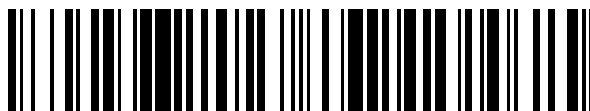


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 333**

51 Int. Cl.:

**C25B 15/02**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2006** **PCT/CA2006/000986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2006** **WO06133562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2006** **E 06752806 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 1910588**

54 Título: **Procedimiento y sistema para el diagnóstico de electrolizadores basado en un análisis por ajuste de curvas y optimización de su eficiencia**

30 Prioridad:

**16.06.2005 US 690912 P**

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

**10.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TREMBLAY, GILLES;  
BERRIAH, SAID y  
VEILLETTE, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 675 333 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema para el diagnóstico de electrolizadores basado en un análisis por ajuste de curvas y optimización de su eficiencia.

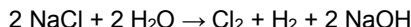
### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento y un sistema para caracterizar el rendimiento de celdas electroquímicas usadas en un proceso de escala industrial (plantas de producción de cloro-álcali y clorato, y celdas de combustible). Más particularmente, se refiere al diagnóstico de componentes de celdas electroquímicas usando curvas de polarización no lineal.

### Antecedentes de la invención

Un electrolizador se define como un aparato en el que tiene lugar una reacción de electrólisis. La electrólisis es el proceso de descomposición de un compuesto químico en sus elementos, o de producción de un compuesto nuevo mediante la acción de una corriente eléctrica. Básicamente, un electrolizador está compuesto por dos electrodos y un separador denominado membrana. En la industria del cloro-álcali, los productos primarios de la electrólisis son cloro, hidrógeno y solución de hidróxido de sodio (denominado comúnmente "sosa cáustica" o, simplemente, "sosa"). En la industria del cloro-álcali se usan tres procesos de electrólisis principales: de membrana, de diafragma y con mercurio. Debido a las crecientes preocupaciones medioambientales, estos últimos procesos se están sustituyendo con el proceso de electrólisis de membrana. En la industria del clorato, se produce clorato de sodio o hipoclorito de sodio a partir del cloro y la sosa electrogenerados sin ningún separador en la celda de electrólisis. En los antecedentes de la presente invención se sitúan también las celdas de combustible en las que se electroliza agua para producir hidrógeno.

La FIG. 1, identificada como Técnica Anterior, es una representación esquemática de una celda de membrana típica usada en la industria del cloro-álcali. Está compuesta por dos compartimentos. El compartimento anódico se llena con una solución de salmuera saturada (NaCl), mientras que una sosa cáustica diluida pasa a través del compartimento catódico. En las plantas de cloro-álcali, se genera cloro en el ánodo recubierto 2 (habitualmente de Ti). La combinación de iones hidróxido con iones de sodio migrados a través de la membrana selectiva 1 genera sosa cáustica (NaOH) y gas hidrógeno. El cátodo 3 es, habitualmente, níquel con un recubrimiento catalítico para reducir el sobrepotencial para evolución de H<sub>2</sub>. El proceso completo de cloro-álcali se describe con la siguiente ecuación:



Comúnmente, en las últimas plantas de producción de cloro-álcali, un electrolizador se define como una combinación de celdas de membrana elementales. El proceso de electrólisis tiene lugar en cada celda después de aplicar una corriente. Por lo tanto, el consumo de energía del electrolizador juega un papel clave en el proceso. El rendimiento global del electrolizador está relacionado principalmente con la eficiencia de cada celda. En la técnica, se sabe bien que las variaciones de voltaje en la celda son, generalmente, el resultado de cambios físicos dentro de los componentes de la misma. La variación de voltaje de la celda se distribuye entre sus componentes: ánodo, cátodo, membrana y conexiones eléctricas. Una reducción o un aumento anormal del voltaje de la celda se considera, en general, como una premisa para potenciales problemas ("A First Course in Electrode Processes", Derek Pletcher, 1991, página 6).

Se conoce también en la técnica el artículo titulado "A Simple Procedure for Evaluating Membrane electrolyzer Performance" de K. L. Hardee, en *Modern Chlor-Alkali Technology* V. 6, págs. 234, 1995. El autor propone el uso de parámetros de ajuste de curvas para diagnosticar una celda elemental. Esta publicación se centraba en la extracción de los parámetros de ajuste y su uso para caracterizar las partes de la celda, y no cubre la cuestión de la calidad de las curvas de polarización. Adicionalmente, el autor no consideró la posibilidad de observar la evolución de los parámetros de ajuste a través del tiempo con el fin de diagnosticar qué parte del electrolizador está fallando.

De acuerdo con el trabajo antes mencionado y otras publicaciones conocidas ("Voltage-Current curves: Application to membrane cells", D. Bergner, M. Hartmann y H. Kirsch, *Modern Chlor-Alkali Technology* Vol. 4, capítulo 15), se puede realizar una aproximación del voltaje de cada celda elemental con una ecuación de la forma:

$$U_{\text{celda}} = U_0 + S \times \log(CD) + R \times CD \quad \text{Ecuación 1}$$

$U_{\text{celda}}$ : Voltaje de la celda  
 $U_0$ : ordenada en el origen  
 $S$ : pendiente logarítmica  
 $R$ : pendiente lineal

CD: Densidad de corriente

Por lo tanto, después de considerar que los electrodos siguen un comportamiento de Tafel, es decir, no están limitados en cuanto a transferencia de masas, y que los otros voltajes son debidos a resistencias óhmicas,

$$\begin{aligned}U_0 &= A_a + A_c + E_a + E_c \\R &= R_e + R_c + R_b \\S &= B_a + B_c\end{aligned}$$

donde:

$B_a$ : Pendiente de Tafel anódica

$A_a$ : Logaritmo de la densidad de corriente de intercambio en el ánodo

$E_a$ : Potencial de Equilibrio en el Ánodo

$B_c$ : Pendiente de Tafel anódica

$A_c$ : Logaritmo de la Densidad de corriente de intercambio en el ánodo

$E_c$ : Potencial de Equilibrio en el Ánodo

$R_e$ : Resistencia del electrolito

$R_m$ : Resistencia de la membrana

$R_s$ : Resistencia de la estructura/contacto

$I$ : Densidad de Corriente

El procedimiento de evaluación con coeficientes ( $S, R, U_0$ ) propuesto en la presente invención aportará finalmente una idea clara sobre qué parte de la celda está fallando: membrana ( $R_m$ ), electrodos ( $S, U_0$ ), electrolito o estructura de la celda ( $R$ ).

Schetter Thomas en la solicitud de patente DE10217694 describe un procedimiento para la determinación dinámica de la curva característica de voltaje-corriente de una celda de combustible durante un funcionamiento bajo diferentes condiciones de carga. Aunque este documento afronta el problema de la extracción de parámetros de ajuste de una curva lineal de voltaje-corriente, no da a conocer un procedimiento útil para analizar estos parámetros a una escala industrial, y relacionarlos con el rendimiento de las celdas.

En procesos de electrólisis industriales, se asigna una consideración no despreciable al consumo de energía, el cual está relacionado directamente con el rendimiento de las celdas y con la eficiencia de la corriente del proceso. Las cuestiones más importantes que afectan al rendimiento de las celdas son: la eficiencia de la corriente de los dos productos ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ), su pureza, la resistencia de la membrana y su vida útil, y, finalmente, la actividad (recubrimiento) de los electrodos. Mientras que la resistencia de la membrana y la actividad de los electrodos se podrían caracterizar y evaluar con el procedimiento de ajuste de curvas descrito en la presente invención, el diagnóstico de la eficiencia de la corriente de los productos y la optimización es una cuestión más compleja.

Es bien sabido en la técnica ("A First course in Electrode Processes", Derek Pletcher) que el consumo de energía es proporcional a la eficiencia de la corriente de la forma siguiente:

$$\text{Consumo de energía} = - \frac{n \times F \times E_{\text{celda}}}{3,6 \times 10^3 \times \phi \times M} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde

$n$ : Número de celdas en el electrolizador

$F$ : Constante de Faraday

$E_{\text{celda}}$ : Voltaje de la Celda

$\phi$ : Eficiencia de corriente fraccionaria

$M$ : Peso molecular del producto en kg.

De acuerdo con estudios conocidos, un motivo importante de la pérdida de la eficiencia de corriente es la retromigración de iones hidróxido a través de la membrana de intercambio catiónico desde el catolito al anolito, y también la conductividad de la membrana. La retromigración de iones hidróxido es debida principalmente a la potencia del hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). El aumento de la conductividad de la membrana es el resultado de un cambio en la temperatura del electrolito.

Howard L. Yeager y Adam A. Gronowski en "Factors which influence the Permselectivity of High Performance Chlor-Alkali Membranes" establecen en líneas generales la influencia de la concentración de hidróxido de sodio sobre la eficiencia de la corriente para una celda de membrana bicapa Nafion™ de laboratorio. Este estudio expone una relación compleja teórica entre los dos parámetros. Thomas A. Devis, J. David Genders, Derek

Pletcher en "Ion Permeable Membranes" indican también una relación entre la conductividad de la membrana, las impurezas de la salmuera y la eficiencia de corriente para una celda de membrana Nafion™.

Todos los estudios antes mencionados se llevaron a cabo en un entorno controlado de laboratorio en el que resulta sencillo extraer la característica de curva de corriente-voltaje, mientras que, en una planta de funcionamiento real, normalmente las mediciones no son fiables debido a problemas de control. Por lo tanto, la finalidad de un aspecto de la presente invención es la generación en línea de la relación entre la eficiencia de corriente y mediciones de funcionamiento tales como la temperatura de hidróxido de sodio y del catolito.

## Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la caracterización de cada celda elemental aplicando un ajuste de curvas a datos de corriente-voltaje, medidos periódicamente y almacenados en una base de datos. Los parámetros de ajuste generados se usan como indicadores para destacar qué parte de la celda es la fuente del fallo de funcionamiento, de la pérdida de rendimiento o de un envejecimiento prematuro. Dentro del alcance la presente invención, una celda se marca como anormal o que está fallando por la comparación de sus parámetros de ajuste con una celda de referencia o a un patrón de envejecimiento conocido.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para monitorizar por lo menos el rendimiento de un elemento de electrolizador según se define en la reivindicación 1.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona también un sistema para caracterizar y monitorizar una pluralidad de elementos de un electrolizador a través de un ajuste de curvas de corriente-voltaje, según se define en la reivindicación 6.

## Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 (Técnica anterior) representa un diagrama típico de una celda de membrana usada en el proceso de cloro-álcali.

La FIG. 2 muestra la estructura del análisis de celdas de membrana elementales mediante coeficientes de ajuste diagnosticadores.

La FIG. 3 es una zona de arranque típica en la corriente de un electrolizador.

La FIG. 4 es una zona de parada típica en la corriente de un electrolizador.

La FIG. 5 es una zona de cambio de carga típica en un electrolizador.

La FIG. 6 ilustra un ajuste de curvas no lineal con estadísticos (límites de confianza).

La FIG. 7 muestra un ejemplo de clasificación de coeficientes de ajuste sobre la base de intervalos de funcionamiento.

La FIG. 8 muestra un ejemplo de clasificación de coeficientes de ajuste sobre la base de una celda de referencia.

La FIG. 9 es un diagrama de flujo para el procedimiento de optimización de la eficiencia de un electrolizador.

## Descripción detallada de la forma de realización preferida

Es un objetivo principal de esta invención proporcionar un sistema para monitorizar, caracterizar y optimizar el rendimiento de un electrolizador. Típicamente, en la industria del cloro-álcali, un electrolizador se define como una combinación de celdas electroquímicas elementales. Una celda elemental se define como el grupo más pequeño de ánodos y cátodos que están conectados al mismo alimentador de corriente y separados por una membrana. La forma con la que se conectan los ánodos, los cátodos y la membrana difiere en función de la tecnología usada. De acuerdo con la presente invención, los electrolizadores diagnosticados se usan en plantas de cloro-álcali y clorato. Diferentes aspectos de la presente invención podrían aplicarse también a celdas de combustible.

La FIG. 2 ilustra el diagrama de flujo correspondiente a la metodología de caracterización basada en un análisis por coeficientes de ajuste de curvas tratado en el aspecto principal de esta invención. La unidad de Base de Datos Histórica 4 almacena un número suficiente de datos cronológicos para caracterizar celdas de membrana elementales y electrolizadores. De acuerdo con una forma de realización preferida, el voltaje de la celda y la corriente se miden a través del sistema que se expresa en líneas generales en la patente US n.º 6.591.199 concedida a Recherche 2000 inc. Otros parámetros relevantes medidos por los sensores de la planta se importan a la base de datos usando un protocolo de comunicaciones en la patente antes mencionada. Debido a

consideraciones de almacenamiento y comunicación, los parámetros de voltaje, corrientes y externos no siempre se adquieren con el mismo sello de tiempo. Por lo tanto, la Unidad de Extracción 5 sincroniza los valores de datos de los diferentes parámetros con el mismo sello de tiempo. En la forma de realización preferida, la sincronización se lleva a cabo interpolando los puntos de datos ausentes, a través de una interpolación lineal por tramos. Podrían usarse otras técnicas ampliamente conocidas, tales como filtros mantenedores de ceros, relleno con ceros, interpolación por *splines*, etcétera. Además de la sincronización, la Unidad de Extracción 5 selecciona zonas de funcionamiento adecuadas para el análisis de ajuste de curvas. El procedimiento representado en la FIG. 2 involucra tres tipos de zonas de funcionamiento de la celda: zonas de arranque, zonas de parada y zonas de cambio de carga.

Básicamente, la corriente define todas las zonas de funcionamiento adecuadas. En la FIG. 3 se representa un ejemplo de una zona de arranque. Típicamente, en una zona de arranque, la corriente de electrolizador se eleva desde valores bajos a valores altos por pasos estables. Por el contrario, una zona de parada queda representada por una caída en los valores de corriente desde arriba abajo con pasos estables según se ilustra en la FIG. 4. Además de los arranques y las paradas, para la caracterización de celdas por análisis de ajuste de curvas según se ilustra en la FIG. 5 también resulta adecuada una secuencia de cambio de carga. Con respecto a la presente invención, la extracción de datos en la unidad 5 se lleva a cabo manualmente por medio de una interfaz gráfica de usuario o automáticamente a través de varios procedimientos analíticos. Uno de dichos procedimientos lleva a cabo la extracción de zonas estables 11 12 13 a partir de un parámetro de control tal como la corriente del electrolizador. De acuerdo con ese procedimiento, se detectan zonas estables a través de la exploración del parámetro de control y designando aquellos que representan una distribución normal estadística con una pendiente próxima a cero. Otro procedimiento lleva a cabo una extracción similar de zonas estables destacando secuencias de datos dentro del rango de varianza del parámetro de control, predefinido por el usuario.

La unidad 6 filtra valores de voltaje, corriente y externos de puntos de datos irrelevantes. Los valores mal condicionados son, principalmente, puntos de datos ausentes o fuera de rango que son el resultado de sensores desviados o desconectados. El filtrado en la Unidad 6 se lleva a cabo por medio de técnicas de suavización en el dominio del tiempo, o técnicas de procesamiento de la señal en el dominio de la frecuencia (enventanado, ondículas, etcétera). Según una forma de realización preferida de la presente invención, la unidad 6 también lleva a cabo una normalización del voltaje. Esta última representa una compensación para la variación de voltaje debida a parámetros de funcionamiento, tales como la temperatura del catolito y la concentración de hidróxido de sodio. Habitualmente, la normalización del voltaje con respecto a parámetros de funcionamiento se lleva a cabo mediante ecuaciones lineales, tales como las siguientes:

$$U_{\text{normalizado}} = U_{\text{bruto}} + F_{\text{temp}}(\text{Temp} - \text{ref}_{\text{temp}}) \times (CD) + F_{\text{conc}}(\text{Conc} - \text{ref}_{\text{conc}}) \times (CD)$$

$U_{\text{bruto}}$  : Voltaje medido elemental.

$F_{\text{temp}}$  : Factor de compensación para la temperatura del catolito.

$\text{Temp.}$  : Temperatura del catolito.

$\text{ref}_{\text{temp}}$  : Referencia de temperatura.

$CD$  : Densidad de corriente medida.

$\text{Conc.}$  : Concentración de hidróxido de sodio.

$F_{\text{conc}}$  : Factor de compensación para la concentración de sosa.

$\text{ref}_{\text{conc}}$  : Referencia para la sosa.

En función de las plantas y de la tecnología se usan otras compensaciones lineales o no lineales. Obsérvese que el efecto de la normalización antes mencionado se ignora con valores de carga bajos.

Después de que haya finalizado la tarea de filtrado y normalización, la unidad 7 lleva a cabo la operación de ajuste de curvas sobre los valores seleccionados de corriente-voltaje para cada celda elemental.

De acuerdo con la presente invención, el ajuste de curvas se realiza a través de la aplicación de un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales sobre la Ecuación 1 o cualquier ecuación que contenga una parte lineal y una no lineal. También de acuerdo con una forma de realización preferida, los mínimos cuadrados no lineales se podrían aplicar a los puntos seleccionados de entre corriente-voltaje o cualquier medida de la tendencia (media, mediana, etcétera) en cada zona estable.

Tal como se ha mencionado anteriormente y con respecto a la presente invención, la extracción de los coeficientes de ajuste ( $S, R, U_0$ ) usa el procedimiento de los mínimos cuadrados cuando se ajustan los datos. Para obtener los coeficientes deseados, el procedimiento de mínimos cuadrados minimiza la suma de cuadrados de residuos. El residuo para el punto  $i^{\text{ésimo}}$  de datos de corriente-voltaje  $r_i$  se define como la diferencia entre los valores brutos  $V_i$  y los valores ajustados  $\hat{V}_i$ , y se identifica como el error asociado a los datos.

$$r_i = V_i - \hat{V}_i$$

Residuo = datos – ajuste

La suma de los cuadrados de los residuos viene dada por

$$SSE = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n (V_i - \hat{V}_i)^2$$

Donde  $n$  es el número de puntos de datos incluidos en el ajuste y  $SSE$  es la estimación de la suma de errores al cuadrado.

Los modelos no lineales resultan más difíciles de ajustar que los modelos lineales ya que los coeficientes no se pueden estimar usando técnicas matriciales sencillas. En su lugar, se lleva a cabo un planteamiento iterativo en la Unidad 7, que sigue estas etapas:

- 1- Comenzar con una estimación inicial para cada coeficiente. Se proporciona un planteamiento heurístico que produce valores de partida razonables.
- 2- Producir la curva ajustada para el conjunto actual de coeficientes; esto implica el cálculo del Jacobiano de  $V$ , que se define como una matriz de derivadas parciales tomada con respecto a los coeficientes.
- 3- Adecuar los coeficientes y determinar si el ajuste mejora. La dirección y la magnitud de la adecuación dependen del algoritmo de ajuste. A efectos de la presente invención, para llevar a cabo la adecuación se usa un algoritmo de regresión de Levenberg-Marquardt. Este algoritmo se ha usado durante muchos años y ha demostrado funcionar la mayoría del tiempo para una amplia gama de modelos no lineales y valores de partida. Para obtener detalles sobre ese algoritmo, consúltese "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares", de Levenberg, K., *Quart. Appl. Math.*, vol. 2, págs. 164 a 168, 1944, y "An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters", de Marquardt, D., *SIAM J. Appl. Math.*, Vol. 11, págs. 431 a 441, 1963. Para llevar a cabo la misma ecuación también resultan muy apropiados los otros algoritmos ampliamente conocidos, tales como el algoritmo de Regiones de Confianza o el Algoritmo de Gauss-Newton.
- 4- Iterar el proceso volviendo a la etapa 2 hasta que el ajuste alcance los criterios de convergencia especificados.

Cuando se usan otros procedimientos de ajuste como el Ajuste Robusto no Lineal o el Ajuste no Lineal con Ponderación, las etapas del proceso antes descritas se deberían modificar en consecuencia.

Uno de los aspectos principales de la presente invención es el análisis de la calidad o la bondad de los coeficientes de ajuste. Es evidente que la extracción de buenos coeficientes ( $S, R, U_0$ ) mejora la reproducibilidad del análisis y, además, proporciona una monitorización precisa de las partes de la celda. La Unidad 8 se centra en el análisis de la calidad de los coeficientes de ajuste. Como evaluadores de la bondad del ajuste se podrían usar muchos indicadores convencionales. La Unidad 8 soporta dos estadísticas de ajuste:  $R$  cuadrado y límites de confianza. El primero mide cómo de satisfactorio es el ajuste en la explicación de la variación de los datos. En otras palabras,  $R$  cuadrado es el cuadrado de la correlación entre los valores reales y los valores predichos. Se le denomina también cuadrado de los coeficientes de correlación múltiple y coeficiente de determinación múltiple. Formalmente,  $R$  cuadrado se define como la relación de la suma de cuadrados de la regresión ( $SSR$ ) y la suma total de cuadrados ( $SST$ ).  $SSR$  se define como:

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{V}_i - \bar{V})^2$$

A  $SST$  se le denomina también suma de cuadrados con respecto a la media, y se define como:

$$SST = \sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2$$

donde  $SST = SSR + SSE$ . Dadas estas definiciones,  $R$  cuadrado se expresa como

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

$R$  cuadrado puede adoptar cualquier valor entre 0 y 1, de manera que un valor más próximo a 1 indica un mejor ajuste. Por ejemplo, un valor de  $R^2$  de 0,8234 significa que el ajuste explica el 82,34% de la variación total en los datos con respecto al promedio. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención,

para la siguiente etapa del proceso no se tienen en cuenta todos los tripletes que se generaron con un  $R^2$  inferior al 0,99.

La Unidad 8 calcula límites de confianza para los parámetros de ajuste. Los límites de confianza definen los valores inferior y superior del coeficiente asociado, y definen la amplitud del intervalo. Esta amplitud de intervalo indica incertidumbre con respecto a los coeficientes ajustados, la observación predicha, o el ajuste predicho. Por ejemplo, un intervalo muy amplio para los coeficientes ajustados indica que se debería usar más datos cuando se realiza el ajuste antes de que se pueda decir algo muy preciso sobre los coeficientes. Los límites se definen con un nivel de certidumbre que se especifica. Normalmente, el nivel de certidumbre es del 95%, pero puede ser cualquier valor, tal como 90%, 99%, 99,9%, y así sucesivamente. Por ejemplo, podría ser que se deseara escoger una probabilidad del 5% de resultar incorrecto con respecto a la predicción de una observación nueva. Por lo tanto, se calcularía un intervalo de predicción del 95%. Este intervalo indica que se tiene una probabilidad del 95% de que la observación nueva esté contenida realmente dentro de los límites de predicción inferior y superior. La FIG. 6 representa un ejemplo de límites de confianza para un ajuste de curvas no lineal de la Ecuación 1.

Obsérvese que unos buenos estadísticos de ajuste no significan necesariamente que los tripletes generados sean relevantes para la caracterización de la celda. De hecho, si el proceso de filtrado en la unidad 6 no se lleva a cabo adecuadamente, podrían obtenerse estadísticos de ajuste buenos para valores de puntos de datos mal condicionados.

Como referencia para la operación de caracterización final se usan coeficientes de ajuste con una buena confianza.

La Unidad 9 aplica un procedimiento de clasificación o agrupamiento sobre cada uno de los parámetros de ajuste generado para la celda elemental. La finalidad del proceso de agrupamiento es planificar el rango de cada uno de los parámetros de ajuste en clases de operación. El movimiento de un parámetro de ajuste desde una clase a otra es un indicador de envejecimiento prematuro potencial o de pérdida de rendimiento. La membresía de los parámetros a clases de operación también se podría analizar con respecto a los componentes de la celda elemental (membrana, ánodo y cátodo). Un cambio de un valor paramétrico con respecto al tiempo es una indicación de un fallo en la parte del electrolizador, tal como un agujero en la membrana, un depósito en el cátodo o una corrosión del ánodo según da a conocer Hardee. De acuerdo con una forma de realización preferida, el procedimiento de clasificación se aplica sobre un rango de referencia de coeficientes definido por el experto de la planta o ya sea basado en una zona de funcionamiento definida como referencia. Se extrae un coeficiente de referencia de una celda a la que se denomina "Celda de Referencia", conociéndose esta última como celda de rendimiento nuevo o bueno en comparación con las otras con componentes iguales o equivalentes. Como ejemplo, la FIG. 7 ilustra la evolución del coeficiente  $U_0$  para una celda elemental donde se definieron 3 clases de operación: clase 1 "recubrimiento nuevo" 16, clase 2 "recubrimiento antiguo" 15, clase 3 "Sin recubrimiento" 14. Además, la deriva de  $U_0$  de la clase 1 a la clase 3 indica claramente que esta celda está perdiendo el recubrimiento de sus electrodos. Se ilustra otro ejemplo por medio de la FIG. 8 en donde se puede deducir el comportamiento de la celda en el electrolizador comparando sus valores de  $U_0$  con los correspondientes de la celda 8 (celda de referencia).

Una forma de llevar a cabo el procedimiento de clasificación es usar el algoritmo de agrupamiento difuso de C medias (*C means*). De acuerdo con este algoritmo, el usuario debe definir el número deseado de grupos en el rango de coeficientes de ajuste de referencia, y a continuación se define el grado de membresía de valores presentados nuevos con respecto a los grupos de referencia predefinidos.

Otra forma de llevar a cabo la monitorización de los parámetros de caracterización es realizar un seguimiento de su desviación con respecto a un modelo de envejecimiento predefinido (relacionado con la tecnología de componentes de celda).

Finalmente, en la Unidad de Base de Conocimiento de Caracterización 10 se almacenan coeficientes de referencia, clases de operación y acciones de prevención concordantes. La misma actúa como motor de diagnóstico de alto nivel para un análisis en línea y una caracterización de celda de largo plazo basada en los parámetros de ajuste.

La FIG. 9 describe otro aspecto de la presente invención. El diagrama de flujo ilustra la metodología para la evaluación del rendimiento y el diagnóstico globales del electrolizador sobre la base de su eficiencia. El proceso de diagnóstico se realiza por medio de dos fases: una fase de aprendizaje y una fase de despliegue. De acuerdo con una forma de realización preferida, en la fase de aprendizaje, los datos adquiridos del electrolizador se almacenan en una Unidad de base de datos histórica 17. De la base de datos se importan dos categorías de datos, registro en tiempo real tal como voltaje, corriente, flujos, etcétera, de la celda, y mediciones puntuales, tales como pH de entrada y salida del electrolizador, depósitos de impurezas, etcétera. Puesto que este aspecto de la invención se refiere al rendimiento del electrolizador con una eficiencia elevada, el proceso de análisis se lleva a cabo solamente sobre zonas de funcionamiento en estado estable. La Unidad 18 lleva a cabo una

selección de entre las zonas de funcionamiento de estado estable basándose en un parámetro de control tal como la corriente del electrolizador. Además, filtra los puntos de datos mal condicionados debido a las paradas, y a sensores desconectados o desviados. Puesto que los datos provienen de fuentes diferentes con diversos sellos de tiempo de adquisición, la Unidad 18 lleva a cabo también el proceso de sincronización, el cual genera series de datos con el mismo sello de tiempo.

Basándose en la experiencia de la planta, la Unidad 19 calcula la eficiencia de corriente o producción para el electrolizador. El cálculo de la eficiencia de producción o corriente depende de la tecnología de celda usada, de los productos generados y de los objetivos de control. Como ejemplo, para plantas de cloro-álcali la eficiencia se podría calcular para uno o dos productos (parte del cátodo o del ánodo). Formalmente, la eficiencia se define como la relación de la especie producida con respecto a la producción teórica (basado en el consumo de corriente). Aunque el balance de masas juega un papel clave en el cálculo de la eficiencia, es importante filtrar las mediciones mal condicionadas a través de la unidad 18. De acuerdo con una forma de realización preferida, la unidad 20 genera valores de parámetros de funcionamiento (concentración de salida de sosa cáustica, temperatura del catolito como ejemplo) que maximizan la eficiencia de corriente obtenida sobre un periodo de tiempo relativamente pequeño (días o semanas). Los valores de funcionamiento generados se someten a prueba en la planta de campo 21. Si se determina que el rendimiento obtenido es suficiente, los valores se usarán como referencia para generar el modelo de previsión con la unidad 22. Los valores predictivos relacionan los valores de eficiencia máxima con los parámetros de funcionamiento usando técnicas de modelado paramétricas o no paramétricas, tales como redes neuronales. Finalmente, los modelos generados y las acciones de preprocesado se almacenan en la unidad de Base de Conocimiento de Caracterización 23. En la fase de despliegue, se predice la eficiencia del electrolizador aplicando el modelo de referencia 25 a los datos brutos adquiridos y procesados 24. Sobre la base de esa predicción, se planifican mejor las acciones de control preventivas (configuraciones de ajuste, umbrales, etcétera).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para monitorizar el rendimiento de por lo menos un elemento de electrolizador, que comprende:

- 5 a) caracterización de cada uno de entre dicho por lo menos un elemento de electrolizador ajustando una curva de corriente-voltaje (7);
- b) comparar cada una de entre dicha por lo menos una caracterización de elemento del electrolizador con un umbral de límite o un modelo de envejecimiento de referencia; y
- 10 c) extraer una conclusión de que el elemento de electrolizador es deficiente o está envejeciendo de manera prematura cuando dicha caracterización se desvía de dicha referencia predefinida,

15 caracterizado por que dicho ajuste se realiza en unas zonas de funcionamiento (11, 12, 13) del elemento de electrolizador, seleccionadas de entre el grupo que consiste en unas zonas de arranque, zonas de parada y zonas de cambio de carga.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho por lo menos un elemento de electrolizador incluye cualquiera de las celdas electroquímicas (ánodo, cátodo, o separador) usadas a escala industrial.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho ajuste de curvas (7) lleva a cabo una regresión no lineal o lineal de mínimos cuadrados de la curva de corriente-voltaje extraída de unos modos de funcionamiento de arranque (11), parada (12) o cambio de carga (13).

25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que unos valores de coeficientes de ajuste de curvas son monitorizados a lo largo del tiempo y comparados con un modelo de envejecimiento de referencia.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la desviación de la tendencia de los coeficientes de ajuste de curvas con respecto al modelo de referencia extrae una conclusión sobre el rendimiento del funcionamiento del electrolizador.

35 6. Sistema para caracterizar y monitorizar una pluralidad de elementos de un electrolizador a través de un ajuste de curvas de corriente-voltaje, que comprende:

- a) una unidad de extracción (5) para seleccionar unas zonas de funcionamiento adecuadas para análisis de ajuste de curvas;
- b) una unidad de filtrado (6) para eliminar unos puntos de datos mal condicionados, ausentes o fuera de rango y normalización de datos;
- c) una unidad de ajuste de curvas (7) que lleva a cabo una regresión lineal o no lineal usando unas ecuaciones definidas por el usuario aplicadas a unos puntos de datos de corriente-voltaje;
- 45 d) una unidad de análisis de bondad de ajuste de curvas (8) para proporcionar unos indicadores para la calidad de ajuste llevada a cabo en la unidad de ajuste de curvas (7);
- e) una unidad de caracterización de parámetros de ajuste de curvas (9) para clasificar unos parámetros de ajuste de curvas con respecto a la tecnología de elementos del electrolizador y valores de referencia; y
- 50 f) una base de datos de caracterización (10) para almacenar unos coeficientes de ajuste y su caracterización.

55 caracterizado por que dichas zonas de funcionamiento (11, 12, 13) son seleccionados de entre el grupo que consiste en unas zonas de arranque, zonas de parada y zonas de cambio de carga.

7. Sistema según la reivindicación 6, en el que dichos elementos del electrolizador incluyen cualquiera de las celdas electroquímicas usadas a escala industrial.

60 8. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que dicha unidad de extracción (5) selecciona unas zonas de arranque (11), parada (12) y cambio de carga (13) aplicando unos procedimientos analíticos a un parámetro de control.

65 9. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicha unidad de filtrado (6) lleva a cabo una normalización, definida por el usuario, sobre cada uno de dicho voltaje de elemento de electrolizador y elimina puntos de datos mal condicionados.

10. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que dicha unidad de ajuste de curvas (8) lleva a cabo una regresión no lineal o lineal de mínimos cuadrados de la curva de corriente-voltaje aplicada sobre una ecuación definida por el usuario.
- 5 11. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que dicho análisis de la bondad del ajuste de curvas proporciona unos indicadores normalizados que incluyen R cuadrado y límites de confianza.
- 10 12. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que dicha unidad de caracterización de parámetros de ajuste de curvas lleva a cabo una clasificación de los coeficientes de ajuste generados por la unidad de Ajuste de Curvas en unos grupos basados en la tecnología de componentes de celdas.
13. Sistema según la reivindicación 8, en el que dicho parámetro de control es la corriente.
- 15 14. Sistema según la reivindicación 12, en el que dicho proceso de agrupamiento es supervisado por la experiencia de la planta o modelos de envejecimiento de referencia.

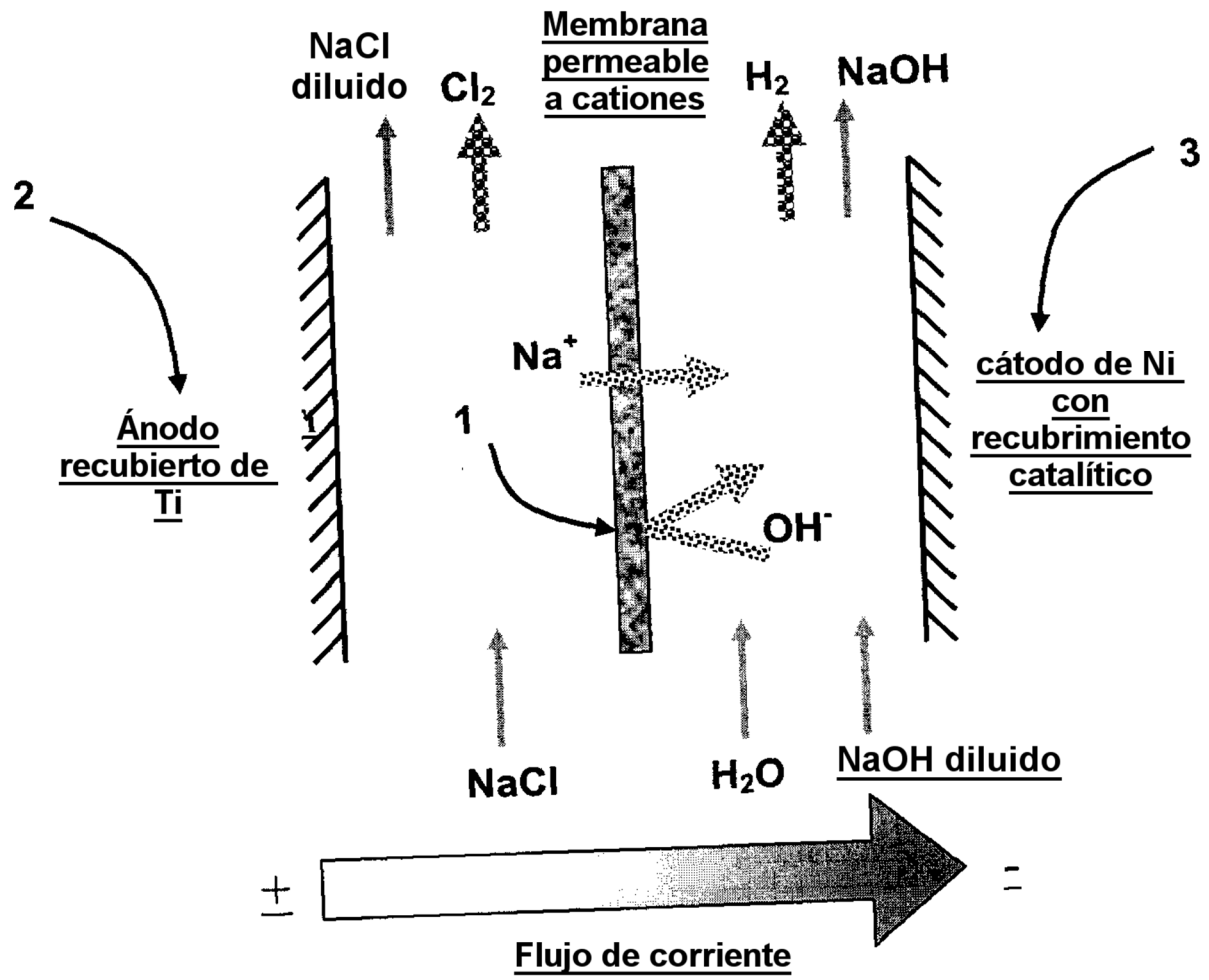


FIG 1 (Técnica anterior)

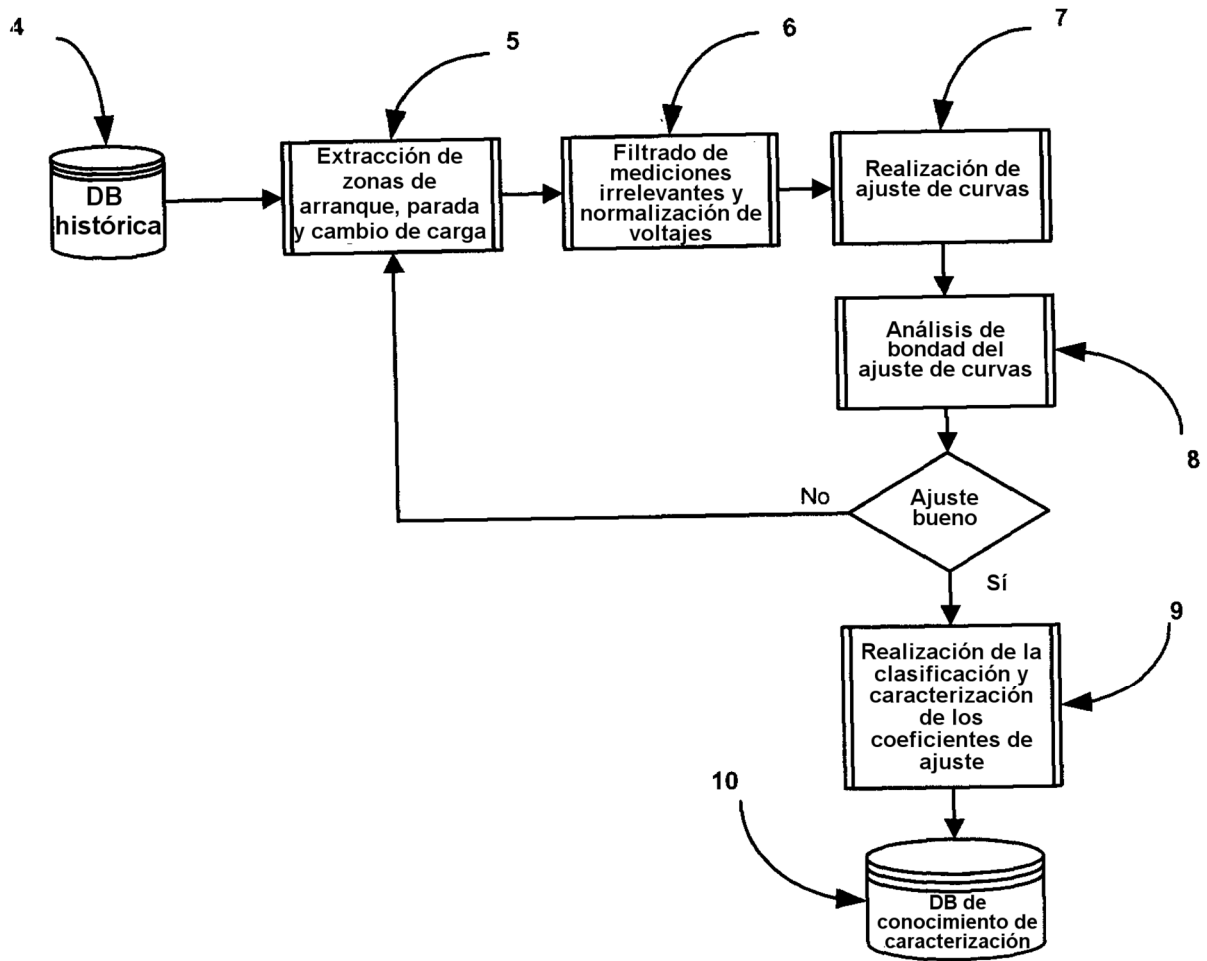


FIG 2

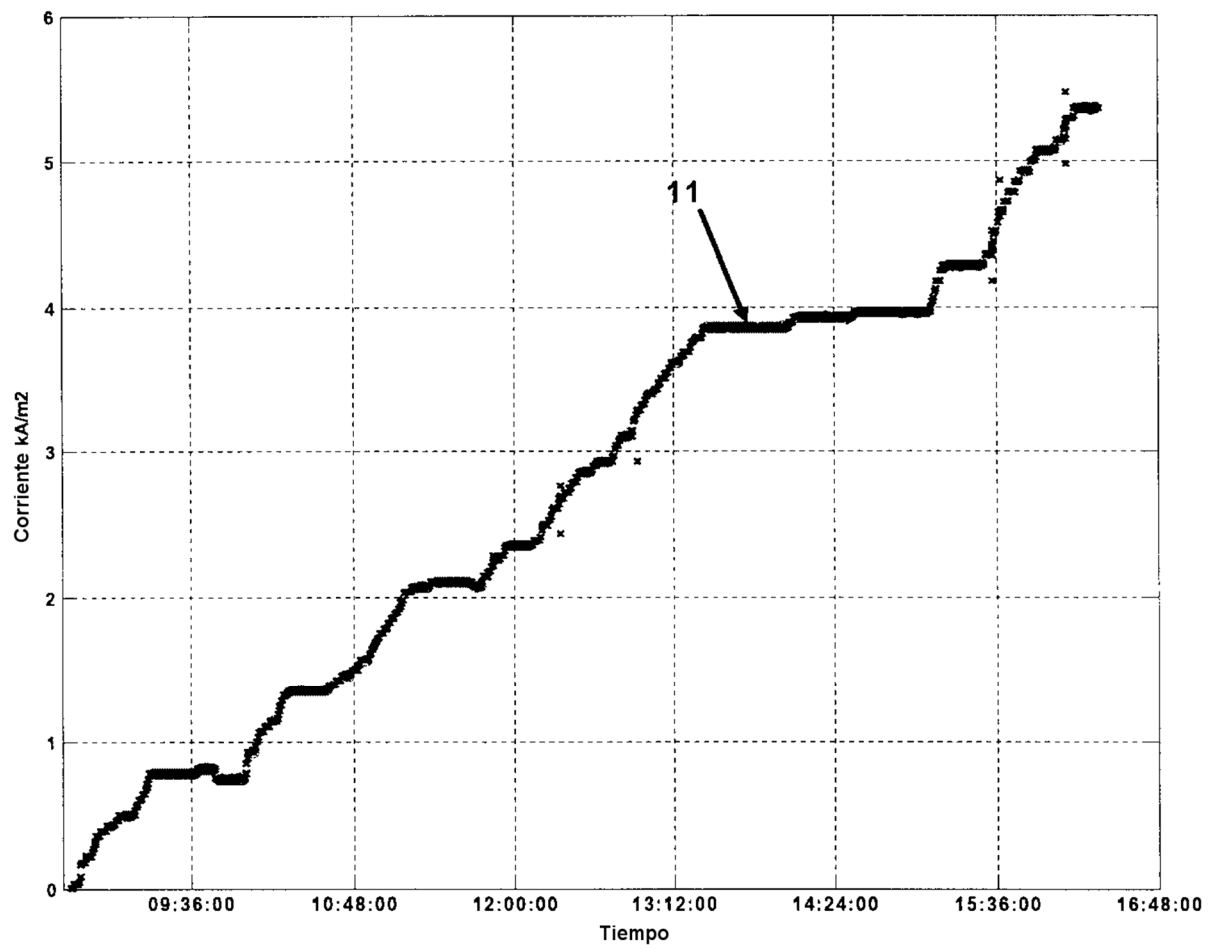


FIG 3

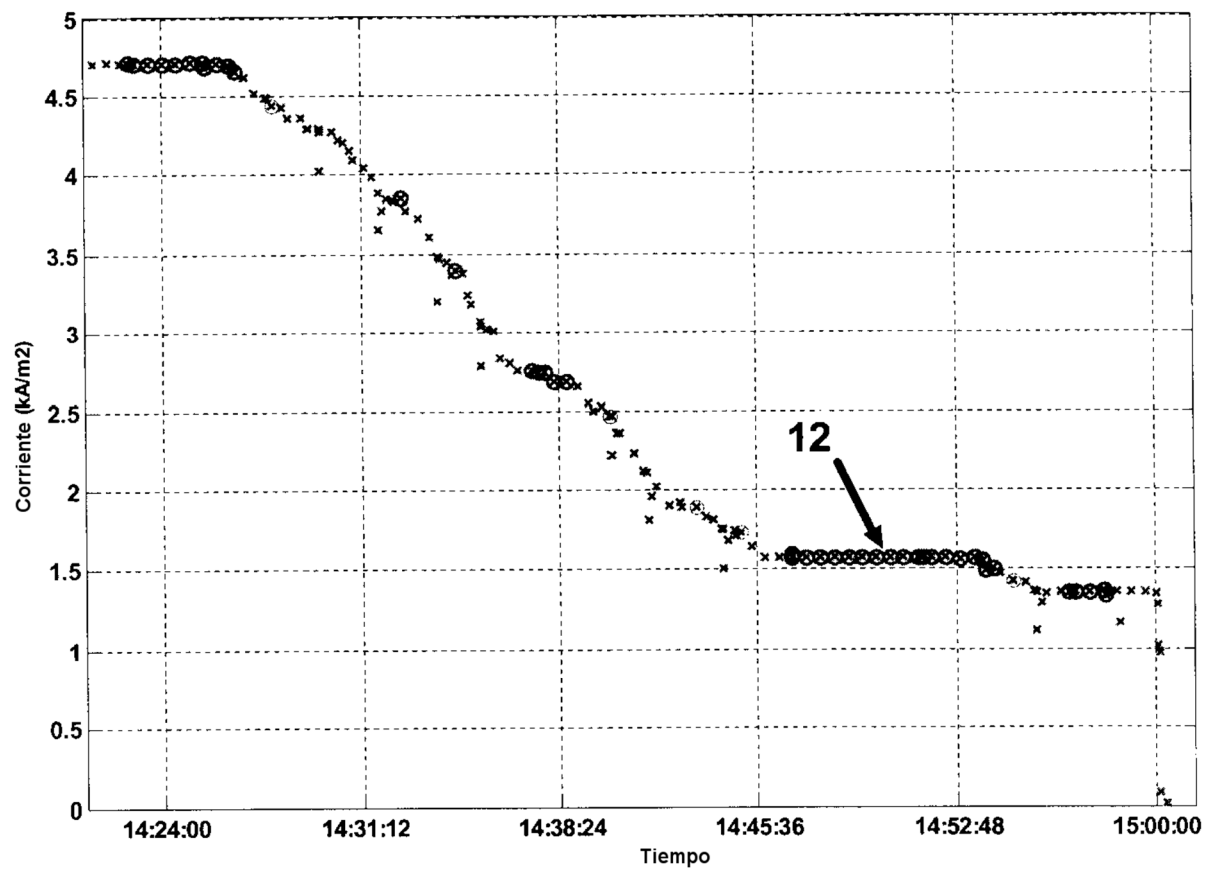


FIG 4

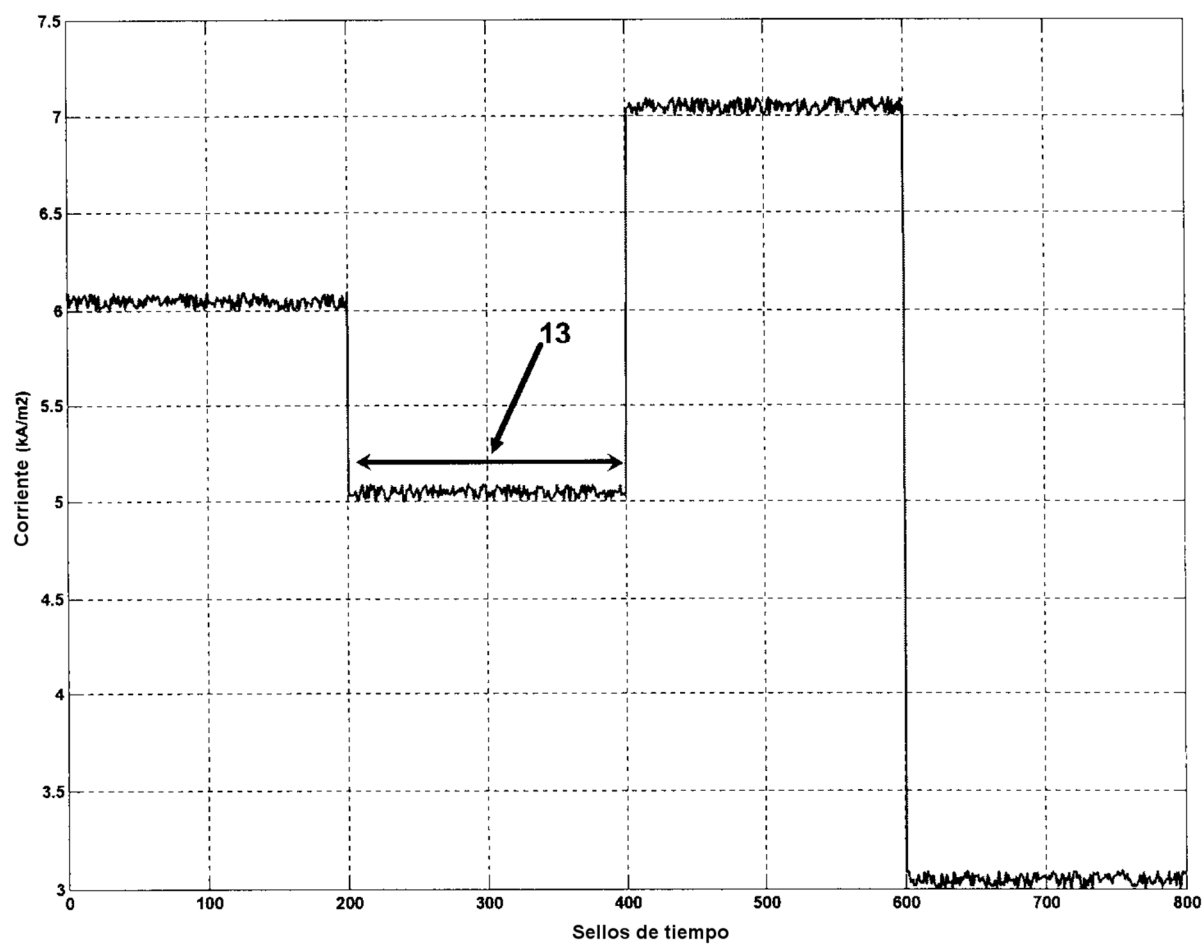


FIG 5

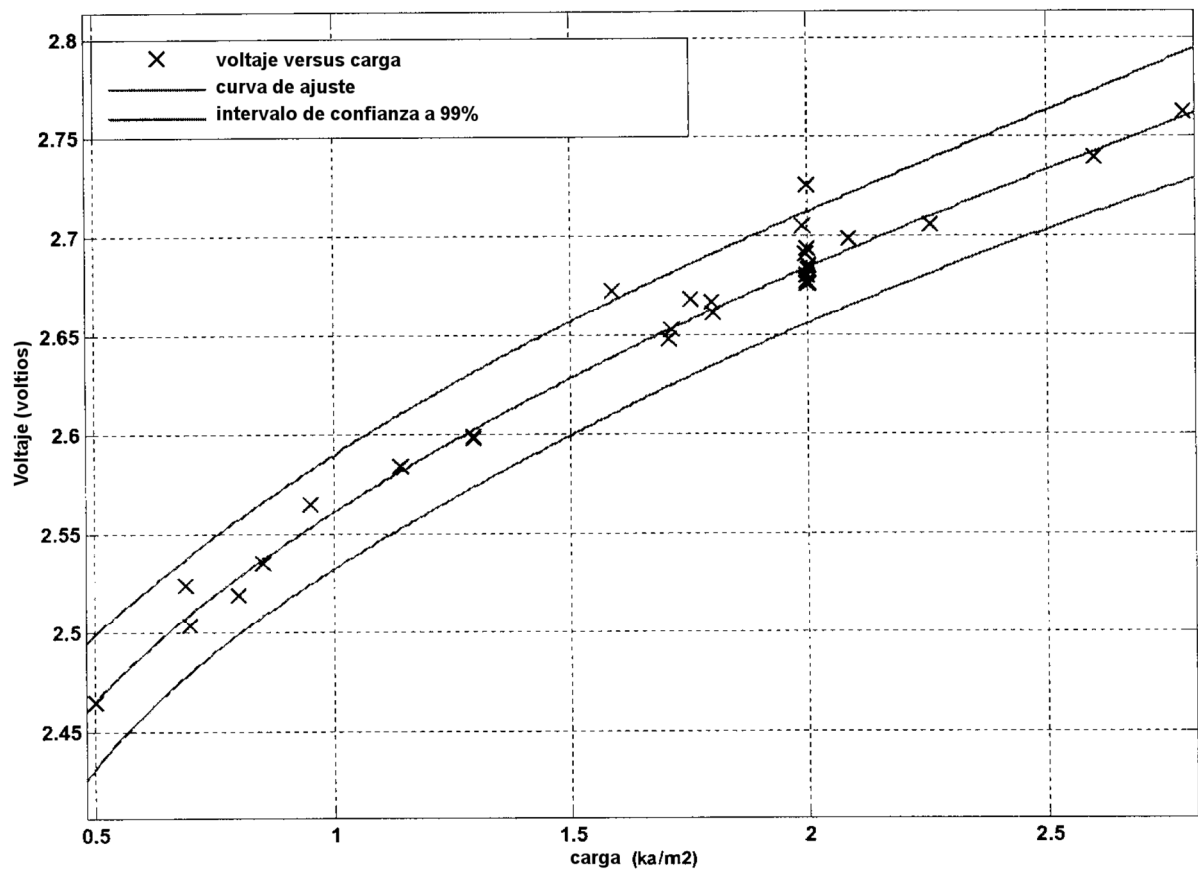


FIG 6

Valores de  $U_0$  para una celda

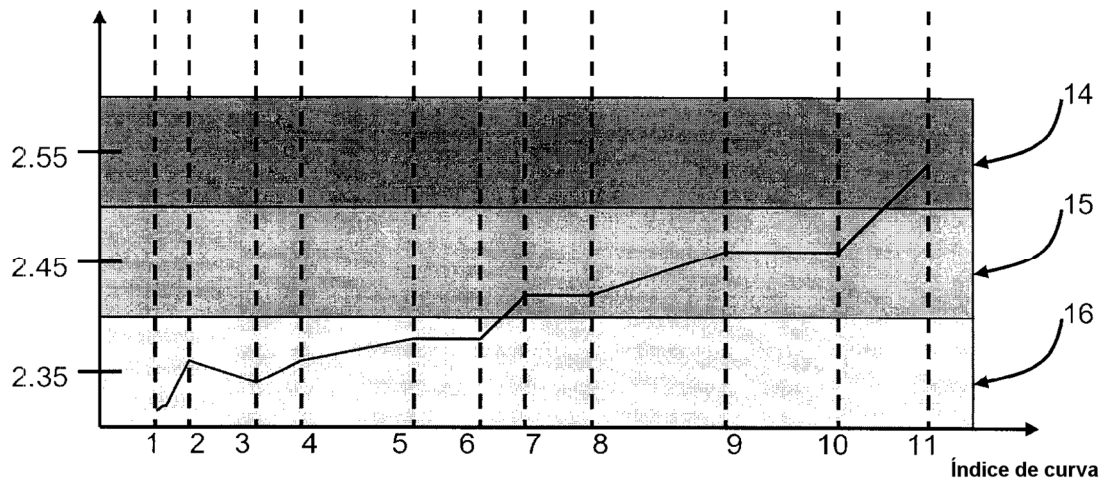


FIG 7

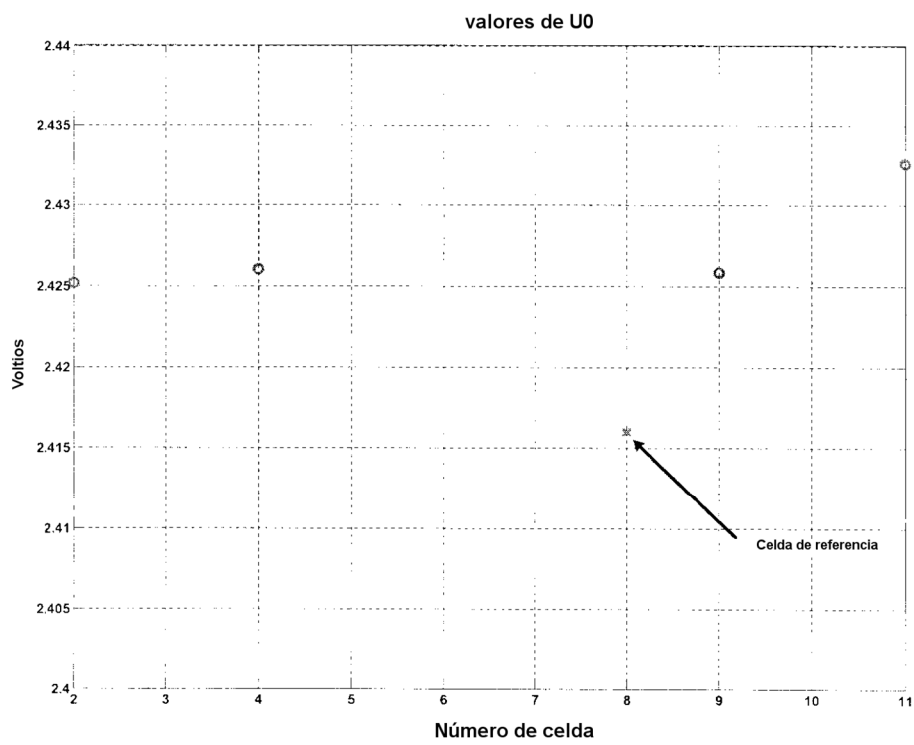


FIG 8

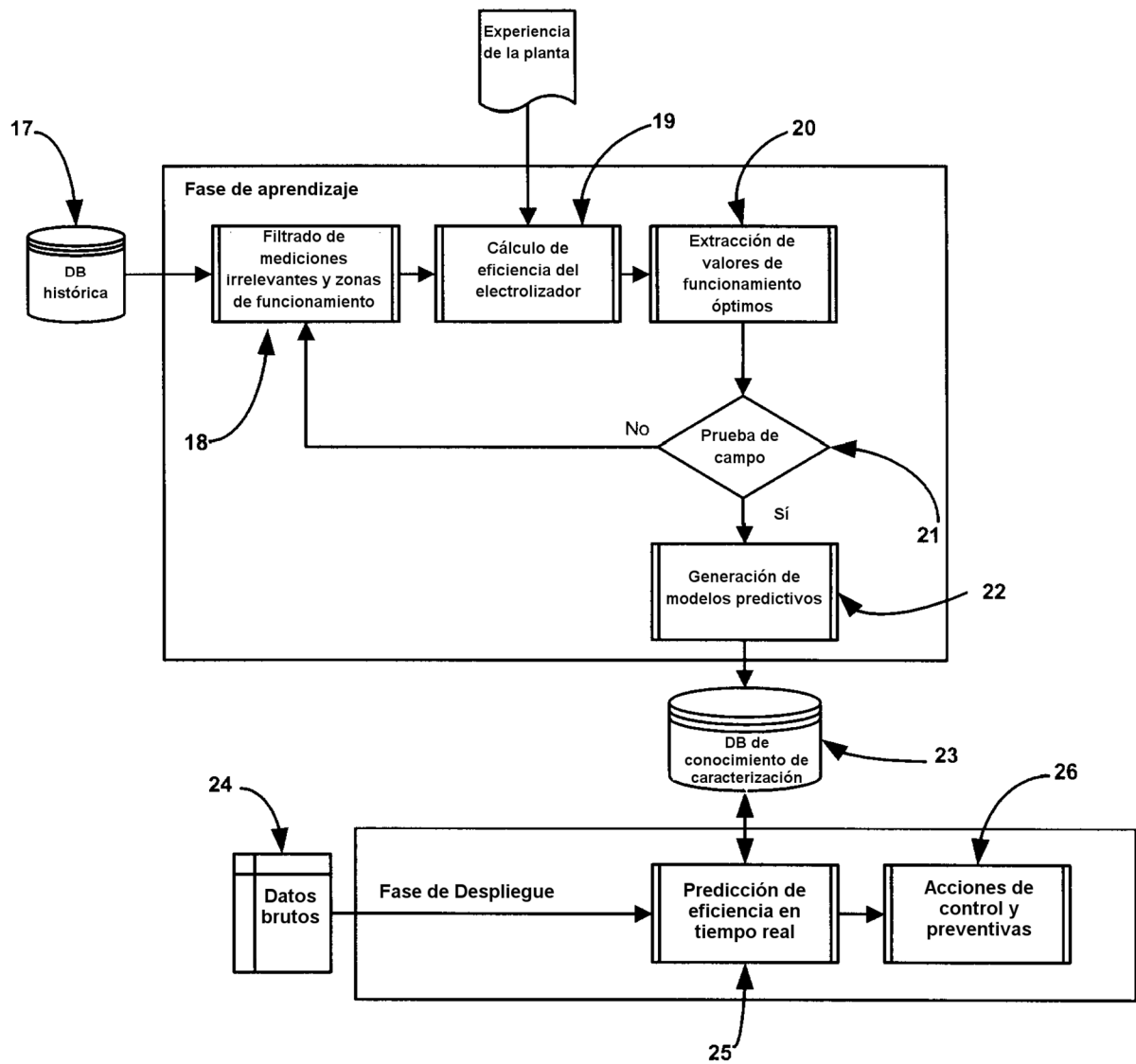


FIG 9