

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 987 451**

(51) Int. Cl.:

C25B 1/042	(2011.01)	H01M	(2006.01)
C25B 15/023	(2011.01)	H01M 8/12	(2006.01)
C25B 9/70	(2011.01)	C25B 15/027	(2011.01)
H02J 1/10	(2006.01)		
H01M 8/0656	(2006.01)		
H01M 8/18	(2006.01)		
H01M	(2006.01)		
H01M	(2006.01)		
H01M 8/0432	(2006.01)		
H01M 8/249	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2021 E 21151151 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 4027419**

(54) Título: **Sistemas de conversión de potencia para pilas de electrólisis**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2024

(73) Titular/es:

**DYNELECTRO APS (100.0%)
Svvejen 10, Hal 3
4130 Viby Sjaelland, DK**

(72) Inventor/es:

**HØJGAARD JENSEN, SØREN;
SCHALTZ, ERIK y
MUNK NIELSEN, STIG**

(74) Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 987 451 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

Sistemas de conversión de potencia para pilas de electrólisis

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un sistema de conversión de potencia para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que permite una distribución de potencia fácil y económica, así como una gestión térmica mejorada

5 durante el funcionamiento de las pilas de celdas de electrólisis y/o una vida útil prolongada de las pilas de celdas de electrólisis.

Según unos aspectos adicionales, la invención se refiere a un sistema de distribución de potencia y a una planta de 10 electrólisis que comprende dicho sistema de conversión de potencia, así como a métodos relacionados.

Antecedentes de la invención

Debido a su capacidad intrínseca de convertir energía eléctrica en energía química, los sistemas de electrólisis generalmente se consideran una tecnología clave para una economía de energía renovable. Sin embargo, el 15 funcionamiento eficaz de una planta de electrólisis a gran escala (p. ej., que funcione a una potencia a escala de MW) que comprenda un número elevado de pilas de celdas de electrólisis implica varios desafíos.

La gestión térmica eficaz representa uno de estos desafíos. Por ejemplo, celdas de electrólisis de alta temperatura (tales como, p. ej., celdas de electrólisis de óxido sólido (Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC) que normalmente 20 funcionan a temperaturas de 600 a 900 °C requieren que se suministre calor a las celdas para mantener la reacción de electrólisis endotérmica. El suministro de calor se puede lograr precalentando el gas de entrada o, como alternativa, haciendo funcionar la pila de celdas de electrólisis a un potencial termoneutral E_{tn} , que representa la tensión de SRU (unidad de repetición única que consiste en una celda de electrólisis y una interconexión) donde el calor por efecto Joule (es decir, el calor generado por la corriente que circula a través de la resistencia interna en la SRU) coincide con el calor requerido para la reacción de electrólisis, de modo que se pueda minimizar la entrada o salida de energía al exterior y se pueda mejorar la eficiencia de la electrólisis. Sin embargo, en sistemas SOEC (p. ej., incluyendo electrolizadores de vapor y/o CO₂) que trabajan bajo temperaturas y composiciones de gas típicas a presión ambiente, el funcionamiento de una única unidad de repetición a E_{tn} normalmente provoca una degradación excesiva debido a la elevada sobretensión del electrodo en la SRU y/o a la adsorción de impurezas en los sitios electroquímicamente 25 activos en el electrodo. Aumentar la tensión de la SRU por encima de E_{tn} (y, por tanto, aumentar aún más la densidad de corriente de electrólisis) acelera aún más la degradación, reduce la eficiencia de conversión y aumenta la necesidad de un control térmico para disipar el calor por efecto Joule excesivo. Por otro lado, si se hace funcionar una pila de 30 celdas de electrólisis de alta temperatura con una tensión de SRU entre OCV y E_{tn} , el gas dentro de la pila normalmente se enfriará desde la entrada hacia la salida. La temperatura desde la entrada de gas hasta la salida de gas puede caer significativamente a pesar de los grandes esfuerzos por limitar la disminución de temperatura dentro de la pila con un 35 gas de barrido. Con la disminución de temperatura, aumenta la resistencia interna, lo que a su vez disminuye la densidad de corriente absoluta en la salida de la pila y provoca una distribución de corriente desigual en la pila. Hacer funcionar una pila de electrólisis extrayendo una corriente constante de un suministro eléctrico (lo que da como resultado un funcionamiento con tensión constante) puede provocar, por tanto, una caída de temperatura relativamente grande a través de la pila de electrólisis. Como alternativa, cuando se cambia dinámicamente la tensión y la corriente 40 de la SRU, la distribución de temperatura en la pila también puede cambiar gradualmente debido a la variación de la reacción y la producción de calor por efecto Joule. La distribución de calor desigual resultante introduce tensiones termomecánicas, lo que puede conducir a la pérdida de contacto en las interfaces entre las diversas capas de la pila (normalmente, entre la pila y las placas de interconexión bipolares).

45 El documento de C. Graves *et al.*, Nature Materials 2015, 14, 239-244, divulga junto con una única celda de electrólisis de vapor que el funcionamiento cíclico reversible entre la electrólisis y la celda de combustible mediante la inversión periódica de la corriente conduce a una tensión de celda más estable y a una vida útil prolongada de la celda. Sin embargo, ese efecto beneficioso se observó en una prueba de una única celda montada en un recinto casi isotérmico 50 calentado externamente. El funcionamiento dinámico de pilas más grandes da como resultado variaciones de temperatura mucho mayores que pueden inducir altas tasas de degradación debido a las tensiones térmicas, eclipsando ese efecto beneficioso ("Solid oxide electrolysis for grid balancing", Final Report for Energinet.dk, proyecto n.º 2013-1-12013, Figura 27. pág. 35).

55 En vista de los problemas anteriores, el documento WO 2020/201485 A1 propone hacer funcionar una o más celdas de electrólisis proporcionando una o más variaciones de tensión a la celda o celdas de electrólisis mediante al menos una unidad electrónica de potencia, en donde la variación o variaciones de tensión están configuradas de tal manera que se permite un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial, haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de dicha celda o celdas. Dicho método permite la provisión de un sistema de electrólisis de bajo coste que admite simultáneamente un funcionamiento dinámico de 60 respuesta rápida, una mejor eficiencia de electrólisis, una mayor vida útil y una alta tolerancia a las impurezas.

Sin embargo, no se divulga una configuración de fuente de alimentación que permita un funcionamiento eficiente y estable de múltiples pilas de electrólisis en una planta a escala de MW en estas condiciones.

En general, el suministro de energía eléctrica de CC necesaria para el funcionamiento de la electrólisis implica dos etapas, es decir, la conversión de la tensión de CA de la red eléctrica en una tensión de (cuasi) CC y la adaptación de la última tensión al nivel deseado de tensión de carga de CC con un convertidor de CC-CC que opcionalmente puede estar aislado galvánicamente. Entre estas dos etapas, habitualmente se insertan filtros de paso bajo (normalmente filtros LC que consisten en un inductor y un condensador) para reducir las ondas en la tensión de entrada de CC, para suavizar la corriente de la red eléctrica de CA y para atenuar el ruido que se origina a partir de interferencias electromagnéticas. En la Figura 1A se ilustra un enfoque común para alimentar pilas de electrolizadores en consecuencia, en donde la etapa de conversión CC/CC se acopla en paralelo a las cargas, es decir, las pilas de electrolizadores. Tales configuraciones también pueden comprender convertidores conectados a la misma carga que usan control de desplazamiento de fase, tales como convertidores reductores trifásicos intercalados como se divulga en el documento de B. Yodwong *et al.*, Electronics 2020, 9, 912, por ejemplo.

Dado que la etapa de filtrado y, en especial, los condensadores usados contribuyen sustancialmente a los costes y la complejidad del sistema de suministro de potencia y suelen ser propensos a fallar durante el funcionamiento a largo plazo, sin embargo, se han hecho esfuerzos por omitir la necesidad de condensadores en la etapa de filtrado. Para este fin, el documento EP 2 963 761 A1 propone una configuración de unidad de conversión de potencia eléctrica de CA-CC de acuerdo con la Figura 1B, en donde las pilas de electrolizadores y los convertidores de potencia se acoplan en serie de tal manera que la misma corriente fluye a través de la entrada de la pila de electrolizadores y a los convertidores de potencia, y en donde la potencia de entrada a la serie de cargas y convertidores es proporcionada por la salida de los rectificadores de CA a CC. Si bien en esta configuración, las ondulaciones de tensión en las cargas son eliminadas ventajosamente por los convertidores que funcionan como filtros activos, no es adecuada para una dinámica eficaz, un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial, haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de las pilas de electrolizadores.

El documento US 2017/0005357 A1 divulga un sistema de distribución de potencia conectado a la red para pilas de celdas de combustible de óxido sólido reversibles, que incorpora convertidores de CA-CC bidireccionales para proporcionar o extraer potencia del sistema de celda de combustible, pero no menciona los problemas identificados anteriormente. El documento WO 2018/033948 A1 divulga un sistema de producción de hidrógeno equipado con una pila de celdas electrolíticas, una fuente de alimentación que suministra corriente constante a la pila y un mecanismo de control de temperatura configurado para controlar la temperatura de la pila de celdas para que la tensión generada alcance una tensión objetivo previamente establecida. Sin embargo, el documento WO 2018/033948 A1 ni divulga, ni sugiere una disposición en paralelo de múltiples módulos convertidores CC/CC.

En vista de lo anterior, aún existe la necesidad de proporcionar un suministro de potencia simple y económico que permita simultáneamente el funcionamiento dinámico de respuesta rápida de las plantas electrolizadoras a gran escala que comprenden un gran número de pilas de electrólisis y que tenga una larga vida útil.

40 Sumario de la invención

La presente invención resuelve estos objetivos con la materia objeto de las reivindicaciones tal y como se define en el presente documento. Otras ventajas de la presente invención se explicarán adicionalmente en detalle en la siguiente sección.

45 En general, la presente invención se refiere a un sistema de conversión de potencia para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: una disposición en paralelo de múltiples módulos convertidores CC/CC; en donde cada módulo convertidor CC/CC está configurado para alimentar una única unidad de pila de celdas de electrólisis; y en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de suministrar a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite el funcionamiento casi termoneutral a carga parcial haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de dicha unidad de pila de celdas de electrólisis y/o en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de invertir la corriente suministrada a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis, haciendo que dicha unidad de pila de celdas de electrólisis funcione en modo de celda de combustible.

55 En una realización adicional, la presente invención proporciona un sistema de distribución de energía para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: un bus común que comprende: un transformador, uno o más rectificadores y un filtro de entrada opcional; y el sistema de conversión de potencia mencionado anteriormente conectado al bus común.

60 En otra realización, la presente invención se refiere a una central de electrólisis que comprende el sistema de distribución de potencia mencionado anteriormente y una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis.

65 En otra realización, la presente invención se refiere a un método de distribución de potencia a una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: acoplar un bus común que comprende un transformador, uno o más rectificadores y un filtro de entrada, entre una red eléctrica y una pluralidad de módulos convertidores

- CC/CC dispuestos en paralelo; conectar cada módulo convertidor CC/CC a una unidad de pila de celdas de electrólisis separada; y suministrar de manera independiente una o una fracción de las unidades de pila de celdas de electrólisis a través del módulo convertidor CC/CC con una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de la unidad de pila de celdas de electrólisis y/o invirtiendo de manera independiente la corriente suministrada a una o a una fracción de la pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis a través de convertidores CC/CC, haciendo que dicha unidad o unidades de pila de celdas de electrólisis funcionen en modo de celda de combustible.
- 5 Ventajosamente, la presente invención permite una eficiente gestión de potencia, económica y eficaz, para plantas de electrólisis a gran escala conectando los convertidores CC/CC a múltiples cargas (es decir, pilas de electrolizadores) y permitiendo la coordinación de cambio de carga entre estas múltiples cargas para proporcionar una tensión de enlace de CC constante y simultáneamente un funcionamiento casi termoneutral de las pilas de electrolizadores y/o una alta resistencia a la degradación.
- 10 Las realizaciones preferidas del sistema para hacer funcionar una o más celdas de electrólisis y el método relacionado, así como otros aspectos de la presente invención se describen en la siguiente descripción y en las reivindicaciones.
- 15

Breve descripción de los dibujos

- 20 Figura 1A: sistema de distribución de potencia de la técnica anterior que comprende una etapa de conversión de CA/CC y una etapa de conversión de CC/CC acopladas en paralelo a las cargas, es decir, las pilas de electrolizadores.
- 25 Figura 1B: sistema de distribución de potencia de la técnica anterior, en donde las pilas de electrolizadores y los convertidores de potencia están acoplados en serie.
- Figura 2: vista general del sistema de los módulos de transformador, rectificador, filtro de entrada, módulos y depósitos de almacenamiento de los productos de electrólisis.
- 30 Figura 3: diagrama de sistema que ilustra un único módulo que consiste en N unidades, consistiendo cada unidad en N convertidores y N pilas de electrólisis.
- Figura 4: modelo de circuito eléctrico equivalente para una pila que consiste en 75 celdas conectadas en serie.
- 35 Figura 5: caracterización de la pila de electrólisis basada en un modelo de Thevenin. La corriente, tensión y potencia máximas se indican con una estrella.
- Figura 6: corrientes al 5 %, 35 %, 65 % y 95 % de potencia nominal para el equilibrio térmico. Cálculos realizados para electrólisis de H_2O , es decir, $K = -0,3 V$ por celda.
- 40 Figura 7: tensiones de celda al 5 %, 35 %, 65 % y 95 % de potencia nominal para el equilibrio térmico. Cálculos realizados para electrólisis de H_2O , es decir, $K = -0,3 V$ por celda.
- 45 Figura 8: calor de efecto Joule y de reacción para los intervalos "a" y "b". Cálculos realizados para electrólisis de CO_2 , es decir, $K = -0,5 V$ por celda
- Figura 9: fila superior: Corriente modular inmediata (línea continua) y promedio (línea discontinua) para dos (extremo izquierdo), tres, cuatro, cinco y seis (extremo derecho) unidades, respectivamente. Las siguientes filas: flujos unitarios. Las líneas de puntos negros verticales indican el período de tiempo. La figura se muestra para unidades que funcionan en modo de celda de combustible el 20 % del tiempo.
- 50 Figura 10: corriente en unidades y módulo para cinco unidades en diferentes ciclos de trabajo para $N = 5$ unidades. $I_{Eb} = -0,5I_{Ea}$.
- Figura 11: corriente de módulo máxima, promedio y mínima para $N = 5$ unidades en diferentes ciclos de trabajo.
- Figura 12: modelo de simulación LTSpice
- Figura 13: tensión de condensador de enlace de CC (curva gris), corriente a través del inductor de filtro LC (curva negra superior) y corriente de entrada a un convertidor (curva negra inferior) para el ciclo de trabajo 0,75 (arriba), 0,80 (medio) y 0,85 (abajo).

Descripción detallada de la invención

- 65 Para una comprensión más exhaustiva de la presente invención, a continuación, se hace referencia a la siguiente descripción de las realizaciones ilustrativas de la misma:

Sistema convertidor de potencia

- 5 En una primera realización, la presente invención se refiere a un sistema de conversión de potencia para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: una disposición en paralelo de múltiples módulos convertidores CC/CC; en donde cada módulo convertidor CC/CC está configurado para alimentar una única unidad de pila de celdas de electrólisis; y en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de suministrar a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite el funcionamiento casi termoneutral a carga parcial haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de la unidad de pila de celdas de electrólisis y/o en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de invertir la corriente suministrada a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis, haciendo que dicha unidad de pila de celdas de electrólisis funcione en modo de celda de combustible.
- 10 En este contexto, "múltiple" indica una pluralidad de módulos convertidores CC/CC. El número específico de módulos convertidores CC/CC no está particularmente limitado y corresponde preferentemente al número de unidades de pila de celdas de electrólisis a las que se va a suministrar potencia. Normalmente, el número de módulos convertidores oscilará de 2 a 100, tal como, de 3 a 50.
- 15 En la práctica, los sistemas de electrólisis normalmente funcionan en condiciones que no son ni completamente isotérmicas ni completamente adiabáticas. La expresión "funcionamiento casi termoneutral", tal y como se usa en el presente documento, indica un funcionamiento de electrólisis donde el valor absoluto de la diferencia entre la producción de calor por efecto Joule integrada y el consumo de calor de reacción integrado (ambos integrados durante un período de más de 3600 segundos) es menor que el valor absoluto del consumo de calor integrado o el valor absoluto de la producción de calor integrada o ambas.
- 20 25 En realizaciones preferidas, la expresión "funcionamiento casi termoneutral" se entiende como un funcionamiento electrotérmico equilibrado, que usa calor eléctrico (Joule) para equilibrar el calor de reacción requerido y puede distinguirse del funcionamiento térmicamente equilibrado convencional donde la capacidad térmica del exceso de flujo de aire se usa para limitar las variaciones de temperatura en las pilas y celdas de electrólisis. Como beneficio secundario de la presente invención, se reduce la necesidad de soplar aire caliente a través de la pila o pilas. Adicionalmente, se puede mejorar la tolerancia a las impurezas, lo que reduce el requisito de purificación de gas. Ambos beneficios secundarios reducen sustancialmente el coste global del sistema.
- 30 35 La expresión "carga parcial" indica una condición, en donde la pila de electrólisis funciona a menos del 100 % de su potencia máxima, tal como al 99,9 % o menos y, preferentemente, al 0,1 % o más.
- 40 45 50 El término "variación", tal y como se usa en el presente documento, indica una variación predeterminada de la corriente, potencia y/o tensión de celda, que puede aplicarse en forma de una variación periódica que se repite en intervalos predefinidos. Desde el punto de vista de reducir la tensión mecánica, la duración de cada variación, es decir, la duración de una desviación del valor de funcionamiento normal de la corriente, potencia y/o tensión, preferentemente se fija en un intervalo de 1 μ s a 1000 s, más preferentemente, de 1 μ s a 100 s. Al hacer funcionar el sistema de electrólisis en consecuencia, la duración de cada variación es tan corta que el cambio de temperatura en el fluido (p. ej., gas) y las celdas y la pila es insignificante. De esta manera, se puede evitar la acumulación de tensión mecánica en las interfaces débiles de la pila, que hace posible lograr un aumento de las vidas útiles, que permite el funcionamiento reversible. En realizaciones preferidas adicionales, la frecuencia de la variación o variaciones está en el intervalo de 10 mHz a 100 kHz. Se prefiere, además, una frecuencia en el intervalo de 10 mHz a menos de 20 kHz, mientras que las frecuencias de 20 mHz a 10 kHz son especialmente preferidas. En concreto, la presente invención es diferente de los convertidores que usan control de desplazamiento de fase, ya que estos últimos están conectados a la misma carga y su desplazamiento de tiempo está limitado por la frecuencia de comutación (generalmente más de 20 kHz).
- 55 La forma de la variación no está particularmente limitada. Sin embargo, son preferibles las variaciones que comprenden perfiles de variación en forma de onda sinusoidal y/o en forma de onda cuadrada. Las variaciones en forma de onda cuadrada simétricas y especialmente asimétricas son normalmente más efectivas y practicables, mientras que las variaciones suaves en forma sinusoidal pueden ser preferibles para minimizar la inductancia dispersa y las corrientes parásitas en la SRU. También puede preferirse combinar las variaciones en forma sinusoidal y en forma cuadrada para minimizar las tensiones de pico y evitar condiciones de funcionamiento erróneas relacionadas con fenómenos de inducción.
- 60 65 En principio, se puede modular una cualquiera de la corriente, potencia y/o tensión para permitir un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial. Sin embargo, desde el punto de vista de la practicidad, se prefiere especialmente una variación predeterminada de tensión. En este contexto, el intervalo de la variación o variaciones de tensión está normalmente entre 0,2 V y 2,0 V, de manera especialmente preferente entre 0,5 V y 1,9 V. De acuerdo con la presente invención, conectando cada uno de la multiplicidad de módulos convertidores CC/CC presentes en una disposición paralela a una única unidad de pila de celdas de electrólisis, el funcionamiento dinámico

- casi termoneutral de cada unidad de pila de celdas de electrólisis no solo se puede controlar por separado, sino también coordinarse de manera efectiva entre las unidades de pila de celdas de electrólisis. Al coordinar el desplazamiento entre las múltiples cargas (es decir, unidades de pila de celdas de electrólisis), es a su vez ventajosamente posible obtener una tensión de enlace de CC, constante, suave, sin la necesidad de condensadores de filtro costosos (grandes) que limitan potencialmente la vida útil del sistema de suministro de potencia, mientras se sigue manteniendo un funcionamiento casi termoneutral de cada pila de celdas de electrólisis y las ventajas asociadas con el mismo. Por consiguiente, todas las unidades de pila de celdas de electrólisis pueden hacerse funcionar a su rendimiento óptimo.
- 5 10 15 20 25 30
- En general, podría preferirse que las variaciones predeterminadas estén configuradas para llevar a cabo la volatilización, desorción o disolución de compuestos de reacción secundaria adsorbidos, precipitados o formados de otra manera en los electrodos de la celda o celdas, p. ej., aumentando el estado de oxidación (oxidación) o disminuyendo el estado de oxidación (reducción) de dichos compuestos de reacción secundaria, lo que conduce a una disminución de la degradación, una tensión de celda más estable y una prolongación de la vida útil de las celdas.
- 15 20 25 30
- Si bien no se limita a los mismos siempre que su formación sea reversible, tales compuestos de reacción secundaria pueden ser productos intermedios no deseados u originarse a partir de impurezas en el reactivo (p. ej., hidróxidos formados por metales alcalinotérreos, hidrocarburos, compuestos a base de azufre, formaldehído, ácido fórmico amoniacial, compuestos halogenados) o a partir de materiales de celda de electrólisis (p. ej., impurezas a base de Si de los componentes del vidrio).
- 20 25 30
- Se puede lograr una reducción particularmente eficiente de la degradación debido a la desorción o disolución de los compuestos de reacción secundaria invirtiendo la corriente suministrada a la unidad de pila de celdas de electrólisis para llevar a cabo el funcionamiento de la celda de combustible de dicha unidad de pila de celdas de electrólisis. De acuerdo con la presente invención, la inversión de corriente se puede realizar de manera independiente de la variación predeterminada definida anteriormente, es decir, como alternativa a la modulación de la corriente, potencia y/o tensión o además de la misma (p. ej., durante una fracción o bien durante toda la variación predeterminada de tensión y/o potencia). Por lo tanto, una "variación predeterminada" de corriente que incluye una inversión de corriente no necesita estar necesariamente dirigida a un funcionamiento casi termoneutral siempre que lleve a cabo una disolución o desorción de productos intermedios no deseados, impurezas u otros compuestos formados por reacciones reversibles y responsables de la degradación del rendimiento electrolítico.
- 35
- A modo de ejemplo de desorción de productos intermedios no deseados, impurezas u otros compuestos, se puede mencionar la desorción de azufre y SiO_2 de la superficie de Ni de los electrodos de Ni/YSZ observados en la electrólisis de H_2O y CO_2 . En una electrólisis a alta temperatura de CO_2 , la inversión de corriente periódica también permite la desorción de carbono en los sitios de reacción y, por tanto, ventajosamente también conduce a una reducción de CO_2 más rápida. Sin embargo, los efectos ventajosos no se limitan a estas especies específicas, sino que, en principio, se extienden a todos los mecanismos de reacción secundarios reversibles que puedan obstaculizar el rendimiento de la celda electrolítica.
- 40 45
- En concreto, el módulo convertidor CC/CC está preferentemente configurado para aplicar la inversión de corriente periódicamente, con una frecuencia preferible en el intervalo de 10 mHz a 100 kHz, más preferentemente, de 10 mHz a menos de 20 kHz, mientras que las frecuencias de 20 mHz a 10 kHz son especialmente preferidas. De forma análoga a la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión, descritas anteriormente, la duración de la inversión de corriente se fija preferentemente en un intervalo de 1 μs a 1000 s, más preferentemente, de 1 μs a 100 s. En este contexto, la modulación de corriente puede comprender perfiles de variación de corriente en forma de onda sinusoidal y/o en forma de onda cuadrada, por ejemplo.
- 50 55 60
- En realizaciones preferidas, cada módulo convertidor CC/CC puede además comprender, por tanto, uno o más commutadores electrónicos configurados para invertir la corriente suministrada a la unidad de pila de celdas de electrólisis. El experto en la materia puede seleccionar los commutadores electrónicos adecuados de entre commutadores electrónicos o electromecánicos conocidos útiles en convertidores de potencia. Ventajosamente, este proceso puede reducir los daños en la microestructura del electrodo y/o llevar a cabo la desorción o disolución de los compuestos de reacción secundaria adsorbidos, precipitados o formados de otra manera en los electrodos de la celda o celdas. Asimismo, durante la fracción de tiempo en la que se invierte la corriente, no todos los productos de la reacción electroquímica integral que aún residen dentro de la celda o celdas se convierten de nuevo en reactivos. Por lo tanto, no hay necesidad de cambiar la composición del fluido (p. ej., gas), a diferencia del funcionamiento convencional (tensión de CC). Al permitir un funcionamiento con corriente inversa (en donde las pilas actúan como fuentes) durante un tiempo breve, se puede garantizar un funcionamiento con tensión de enlace de CC constante. Sin la coordinación de carga, habría sido necesario añadir un dispositivo de almacenamiento de energía, p. ej., una batería o un supercondensador, para manejar las pilas que actúan como fuentes durante un tiempo breve, resultando inevitablemente en un mayor coste y complejidad.
- 65
- El calor por efecto Joule debido al sobrepotencial y la corriente necesarios es positivo tanto en la celda de combustible como en el modo de electrólisis. En la electrólisis a alta temperatura, es deseable un funcionamiento casi termoneutral a una tensión de funcionamiento por debajo de E_{th} para un rendimiento óptimo. Para tensiones de funcionamiento entre OCV y E_{th} , el funcionamiento casi termoneutral requiere la adición de calor durante el proceso de electrólisis. En

- un sistema de este tipo, la adición de calor es además necesaria para reducir la tensión de tracción en la interfaz de interconexión/celda, lo que potencialmente conduce a una delaminación y pérdida de contacto, a un bajo rendimiento y degradación. Convencionalmente, el calor se suministra mediante el uso de un gas de barrido calentado o dispositivos de calentamiento activo, por ejemplo. En contrapartida, en la presente invención, el calor por efecto Joule
- 5 se equilibra con el calor de reacción (más la pérdida de calor al entorno) suministrando a las pilas de electrólisis una o más variaciones de corriente, potencia y/o tensión a través del módulo convertidor CC/CC. Por tanto, las unidades de pila de electrólisis se pueden hacer funcionar casi termoneutralmente sin necesidad de fuentes de calentamiento externas.
- 10 En realizaciones preferidas del sistema de conversión de potencia, solo uno o una fracción de los módulos convertidores CC/CC suministran simultáneamente la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión. De manera especialmente preferente, el sistema de conversión de potencia además comprende una unidad de control conectada a cada uno de los módulos convertidores CC/CC y configurada para coordinar la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión en los módulos convertidores CC/CC de manera alterna. Por ende, la aplicación de los ciclos de variación predeterminados entre uno o un subconjunto de los módulos convertidores CC/CC (que también se denomina "ciclo de trabajo" en lo sucesivo).
- 15 En una realización preferida adicional, la unidad de control se puede configurar para coordinar la variación predeterminada en uno o más módulos convertidores CC/CC de modo que, durante la variación predeterminada, la tensión de enlace de CC común permanece esencialmente constante. Esto puede lograrse ajustando adecuadamente la amplitud, duración y/o frecuencia de la variación de corriente, potencia y/o tensión para cada módulo individual o subconjunto de módulos, así como la distribución del ciclo de trabajo entre los módulos o subconjuntos de módulos. La unidad de control puede comprender una pluralidad de conmutadores electrónicos y medios de sincronización (p. ej., una señal de reloj distribuida).
- 20 El experto en la materia puede seleccionar los medios para proporcionar la variación deseada de corriente, potencia y/o tensión a partir de componentes conocidos. En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, el sistema de conversión de potencia comprende un circuito de modulación por ancho de pulsos (Pulse Width Modulation, PWM), opcionalmente, en combinación con un controlador de motor, para proporcionar una variación de tensión predeterminada. Dichos componentes pueden integrarse en los módulos convertidores CC/CC individuales o en un circuito común, siempre que sea posible un funcionamiento independiente en disposición paralela.
- 25 En otra realización preferida, el sistema de conversión de potencia de acuerdo con la presente invención además comprende uno o más sensores configurados para adquirir datos físicos relacionados con una unidad de celda de electrólisis, y un controlador PID (proporcional-integral-derivativo) configurado para controlar la variación de corriente, potencia y/o tensión basándose en mediciones de los datos de sensor adquiridos. El controlador PID se puede configurar para calcular continuamente un valor de error como la diferencia entre un punto de ajuste de datos deseado y los datos de sensor medidos, permitiendo que el módulo de conversión de potencia aplique una corrección de las variaciones de corriente, potencia y/o tensión basándose en términos proporcionales, integrales y derivativos. Los parámetros objetivo para los datos del sensor pueden comprender la temperatura (p. ej., la temperatura de entrada y salida del fluido (gas o líquido) enviado a y desde la celda o celdas de electrólisis o la pila o mediante mediciones de la temperatura directamente en los compartimentos de celda), presión de gas, concentración de gases, impedancia, resistencia y corriente, por ejemplo.
- 30 En realizaciones preferidas adicionales, el controlador PID se puede configurar para controlar la variación de la corriente, potencia y/o tensión basándose en la respuesta dinámica de corriente/tensión de la unidad o pila de celdas de electrólisis.
- 35 En una realización especialmente preferida, el sistema de conversión de potencia comprende como sensor un espectrómetro de impedancia de transformada de Laplace configurado para medir un espectro de impedancia en el dominio de la frecuencia de una unidad, pila o celda de electrólisis (p. ej., mediante un método de pulso de corriente o un método de pulso de tensión), con el fin de proporcionar información sobre la salud, la temperatura y el rendimiento de la unidad, pila o celda de electrólisis individual, que opcionalmente puede entonces alimentarse al dispositivo PID para controlar las variaciones de corriente (incluyendo la inversión de corriente), potencia y/o tensión.
- 40 En realizaciones preferidas adicionales, el controlador PID se puede configurar para controlar la variación de la corriente, potencia y/o tensión basándose en la respuesta dinámica de corriente/tensión de la unidad o pila de celdas de electrólisis.
- 45 Para lograr una corriente modular constante, el sistema de conversión de potencia satisface preferentemente la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$n_c = n_e = x \cdot \frac{T_p}{T_b} \quad (Ec. 1)$$

representando n_c el número total de módulos convertidores CC/CC, representando n_e el número total de unidades de pila de celdas de electrólisis, representando T_p el tiempo de encendido de las unidades de pila de celdas de electrólisis, siendo x un número entero igual o mayor que 1 y representando T_b la duración de la variación predeterminada aplicada

por uno de los módulos convertidores CC/CC. El valor inverso de $\frac{T_p}{T_b}$ corresponde al ciclo de trabajo de la unidad de pila de electrólisis, es decir, la duración de la variación suministrada por un único módulo convertidor CC/CC en relación con el período de funcionamiento total de todas las unidades de pila de electrólisis. Para cumplir con estos requisitos, se puede seleccionar el número óptimo de unidades de pila de electrólisis basándose en un ciclo de trabajo predeterminado o, como alternativa, el ciclo de trabajo se puede ajustar dependiendo del número de unidades de pila de electrólisis disponibles, por ejemplo.

- 5 La expresión "unidad de pila de celdas de electrólisis", tal y como se usa en el presente documento, indica una pila de celdas de electrólisis o un conjunto de múltiples pilas de celdas de electrólisis. Como ya sabrá el experto en la materia, 10 estas últimas se pueden conectar en serie y/o en paralelo dependiendo del rendimiento deseado.

Las celdas de electrólisis que forman cada pila de celdas no están particularmente limitadas, pero la invención es más efectiva para celdas de electrólisis de alta temperatura, tales como las configuradas para funcionar por encima de 120 °C, tal como, de 200 °C a 1100 °C o de 650 °C a 1000 °C, por ejemplo. Los ejemplos preferidos de los mismos 15 incluyen, pero no se limitan a celdas de electrólisis de óxido sólido/de combustible (SOEC/SOFC), electrólisis de carbonato fundido/celdas de combustible (MCEC/MCFC), celdas de electrólisis/de combustible alcalinas de alta temperatura y presión, y celdas de electrólisis/de combustible de electrolito cerámico conductor de protones (PCEC/PCFC).

- 20 Los materiales reactivos no están particularmente limitados. En realizaciones preferidas, las celdas de electrólisis que forman la pila y las unidades de pila realizan la electrólisis de H₂O, CO₂ o electrólisis conjunta de H₂O y CO₂.

Los detalles relacionados con los materiales y las técnicas de construcción para las celdas de electrólisis son bien 25 conocidos por el experto en la materia y no se describirán en el presente documento.

- 25 Se entenderá que la expresión "celda de electrólisis", tal y como se usa en el presente documento, también abarca pilas de combustible reversibles, tales como pilas de combustible de óxido sólido reversibles (Reversible Solid Oxide Fuel Cells, RSOFC), por ejemplo. En tales realizaciones, se prefiere que las etapas del convertidor de potencia sean bidireccionales.

30 Sistema de distribución de potencia

En una segunda realización, la presente invención se refiere a un sistema distribución de potencia para una pluralidad 35 de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: un bus común que comprende: un transformador, uno o más rectificadores y un filtro de entrada opcional; y un sistema de conversión de potencia de acuerdo con la primera realización, que está conectado al bus común. El sistema de distribución de potencia permite, por tanto, la distribución de tensión al sistema de conversión de potencia y, por lo tanto, a las unidades de pila de electrólisis desde una única fuente de red eléctrica de CA.

- 40 El término "conectado", tal y como se usa en el presente documento, significa conectado eléctricamente.

Dado que a las unidades de electrólisis se les debe suministrar tensiones de CC, el propósito principal del bus común es convertir la tensión de CA de la red eléctrica en tensión (cuasi) de CC.

- 45 Específicamente, el transformador reduce la tensión antes de rectificarla a través del uno o más rectificadores. Para este propósito, el experto en la materia puede adaptar adecuadamente el transformador dependiendo de la tensión de la red eléctrica de distribución y de la tensión alimentada en la etapa de rectificación.

50 La rectificación puede realizarse con rectificadores activos o pasivos. Aunque sin limitarse a ello, ejemplos de rectificadores pasivos incluyen rectificadores basados en tiristores y basados en diodos, y ejemplos de rectificadores activos incluyen elementos de conmutación controlados activamente con función de diodo, tal como un transistor de unión bipolar (Bipolar Junction Transistor, BJT), un transistor de efecto de campo semiconductor de óxido metálico (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET), un transistor bipolar de puerta aislada (Insulated Gate Bipolar Transistor, IGBT) y un rectificador controlado por silicio (Silicon-Controlled Rectifier, SCR). Los rectificadores activos normalmente admiten pérdidas más pequeñas, pero también son más caros. Al permitir el flujo de corriente bidireccional, también tienen la capacidad de enviar energía de vuelta a la red eléctrica, pero esta funcionalidad no se requiere necesariamente para la planta de electrólisis. Bajo estas circunstancias, podría ser preferible seleccionar el uno o más rectificadores de entre rectificadores pasivos económicos. El rectificador puede ser un rectificador monofásico o trifásico (p. ej., un rectificador de puente de diodos de 6 o 12 pulsos), por ejemplo.

- 60 El filtro de entrada opcional, que comúnmente consiste en un inductor y uno o más condensadores (es decir, un filtro LC), permite suavizar la ondulación de tensión, lo que normalmente es importante para optimizar el consumo de energía específico y la fiabilidad de las pilas de electrólisis. Ventajosamente, la presente invención no requiere condensadores grandes o ningún condensador como filtros de entrada en absoluto, ya que los efectos de ondulación 65 se minimizan coordinando la conmutación entre cargas para garantizar una tensión de enlace de CC constante. Si se

implementa, la capacitancia total insertada entre la etapa de rectificación y el sistema o sistemas de conversión de potencia es preferentemente inferior a 5000 μF , más preferentemente inferior a 1000 μF y, de manera especialmente preferente, inferior a 500 μF .

- 5 El sistema de distribución de potencia puede comprender subsistemas adicionales, incluyendo sensores de disyuntores y dispositivos controladores maestros (incluyendo microprocesadores que tienen un procesador y memoria de sistema) que pueden acoplarse a un terminal informático. Estos subsistemas pueden implementarse adecuadamente en el bus común o en el sistema de conversión de potencia CC/CC conectado.

10 Planta de potencia de electrólisis

En una tercera realización, la presente invención se refiere a una central de electrólisis que comprende el sistema de distribución de potencia de acuerdo con la segunda realización y una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis.

- 15 Como se ha mencionado anteriormente, cada una de las unidades de pila de celdas de electrólisis comprende preferentemente una o más pilas de celdas de electrólisis de óxido sólido/de combustible (SOEC/SOFC), electrólisis de carbonato fundido/celdas de combustible (MCEC/MCFC), celdas de electrólisis/de combustible alcalinas de alta temperatura y presión, y celdas de electrólisis/de combustible de electrolito cerámico conductor de protones (PCEC/PCFC).

20 En realizaciones preferidas, la central de electrólisis tiene una potencia de entrada eléctrica total de 1 MW o más. Por supuesto, se debe garantizar que la tensión de la red eléctrica de CA seleccionada sea apropiada para la carga. Por ejemplo, una red de 10 kV es suficiente para una carga de 1 MW.

25 Método de distribución de potencia

- 30 En una cuarta realización, la presente invención se refiere a un método de distribución de potencia a una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende: acoplar un bus común que comprende un transformador, uno o más rectificadores y un filtro de entrada, entre una red eléctrica y una pluralidad de módulos convertidores CC/CC dispuestos en paralelo; conectar cada módulo convertidor CC/CC a una unidad de pila de celdas de electrólisis separada; y suministrar de manera independiente una o una fracción de la pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis a través de uno o más módulos convertidores CC/CC con una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de la unidad de pila de celdas de electrólisis y/o invirtiendo de manera independiente la corriente suministrada a una o a una fracción de la pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis a través de un módulo o módulos convertidores CC/CC, haciendo que dicha unidad o unidades de pila de celdas de electrólisis funcione en modo de celda de combustible.

40 Preferentemente, solo uno o una fracción de los módulos convertidores CC/CC aplica simultáneamente la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión.

- 45 El término "fracción" tal y como se usa en el presente documento, indica un número mayor que 1 y menor que el número total de unidades en la pluralidad de unidades de pila de electrólisis. En realizaciones preferidas, la relación de unidades de pila de electrólisis a las que se aplica la inversión de corriente (es decir, unidades de pila en modo de pila de combustible) o a las que se aplica la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión, respectivamente, en relación con el número total de unidades de pila de electrólisis, está en el intervalo de un 1 a un 45 %, más preferentemente, en el intervalo de un 1 a un 40 %.

50 En una realización preferida, el método de acuerdo con la presente invención comprende adquirir datos físicos relacionados con una unidad de celda de electrólisis y controlar la inversión de corriente y/o la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión basándose en mediciones de los datos físicos adquiridos, p. ej., usando de uno o más sensores (sensores de temperatura, sensores lambda, etc.) en combinación con un controlador PID (proporcional-integral-derivativo).

- 55 En una realización preferida adicional, que ventajosamente admite una integración simple en el presente método y permite un control efectivo basado en la respuesta dinámica de corriente/tensión, el método comprende medir un espectro de impedancia en el dominio de la frecuencia de una unidad, pila o celda de electrólisis (p. ej., mediante un método de pulso de corriente o un método de pulso de tensión) mediante espectrometría de impedancia de transformada de Laplace, con el fin de proporcionar información sobre la salud, la temperatura y el rendimiento de la unidad, pila o celda de electrólisis individual, que opcionalmente puede entonces alimentarse al dispositivo PID para controlar la inversión de corriente o las variaciones de corriente, potencia y/o tensión. En el documento US 2003/0065461 A1, por ejemplo, se divulan métodos adecuados para determinar la impedancia en el dominio de la frecuencia. Se entenderá que las características preferidas de la primera a la cuarta realización pueden combinarse libremente en cualquier combinación, excepto para combinaciones en las que al menos algunas de las características

son mutuamente excluyentes.

Ejemplo

- 5 En lo sucesivo, se describirán con más detalle realizaciones ilustrativas de la presente invención y consideraciones relacionadas. Sin embargo, se entiende que la presente invención no está limitada a las mismas.

Características de la pila

- 10 En la Figura 2 se ilustra un ejemplo de planta de electrólisis de acuerdo con la presente invención, que representa la conexión del bus común, que incluye un transformador, rectificador y filtro de entrada a una pluralidad de módulos (número de módulos = M) dispuestos en paralelo, en donde cada uno de los módulos consiste en una única unidad o una combinación de unidades, consistiendo cada unidad en un sistema de conversión de potencia y una unidad de pila de electrólisis conectada al sistema de conversión de potencia. El número total de módulos M depende de si se usan o no dos pilas de electrólisis conectadas en serie, así como la potencia total deseada. La corriente total del módulo viene dada por la suma de los módulos individuales de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$i_{M,tot} = \sum_m^M i_{Mm} [A] \quad (\text{Ec. 2})$$

- 20 Cada unidad en cada módulo se regula preferentemente de tal manera que la corriente en cada módulo sea constante, aunque la corriente en cada pila de electrólisis puede variar debido a una variación predeterminada de tensión y/o potencia. Se puede añadir simplemente un número de módulos para lograr la potencia total deseada.

- 25 Al controlar cada pila de manera inteligente, se puede habilitar el uso de pequeños condensadores de filtro. En este sentido, es especialmente preferible invertir la corriente en una o una fracción de la pluralidad de las unidades de pila de electrólisis, de modo que la pila de celdas de combustible respectiva funcione en modo de celda de combustible y pueda suministrar parcialmente a las pilas que funcionan en modo de electrólisis. En combinación con esta realización, se prefiere que los convertidores sean bidireccionales. Los convertidores adecuados para tal propósito pueden ser del tipo reductor-elevador común. Al garantizar que la tensión unidireccional sea consistentemente más alta que la tensión en las pilas de electrólisis, estos tipos de convertidores se pueden usar exactamente como se muestra en la Figura 3. En la ilustración, el convertidor ilustrativo consiste en dos conmutadores Q_1 y Q_2 , dos diodos D_1 y D_2 , un condensador de entrada C_{in} y un inductor L . El modo de electrólisis (modo reductor) se conmuta con Q_1 y el modo de pila de combustible (modo de refuerzo) se conmuta con Q_2 .

- 35 El diagrama de la Figura 3 debe entenderse como uno de los módulos incluidos en la Figura 2. Un módulo consiste en N unidades, que a su vez consisten en N convertidores y N pilas de electrólisis. La corriente de un módulo dado i_{Mm} viene dada por la suma de las unidades individuales, a saber

$$i_{Mm} = \sum_n^N i_{En} [A] \quad (\text{Ec. 3})$$

- 40 Para las siguientes consideraciones, se considerará como punto de partida a una pila de electrólisis que consiste en 75 celdas conectadas en serie.

- 45 Para simplificar, la pila se modelará como un simple equivalente de Thevenin que consiste en una fuente de tensión interna E_{pila} y una impedancia interna Z_{pila} , como se puede observar en la Figura 4. Siempre que la corriente (I_{pila}) no cambie bajo una carga constante, la impedancia puede considerarse como una única resistencia equivalente a la suma de las tres resistencias, es decir,

$$R_{pila} = R_S + R_1 + R_2 = 0,7 \Omega \quad (\text{Ec. 4})$$

- 50 La tensión V_{pila} y la potencia P_{pila} de la pila son en este caso:

$$V_{pila} = E_{pila} + R_{pila} \cdot I_{pila} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$P_{pila} = V_{pila} \cdot I_{pila} \quad (\text{Ec. 6})$$

- 55 Usando las Ecuaciones 5 y 6 anteriores, se pueden calcular las características de tensión y potencia de la pila, como se muestra en la Figura 5. Se observa que la corriente también puede ser negativa. En esa situación, la pila funciona en modo de celda de combustible. En este ejemplo, la potencia máxima $P_{pila, nom} = 7,8 \text{ kW}$ se logra en $V_{pila} = 120 \text{ V}$ e $I_{pila} = 65 \text{ A}$.

Equilibrio térmico

- 65 Dado que la pila consiste en celdas conectadas en serie, la corriente de celda I es igual a la corriente de pila, a saber

$$I = I_{pila}$$

El desarrollo de calor en la pila consiste en calor por efecto Joule P_J y calor de reacción P_R , que viene dado por

$$P_J = R_{pila} I_{pila}^2 = R_{pila} I^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$P_R = K_{pila} I_{pila} = K_{pila} I \quad (\text{Ec. 8})$$

- La respuesta de calor específico coulombiano por celda es $K = -0,5 \text{ V}$ para electrólisis de CO_2 y $K = -0,3 \text{ V}$ para electrólisis de H_2O . Dado que la pila consiste en $N_{celdas} = 75$ celdas conectadas en serie, $K_{pila} = -37,5 \text{ V}$ y $K_{pila} = -22,5 \text{ V}$ se aplican a los dos estados, respectivamente. Para que el sistema esté en equilibrio térmico, la suma del calor por efecto Joule y el calor de reacción debe ser igual a cero. La corriente que satisface esta condición se especifica como I_{tlv} . Por consiguiente, se aplican los siguientes cálculos:

$$P_J + P_R = 0 \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\Leftrightarrow R_{pila} I_{tlv}^2 + K_{pila} I_{tlv} = 0$$

$$\Leftrightarrow I_{tlv} = \frac{-K_{pila}}{R_{pila}} = \begin{cases} 32,14 \text{ A}, K = -0,3 \\ 53,57 \text{ A}, K = -0,5 \end{cases}$$

- La tensión de la celda V_{tlv} para el equilibrio térmico viene dada por

$$V_{tlv} = \frac{(E_{pila} + R_{pila} I_{tlv})}{n_{celdas}} = \begin{cases} 1,3 \text{ V}, K = -0,3 \\ 1,5 \text{ V}, K = -0,5 \end{cases} \quad (\text{Ec. 10})$$

- El nivel de potencia del equilibrio térmico a nivel celular es, de ese modo

$$P_{tlv} = I_{tlv} V_{tlv} = \begin{cases} 41,79 \text{ W}, K = -0,3 \\ 80,36 \text{ W}, K = -0,5 \end{cases} \quad (\text{Ec. 11})$$

Aumentada hasta el nivel de la pila, la potencia de la pila para el equilibrio térmico viene dada por:

$$P_{pila, tlv} = P_{tlv} n_{celdas} = \begin{cases} 3,13 \text{ kW}, K = -0,3 \\ 6,03 \text{ kW}, K = -0,5 \end{cases} \quad (\text{Ec. 12})$$

El efecto de pila para el equilibrio térmico es, por lo tanto, del 59,82 % ($K = -0,3$) y 22,7 % ($K = -0,5$) menos que la potencia de pila máxima.

Condición de celda de combustible de transferencia de potencia máxima

Cuando la pila actúa como una pila de combustible, la potencia I_{meo} para la transferencia de potencia máxima se calcula como sigue:

$$I_{meo} = \frac{E_{pila}}{2R_{pila}} = -53,57 \text{ A} \quad (\text{Ec. 13})$$

La tensión de la celda V_{meo} entonces viene dada por

$$V_{meo} = \frac{(E_{pila} + R_{pila} I_{meo})}{n_{celdas}} = 0,5 \text{ V} \quad (\text{Ec. 14})$$

Potencia eléctrica de entrada

- Suponiendo que, para controlar la temperatura en la pila, se hace funcionar el sistema en modo de electrólisis durante T_a segundos y en modo de electrólisis/modo de celda de combustible durante T_b segundos, se aplica la siguiente ecuación:

$$T = T_a + T_b = \frac{1}{f} [\text{s}] \quad (\text{Ec. 15})$$

- En el presente documento, $T[\text{s}]$ es el período de tiempo y $f[\text{Hz}]$ la frecuencia de una señal en forma de onda cuadrada, respectivamente. El ciclo de trabajo D_a y D_b para los dos modos viene dado por:

$$D_a = \frac{T_a}{T} [-] \quad (\text{Ec. 16})$$

$$D_b = \frac{T_b}{T} = \frac{T-T_a}{T} = 1 - D_a [-]$$

La potencia eléctrica media de una sola pila viene dada por:

$$P_{\text{pila}} = \frac{1}{T}(V_{\text{pila_a}}I_a T_a + V_{\text{pila_b}}I_b T_b) = \frac{1}{T}(V_{\text{pila_a}}I_a T_a + V_{\text{pila_b}}I_b(T-T_a)) = V_{\text{pila_a}}I_a D_a + V_{\text{pila_b}}I_b(1-D_a) = (R_{\text{pila}}I_a + E_{\text{pila}})I_a D_a + (R_{\text{pila}}I_b + E_{\text{pila}})I_b(1-D_a) = (R_{\text{pila}}I_a^2 + E_{\text{pila}}I_a)D_a + (R_{\text{pila}}I_b^2 + E_{\text{pila}}I_b)(1-D_a) \quad (\text{Ec. 17})$$

En el presente documento, $V_{\text{pila_a}}$ e I_a representan la tensión y la corriente de la pila en el intervalo de tiempo "a", respectivamente, y $V_{\text{pila_b}}$ e I_b representan la tensión y la corriente de la pila en el intervalo de tiempo "b".

Equilibrio de potencia

El desarrollo de calor en la pila consiste, como se ha mencionado previamente, en calor por efecto Joule P_J y calor de reacción PR. Tras la división en intervalos "a" y "b", se llega a las siguientes expresiones:

$$P_J = P_{J,a} + P_{J,b} \quad (\text{Ec. 18})$$

$$P_R = P_{R,a} + P_{R,b} \quad (\text{Ec. 19})$$

Las contribuciones individuales vienen dadas por

$$P_{J,a} = \frac{1}{T} \int_T^{T+T_a} R_{\text{pila}} I_a^2 dt = R_{\text{pila}} I_a^2 D_a \quad (\text{Ec. 20})$$

$$P_{J,b} = \frac{1}{T} \int_{T+T_a}^{T+T_a+T_b} R_{\text{pila}} I_b^2 dt = R_{\text{pila}} I_b^2 \frac{T_b}{T} = R_{\text{pila}} I_b^2 (1 - D_a) \quad (\text{Ec. 21})$$

$$P_{R,a} = \frac{1}{T} \int_T^{T+T_a} K_{\text{pila}} I_a dt = K_{\text{pila}} I_a D_a \quad (\text{Ec. 22})$$

$$P_{R,b} = \frac{1}{T} \int_{T+T_a}^{T+T_a+T_b} K_{\text{pila}} I_b dt = K_{\text{pila}} I_b \frac{T_b}{T} = K_{\text{pila}} I_b (1 - D_a) \quad (\text{Ec. 23})$$

Para que el sistema esté en equilibrio térmico, la suma del calor por efecto Joule y del calor de reacción debe ser de nuevo igual a cero. Por lo tanto

$$P_J + P_R = 0 \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\Leftrightarrow R_{\text{pila}} I_a^2 D_a + K_{\text{pila}} I_a D_a + R_{\text{pila}} I_b^2 (1 - D_a) + K_{\text{pila}} I_b (1 - D_a) = 0$$

$$\Leftrightarrow (R_{\text{pila}} I_a^2 + K_{\text{pila}} I_a)D_a + (R_{\text{pila}} I_b^2 + K_{\text{pila}} I_b)(1 - D_a) = 0.$$

Solución del sistema de ecuaciones

Las dos ecuaciones para el efecto de pila y el equilibrio térmico en principio proporcionan dos posibles soluciones. Sin embargo, ya que solo se desean soluciones para corrientes positivas I_a , queda una opción de solución:

$$I_a = \frac{P_{\text{pila}}}{E_{\text{pila}} - K_{\text{pila}}} + \frac{\sqrt{D_a P_{\text{pila}} (K_{\text{pila}}^2 - E_{\text{pila}} K_{\text{pila}} - P_{\text{pila}} R_{\text{pila}})}}{D_a (E_{\text{pila}} - K_{\text{pila}}) \sqrt{R_{\text{pila}} (1 - D_a)}} (1 - D_a) \quad (\text{Ec. 19})$$

$$I_a = \frac{P_{\text{pila}}}{E_{\text{pila}} - K_{\text{pila}}} + \frac{\sqrt{D_a P_{\text{pila}} (K_{\text{pila}}^2 - E_{\text{pila}} K_{\text{pila}} - P_{\text{pila}} R_{\text{pila}})}}{(E_{\text{pila}} - K_{\text{pila}}) \sqrt{R_{\text{pila}} (1 - D_a)}} \quad (\text{Ec. 20})$$

Resultados de la simulación

Para un ciclo de trabajo dado, se pueden resolver las ecuaciones 19 y 20 anteriores. La Figura 6 muestra las corrientes en los dos modos en función del ciclo de trabajo para un 5 %, 35 %, 65 % y 95 % de la potencia nominal para el equilibrio térmico, respectivamente. El valor absoluto máximo de las dos corrientes, así como los valores de corriente nominal para el equilibrio térmico y la corriente para la transferencia de potencia máxima también se proporcionan en la figura. Se observa que para una carga del 5 %, I_b es negativa. Cuanto mayor es el ciclo de trabajo, menor se vuelven ambas I_a e I_b . También se observa que hay un mínimo en $D_a = 60$ % para el valor absoluto máximo de I_a e I_b . Para los niveles de potencia restantes (35 %, 55 % y 95 %), I_b es positiva para los ciclos de trabajo bajos y negativa para los ciclos de trabajo más altos.

La Figura 7 muestra las tensiones de celda para los mismos efectos. Se puede observar tanto en la Figura 6 como en

la Figura 7 que cuanto mayor es la potencia, menos margen hay para la elección del ciclo de trabajo, si no se van a superar los valores nominales de corriente y tensión para el equilibrio térmico. También se observa que, para los ciclos de trabajo muy grandes, aproximadamente del 90 % - 95 % la corriente y la tensión "rompen" en el intervalo 'b'. La razón de esto es que el intervalo de tiempo es tan corto que la corriente debe ser necesariamente muy grande (y, por lo tanto, la tensión muy pequeña) para mantener el equilibrio de potencia.

5 La Figura 8 muestra el calor por efecto Joule y el calor de reacción para los dos intervalos para el 35 % de la potencia nominal para el equilibrio térmico. Se observa que cuanto mayor es el ciclo de trabajo, más calor de reacción absorbe el sistema en el intervalo "a". Para poder suministrar suficiente calor para que se observe el equilibrio de potencia, es necesario, por lo tanto, que el calor de reacción en el intervalo "b" pase de negativo a positivo alrededor $D_a = 40\%$.

Número de unidades

15 Como se menciona en la especificación de requisitos, cada pila de electrólisis debe estar en estado de electrólisis durante parte del tiempo y en estado de celda de combustible o de electrólisis durante el tiempo restante con una frecuencia de 10 Hz a 100 Hz. Para hacer que el sistema general sea relativamente simple y escalable, se desea que cada módulo sea independiente de los demás, de modo que cada módulo debe extraer una corriente constante del enlace de CC (es decir, $dI_{Mm}/dt = 0$) durante un breve período de tiempo. Esto significa que la corriente negativa (estado de pila de combustible) se debe gestionar internamente en cada módulo entre las N unidades.

20 25 30 35 La Figura 8 muestra un dibujo del principio del aspecto que puede tener un flujo de módulos, dependiendo del número de unidades de las que esté compuesto el módulo. En la figura, se supone que la corriente de cada unidad tiene el mismo valor numérico I_E independientemente de si la corriente es positiva o negativa. Esto no tendrá lugar necesariamente en la práctica, sino que es simplemente para ilustrar el principio. Los niveles de corriente reales dependerán tanto del ciclo de trabajo como de la eficiencia del convertidor en los dos modos. El ciclo de trabajo es también del 80 %, lo que significa que la pila funciona en modo de pila de combustible el 20 % del tiempo. Se observa que para $N = 2$ unidades, la corriente tiene dos niveles: $2I_E$ y cero. Si se aumenta el número de unidades a $N = 3$, es posible elevar el nivel mínimo de la corriente del módulo a un valor mayor que cero. Para $N = 4$ unidades, el nivel mínimo se eleva aún más y el nivel máximo se eleva en consecuencia. Para $N = 5$ unidades, existe un equilibrio perfecto entre el número de unidades y el porcentaje de tiempo que las pilas deben funcionar en modo de pila de combustible, por lo que el flujo de módulos idealmente solo tiene un nivel; a saber, la corriente promedio. Si se aumenta el número de unidades a $N = 6$, se producen los mismos dos niveles que para $N = 4$. Cabe mencionar, sin embargo, que los tiempos en los que cada unidad comuta de/al modo de pila de combustible pueden seleccionarse individualmente, por lo que se pueden lograr mayores diferencias entre el nivel máximo y mínimo que las que se muestran en la Figura 9. Si todas las unidades funcionaran, p. ej., en modo de pila de combustible al mismo tiempo, la corriente del módulo resultante será negativa. Por lo tanto, es importante que haya un desfase temporal adecuado entre los dispositivos.

40 El número óptimo de unidades N_{opt} se obtiene mediante la Ecuación 1. Si, p. ej., la pila funciona en modo de pila de combustible el 20 % del tiempo, el número óptimo de unidades N_{opt} es 5 o todos sus múltiplos enteros, que también se muestra en la Figura 9.

Variación de corriente modular

45 50 En el número óptimo de unidades (véase la Ec. 1), no habrá variación de corriente para cada módulo. En este caso se examina cuál será el nivel de corriente del módulo si no se puede lograr el número óptimo de unidades. Cada pila tiene el valor V_a e I_a en T_a parte del tiempo y V_b e I_b en $T-T_a$ el resto del tiempo. Los convertidores también tienen las eficiencias η_{el} y η_{fc} en modo de celda de electrólisis y de combustible, respectivamente. La tensión del enlace de CC V_{en} es fijo. Esto da como resultado que cada unidad tenga las siguientes corrientes en los dos intervalos:

$$I_{Ea} = \frac{V_{pila_a} I_a}{\eta_{el} V_{en}} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$I_{Eb} = \begin{cases} \frac{V_{pila_b} I_b}{V_{en}} \eta_{fc}, & I_b < 0 \\ \frac{V_{pila_b} I_b}{\eta_{el} V_{en}}, & I_b \geq 0. \end{cases} \quad (\text{Ec. 22})$$

55 60 El sistema consiste en N unidades, que están desplazadas en el tiempo uniformemente con $\Delta T = T/N$ segundos entre ellas. La Figura 9 muestra las corrientes en las unidades y un módulo para $N = 5$ unidades en diferentes ciclos de trabajo.

A continuación, se puede determinar cuántas unidades hay como máximo y cuántas funcionarán en modo de celda de electrólisis y de combustible al mismo tiempo, respectivamente:

$$N_{a,\max} = \text{celda}\left(\frac{T_a}{\Delta T}\right) = \text{celda}\left(\frac{\frac{T_a}{T}}{\frac{1}{N}}\right) = \text{celda}(ND_a) \quad (\text{Ec. 23})$$

$$N_{b,\max} = \text{celda}\left(\frac{T_b}{\Delta T}\right) = \text{celda}\left(\frac{\frac{T_b}{T}-\frac{T_a}{T}}{\frac{1}{N}}\right) = \text{celda}(N(1-D_a)) \quad (\text{Ec. 24})$$

- 5 La corriente del módulo consistirá en un valor máximo ($I_{M,\max}$) y un valor mínimo ($I_{M,\min}$):

$$I_{M,\max} = N_{a,\max}I_{Ea} + (N - N_{a,\max})I_{Eb} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$I_{M,\min} = (N - N_{b,\max})I_{Ea} + N_{b,\max}I_{Eb} \quad (\text{Ec. 26})$$

- 10 La variación en la corriente del módulo ΔI_M es la diferencia entre el valor máximo y mínimo:

$$\Delta I_M = I_{M,\max} - I_{M,\min} = (N_{a,\max}(N - N_{b,\max}))I_{Ea} + (N - N_{a,\max} - N_{b,\max})I_{Eb} \quad (\text{Ec. 27})$$

- 15 Los tiempos $T_{a,\max}$ y $T_{b,\max}$ cuando la pilas $N_{a,\max}$ y $N_{b,\max}$ operan en modo de electrólisis y de celda de combustible, respectivamente, viene dada por:

$$T_{a,\max} = T_a - (N_{a,\max} - 1) \Delta T = T(D_a - (N_{a,\max} - 1)\frac{1}{N}) \quad (\text{Ec. 28})$$

$$T_{b,\max} = T_b - (N_{b,\max} - 1) \Delta T = T((1 - D_a) - (N_{b,\max} - 1)\frac{1}{N}) \quad (\text{Ec. 29})$$

Estos tiempos también se dan en la Figura 10. El valor medio de la corriente del módulo viene dado por:

$$I_{M,av} = \frac{I_{M,\max}T_{a,\max} + I_{M,\min}T_{b,\max}}{T_{a,\max} + T_{b,\max}} \quad (\text{Ec. 30})$$

- 25 La Figura 11 muestra cómo la corriente de módulo máxima y mínima depende del ciclo de trabajo de un módulo con $N = 5$ pilas, cada una consumiendo 2 kW de potencia eléctrica. Se observa que la corriente media es independiente del ciclo de trabajo como se esperaba.

30 Verificación

- Para validar los cálculos realizados para las corrientes de módulo, se ha establecido un modelo LTSpice del sistema mostrado en la Figura 12. El modelo incluye una fuente de tensión de entrada de 150 V, que debería corresponder a la tensión unidireccional (simplificada) del transformador, seguida de un filtro LC y $N = 5$ convertidores y pilas de electrólisis. Para reducir el tiempo de simulación, los convertidores se diseñaron como modelos de valor medio, lo que significa que no tienen en cuenta eventos transitorios durante cada período de conmutación. La Figura 13 muestra la corriente en el inductor de filtro, la tensión del condensador y la corriente de entrada a uno de los convertidores para tres ciclos de trabajo diferentes (0,75, 0,80 y 0,85). Se observa que los valores máximo y mínimo para la corriente del módulo corresponden a los valores en la Figura 11. Sin embargo, hay desviaciones a medida que la tensión del condensador varía para $D_a = 0,75$ y $D_a = 0,85$, lo que no se tiene en cuenta en los cálculos teóricos. Para $D_a = 0,8$, prácticamente no hay variación ni en la corriente del inductor de filtro ni en la tensión, dado que el número de unidades ($N = 5$) en esta situación es igual al número óptimo ($N_{opt} = 1 / D_b = 1 / 0,2 = 5$).

- 45 Por consiguiente, los resultados anteriores indican que la presente invención permite una gestión de potencia económica y efectiva para plantas de electrólisis a gran escala al permitir la coordinación de desplazamiento de carga entre estas múltiples cargas para proporcionar una tensión de enlace de CC constante y hacer funcionar simultáneamente las pilas de electrolizadores dinámicamente en un régimen casi termoneutral.

- 50 Una vez aportada la divulgación anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la materia dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de conversión de potencia para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende:

- 5 una disposición en paralelo de múltiples módulos convertidores CC/CC;
en donde cada módulo convertidor CC/CC está configurado para alimentar una única unidad de pila de celdas de electrólisis; y
- 10 en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de suministrar a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de dicha unidad de pila de celdas de electrólisis, y/o
en donde cada módulo convertidor CC/CC es capaz de invertir la corriente suministrada a dicha unidad de pila de celdas de electrólisis, haciendo que dicha unidad de pila de celdas de electrólisis funcione en modo de celda de combustible.

2. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con la reivindicación 1, en donde solo uno o una fracción de los módulos convertidores CC/CC aplican simultáneamente la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión o la inversión de corriente.

- 20 3. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde cada módulo convertidor CC/CC además comprende uno o más commutadores electrónicos configurados para invertir la corriente suministrada a la unidad de pila de celdas de electrólisis, ya sea durante una fracción o durante toda la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión, dando como resultado el funcionamiento de la celda de combustible de la unidad de pila de celdas de electrólisis.

- 30 4. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión o la inversión de corriente es periódica, teniendo preferentemente una frecuencia en el intervalo de 10 mHz a menos de 20 kHz y/o comprendiendo preferentemente perfiles de variación en forma de onda sinusoidal y/o en forma de onda cuadrada.

- 35 5. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende una unidad de control conectada a cada uno de los módulos convertidores CC/CC y configurada para coordinar la inversión de corriente o la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión en los módulos convertidores CC/CC de manera alterna.

- 40 6. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la unidad de control está configurada para coordinar la inversión de corriente o la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión en uno o más módulos convertidores CC/CC de modo que, durante la inversión de corriente o la variación predeterminada, la corriente, potencia y/o tensión de enlace de CC común permanecen esencialmente constantes.

- 45 7. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende un sensor configurado para adquirir información física relacionada con una unidad de pila de celdas de electrólisis y un controlador PID (proporcional-integral-derivativo) configurado para controlar la inversión de corriente o la variación de corriente, potencia y/o tensión basándose en mediciones de los datos de sensor adquiridos.

- 50 8. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la duración de cada inversión de corriente o cada variación de corriente, potencia y/o la tensión aplicadas a una única unidad de pila de celdas de electrólisis está en el intervalo de 1 µs a 1000 s.

- 50 9. El sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde:

$$n_c = n_e = x \cdot \frac{T_p}{T_b}$$

- 55 representando n_c el número total de módulos convertidores CC/CC, representando n_e el número total de unidades de pila de celdas de electrólisis, representando T_p el tiempo de encendido de las unidades de pila de celdas de electrólisis, siendo x un número entero igual o mayor que 1, y representando T_b la duración de la inversión de corriente o variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión aplicada por uno de los módulos convertidores CC/CC.

- 60 10. Un sistema de distribución de potencia para una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende:

un bus común que comprende:

un transformador,
uno o más rectificadores, y
un filtro de entrada; y

- 5 un sistema de conversión de potencia de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 conectado al bus común.
- 10 11. Una central de electrólisis que comprende el sistema de distribución de potencia de acuerdo con la reivindicación 10 y una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis.
- 15 12. La central de electrólisis de acuerdo con la reivindicación 11, en donde cada una de la una o más unidades de pila de celdas de electrólisis comprende una o más pilas de electrólisis de celdas de óxido sólido/de combustible (SOEC/SOFC), electrólisis de carbonato fundido/celdas de combustible (MCEC/MCFC), celdas de electrólisis/de combustible alcalinas de alta temperatura y presión, y celdas de electrólisis/de combustible de electrolito cerámico conductor de protones (PCEC/PCFC).
- 20 13. La central de electrólisis de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en donde la central de electrólisis tiene una potencia de entrada eléctrica total de 1 MW o más.
- 25 14. Un método de distribución de potencia a una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis, que comprende:
acoplar un bus común que comprende un transformador, uno o más rectificadores y un filtro de entrada, entre una red eléctrica y una pluralidad de módulos convertidores CC/CC dispuestos en paralelo;
conectar cada módulo convertidor CC/CC a una unidad de pila de celdas de electrólisis separada; y
suministrar tensión de manera independiente a una o una fracción de las unidades de pila de celdas de electrólisis a través de uno o más módulos convertidores CC/CC con una variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión de tal manera que se permite un funcionamiento casi termoneutral a carga parcial, haciendo coincidir la producción integral de calor por efecto Joule con el consumo integral de calor de reacción dentro de la unidad de pila de celdas de electrólisis, y/o
invertir de manera independiente la corriente suministrada a una o una fracción de la pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis a través del módulo convertidor CC/CC para llevar a cabo el funcionamiento de la celda de combustible de dicha unidad o unidades de pila de celdas de electrólisis.
- 30 15. El método de distribución de potencia a una pluralidad de unidades de pila de celdas de electrólisis de la reivindicación 14, que además comprende un paso de adquisición de datos físicos relacionados con una o más unidades de celdas de electrólisis y controlar la inversión de corriente y/o la variación predeterminada de corriente, potencia y/o tensión basándose en mediciones de los datos físicos adquiridos, en donde los datos físicos incluyen preferentemente impedancia, más preferentemente, impedancia de la transformada de Laplace.

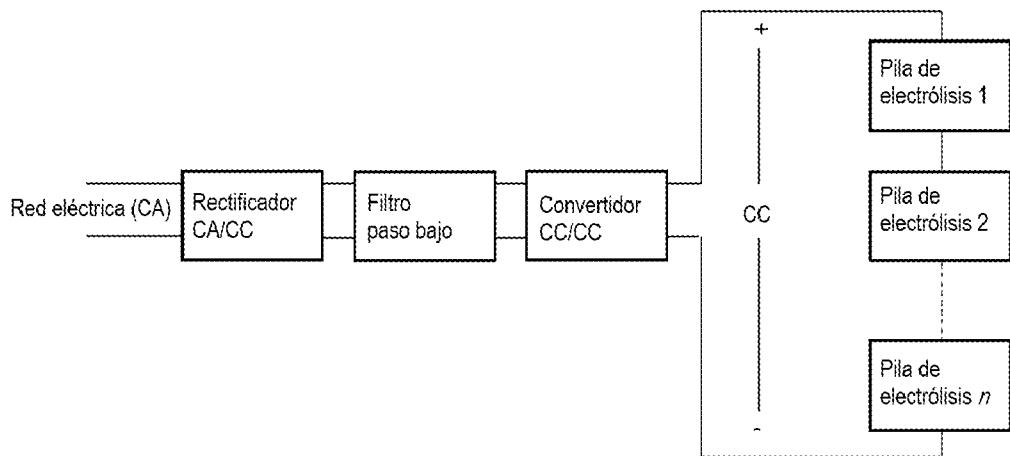


FIG. 1A

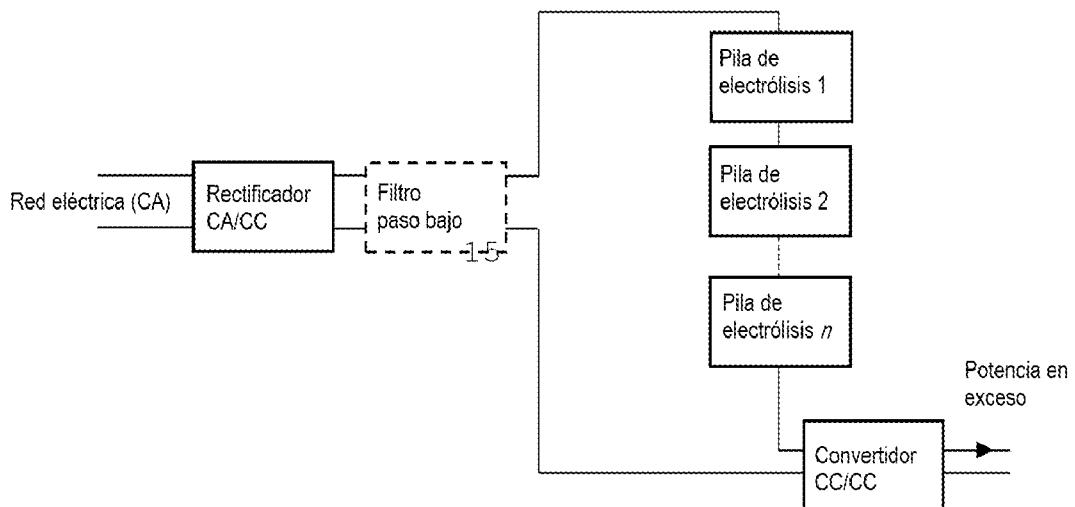


FIG. 1B

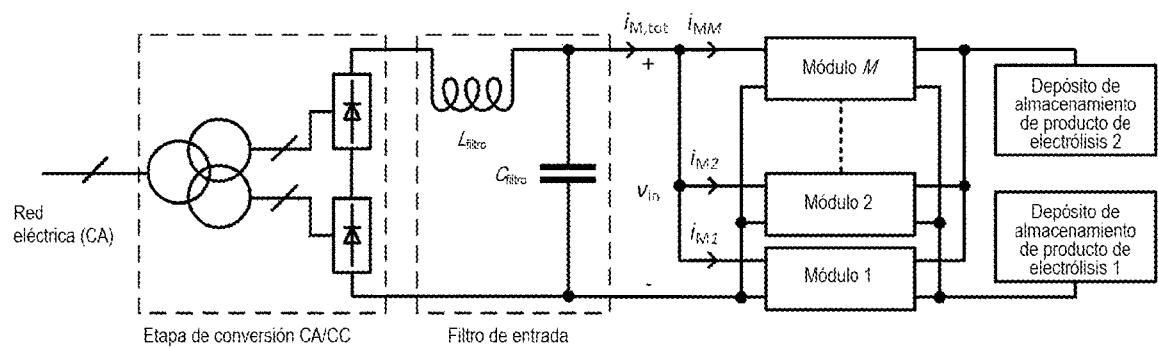


FIG. 2

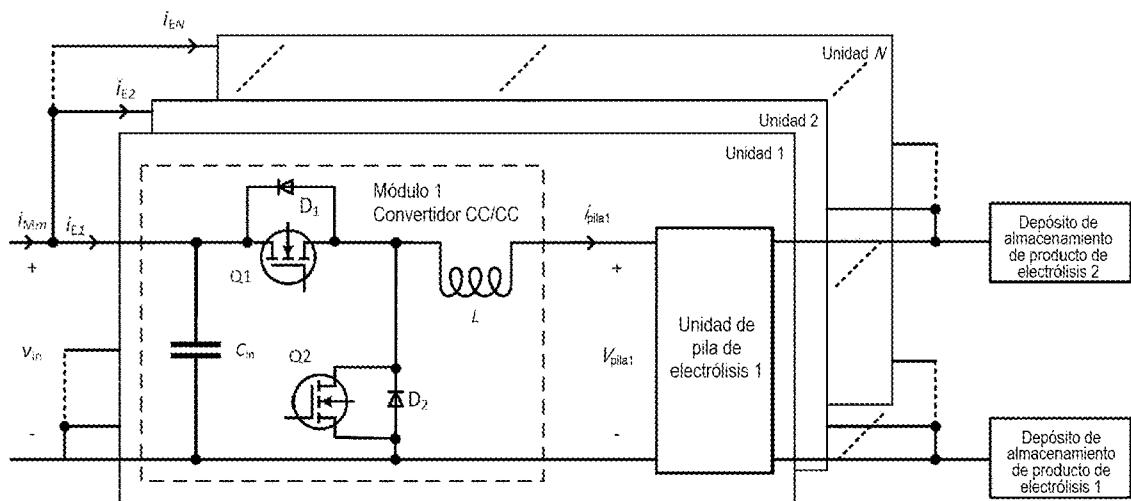


FIG. 3

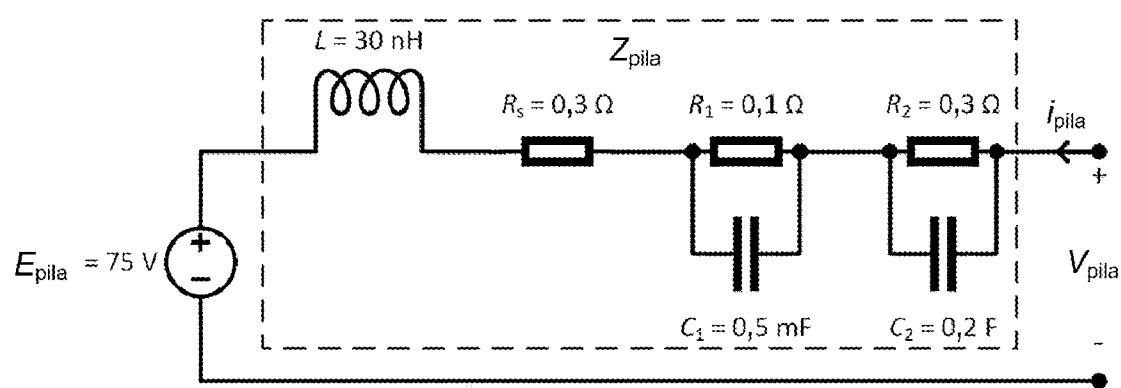


FIG. 4

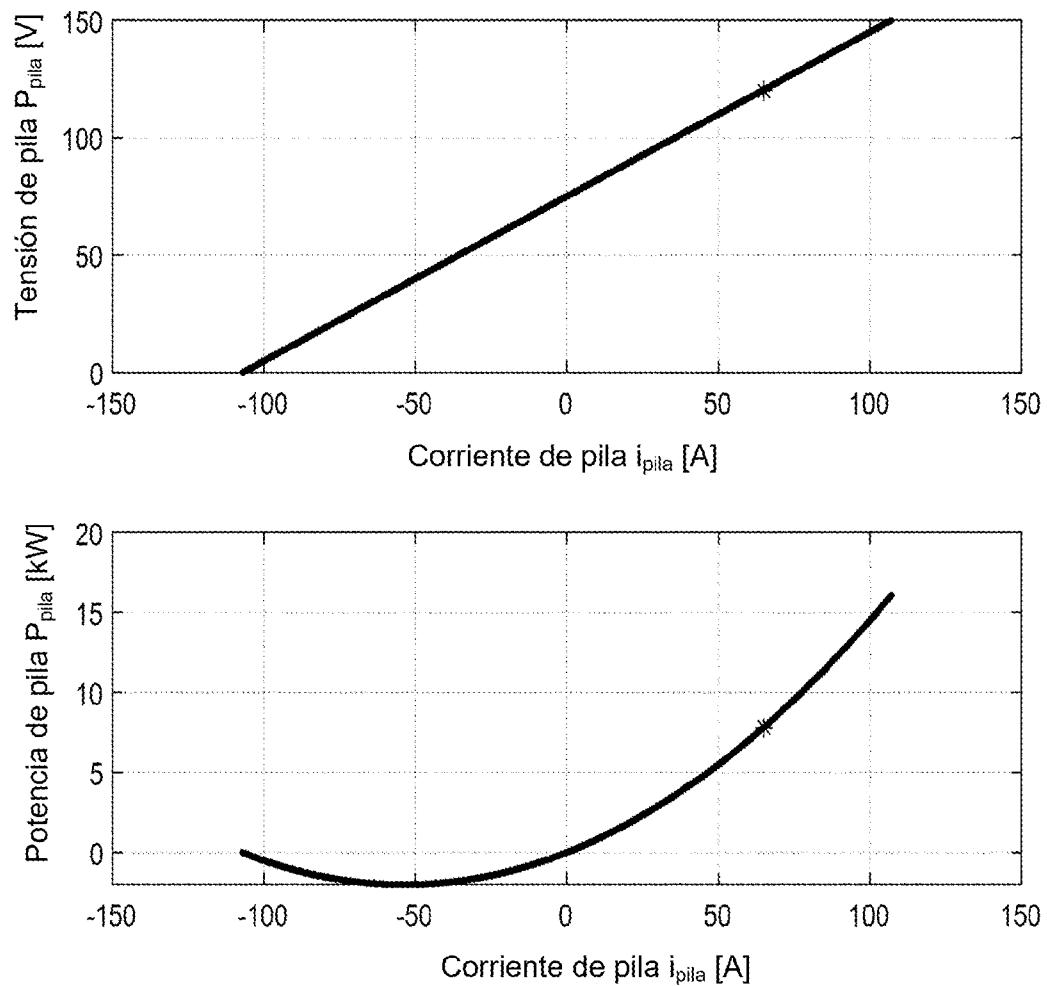


FIG. 5

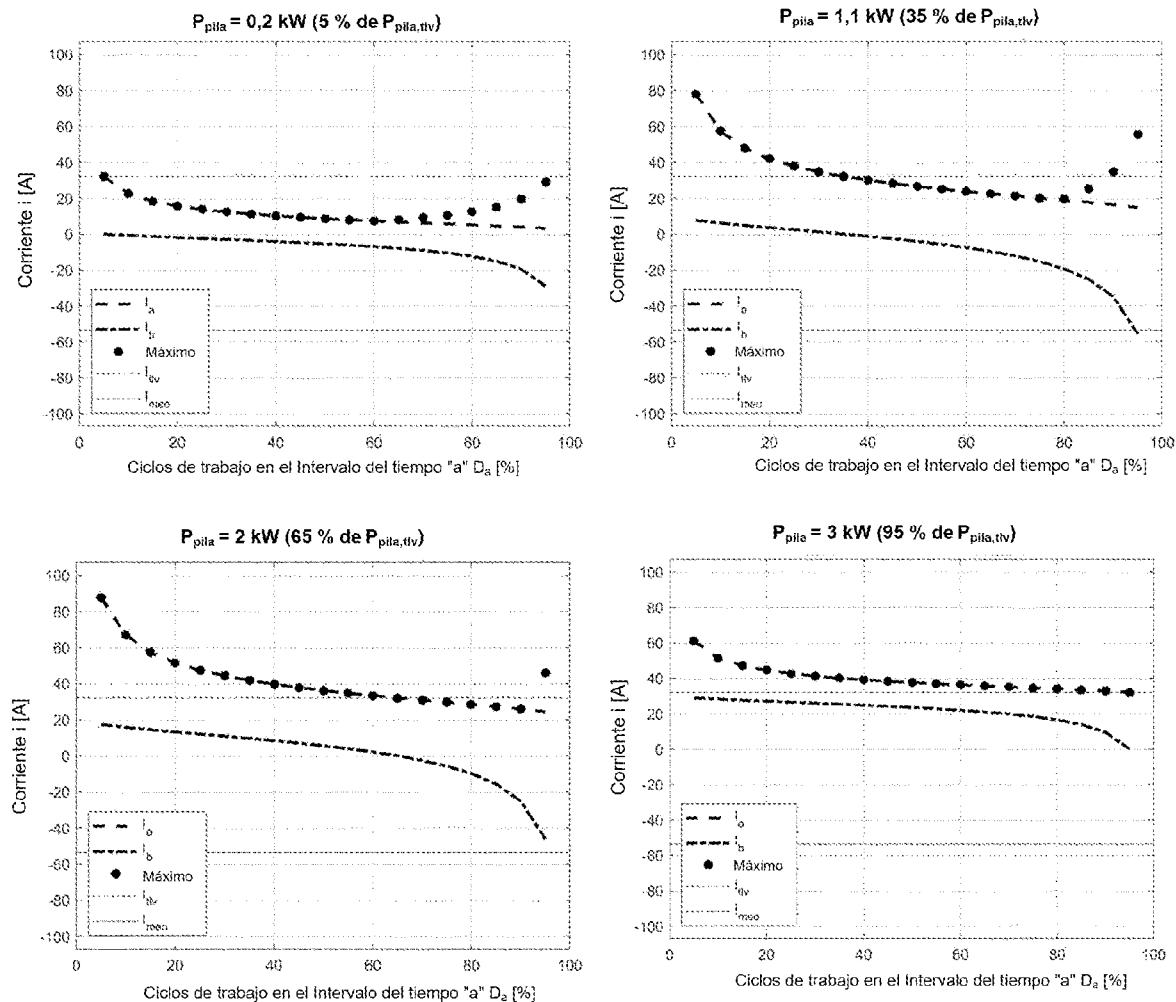


FIG. 6

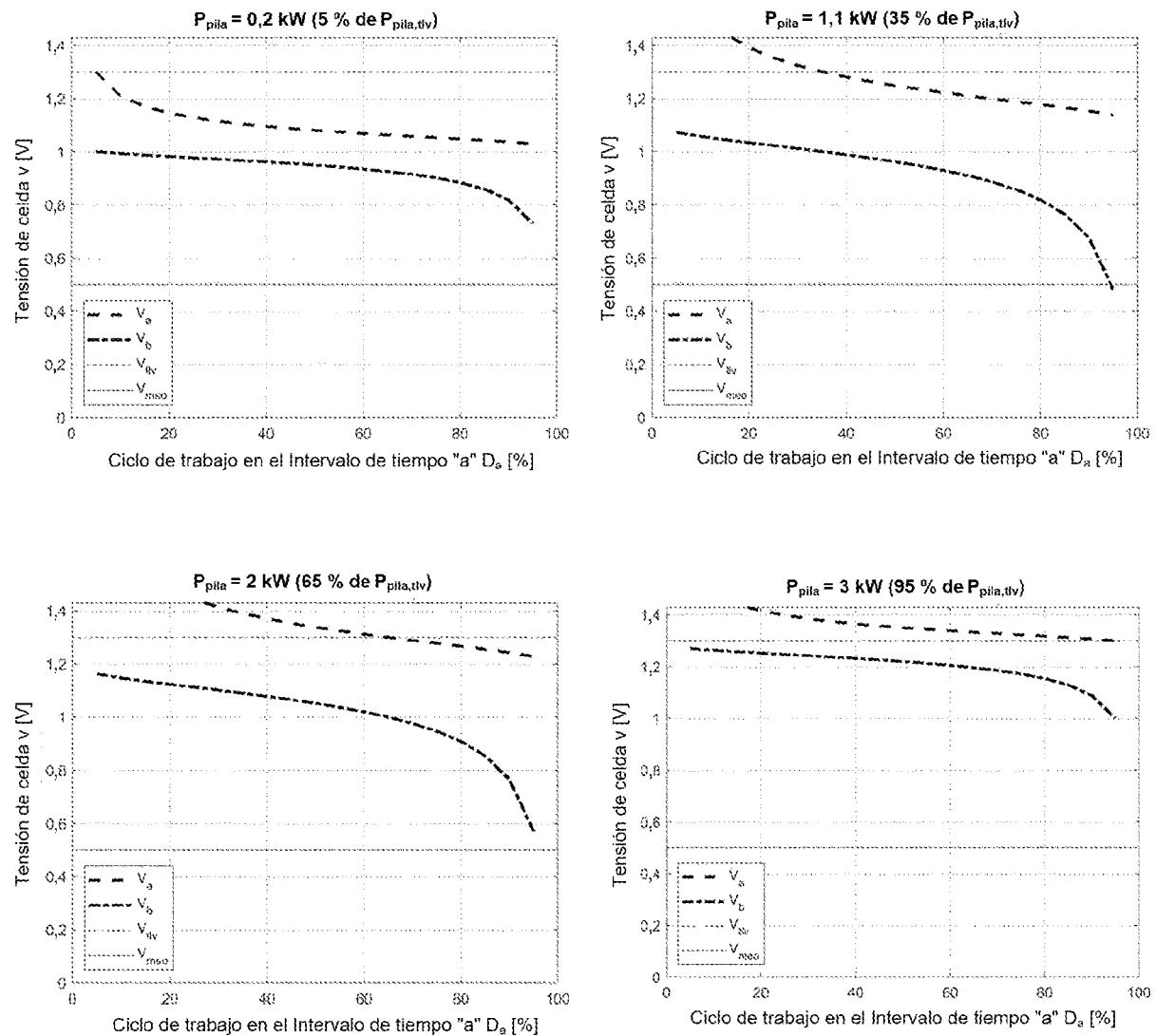
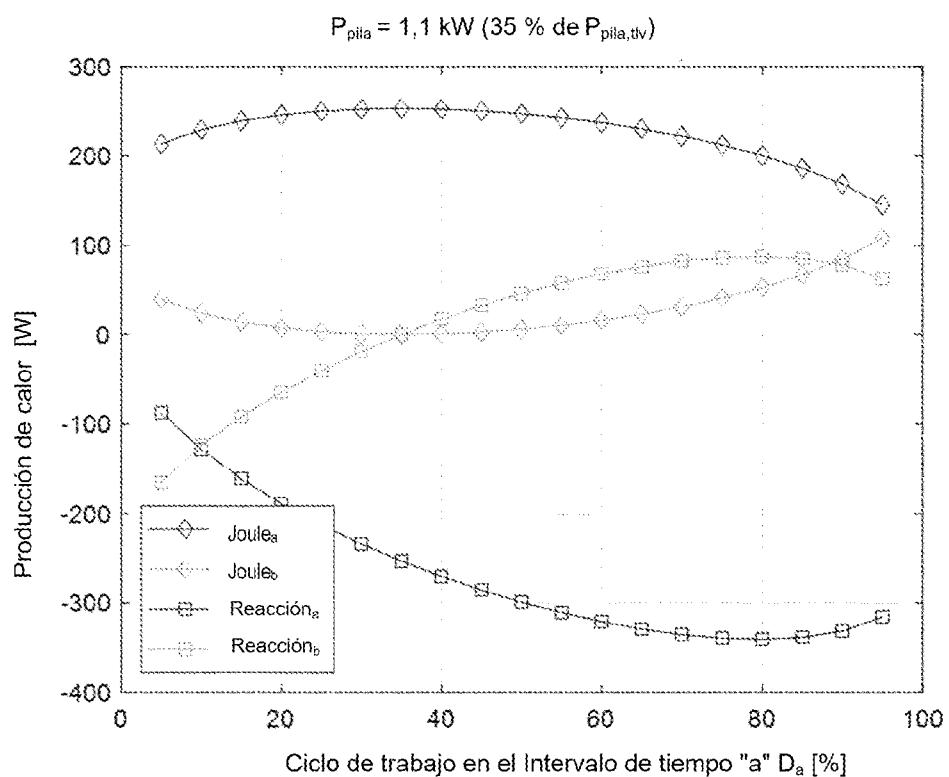


FIG. 7

**FIG. 8**

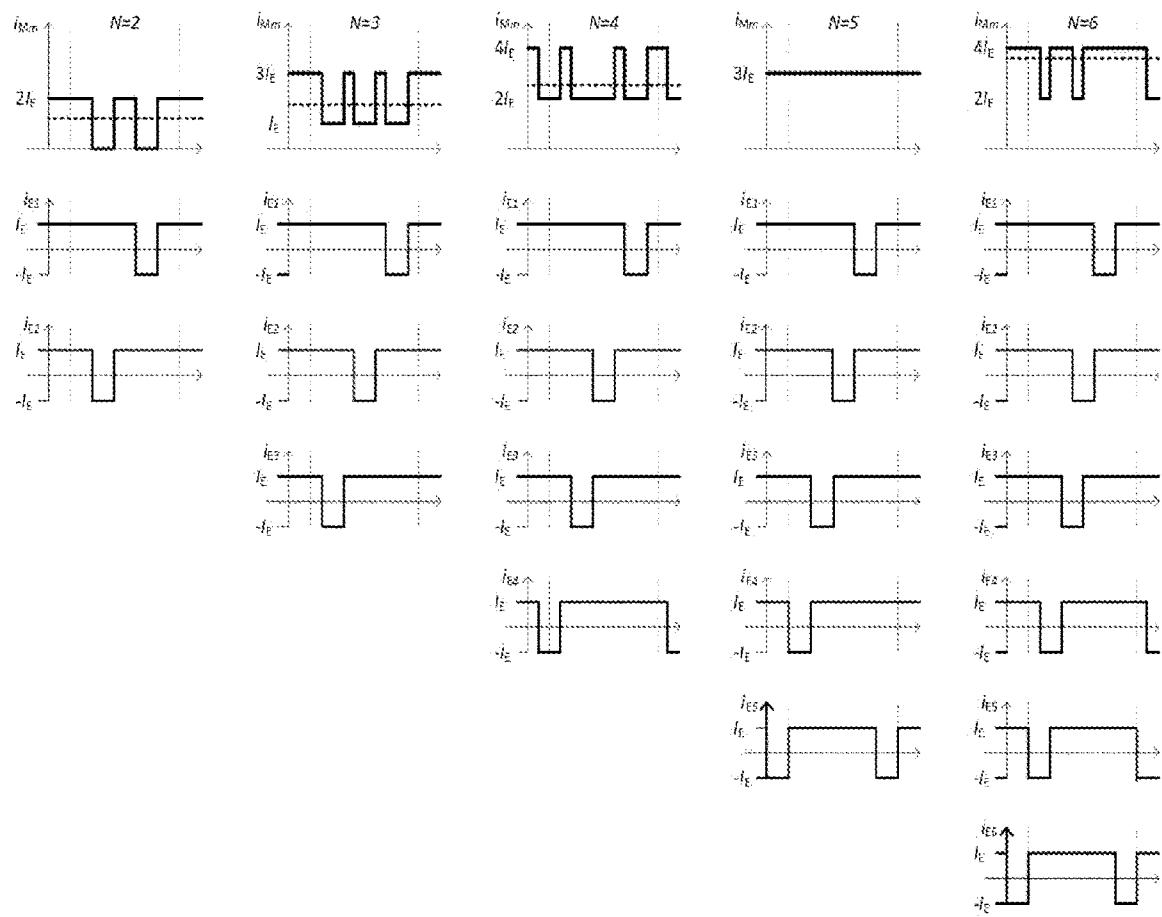


FIG. 9

ES 2 987 451 T3

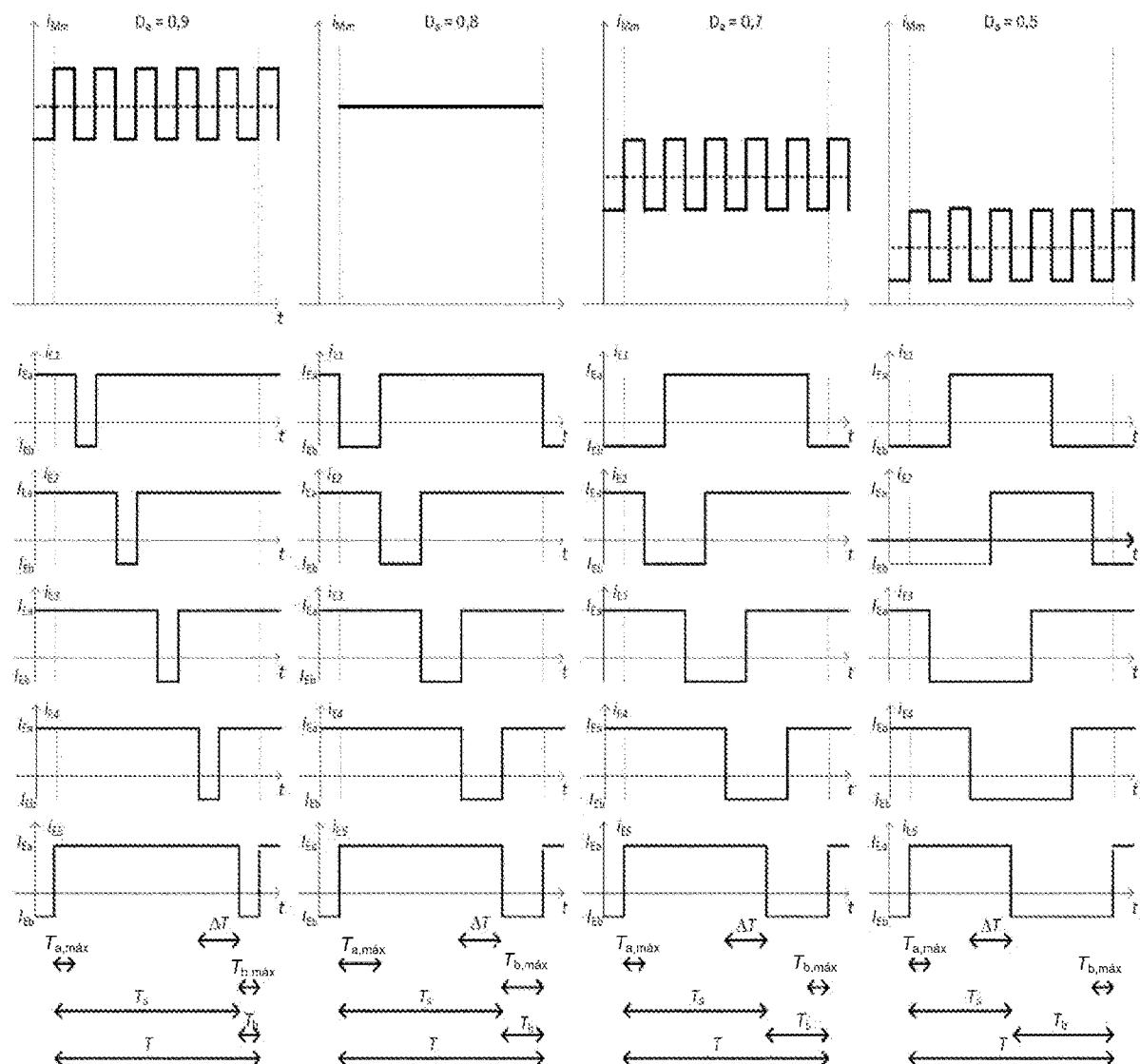
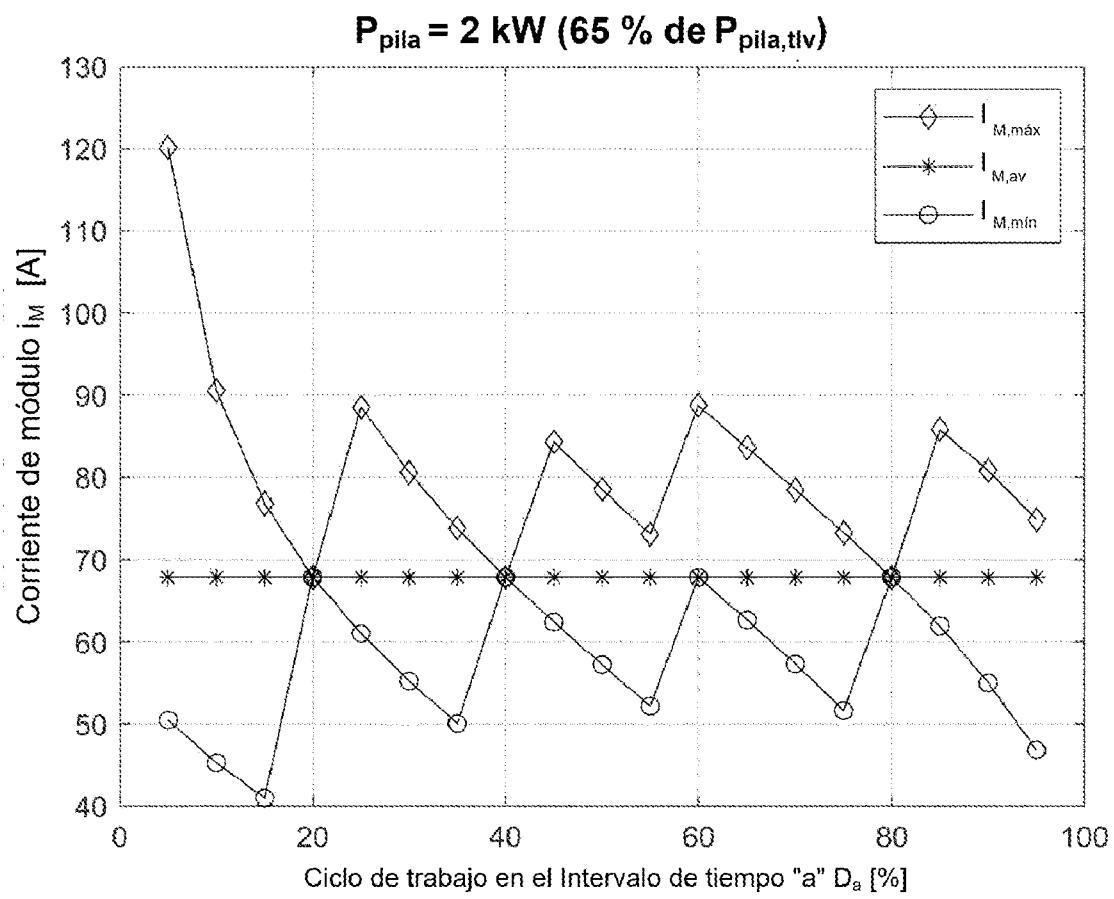


FIG. 10

**FIG. 11**

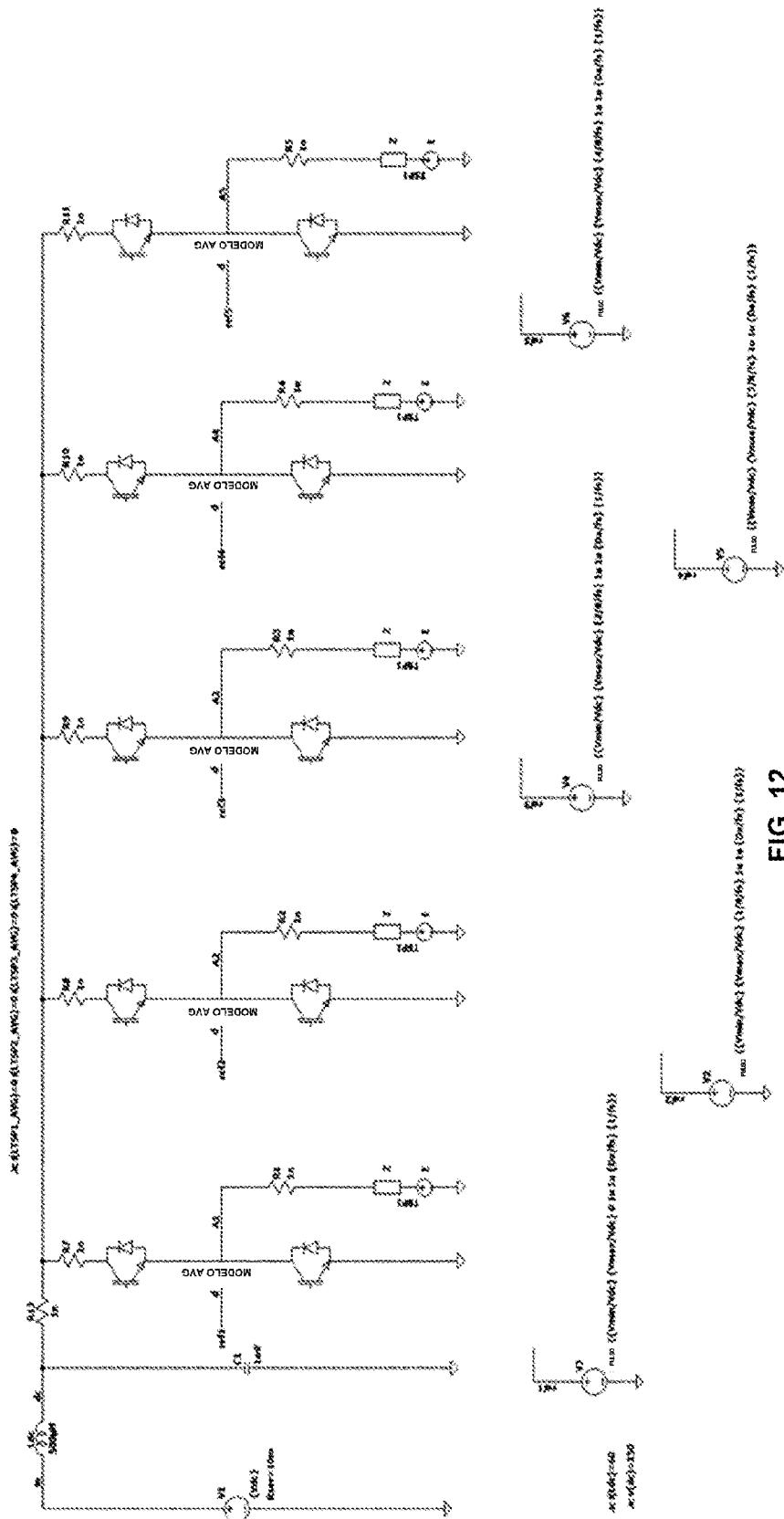


FIG. 12

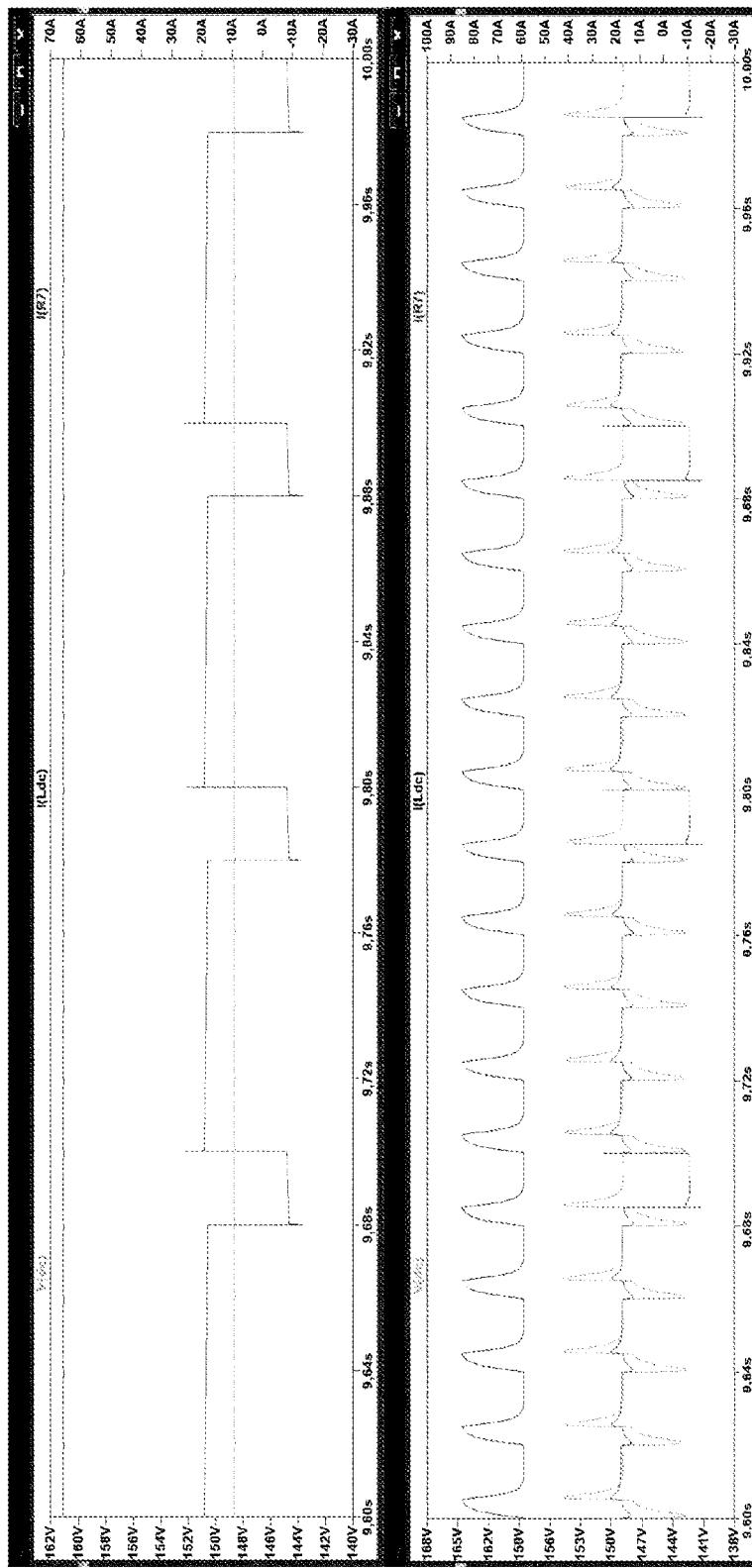


FIG.13