



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 582**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2006.01)

**C25B 9/00** (2006.01)

**C25B 9/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786672 .9**

96 Fecha de presentación : **31.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2181202**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54

Título: **Electrolizador de alta temperatura y alta presión, de funcionamiento alotérmico.**

30

Prioridad: **02.08.2007 FR 07 56903**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.10.2011**

73

Titular/es: **Commissariat a l'Énergie Atomique et  
aux Énergies Alternatives  
Bâtiment "Le Ponant D"  
25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Aujollet, Patrick**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 365 582 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

Electrolizador de alta temperatura y alta presión, de funcionamiento alotérmico

5 **Campo técnico y técnica anterior**

La invención se refiere al campo de las electrólisis endotérmicas a alta temperatura, del orden de varios cientos de grados Celsius, para disociar un reactivo en fase líquida o de vapor.

10 La presente invención se refiere más en particular a un electrolizador de alta temperatura con funcionamiento alotérmico, que ofrece unas condiciones de funcionamiento estables y homogéneas.

A continuación, para hacer la descripción más clara, tomaremos el caso de la electrólisis del agua.

15 Durante el establecimiento de la corriente en los terminales de un electrolizador, una parte de la energía suministrada por la fuente de corriente continua se va a transformar en calor en los diferentes conductores y contactos eléctricos, pero también durante la transferencia de los iones a través del electrolito. Todos estos fenómenos disipativos contribuyen a una pérdida inútil de energía eléctrica, los desarrollos tecnológicos actuales apuntan a la vez a la limitación de estos fenómenos y al tiempo de funcionamiento estable de los electrolizadores.

20 Por otra parte, el aporte de energía necesaria para la reacción de disociación de la molécula de agua se puede descomponer en una parte de energía eléctrica y una parte de calor. La cantidad máxima de calor que puede absorber la reacción de disociación del agua aumenta con la temperatura.

25 Los resultados experimentales actuales muestran que por debajo del umbral de temperatura del orden de 750 °C los electrolizadores no pueden tener más que un funcionamiento exotérmico, p. ej. el calor generado por los fenómenos disipativos ligados al establecimiento de la corriente eléctrica es superior o igual al calor que puede consumir la reacción de electrólisis del agua. El calor excedentario se debe transmitir entonces a una fuente fría.

30 Por encima de este umbral de temperatura del orden de 750 °C que se denominará umbral de endotermicidad de los electrolizadores, los electrolizadores pueden tener un funcionamiento autotérmico, es decir que toda la energía necesaria para la disociación de la molécula de agua, p. ej. calor y trabajo, la aporta la corriente eléctrica de alimentación de los electrolizadores.

35 Por encima de este umbral de temperatura la teoría y los resultados experimentales muestran que los electrolizadores pueden tener de una manera ventajosa un funcionamiento endotérmico, p. ej. alotérmico, es decir que una parte de la energía necesaria para la disociación de la molécula de agua se transmite de forma directa en forma de calor desde una fuente caliente externa al electrolizador.

40 Se prefiere el funcionamiento alotérmico, puesto que permite reducir la cantidad de energía eléctrica necesaria que hay que aportar al electrolizador para permitir la electrólisis.

45 Se conoce un electrolizador de agua, denominado alcalino, en el que la reacción de electrólisis se realiza en un medio líquido alcalino. El ánodo y el cátodo se separan mediante una membrana iónica o un diafragma por el que circulan unos iones OH<sup>-</sup>.

Las reacciones en los electrodos se expresan:

- 50
- En el cátodo:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
  - En el ánodo:  $2\text{OH}^- \Rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

Este electrolizador funciona con unos valores de temperatura inferiores al valor de saturación de la solución alcalina (de 80 °C a 90 °C a un bar y de 130 °C a 160 °C a 30 bares).

55 La diferencia de potencial que es necesario mantener entre los electrodos varía entre 1,75 voltios y 2,05 voltios según los valores de resistencia eléctrica de los electrodos y de la membrana (resistencia al paso del ión OH<sup>-</sup>).

Estos valores son superiores al valor de diferencia de potencial teórico (del orden de 1,49 voltios a este nivel de temperatura) estrictamente necesario para la reacción de disociación del agua líquida.

60 Debido a los fenómenos térmicos disipativos ligados a las sobretensiones de activación de las reacciones químicas y a los bajos valores de la conductividad de los electrodos, de la solución alcalina y de la membrana iónica, entre un 15 % y un 25 % de la energía total suministrada al aparato se va a perder en forma de calor transmitido a la fuente fría. El funcionamiento de este electrolizador es, por lo tanto, exclusivamente exotérmico.

65 También existe un electrolizador de membrana protónica cuyo funcionamiento es exotérmico, en el que la electrólisis

se realiza en fase de vapor. El ánodo y el cátodo están separados mediante una membrana protónica por la que circulan los iones  $H^+$ . Las reacciones en los electrodos se expresan:

- 5
- En el ánodo:  $H_2O \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$
  - En el cátodo:  $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$

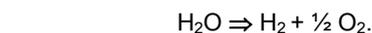
La temperatura de funcionamiento de este tipo de electrolizador está limitada por la resistencia mecánica de la membrana de polímero, que se sitúa dentro del intervalo [300 – 400 °C].

10 También existen unos electrolizadores que funcionan a muy elevadas temperaturas, denominados electrolizadores de alta temperatura con electrolito procedente de la tecnología de las pilas de combustible con membrana de óxido (« Solid Oxide Fuel Cell » en la terminología anglosajona), que funcionan según el modo autotérmico. Estos electrolizadores se encuentran en la actualidad en fase experimental o de prototipo de demostración, se alimentan con vapor de agua o con una mezcla de vapor/hidrógeno a muy alta temperatura, pero no pueden funcionar a alta presión, p. ej. varias decenas de bares, de vapor de agua o de mezcla de alimentación.

Las reacciones de óxido reducción en los electrodos se expresan:

- 20
- En el ánodo, oxidación de los iones de oxígeno:  $O^{2-} \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$  (I)
  - En el cátodo, reducción del vapor de agua:  $H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + O^{2-}$  (II)

Para llegar a la reacción global:



El vapor de agua sobrecalentada llega al cátodo. Al nivel de los puntos reactivos, este se reduce para formar hidrógeno y algunos iones  $O^{2-}$ . El vapor de agua se enriquece con hidrógeno mientras que los iones  $O^{2-}$  migran a través de la membrana por efecto del campo eléctrico. En el ánodo, los iones van a liberar sus electrones para formar las moléculas de oxígeno.

30 Los materiales que habitualmente se utilizan para el electrodo son de tipo cerámica metálica, dispuestos sobre una placa bipolar metálica y de tipo cerámica conductora de iones para el electrolito. Estos materiales cerámicos presentan unos valores de resistividad eléctrica e iónica que se reducen con la temperatura, lo que tiende a reducir la cantidad de calor generado por el paso de la corriente eléctrica con el aumento de la temperatura de funcionamiento.

40 El diseño de los electrolizadores que se desarrollan actualmente en el que el flujo de la mezcla de vapor de agua e hidrógeno a presión se realiza dentro de una cavidad formada por los electrodos de material cerámico rodeados de aire a la presión atmosférica no permite, en la actualidad, a este tipo de electrolizador un funcionamiento a alta presión, p. ej. varias decenas de bares, de mezcla gaseosa.

45 Por el contrario, la reducción de la cantidad de calor generado por los fenómenos disipativos y la evolución de las características termodinámicas de la reacción de descomposición del agua con el valor de temperatura confieren a este tipo de electrolizador la posibilidad de funcionamiento endotérmico, pero en ese caso se necesita mantener el vapor de agua a una temperatura superior al umbral de endotermicidad en todo el electrolizador.

En la actualidad existen dos soluciones para aportar el calor necesario para el funcionamiento del electrolizador en modo endotérmico.

50 La primera solución, descrita por A. Shin (International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32 (2007), 1.486-1.491), consiste en aportar esta energía mediante calentamiento directo del vapor de agua que hay que disociar por medio de un intercambiador de calor colocado por encima del electrolizador. Pero los cálculos térmicos de simulación de electrolizador en funcionamiento endotérmico muestran:

55 – que es necesario, para conservar unas buenas condiciones de funcionamiento endotérmico, p. ej. una temperatura superior al umbral de endotermicidad en todo el electrolizador, tener un sobrecalentamiento y un flujo importantes del vapor de agua a la entrada del electrolizador, lo que teniendo en cuenta el nivel de temperatura requerido (más de 1.100 °C en este caso) va a encarecer en gran medida los costes de la caldera y de toda la instalación;

60 – que esta solución no es la más indicada para proporcionar unas condiciones estables y homogéneas de temperatura de funcionamiento del electrolizador a menos que se tengan unos importantes caudales máxicos de vapor de agua de alimentación.

65 Esto se va a traducir en unas instalaciones de acondicionamiento y de recirculación de gran capacidad cuando la presión de vapor de agua soportada por las instalaciones, en particular el electrolizador, no puede superar unos

valores de algunos bares. Esto se va a traducir también en unas velocidades, por lo tanto unas pérdidas de carga, importantes para los flujos dentro del intercambiador, el electrolizador y las tuberías, lo que se va a reflejar en el gasto en energía de los aparatos de compresión.

5 La segunda solución consiste en aportar el calor necesario por medio de un gas caloportador caliente mezclado con el vapor de agua o con la mezcla de vapor de agua/hidrógeno que entra dentro del electrolizador, esta solución necesita un aparato adicional para separar los cuerpos químicos por debajo del electrolizador con el fin de recuperar el gas caloportador, lo que ocasiona pérdidas de gas caloportador. También necesita un caudal másico importante de gas caloportador a baja presión, lo que implica una limitación de las prestaciones, p. ej. pérdidas de carga de los gases a través del electrolizador y potencia limitada del electrolizador.

10 El documento WO2004/113590 describe un dispositivo para realizar electrólisis alcalinas, pero estas no tienen lugar en fase líquida, lo que limita la temperatura de funcionamiento a unos valores inferiores a la temperatura crítica del agua, que es de 374 °C. Por consiguiente, este dispositivo no permite funcionar en una gama de temperaturas que permita alcanzar unos valores de tensión reversible para un funcionamiento endotérmico. Para alcanzar unos valores de tensión reversible lo suficientemente bajos a estas temperaturas como para funcionar en modo endotérmico, habría que alcanzar unas presiones muy bajas, ampliamente inferiores a 1 bar, lo que impide cualquier aplicación en instalaciones medianas y grandes. En efecto, no se pueden diseñar canalizaciones y plantas de compresión que permitan evitar fuertes pérdidas de carga para unos niveles de presión tan bajos.

15 En consecuencia, las soluciones que se conocen en la actualidad no permiten reducir de manera eficaz el consumo de la energía que hay que aportar al electrolizador, puesto que se requiere un importante sobrecalentamiento.

20 Por otra parte, estos electrolizadores no permiten garantizar una temperatura homogénea en el interior del electrolizador. Ahora bien, para obtener un funcionamiento homogéneo del electrolizador, lo que es una de las condiciones de longevidad de los componentes y de prestaciones del electrolizador, se busca limitar las variaciones de temperatura en el propio interior del electrolizador.

25 Es, por lo tanto, un objetivo de la presente invención ofrecer un electrolizador apto para funcionar de manera endotérmica con un consumo energético optimizado y un funcionamiento estable y homogéneo en temperatura.

30 Es también un objetivo de la presente invención ofrecer un electrolizador de alta temperatura y alta presión cuyo consumo de energía eléctrica es reducido.

### 35 **Descripción de la invención**

El objetivo que se ha enunciado con anterioridad se alcanza mediante un electrolizador que consta de un sistema integrado de calentamiento. De este modo el baño electrolítico se calienta directamente dentro del electrolizador, lo que permite limitar la pérdida de calor y ofrecer una temperatura prácticamente estable y homogénea en todo el baño.

40 En otras palabras, el calentamiento se realiza directamente dentro del bastidor en forma de caja del electrolizador, lo que simplifica el dispositivo y hace que el aporte de energía sea más eficaz.

45 La integración del calentamiento permite aportar al electrolizador la cantidad de calor necesario para su funcionamiento, puesto que ya no se aporta por efecto Joule en funcionamiento en modo endotérmico con unos reducidos plazos de irreversibilidad. La aplicación de un calentamiento integrado en el electrolizador permite mantener la temperatura de todas las células de electrólisis con una variación de temperatura inferior a 30 °C entre la entrada y la salida del electrolizador, y un sobrecalentamiento de la fuente caliente inferior a 50 °C con respecto a la temperatura de funcionamiento del electrolizador.

50 El electrolizador de acuerdo con la invención integra un sistema de calentamiento mediante intercambios térmicos con un fluido caloportador procedente de una fuente caliente.

55 El sistema de calentamiento consta de forma ventajosa de un caloportador llevado a alta temperatura mediante una fuente de calor exterior, por ejemplo de tipo caldera o intercambiador de calor.

60 Por otra parte, el electrolizador de acuerdo con la invención consta de una contención metálica que permite mantener el baño electrolítico a alta o muy alta presión de varias decenas de bares.

La presión del baño electrolítico está en función del nivel de presión para el cual se ha dimensionado el bastidor metálico en forma de caja del electrolizador. Los demás elementos mecánicos, en particular las placas de electrólisis, están por lo tanto sujetas a tensiones mecánicas mucho más débiles y trabajan en compresión puesto que los gases formados que contienen están a una presión menor que el gas en el que se bañan.

65 En un ejemplo de realización especialmente ventajoso, el sistema de calentamiento consta de unas placas

intercaladas entre unos electrodos, también en forma de placa.

De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, se prevé por lo tanto realizar un electrolizador que utiliza un gran número de células elementales de pequeñas dimensiones montadas en serie, lo que permite limitar la intensidad de la corriente eléctrica que atraviesa los diferentes elementos del electrolizador y, por lo tanto, limitar la potencia eléctrica disipada en forma de calor. En efecto, el montaje en serie permite no necesitar más que una intensidad igual a la que necesita una placa, por otra parte, la placa siendo de tamaño reducido, el valor de la intensidad es bajo.

El fluido caloportador puede estar en fase líquida, p. ej. metal o sales fundidas, o gaseosa. Un modo preferente de realización será llevar al gas caloportador a alta presión y dimensionar las placas de calentamiento para ello.

El diseño de las células y su disposición dentro de un recipiente a presión permiten que los conjuntos cátodo – electrolito – ánodo no soporten las fuerzas ligadas a las diferencias de presión entre los gases que circulan. Las fuerzas debidas a las diferencias de presión entre el vapor de agua y los gases producidos, o entre el vapor de agua y el fluido caloportador, o entre el vapor de agua y el exterior las soportan los elementos internos de la cuba, como los montantes de los marcos metálicos, y la calandra de los intercambiadores de calor para el caloportador líquido, y el recipiente del electrolizador.

En consecuencia, los conjunto cátodo – electrolito – ánodo se pueden optimizar para proporcionar una baja resistencia eléctrica al reducir su grosor, una resistencia iónica y una baja resistencia a la difusión de los gases dentro de los electrodos al aumentar su porosidad, permitiendo al mismo tiempo un funcionamiento a un nivel de presión elevado dentro del recipiente del electrolizador.

La presente invención tiene, por lo tanto, principalmente por objeto un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 1 para electrólisis a alta temperatura apto para funcionar en modo endotérmico, que consta al menos de un ánodo y un cátodo asociados y de unos medios de calentamiento de un fluido activo destinado a experimentar una electrólisis a alta temperatura, dichos medios de calentamiento estando integrados en el electrolizador. De este modo, el calentamiento es más eficaz y homogéneo dentro del electrolizador.

De manera preferente, los medios de calentamiento utilizan un fluido caloportador calentado, por ejemplo mediante una caldera clásica de combustible fósil o de biomasa, o una caldera nuclear a muy alta temperatura o la energía solar, de este modo la demanda de energía eléctrica es baja.

La presente invención tiene, por lo tanto, principalmente por objeto un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 1 para electrólisis a alta temperatura apto para funcionar en modo alotérmico, que consta de un recipiente, de al menos una placa de electrólisis, que consta de un ánodo y de un cátodo asociados, y de unos medios de calentamiento de un fluido activo destinado a experimentar una electrólisis a alta temperatura, caracterizado porque el recipiente es apto para soportar un baño electrolítico a alta o muy alta presión, de varias decenas de bares, y porque dichos medios de calentamiento están dispuestos dentro del recipiente y utilizan un fluido caloportador. El fluido activo es un gas: la placa de calentamiento tiene prácticamente el mismo tamaño que la placa de electrólisis y consta de una cubierta metálica en la que está dispuesto un cuerpo de intercambios térmicos que consta de múltiples canales que se extiende entre un extremo alimentado con fluido caloportador caliente y un extremo conectado a un colector de fluido caloportador frío.

El fluido caloportador puede ser un gas a alta presión, por ejemplo helio. También puede ser un metal fundido, por ejemplo cinc, o unas sales fundidas, lo que permite reducir las pérdidas de carga.

El recipiente consta, por ejemplo, de una cámara inferior, de un bastidor intermedio en forma de caja y de una cámara superior.

La placa de electrólisis consta, por ejemplo, de un cuerpo central formado por un alma conductora de la electricidad en forma de placa, recubierta en sus dos caras por el ánodo, a su vez recubierto por un electrolito, a su vez recubierto por el cátodo, y de un marco conductor de la electricidad que rodea el cuerpo central y que ejerce una fuerza de compresión sobre las capas que forman el cuerpo central. El marco permite que la placa de electrólisis se mantenga rígida y que mejore el contacto entre las capas.

Un pasador de ánodo está conectado al alma para conectar el ánodo a una fuente de corriente eléctrica y el cátodo está conectado eléctricamente al marco, que lleva a su vez un pasador de cátodo, el pasador de ánodo y el pasador de cátodo estando dispuestos en extremos opuestos el uno al otro de la placa de electrólisis. Esta disposición de los pasadores de ánodo y de cátodo permite una conexión en serie facilitada.

El electrolizador consta de forma ventajosa de al menos un canal practicado en el ánodo y de una boquilla colectora conectada a este canal para llevar el o los gases producidos al ánodo en el exterior del electrolizador, la presión del o de los gases producidos en el ánodo siendo inferior a la del baño electrolítico en el cátodo, el ánodo, el electrolito y el cátodo estando de este modo presionados los unos contra los otros. El electrolizador puede entonces constar de

unos canales formados por ranuras realizadas en el alma y de unos depósitos, uno de los depósitos estando acoplado a la boquilla colectora del o de los gases conectada a un colector principal.

5 El electrolizador de acuerdo con la invención consta de múltiples placas de electrólisis y de placas de calentamiento, las placas de electrólisis estando dispuestas entre dos placas de calentamiento.

10 En un modo de realización, las placas de electrólisis están conectadas eléctricamente en serie, las placas de electrólisis adyacentes estando montadas dentro del recipiente de tal modo que el pasador de ánodo de una placa de electrólisis atraviesa la cámara inferior y el pasador de ánodo de la placa adyacente atraviesa la cámara superior de ánodo, lo que permite limitar la cantidad de corriente de alimentación requerida.

En otro modo de realización, las placas de electrólisis están todas conectadas en paralelo.

15 En una variante, estas se reparten en grupos conectados eléctricamente en paralelo, los grupos estando conectados entre sí en serie, las placas de electrólisis de un mismo grupo estando montadas dentro del bastidor en forma de caja de tal modo que todos los pasadores de ánodo de estas placas atraviesan la misma cámara inferior o superior, dos grupos adyacentes presentando unos pasadores de ánodo que no atraviesan la misma cámara, lo que permite adaptar el electrolizador a la alimentación eléctrica.

20 Las placas de electrólisis se montan por ejemplo dentro del recipiente por medio de guías realizadas sobre el bastidor intermedio en forma de caja, estando previstos unos medios de aislamiento eléctrico entre las placas y las guías, y en el que las placas de calentamiento también están montadas en las guías previstas sobre el bastidor intermedio en forma de caja.

25 Las cámaras superior e inferior constan de unas aberturas para el paso de las boquillas de fluido caloportador, colectoras del gas producido en el ánodo, y de unos pasadores de ánodo y de cátodo, y de un paso principal para el fluido activo, lo que permite realizar unas conexiones de fluidos y eléctricas en el exterior del electrolizador.

30 Las aberturas para el paso de los pasadores de ánodo y de cátodo están cubiertas de forma ventajosa por un canal de enfriamiento de las conexiones eléctricas, lo que permite mejorar la conductividad eléctrica de las conexiones. Las aberturas para el paso de los pasadores de ánodo y de cátodo están realizadas de forma ventajosa en un hueco de las cámaras superior e inferior para reducir la longitud de los conductores eléctricos.

35 Se puede prever disponer una placa de conexión alrededor de los pasadores de ánodo y/o de cátodo sobre la cámara superior en el exterior de esta y una placa de conexión alrededor de los pasadores de ánodo y/o de cátodo sobre la cámara inferior en el exterior de esta.

La presente invención también tiene por objeto una instalación de producción de gas mediante electrólisis que consta de:

- 40
- al menos un electrolizador de acuerdo con la presente invención;
  - una fuente de alimentación eléctrica con una tensión dada,

45 en la que las placas de electrólisis están agrupadas en varios grupos, las placas de electrólisis estando conectadas en serie dentro del mismo grupo y los grupos estando conectados en paralelo, el número de placas de electrólisis de cada grupo seleccionándose de tal modo que la tensión de cada grupo de placas de electrólisis esté próxima a la tensión dada de la alimentación eléctrica.

50 Esta configuración permite no utilizar ningún transformador a la salida de la alimentación eléctrica.

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de al menos un gas mediante electrólisis que aplica un electrolizador de acuerdo con la presente invención, en el que la presión del baño de electrólisis es prácticamente igual a su presión habitual de almacenamiento y/o de distribución de dicho gas, por ejemplo, entre 30 bares y 130 bares.

La relación entre el caudal molar de vapor de agua y el caudal molar de dihidrógeno produce de forma ventajosa un valor de entre 2 y 5, lo que permite obtener una elevada presión de vapor de dihidrógeno a la salida del electrolizador garantizando al mismo tiempo una capa suficiente de agua sobre la placa de electrólisis.

## 60 Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá con más facilidad por medio de la descripción que viene a continuación y de los dibujos anexos, en los que:

- 65
- la figura 1A es una representación esquemática de una cámara colectora del hidrógeno generado y de

alimentación de fluido caloportador caliente para un electrolizador de acuerdo con la presente invención;

- 5 - la figura 1B es una representación esquemática de una cámara de alimentación del electrolizador y colectora del caloportador frío para un electrolizador de acuerdo con la presente invención;
- las figuras 2A y 2B representan respectivamente unas vistas en perspectiva de un cuerpo central de una placa de electrólisis en un estado intermedio de acuerdo con la presente invención;
- 10 - la figura 3 es una vista en perspectiva del cuerpo central completo;
- la figura 4 es un vista en sección longitudinal del cuerpo central;
- la figura 5 es una vista en perspectiva de un marco destinado a rodear el cuerpo central para formar la placa de electrólisis;
- 15 - la figura 6 es una vista en perspectiva de la placa de electrólisis;
- las figuras 7A y 7B son unas vistas de sección transversal de un electrolizador de acuerdo con la invención al nivel de una placa de electrólisis;
- 20 - las figuras 8A a 8C representan respectivamente unas vistas de frente, en sección transversal y en sección longitudinal de una placa de calentamiento para un electrolizador de acuerdo con la presente invención;
- 25 - la figura 9 es una vista en sección transversal de un electrolizador de acuerdo con la invención al nivel de una placa de calentamiento;
- la figura 10 es una vista de frente de una cara interna de una pared lateral del electrolizador que lleva unas guías destinadas a recibir los bordes laterales de las placas de electrólisis y de las placas de calentamiento;
- 30 - la figura 11 es una vista desde arriba del electrolizador en el caso de una conexión en serie de las placas de electrólisis;
- las figuras 12A a 12C son respectivamente unas vistas desde abajo, en sección longitudinal y desde arriba de una placa de conexión para la conexión sobre la cámara superior;
- 35 - la figura 13 es una vista desde abajo de una placa de conexión montada sobre la cámara inferior;
- las figuras 14A y 14B son unas representaciones esquemáticas de las conexiones eléctricas de las placas de electrólisis en el caso de una conexión en paralelo por subgrupos;
- 40 - la figura 15 representa una distribución de los valores de temperatura de una mezcla de agua/hidrógeno y del fluido caloportador a lo largo de una placa de electrólisis de un electrolizador de acuerdo con la presente invención en un modo de funcionamiento de flujo paralelo;
- 45 - las figuras 16A y 16B representan dos casos de distribución de los valores de temperatura de una mezcla de agua/hidrógeno y del fluido caloportador a lo largo de una placa de electrólisis de un electrolizador de acuerdo con la presente invención en un modo de funcionamiento en sentidos opuestos;
- 50 - la figura 17 representa las funciones termodinámicas de la reacción de disociación del agua;
- la figura 18 representa la repartición de calor/electricidad en función de la temperatura para los electrolizadores actuales en forma de un gráfico de barras;
- 55 - la figura 19 representa un ejemplo de características del electrolizador en la que se puede observar la evolución del potencial en función de la densidad de corriente;
- la figura 20 representa la curva de distribución de temperatura de la mezcla en el interior del electrolizador sin medio de calentamiento integrado en el caso de un electrolizador con funcionamiento alotérmico de la técnica actual.

60 **Descripción detallada de modos de realización particulares**

A título ilustrativo, vamos a describir los diferentes regímenes de funcionamiento en agua de una célula elemental de electrólisis, compuesta de un ánodo alimentado por una corriente eléctrica I, de un cátodo y de un electrolito.

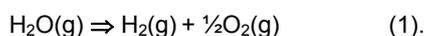
65 La reacción de descomposición del agua es una transformación endotérmica, la ecuación de Gibbs-Helmholtz

muestra que la variación de entalpía libre de una mezcla de reactivos-productos durante una reacción endotérmica se reduce con la temperatura de reacción, lo que quiere decir de manera más esquemática que cuanto más elevada sea la temperatura de la mezcla de vapor de agua, hidrógeno y oxígeno formado, más reducida será la parte de energía eléctrica necesaria para la disociación de las moléculas, y más elevada será la parte de energía térmica necesaria para el mantenimiento a temperatura constante de la mezcla.

Los valores en función de la temperatura de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $T^*\Delta S^\circ$  ( $\Delta H^\circ$  siendo la demanda energética total  $\Delta H^\circ = T^*\Delta S^\circ + \Delta G^\circ$ ) de disociación de un mol de agua a una presión de 1 bar (condiciones estándar) están representados por las curvas  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $T^*\Delta S^\circ$  respectivamente en el gráfico de la figura 17 con, a la temperatura de saturación, la disminución de  $T^*\Delta S^\circ$  igual al calor de vaporización de un mol de agua.

En el campo al que se refiere la invención, es decir, en fase de vapor, los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta S^\circ$  son prácticamente constantes y la energía térmica que se puede aportar durante la disociación de un mol de vapor de agua representada por el producto de la entropía por la temperatura  $T^*\Delta S^\circ$  es proporcional a la temperatura. El término  $\Delta G^\circ(T)$  que representa la demanda de energía eléctrica para la transformación de los cuerpos puros a la temperatura  $T$  disminuye entonces de manera lineal con la temperatura.

En estas condiciones, se considera la reacción global de electrólisis de un mol de agua en fase de vapor a la temperatura  $T$  a la presión total  $P$ :



Esta reacción se acompaña de una variación de entalpía libre  $\Delta G$ .

Si se plantea, con el objetivo de simplificar la descripción, la hipótesis de la ley de Raoult en las mezclas de gases ideales, la variación de entalpía libre  $\Delta G$  que representa la demanda de energía eléctrica para la disociación de un mol de agua en forma de vapor se expresa:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^\circ(T, P_0) + RT * \ln(P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{H}_2\text{O}}),$$

donde  $\Delta G^\circ(T)$  es la variación de entalpía libre estándar de Gibbs a la temperatura  $T$  a  $P_0 = 1$  bar;

$P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  son las presiones parciales de los gases, en bares;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  es la presión parcial del vapor de agua, en bares;

$T$  es la temperatura, en °K;

$R$  es la constante de los gases ideales ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$\Delta G$  representa la energía que hay que aportar para disociar un mol de vapor de agua a la temperatura  $T$  a la presión total  $P$ ;

$2F \cdot E$  es la energía eléctrica suministrada durante el paso del potencial de referencia cero al potencial  $E$  con una carga de  $2F$  ( $F$  siendo la constante de Faraday: valor absoluto de la carga de un mol de electrones, es decir, 96.485 C).

El valor absoluto del potencial de equilibrio (con corriente nula) se expresa, por lo tanto:

$$E_{i=0} = \Delta G/2F.$$

Tenemos, por lo tanto (ley de Nernst):

$$E_{i=0} = E^\circ + (RT/2F) * \ln(P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{H}_2\text{O}}),$$

$E^\circ$  siendo igual a  $\Delta G^\circ/2F$ .

En circuito cerrado, la tensión que hay que aplicar en los terminales de la célula de electrólisis es superior a la tensión reversible  $E_{i=0}$  dada por la ley de Nernst. En efecto, con el establecimiento de una corriente de intensidad  $I$  en los diferentes elementos que componen la célula, se producen numerosos fenómenos de irreversibilidad.

Los principales fenómenos son:

- las resistencias ( $R_{\text{ohmica}}$ ) con respecto al paso de la corriente por los materiales y las interconexiones que provocan caídas óhmicas; uno de los factores de pérdida está ligado al electrolito sólido;
- las sobretensiones ( $\eta$ ) de electrodos, ligados a la activación de las reacciones elementales en las interfaces de electrodos de gas así como a la difusión de los gases dentro de los electrodos.

La tensión que hay que aplicar en los terminales del electrolizador, por lo tanto, se expresa:

$$E = E_{i=0} + R_{\text{ohmica}} * I + \sum \eta.$$

O también:

$$E = E^0 + (RT/2F) * \ln (P_{H_2} * P_{O_2}^{1/2}/P_{H_2O}) + R_{\text{ohmica}} * I + \sum \eta.$$

5 Los valores de resistencias óhmicas y de sobretensiones dependen de las características físicas de los electrolizadores. Las resistividades óhmicas disminuyen con la temperatura de funcionamiento.

10 Como ya lo hemos indicado con anterioridad, para los aparatos actuales, por debajo de un umbral de temperatura del orden de 750 °C (cuya reparto de calor/electricidad en función de la temperatura se representa en la figura 18) la cantidad de calor generado por efecto Joule debido a la alimentación eléctrica de las células de electrólisis es superior al calor consumido por la reacción de electrólisis, el funcionamiento del conjunto es, por lo tanto, exotérmico.

15 Los desarrollos tecnológicos que hay en la actualidad, en particular en la selección de los materiales y en la reducción de los grosores de electrodo y de electrolito en equilibrio con las fuerzas de tensión mecánica, tienden a bajar el umbral de temperatura a partir del cual el electrolizador funciona de manera endotérmica.

20 Durante la electrólisis, una cantidad de energía que corresponde a la parte entrópica  $T \cdot \Delta S$  se debe aportar al procedimiento en forma de calor. Una parte de este calor se produce por efecto Joule en el interior del electrolizador, dependiendo de la intensidad de la corriente  $I$  que atraviesa la célula de electrólisis:

En el caso en que:

$$R_{\text{ohmica}} I^2 + \sum \eta * I > T * \Delta S * I/2F,$$

25 el electrolizador produce demasiado calor, se encuentra en funcionamiento exotérmico, el mantenimiento a temperatura constante de los reactivos y de los productos necesita, por lo tanto, la evacuación del calor hacia una fuente fría.

En el caso en que:

$$R_{\text{ohmica}} I^2 + \sum \eta * I = T * \Delta S * I/2F,$$

30 el electrolizador produce el calor suficiente, se encuentra en equilibrio térmico, el mantenimiento a temperatura de los reactivos y de los productos no necesita una fuente de calor externa, el electrolizador funciona, por lo tanto, en modo autotérmico, es decir, sin fuente de calor externa.

En el caso en que:

$$R_{\text{ohmica}} I^2 + \sum \eta * I < T * \Delta S * I/2F,$$

35 el calor producido por el electrolizador no es suficiente para mantener en equilibrio térmico la reacción de disociación del agua, el electrolizador se encuentra en funcionamiento endotérmico, un aporte de calor procedente de una fuente caliente externa es, por lo tanto, necesario para mantenerlo a temperatura constante. El modo de funcionamiento es, por lo tanto, alotérmico.

40 A título de ejemplo, la figura 19 representa la evolución calculada del potencial  $E$ : ( $E = E_{i=0} + R_{\text{ohmica}} * I + \sum \eta$ ) en  $V$  en función de la densidad de corriente  $D_c$  sobre una placa de electrólisis (relación  $I/S$  en  $A/cm^2$  en donde  $I$  es la intensidad de la corriente de alimentación de la placa en  $A$  y  $S$  la superficie de ánodo/electrolito/cátodo en  $cm^2$ ) para una presión total de 30 bares, una temperatura de 900 °C, una media de la relación  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  fijada en 0,5 y un grosor de electrolito de 30  $\mu m$ .

Por encima del potencial  $V1$  de valor  $\Delta H/2F$ , el funcionamiento es exotérmico.

El potencial  $V2$  de un valor  $\Delta G/2F$  es el potencial mínimo requerido para la electrólisis.

55 Entre los potenciales  $V1$  y  $V2$ , el funcionamiento es endotérmico.

En el ejemplo de placa de electrólisis cuyas características se representan en la figura 19, el valor de densidad de corriente  $0,99 A \cdot cm^{-2}$ , que corresponde al punto exacto del equilibrio térmico. Por encima, el hidrógeno se producirá en el modo exotérmico.

60 El funcionamiento alotérmico de la placa de electrólisis se sitúa en este caso en el intervalo de densidad de corriente que va desde  $0 A \cdot cm^{-2}$  a  $0,98 A \cdot cm^{-2}$ , las sobretensiones y las pérdidas óhmicas  $\Delta_{elec}$  no producen el calor suficiente, es necesario, por lo tanto, aportar por cada mol de agua disociada una cantidad de calor  $Q_{alo}$  de una fuente externa.

65

El electrolizador de acuerdo con la presente invención permite realizar unas electrólisis en funcionamiento alotérmico en unas condiciones de temperatura estables y homogéneas.

5 En las figuras 1 a 13, podemos observar los diferentes elementos de un electrolizador intercambiador de acuerdo con la presente invención con una alimentación eléctrica en serie de las placas de electrólisis.

En la siguiente descripción, designaremos al electrolizador intercambiador como electrolizador en aras de la simplicidad.

10 Como se puede observar en las figuras 7A y 7B, el electrolizador consta de una cámara superior 2, que forma una cámara colectora del dihidrógeno H<sub>2</sub> producido, de un bastidor intermedio 4 en forma de caja y de una cámara inferior 6 que forman una cámara de alimentación de vapor de agua. Estos tres elementos pueden estar soldados entre sí o ensamblados mediante bridas 7 para formar un recipiente metálico estanco con una forma cercana a un paralelepípedo rectángulo lleno en su mayor parte de vapor de agua a alta presión, p. ej. una presión de varias decenas de bares. De forma ventajosa, estas presiones corresponden a las presiones de almacenamiento y de transporte de un gas producido, con el fin de limitar las etapas de compresión posteriores. Estas presiones están, por ejemplo, comprendidas entre 30 bares y 130 bares, e incluso por encima.

20 El recipiente se puede realizar, por ejemplo, en acero 800 H o en Hastelloy con un grosor determinado, por ejemplo del orden de varios centímetros. El grosor de las paredes del recipiente se puede determinar en función del nivel de presión de acuerdo con las *Normas de Diseño y de Construcción de Materiales*.

25 Teniendo en cuenta la forma sencilla del bastidor de electrólisis en forma de caja, se puede prever un revestimiento de carburo de silicio (SiC) de las paredes de uno o varios centímetros para proteger la cubierta mecánica frente a los fenómenos de corrosión y bajar ligeramente la temperatura de la pared mecánica. También se pueden utilizar unas técnicas de revestimiento con vidrio refractario para proteger las paredes internas de la cubierta mecánica. El revestimiento de carburo de silicio contribuye también a limitar las pérdidas térmicas del aparato.

30 De acuerdo con la presente invención, el electrolizador consta también de unos medios de calentamiento interno en el electrolizador, que utiliza un fluido caloportador. En el ejemplo representado, los medios de calentamiento están formados por unas placas 10 de calentamiento dispuestas alternándose con las placas 8 de electrólisis dentro del recipiente estanco.

35 El caloportador está destinado a circular dentro de las placas 8 de calentamiento para calentar el fluido contenido en el recipiente mediante intercambio térmico. El caloportador se lleva a alta temperatura mediante una fuente de calor externa, por ejemplo de tipo caldera o intercambiador de calor.

40 El fluido caloportador puede estar en fase líquida, p. ej. metal o sales fundidas, o gaseosa. El fluido caloportador también puede ser un gas a alta presión, por ejemplo helio. El fluido caloportador puede ser de diferente clase de la del fluido destinado a experimentar la electrólisis y/o de los productos de la electrólisis.

La alimentación eléctrica de las placas de electrólisis se realiza a la altura de las cámaras superior 2 e inferior 6.

45 En la descripción que viene a continuación vamos a describir de manera detallada cada uno de los componentes del electrolizador.

50 La cámara superior 2 se presenta en forma de carcasa abierta cuya cara superior 9 consta de un primer hueco 11 provisto de múltiples aberturas 13 alineadas para el paso de las boquillas de las placas de calentamiento, cubiertas por un conducto de distribución del caloportador caliente 14 fijado de manera estanca o soldado en la cara superior 9.

55 La cara superior 9 consta de un segundo hueco 12 provisto de múltiples aberturas 15 para el paso de las boquillas colectoras de oxígeno de las placas 8 de electrolizador cubiertas por un conducto superior colector del oxígeno 16, estando fijado este de manera estanca o soldado en la cara superior 9.

De manera ventajosa, un canal 18 de enfriamiento de las conexiones eléctricas superiores también está fijado de manera estanca o soldado dentro del segundo hueco 12, que recubre múltiples aberturas 19 para el paso de los pasadores de ánodo o de cátodo de las placas de alimentación.

60 La cámara superior 2 consta también de un conducto principal 20 de salida de la mezcla de vapor de agua/hidrógeno formada dentro del intercambiador del electrolizador.

65 El bastidor intermedio en forma de caja 4 consta de una cubierta metálica de forma paralelepípeda abierta con, en dos caras opuestas, unas guías laterales 22, 24, tal y como aparecen representadas en la figura 10, en las que se insertan las placas 12 de electrólisis alternándose con las placas de calefacción 8 respectivamente.

La cámara inferior 6 es de una forma muy parecida a la de la cámara superior 2. Se presenta en forma de carcasa abierta cuya cara inferior 26 consta también de un hueco 28, provisto de una serie de aberturas 29 para el paso de las boquillas colectoras del fluido frío, estas aberturas 29 estando cubiertas por un conducto colector 30 del caloportador frío soldado en el hueco 28, y de otro hueco 32 que consta de unas aberturas 33 para el paso de las boquillas colectoras del oxígeno, cubiertas por un conducto inferior colector 34 del oxígeno, fijado de manera estanca o soldado en el hueco 32.

También está previsto de forma ventajosa un canal de enfriamiento 36 de las conexiones eléctricas inferiores por encima de las aberturas 35 para el paso de los pasadores de ánodo y/o de cátodo y está soldado en el hueco 32. La cámara inferior 2 consta también de un conducto principal 38 de alimentación de vapor de agua a presión.

En el ejemplo representado, la alimentación eléctrica de las placas de electrólisis por la fuente de potencia eléctrica se realiza mediante unas trenzas metálicas situadas en el interior de los canales 18, 36 de enfriamiento, lo que permite obtener una muy buena conductividad eléctrica de los conductores metálicos. Por otra parte, las conexiones eléctricas se realizan en el exterior del electrolizador y, por lo tanto, no están sometidas a la alta temperatura de dentro del electrolizador.

Vamos ahora a describir una placa 8 de electrólisis de acuerdo con la invención, esta consta de un cuerpo central 8.1 y de un marco 8.2.

De forma general, el cuerpo central 8.1 de acuerdo con la invención está estratificado, p. ej. está formado por una superposición de capas. Estas capas se pueden observar, en concreto, en la vista en sección longitudinal de una placa de electrólisis de la figura 4.

El cuerpo central 8.1 de acuerdo con la invención consta de un alma rígida 40, recubierta por un ánodo 42 en sus dos caras principales, de un electrolito 44 que recubre el ánodo y de un cátodo 46 que recubre el electrolito 44.

El alma 40 es de forma ventajosa metálica para conducir la corriente, también se puede realizar en un material cerámico de alta densidad y conductor de la electricidad, por ejemplo, con el material utilizado para realizar el ánodo, pero de muy alta densidad. Tiene una forma prácticamente rectangular de algunos milímetros de grosor y consta en un extremo longitudinal de una cabeza 48 más gruesa, por ejemplo del orden de entre uno y dos centímetros de grosor, con la cual es solidario un pasador 50 de ánodo, el pasador 50 de ánodo estando destinado a conectar el ánodo 42 a la alimentación eléctrica.

El alma 40 consta, de manera ventajosa, de unos medios 52 para drenar el oxígeno generado en el ánodo 42. Estos medios de drenaje 52 están formados, en el ejemplo representado, por unas ranuras 54 realizadas en cada cara del alma y por unos depósitos 56, como se puede observar en la figura 2A. Los depósitos 56 se descomponen en depósitos intermedios 56.1, que coleccionan el oxígeno en diferentes puntos del ánodo, y de un depósito principal 56.2 conectado a todos los depósitos intermedios 56.1 mediante unas ranuras 54 y directamente conectado a un colector de oxígeno.

Las ranuras 54 y los depósitos 56.1, 56.2 están llenos de un material poroso y buen conductor de la electricidad, por ejemplo una espuma metálica, con el fin de permitir el depósito de la capa que forma el ánodo sobre las caras del alma metálica.

Las ranuras 54 están realizadas en las caras del alma de manera que se garantiza una colecta eficaz del oxígeno de manera uniforme. Estas tienen unas dimensiones variables en función de su longitud y de su ubicación sobre la placa.

El depósito principal 56.2, tal y como se puede observar en la figura 4, está formado por una escotadura que lo atraviesa llena de espuma metálica. Este está conectado a un orificio de una boquilla colectoras 58 del oxígeno mediante un mandrilado 60 practicado de forma longitudinal en el alma metálica.

El ánodo 42 es del tipo ánodo de cerámica porosa y muy buena conductora de la electricidad, por ejemplo de manganita de lantano dopada con estroncio o un material similar. Este está depositado en una fina capa, del orden de una décima parte de milímetro. En la figura 2B se puede observar el alma metálica 40 recubierta por el ánodo 42.

El electrolito 44 es estanco y aislante eléctrico, y buen conductor iónico, está realizado, por ejemplo, en circonio estabilizado depositado en una capa muy fina, por ejemplo del orden de 40  $\mu\text{m}$ , sobre el ánodo 42. El electrolito está depositado en una capa más gruesa sobre la parte del alma metálica 40 no recubierta por el ánodo, con el fin de realizar una superficie plana continua.

El cátodo 46 es, por ejemplo, de cerámica metálica, de níquel o de circonio estabilizado. Está depositado en una fina capa del orden de una décima parte de milímetro sobre el electrolito 44.

Como ya se ha indicado con anterioridad, la placa 8 de electrólisis consta de una boquilla metálica 58 que se

conecta al depósito principal 56.2.

Esta boquilla 58 puede, por ejemplo, estar soldada sobre un soporte metálico 62 empotrado sobre la cabeza del alma metálica 40 por medio de unos tornillos eléctricamente aislados, estando prevista una junta de aislamiento eléctrico y de estanquidad 64 entre la cabeza del alma 40 y el soporte 62.

Esta boquilla 58 también puede estar directamente soldada sobre la cabeza del alma 40, lo que permite suprimir la junta 64. En ese caso, está previsto un aislamiento eléctrico a la salida del electrolizador. En la figura 3 se puede observar el cuerpo central 8.1 completo de la placa de electrólisis completa.

En la figura 5 se puede observar el marco 8.2 formado por dos medios bastidores 66 metálicos destinados a ir de un lado al otro del cuerpo central 8.1 y por un sistema de cierre/apriete 68, con el fin de comprimir el cuerpo central 8.1 entre los dos medios chasis 66. La compresión que se realiza de este modo contribuye a la rigidez y la estanquidad de la placa de electrólisis.

Por otra parte, el marco 8.2 es conductor eléctrico, por ejemplo de metal, y garantiza la conexión eléctrica de manera continua entre el cátodo 46 y un pasador 70 de cátodo soportado por el marco 8.2. El pasador 70 de cátodo está previsto de manera axialmente opuesta al pasador 50 de ánodo. Está prevista una junta de aislamiento eléctrico 72 entre la cabeza del alma metálica 40 y el marco 8.2, y entre los costados del cuerpo central 8.1 y el marco metálico 8.2. La utilización del marco 8.2 para conectar el cátodo al pasador 70 de cátodo permite evitar recurrir a unos cables de conexión.

Los medios de apriete son, por ejemplo, del tipo tornillo con tuerca montados en unas bridas laterales 74 de los medios chasis 66, estas bridas forman también las guías destinadas a introducirse dentro de las guías 22 de la caja intermedia 4 y del electrolizador.

Las guías 22 también están provistas de unos medios 75 de aislamiento eléctrico para aislar los cátodos del bastidor en forma de caja y evitar un cortocircuito.

Hay que señalar que el funcionamiento a alta presión de vapor de agua pega, de manera muy fuerte y de forma continua, las diferentes capas que forman el cuerpo central 8.1 de la placa de electrólisis las unas contra las otras, lo que garantiza un funcionamiento eficiente de las placas 8 de electrólisis.

La presión de la mezcla de vapor de agua/hidrógeno siendo mucho más elevada que la presión del oxígeno colectado por los medios de drenaje, cuanto mayor es la presión de la mezcla de vapor de agua/hidrógeno contenida dentro del recipiente de electrólisis más pegada está el cátodo 46, de manera fuerte y continua, sobre el electrolito 44, el electrolito 44 sobre el ánodo 42 y el ánodo 42 sobre el alma metálica 40, y, por lo tanto, mejores son los contactos eléctricos entre estos diferentes elementos. Esto favorece, por lo tanto, la obtención de prestaciones excelentes y constantes en el tiempo para este tipo de electrolizador.

En consecuencia, cuando se retoma la expresión de la tensión que hay que aplicar a la célula de electrólisis, el término de irreversibilidad está formado por un término de caída óhmica y por un término de sobretensión de activación  $\sum \eta$ . Pero, a unas temperaturas superiores a 800 °C a las que el electrolizador de acuerdo con la invención trabaja, la reacción de disociación del agua se activa mediante la temperatura, esta no necesita, por lo tanto, más que una muy ligera sobretensión de activación  $\sum \eta$ , la tensión total en los terminales de la célula de electrólisis se reduce, por lo tanto, prácticamente a la suma de la tensión con corriente nula y de la caída óhmica, que varía de forma lineal con la densidad de corriente. En consecuencia, gracias a que el electrolito se pega sobre el ánodo y el ánodo sobre el alma metálica, el término de caída óhmica se reduce, por lo tanto, el término de irreversibilidad se reduce, lo que permite funcionar con una alta endotermicidad. La reducción de las pérdidas óhmicas también se obtiene manteniendo las canalizaciones eléctricas de fuerte intensidad en el exterior del recipiente para mantenerlos a una baja temperatura.

La presente invención presenta también la ventaja de simplificar la realización de las estanquidades entre los conductos de oxígeno y los conductos que contienen hidrógeno y de hacerlos más eficaces. En efecto, manteniendo un flujo suficiente de vapor de agua con respecto al flujo de hidrógeno formado y obteniendo una mezcla de vapor de agua/ hidrógeno homogénea, las juntas de estanquidad se someten al nivel de las placas de electrólisis a la sobrepresión externa de la mezcla homogénea de vapor de agua que contiene hidrógeno, y no a un sobrepresión interna, las estanquidades son, por lo tanto, más fáciles de realizar.

El electrolizador tiene, por lo tanto, una vida útil mayor.

Ahora vamos a describir una placa 10 de calentamiento de acuerdo con la invención representada en las figuras 8A a 8C.

La placa de calentamiento consta de dos chapas 76, por ejemplo de acero 800H o de Hastelloy, embutidas y soldadas en todo su contorno.

- Entre las dos chapas 76 está dispuesto un cuerpo 78 de intercambios térmicos que consta de una o varias centenas de canales que se extienden de forma longitudinal entre un extremo superior 10.1 y un extremo inferior 10.2, por los que va circular el caloportador.
- 5 Un colector 80 de admisión del caloportador caliente está previsto al nivel del extremo superior 8.1 y un colector 82 de retorno del caloportador frío está previsto al nivel del extremo inferior 8.2.
- 10 Unas boquillas 84, 86 están previstas sobre los colectores 80 de admisión y 82 de retorno, de forma ventajosa estas boquillas 84, 86 son metálicas, soldadas sobre los colectores 80, 82.
- Por otra parte, dos guías 86 están previstas sobre los laterales de la placa 10 de calentamiento para penetrar en las guías 24 del bastidor intermedio en forma de caja 4.
- 15 Vamos a describir ahora el ensamblaje de los diferentes elementos que componen el electrolizador de acuerdo con la invención en el caso de un montaje en serie de las placas 8 de electrólisis.
- En primer lugar vamos a referirnos a la figura 7A.
- 20 La cámara inferior 6 está fijada sobre el bastidor intermedio en forma de caja 4. La placa 8 de electrólisis se inserta a continuación dentro del bastidor intermedio en forma de caja 4 haciendo que se deslicen sus guías laterales 74 dentro de las guías 22.
- El pasador 70 de cátodo se introduce en la apertura 35 practicada para ello dentro de la cámara inferior 6 en el canal de enfriamiento 36.
- 25 La placa 10 de calentamiento se inserta a continuación dentro de las guías adyacentes 24 tal y como se puede observar en la figura 9, la boquilla de salida del caloportador frío 86 atraviesa la apertura 29 prevista en la cámara inferior 6.
- 30 A continuación otra placa 78 de electrólisis se introduce dentro del bastidor intermedio en forma de caja 4, esta vez de tal modo que el pasador 50 de ánodo atraviesa una apertura 35, tal y como aparece representado en la figura 7B. Una boquilla colectora de oxígeno 58 también atraviesa un orificio 33 que desemboca en el canal colector de oxígeno 34.
- 35 A continuación una nueva placa 10 de calentamiento se introduce de manera adyacente y de la misma manera que la anterior placa de calentamiento, y así en adelante, hasta que el bastidor en forma de caja esté lleno.
- Hay que señalar que las placas 8 de electrólisis se introducen con el pasador 50 de ánodo alternándolos hacia arriba y hacia abajo, lo que permite reducir la longitud de las conexiones eléctricas tal y como veremos a continuación, y no utilizar más que placas de electrólisis idénticas.
- 40 La cámara superior 2 se dispone a continuación sobre el bastidor intermedio en forma de caja 4 de tal modo que los pasadores 50 de ánodo y de cátodo atraviesan las aberturas 19, las boquillas colectoras de oxígeno 58 atraviesan las aberturas 15 y las boquillas de alimentación de caloportador caliente 84 atraviesan las aberturas 13.
- 45 La cámara superior 2 está fijada sobre el bastidor intermedio en forma de caja 4.
- El conducto de caloportador caliente 14 está conectado a una fuente de caloportador caliente, el conducto colector 50 16 de oxígeno está conectado a un depósito de almacenamiento del oxígeno, el conducto principal 20 está conectado a un depósito de recuperación de la mezcla de agua/hidrógeno.
- Las boquillas 84 de admisión están soldadas sobre la cara superior del hueco 11 de la cámara superior, de este modo están conectadas al canal de caloportador caliente. La soldadura permite evitar tener que recurrir a unos medios de estanquidad adicional, la vida útil del electrolizador se ve, por lo tanto, aumentada.
- 55 Los pasadores 50 de ánodo y 70 de cátodo que desembocan de la cámara superior 3 están conectados tal y como aparecen representados en la figura 11, el canal 18 de enfriamiento habiéndose omitido. Esta conexión eléctrica permite un montaje en serie de las placas 8 de electrólisis sin recurrir a unos cables que vayan a lo largo de las placas.
- 60 Los huecos dentro de las cámaras superior 2 e inferior 6 presentan la ventaja de reducir la longitud requerida de los pasadores de ánodo y de cátodo, y reducir de este modo las pérdidas por efecto Joule.
- 65 Está previsto de forma ventajosa disponer una placa 88 de conexión que se representa en las figuras 12A a 12C atravesada por los pasadores 50 de ánodo y 70 de cátodo.

En el caso de un montaje en serie, esta placa 88 de conexión se realiza en cerámica para aislar los pasadores de ánodo y/o de cátodo con el fin de evitar un cortocircuito.

5 Esta presenta, por ejemplo, un grosor de uno a varios centímetros según el nivel de presión dentro del electrolizador y su junta de estanquidad garantiza la estanquidad y el aislamiento eléctrico de las conexiones con respecto al bastidor de electrólisis en forma de caja.

10 La placa 88 de conexión consta de una serie de mandrilados 90 alineados para el paso de los pasadores 50 de ánodo y de los pasadores 70 de cátodo. Por otra parte, la placa 88 consta en su periferia de unos mandrilados 92 para el paso de unos espárragos de sujeción 94 para su fijación sobre la cámara de alimentación 2 y la compresión de la junta de estanquidad (no representada).

15 En la figura 12B que representa una sección longitudinal de la placa 88, se puede observar que el mandrilado 90 consta de una junta de estanquidad 96. En la figura 12C, se puede observar la placa 88 con la conexión en serie de las placas de electrólisis.

20 Está prevista una junta de estanquidad (no representada) en la cara inferior de la placa 88 de conexión y en la superficie exterior de la cámara superior.

El pasador 50.1 de ánodo de la primera placa 8 de electrólisis está conectado a la alimentación eléctrica (no representada), el pasador 70.1 de cátodo de la segunda placa 8 de electrólisis está conectado al pasador 50.1 de ánodo y así sucesivamente.

25 En la figura 13 se puede observar una placa de estanquidad 98 similar a la placa 88 para las conexiones eléctricas en la cara exterior de la cámara inferior 6.

30 En el caso de un montaje paralelo, estas placas 88, 98 de conexión pueden ser metálicas, más en general de un material conductor eléctrico; los pasadores pueden, por lo tanto, estar directamente soldados sobre las placas 88, 98 de conexión.

35 Por otra parte, en el ejemplo descrito, los pasadores de ánodo y de cátodo son de sección rectangular, sin embargo se puede prever que tengan una sección circular que permita el empalme con unos cables de conexión mediante un sujeta cables.

En el ejemplo representado, las placas de conexión son de una sola pieza, pero se puede prever que estas estén realizadas en varias partes.

40 Las placas 88, 98 de conexión provistas de su junta de estanquidad 89 se deslizan sobre los pasadores 50, 70 de las placas de electrólisis y, a continuación, se atornillan sobre las cámaras superior e inferior.

Los pasadores 50, 70 están soldados en su alojamiento, los conductos 14, 30 de flujo del caloportador están embutidos o soldados para formar los canales distribuidor y colector, así como los conductos 16, 34 de oxígeno.

45 Los canales de circulación del caloportador caliente y frío, de evacuación del oxígeno y de enfriamiento de los interruptores eléctricos están montados sobre sus respectivos conductos.

El electrolizador está destinado para funcionar a alta o muy alta presión. Para ello el electrolizador consta de un recipiente apto para mantener un gas electrolítico a alta o muy alta presión, de varias decenas de bares.

50 Este funcionamiento a alta presión, e incluso a muy alta presión, se hace posible gracias a la presente invención, ya que las tensiones mecánicas recaen en gran parte en el recipiente metálico de contención. Los demás elementos mecánicos, en particular las placas de electrólisis, están por su parte sujetas a unas tensiones mecánicas mucho menores. Por lo tanto las tensiones de dimensionamiento recaen principalmente sobre el recipiente y no sobre los demás elementos del electrolizador. Por otra parte, las placas de electrólisis trabajan en compresión ya que los gases formados que estas contienen están a una presión menor que el gas en el que se bañan, tal y como ya se ha descrito.

60 Las placas de calentamiento trabajan también en compresión en el caso de que la presión del caloportador sea inferior a la del gas electrolítico, por ejemplo en el caso de los caloportadores de tipo metal líquido o sales fundidas, o con unas fuerzas ligeras de tensión si la presión del caloportador es igual o ligeramente superior a la del gas electrolítico.

65 Esto permite obtener directamente una producción a muy alta presión de varias decenas de bares de los gases producidos por la electrólisis, lo que permite reducir la tasa de compresión necesaria para el almacenamiento y transporte de los gases producidos por la instalación de electrólisis. El almacenamiento y el transporte se realizan en

la actualidad dentro del intervalo de 30 a 130 bares para el hidrógeno. La compresión de los gases necesita unos compresores eléctricos por debajo del electrolizador, que consumen mucha energía.

5 Esto permite también reducir las velocidades de flujo del gas de electrólisis entre las diferentes placas y, por lo tanto, las pérdidas de carga dentro del electrolizador. Esto también permite obtener para unos valores importantes de la capacidad de producción de la instalación unas dimensiones aceptables de la unidad de producción, manteniendo al mismo tiempo unos valores de pérdida de carga de los flujos de gas, lo que va en el sentido de una reducción del consumo eléctrico de los medios de elevación de la presión dentro de los circuitos.

10 Por otra parte, el electrolizador de acuerdo con la invención permite el funcionamiento a alta, e incluso a muy alta presión, de las diferentes etapas de una planta de producción con, como único equipo de compresión, las bombas de alimentación de fluido que hay que electrolizar, de la etapa de alimentación de la planta. Esto permite hacer más compactas las diferentes instalaciones de la planta y reducir el consumo de electricidad de la planta reduciendo, e incluso haciéndolo nulo, el número de compresores necesarios y reduciendo la capacidad de los medios de elevación de la presión dentro de los circuitos debido a la reducción de las pérdidas de carga.

A título de ejemplo, un electrolizador de acuerdo con la invención puede constar de 58 placas de electrólisis y de 59 placas de calentamiento.

20 Una placa de electrólisis tiene, por ejemplo, una anchura de 0,16 m, una altura de 0,38 m y un grosor de 0,0133 m. La parte activa de un cátodo puede entonces formar un rectángulo de 0,35 m de altura y 0,119 m de anchura.

25 Las placas 10 de calentamiento tienen unas dimensiones similares a las placas 8 de electrólisis en altura y en anchura, los canales pueden tener un diámetro hidráulico interno equivalente de 0,004 m, el grosor de las chapas siendo de 0,001 m, este puede ser reducido puesto que no hay diferencia de presión entre el gas caloportador y el vapor de agua, lo que confiere a la placa un grosor externo de 0,006 m.

El entrehierro entre la placa de calentamiento y la placa de electrólisis es de 0,003 m.

30 Las dimensiones internas del bastidor intermedio en forma de caja son, por lo tanto, las siguientes:

- altura: 0,38 m;
- anchura: 0,16 m;
- longitud: 1,48 m.

35 Este electrolizador permite generar 0,05 mol/s de hidrógeno, esto es 4,320 Nm<sup>3</sup>/h.

40 El caloportador y la mezcla de vapor de agua/hidrógeno pueden ser de flujo en paralelo, la entrada del caloportador caliente se realiza por la parte de abajo del mismo lado que la mezcla de vapor de agua/hidrógeno, o en sentidos opuestos, la entrada del caloportador caliente se realiza entonces por la parte de arriba, tal y como en el caso que se representa en las figuras 7A y 7B y 9, en el lado opuesto a la entrada de la mezcla de vapor de agua/hidrógeno.

45 El montaje en serie de las placas de electrólisis permite reducir la intensidad de alimentación y, por lo tanto, el tamaño de la trenza de alimentación, y en consecuencia las pérdidas por efecto Joule.

En otro modo de realización, se puede prever conectar en paralelo las placas de electrólisis.

50 De acuerdo con una primera variante, todas las placas de electrólisis se pueden montar en paralelo. Este montaje permite soldar directamente los pasadores de ánodo y de cátodo sobre las placas de conexión.

55 De acuerdo con otra variante, se prevé realizar unos grupos de placas de electrólisis conectados en serie, los grupos estando a su vez conectados en paralelo. Este montaje en paralelo permite ajustar la diferencia de potencial en los terminales del electrolizador en función de la disponible en la red eléctrica. En efecto, es posible agrupar un número determinado de placas de electrólisis para conectarlas según el montaje paralelo para formar unos grupos de conexión G1, G2 en paralelo, y a continuación conectar estos grupos entre sí según el montaje en serie.

60 Para ello basta, durante el montaje de las placas de electrólisis dentro del bastidor intermedio en forma de caja 4, con colocar todas las placas de un grupo de conexión G1 paralelo en el mismo sentido, por ejemplo con el pasador 50 de ánodo hacia arriba, y a continuación las del siguiente grupo de conexión G2 en el sentido contrario, el pasador 50 de ánodo hacia abajo y por último realizar las conexiones eléctricas según los esquemas de conexión representados en las figuras 14A (conexión sobre la cámara superior 2) y 14B (conexión sobre la cámara inferior 6).

65 El electrolizador de acuerdo con la presente invención se presta de forma ventajosa a este tipo de montaje, puesto que los únicos elementos conductores eléctricos que soportan la intensidad total del grupo de conexión son las trenzas metálicas externas que funcionan a baja temperatura y cuya sección se puede calcular en consecuencia.

Las placas de electrólisis de acuerdo con la presente invención presentan la ventaja de permitir un montaje en serie o en paralelo sin necesidad de modificarlas, el sentido de inserción de las placas de electrólisis es suficiente para permitir una conexión en serie o en paralelo.

5 Ahora vamos a dar un ejemplo de dimensionamiento de un electrolizador de acuerdo con la presente invención, en el caso en que el reactivo que hay que descomponer es vapor de agua sobrecalentado a una temperatura de 850 °C a una presión de 30 bares. A este valor de temperatura la cantidad total de energía necesaria para disociar un mol de agua (y para formar un mol de hidrógeno) es del orden de 247,2 kJ/mol, del que una cantidad de 167,2 kJ/mol es energía eléctrica y una cantidad de 80 kJ/mol es calor. Para una densidad de corriente de 2.000 A/m<sup>2</sup>, la diferencia de potencial entre electrodos siendo del orden de 1,06 voltios, el calor desprendido por el paso de la corriente eléctrica a través de los electrodos y el paso de los iones O<sup>2-</sup> a través del electrolito es del orden de 37,4 kJ/mol. Es, por lo tanto, posible suministrar una energía de 42,6 kJ/mol directamente en forma de calor aportado por un fluido caloportador que fluye por las placas de calentamiento.

15 El ejemplo que se acaba de describir no es más que un punto de funcionamiento, reduciendo el flujo de agua de alimentación es posible aumentar la presión parcial de hidrógeno.

El caloportador seleccionado es helio a una temperatura de 900 °C a una presión de 30 bares.

20 Con el fin de garantizar el recubrimiento de las placas de electrólisis por el vapor de agua, el valor de flujo de agua de alimentación seleccionado es cinco veces superior al valor de flujo de hidrógeno producido, es decir un flujo de vapor de agua de alimentación por unidad de 0,25 mol/s.

25 Se buscará en particular una relación de caudal molar de vapor de agua /hidrógeno producido en el intervalo 2 a 5, para obtener una elevada presión de vapor parcial de hidrógeno garantizando al mismo tiempo un buen recubrimiento de las placas de electrólisis por el vapor de agua.

30 Se fija la anchura útil de las placas de electrólisis en 0,119 m y su altura en 0,35 m, la superficie de ánodo y de cátodo por placa es, por lo tanto, de 0,0833 m<sup>2</sup>. Con una densidad de corriente de 2.000 A/m<sup>2</sup>, la corriente necesaria para una placa es de 0,1663 kA a una tensión de 1,06 V. El elevado valor de la intensidad conduce a un grosor importante del soporte metálico de ánodo (0,8 cm) con el fin de limitar su resistencia eléctrica y el calor desprendido.

35 El número de placas de electrólisis es, por lo tanto, de 58 y el número de placas de calentamiento es, por lo tanto, de 59.

La producción de un electrolizador de este tipo es de 0,05 mol/s, es decir, 4,32 Nm<sup>3</sup>/hora.

Una placa de electrólisis tiene un grosor total de 0,0133 m.

40 El espacio entre una placa de calentamiento y una placa de electrólisis (entrehierro) se selecciona igual a 0,003 m.

Una placa de calentamiento tiene un grosor de 0,006 m.

45 El bloque intermedio tiene una longitud de 1,48 m, una altura de 0,38 m y una anchura de 0,16 m. Las dimensiones internas de las cámaras 2, 6 son: una anchura de 0,16 m y una longitud de 1,48 m, con una profundidad de varias decenas de centímetros que permiten garantizar una buena repartición y colecta del vapor de agua y de la mezcla de vapor de agua e hidrógeno.

50 En lo que se refiere al caloportador, se busca obtener una variación de temperatura entrada/salida del orden de 35°; el flujo total de helio para aportar la cantidad de calor necesario para la disociación de 0,05 mol/s de vapor de agua es de 3 mol/s.

55 A continuación vamos a describir una simulación numérica de la térmica del funcionamiento ininterrumpido, mostrando la eficacia de la presente invención, en concreto las leves variaciones de temperatura y la homogeneidad de repartición de la temperatura en el interior del electrolizador, en concreto a lo largo de las placas de electrólisis.

60 El código termoquímico de cálculo del flujo del reactivo entre las placas de calentamiento y las placas de electrólisis tienen en cuenta el calor de reacción necesario para cada disociación de una molécula de agua en contacto con un cátodo, por una parte, y los intercambios térmicos a través de las paredes de las placas de calentamiento con el fluido caloportador, por otra parte.

65 En la figura 15, las representaciones gráficas de los valores de temperatura de la mezcla de vapor de agua/hidrógeno en °C aparecen representados por un trazo continuo en el sentido de su flujo a lo largo de un cátodo en cm, y de helio, en trazo discontinuo, utilizado como fluido caloportador.

A la entrada del bastidor de electrólisis en forma de caja, el flujo de vapor de agua es de 0,25 mol/s para una

temperatura de 850 °C y una presión de 30 bares.

Para el helio utilizado como fluido caloportador, el valor de temperatura de entrada es de 900 °C y el valor de flujo es de 3 mol/s.

5

Las curvas se pueden descomponer en dos zonas:

- Una zona (de 12 cm de longitud) relativamente corta en este caso (bajo flujo de vapor con respecto al flujo de helio caloportador) de sobrecalentamiento del vapor de agua. En esta parte, el calor suministrado por las placas de calentamiento es superior al calor necesario para la disociación de las moléculas de agua.
- Una zona de equilibrio o de enfriamiento en la que el helio de las placas de calentamiento y la mezcla de agua/hidrógeno se enfrían de manera conjunta, con una pendiente más suave cuanto mayor es la inercia térmica total del sistema de helio, vapor de agua e hidrógeno formado.

10

En la curva de la figura 15 se constata, con un desfase de únicamente 50 °C entre la temperatura del caloportador caliente y la temperatura de entrada del vapor de agua:

15

- que la variación máxima de temperatura de funcionamiento de la placa de electrólisis es inferior a 33 °C;
- que los valores de temperatura de entrada y de salida de la mezcla son prácticamente iguales con un ligero sobrecalentamiento a la salida, la temperatura de entrada siendo de 850 °C y la de salida siendo de 854 °C.
- Es posible, por otra parte, modular este desfase entre la entrada y la salida del electrolizador aumentando o disminuyendo el flujo de caloportador.

20

Esta curva muestra el interés del dispositivo puesto que se puede obtener un funcionamiento homogéneo de una placa de electrólisis con un valor bajo del flujo de reactivo.

25

De forma más general, este dispositivo se puede dimensionar para que sea eficaz en particular en el caso de electrólisis de gas con baja capacidad calorífica másica utilizando unos caloportadores líquidos o gaseosos con un elevado valor de capacidad calorífica másica.

30

En las figuras 16A y 16B, se puede observar una representación gráfica de la distribución de temperatura en °C a lo largo de un cátodo, de forma más general de una placa de electrólisis en cm, en el caso de un flujo del caloportador a contracorriente con respecto a la mezcla de vapor de agua/hidrógeno.

35

Pueden darse dos casos de funcionamiento:

- se desea una mezcla de vapor de agua e hidrógeno sobrecalentado a la salida del electrolizador, es el caso de la figura 16A en el que se conservan el mismo flujo y la misma temperatura de entrada del caloportador. El sobrecalentamiento es, por lo tanto, del orden de 40 °C, lo que puede resultar interesante en particular en los casos en que se quiere establecer una recirculación del vapor de agua;
- se desea disminuir el desfase de temperatura entre la fuente caliente y el valor de consigna de temperatura estabilizada de funcionamiento del electrolizador, es el caso de la figura 16B, donde con el mismo flujo de caloportador se obtiene una temperatura de funcionamiento dentro de un intervalo de 20 °C entorno a la consigna de 850 °C con un caloportador caliente a solamente 879 °C. Estas prestaciones se podrían mejorar todavía aumentando el flujo del caloportador.

40

45

A título comparativo, la figura 20 muestra la variación de temperatura de la mezcla de vapor de agua e hidrógeno en el interior del electrolizador de alta temperatura descrito en las páginas 7 y 8 en función de la distancia  $d$  a lo largo del cátodo en centímetros con un valor de caudal molar de vapor cinco veces el del flujo de hidrógeno producido, pero en ausencia de un sistema de calentamiento integrado.

50

Se puede constatar en esta figura 20 que la variación de temperatura entre la entrada y la salida del electrolizador es superior a 220 °C y que se necesita una temperatura de entrada de la mezcla de 1.075 °C para asegurarse un valor de temperatura de salida de 850 °C.

55

A título de ejemplo, gracias a la invención con una caldera que libera un caloportador a 900 °C se puede mantener cualquier electrolizador dentro de un intervalo reducido de alta temperatura [850 °C-880 °C] con un flujo de vapor de agua de solo cinco veces el flujo de hidrógeno producido aportando al mismo tiempo 42 kJ por mol de hidrógeno producido en forma de calor, es decir una quinta parte de la energía eléctrica consumida (204 kJ/mol H<sub>2</sub>), el resto: 41 kJ/mol H<sub>2</sub> lo suministra la evaporación de agua por encima del electrolizador mediante aporte de calor dentro de un generador de vapor.

60

El electrolizador de acuerdo con la presente invención se ha descrito utilizando como ejemplo la electrólisis del agua y la colecta de oxígeno, no obstante se entiende obviamente que la arquitectura del electrolizador de acuerdo con la presente invención se puede aplicar a la electrólisis de otros gases y a la colecta de cualquier otro gas.

65

5 El electrolizador que se ha descrito con anterioridad consta de una alimentación de fluido activo por la parte de abajo, de forma más general en el eje de las placas, sin embargo se puede prever una alimentación lateral dentro del bastidor intermedio en forma de caja, de tal modo que haya un flujo de alimentación ortogonal en las placas de electrólisis, lo que permite simplificar el diseño del recipiente.

## REIVINDICACIONES

1. Electrolizador para electrólisis a alta temperatura apto para funcionar en modo alotérmico que consta de un recipiente, de al menos una placa de electrólisis, que consta de un ánodo y de un cátodo asociados, y de unos  
5 medios (10) de calentamiento de un fluido activo destinado a experimentar una electrólisis a alta temperatura, el recipiente siendo apto para soportar un baño electrolítico a alta o muy alta presión, de varias decenas de bares, dichos medios (10) de calentamiento estando dispuestos dentro del recipiente y que utilizan un fluido caloportador, el fluido activo siendo un gas, los medios de calentamiento presentándose en forma de al menos una placa dispuesta en paralelo y de forma adyacente a la placa (8) de electrólisis, la placa (10) de calentamiento teniendo prácticamente  
10 el mismo tamaño que la placa (8) de electrólisis y que consta de una cubierta metálica en la que se dispone un cuerpo de intercambios térmicos (78) que consta de múltiples canales que se extienden desde un extremo (8.1) alimentado con fluido caloportador caliente hasta un extremo (8.2) unido a un colector de fluido caloportador frío.
2. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fluido caloportador es un gas a  
15 baja presión, por ejemplo helio, un metal fundido, por ejemplo cinc, o unas sales fundidas.
3. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la placa (8) de electrólisis consta de un cuerpo central (8.1), formado por un alma (40) conductora de la electricidad con forma de placa, recubierta en sus dos caras por el ánodo (42), este a su vez recubierto por un electrolito (44), recubierto a su vez por  
20 el cátodo (46), y de un marco (8.2) conductor de la electricidad que rodea el cuerpo central (8.1) y que ejerce una fuerza de compresión sobre las capas que forman el cuerpo central (8.1).
4. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 3, en el que un pasador (50) de ánodo está conectado con el alma (40) para conectar al ánodo (42) con una fuente de corriente eléctrica y el cátodo (46) está  
25 conectado eléctricamente al marco (8.2) que lleva a su vez un pasador (70) de cátodo, el pasador (50) de ánodo y el pasador (70) de cátodo estando dispuestos en unos extremos opuestos el uno al otro de la placa (8) de electrólisis.
5. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, que consta al menos de un canal practicado en el ánodo y de una boquilla colectora (58) unida a este canal para llevar el o los gases producidos en el  
30 ánodo en el exterior del electrolizador, la presión del o de los gases producidos en el ánodo siendo inferior a la del baño electrolítico en el cátodo, el ánodo, el electrolito y el cátodo, estando de este modo presionados los unos contra los otros.
6. Electrolizador de acuerdo con la reivindicación anterior, que consta de unos canales formados por unas ranuras  
35 (54) realizadas en el alma (40) y de unos depósitos (56.1, 56.2), uno de los depósitos (56.2) estando unido a la boquilla colectora (58) del o de los gases conectada a un colector principal.
7. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 6, que consta de múltiples placas (8) de electrólisis y de múltiples placas (10) de calentamiento, las placas (10) de calentamiento estando dispuestas entre  
40 dos placas (8) de electrólisis.
8. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las placas (8) de electrólisis están conectadas eléctricamente en serie, las placas (8) de electrólisis adyacentes estando montadas dentro del recipiente de tal modo que el pasador (50) de ánodo de una placa (8) de electrólisis atraviesa una cámara inferior (6) del  
45 recipiente y el pasador (50) de ánodo de la placa adyacente atraviesa una cámara superior (2) del recipiente, la cámara inferior (6) y la cámara superior (2) estando conectadas mediante un bastidor intermedio en forma de caja (4).
9. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el recipiente consta de una  
50 cámara inferior (6), de un bastidor intermedio en forma de caja (4) y de una cámara superior (2) y en el que las placas (8) de electrólisis están conectadas eléctricamente en paralelo.
10. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el recipiente consta de una  
55 cámara inferior (6), de un bastidor intermedio en forma de caja (4) y de una cámara superior (2), y en el que las placas (8) de electrólisis están repartidas en grupos conectados eléctricamente en paralelo, los grupos estando conectados entre sí dentro del bastidor en forma de caja de tal modo que todos los pasadores (50) de ánodo de estas placas atraviesan la misma cámara inferior (6) o superior (2), dos grupos adyacentes teniendo unos pasadores (50) de ánodo que no atraviesan la misma cámara.
11. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que las cámaras  
60 superior (2) e inferior (6) constan de una aberturas de paso de las boquillas de fluido caloportador, de colecta del gas producido en el ánodo, de unos pasadores de ánodo y de cátodo y de un paso principal para el fluido activo y en el que las aberturas (19, 29) para el paso de los pasadores (50) de ánodo y (70) de cátodo están recubiertas por un canal de enfriamiento (18) de las conexiones eléctricas.
12. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las aberturas (19, 29) para el  
65

paso de los pasadores (50) de ánodo y (70) de cátodo están realizadas dentro de un hueco de las cámaras superior (2) e inferior (6).

5 13. Electrolizador de alta temperatura de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, en el que una placa de conexión (88) está dispuesta alrededor de los pasadores (50) de ánodo y/o (70) de cátodo sobre la cámara superior (2) en el exterior de esta y una placa de conexión (98) está dispuesta alrededor de los pasadores (50) de ánodo y/o (70) de cátodo sobre la cámara inferior (6) en el exterior de ésta.

10 14. Instalación de producción de gas mediante electrólisis que consta de:

- al menos un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 7;
- una alimentación eléctrica a una tensión determinada;

15 en la que las placas de electrólisis están agrupadas en varios grupos, las placas de electrólisis estando conectadas en serie dentro de un mismo grupo y los grupos estando conectados en paralelo, el número de placas de electrólisis de cada grupo seleccionándose de tal modo que la tensión de cada grupo de placas de electrólisis esté próxima a la tensión dada de la alimentación eléctrica.

20 15. Procedimiento de fabricación de dihidrógeno y de dioxígeno mediante electrólisis a partir de agua aplicando un electrolizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la presión del baño de electrólisis es prácticamente igual o superior a la presión de almacenamiento y/o de distribución de dihidrógeno o de dioxígeno, por ejemplo entre 30 bares y 130 bares.

25 16. Procedimiento de fabricación de dihidrógeno y de dioxígeno mediante electrólisis de acuerdo con la reivindicaciones 15, en el que la relación entre el caudal molar de vapor de agua y el caudal molar de dihidrógeno producido tiene un valor de entre 2 y 5.

1 / 19

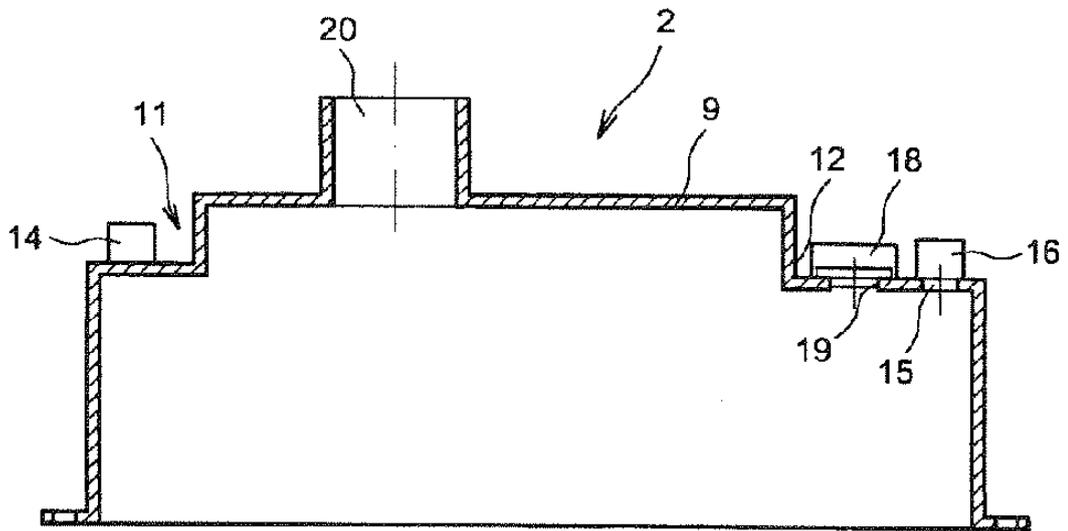


FIG. 1A

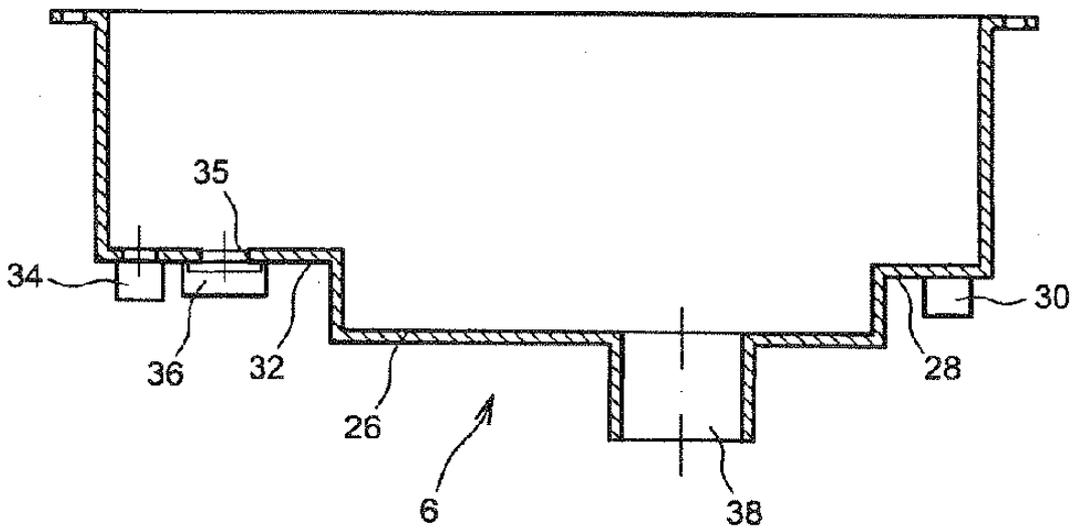


FIG. 1B

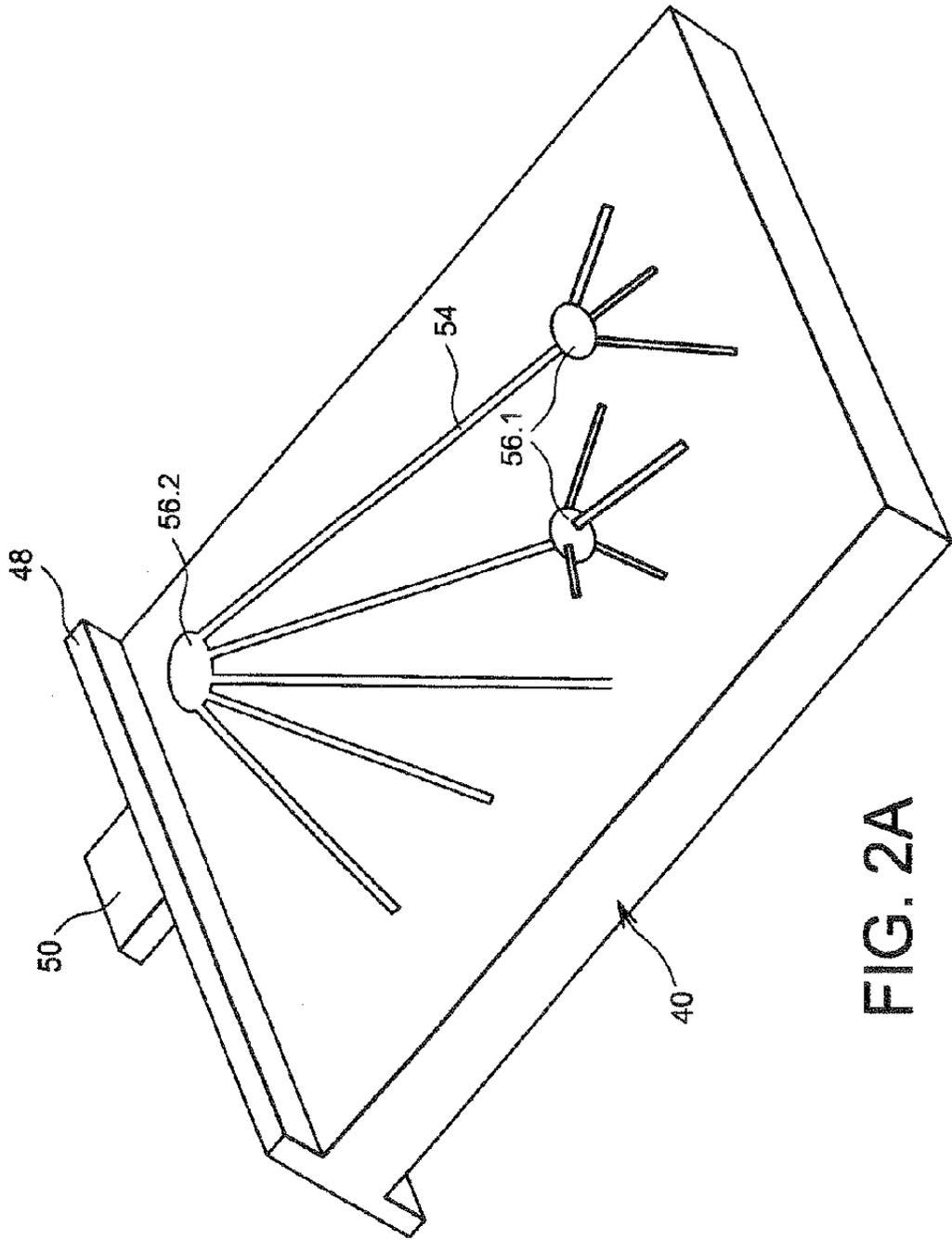


FIG. 2A

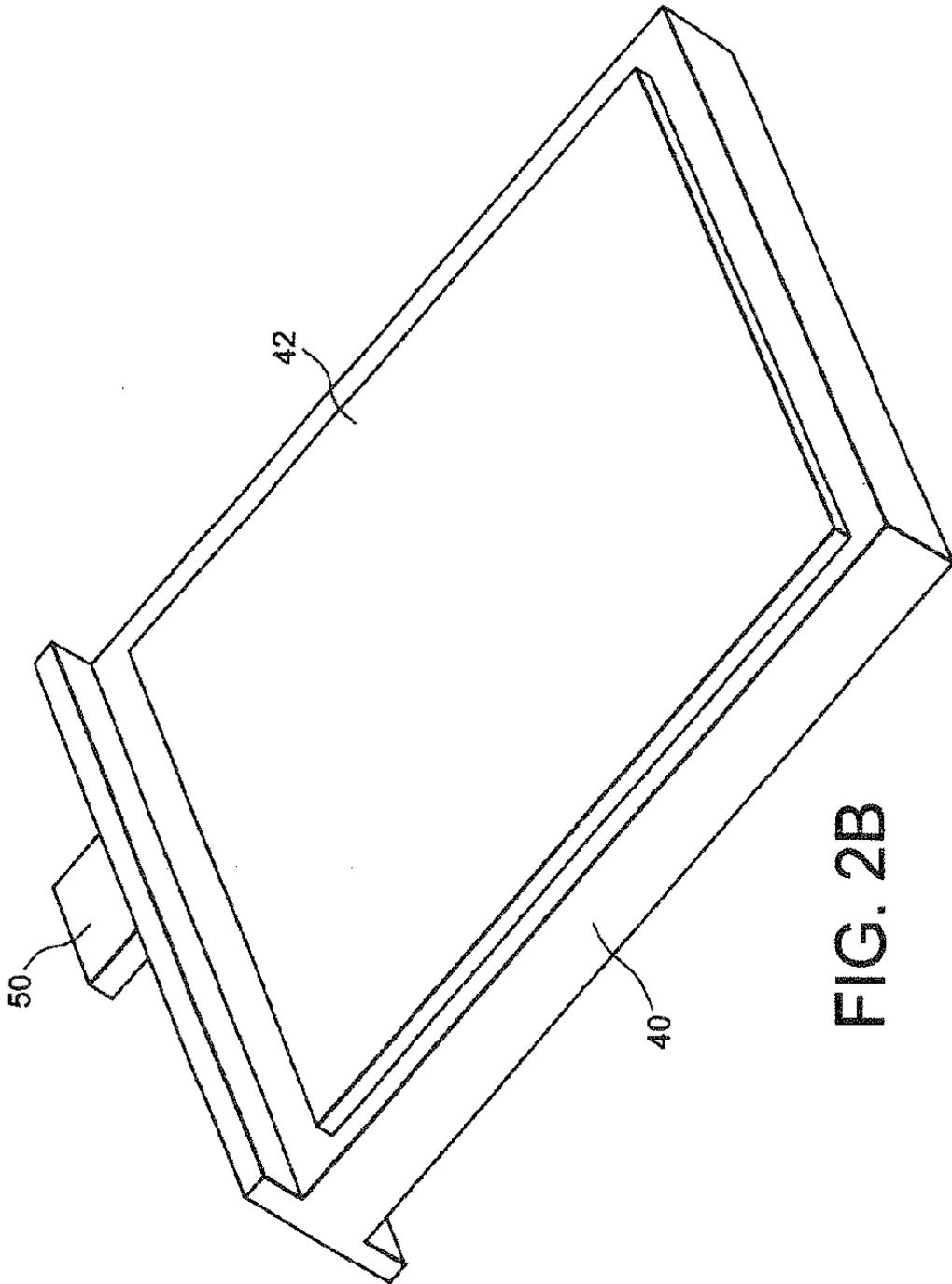


FIG. 2B

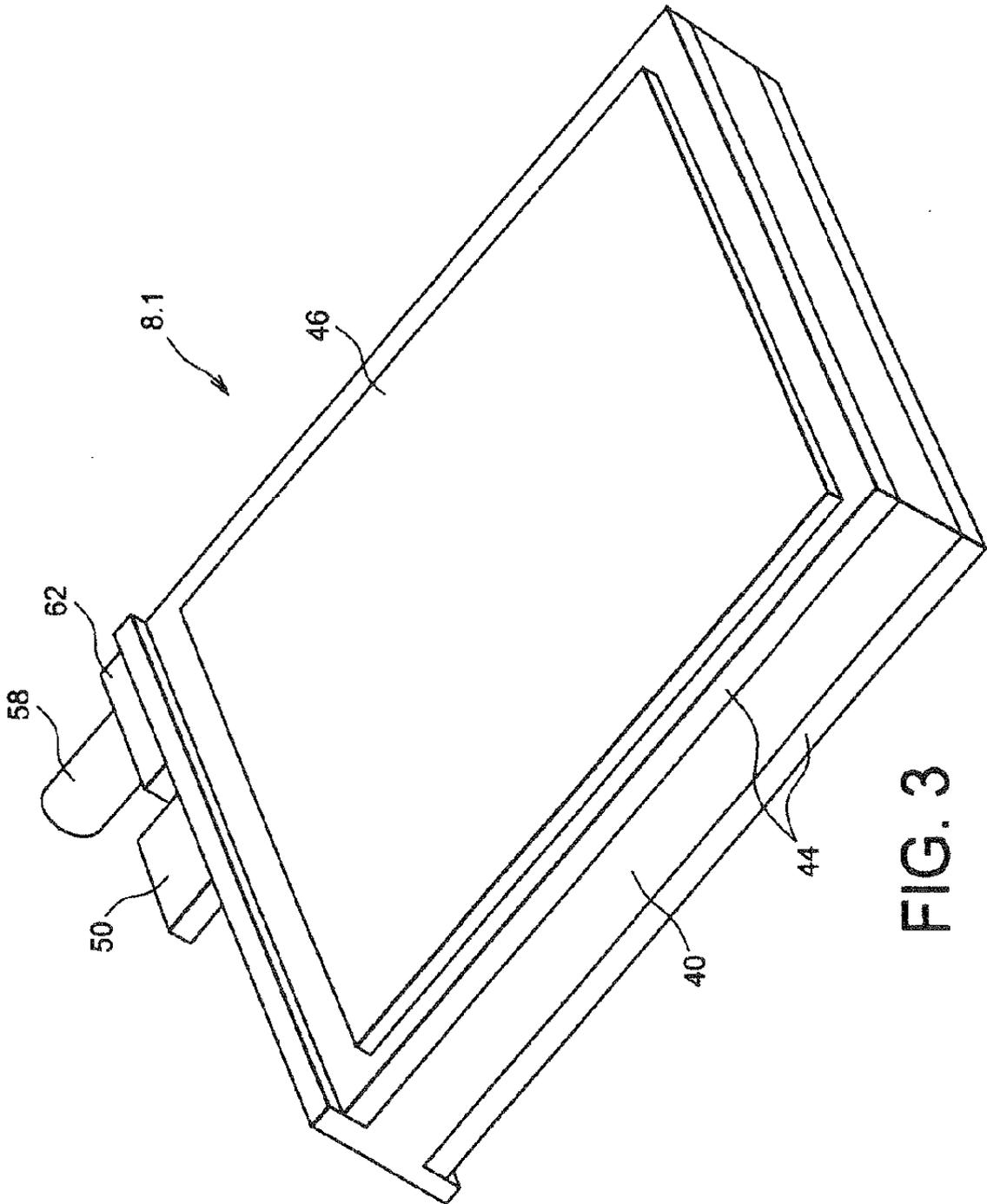


FIG. 3



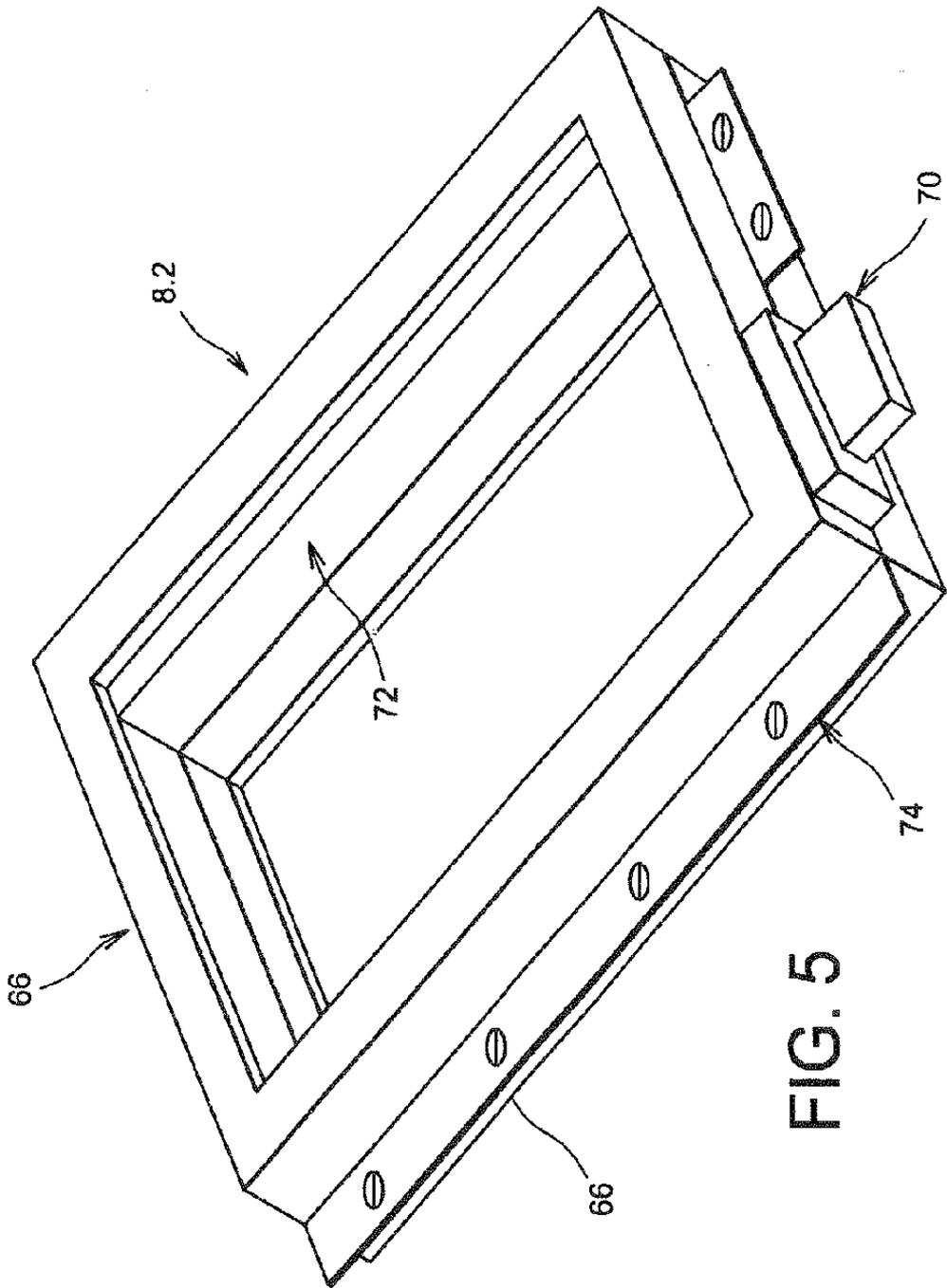


FIG. 5

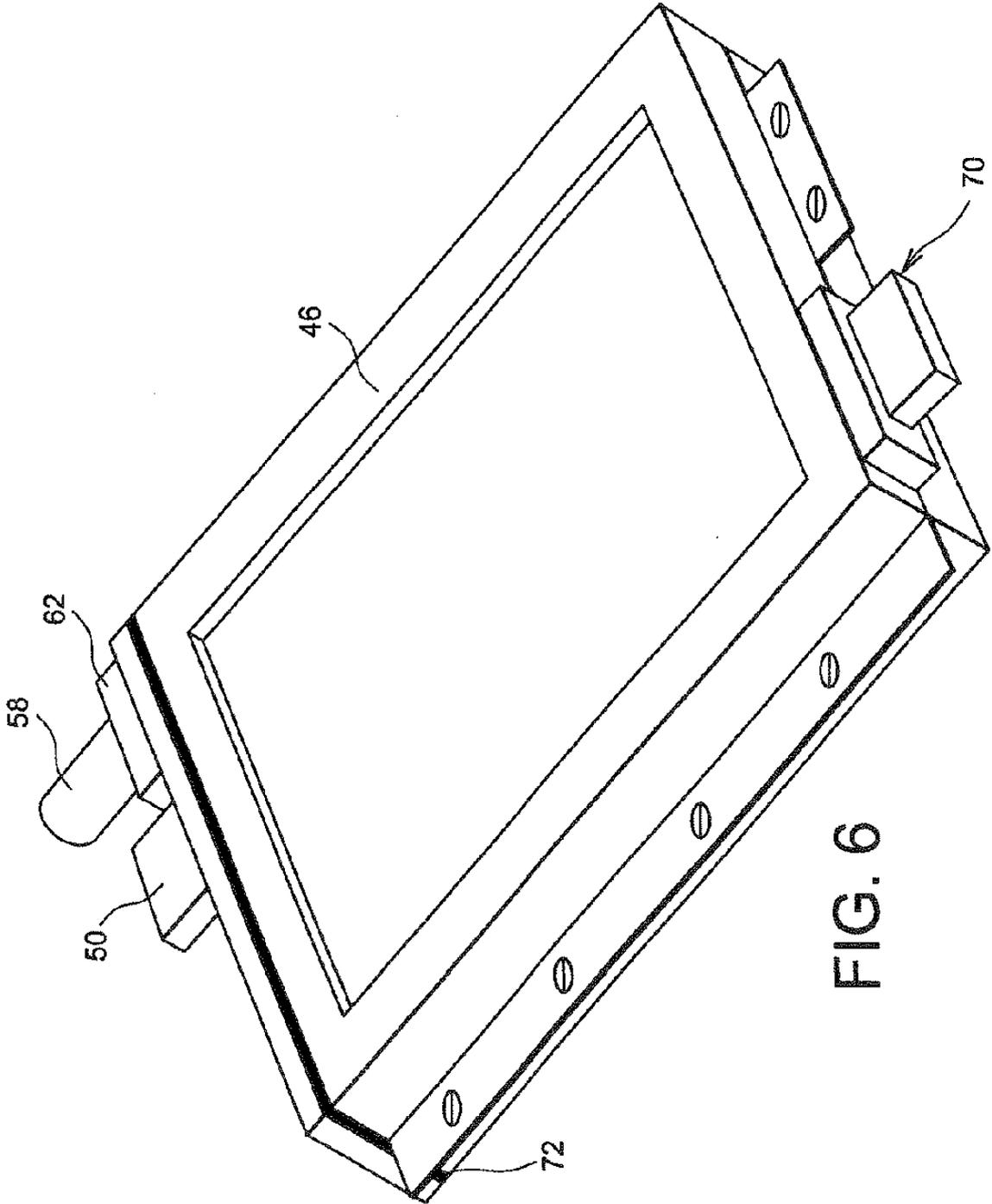


FIG. 6

8 / 19

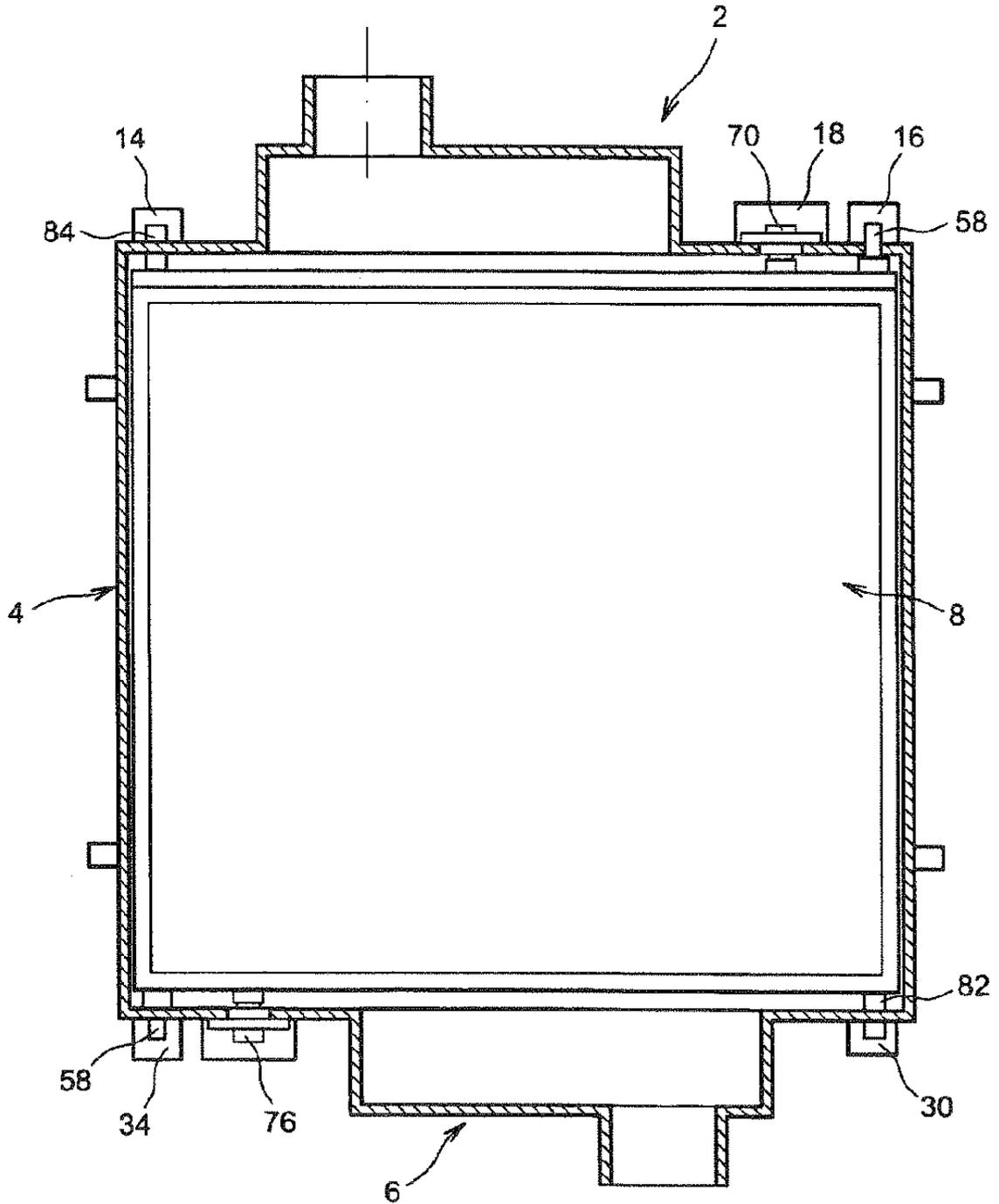


FIG. 7A

9 / 19

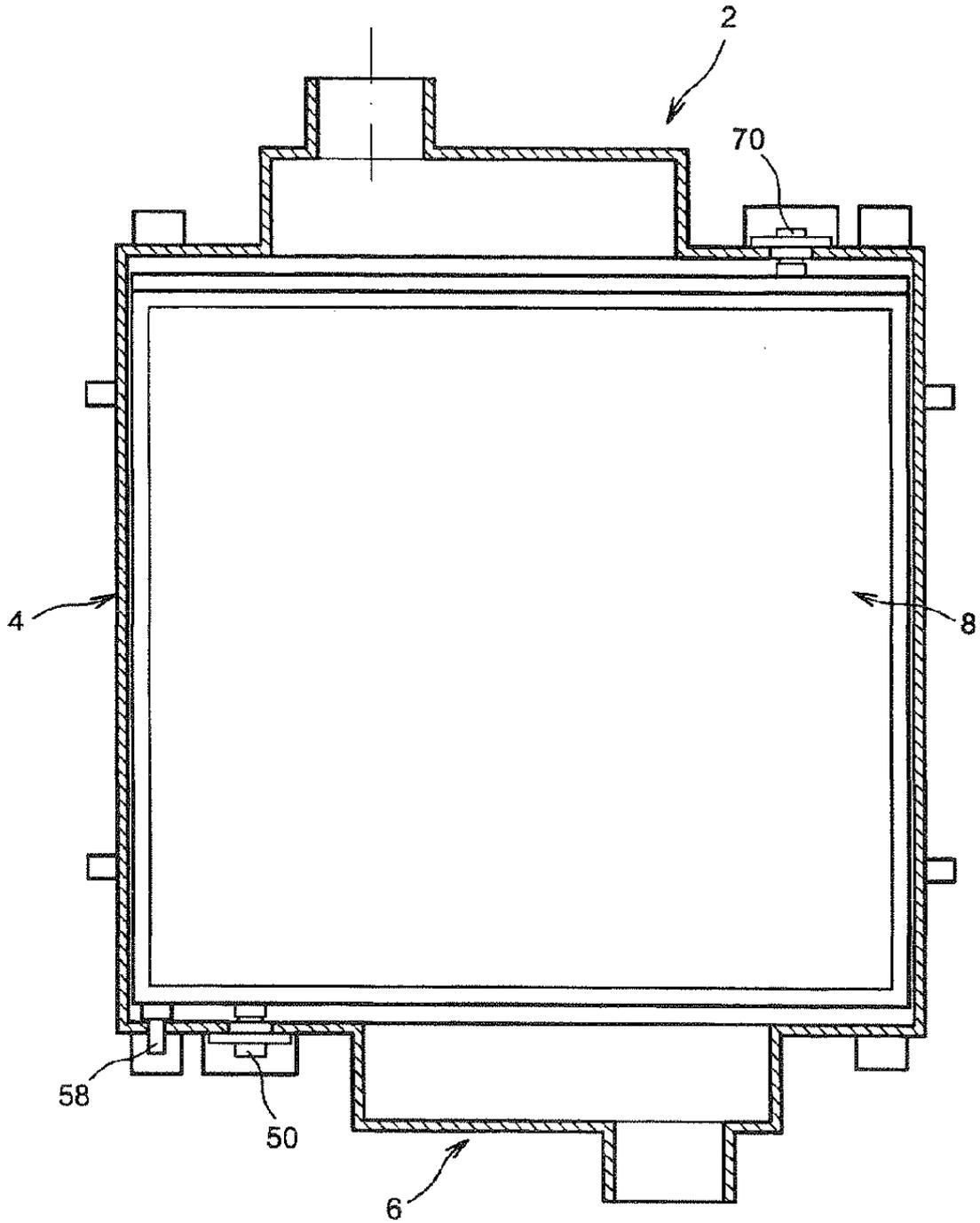


FIG. 7B

10 / 19

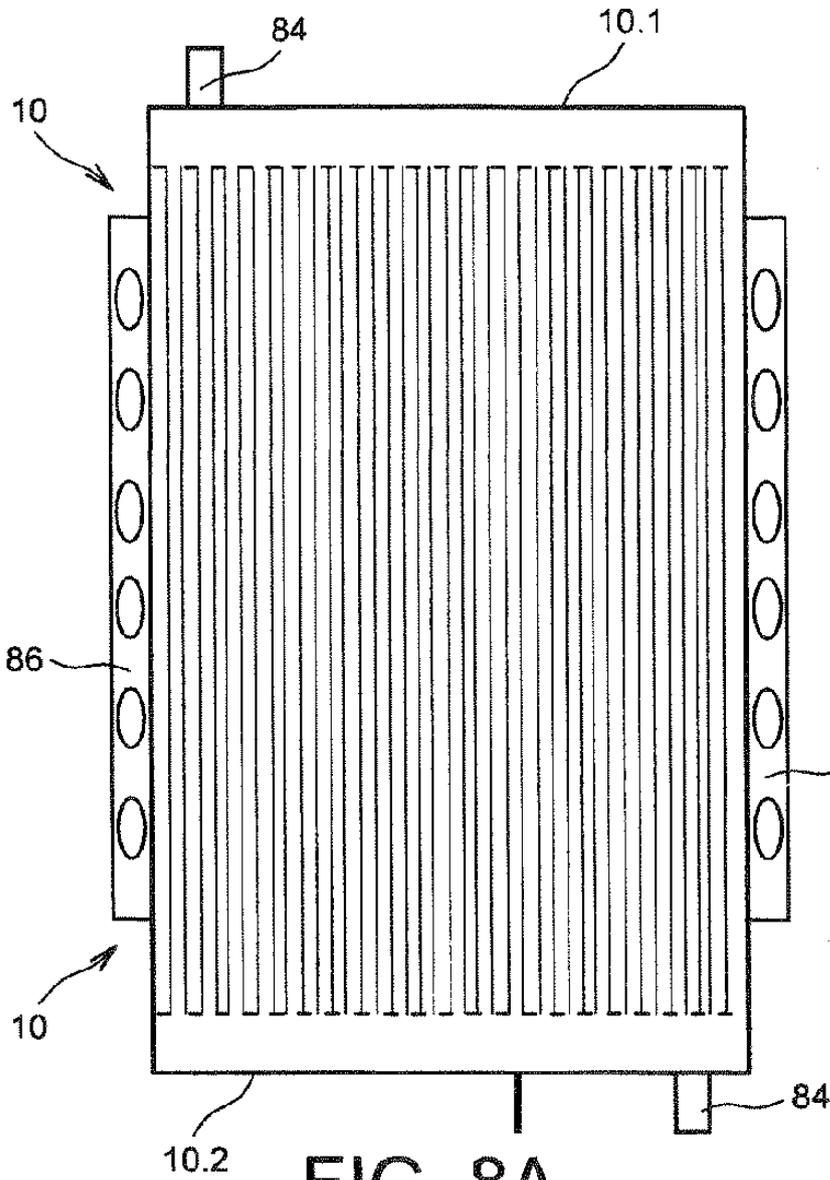


FIG. 8A

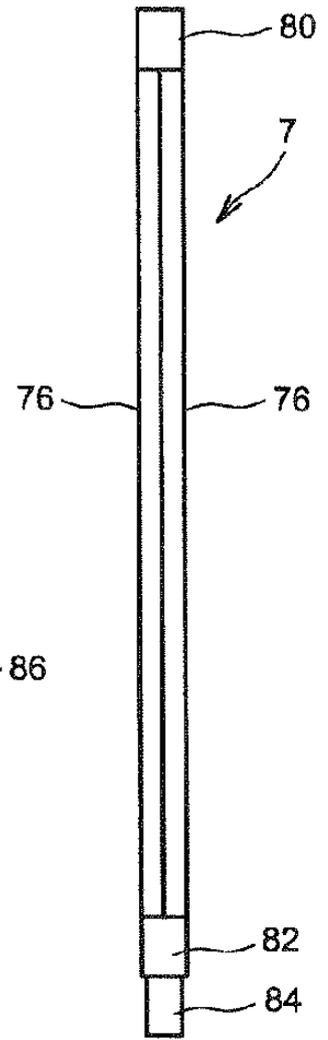


FIG. 8C

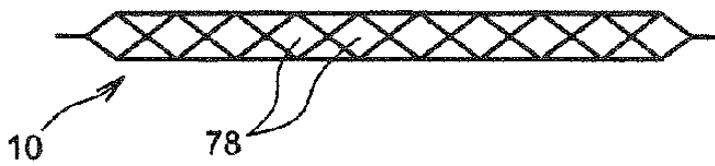


FIG. 8B

11 / 19

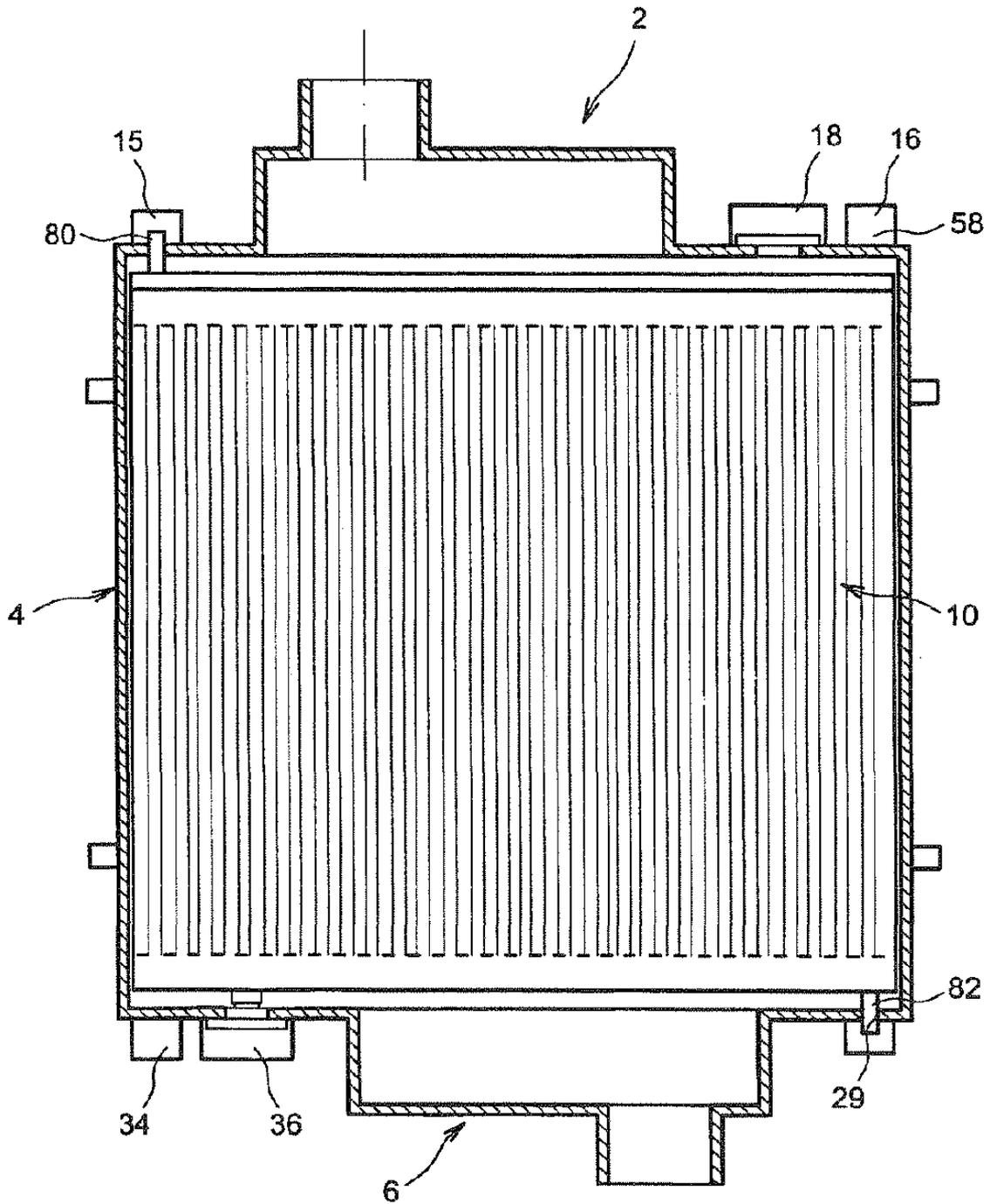


FIG. 9

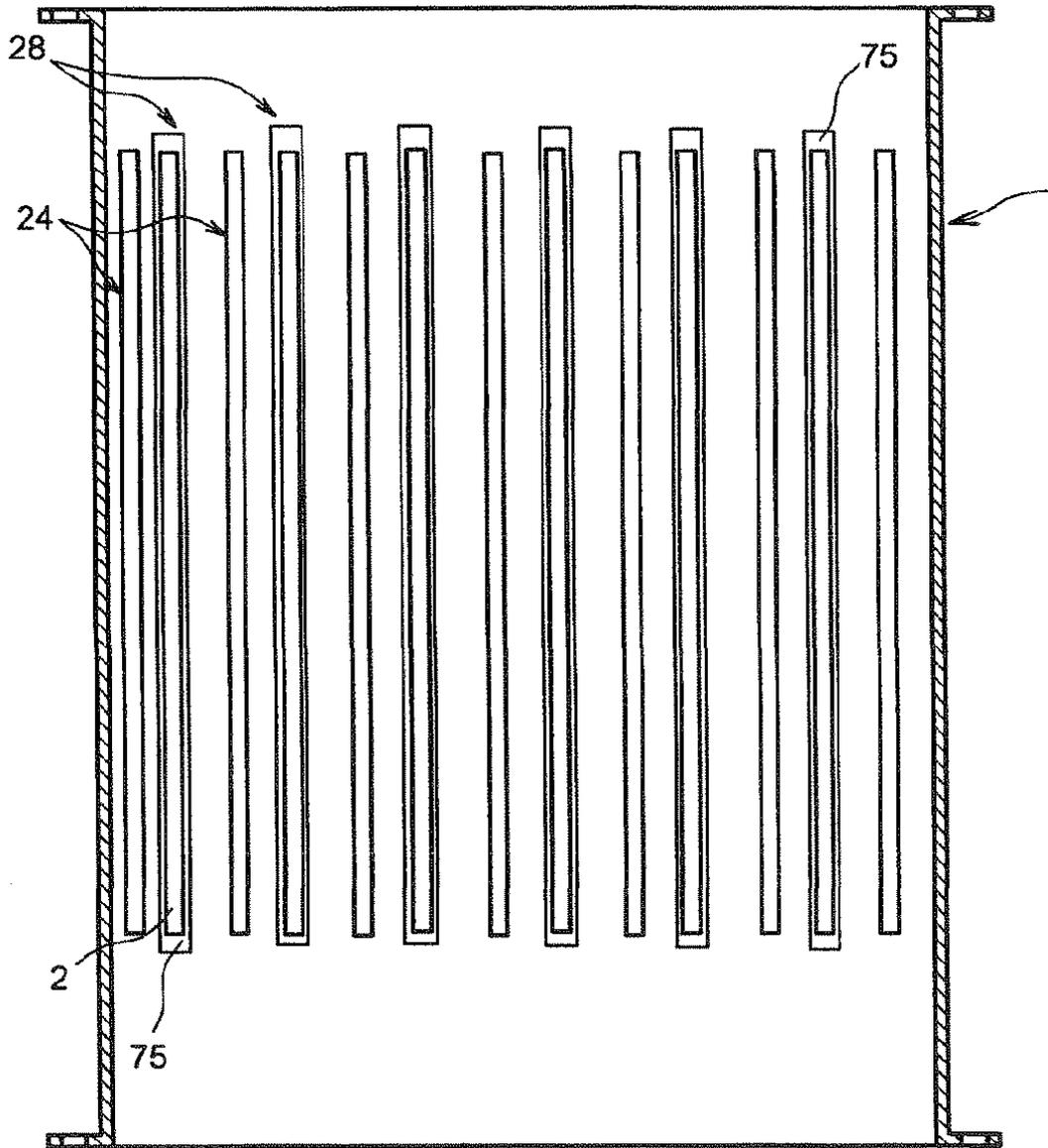


FIG. 10

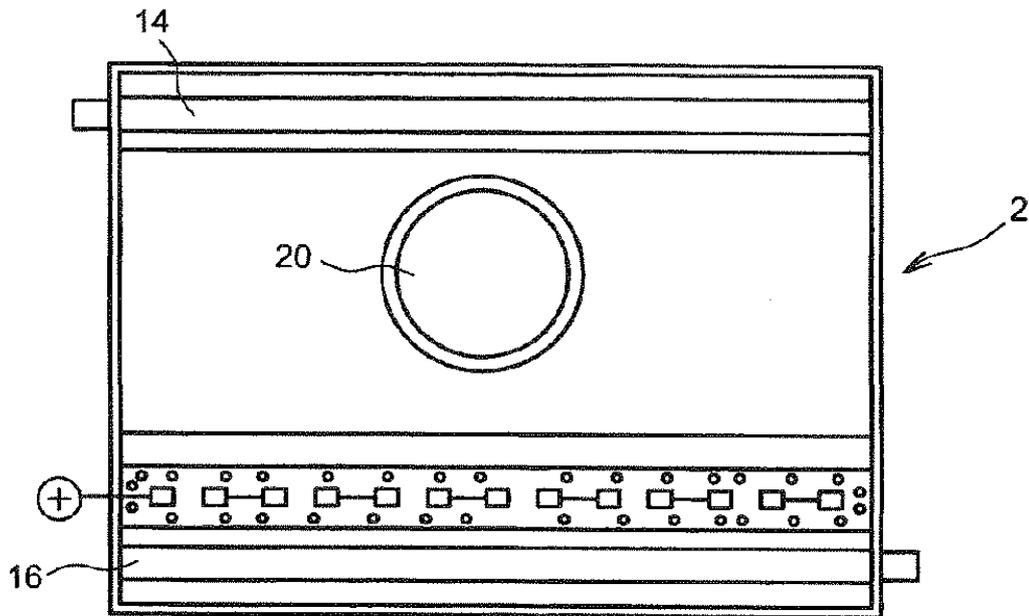


FIG. 11

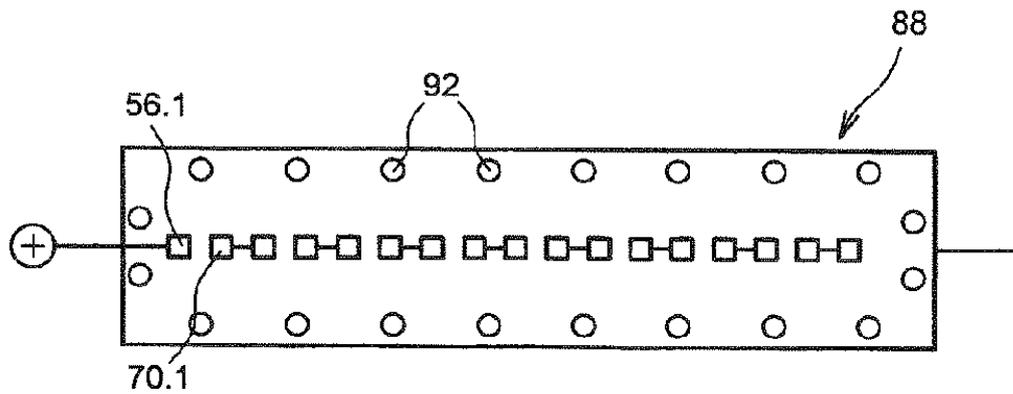


FIG. 12A

14 / 19

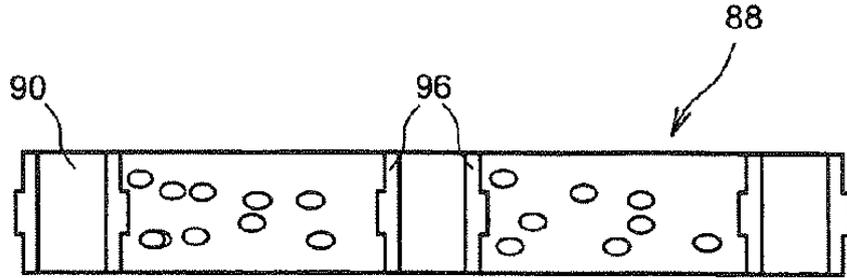


FIG. 12B

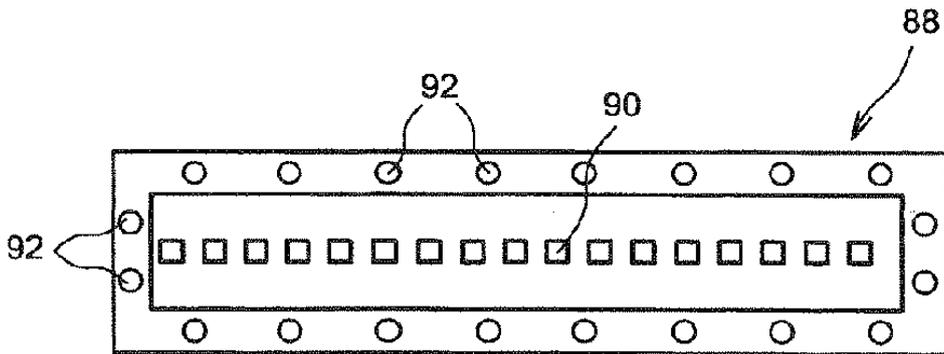


FIG. 12C

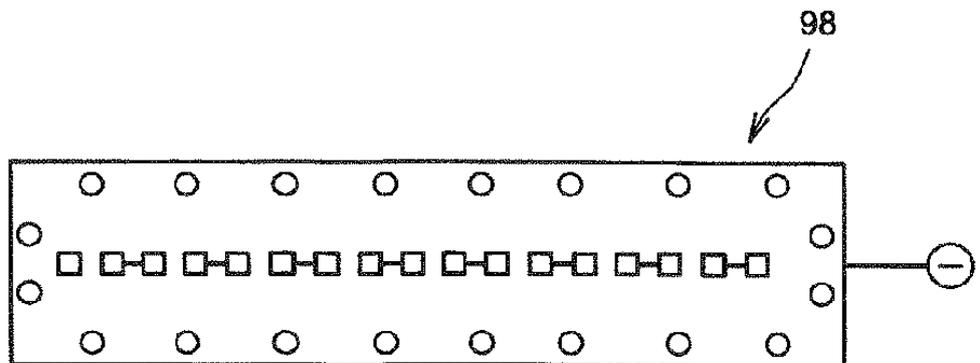


FIG. 13

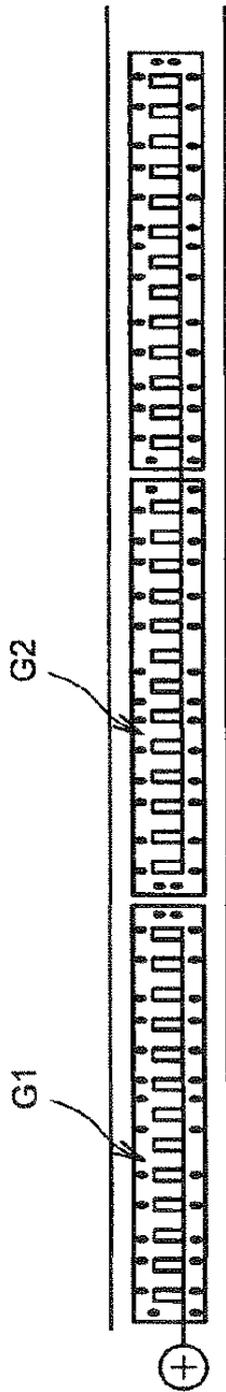


FIG. 14A

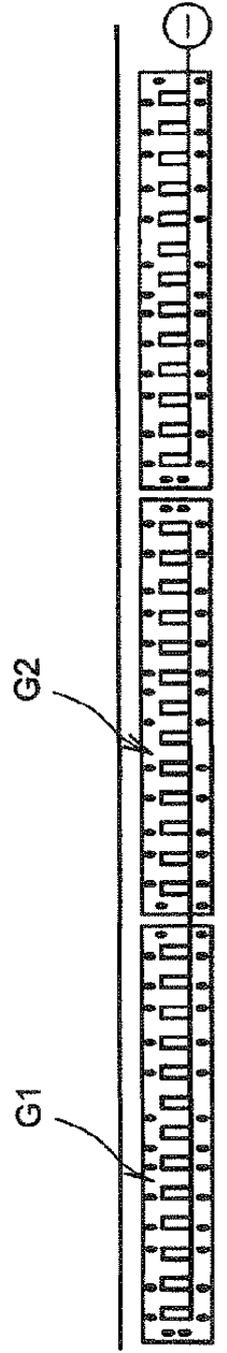


FIG. 14B

16 / 18

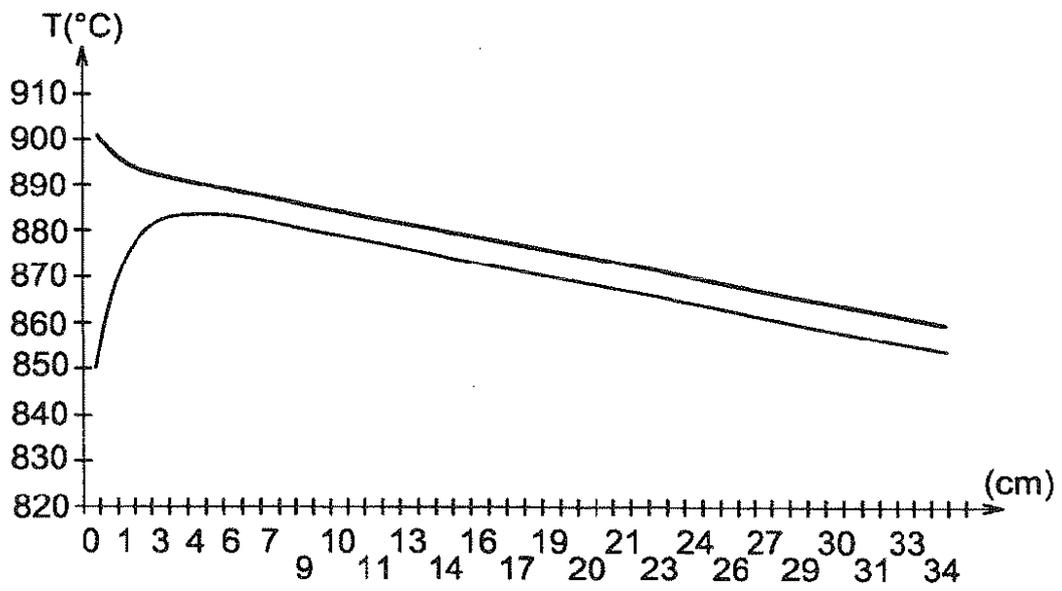


FIG. 15

17 / 19

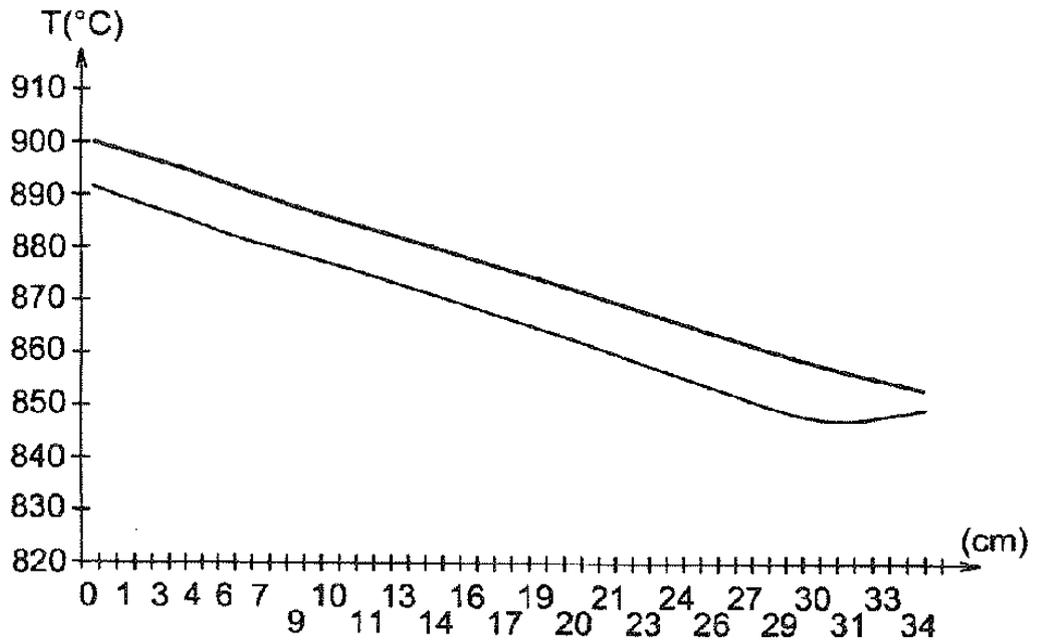


FIG. 16A

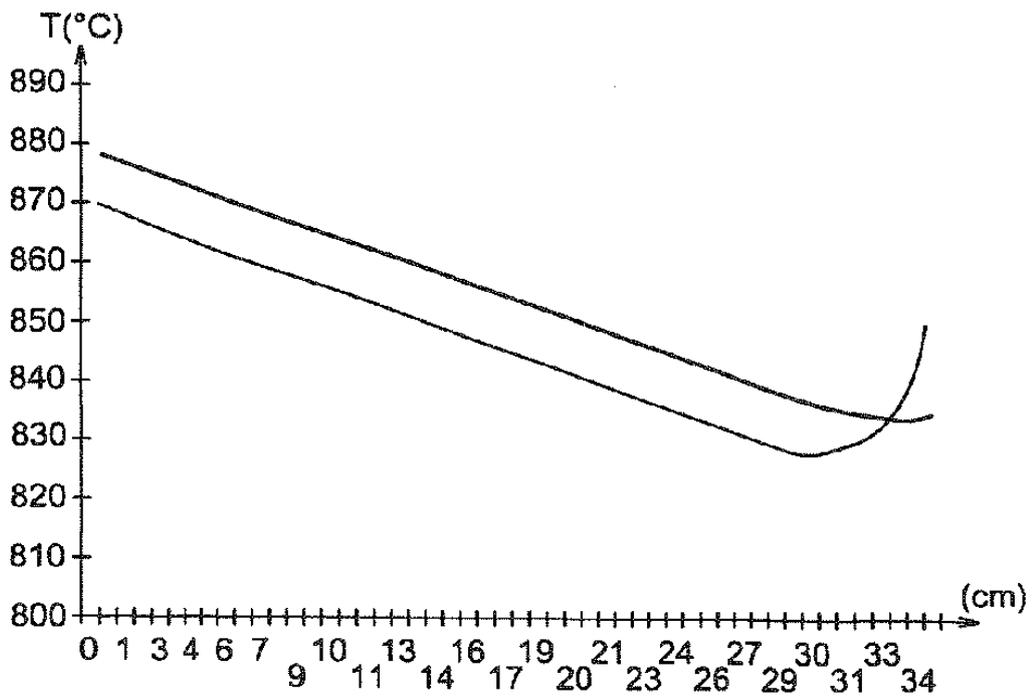


FIG. 16B

18 / 19

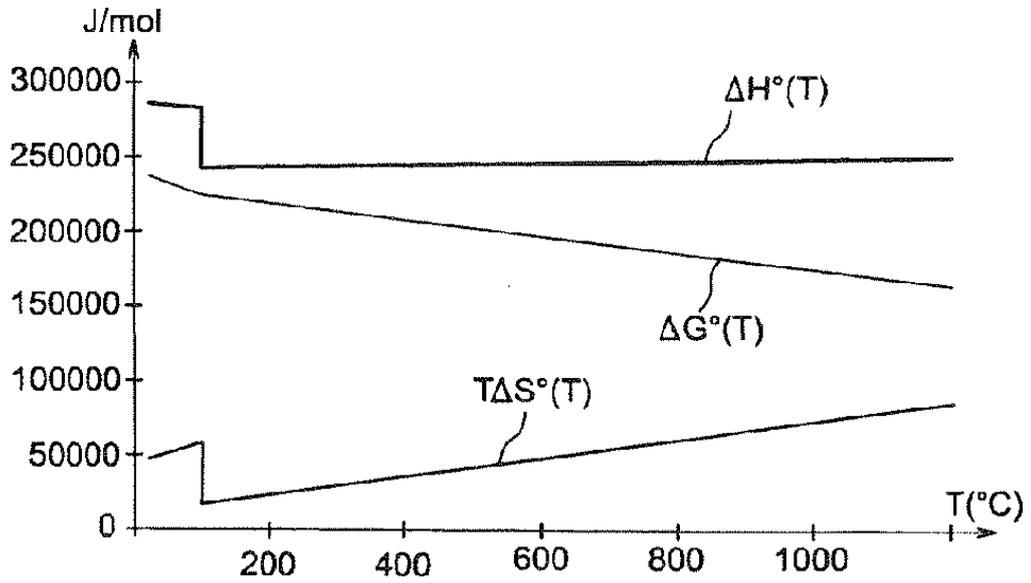


FIG. 17

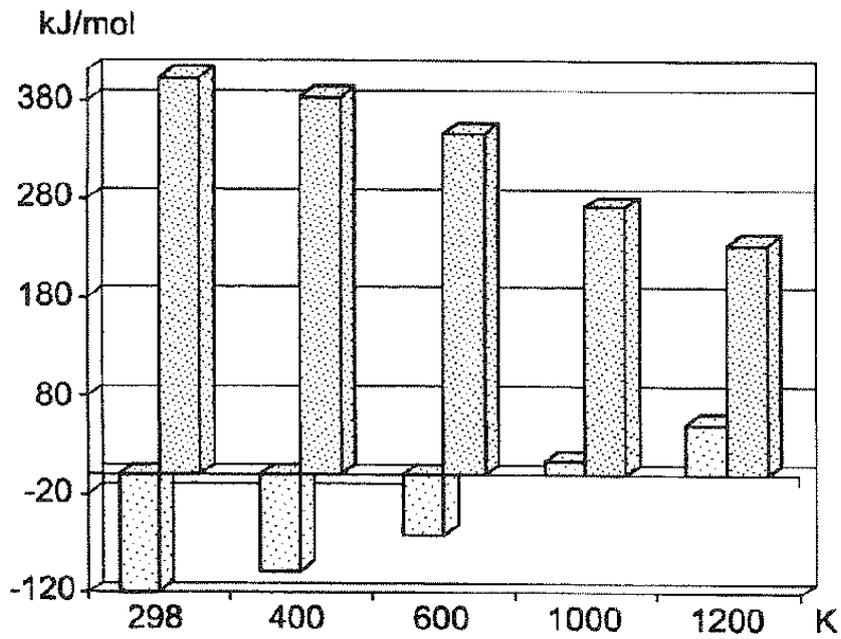


FIG. 18

19 / 19

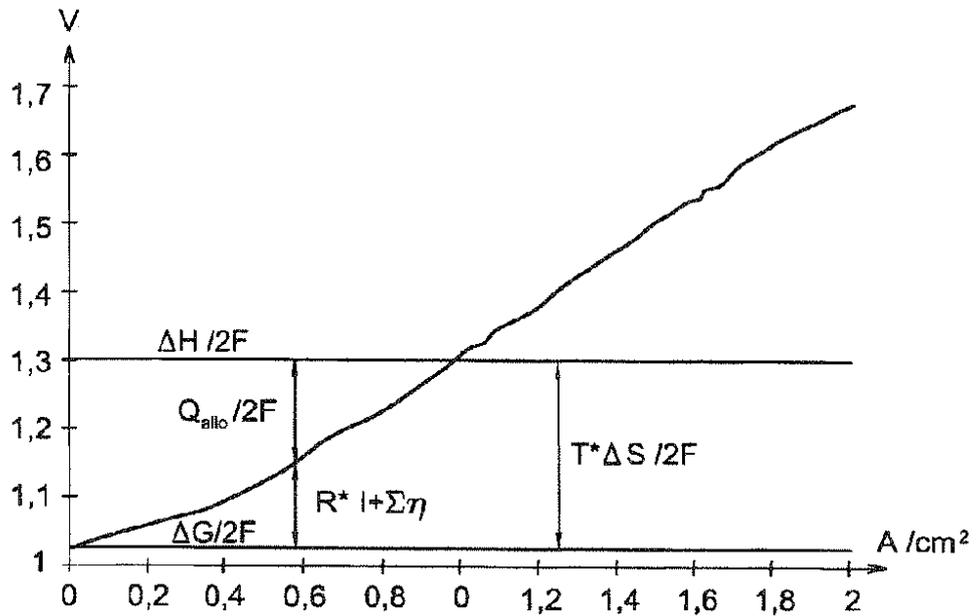


FIG. 19

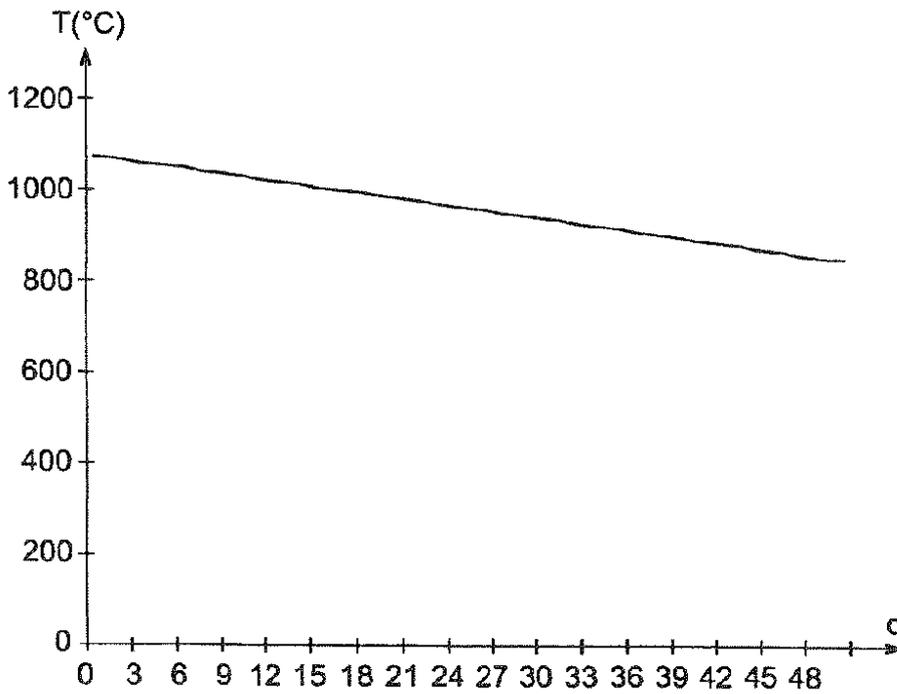


FIG. 20