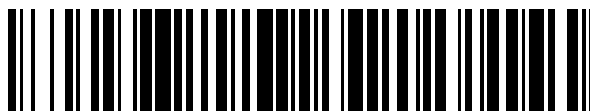


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 542**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2006.01)

**C25B 9/04** (2006.01)

**C25B 9/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2011 E 11708808 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2545206**

54 Título: **Electrolizador de alta temperatura (EAT) con apilamiento de celdas de electrólisis con seguridad de funcionamiento mejorada y rendimiento elevado**

30 Prioridad:

**12.03.2010 FR 1051783**

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

**17.07.2014**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment Le Ponant D  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LE GALLO, PATRICK;  
SARRO, JEAN-LUC;  
PLANQUE, MICHEL y  
REYTIER, MAGALI**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 477 542 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 (EAT) con apilamiento de celdas de electrólisis con seguridad de funcionamiento mejorada y rendimiento elevado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un módulo con recinto estanco asociado a un reactor de electrólisis del agua a altas temperaturas (EAT), de tipo con apilamiento de celdas, en vistas a producir hidrógeno.

10 El módulo con recinto estanco según la invención permite una mejora de la seguridad de funcionamiento de electrolizadores de altas temperaturas, reduciendo los riesgos de fugas susceptibles de acarrear pérdidas de rendimiento y/o eventuales roturas de la totalidad o parte de sus elementos.

15 Más en particular, la invención trata del mantenimiento de un elevado rendimiento de un módulo de este tipo.

Por "altas temperaturas", hay que entender, dentro del ámbito de la invención, temperaturas al menos iguales a 450 °C, comprendidas típicamente entre 600 °C y 1000 °C.

20 **Técnica anterior**

Un electrolizador de altas temperaturas (EAT), también denominado electrolizador de vapor de agua a altas temperaturas (EVAT), de tipo con apilamiento, incorpora una pluralidad de celdas de electrólisis elementales conformadas por un cátodo y un ánodo separados por un electrolito, hallándose las celdas elementales conectadas eléctricamente en serie por medio de placas interconectoras interpuestas, en general, entre un ánodo de una celda elemental y un cátodo de la celda elemental siguiente. Es posible asimismo una conexión ánodo-ánodo seguida por una conexión cátodo-cátodo. Las placas interconectoras son compuestos conductores electrónicos conformados por al menos una placa metálica. Estas placas se encargan, por otro lado, de la separación entre el fluido catódico circulante en una celda elemental del fluido anódico circulante en una celda elemental siguiente.

30 El ánodo y el cátodo son de material poroso por el que pueden fluir los gases.

35 En el caso de la electrólisis del agua para producir hidrógeno a altas temperaturas, circula vapor de agua en el cátodo, donde se genera hidrógeno en forma gaseosa y en el ánodo puede circular un gas drenante que recoge así el oxígeno generado en forma gaseosa en el ánodo. La mayoría de los electrolizadores de alta temperatura utilizan aire como gas drenante en el ánodo.

40 Hasta la fecha, el manejo de los gases es, por tanto, complicado, ya que hay que prever dos diferentes llegadas de gases, una de ellas en el cátodo y la otra en el ánodo, y dos diferentes salidas de gases, igualmente una de ellas en el cátodo y la otra en el ánodo.

45 Esta complicación redundo en un aumento del riesgo de posibles fugas, de sus repercusiones inmediatas con la consecuencia final de pérdidas de rendimiento más o menos considerables y/o eventuales roturas en el electrolizador con posibilidad de inutilizarlo. La patente FR2919618 da a conocer un electrolizador de alta temperatura que comprende un apilamiento de celdas de electrólisis dentro de un recinto metálico lleno de vapor de agua y medios de apriete de las celdas.

50 Para idear una solución encaminada a simplificar el manejo de los gases, los inventores han evaluado todas las fugas susceptibles de producirse en las partes de un electrolizador, con los fenómenos y sus relativas repercusiones cualitativas.

El cuadro que sigue sintetiza esa evaluación, clasificándose las repercusiones cualitativas, por convención, del 0 al 3, siendo:

- 55 0: riesgo nulo,  
 1: riesgo leve,  
 2: riesgo medio: puede arder hidrógeno,  
 3: riesgo serio: puede arder una gran cantidad de hidrógeno.

Descripción		Especies		Fenómeno	Repercusión
De	A	Qué	En		
Entrada cátodo	Salida cátodo	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	dilución	1
Entrada cátodo	Entrada ánodo	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	Aire	arde H <sub>2</sub>	2

Entrada ánodo	Entrada cátodo	Aire	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	arde H <sub>2</sub>	2-3
Entrada ánodo	Salida ánodo	Aire	Aire + O <sub>2</sub>	dilución	1-0
Entrada cátodo	Salida ánodo	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	Aire + O <sub>2</sub>	arde H <sub>2</sub>	2
Entrada ánodo	Salida cátodo	Aire	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	arde H <sub>2</sub>	3
Salida cátodo	Salida ánodo	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	Aire + O <sub>2</sub>	arde H <sub>2</sub>	3
Salida ánodo	Salida cátodo	Aire + O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	arde H <sub>2</sub>	3
Entrada cátodo	Aire	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	Aire	arde H <sub>2</sub>	2
Entrada ánodo	Aire	Aire	Aire	Fuga sin incidencias	0
Salida cátodo	Aire	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	Aire	arde H <sub>2</sub>	3
Salida ánodo	Aire	Aire + O <sub>2</sub>	Aire	Pérdida de oxígeno	0

Por lo tanto, los inventores han llegado a la conclusión de que el fenómeno nefasto predominante era que el hidrógeno arde en contacto con el aire y que, en consecuencia, había que minimizar la circulación del hidrógeno y del aire en el seno del electrolizador al funcionar a altas temperaturas.

5 Una solución encaminada a minimizar, en el seno de un electrolizador de alta temperatura (EAT), la circulación del hidrógeno y del aire, con el fin de reducir los riesgos de fugas susceptibles de acarrear pérdidas de rendimiento y/o roturas que ello conlleva de la totalidad o parte del electrolizador consiste en hacer circular vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno a la vez en el ánodo (como gas drenante) y el cátodo. En otras palabras, se hace llegar a las venas fluidas en contacto con el ánodo y el cátodo únicamente vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno.

10 Así, se hace llegar un flujo a la entrada del cátodo y el ánodo y ese flujo se halla en contacto por todo el cátodo y el ánodo: enriqueciéndose con hidrógeno el vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno a medida que circula en contacto con el cátodo.

15 Quedan así reducidas las pérdidas de rendimiento y las eventuales roturas de los elementos del electrolizador debidas a las fugas.

20 Se prevé por tanto una reacción cuasi-perfecta en el cátodo con muy poca aportación de hidrógeno (realizándose la reacción de reducción en una fase previa, sirviendo, de ser necesario, la cantidad del 1 % contenida en el vapor de agua inicial para mantener el estado reducido) y aportando como gas drenante, únicamente en el ánodo, vapor de agua muy escasamente hidrogenado.

25 El escasísimo porcentaje (como máximo el 1 %) de hidrógeno presente en el ánodo puede experimentar una combustión con el oxígeno producido, sin consecuencias nefastas.

30 Así, se pueden obviar sofisticadas soluciones de hermeticidad, más particularmente al cruzar un conducto de recuperación del hidrógeno producido un interconector por debajo del ánodo. En efecto, si a esa altura se produce realmente una fuga, el vapor de agua queda intercalado, determinando en cierto modo una junta o colchón de agua. La fuga representa, en cierto modo, una dilución.

35 Así, hay que realizar menos hermeticidades. La arquitectura de electrolizador con apilamiento de celdas de electrólisis puede así verse simplificada.

40 Adicionalmente, es posible valorizar más fácilmente el oxígeno liberado. En efecto, la mezcla recuperada en el ánodo se constituye prácticamente de vapor de agua y de oxígeno. Puede llevarse a cabo con facilidad la condensación del vapor de agua, aguas abajo del electrolizador. Por lo tanto, se puede recuperar oxígeno puro que puede ser utilizado en lo sucesivo. Por ejemplo, el oxígeno puro recuperado puede ser utilizado en la industria química.

45 Para mejorar aún más la seguridad de funcionamiento de un electrolizador EAT con apilamiento de celdas, los inventores han pensado además en realizar un módulo para electrólisis a altas temperaturas, que comprende una envuelta estanca adaptada para contener vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o un gas inerte y estando alojado el apilamiento de celdas dentro de la envuelta estanca.

50 Con un módulo de este tipo, las hermeticidades que se habrán de realizar en el electrolizador son menos cruciales que con respecto a las de un electrolizador tradicional. En efecto, si la envuelta estanca comprende un gas inerte o vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno, entonces el electrolizador es mantenido en una atmósfera no reactiva con el hidrógeno. Adicionalmente, si la atmósfera es vapor de agua que contiene como

máximo el 1 % de hidrógeno, entonces, en comparación con un electrolizador tradicional, el diseño del sistema de fluidica del electrolizador es menos complejo, ya que se puede prever una única y misma entrada para el ánodo y el cátodo, que desemboca directamente en el interior de la envuelta estanca. Por lo tanto, hay que realizar menos hermeticidades perfeccionadas en comparación con un electrolizador tradicional.

5 La seguridad en funcionamiento se ve potenciada a la vez para el electrolizador y el entorno cercano. Más aún, es posible poner en presión el electrolizador a altas temperaturas. Por el contrario, tal puesta a presión del electrolizador conlleva la definición de una solución que permita garantizar y controlar la contrapresión que el vapor de agua o el gas inerte es susceptible de ejercer sobre la envuelta estanca.

10 Por otro lado, en tal módulo, el rendimiento del electrolizador con apilamiento sigue dependiendo de la calidad de conducción de la corriente a través del apilamiento y, con ello, del esfuerzo de compresión o contacto, también denominado esfuerzo de apriete, aplicado sobre el apilamiento.

15 Por lo tanto, la finalidad de la invención es proponer un módulo para electrólisis a altas temperaturas, que comprende una envuelta estanca adaptada para contener vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o un gas inerte y para alojar un apilamiento de celdas de electrólisis, que permita garantizar y controlar a un tiempo el apriete, es decir, la compresión, del apilamiento y la contrapresión que el vapor de agua o gas inerte es susceptible de ejercer sobre la envuelta estanca.

20 **Explicación de la invención**

Para tal fin, de acuerdo con un primer modo de realización, la invención tiene por objeto un módulo para electrólisis a altas temperaturas, que comprende:

25 - una envuelta estanca adaptada para contener vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o un gas inerte,

30 - un apilamiento de celdas de electrólisis elementales conformadas cada una de ellas a partir de un cátodo, de un ánodo y de un electrolito intercalado entre el cátodo y el ánodo, estableciéndose al menos una placa interconectora entre dos celdas elementales adyacentes y en contacto eléctrico con un electrodo de una de las dos celdas elementales y un electrodo de la otra de las dos celdas elementales, incorporando la placa interconectora al menos un compartimento catódico y al menos un compartimento anódico para la circulación de gases en el cátodo y en el ánodo respectivamente,

35 hallándose alojado el apilamiento de celdas de electrólisis en la envuelta estanca,

40 en el que la envuelta estanca se constituye a partir de una caja que comprende un fondo y una tapa solidarizados entre sí, quedando ensamblado el apilamiento de celdas de electrólisis elementales entre dos placas, cuya placa inferior apoya contra el fondo de la caja por intermedio de un aislante eléctrico,

45 en el que se establecen medios de apriete al menos en parte entre la placa superior y la tapa de la caja, estando adaptados los medios de apriete para proporcionar un esfuerzo de contacto determinado, por compresión, entre las placas inferior y superior del apilamiento de celdas,

50 en el que unos medios de apriete comprenden una placa adicional montada con ajuste con juego dentro de la caja y en contacto directo con la placa superior, estando adaptada la placa adicional para ser desplazada por el vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno desde el exterior de la caja a través de la tapa, generando el desplazamiento de la placa adicional el esfuerzo de apriete entre las placas inferior y superior, permitiendo el juego del ajuste alimentar al menos parcialmente de vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno al apilamiento de celdas.

55 De acuerdo con un segundo modo de realización de la invención, la placa inferior apoya directamente contra el fondo de la caja y los medios de apriete están adaptados para aplicar una carga por gravedad, desde el exterior de la caja, sobre la placa superior a través de un fuelle solidarizado herméticamente con la tapa de la caja, estableciéndose en el interior de la caja, entre el fuelle y la placa superior, una pieza eléctricamente aislante que permite transmitir la carga aplicada.

60 Hallándose ventajosamente los racores establecidos a través del fondo de la caja sin contacto eléctrico con su fijación a la misma y permitiendo la conexión eléctrica con el apilamiento de celdas de electrólisis desde el exterior de la caja.

65 La ventaja del segundo modo en comparación con el primer modo de realización está en poder tener un total desacoplo entre las diferentes funciones como son la alimentación eléctrica del apilamiento, la alimentación al apilamiento de vapor de agua no hidrogenado o escasamente, la alimentación al interior de la caja estanca de vapor de agua no hidrogenado o escasamente, el apriete por compresión del apilamiento de las celdas de electrólisis. Se

puede, de hecho, garantizar así y controlar más exactamente cada una de esas funciones.

La electrólisis del agua según la invención puede tener lugar a temperaturas superiores a 450 °C, comprendidas típicamente entre 600°C y 1000 °C.

5 Se prevé preferentemente un apilamiento de celdas de electrólisis elementales conformadas cada una de ellas a partir de un cátodo, de un ánodo y de un electrolito intercalado entre el cátodo y el ánodo, estableciéndose al menos una placa interconectora entre dos celdas elementales adyacentes y en contacto eléctrico con un electrodo de una de las dos celdas elementales y un electrodo de la otra de las dos celdas elementales, incorporando la placa  
10 interconectora al menos un compartimento catódico y al menos un compartimento anódico para la circulación de gases en el cátodo y en el ánodo respectivamente, alojándose el apilamiento de celdas de electrólisis dentro de la envuelta estanca.

15 De acuerdo con un modo de realización ventajoso, la envuelta estanca se constituye a partir de una caja que comprende un fondo y una tapa solidarizados entre sí, quedando ensamblado el apilamiento de celdas de electrólisis elementales entre dos placas, cuya placa inferior apoya contra el fondo de la caja por intermedio de un aislante eléctrico. Se evita así el riesgo de establecimiento de cortocircuito eléctrico del apilamiento de celdas.

20 Adicionalmente, se puede integrar directamente dentro de la caja la función de apriete del electrolizador: esto presenta la ventaja de no tener que realizar aberturas adicionales y asociadas hermeticidades que son necesarias con medios de apriete al exterior de la caja. Así, entre la placa superior y la tapa de la caja se establecen medios de apriete, estando adaptados los medios de apriete para proporcionar un esfuerzo de contacto determinado entre las placas interconectoras y los electrodos.

25 Cabe prever varias variantes de realización de los medios de apriete establecidos entre la placa superior y la tapa de la caja: puede tratarse de una simple cuña rígida de altura calibrada, de un cilindro.

La invención se refiere asimismo a un conjunto que comprende:

30 - un módulo para electrólisis a altas temperaturas según uno de los dos modos de realización anteriormente descritos,

35 - una fuente de alimentación con vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o con gas inerte unida al interior de la envuelta estanca del módulo.

El gas inerte se puede seleccionar de entre el nitrógeno o el argón. Se especifica en el presente caso que el gas inerte, en el sentido de la invención, significa inerte frente al hidrógeno y al oxígeno.

#### 40 **Breve descripción de los dibujos**

Otras características y ventajas se desprenderán mejor de la lectura de la descripción detallada que sigue hecha con referencia a las figuras, en las cuales:

45 la figura 1 es una vista desde un lado de un modo de realización de un reactor para electrólisis a altas temperaturas según la presente invención,

la figura 1A es una vista en sección del reactor de la figura 1 según el plano A-A en funcionamiento normal de electrólisis, es decir, sin rotura de celdas de electrólisis,

50 la figura 1B es una vista en sección del reactor de la figura 1 según el plano B-B también en funcionamiento normal,

la figura 2 es una vista esquemática que ilustra un fenómeno susceptible de producirse en el seno del reactor según la invención,

55 la figura 3 es una vista esquemática de un módulo con caja estanca en la que se aloja un reactor para electrólisis a altas temperaturas que integra medios de apriete respectivamente según un primer modo de realización,

60 las figuras 4A a 4C son vistas esquemáticas en perspectiva, parcial por transparencia y en sección parcial, de un módulo con caja estanca en la que se aloja un reactor para electrólisis a altas temperaturas que integra medios de apriete respectivamente según un segundo modo de realización;

la figura 5 es una vista en perspectiva en sección parcial de la hermeticidad realizada entre fondo y tapa de una caja estanca según la invención.

65

**Explicación detallada de modos de realización particulares**

Se describe la invención con relación a un tipo de arquitectura de electrolizador de agua a altas temperaturas para producir hidrógeno. Es obvio que la invención puede ser de aplicación en otras arquitecturas. Las altas temperaturas a las que opera el electrolizador representado están comprendidas entre 600 °C y 1000 °C.

5 Se especifica que los términos “aguas arriba” y “aguas abajo” son utilizados con referencia al sentido de circulación del vapor de agua y del hidrógeno producido en el cátodo.

10 Se especifica que los términos “inferior” y “superior” son utilizados con referencia a la configuración instalada del electrolizador dentro de la caja según la invención: así, la placa superior es la placa de encima y la inferior es la de debajo.

Se especifica que las representaciones de los diferentes elementos no están a escala.

15 En la figura 1 se ha representado un electrolizador EAT según la presente invención que incorpora una pluralidad de celdas elementales C1, C2... apiladas.

Cada celda elemental incorpora un electrolito dispuesto entre un cátodo y un ánodo.

20 Más adelante en la descripción, se describirán en detalle las celdas C1 y C2 y su interfase.

La celda C1 incorpora un cátodo 2.1 y un ánodo 4.1 entre los cuales se halla dispuesto un electrolito 6.1, por ejemplo sólido, generalmente de 100 μm de espesor para las celdas llamadas de soporte electrolito y de algunos micrómetros de espesor para las celdas llamadas de soporte catódico.

25 La celda C2 incorpora un cátodo 2.2 y un ánodo 4.2 entre los cuales se halla dispuesto un electrolito 6.2.

Los cátodos 2.1, 2.2 y los ánodos 4.1, 4.2 están realizados en material poroso y tienen cada uno de ellos, por ejemplo, un espesor de 40 μm para las celdas llamadas de soporte electrolito y respectivamente un espesor del orden de 500 μm y 40 μm para las celdas llamadas de soporte catódico.

30 El ánodo 4.1 de la celda C1 está unido eléctricamente al cátodo 2.2 de la celda C2 mediante una placa interconectora 8 que entra en contacto con el ánodo 4.1 y el cátodo 2.2. Por otro lado, esta permite la alimentación eléctrica del ánodo 4.1 y del cátodo 2.2.

35 Entre dos celdas elementales C1, C2 va dispuesta una placa interconectora 8. En el ejemplo representado, esta va interpuesta entre un ánodo de una celda elemental y el cátodo de la celda adyacente. Pero se podría prever que vaya interpuesta entre dos ánodos o dos cátodos.

40 La placa interconectora 8 define, con el ánodo y el cátodo adyacentes, canales para la circulación de fluidos. Más exactamente, estos definen compartimentos anódicos 9 dedicados a la circulación de los gases en el ánodo 4 y compartimentos catódicos 11 dedicados a la circulación de los gases en el cátodo 2.

45 En el ejemplo representado, un compartimento anódico 9 se halla separado de un compartimento catódico 11 por una pared 9.11. En el ejemplo representado, la placa interconectora 8 incorpora además al menos un conducto 10 que, con la pared 9.11, delimita los compartimentos anódicos 9 y los compartimentos catódicos 11.

50 En el ejemplo representado, la placa interconectora incorpora una pluralidad de conductos 10 y una pluralidad de compartimentos anódicos 9 y catódicos 11. De manera ventajosa, el conducto 10 y los compartimentos tienen secciones hexagonales, en nido de abeja, lo cual permite aumentar la densidad de compartimentos 9, 11 y de conductos 10.

55 Tal como se representa en la figura 1A, se hace circular vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno, preferentemente exclusivamente no hidrogenado, en cada cátodo 2.1, 2.2, y en el ánodo 4.1, 4.2 como gas drenante. Las flechas 12 y 13 de la figura 1A representan así claramente el recorrido simultáneo y a la misma presión del vapor de agua no hidrogenado por los compartimentos anódicos 9 y catódicos 11. Es obvio que, dentro del ámbito de la invención, el flujo simbolizado se puede llevar a cabo de igual modo en el otro sentido (flechas 12 y 13 en sentidos opuestos o contrarios).

60 Tal como se representa en la figura 1B, la arquitectura del electrolizador permite además conectar el primer extremo 10.1 del conducto 10 a una alimentación de vapor de agua exclusivamente no hidrogenado a través de otro conducto y conectar el segundo extremo 10.2 del conducto 10 a la vez al compartimento anódico 9 y al compartimento catódico 11. Las flechas 14 y 15 simbolizan así el flujo de retorno del vapor de agua no hidrogenado desde su flujo por el conducto 10 (flechas 16) hacia respectivamente el compartimento anódico 9 y el compartimento catódico 11.

65 Con relación a un electrolizador EAT tradicional, la circulación a la vez en el ánodo y en el cátodo de vapor de agua

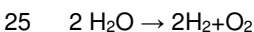
no hidrogenado permite reducir los riesgos de fugas susceptibles de acarrear pérdidas de rendimiento y/o roturas que ello conlleva de la totalidad o parte del electrolizador.

5 En concreto, tal como se representa en la figura 2, no hay que realizar una hermeticidad sofisticada en el cruce del ánodo 4.1 por parte del conducto de recogida 17 del hidrógeno producido por la electrólisis según la invención. Tal como se simboliza por otra parte en la zona irregular en punteado en esta figura 2, en caso de fuga a la altura de esta unión entre ánodo 4.1 y conducto de recogida de hidrógeno H<sub>2</sub> 17, en cierto modo se forma, por dilución del hidrógeno H<sub>2</sub> en el vapor de agua no hidrogenado (necesariamente por diseño a sobrepresión con relación al hidrógeno y el oxígeno producidos por la reacción de electrólisis), un colchón de agua constitutivo de una junta para 10 el oxígeno liberado en el ánodo 4.1. Dicho de otro modo, el vapor de agua no hidrogenado es utilizado para crear una zona de separación de dilución entre zonas de riesgo (recogida de hidrógeno y producción de oxígeno).

Así, el electrolizador presenta una seguridad de funcionamiento mejorada, ya que se reducen los riesgos de fugas con repercusión susceptibles de generar pérdidas de rendimiento o roturas totales o parciales.

15 El funcionamiento del electrolizador descrito anteriormente puede así resumirse como sigue: el vapor de agua no hidrogenado, eventualmente calentado con anterioridad, penetra en el conducto 10 a través del conducto de alimentación 10.3. En su desplazamiento por el conducto 10, es calentado por intercambio térmico con el cátodo y el ánodo que flanquean la placa interconectora 8.

20 Por una parte, este vapor de agua no hidrogenado calentado a una temperatura cercana a la de la celda C1 penetra en el compartimento catódico 11 por el extremo 10.2 (flecha 14 de la figura 1B), en el cual experimenta una reducción al establecer contacto con el cátodo 2.2. Entonces se genera hidrógeno según la reacción:



El hidrógeno generado es recogido entonces en el conducto de recogida dedicado 17.

30 Por otra parte, simultáneamente, este vapor de agua exclusivamente no hidrogenado, calentado, penetra en el compartimento anódico 9 por el extremo 10.2 (flecha 15 de la figura 1B), en el que constituye un gas drenante del oxígeno recogido en el ánodo 4.1.

35 Al tener que prever solamente vapor de agua no hidrogenado como alimentación en el electrolizador EAT y al tener que prever menos hermeticidades, los inventores han pensado además en alojar el electrolizador EAT dentro de una envuelta estanca y que realiza una atmósfera de gas inerte o de vapor de agua no hidrogenado, en lugar de dejarlo, como es convencional, al aire libre.

Ello permite así poder poner a presión el electrolizador con apilamiento EAT.

40 Tal como se representa en las figuras 3 y 4A y 4B, se puede definir así un módulo M con una caja 18, como envuelta estanca, que aloja el electrolizador EAT anteriormente descrito. Esta caja 18 se puede realizar mediante ensamble de varias piezas entre sí, típicamente por soldadura. En virtud de las cajas 18 según las figuras 3 a 5 y de su montaje, se puede hacer operar el electrolizador EAT típicamente a presiones del orden de 30 bares.

45 Más exactamente, la caja 18 representada comprende un fondo 180 y una tapa 181 solidarizados entre sí, típicamente mediante pernos 3 o tirantes en el exterior, tal como se ve con más claridad en la figura 5.

50 El fondo 180 se constituye en el presente caso a partir de un soporte horizontal taladrado 1801. Tal como se explica mejor en lo sucesivo, las diferentes conexiones de fluido en forma de tubos desembocan en el fondo 180, 1801.

La tapa 181, por su parte, se constituye a partir de un tabique vertical 1810 y de un tabique horizontal 1811.

55 Apoyadas con contacto directo a ambos lados del apilamiento de celdas de electrólisis C1, C2... Cn, se hallan establecidas dos placas inferior 19 y superior 20. Por supuesto, estas placas inferior 19 y superior 20 pueden quedar en contacto directo con una placa interconectora 8 o constituir sendas placas interconectoras 8.

60 La placa inferior 20 puede hallarse apoyada contra una pieza de material aislante eléctrico 21 en configuración de cuña apoyada a su vez contra el fondo 1801 de la caja 18, con el fin de aislar eléctricamente el apilamiento de celdas de electrólisis C1, C2... Cn, tal como se prevé en el modo de realización de la figura 3.

65 La placa superior 19, por su parte, queda ejerciendo un esfuerzo de apriete del apilamiento de celdas contra la placa de debajo, es decir, un esfuerzo de contacto determinado, por compresión, entre las placas interconectoras 8 y los electrodos 2, 4 del apilamiento de celdas C1, .... Cn, en virtud de los medios de apriete 5 que seguidamente se detallan.

Preferentemente, la tapa 181 y el fondo 180 de la caja así como las placas inferior 19 y superior son de acero

refractario de tipo AISI 310.

Para hacer llegar la corriente eléctrica al apilamiento de celdas C1, C2... Cn, se prevén conexiones eléctricas 22a, 22b, 22c. En el modo de realización de la figura 3, estas conexiones eléctricas 22a, 22b se prevén, por una parte, desde el exterior de la caja 18 al tabique vertical 1810 y de este tabique 1810 a la placa superior 19 (conexiones 22a) y, por otra parte, del exterior de la caja a la placa inferior 20 (conexión 22b). En el modo de realización de las figuras 4A a 4C, la alimentación eléctrica recae en tres pasos estancos aislantes eléctricos 6 a través del fondo 180 de la caja 18 y preferentemente soldados al mismo. Típicamente, puede tratarse de racores eléctricos de marca Spectite® que permiten cada uno de ellos el paso de una corriente del orden de 30 amperios sin contacto eléctrico con sus fijaciones a la caja. Estos racores comprenden en su interior sendas conexiones eléctricas 22c. Para finalizar la conexión eléctrica, se puede contemplar utilizar hilos conductores de níquel que unen cada conexión 22c con la placa superior 19.

Está prevista una conexión fluidica 23a para llevar el vapor de agua no hidrogenado a presión al interior 24 de la envuelta estanca constituida por la caja 18. Esta conexión 23a atraviesa el fondo 180.

Se prevé otra conexión fluidica 23b para llevar el vapor de agua no hidrogenado a presión al interior del electrolizador EAT con apilamiento de celdas C1, C2... Cn. Así, el vapor de agua se halla sensiblemente a la misma presión en cada ánodo y en cada cátodo.

En el modo de realización de la figura 3, esta otra conexión 23b permite la alimentación del vapor de agua desde el interior 24 de la caja estanca 18 y atraviesa la placa superior 19. En el modo de realización de las figuras 4A a 4C, esta otra conexión 23b permite la alimentación del vapor de agua al apilamiento de celdas de electrólisis con independencia de la alimentación del vapor de agua al interior 24 de la caja estanca 18. Por otro lado, tal como se representa, está prevista una conexión fluidica 25 que atraviesa la placa inferior 20 y el fondo 180 de la caja 18 para recoger el hidrógeno H<sub>2</sub> producido por la electrólisis en los diferentes cátodos del apilamiento del EAT.

Finalmente, está prevista otra conexión fluidica 26 que asimismo atraviesa la placa inferior 20 y el fondo 180 de la caja 18 para recoger el oxígeno O<sub>2</sub> producido en los diferentes ánodos del apilamiento del EAT.

Preferentemente, todos los tubos de alimentación de vapor de agua 23a, 23b o de recogida de hidrógeno 25 y de oxígeno 26 producidos en el EAT con apilamiento son de acero inoxidable AISI 316L.

Tal como se representa en las figuras 4A a 4C, se puede prever hacer llegar unos tubos 27 igualmente a través del fondo 180 de la caja 18 para hacer pasar medios de instrumentación que permiten en particular monitorizar la composición del vapor de agua escasamente hidrogenado, su presión, su temperatura... Para asegurar la hermeticidad entre el interior de la caja estanca 24 y el exterior, sólo han de preverse una o algunas juntas 7 de diseño simple. En el modo de realización de la figura 3, estas juntas se pueden establecer respectivamente entre la cuña aislante 21 y el soporte 1801, entre la cuña aislante y la placa inferior 20, entre la tapa 181 y el tabique vertical 1800 y entre el soporte 1801 y el tabique vertical 1800. En el modo de realización de las figuras 4A a 4C, se puede establecer sólo una junta 7 en la periferia entre fondo 180 y tabique vertical 1810 de la tapa 181. En la figura 5 se ha representado tal disposición preferida de una junta 7. Esta junta 7, de sección circular, tiene una forma general tórica y, según se muestra, queda aplastada en el montaje mediante apriete de los pernos 3, entre el tabique 1810 y el fondo 180. Preferentemente, se utiliza una junta 7 de oro por sus cualidades de oxidación mínima y de aplastamiento, que permiten, aparte de una perfecta hermeticidad, un sencillo montaje/desmontaje.

Establecidos al menos en parte en el interior 24 de la caja estanca 18, se hallan unos medios de apriete 5 para encargarse del esfuerzo de apriete determinado, por compresión, del apilamiento de celdas de electrólisis entre las placas superior 19 e inferior 20.

En el modo de realización de la figura 3, los medios de apriete 5 comprenden una placa adicional 29 montada con ajuste con juego con relación al tabique vertical 1810 de la caja 18. Esta placa adicional 29 se halla en contacto directo con la placa superior 19. La placa adicional 29 puede ser desplazada por el vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno desde el exterior de la caja a través de la tapa 181 mediante otra conexión fluidica 23c. El vapor de agua no hidrogenado o escasamente ingresa en el presente caso en la cámara 240 creada entre la placa adicional 29 y la tapa 181 y se escapa lateralmente por el juego del ajuste, permitiendo así alimentar al menos parcialmente con vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno al apilamiento de celdas en virtud de la pérdida de carga generada por la fuga. La conexión fluidica 23a sirve en el presente caso de entrada secundaria para el vapor de agua no hidrogenado, con el fin de ajustar el caudal que el apilamiento necesita para realizar la electrólisis. El desplazamiento de la placa adicional 29 genera el esfuerzo de apriete por compresión entre las placas inferior 20 y superior 19. En otras palabras, en el presente caso, la función de medios de apriete 5 la desempeña neumáticamente vapor de agua no hidrogenado o escasamente que sirve asimismo para la alimentación del apilamiento de celdas EAT en vistas a la electrólisis.

En el modo de realización de las figuras 4A a 4C, los medios de apriete 5 están adaptados para aplicar una carga por gravedad, no representada, desde el exterior a través de un fuelle metálico 51, encargándose al propio tiempo



del aislamiento eléctrico del apilamiento con relación a la caja estanca 18. Este fuelle metálico 51 está soldado a la tapa 181 de la caja, más concretamente al tabique horizontal 1811. Así, en el funcionamiento del electrolizador, el fuelle 51 es mantenido a las temperaturas de funcionamiento, típicamente entre 600 °C y 1000 °C, que son las temperaturas del vapor de agua que alimenta el interior 24 de la caja. Además, el fuelle 52 se halla al potencial eléctrico del fondo 180 de la caja 18. La carga por gravedad presiona sobre el apilamiento del electrolizador EAT por medio de una pieza aislante 50 y de la primera masa 52. La pieza aislante 50 puede ser ventajosamente un redondo de alúmina. Por el interior del fuelle 51 es posible, a través de una varilla apoyada en la primera masa 52, transmitir los esfuerzos de apriete proporcionales a masas que constituyen la carga por gravedad. Estas masas se establecen al exterior de la caja 18 y, en su caso, al exterior de un horno en el que puede establecerse la caja 18. Tal horno permite la elevación de temperatura y mantenimiento a altas temperaturas de electrólisis (600 a 1000 °C) de la caja 18 y del vapor de agua en su seno.

La ventaja del modo de realización de las figuras 4A a 4C respecto al modo de realización de la figura 3 está esencialmente en asegurar un total desacoplo entre alimentación eléctrica del apilamiento, alimentación al apilamiento de vapor de agua no hidrogenado o escasamente, alimentación al interior de la caja estanca de vapor de agua no hidrogenado o escasamente, apriete por compresión del apilamiento de las celdas de electrólisis.

Así, en el modo de realización de las figuras 4A a 4C, el interior 24 de la caja 18 puede ser alimentado con facilidad con un gas inerte frente al O<sub>2</sub> y al H<sub>2</sub> producidos, y los medios de apriete 5 son mecánicos y pueden ser controlados con facilidad desde el exterior de la caja (carga por gravedad) sin que ello traiga consigo consecuencias sobre el vapor de agua que alimenta el apilamiento.

En comparación, un módulo de la figura 3 realizado con una caja estanca que contiene un gas inerte en el interior precisa de otras conexiones fluidicas diferentes para alimentar con vapor de agua al electrolizador EAT.

Adicionalmente, a efectos de simplicidad de montaje y de utilización, la caja 18 se halla establecida sobre una base 8 por mediación de un pie 9. La invención que se acaba de describir consiste en hacer circular de manera concomitante en el ánodo y en el cátodo vapor de agua exclusivamente no hidrogenado, en alojar el electrolizador EAT con apilamiento dentro de la caja estanca, en garantizar y controlar el apriete por compresión del apilamiento desde el exterior de la caja estanca así como la contrapresión del vapor de agua. Esto permite, por una parte, mejorar la seguridad de funcionamiento de un electrolizador al disminuir los riesgos de fuga con repercusión notable, es decir, aquellos susceptibles de acarrear pérdidas de rendimiento y/o roturas y, por otra, mantener un elevado rendimiento debido a la calidad de conducción eléctrica en el apilamiento.

En virtud de la invención, al ser mínimo el número de hermeticidades que realizar, se puede simplificar la realización de un electrolizador de altas temperaturas.

Aun no habiéndose detallado, es obvio que se pueden depositar una o varias capas de materiales sobre cada uno de los tres componentes (ánodo, cátodo, electrolito) de una celda, así como sobre los interconectores o placas interconectoras.

**REIVINDICACIONES**

1. Módulo (M) para electrólisis a altas temperaturas, que comprende:

- 5 - una envuelta estanca adaptada para contener vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o un gas inerte,
- un apilamiento de celdas de electrólisis elementales (C1, C2,... Cn) conformadas cada una de ellas a partir de un cátodo (2.1, 2.2), de un ánodo (4.1, 4.2) y de un electrolito (6.1, 6.2) intercalado entre el cátodo y el ánodo, estando dispuesta al menos una placa interconectora (8) entre dos celdas elementales adyacentes y en contacto eléctrico con un electrodo de una de las dos celdas elementales y un electrodo de la otra de las dos celdas elementales, comprendiendo la placa interconectora al menos un compartimento catódico (11) y al menos un compartimento anódico (9) para la circulación de gases en el cátodo y en el ánodo respectivamente, estando alojado el apilamiento de celdas de electrólisis dentro de la envuelta estanca,
- 10
- 15 en el que la envuelta estanca está constituida por una caja (18) que comprende un fondo (180, 1801) y una tapa (181, 1810, 1811) solidarizados entre sí, estando el apilamiento de celdas de electrólisis elementales ensamblado entre dos placas (19, 20), cuya placa inferior (20) apoya contra el fondo (180, 1801) de la caja por intermedio de un aislante eléctrico (21),
- 20 en el que medios de apriete (29) están dispuestos al menos en parte entre la placa superior (19) y la tapa (181) de la caja, estando adaptados los medios de apriete para proporcionar un esfuerzo de contacto determinado por compresión entre las placas inferior (20) y superior (19) del apilamiento de celdas,
- 25 en el que unos medios de apriete comprenden una placa adicional (29) montada con ajuste con juego dentro de la caja y en contacto directo con la placa superior (19), estando adaptada la placa adicional para ser desplazada por el vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno desde el exterior de la caja a través de la tapa, generando el desplazamiento de la placa adicional el esfuerzo de apriete entre las placas inferior y superior, permitiendo el juego del ajuste alimentar al menos parcialmente de vapor de agua que contiene como máximo el 1 %
- 30 de hidrógeno al apilamiento de celdas.

2. Módulo (M) para electrólisis a altas temperaturas, que comprende:

- 35 - una envuelta estanca adaptada para contener vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o un gas inerte,
- un apilamiento de celdas de electrólisis elementales (C1, C2,... Cn) conformadas cada una de ellas a partir de un cátodo (2.1, 2.2), de un ánodo (4.1, 4.2) y de un electrolito (6.1, 6.2) intercalado entre el cátodo y el ánodo, estando dispuesta al menos una placa interconectora (8) entre dos celdas elementales adyacentes y en contacto eléctrico con un electrodo de una de las dos celdas elementales y un electrodo de la otra de las dos celdas elementales, comprendiendo la placa interconectora al menos un compartimento catódico (11) y al menos un compartimento anódico (9) para la circulación de gases en el cátodo y en el ánodo respectivamente, estando alojado el apilamiento de celdas de electrólisis dentro de la envuelta estanca,
- 40
- 45 en el que la envuelta estanca está constituida por una caja (18) que comprende un fondo (180, 1801) y una tapa (181, 1810, 1811) solidarizados entre sí, estando el apilamiento de celdas de electrólisis elementales ensamblado entre dos placas (19, 20), cuya placa inferior (20) apoya directamente contra el fondo (180, 1801) de la caja,
- en el que medios de apriete (5, 50, 51, 52) están dispuestos al menos en parte entre la placa superior (19) y la tapa (181) de la caja, estando adaptados los medios de apriete para proporcionar un esfuerzo de contacto determinado por compresión entre las placas inferior (20) y superior (19) del apilamiento de celdas,
- 50
- en el que unos medios de apriete (5, 50, 51, 52) están adaptados para aplicar una carga por gravedad, desde el exterior de la caja, sobre la placa superior (19) a través de un fuelle (51) solidarizado herméticamente con la tapa (180) de la caja, estando dispuesta en el interior de la caja, entre el fuelle y la placa superior, una pieza eléctricamente aislante (50) que permite transmitir la carga aplicada.
- 55

3. Módulo (M) para electrólisis a altas temperaturas según la reivindicación 2, que comprende racores (6) dispuestos a través del fondo (180) de la caja sin contacto eléctrico con su fijación a la misma y que permiten la conexión eléctrica con el apilamiento de celdas de electrólisis desde el exterior de la caja.

60

4. Conjunto que comprende:

- un módulo para electrólisis a altas temperaturas según una de las reivindicaciones 1 a 3,
- 65 - una fuente de alimentación con vapor de agua que contiene como máximo el 1 % de hidrógeno o con gas inerte

unida al interior de la envuelta estanca del módulo.

5. Conjunto según la reivindicación 4, según el cual el gas inerte está seleccionado de entre el nitrógeno o el argón.

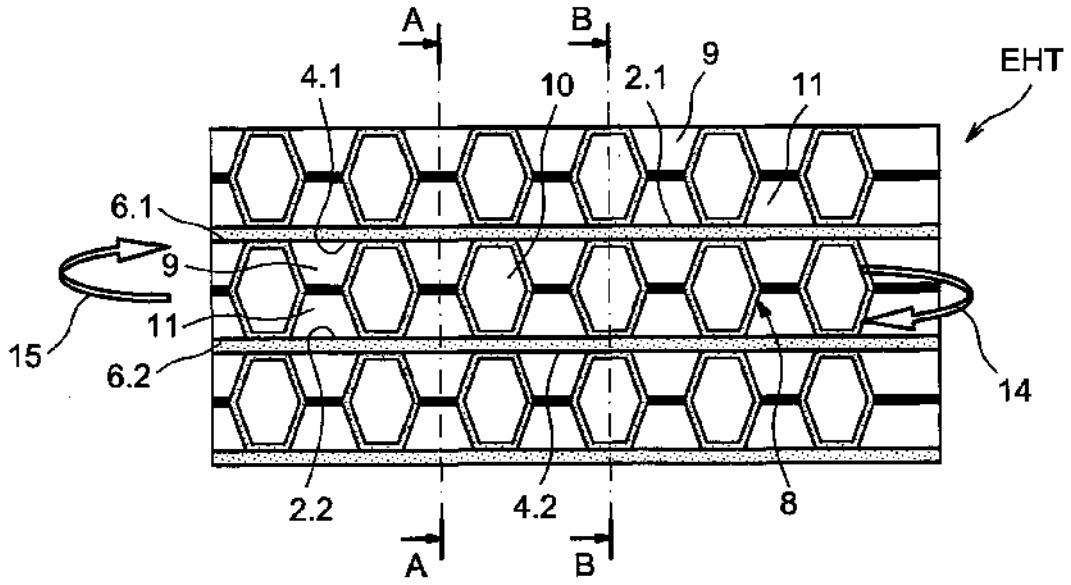


FIG. 1

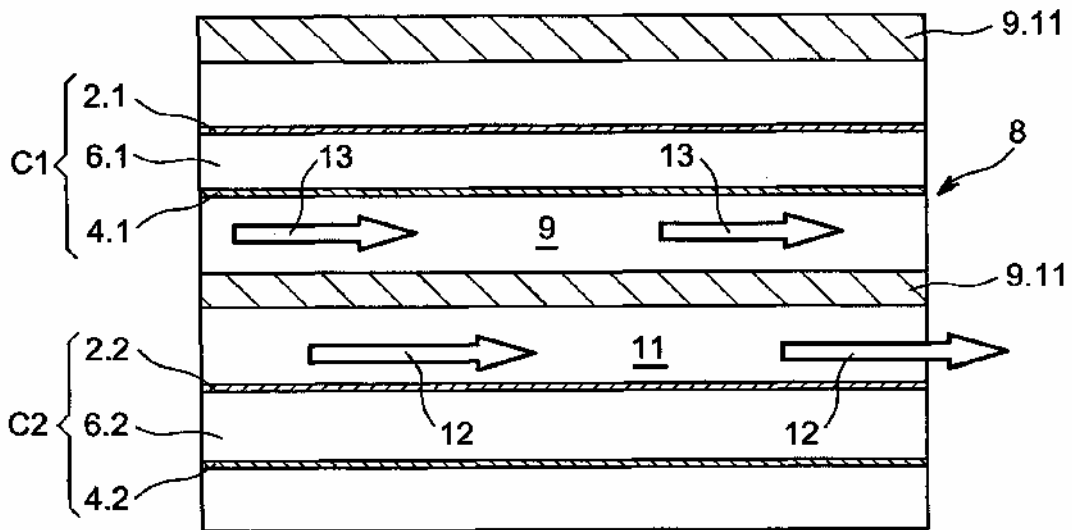


FIG. 1A

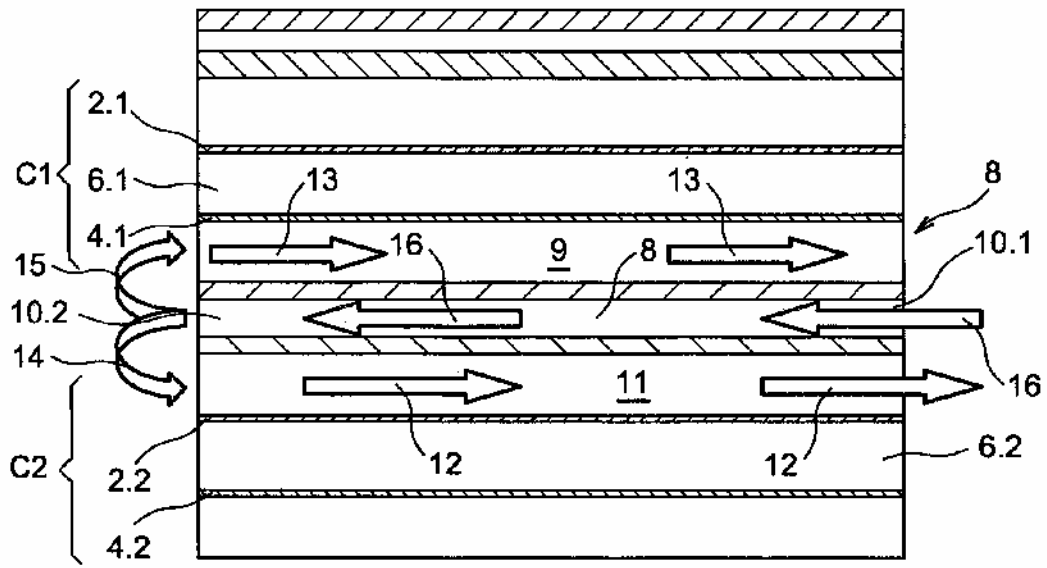


FIG. 1B

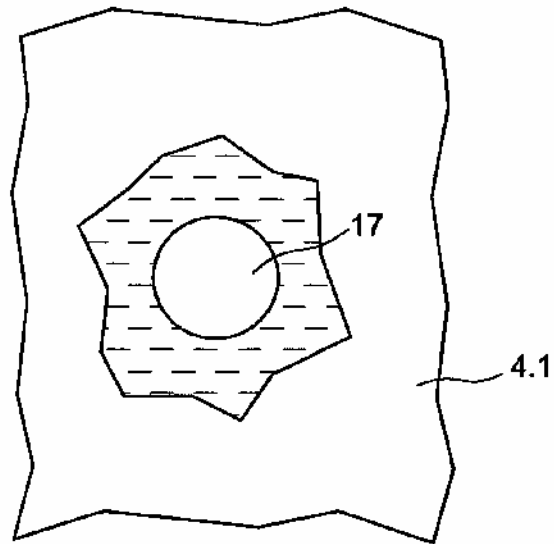


FIG. 2



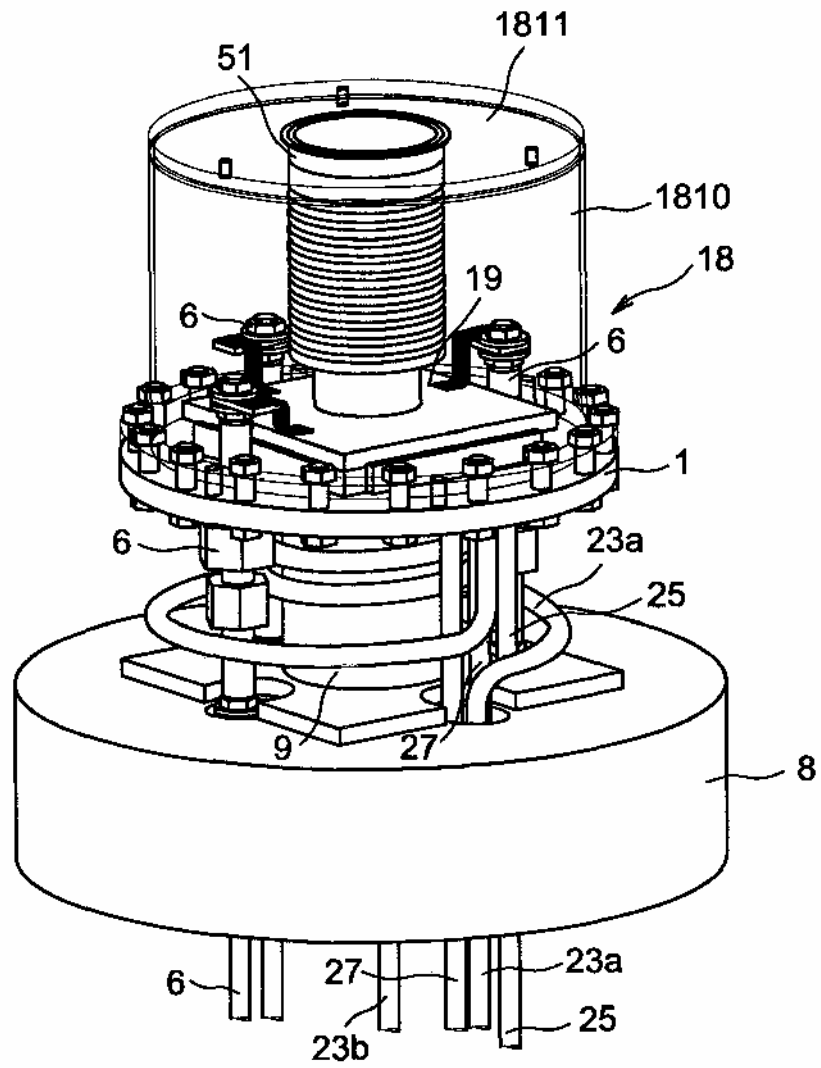


FIG. 4A

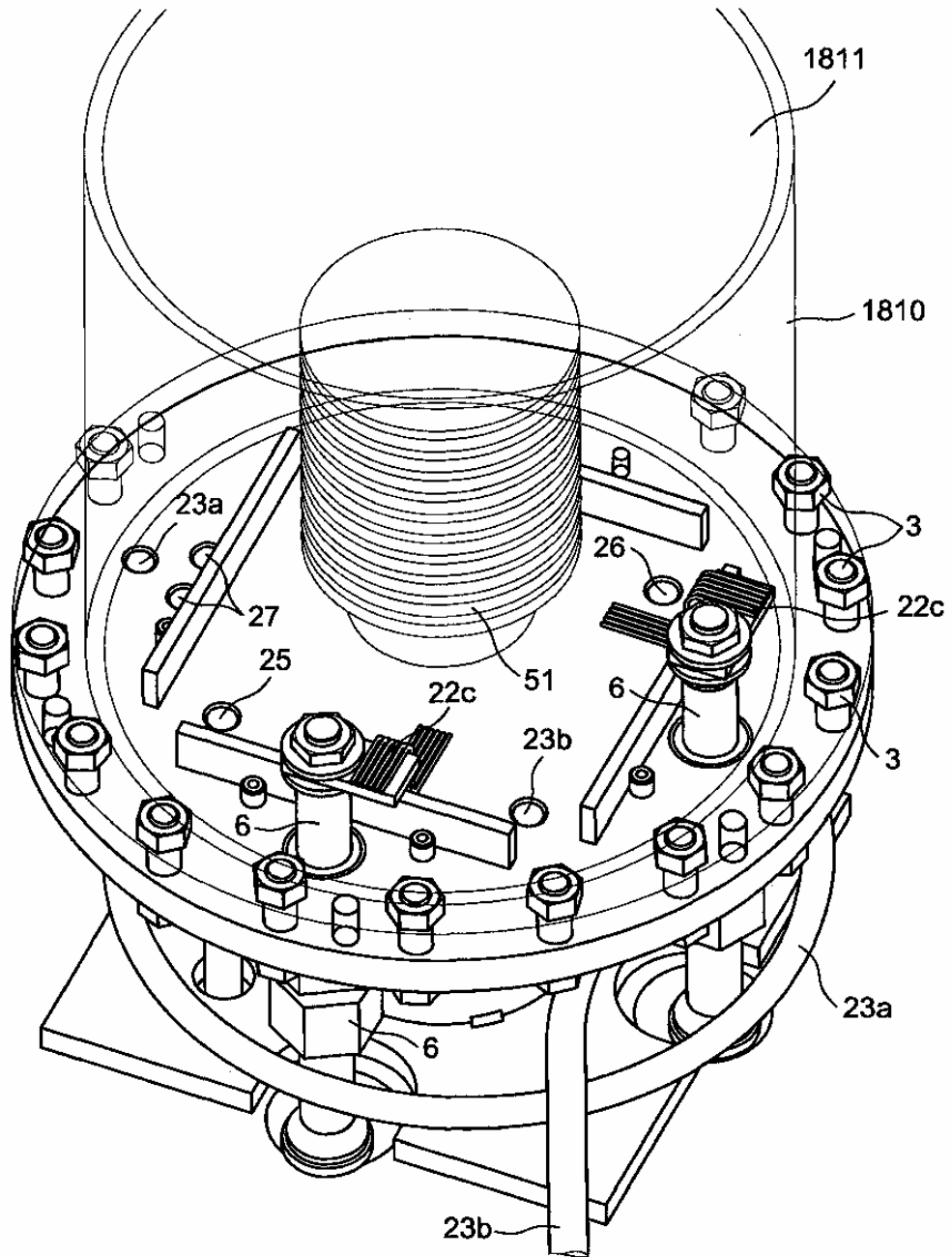


FIG. 4B



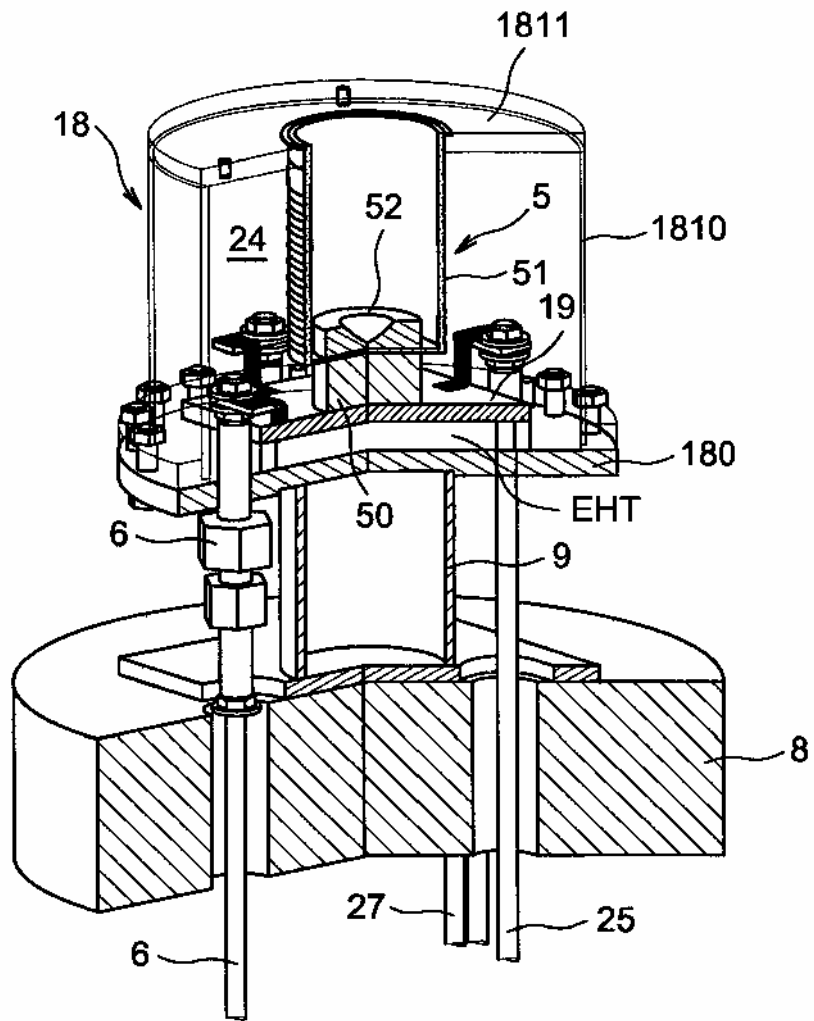


FIG. 4C