

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 389**

51 Int. Cl.:

C25B 9/70 (2011.01)

C25B 15/023 (2011.01)

C25B 15/031 (2011.01)

C25B 1/46 (2006.01)

G05B 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2021** **E 21210902 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 4008806**

54 Título: **Procedimientos y sistemas de detección de contaminación en celdas de electrólisis**

30 Prioridad:

30.11.2020 US 202063119097 P

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

22.04.2025

73 Titular/es:

**RECHERCHE 2000 INC. (100.00%)
380 St-Antoine Ouest, Bureau 2000
Montréal QC H2Y 3X7, CA**

72 Inventor/es:

**BERRIAH, SAID;
LADEMANN, HELMUT y
TREMBLAY, GILLES J.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 014 389 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

Procedimientos y sistemas de detección de contaminación en celdas de electrólisis

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere en general a procesos de electrólisis, en los que una contaminación de los electrolitos de alimentación provoca un cambio en la tensión de la celda o en la eficiencia de la reacción electroquímica y, más concretamente, a la detección en tiempo real del envenenamiento de la membrana, el separador de la celda y el electrodo o la degradación del rendimiento por contaminantes, así como cualquier condición de funcionamiento perjudicial en la electrólisis cloroalcalina, electrólisis de agua, pilas de combustible o cualquier otra celda de electrólisis industrial.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los procesos industriales de electrólisis, tales como la electrólisis cloroalcalina, consisten en descomponer una sustancia química de menor valor (por ejemplo, NaCl, KCl, HCl) en una sustancia química de mayor valor (por ejemplo, NaOH, Cl₂, KOH) aplicando una corriente eléctrica continua. Esta reacción tiene lugar en una celda electroquímica. En un entorno industrial, se combinan varias celdas en serie o en paralelo para llevar a cabo la reacción. Esta combinación se denomina electrolizador.

15 Los procesos de electrólisis se divulgan en los documentos US2007/208519, US2015/021193, EP2226411, EP0136806, y en Batista Luana *et al.*, "A multi-Expert System for chlorine electrolyzer monitoring", Expert Systems with Applications, vol. 40, n.º 8, 2013, págs. 3128-3126.

20 La mayoría de las celdas electroquímicas industriales se componen de un ánodo, un cátodo y un separador. En el ánodo se produce una reacción de oxidación y en el cátodo una reacción de reducción. Por ejemplo, en el caso de las celdas electroquímicas cloroalcalinas, los productos principales de la electrólisis son cloro, hidrógeno e hidróxido de sodio o de potasio, también llamado "cáustico". Tras abandonar las celdas de electrólisis de mercurio por motivos medioambientales y económicos, la electrólisis de cloro mediante membranas de intercambio catiónico se generalizó en la industria debido a las ventajas de su alto rendimiento de corriente y su baja resistencia eléctrica. Uno de los inconvenientes de utilizar las membranas como separadores en los procesos de electrólisis industrial es su sensibilidad a la pureza de la salmuera de entrada. La presencia de contaminantes en la salmuera de entrada afecta a la vida útil, la eficiencia de la corriente y la resistencia eléctrica de la membrana. Por lo tanto, es necesario introducir mejoras.

Sumario

30 La invención proporciona un procedimiento, según la reivindicación 1, para detectar contaminación y condiciones de funcionamiento perjudiciales en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas. La invención también proporciona un conjunto, según la reivindicación 10, para ejecutar el proceso de la reivindicación 1.

El procedimiento comprende registrar datos en tiempo real de las celdas durante el funcionamiento del electrolizador; generar datos de síntesis basados en datos históricos del electrolizador y las celdas, comprendiendo los datos de síntesis tensiones de las celdas de síntesis y flujo de salida del producto de síntesis, pH de anolito de síntesis, pH de la salmuera de alimentación, o concentración de oxígeno en el cloro gaseoso del electrolizador; determinar factores k o U₀ específicos de cada celda a partir de los datos históricos; detectar una contaminación lenta y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando una diferencia entre el flujo de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso y el flujo de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real supera un primer umbral; y detectar una contaminación rápida y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando los factores k o U₀ específicos de cada celda superan un segundo umbral y una tendencia de una diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real o una derivada de la diferencia cumple o supera una regla lógica condicional.

45 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, detectar la contaminación lenta o la contaminación rápida comprende activar una alarma.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los datos de síntesis se determinan utilizando modelos predictivos que tienen en cuenta la degradación normal de la celda basada en parámetros específicos de cada celda y datos de proceso.

50 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los factores k o U₀ específicos de cada celda se determinan usando una regresión de modelo lineal.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la contaminación lenta es una contaminación lenta de los electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis, y la contaminación rápida es la contaminación rápida de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la regla lógica condicional se activa cuando la diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real supera un tercer umbral.

5 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la regla lógica condicional comprende:

Por cada tiempo_{ventana}:

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\max(r_{i=1}^n)(t) - \max(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) - (\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_2)$$

$$\cap \left(\frac{dI}{dt} < \sigma_{\text{cambio de carga máximo}} \right) \cap (I < NLMÍN)$$

en las que:

tiempo_{ventana}: ventana deslizante de tiempo de detección continua;

10 $r_{i=1}^n$: diferencia en una celda individual entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real;

n : número total de celdas;

μ : promedio de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión de la celda en tiempo real para todas las celdas;

δ_{corto} : diferencial de tiempo corto;

15 δ_{largo} : diferencial temporal largo;

mín: mínimo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

máx: máximo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

σ_1 : límite máximo de alarma durante la ventana deslizante;

σ_2 : límite máximo del alcance de alarma durante la ventana deslizante;

20 $\sigma_{\text{cambio de carga máximo}}$: cambio de carga máximo admisible durante la ventana deslizante de tiempo de detección;

I : corriente de funcionamiento del rectificador principal en kiloamperios; y

$NLMÍN$: umbral mínimo para conmutar de carga baja a carga baja de funcionamiento estable.

25 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, el procedimiento se activa cuando el electrolizador se despliega por primera vez en un lugar de producción o cuando una precisión de los modelos predictivos desplegados es inferior a un cuarto umbral.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los datos históricos representan un funcionamiento no defectuoso del electrolizador a una carga de corriente estable.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los parámetros utilizados para generar los datos de síntesis se calculan utilizando redes neuronales, técnicas multivariantes no lineales o filtros de Kalman conmutados.

- 5 De acuerdo con otro aspecto amplio, se proporciona un conjunto que comprende una pluralidad de celdas de electrólisis que forman uno o más electrolizadores y un sistema de detección de fallos. El sistema de detección de fallos comprende al menos un dispositivo informático acoplado operativamente a uno o más electrolizadores, comprendiendo dicho al menos un dispositivo informático al menos una unidad de procesamiento y un medio legible por ordenador no transitorio que tiene almacenadas en él instrucciones de programa. Las instrucciones de programa son ejecutables por dicha al menos una unidad de procesamiento para registrar datos en tiempo real de las celdas durante el funcionamiento de uno o más electrolizadores; generar datos de síntesis basados en datos históricos de uno o más electrolizadores y de las celdas, comprendiendo los datos de síntesis tensiones de las celdas de síntesis y flujo de salida del producto de síntesis, pH del anolito de síntesis, pH de la salmuera de alimentación o concentración de oxígeno en el cloro gaseoso de uno o más electrolizadores; determinar factores k o U_0 específicos de cada celda a partir de los datos históricos; detectar una contaminación lenta y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando una diferencia entre el flujo de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso y un flujo de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real supera un primer umbral; y detectar una contaminación rápida y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando los factores k o U_0 específicos de cada celda superan un segundo umbral y una tendencia de una diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real o una derivada de la diferencia cumple o supera una regla lógica condicional.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, detectar la contaminación lenta o la contaminación rápida comprende activar una alarma.

- 25 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los datos de síntesis se determinan utilizando modelos predictivos que tienen en cuenta la degradación normal de la celda basada en parámetros específicos de cada celda y datos de proceso.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los factores k o U_0 específicos de cada celda se determinan usando una regresión de modelo lineal.

- 30 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la contaminación lenta es una contaminación lenta de los electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis, y la contaminación rápida es la contaminación rápida de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la regla lógica condicional se activa cuando la diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real supera un tercer umbral.

- 35 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, la regla lógica condicional comprende:

*Por cada tiempo*_{ventana}:

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\max(r_{i=1}^n)(t) - \max(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) - (\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_2)$$

$$\cap \left(\frac{dl}{dt} < \sigma_{\text{cambio de carga máximo}} \right) \cap (I < NLMIN)$$

en las que:

t_{ventana} : ventana deslizante de tiempo de detección continua;

$r_{i=1}^n$: diferencia en una celda individual entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real;

n : número total de celdas;

5 μ : promedio de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión de la celda en tiempo real para todas las celdas;

δ_{corto} : diferencial de tiempo corto;

δ_{largo} : diferencial temporal largo;

mín: mínimo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

10 máx: máximo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

σ_1 : límite máximo de alarma durante la ventana deslizante;

σ_2 : límite máximo del alcance de alarma durante la ventana deslizante;

$\sigma_{\text{cambio de carga máximo}}$: cambio de carga máximo admisible durante la ventana deslizante de tiempo de detección;

I : corriente de funcionamiento del rectificador principal en kiloamperios; y

15 $NLMÍN$: umbral mínimo para conmutar de carga baja a carga baja de funcionamiento estable.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, el sistema de detección de fallos se activa cuando el uno o más electrolizadores se despliegan por primera vez en un lugar de producción o cuando una precisión de los modelos predictivos desplegados es inferior a un cuarto umbral.

20 En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los datos históricos representan un funcionamiento no defectuoso del electrolizador a una carga de corriente estable.

En al menos una realización según al menos una de las realizaciones anteriores, los parámetros utilizados para generar los datos de síntesis se calculan utilizando redes neuronales, técnicas multivariantes no lineales o filtros de Kalman conmutados.

25 Las características de los sistemas, dispositivos y procedimientos descritos en el presente documento pueden utilizarse en diversas combinaciones, de acuerdo con las realizaciones descritas en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Se hace referencia a continuación a las figuras adjuntas, en las que:

la figura 1 es un diagrama esquemático de un ejemplo de celda de electrólisis;

30 la figura 2 es un diagrama de bloques de un ejemplo de un conjunto para detectar contaminación en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas;

Las figuras 3A-3B son gráficos que ilustran un ejemplo de contaminación rápida;

la figura 4 es un gráfico que ilustra un ejemplo de contaminación lenta;

la figura 5A es un diagrama de flujo de un ejemplo de procedimiento para detectar contaminación en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas;

35 la figura 5B es un diagrama de flujo de un ejemplo de procedimiento utilizado para la detección de contaminación lenta;

la figura 5C es un diagrama de flujo de un procedimiento de ejemplo utilizado para la detección de contaminación rápida;

la figura 6 es un ejemplo de selección de datos;

40 la figura 7 es un ejemplo del factor k específico de cada celda; y

la figura 8 es un diagrama de bloques de un ejemplo de dispositivo informático.

Se observará que, a lo largo de los dibujos adjuntos, las características similares se identifican mediante números de referencia similares.

Descripción detallada

5 El amplio uso de membranas como separadores de electrólisis en los procesos industriales de electrólisis modernos aumenta el requisito de pureza de los electrolitos de alimentación. Un control deficiente de los contaminantes en los electrolitos de alimentación conduce a una disminución de la eficiencia de la corriente de la membrana y a un aumento de su resistencia eléctrica, por lo que disminuye la sostenibilidad de su funcionamiento. Los contaminantes en el electrolito de alimentación también pueden disminuir el rendimiento de los electrodos, especialmente sus revestimientos, y aumentar la tensión de la celda. Para evitar cualquier daño en la membrana y en el revestimiento del

10 electrodo, contaminantes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , SiO_2 , Fe^{3+} , Ni^{2+} , I^- , F^- , CO_3^{2-} y ClO_3^- .

deben mantenerse en niveles estrictos. Un control deficiente de estos contaminantes provoca la alteración física de la membrana (formación de ampollas) o el bloqueo de los sitios de intercambio iónico con aumento de la tensión y disminución de la eficiencia de la corriente, así como los impactos negativos descritos sobre los electrodos y sus revestimientos.

15 A modo de ejemplo, en el proceso cloroalcalino, para conseguir la pureza de salmuera requerida, se lleva a cabo un proceso de tratamiento con las siguientes etapas principales: saturación, precipitación, aclaramiento, filtración, filtración de pulido, electrólisis de intercambio iónico, descomposición del clorato y descloración. El registro de datos se utiliza para controlar la purificación de la salmuera y el funcionamiento de la celda. La evaluación final de la pureza de la salmuera se realiza mediante un registro de datos no continuo: se toman muestras de salmuera periódicamente
20 (cada 4 horas o más) y se combinan en una muestra compuesta diaria. Esta muestra compuesta es analizada diariamente por el laboratorio para lo siguiente: contenido de NaOH, contenido de NaCl, sal, proporción de cáustico, contenido de NaClO_3 , contenido de Fe, temperatura promedio, gravedad específica a 25 °C, etc. Además, el funcionamiento de la celda se controla mediante el registro continuo (en tiempo real), entre otros, de la carga de amperios del rectificador principal, la tensión de cada celda, la presión del cabezal de cloro, la presión del cabezal de hidrógeno, los caudales de salmuera y de catolito, el pH de la salmuera, las temperaturas de la salmuera y del catolito, etc.

Se ha observado en la práctica que los fallos en el registro no continuo de datos provocan una calificación deficiente de la pureza de los electrolitos de alimentación y, por tanto, la filtración de contaminantes hacia el proceso de electrólisis. Se propone así una capa de protección basada en el modelado predictivo de datos de registros de datos
30 en tiempo real. La capacidad de respuesta de esta capa de protección reduce el riesgo de una contaminación rápida y/o grave que provoque un aumento de la resistencia eléctrica de la membrana o una acumulación lenta de los contaminantes que provoque una disminución de la eficacia de la corriente de la membrana. Además, es bien sabido que la contaminación del electrolito puede producirse muy rápidamente. En el plazo de una hora, las membranas y los electrodos pueden perder su rendimiento y provocar un aumento global del consumo de energía del proceso electroquímico superior al 10 %. Esos incidentes rápidos sólo pueden evitarse con los procedimientos en tiempo real descritos en el presente documento.

Se describen en el presente documento procedimientos y sistemas para la detección temprana de la disminución del rendimiento que surge como resultado de membranas contaminadas que aparecen en una celda de electrólisis que funciona en serie con otras celdas en un electrolizador. Estos procedimientos de detección de impurezas en tiempo
40 real permiten a los operarios del proceso tomar contramedidas rápidas para reducir las concentraciones de contaminantes por debajo del límite recomendado y así invertir parcialmente el aumento de tensión y minimizar cualquier pérdida de rendimiento irreversible. Se registran en tiempo real las tensiones de las celdas de electrólisis y el caudal de salida del producto cáustico, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso. Se construyen tensiones específicas para cada celda de síntesis y flujo de salida del producto de síntesis, pH del anolito de síntesis, pH de la salmuera de alimentación o concentración de oxígeno en el
45 cloro gaseoso. Los datos registrados y de síntesis se utilizan para detectar la "contaminación rápida" y la "contaminación lenta", así como las condiciones de funcionamiento nocivas, como se explicará con más detalle a continuación. Aunque los ejemplos utilizados en el presente documento se refieren a las celdas cloroalcalinas, se entenderá que los procedimientos y sistemas descritos son aplicables a otros tipos de celdas de electrólisis, tales como, entre otras, para la electrólisis del agua, las pilas de combustible y similares.

La figura 1 es una representación esquemática de un ejemplo de celda de membrana 100 utilizada en la industria de la electrólisis cloroalcalina para la electrólisis de NaCl. Una membrana de intercambio catiónico 108 separa los compartimentos del anolito y catolito. El compartimento 102 del ánodo se rellena con una solución saturada de salmuera (NaCl), mientras que una sosa cáustica diluida pasa a través de un compartimento 103 del cátodo. En las
55 plantas cloroalcalinas, el cloro (Cl_2) 104 se genera en un ánodo 105 revestido (por ejemplo, de titanio (Ti)). La combinación de los iones hidróxido 106 con los iones sodio 107 migrados a través de la membrana 108 genera sosa cáustica (NaOH) y gas hidrógeno 109. La membrana detiene selectivamente la migración de iones hidróxido desde el cátodo 110 hacia el ánodo 105. El cátodo 110 puede ser de níquel con un revestimiento catalítico para reducir la sobretensión de acumulación de hidrógeno (H_2). En algunas realizaciones, la membrana está fabricada con

perfluoropolímeros para soportar las rigurosas condiciones cloroalcalinas, tales como la exposición al cloro, las altas temperaturas (90 °C) del anolito y la solución de cáustico en el lado del ánodo, y una capa de perfluorocarboxilato (COO^-) en el lado del cátodo. La capa de sulfonato puede reforzarse con PTFE para darle resistencia mecánica. Algunas impurezas afectan al revestimiento del ánodo y del cátodo, provocando un aumento de la sobretensión, o se acumulan en la membrana, aumentando su resistencia y la tensión de la celda. Las impurezas pueden reducir la eficiencia de corriente de la membrana y, por tanto, su capacidad para detener la migración de iones hidroxilo hacia el compartimento anódico. Esto puede deberse a daños físicos causados por la precipitación y cristalización de impurezas en el interior de la membrana. Las impurezas precipitan porque el entorno de la membrana cambia de una solución salina ácida (pH 2-4) a una solución de cáustico (pH 14-15).

Con referencia a la figura 2, se ilustra una realización a modo de ejemplo de un conjunto 210, que comprende una sala de celdas electrolizadora 200 que tiene uno o más electrolizadores, en los que cada uno de los electrolizadores se compone de una pluralidad de celdas de electrólisis conectadas eléctricamente en serie. Un sistema de detección de fallos 201 está acoplado operativamente a los electrolizadores en la sala de celdas 200. El sistema de detección de fallos 201 está configurado para realizar el registro de datos en tiempo real a través de una unidad de registro de datos 202. Los datos se registran en tiempo real y se proporcionan a una unidad de generación de datos de síntesis 203 y a una unidad de monitorización 204. La unidad de monitorización 204 está acoplada a la unidad de generación de datos de síntesis 203 para recibir datos de síntesis. La unidad de monitorización 204 está acoplada a una interfaz 205 para mostrar los resultados y/o los fallos/alertas detectados. Aunque la unidad de registro de datos 202, la unidad de generación de datos de síntesis 203 y la unidad de monitorización 204 se ilustran como componentes separados, se entenderá que esto es sólo con fines ilustrativos y que las funcionalidades proporcionadas por cada una de estas unidades pueden estar representadas por uno o más módulos de programas y/o equipos informáticos, en función de la aplicación práctica.

El registro de datos comprende el muestreo de mediciones de tensión de la pluralidad de celdas de electrólisis durante todos los modos de funcionamiento de los electrolizadores. Además de las mediciones de tensión, se registra la corriente eléctrica que alimenta cada electrolizador de la sala de celdas 200 y se reciben mediciones de datos de sensores. Las mediciones de los datos de los sensores pueden incluir, entre otras variables, la temperatura de salida del catolito del electrolizador, la concentración de salida del cáustico, la presión de H_2 , el flujo del producto y el flujo de salida del producto cáustico producido por la pluralidad de electrolizadores.

La generación de datos de síntesis comprende el cálculo de tensiones específicas de cada celda de síntesis y el flujo de salida del producto caustico de síntesis, el pH de anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso. Los cálculos pueden realizarse utilizando modelos predictivos no lineales predefinidos y almacenados en un dispositivo de calibración 206, que se ilustra como separado del sistema de detección de fallos 201, pero que en algunas realizaciones puede estar integrado en el mismo, en parte o en su totalidad. Además, los factores k de una celda individual calculados por el dispositivo de calibración 206 pueden introducirse en el sistema de detección de fallos 201, por ejemplo, a través de la unidad de generación de datos de síntesis 206. A efectos de la presente divulgación, se entiende por factor k la pendiente de la densidad de corriente eléctrica de un rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda. Los factores k pueden calcularse a partir de los datos utilizados para construir los modelos predictivos de las tensiones específicas de cada celda de síntesis. Según otra realización, el dispositivo de calibración 206 calcula U_0 de una celda individual. A efectos de la presente divulgación, la U_0 se entiende como una intersección de una densidad de corriente eléctrica del rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda, y puede calcularse a partir de los datos utilizados para construir los modelos predictivos de las tensiones específicas de cada celda de síntesis.

La interfaz 205 puede utilizarse para mostrar alarmas activadas por el sistema de detección de fallos 201. Basándose en estas alarmas, un operario humano puede tomar medidas para reducir el impacto de la contaminación, tales como detener el proceso de electrólisis y/o arreglar el proceso de filtración para reducir los niveles de impurezas por debajo de los niveles recomendados.

Según una realización a modo de ejemplo, el sistema de detección de fallos 201 detecta una contaminación lenta y condiciones de funcionamiento perjudiciales si la diferencia entre el caudal de salida del producto cáustico no de síntesis y de síntesis supera un umbral. Del mismo modo, la contaminación rápida y las condiciones de funcionamiento nocivas se detectan si el factor k calculado específico de cada celda supera un umbral y si se cumple una regla lógica condicional basada en la diferencia entre las tensiones de síntesis y en tiempo real de una celda individual. En algunas realizaciones, la regla lógica condicional se activa cuando la diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real supera un umbral.

Un ejemplo de realización de la regla lógica condicional es el siguiente:

Por cada tiempo ventana:

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\max(r_{i=1}^n)(t) - \max(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) - (\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_2)$$

$$\cap \left(\frac{dI}{dt} < \sigma_{\text{cambio de carga máximo}} \right) \cap (I < NLMÍN)$$

en las que:

tiempo_{ventana}: ventana deslizante de tiempo de detección continua, por ejemplo, 10 minutos;

$r_{i=1}^n$: diferencia en una celda individual entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real registrada; también se conoce como residuales.

n : número total de celdas en la sala de celdas;

μ : promedio de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas de la sala de celdas;

δ_{corto} : diferencial de tiempo corto, por ejemplo, 1 minuto;

δ_{largo} : diferencial de tiempo largo, por ejemplo, 5 minutos;

mín: mínimo de las diferencias entre la tensión de síntesis de una celda individual y la tensión en tiempo real de todas las celdas de la sala de celdas;

máx: máximo de las diferencias entre la tensión de síntesis de una celda individual y la tensión en tiempo real de todas las celdas de la sala de celdas;

σ_1 : límite máximo de alarma durante la ventana deslizante, por ejemplo, 50 milivoltios;

σ_2 : límite máximo del alcance de alarma durante la ventana deslizante, por ejemplo, 25 milivoltios;

$\sigma_{\text{cambio de carga máximo}}$: cambio de carga máximo admisible durante la ventana deslizante de tiempo de detección, por ejemplo, el 1 % de la corriente máxima del rectificador principal de funcionamiento en kiloamperios;

I : corriente de funcionamiento del rectificador principal en kiloamperios; y

$NLMÍN$: umbral mínimo para conmutar de carga baja a carga baja de funcionamiento estable de la sala de celdas.

Las reglas lógicas condicionales se basan en la diferencia entre la tensión de síntesis de una celda individual y la tensión en tiempo real de una celda individual. Se entenderá que se pueden hacer ciertas modificaciones al ejemplo anterior de regla lógica condicional sin dejar de captar la esencia de la detección rápida de la contaminación basada en la diferencia entre la tensión de síntesis de una celda individual y la tensión en tiempo real de una celda individual. Por ejemplo, en lugar del promedio de las diferencias, pueden utilizarse otras agregaciones, tales como la mediana. El intervalo mín-máx del período de tiempo δ_{corto} , δ_{largo} puede sustituirse por la varianza. Otra alternativa puede ser rastrear una segmentación suavizada de una tendencia de diferencias para detectar una contaminación rápida. La segmentación puede calcularse construyendo la derivada de los residuos en el tiempo t y δ_{corto} , δ_{largo} . También pueden aplicarse otras variaciones.

Haciendo referencia a las figuras 3A-3B, se representa un ejemplo no limitativo de una contaminación rápida. El gráfico 300 de la figura 3A ilustra una diferencia 302 entre las tensiones de síntesis y no de síntesis para una pluralidad de celdas en un electrolizador en funcionamiento con un control adecuado de los niveles de contaminantes. El gráfico 301 de la figura 3B ilustra una diferencia 303 entre las tensiones de síntesis y no de síntesis para una pluralidad de

celdas en un electrolizador en funcionamiento en el que se ha producido una contaminación rápida. La tendencia de la diferencia 303 se utiliza con la regla lógica condicional descrita anteriormente para detectar la contaminación rápida. Como se muestra, un grupo de celdas 304 puede verse menos afectado por la contaminación debido a un diseño de membrana intrínseco diferente en comparación con otras celdas.

- 5 La figura 4 ilustra un ejemplo no limitativo de la detección de contaminación lenta de la sala de celdas representada por una disminución continua de la diferencia entre el flujo de salida del producto cáustico medido y de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso con el tiempo. Cuando se alcanza el umbral 402, se detecta una contaminación lenta.

- 10 Haciendo referencia a la figura 5A, se ilustra un diagrama de flujo de un ejemplo de procedimiento 500 de funcionamiento del sistema de detección de fallos 201. En el paso 502, se registran datos en tiempo real de las celdas de la sala de celdas 200 durante el funcionamiento de los electrolizadores. En el paso 504, se generan datos de síntesis basados en datos históricos de los electrolizadores y las celdas. Los datos de síntesis comprenden tensiones de las celdas de síntesis y un flujo de salida del producto de síntesis, un pH de anolito de síntesis, un pH de la salmuera de alimentación o una concentración de oxígeno en el cloro gaseoso de los electrolizadores, es decir, una medida del
15 flujo de salida del producto cáustico producido, del pH de anolito, del pH de la salmuera de alimentación o de la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso.

- En el paso 506, se determinan los factores k o U_0 específicos de cada celda, lo que puede comprender leer los factores k o U_0 específicos de cada celda de una memoria o de otro dispositivo, tal como el dispositivo de calibración 206, o calcularlos a partir de datos históricos del electrolizador. En algunas realizaciones, el factor k o U_0 pueden calcularse
20 respectivamente como la pendiente o la intersección de la regresión lineal de la densidad de corriente del rectificador principal con respecto a la tensión corregida de la celda individual, y la tensión corregida de la celda individual se calcula mediante la normalización lineal de la medición de la tensión de la celda individual con respecto a la temperatura de salida del catolito del electrolizador y la concentración de cáustico.

- En el paso 508, las celdas de los electrolizadores se monitorizan para detectar contaminación lenta y contaminación rápida. La contaminación lenta se detecta cuando una diferencia entre el flujo de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso, y un
25 flujo de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real supera un umbral. Por ejemplo, la contaminación lenta se detecta cuando una diferencia entre el flujo de salida del producto en tiempo real y el flujo de salida del producto de síntesis, o una diferencia entre el pH del anolito en tiempo real y el pH del anolito de síntesis, o una diferencia entre el pH de la salmuera de alimentación en tiempo real y el pH de la salmuera de alimentación de síntesis, o una diferencia entre la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real y la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso de síntesis supera el umbral. La contaminación rápida se detecta cuando el factor k específico de cada celda supera un segundo umbral y una tendencia de una diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo
30 real cumple la regla lógica condicional.

El procedimiento 500 puede repetirse cualquier número de veces, a intervalos aleatorios, regulares o predeterminados. En algunas realizaciones, el procedimiento 500 se ejecuta continuamente hasta que se detecta al menos un fallo. También pueden aplicarse otras formas de realización.

- La detección de contaminación lenta y rápida se realiza basándose en determinados modelos, que pueden ser
40 determinados por el dispositivo de calibración 206. Estos modelos incluyen, entre otros, un modelo para la tensión de síntesis y un modelo para el flujo de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso. Haciendo referencia a la figura 5B, se ilustra un diagrama de flujo de un ejemplo de procedimiento 510 utilizado para la detección de contaminación lenta, tal como lo realiza el dispositivo de calibración 206 o el sistema de detección de fallos 201. El paso 512 inicia el proceso de construcción del modelo predictivo del flujo de salida del producto cáustico. La calibración puede activarse, por ejemplo, si el sistema se acaba de instalar en un centro de producción industrial o si la precisión de los modelos predictivos existentes es inferior a un umbral. Según un ejemplo de realización, la precisión del modelo predictivo se calcula restando el flujo de salida del
45 producto cáustico, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso registrados en tiempo real del flujo de salida del producto cáustico de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso.
50

- En el paso 514 se seleccionan datos históricos registrados recientemente que representan el funcionamiento sin fallos de la sala de celdas a una carga de corriente estable. Según algunas realizaciones, la duración de los datos seleccionados oscila entre 10 y 30 días de funcionamiento. Los datos de proceso seleccionados incluyen, entre otros:
55 rectificador de la corriente principal de los electrolizadores, temperatura de salida del catolito de los electrolizadores, concentración de salida del cáustico, presión de H_2 , flujo del producto y flujo de salida del producto.

En el paso 516, se calcula la función matemática de flujo de salida del producto de síntesis compuesta de parámetros estimados. A continuación, se describe un ejemplo no limitativo de esta función:

$\tilde{m}$ [toneladas/caustico 100 % seco/hora]

$$= g(I_{i=1}^{NE}(t-d \dots t), T_{i=1}^{NE}(t-d \dots t), P_{H_2}(t-d \dots t), CC(t-d \dots t))$$

en el que g es la función no lineal, I es la corriente eléctrica del rectificador principal para cada uno de los electrolizadores en los datos seleccionados, T es la temperatura de salida del catolito para cada uno de los electrolizadores en los datos seleccionados, NE es el número de electrolizadores, P_{H_2} es la presión de hidrógeno medida en los datos seleccionados, y d es un retardo de tiempo hacia atrás. En una realización alternativa, se utiliza el flujo de producto medido por un caudalímetro de salida del producto. Según una realización, los parámetros de la función g se calculan utilizando un modelo de red neuronal. Según una realización alternativa, los parámetros de la función g se calculan utilizando filtros de conmutación de Kalman o técnicas de regresión multivariante no lineal. Los parámetros estimados de la función g se almacenan en el paso 518.

- 10 Haciendo referencia a la figura 5C, se ilustra un ejemplo de procedimiento 520 utilizado para la detección rápida de contaminación, tal como lo realiza el dispositivo de calibración 206 o el sistema de detección de fallos 201. El paso 522 ejecuta el proceso de selección de datos para construir el modelo de síntesis de predicción no lineal de la tensión de una celda individual. La figura 6 representa un ejemplo no limitativo de datos de funcionamiento seleccionados por el paso 522. Según algunas realizaciones, los datos pertinentes para construir modelos predictivos de tensión de una
- 15 celda individual se seleccionan continuamente durante la secuencia de aumento y estabilización de la corriente eléctrica a carga máxima durante un periodo de tiempo determinado, tal como, por ejemplo, 72 horas. En el paso 524 se ejecutan funciones matemáticas de una celda de síntesis individual compuestas de diferentes parámetros estimados. Algunos de estos parámetros son específicos del funcionamiento, idénticos para todas las celdas que realizan la electrólisis para las mismas condiciones de funcionamiento. Algunos de los parámetros son específicos de cada celda. A continuación se describe un ejemplo no limitativo de la función matemática para la tensión de una celda síntesis individual:

$$\tilde{v}[\text{voltios}] = f(I(t-d \dots t), T(t-d \dots t), CC(t-d \dots t))$$

- en la que f es cualquier función lineal o no lineal, I es la corriente del rectificador principal, T es la temperatura de salida del catolito, CC es la concentración de cáustico, t es una marca de tiempo, d es un retardo de tiempo hacia
- 25 atrás. Según una realización, los parámetros de la función f se estiman utilizando un modelo de red neuronal basado en un codificador-descodificador, en el que el descodificador se sustituye por un predictor, una subred que predice la tensión de la celda. Un codificador neuronal es un tipo de arquitectura neuronal cuyo objetivo es tomar un vector de entrada y reducir su dimensionalidad a la deseada. Puede emparejarse con un descodificador. El descodificador recibe la salida del codificador y la transforma para minimizar una función objetivo. El codificador neuronal puede utilizarse
- 30 para encontrar características que representen la especificidad de las celdas en los ciclos de funcionamiento y, por tanto, la degradación normal. El predictor puede tener en cuenta los retrasos temporales de las mediciones. El predictor no utiliza la tensión medida como entrada, pero aun así es capaz de predecir una tensión diferente para cada celda, a pesar de utilizar las mismas condiciones de funcionamiento como entrada. Para ello, toma como entrada la salida del codificador, que es exclusiva para cada celda. Por lo tanto, la predicción de la tensión no está sesgada por la
- 35 tensión medida de la celda. Según una realización alternativa del paso 524, los parámetros de la función f se calculan utilizando filtros de conmutación de Kalman o técnicas de regresión multivariante no lineal. El paso 526 almacena los parámetros estimados de la función f .

- Haciendo referencia a la figura 7, se ilustra un ejemplo del factor k tal como se calcula y almacena en el paso 524. Según una realización, el factor k es la pendiente de la regresión lineal aplicada a las muestras de datos seleccionadas del paso 522. La regresión lineal se ejecuta en tensiones seleccionadas de la celda individual corregidos a la temperatura de salida del catolito del electrolizador ($^{\circ}\text{C}$), la concentración de salida del cáustico (% p/p) y la densidad de corriente del electrolizador (corriente eléctrica dividida por la superficie de la celda) en el paso 524. La siguiente ecuación describe la corrección de la tensión de una celda individual de acuerdo con la realización:

$$v_{\text{corregido}}[\text{voltios}] = v - ((ref_{temp} - Temp) \times CT \times J - (ref_{conc} - Conc) \times CC \times J)$$

- 45 en la que v es la tensión de una celda individual (voltios) de un periodo de tiempo seleccionado, ref_{temp} es la constante de referencia del funcionamiento de la temperatura de salida del catolito en grados Celsius, CT es la constante de corrección del funcionamiento de la temperatura de salida del catolito, $Temp$ es la temperatura medida del catolito durante los datos seleccionados, ref_{conc} es la constante de referencia del funcionamiento de la concentración de salida del cáustico en % p/p, CC es la constante de corrección de la concentración de salida del cáustico, $Conc$ es la
- 50 concentración del cáustico medida durante los datos seleccionados, y J es la densidad de corriente en kiloamperios por metro cuadrado calculada dividiendo la corriente eléctrica por la superficie de la celda.

- Se entenderá que los procedimientos 510, 520 pueden, en algunas realizaciones, ser realizados, en su totalidad o en parte, por el sistema de detección de fallos 201, por ejemplo, por la unidad de generación de datos de síntesis 203. En algunas realizaciones, el dispositivo de calibración 206 proporciona los modelos en los que se basan los datos de
- 55 síntesis y los cálculos son realizados por la unidad de generación de datos de síntesis.

En un ejemplo específico y no limitativo, el procedimiento de detección de fallos se ejecuta como sigue. El dispositivo de calibración 206 selecciona datos históricos para construir un modelo predictivo para la tensión de síntesis, selecciona datos históricos para construir un modelo predictivo para el caudal de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso, construye el modelo predictivo para la tensión de síntesis y calcula los factores k o U_0 a partir de los datos históricos para construir el modelo para la tensión de síntesis. La unidad de síntesis 203 calcula tensiones de síntesis utilizando el modelo predictivo para la tensión de síntesis y calcula el flujo de salida del producto de síntesis utilizando el modelo predictivo para el flujo de salida del producto de síntesis. La unidad de monitorización 204 ejecuta la regla lógica condicional para las tendencias sobre las diferencias entre las tensiones de síntesis y en tiempo real, calcula las diferencias entre el caudal de salida del producto de síntesis y en tiempo real, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso, y monitoriza los factores k . La unidad de monitorización 204 emite una alerta cuando se cumple la regla lógica condicional y/o la diferencia de flujo de salida del producto cruza un umbral y/o la gama de factores k o U_0 excede un umbral para todas las celdas.

La figura 8 es un ejemplo de realización de un dispositivo informático 800 para ejecutar uno o más de los procedimientos 500, 510, 520 para detectar contaminación en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas. En algunas realizaciones, el sistema de detección de fallos y/o el dispositivo de calibración 206 se ejecuta utilizando uno o más dispositivos informáticos 800. El dispositivo informático 800 comprende una unidad de procesamiento 801 y una memoria 803 que tiene almacenadas instrucciones ejecutables por ordenador 802. La unidad de procesamiento 801 puede comprender cualquier dispositivo adecuado configurado para hacer que se realicen una serie de pasos de tal forma que las instrucciones 802, cuando son ejecutadas por el dispositivo informático 800 u otro aparato programable, pueden hacer que se ejecuten las funciones/actos/pasos especificados en los procedimientos 500, 510, 520 descritos en el presente documento. La unidad de procesamiento 801 puede comprender, por ejemplo, cualquier tipo de microprocesador o microcontrolador de uso general, un procesador de procesamiento digital de señales ("digital signal processing", DSP), una CPU, un circuito integrado, una matriz de puertas programables en campo ("field programmable gate array", FPGA), un procesador reconfigurable, otros circuitos lógicos convenientemente programados o programables, o cualquier combinación de los mismos.

La memoria 803 puede comprender cualquier medio de almacenamiento conocido u otro medio de almacenamiento legible por una máquina adecuado. La memoria 803 puede comprender un medio de almacenamiento legible por ordenador no transitorio, por ejemplo, entre otros, un sistema, aparato o dispositivo electrónico, magnético, óptico, electromagnético, de infrarrojos o semiconductor, o cualquier combinación adecuada de los mismos. La memoria 803 puede incluir una combinación adecuada de cualquier tipo de memoria de ordenador situada interna o externamente al dispositivo, por ejemplo, memoria de acceso aleatorio ("random-access memory", RAM), memoria de sólo lectura ("read-only memory", ROM), memoria electroóptica, memoria magnetoóptica, memoria de sólo lectura programable borrrable ("erasable programmable read-only memory", EPROM) y memoria de sólo lectura programable eléctricamente borrrable ("electrically erasable programmable read-only memory", EEPROM), RAM ferroeléctrica (FRAM) o similares. La memoria 803 puede comprender cualquier medio de almacenamiento (por ejemplo, dispositivos) adecuado para almacenar de forma recuperable instrucciones legibles por una máquina 802 ejecutables por la unidad de procesamiento 801.

Cabe señalar que las técnicas descritas en el presente documento pueden ser realizadas por uno o más dispositivos informáticos 800 sustancialmente en tiempo real.

Los procedimientos y sistemas para detectar contaminación en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas tal como se describe en el presente documento pueden ejecutarse utilizando un lenguaje de programación o de secuencias de comandos ("scripting") de alto nivel procedimental u orientado a objetos, o una combinación de los mismos, para comunicarse con un sistema informático o ayudar en el funcionamiento del mismo, por ejemplo, el dispositivo informático 800. Como alternativa, los procedimientos y sistemas para detectar la contaminación en una celda de un electrolizador que tenga una pluralidad de celdas pueden ejecutarse en un lenguaje ensamblador o de máquina. El lenguaje puede ser compilado o interpretado. El código de programa para ejecutar los procedimientos y sistemas para detectar un fallo en un electrolizador puede almacenarse en un medio o dispositivo de almacenamiento, por ejemplo, una ROM, un disco magnético, un disco óptico, una unidad flash o cualquier otro medio o dispositivo de almacenamiento adecuado. El código de programa puede ser leído por un ordenador programable de uso general o especial para configurar y ejecutar el ordenador cuando el medio o dispositivo de almacenamiento es leído por el ordenador para realizar los procedimientos descritos en el presente documento. También puede considerarse que las realizaciones de los procedimientos y sistemas para detectar la contaminación en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas se ejecutan mediante un medio de almacenamiento no transitorio legible por ordenador que tiene un programa informático almacenado en el mismo. El programa informático puede comprender instrucciones legibles por ordenador que hacen que un ordenador o, más específicamente, la unidad de procesamiento 801 del dispositivo informático 800, funcione de una manera específica y predefinida para realizar las funciones descritas en el presente documento.

Las instrucciones ejecutables por ordenador pueden estar en muchas formas, incluidos módulos de programa, ejecutados por uno o más ordenadores u otros dispositivos. Generalmente, los módulos de programa incluyen rutinas, programas, objetos, componentes, estructuras de datos, etc., que realizan tareas o ejecutan tipos de datos abstractos

concretos. Generalmente, la funcionalidad de los módulos de programa puede combinarse o distribuirse como se desee en diversas realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para detectar la contaminación y las condiciones de funcionamiento perjudiciales en una celda de un electrolizador que tiene una pluralidad de celdas, comprendiendo el procedimiento:

registrar datos en tiempo real de las celdas durante el funcionamiento del electrolizador;

5 generar datos de síntesis basados en datos históricos del electrolizador y las celdas, comprendiendo los datos de síntesis las tensiones de las celdas de síntesis y el flujo de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación y la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso del electrolizador;

10 determinar los factores k o U_0 específicos de cada celda a partir de los datos históricos del electrolizador y las celdas, siendo un factor k una pendiente de una densidad de corriente eléctrica del rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda, y U_0 una intersección de una densidad de corriente eléctrica del rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda;

15 detectar una contaminación lenta y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando una diferencia entre el caudal de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso y un caudal de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real supere un primer umbral; y

20 detectar una contaminación rápida y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando los factores k o U_0 específicos de cada celda superan un segundo umbral, y una tendencia de una diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real o una derivada de la diferencia cumple o supera una regla lógica condicional.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la detección de la contaminación lenta o la contaminación rápida comprende la activación de una alarma.

25 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que los datos de síntesis se determinan utilizando modelos predictivos que tienen en cuenta la degradación normal de la celda basándose en parámetros específicos de cada celda y datos del proceso.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los factores k o U_0 específicos de cada celda se determinan usando una regresión de modelo lineal.

30 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la contaminación lenta es una contaminación lenta de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis, y la contaminación rápida es una contaminación rápida de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la regla lógica condicional se activa cuando la diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real supera un tercer umbral, en el que la regla lógica condicional comprende:

35 *Por cada tiempo_{ventana}:*

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\max(r_{i=1}^n)(t) - \max(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) - (\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_2)$$

$$\cap \left(\frac{dI}{dt} < \sigma_{\text{cambio de carga máximo}} \right) \cap (I < NLMÍN)$$

en las que:

tiempoventana: ventana deslizante de tiempo de detección continua;

$r_{i=1}^n$: diferencia en una celda individual entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real;

5 n : número total de celdas;

μ : promedio de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión de la celda en tiempo real para todas las celdas;

δ_{corto} : diferencial de tiempo corto;

δ_{largo} : diferencial temporal largo;

10 $\min$: mínimo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

$\max$: máximo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

σ_1 : límite máximo de alarma durante la ventana deslizante;

σ_2 : límite máximo del alcance de alarma durante la ventana deslizante;

15 $\sigma_{\text{cambio de carga máximo}}$: cambio de carga máximo admisible durante la ventana deslizante de tiempo de detección;

I : corriente de funcionamiento del rectificador principal en kiloamperios; y

$NLMÍN$: umbral mínimo para conmutar de carga baja a carga baja de funcionamiento estable.

20 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el procedimiento se activa cuando el electrolizador se despliega por primera vez en un lugar de producción o una precisión de los modelos predictivos desplegados es inferior a un cuarto umbral.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los datos históricos representan el funcionamiento no defectuoso del electrolizador con una carga de corriente estable.

25 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los parámetros utilizados para generar los datos de síntesis se calculan utilizando redes neuronales, técnicas multivariantes no lineales o filtros de Kalman conmutados.

10. Un conjunto que comprende:

una pluralidad de celdas de electrólisis que forman uno o más electrolizadores; y

un sistema de detección de fallos que comprende al menos un dispositivo informático acoplado operativamente a uno o más electrolizadores, comprendiendo dicho al menos un dispositivo informático al

menos una unidad de procesamiento y un medio legible por ordenador no transitorio que tenga almacenadas instrucciones de programa ejecutables por dicha al menos una unidad de procesamiento para:

registrar datos en tiempo real de las celdas durante el funcionamiento de uno o más electrolizadores;

5 generar datos de síntesis basados en datos históricos de dichos uno o más electrolizadores y de las celdas, comprendiendo los datos de síntesis las tensiones de las celdas de síntesis y un flujo de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación y la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso de dichos uno o más electrolizadores;

10 determinar los factores k o U_0 específicos de cada celda a partir de los datos históricos de dichos uno o más electrolizadores y de las celdas, siendo un factor k una pendiente de una densidad de corriente eléctrica del rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda, y U_0 una intersección de una densidad de corriente eléctrica del rectificador principal frente a la tensión eléctrica de la celda;

15 detectar una contaminación lenta y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando una diferencia entre el caudal de salida del producto de síntesis, el pH del anolito de síntesis, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso y un caudal de salida del producto, el pH del anolito, el pH de la salmuera de alimentación o la concentración de oxígeno en el cloro gaseoso en tiempo real supere un primer umbral; y

20 detectar una contaminación rápida y unas condiciones de funcionamiento perjudiciales cuando los factores k o U_0 específicos de cada celda superan un segundo umbral, y una tendencia de una diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real o una derivada de la diferencia cumple o supera una regla lógica condicional.

11. El conjunto de la reivindicación 10, en el que la detección de la contaminación lenta o la contaminación rápida comprende la activación de una alarma.

25 12. El conjunto de las reivindicaciones 10 u 11, en el que los datos de síntesis se determinan utilizando modelos predictivos que tienen en cuenta la degradación normal de la celda basada en parámetros específicos de cada celda y datos de proceso y/o los datos históricos representan un funcionamiento no defectuoso del electrolizador con una carga de corriente estable.

13. El conjunto de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que los factores k o U_0 específicos de cada celda se determinan usando una regresión de modelo lineal.

30 14. El conjunto de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la contaminación lenta es una contaminación lenta de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis, y la contaminación rápida es una contaminación rápida de electrolitos de alimentación de una celda de electrólisis.

15. El conjunto de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que la regla lógica condicional se activa cuando la diferencia entre las tensiones de las celdas de síntesis y las tensiones de las celdas en tiempo real supera un tercer umbral, en el que la regla lógica condicional comprende:

35 *Por cada tiempo* $t_{ventana}$:

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\mu(r_{i=1}^n)(t) - \mu(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{corto})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_1) \cap$$

$$((\max(r_{i=1}^n)(t) - \max(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) - (\min(r_{i=1}^n)(t) - \min(r_{i=1}^n)(t - \delta_{largo})) > \sigma_2)$$

$$\cap \left(\frac{dl}{dt} < \sigma_{cambio\ de\ carga\ máximo} \right) \cap (I < NLMIN)$$

en las que:

$tiempo_{ventana}$: ventana deslizante de tiempo de detección continua;

$r_{i=1}^n$: diferencia en una celda individual entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real;

n : número total de celdas;

5 μ : promedio de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión de la celda en tiempo real para todas las celdas;

δ_{corto} : diferencial de tiempo corto;

δ_{largo} : diferencial temporal largo;

mín: mínimo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

10 máx: máximo de las diferencias entre la tensión de síntesis y la tensión en tiempo real para todas las celdas;

σ_1 : límite máximo de alarma durante la ventana deslizante;

σ_2 : límite máximo del alcance de alarma durante la ventana deslizante;

$\sigma_{cambio\ de\ carga\ máximo}$: cambio de carga máximo admisible durante la ventana deslizante de tiempo de detección;

I : corriente de funcionamiento del rectificador principal en kiloamperios; y

15 $NLMÍN$: umbral mínimo para conmutar de carga baja a carga baja de funcionamiento estable.

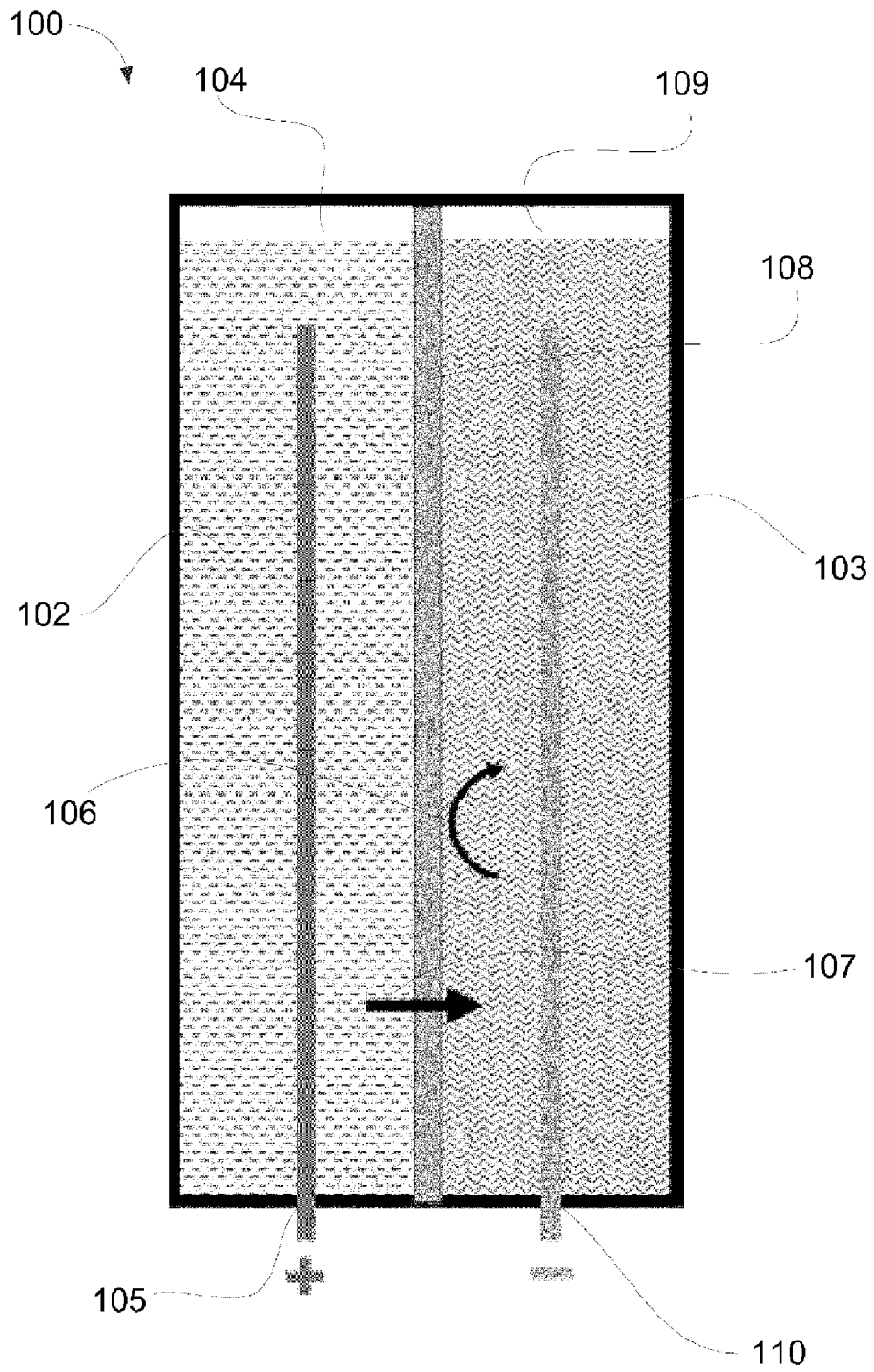


FIG. 1

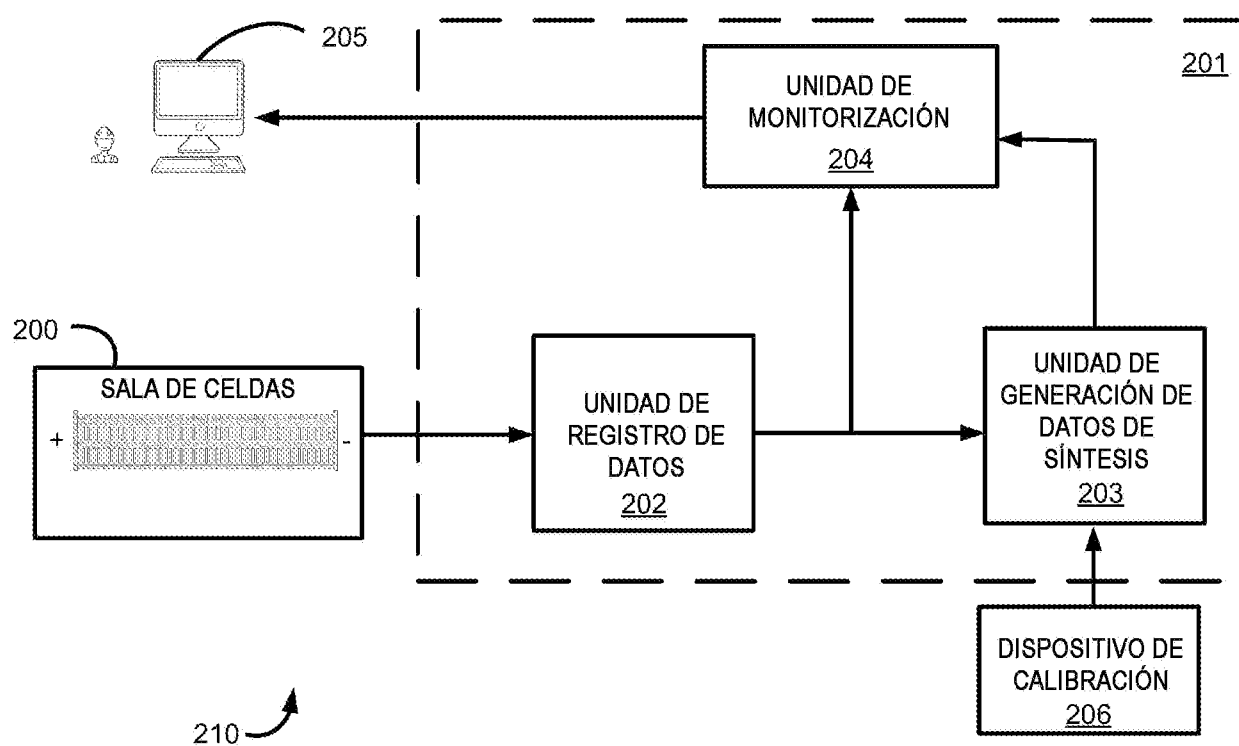


FIG. 2

FIG. 3A

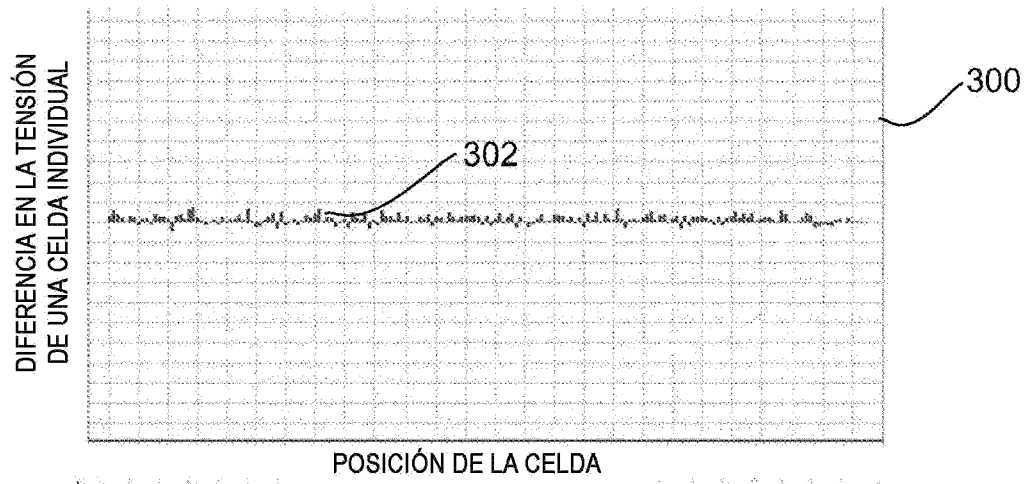
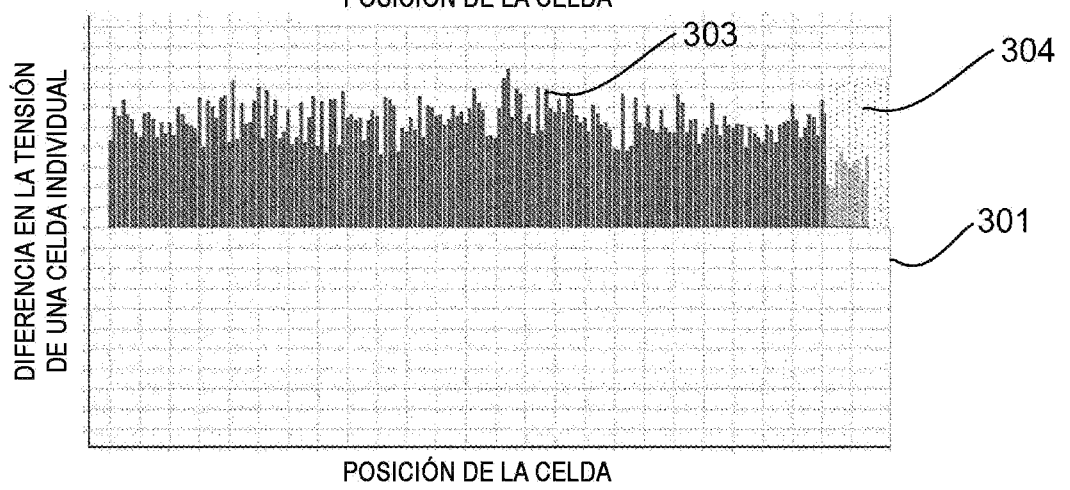


FIG. 3B



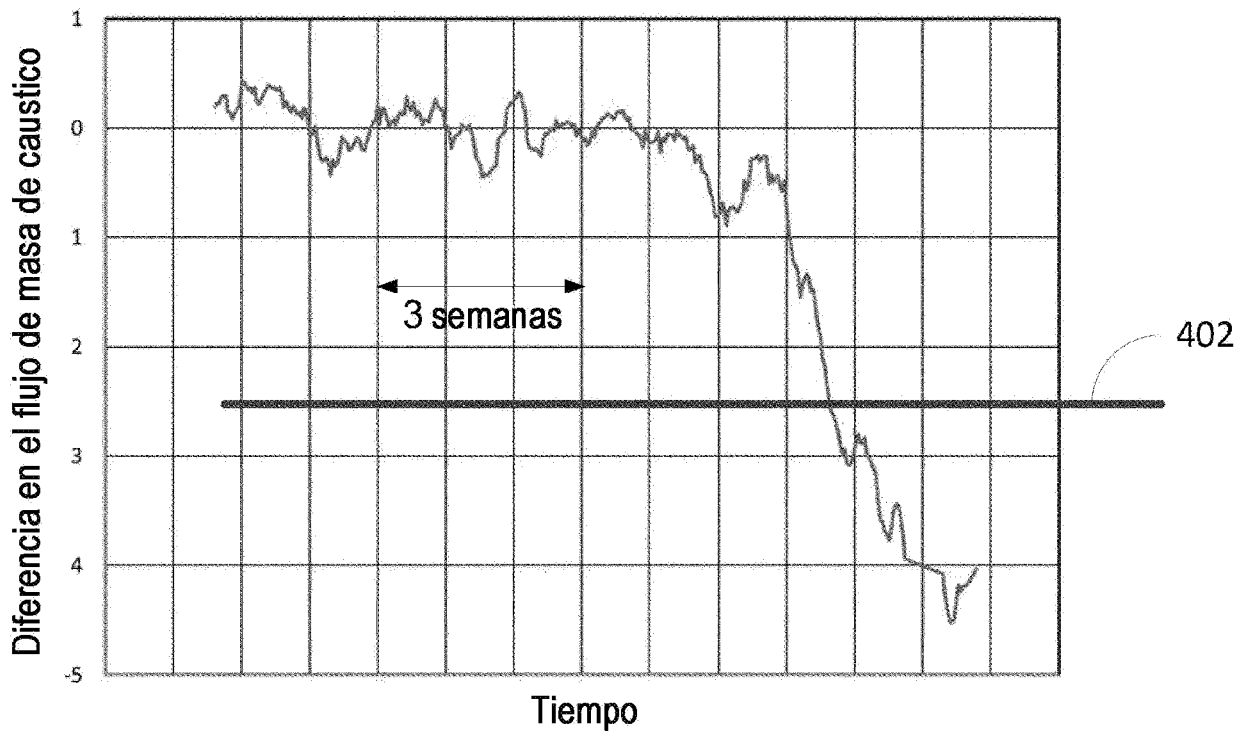


FIG. 4

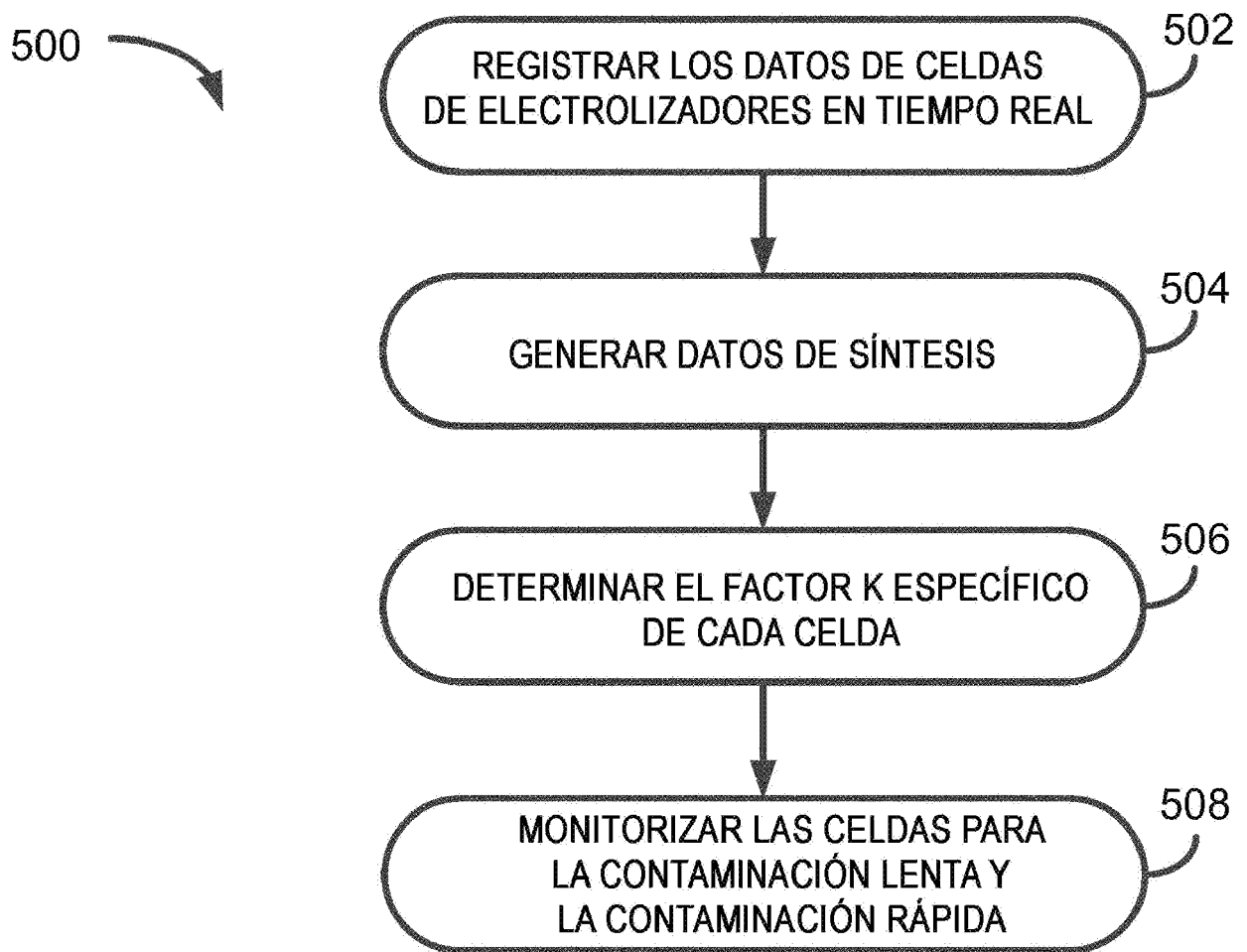


FIG. 5A

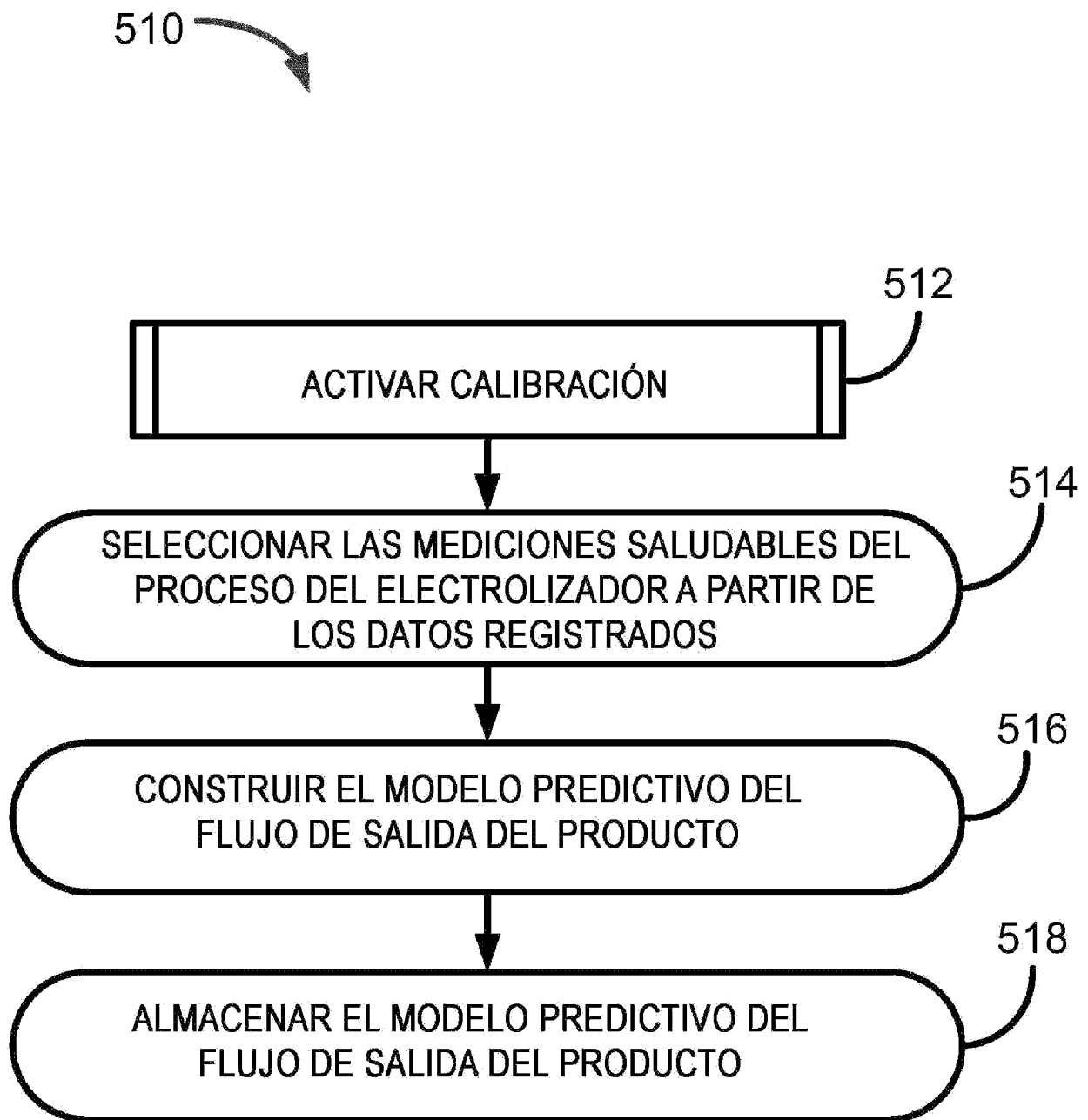


FIG. 5B

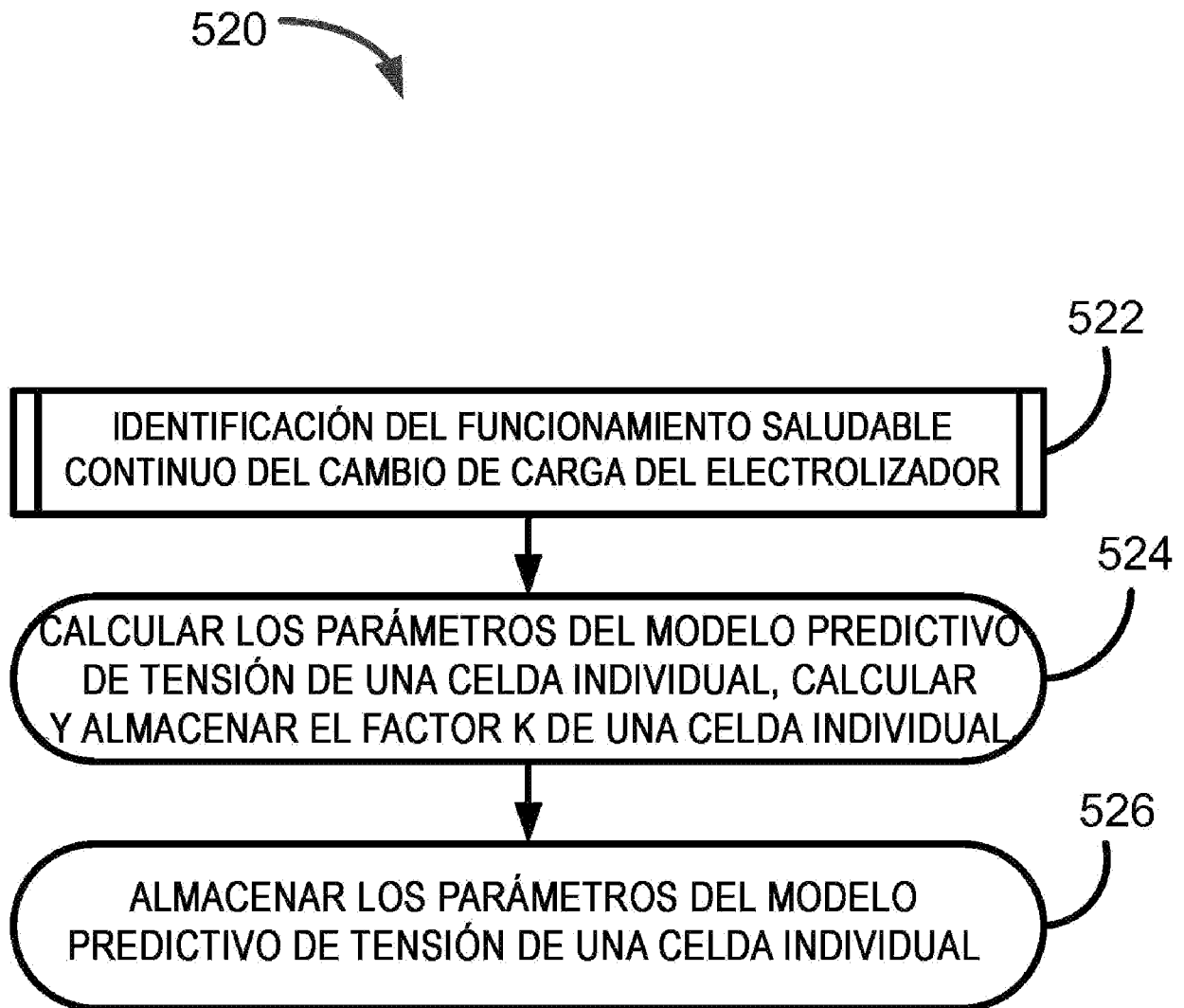
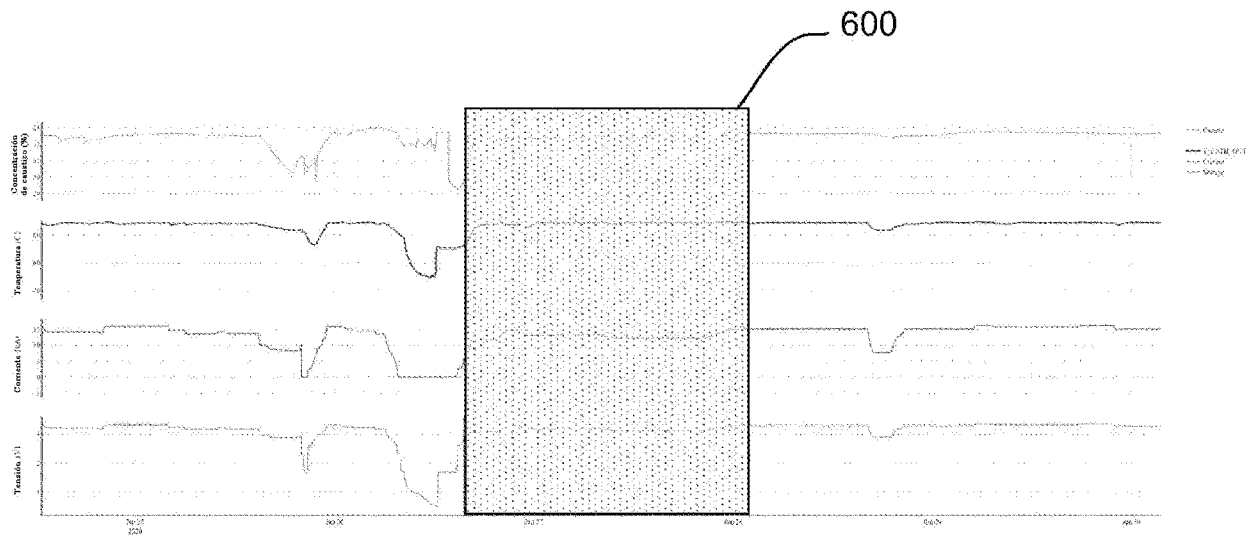


FIG. 5C



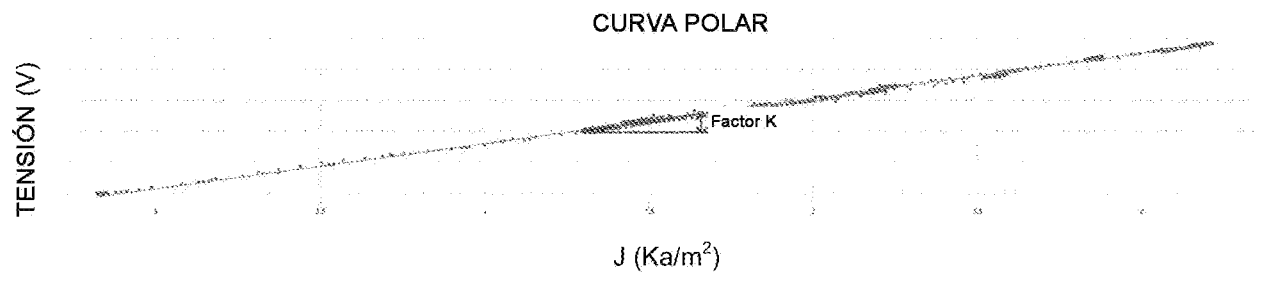


FIG. 7

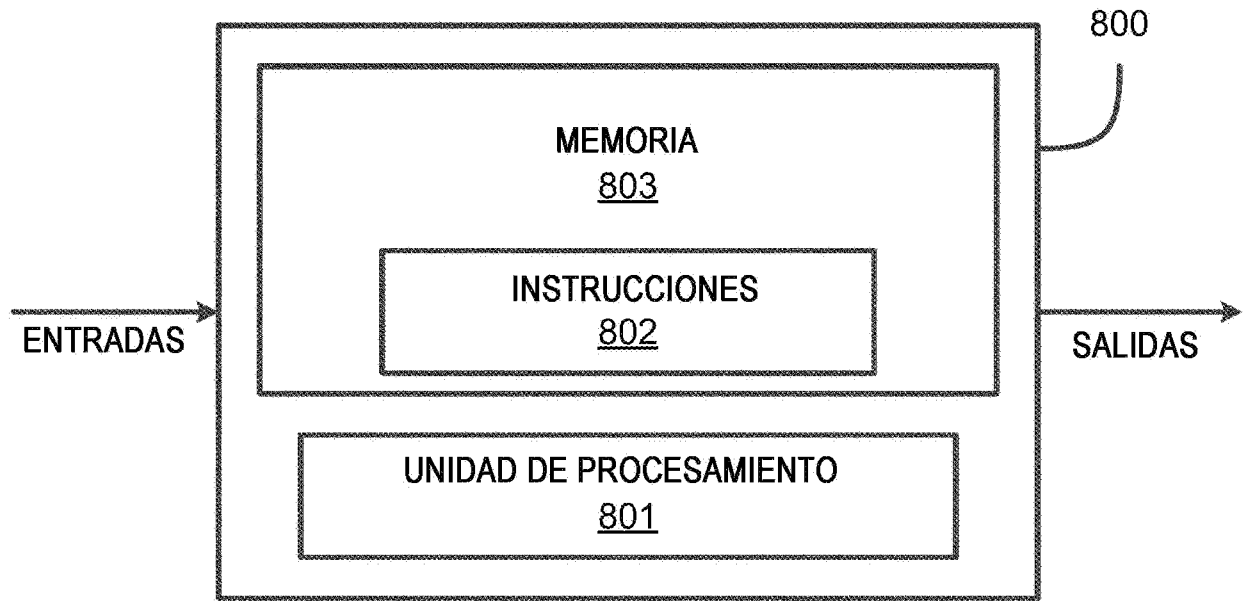


FIG. 8