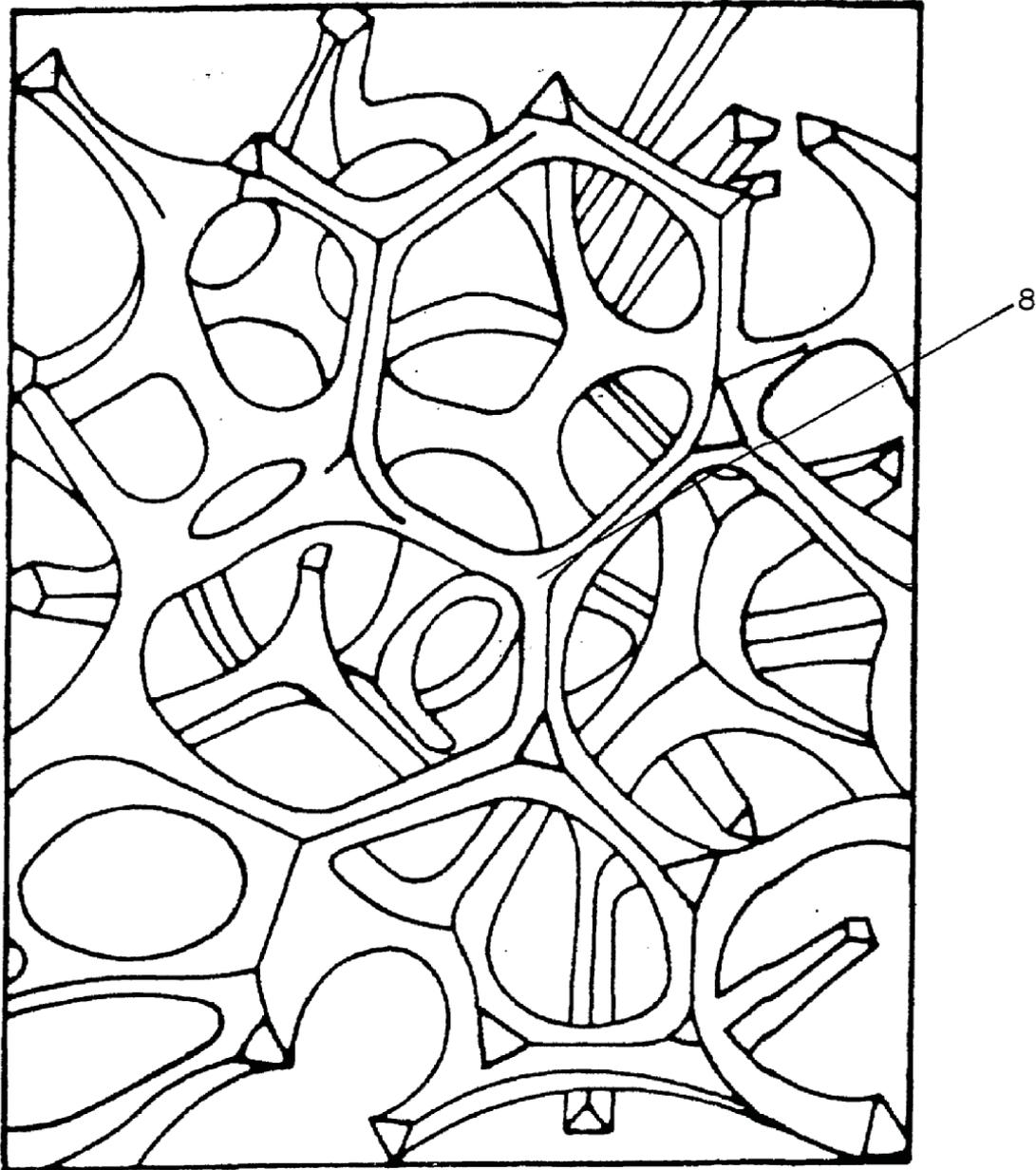


FIG. 2

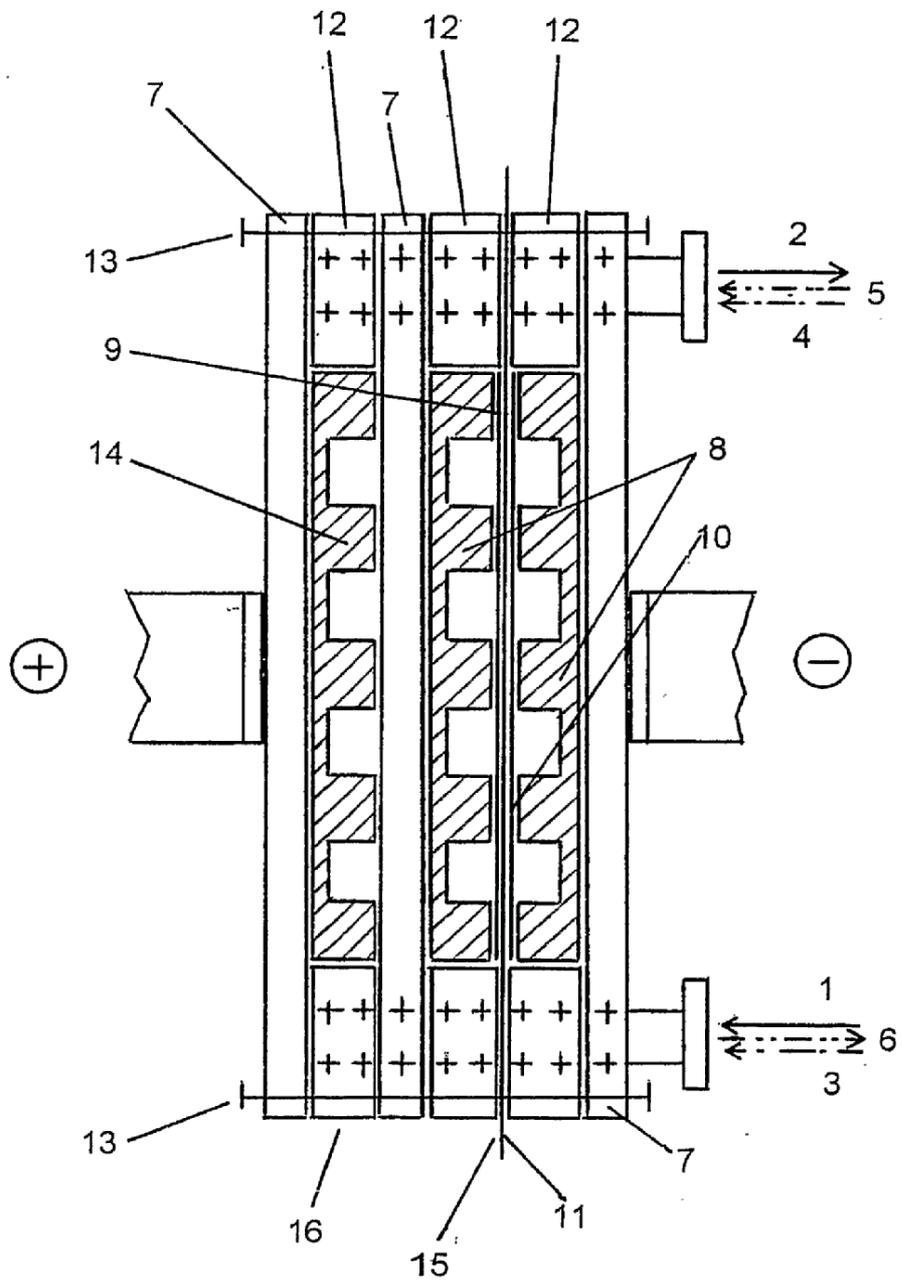


FIG. 3

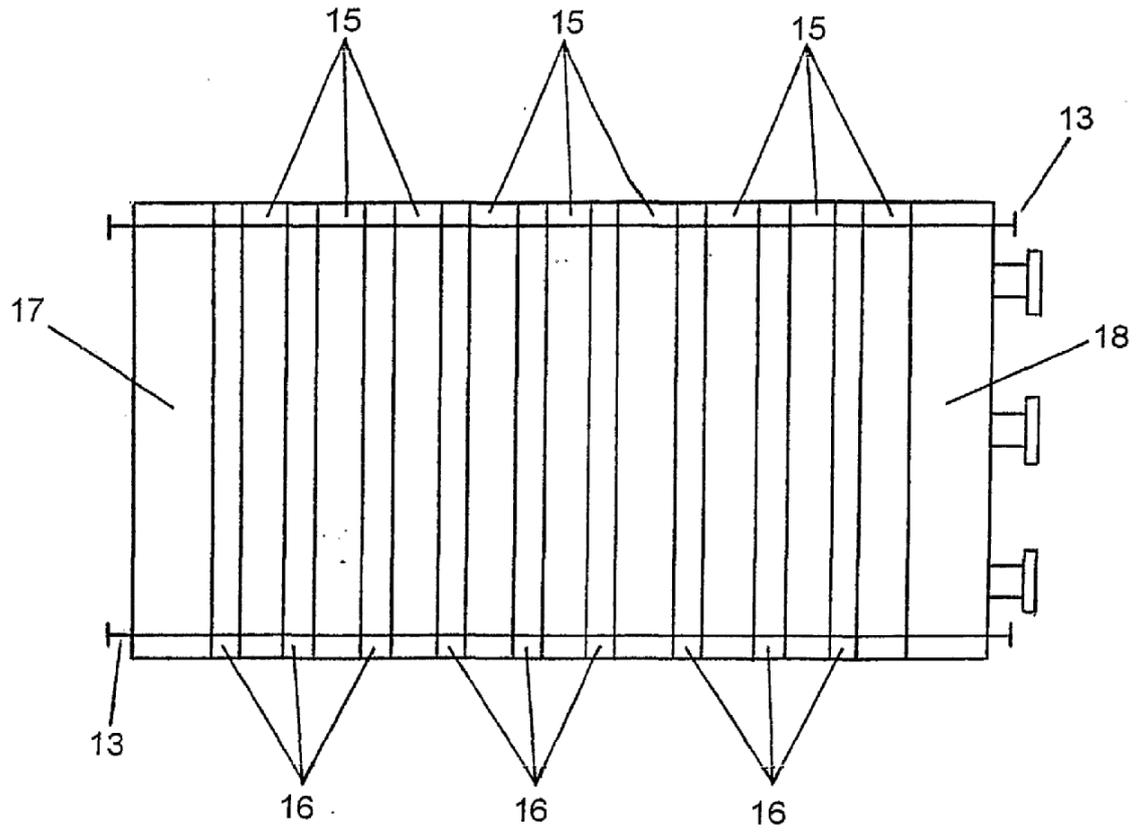


FIG. 4

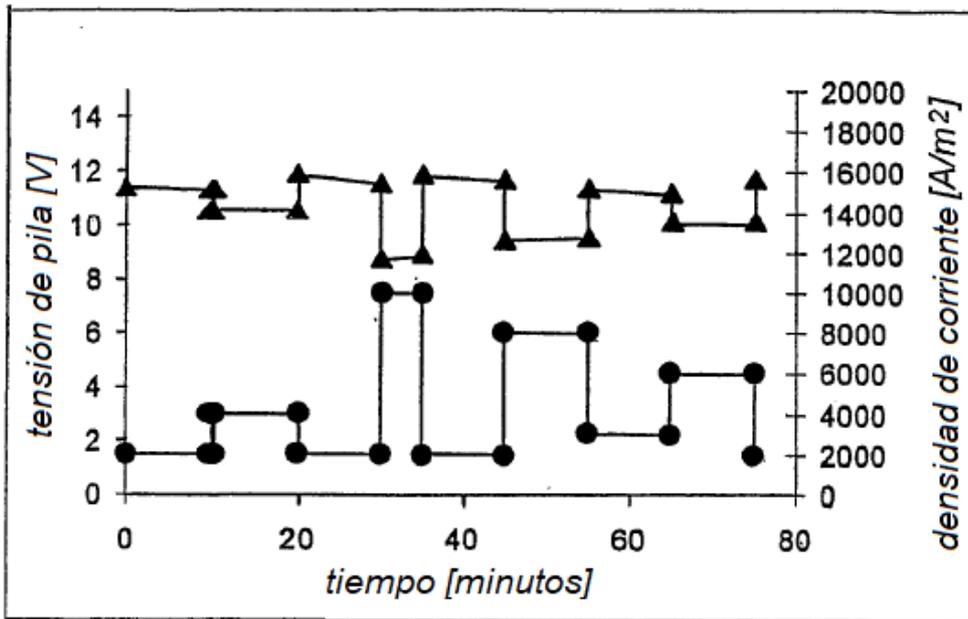


FIG. 5

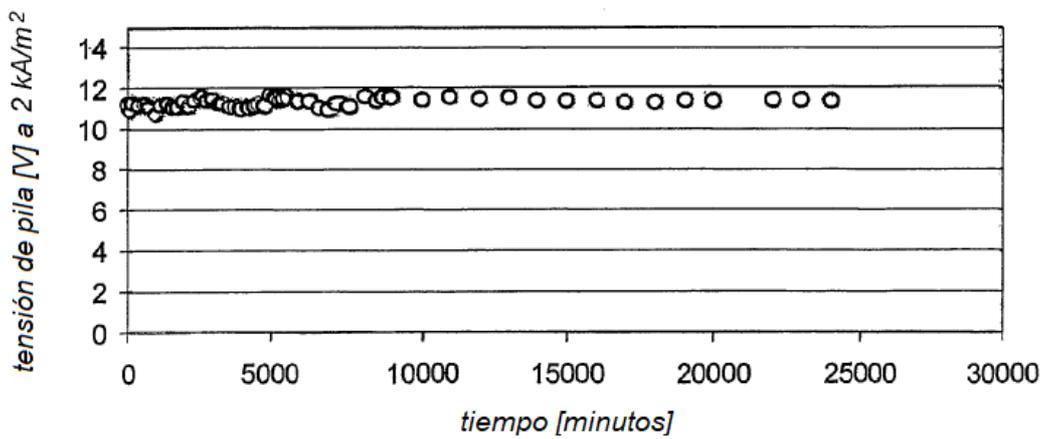


FIG. 6

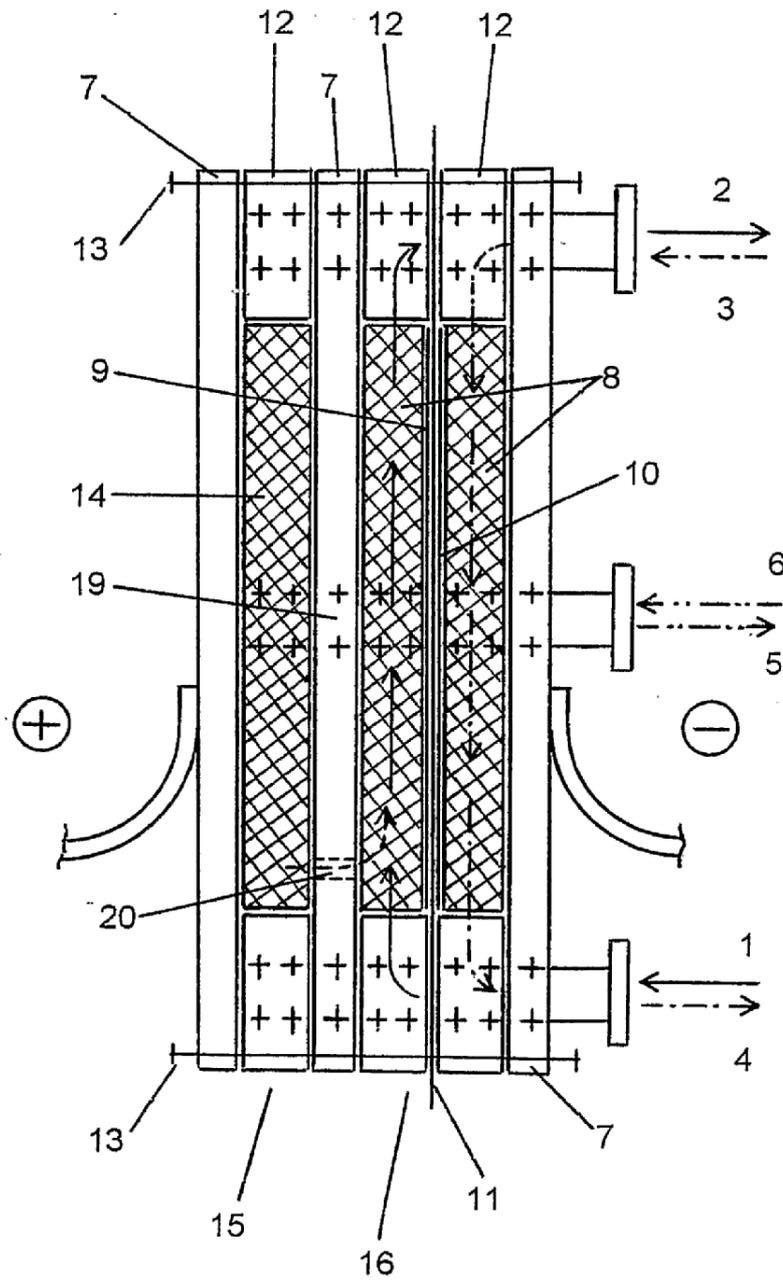


FIG. 7