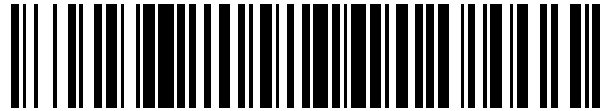


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 824 901**

51 Int. Cl.:

C25B 1/12 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2017 PCT/IB2017/050333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17130092**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2017 E 17709176 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020 EP 3408428**

54 Título: **Celda electrolítica para generar hidrógeno**

30 Prioridad:

26.01.2016 IT UB20160083

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

13.05.2021

73 Titular/es:

**H2 ENGINEERING D.O.O. (100.0%)
Industrijska ulica 12a
6310 Izola , SI**

72 Inventor/es:

**FRATTI, GIOVANNI;
CREMONESE, ROBERTO y
BOCCIA, MASSIMILIANO**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 824 901 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

Celda electrolítica para generar hidrógeno

5 **Campo técnico de invención**

La presente invención se refiere a una celda electrolítica para generar hidrógeno mediante la electrolisis de agua.

10 **Técnica anterior**

Se conocen diversos métodos para generar hidrógeno mediante la electrolisis de agua. Pueden diferenciarse entre:

15 - HHO: esta tecnología usa como electrolito, es decir, los medios que garantizan el paso de corriente dentro de la disolución, hidróxido de potasio KOH o hidróxido de sodio NaOH en una disolución acuosa, normalmente a entre el 25% y el 35% en peso. Esta disolución se coloca entre dos electrodos de acero inoxidable y el agua se divide en hidrógeno y oxígeno en el mismo recipiente aplicando una tensión a los dos electrodos. Esto proporciona una mezcla de gases húmedos (que también contienen el electrolito) en una razón de hidrógeno/oxígeno de 2:1.

20 - Electrolisis de agua alcalina: esta tecnología muy ampliamente usada es conceptualmente similar al método de HHO, siendo la diferencia que los compartimentos en los que se forman hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso están separados por un diafragma de material de plástico que impide que se mezclen entre sí. A la salida de los compartimentos se colocan purificadores adecuados para separar líquido de gas, con la recuperación del electrolito, y para retirar la pequeña parte de oxígeno que, al pasar a través del diafragma, se mezcla con el hidrógeno.

25 - PEM: es el acrónimo de "membrana de electrolito polimérica". En esta tecnología, los compartimentos están separados por una membrana polimérica que actúa como electrolito en estado sólido (membrana electrolítica ácida) y como separador de los compartimentos.

30 - SOE: es el acrónimo de "electrolito de óxido sólido". Esta tecnología requiere el uso de altas temperaturas (HT) mediante vapor de agua y por este motivo también se define como "electrolisis con vapor de agua a HT". En esta tecnología, el electrolito se representa por un diafragma de cerámica.

35 - Alcalina a HT: esta es una nueva tecnología recientemente desarrollada, basada en la tecnología alcalina convencional que mejora el rendimiento de la misma mediante el uso de altas temperaturas (normalmente hasta 400°C).

40 - AEM: es un acrónimo de "membrana de electrolito alcalina", es decir, alcalina con un electrolito de membrana polimérica. Esta es una tecnología recientemente desarrollada y por este motivo todavía no se aplica ampliamente, aunque combina las ventajas de la tecnología de PEM con las de la tecnología alcalina convencional.

45 La producción a gran escala de hidrógeno mediante electrolisis está dominada actualmente por la tecnología alcalina convencional, mientras que, para pequeñas aplicaciones, la tecnología de PEM está altamente extendida. La tecnología de HHO está adaptada para generar una mezcla de gas de muy baja pureza que limita su uso a unas pocas aplicaciones particulares. La electrolisis con vapor de agua a HT (o SOE) se usa únicamente para aplicaciones especiales, mientras que la tecnología alcalina a HT todavía está en fase experimental. La tecnología de AEM está desarrollándose recientemente, sin embargo su aplicación industrial está encontrando algunos problemas debido al desarrollo de membranas (alcalinas) de intercambio aniónico de alto rendimiento y larga duración adecuadas.

50 Las principales ventajas de las tecnologías alcalina convencional y de PEM se derivan de la baja temperatura de funcionamiento (de aproximadamente 80°C y 50°C respectivamente), lo cual hace posible tener un procedimiento de electrolisis con un requisito de calor moderado en comparación con tecnologías de alta temperatura tales como vapor de agua a HT y alcalina a HT. Además, las celdas electrolíticas usadas en las tecnologías alcalina convencional y de PEM tienen fases de arranque y parada relativamente rápidas que, gracias a sus bajas temperaturas de funcionamiento, son menos cruciales que las de las celdas que funcionan a altas temperaturas. Las celdas de membrana polimérica usadas en la tecnología de PEM son menos frágiles en comparación con las celdas de óxido sólido usadas en la tecnología de SOE y, por este motivo, pueden usarse para generar hidrógeno y oxígeno en aplicaciones móviles y a presiones superiores.

60 Con fines prácticos, las tecnologías alcalina convencional y de PEM son las adoptadas principalmente por la industria, aunque la tecnología de AEM está disfrutando de un interés cada vez mayor en el mercado.

65 En comparación con las celdas electrolíticas alcalinas, las celdas de PEM ofrecen un mejor rendimiento de generación de hidrógeno en unidades pequeñas y eficientes que encuentran aplicación en nichos del mercado, aunque muchas empresas están intentando adaptar esta tecnología a la producción de celdas grandes o electrolizadores. Además, las celdas de PEM no usan un electrolito líquido y tienen la ventaja de ofrecer altas

densidades de corriente y altas eficiencias de celda.

Un problema habitual con ambas tecnologías anteriormente mencionadas se refiere a la pureza del hidrógeno generado, que está saturado con vapor de agua. Esto requiere un procedimiento de secado antes de usar o almacenar el hidrógeno.

Un inconveniente adicional se refiere a la posible contaminación que puede producirse de diferentes maneras, dependiendo de la tecnología: de hecho, el electrolito alcalino adsorbe dióxido de carbono muy fácilmente para formar carbonatos, mientras que la membrana polimérica ácida (PEM) requiere el uso de agua extremadamente pura para evitar la acumulación de cationes que compiten con los protones en la transferencia de carga y determinan una resistencia eléctrica aumentada de la celda.

El desarrollo de membranas de intercambio alcalinas (AEM) y su aplicación en celdas de combustible de membrana alcalina (AMFC) se han visto impulsados por la necesidad de reducir el coste de materiales, para hacer que las celdas de combustible sean competitivas con las tecnologías de baterías existentes. De hecho, la naturaleza fuertemente ácida del ionómero y de la membrana de NAFION®, un material desarrollado por DuPont® y que forma la base de la tecnología de PEM, requiere el uso de catalizadores basados en metales nobles costosos, principalmente platino, mientras que la tecnología de AEM permite el uso de catalizadores basados en metales económicos y de electrodos con cinéticas más rápidas.

A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente, la eficiencia total de las tecnologías a baja temperatura (alcalina convencional y PEM) no es de más del 60%, y puede alcanzar picos del 72% con la recuperación térmica. Uno de los sistemas para aumentar la eficiencia energética se representa por el aumento de la temperatura, como es el caso con la tecnología alcalina a HT (hasta 400°C) o con la tecnología de vapor de agua a HT (entre 600°C y 1000°C). Desafortunadamente, los aparatos que realizan tales tecnologías son sin embargo más complicados y tienen dimensiones considerables ya que, a esas temperaturas, el agua está en estado gaseoso y ocupa grandes volúmenes. Además, los sistemas de control de funcionamiento son mucho más complejos.

El documento US 2004/238353, en el que se basa el preámbulo de la reivindicación 1, da a conocer un conjunto de membrana-electrodo unidos para la electrolisis de agua y un electrolizador de agua que usa dicho conjunto de membrana-electrodo unidos.

Un motivo para las bajas eficiencias se debe al hecho de que, en las aplicaciones industriales actuales, la potencia no se suministra directamente a los electrodos y la corriente se alimenta a los electrodos a través de la interposición de materiales de acoplamiento conocidos como colectores de corriente que reducen considerablemente la eficiencia de los electrodos. Normalmente, estos componentes están formados por una malla o espuma a base de níquel.

Otro motivo para el inconveniente anterior se debe al hecho de que las soluciones técnicas disponibles en el mercado proporcionan un aislamiento estanco al agua entre la membrana polimérica y el compartimento anódico (electrodo positivo) que impide que se filtre agua más allá de la membrana y que alcance el cátodo; este aislamiento se logra generalmente mediante sellos de junta tórica que actúan directamente sobre las superficies no metálicas. Esto también se debe a la necesidad de aislar eléctricamente el ánodo del cátodo por medio de materiales de plástico cuyas superficies no son adecuadas para el requisito de estanqueidad al agua. Como resultado, no es posible lograr altos valores de presión generados por el hidrógeno, que oscilan generalmente alrededor de valores de no más de 35 bar.

Sumario de la invención

Por tanto, un objetivo principal de la presente invención es resolver los inconvenientes de la técnica anterior diseñando una celda electrolítica para generar hidrógeno que haga posible simplificar la construcción de un aparato de electrolisis al tiempo que se reduzca considerablemente los costes de producción.

En el alcance del objetivo anterior, un propósito de la presente invención es reducir el tamaño de la celda sin variar la cantidad de hidrógeno generado, o aumentar la salida de hidrógeno sin alterar el tamaño de la celda con respecto a las dimensiones generalmente usadas en el campo de referencia.

Otro propósito de la presente invención es proporcionar una celda con estanqueidad mejorada que pueda resistir altos valores de presión.

Un propósito adicional es aumentar la eficiencia de la celda.

Aún otro propósito es reducir los costes del procedimiento de generación de hidrógeno.

Un último propósito, pero no por ello menos importante, es diseñar una celda electrolítica para generar hidrógeno que logre la tarea y los propósitos anteriores a costes competitivos y que pueda obtenerse con las plantas, maquinaria y equipos bien conocidos habituales.

La tarea y los propósitos anteriores, y otros que resultarán más evidentes en la siguiente descripción, se lograrán mediante una celda electrolítica para generar hidrógeno tal como se define en la reivindicación 1.

5 **Breve descripción de los dibujos**

Características adicionales y las ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción de una realización preferida, pero no exclusiva, ilustrada meramente a modo de ejemplo no limitativo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- 10 - la figura 1 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de una celda electrolítica;
- la figura 2 es una sección transversal de un conjunto de celdas para generar hidrógeno, también definido como pila electrolítica, que comprende dos celdas según la presente invención observadas a lo largo del plano diametral correspondiente a los pasadores de conexión de electrodo;
- 15 - la figura 3 es una sección transversal a lo largo del plano III-III, correspondiente a un plano anódico, del conjunto de celdas de la figura 2;
- 20 - la figura 4 es una sección transversal a lo largo del plano IV-IV, correspondiente a un plano catódico, del conjunto de celdas de la figura 2;
- la figura 5 es un detalle de la figura 2 correspondiente a la porción derecha, haciendo referencia a la figura 2, de la celda superior;
- 25 - la figura 6 es un detalle ampliado correspondiente a la porción mostrada con A de la celda de la figura 5;
- la figura 7 es otro detalle ampliado correspondiente a la porción mostrada con B de la celda de la figura 5.

30 **Descripción detallada de la invención**

Antes de pasar a la descripción detallada de la presente invención, a continuación en el presente documento se facilitan, para una comprensión más clara de la divulgación, las definiciones de los términos usados en la presente descripción con referencia a las figuras anteriores:

- 35 - Celda electrolítica (o simplemente "celda"): es el recipiente en el que tiene lugar la reacción electrolítica. Con referencia a la figura 1, la celda 1 está compuesta esencialmente por un electrodo 2 negativo, un electrodo 3 positivo, una membrana o un diafragma 4, dependiendo de la tecnología;
- 40 - Electrolisis de agua: significa literalmente "dividir el agua" e indica la reacción mediante la cual se divide agua para dar sus componentes básicos, es decir, hidrógeno y oxígeno, mediante el efecto del paso de corriente eléctrica a través de la misma;
- 45 - Pila electrolítica: con referencia a la figura 2, la pila 5 electrolítica es una unidad compuesta por varias celdas para obtener un flujo de hidrógeno mayor. Las celdas están separadas mediante placas 6 de contención bipolar realizadas de acero. El hardware de celda (es decir, el conjunto de todos los componentes dentro de la celda) está soportado por un armazón, mientras que la corriente aplicada para la reacción electrolítica se alimenta a través de colectores de corriente. Todos estos elementos junto con los electrodos 2, 3 y la membrana o el diafragma 4, si lo hay, están contenidos en el armazón. Se apilan varios armazones (por tanto varias celdas) entre sí, dependiendo del flujo de hidrógeno requerido, para formar una pila 5. La pila 5 está cerrada en ambos lados mediante una primera placa 7 de cierre superior y mediante una segunda placa 8 de cierre inferior realizadas de acero o material compuesto de grosor apropiado (placas de extremo);
- 50 - Electrodo negativo: el electrodo 2 negativo es el polo negativo de la corriente que se aplica a la celda. Se desprende hidrógeno en su superficie de contacto. Técnicamente, también se denomina "cátodo";
- 55 - Electrodo positivo: el electrodo 3 positivo es el polo positivo de la corriente que se aplica a la celda. Se desprende oxígeno en su superficie de contacto. Técnicamente, también se denomina "ánodo";
- 60 - Compartimento catódico: el compartimento 9 catódico es la porción de la celda (semicelda) en la que se desprende hidrógeno;
- Compartimento anódico: el compartimento 10 anódico es la porción de la celda (semicelda) en la que se desprende oxígeno;
- 65 - Transferencia de carga iónica (o más simplemente "transferencia de carga"): la carga eléctrica puede transportarse

en un material conductor mediante electrones o en una disolución líquida mediante iones (moléculas cargadas eléctricamente). Con el fin de hacer que pase corriente a través de la disolución, es necesario “cerrar el circuito”, es decir, hacer que haya un ciclo en el que la corriente aplicada desde el exterior se transporta desde un electrodo hasta el otro. Este mecanismo se denomina transferencia de carga iónica y se logra mediante el electrolito, que en el presente caso consiste en la membrana 4;

- Membrana polimérica sólida (o más simplemente “membrana”): la membrana 4 es el componente que está interpuesto entre los dos compartimentos, 10 anódico y 9 catódico, para mantener los gases (hidrógeno y oxígeno) separados durante su generación y que cumple la función de electrolito permitiendo que tenga lugar la transferencia de carga mediante el paso de los iones;

- PEM es el acrónimo de “membrana de electrolito polimérica” (en la bibliografía también se define como “membrana de intercambio de protones”). Además del significado que se le aplica, este término se usa para indicar la tecnología que usa, como separador del compartimento 10 anódico con respecto al compartimento 9 catódico, una membrana 4 polimérica sólida que, tal como ya se mencionó anteriormente, también funciona como electrolito permitiendo el paso de iones H⁺;

- Ion OH⁻: es uno de los dos iones, junto con el ion H⁺, en los que se disocia el agua. También se conoce como ion alcalino. Tiene una alta concentración en sustancias causticas (básicas).

- Ion H⁺: es el otro de los dos iones, junto con el ion OH⁻, en los que se disocia el agua. Tiene una alta concentración en sustancias ácidas.

La presente invención usa básicamente la tecnología de AEM, es decir, alcalina con electrolito polimérico sólido (membrana), lo cual hace posible reducir los costes de producción gracias al uso de catalizadores con una base de metal no noble tanto en el ánodo 3 como en el cátodo 2 y una membrana 4 alcalina normalmente disponible en el mercado o, ventajosamente, una membrana 4 alcalina con las características que se describirán a continuación. El sistema concebido de esta manera ofrece las ventajas tanto de la tecnología alcalina convencional, gracias al uso de materiales de bajo coste, como de la tecnología de PEM, que hace posible tener celdas electrolíticas compactas, alta densidad de corriente y un diferencial de presurización de gas de hasta 30 bar o incluso valores superiores, con el ahorro adicional debido a la simplicidad de la planta debido a la reducción del procedimiento de purificación de hidrógeno.

La tecnología de AEM es la tecnología de electrolisis de agua más innovadora y, tal como ya se mencionó en el preámbulo de la descripción, todavía está escasamente extendida. El principio básico y el esquema de procedimiento, mostrados en la figura 1, son similares a los de la tecnología de PEM, pero en este caso la transferencia de carga se garantiza por iones OH⁻ como en la tecnología alcalina convencional en lugar de iones H⁺, como es el caso en la tecnología de PEM. Por tanto, en la AEM hay una unión de las ventajas de la tecnología alcalina convencional, principalmente la economía de los componentes, con las de la de PEM, principalmente la posibilidad de obtener hidrógeno a alta presión. El hidrógeno obtenido mediante esta tecnología tiene un alto grado de pureza y alta presión sin requerir proporcionar sistemas de purificación posterior y compresión posterior en la salida de la celda.

Esencialmente, las características y ventajas ofrecidas por la tecnología de AEM con respecto a la alcalina convencional y la de PEM son las siguientes, tal como se resumen en la siguiente tabla:

- alta pureza del hidrógeno generado;
- alto flujo de salida de hidrógeno y por tanto alta capacidad de producción;
- alta presión de salida de hidrógeno;
- bajo contenido en agua en el hidrógeno generado y por tanto el procedimiento no requiere secar el hidrógeno;
- bajo coste de materiales;
- baja pureza del agua usada como combustible (es posible usar el agua desmineralizada que se usa normalmente para baterías o planchas);
- bajo mantenimiento.

VENTAJA		TECNOLOGÍA		
		Alcalina de electrolito líquido	PEM (ácida)	AEM, alcalina con membrana
1)	Alta presión de hidrógeno		x	x
2)	Alta pureza de		x	x

hidrógeno			
3) Alto flujo de hidrógeno	x		x
4) Baja calidad del agua usada como combustible	x		x
5) Posibilidad de usar agua desmineralizada tal como se usa en planchas o baterías			x
6) Ausencia de sustancias causticas para el electrolito		x	x
7) Bajo coste de componentes	x		x
8) Bajo contenido en agua en el hidrógeno generado			x
9) Bajo mantenimiento		x	x

5 Con referencia a la figura 1, el esquema de procedimiento de la tecnología de AEM es el siguiente: se bombea el agua de alimentación (H₂O) dentro del compartimento 10 anódico en el que, al penetrar a través de la membrana 4 polimérica sólida, entra en contacto con el electrodo 2 negativo, que, debido a la corriente eléctrica suministrada, fomenta el desprendimiento del hidrógeno gaseoso H₂ en el compartimento 9 catódico. Junto con el hidrógeno gaseoso se forman iones OH⁻, que, al migrar hacia el electrodo 3 positivo, se oponen a la migración del agua desde el compartimento 10 anódico hasta el compartimento 9 catódico. Cuando los iones OH⁻ entran en contacto con el electrodo 3 positivo se produce el desprendimiento de oxígeno O₂, que, después de haber pasado a través del separador 11 de humedad para recuperar el agua presente en el gas, se desprende a la atmósfera. En vez de eso, el hidrógeno gaseoso H₂ formado en el compartimento 9 catódico se recupera con una cantidad muy baja de agua lo cual permite usarlo, para el 90% de las aplicaciones, directamente sin etapas de purificación posteriores. La presencia de la membrana 4 polimérica sólida hace posible comprimir el hidrógeno dentro del compartimento 9 catódico hasta altos valores de presión. Este procedimiento se repite en todas las celdas 1 que constituyen la pila 5 electrolítica.

15 Según un aspecto innovador de la presente invención, la eficiencia de la celda 1 puede aumentarse notablemente mejorando la estanqueidad al agua del aislamiento entre la membrana 4 polimérica y el compartimento 10 anódico (electrodo 3 positivo) con el fin de impedir que se filtre agua más allá de la membrana 4 y alcance el cátodo 2. De esta manera, es posible aumentar las presiones generadas por el hidrógeno, sin usar compresores dedicados.

20 Para lograr esto, la celda 1 electrolítica para generar hidrógeno según la presente invención tiene un compartimento 9 catódico, en el que se genera el hidrógeno que sale de la membrana 4 polimérica, realizado del mismo material que el compartimento 10 anódico.

25 Además, los electrodos tanto 3 anódico como 2 catódico se realizan como un único cuerpo en vez de estar constituidos, como en tecnologías de la técnica anterior, por capas de materiales apiladas unas encima de otras en una estructura de tipo intercalado. Esto hace posible someter las superficies de las porciones de extremo de los electrodos, indicadas en las figuras 6 y 7 con los números de referencia 12, 13, 14, 15 y ubicadas, respectivamente, en la zona central y en la zona periférica de la celda 1, a operaciones de mecanizado de precisión mecánica, por ejemplo esmerilado o pulido con chorro de arena, para hacer que estén particularmente adaptadas para alojar uno o más sellos 16 de tipo junta tórica adecuados para las presiones que se generan durante el desprendimiento de los gases, en particular durante la generación de hidrógeno.

35 Se conoce bien que la eficiencia de la celda es inversamente proporcional a la resistencia de los electrodos, y por tanto los electrodos realizados de una única pieza, en los que no hay ninguna resistencia aumentada en el paso de una capa a la siguiente como en el caso de electrodos con una estructura de tipo intercalada, son más conductores y permiten una eficiencia aumentada de la celda, que, en el caso de la presente invención, puede superar el 80%.

40 Tanto el ánodo 2 como el cátodo 3 consisten en un soporte de una aleación conductora, resistente al entorno alcalino, que tiene una estructura compacta y homogénea sobre la que se aplican, mediante tratamientos de deposición (por ejemplo, pulverización o impresión por serigrafía con posterior sinterización), los catalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y para la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER). De esta manera, los catalizadores también forman un único cuerpo con los electrodos 2 y 3.

45 El material del ánodo 2 puede ser una aleación de metal o un óxido metálico sinterizado, mientras que el cátodo 3 debe realizarse de un material resistente a la corrosión debido al contacto con la membrana 4 alcalina (AEM), que, con el fin de realizar su función de transferencia de carga de los iones OH⁻ transportados por el agua, debe estar necesariamente húmeda.

En lo que se refiere al catalizador, también definido como “electrocatalizador”, recientemente ha habido un aumento muy extendido en el uso de óxidos de metales de transición (TMO) debido a su bajo coste en comparación con los metales nobles (metales del grupo de platino, PGM), tales como iridio y rutenio usados en forma de óxido para la OER, o platino y paladio para la HER.

En la celda según la presente invención es posible usar para la OER mezclas de TMO basados en metal, tales como, por ejemplo, cobre, cobalto, estroncio, lantano, hierro, níquel u otros óxidos del tipo de perovskita o espinelas, mientras que para la HER es posible usar TMO pero con metales diferentes, tales como, por ejemplo, lantano, hierro, níquel, cobalto, manganeso, molibdeno depositado sobre ceria, alúmina, circonia soportada sobre carbono.

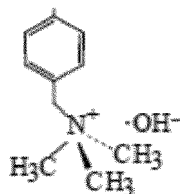
Electrocatalizadores alternativos o complementarios están representados mediante el uso de nanopartículas de sulfuro de molibdeno o derivados de metalo-ftalocianina. La posibilidad de reducir las dimensiones de las nanopartículas de los TMO mediante reacciones de conversión inducidas por litio, que aumentan la superficie y la actividad del catalizador, permite usarlos tanto para OER como para HER, simplificando el procedimiento de producción del catalizador (que es igual para ambos compartimentos) y el procedimiento consiguiente de ensamblaje del sistema.

Todo esto permite una mayor flexibilidad en la producción de la celda, reduciendo considerablemente los costes y aumentando la eficiencia de la celda.

La estanqueidad hidráulica mejorada, lograda haciendo que la membrana 4 funcione en ambas superficies de los electrodos, evita la posible contaminación del hidrógeno provocada por cualquier microfuga de agua a partir del compartimento 10 anódico, también a presiones diferenciales (entre el compartimento 10 anódico y el compartimento 9 catódico) del orden de muchas decenas de bares. De hecho, la celda según la presente invención hace posible tener electrodos que presentan, sólo en las zonas de sellado, una rugosidad inferior a 3 μm , mientras que la porción 17 del electrodo 3 positivo sumergida en el agua (compartimento anódico) puede realizarse ventajosamente con un material diferente, de tipo poroso permeable al agua y conductor, aplicado al electrodo con los mismos tratamientos de deposición que los catalizadores descritos anteriormente, tales como por ejemplo pulverización o impresión por serigrafía con posterior sinterización. Estos tratamientos hacen posible unir íntimamente el material poroso al material de soporte que forma el electrodo 3 tal como para formar todavía un electrodo de un único cuerpo, con reducción evidente de la resistencia y con la posibilidad de modular otras propiedades fisicoquímicas del electrodo, tales como permeabilidad al agua. Todavía ventajosamente, la porción 17 del electrodo 3 positivo sumergida en el agua puede cargarse con catalizadores apropiados del mismo tipo que los descritos anteriormente, que fomentan el intercambio iónico y, al mismo tiempo, aumentan la conductividad eléctrica del compartimento 10 anódico y potencian la eficiencia de la celda. Por tanto, mediante estos tratamientos se obtiene un electrodo cuyo material de soporte está “dopado” con catalizadores y/o materiales diferentes que también pueden variar sus propiedades fisicoquímicas pero que, sin embargo, forman un único cuerpo con el material de soporte.

Ventajosamente, y de una manera similar a la descrita anteriormente, el cátodo 2 puede tener una porción 24 porosa que tiene una extensión radial menor que la porción 17 porosa del ánodo.

La membrana 4 polimérica es una membrana polimérica de intercambio aniónica (o alcalina) cuya funcionalidad se basa en la presencia de grupos catiónicos que garantizan el transporte de los iones OH^- y por tanto la conductividad. El grupo catiónico se representa mediante cloruro de vinil-bencilo (abreviado como VBC):



El sustrato se representa mediante una cadena polimérica tal como, por ejemplo, polietileno (PE) o polipropileno (PP) funcionalizado con el VBC en la cadena lateral.

Aunque la conductividad en este tipo de membrana, en el presente estado de la técnica, está principalmente relacionada con la presencia de grupos VBC en la cadena lateral, las demás características de la membrana dependen principalmente de la cadena principal del polímero, que representa su sustrato.

Una membrana innovadora particularmente adecuada para usarse en la presente invención puede basarse en cadenas poliméricas principales, tales como por ejemplo PE, PP, polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), co o terpolímeros basados en poliestireno (PS). La razón de higrófila/hidrófoba puede variarse dependiendo del tipo de cadena lateral injertada y de su longitud. La resistencia térmica y mecánica puede ajustarse basándose en el porcentaje de grupos reticulados, usando habitualmente una amina bifuncional tal como 1,4-diazobis[2.2.2]octano

(DABCO).

El sustrato puede realizarse de óxido de grafeno (GO), un material muy versátil, resistente y fácil de encontrar. Es posible funcionalizarlo con VBC u otro grupo amida directamente durante la síntesis. En un procedimiento tras la síntesis, es posible introducir los catalizadores para la HER y para la OER que pueden coincidir, es decir, realizarse del mismo material, con una reducción de los costes del procedimiento de producción, mediante la síntesis de un único catalizador para ambos electrodos.

La funcionalización del sustrato puede lograrse de diversas maneras, por ejemplo mediante reacciones de acoplamiento de radicales inducidas mediante radiación, y las características de la membrana pueden mejorarse introduciendo nanopartículas específicas en su estructura. Una realización diferente puede contemplar la adopción de materiales de cerámica dispersados en la membrana, con una resistencia mecánica consiguiente mayor.

En las figuras 2 a 4 se representa esquemáticamente una pila 5 electrolítica que comprende una pluralidad de celdas realizadas según la presente invención, mientras que las figuras 5 a 7 muestran algunos detalles del conjunto.

Se proporciona un primer conducto 18 de entrada de agua en una primera porción periférica de la primera placa 7 de cierre superior que pasa a través de las placas 6 de restricción y los electrodos 2, 3. En la superficie inferior de cada electrodo 3 positivo se extrae el agua del conducto 18 de entrada a través de una canalización adecuada de modo que una fase de agua 19 puede extenderse sustancialmente sobre toda la superficie inferior del ánodo 3, que por tanto se mantiene "humedecido" tal como para provocar el procedimiento de electrolisis.

En una segunda porción periférica de la primera placa 7 de cierre superior se proporciona un segundo conducto 20 para el flujo de salida del agua mezclada con oxígeno, formada durante el procedimiento de electrolisis, de la misma manera de canalización que la entrada. Se proporcionan de manera adecuada sellos, ventajosamente de tipo de junta tórica, en las placas 6 de restricción y en los electrodos 2, 3 para garantizar la estanqueidad al agua.

Según una característica innovadora de la presente invención, el hidrógeno generado se transporta a través de un colector 21 central que, al mismo tiempo, hace posible insertar un tirante 22 dispuesto de manera coaxial al colector 21 central y adecuado para reducir considerablemente las deformaciones de tipo por flexión que tienen lugar en la zona central de las celdas debido al desprendimiento interno de gas hidrógeno a alta presión.

Una abertura 23 formada en el tirante 22 comunica el compartimento 9 catódico, en el que se genera el hidrógeno, con el colector 21 central para permitir el paso del hidrógeno producido por el compartimento 9 catódico al colector 21 central, que transporta el hidrógeno hacia fuera, por ejemplo, hacia un recipiente de recogida para almacenar el hidrógeno comprimido.

Se indica que esta configuración particular hace posible distribuir el agua sobre toda la superficie del ánodo 3 para tener una superficie de intercambio más grande y por tanto lograr una producción de hidrógeno aumentada o, alternativamente, reducir las dimensiones de la celda para tener pilas más compactas. De lo contrario, incluso en aplicaciones de la técnica anterior recientes, la distribución del agua se lleva a cabo de una manera sustancialmente anular o radial, usando por tanto sólo una porción de la superficie del electrodo.

Tal como se muestra en la figura 2, el tirante 22 central se sujeta a las dos placas 7, 8 de cierre de la pila 5 electrolítica para mantener las celdas individuales perfectamente presionadas una contra otra y evitar posibles flexiones de la zona central de las celdas. Esta disposición estructural hace posible aumentar las presiones de funcionamiento de la pila electrolítica en comparación con sistemas similares encontrados en el mercado, sin requerir un aumento excesivo del peso y las dimensiones de la planta, además de impedir cualquier fuga lateral debida a una deformación de las celdas.

Naturalmente, la configuración anterior también puede aplicarse igualmente a una pila que comprende una única celda encerrada entre dos placas 7, 8 de cierre en vez de un grupo de celdas apiladas, mientras que se logran las mismas ventajas que las indicadas anteriormente.

La inserción del tirante 22 dotado de un colector 21 central coaxial para recoger y transportar el hidrógeno generado se permite mediante el hecho de que los electrodos se realizan de una única pieza para formar un único cuerpo con los catalizadores respectivos, tal como se describió anteriormente. El colector 21 está en comunicación con la parte central del cátodo 3 a través de la abertura 23 y está aislado mediante simples sellos 16 de tipo de junta tórica. En el estado de la técnica, no es posible insertar un tirante de este tipo debido al hecho de que los electrodos y los catalizadores se realizan en una disposición de tipo intercalado y con materiales diferentes, de modo que no es posible obtener superficies uniformes y con baja rugosidad de superficie por medio de operaciones mecánicas que pueden actuar conjuntamente con los sellos 16 para garantizar una estanqueidad perfecta. Por este motivo, además, las presiones que pueden lograrse con las tecnologías actuales están limitadas a unas pocas decenas de bares. En la presente invención, tal como ya se explicó anteriormente, las presiones de funcionamiento pueden aumentarse considerablemente y por tanto pueden acumularse cantidades mayores de gas en volúmenes más pequeños (hasta

10 veces más pequeños), para poder lograr una reducción considerable en las dimensiones de la celda generándose cantidades iguales de hidrógeno, y por tanto lograr un tamaño más compacto y más pequeño de la planta.

5 La disposición de las celdas en la pila 5 ilustrada esquemáticamente en la figura 2, en la que se muestran dos celdas consecutivas a modo de ejemplo, hace posible conectar todos los electrodos 2 de cátodo al mismo potencial, para lograr una conexión eficaz en paralelo, y por tanto un suministro de potencia más eficiente con un aumento consiguiente de la eficiencia; puede decirse lo mismo para los electrodos 3 de ánodo, haciendo así posible tener la misma diferencia de potencial eléctrico para cada electrodo de las celdas individuales. Esto también se logra mediante la inserción de las placas 6 de restricción de material aislante. Esta nueva disposición de las celdas, en la que cada electrodo se alimenta de manera independiente, y el mejor soporte de la membrana sobre zonas perfectamente lisas, permite una distribución igual de tensión sobre las superficies individuales de la membrana y sobre las superficies de los electrodos al tiempo que se evitan posibles puntos de sobrepotencial con emisiones de fuentes puntuales de descargas eléctricas que son perjudiciales para el correcto funcionamiento de las celdas; tales descargas eléctricas pueden dañar la integridad de los componentes internos en la celda, especialmente la membrana. Además, la alimentación independiente de los electrodos hace posible aumentar, con tensión que es igual, la corriente de suministro y reforzar la eficiencia de la celda al tiempo que se reducen las dimensiones con una producción de hidrógeno igual. La mayor eficiencia lograda hace posible reducir el tamaño de las celdas aproximadamente a la mitad con una generación de hidrógeno igual.

10 Esta nueva configuración hace posible, además, tener componentes internos más precisos (con mejores tolerancias mecánicas), y la adopción del tirante central permite la producción de celdas más grandes en comparación con las actuales sin tener que reducir las presiones de funcionamiento.

15 En las aplicaciones de la técnica anterior que usan el mismo tipo de membrana, pero con electrodos compuestos por una pluralidad de componentes dispuestos en una estructura de tipo intercalado, no es posible obtener el mismo tipo de conexión en paralelo porque la distribución interna de los potenciales eléctricos de las celdas individuales depende de cómo se transmite la corriente a través de los elementos individuales que constituyen los electrodos, y por tanto de las caídas de potencial inevitables de un componente al siguiente. Tales caídas de potencial no pueden ser exactamente iguales para cada electrodo individual y cada celda individual. Por tanto, en el estado de la técnica actual, no es posible tener la misma diferencia de potencial en cada celda individual.

20 Por tanto, a partir de lo anterior, resulta evidente cómo la presente invención logra los propósitos y las ventajas previstos inicialmente: de hecho, se ha diseñado una celda electrolítica para la generación de hidrógeno que hace posible simplificar la construcción de una planta de electrolisis mientras se reducen considerablemente los costes de producción, además de tener una reducción considerable de las dimensiones de la celda, con una salida de hidrógeno igual, y lograr de esta manera una estructura extremadamente compacta de la celda y por consiguiente de la planta relativa.

25 Además, se ha realizado una celda que tiene una capacidad de sellado mejorada con la capacidad de resistir altas presiones y haciendo posible aumentar considerablemente la eficiencia de la celda, además de permitir la producción de celdas más grandes en comparación con las celdas actuales sin tener que reducir las presiones de funcionamiento.

30 Naturalmente, la presente invención puede someterse a muchas aplicaciones, modificaciones o variantes sin alejarse de ese modo del alcance de patente protección, tal como se define por la reivindicación independiente 1.

35 Además, los materiales y equipos usados para implementar la presente invención, así como las formas y dimensiones de los componentes individuales, pueden ser los más apropiados para cumplir con los requisitos específicos.

REIVINDICACIONES

1. Celda electrolítica para generar hidrógeno mediante electrolisis de agua que comprende un compartimento (10) anódico y un compartimento (9) catódico separados por una membrana (4) alcalina de electrolito polimérica sólida, comprendiendo dicho compartimento (10) anódico un electrodo positivo o ánodo (3) al menos parcialmente sumergido en una fase de agua (19) y comprendiendo dicho compartimento (9) catódico un electrodo negativo o cátodo (2), estando dicha celda (1) comprendida entre una primera placa (7) de cierre y una segunda placa (8) de cierre, proporcionándose un tirante (22) en una porción central de dicha primera placa (7) de cierre, pasando dicho tirante (22) a través de dicha primera placa (7) de cierre, dicha celda (1) y dicha segunda placa (8) de cierre, un colector (21) central para transmitir el hidrógeno generado en dicho compartimento (9) catódico que está dispuesto de manera coaxial con respecto a dicho tirante (22), caracterizada porque dicho colector (21) central se comunica con dicho compartimento (9) catódico mediante una abertura (23) obtenida en dicho tirante (22), dicho cátodo (2) y dicho ánodo (3) se realizan respectivamente como un único cuerpo de tal manera que las superficies de las porciones de extremo respectivas de dicho cátodo (2) y dicho ánodo (3) dispuestas respectivamente en una región periférica y en una región central de dicha celda (1) están adaptadas para someterse a mecanizado para operaciones de acabado de precisión para hacer que dichas superficies estén adaptadas para alojar uno o más sellos (16) para resistir altas presiones de funcionamiento generadas durante la generación de hidrógeno.
2. Celda electrolítica según la reivindicación 1, en la que se aplican catalizadores adecuados adaptados para activar la reacción de hidrógeno (HER) y, respectivamente, de oxígeno (OER), respectivamente en dicho cátodo (2) y dicho ánodo (3) mediante procedimientos de deposición, formando dichos catalizadores un único cuerpo con dicho cátodo (2) y, respectivamente, dicho ánodo (3).
3. Celda electrolítica según la reivindicación 1, en la que se proporciona un primer conducto (18) de entrada de agua en una primera porción periférica de dicha primera placa (7) de cierre, proporcionándose una canalización adecuada en una superficie inferior de dicho ánodo (3) para extraer una cantidad de agua a partir de dicho primer conducto (18) de entrada de agua para formar una fase de agua (19), estando al menos una porción (17) de dicho ánodo (3) sumergida en dicha fase de agua (19).
4. Celda electrolítica según la reivindicación 3, en la que toda la superficie inferior de dicho ánodo (3) está sumergida en dicha fase de agua (19).
5. Celda electrolítica según la reivindicación 3, en la que dicha porción (17) sumergida en dicha fase de agua (19) se realiza de material conductor poroso permeable al agua aplicado a dicho ánodo (3) mediante procedimientos de deposición para formar un único cuerpo con el material que constituye dicho ánodo (3).
6. Celda electrolítica según la reivindicación 1, en la que dicho tirante (22) está sujeto a dicha primera placa (7) de cierre y a dicha segunda placa (8) de cierre.
7. Pila (5) electrolítica que comprende una pluralidad de celdas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, estando dichas celdas mutuamente solapadas y mutuamente separadas mediante placas (6) de restricción, estando dicha pila (5) electrolítica comprendida entre una primera placa (7) de cierre y una segunda placa (8) de cierre.
8. Pila (5) electrolítica según la reivindicación 7, en la que los electrodos (2) negativos y los electrodos (3) positivos de dicha pluralidad de celdas están conectados al mismo potencial eléctrico de tal manera que se obtiene una conexión en paralelo entre dichos electrodos (2) negativos y electrodos (3) positivos.

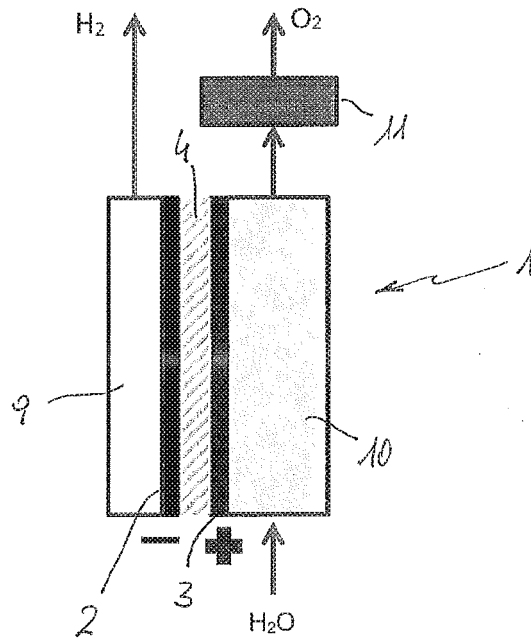


FIG. 1

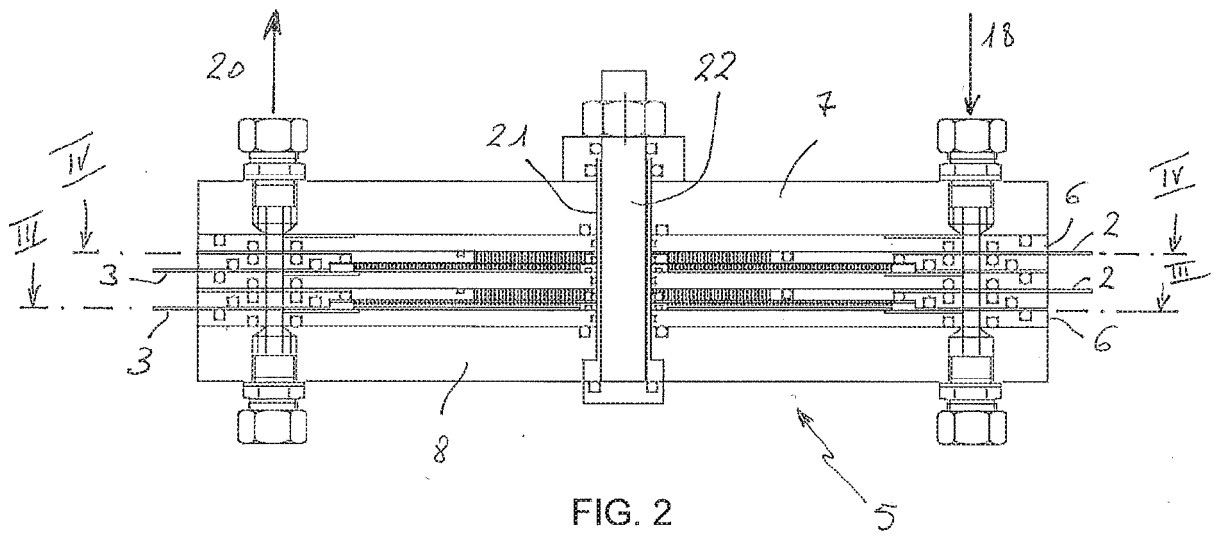


FIG. 2

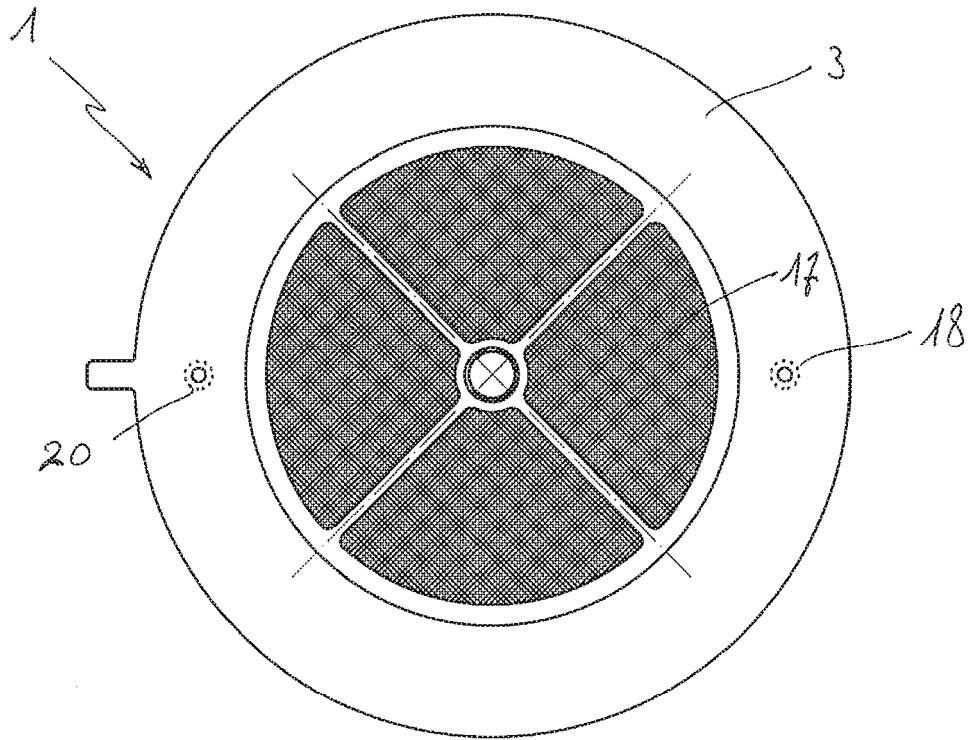


FIG. 3

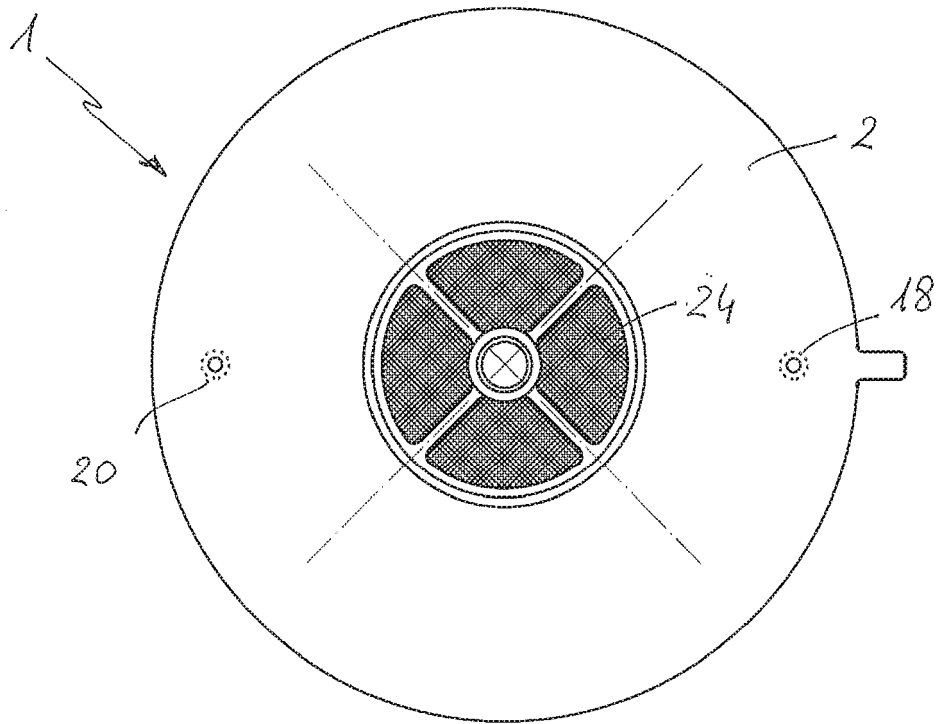
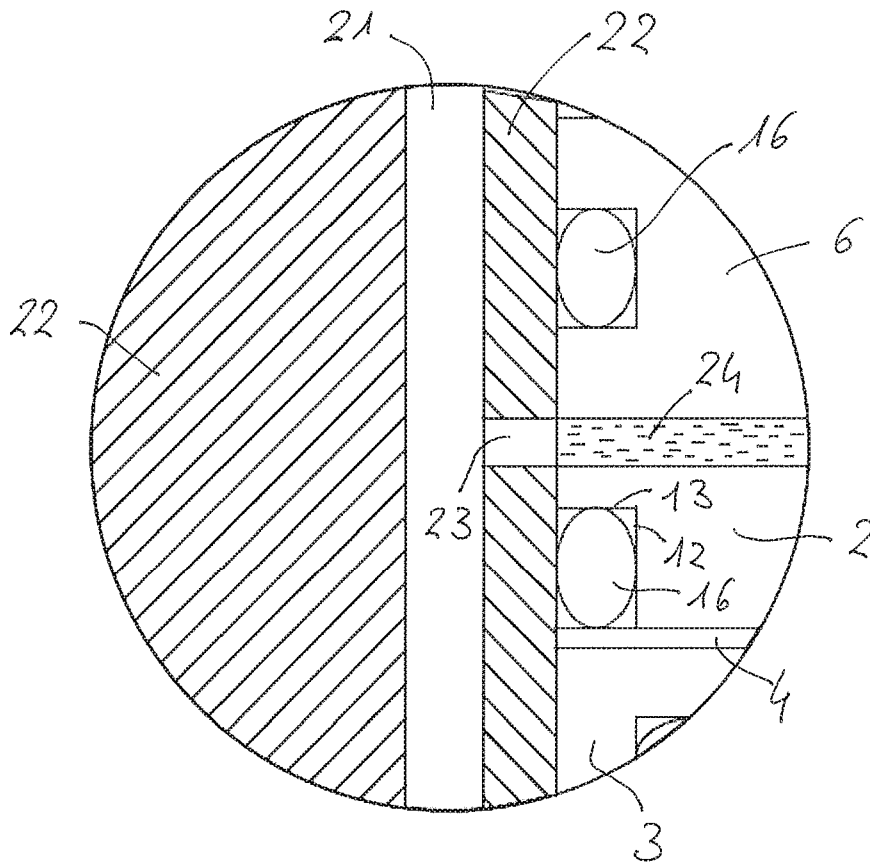
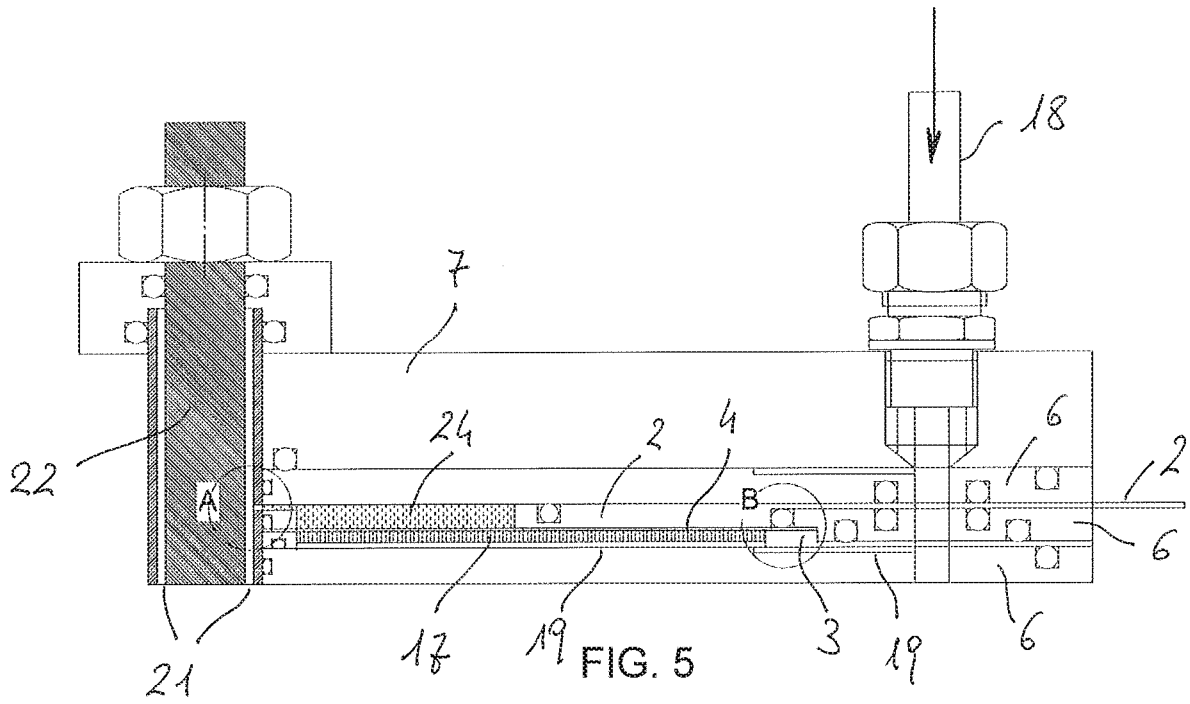


FIG. 4



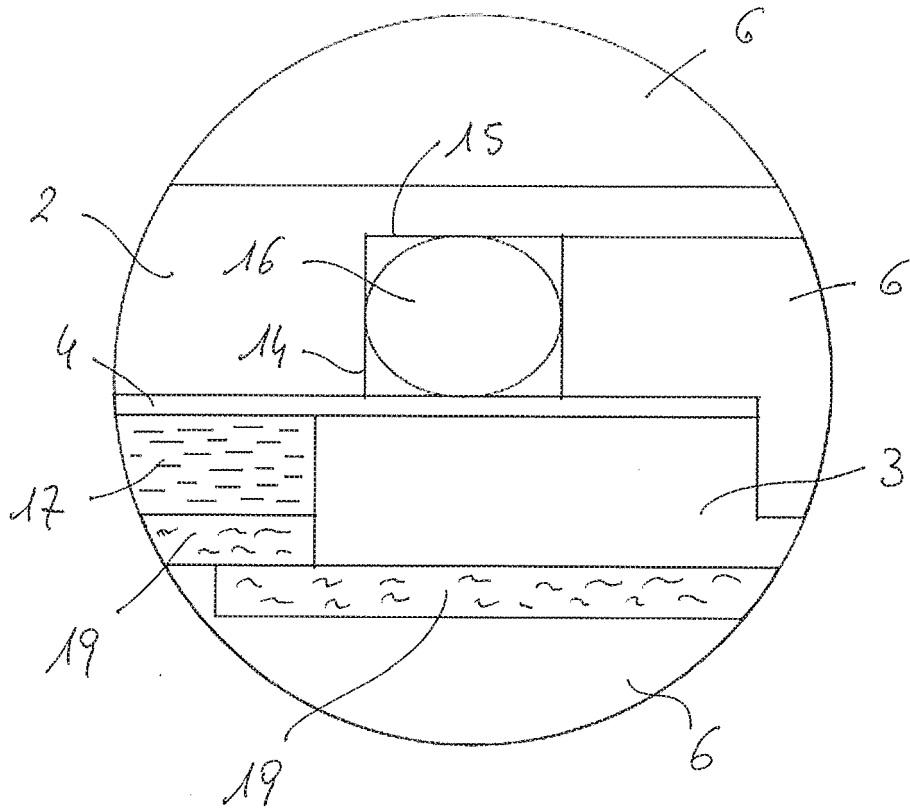


FIG. 7