

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 635**

51 Int. Cl.:  
**C25B 15/02** (2006.01)  
**H01M 8/04** (2006.01)  
**G05B 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09003284 .8**  
96 Fecha de presentación: **06.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2226411**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Procedimiento para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.11.2012**

73 Titular/es:  
**RECHERCHE 2000 INC. (100.0%)  
380 ST-ANTOINE WEST, SUITE 7500  
MONTREAL QC H2Y 3X7, CA**

72 Inventor/es:  
**LADEMANN, HELMUT;  
SIMARD, GEORGES;  
VEILLETTE, MICHEL;  
TREMBLAY, GILLES y  
BERRIAH, SAID**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 390 635 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**

Procedimiento para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores en un proceso de fabricación que utiliza al menos una celda de electrólisis que contiene un cátodo y un ánodo separados por una membrana.

10 La presente invención también se refiere a un sistema para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores en un proceso de fabricación realizado en una unidad de fabricación que utiliza al menos una celda de electrólisis que puede llevar a cabo dicho procedimiento.

15 Se utiliza la electrólisis para producir un producto químico de mayor valor en diferentes áreas de la industria química, tal como para la producción de clorato de sodio, sosa cáustica y cloro. Habitualmente, la electrólisis tiene lugar en un electrolizador que comprende un ánodo en el que tiene lugar una reacción de oxidación, un cátodo en el que tiene lugar una reacción de reducción, estando separados estos dos electrodos por una membrana de intercambio iónico.

20 Un electrolizador se compone habitualmente de una celda 2 de electrólisis que comprende un ánodo 3 y un cátodo 5 (véase la figura 1). Es en el ánodo 3 donde tiene lugar la oxidación y en el cátodo 5 donde se reduce electroquímicamente el oxidante. Se generan electrones en el ánodo 3 y fluyen a través de una carga externa hasta el cátodo 5. Fluyen iones entre el ánodo 3 y el cátodo 5 en un electrolito para completar el circuito. Una membrana 7 de intercambio protónico delgada permite el paso de los iones desde el compartimento anódico hasta el compartimento catódico.

25 En el caso de producción de cloro, se proporciona salmuera saturada (cloruro de sodio, NaCl) en el lado del ánodo de la celda en la que se oxidan iones cloruro (Cl<sup>-</sup>) a cloro (Cl<sub>2</sub>). En el lado del cátodo de la celda, se reduce agua a hidrógeno (H<sub>2</sub>) e iones hidróxido (OH<sup>-</sup>). Estos últimos se combinan con los iones sodio (Na<sup>+</sup>), que migran a través de la membrana desde el lado del ánodo, para formar sosa cáustica (NaOH).

30 Las maneras en las que se conectan los ánodos y cátodos difieren según la tecnología. Los electrodos pueden conectarse en paralelo, en serie o en una combinación de los mismos.

35 Uno de los problemas asociados con la monitorización de celdas de electrólisis son las condiciones extremadamente hostiles en las que funcionan. Esto hace que la adquisición de datos sea difícil y poco fiable. Se sabe que la tensión de celda individual responde sin demora a un mal funcionamiento de una celda. Pero la tensión de celda individual también está cambiando durante el funcionamiento normal, por ejemplo durante un cambio de carga. Los sistemas de monitorización de tensión de celda individual conocidos no son lo suficientemente precisos y fiables como para funcionar como sistema de seguridad en una sala de celdas y como para cubrir la clase de alto riesgo especialmente en el caso de celdas que están produciendo cloro y/o hidrógeno. A veces se utilizan para detener el proceso mediante el sistema de control del proceso principal, si se alcanza un determinado nivel de alta tensión. En la práctica, el nivel de integridad de la seguridad de estos sistemas no es según el nivel de riesgo y las diferentes clases de mal funcionamientos, que pueden detectarse, son limitadas.

45 Es común, instalar como sistema de seguridad un sistema de monitorización de tensión de equilibrio, que compara la tensión promedio de un grupo de celdas con la tensión promedio de otro grupo. Este procedimiento es poco fiable. Durante un cortocircuito, por ejemplo, se reduce una tensión individual y aumentan las dos tensiones individuales de las celdas vecinas. Por tanto, la tensión promedio del grupo no está cambiando.

50 También es común analizar la calidad del producto para detectar un mal funcionamiento de una celda. Por ejemplo, una membrana defectuosa en el caso de la producción de cloro, sosa cáustica e hidrógeno mediante la electrólisis de salmuera que contiene NaCl da como resultado una mezcla explosiva de hidrógeno en cloro. En la mayoría de las plantas, se instala un analizador tras el refrigerante de cloro principal. Por tanto, en teoría sólo puede evitarse una explosión fuera de la sala de celdas. Pero en la práctica, también se producen explosiones en la sección de tratamiento de cloro, debido al tiempo de respuesta de minutos de ese analizador, que es normalmente un cromatógrafo de gases o un detector de conductividad térmica.

55 El principal objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento y un sistema que actúen juntos como sistema de seguridad según SIL (*safety integrity level*, nivel de integridad de la seguridad) 2 de la norma IEC 61511 para detectar cualquier mal funcionamiento de una celda y parar la celda antes de que se produzca un riesgo.

60 Un objetivo de la invención es, por tanto, proporcionar un procedimiento eficaz de monitorización de una electrólisis y de determinación de si celdas individuales están fallado o rindiendo mal.

Para este fin, un aspecto de esta invención es proporcionar un procedimiento para monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores en un proceso de fabricación que utiliza al menos una celda de electrólisis que contiene al menos un cátodo y al menos un ánodo, que comprende las etapas de:

- 5 A) determinar un intervalo de funcionamiento de tensión individual segura que depende de la corriente y correspondiente a la celda de electrólisis que funciona normalmente;
- B) determinar una desviación de tensión de referencia que depende de la desviación temporal de la corriente;
- 10 C) medir la tensión individual con el tiempo en los terminales de la celda de electrólisis;
- D) determinar la desviación de tensión individual medida calculando la derivada temporal de la tensión individual medida;
- 15 E) comparar la tensión individual medida de una celda con el intervalo de funcionamiento de tensión individual segura y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión de referencia y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión promedio de un grupo de celdas de referencia con el tiempo;
- 20 F) detener el proceso de fabricación cuando la tensión individual medida está fuera del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura, o la diferencia entre la desviación de tensión individual medida y la desviación de tensión de referencia está fuera de un intervalo predeterminado, o un comportamiento de tensión individual es diferente del promedio de un grupo de celdas de referencia.

25 El procedimiento de la invención permite comparar la tensión real medida en los terminales de la celda de electrólisis así como su desviación de tensión y comparar estos datos reales con los de referencia a los que funciona normalmente la celda de electrólisis, es decir que no puede producirse ningún acontecimiento que conduzca a que se estropee o destruya una celda de electrólisis.

30 El funcionamiento normal de la celda de electrólisis está determinado por algunas condiciones tales como la edad y/o el rendimiento de esta celda.

35 Se encontró sorprendentemente que la mayoría de los acontecimientos responsables de que se estropee y/o destruya una celda de electrólisis afecta a la tensión en cada celda de electrólisis o implica una gran variación de esta última en un plazo corto de tiempo.

Por tanto, el usuario del procedimiento puede determinar cuándo los datos reales no coinciden con los datos normales medidos cuando la celda de electrólisis funciona normalmente.

40 En este caso, se realiza una etapa de detención del proceso de fabricación con el fin de evitar cualquier situación crítica.

45 Los ejemplos de una causa que estropea y/o destruye una celda de electrólisis pueden comprender: pérdida por el ánodo del recubrimiento, pérdida por el cátodo del recubrimiento, envenenamiento del cátodo, pasivación de electrodos, bloqueo en la celda de electrólisis o circuito de líquido, problema con la purificación, insuficiente alimentación de salmuera, pérdida de flujo de cáustico de alimentación, formación de ampollas en la membrana, incrustación de la membrana y perforación de la membrana.

50 Por tanto, el procedimiento de la presente invención es eficaz para monitorizar una electrólisis y para detectar cualquier anomalía.

55 La detección precoz de cualquier anomalía sin falsas alarmas requiere un intervalo de funcionamiento específico de celda. Por tanto, la primera etapa del procedimiento de la presente invención es el análisis del comportamiento normal con curvas de polarización. Basándose en los resultados, se define el intervalo de funcionamiento permitido (figura 4).

Preferentemente, los límites del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura son la tensión máxima  $U_{max}(t)$  y la tensión mínima  $U_{min}(t)$  que dependen de la corriente  $I$  y del tiempo  $t$  determinados, respectivamente, mediante las siguientes fórmulas:

60

$$U_{min}(t) = U_{0, min} + (k_{min}/A) \times I(t),$$

$$U_{max}(t) = U_{0, max} + (k_{max}/A) \times I(t),$$

en las que:

$I(t)$  es la corriente que pasa a través de la celda;

5  $U_{0, \min}$  y  $U_{0, \max}$  están comprendidos, respectivamente, entre 2,20 V y 2,40 V y entre 2,60 V y 2,80 V;

$k_{\min}$  y  $k_{\max}$  están comprendidos, respectivamente, entre 0,05 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,15 V.kA.m<sup>-2</sup> y entre 0,15 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,25 V.kA.m<sup>-2</sup>;

10 y A está comprendido entre 1,5 m<sup>2</sup> y 5,4 m<sup>2</sup>.

Preferentemente, la desviación de tensión de referencia es igual a:

$$\frac{k \times \frac{dI}{dt}}{A}$$

15 en la que k está comprendido entre 0,10 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,20 V.kA.m<sup>-2</sup> y A está comprendido entre 1,5 m<sup>2</sup> y 5,4 m<sup>2</sup>.

Preferentemente, el procedimiento se aplica a una pluralidad de celdas de electrólisis montadas en serie.

20 Preferentemente, se electroliza una solución acuosa que comprende una sal de cloruro.

Otro aspecto de esta invención es proporcionar un sistema para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores en un proceso de fabricación realizado en una unidad de fabricación que utiliza al menos una celda de electrólisis que puede llevar a cabo el procedimiento de la invención, comprendiendo dicho sistema:

25 A) una pluralidad de unidades de adquisición y transmisión, estando configurada cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión para medir la tensión en los terminales de cada celda de electrólisis con el tiempo según la etapa C y transmitir la tensión medida;

30 B) un dispositivo de tratamiento para recoger la tensión medida transmitida por cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión, configuradas para implementar las etapas A, B, D y E y para transmitir los datos a medios de transmisión; y

35 C) una unidad de transmisión configurada para implementar la etapa F con los datos emitidos desde el dispositivo de tratamiento y para transmitir una orden para detener el proceso de fabricación.

Preferentemente, el dispositivo de tratamiento se conecta a un servidor para recibir y analizar los datos emitidos desde el dispositivo de tratamiento.

40 Preferentemente, el dispositivo de tratamiento se conecta a un dispositivo intermedio configurado para transmitir y/o formatear los datos determinados al servidor.

45 Preferentemente, las unidades de adquisición y transmisión se conectan al dispositivo de tratamiento mediante al menos una fibra óptica.

La invención también se refiere a un producto de programa informático que comprende una o más secuencias de instrucciones almacenadas que son accesibles para un procesador y que, cuando se ejecutan por el procesador, hacen que el procesador lleve a cabo las etapas del procedimiento de la invención.

50 La invención también se refiere a un medio legible por ordenador que porta una o más secuencias de instrucciones del producto de programa informático de la invención.

55 Preferentemente, el dispositivo de tratamiento comprende unos medios para implementar el medio legible por ordenador.

La invención se entenderá mejor mediante la siguiente descripción y se ilustra mediante las siguientes figuras:

60 - la figura 1 es una vista esquemática de un electrolizador;

- la figura 2 es una vista esquemática de una celda para la electrólisis de cloruro de sodio;

- la figura 3 es un diagrama esquemático de un procedimiento de la invención;

- la figura 4 es una curva de polarización de una celda de electrólisis;
- la figura 5 es una vista esquemática de un sistema según una realización de la invención;
- la figura 6 es una vista de la sección VI de la figura 5.

Los elementos en las figuras se ilustran para mayor simplicidad y claridad y no se han trazado necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los elementos en la figura pueden exagerarse con relación a otros elementos para ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones de la presente invención.

Tal como se indica en las figuras 1 y 2, una celda 2 perteneciente al electrolizador 1 comprende un ánodo 3 y un cátodo 5 entre los que se sitúa una membrana 7 de intercambio iónico.

El ánodo 3 puede estar compuesto por un sustrato de titanio con un catalizador basado en metales nobles.

El cátodo 5 puede estar compuesto por un sustrato de níquel con un catalizador basado en metales nobles.

La membrana 7 puede estar compuesta por polímeros perfluorados con grupos sulfónicos y carboxílicos sustituidos.

La celda 2 puede llenarse con una solución 9 acuosa de una salmuera saturada que contiene cloruro de sodio en el lado del ánodo 5 de la celda en el que se oxidan iones cloruro a cloro 10. En el lado del cátodo 5 de la celda, se reduce agua 13 que forma el electrolito a hidrógeno 15 e iones 17 hidróxido que se extraen de la celda 1. Estos últimos se combinan con los iones sodio, que migran a través de la membrana 7 desde el lado del ánodo 5, para formar sosa cáustica.

En otra forma de realización de la invención, se utiliza una solución de cloruro de potasio saturado, que da como resultado la formación de potasa cáustica dentro del compartimento del cátodo 5.

Según una forma de realización de la invención, se utiliza ácido clorhídrico, que da como resultado la formación de agua dentro del compartimento del cátodo 5.

Según otra forma de realización de la invención, el material del cátodo 5 puede adaptarse para consumir oxígeno en vez de producir hidrógeno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que un envenenamiento de cátodo y membrana, una pérdida por el ánodo y el cátodo del recubrimiento y una pasivación de electrodos se inician con un lento aumento de la tensión, que se desarrolla exponencialmente. Si la electrólisis no se detiene, el electrolito se pondrá en ebullición y las membranas o/y manguitos se destruirán. En el caso de un fallo de la membrana, la tensión disminuirá desde anómalamente alta hasta anómalamente baja debido a cortocircuitos internos o externos, o la producción de oxígeno en vez de cloro como consecuencia de electrolitos, salmuera y sosa cáustica mezclados.

Además, en el caso de insuficiente alimentación de electrolito, fallo del control de la temperatura y la concentración, la tensión aumentará rápido y puede ponerse en ebullición el electrolito.

En el caso de presión diferencial fuera del intervalo, una presión diferencial inversa tiende a conducir a un aumento de tensión tan pronto como la membrana comienza a fallar, la tensión está disminuyendo.

Las picaduras, desgarros y ampollas en la membrana dan como resultado una tensión anómalamente baja.

Las celdas con fugas presentan una tensión anómalamente baja, si los electrolitos se mezclan, o tensiones anómalamente altas, si se seca un compartimento.

Un cortocircuito afecta normalmente a la tensión de celda de tres celdas. Se ha encontrado que la tensión de celda de la celda en el centro es anómalamente baja y las tensiones de celda de los vecinos son anómalamente altas.

En resumen, la tensión de la celda afectada aumenta y/o disminuye significativamente en un plazo corto de tiempo y deja la banda operativa permitida, que es una función de la corriente real.

Tal como se ilustra en las figuras 2 y 3, el procedimiento 101 de la invención comprende la etapa de:

A) determinar un intervalo de funcionamiento de tensión individual segura correspondiente a la celda 2 de electrólisis que funciona normalmente;

B) determinar una desviación de tensión de referencia determinada por la derivada temporal de la corriente que pasa a través de la celda;

C) medir la tensión individual con el tiempo en los terminales 303 y 305 de la celda 2 de electrólisis;

5 D) determinar la desviación de tensión individual medida calculando la derivada temporal de la tensión individual medida;

10 E) comparar la tensión individual medida de una celda con el intervalo de funcionamiento de tensión individual segura y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión de referencia y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión promedio de un grupo de celdas de referencia con el tiempo;

15 F) detener el proceso de fabricación cuando la tensión individual medida está fuera del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura o la diferencia entre la desviación de tensión individual medida y la desviación de tensión de referencia está fuera de un intervalo predeterminado o un comportamiento de tensión individual es diferente del promedio de un grupo de celdas de referencia.

20 El procedimiento 101 de la invención permite una detección de un valor anómalo de la tensión en el terminal 3 y 5 de al menos una de la celda 2 de electrólisis así como una variación anómala de esta última. Por tanto, el procedimiento implica monitorizar la tensión y corriente de celda y detener el proceso de fabricación si la tensión de celda está fuera del intervalo permitido, antes de se produzca una liberación de cloro 10 y/o hidrógeno 15 o una mezcla explosiva de cloro e hidrógeno.

25 Según una forma de realización de la invención, el procedimiento puede aplicarse a una pluralidad de celdas de electrólisis, tales como dos, diez o cien.

30 Más precisamente, la etapa A del procedimiento de la invención implica la determinación de un intervalo de funcionamiento de tensión individual segura en el que la celda de electrólisis funciona normalmente. En el sentido de la invención, la expresión "funciona normalmente" corresponde a un funcionamiento de la electrólisis en la celda 2 de electrólisis en el que no existe riesgo de explosión ni de que se estropee la celda 2 de electrólisis.

35 En el caso de una pluralidad de celdas 2 de electrólisis monitorizadas por un procedimiento 101 según la invención, las celdas 2 de electrólisis pueden ser idénticas o diferentes. El intervalo operativo normal depende del rendimiento de la membrana instalada, la separación del electrodo, el tipo de catalizador en los ánodos y cátodos, etc...

La definición del intervalo de funcionamiento permitido de tensión individual segura depende también del proceso y el proveedor de la tecnología de celda 2 de electrólisis.

40 Los límites del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura de la etapa A del procedimiento de la invención pueden determinarse mediante experimentos o, en una forma de realización preferida, calculando el valor de la tensión máxima y la tensión mínima de la celda 2 de electrólisis para cada tiempo.

El cálculo puede ejecutarse mediante estas fórmulas:

45 
$$U_{\min}(t) = U_{0, \min} + (k_{\min}/A) \times I(t),$$

$$U_{\max}(t) = U_{0, \max} + (k_{\max}/A) \times I(t),$$

en las que  $U_{0, \min}$ ,  $U_{0, \max}$ ,  $k_{\min}$  y  $k_{\max}$  se determinan mediante la curva de polarización de la celda (véase la figura 4).

50 En la figura 4, se representa una curva de polarización real 20 que está rodeada por dos curvas de polarización 21 y 22. La curva de polarización 20 se obtiene notificando la tensión real (U) en los terminales 303 y 305 de la celda 2 medida a cierta intensidad (I) (véase la figura 2).

55 Las dos curvas 21 y 22 delimitan el funcionamiento normal de la celda 2 de electrólisis. Se calculan durante la etapa A del procedimiento de esta invención. El intervalo operativo permitido resultante cubre las fluctuaciones normales de los parámetros  $U_0$  y  $k$ . El procedimiento de esta invención incluye un módulo de software para determinar las curvas 21 y 22 a partir de datos históricos. Pero también pueden generarse con parámetros dados por los proveedores de la celda o componente de la celda.

60 La curva de polarización real 20 presenta una pendiente real 25 que representa el efecto resistivo de la celda 2. Esta pendiente real 25 está rodeada por las pendientes mínima 27 y máxima 29,  $k_{\min}$  y  $k_{\max}$ , de las dos curvas de polarización teóricas 21 y 22.

$k_{\min}$  puede estar incluido entre  $0,05 \text{ V.kA.m}^{-2}$  y  $0,15 \text{ V.kA.m}^{-2}$ , aproximadamente  $0,10 \text{ V.kA.m}^{-2}$ .

## ES 2 390 635 T3

$k_{\max}$  puede estar incluido entre  $0,15 \text{ V.kA.m}^{-2}$  y  $0,25 \text{ V.kA.m}^{-2}$ , es decir aproximadamente  $0,20 \text{ V.kA.m}^{-2}$ .

5  $U_{0, \min}$  y  $U_{0, \max}$  de la fórmula corresponden a la ordenada en el origen con el eje de tensión de las curvas de polarización 31 y 33.

$U_{0, \min}$  puede estar comprendido entre 2,20 V y 2,40 V, es decir aproximadamente 2,30 V.

10  $U_{0, \max}$  puede estar comprendido entre 2,60 V y 2,80 V, es decir aproximadamente 2,70 V.

A es la superficie total de la celda y está incluido normalmente entre  $1,5 \text{ m}^2$  y  $5,4 \text{ m}^2$ , es decir aproximadamente  $3,0 \text{ m}^2$ .

15  $I(t)$  es la corriente que pasa a través de la celda.

Por tanto, el límite del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura depende del tiempo.

20 Típicamente, el intervalo de funcionamiento de tensión individual segura es a carga completa ( $6 \text{ kA.m}^{-2}$ ) inferior a  $\pm 500 \text{ mV}$ . Pero una de las ventajas del sistema de esta invención es su precisión de  $\pm 1,5 \text{ mV}$ , que permite la detección más temprana posible de comportamiento anómalo controlando la desviación de tensión con el tiempo (etapa E del procedimiento). El mantenimiento preventivo evita la pérdida de producción repentina por una parada de emergencia.

25 La etapa B se realiza determinando la desviación de tensión de referencia determinada mediante la derivación temporal de la corriente que pasa a través de la celda.

Según una forma de realización preferida de la invención, la desviación de tensión de referencia se obtiene mediante la fórmula:

30 
$$\frac{k \times \frac{dI}{dt}}{A}$$

en la que k es la pendiente 25 de la curva de polarización real 20 y está comprendido entre  $0,10 \text{ V.kA.m}^{-2}$  y  $0,20 \text{ V.kA.m}^{-2}$ , aproximadamente  $0,15 \text{ V.kA.m}^{-2}$ ; y

35 A es la superficie total de la celda 2 y está incluido normalmente entre  $1,5 \text{ m}^2$  y  $5,4 \text{ m}^2$ , aproximadamente  $3,0 \text{ m}^2$ .

40 La etapa C se realiza midiendo la tensión con el tiempo en los terminales 303 y 305 de una celda de electrólisis o de cada una de la pluralidad de celdas (véase la figura 2). Según una variante, la tensión puede medirse en un intervalo de tiempo regular, tal como 1 segundo o/y 1 minuto.

La etapa D se realiza determinando la desviación de tensión medida calculando la derivada temporal de la tensión medida.

45 La etapa E se realiza comparando la tensión medida con el intervalo de funcionamiento de tensión individual segura y la desviación de tensión medida con la desviación de tensión de referencia con el tiempo.

50 La etapa F se realiza deteniendo el proceso de fabricación cuando la tensión medida está fuera del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura o la diferencia entre la desviación de tensión medida y la desviación de tensión de referencia está fuera de un intervalo predeterminado.

Según una realización preferida, el intervalo predeterminado es de entre  $\pm 50 \text{ mV}$  y  $\pm 500 \text{ mV}$ .

55 Las etapas D, E y F pueden llevarse a cabo mediante un programa informático apropiado ejecutado por un ordenador.

Por tanto, el procedimiento 101 de la invención presenta de ventaja de poder detectar cualquier problema que se produzca durante el funcionamiento de una o una pluralidad de celdas 2 de electrólisis en unas pocas etapas.

60 Tal como se indicó anteriormente, en el caso de una pluralidad de celdas 2 de electrólisis, estas últimas se montan en serie. La tensión de medida es, por tanto, la tensión medida en los terminales 303 y 305 de cada celda 2 de electrólisis (véase la figura 2).

## ES 2 390 635 T3

La cantidad de celdas 2 de electrólisis montadas en serie se encuentra normalmente entre 1 y 200 celdas 2 de electrólisis por electrolizador 1.

5 El potencial químico requerido para que tenga lugar la reacción puede encontrarse entre 2 VCC y 4 VCC. En el caso en el que se montan en serie 200 celdas 2 de electrólisis, el potencial total del electrolizador 1 de extremo a extremo puede alcanzar aproximadamente 800 VCC.

10 La corriente requerida para la electrólisis depende de la superficie de los electrodos 3 y 5 y la velocidad de producción deseada. Por ejemplo, la celda 2 de electrólisis puede funcionar entre  $2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$  y  $7 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ .

10 Tal como se ilustra en la figura 5, el procedimiento 101 de la invención puede implementarse mediante un sistema 201 para monitorizar los rendimientos de un electrolizador 1 en un proceso de fabricación que utiliza al menos una celda 2 de electrólisis tal como se describió anteriormente, comprendiendo dicho sistema 201:

15 A) una pluralidad de unidades de adquisición y transmisión 203, destinada cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión 203 a medir la tensión individual en los terminales 303 y 305 de cada celda 2 de electrólisis con el tiempo según la etapa C y a transmitir la tensión medida;

20 B) un dispositivo de tratamiento 205 para recoger la tensión medida individual transmitida por cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión 203, destinado a implementar las etapas A, B, D y E y para transmitir una orden de parada a un sistema de parada 207; y

25 C) un sistema de parada 207 conectado a la unidad de fabricación que comprende el electrolizador 1, en el que tiene lugar el proceso de fabricación, destinado a detener el proceso de fabricación según una orden de parada enviada por el dispositivo de tratamiento 205.

La unidad de adquisición y transmisión de datos 203 está destinada a medir la tensión en el terminal 303 y 305 de cada celda 2 de electrólisis con el tiempo según la etapa C y a transmitir la tensión medida.

30 La medición de la tensión puede realizarse utilizando hilos 211 metálicos conectados a las entradas de dicha unidad de adquisición 203. Para aumentar la exactitud de los valores de medición y la minimización del ruido, los hilos 211 pueden concentrarse en un cable protegido multicable. Tal como se ilustra mediante la figura 6, los hilos 211 pueden unirse a los terminales 303 y 305 de una celda 2 de electrólisis mediante cualquier medio conocido por el experto, tal como pernos.

35 Puede disponerse un dispositivo TFP (*Terminal Fuse Protection*, protección de fusible terminal) 213 entre la(s) celda(s) 2 de electrólisis y la unidad de adquisición y transmisión 203.

40 La unidad de adquisición y transmisión 203 puede contener específicamente un dispositivo de hardware que puede adquirir datos de una o una pluralidad de celdas 2 de electrólisis, y transmitirlos a las demás unidades. Puede incluir tarjetas electrónicas denominadas MODA (*Module Acquisition*, adquisición de módulo) que miden al menos una de la tensión en los terminales 303 y 305 de la celda 2 de electrólisis y pueden adaptarse adicionalmente para medir otras variables tales como temperaturas y concentraciones de gas medidas por sensores adecuados. La MODA contiene convertidores A/D que convierten las señales analógicas en señales digitales con una velocidad de muestreo definida, memorias intermedias, filtros digitales que eliminan el ruido no deseado y, en el núcleo, un microcontrolador utilizado para ejecutar los procedimientos de transmisión y adquisición. Los componentes de las unidades de adquisición 203 pueden estar contenidos en una caja hermética que los protege frente al entorno hostil circundante.

50 Todos los datos emitidos desde la unidad de adquisición y transmisión 203 se envían al dispositivo de tratamiento 205, denominado el SFOCOM (*SIL Fiber Optic Communication Module*, módulo de comunicación por fibra óptica según SIL).

55 Según una forma de realización preferida de la invención, los datos se envían mediante fibras 204 ópticas.

60 El SFOCOM 205 es una tarjeta conectada en un ordenador personal o terminal. Puede recibir, concentrar y formatear los flujos de datos en filas de datos para hacer que puedan registrarse por la base de datos y la unidad de gestión de datos 215. El SFOCOM 205 se ubica preferiblemente en un recinto 219 hermético, denominado ECAM que permite el suministro de la alimentación del dispositivo de tratamiento 205.

60 El dispositivo de tratamiento 205 puede comprender unos medios para implementar un producto de programa informático que puede llevar a cabo el procedimiento de la invención.

65 El SFOCOM 205 también se conecta a una base de datos y unidad de gestión de datos 215, tal como un servidor, para recibir los datos emitidos desde el SFOCOM 205.

El servidor 215 está equipado con una base de datos para almacenar todos los acontecimientos y datos muestreados para su investigación adicional si se produjera cualquier situación anómala.

5 Un dispositivo intermedio 221, denominado EFOCOM (*Ethernet Fiber Optic Communication Module*, módulo de comunicación por fibra óptica de Ethernet), puede utilizarse para conectar el SFOCOM 205 con el servidor 215. El dispositivo intermedio 221 puede transmitir los datos recogidos por el SFOCOM 205 al servidor 215.

10 El dispositivo intermedio 221 se utiliza principalmente para el fin de transmisión de datos y la ejecución de algoritmos de supervisión avanzados adicionales, si es necesario.

15 La unidad de transmisión 223 se conecta al dispositivo de tratamiento 205. La unidad de transmisión 223 se configura para implementar la etapa F con los datos emitidos desde el dispositivo de tratamiento y para transmitir una orden para detener el proceso de fabricación. La orden suministrada por la unidad de transmisión 223 se envía a una unidad de parada 207 que puede detener la electrólisis enviando una orden enviada por el SFOCOM 205.

La unidad de parada 207 puede ser, por ejemplo, el sistema de control digital central (DCS, *Digital Control System*) de la planta o/y el sistema de control del transformador rectificador.

20 La conexión entre el SFOCOM 205, el servidor 215, la unidad de transmisión 223 y, si es necesario, el EFOCOM 221, puede realizarse utilizando fibras ópticas.

El procedimiento y sistema de la invención descritos se aplican a una electrólisis llevada a cabo en cualquier electrolizador. En particular, también puede utilizarse en una pila de combustible.

25 Una pila de combustible es un tipo especial de electrolizador que se utiliza como generador. Convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica. Una pila de combustible se compone habitualmente de varias celdas 2 de electrólisis que comprende cada una un ánodo 3 y un cátodo 5. Es en el ánodo 3 donde se oxida electroquímicamente el combustible y es en el cátodo 5 donde se reduce electroquímicamente el oxidante. Se generan electrones en el ánodo 3 y fluyen a través de una carga externa hasta el cátodo 5. Fluyen iones entre el  
30 ánodo 3 y el cátodo 5 en un electrolito para completar el circuito. Una membrana 7 de intercambio protónico delgada permite el paso de los iones desde el compartimento anódico al compartimento catódico.

35 Existen diferentes tecnologías de pilas de combustible. La pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), es una de ellas. La PEMFC también se conoce como pila de combustible de electrolito de polímero sólido (SPE).

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de un electrolizador (1) en un proceso de fabricación que utiliza al menos una celda (2) de electrólisis que contiene al menos un cátodo (5) y al menos un ánodo (3), que comprende las etapas siguientes:

A) determinar un intervalo de funcionamiento de tensión individual segura que depende de la corriente y correspondiente a una celda (2) de electrólisis que funciona normalmente;

B) determinar una desviación de tensión individual de referencia que depende de la desviación temporal de la corriente;

C) medir la tensión individual en el tiempo en los terminales (303, 305) de la celda (2) de electrólisis;

D) determinar la desviación de tensión individual medida calculando la derivada temporal de la tensión individual medida;

E) comparar la tensión individual medida de una celda con el intervalo de funcionamiento de tensión individual segura y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión de referencia y la desviación de tensión individual medida de una celda con la desviación de tensión media de un grupo de celdas de referencia en el tiempo;

F) detener el proceso de fabricación cuando la tensión individual medida está fuera del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura o la diferencia entre la desviación de tensión individual medida y la desviación de tensión de referencia está fuera de un intervalo predeterminado o un comportamiento de tensión individual es diferente del promedio de un grupo de celdas de referencia.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el intervalo predeterminado está basado en el aprendizaje, también asistido por redes neuronales artificiales o motores de resolución, de la relación histórica entre la tensión individual, la corriente y de otros parámetros de funcionamiento tales como la temperatura.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que los límites del intervalo de funcionamiento de tensión individual segura son la tensión máxima  $U_{max}(t)$  y la tensión mínima  $U_{min}(t)$  que dependen de la corriente  $I$  y del tiempo  $t$  determinados, respectivamente, por las siguientes fórmulas:

$$U_{min}(t) = U_{0, min} + k_{min}/A \times I(t)$$

$$U_{max}(t) = U_{0, max} + k_{max}/A \times I(t),$$

en las que:

$I(t)$  es la corriente que pasa a través de la celda;

$U_{0, min}$  (33) y  $U_{0, max}$  (31) están comprendidos, respectivamente, entre 2,20 V y 2,40 V y entre 2,60 V y 2,80 V;

$k_{min}$  (27) y  $k_{max}$  (29) están comprendidos, respectivamente, entre 0,05 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,15 V.kA.m<sup>-2</sup> y entre 0,15 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,25 V.kA.m<sup>-2</sup>; y

$A$  está comprendido entre 1,5 m<sup>2</sup> y 5,4 m<sup>2</sup>.

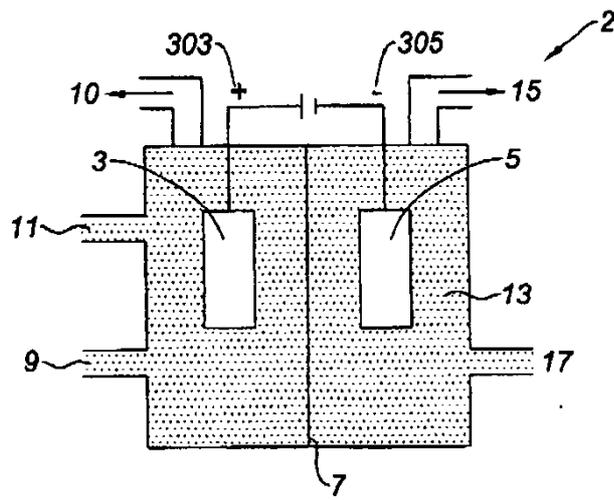
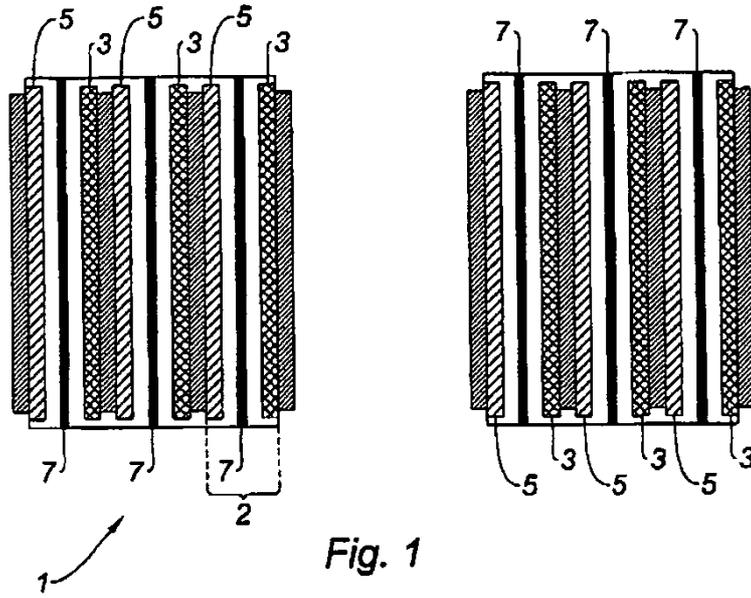
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la desviación de tensión de referencia es igual a

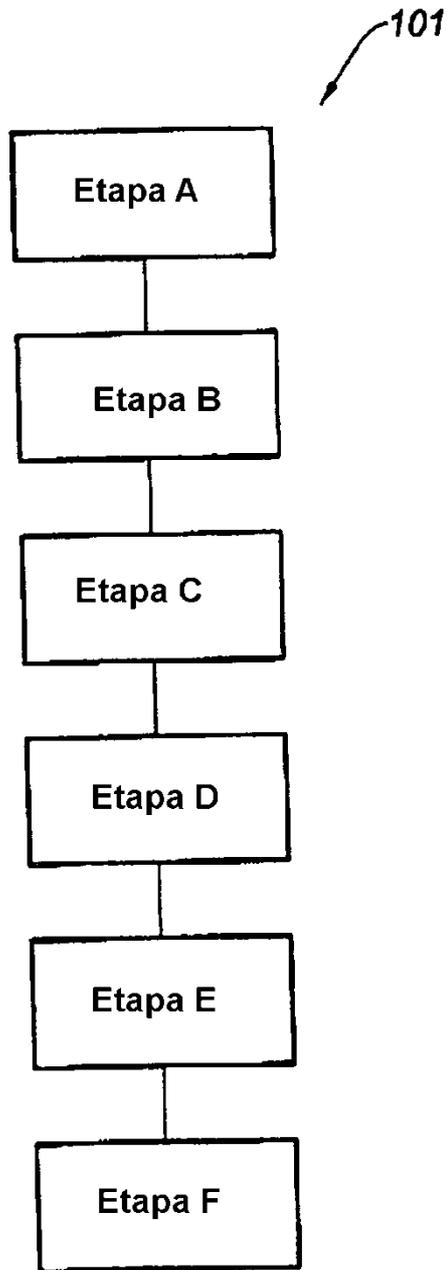
$$\frac{k \times \frac{dI}{dt}}{A}$$

en la que  $k$  (25) está comprendido entre 0,1 V.kA.m<sup>-2</sup> y 0,2 V.kA.m<sup>-2</sup> y  $A$  está comprendido entre 1,5 m<sup>2</sup> y 5,4 m<sup>2</sup>.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se aplica a una pluralidad de celdas (2) de electrólisis montadas en serie.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se electroliza una solución acuosa que comprende una sal de cloruro.
- 5 7. Sistema (201) para garantizar y monitorizar la seguridad y los rendimientos de electrolizadores en un proceso de fabricación realizado en una unidad de fabricación que utiliza al menos una celda (2) de electrólisis que puede llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo dicho sistema (201):
- 10 A) una pluralidad de unidades de adquisición y transmisión (203), estando configurada cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión (203) para medir la tensión individual en los terminales (303, 305) de cada celda (2) de electrólisis con el tiempo según la etapa C y para transmitir la tensión medida;
- 15 B) un dispositivo de tratamiento (205) para recoger la tensión medida individual transmitida por cada una de dichas unidades de adquisición y transmisión (203), configurado para implementar las etapas A, B, D y E y para transmitir los datos a unos medios de transmisión; y
- 20 C) una unidad de transmisión (223) configurada para implementar la etapa F con los datos emitidos desde el dispositivo de tratamiento (205) y para transmitir una orden para detener el proceso de fabricación.
8. Sistema (201) según la reivindicación anterior, en el que el dispositivo de tratamiento (205) está conectado a un servidor (215) para recibir y analizar los datos emitidos desde el dispositivo de tratamiento (205).
9. Sistema (201) según la reivindicación anterior, en el que el dispositivo de tratamiento (205) está conectado a un dispositivo intermedio (221) configurado para transmitir y/o formatear los datos determinados al servidor (215).
- 25 10. Sistema (201) según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que las unidades de adquisición y transmisión (203) están conectadas al dispositivo de tratamiento (205) mediante al menos una fibra óptica.
- 30 11. Producto de programa informático que comprende una o más secuencias de instrucciones almacenadas que son accesibles para un procesador y que, cuando son ejecutadas por el procesador, hacen que el procesador lleve a cabo las etapas del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. Medio legible por ordenador, que lleva una o más secuencias de instrucciones del producto de programa informático según la reivindicación 11.
- 35 13. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el dispositivo de tratamiento (205) comprende unos medios para implementar el medio legible por ordenador según la reivindicación 12.





*Fig. 3*

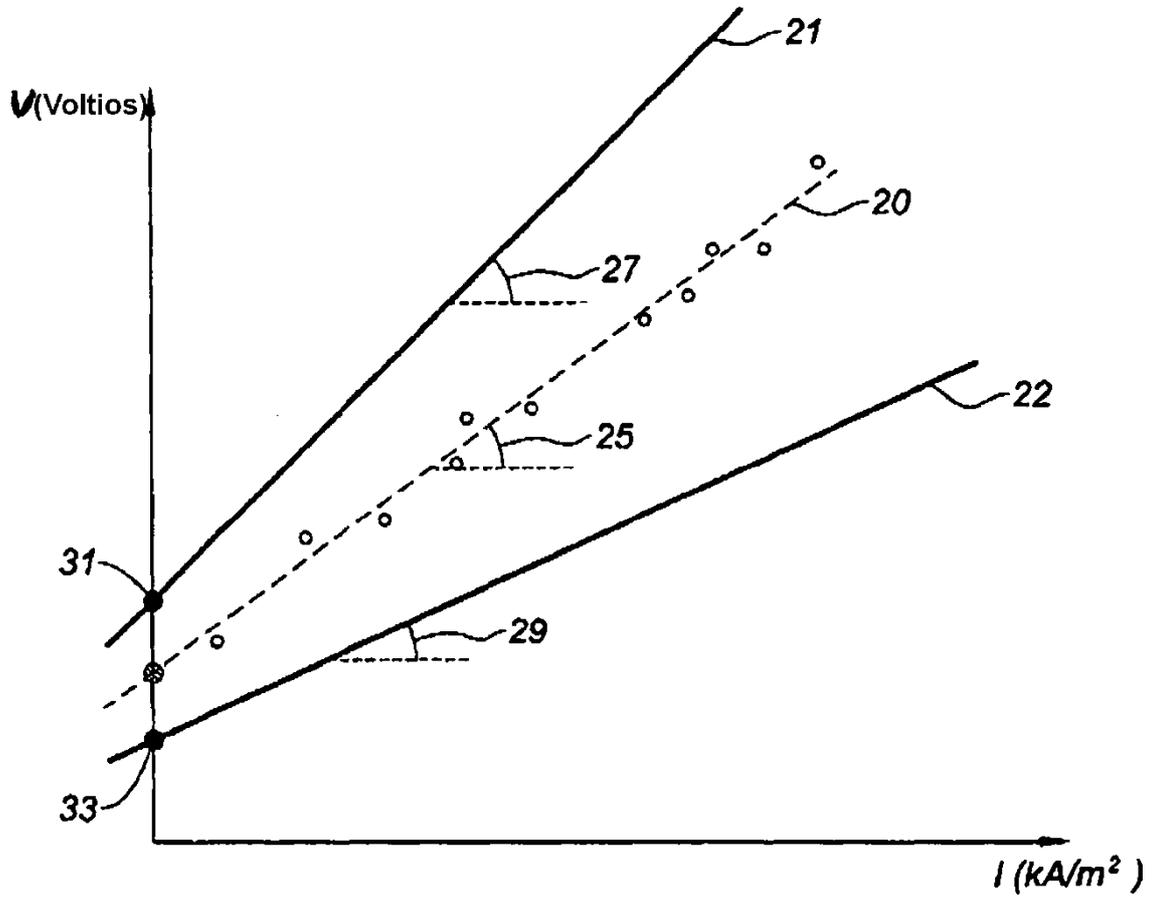


Fig. 4

