

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 745**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/042** (2011.01)

**C25B 9/17** (2011.01)

**C25B 15/00** (2006.01)

**C25B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2021** **E 21200112 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024** **EP 4159894**

54 Título: **Sistema electrolizador de vapor para la producción de hidrógeno y método correspondiente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2024**

73 Titular/es:

**SOLYDERA SA (100.0%)**  
**Avenue des Sports 26**  
**1400 Yverdon-les-Bains, CH**

72 Inventor/es:

**BUCHELI, OLIVIER;**  
**DIETHELM, STEFAN y**  
**OUWELTJES, JAN PIETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 984 745 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

Sistema electrolizador de vapor para la producción de hidrógeno y método correspondiente

5 La presente invención se refiere a un sistema electrolizador de vapor para la producción de hidrógeno y a un método para hacer funcionar dicho sistema electrolizador de vapor.

10 Un método alentador para la producción de hidrógeno a gran escala es la electrólisis a alta temperatura mediante reactores que despliegan celdas electrolizadoras de vapor, como las celdas electrolizadoras de óxido sólido (SOE), o reactores que despliegan celdas electrolizadoras de vapor reversibles, que pueden funcionar como electrolizador o pila de combustible, como las celdas de óxido sólido reversibles (rSOC). La electrólisis a alta temperatura es más eficaz que la electrólisis a baja temperatura porque parte de la energía se suministra en forma de calor, que suele ser más barato que la electricidad. Este calor procede de una fuente externa liberadora de calor, como una incineradora, un reactor catalítico o químico, o un reactor nuclear, o es suministrado por el calor Joule generado por el propio reactor de electrólisis, y puede valorizarse como calor útil en la reacción endotérmica de conversión del vapor.

20 Una celda electrolizadora de vapor consta básicamente de un electrolito impermeable al gas, un electrodo poroso receptor de vapor y un contraelectrodo de polaridad opuesta. Dependiendo del tipo de iones que puedan atravesar el electrolito, que en el caso de las pilas de óxido sólido pueden ser iones de oxígeno o protones, y promovido por la actividad electrocatalítica de los electrodos para las reacciones electroquímicas asociadas, se forma hidrógeno molecular en el electrodo de vapor o en el contraelectrodo.

25 Las celdas de óxido sólido conocidas hoy en día están constituidas por cantidades importantes de cerámica, por lo que son vulnerables a las tensiones termomecánicas. Por ello, para garantizar la longevidad de la celda del electrolizador, es preferible que la distribución de la temperatura sea uniforme. Esto se consigue mediante un calentamiento controlado (cuando la celda funciona en modo endotérmico), un enfriamiento controlado (celda en modo exotérmico) o imponiendo una corriente eléctrica a través de las celdas de forma que el calor necesario para la reacción endotérmica de electrólisis sea suministrado por el calor Joule generado dentro de las celdas del electrolizador debido a su resistencia eléctrica interna relacionada con el transporte de iones de oxígeno y electrones (es decir, las pérdidas óhmicas de la celda), las polarizaciones de activación y las polarizaciones de concentración. Este punto de funcionamiento, en el que la eficacia de la electrólisis es del 100%, se denomina tensión termo-neutral.

35 Un método bien conocido para controlar la temperatura de las celdas de electrolizadores de óxido sólido (SOE), como ejemplo específico de electrolizador de vapor, consiste en introducir aire en el lado de la corriente anódica y ajustar el caudal de aire y la temperatura del aire en el lado del contraelectrodo (Chem. Eng. Trans., Vol. 61, 2017, p. 1069). Los diseños específicos que utilizan el control de aire se han descrito en la solicitud de patente CA2626751A1 en la que el aire necesario para la pila SOE es suministrado por una turbina de gas, utilizando calor incidente para precalentar el aire, y en la que el aire de escape SOE es reciclado. Del mismo modo, la solicitud de patente EP2674515A1 sugiere controlar la temperatura integrando un bucle de realimentación desde el escape de la pila hasta un intercambiador de calor y una unidad de acondicionamiento térmico aguas arriba de la pila SOE. Alternativamente, la solicitud de patente US20100200422A1 propone una utilización de vapor en lugar de aire para controlar la temperatura de la pila de la SOE. Solicitud de patente US20170279134A1 propuesta para controlar la temperatura de la pila de SOE integrando un intercambiador de calor en los interconectores con conductos separados para un fluido de transferencia de calor. En todos estos casos, la calefacción y la refrigeración activas aumentan la complejidad del sistema.

50 Algo más sencillo es el concepto propuesto en US201690244890A1 en el que el calor adicional cuando la pila SOE funciona en modo endotérmico se proporciona redirigiendo parte de la energía eléctrica de la fuente de energía intermitente/fluctuante a un calentador resistivo.

55 Además, existen algunas patentes que requieren un funcionamiento dinámico, lo que en principio las hace atractivas para el funcionamiento con energía intermitente. La patente US8231774B2 propone disipar el exceso de calor cuando la pila SOE funciona en modo exotérmico, y utilizar ese calor almacenado cuando la pila funciona en modo endotérmico. Más concretamente, los materiales de cambio de fase pueden utilizarse para controlar la temperatura en sistemas SOE de funcionamiento dinámico. La solicitud de patente US20140329161A1 sugiere interponer placas en la pila de SOE que incluyan dicho material, mientras que Dillig et al. sugieren aplicar las denominadas tuberías de calor (Fuel Cells, Vol. 14, 2014, p. 479). En todos estos casos, puede satisfacer excursiones temporales de temperatura, pero puede no ser una solución si estas excursiones duran demasiado tiempo. Por lo tanto, es necesario realizar ciclos frecuentes entre el modo exotérmico y endotérmico, donde no está claro si esto puede equilibrarse con la naturaleza intermitente e impredecible de la energía renovable (por ejemplo, eólica, solar). EP 3 168 330 A1 describe un sistema de producción de hidrógeno en el que la energía eléctrica se suministra en función de la fluctuación de la energía eléctrica suministrada a una celda de electrólisis; el sistema incluye un generador de vapor.

La solicitud de patente WO2007048997A3 descripción de un sistema que incluye dos pilas de electrolizadores de óxido sólido, una de las cuales funciona con un alto rendimiento a una temperatura relativamente alta y la otra a una temperatura más baja. Si las condiciones de funcionamiento son tales que la primera pila funciona en modo endotérmico (corriente baja) a alta temperatura, requiriendo así el aporte de energía térmica, este calor es proporcionado por la segunda pila que, debido a la mayor resistencia interna a la temperatura de funcionamiento más baja, seguirá funcionando en modo exotérmico, incluso a la corriente eléctrica baja. La ventaja es que para ambos apilamientos pueden realizarse pequeños gradientes térmicos, mientras que el control de la temperatura en modo endotérmico basado en el suministro de calor externo puede suprimirse o incluso evitarse. Una desventaja es que el sistema depende de al menos dos pilas, con una de ellas (la que funciona a menor temperatura) funcionando con menor eficiencia eléctrica.

Algunas patentes divulgan métodos de funcionamiento de pilas SOE a tensión constante. Solicitud de patente EP3221494A1 divulga métodos para hacer funcionar pilas SOE o SOFC en modo potencioestático o galvanostático. Más concretamente, la patente US8163158 propone controlar la tensión de la pila cerca de la tensión térmica neutra bajo una entrada variable de electricidad variando la concentración de vapor en una alimentación de hidrógeno-vapor, mientras que el caudal total se mantiene preferentemente constante. La concentración de reactivo aumenta cuando se dispone de más energía eléctrica y disminuye cuando la energía disponible es baja. La patente enseña además que el hidrógeno procede preferentemente de un bucle de recirculación, en el que es necesario reciclar más gas hidrógeno cuando la disponibilidad de electricidad es baja. Esto plantea dos inconvenientes. En primer lugar, un bucle de recirculación aumenta la complejidad del sistema y, por tanto, lo hace más caro y menos fácil de controlar. En segundo lugar, la recirculación de mayores cantidades de hidrógeno, que requiere más energía eléctrica, para mantener la tensión termo-neutral en épocas de baja disponibilidad de electricidad se traduce en una penalización de la eficiencia.

Por lo tanto, al menos uno de los objetivos de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, es un objetivo proporcionar un sistema de electrolizador de vapor para la producción de hidrógeno que sea menos complejo en comparación con los conocidos en el arte previo y que proporcione un enfoque más simple hacia el control de la temperatura.

Los objetivos se resuelven mediante el objeto de las reivindicaciones independientes, las realizaciones preferidas se describen en relación con las reivindicaciones dependientes.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un sistema de electrólisis de vapor para la producción de hidrógeno. El sistema también puede ser adecuado para la producción de oxígeno y/o monóxido de carbono y/o hidrógeno. El sistema comprende al menos una celda electrolizadora de vapor, formada por un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito impermeable al gas. El electrodo positivo está conectado eléctricamente al electrodo negativo y el electrodo negativo está conectado eléctricamente al electrodo positivo. El electrolito está dispuesto entre el electrodo positivo y el negativo. El sistema comprende al menos una disposición de gas de alimentación, que comprende al menos un generador de vapor eléctrico y al menos una ruta de suministro de gas de alimentación para suministrar un flujo de gas de alimentación que comprende al menos vapor desde al menos una disposición de gas de alimentación a al menos una celda electrolizadora de vapor. El sistema también comprende al menos un dispositivo de movimiento de gas para extraer hidrógeno de al menos una celda electrolizadora de vapor y al menos una fuente de alimentación externa para hacer funcionar el sistema. La al menos una fuente de alimentación externa está acoplada eléctricamente a al menos un generador de vapor eléctrico de la disposición de gas de alimentación y a al menos una celda electrolizadora de vapor. La al menos una celda electrolizadora de vapor y el al menos un generador de vapor eléctrico están conectados eléctricamente en paralelo.

Debido a la disposición en paralelo de al menos una celda electrolizadora de vapor y al menos un generador de vapor eléctrico, ambos dispositivos son capaces de ajustar independientemente su punto de funcionamiento de forma beneficiosa sin control adicional, proporcionando así un sistema sencillo y fiable sin necesidad de otros elementos de control.

El sistema puede comprender un calentador de gas auxiliar que puede disponerse en paralelo a al menos una celda electrolizadora de vapor y a al menos un generador de vapor eléctrico. El calentador de gas auxiliar puede ser un precalentador de aire.

Esta disposición es especialmente ventajosa cuando un electrolizador de vapor de alta temperatura funciona con aire calentado eléctricamente.

La al menos una celda electrolizadora de vapor puede ser una celda electrolizadora de óxido sólido o una celda de óxido sólido reversible (rSOC). Un rSOC puede funcionar como un electrolizador de óxido sólido (SOE) o como una pila de combustible de óxido sólido (SOFC). En un sentido más amplio, al menos una celda electrolizadora de vapor puede ser una celda electrolizadora de óxido cerámico, una celda electrolizadora de ácido fosforoso o una celda electrolizadora de carbonato fundido.

El al menos un dispositivo de movimiento de gas puede estar dispuesto aguas arriba o aguas abajo del electrolizador. El dispositivo de movimiento del gas, por ejemplo un soplador, permite extraer el gas producto de la celda creando una sobrepresión aguas arriba del electrolizador, o una subpresión aguas abajo del electrolizador.

5 El sistema también puede comprender más de un dispositivo de movimiento de gas, por ejemplo uno para cada electrodo.

El sistema electrolizador también puede comprender un dispositivo de separación de gases como se describe con más detalle más adelante.

10 Debido a las limitaciones de fabricación, el tamaño de una celda puede ser restringido y, por lo tanto, se prefiere el sistema con más de una celda electrolizadora de vapor por elemento de repetición. Las celdas pueden disponerse en pilas, preferentemente las celdas de placa plana simple se colocan en serie en pilas o ensamblajes. La pila puede comprender de 10 a 200, preferiblemente de 50 a 100 elementos repetidos.

15 La disposición de la pila permite una producción de hidrógeno a gran escala. En el caso de una disposición en pila, al menos un generador de vapor eléctrico está preferiblemente conectado eléctricamente en paralelo con la disposición en pila.

20 El electrolito impermeable al gas puede ser un electrolito conductor de iones de oxígeno.

En el caso de un electrolito conductor de iones de oxígeno, el electrodo productor de hidrógeno genera hidrógeno extrayendo los iones de oxígeno del vapor que se alimenta a este electrodo. Esta extracción de oxígeno requiere la presencia de electrones, por lo que el electrodo productor de hidrógeno es el cátodo. A continuación, estos iones de oxígeno atraviesan el electrolito y llegan finalmente al contraelectrodo. En caso de que este contraelectrodo no se alimente con un gas, se formará gas oxígeno que deberá extraerse del reactor, por ejemplo mediante el dispositivo de desplazamiento de gas. En otros casos se utilizará un gas de barrido para eliminar el gas oxígeno. Este gas de barrido es un gas que no reacciona con el gas oxígeno y podría ser, por ejemplo, aire u otro gas inerte como el nitrógeno. El contraelectrodo también podría alimentarse con uno o más reactivos que reaccionen con los iones de oxígeno. En lugar de alimentar el electrodo de formación de hidrógeno con vapor puro, también se pueden alimentar al electrodo de formación de hidrógeno con otros compuestos, como el dióxido de carbono, donde también se eliminarán los iones de oxígeno de estas moléculas. En el caso del CO<sub>2</sub>, esto se traduciría normalmente en monóxido de carbono.

35 El electrolito puede ser un electrolito conductor de protones.

En el caso de un electrolito conductor de protones, el vapor se introduce en el lado del contraelectrodo. Los protones se desprenden del vapor, lo que genera electrones. Estos protones atraviesan entonces el electrolito. Al llegar al electrodo formador de hidrógeno, los protones se recombinan en hidrógeno gaseoso con la ayuda de electrones, que o bien hay que extraer del reactor o bien puede eliminarse mediante un gas de barrido que no reaccione con el hidrógeno. En lugar de alimentar el contraelectrodo con vapor, también se pueden coalimentar otros compuestos que puedan actuar como donantes de protones. En todos los casos, el electrodo generador de hidrógeno es el cátodo, pero en el caso del electrolito conductor de iones de oxígeno, el vapor (y otros gases donadores de iones de oxígeno) se alimentará al cátodo, mientras que en el caso del electrolito conductor de protones, el vapor (y otros gases donadores de protones) se alimentará al ánodo.

Un electrolito conductor de iones de oxígeno puede comprender materiales a base de zirconia y ceria. Preferiblemente, el electrolito tiene una estructura cristalina de tipo fluorita, siendo MX<sub>2</sub> el tipo de cristal predominante. Contiene una celda unitaria cúbica con los cationes ocupando las posiciones centradas en las caras y los aniones en los sitios tetraédricos. La estructura cúbica puede estabilizarse a temperatura ambiente introduciendo cationes aceptores en la red, introduciendo así vacantes de oxígeno. Los cationes dopantes pueden ser itrio (Y<sup>3+</sup>), erbio (Er<sup>3+</sup>), gadolinio (Gd<sup>3+</sup>), europio (Eu<sup>3+</sup>), disprosio (Dy<sup>3+</sup>), escandio (Sc<sup>3+</sup>), calcio (Ca<sup>2+</sup>), iterbio (Yb<sup>3+</sup>) y magnesio (Mg<sup>2+</sup>). Se prefiere el electrolito estabilizado con itria, ya que puede funcionar en rangos de temperatura elevados, como 600 - 1000 °C. El dopaje puede estar en el rango de 5 a 10 mol %, preferentemente 8 mol % y en particular se prefiere para la zirconia dopada con itria.

Ventajosamente, los compuestos a base de níquel (Ni) con circonio (ZrO<sub>2</sub>) estabilizado con itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (YSZ) y circonato de bario dopado con itrio (Y) (BCZY), conocidos por la conducción de iones de oxígeno y protones, se utilizan como electrodos de hidrógeno. Su coste es menor que el del platino, presentan una actividad electroquímica razonable, estabilidad química y un coeficiente de dilatación térmica acorde con los demás componentes de la celda.

Un electrolito conductor de protones es preferiblemente un óxido basado en el tipo perovskita con la fórmula preferida de ABO<sub>3</sub>, donde los sitios A están ocupados típicamente por cationes más grandes que los sitios B y análogos en tamaño a los aniones del sitio O. El sitio A puede estar ocupado por un elemento alcalinotérreo como el bario, el estroncio o el calcio. El sitio B puede estar ocupado por un elemento tetravalente como el circonio o el

cerio. Los compuestos pueden doparse con elementos trivalentes para mejorar la conductividad protónica, como el itrio, el neodimio, el samario, el iterbio, el indio, el europio y el gadolinio.

5 El contraelectrodo puede ser un electrodo de aire, que transporta iones/electrones de oxígeno. El electrodo de aire puede estar compuesto de materiales de perovskita, como la manganita de lantano dopada con estroncio (Sr) (LSM), la cobaltita de lantano dopada con estroncio (LSC) o la ferrita de cobalto de lantano dopada con estroncio (LSCF), con materiales conductores de iones de oxígeno o protones, como la circonia (ZrO<sub>2</sub>) estabilizada con itria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (YSZ), la ceria dopada con gadolinia (Gd) (GDC) y el circonato de bario dopado con itrio (Y) (BCZY).

10 Ventajosamente, al menos un generador de vapor eléctrico es una caldera de vapor eléctrica o una caldera de vapor de electrodos.

15 Normalmente, el término caldera de vapor eléctrica puede utilizarse para los generadores de vapor que se basan en el envío de energía eléctrica a través de un cable resistivo, mientras que el término caldera de vapor de electrodos puede utilizarse para los generadores de vapor que se basan en el envío de energía eléctrica a través del agua misma mediante un electrodo positivo y otro negativo sumergidos en el agua. La caldera de vapor puede acumular potencialmente el vapor producido en exceso del requerido por el proceso.

20 Las propiedades de al menos una celda electrolizadora de vapor combinadas con las propiedades resistivas de al menos una caldera de vapor eléctrica o caldera de vapor de electrodos permiten un sistema sencillo y fiable para el funcionamiento del sistema sin control adicional.

25 El sistema puede comprender al menos un dispositivo de separación de gases para la separación y/o purificación de diferentes gases de producto. El al menos un dispositivo de separación de gases puede basarse en cualquiera de las técnicas de separación de gases conocidas. Por ejemplo, las técnicas de separación de gases incluyen técnicas de adsorción y/o absorción. Las técnicas pueden implicar ciclos de temperatura (por ejemplo, adsorción por oscilación de temperatura) o de presión (por ejemplo, adsorción por oscilación de presión). La técnica puede utilizarse para eliminar compuestos gaseosos o para reutilizar el adsorbente o absorbente. También puede ser adecuado para eliminar contaminantes gaseosos como trazas de gases no deseados de una corriente de gas en la que el adsorbente/absorbente se desecha cuando está saturado.

35 El dispositivo de separación de al menos un gas también puede comprender un elemento de separación criogénica en el que uno de los compuestos de una mezcla de compuestos gaseosos experimenta un cambio de fase mientras que los compuestos restantes permanecen en su fase gaseosa, por ejemplo un condensador.

40 Además, el dispositivo de separación de al menos un gas también puede comprender una membrana accionada por concentración o eléctricamente que permite el paso de un compuesto gaseoso, ya sea en estado gaseoso o como iones que se incorporan al material de la membrana, mientras que los otros compuestos gaseosos no pueden atravesar la membrana. El sistema puede comprender más de un dispositivo de separación de gases, preferiblemente dos y preferiblemente uno para cada sitio de electrodos.

45 El dispositivo de separación de al menos un gas tiene la ventaja de separar el gas producto del gas de alimentación sin reaccionar, permitiendo la recirculación del gas de alimentación sin reaccionar al sistema y haciendo así más eficiente el consumo de gas de alimentación. Además, el dispositivo permite purificar los gases del producto.

50 Además, el sistema puede comprender al menos un condensador de vapor en conexión fluida con al menos una celda electrolizadora, preferiblemente mediante al menos un dispositivo de separación de gases. El condensador de vapor puede ser una parte adicional del dispositivo de separación de gases o puede ser el propio dispositivo de separación de gases. Por ejemplo, el condensador de vapor puede ser una forma eficaz de separar el gas convertido del vapor no convertido, lo que permite condensar el vapor y revertirlo al generador de vapor eléctrico. El calor recuperado de la condensación del vapor se puede utilizar para calentar el agua que se alimenta al generador eléctrico de vapor, reduciendo así la demanda eléctrica del generador eléctrico de vapor.

55 Ventajosamente, la disposición de al menos un gas de alimentación comprende un suministro de gas de co-alimentación. El suministro de gas de co-alimentación puede proporcionar co-gas para la reacción y/o gas auxiliar para el mantenimiento del sistema. Por ejemplo, se puede añadir gas auxiliar como hidrógeno o cualquier otro gas reductor para el mantenimiento del electrodo respectivo, ya que puede ayudar a evitar la oxidación del electrodo.

60 El gas auxiliar o co-gas puede ser un gas puro o una mezcla de gases. El suministro de gas puede estar conectado o ser conectable a una o varias fuentes de gas. Una fuente de gas puede ser: una botella de gas llena de un gas reactivo o de una mezcla de gases reactivos; un reactor para una reacción química, en el que el gas se produce a través de una reacción química; una gasolinera, o un depósito de gas.

65 En general, el sistema según la invención puede utilizarse para producir combustibles como hidrógeno (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), dimetiléter (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>) u otros combustibles y/o amoníaco (NH<sub>3</sub>) basándose en la electrólisis. La conversión depende de los gases iniciales utilizados y del modo de trabajo de la celda. En el modo

SOE, por ejemplo, se puede producir hidrógeno (H<sub>2</sub>) a partir de agua (H<sub>2</sub>O) y monóxido de carbono (CO) a partir de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

5 Ventajosamente, la potencia de la fuente de alimentación es fluctuante. Si se utilizan fuentes naturales, como el viento o el sol, para generar energía, ésta puede fluctuar. Sin embargo, en los sistemas SOE convencionales, el funcionamiento con potencia fluctuante requiere un control adicional para evitar el desbocamiento térmico de los SOEs. Debido a la disposición de la presente invención, en particular la conectividad en paralelo de al menos una celda electrolizadora y al menos un generador de vapor eléctrico, no se requiere ningún control adicional y el sistema puede funcionar de forma segura con potencia fluctuante. Así, se pueden utilizar recursos de generación de energía renovables para hacer funcionar el sistema.

15 Una cuota de potencia nominal disponible entre al menos un generador de vapor eléctrico y al menos una celda electrolizadora de vapor puede estar en el rango de 10:90 a 50:50, preferiblemente 17:83. El reparto exacto de potencia entre la electrólisis (EL), la generación de vapor (Ev) y el calentador de gas auxiliar (Aux. Calor) puede depender del punto de funcionamiento nominal elegido.

20 Por ejemplo, la siguiente tabla ofrece tres ejemplos correspondientes a una conversión de vapor (SC) del 60 %, 70 % y 80 %. En los cálculos, se supuso que la SOE funcionaba en condiciones isotérmicas, que la temperatura de aproximación de la red de intercambio de calor era de 100°C y que el vapor se suministraba a 120°C. Esas condiciones se han elegido para que estén ligeramente por encima del punto en el que la SOE se encuentra en tensión térmica neutra, lo que se considera beneficioso para minimizar los gradientes térmicos a través de las celdas electroquímicas, con el fin de compensar las pérdidas térmicas que inevitablemente existen en los reactores electroquímicos. En este caso se utiliza calefacción auxiliar para llevar el sistema a la temperatura de funcionamiento y mantener el equilibrio térmico.

25 Tabla I. Ejemplos de cuotas de potencia preferidas entre el electrolizador de vapor (EL) y la caldera eléctrica de vapor (Ev).

SC	EL (kW)	Aux. Calor (kW, dT=100°C)	Ev (120°C, kW)	Total (kW)	EL (en %)	Aux. Calor (en %, dT = 100°C)	Ev (en %, 120°C)	Total (en %)
60%	247	15	67	329	75,1	4.6	20.4	100,0
70%	247	14	57	318	77.7	4.4	17.9	100.0
80%	247	13	50	310	79.7	4.2	16.1	100.0

30 Además, el sistema puede comprender un dispositivo de supervisión. El dispositivo supervisor puede comprender elementos que permitan la supervisión del sistema. Puede comprender sensores para controlar o supervisar la tensión o la temperatura, para controlar el suministro de gas de alimentación o el gas de escape. Puede contener sopladores para mover el gas a través del sistema. Puede contener elementos electrónicos que permitan su control a distancia. Puede comprender sistemas informáticos.

35 Preferiblemente, el dispositivo supervisor está conectado eléctricamente o es conectable a una fuente de alimentación no fluctuante. Es preferible dar prioridad al dispositivo de supervisión con respecto al suministro eléctrico para garantizar unas condiciones de trabajo óptimas. La energía puede provenir de una compañía eléctrica o de energía de reserva. Esto permite el funcionamiento si no se dispone temporalmente de energía fluctuante y también permite mantener el sistema en modo de espera.

40 El sistema puede comprender además limitadores de potencia, preferentemente dispuestos en al menos un generador de vapor eléctrico. Además, estos limitadores de potencia pueden evitar el sobrecalentamiento y, por tanto, el fallo del sistema. En particular, se puede evitar una sobrecarga del sistema que podría dañar el equipo. Los limitadores de potencia pueden instalarse en el generador de vapor eléctrico y/o en el electrolizador de óxido sólido, normalmente con técnicas de limitación de potencia como el llenado hacia delante, la fuente de corriente constante o una característica de plegado hacia atrás. Los limitadores de potencia no restringen en absoluto la invención, ya que la potencia entre los limitadores de potencia y el generador de vapor eléctrico y/o la celda electrolizadora de vapor puede ajustarse de forma independiente o libre, respectivamente.

45 Ventajosamente, al menos una celda electrolizadora de vapor es operable o funciona en condiciones de neutralidad térmica. La disposición puede proporcionar un funcionamiento de al menos una celda del electrolizador a un potencial fijo. El límite inferior de tensión, en el que es posible el funcionamiento potenciostático, está relacionado con el potencial de Nernst, mientras que el límite superior depende de lo que puedan soportar los materiales utilizados en la celda del electrolizador. Lo mejor es hacer funcionar la celda electrolítica a la tensión termo-neutral o en torno a ella, para equilibrar el consumo de calor de la reacción electrolítica con el calor Joule generado por la resistencia interna del electrolizador y la energía eléctrica que lo atraviesa.

55 El término "térmicamente neutro" se refiere a las condiciones de funcionamiento en las que el calor producido en

el electrolizador debido a las pérdidas eléctricas internas es igual al calor necesario para la división del vapor. Suele referirse a una tensión de celda definida por  $dH/2F$ , donde  $dH$  es la entalpía molar de la reacción de división del agua y  $F$  es la constante de Faraday. El voltaje de la celda para la coelectrolisis de  $CO_2$  y  $H_2O$  en una mezcla gaseosa suele estar en el rango de 1,2 - 1,5 V.

5 Además, el sistema puede comprender un sistema de reciclado para la recirculación del gas de alimentación no convertido. El sistema de reciclado puede comprender un condensador como el descrito anteriormente. El sistema de reciclado puede estar conectado o es conectable al menos a un dispositivo de separación de gases, el dispositivo de separación de gases como se ha descrito anteriormente. El sistema de reciclado también puede formar parte del sistema de co-alimentación en el que el gas no convertido se vuelve a alimentar al sistema.

10 El sistema puede comprender además un calentador de agua auxiliar adicional para el precalentamiento o la evaporación del agua. Preferiblemente, el calor puede proceder de la recuperación del calor interno. Una fuente de calor auxiliar puede servir de reserva en caso de cualquier fallo garantizando unas condiciones de trabajo estables.

15 Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método de funcionamiento de un sistema de electrólisis de vapor. El método comprende los pasos de:

- 20
- proporcionando un sistema de electrólisis de vapor como el descrito anteriormente,
  - aplicar energía al sistema de electrólisis de vapor y al al menos un generador de vapor eléctrico de al menos una disposición de gas de alimentación,
  - imponiendo una tensión a través de al menos una celda del electrolizador de vapor,
  - suministrar gas de alimentación que comprenda al menos vapor desde al menos una disposición de gas de alimentación a uno de los electrodos de al menos una celda electrolizadora de vapor,

25

  - permitir el consumo al menos parcial del gas de alimentación en al menos una celda electrolizadora de vapor para producir hidrógeno,
  - extraer hidrógeno de al menos una celda electrolizadora.

30 El paso de imponer una tensión a través de al menos una celda del electrolizador puede producirse antes o después de suministrar gas de alimentación, pero se prefiere antes de suministrar gas de alimentación. La tensión se mantiene preferentemente al retirar el gas de alimentación. La tensión puede oscilar entre 1,2 y 1,5 V por elemento repetidor de la pila. Al menos una celda electrolizadora de vapor puede ser del tipo descrito anteriormente.

35 El método permite el siguiente funcionamiento cuando al menos una celda electrolizadora y al menos un generador de vapor eléctrico están conectados eléctricamente en paralelo: Inicialmente, al menos una celda electrolizadora de vapor, por ejemplo la celda electrolizadora de óxido sólido (SOE), no recibe vapor y, por tanto, su resistencia interna es alta. En consecuencia, no fluirá corriente eléctrica a través de él, sino que se suministrará al menos a un generador de vapor eléctrico. Al menos un generador de vapor eléctrico comienza a producir vapor a plena potencia, que se introduce en al menos una celda electrolizadora. Esto hace que la resistencia interna de la celda electrolítica disminuya y, por tanto, que fluya corriente a través de la celda electrolítica.

40

Debido al consumo de energía en la celda del electrolizador, se dispone de menos energía eléctrica para al menos un generador de vapor eléctrico. Por lo tanto, se producirá menos vapor y se alimentará la celda del electrolizador de lo que ocurría inicialmente. Al haber menos vapor disponible en la celda del electrolizador, su resistencia interna aumenta, lo que provoca una reducción del flujo de corriente a través de la celda del electrolizador y deja más potencia para alimentar al menos un generador de vapor eléctrico. Este ciclo se repite hasta que al menos un generador de vapor eléctrico y al menos una celda electrolizadora han equilibrado la cantidad de energía que cada uno de ellos necesita recibir. Así, el sistema puede autorregularse y no necesita ningún control adicional.

45

50 El gas de alimentación puede comprender gas adicional o mezclas de gases como se ha descrito anteriormente.

El sistema funciona ventajosamente con energía eléctrica fluctuante. De este modo, se permite el uso de fuentes de energía renovables que pueden ser menos estables en el suministro de energía que el método convencional, como el de una central nuclear. Del 10 % al 50 % de la energía eléctrica nominalmente disponible puede suministrarse a al menos un generador de vapor eléctrico y del 50 % al 90 % de la energía eléctrica nominalmente disponible puede suministrarse a al menos una celda electrolizadora de vapor.

55

El funcionamiento eléctrico del dispositivo supervisor se prioriza preferentemente para permitir el control total del sistema.

60

La al menos una celda electrolizadora de vapor puede funcionar en condiciones de neutralidad térmica como se ha descrito anteriormente.

65 Ventajosamente, el gas de alimentación no convertido se recicla por recirculación a al menos una celda

electrolizadora para evitar la pérdida de gas no convertido y permitir un funcionamiento eficaz del sistema.

A la luz de la invención, debe reconocerse que las propiedades resistivas de la celda del electrolizador no son constantes, sino que dependen de las condiciones de funcionamiento del sistema, como la temperatura de funcionamiento, la densidad de corriente, la utilización del vapor y similares.

Para una mayor ilustración de la invención, se presentan las siguientes figuras, que no deben entenderse como limitativas. Muestran:

- 10 Figura 1: la conectividad de un sistema básico de electrolizador de vapor
- Figura 2: la conectividad en paralelo de la celda del electrolizador de vapor y el generador de vapor eléctrico.
- Figura 3: la conexión en paralelo de la celda del electrolizador de vapor y el generador de vapor eléctrico con resistencia ajustable.
- Figura 4: Resistencia específica de la zona SOE en función del caudal de vapor.
- 15 Figura 5: ASR en función de la densidad de corriente SOE para un caudal de alimentación de vapor de 2, 4, 8 ó 12 Nml/min.cm<sup>2</sup>
- Figura 6: distribución de la potencia eléctrica disponible entre el generador de vapor eléctrico y la celda electrolizadora.
- Figura 7: distribución de la potencia eléctrica disponible entre el generador de vapor eléctrico y la celda electrolítica y una calefacción auxiliar.
- 20 Figura 8: evolución temporal de la cuota de potencia del generador de vapor eléctrico y de la celda electrolítica.

Los mismos signos de referencia se refieren a los mismos elementos de la invención.

25 La figura 1 muestra la conectividad de corrientes de un sistema electrolizador de vapor básico 1. El sistema comprende un soplador 11 para alimentar aire al contraelectrodo y que crea una sobrepresión aguas arriba del electrolizador, una fuente de calor auxiliar 12 para precalentar el aire, una celda electrolizadora de vapor en forma de celda electrolizadora de óxido sólido 13 que recibe corriente continua del convertidor CA-CC, un generador de vapor eléctrico 14 y un convertidor CA-CC 15, que sería necesario en caso de que el sistema recibiera corriente alterna.

La figura 2 muestra la conectividad eléctrica en paralelo del generador de vapor eléctrico 14 y la celda electrolizadora de óxido sólido 13. La potencia fluctuante se indica mediante la onda encerrada en el círculo.

35 En la figura 3, se muestra una disposición en la que también la fuente de calor auxiliar 12 para precalentar el aire está dispuesta en paralelo a la celda electrolítica 13 y al generador de vapor eléctrico 14. Esta podría ser una disposición probable en la que un electrolizador de vapor de alta temperatura funcione con aire calentado eléctricamente. La potencia fluctuante se indica mediante la onda encerrada en el círculo. La potencia fluctuante puede ser corriente alterna, que por ejemplo podría proceder de la red, de la energía eólica, o de la hidroeléctrica, o solar-térmica, o corriente continua, por ejemplo de la fotovoltaica. El electrolizador funciona con una tensión continua fija, por ejemplo de 400 V. En el caso de una fuente de alimentación de CA, un convertidor CA-CC (no mostrado) puede producir la tensión continua fija necesaria para el electrolizador, por ejemplo de 100 V. Además, puede utilizarse un convertidor CA-CC o CC-CC (no mostrado) para el generador de vapor y/o el precalentador eléctrico de aire. La celda del electrolizador, el generador de vapor y el precalentador de aire auxiliar pueden funcionar con una tensión fija, pero la fluctuación de potencia puede dar lugar a una corriente fluctuante.

La figura 4 muestra cómo la resistencia interna total de la celda del electrolizador (expresada como resistencia específica de área ASR) puede depender del caudal de vapor suministrado. Puede observarse que la ASR desciende en general a medida que aumenta el caudal de vapor.

50 En la figura 5 se muestra cómo la resistencia interna total de la celda del electrolizador (expresada como ASR) puede depender de la densidad de corriente. Se proporciona la ASR en función de la densidad de corriente SOE para un flujo de alimentación de vapor de 2 (D), 4 (C), 8 (B) y 12 (A) Nml.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. Puede observarse que la ASR aumenta generalmente con la densidad de corriente. En la figura 5, se añadió un flujo constante de hidrógeno al flujo de alimentación de vapor para mantener el electrodo de vapor.

La figura 6 muestra la distribución de la potencia eléctrica disponible entre el generador de vapor eléctrico 14 y la celda electrolizadora 13. La curva 41 indica la potencia eléctrica del generador de vapor eléctrico dividida por la potencia eléctrica total ( $P_{ev}/P_{tot}$ ). El conducto de alimentación nominal se indica con 42. Para los cálculos de este gráfico y de los siguientes gráficos 7 a 8, se utilizaron los datos de la figura 4, que muestra cómo cambia la ASR de la celda del electrolizador con sus condiciones de funcionamiento.

La figura 7 muestra la distribución de la potencia eléctrica disponible entre el generador de vapor eléctrico 14 y la celda electrolizadora 13 y una calefacción eléctrica auxiliar 12, que es un precalentador de aire eléctrico dispuesto en paralelo con el electrolizador y el generador de vapor (véase la figura 3). La curva 51 indica la potencia eléctrica del generador de vapor eléctrico dividida por la potencia eléctrica total ( $P_{ev}/P_{tot}$ ) y es diferente de la curva 41.

## ES 2 984 745 T3

5 La figura 8 muestra un ejemplo de la evolución temporal de la cuota de potencia del generador de vapor eléctrico 14 y de la celda electrolizadora 13 con una variación temporal de potencia dada. La curva 71 indica la potencia eléctrica del generador de vapor eléctrico dividida por la potencia eléctrica total ( $P_{ev}/P_{tot}$ ). La curva 72 indica la potencia total.

10 Interpretación de la curva 71: A menor potencia, se favorece el generador de vapor eléctrico porque a bajo caudal de vapor, la resistencia inicial de la celda electrolítica es alta. A potencia nominal, la cuota de potencia se establece en un 20 % para el generador de vapor eléctrico y en un 80 % para la celda electrolítica, ya que la resistencia interna de la celda electrolítica disminuye con el caudal de vapor. Aunque la variación temporal de la potencia se muestra de forma sencilla en este gráfico, el mismo principio de funcionamiento se aplicará para la potencia fluctuante procedente de fuentes renovables.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de electrólisis de vapor para la producción de hidrógeno, el sistema comprende:

- 5 - al menos una celda electrolizadora de vapor que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito impermeable a los gases, en la que el electrodo positivo está conectado eléctricamente al electrodo negativo y el electrodo negativo está conectado eléctricamente al electrodo positivo y en la que el electrolito está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo,
- 10 - al menos un dispositivo de alimentación de gas que comprenda al menos un generador de vapor eléctrico
- al menos una vía de suministro de gas de alimentación para suministrar un flujo de gas de alimentación que comprenda al menos vapor desde al menos una disposición de gas de alimentación a al menos una celda electrolizadora de vapor,
- al menos un dispositivo de movimiento de gas para extraer hidrógeno de al menos una celda electrolizadora de vapor, y
- 15 - al menos una fuente de alimentación externa para el funcionamiento del sistema,

en la que al menos una fuente de alimentación externa está acoplada eléctricamente a al menos un generador de vapor eléctrico de la disposición de gas de alimentación y a al menos una celda electrolizadora de vapor, **caracterizada porque** al menos una celda electrolizadora de vapor y al menos un generador de vapor eléctrico están conectados eléctricamente en paralelo.

2. Sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un calentador de gas auxiliar está dispuesto en paralelo a al menos una celda electrolizadora de vapor y a al menos un generador de vapor eléctrico.

3. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un generador de vapor eléctrico es una caldera de vapor eléctrica o una caldera de vapor de electrodos.

4. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema comprende al menos un dispositivo de separación de gases para la separación y/o purificación de diferentes gases de producto.

5. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema comprende al menos un condensador de vapor en conexión fluida con al menos una celda electrolizadora de vapor.

6. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la disposición de al menos un gas de alimentación comprende un suministro de gas de co-alimentación.

7. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la potencia de la fuente de alimentación es fluctuante.

8. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema comprende un dispositivo de supervisión.

9. Sistema de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el dispositivo de supervisión está conectado eléctricamente o es conectable a una fuente de alimentación no fluctuante.

10. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema comprende un sistema de reciclado para la recirculación del gas de alimentación no convertido.

11. Sistema de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema comprende además un calentador de agua auxiliar para el precalentamiento o la evaporación del agua.

12. Método de funcionamiento de un sistema de electrólisis de vapor, que comprende las etapas de

- Suministrar un sistema de electrólisis de vapor de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11,
- aplicar energía al sistema de electrólisis de vapor y a al menos un generador de vapor eléctrico de al menos una disposición de gas de alimentación,
- imponiendo una tensión a través de al menos una celda del electrolizador de vapor,
- suministrar gas de alimentación que comprenda al menos vapor desde al menos una disposición de gas de alimentación a uno de los electrodos de al menos una celda electrolizadora de vapor,
- Permitir el consumo al menos parcial del gas de alimentación en al menos una celda electrolizadora de vapor para producir hidrógeno,
- extraer hidrógeno de al menos una celda electrolizadora de vapor.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el sistema funciona con energía eléctrica fluctuante.

14. Método según una de las reivindicaciones 12 a 13, en el que al menos una celda electrolizadora de vapor

funciona en condiciones térmicas neutras.

15. Método según una de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el gas de alimentación no convertido se recicla por recirculación a al menos una celda electrolizadora de vapor.

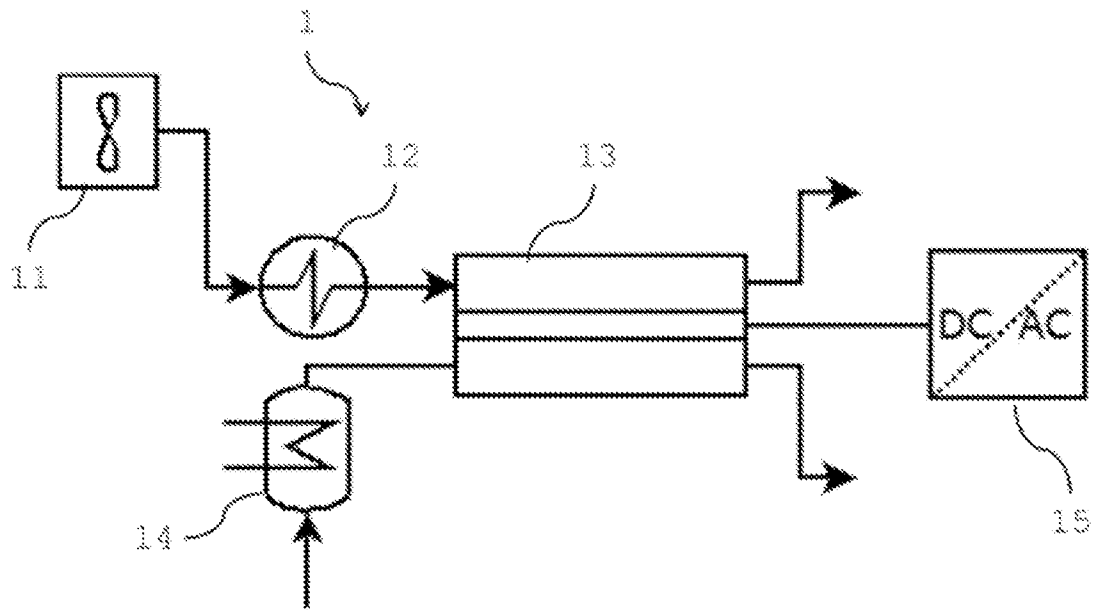


Fig. 1

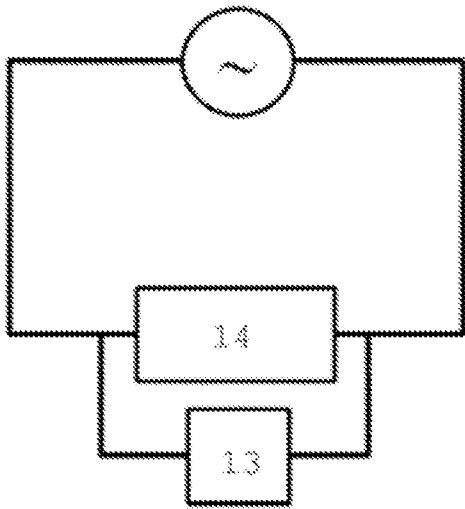


Fig. 2

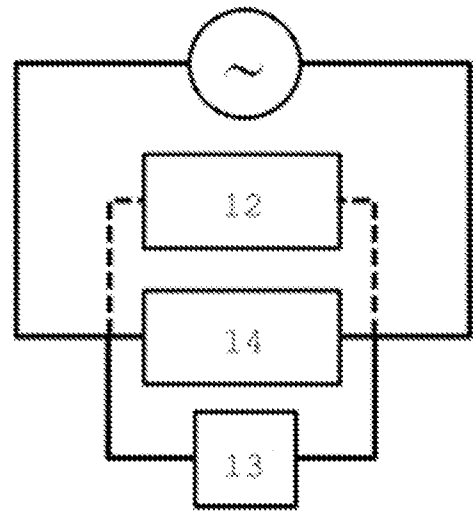


Fig. 3

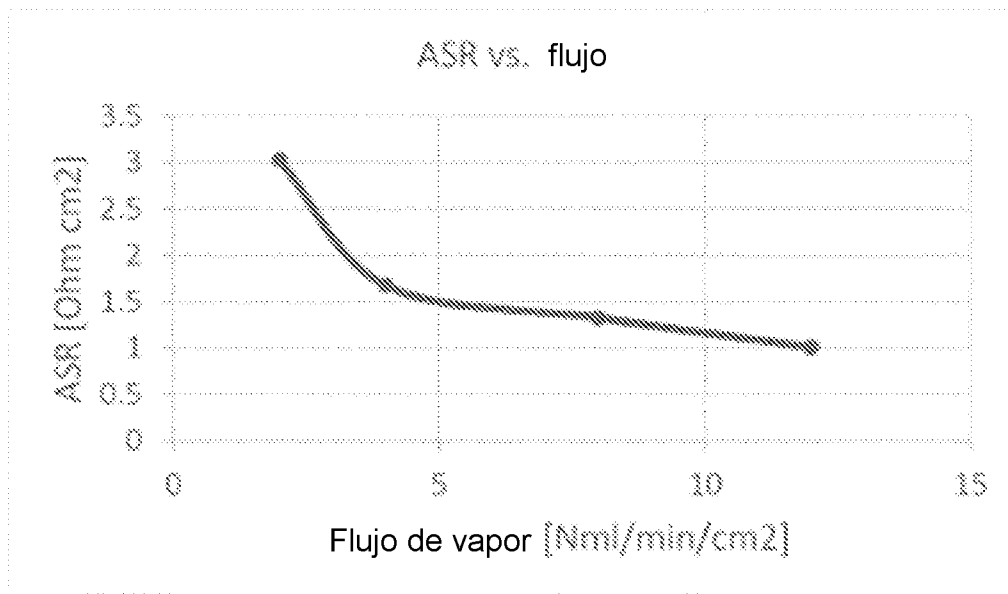


Fig. 4

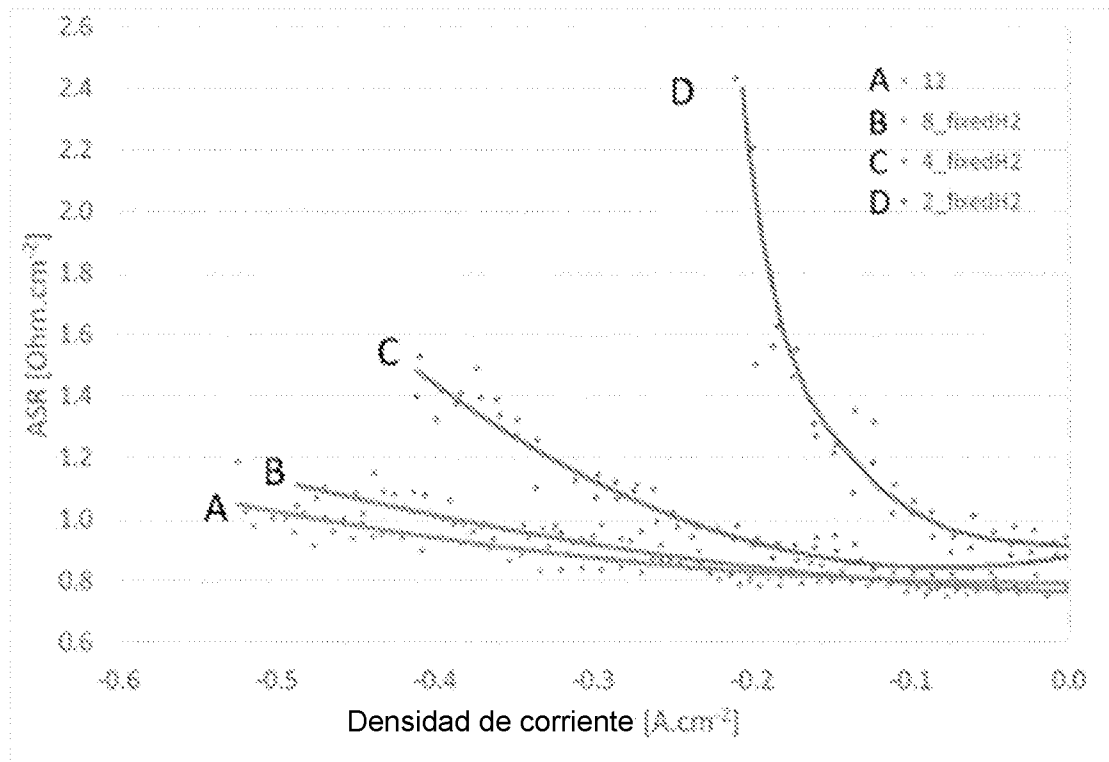


Fig. 5

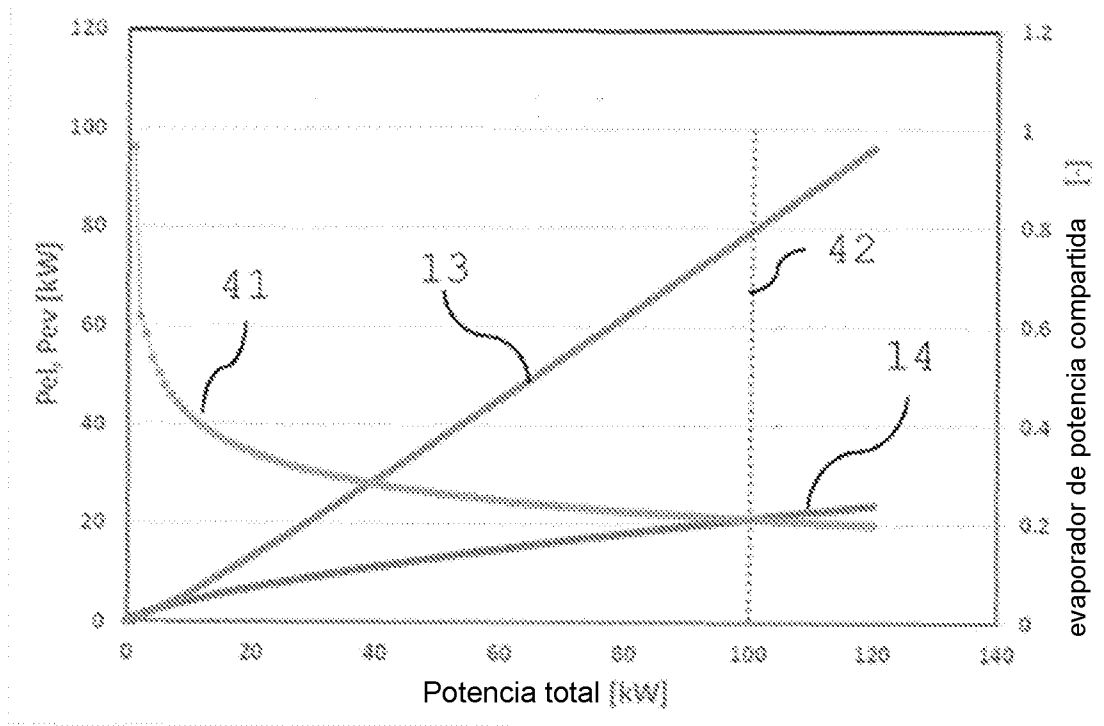


Fig. 6

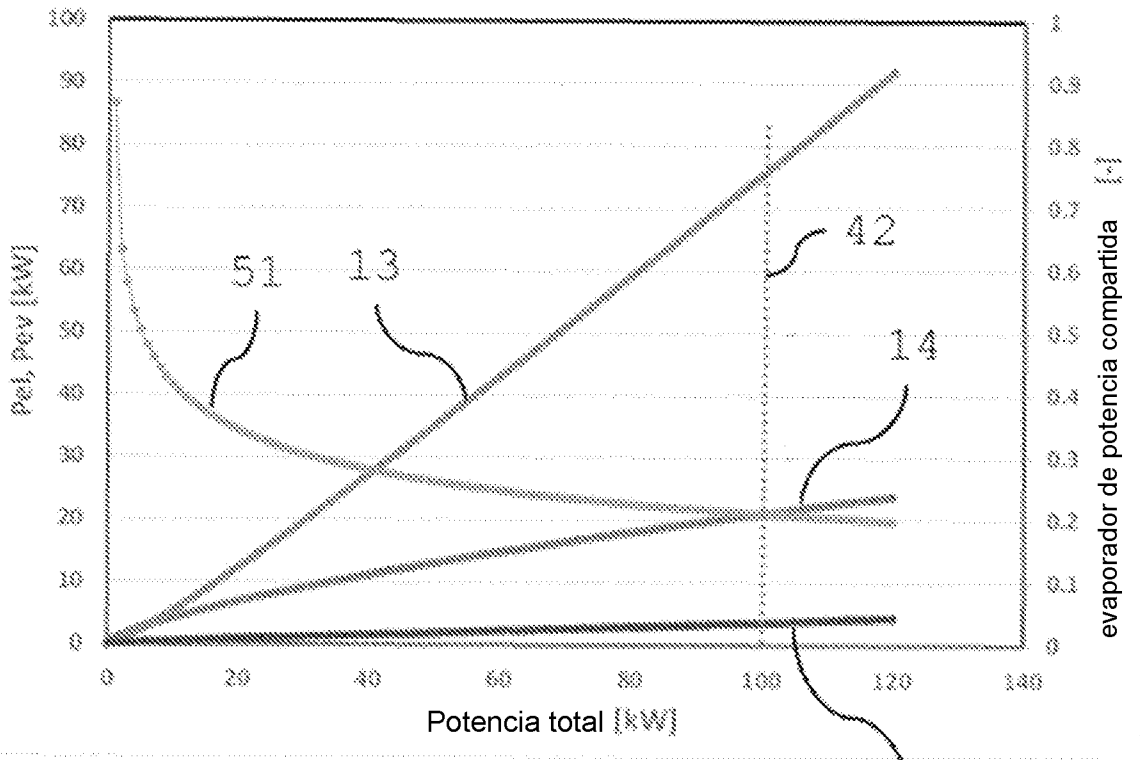


Fig. 7

12

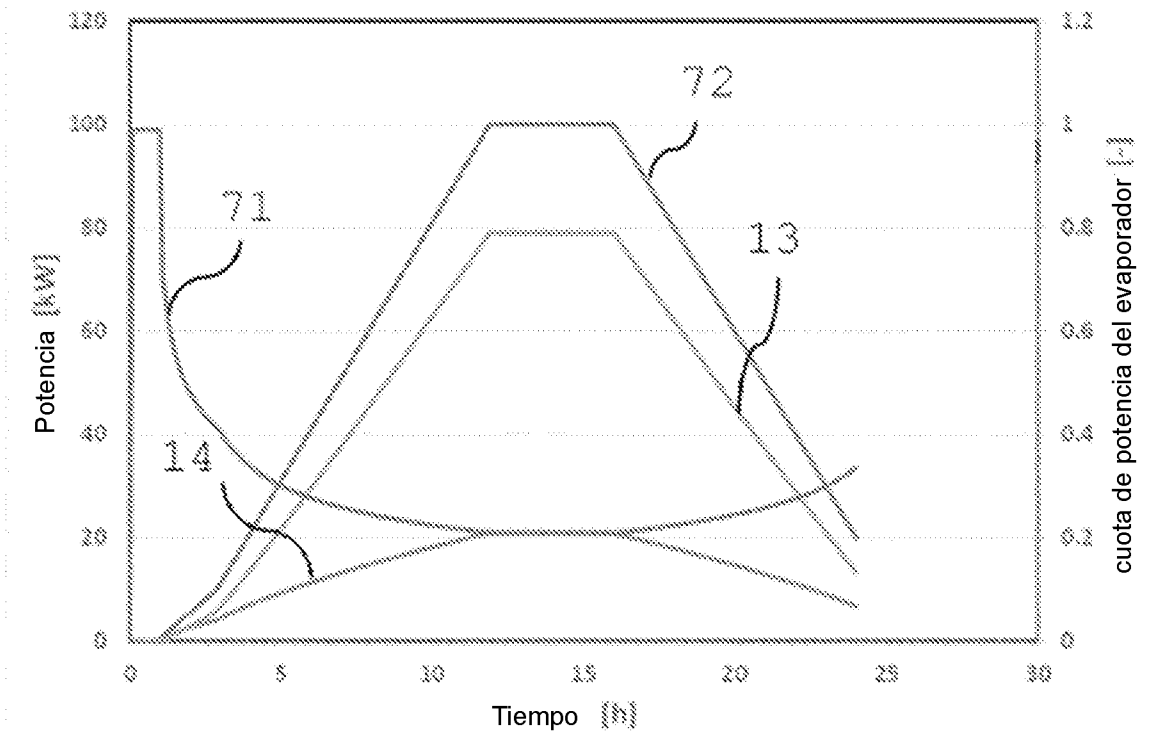


Fig. 8