

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 898 858**

(51) Int. Cl.:

C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/04 (2011.01)
C25B 9/23 (2011.01)
C25B 9/73 (2011.01)
C25B 9/77 (2011.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2018 PCT/NO2018/050174**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2019 WO19009732**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2018 E 18822162 (6)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3649276**

(54) Título: **Un método para producir hidrógeno en un sistema electrolizador de agua PEM, celda de electrolizador de agua PEM, pila y sistema**

(30) Prioridad:

03.07.2017 NO 20171090

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2022

(73) Titular/es:

**HYSTAR AS (100.0%)
S.H. Lundhs vei 21
0287 Oslo, NO**

(72) Inventor/es:

**THOMASSEN, MAGNUS S. y
BARNETT, ALEJANDRO OYARCE**

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 898 858 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

Un método para producir hidrógeno en un sistema electrolizador de agua PEM, celda de electrolizador de agua PEM, pila y sistema

5

Sector de la técnica

La invención se refiere a un método para producir hidrógeno usando un sistema electrolizador PEM y se refiere a un sistema electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica (PEM). Más específicamente, la invención se 10 refiere a una celda de electrólisis de agua PEM y a una pila de celdas y su funcionamiento.

Estado de la técnica

15 Una celda de electrólisis de agua es un dispositivo electroquímico que disocia el agua para producir gases de hidrógeno y oxígeno. Una celda de electrólisis incluye un cátodo, un ánodo y un electrolito. El electrolito se coloca entre el cátodo y el ánodo y transporta iones entre los electrodos al tiempo que evita el transporte de electrones. Una alternativa de electrolito es una membrana electrolítica polimérica (PEM), también llamada membrana de intercambio de protones. Durante el funcionamiento de una celda de electrolizador, el agua se oxida a gas oxígeno, protones y electrones en el ánodo. Los protones migran desde el ánodo al cátodo debido a un campo eléctrico aplicado a través 20 de la membrana electrolítica polimérica. En el cátodo, los protones se combinan con los electrones transferidos a través de un circuito externo para producir gas hidrógeno. La figura 2 muestra un diagrama esquemático de un conjunto de electrodos de membrana (MEA) de una celda de electrolizador de agua PEM de acuerdo con el estado de la técnica y los principales fenómenos y reacciones de transporte que se producen.

25 La celda de electrólisis consume agua en el lado del ánodo y esta agua debe suministrarse continuamente al ánodo. El agua puede suministrarse directamente al ánodo (como se muestra en la Figura 2) o suministrarse al cátodo y transportarse a través de la membrana electrolítica polimérica hasta el ánodo. La tasa de consumo de agua y, por tanto, la tasa de generación de hidrógeno y oxígeno, se rige por la ley de Faraday en el sentido de que un aumento de la corriente que pasa a través de la celda dará como resultado un aumento correspondiente en la generación de 30 gas y el consumo de agua.

En la publicación: "Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes", Parte I: Analysis of voltage-current characteristics", Progress in Nuclear Energy, Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, vol. 50, n.º 2-6, 21 de diciembre de 2007, páginas 443-448, Sawada et al describen una 35 celda de electrolizador PEM donde se suministra agua mediante la introducción de aire humidificado tanto en el ánodo como en el cátodo. Los resultados de Sawada et al muestran que esta no es una buena opción, ya que las corrientes alcanzables son aproximadamente 100 veces más bajas que en las celdas de electrolizador PEM alimentadas con agua líquida (20 mAcm^{-2} frente a 2 Acm^{-2}). En la publicación: "A review on experimental evaluation of water management in a polymer electrolyte fuel cell using X-ray imaging technique", Journal of Power Sources, Elsevier SA, 40 CH, vol. 230, 5 de enero de 2013, páginas 101-108, Kim et al estudiaron la gestión del agua en las pilas de combustible PEM utilizando una técnica de imágenes de rayos X y describen algunas dificultades adicionales con el transporte de agua, como la deshidratación debido a la difusión y el arrastre electro-osmótico.

45 Además del transporte de agua, oxígeno (O_2 _(dif)) e hidrógeno (H_2 _(dif)) se transportan a través de la membrana a través de un mecanismo de difusión/convección debido al gradiente de presión parcial de los gases a través de la membrana. Este flujo de gas a través de la membrana y la consiguiente mezcla de hidrógeno en oxígeno en el ánodo y de oxígeno en hidrógeno en el cátodo es, en los electrolizadores de agua PEM del estado de la técnica, una de las principales limitaciones de diseño y operativas: Como solo se necesita una pequeña cantidad de hidrógeno en oxígeno en el ánodo para formar mezclas de gases inflamables y/o explosivas, el hidrógeno transportado a través de la membrana 50 superará este nivel si la producción de oxígeno en el ánodo es demasiado baja (densidades de corriente bajas) o el transporte de hidrógeno es demasiado alto (membrana delgada y/o alta permeabilidad). En la publicación: "Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover", International Journal of Hydrogen energy, vol. 38, n.º 35, 10 de octubre de 2013, páginas 14921-14933, Schalenbach et al. han realizado un estudio computacional, complementado con experimentos de laboratorio, de la influencia de la presión catódica y anódica en el cruce de gases (*crossover*), lo 55 que proporciona una buena descripción de estas limitaciones operativas.

Este problema de cruce de hidrógeno se soluciona en los electrolizadores de agua PEM del estado de la técnica mediante el uso de una membrana gruesa (por encima de 125 μm), preferiblemente fabricada de polímeros de ácido perfluorosulfónico (PSFA), tal como Nafion® o Aquion®, para reducir eficazmente la difusión de hidrógeno a través 60 de la membrana. Puede introducirse en la membrana un catalizador de recombinación de hidrógeno/oxígeno, como platino o paladio, actuando como sitios de reacción para la recombinación local de oxígeno e hidrógeno en agua, impidiendo que los gases en difusión alcancen el otro compartimento de electrodos y entren en la fase gaseosa. Sin embargo, tener la cantidad necesaria de catalizador de recombinación y el tiempo para que tenga lugar la reacción de recombinación, todavía es necesario para tener un espesor significativo de la membrana. Por tanto, los 65 electrolizadores de agua del estado de la técnica utilizan membranas electrolíticas poliméricas con espesores de 125 micrómetros (Nafion® 115 o equivalente) o más. Aunque la electrólisis del agua se utiliza principalmente para la

producción de hidrógeno, los electrolizadores de agua PEM también se pueden diseñar específicamente para la generación de oxígeno a alta presión, por ejemplo, para la respiración en naves espaciales, como en las solicitudes de patente US 2011/198232 A1 y US 2017/101717 A1, o para aplicaciones especializadas como la separación de isótopos, véase Greenway SD et al.: "Proton exchange membrane (PEM) electrolyzer operation under anode liquid and cathode vapor feed configurations", International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, Science Publishers B.V., Barking, Reino Unido, vol. 34, n.º 16, 1 de agosto de 2009, páginas 6603-6608.

El uso de membranas tan gruesas introduce una resistencia óhmica significativa y, en consecuencia, una menor eficiencia del electrolizador, especialmente en densidades de corriente superiores a 1 Acm^{-2} .

Hoy en día, los electrolizadores de agua funcionan con una eficiencia de la pila de alrededor del 65-70 % (valor calorífico superior HHV), lo que da como resultado una demanda de aproximadamente 55 kWh de electricidad por 1 kg de H₂. De los 55 kWh, aproximadamente 50 kWh se utilizan en el proceso de electrólisis y 5 kWh en el balance de la planta (bomba de agua de circulación y alimentación, intercambiador de calor, intercambiador iónico, separadores de gas/agua, válvulas y sensores). En la mayoría de los sistemas electrolizadores de agua, el coste de la electricidad puede ascender hasta el 80 % del coste del hidrógeno producido y un aumento en la eficiencia de la pila del electrolizador de agua mejorará tanto el consumo general de energía eléctrica primaria como el coste total del hidrógeno. Los electrolizadores PEM generalmente se hacen funcionar en modo de presión diferencial, donde la presión de hidrógeno en el cátodo es más alta que la presión de oxígeno en el ánodo, pero otros modos, como el funcionamiento equilibrado a alta presión, descrito por S. R. Narayanan et al: "DualFeed Balanced High-Pressure Electrolysis of Water in a Lightweight Polymer Electrolyte Membrane Stack", Journal of the electrochemical Society, vol. 158 (11):B1348 también es posible.

Los electrolizadores PEM actuales tienen una eficiencia limitada principalmente por dos factores:

1. El sobrepotencial en el ánodo
2. La resistencia óhmica en la membrana polimérica.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método y un sistema mejorados para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua. Además, es un objetivo reducir el consumo de energía y, en consecuencia, reducir el coste del hidrógeno producido. Otro objeto de la presente invención es evitar la formación de mezclas inflamables o explosivas de oxígeno e hidrógeno en el electrolizador.

Objeto de la invención

En un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para producir hidrógeno en una celda de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica (PEM). El método comprende aplicar una corriente eléctrica continua a la celda de electrolizador de agua, permitir que las moléculas de agua de un compartimento de cátodo se difundan a través de una membrana electrolítica polimérica hacia un compartimento de ánodo, oxidar moléculas de agua en una capa de catalizador de ánodo en protones, oxígeno y electrones, permitir que los protones migren a través de una membrana electrolítica polimérica al compartimento de cátodo; teniendo la membrana electrolítica polimérica un espesor inferior a 50 µm; reducir los protones en una capa de catalizador de cátodo para producir hidrógeno, suministrar agua líquida al compartimento de cátodo y suministrar aire humidificado al compartimento de ánodo.

En una realización de la invención, el aire humidificado suministrado al compartimento de ánodo tiene una humedad relativa (HR) superior al 75 % de HR a la temperatura de funcionamiento nominal del electrolizador. El aire humidificado también puede estar saturado con agua. Opcionalmente, se utiliza aire sobresaturado.

El aire humidificado puede suministrarse al ánodo mediante el uso de una bomba/soplador humidificador de aire y distribuirse a través de colectores de distribución de flujo y mediante patrones de flujo en la placa bipolar de ánodo para una distribución óptima de gas y agua a lo largo del área activa del ánodo.

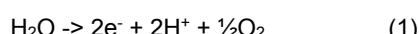
Durante el funcionamiento, la presión en el lado del cátodo de la celda del electrolizador se controla preferiblemente para que sea más alta que la presión en el lado del ánodo. Preferentemente, la presión en el lado del cátodo es entre 0,05 MPa (0,5 bar) y 3,5 MPa (35 bar) más alta que la presión en el compartimento de ánodo. Durante el funcionamiento, el compartimento de ánodo normalmente se hace funcionar a una presión ligeramente superior a la ambiente.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona una celda de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica (PEM) para la producción de hidrógeno. La celda de electrolizador de agua PEM comprende un compartimento de ánodo que comprende una placa bipolar de ánodo, una capa de transporte porosa metálica de ánodo y una capa de catalizador de ánodo, un compartimento de cátodo que comprende una placa bipolar de cátodo, una capa de transporte porosa metálica de cátodo y una capa de catalizador de cátodo, la capa de catalizador de ánodo y la capa de catalizador de cátodo se recubren a ambos lados de una membrana electrolítica polimérica, en donde la membrana electrolítica polimérica tiene un espesor inferior a 50 µm; y el compartimento de cátodo está configurado para ser suministrado con agua de intercambio iónico a través de un primer conjunto de colectores de

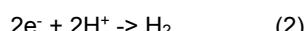
- distribución de flujo de entrada y de salida y la placa bipolar de cátodo está diseñada con un primer patrón de campo de flujo, y el compartimento de ánodo está configurado para ser suministrado con aire humidificado a través de un segundo conjunto de colectores de distribución de flujo de entrada y de salida y la placa bipolar de ánodo está diseñada con un segundo patrón de campo de flujo.
- 5 La capa de catalizador de ánodo y la capa de catalizador de cátodo pueden comprender catalizadores en forma de polvo.
- 10 La temperatura del aire suministrado y los valores de humedad relativa se encuentran normalmente a la temperatura nominal de funcionamiento del electrolizador de 50 a 90 °C.
- La membrana electrolítica polimérica tiene un espesor inferior a 50 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de 5 a 49 micrómetros, y lo más preferido de 10 a 35 micrómetros.
- 15 En un tercer aspecto de la invención, se proporciona una pila de electrolizador de agua PEM que comprende una pluralidad de celdas de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica de acuerdo con la invención, conectadas en serie.
- 20 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un sistema electrolizador de agua PEM. El sistema comprende la pila de electrolizador PEM según la invención junto con un sistema de gestión de agua y oxígeno, un sistema de gestión de gas hidrógeno, un sistema de entrada de agua, subsistema de montaje y de acondicionamiento de armazón, un sistema de ventilación, electrónica de potencia y fuente de alimentación, controles e instrumentación del sistema, y un sistema de suministro de aire humidificado y de humidificación.
- 25 **Descripción de las figuras**
- La figura 1 es un diagrama esquemático de una celda de electrolizador construida para funcionar con suministro de aire humidificado en el ánodo y agua líquida en el cátodo.
- 30 La figura 2 es un diagrama esquemático de un conjunto de electrodos de membrana, MEA, de acuerdo con el estado de la técnica.
- La figura 3 es un diagrama esquemático de un conjunto de electrodos de membrana, MEA, de acuerdo con la invención.
- 35 La figura 4 es un diagrama esquemático de un sistema electrolizador de agua PEM de acuerdo con la invención.
- La figura 5 es un diagrama que muestra el voltaje de la celda, la densidad de corriente y la composición del gas del lado del ánodo durante una prueba de electrolizador.
- La figura 6 es un diagrama que muestra el voltaje de la celda en diferentes condiciones de funcionamiento (proporcional al consumo de energía).
- Descripción detallada de la invención**
- 40 Los objetos y características de la invención pueden entenderse mejor con referencia a los dibujos que se describen a continuación.
- 45 La figura 1 es un diagrama esquemático de una celda de electrolizador construida para funcionar con suministro de aire humidificado en el ánodo y agua líquida en el cátodo.
- La celda de electrolizador comprende un compartimento de ánodo que tiene una placa bipolar de ánodo (1a), una capa de transporte porosa metálica de ánodo (2a) y una capa de catalizador de ánodo (3) recubierta por encima de una delgada membrana electrolítica polimérica (4). El compartimento de cátodo comprende una capa de catalizador de cátodo (5) recubierta en la parte superior de la membrana electrolítica polimérica (4), una capa de transporte porosa metálica de cátodo (2b) y una placa bipolar metálica de cátodo (1b). La placa bipolar de ánodo (1a) está fabricada en un material metálico con alta resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica. Además, la placa bipolar de ánodo (1a) está diseñada con un patrón de campo de flujo (6) y colectores de distribución de flujo de entrada (7) y de salida (8) correspondientes para una distribución óptima de gas y agua a lo largo del área activa del electrolizador.
- 55 Tanto la placa bipolar de ánodo (1a) como la capa de transporte porosa metálica de ánodo (2a) están optimizadas para minimizar las resistencias de contacto eléctrico en el electrolizador. La capa de transporte porosa metálica de ánodo (2a) está hecha de un material poroso altamente conductor y altamente resistente a la corrosión que permite la difusión de aire humidificado en la capa de catalizador de ánodo (3). La capa de catalizador de ánodo (3) comprende un catalizador que es altamente eficiente para la reacción de desprendimiento de oxígeno y un polímero conductor de protones que permite la migración de protones y agua hacia la capa de catalizador de ánodo (3). La placa bipolar metálica de cátodo (1b) también está hecha de un material metálico con alta resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica. La placa bipolar de cátodo (1b) está diseñada con un patrón de campo de flujo (9), pero no necesariamente el mismo que el patrón de campo de flujo (6) de la placa bipolar de ánodo (1a), colectores de distribución de flujo de entrada (10) y de salida (11) correspondientes para una distribución óptima de agua y gas a lo largo del área activa del dispositivo electrolizador, pero no necesariamente el mismo que (7) y (8) en el lado del ánodo.
- 60 La capa de transporte porosa metálica de cátodo (2b) está fabricada de un material poroso altamente conductor y
- 65

altamente resistente a la corrosión que permite el transporte de agua e hidrógeno dentro y fuera de la capa de catalizador de cátodo (5). La capa de catalizador de cátodo (5) comprende un catalizador que es altamente eficiente para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y un polímero conductor de protones que permite la migración de protones dentro y fuera de la capa de catalizador de cátodo (5).

- 5 La figura 3 muestra un diagrama esquemático de un conjunto de electrodos de membrana (MEA) de la celda de electrolizador de agua PEM de acuerdo con la invención y los principales fenómenos y reacciones de transporte que se producen.
- 10 Durante el funcionamiento, se introduce agua de intercambio iónico ($H_2O(l)$) en el compartimento de cátodo de la celda a través de un puerto de entrada de la pila, un colector interno y un patrón de campo de flujo en la placa bipolar de cátodo. El aire humidificado se suministra al compartimento de ánodo a través de un puerto de entrada del ánodo, un colector interno y un patrón de campo de flujo en la placa bipolar de ánodo. Una porción del agua en el cátodo es absorbida por la membrana electrolítica polimérica y se mueve hacia el ánodo a través de un mecanismo combinado de difusión/convección ($H_2O(dif)$). El agua reacciona en el ánodo y se convierte en gas oxígeno, protones y electrones de acuerdo con la ecuación (1):
- 15



- 20 Los protones migran a través de la membrana electrolítica polimérica desde el lado del ánodo al lado del cátodo y por un fenómeno conocido como arrastre electroosmótico, que lleva una porción significativa de agua líquida ($H_2O(\text{arrastre})$) desde el lado del ánodo hasta el lado del cátodo de la membrana. En el cátodo, los protones se combinan con los electrones transferidos a través de un circuito externo para producir gas hidrógeno de acuerdo con la ecuación (2).
- 25



- 30 Cualquier exceso de agua en el compartimiento de ánodo sale de la celda junto con el aire, gas de oxígeno producido, vapor de agua ($(H_2O(g))$) y pequeñas cantidades de gas hidrógeno. El gas hidrógeno producido en el lado del cátodo sale de la celda junto con el exceso de agua y las trazas de oxígeno.

- 35 La tasa de generación de oxígeno en el ánodo y la tasa de generación de hidrógeno en el cátodo en la celda de electrólisis se rigen por la ley de Faraday en el sentido de que un aumento en la corriente de la celda aplicada aumentará la tasa de consumo de agua en el ánodo y, por tanto, las tasas de generación de gas tanto en el ánodo como en el cátodo. Para mantener una mayor generación de hidrógeno en un área de electrodo y un tamaño de pila determinados, el ánodo debe ser suministrado con suficiente agua.

- 40 El funcionamiento continuo de la celda de electrólisis requiere el transporte de agua desde el cátodo al ánodo donde se consume en la reacción de desprendimiento de oxígeno. Además de este consumo, otros mecanismos también eliminan el agua del ánodo. En primer lugar, un efecto conocido como arrastre electroosmótico agota el ánodo de agua, ya que los protones que se mueven a través de la membrana arrastrarán una cantidad de moléculas de agua con ellos. En las membranas Nafion®, por ejemplo, el arrastre electroosmótico puede ser de hasta aproximadamente tres moléculas de agua por protón.

- 45 La fase gaseosa del ánodo en la celda estará subsaturada con vapor de agua debido al gas oxígeno adicional producido en el ánodo. Por lo tanto, el agua líquida en el ánodo se evaporará y dejará el ánodo con el gas saliente y se repondrá con el agua de la membrana.

- 50 La difusión del agua a través de la membrana es proporcional al gradiente de la actividad del agua en la membrana y al coeficiente de difusión del agua en la membrana, también conocida como ley de Ficks.

- 55 El gradiente de actividad en la membrana es inversamente proporcional al espesor de la membrana en el sentido de que una disminución del espesor de la membrana aumenta el gradiente de actividad.

- 60 En la presente invención, el espesor de la membrana PEM puede ser inferior a 50 micrómetros, preferentemente, de 5 a 49 micrómetros, incluso más preferido en el intervalo de 10 a 35 micrómetros. El uso de una membrana delgada como se describió anteriormente en la celda de electrólisis, aumenta el transporte de agua desde el cátodo al ánodo, dando como resultado una mayor densidad de corriente límite, y por tanto, una mayor generación de gas hidrógeno y oxígeno en un tamaño de celda y pila determinados.

- 65 La actividad del agua sobre el cátodo es proporcional a la presión sobre el cátodo. En una realización, la presión del cátodo de la celda de electrolizador durante el funcionamiento se controla para que sea más alta que la presión sobre el ánodo. Este diferencial de presión "empujará" el agua desde el cátodo al ánodo y, por tanto, mejora el transporte de agua desde el cátodo al ánodo y da como resultado una mayor tasa de producción de gas con el mismo tamaño de electrodo. La presión sobre el ánodo está típicamente ligeramente por encima de la presión ambiental para superar la caída de presión del aire humidificado que fluye a través del compartimento de ánodo. En una realización, la

diferencia de presión entre el cátodo y el ánodo está entre 0,05 MPa (0,5 bar) y 3,5 MPa (35 bar), en otra forma de realización, la diferencia de presión está entre 0,1 MPa (1 bar) y 2,0 MPa (20 bar).

El uso de una membrana delgada como se describió anteriormente, que es significativamente más delgada que las membranas usadas en las celdas de electrólisis del estado de la técnica, reducirá la resistencia óhmica de la celda de electrólisis y, por tanto, reducirá el consumo de energía del proceso hasta en un 15-20 % y, por tanto, reducirá la necesidad de enfriamiento externo de la celda de electrólisis. Una membrana más delgada también aumentará el flujo de hidrógeno desde el cátodo al ánodo y el oxígeno desde el ánodo al cátodo. En una celda de electrólisis convencional con solo alimentación de agua en el ánodo, el aumento del flujo de hidrógeno conducirá a un mayor riesgo de formación

de mezclas de gases explosivos o inflamables en el compartimento de ánodo en un intervalo de funcionamiento más amplio de la celda de electrólisis. Esta invención mitiga este riesgo al combinar el uso de una membrana delgada con el suministro de aire humidificado al ánodo. El suministro de aire humidificado al ánodo diluirá eficazmente el hidrógeno transportado desde el cátodo a través de la membrana a niveles muy por debajo del límite inferior de explosión (LIE) de las mezclas de hidrógeno y aire de aproximadamente 4 % en moles y, por tanto, eliminando el riesgo de formación de mezclas de gases inflamables o explosivos en todo el intervalo de funcionamiento de la celda de electrólisis.

El funcionamiento de la celda del electrolizador puede provocar la degradación de la membrana electrolítica polimérica, por ejemplo, mediante un proceso de ataque de radicales libres. Este proceso de degradación es típicamente más alto en la región de la membrana cercana al cátodo debido a la formación de peróxido de hidrógeno y radicales libres como biproductos de la reducción de oxígeno en el cátodo. La tasa de formación de radicales libres y, en consecuencia, la concentración de estos en la membrana está directamente relacionada con el flujo de oxígeno a través de la membrana desde el ánodo hasta el cátodo. Este flujo es una combinación de difusión en la fase polimérica y difusión/convección en la fase acuosa en la membrana. La tasa de difusión es generalmente directamente proporcional a la presión parcial de oxígeno en el ánodo (pO_2) y la tasa de convección es proporcional al flujo de agua a través de la membrana.

En una realización, ya que la celda de electrólisis se alimenta con aire humidificado en el ánodo, la combinación de nitrógeno y vapor de agua en el aire proporciona una pO_2 mucho más baja que en una celda de electrólisis PEM convencional. Además, el flujo de agua neto es desde el cátodo al ánodo en oposición a una celda de electrólisis PEM convencional donde el flujo de H_2O neto es desde el ánodo al cátodo (véanse las Figuras 2 y 3). Por tanto, una celda de electrolizador que funciona con alimentación de aire humidificado en el ánodo y alimentación de agua en el cátodo tendrá una formación significativamente menor de radicales libres y una tasa de degradación de la membrana más baja que los electrolizadores PEM convencionales.

La figura 4 muestra un diagrama esquemático de un sistema electrolizador de agua PEM de acuerdo con la presente invención. En este sistema, el aire se suministra a través de un soplador o compresor (12) a un humidificador de aire (13) configurado para lograr un nivel de humidificación controlado del aire suministrado al lado del ánodo de las celdas en una pila de electrolizador PEM (14). El humidificador de aire se puede seleccionar entre una variedad de alternativas, como una rueda de entalpía, humidificador de membrana, atomizador de agua, torre de rociado o humidificador de burbujas.

La pila de electrolizador (14) está configurada para suministrar aire humidificado a cada celda de electrolizador de modo que el aire humidificado se distribuya uniformemente sobre la superficie del electrodo de ánodo para diluir el gas hidrógeno que permea desde el cátodo a un nivel por debajo del 1 % en volumen. Además, la pila de electrolizador está configurada para suministrar agua líquida al compartimiento de cátodo de cada celda de electrolizador. Esta combinación es vital para asegurar el agua necesaria para la reacción de desprendimiento de oxígeno en el ánodo y para asegurar un alto contenido de agua en la membrana para retener una alta conductividad de protones. El agua de intercambio iónico se suministra desde un dispositivo de purificación de agua (19). El hidrógeno producido sale de la pila del electrolizador de agua PEM (14) junto con el agua. El hidrógeno y el agua se separan en un separador de hidrógeno/agua (15). El hidrógeno fluye a través de un desoxidante/secador (16). El agua separada se recicla a la unidad de purificación de agua (19) y a la pila de electrolizador de agua PEM (14). Se puede incluir una bomba de circulación (17) y un intercambiador de calor (18) en la línea de circulación.

Experimento

Se realizó un experimento utilizando un MEA basado en una membrana Nafion® 212 (50 micrómetros de espesor) y montado en una celda de electrolizador de prueba de 25 cm^2 . La celda de prueba se conectó a una estación de prueba de electrolizador PEM de Greenlight Technologies. Durante las dos primeras horas del experimento, la celda se hizo funcionar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en modo convencional a 1 Acm^{-2} con circulación de agua en el ánodo y cátodo. La concentración de hidrógeno en oxígeno se controló continuamente y mostró un valor de estado estacionario de aproximadamente el 2 % en volumen en el lado de ánodo. La concentración de hidrógeno en oxígeno en función del tiempo se muestra en la Figura 5. Después de dos horas, la operación fue cambiada y 9 min^{-1} de aire humidificado (100 % de HR a $60\text{ }^\circ\text{C}$) se suministró al ánodo mientras se suministraba agua líquida al cátodo. La concentración de hidrógeno en el gas saliente del ánodo cae inmediatamente a niveles indetectables (por debajo del 0,1 %) mientras que el voltaje de la celda y la corriente del electrolizador son constantes.

Después de 5 horas, se investigó el efecto de la densidad de corriente. Estos resultados se muestran también en la

Figura 5. La densidad de corriente se varió de 0,01 a 2 Acm⁻² y no se detectaron cantidades detectables de hidrógeno en el gas de ánodo saliente. Como comparación, la celda se volvió a poner en funcionamiento convencional con agua tanto en el ánodo como en el cátodo y la concentración de hidrógeno aumentó rápidamente a aproximadamente el 2 % en volumen o más (a baja densidad de corriente).

- 5 Despues de ocho horas de funcionamiento, la celda se cerró y el experimento terminó. Este experimento demuestra claramente que un electrolizador PEM con una membrana delgada puede funcionar con solo aire humidificado suministrado a la entrada del ánodo con el mismo rendimiento que una celda alimentada con agua líquida en el ánodo, pero con concentraciones de hidrógeno significativamente más bajas en el gas producido en el ánodo. Es posible
10 mantener una alta densidad de corriente cuando se suministra agua al cátodo y se suministra aire humidificado al ánodo, y la concentración de hidrógeno es baja en el lado del ánodo. El método inventivo permite un funcionamiento seguro combinado con una alta eficiencia y, por tanto, menores costes operativos y de equipo.
- 15 La figura 6 muestra la diferencia en el consumo de energía entre el uso de una membrana gruesa y una membrana delgada en diferentes condiciones de funcionamiento. Las líneas A-D muestran el efecto de diferentes condiciones:
- 20 A (ejemplo comparativo): Membrana gruesa (125 micrómetros), equivalente a electrolizador de agua comercial. Agua en el cátodo y el ánodo. Funcionamiento ineficiente, pero SEGURO (baja concentración de H₂ en el ánodo)
- 25 B (ejemplo comparativo): Membrana delgada (27,5 micrómetros). Agua en cátodo y ánodo: Funcionamiento muy eficiente, pero INSEGUNTO (muy alta concentración de H₂ del 3,5 % en volumen en el ánodo debido a la membrana delgada)
- 30 C: Membrana delgada (30 micrómetros). Agua en cátodo y aire humidificado en el ánodo: Operación eficiente y SEGURA (baja concentración de H₂ (no detectable) en el ánodo debido a la dilución. Aumento de voltaje a alta corriente debido al ánodo más seco)
- 35 D: Membrana delgada (30 micrómetros). Agua con mayor presión en el cátodo y aire humidificado en el ánodo: Operación muy eficiente y SEGURA (concentración baja de H₂ (no detectable) debido a la dilución y la eficiencia mejorada debido a que se empuja más agua desde el cátodo hasta el ánodo por una mayor presión del cátodo).
- Cuando se usa agua tanto en el ánodo como en el cátodo (estado de la técnica) y una membrana gruesa, línea A, se obtiene un funcionamiento seguro, pero el proceso no es muy eficiente. El uso de una membrana delgada y agua tanto en el lado del cátodo como en el del ánodo, línea B, es muy eficiente, pero no seguro, a medida que la concentración de hidrógeno aumenta a más del 3 % en volumen de H₂ en O₂. Al usar la membrana delgada, el consumo de energía disminuye en alrededor de un 20 %.
- 40 Mediante el funcionamiento de la celda de acuerdo con la invención (líneas C y D), la concentración de H₂ se mantiene a un nivel bajo, es decir, por debajo del 0,5 %, y la celda puede funcionar con una densidad de corriente más alta y un consumo de energía más bajo en comparación con el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir hidrógeno en una celda de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica (PEM), comprendiendo el método:
- 5 aplicar una corriente eléctrica continua a la celda de electrolizador de agua;
 permitir que las moléculas de agua de un compartimento de cátodo se difundan a través de una membrana electrolítica polimérica hacia un compartimento de ánodo;
- 10 oxidar moléculas de agua en una capa de catalizador de ánodo en protones, oxígeno y electrones;
 permitir que los protones migren a través de una membrana electrolítica polimérica al compartimento de cátodo;
 teniendo la membrana electrolítica polimérica un espesor inferior a 50 µm;
 reducir los protones en una capa de catalizador de cátodo para producir hidrógeno;
 suministrar agua líquida al compartimento de cátodo, y
 suministrar aire humidificado al compartimento de ánodo.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde el aire humidificado tiene una humedad relativa (HR) superior al 75 % de HR a una temperatura de funcionamiento nominal del electrolizador.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en donde el aire humidificado es aire sobresaturado.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compartimento de cátodo se hace funcionar a una presión entre 0,05 MPa (0,5 bar) y 3,5 MPa (35 bar) más alta que la presión en el compartimento de ánodo.
- 30 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el aire humidificado se suministra a través de un colector de distribución de flujo y mediante patrones de campo de flujo en una placa bipolar de ánodo.
- 35 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la membrana electrolítica polimérica tiene un espesor en el intervalo de 5 a 49 µm.
- 40 7. Una celda de electrolizador de agua con membrana electrolítica polimérica (PEM) para la producción de hidrógeno, que comprende
 un compartimento de ánodo que comprende una placa bipolar de ánodo, una capa de transporte porosa metálica de ánodo y una capa de catalizador de ánodo,
 un compartimento de cátodo que comprende una placa bipolar de cátodo, una capa de transporte porosa metálica de cátodo y una capa de catalizador de cátodo,
 la capa de catalizador de ánodo y la capa de catalizador de cátodo se recubren a ambos lados de una membrana electrolítica polimérica, en donde la membrana electrolítica polimérica tiene un espesor inferior a 50 µm; y
 el compartimento de cátodo está configurado para ser suministrado con agua líquida de intercambio iónico a través de un primer conjunto de colectores de distribución de flujo de entrada y de salida y la placa bipolar de cátodo está diseñada con un primer patrón de campo de flujo, y
 el compartimento de ánodo está configurado para ser suministrado con aire humidificado a través de un segundo conjunto de colectores de distribución de flujo de entrada y de salida y la placa bipolar de ánodo está diseñada con un segundo patrón de campo de flujo.
- 45 8. La celda de electrolizador PEM de la reivindicación 7, en donde la membrana electrolítica polimérica tiene un espesor en el intervalo de 5 a 49 µm.
- 50 9. La celda de electrolizador PEM de las reivindicaciones 7 u 8, en donde la membrana electrolítica polimérica incluye además platino o paladio como catalizadores de recombinación.
- 55 10. Una pila de electrolizador de agua PEM, que comprende una pluralidad de celdas de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, conectadas en serie.
- 60 11. Un sistema electrolizador de agua PEM, que comprende
 un sistema de gestión de agua y oxígeno,
 un sistema de gestión de gas hidrógeno,
 un sistema de entrada de agua,
 subsistema de montaje y de acondicionamiento de armazón,
 un sistema de ventilación,
 electrónica de potencia y fuente de alimentación,
 controles e instrumentación del sistema,
 comprendiendo el sistema, además:
- 65 la pila de electrolizador de agua de membrana electrolítica polimérica de la reivindicación 10,
 y un sistema de suministro de aire humidificado y de humidificación.

ES 2 898 858 T3

Figura 1

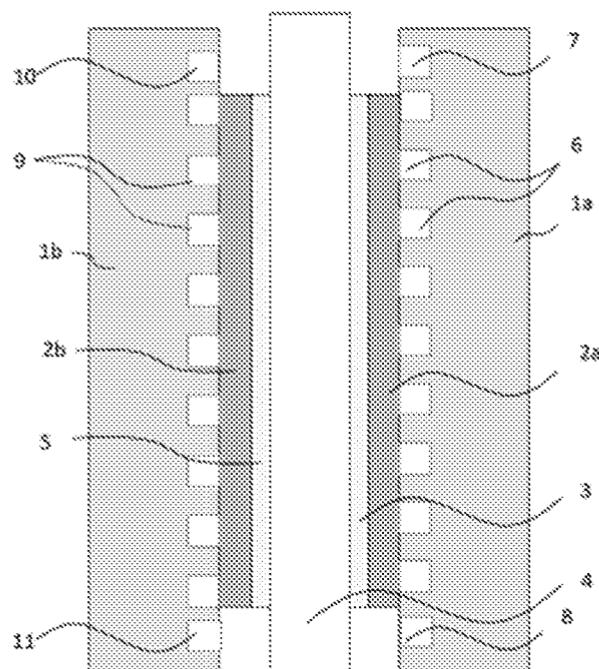
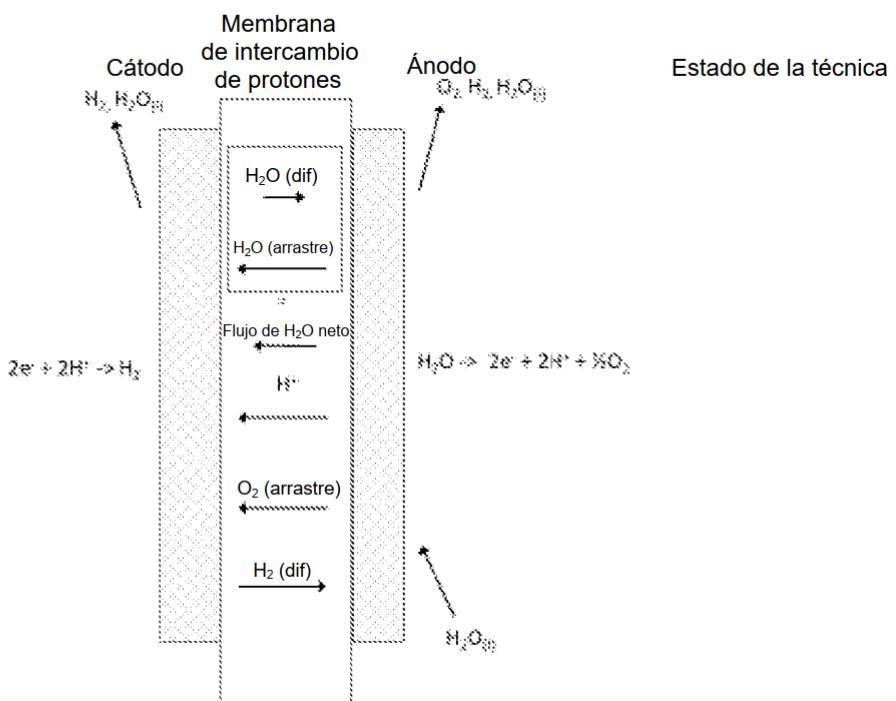


Figura 2



ES 2 898 858 T3

Figura 3

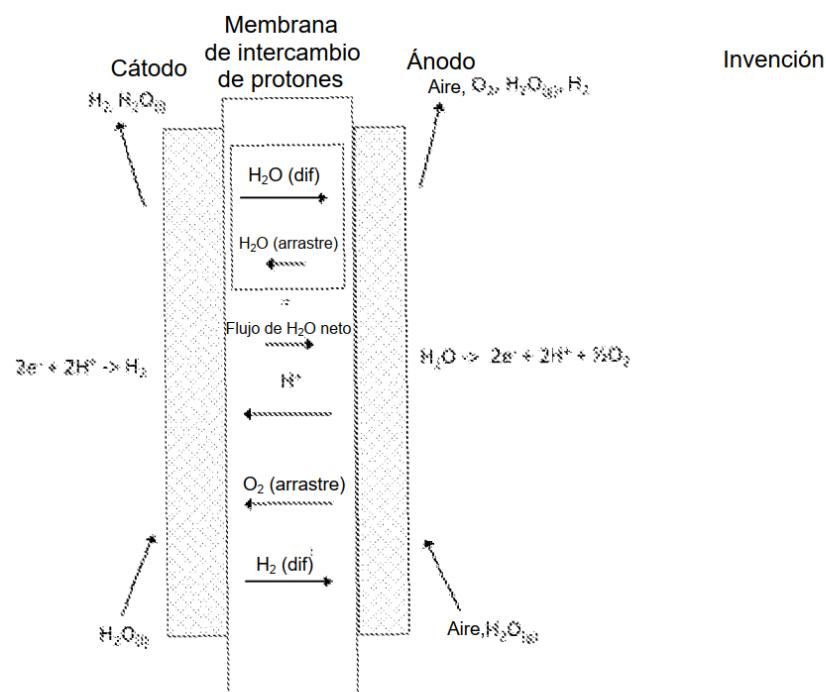
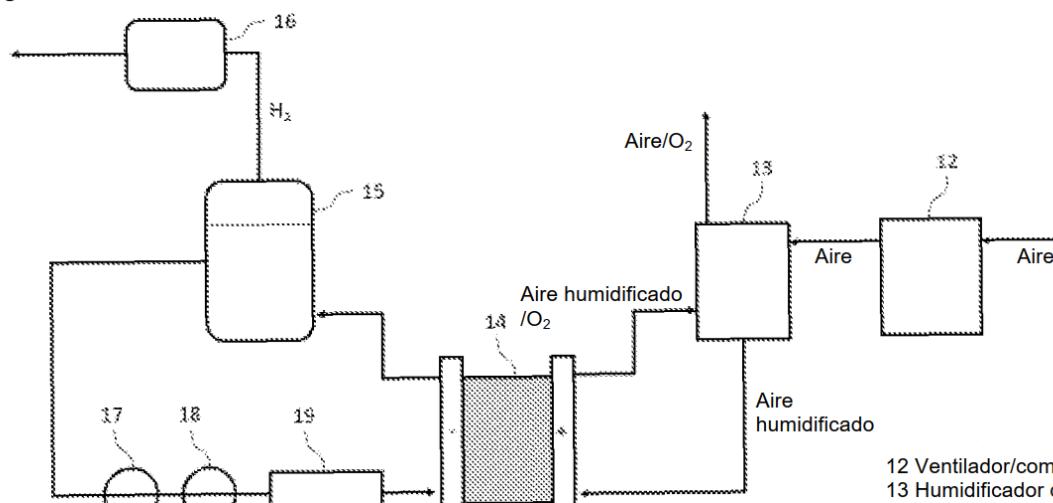


Figura 4



- 12 Ventilador/compresor
- 13 Humidificador de aire
- 14 Pila de electrolizador PEM
- 15 Separador de hidrógeno/agua
- 16 Desoxidante/Secador
- 17 Bomba de circulación
- 18 Intercambiador de calor
- 19 Purificación de agua

ES 2 898 858 T3

Figura 5

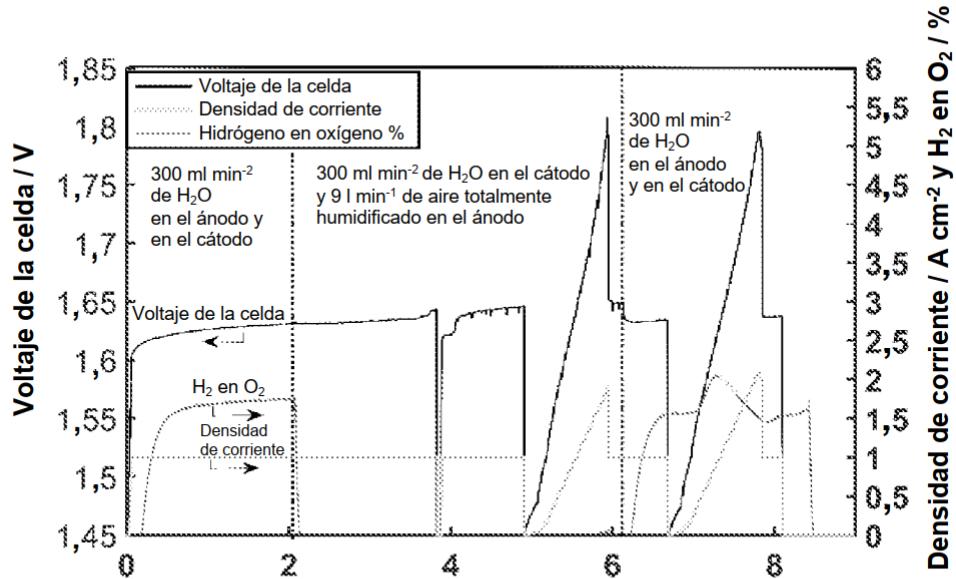


Figura 6

