

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 065**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2011.01)  
**C25B 9/05** (2011.01)  
**C25B 9/19** (2011.01)  
**C25B 9/77** (2011.01)  
**C25B 15/02** (2011.01)  
**C25B 15/023** (2011.01)  
**C25B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2022 PCT/EP2022/072861**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2023 WO23021034**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2022 E 22764795 (5)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025 EP 4370730**

54 Título: **Método para la electrólisis de agua a densidades de corriente variables**

30 Prioridad:

**17.08.2021 EP 21191769**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2025**

73 Titular/es:

**VIERING, JENTSCHURA & PARTNER MBB**  
**(100.00%)**  
**Grillparzerstr. 14**  
**81675 Munich, DE**

72 Inventor/es:

**NUZZO, DANIELE;**  
**SPONCHIADO, MICHELE y**  
**PEREGO, MICHELE**

74 Agente/Representante:

**LLAGOSTERA SOTO, María Del Carmen**

ES 3 013 065 T3

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

## DESCRIPCIÓN

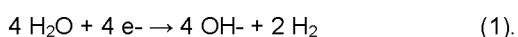
Método para la electrólisis de agua a densidades de corriente variables

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

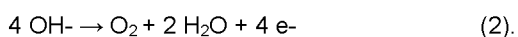
La presente invención se refiere a un método para la electrólisis de agua a densidades de corriente variables, para la electrólisis de agua alcalina.

## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Con el fin de reducir las emisiones de dióxido de carbono asociadas con la producción de energía mediante la quema de combustibles fósiles, los esfuerzos mundiales se dirigen a reemplazar los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables. Muchas fuentes de energía renovables, como por ejemplo la energía eólica y la solar, suelen ser intermitentes o fluctuantes por naturaleza, de modo que suele haber un desequilibrio en un momento determinado entre la energía renovable disponible y la energía que requieren los hogares y la industria. El gas hidrógeno se utiliza en una gran variedad de aplicaciones industriales, incluida la producción de energía eléctrica en celdas de combustible. A escala industrial, el hidrógeno se produce principalmente a partir de gas natural en procesos como por ejemplo el reformado con vapor, en los que el hidrógeno y el dióxido de carbono son, por tanto, menos adecuados para reducir la "huella de carbono" de la producción de energía. Sin embargo, como alternativa al reformado con vapor de gas natural, también se puede producir hidrógeno mediante electrólisis de agua, que no está asociada a emisiones de carbono cuando se utilizan fuentes de energía renovables. Por lo tanto, se espera que el gas hidrógeno obtenido por electrólisis de agua a partir de energía renovable desempeñe un papel importante como fuente de hidrógeno en muchos procesos industriales y como medio de almacenamiento para la energía eléctrica renovable. La electrólisis de agua alcalina es una variante particularmente prometedora de la electrólisis de agua para producir hidrógeno a escala industrial ya que no requiere costosos catalizadores basados en metales nobles. La electrólisis de agua alcalina se lleva a cabo normalmente en celdas electroquímicas en un intervalo de temperatura de 40 a 90 °C, en que un compartimento anódico que comprende un ánodo y un compartimento catódico que comprende un cátodo están divididas por medio de un separador adecuado, como por ejemplo un diafragma o una membrana. Se suministra a la celda una solución alcalina acuosa con un pH superior a 7, por ejemplo una solución acuosa de KOH, como electrolito y se establece un flujo de corriente eléctrica entre los electrodos en el compartimento catódico y anódico, respectivamente, es decir, entre el cátodo y el ánodo, con una diferencia de potencial (voltaje de la celda) con un intervalo habitual de 1,6 a 2,4 V. En estas condiciones, el agua se divide en sus constituyentes de modo que el hidrógeno gaseoso evoluciona en el cátodo y el oxígeno gaseoso evoluciona en el ánodo. En medios alcalinos, la reacción de evolución de hidrógeno catódico se puede resumir de la siguiente manera



Los iones de hidróxido generados en el compartimento catódico migran a través del separador al compartimento anódico donde la reacción de evolución de oxígeno anódico se puede resumir como



En un proceso industrial, una pluralidad de celdas se encuentran dispuestas normalmente en una configuración de pila en serie, es decir, una multiplicidad de celdas de electrólisis conectadas en serie. Las mezclas de electrolitos y gases generadas en cada compartimento se eliminan de cada celda, los productos gaseosos se separan del electrolito líquido y el electrolito líquido se recicla a los compartimentos de celdas de la pila para que las celdas/la pila puedan funcionar de manera continua. Tal como se puede deducir de las ecuaciones (1) y (2) anteriores, en el compartimento catódico se produce el doble del equivalente molar de agua que en el compartimento anódico. Por lo tanto, con el fin de permitir que el electrolito en ambos compartimentos permanezca equilibrado, el anolito (electrolito en el compartimento anódico) y el catolito (electrolito en el compartimento catódico) generalmente se mezclan después de la separación gas-líquido antes de ser bombeados de nuevo al electrolizador.

Una pila a escala industrial para electrólisis de agua alcalina que comprende una multiplicidad de celdas electroquímicas/electrólisis individuales conectadas en serie está optimizada en términos de voltaje de celda y pureza de hidrógeno para un funcionamiento con una carga nominal a altas densidades de corriente. Especialmente cuando se depende de energía renovable, la disponibilidad y/o el costo de la energía eléctrica fluctuarán durante el funcionamiento, por lo que es deseable permitir que la electrólisis se lleve a cabo incluso a densidades de corriente muy por debajo de la carga nominal diseñada a altas densidades de corriente.

El separador utilizado en la electrólisis de agua alcalina todavía tiene una permeabilidad residual para los gases de hidrógeno y oxígeno, respectivamente, de modo que durante el funcionamiento se produce una difusión impulsada por un gradiente de concentración de hidrógeno desde el compartimento catódico al anódico y de oxígeno desde el compartimento anódico al catódico. Con el fin de cumplir con los requisitos de seguridad actuales,

el electrolizador debe funcionar de manera que evite concentraciones de oxígeno en relación con hidrógeno (OTH) en el compartimento catódico y concentraciones de hidrógeno en relación con oxígeno (HTO) en el compartimento anódico superiores al 4 % en volumen o, preferentemente, superiores al 2 % en volumen (el límite explosivo inferior para la mezcla en ambos casos se encuentra alrededor del 4 % en volumen). Durante el funcionamiento nominal de alta densidad de corriente, cumplir estos requisitos de seguridad generalmente no constituye un problema ya que cualquier gas residual del compartimento opuesto que migra a través del separador se diluye considerablemente debido a la gran cantidad de gas producido en el ánodo y el cátodo, respectivamente. Sin embargo, a densidades de corriente más bajas y con menos "gas deseado" producido en los respectivos electrodos, el gas que migra desde el compartimento opuesto puede generar relaciones HTO u OTH iguales o superiores al umbral de seguridad mencionado anteriormente.

La solicitud de patente europea EP 3604642 A1 y la solicitud de patente australiana AU 2019374584 A1 (basada en la solicitud internacional WO 2020/095664 A1) describen un sistema de electrólisis de agua y un método de electrólisis de agua para la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua alcalina que tiene un depósito de separación de gas-líquido que está provisto de un puerto de entrada para una mezcla de gas/electrolito que se encuentra dispuesto en una posición más alta que la superficie del líquido del electrolito dentro del depósito de separación. La utilización de depósitos de separación distintos para oxígeno e hidrógeno, respectivamente, y una gestión adecuada del nivel de líquido en los depósitos de separación permite mejorar la pureza del hidrógeno generado. Además, se puede utilizar un purificador específico.

La solicitud de patente estadounidense US 2013/337368 A1 describe un separador para una celda de electrólisis de agua que consta de un elemento separador anódico y un elemento separador catódico espaciados entre sí para crear un canal de derivación interno. Al introducir un electrolito libre de gases disueltos en el canal de derivación, se establece un flujo de retrolavado hacia los compartimentos anódico y catódico, lo que permite reducir la migración de las respectivas especies gaseosas a través del separador.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la electrólisis de agua utilizando un electrolito alcalino que optimice el rendimiento en términos de voltaje de celda y una pureza de gas en un amplio intervalo de densidades de corriente que pueden variar durante el funcionamiento.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

En las reivindicaciones adjuntas se describen diversos aspectos de la presente invención.

Cuando se lleva a cabo un método para la electrólisis de agua a diferentes densidades de corriente, por ejemplo debido al uso de energías renovables como fuente de energía eléctrica, la densidad de corriente variará entre una densidad de corriente de funcionamiento mínima y una densidad de corriente de funcionamiento máxima. En consecuencia, la presente invención define una densidad de corriente umbral dentro del intervalo de densidades de corriente de funcionamiento, es decir, por encima de dicha densidad de corriente de funcionamiento mínima y por debajo de dicha densidad de corriente de funcionamiento máxima del electrolizador, que subdivide el intervalo de densidad de corriente de funcionamiento en dos intervalos, es decir, un intervalo de densidad de corriente baja que se extiende desde la densidad de corriente de funcionamiento mínima hasta la densidad de corriente umbral y un intervalo de densidad de corriente alta que se extiende desde por encima de la densidad de corriente umbral hasta la densidad de corriente máxima. La presente invención sugiere además, de acuerdo con la reivindicación 1, que la migración de gas a través del separador debe ser influenciada activamente, específicamente limitada, de diferentes maneras en el intervalo de baja densidad de corriente y el intervalo de alta densidad de corriente, respectivamente. En el intervalo de baja densidad de corriente, las consideraciones de seguridad son de particular preocupación y la invención sugiere limitar de manera activa la migración de hidrógeno generado en el compartimento catódico a través del separador hacia dicho compartimento anódico en comparación con una migración impulsada puramente por gradiente de concentración con el fin de evitar que la relación HTO en el compartimento anódico alcance un nivel crítico. En el intervalo de alta densidad de corriente, las consideraciones de seguridad son menos preocupantes y el funcionamiento se puede optimizar en términos de pureza del hidrógeno producido. Por lo tanto, la presente invención sugiere limitar activamente la migración de oxígeno generado en el compartimento anódico a través del separador hacia el compartimento catódico tanto como sea posible en comparación con una migración impulsada puramente por un gradiente de concentración.

La limitación activa de la migración de gas a través del separador durante el funcionamiento se puede lograr con diversos medios. Por ejemplo, las permeabilidades al oxígeno y al hidrógeno del separador están influenciadas por las propiedades mecánicas y electroquímicas del separador. Por ejemplo, resulta concebible alterar la distribución del tamaño de los poros del separador actuando mecánicamente sobre el separador. Sin embargo, dichas soluciones tienden a ser costosas ya que aumentan la complejidad del diseño de la celda. Por lo tanto, es preferente dejar el separador sin cambios. Más bien, los presentes inventores han observado que además de la migración de gases a través del separador impulsada por un gradiente de concentración, la migración de gases puede ser influenciada activamente adicionalmente al aumentar la presión hidráulica del electrolito en un compartimento sobre la presión hidráulica en el otro compartimento. Por lo tanto, de acuerdo con una forma de

realización preferente del método de la presente invención, a densidades de corriente de funcionamiento hasta dicha densidad de corriente umbral, una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento anódico es mayor que una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento catódico, lo que de esta forma supone una limitación de la migración de hidrógeno desde el compartimento catódico al compartimento anódico.

De manera similar, a densidades de corriente de funcionamiento superiores a dicha densidad de corriente umbral, una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento catódico es mayor que una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento anódico, lo que da como resultado una limitación de la migración de oxígeno desde el compartimento anódico al compartimento catódico.

En el contexto de la presente invención, una presión diferencial se mide como la presión hidráulica en el compartimento catódico menos la presión hidráulica en el compartimento anódico. En consecuencia, una presión diferencial positiva significa que la presión en el compartimento catódico es mayor que en el compartimento anódico, mientras que una presión diferencial negativa significa que la presión en el compartimento anódico es mayor que en el compartimento catódico.

Se puede generar una diferencia de presión entre el compartimento catódico y el anódico por diversos medios. Por ejemplo, la recirculación del electrolito generalmente se logra utilizando una bomba de catolito y una bomba de anolito. Para lograr la presión hidráulica deseada, se pueden utilizar válvulas ajustables en las salidas de los compartimentos catódico y anódico, que se ajustan en función de la densidad de corriente. Como alternativa, se puede ajustar el nivel de líquido en los recipientes de separación de hidrógeno y oxígeno para influir en la presión hidráulica dentro de los compartimentos anódico y catódico a través de las respectivas líneas de descarga.

En una forma de realización de la presente invención, se ejerce una presión mecánica sobre dicho cátodo con el fin de presionar dicho cátodo contra dicho separador y en consecuencia el separador contra el ánodo. Esta forma de realización se prefiere en una configuración clásica de celda de espacio cero en que un elemento elástico catódico asegura que los electrodos estén firmemente presionados contra el separador con el fin de minimizar el voltaje de la celda y en consecuencia reducir el consumo de energía. También se puede lograr una configuración de celda sin espacio libre utilizando un elemento elástico en el compartimento anódico para presionar el ánodo contra el separador y, a su vez, el separador contra el cátodo. Sin embargo, en el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar un elemento elástico catódico. El elemento elástico catódico permite una transferencia eficiente de corriente eléctrica entre el cátodo y el colector de corriente catódica o placa bipolar sin necesidad de soldar los elementos elásticos ni al cátodo ni al colector de corriente/placa bipolar. Especialmente cuando se aplica una presión diferencial negativa, la presencia de un elemento elástico en el compartimento catódico puede ayudar a evitar un desprendimiento del separador desde el electrodo anódico que de otro modo arruinaría el rendimiento de la celda al aumentar el voltaje de la celda.

En una forma de realización del método de la presente invención, la relación de hidrógeno por oxígeno (HTO) en dicho compartimento anódico se mantiene por debajo del 4 % en volumen. Preferentemente, la migración de hidrógeno se limita a un nivel que mantiene la relación HTO en el compartimento anódico por debajo del 2 % en volumen, más preferentemente por debajo del 1,5 % en volumen.

En una forma de realización del método de la presente invención, la relación de oxígeno por hidrógeno (OTH) en dicho compartimento catódico se mantiene por debajo del 4 % en volumen. De forma preferente, la migración de oxígeno se limita a un nivel que mantiene la relación OTH en el compartimento catódico también muy por debajo del 2 % en volumen, más preferentemente muy por debajo del 1,5 % en volumen.

Después de separar dicho gas hidrógeno de dicho catolito y dicho gas oxígeno de dicho anolito, dicho catolito se recicla a dicho compartimento catódico y dicho anolito se recicla a dicho compartimento anódico. En general, en la electrólisis de agua alcalina, se utiliza el mismo electrolito como anolito y catolito y se desea que la concentración de álcali en el electrolito permanezca igual en el compartimento anódico y en el catódico, respectivamente. Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente, debido a las diferentes cantidades de agua que se producen o consumen en el compartimento anódico y el compartimento catódico, respectivamente, se produciría un desequilibrio de la concentración de álcali en ambos compartimentos durante un funcionamiento prolongado.

Cuando se utiliza el mismo electrolito como anolito y catolito, es posible evitar dicho desequilibrio mezclando el anolito y el catolito después de la separación del gas hidrógeno/oxígeno y reciclando la mezcla a los compartimentos catódico y anódico, respectivamente. Dado que el riesgo de un desequilibrio entre catolito y anolito aumenta cuando el electrolizador funciona a una densidad de corriente más alta, el reciclaje de una mezcla de catolito y anolito es más efectivo a densidades de corriente más altas que a densidades de corriente más bajas. Por lo tanto, en una forma de realización de la presente invención, después de separar dicho gas hidrógeno de dicho catolito y dicho gas oxígeno de dicho anolito, a densidades de corriente de funcionamiento hasta dicha densidad de corriente umbral, dicho catolito y anolito se reciclan por separado, es decir, dicho catolito se recicla a dicho compartimento catódico y dicho anolito se recicla a dicho compartimento anódico, y, a densidades de

5 corriente de funcionamiento por encima de dicha densidad de corriente umbral, dicho catolito y anolito se mezclan al menos de manera intermitente y dicha mezcla se recicla a los compartimentos catódico y anódico, respectivamente. En consecuencia, a densidades de corriente de funcionamiento superiores a la densidad de corriente umbral, el anolito y el catolito se pueden mezclar continuamente y la mezcla se divide en una alimentación reciclada para el compartimento catódico y una alimentación reciclada para el compartimento anódico. De acuerdo con esta forma de realización, también es posible que a densidades de corriente de funcionamiento por encima de la densidad de corriente umbral, la mezcla de catolito y anolito reciclados se efectúe solo de forma intermitente cuando y mientras se detecte un desequilibrio entre catolito y anolito. Este modo de funcionamiento garantiza una pureza de gas optimizada durante el funcionamiento de baja densidad de corriente al mantener separados los bucles de anolito y catolito. La acumulación resultante de un desequilibrio en la concentración de álcali se considera aceptable ya que el funcionamiento de baja densidad de corriente suele ser la excepción del modo de funcionamiento de alta densidad de corriente y está asociada con una menor producción y consumo de agua y, en consecuencia, menos desequilibrado en comparación con el modo de funcionamiento de alta densidad. Durante el funcionamiento de alta densidad de corriente, se mantiene una concentración de álcali equilibrada y óptima tanto en el compartimento anódico como en el catódico. La contaminación por gas debido a la mezcla de anolito y catolito se considera aceptable dado que la alta tasa de producción de gas a altas densidades de corriente conduce a una dilución significativa del gas no deseado respectivo.

20 Preferentemente, las densidades de corriente de funcionamiento en el método de la presente invención están en un intervalo de hasta 25 kA/m<sup>2</sup>. En principio, la densidad de corriente de funcionamiento mínima puede ser muy baja, justo por encima de 0 kA/m<sup>2</sup> y la densidad de corriente de funcionamiento máxima está en aproximadamente 25 kA/m<sup>2</sup>. Preferentemente, las densidades de corriente de funcionamiento se encuentran en un intervalo de 1 a 20 kA/m<sup>2</sup>.

25 Dentro del intervalo de densidades de corriente de funcionamiento, el valor de densidad de corriente umbral que delimita el modo de funcionamiento de baja densidad de corriente del modo de funcionamiento de alta densidad de corriente se selecciona dentro de un intervalo de 2 a 10 kA/m<sup>2</sup>, preferentemente dentro de un intervalo de 3 a 6 kA/m<sup>2</sup>. A modo de ejemplo, la densidad de corriente umbral puede ser de 4 kA/m<sup>2</sup>.

30 Preferentemente, la electrólisis de agua alcalina de acuerdo con el método de la presente invención se lleva a cabo a una presión hidráulica absoluta en el intervalo de hasta 100 bar, habitualmente hasta 50 bar.

35 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el diferencial de presión hidráulica entre dicho compartimento anódico y catódico se mantiene en un intervalo entre -100 y 100 mbar, preferentemente en un intervalo entre -50 y 50 mbar, por ejemplo en un valor de +20 mbar o -20 mbar. La diferencia mínima de presión hidráulica en valor absoluto, es decir sin tener en cuenta el signo positivo o negativo, es de 1 mbar, preferentemente 10 mbar.

40 En una forma de realización dicho separador es un diafragma.

Preferentemente, dicho anolito alcalino y dicho catolito alcalino comprenden soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos. Entre los particularmente preferentes, dichos hidróxidos de metales alcalinos se seleccionan entre hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

45 La presente invención también se refiere a un electrolizador para llevar a cabo el método de la invención de acuerdo con la reivindicación 14.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50 A continuación se describirá la invención en relación con ciertas formas de realización preferentes y figuras correspondientes con más detalle.

En los dibujos:

55 La figura 1 es una vista esquemática en despiece ordenado de los componentes de una celda de electrólisis de un electrolizador adecuado para llevar a cabo el método de la presente invención; y

60 La figura 2 es una vista general de un electrolizador adecuado para llevar a cabo el método de la presente invención.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERENTES

La figura 1 muestra una vista esquemática en despiece ordenado de los componentes principales de una celda de electrólisis que forma parte de una pila de celdas de electrólisis de un electrolizador de agua alcalina que se puede utilizar para llevar a cabo el método de la presente invención. El electrolizador comprende una pila de celdas que incluye una multiplicidad de celdas de electrólisis individuales 10 que están conectadas eléctricamente en serie. En la figura 1 se han representado únicamente los componentes de una celda de electrólisis 10. En la pila, la secuencia de componentes se repite tal como se representa por medio de los puntos negros. Cada celda de electrólisis 10 está delimitada por placas bipolares 11 y comprende un compartimento anódico 12 y un compartimento catódico 13 separados por un diafragma 14. El compartimento anódico 12 comprende una estructura anódica circunferencial 15, que aloja un colector de corriente anódica 16 y un ánodo (electrodo anódico) 17. El colector de corriente anódica 16 establece una conexión mecánica y eléctrica entre el lado anódico de la placa bipolar 11 y el ánodo 17. El colector de corriente anódica 16 puede ser un elemento elástico pero preferentemente es un elemento rígido, que puede soldarse al lado anódico de la placa bipolar 11 y al lado trasero del ánodo 17. El compartimento catódico 13 comprende una estructura catódica circunferencial 18, que aloja un colector de corriente catódica 19 y un cátodo (electrodo catódico) 20. El colector de corriente catódica 19 es preferentemente un elemento elástico que presiona el cátodo 20 contra el diafragma 14.

Los componentes de la celda comprenden además canales para alimentar electrolito alcalino a los compartimentos catódico y anódico (solo un canal 21 es visible en la figura 1) y canales de fluido 22, 23 para descargar mezclas de hidrógeno/catolito y oxígeno/anolito, respectivamente. La utilización de dos canales para la alimentación del electrolito permite que un canal 21 alimente los compartimentos anódicos 12 y un canal (que no se aprecia en la figura 1) alimente los compartimentos catódicos 13 de la pila. Después de salir de la pila, el electrolito se puede recircular por separado para cada uno de los canales de fluido 22, 23 o se puede mezclar antes de volver a entrar en la pila de celdas 10 nuevamente. Tal como se describirá con mayor detalle a continuación, esto permite establecer modos de recirculación separados dependiendo de las condiciones de funcionamiento reales.

Los elementos de la pila pueden comprender además aberturas para tirantes con el fin de sujetar los diversos elementos entre sí para formar la pila ensamblada (no se muestra en la Fig. 1). Dependiendo de la aplicación particular, una pila puede comprender desde un número bajo de celdas de electrólisis, por ejemplo 5-20, hasta un gran número de celdas, por ejemplo más de 100 celdas.

Con el fin de visualizar el esquema de funcionamiento de un electrolizador de agua alcalina de acuerdo con la presente invención, la figura 2 muestra una vista esquemática de un electrolizador 24 adecuado para llevar a cabo el método de la presente invención. El electrolizador 24 comprende una pila 25 que puede comprender una multiplicidad de celdas de electrólisis 10, por ejemplo celdas de electrólisis como por ejemplo las representadas en la Fig. 1. Una fuente de energía eléctrica se denota con el signo de referencia 26. La fuente de energía eléctrica puede ser cualquier tipo de energía eléctrica que proporcione corriente continua (CC) al voltaje mínimo requerido para llevar a cabo la electrólisis de agua. La fuente de energía eléctrica de CC suministrada al electrolizador 24 puede derivarse de una fuente de energía de CA o CC nativa. Generalmente se proporcionan transformadores y/o rectificadores para obtener la fuente de CC deseada. Preferentemente, la fuente de energía eléctrica es una fuente que proporciona una corriente eléctrica variable, por ejemplo una fuente de energía eléctrica renovable. Una corriente eléctrica variable en el sentido de la presente invención no es una corriente alterna (CA) sino una corriente continua (CC) que tiene una intensidad que puede variar con el tiempo pero mantiene la misma polarización de modo que esencialmente la densidad de corriente a nivel del electrodo puede variar durante el funcionamiento. La corriente eléctrica se suministra a la pila 25 a través de las líneas eléctricas 27, 28. Durante el funcionamiento, la densidad de corriente  $j$  se controla de forma continua o periódica con un sensor adecuado 29 y una unidad de control 30 compara la densidad de corriente medida con una densidad de corriente umbral  $j_T$  predefinida. En un modo de funcionamiento de baja densidad de corriente, es decir, en densidades de corriente  $j$  hasta la densidad de corriente umbral  $j_T$ , la migración de hidrógeno generado en el compartimento catódico a través del separador hacia el compartimento anódico se limita de forma activa estableciendo un diferencial de presión negativo  $\Delta p$  entre los compartimentos catódico y anódico de la pila estableciendo una presión de oxígeno más alta en el compartimento anódico que la presión de hidrógeno correspondiente en el compartimento catódico ( $\Delta p = p_{H_2} - p_{O_2} < 0$ ). Esto se puede lograr, por ejemplo, controlando, por ejemplo a través de la unidad de control 30, válvulas adecuadas 31, 32 provistas en las salidas de los canales de fluido que contienen gas 22, 23 (Fig. 1), es decir, en que los canales de fluido 22, 23 descargan en secciones iniciales de líneas de recirculación 22a, 23a para catolito y anolito, respectivamente. De esta forma se limita la migración de hidrógeno, lo que garantiza una pureza óptima del oxígeno. Este modo de funcionamiento puede estar asociado con una pequeña penalización en la capacidad de producción en casos en los que se requiere una alta pureza de  $H_2$  dado que el oxígeno que migra al compartimento catódico da como resultado una pureza de hidrógeno inicialmente más pobre debido a cierta migración de oxígeno al compartimento catódico que posteriormente puede eliminarse en una fase de purificación de hidrógeno mediante una combinación catalítica de hidrógeno y oxígeno con una pequeña pérdida asociada en la capacidad de producción. En este esquema de baja densidad de corriente, se puede establecer un modo de doble circulación para el electrolito manteniendo circuitos separados para el catolito, es decir, en que el electrolito es alimentado a los compartimentos catódicos y el anolito, es decir, el electrolito es alimentado a los

compartimentos anódicos. El desequilibrio electrolítico asociado entre los compartimentos catódico y anódico es aceptable en este régimen de baja densidad de corriente ya que a bajas densidades de corriente, cualquier desequilibrio tarda mucho más en establecerse y dado que el estado estable en equilibrio es "menos desequilibrado" que a una densidad de corriente alta. Sin embargo, el régimen de doble circulación mantiene una pureza de gas óptima ya que el anolito y el catolito se mantienen separados.

En el dibujo de la Fig. 2, la recirculación de anolito y catolito se representa esquemáticamente mediante líneas de recirculación que tienen secciones de línea 22a, 22b, 22c, 22d y 23a, 23b, 23c, 23d, respectivamente, en las que desembocan los respectivos canales de electrolito 18, 19 (Fig. 1). Se puede proporcionar una bomba, preferentemente bombas separadas 33, 34 para catolito y anolito, respectivamente, con el fin de llevar a cabo la recirculación.

En el ejemplo de la Fig. 2, las mezclas de hidrógeno/catolito y oxígeno/anolito descargadas de la pila a través de las secciones de línea 22a, 23a, respectivamente, se alimentan a los separadores de líquido/gas 35, 36 desde los cuales se descarga el hidrógeno a través de la línea 37 y el oxígeno se descarga a través de la línea 38. El catolito empobrecido en hidrógeno se descarga a través de la sección de línea 22b de la línea de recirculación de catolito, mientras que el anolito empobrecido en oxígeno se descarga a través de la sección de línea 23b de la línea de recirculación de anolito.

A densidades de corriente superiores a la densidad de corriente umbral ( $j > j_T$ ), se establece una presión diferencial positiva entre los compartimentos catódico y anódico. En consecuencia, una presión de hidrógeno más alta en el compartimento catódico es mayor que la presión de oxígeno en el compartimento anódico, de modo que la migración de oxígeno del compartimento anódico al compartimento catódico se limita activamente ( $\Delta p = p_{H_2} - p_{O_2} < 0$ ). Este modo de funcionamiento preserva la pureza óptima del hidrógeno, posiblemente asociada nuevamente con una pequeña penalización en la capacidad de producción representada por la pérdida de hidrógeno asociada con el hidrógeno que pasa a través del diafragma hacia el compartimento anódico. Las concentraciones de electrolito en los compartimentos catódico y anódico se pueden medir, por ejemplo, a través de sensores de conductividad 39, 40 provistos en las entradas 41, 42 de los canales de electrolito para catolito (mostrados en "21" en la Fig. 1) y anolito (que no es visible en la Fig. 1), es decir, en que las secciones de línea 22d, 23d de las respectivas líneas de recirculación de catolito y anolito se retornan a la pila 25. Por debajo de un cierto umbral de desequilibrio de conductividad, se puede mantener un modo de doble circulación similar al caso de baja densidad de corriente con el fin de preservar la pureza óptima del gas. Por encima de un determinado umbral, se puede establecer un modo de circulación mixta en el que el catolito y el anolito se mezclan antes de recircularlos en la pila. En determinadas formas de realización de la presente invención, el modo de circulación mixta también puede ser el único modo de circulación en condiciones de alta densidad de corriente.

Tal como se muestra en la Fig. 2, el modo de circulación mixta se puede establecer mediante válvulas adecuadas 43, 44, 45, 46 que garantizan que el anolito y el catolito de la pila 25 se alimentan a una cámara de mezcla 47 a través de las líneas 22e, 23e antes de recircularse a la pila a través de las líneas 22f, 23f y la parte restante 22d, 23d de las líneas de recirculación para el catolito y el anolito, respectivamente.

En el modo de doble circulación, la cámara de mezcla 47 está puenteada a través de las secciones de línea 22c, 23c de las líneas de recirculación de catolito y anolito.

En el modo de funcionamiento de alta densidad de corriente, la producción de oxígeno en el compartimento anódico es lo suficientemente alta para garantizar que la relación HTO se mantenga por debajo del umbral de seguridad. En el modo de funcionamiento de baja densidad de corriente, la relación HTO en el compartimento del ánodo se mantiene baja debido al hecho de que el flujo neto de hidrógeno desde el cátodo al ánodo se minimiza mediante una presión diferencial  $\Delta p$ , es decir, el flujo difusivo puro de hidrógeno desde el cátodo al ánodo se mitiga mediante un flujo convectivo (principalmente oxígeno pero también hidrógeno) del ánodo al cátodo. El aumento moderado asociado de la relación OTH en los compartimentos catódicos es aceptable ya que OTH es menos crítico que HTO para fines de seguridad. En una forma de realización preferente de la presente invención, los elementos elásticos (véase la Fig. 1) se pueden proporcionar en el compartimento catódico que garantizan que incluso con presiones diferenciales negativas moderadas  $\Delta p$ , se puede mantener un diseño de celda de espacio cero.

Se debe entender que la descripción de la(s) forma(s) de realización ejemplar(es) anterior(es) tiene una finalidad únicamente ilustrativa y no exhaustiva.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la electrólisis de agua en un electrolizador que comprende al menos una celda electrolítica que tiene un compartimento anódico provisto de un ánodo, un compartimento catódico provisto de un cátodo y un separador dispuesto entre dichos compartimentos anódico y catódico, en que dicho método comprende:

10 alimentar un anolito alcalino a dicho compartimento anódico y un catolito alcalino al compartimento catódico,  
realizar la electrólisis de agua aplicando una corriente eléctrica variable a una densidad de corriente de funcionamiento variable a dicha celda electrolítica para generar gas hidrógeno en dicho cátodo y gas oxígeno en dicho ánodo,  
15 descargar una mezcla de dicho catolito y dicho gas hidrógeno de dicho compartimento catódico y una mezcla de dicho anolito y dicho gas oxígeno de dicho compartimento anódico,  
separar dicho gas hidrógeno de dicho catolito y dicho gas oxígeno de dicho anolito,

en que se selecciona una densidad de corriente umbral y la electrólisis de agua se lleva a cabo de tal manera que

20 a densidades de corriente de funcionamiento hasta dicha densidad de corriente umbral, limitar la migración del hidrógeno generado en dicho compartimento catódico a través de dicho separador hacia dicho compartimento anódico ejerciendo una presión hidráulica sobre dicho separador en dicho compartimento anódico que es superior a una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento catódico, y

25 a densidades de corriente de funcionamiento superiores a dicha densidad de corriente umbral, limitar la migración del hidrógeno generado en dicho compartimento anódico a través de dicho separador hacia dicho compartimento catódico ejerciendo una presión hidráulica sobre dicho separador en dicho compartimento catódico que es superior a una presión hidráulica ejercida sobre dicho separador en dicho compartimento anódico.
- 30 2. El método de la reivindicación 1, en que se ejerce una presión mecánica ya sea sobre dicho cátodo para presionar dicho cátodo sobre dicho separador o sobre dicho ánodo para presionar dicho ánodo sobre dicho separador.
- 35 3. El método de una de las reivindicaciones 1 o 2, en que la relación de hidrógeno por oxígeno en dicho compartimento anódico se mantiene por debajo del 4 % en volumen.
- 40 4. El método de una de las reivindicaciones 1 o 2, en que la relación de oxígeno por hidrógeno en dicho compartimento catódico se mantiene por debajo del 4 % en volumen.
- 45 5. El método de una de las reivindicaciones 1 a 4, en que después de separar dicho gas hidrógeno de dicho catolito y dicho gas oxígeno de dicho anolito, dicho catolito se recicla a dicho compartimento catódico y dicho anolito se recicla a dicho compartimento anódico.
- 50 6. El método de una de las reivindicaciones 1 a 4, en que después de separar dicho gas hidrógeno de dicho catolito y dicho gas oxígeno de dicho anolito,

a densidades de corriente de funcionamiento hasta dicha densidad de corriente umbral, dicho catolito se recicla a dicho compartimento catódico y dicho anolito se recicla a dicho compartimento anódico,  
y, a densidades de corriente de funcionamiento por encima de dicha densidad de corriente umbral, dicho catolito y dicho anolito se mezclan al menos de forma intermitente y dicha mezcla se recicla a los compartimentos catódico y anódico.
- 55 7. El método de una de las reivindicaciones 1 a 6, en que dichas densidades de corriente de funcionamiento están en un intervalo de hasta 25 kA/m<sup>2</sup>.
- 60 8. El método de la reivindicación 7, en que dicha densidad de corriente umbral se selecciona dentro de un intervalo de 2 a 10 kA/m<sup>2</sup>.
9. El método de una de las reivindicaciones 1 a 8, en que dicha electrólisis de agua se lleva a cabo a una presión hidráulica absoluta en el intervalo de hasta 100 bar.
- 65 10. El método de la reivindicación 9, en que un diferencial de presión hidráulica entre dicho compartimento anódico y catódico se mantiene en un intervalo entre -100 y 100 mbar.

11. El método de una de las reivindicaciones 1 a 10, en que dicho separador es un diafragma.
- 5 12. El método de una de las reivindicaciones 1 a 11, en que dicho anolito alcalino y dicho catolito alcalino comprenden soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos.
13. El método de la reivindicación 12, en que dichos hidróxidos de metales alcalinos se seleccionan entre hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- 10 14. Electrolizador para electrólisis de agua que comprende al menos una celda electrolítica que tiene un compartimento anódico provisto de un ánodo, un compartimento catódico provisto de un cátodo y un separador dispuesto entre dichos compartimentos anódico y catódico, en que dicho electrolizador está configurado para llevar a cabo el método de la reivindicaciones 1 a 13.

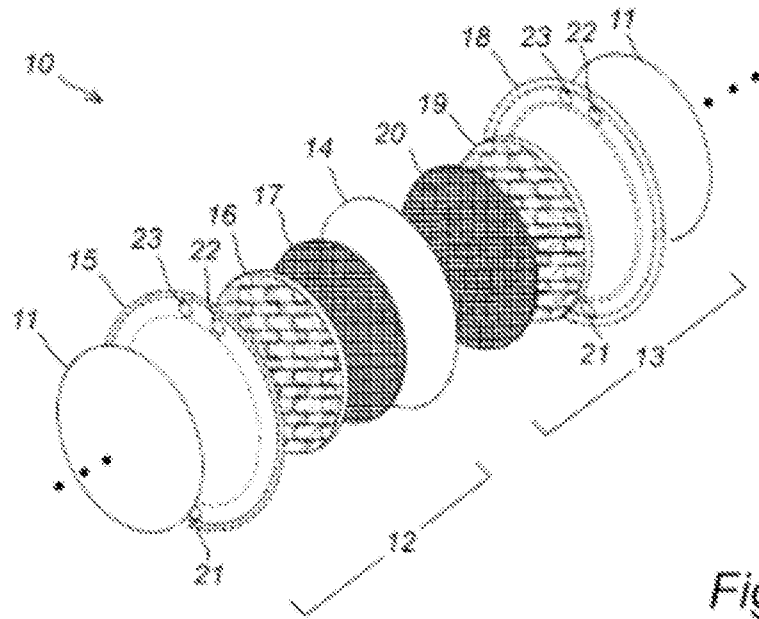


Fig. 1

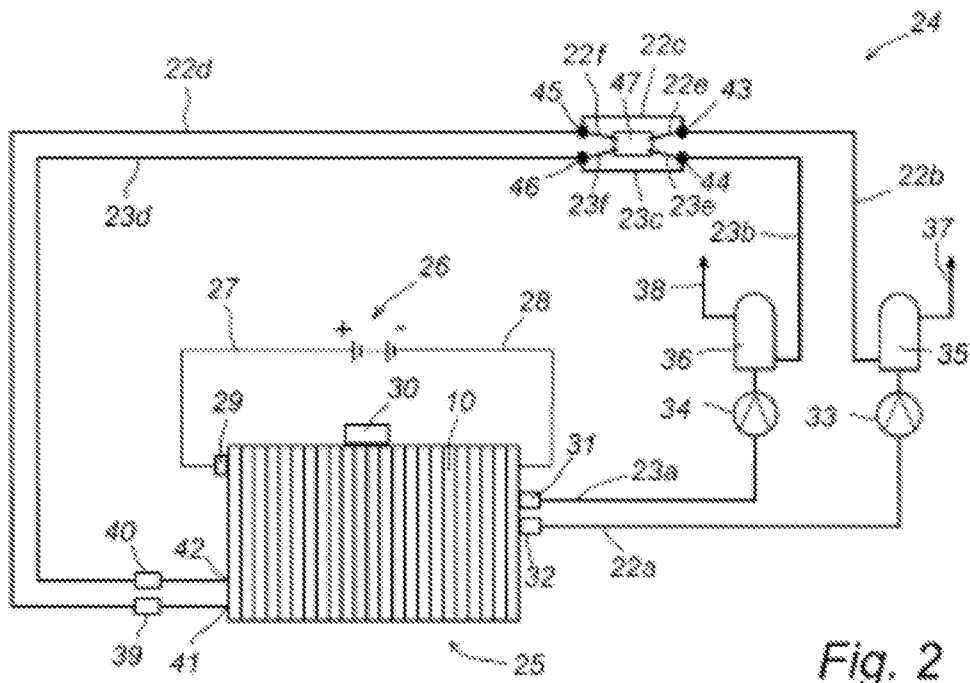


Fig. 2