

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 209**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)

C25B 9/19 (2011.01)

C25B 15/023 (2011.01)

C25B 15/025 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2021** **PCT/EP2021/083903**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2022** **WO22117702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2021** **E 21819487 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 4256109**

54 Título: **Dispositivo de electrólisis de agua de tipo membrana para la producción de hidrógeno u oxígeno gaseoso a un nivel de humedad controlado**

30 Prioridad:

03.12.2020 IT 202000029726

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

30.04.2025

73 Titular/es:

HYDEP S.R.L. (100.00%)
Via Colle Eghezzone 5
26900 Lodi (LO), IT

72 Inventor/es:

MILLET, PIERRE;
DRAGONI, MATTEO y
DRAGONI, MARIO

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 3 015 209 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

Dispositivo de electrólisis de agua de tipo membrana para la producción de hidrógeno u oxígeno gaseoso a un nivel de humedad controlado

Sector técnico de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo de electrólisis de agua, y más específicamente, a un dispositivo de electrólisis de agua de tipo membrana, para la producción de hidrógeno u oxígeno gaseoso a un nivel de humedad controlado.

Estado de la técnica anterior

El hidrógeno se considera el vector energético del futuro, permitiendo el almacenamiento masivo de fuentes de energía renovables. A diferencia del reformado de metano con vapor, la disociación del agua mediante electrólisis permite la producción de hidrógeno y oxígeno de calidad electrolítica, sin ningún rastro de compuestos de carbono. El aparato que permite la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno bajo el efecto de una corriente eléctrica es un reactor electroquímico, llamado electrolizador de agua o, simplemente, electrolizador. Existen varias tecnologías para la electrólisis del agua, es decir, la electrólisis de agua alcalina, la electrólisis de membrana polimérica y la electrólisis de membrana cerámica.

La electrólisis de agua alcalina (AWE, *alkaline water electrolysis*) funciona a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y normalmente 80 °C y consiste en la electrólisis de soluciones acuosas de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Los compartimentos anódico y catódico están separados por un diafragma poroso, impregnado con solución electrolítica y permeable al paso de la corriente eléctrica mediante transporte de iones.

La electrólisis mediante membrana polimérica (PEM = *Proton Exchange Membrane* o *Polymer Electrolyte Membrane*) funciona a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y normalmente 90 °C y consiste en sustituir el electrolito líquido convencional por una membrana de conducción iónica de tipo ionómero. Existen membranas de conducción catiónicas (en electrólisis de agua, es preferente la forma protónica; los materiales poliméricos perfluorosulfonados, PFSA = *perfluorosulfonic acid*, del tipo Nation son los más comunes) y membranas de conducción aniónicas (en electrólisis de agua, es preferente la forma hidroxílica; existen diversos tipos de polímeros comerciales, por ejemplo, Sustainion® o Flémion® utilizados principalmente en electrólisis de cloro-sosa). Las membranas de tipo Hyflon® (PFSA de cadena corta) pueden funcionar hasta 150 °C, aproximadamente; las membranas de tipo PBI dopadas con ácido fosfórico pueden funcionar hasta 230 °C, aproximadamente.

Se conoce también una variante de la tecnología PEM que utiliza una membrana con conductividad iónica selectiva por iones hidroxilos hidratados (OH⁻). La tecnología se denomina AEM (*Anion Exchange Membrane*) o AEMWE (*Anion Exchange Membrane Water Electrolysis*).

La electrólisis mediante membrana cerámica funciona normalmente entre 600 °C y 1000 °C y utiliza una capa delgada de material inorgánico sólido (por ejemplo, alúmina dopada) con conducción de iones de óxido.

La presente invención se refiere más concretamente a reactores electroquímicos de membrana polimérica. Este tipo de reactores son bien conocidos y presentan numerosas ventajas, tales como una buena eficiencia energética y una gran flexibilidad de funcionamiento (flexibilidad, reactividad, capacidad de arranque en frío) con perfiles de carga eléctrica variables, lo que permite su utilización para la electrólisis del agua en combinación con paneles fotovoltaicos o turbinas eólicas, o para proporcionar diversos servicios a las redes eléctricas, tales como el equilibrado de la red o la regulación de frecuencia.

La figura 1 de los dibujos adjuntos es una vista en sección transversal de una celda de electrólisis de agua con membrana de electrolito polimérico (C. Rozain, P. Millet, "Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells", *Electrochimica Acta*, 131 (2014) 160-167). Con referencia a la figura 1, la celda de electrólisis de agua se indica generalmente como 10 y comprende básicamente una membrana de conducción de iones 1, con o sin refuerzo mecánico, una capa catalítica catódica 2 y una capa catalítica anódica 2', una capa porosa catódica 3 y una capa porosa anódica 3', un espaciador poroso catódico 4 y un espaciador poroso anódico 4' (por ejemplo, rejillas metálicas), y dos placas bipolares metálicas 5 y 5'.

El conjunto se monta habitualmente en un marco fabricado en material polimérico técnico no conductor equipado con canales de distribución, un sistema de inyección de agua y recolección de gas y juntas (D. Bessarabov, P. Millet, PEM Water Electrolysis, "Hydrogen and Fuel Cells Primers", B. G. Pollet Editor, 1.^a edición, Elsevier (2018)).

Para comprender completamente el funcionamiento y las limitaciones de una celda electrolítica polimérica, ya sea catiónica (PEM) o aniónica (AEM), se deben analizar los flujos de especies químicas durante la electrólisis en función de las semirreacciones de los electrodos. En el estado actual de la técnica, el hidrógeno y el oxígeno que salen de las celdas de electrólisis de agua de tipo membrana están saturados con agua. La figura 2 muestra la situación que tiene lugar normalmente en una celda de electrólisis de agua PEM con el ánodo húmedo y el cátodo húmedo, mientras que la figura 3 muestra la situación que tiene lugar normalmente en una celda de electrólisis de agua AEM con el ánodo húmedo y el cátodo húmedo.

Dependiendo de las necesidades de los procesos posteriores o de los usuarios, los gases que salen de las celdas de electrólisis de agua de tipo membrana se secan más o menos para cumplir con los estándares requeridos. Esto da como resultado costes adicionales en términos de gastos de capital (aparatos necesarios para el secado) y gastos operativos (energía necesaria para el secado).

Se ha propuesto la idea de alimentar la capa catalítica, en la que tiene lugar la reacción de disociación de las moléculas de agua, mediante transporte por difusión de agua a través de la membrana polimérica desde el lado opuesto, para la producción de oxígeno seco a partir de una celda de electrólisis de agua PEM. A este respecto, la figura 4 muestra un diagrama esquemático de una celda de electrólisis de agua PEM con ánodo seco y cátodo húmedo. La misma idea se ha utilizado para la producción de hidrógeno seco a partir de una celda de electrólisis de agua AEM. A este respecto, la figura 5 muestra un diagrama esquemático de una celda de electrólisis de agua AEM con ánodo húmedo y cátodo seco. Una solución de este tipo se da a conocer en la Patente EP2451992B1.

Sin embargo, esta idea tiene diversas limitaciones. En la práctica, utilizada tal como está, la solución conocida a partir de la Patente EP2451992B1 no permite producir hidrógeno seco. La experiencia demuestra que el vapor de agua o incluso el agua líquida salen de la membrana por el lado en el que se supone que se debe producir un gas seco. Esta solución tampoco permite producir hidrógeno u oxígeno a niveles de humedad controlados, dado que es difícil controlar el flujo de agua a través de la membrana. Además, a densidades de corriente elevadas, el consumo de energía se vuelve más importante, dado que se debe proporcionar energía adicional para acelerar el transporte del agua por difusión; desde un punto de vista económico, esto anula el efecto positivo de la producción de gas seco.

Muchas aplicaciones requieren hidrógeno u oxígeno con un grado higrométrico (nivel de humedad) controlado, es decir, con un contenido de vapor de agua entre el 0 % (es decir, gas seco) y el 100 % (es decir, gas saturado con vapor de agua a temperatura de funcionamiento T y presión de funcionamiento p). Un ejemplo es la producción de oxígeno médico. Otro ejemplo es la producción de hidrógeno y oxígeno para alimentar celdas de combustible, que deben tener un grado higrométrico preciso. Sin embargo, en el estado de la técnica, el hidrógeno y/o el oxígeno que salen de un electrolizador están saturados de agua y arrastran con ellos gotitas de agua en suspensión. El ajuste del grado higrométrico del hidrógeno y/o del oxígeno que sale de un electrolizador requiere una o más etapas de secado, normalmente una etapa de filtrado que elimina las gotitas y, a continuación, una etapa de condensación por enfriamiento a baja temperatura gracias a un sistema refrigerador, que generalmente consume mucha energía. También es posible proceder produciendo gases secos y controlando después su hidratación, por ejemplo, mediante barboteo o circulación en intercambiadores con un contenido de vapor de agua controlado. Estas técnicas tienen un coste significativamente elevado, tanto en términos de inversión como de consumo energético.

La Patente US2012/241315 da a conocer un dispositivo de electrólisis de agua con una celda de electrólisis que tiene un conjunto de electrodos de membrana. La Patente US6685821 da a conocer un sistema para producir hidrógeno a presión elevada que comprende una pila de electrólisis de agua.

Características de la invención

Es un objetivo de la presente invención resolver los problemas mencionados anteriormente del estado de la técnica, permitiendo producir hidrógeno u oxígeno gaseoso a niveles de humedad controlados.

Este y otros objetivos se consiguen completamente, según un primer aspecto de la presente invención, en virtud de un dispositivo de electrólisis de agua que tiene las características establecidas en la reivindicación independiente 1 y, según otro aspecto de la presente invención, en virtud de un procedimiento de electrólisis de agua que comprende las etapas establecidas en la reivindicación independiente 8.

Otras características ventajosas del dispositivo de electrólisis de agua, según la presente invención, se definen en las reivindicaciones dependientes.

En resumen, la presente invención se basa en la idea de dar a conocer un dispositivo de electrólisis de agua de tipo PEM o de tipo AEM en el que la densidad de corriente y el flujo de agua bombeado al compartimento de suministro de agua del dispositivo se controlan adecuadamente de tal manera que se ajusta el nivel de humedad en el hidrógeno o el oxígeno gaseoso a la salida de la celda de electrólisis de agua de tipo

membrana a cualquier valor deseado comprendido entre el 0 % y el 100 %. En otras palabras, según la presente invención, controlando adecuadamente la densidad de corriente y el flujo de agua bombeado al compartimiento de suministro de agua, el nivel de humedad en el hidrógeno o el oxígeno gaseoso en la salida de la celda de electrólisis de agua de membrana se ajusta para que sea igual a un valor deseado comprendido entre el 0 % y el 100 %.

Las características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada, dada puramente a modo de ejemplo no limitativo.

Descripción breve de los dibujos

En la siguiente descripción detallada se hará referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La figura 1 es una vista en sección transversal de una celda de electrólisis de agua con membrana electrolítica de polímero;

- La figura 2 es una representación esquemática de una celda de electrólisis de agua PEM con ánodo y cátodo húmedos;

- La figura 3 es una representación esquemática de una celda de electrólisis de agua AEM con ánodo y cátodo húmedos;

- La figura 4 es una representación esquemática de una celda de electrólisis de agua PEM con ánodo seco y cátodo húmedo;

- La figura 5 es una representación esquemática de una celda de electrólisis de agua AEM con ánodo húmedo y cátodo seco;

- La figura 6 es un gráfico que muestra la relación entre el voltaje de la celda y la densidad de corriente en una celda de electrólisis de agua PEM para diversas temperaturas de funcionamiento, tanto en el caso de circulación de agua en ambos lados de la celda como en el caso de circulación de agua solo en el lado del hidrógeno (un comportamiento similar se observa experimentalmente con una celda de electrólisis de agua AEM en el caso de circulación de agua solo en el lado del oxígeno);

- La figura 7 es un gráfico que muestra los diagramas de impedancia típicos medidos en una celda de electrólisis de agua PEM cuando el agua circula solo en el compartimiento de hidrógeno, a voltajes de celda crecientes (la impedancia de alta frecuencia relacionada con las reacciones electroquímicas disminuye, pero la parte de baja frecuencia de los gráficos muestra limitaciones de transporte de masa);

- La figura 8 muestra la característica de corriente-voltaje de una celda de electrólisis de agua AEM;

- La figura 9 muestra el sobrevoltaje de concentración en función de la densidad de corriente en una celda de electrólisis de agua AEM; y

- La figura 10 es una representación esquemática de dos celdas de electrólisis de agua (una PEM y una AEM) conectadas en serie para formar una celda binaria para producir simultáneamente hidrógeno y oxígeno a niveles de humedad controlados.

Descripción detallada

El enfoque innovador en el que se basa la presente invención consiste en utilizar una celda de electrólisis de agua PEM (en el presente documento, a continuación, denominada también simplemente celda PEM) con ánodo seco para la producción de oxígeno a un nivel de humedad controlado. De forma simétrica, el mismo enfoque consiste en utilizar una celda de electrólisis de agua AEM (en el presente documento, a continuación, denominada también simplemente celda AEM) con cátodo seco para la producción de hidrógeno a un nivel de humedad controlado.

La experiencia demuestra que para las celdas PEM o AEM alimentadas por circulación de agua en ambos compartimentos, la densidad de corriente no muestra ningún efecto de saturación (es decir, ninguna tendencia de la densidad de corriente a acercarse a un valor límite). Por otra parte, cuando estas celdas se alimentan con agua en un solo compartimento, según las figuras 4 y 5, aparece un fenómeno de saturación de corriente (tal como se muestra en la figura 6) cuyo valor depende del tipo de polímero, los tipos de catalizador (ánodo y cátodo), la temperatura de funcionamiento y la presión de funcionamiento. En la zona de densidad de corriente en la que aparece la limitación del transporte de agua, la impedancia de la celda aumenta significativamente (tal como se muestra en la figura 7), lo que indica una pérdida de eficiencia.

Los resultados de la figura 6 muestran que la velocidad de difusión del agua a través de la membrana se vuelve cinéticamente limitante. El valor de la densidad de corriente de saturación (valor máximo de la densidad de corriente que se puede obtener) depende de varios parámetros, entre los que se incluye la temperatura, pero también la presión del agua en el compartimento de suministro de agua. Cuando la densidad de corriente se acerca al valor de saturación, toda el agua que fluye a través de la membrana se electroliza en el electrodo opuesto, de ahí la idea de utilizar estos resultados experimentales para producir gases más o menos secos en función del valor de la densidad de corriente.

Para controlar la densidad de corriente y, de este modo, el grado higrométrico de los gases producidos, es necesario determinar el papel de los principales parámetros experimentales. Para ello, es necesario construir un modelo físicoquímico que considere el fenómeno de la saturación de la densidad de corriente.

La idea innovadora es el resultado del análisis de flujos de especies químicas en celdas de electrólisis de agua con membrana y de la comprensión de las condiciones de equilibrio entre la membrana polimérica saturada de agua y el compartimento de gas en el que se debe controlar el contenido de agua. Desde un punto de vista microestructural, las membranas poliméricas (ionómeros o polímeros impregnados con un electrolito) son materiales bifásicos que comprenden dos fases nanoestructuradas e interpenetradas (percolación separada de cada una de las dos fases). La primera fase hidrófoba consiste en el esqueleto de carbono (o fluorocarbono) del material polimérico. El agua no puede disolverse en él. La segunda fase hidrófila está constituida por la percolación de dominios iónicos aglomerados denominados "clústers" o "clústers iónicos" que son el resultado de la organización en forma de micelas invertidas de las cadenas colgantes ionizadas. Cuando se utiliza este tipo de membrana en una celda de electrólisis de agua con electrolito polimérico (PEM o AEM), el agua es transportada a través de la membrana hacia la fase hidrófila.

Los mecanismos de transporte de agua a través de una membrana polimérica son principalmente de dos tipos: (i) un transporte puramente difusivo cuya fuerza impulsora es un gradiente de potencial químico (resultante, por ejemplo, de un gradiente de presión) que puede ser local o impuesto a cada lado de la membrana; (ii) un transporte electroosmótico cuya fuerza impulsora es la densidad de corriente eléctrica resultante de la polarización (campo eléctrico) aplicada a cada lado de la membrana. El término "flujo electroosmótico" se refiere al flujo de agua a través de la membrana durante la electrólisis debido a la circulación de iones hidratados (portadores de carga). Las moléculas de agua de solvatación de los portadores de carga iónica que circulan a través de la membrana durante la electrólisis se liberan en el compartimento en el que se consume la especie iónica. El flujo electroosmótico se puede medir en litros por hora o expresarse por el número de moléculas de solvatación (normalmente agua) por cada ion móvil (el protón H^+ en una membrana PEM y el ion hidroxilo OH^- en una membrana AEM).

El transporte de agua por difusión y electroósmosis a través de la membrana está regido por procesos físico-químicos, tales como la ley de difusión de Fourier, la ley de flujo en medios porosos de Darcy y la ley de conservación de cargas eléctricas de Faraday. Cuando el agua necesaria para el funcionamiento de un electrodo de electrólisis de agua (ánodo de oxígeno, figura 4, en el caso de una celda PEM, y cátodo de hidrógeno, figura 5, en el caso de una celda AEM) llega a la capa catalítica a través de la membrana, existe una relación cuantitativa entre el caudal de agua en el compartimento de suministro de agua, la caída de presión asociada, las propiedades de la membrana (espesor, peso equivalente, concentración de portadores de carga, temperatura T y presión p de funcionamiento) y la densidad de corriente de funcionamiento (a menudo denotada como j y medida en A/cm^2). Esta relación de proporcionalidad se determina de la siguiente manera utilizando un balance de masas.

i) Balance de masas en agua en el cátodo AEMWE a través de una membrana

La cantidad de agua que sale de la membrana y fluye hacia el compartimento catódico es igual a la cantidad de agua que llega por difusión menos la cantidad de agua que se consume por la reacción y la cantidad de agua que sale por electroósmosis.

ii) Ecuación de Fick de orden 1 (estado estacionario)

$$(a) \quad J_i = - D_i \nabla C_i,$$

en la que J_i es la densidad de flujo molar de la especie i (en $mol/(cm^2 \cdot s)$), D_i es el coeficiente de difusión de la especie i (en cm^2/s), y C_i es la concentración molar de la especie i .

La fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de concentración molar en la especie i .

iii) Definición del coeficiente de permeabilidad P_i

Las membranas poliméricas pueden asimilarse a un medio poroso. La relación de transporte se expresa entonces en función del coeficiente de permeabilidad P_m mediante la siguiente ecuación:

$$(b) \quad P_m = D \cdot S,$$

en la que D es el coeficiente de difusión (en cm^2/s) y S es la solubilidad (en $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa})$). El flujo de agua por difusión se expresa entonces mediante la siguiente ecuación:

$$(c) \quad \frac{J_{H_2O}(\frac{\text{mol}}{\text{s}})}{A(\text{cm}^2)} = P_m \frac{\Delta p}{L} = D_{H_2O} S_{H_2O} \frac{\Delta p}{L},$$

en la que L es el espesor de la membrana (en cm) y Δp es la diferencia de presión entre los dos compartimentos de la celda de electrólisis de agua.

iv) Balance de masas

Por lo tanto, el balance de masas del agua se escribe de la siguiente manera:

$$(d) \quad J_{H_2O}^{fuera} = +P_m \frac{\Delta p}{L} - \frac{j}{2F} - \frac{nj}{2F} = P_m \frac{\Delta p}{L} - \frac{j}{2F} (1 + n),$$

en la que $J_{H_2O}^{fuera}$ es el flujo de agua que sale de la membrana (en $\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$), n es el número de moléculas de agua por molécula de ion portador de carga, j es la densidad de corriente (en A/cm^2), y F es la constante de Faraday = 96485,33 (en $\text{s} \cdot \text{A}/\text{mol}$).

v) Condición que anula el flujo de agua fuera de la membrana.

Para obtener un gas seco en el compartimento en el que llega el agua por difusión, es necesario encontrar las condiciones que anulen el flujo de agua que sale del ente de membrana, es decir, las condiciones que aseguren el siguiente resultado:

$$(e) \quad J_{H_2O}^{fuera} = 0$$

En este caso, la densidad de corriente j toma un valor particular llamado densidad de corriente límite e indicado como j_L :

$$(f) \quad \frac{j_L}{2F} (1 + n) = \frac{D_{H_2O} \Delta p}{RT L},$$

en la que:

$$(g) \quad j_L = P_m \frac{\Delta p}{L} \frac{2F}{(1+n)} = P_m \frac{(p^{arriba} - p^{abajo})}{L} \frac{2F}{(1+n)}$$

Suponiendo que se busca un gas seco en el compartimento catódico, la presión p^{arriba} en este compartimento catódico debe ser igual a cero. Expresando p^{arriba} en relación al vacío (gas seco), se obtiene:

$$(h) \quad j_L = P_m \frac{p^{arriba}}{L} \frac{2F}{(1+n)}$$

vi) Expresión de la presión del agua en la celda en función del caudal del agua bombeada

La ecuación (h) anterior muestra que la presión p^{arriba} desempeña un papel clave en el proceso de transporte por difusión de agua a través de la membrana, dado que determina la amplitud de la transferencia de agua (fuerza impulsora de la transferencia). Por lo tanto, es necesario conocer el valor de la presión en el compartimento en el que circula el agua. En la práctica, el compartimento en cuestión contiene un cierto número de elementos (PTL, rejillas) que aumentan la caída de presión (D. Bessarabov, P. Millet, PEM Water Electrolysis, "Hydrogen and Fuel Cells Primers", B.G. Pollet Editor, 1.ª edición, Elsevier (2018)). Existe una relación de segundo orden entre el caudal del agua circulante y la diferencia de presión Δp a través de la celda. La relación cuantitativa depende de la resistencia hidráulica interna de la celda. Si se conoce esta resistencia, la medición del caudal da acceso a la diferencia de presión Δp y, por lo tanto, a la presión media p^{arriba} en la celda. Por otra parte, el compartimento en el que se produce el oxígeno puede estar bajo presión. Dependiendo de la tecnología utilizada, la presión en el lado del oxígeno puede ser similar o inferior a la del compartimento del hidrógeno. Por lo tanto, la presión p^{arriba} es igual a la presión en el compartimento del ánodo, debido a la presión del oxígeno y a la caída de presión hidráulica.

vii) Sobrevoltaje de transferencia de masa durante la electrólisis del agua

A partir de estas consideraciones, se desprende que cuando el agua se conduce al electrodo en el que se consume (el cátodo en el caso de una celda AEM) por transporte a través de la membrana, en lugar de directamente por bombeo al compartimento del cátodo, existe una densidad de corriente crítica, es decir, la densidad de corriente límite j_L mencionada anteriormente. La existencia de una densidad de corriente límite j_L induce un sobrevoltaje de transporte de masa eléctrica. Existen expresiones analíticas de este sobrevoltaje en la bibliografía (y en particular en la relacionada con las celdas de combustible, siendo una celda de combustible un tipo de celda cuya reacción electroquímica está alimentada por el transporte de gas a los electrodos), por ejemplo (F. Barbir, PEM Fuel Cells, Elsevier, 2005, págs. 45-47):

$$(i) \quad \Delta U_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right)$$

También existen expresiones empíricas, tales como:

$$(j) \quad \Delta U_{conc} = C \exp\left(\frac{j}{D}\right),$$

en la que C y D son coeficientes empíricos ajustables.

viii) Sobrevoltaje de transferencia de masa durante la electrólisis del agua

Tomando $p^{arriba} = 20$ bar, es posible calcular, utilizando la ecuación (h), el valor de la densidad de corriente límite j_L que permite obtener un gas seco en el compartimento catódico. Suponiendo $Pm = 9,1 \times 10^{-14}$ mol/(s·cm·Pa), $L = 0,02$ cm y $n = 4$, se deduce que $j_L = 0,35$ A/cm². Esta es la densidad de corriente que corresponde al punto de inflexión en el gráfico de la figura 8. Cabe señalar aquí que, para una celda dada, cuando se cambia el flujo de agua, la posición del punto de inflexión y los dos límites de la región central se desplazan a lo largo de la escala de densidades de corriente.

Por lo tanto, se puede llevar a cabo el siguiente procedimiento para alcanzar un nivel de humedad objetivo.

a) Se coloca la celda/pila en un banco de pruebas típico utilizado para el funcionamiento de electrolizadores de agua. (D. Bessarabov, P. Millet, PEM Water Electrolysis, "Hydrogen and Fuel Cells Primers", B. G. Pollet Editor, 1.ª edición, Elsevier (2018)).

b) Se ajusta el agua que fluye a través del compartimento de suministro de agua al valor nominal que, generalmente, está determinado por la diferencia de temperatura máxima aceptable entre la entrada y la salida de la celda (A. Villagra, P. Millet, "An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities", Int. J. Hydrogen Energy, 44(20) (2019) 9708-9717).

c) Se determina el voltaje de celda que se debe aplicar a partir de la curva característica de voltaje de celda/densidad de corriente de la celda/pila (un ejemplo típico de la cual se muestra en la figura 8). Hay dos puntos característicos: el primero a 0,25 A/cm² y 1,6 voltios y el segundo a 0,45 A/cm² y 1,9 voltios. Estos dos puntos delimitan el intervalo de densidades de corriente en el que es posible ajustar el nivel de humedad. El eje Y del gráfico de la figura 8 expresado en voltios puede reemplazarse por una escala en % de agua.

d) Posteriormente, se aplica a la celda el voltaje deseado. En este ejemplo, cuando el voltaje de la celda es superior a 1,6 voltios, se produce gas 100 % hidratado; cuando el voltaje de la celda es superior a 1,9 voltios, se produce gas seco; y cuando el voltaje de la celda está comprendido entre 1,6 y 1,9 voltios, el nivel de humedad del gas está entre el 0 y el 100 % y es proporcional al voltaje de la celda. Esta es una proporcionalidad no lineal, tal como se muestra en la figura 8.

El contenido de agua en el gas proviene de la membrana, que está saturada de agua. Por lo tanto, la producción de un gas seco en un lado de la membrana es difícil de conseguir, dado que el agua presente en la superficie de la membrana en contacto con el gas seco tiende a evaporarse (en este caso el gas producido contiene una presión de vapor de agua) o incluso (cuando el flujo de agua es demasiado elevado) a pasar directamente como agua líquida al compartimento en el que se produce el gas, cuyo grado higrométrico se intenta controlar. Por lo tanto, es necesario encontrar una forma de permitir que el agua líquida que pasa a través de la membrana llegue a la capa catalítica, pero evitando la evaporación demasiado rápida del agua de la capa catalítica. Para este propósito, según un aspecto de la presente invención, se puede introducir un retenedor de agua en la capa catalítica de la celda PEM o AEM en la que se disocia la molécula de agua. El retenedor de agua es un compuesto químico, preferentemente sólido, hidrófilo, con una gran capacidad de almacenamiento de agua líquida (presente, por lo tanto, en forma de pequeñas partículas, por ejemplo, nanopartículas, con una elevada porosidad). Este material debe tener una isoterma de sorción de agua a la temperatura y presión de funcionamiento de la celda con una baja presión de vapor de agua.

Entre los ejemplos de materiales de retención de agua están los óxidos metálicos (tales como sílice SiO₂, óxido de titanio TiO₂), materiales poliméricos superabsorbentes (por ejemplo, polielectrolitos, tales como poliacrilatos de sodio), éteres de celulosa, metilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hipromelosa o

hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), ciertas arcillas (minerales basados en silicato o aluminosilicato natural), o cualquier otro material con marcadas propiedades hidrófilas. El contenido de materiales de retención de agua en la capa catalítica se debe optimizar de acuerdo con la aplicación prevista y el contenido de humedad deseado.

La presente invención describe un procedimiento que permite la producción de hidrógeno u oxígeno con un nivel de humedad controlado comprendido entre el 0 % (gas seco) y el 100 % (gas húmedo saturado de agua). El procedimiento se lleva a cabo mediante un dispositivo de electrólisis de agua de tipo membrana que contiene cualquier número de celdas elementales, que pueden ser de cualquier naturaleza, materiales constituyentes, tamaño y forma (por ejemplo, planas, cilíndricas o incluso esféricas). Los balances de masas realizados sobre los electrodos en contacto con los gases cuyo nivel de humedad debe controlarse muestran que es necesario controlar la celda de electrólisis de agua controlando dos parámetros clave: (i) la presión del agua en el compartimento opuesto para controlar el transporte de agua difundida (caudal de agua a través de la membrana), y (ii) la densidad de corriente que fija el flujo electroosmótico de agua.

Un primer aspecto de la presente invención se basa en el análisis y la comprensión de los mecanismos de transporte de agua a través de una membrana polimérica, los cuales son de dos tipos: (i) un transporte difusivo cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión; y (ii) un transporte electroosmótico cuya fuerza impulsora es la densidad de corriente eléctrica. De acuerdo con las características técnicas indicadas anteriormente, la curva corriente-voltaje tiene una densidad de corriente límite característica. Al hacer funcionar la celda a una densidad de corriente superior a la densidad de corriente límite, es posible producir un gas seco. Al hacer funcionar la celda a una densidad de corriente cercana a la densidad de corriente límite, es posible producir un gas con humedad controlada. Al hacer funcionar la celda a una densidad de corriente inferior a la densidad de corriente límite, es posible producir un gas saturado de vapor de agua o incluso una mezcla bifásica de agua y gas. El control de la densidad de corriente con la que se hace funcionar la celda permite, por lo tanto, ajustar el nivel de humedad (grado higrométrico) de los gases producidos en función de las necesidades.

Otro aspecto de la presente invención se basa en la introducción en la capa catalítica, en la que se consume el agua, de un aditivo hidrófilo retenedor de agua que evitará la evaporación del agua desde la membrana hacia el gas seco y permitirá controlar el nivel de humedad (grado higrométrico) del gas producido.

Un aspecto adicional de la presente invención se basa en la provisión de un apilamiento de celdas que alternan membranas de conducción de protones y aniones. De este modo, el mismo reactor permite la producción simultánea de hidrógeno y oxígeno a un grado higrométrico controlado.

A continuación, se presentan a modo de ejemplos los resultados obtenidos con celdas de electrólisis de agua de membrana controladas, según la presente invención.

Ejemplo 1

En un primer ejemplo, se midió la característica de corriente-voltaje de una celda de electrólisis de agua AEM alimentada por el transporte de agua a través de la membrana (figura 7) y se modeló utilizando la ecuación de balance de masas (h) presentada anteriormente.

Ejemplo 2

En un segundo ejemplo, se conectaron en serie dos celdas de electrólisis de agua (una PEM y una AEM) para formar una celda binaria para producir simultáneamente hidrógeno y oxígeno a niveles de humedad controlados (figura 10). Se pueden apilar varias de estas celdas binarias en cualquier número para ajustar la capacidad de producir gases con humedad controlada, según sea necesario.

La presente invención se ha dado a conocer en el presente documento con referencia a algunas realizaciones preferentes de la misma, sin embargo, resulta evidente que se pueden prever otras realizaciones que compartan con las dadas a conocer en el presente documento la misma idea inventiva, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de electrólisis para la producción de hidrógeno u oxígeno gaseoso a un nivel de humedad controlado, comprendiendo el dispositivo:

- como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) que tiene una membrana polimérica conductora de iones, siendo accionada dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) por el transporte por difusión de agua a través de dicha membrana,
- medios de suministro de agua líquida para suministrar agua líquida en un compartimento de suministro de agua de dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) opuestos al electrodo en el que tiene lugar la descomposición electrolítica del agua, y
- medios de control configurados para controlar la densidad de corriente y el flujo de agua bombeado por dichos medios de suministro de agua al interior de dicho compartimento de suministro de agua para ajustar el nivel de humedad en el hidrógeno u oxígeno gaseoso a la salida de dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) a un valor deseado comprendido entre el 0 % y el 100 %, en el que dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) incluye, además de dicha membrana:
 - un marco fabricado con material polimérico de ingeniería no conductor que tiene canales de distribución y recolección de fluidos y juntas,
 - una capa catalítica catódica y una capa catalítica anódica,
 - una capa porosa catódica y una capa porosa anódica,
 - un espaciador poroso catódico y un espaciador poroso anódico, y
 - dos placas terminales bipolares metálicas, y

en el que una o ambas de las capas catalíticas contienen un aditivo hidrófilo retenedor de agua.

2. Dispositivo, según la reivindicación 1, en el que la membrana está fabricada de un material polimérico conductor de protones, en el que la capa catalítica catódica comprende un catalizador basado en platino y un aglutinante polimérico de la misma naturaleza química que dicha membrana, y en el que la capa catalítica anódica comprende un catalizador basado en óxido de iridio y un aglutinante polimérico de la misma naturaleza química que dicha membrana.

3. Dispositivo, según la reivindicación 1, en el que la membrana está fabricada de un material polimérico conductor aniónico mediante iones hidroxilo, en el que la capa catalítica catódica comprende un catalizador basado en óxidos de Ni, Co, Fe o sus mezclas, y un aglutinante polimérico de la misma naturaleza que dicha membrana, y en el que la capa catalítica anódica comprende un catalizador basado en óxidos de Cu, Co, Ni, Mn o sus mezclas, y un aglutinante polimérico de la misma naturaleza que dicha membrana.

4. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una o ambas de las capas catalíticas se depositan directamente sobre la membrana o sobre la superficie de las capas porosas a cada lado de dicha membrana.

5. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho aditivo hidrófilo retenedor de agua está formado por sílice (SiO_2), u óxido de titanio (TiO_2), o polielectrolitos tales como poliacrilatos de sodio, o éteres de celulosa, o metilcelulosa, o hidroxietilmetilcelulosa, o hipromelosa o hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), o ciertas arcillas basadas en silicato o aluminosilicato, o combinaciones de los mismos.

6. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene una o más celdas de electrólisis de agua PEM y/o una o más celdas de electrólisis de agua AEM.

7. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos medios de control están configurados para aplicar entre los dos electrodos de dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) una diferencia de potencial eléctrico en el intervalo de 1,5 a 3,0 V, correspondiente a una densidad de corriente entre 0 y 10 A/cm^2 .

8. Procedimiento para producir hidrógeno u oxígeno gaseoso a un nivel de humedad controlado mediante, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) que tiene una membrana polimérica conductora de iones y es accionada por el transporte por difusión de agua a través de dicha membrana, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- a) suministrar agua líquida en un compartimento de suministro de agua de dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) opuesto al electrodo en el que tiene lugar la descomposición electrolítica del agua, y
- b) controlar la densidad de corriente y el flujo de agua bombeado a dicho compartimento de suministro de agua para ajustar el nivel de humedad en el hidrógeno u oxígeno gaseoso a la salida de dicha, como mínimo, una celda de electrólisis de agua (10) a un valor deseado comprendido entre el 0 % y el 100 %.

FIG. 1

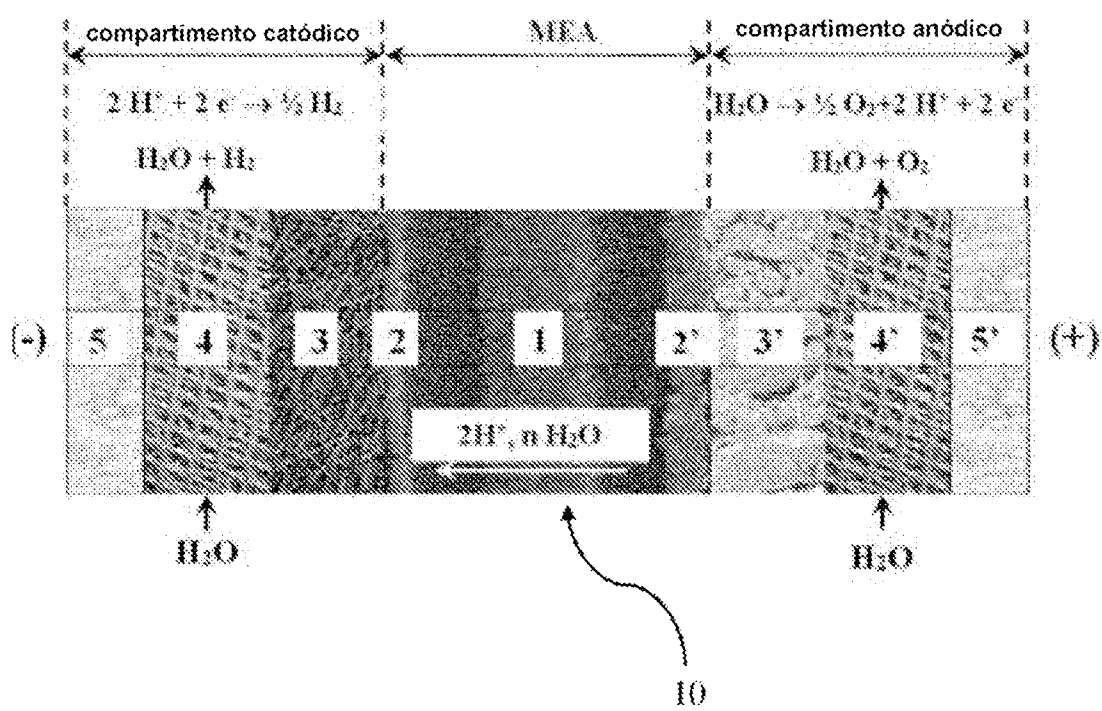


FIG. 2

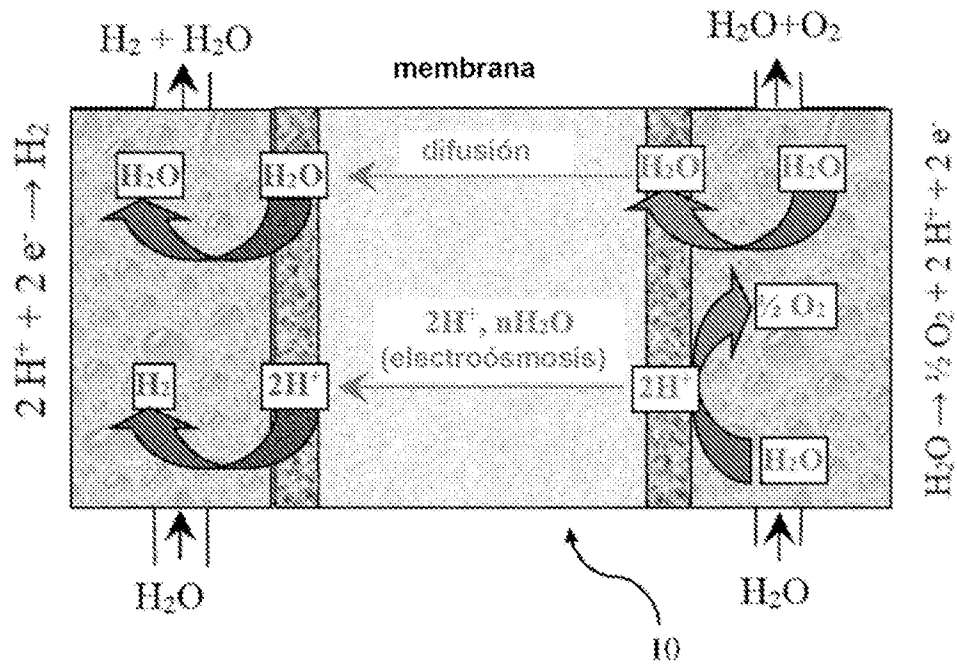


FIG. 3

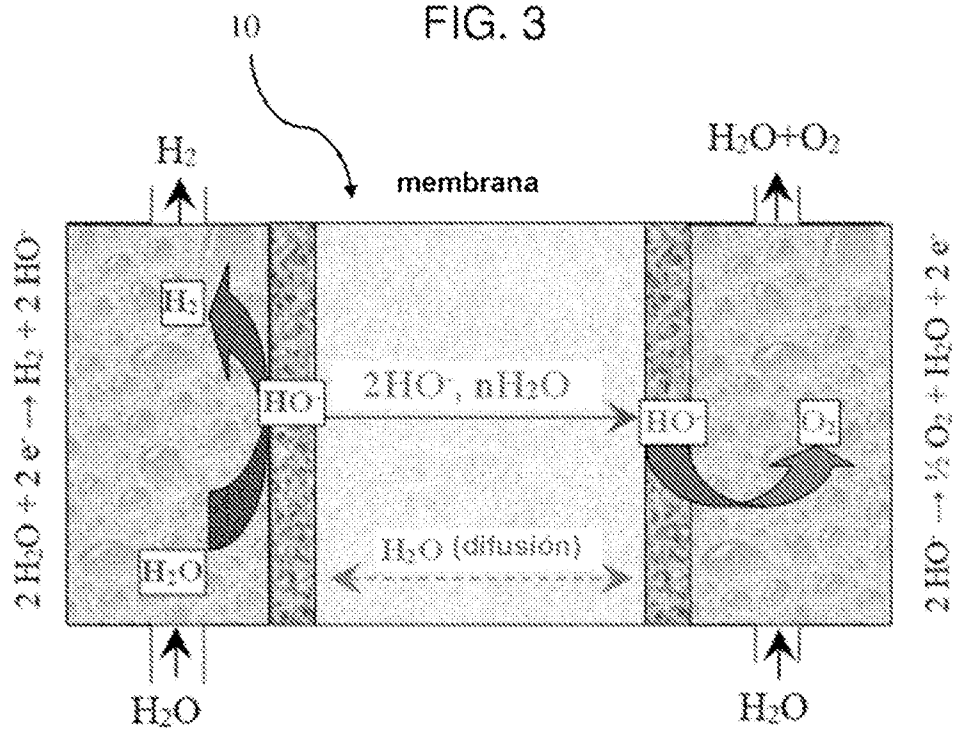


FIG. 4

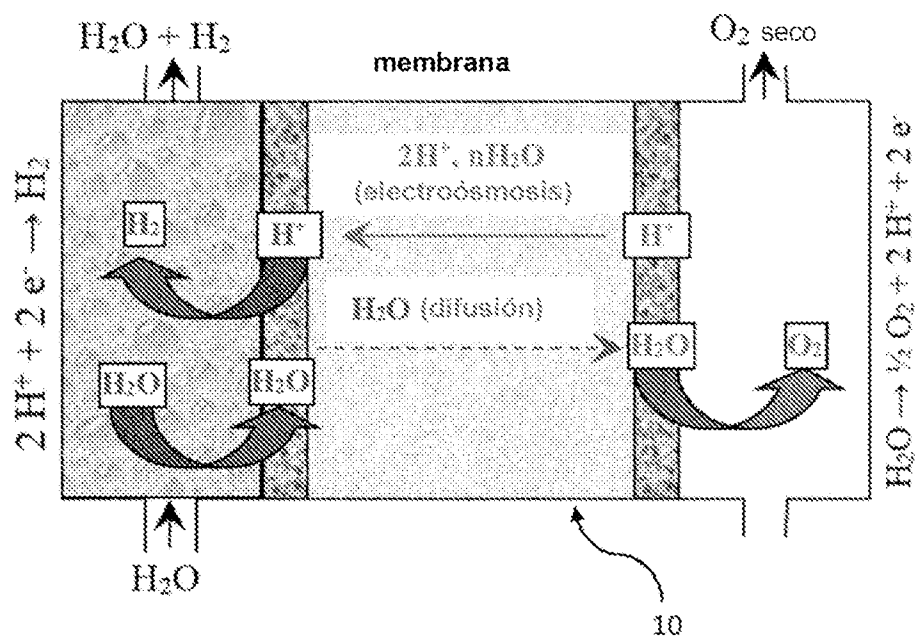


FIG. 5

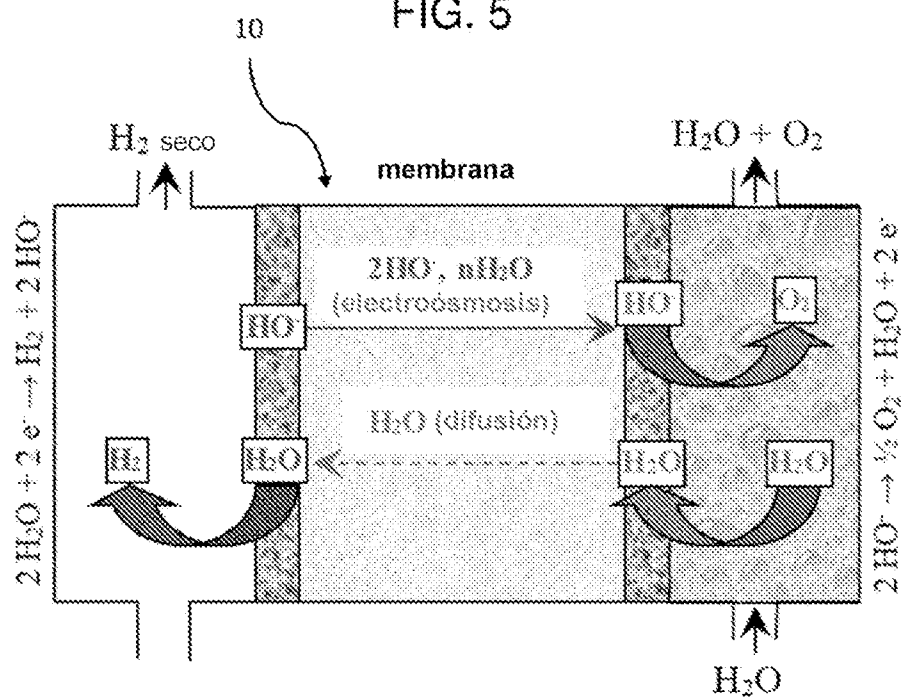


FIG. 6

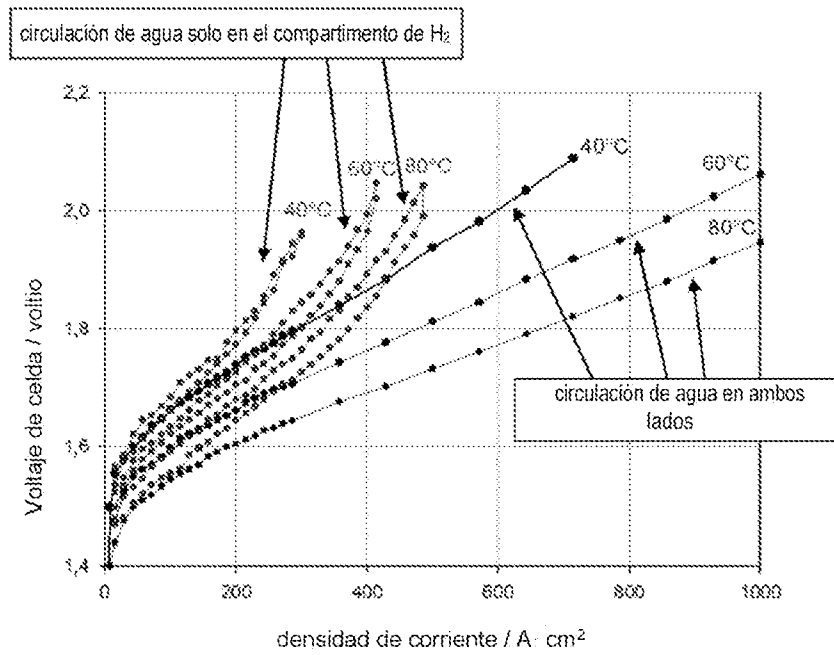


FIG. 7

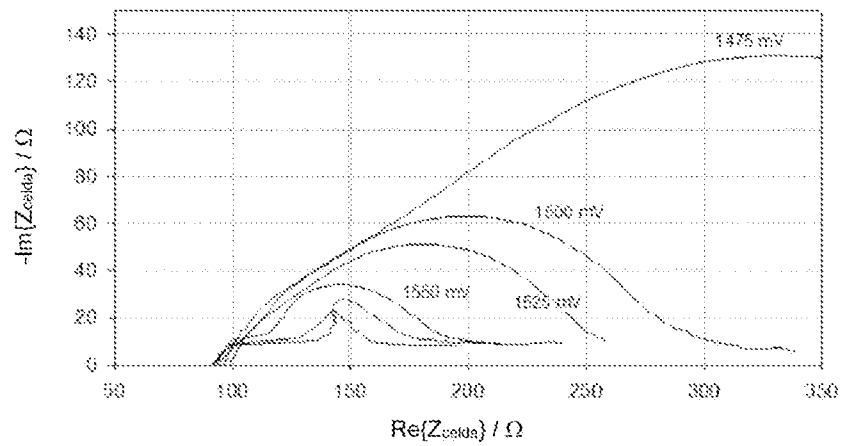


FIG. 8

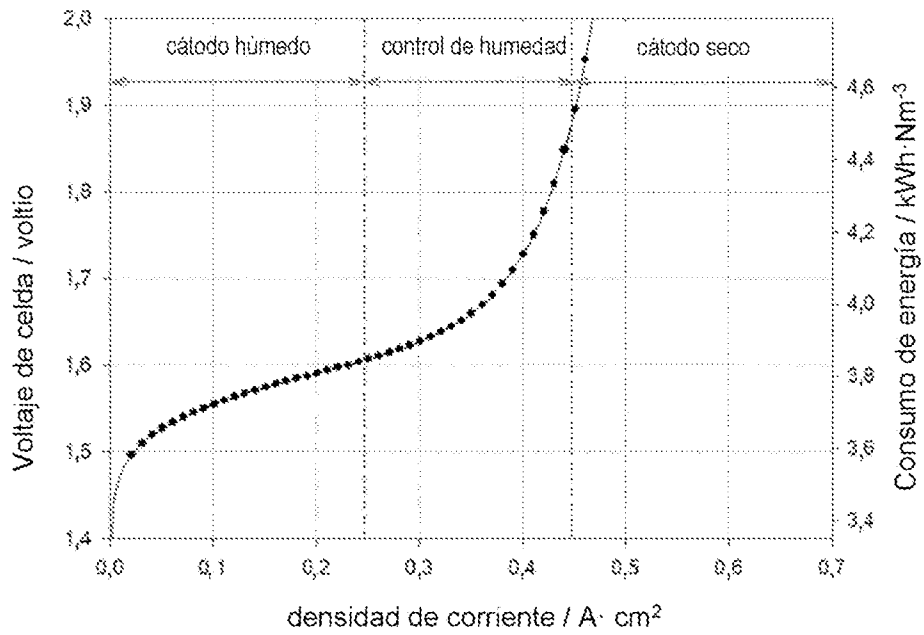


FIG. 9

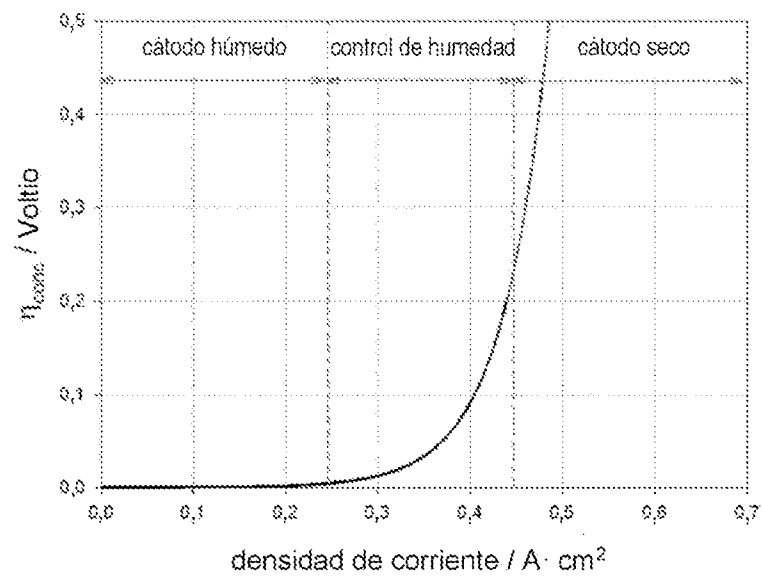


FIG. 10

