

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 691**

51 Int. Cl.:

C25B 1/02 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

C25B 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2010 PCT/IB2010/053142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2011 WO2011004343**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10747666 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2451992**

54 Título: **Dispositivo para la producción bajo demanda de hidrógeno por electrolisis de soluciones acuosas de cátodo seco**

30 Prioridad:

10.07.2009 IT FI20090153

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

19.06.2017

73 Titular/es:

**HELIOCENTRIS ITALY S.R.L. (100.0%)
Via Venti Settembre, 1
00187 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**TAMPUCCI, ALESSANDRO y
BERT, PAOLO**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 617 691 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

Dispositivo para la producción bajo demanda de hidrógeno por electrolisis de soluciones acuosas de cátodo seco

5 **Campo de la invención**

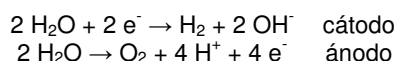
[0001] La invención se refiere al campo de los dispositivos para la producción electrolítica de hidrógeno.

10 **Estado de la técnica**

[0002] El hidrógeno puede producirse a partir de múltiples fuentes tales como combustibles fósiles (por reacciones de reformación) o por electrólisis. Deseando conseguirlo por medio de dispositivos electrolíticos, una de las fuentes más baratas de hidrógeno es el agua.

15 [0003] La electrólisis de agua es, entre las metodologías utilizadas para producir hidrógeno, la que permite obtener gases de alta pureza y, si la fuente de energía para la electrólisis procede de fuentes renovables, tiene un bajo impacto medioambiental.

20 [0004] Las semi-reacciones de la electrólisis de agua son:



[0005] Para la producción de electrodos para la reacción de electrólisis se usan generalmente metales y aleaciones dispuestos en forma de redes o placas o, como alternativa, se pueden usar electrocatalizadores fabricados de uno o más metales seleccionados de metales nobles (tales como, pero no únicamente, Re, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Pd-Au, Cu, Ag) o no nobles (tal como Fe, Co, Ni, Zn, Mo), tales como, pero sin limitación, los descritos en el documento WO2007/082898.

30 [0006] Los electrolizadores disponibles en el mercado para la producción de hidrógeno tienen estructuras diferentes dependiendo de la cantidad y de la pureza del hidrógeno requerido. Los electrolizadores a escala industrial consisten en dos semiceldas que contienen los electrodos (fabricados por discos de acero, para la configuración más sencilla), separadas por un septo poroso en el que circula el electrolito (los electrolizadores alcalinos normalmente usan KOH) y que no permite una separación física definida del hidrógeno y del oxígeno producido. Los gases sólo están polarizados por la corriente en los electrodos. Por lo tanto, si se requiere la producción de hidrógeno, directamente comprimido en el electrolizador, es necesario un equilibrio perfecto de la presión de los dos gases y se debe mantener un flujo de corriente perfectamente constante para evitar la formación de una mezcla explosiva (y la explosión resultante). En consecuencia, este tipo de electrolizadores se utiliza habitualmente para producir hidrógeno a una presión no superior a 7 bar con una fuente de alimentación conectada a la red y no es adecuado acoplarlo directamente a fuentes de energía renovables, inherentemente discontinuas. El hidrógeno producido debe comprimirse hasta la presión de almacenamiento, lo que requiere una cantidad adicional de energía. Los electrolizadores a pequeña escala (normalmente utilizados para la producción de hidrógeno a escala de laboratorio), en lugar del septo poroso y la solución alcalina, contienen una membrana de intercambio de protones polimérica (usualmente Nafion®). La membrana forma una barrera física entre los dos gases y, por lo tanto, es posible producir los dos gases a altas presiones diferenciales (hasta 100 bar), típicamente el oxígeno está a presión ambiental y el hidrógeno se presuriza a 50 bar. Esto es necesario para evitar la formación de mezclas explosivas tanto en la aparición de fluctuaciones de potencia, como en caso de una perforación accidental de la membrana.

45 [0007] La extensión de tales dispositivos a escala industrial se ve obstaculizada por la escasez y el alto coste de los materiales utilizados para el conjunto membrana-electrodo. De hecho, la membrana protónica, que trabaja a un pH comprendido entre 0,5 y 1, requiere cátodos de platino, ánodos hechos por platino-iridio y electrodos chapados en platino o rutenio.

50 [0008] Además, para cada molécula de agua que se divide en los gases, se transportan tres moléculas desde la semicelda anódica al cátodo, debido a la electro-osmosis. Genera un circuito dual para el agua, uno a baja y otro a alta presión, y la necesidad de separar el hidrógeno producido de agua por una etapa de deshumidificación/secado.

55 [0009] Sin embargo, los dispositivos conocidos en el Estado de la técnica requieren que el ánodo y el cátodo se sumerjan en contacto, o de otro modo, con soluciones que contienen electrolitos.

60 [0010] Se describe un ejemplo en el documento JP02129389.

[0011] El objetivo de esta invención es proporcionar un dispositivo seguro para la producción, incluso a escala industrial, de hidrógeno presurizado, puro y seco, por electrólisis de solución acuosa, posiblemente suministrado directamente a partir de fuentes de energía renovables, intermitentes.

5 **[0012]** El documento US20030196893 describe un dispositivo de producción de hidrógeno usando una membrana de intercambio iónico de baja hidratación y alta temperatura.

Definiciones y abreviaturas

10 **[0013]**

AEM = Membrana de intercambio aniónico
 MEA = Conjunto de membrana-electrodo

Resumen de la invención

15 **[0014]** Esta invención permite superar los problemas asociados a los dispositivos electrolíticos actualmente disponibles en el mercado para la producción de hidrógeno, utilizando un dispositivo electrolítico para la producción electrolítica de hidrógeno de una solución acuosa alcalina, partiendo de cátodo seco, comprendiendo el dispositivo (refiriéndose a la figura 1):

- dos semiceldas, anódica (4) y catódica (1), separadas por una membrana de intercambio aniónico (AEM) cuya superficie en contacto con la semicelda catódica es un conjunto de membrana-electrodo (MEA) (2), y
- la solución alcalina está presente únicamente en la semicelda anódica (4).

25 **[0015]** Dicho dispositivo puede funcionar de forma discontinua y proporcionar directamente hidrógeno presurizado seco, con alta pureza.

30 **[0016]** El lado del cátodo del dispositivo no contiene ninguna solución alcalina, y después en el arranque, el cátodo del dispositivo está seco. En el electrolizador de esta invención, la solución alcalina se suministra exclusivamente a la semicelda anódica. Debido a su hidrofilia, la membrana de intercambio aniónico está completamente empapada en agua hasta la capa superficial en contacto con la semicelda catódica.

35 **[0017]** Tal cantidad de agua es adecuada para la formación de hidrógeno a una velocidad que permita solamente la reacción de electrólisis sin la evaporación del agua. De esta manera, el hidrógeno producido tiene alta pureza (sin electrolitos) y está seco. Los iones de OH⁻ formados durante la semireacción catódica emigran a través de la membrana hacia la otra semicelda, asegurando las condiciones para el equilibrio electrolítico. Por lo tanto, esta invención se refiere también a un método para la producción de hidrógeno presurizado, seco, con alta pureza, comprendiendo dicho método el uso de un dispositivo electrolítico, como se ha descrito anteriormente, que funciona con alimentación de una solución acuosa alcalina exclusivamente en la celda anódica.

Breve descripción de las figuras

45 **[0018]** La figura 1 muestra una posible estructura del dispositivo de la invención.

Descripción detallada de la invención.

50 **[0019]** Para permitir un contacto estrecho entre la membrana y el electrodo catódico es preferible que el cátodo consista en electrocatalizadores catódicos depositados directamente en la membrana de intercambio iónico, obteniendo de este modo un dispositivo MEA (conjunto membrana-electrodo).

55 **[0020]** Como tipo de MEA, pueden usarse, pero sin limitación, los descritos en la patente WO2006/074829, o los descritos en la bibliografía como activos al promover la reacción de electrólisis de una solución alcalina acuosa. En la semicelda anódica se pueden depositar electrocatalizadores sobre sustratos conductores adecuados, tales como diversos tipos de malla metálica y textura, o como alternativa, directamente sobre la membrana de intercambio iónico (MEA).

60 **[0021]** Con el fin de reducir la tensión de trabajo del dispositivo, pueden utilizarse electrocatalizadores anódicos y catódicos activos, conocidos para la reacción de electrólisis de agua, que contienen, por ejemplo, metales o aleaciones metálicas a base de metales no nobles (por ejemplo, Fe, Cu, Co, Ni, Zn, Mo, Mn) o metales nobles (tal como, pero sin limitación, Re, Ru, Rh, Os, Ir, Pt Pd, Au, Ag). Por ejemplo, como electrocatalizadores pueden usarse los descritos en el documento WO2007/082898, que contienen Mn, Mo, Fe, Co, Ni, Pd, Ir y mezclas de los mismos.

[0022] Para el cátodo, se prefieren electrocatalizadores a base de Ni, Co, Fe y mezclas de los mismos.

[0023] Para el ánodo, se prefieren electrocatalizadores a base de Cu, Co, Ni, Mn y mezclas de los mismos.

5 [0024] La membrana de intercambio aniónico que separa las dos semiceldas tiene preferiblemente un espesor de entre 30 y 150 micrómetros.

[0025] La membrana polimérica de intercambio aniónico es una barrera física en las dos semiceldas entre los dos gases, que se mezcla incluso después de prolongados periodos de inactividad del dispositivo. Esto da como resultado múltiples beneficios:

- Alta pureza del hidrógeno producido, libre de oxígeno, agua y sales utilizadas como electrolitos;
- La posibilidad de almacenar hidrógeno directamente presurizado hasta una presión diferencial entre el compartimento catódico y anódico de 100 bar;
- La posibilidad de operar el dispositivo discontinuamente o con fuertes fluctuaciones de potencia y, por lo tanto, la posibilidad de trabajar a petición (bajo demanda), o

en combinación con energía renovable.

20 [0026] El dispositivo electrolítico de esta invención puede comprender una única celda electrolítica o una pila de celdas, que tienen todas las características que se han enumerado anteriormente.

[0027] El método para la producción de hidrógeno es un objeto adicional de esta invención. Preferiblemente, consiste en la aplicación a los electrodos de una diferencia de potencial eléctrico comprendida entre 1,5 y 3,0 voltios, con una densidad de corriente correspondiente no superior a 1 A/cm².

[0028] De acuerdo con el método que se ha mencionado anteriormente, el dispositivo funciona preferiblemente a una temperatura de celda por debajo de 60 °C. Las sales utilizadas como electrolitos para la preparación de una solución acuosa alcalina pueden seleccionarse entre bases inorgánicas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, preferiblemente se usan como electrolitos KOH y K₂CO₃. Para una característica ventajosa, el dispositivo es también eficaz utilizando soluciones alcalinas en las que el electrolito está presente a concentraciones inferiores al 5 % en peso. Estas concentraciones son significativamente más bajas que las utilizadas generalmente en dispositivos actualmente en el mercado, que típicamente usan un 30 % en peso de KOH.

35 [0029] El uso de soluciones diluidas (preferiblemente, al 0,5-2,0 % en peso) es obviamente una ventaja en cuando al ahorro económico de materias primas y mayor seguridad en la manipulación de las soluciones. Incluso el dispositivo de la invención funciona con electrolitos, tales como carbonatos que, en comparación con los hidróxidos, tienen un mejor perfil de seguridad en la manipulación. El hidrógeno producido con este método se obtiene presurizado a presiones de hasta 100 bar.

40 [0030] El electrolizador de la invención tiene considerables ventajas técnicas sobre el Estado de la técnica, y una alta eficiencia, ya que no requiere dispositivos mecánicos adicionales, tales como compresores o secadores.

45 [0031] El hidrógeno producido por este tipo de dispositivo puede ser utilizado para todas las aplicaciones que requieran un producto de alta pureza y posiblemente seco, tales como, pero sin limitación, pilas de combustible, motores de combustión interna, uso en reacciones de hidrogenación de alimentos y no únicamente, uso en aplicaciones metalúrgicas, uso de técnicas de análisis químico, tales como cromatografía de gases, etc.

50 [0032] El dispositivo de esta invención, debido a la oportunidad de ser construido en pequeño tamaño y la capacidad de trabajar discontinuamente y, por lo tanto, de producir hidrógeno a demanda, se puede combinar con otros dispositivos que utilizan hidrógeno; por ejemplo, puede combinarse con equipos para hidrogenación catalítica, con cromatógrafos de gas, con motores de combustión interna (también incorporado).

55 [0033] Esta invención se entenderá mejor a la luz del siguiente ejemplo de la invención, en el que el electrodo de ánodo de electrolizador se fabrica de manera similar al ejemplo 4 de la patente WO2007/082898, y el electrodo de cátodo, a base en Ni, se fabrica como MEA, de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1 de la patente WO2006/074829.

Ejemplo 1 - Producción del electrodo anódico

60 [0034] Se disolvieron 4,5 g de CuSO₄·5H₂O y 10 g de CoCl₂·6H₂O en 200 ml de agua destilada. Esta solución se añadió a una solución de 12 g de Na₂CO₃ disuelta en 150 ml de agua destilada. El precipitado formado se filtró y se lavó con agua. El polvo, después de secarse en una estufa de vacío, se sometió a pirólisis a 400 °C durante 5 horas

al aire. La mezcla se mezcló con Teflon al 10 % en peso en agua destilada, en una cantidad suficiente para obtener una pasta de untar. Esta pasta se aplicó sobre una red de níquel metálico.

Ejemplo 2 - Producción del conjunto membrana-electrodo catódico

5 [0035] Una membrana de intercambio aniónico Acta M6 (preparada de forma similar al Ejemplo 1 de la patente WO2009/007922, muestra SBSF14) de forma circular de 50 mm de diámetro, se trata previamente durante 1 hora con una solución 1 M de KOH para permitir el intercambio de la membrana a una forma hidróxila, y después se fija en un molde hueco circular con un diámetro interno de 48 mm y aquí se sella.

10 [0036] Una solución hecha por 2 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 g NaH_2PO_3 , 5 g de citrato sódico disuelto en 100 ml de agua destilada y después a la que se añadió hidróxido de amonio a pH 10 se pone dentro de una cavidad de molde, en contacto con una superficie de la membrana. Después de 1,5 horas, la solución se retira del molde y la membrana se aclara entonces tres veces con agua desionizada.

15 Ejemplo 3 - Conjunto de dispositivo

[0037] Uno de los conjuntos favoritos de celda se obtiene colocando en contacto directo el MEA 2 ensamblado, metalizado solamente en el lado del cátodo (como se describe en el Ejemplo 2), con el ánodo 3, hecho de acuerdo con Ejemplo 1. La semicelda anódica 4 se alimenta con una solución alcalina y la semicelda catódica contiene únicamente el hidrógeno producido por el proceso de electrólisis.

Ejemplo 4 - Producción de hidrógeno

25 [0038] El área total de los electrodos del dispositivo electrolítico fue de $78,5 \text{ cm}^2$. La semicelda anódica se alimentó con una solución acuosa alcalina que contenía el 1 % en peso de KOH.

30 [0039] Dado que la temperatura de celda fue de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la tensión aplicada fue de 1,9 V, con una densidad de corriente correspondiente de $0,5 \text{ A/cm}^2$. El rendimiento por hora medido fue de 13,5 l/h (eficiencia farádica al 75 %), alcanzando una presión de 50 bar. La prueba se realizó durante 1008 h (6 semanas) sin cambio significativo de tensión y de la cantidad de hidrógeno producido.

Ejemplo 5 - Producción de hidrógeno

35 [0040] El área total de los electrodos del dispositivo electrolítico fue de $63,6 \text{ cm}^2$. La semicelda anódica se alimentó con una solución acuosa alcalina que contenía 1 % en peso de K_2CO_3 .

40 [0041] Dado que la temperatura de celda fue de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, la tensión aplicada fue de 2,25 V, con una densidad de corriente correspondiente de $0,47 \text{ A/cm}^2$. El rendimiento por hora medido fue de 14,3 l/h (eficiencia farádica al 104 %), alcanzando una presión de 40 bar. La prueba se realizó durante 4 semanas sin cambio significativo en la tensión y de la cantidad de hidrógeno producido.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Dispositivo para la producción electrolítica de hidrógeno a partir de una solución acuosa alcalina, partiendo de un cátodo seco, comprendiendo el dispositivo:
- dos semiceldas, anódica y catódica, separadas por una membrana de intercambio aniónico cuya superficie en contacto con la semicelda catódica es un conjunto de membrana-electrodo MEA, y
 - la solución alcalina está presente únicamente en la semicelda anódica.
- 10 **2.** Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cátodo de dicho conjunto membrana-electrodo consiste en electrocatalizadores catódicos depositados directamente sobre la membrana.
- 15 **3.** Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los electrocatalizadores en la semicelda anódica se depositan sobre sustratos conductores adecuados, tales como diversos tipos de malla metálica y textura, o como alternativa directamente en la membrana de intercambio iónico.
- 20 **4.** Dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que los electrocatalizadores anódicos y catódicos son metales o aleaciones de metal fabricadas de metales nobles seleccionados de entre el grupo Re, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Pd, Au y Ag, o no nobles escogidos del grupo Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mn y Mo.
- 25 **5.** Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que los electrocatalizadores para el cátodo se seleccionan entre el grupo Ni, Co, Fe, y mezclas de los mismos.
- 30 **6.** Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que los electrocatalizadores para el ánodo se seleccionan del grupo Cu, Co, Ni, Mn, y mezclas de los mismos.
- 35 **7.** Dispositivo electrolítico que comprende una pila de celdas electrolíticas como se describe en las reivindicaciones 1-6.
- 40 **8.** Un método para la producción de hidrógeno presurizado, seco, con alta pureza, comprendiendo dicho método el uso de un dispositivo electrolítico de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, suministrado exclusivamente a la celda anódica con una solución acuosa alcalina.
- 45 **9.** Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que entre los dos electrodos se aplica una diferencia de potencial eléctrico en el intervalo de 1,5-3,0 voltios correspondiente a una densidad de corriente que no exceda 1 Amp/cm².
- 10.** Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la temperatura de la celda es inferior a 60 °C.
- 11.** Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la solución alcalina contiene un metal alcalino o alcalinotérreo inorgánico a una concentración menor del 5 % en peso.
- 12.** Uso del dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, junto con equipos que consumen hidrógeno.

FIGURA 1

