



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 527**

51 Int. Cl.:
H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03702447 .8**

86 Fecha de presentación : **15.01.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1468464**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2004**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la desionización de medios de refrigeración para células combustibles.**

30 Prioridad: **15.01.2002 DE 102 01 276**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Wulff, Christian;
Bitterlich, Stefan y
Voss, Hartwig**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 271 527 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la desionización de medios de refrigeración para células combustibles.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la desionización de medios de refrigeración para células combustibles, así como a un dispositivo para la realización del procedimiento.

Las células combustibles son dispositivos en los que puede quemarse de manera controlada un combustible, tal como por ejemplo metanol, etanol, hidrógeno o mezclas correspondientes, con un agente comburente, tal como por ejemplo el oxígeno puro, el aire, el cloro gaseoso o el bromo gaseoso, convirtiéndose la energía de la reacción, liberada, no solamente en energía térmica, sino también en energía eléctrica. Tales células combustibles se emplean desde hace varias décadas especialmente en los viajes espaciales para la generación de energía eléctrica. Debido a su elevado rendimiento, a la pequeña proporción de emisiones dañinas o a la ausencia completa de las mismas y a su baja generación de ruidos durante el funcionamiento ha crecido en los últimos años el interés para el empleo de las células combustibles también en otros sectores. En este caso deben citarse especialmente los sectores del automóvil y de las centrales eléctricas.

Las células combustibles se clasifican, de manera típica, según el tipo del electrolito, que separa entre sí a las cámaras anódicas y catódicas. Un tipo de célula combustible especialmente interesante, que es adecuado especialmente para su empleo en pequeñas centrales eléctricas y para el empleo móvil (por ejemplo como batería para vehículos automóviles), es la célula combustible de electrolito polímero. En este tipo de células combustibles se utiliza una membrana conductora de los iones a modo de electrolito. Una célula combustible individual, de polímero sólido, abarca, en general, una unidad denominada membrana/electrodo (membrane electrode assembly, MEA), en la que se ha dispuesto una membrana conductora de los iones entre un cátodo y un ánodo. La membrana, conductora de los iones, sirve en este caso al mismo tiempo como pared separadora y como electrolito. En la superficie límite comprendida entre los electrodos y la membrana se han dispuesto partículas de catalizador, que favorecen la reacción de conversión en la célula combustible. Los electrodos están en contacto, de manera típica, con acumuladores de la corriente, porosos, que, además, estabilizan la estructura de los electrodos y permiten un aporte de combustible y de agente comburente. Puesto que la tensión de funcionamiento de una célula individual normalmente es menor que 1 voltio, la mayoría de las células combustibles están constituidas por un apilado de células, en el que están conectadas en serie un gran número de células individuales apiladas, para la generación de una tensión mayor. La temperatura típica de funcionamiento de una célula combustible de electrolito polímero se encuentra en el intervalo de 100°C. Las temperaturas mayores favorecen ciertamente el desarrollo de las reacciones electroquímicas pero, sin embargo, pueden conducir a un deterioro de la membrana.

Puesto que la reacción electroquímica entre el combustible y los agentes comburentes se desarrolla de manera exotérmica, tiene que refrigerarse, usualmente, la célula combustible para que pueda man-

tenerse la temperatura de funcionamiento deseada y pueda evitarse un deterioro de la membrana. Puesto que tiene que disiparse una cantidad de calor relativamente grande con una diferencia de temperatura solo muy pequeña con respecto a la temperatura ambiente, se emplean, de manera típica, agentes de refrigeración líquidos, que tengan una capacidad térmica suficientemente elevada. Por lo tanto son adecuados de una manera especialmente buena los agentes de refrigeración acuosos.

Sin embargo, los agentes de refrigeración acuosos presentan el inconveniente de que pueden contribuir a la corrosión de los componentes metálicos del circuito de refrigeración y de la célula combustible. Además, un medio de refrigeración, que presente una cierta conductibilidad eléctrica, representa un problema de seguridad en el momento del apilado de las células combustibles que se hacen trabajar, en el caso de una tensión más elevada, por ejemplo a 50 voltios aproximadamente.

Cuando se utilice agua desionizada como agente de refrigeración, ésta podrá emplearse simultáneamente para la humectación de los participantes en la reacción que afluyen a la célula combustible para garantizar una hidratación suficiente de la membrana polímera. De acuerdo con las condiciones de funcionamiento puede ser necesario añadir al agua de refrigeración un agente protector contra la congelación, tal como por ejemplo etilenglicol, u otros aditivos. Sin embargo, tales aditivos pueden descomponerse en componentes iónicos, lo cual aumenta todavía más el peligro de corrosión. Además, tales productos de adición pueden envenenar a las partículas del catalizador.

Puesto que la conductibilidad eléctrica de un medio acuoso de refrigeración disminuye igualmente a medida que disminuye la concentración iónica, se ha propuesto, hasta ahora, la desionización de los medios de refrigeración para las células combustibles con ayuda de un agente desionizante. A modo de ejemplo se conoce, por las publicaciones US 5,200,278 o WO 00/17951, la disposición de filtros con resinas intercambiadoras de iones sólidas en el circuito de refrigeración de tal manera que el medio de refrigeración acuoso se desionice ampliamente y se recicla hasta el apilado de las células combustibles.

El inconveniente de los sistemas conocidos con resinas intercambiadoras de iones, sólidas, se debe, desde luego a que el intercambiador de iones, de tipo resina, se agota al cabo de un cierto tiempo de funcionamiento y tiene que ser reemplazado. Esto está relacionado con elevados costes de mantenimiento.

La presente invención tiene como tarea ahora de simplificar el problema industrial de la desionización del medio de refrigeración en una célula combustible de tal manera, que, por un lado, se prolonguen los intervalos de mantenimiento y que, por otro lado, en el caso de un mantenimiento necesario, pueda simplificarse el intercambio o la renovación del agente desionizante y pueda llevarse a cabo a un precio económico.

Sorprendentemente se han encontrado que puede resolverse este problema mediante el empleo de un agente desionizante líquido.

El documento WO 01/23495 divulga un procedimiento para la desionización de un medio de refrigeración de una célula combustible, que circula en circuito cerrado, según el cual un agente desionizante líquido sería parte integrante de la composición del

medio refrigerante y garantizaría también la protección contra la corrosión del medio de refrigeración. La composición del medio de refrigeración circula a través de todo el circuito del agente de refrigeración, especialmente también a través de las células combustibles.

El objeto de la invención consiste en un procedimiento para la desionización de un medio de refrigeración de una célula combustible, que circula en circuito cerrado, según el cual se pone en contacto íntimo, al menos de manera intermitente, el medio de refrigeración, procedente de la célula combustible, con un agente desionizante líquido de tal manera, que el agente desionizante pueda absorber iones procedentes del medio de refrigeración, a continuación se separan de nuevo el medio de refrigeración y el agente desionizante y el medio de refrigeración, desionizado, se recicla hasta la célula combustible.

Así pues, los iones disueltos, contenidos en el medio de refrigeración, se empobrecerán de este modo y, en lugar de ello, se enriquecerán en el agente desionizante. Una ventaja especial del agente desionizante líquido debe considerarse en que puede conducirse en un circuito cerrado propio de tal manera, que pueda llevarse a cabo una regeneración del agente desionizante o bien un intercambio del agente desionizante consumido por agente desionizante fresco incluso durante el funcionamiento de la célula combustible sin que se perjudique el circuito cerrado del medio de refrigeración.

De acuerdo con una forma de realización, puede llevarse a cabo la desionización de manera intermitente. Tan pronto como, por ejemplo, un sensor de la conductibilidad en el circuito cerrado de refrigeración registre un aumento de la conductibilidad del medio de refrigeración, lo cual corresponde a un aumento de la concentración iónica, podrá hacerse interaccionar el agente desionizante, por ejemplo a través de una válvula conectable en el circuito cerrado de refrigeración, con el medio de refrigeración de tal manera, que una parte de los iones sea retirada del circuito cerrado de refrigeración.

Según una segunda forma de realización se desioniza el medio de refrigeración de manera continua. En este caso se emplean, preferentemente, dispositivos desionizadores, que están integrados en el circuito cerrado de refrigeración.

Con el fin de que puedan ser absorbidos de manera efectiva los iones, disueltos en el medio de refrigeración, por el agente desionizante líquido, se pondrá en contacto, ventajosamente, el agente desionizante con el medio de refrigeración. La puesta en contacto abarca, en el contexto presente, no solamente la mezcla o la agitación de ambos medios líquidos, es decir casos en los cuales el agente desionizante líquido y el agente de refrigeración líquido tengan una superficie límite común, sino también aquellos casos en los cuales ambos líquidos estén separados por otro medio, que sea permeable para los iones, tal como por ejemplo una membrana.

La separación del agente desionizante y del medio de refrigeración puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de una separación de las fases, por ejemplo por medio de un separador de fases, o por medio del empleo de una célula con membrana o de un módulo con membrana. De este modo pueden realizarse intervalos muy elevados entre dos mantenimientos.

De acuerdo con una forma preferente de realiza-

ción del procedimiento según la invención, se llevará a cabo la desionización del medio de refrigeración de manera continua durante el funcionamiento de la célula combustible. La separación del medio de refrigeración del medio desionizante se lleva a cabo preferentemente también de manera continua.

Los aparatos adecuados para la separación de las fases, de manera continua o de manera discontinua, son conocidos por el técnico en la materia y se emplean por ejemplo en la ingeniería de procedimientos químicos o en la construcción de instalaciones (véanse por ejemplo las publicaciones: "Chemietechnik", Dr. Eckhard Ignatowitz, Verlag Europa-Lehrmittel; "Grundlagenoperationen chemischer Verfahrenstechnik", Wilhelm R. A. Vauck, Hermann A. Müller, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 2000).

Los módulos con membrana encuentran múltiples aplicaciones en el campo de la tecnología de la medicina, de los artículos comestibles y de la química. Los ejemplos de aplicación conocidos son la hemodiálisis, el desalinizado del agua de mar mediante ósmosis inversa o el desalinizado de colorantes por medio de nanofiltración. Se encuentran disponibles tanto membranas polímeras como también aquellas constituidas por materiales cerámicos. Pueden emplearse en forma de módulos planos, tubulares, capilares o enrollados en espiral (véase por ejemplo la publicación: R. Rautenbach, "Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997).

Cuando se utilice el agente desionizante líquido de tal manera, que no se mezcle con el medio de refrigeración, en circulación, éste podrá ponerse en contacto con el medio de refrigeración, según una segunda variante, bien directamente o a través de una membrana, especialmente de una membrana permeable a los iones. Cuando el agente desionizante sea sensiblemente inmiscible con el medio de refrigeración, podrá llevarse a cabo la puesta en contacto en un recipiente, que contenga el agente desionizante y que sea recorrido por el medio de refrigeración, que forme una segunda fase. Cuando el agente desionizante tenga una densidad más elevada que el medio de refrigeración, éste último pasará a través del medio de desionización desde abajo hacia arriba, y a la inversa. Con el fin de asegurar una gran superficie límite de ambas fases líquidas, que favorece una eficacia elevada de la desionización, el medio de refrigeración penetrará en el recipiente, ventajosamente, a través de un distribuidor para líquidos. La salida del mismo se lleva a cabo, preferentemente, a través de una zona calmada para evitar, de este modo, un arrastre del agente desionizante por parte del medio de refrigeración. El recipiente puede estar equipado también con apliques adicionales tales como platos, cuerpos de relleno o empaquetaduras, como los que son conocidos por el técnico en la materia en la ingeniería de extracción (véase por ejemplo la publicación: K. Sattler, "Thermische Trennverfahren", 2ª edición 1995, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim).

Sin embargo, la puesta en contacto puede llevarse a cabo también en un contactor denominado de membrana en el cual está estabilizada la superficie límite de las fases líquidas por medio de una membrana porosa. El contactor de membrana es especialmente ventajoso debido a la independencia de la potencia separadora del ángulo de inclinación y de las sacudidas

mecánicas del aparato en el caso de aplicaciones móviles.

Del mismo modo, puede emplearse un contactor de membrana cuando el agente desionizante líquido y el medio de refrigeración sean miscibles. En este caso la membrana está constituida de tal manera que la membrana sea selectivamente permeable para los iones a ser eliminados del medio de refrigeración pero que no lo sea para el agente desionizante. Esto puede conseguirse, por ejemplo, si la membrana presenta poros que sean mayores que los iones a ser eliminados del medio de refrigeración pero menores que las partículas del agente desionizante. Esto puede conseguirse, por ejemplo, empleándose uno o varios agentes desionizantes polímeros, cuyo peso molecular sea mayor que 200 g/mol, preferentemente mayor que 500 g/mol. Sin embargo, la selectividad necesaria de la membrana puede verificarse o reforzarse si, por un lado, se utiliza una membrana que no presente sobrecargas positivas ni negativas y si, por otro lado, se emplea un agente desionizante cargado con el mismo signo.

Según otra variante, puede llevarse a cabo la desionización por medio de una diálisis doble de Donnan. En este caso se emplean, al menos, dos agentes desionizantes, que presenten, respectivamente, valores del pH, diferentes al del medio de refrigeración. Esta diferencia de pH representa una fuerza propulsora del proceso de difusión de tal manera, que los iones, a ser eliminados del agente de refrigeración puedan ser captados a partir del medio de refrigeración incluso contra su correspondiente gradiente de concentración. Según una forma de realización, el medio de refrigeración fluye entre una membrana intercambiadora de aniones y una membrana intercambiadora de cationes. Por detrás de la membrana intercambiadora de aniones se encuentra, como primer agente desionizante, una solución acuosa con un valor elevado del pH, por ejemplo una solución de NaOH. A partir de esta se difunden iones OH hasta el medio de refrigeración en intercambio contra aniones, que se difunden a partir del medio de refrigeración hasta el primer agente desionizante, que se encuentra por detrás de la membrana intercambiadora de aniones. De manera correspondiente, se encuentra por detrás de la membrana intercambiadora de cationes, como segundo agente desionizante, una solución acuosa con un valor elevado del pH, por ejemplo solución de H_2SO_4 . A partir de esta se difunden iones H_3O^+ hasta el medio de refrigeración en intercambio contra cationes, que se difunden a partir del medio de refrigeración hasta el segundo agente desionizante, que se encuentra por detrás de la membrana intercambiadora de cationes.

En todas las variantes citadas, en las cuales se pone en contacto directo o indirecto el medio de refrigeración con el agente desionizante, en lugar de una mezcla, podrá moverse el agente desionizante con objeto de mejorar el intercambio de materia. Esto puede llevarse a cabo por medio de un dispositivo agitador dispuesto en el recipiente anteriormente citado o en el módulo de membrana o puede llevarse a cabo por medio de una circulación del agente desionizante por medio de una bomba a través de un circuito cerrado externo.

En el circuito cerrado de refrigeración se han dispuesto, usualmente, uno o varios intercambiadores de calor. Según una variante de la invención se ha previsto, únicamente, un circuito cerrado de refrigeración y

el o los intercambiadores de calor están en contacto, por ejemplo, con aire o con agua o con otro medio de refrigeración adecuado. Sin embargo, puede preverse también un primer circuito cerrado de refrigeración (circuito cerrado primario), que esté en contacto térmico con un segundo circuito cerrado (circuito cerrado secundario).

Cuando se utilice una célula con membrana se refrigerará, ventajosamente, el medio de refrigeración como paso previo a la desionización para no mantener demasiado baja la temperatura de las soluciones que están en contacto con el agente desionizante y, en caso dado, con la membrana. Para ello puede disponerse, por ejemplo, el módulo para la desionización aguas abajo (con relación al sentido de flujo del medio de refrigeración en el primer circuito cerrado de refrigeración o bien en el único circuito cerrado de refrigeración) de los refrigeradores o de los intercambiadores de calor del primer circuito cerrado de refrigeración.

Preferentemente, se empleará por lo tanto una disposición en la que el medio de refrigeración, calentado, procedente de la célula combustible, se conduce, en primer lugar, a través de un intercambiador de calor y se refrigera en el mismo. A continuación se mezcla el medio de refrigeración con el agente desionizante (por ejemplo en un mezclador estático) o se pone en contacto como se ha descrito más arriba y se lleva a cabo en el mismo módulo o en el módulo siguiente una separación del agente desionizante y del medio de refrigeración desionizado. Ambos procesos pueden llevarse a cabo en una sola etapa o en varias etapas.

Como agentes desionizantes líquidos pueden emplearse los líquidos en sí conocidos, que sean capaces de enlazar iones. El enlace puede llevarse a cabo mediante la formación de complejos tal como por ejemplo en el caso de los formadores de complejos conocidos. Ejemplos de tales compuestos son los ácidos sacáricos, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido metilglicindiacético (MGDA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y otros ácidos poliaminopolicarboxílicos así como también ácidos poliaminopolifosfónicos. Cuando los compuestos formadores de complejos sean productos sólidos en sí mismos, el agente desionizante líquido será una solución de estos compuestos en un fluido que puede ser miscible o que puede ser no miscible con el medio de refrigeración. El enlace de los iones puede llevarse a cabo también mediante interacción iónica. Este puede ser el caso, por ejemplo, cuando se utilicen aminas, aminas cuaternarias o poliaminas tales como la polietilenimina o la polivinilamina. También son posibles mezclas de un formador de complejos con un compuesto que actúe a través de interacciones iónicas, tal como por ejemplo incluso soluciones de los formadores de complejos en tales compuestos.

Como membranas para los módulos de membrana o bien para los separadores de membrana pueden emplearse, en el sentido de la invención, tanto membranas polímeras así como también aquellas constituidas por materiales cerámicos. Pueden emplearse tanto membranas integrales, es decir membranas, que estén constituidas por un material unitario, así como también membranas compuestas, es decir membranas en las cuales se ha aplicado la membrana propiamente dicha sobre una o varias capas de soporte con poros

groseros, cuya membrana está constituida por un material diferente al del material de la capa de soporte y que presente las propiedades de separación deseadas. Las membranas se emplean en forma de módulos superficiales, tubulares, capilares o arrollados en forma de espiral, como se han descrito, por ejemplo, en la publicación R. Rautenbach, "Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997.

En el caso de la variante, en la que son esencialmente inmiscibles el medio de refrigeración y el agente desionizante, se emplearán, ventajosamente, membranas macroporosas con un tamaño de poros preferentemente mayor que 50 nm, que presenten, además, una elevada porosidad, preferentemente mayor que el 30%. Los materiales adecuados para la membrana son, especialmente, los polímeros, por ejemplo el polipropileno, las polisulfonas, las poliétersulfonas, las poliétercetonas. Los módulos de membrana adecuados, para la puesta en contacto de fases diferentes, son comercializados, por ejemplo, bajo el nombre Liqui-Cel® de la firma Celgard. Se trata de módulos con fibras huecas de polipropileno.

En el caso de la variante en la que el medio de refrigeración y el agente desionizante son miscibles, se emplearán, ventajosamente, membranas que, tal como ya se ha dicho anteriormente, sean selectivamente permeables para los iones a ser eliminados del medio de refrigeración pero que sin embargo no lo sean para el correspondiente agente desionizante. Pueden emplearse membranas para diálisis, para ultrafiltración o para nanofiltración conocidas por el técnico en la materia, por ejemplo membranas de poliamidas, de polisulfonas, de poliétersulfonas o de poliétercetonas, que pueden realizarse como membranas asimétricas integrales o como integrales composite, pudiendo ser fabricadas estas últimas mediante recubrimiento de una capa de soporte o mediante polimerización en la superficie límite.

Según una variante del procedimiento, se llevará a cabo la eliminación de los aniones y de los cationes a partir del medio de refrigeración en dos módulos independientes. La separación del agente desionizante y del medio de refrigeración puede llevarse a cabo en los módulos independientes según procedimientos iguales o según procedimientos diferentes. Del mismo modo es posible combinar varios módulos para la eliminación de los cationes y varios módulos para la eliminación de los aniones. Como ejemplo puede servir la siguiente disposición: el medio de refrigeración se conduce en primer lugar a través de un intercambiador de calor en el sentido de flujo del circuito cerrado de refrigeración, primario, y de este modo se refrigerará. A continuación (con relación al sentido de flujo) se conduce una parte del medio de refrigeración hasta un módulo, en el que tiene lugar una mezcla con una solución que contiene MGDA. Los cationes, contenidos en caso dado, se enlazan aquí en forma de complejo con MGDA. La solución se separa a continuación a través de un módulo de membrana. El permeato es el medio de refrigeración empobrecido en iones; el retentato, que contiene el agente desionizante, se recicla y se mezcla de nuevo con el agente refrigerante afluente. El permeato se mezcla, en la etapa siguiente, con una poliamina líquida, que elimina los aniones contenidos del medio de refrigeración mediante interacción iónica. La separación de la poliamina del medio de refrigeración se lleva a cabo como se ha descri-

to en el caso de la formación de los complejos. Como resultado se eliminarán de manera sencilla a partir del medio de refrigeración tanto los cationes como también los aniones.

Debido a la elevada concentración en funcionalidades activas, pueden enlazarse grandes cantidades de iones en tales agentes desionizantes, esto tiene una gran ventaja frente a las resinas intercambiadoras de iones sólidas, que contienen una elevada proporción de polímero, no funcionalizada, además los líquidos aquí descritos pueden eliminarse, cuando se haya agotado su capacidad, mediante simple descarga del sistema, incluso por alguien que no sea técnico en la materia. Además de los intervalos de entretenimiento, más prolongados, resulta también un entretenimiento más simple y más económico.

Mediante el procedimiento descrito se eliminarán, exclusivamente, componentes iónicos a partir del medio de refrigeración. De este modo pueden añadirse, por ejemplo, glicoles como protección contra la congelación. El medio de refrigeración puede contener además, también, inhibidores de la corrosión adicionales, tales como por ejemplo los ésteres del ácido orto-silícico descritos en la solicitud de patente DE-A 100 63 951. Los ésteres del ácido orto-silícico tienen, preferentemente, cuatro substituyentes de alcoholato iguales de la forma tetra(alcoholato)silano. Ejemplos típicos de ésteres adecuados del ácido silícico son los tetraalcoxilanos puros, tales como el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, el tetra(n-propoxi)silano, el tetra(isopropoxi)silano, el tetra(n-butoxi)silano, el tetra(terc.-butoxi)silano, el tetra(2-etilbutoxi)silano, el tetra(2-etilhexoxi)silano o el tetra[2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etoxi]silano. Las substancias citadas pueden ser adquiridas en el comercio o pueden prepararse mediante simple transesterificación de un equivalente de tetrametoxisilano con cuatro equivalentes del alcohol de cadena larga correspondiente o de fenol mediante eliminación por destilación del metanol.

Además, pueden emplearse agentes refrigerantes para el funcionamiento de células combustibles, que abarquen uno o varios compuestos heterocíclicos, de cinco miembros (derivados del azol) con dos o tres heteroátomos del grupo formado por nitrógeno y por azufre, que no contengan azufre o que contengan, como máximo, un átomo de azufre y que pueden portar un anillante con seis miembros, aromático o saturado, en caso dado también en combinación con ésteres del ácido orto-silícico. Tales agentes de refrigeración han sido descritos detalladamente en la solicitud de patente alemana DE-A 101 28530.

El objeto de la presente invención consiste, finalmente, también en un grupo de células combustibles con al menos una célula combustible y, al menos, un circuito cerrado de refrigeración para la célula combustible, caracterizado porque se ha previsto en el circuito cerrado de refrigeración al menos un dispositivo para la desionización, en el cual puede actuar un agente desionizante líquido sobre el medio de refrigeración.

Ventajosamente, el dispositivo para la desionización abarca al menos un mezclador, por ejemplo un mezclador estático, y un separador de membrana. El dispositivo para la desionización puede abarcar también, al menos, un mezclador y un separador de fases.

Pueden emplearse diversos separadores de fases, en sí conocidos, como los que se han descrito por ejemplo en las publicaciones "Chemietech-

nik”, Dr. Eckhard Ignatowitz, Verlag Europa-Lehrmittel; “Grundlagenoperationen chemischer Verfahrenstechnik”, Wilhelm R. A. Vauck, Hermann A. Müller, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 2000. Las células con membrana, adecuadas, están descritas, por ejemplo, en la publicación de R. Rautenbach, “Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung”, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997.

Según otra forma de realización, el grupo de células combustibles, según la invención, abarca, al menos, un contactor, que garantiza un contacto directo o indirecto del agente desionizante y del medio de refrigeración. El contactor puede presentar una membrana permeable a los iones, que separe entre sí al medio de refrigeración y al agente desionizante líquido.

Las conductibilidades iónica, alcanzables con el procedimiento según la invención y con el dispositivo según la invención en la corriente empobrecida se encuentra, en función de la conductibilidad propia, usualmente por debajo de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.

La presente invención se explicará detalladamente a continuación con referencia a los ejemplos de realización representados en los ejemplos adjuntos.

En los dibujos:

la figura 1 muestra una representación esquemática de una primera forma de realización de un grupo de células combustibles según la invención con un circuito cerrado de refrigeración, en el cual se han dispuesto dos instalaciones para la desionización, en las cuales se mezclan el agente desionizante y el agente de refrigeración;

la figura 2 muestra una variante del grupo de células combustibles de la figura 1, en el cual se realiza una puesta en contacto directa del medio de refrigeración y del agente desionizante, en lugar de una mezcla; y, finalmente

la figura 3 muestra una variante de la forma de realización de la figura 1, en la cual se lleva a cabo la separación del agente desionizante y del medio de refrigeración por medio de un separador de fases.

En la figura 1 se ha representado un grupo 10 de células combustibles según la invención. El grupo 10 de células combustibles abarca un apilado 11 de células combustibles, los conductos de alimentación 12 para el combustible, por ejemplo hidrógeno gaseoso, y los conductos de alimentación 13 para el agente comburente, por ejemplo aire u oxígeno. En el caso de la alimentación de sustancias gaseosas se humectará al menos uno de los gases alimentados, como paso previo a su introducción en el apilado 11 de las células combustibles, para impedir el resaca de la membrana polímera de las células combustibles. Los productos de la reacción pueden abandonar el apilado 11 de las células combustibles a través de conductos de descarga 14, 15. Cuando se haga funcionar la célula combustible con hidrógeno y con oxígeno puros, se formará agua como producto de la reacción, que puede emplearse, en parte, para la humectación de los gases afluyentes a través de los conductos 12 y 13. La corriente eléctrica, generada por el apilado 11 de las células combustibles puede enviarse hasta bornas de conexión 18, 19 positivas, respectivamente negativas a través de conductos colectores 16, 17.

El grupo 10 de las células combustibles presenta, al menos, un circuito cerrado de refrigeración, que se ha designado en conjunto con el número de referencia 20. Como medio de refrigeración puede emplear-

se, por ejemplo, agua, que puede contener, según el campo de aplicación, otros productos auxiliares, tales como por ejemplo agentes protectores contra la congelación o inhibidores de la corrosión. En el circuito cerrado de refrigeración 20 se ha dispuesto una bomba de recirculación 21, que provoca el transporte del medio de refrigeración. El medio de refrigeración se transporta a través de un intercambiador de calor 22, que está en contacto térmico, por ejemplo, con el aire ambiente. Sin embargo, puede realizarse también un contacto térmico con un circuito cerrado de refrigeración, secundario (no representado). Aguas abajo del intercambiador de calor 22 se ha dispuesto un dispositivo para la desionización 23 en el circuito cerrado de refrigeración 20, a través del cual puede conducirse, al menos, una parte de la corriente del medio de refrigeración. La parte de la corriente del medio de refrigeración, que se conduce hasta el dispositivo para la desionización 23 puede ser variable. En el ejemplo representado se ha dispuesto, para ello, un sensor de conductibilidad 24 en el circuito cerrado de refrigeración 20, que controla un dispositivo de válvula 25. En el caso de una conductibilidad elevada del medio de refrigeración se conducirá una mayor cantidad de medio de refrigeración hasta el dispositivo de desionización 23 y, en el caso de una baja conductibilidad se conducirá una cantidad menor de medio de refrigeración o incluso no se conducirá medio de refrigeración hasta el dispositivo de desionización 23.

La parte del medio de refrigeración, que no debe ser desionizada, puede rodear el dispositivo de desionización 23 a través de un conducto Bypass 26.

En la variante, representada en la figura 1, el dispositivo para la desionización 23 comprende un circuito cerrado 27 para un primer agente desionizante, así como un mezclador estático 28 y un módulo de membrana 29 dispuestos en el circuito cerrado 27. En el mezclador estático 28 se ponen en contacto íntimo el medio de refrigeración y el agente desionizante de tal manera que puedan transferirse iones desde el medio de refrigeración hasta el agente desionizante. La mezcla líquida, formada de este modo, se conduce hasta el módulo de membrana 29 y se separa allí en un retentato y en un permeato. El retentato, que contiene fundamentalmente el primer agente desionizante y los iones enriquecidos en el mismo, se recicla hasta el mezclador estático 28 a través de un conducto 31 provisto con una bomba de transporte 30. El primer agente desionizante sirve, en el caso representado, para la separación de los cationes en el medio de refrigeración. Un primer agente desionizante, adecuado es, por ejemplo, una solución del formador de complejos constituidos por el ácido cítrico o por el ácido metilglicindiacético. El permeato se conduce hasta un circuito cerrado 33 de un segundo agente desionizante, a través de un conducto 32, en el que se han previsto, de nuevo, un mezclador estático 34 y un módulo de membrana 35. El segundo agente desionizante sirve para la separación de los aniones a partir del medio de refrigeración y puede comprender, por ejemplo, aminas polímeras líquidas. Tras el contacto íntimo de los fluidos se conduce la mezcla procedente del mezclador estático 34 hasta el módulo de membrana 35 y en el mismo se separa nuevamente en un permeato y en un retentato. El permeato, que está constituido esencialmente por medio de refrigeración desionizado, se recicla, a través de un conducto 36, hasta el apilado 11 de las células combustibles, mientras que el retentato

se recicla, a través de un conducto 38, dotado con una bomba transportadora 37, hasta el mezclador estático 34.

La figura 2 muestra una variante de la forma de realización de la figura 1, en la cual el medio de refrigeración y el agente desionizante no se mezclan sino que se ponen en contacto indirecto. Los elementos de construcción, que corresponden a los elementos de construcción que ya han sido descritos en relación con la figura 1, se caracterizan con los mismos números de referencia. En la variante de la figura 2 se conduce el medio de refrigeración, una vez que ha recorrido el intercambiador de calor 22 hasta dos contactores sucesivos 39 y 40, que pueden estar realizados por ejemplo como contactores de membrana. En este caso se separan entre sí el agente desionizante y el medio de refrigeración por medio de membranas 41, 42 permeables a los iones. En los contactores 39, 40 se lleva a cabo, respectivamente, la separación de los aniones y de los cationes (en intercambio contra iones OH^- o bien H^+). Los agentes desionizantes se hacen recircular por medio de bombas 43 o bien 44 en los circuitos cerrados 45 y 46 a través de, respectivamente, un depósito 47 o bien 48. Como agentes desionizantes pueden emplearse, por ejemplo, en el circuito cerra-

do 45, solución de NaOH y en el circuito cerrado 46, solución de H_2SO_4 .

Finalmente, la figura 3 muestra una variante con una sola etapa de un dispositivo para el desionizado del grupo 10 de las células combustibles de la figura 1, en el cual se lleva a cabo la separación del agente desionizante y del medio de refrigeración por medio de una separación de las fases. Las etapas restantes no han sido modificadas con relación a la variante de la figura 1. A partir del mezclador estático 28 se conduce la mezcla líquida constituida por el medio de refrigeración y por el agente desionizante, hasta un separador de fases 49. La fase inferior, que contiene el medio de refrigeración desionizado, se recicla, a través de un conducto 50 hasta el apilado 11 de las células combustibles. La fase superior contiene el agente desionizante y se recicla, a través de un conducto 51 hasta el mezclador estático 28.

Evidentemente los circuitos cerrados 27, 33, 45, 46 o bien el conducto 51 pueden presentar tubuladuras de conexión en los ejemplos de realización anteriormente esquematizados (que no han sido representados), que posibiliten una purga del agente desionizante consumido o bien una alimentación de agente desionizante fresco.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para desionizar un medio de refrigeración de una célula combustible, que circula en un circuito cerrado de refrigeración, poniéndose en contacto, al menos de manera intermitente, el medio de refrigeración, que procede de la célula combustible, con un agente desionizante líquido de tal manera, que el agente desionizante pueda captar iones a partir del medio de refrigeración, a continuación se separan de nuevo el medio de refrigeración y el agente desionizante y el medio de refrigeración, desionizado, se recicla hasta la célula combustible.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el medio de refrigeración se desioniza de manera continua.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque se mezclan el agente desionizante y el medio de refrigeración y, a continuación, se separa el agente desionizante del medio de refrigeración.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se emplea un separador de fases para la separación del medio desionizante del agente de refrigeración.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque se emplea un módulo de membrana para la separación del agente desionizante y del medio de refrigeración.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque se ponen en contacto mutuo el agente desionizante y el medio de refrigeración de manera directa o a través de una membrana.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el agente desionizante y el medio de

refrigeración presentan valores de pH diferentes.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque como agente desionizante se emplea una solución de una sustancia formadora de complejos con los iones.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque como agente desionizante se emplea una amina líquida, una amina disuelta o una amina cuaternizada, disuelta.

10. Grupo (10) de células combustibles con, al menos, una célula combustible (11) y, al menos, un circuito cerrado de refrigeración (20) para la célula combustible, **caracterizado** porque se ha previsto en el circuito cerrado de refrigeración (20), al menos, un dispositivo para la desionización (23), en el que puede actuar, temporalmente, un agente desionizante líquido sobre el medio de refrigeración.

11. Grupo de células combustibles según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el dispositivo para la desionización (23) abarca, al menos, un mezclador (28, 34) y un separador de membrana (29, 35).

12. Grupo de células combustibles según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el dispositivo para la desionización (23) comprende un mezclador (28) y un separador de fases (49).

13. Grupo de células combustibles según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el dispositivo para la desionización (23) abarca, al menos, un contactor (39, 40).

14. Grupo de células combustibles según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el contactor (39, 40) presenta una membrana (41, 42) permeable a los iones, que separa entre sí al medio de refrigeración y al agente líquido para la desionización.



