

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 432**

51 Int. Cl.:

C25B 9/08 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11799093 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2655691**

54 Título: **Célula de producción de hidrógeno que comprende una célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura**

30 Prioridad:

20.12.2010 FR 1060840

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

05.08.2015

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:

**DELAHAYE, THIBAUD y
BAURENS, PIERRE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 542 432 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

Célula de producción de hidrógeno que comprende una célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura

5 Campo técnico

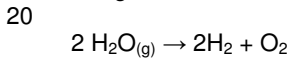
La invención se refiere a una célula de producción de hidrógeno que comprende una célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura o EVAT.

10 El campo técnico de la invención puede definirse de manera general como el de los dispositivos de electrólisis de vapor de agua a alta temperatura o EVAT.

Estado de la técnica anterior

15 En los electrolizadores a alta temperatura, la electrólisis del agua a alta temperatura se realiza a partir de agua vaporizada.

La función de un electrolizador a alta temperatura es transformar el vapor de agua en hidrógeno y en oxígeno según la siguiente reacción:



Esta reacción se realiza por vía electroquímica en las células del electrolizador.

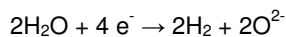
25 Cada célula elemental está constituida, tal como se muestra en la figura 1, por dos electrodos, a saber un ánodo (1) y un cátodo (2), colocados a ambos lados de un electrolito sólido generalmente en forma de membrana (3).

Los dos electrodos (1, 2) son conductores electrónicos, y el electrolito (3) es un conductor iónico.

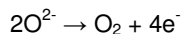
30 El electrolito puede ser en particular un conductor aniónico, más precisamente un conductor aniónico de iones O^{2-} , y el electrolizador se denomina entonces electrolizador aniónico.

Las reacciones electroquímicas se realizan en la interfase entre cada uno de los conductores electrónicos y el conductor iónico.

35 En el cátodo (2), la semirreacción es la siguiente:



40 Y en el ánodo (1), la semirreacción es la siguiente:



45 El electrolito (3), colocado entre los dos electrodos, es el lugar de migración de los iones O^{2-} (4), bajo el efecto del campo eléctrico creado por la diferencia de potencial impuesta entre el ánodo (1) y el cátodo (2).

50 Un reactor elemental, representado en la figura 2, está constituido por una célula (5) elemental tal como se describió anteriormente, con un ánodo (1), un electrolito (3) y un cátodo (2) y por dos conectores monopolares o de manera más exacta dos semi-interconectores (6, 7) que garantizan las funciones eléctrica, hidráulica y térmica. Este reactor elemental se denomina módulo.

Para aumentar los caudales de hidrógeno y de oxígeno producidos, y tal como se muestra en la figura 3, se apilan (8) varios módulos elementales, estando entonces las células (5) separadas por interconectores o placas (9) de interconexión bipolares.

55 El conjunto de los módulos (8) se coloca entre dos placas (10) y (11) de interconexión superior e inferior que portan alimentaciones eléctricas y alimentaciones (12) de gas. Se habla entonces de apilamiento o de "stack" (figura 3).

Existen dos conceptos, configuraciones, arquitecturas para los apilamientos o "stacks":

- 60
- los apilamientos tubulares, en los que las células son tubos, y
 - los apilamientos planos, en los que las células se fabrican en forma de placas tal como en la figura 3.

65 La electrólisis de vapor de agua a alta temperatura en un electrolizador aniónico se enfrenta a problemas importantes que limitan su rendimiento.

En consecuencia, el desarrollo industrial de los electrolizadores de vapor de agua a alta temperatura también se encuentra limitado.

5 En efecto, en los electrolizadores aniónicos actuales, el vapor de agua que va a electrolizarse se inyecta directamente en el compartimento catódico de la célula electroquímica, lugar de la reducción del agua para dar hidrógeno.

10 Por tanto, el producto de la reacción, a saber el hidrógeno formado, se mezcla con el reactivo de partida, a saber el agua inyectada, que desempeña entonces el papel de gas diluyente, y limita la cinética de la reacción de electrólisis.

Por tanto, uno de los problemas principales que se plantea con los electrolizadores aniónicos es que no es posible alcanzar rendimientos elevados de uso, es decir porcentajes elevados de electrólisis de vapor de agua.

15 Para solucionar este problema, pueden aumentarse las superficies de las células [1].

El aumento del tamaño del electrolizador tiene un impacto directo sobre el coste del mismo.

20 Otro problema que se plantea con los electrolizadores aniónicos es que, por el contrario, se encuentra vapor de agua no electrolizado en el hidrógeno producido a la salida del electrolizador.

Por tanto, deben implementarse dispositivos de separación a la salida del electrolizador para purificar el hidrógeno extrayendo el agua que se encuentra contenida en el mismo [1].

25 Por ejemplo, el hidrógeno puede tratarse mediante condensación de vapor de agua y después haciéndolo pasar a una etapa de desecación.

La puesta en práctica de un sistema de separación, purificación, de este tipo presenta un volumen ocupado y un coste suplementarios no despreciables.

30 Una solución que se ha considerado para solucionar estos problemas es vaporizar en el compartimento catódico una cantidad de agua superior a la cantidad de agua necesaria para la producción de hidrógeno buscada.

35 No obstante, esto conlleva un consumo de energía suplementario que reduce el rendimiento energético global de la unidad de electrólisis [2, 3].

Finalmente, los cátodos del electrolizador se realizan generalmente de un cermet a base de níquel metal, y por tanto, con el fin de evitar la degradación de este cermet, es necesario inyectar hidrógeno en el vapor de agua introducido en el compartimento catódico.

40 Por tanto, generalmente debe extraerse hidrógeno a la salida del electrolizador, después comprimirlo antes de volver a inyectarlo en el vapor de agua [1].

45 Esta última operación necesita por tanto la presencia de una red de hidrógeno de calidad controlada, acoplada al circuito aguas arriba del vapor de agua.

En resumen, los problemas que se plantean en los electrolizadores aniónicos se resuelven:

- 50 - aumentando la superficie de las células para un caudal de producción dado;
- vaporizando un exceso de agua aguas arriba del electrolizador;
- separando el vapor de agua del hidrógeno fuera del electrolizador, a saber en una zona fría;
- 55 - extrayendo hidrógeno aguas abajo del electrolizador, después comprimiéndolo con el fin de inyectarlo en el circuito de vapor de agua aguas arriba del electrolizador.

No obstante, tal como se expuso anteriormente, ninguna de estas soluciones responde perfectamente al conjunto de los problemas planteados.

60 En efecto, todas estas soluciones generan costes adicionales importantes y/o nuevas dificultades.

65 Por tanto, existe una necesidad aún no satisfecha de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura o EVAT que permita aportar una solución satisfactoria al conjunto de los problemas planteados por los electrolizadores de vapor de agua a alta temperatura de la técnica anterior indicados anteriormente.

Existe más particularmente una necesidad de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura de este tipo que, a la vez que resuelva el conjunto de estos problemas, no ocasione nuevas dificultades y/o nuevos costes adicionales, al contrario que las soluciones ya propuestas expuestas anteriormente.

5 El objetivo de la invención es proporcionar un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura que responda entre otras cosas a esas necesidades.

10 El objetivo de la invención es además proporcionar un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los electrolizadores de vapor de agua a alta temperatura de la técnica anterior, y que resuelva el conjunto de los problemas planteados por los electrolizadores de vapor de agua a alta temperatura de la técnica anterior.

Exposición de la invención

15 Este objetivo, y otros más, se alcanzan, según la invención, mediante una célula de producción de hidrógeno que comprende una célula de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura o EVAT que comprende un cátodo (404) poroso y un ánodo (402) poroso a ambos lados de un electrolito (403) conductor aniónico denso e impermeable a los gases, en la que dicha célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura está acoplada directamente, en serie, a una célula de una bomba electroquímica que comprende un ánodo (406) poroso y un cátodo (408) poroso a ambos lados de un electrolito (407) conductor protónico denso e impermeable a los gases, a nivel del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura y del ánodo (406) de la bomba electroquímica.

20 Generalmente, la célula comprende además medios de alimentación para alimentar la célula con una corriente de agua pura o con una corriente de una mezcla de agua y de hidrógeno, y medios para extraer una corriente de oxígeno puro y una corriente de hidrógeno puro a partir de la célula.

25 Se precisa que en el conjunto de la descripción, se entiende generalmente por electrolito denso, o más generalmente por capa o material denso, un electrolito o una capa o un material cuya porosidad es inferior al 7% en volumen.

Ventajosamente, el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua y el ánodo (406) de la bomba electroquímica se ensamblan por medio de una capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta.

35 Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta presenta una porosidad abierta del 20% al 90% en volumen, preferiblemente del 30% al 70% en volumen.

Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta tiene un grosor de 0,05 mm a 5 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 mm.

40 Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por el mismo material que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material equivalente (es decir, de composición química próxima para una conducción electrónica sensiblemente similar) al material del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material químicamente compatible con el material del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por el mismo material conductor electrónico que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua.

45 Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta tiene una porosidad superior a la porosidad del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua.

Ventajosamente, el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua presenta una porosidad abierta del 20% al 40% en volumen.

55 Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material diferente del material del ánodo (406) de la bomba electroquímica.

Ventajosamente, la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta tiene una porosidad superior a la porosidad del ánodo (406) de la bomba electroquímica.

60 Ventajosamente, el ánodo (406) de la bomba electroquímica presenta una porosidad abierta de 20% al 40% en volumen.

65 La célula según la invención puede presentar, en una primera forma de realización, una geometría plana.

Ventajosamente, una célula de geometría plana de este tipo puede comprender el siguiente apilamiento de capas sucesivas:

- 5 - placa bipolar o interconector interno;
- ánodo poroso de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- electrolito conductor aniónico denso, impermeable a los gases, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- 10 - cátodo poroso del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- capa gruesa porosa de porosidad abierta;
- 15 - ánodo poroso de la bomba electroquímica;
- electrolito conductor protónico denso, impermeable a los gases, de la bomba electroquímica;
- cátodo poroso de la bomba electroquímica;
- 20 - placa bipolar o interconector externo.

La célula según la invención puede presentar, en un segundo modo de realización, una geometría tubular.

25 Ventajosamente, una célula de geometría tubular de este tipo puede comprender un tubo (401) metálico, y las siguientes capas dispuestas sucesivamente alrededor de la superficie lateral externa de dicho tubo (401) metálico, y formando tubos concéntricos:

- 30 - ánodo (402) poroso de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- electrolito (403) denso, impermeable a los gases, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- cátodo (404) poroso del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- 35 - capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta;
- ánodo (406) poroso de la bomba electroquímica;
- 40 - electrolito (407) denso, impermeable a los gases, de la bomba electroquímica;
- cátodo (408, 409) poroso de la bomba electroquímica;
- tubo (410) metálico externo.

45 Ventajosamente, en la célula de geometría tubular según la invención, uno de los extremos longitudinales de los tubos está cerrado y el otro de los extremos longitudinales de los tubos está dotado de medios de estanqueidad.

50 La célula según la invención acopla en serie una célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT que comprende un electrolito conductor aniónico (o "*Solid Oxide Electrolysis Cell*", SOEC, en inglés) y una bomba electroquímica constituida por una célula que comprende un electrolito conductor protónico.

55 En otras palabras, la célula según la invención acopla una célula de conductor aniónico y una célula de conductor protónico.

Un acoplamiento en serie de este tipo, una unión, conexión, de este tipo entre una célula de conductor aniónico y una célula de conductor protónico no se ha descrito ni sugerido nunca en la técnica anterior.

60 El acoplamiento, la unión, la conexión entre la célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT y la bomba electroquímica se realiza a nivel del cátodo de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT, es decir el cátodo de la célula de conductor aniónico, y del ánodo de la bomba electroquímica, es decir el ánodo de la célula de conductor protónico.

65 Este montaje en serie permite usar una alimentación común para las dos células y garantiza por tanto consiguientes ahorros de energía.

En la célula según la invención, el hidrógeno formado en la célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT se bombea electroquímicamente a medida que se produce.

5 De manera más precisa, el hidrógeno producido a nivel del cátodo EVAT se oxida, a nivel del ánodo de la bomba electroquímica, para dar protones que van a difundir, migrar, pasando por la membrana protónica hasta el cátodo de la bomba electroquímica en el que van a reducirse para dar hidrógeno puro exento de agua. Por tanto, en la célula según la invención, es posible desplazar el equilibrio de reacción hacia la formación de hidrógeno.

10 La célula de producción de hidrógeno según la invención asocia de manera sinérgica en serie dos células de tipo diferente que integra en un único aparato compacto, monobloque, lo que ocasiona importantes ganancias en cuanto al volumen ocupado y, por tanto, el coste del aparato.

15 La célula según la invención no presenta los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de las células de la técnica anterior y aporta una solución a los problemas planteados por las células de la técnica anterior.

Puede considerarse concretamente que la célula según la invención en la que se bombea electroquímicamente el hidrógeno formado a medida que se produce aporta una solución integrada y económicamente ventajosa a los problemas que se planteaban en las células de la técnica anterior.

20 La noción de bomba electroquímica ya se ha mencionado por diferentes equipos de investigadores que trabajan en el campo de la catálisis.

En el documento [4] se presenta un resumen de estos trabajos.

25 En los dispositivos presentados en ese documento, la bomba electroquímica conductora protónica está asociada directamente a una cámara catalítica y se beneficia de una alimentación eléctrica separada.

30 La cámara catalítica, constituida por un soporte de catálisis poroso y por un catalizador dispersado en su superficie, aparece entonces como una extensión del ánodo de la bomba electroquímica y sólo se definen dos compartimentos de reacción alrededor de la membrana, a saber un compartimento catódico y un compartimento anódico.

En sistemas de este tipo, controlando la corriente aplicada, es posible desplazar el equilibrio de la reacción que se desarrolla a nivel del lecho catalítico y aumentar el rendimiento.

35 Estos sistemas son muy diferentes de la célula según la invención.

En efecto, ésta acopla de manera eléctrica y física dos sistemas electroquímicos, a saber un sistema aniónico y un sistema protónico, en serie.

40 Debido a ello, en la célula según la invención, se definen cuatro zonas de reacción diferenciadas en tres compartimentos, lo que permite disociar, al final, el agua inyectada para dar hidrógeno y oxígeno puros y exentos de agua.

45 En efecto, el agua se disocia para dar hidrógeno e iones O^{2-} en el cátodo del electrolizador. Estos últimos difunden a través de la membrana/el electrolito denso conductor aniónico del electrolizador hacia el ánodo en el que se oxidan en forma de oxígeno. Por su parte, el hidrógeno liberado se oxida a nivel del ánodo de la bomba electroquímica en forma de protones que difunden a través de la membrana/el electrolito denso conductor protónico de la bomba electroquímica hacia el cátodo de la bomba en el que se reducen para dar hidrógeno puro.

50 Una de las ventajas de la célula de la invención es producir oxígeno e hidrógeno de una gran pureza que no necesitan por tanto ningún tratamiento de separación, purificación, al final de su producción. En efecto, la célula según la invención realiza esta separación, purificación, en una etapa de separación integrada de H_2/H_2O que no es otra que la bomba electroquímica.

55 Por tanto, al contrario que los dispositivos de la técnica anterior, la célula según la invención no debe asociarse a instalaciones de separación, purificación, voluminosas y costosas, ya que los medios de separación, purificación, forman parte integrante de la célula.

Se desprenden por tanto importantes ahorros en cuanto al espacio y los costes.

60

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de una célula elemental de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura ("EVAT");

65

- la figura 2 es una vista esquemática en sección vertical de un reactor elemental o módulo elemental de un

electrolizador de vapor de agua a alta temperatura ("EVAT");

- la figura 3 es una vista esquemática en sección vertical de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura clásico que comprende un apilamiento de módulos elementales;

5 - la figura 4 es una vista esquemática en semisección transversal de la célula de producción de hidrógeno según la invención.

Exposición detallada de modos de realización particulares

10 El dispositivo según la invención comprende la asociación física de dos células electroquímicas, a saber por un lado una célula de electrolizador de vapor de agua a alta temperatura "EVAT" y por otro lado una célula de bomba electroquímica.

15 Estas células presentan ambas la misma configuración o geometría para permitir su acoplamiento, ensamblaje.

Así, las células pueden presentar ambas una configuración o geometría 2D (bidimensional) o las células pueden presentar ambas una configuración o geometría 3D (tridimensional).

20 La configuración 2D es una configuración plana.

El dispositivo según la invención se describe a continuación en una configuración 3D y en una versión tubular, en primer lugar con fines de simplificación, y además porque es la geometría que permite aprovechar lo mejor posible todas las ventajas de la invención.

25 El experto en la técnica no tendrá ninguna dificultad, basándose en la descripción de la configuración 3D en la versión tubular, en diseñar otras configuraciones y versiones del dispositivo según la invención.

30 Por otro lado, la configuración plana es una extensión de la configuración cilíndrica con un radio infinito y una infinidad de células cilíndricas encajadas, además con un colector de alimentación y dos de evacuación.

Al estar las estanqueidades, por el contrario, en zonas electroactivas y por tanto calientes, las tecnologías serán idénticas a las usadas de manera clásica en SOFC con juntas de vidrio o juntas de oro.

35 El dispositivo según la invención está constituido en esta configuración 3D tubular por diferentes tubos cerrados en uno de sus extremos e insertados unos en otros.

40 Los tubos de cerámica pueden realizarse mediante diferentes técnicas de puesta en práctica de cerámicas técnicas o no, tales como el prensado isostático, la inmersión ("*dip coating*" en inglés), la extrusión, la inyección, la creación rápida de prototipos, el calibrado, la colada en hueco, etc.

45 El dispositivo según la invención, descrito en la figura 4, comprende en primer lugar un tubo (401) metálico cuya pared lateral está perforada en la altura útil, es decir la altura del electrodo del reactor de electrólisis. En la figura 4, debe observarse por tanto que el sentido horizontal es el sentido de la altura del electrodo.

Este tubo (401) metálico perforado permite la llegada de corriente eléctrica al ánodo (402) del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura. En otras palabras, este tubo (401) metálico perforado constituye la entrada de corriente anódica.

50 Este tubo (401) metálico perforado está cerrado en uno de sus extremos, a saber el extremo que está situado en la zona de electrólisis, y se prolonga, en el lado del otro de sus extremos, hasta el exterior del horno de electrólisis, en la zona fría. Este tubo puede por tanto dilatarse libremente en su longitud.

55 El tubo (401) metálico está insertado en un tubo (403) de cerámica denso, es decir con una densidad generalmente superior o igual al 93% de la densidad teórica o incluso con una porosidad inferior al 7%.

Esta cerámica es una cerámica (403) impermeable a los gases, conductora aniónica y constituye el electrolito del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura.

60 La cerámica (403) densa impermeable a los gases, conductora aniónica es generalmente de un electrolito de tipo 8YSZ (circona con itrio), 3YSZ (circona con itrio), ScZ (circona con escandio), ScCeZ (circona con escandio y con cerio), YbZ (circona con iterbio) o ScAlZ (circona con escandio y con aluminio).

65 El tubo (403) está dotado en su pared lateral interna de un ánodo (402) poroso, que presenta una porosidad abierta que permite un paso libre de gases.

- El ánodo (402) poroso es, por ejemplo, a base de LSM (manganita de lantano sustituida con estroncio), LSCM (cromo-manganita de lantano sustituida con estroncio), LSCF (cobalto-ferrita de lantano sustituida con estroncio), PSCF (cobalto-ferrita de praseodimio sustituida con estroncio), Nd_2NiO_4 (niquelato de neodimio), Pr_2NiO_4 (niquelato de praseodimio), La_2NiO_4 (niquelato de lantano).
- 5 La pared lateral externa del tubo (403) porta un cátodo (404) poroso que presenta una porosidad abierta que permite un paso libre de gases.
- 10 El cátodo (404) es por ejemplo de un material de tipo cermet.
- Este cermet está constituido generalmente por una cerámica conductora aniónica tal como 8YSZ, 3YSZ, ScZ, ScCeZ, YbZ, ScAlZ, GDC (ceria dopada con óxido de gadolinio, Gd_2O_3), YDC (ceria dopada con óxido de itrio, Y_2O_3); por níquel; y eventualmente por cobre.
- 15 El cermet puede comprender eventualmente uno o varios de otros metales que desempeñan el papel de catalizador, elegidos, por ejemplo, de Ir, Ru y Pt.
- El cátodo (404) comprende, en su lado exterior, una zona (405) colectora porosa.
- 20 Esta zona (405) colectora porosa puede estar constituida por el metal del cermet, o por un metal conductor electrónico compatible con las condiciones y los medios en contacto.
- Esta zona (405) colectora porosa es una zona colectora que puede calificarse como “gruesa”, por ejemplo con un grosor de 0,05 mm a 5 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 mm.
- 25 La zona (405) colectora porosa presenta además, generalmente, una porosidad abierta superior a la del cátodo (404), lo que permite que la capa conductora porosa sirva de alimentación de gas.
- 30 La porosidad de la zona (405) colectora porosa está comprendida generalmente entre el 20% y el 90% en volumen, preferiblemente entre el 30% y el 70% en volumen.
- La superficie externa de la zona (405) colectora porosa porta otra zona (406) funcional porosa que presenta una porosidad abierta generalmente del 20% al 40% en volumen, permitiendo un paso libre de gases.
- 35 Esta otra zona (406) funcional porosa es por ejemplo de un material de tipo cermet constituido por una cerámica conductora protónica tal como BZY91, BCZY ($\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$), BCY, $\text{BaIn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{SrZr}_x\text{Er}_{1-x}\text{O}_3$; y por níquel.
- Esta otra zona (406) conductora porosa desempeña el papel de ánodo para la bomba electroquímica.
- 40 Puede considerarse que la capa (405) es común a la célula de electrólisis y a la bomba electroquímica, garantiza la continuidad entre las dos células (aniónica y protónica) y facilita el ensamblaje físico de estas dos células.
- De hecho, la capa (405) puede estar constituida por un elemento específico o bien esta capa puede estar integrada en la célula de electrólisis o en la bomba electroquímica.
- 45 En otras palabras, puede decirse que el sistema electroquímico según la invención, la célula según la invención, comprende la colocación en serie de dos reactores electroquímicos que tienen en común una parte del cátodo EVAT y una parte del ánodo de la bomba electroquímica, a saber la parte colectora del cermet intermedio.
- 50 Esta parte común no es otra que la capa (405) representada en la figura 4.
- La otra zona (406) funcional porosa está conectada por medio de su superficie externa a un electrolito (407) denso, impermeable a los gases y conductor protónico.
- 55 Este electrolito (407) es por ejemplo un electrolito de tipo, BZY91, $\text{BaIn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, BCZY, BCY, $\text{SrZr}_x\text{Er}_{1-x}\text{O}_3$.
- El electrolito (407), al igual que la zona (406) funcional porosa, es cilíndrico y porta en su superficie lateral externa un electrodo (408), que es por ejemplo de un material de tipo cermet constituido por una cerámica conductora protónica tal como BZY91, $\text{BaIn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, BCZY, BCY, $\text{SrZr}_x\text{Er}_{1-x}\text{O}_3$; y por níquel.
- 60 Este electrodo (408) desempeña el papel de cátodo y también comprende una zona (409) colectora gruesa porosa que presenta una porosidad abierta que permite el paso libre de gases y, de manera más precisa, del gas formado en el dispositivo, a saber el hidrógeno (H_2).
- 65 Un último tubo (410) metálico se apoya sobre la superficie externa de la zona (409) colectora gruesa porosa de cermet y cierra el sistema electroquímico.

Este tubo (410) metálico permite llevar una corriente eléctrica al cátodo de la bomba electroquímica.

5 En la configuración 3D tubular, la estanqueidad del dispositivo se realiza fuera de las zonas calientes, en los extremos libres de los tubos, situados a la derecha en la figura 4.

Debido a ello, la estanqueidad puede realizarse fácilmente mediante tecnologías denominadas “frías”, clásicas, en los extremos libres de los tubos.

10 En efecto, los extremos libres pueden estar más fríos que los otros extremos, ya que no están equipados con electrodos y por tanto no se activan electroquímicamente.

Según el nivel de temperatura, podrán ponerse en práctica tecnologías de uniones clásicas, puestas en práctica a una temperatura generalmente inferior a 300°C, o tecnologías de fibras cerámicas.

15 Por otro lado, el hidrógeno producido se transfiere automáticamente, por principio, al compartimento de hidrógeno, y los extremos libres de los tubos se sitúan en zonas “fuera de la producción”.

20 Debido a ello, el gas en estas zonas será en el lado del hidrógeno, vapor de agua, y en el lado del oxígeno, oxígeno. En consecuencia, un pequeño escape de vapor de agua al oxígeno no constituirá ni un riesgo ni una pérdida de oxígeno o de hidrógeno nefasta para el rendimiento de producción. Se trata en este caso de una ventaja suplementaria de la célula según la invención, que es la de poder garantizar la estanqueidad de manera sencilla y fiable mediante técnicas denominadas “frías”.

25 El reactor aniónico o electrolizador de vapor de agua de referencia es: LSM//YSZ//Ni-YSZ.

El reactor protónico de referencia es: Ni-BZY91//BZY91//Ni-BZY91.

30 La célula según la invención funciona generalmente a una alta presión, por ejemplo una presión superior a 10 bar y a una temperatura intermedia, por ejemplo de 300°C a 700°C.

La célula se alimenta con una mezcla de agua e hidrógeno que comprende generalmente del 0% (lo que significa que la célula puede alimentarse con agua pura) al 50% en volumen de hidrógeno, por ejemplo al 10% en volumen de hidrógeno, a nivel de la capa (405) (flecha 411 en la figura 4).

35 En la salida, se recoge hidrógeno puro al 100% por el extremo libre del tubo (409) a la derecha en la figura 4 (flecha 412), y oxígeno puro al 100% por el extremo libre del tubo (401) a la derecha en la figura 4 (flecha 413).

40 A continuación, se describe en primer lugar la preparación, fabricación de una célula según la invención en una configuración, geometría 3D, tubular.

Con el fin de realizar este sistema, compuesto por dos células electroquímicas en configuración tubular, puede prepararse en primer lugar el electrolito (407) de la bomba electroquímica mediante prensado isostático.

45 A continuación se sinteriza este electrolito a alta temperatura, por ejemplo durante 3 h a 1650-1700°C en el caso de BZY91.

A continuación se deposita, a ambos lados de esta membrana/electrolito (407) conductor protónico, un material compuesto destinado a formar, tras reducción, el ánodo y el cátodo de la bomba electroquímica.

50 Generalmente, se deposita el mismo material compuesto, por ejemplo NiO/BZY91, a ambos lados del electrolito.

Estas deposiciones pueden realizarse de manera simultánea, por ejemplo mediante inmersión (“*dip coating*”, en inglés).

55 De la misma manera, se deposita respectivamente sobre el material compuesto que por reducción dará el cátodo (408) y sobre el material compuesto que por reducción dará el ánodo (406), un material por ejemplo un material compuesto destinado a formar, tras una reducción posterior, las capas (409) y (405) encargadas de garantizar la transferencia de cargas y el paso libre de gases.

60 Este material puede ser por ejemplo NiO o bien un material compuesto de NiO y cerámica.

Incluso es ventajoso, desde el punto de vista de la “recogida” eléctrica, que la capa (409) o (405) sea de Ni y no de un cermet.

65 Cuando la capa (409) o (405) es de un cermet de cerámica-níquel, éste contiene generalmente la cerámica en una

baja proporción, por ejemplo del 1% al 10% en masa y la cerámica sirve entonces principalmente de anclaje para el níquel metal, limitando así su coalescencia con la temperatura.

5 Estas deposiciones pueden realizarse de manera simultánea, por ejemplo mediante inmersión ("*dip coating*", en inglés).

De manera separada y de tamaño ajustado (diámetro/longitud) para poder incorporarse en la bomba electroquímica, el electrolito (403) conductor aniónico, por ejemplo de 8YSZ, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT, se realiza mediante prensado isostático.

10 A continuación se sinteriza este electrolito a alta temperatura, por ejemplo durante 3 h a 1550°C en el caso de YSZ.

A continuación se deposita sobre la superficie externa del electrolito (403) conductor aniónico un material compuesto destinado a formar por reducción el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT.

Este material compuesto es por ejemplo NiO/8YSZ.

20 La deposición de este material compuesto puede realizarse por ejemplo mediante inmersión ("*dip coating*", en inglés).

El material compuesto dará, mediante tratamiento de reducción, el material que constituye el cátodo EVAT.

25 Así, por ejemplo, el material compuesto NiO/8YSZ da el cermet Ni/8YSZ.

Una vez realizada la deposición del cátodo (404) EVAT, el tubo constituido por el electrolito (403) EVAT dotado en su superficie externa del cátodo (404) EVAT se inserta en el tubo constituido por el electrolito (407) conductor protónico de la bomba electroquímica y por las capas (405), (406), (408) y (409).

30 A continuación se sinteriza conjuntamente el conjunto, por ejemplo durante 3 h a una temperatura comprendida entre 1200°C y 1400°C.

A continuación se deposita sobre la superficie interna del electrolito conductor aniónico sinterizado un material tal como LSM destinado a constituir el ánodo (402) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura.

35 Este material puede depositarse, por ejemplo, mediante inmersión o pulverización ("*spray coating*" en inglés).

A continuación se sinteriza la capa depositada, por ejemplo durante 3 h a 1050°C en el caso de LSM.

40 A continuación debe realizarse un tratamiento único de reducción simultánea y controlada bajo hidrógeno o hidrógeno diluido (del 2% al 5% por ejemplo).

45 Este tratamiento térmico de reducción comprende generalmente una meseta observada a una temperatura de 400°C a 1000°C durante un periodo de 30 minutos a 10 horas.

Así, podrá observarse por ejemplo una meseta adaptada a la reducción de la totalidad de NiO y situada entre 600 y 1000°C.

50 Esta reducción conduce a la formación de los materiales que constituyen el cátodo (408) y el ánodo (406) de la bomba electroquímica, y de los materiales que constituyen las capas (409) y (405).

Esta reducción también permite obtener el material que constituye el cátodo (404) EVAT de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura.

55 Así, la reducción del material compuesto NiO/BZY91 da el cermet Ni/BZY91 y la reducción del NiO da níquel metálico, mientras que la reducción del material compuesto de NiO y cerámica da el cermet Ni/cerámica, y la reducción del material compuesto NiO/8YSZ da el cermet Ni/8YSZ.

60 Ya se proporcionaron anteriormente ejemplos de cerámicas que forman parte de la composición de las capas (409) y (405).

La reducción se controla en el sentido en que se hace que reducción no afecte a las capas que no deben reducirse.

65 Así, el ánodo (402) de la célula de electrólisis de vapor de agua a alta temperatura no debe reducirse si es de LSM, mientras que si es de Nd₂NiO₄, su reducción no tiene ninguna consecuencia.

En efecto, es posible evitar que se reduzcan determinadas capas ya que están situadas en compartimentos diferentes, y por tanto pueden aislarse unas de otras.

5 Finalmente, se añaden las envueltas (401) y (410) metálicas tubulares internas y externas de la célula, respectivamente sobre la superficie interna de la capa (402) y sobre la superficie externa de la capa (409).

Ahora se describe la preparación, fabricación de una célula según la invención en una configuración, geometría 2D, plana.

10 Con el fin de realizar este sistema, compuesto por dos células electroquímicas en configuración plana, puede prepararse en primer lugar el electrolito (407) de la bomba electroquímica mediante colada en cinta ("*tape casting*" en inglés).

15 A continuación se sinteriza este electrolito a alta temperatura, por ejemplo durante 3 h a 1650°C-1700°C en el caso de BZY91.

A continuación se deposita, a ambos lados de esta membrana/electrolito (407) conductor protónico, un material compuesto destinado a formar por reducción posterior el ánodo (406) y el cátodo (408) de la bomba electroquímica.

20 Generalmente se deposita el mismo material compuesto, por ejemplo NiO/BZY91, a ambos lados del electrolito (407).

25 Estas deposiciones pueden realizarse de manera simultánea, por ejemplo mediante inmersión ("*dip coating*" en inglés) o una después de otra mediante serigrafía ("*screen printing*" en inglés) o pulverización ("*spray coating*" en inglés).

30 De la misma manera, se deposita respectivamente sobre el material compuesto que por reducción dará el cátodo (408) y sobre el material compuesto que por reducción dará el ánodo (406), un material, por ejemplo un material compuesto destinado a formar, tras reducción posterior, las capas (409) y (405) encargadas de garantizar la transferencia de cargas y el paso libre de gases.

Este material puede ser por ejemplo NiO, o bien un material compuesto de NiO y cerámica.

35 Incluso es ventajoso, desde el punto de vista de la "recogida" eléctrica, que la capa (409) o (405) sea de Ni y no de un cermet.

40 Cuando la capa (409) o (405) es de un cermet de cerámica-níquel, éste contiene generalmente la cerámica en una baja proporción, por ejemplo del 20% al 50%, y la cerámica sirve entonces principalmente de anclaje para el níquel metal, limitando así su coalescencia con la temperatura.

Estas deposiciones pueden realizarse de manera simultánea, por ejemplo mediante inmersión ("*dip coating*", en inglés).

45 A continuación se deposita sobre la capa (405) un material compuesto destinado a formar por reducción el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT.

Este material compuesto es por ejemplo NiO/8YSZ.

50 La deposición de este material compuesto puede realizarse por ejemplo mediante serigrafía o pulverización.

El electrolito (403), conductor aniónico, por ejemplo 8YSZ, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura EVAT, se deposita sobre la capa (404), en forma de capa delgada, por ejemplo de un grosor de 5 a 20 µm, por ejemplo también mediante serigrafía.

55 A continuación se sinteriza conjuntamente el conjunto, por ejemplo durante 3 h a una temperatura comprendida entre 1200°C y 1450°C.

60 A continuación se deposita sobre la superficie inferior del electrolito (403) conductor aniónico sinterizado un material tal como LSM destinado a constituir el ánodo (402) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura.

Este material puede depositarse por ejemplo mediante serigrafía o pulverización ("*spray coating*" en inglés).

65 A continuación se sinteriza la capa depositada, por ejemplo durante 3 h a 1050°C en el caso del LSM.

A continuación debe realizarse un único tratamiento de reducción simultánea y controlada bajo hidrógeno o

hidrógeno diluido a del 2% al 5%, por ejemplo.

Este tratamiento térmico de reducción comprende generalmente una meseta observada a una temperatura de 400°C a 1000°C durante un periodo de 30 minutos a 10 horas.

5 Así, podrá observarse por ejemplo una meseta adaptada a la reducción de la totalidad de NiO y situada entre 600°C y 1000°C.

10 Esta reducción conduce a la formación de los materiales que constituyen el cátodo (408) y el ánodo (406) de la bomba electroquímica, y de los materiales que constituyen las capas (409) y (405).

Esta reducción también permite obtener el material que constituye el cátodo (404) EVAT de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura.

15 Así, la reducción del material compuesto NiO/BZY91 da el cermet Ni/BZY91 y la reducción del NiO da níquel metálico, mientras que la reducción del material compuesto de NiO y cerámica da el cermet Ni/cerámica, y la reducción del material compuesto NiO/8YSZ da el cermet Ni/8YSZ.

20 Ya se proporcionaron anteriormente ejemplos de cerámicas que forman parte de la composición de las capas (409) y (405).

La reducción se controla en el sentido en que se hace que la reducción no afecte a las capas que no deben reducirse.

25 Así, el ánodo (402) de la célula de electrólisis de vapor de agua a alta temperatura no debe reducirse si es de LSM, mientras que si es de Nd₂NiO₄ su reducción no tiene ninguna consecuencia.

30 Tal como ya se indicó anteriormente, con el fin de evitar que se reduzcan determinadas capas, pueden aislarse los compartimentos en los que se encuentran con ayuda de juntas de vidrio, por ejemplo. El experto en la técnica conoce bien tal manera de proceder.

Finalmente, se añaden las placas (401) y (410) bipolares o interconectores metálicos internos y externos de la célula, respectivamente sobre la superficie interna de la capa (402) y sobre la superficie externa de la capa (409).

35 **Referencias**

[1] J. E. O'Brien *et al.*, Int. J. of Hydrogen energy; 35 (2010), 4808-4819.

40 [2] Y. SHIN *et al.*, Int. J. of Hydrogen energy; 32 (2007), 1486-1491.

[3] Meng Ni., Int. J. of Hydrogen energy; 33 (2008), 2337-2354.

[4] C. Kokkofitis, *et al.*, Solid State Ionics; 178 (2007), 507-513.

REIVINDICACIONES

1. Célula de producción de hidrógeno que comprende una célula de un electrolizador de vapor de agua a alta temperatura o EVAT y una célula de una bomba electroquímica, comprendiendo la célula de un EVAT un cátodo (404) poroso y un ánodo (402) poroso a ambos lados de un electrolito (403) conductor aniónico denso e impermeable a los gases, en la que dicha célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura está acoplada directamente, en serie, a la célula de la bomba electroquímica que comprende un ánodo (406) poroso y un cátodo (408) poroso a ambos lados de un electrolito (407) conductor protónico denso e impermeable a los gases, a nivel del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura y del ánodo (406) de la bomba electroquímica.
2. Célula según la reivindicación 1, en la que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua y el ánodo (406) de la bomba electroquímica se ensamblan por medio de una capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta.
3. Célula según la reivindicación 2, en la que la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta presenta una porosidad abierta del 20% al 90% en volumen, preferiblemente del 30% al 70% en volumen.
4. Célula según la reivindicación 2 ó 3, en la que la capa gruesa porosa de porosidad abierta tiene un grosor de 0,05 mm a 5 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 mm.
5. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por el mismo material que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material equivalente al material del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material químicamente compatible con el material del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua; o la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por el mismo material conductor electrónico que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua.
6. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta tiene una porosidad superior a la porosidad del cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua.
7. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (404) de la célula del electrolizador de vapor de agua presenta una porosidad abierta del 20% al 40% en volumen.
8. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta está constituida por un material diferente del material del ánodo (406) de la bomba electroquímica.
9. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en la que la capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta tiene una porosidad superior a la porosidad del ánodo (406) de la bomba electroquímica.
10. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ánodo (406) de la bomba electroquímica presenta una porosidad abierta del 20% al 40% en volumen.
11. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una geometría plana.
12. Célula según la reivindicación 11, que comprende el siguiente apilamiento de capas sucesivas:
- placa bipolar o interconector interno;
 - ánodo poroso de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
 - electrolito conductor aniónico denso, impermeable a los gases, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
 - cátodo poroso del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
 - capa gruesa porosa de porosidad abierta;
 - ánodo poroso de la bomba electroquímica;
 - electrolito conductor protónico denso, impermeable a los gases, de la bomba electroquímica;
 - cátodo poroso de la bomba electroquímica;
 - placa bipolar o interconector externo.

13. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que presenta una geometría tubular.
- 5 14. Célula según la reivindicación 13, que comprende un tubo (401) metálico, y las siguientes capas dispuestas sucesivamente alrededor de la superficie lateral externa de dicho tubo (401) metálico, y que forman tubos concéntricos:
- ánodo (402) poroso de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- 10 - electrolito (403) denso, impermeable a los gases, de la célula del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- cátodo (404) poroso del electrolizador de vapor de agua a alta temperatura;
- 15 - capa (405) gruesa porosa de porosidad abierta;
- ánodo (406) poroso de la bomba electroquímica;
- 20 - electrolito (407) denso, impermeable a los gases, de la bomba electroquímica;
- cátodo (408, 409) poroso de la bomba electroquímica;
 - tubo (410) metálico externo.
- 25 15. Célula según la reivindicación 14, en la que uno de los extremos longitudinales de los tubos está cerrado y el otro de los extremos longitudinales de los tubos está dotado de medios de estanqueidad.

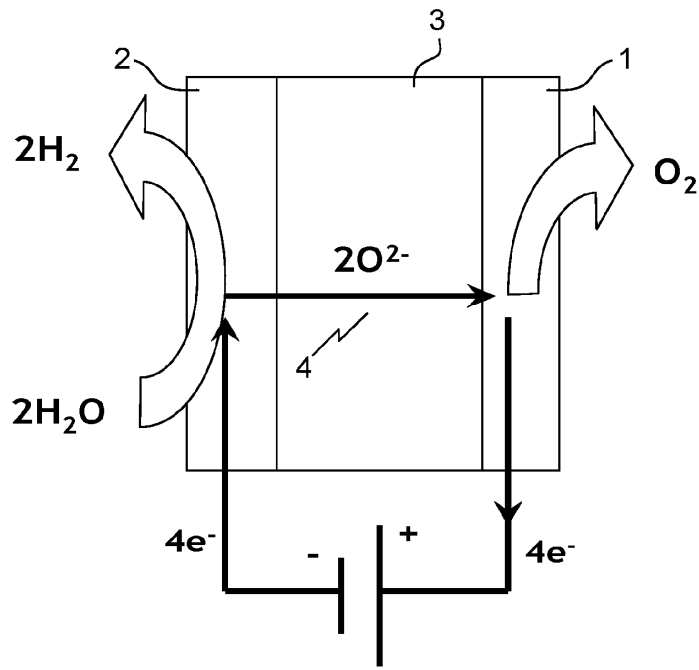


FIG.1

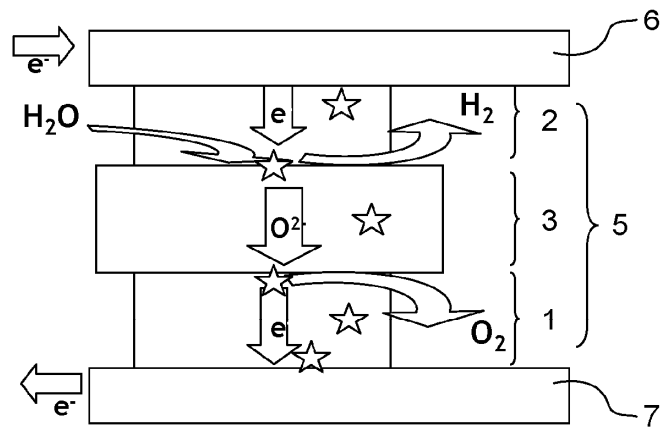


FIG.2

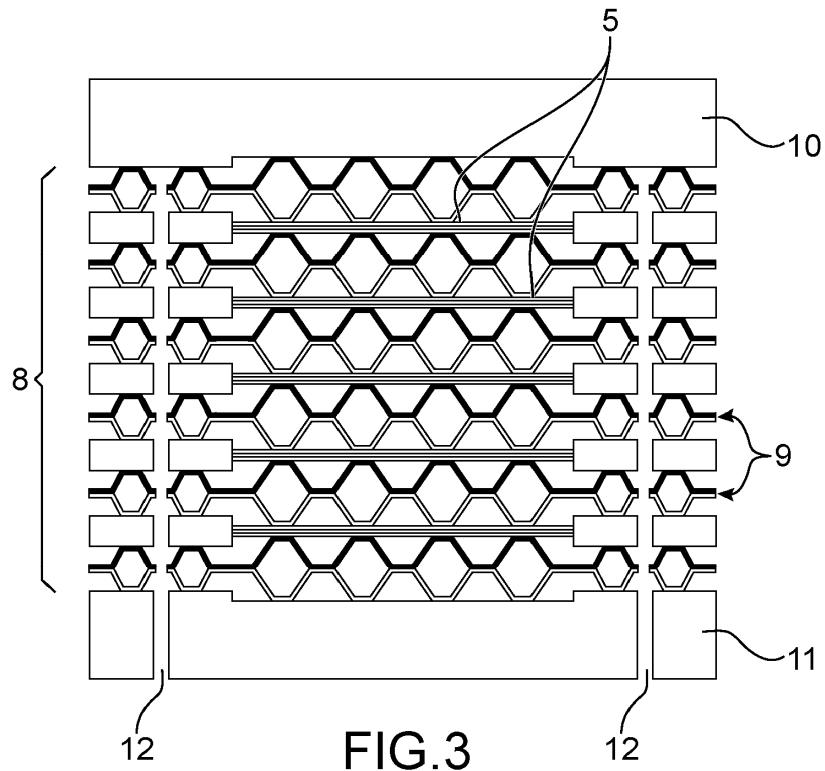


FIG. 3

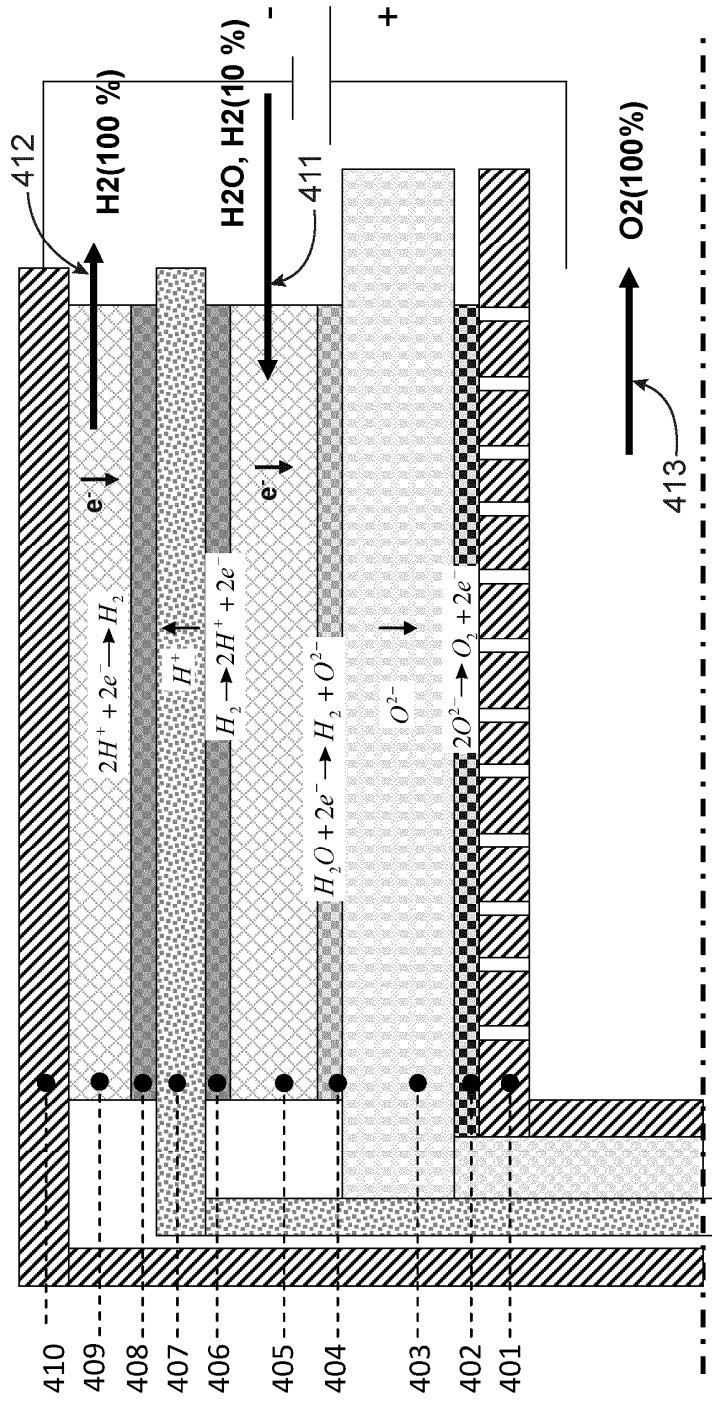


FIG.4