

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 570**

51 Int. Cl.:

C25B 15/02 (2006.01)

C25C 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2010 PCT/CA2010/000595**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10118533**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2010 E 10764031 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2419550**

54 Título: **Procedimiento y sistema para determinar la eficiencia de corriente de celda individual de electrolizador**

30 Prioridad:

16.04.2009 US 169743 P

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

13.09.2018

73 Titular/es:

**RECHERCHE 2000 INC. (100.0%)
380 St-Antoine West, Suite 7500
Montréal QC H2Y 3X7, CA**

72 Inventor/es:

**TREMBLAY, GILLES J.;
LADEMANN, HELMUT;
BERRIAH, SAID y
VEILLETTE, MICHEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 681 570 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 determinar la eficiencia de corriente de celda individual de electrolizador.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de celdas de electrolizador y más particularmente a la determinación de eficiencia para celdas individuales en un electrolizador.

10 **Antecedentes de la técnica**

15 Un electrolizador es un aparato en el que tiene lugar una reacción electrolítica. La electrólisis es el proceso de descomposición de un compuesto químico en sus elementos o la producción de un nuevo compuesto por la acción de una corriente eléctrica. Una celda de electrolizador está compuesta normalmente por dos electrodos y un separador, y se utilizan varias celdas para lograr un proceso electrolítico deseado.

Daños a la membrana de celda puede provocar una reducción significativa en la eficiencia de corriente de celda. Estos daños resultan habitualmente de agujeros provocados por huecos, ampollas y deslaminación debido a fallos en los procedimientos de arranque y parada, contaminantes de electrolito, o como consecuencia del proceso de envejecimiento normal. Estos daños afectarán, al final, a la celda por defectos tales como una migración de retorno significativa de hidróxido de sodio en el compartimento anódico y afectarán, en consecuencia, a la calidad del cloro producido (desprendimiento de oxígeno), y aumentarán el riesgo de cortocircuitos entre el ánodo y el cátodo, provocando por tanto daños estructurales a la celda. La corrosión del ánodo debido a la presión desequilibrada entre los compartimentos anódico y catódico puede ser otro posible defecto.

Los procedimientos conocidos de medición de la eficiencia de electrolizador implican análisis químico a nivel global. Sin embargo, tales procedimientos no permiten la identificación de la eficiencia de una celda individual. Por tanto, existe la necesidad de determinar la eficiencia a nivel de cada celda.

30 La técnica anterior incluye los documentos CA 2 405 636 A1, CA 2 449 455 A1, WO 2007/087728 A1, US 2006/0289312 A1 y US 2009/0014326 A1.

35 **Sumario**

La invención se resume en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

40 Las características y ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidente a partir de la siguiente descripción detallada, tomada en combinación con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra una realización a modo de ejemplo para una celda de electrolizador individual;

45 la figura 2 ilustra una realización a modo de ejemplo de una pluralidad de celdas de electrolizador bipolares proporcionadas en serie;

la figura 3 es un diagrama de circuito del electrolizador ilustrado en la figura 2;

50 la figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para determinar la eficiencia de corriente de celda individual en un electrolizador, según una realización;

la figura 5 es un diagrama de bloques que ilustra un sistema para determinar la eficiencia de corriente de celda individual en un electrolizador, según una realización;

55 la figura es un diagrama de bloques que ilustra una realización a modo de ejemplo para la aplicación del sistema de la figura 5;

60 la figura 7 es un gráfico que ilustra una realización a modo de ejemplo de la corriente en el electrolizador antes y después de una parada;

la figura 8 es un gráfico que ilustra una realización a modo de ejemplo de la tensión en el electrolizador antes y después de una parada;

65 la figura 9 es un gráfico que ilustra una realización a modo de ejemplo de la corriente en el electrolizador antes y después de un arranque;

la figura 10 es un gráfico que ilustra una realización a modo de ejemplo de la tensión en el electrolizador antes y después de un arranque; y

5 la figura 11 es un gráfico que ilustra una realización a modo de ejemplo de la eficiencia de celda para cada celda individual en el electrolizador.

Obsérvese que a lo largo de los dibujos adjuntos, las características similares se identifican mediante números de referencia similares.

10

Descripción detallada

La figura 1 ilustra una celda de electrolizador típica. Una membrana 1 separa un cátodo 2 de un ánodo 3. En este ejemplo, se proporciona salmuera saturada (cloruro de sodio, NaCl) por medio de una primera entrada 4 en el lado anódico de la celda 3, y se oxidan iones de cloruro (Cl⁻) para dar cloro (Cl₂) y se emiten por medio de una primera salida 6. En el lado catódico de la celda 2, se reduce agua a hidrógeno (H₂) e iones de hidróxido (OH⁻). Se emite el hidrógeno por medio de una segunda salida 7. Los iones de hidróxido (OH⁻) se combinan con los iones de sodio (Na⁺) que migran a través de la membrana desde el lado anódico, para formar sosa cáustica (NaOH) en el compartimento del cátodo 2 que se emite por medio de otra salida 8.

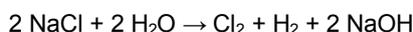
20

En la industria cloroalcalina, los productos de electrólisis principales son el cloro, el hidrógeno y la disolución de hidróxido de sodio (habitualmente denominada "sosa cáustica" o simplemente "cáustica"). Se utilizan tres procesos de electrólisis principales en la industria cloroalcalina basándose en el tipo de separador: membrana de intercambio iónico, diafragma permeable y cátodo de mercurio. Se ha mostrado que la tecnología de membrana de intercambio iónico da como resultado un consumo de energía menor y la ausencia de impacto ambiental en comparación con las plantas de mercurio. En la industria de clorato, se produce clorato de sodio o hipoclorito de sodio a partir del cloro y la sosa cáustica generados de manera electroquímica sin separador en la celda electrolítica.

25

El proceso electrolítico de disoluciones acuosas de cloruro de sodio para producir cloro e hidróxido cáustico se describe mediante la siguiente ecuación:

30



A escala industrial, pueden hacerse funcionar los electrolizadores en dos configuraciones: bipolar o monopolar. Los electrolizadores de membrana bipolares están compuestos por varias celdas conectadas en serie, tal como se ilustra en la figura 2. Se impone una tensión electrolítica a lo largo de toda la fila, y la corriente fluye a través de una barra 13 colectora de la fila desde el ánodo 11 hasta el cátodo 12 de cada celda 9 y después al ánodo de la siguiente celda adyacente en la fila. Se ilustra el circuito equivalente de un electrolizador bipolar en la figura 3.

40

Alternativamente, los electrolizadores monopolares comprenden una fila de celdas elementales independientes en las que todos los ánodos están conectados a un polo positivo común y los cátodos a un polo negativo común.

Dependiendo de los requisitos de planta química, el número de celdas puede variar significativamente, tal como entre 1 y 200 celdas por electrolizador. El potencial químico requerido para que tenga lugar la reacción está generalmente en torno a 2 a 4 V CC, por lo que el potencial total de un electrolizador de un extremo al otro puede alcanzar nominalmente 800 V CC. La corriente requerida para el proceso depende de la superficie de los electrodos y la velocidad de producción deseada. Generalmente, los electrolizadores pueden hacerse funcionar entre 2 y 7 kA/m². Los electrodos pueden estar recubiertos con catalizadores para reducir el consumo de energía específico. Los ánodos pueden consistir en un sustrato de titanio con óxidos de metal noble. Los cátodos pueden consistir en un sustrato de níquel con óxidos de metal noble. Una celda electrolítica elemental industrial típica presenta una superficie de electrodo de entre 0,5 y 5 metros cuadrados.

50

El consumo de energía en kWh para producir una tonelada de producto se desprende de lo siguiente:

55

$$E = \frac{n \times F \times U_{\text{celda}}}{3600 \times CE \times M}$$

donde

n: número de Faradays requeridos por peso molecular del producto (2 para cloro)

60

F: constante de Faraday

U_{celda}: tensión de celda

CE: eficiencia de corriente

M: Peso molecular del producto en kg

La eficiencia de corriente CE depende por lo menos parcialmente del tipo de membrana. Normalmente, los valores de CE para una membrana bicapa se encuentran en un intervalo de desde 95% hasta 97% de eficiencia. El consumo de energía típico de una planta electrolítica es de 2100 a 2500 kWh por tonelada de cloro utilizando celdas de membrana. Tal como puede observarse a partir de la ecuación anterior, una reducción en la eficiencia de corriente aumenta el consumo de energía.

La figura 4 ilustra un procedimiento para determinar la eficiencia de celda individual en un electrolizador. Una primera etapa consiste en medir 402 las tensiones y corrientes de las celdas individuales en el electrolizador. Pueden utilizarse diversos procedimientos para realizar tales mediciones, tal como los procedimientos descritos en la patente US n° 6.591.199, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia. Se obtienen por tanto medidas individuales para la tensión y la corriente para cada celda en el electrolizador.

La siguiente etapa en el procedimiento consiste en detectar 404 o bien una parada o bien un arranque del electrolizador. Un periodo de parada se produce cuando se elimina una carga hasta el 0%. La figura 7 ilustra una curva de corriente a modo de ejemplo y el tiempo $t=0$ corresponde al punto temporal cuando se elimina la carga. En este ejemplo, la corriente cae desde 16 kA hasta prácticamente 0 A y se mantiene en ese valor durante 100 minutos. La figura 9 ilustra otra curva de corriente a modo de ejemplo, esta vez durante un periodo de arranque. Se proporciona la carga en un tiempo $t=0$ minutos y aumenta progresivamente hasta que alcanza 100% a 16 kA. Se considera que se produce un periodo de arranque cuando se aumenta la carga de corriente del 0 al 20% en menos de 60 minutos.

Se desencadena una corriente de polarización cuando la carga alcanza 0%. La figura 8 ilustra el comportamiento de tensión para cada celda en el electrolizador cuando se desencadena 802 la corriente de polarización durante la parada. Tal como se ilustra, la tensión de cada celda individual en el electrolizador reaccionará independientemente a la parada. De manera similar, la figura 10 ilustra el comportamiento de tensión para cada celda en el electrolizador cuando se desencadena la corriente de polarización durante el arranque. En este caso, el efecto de corriente de polarización comienza esencialmente en el tiempo $t=0$, es decir, al comienzo del arranque.

Una vez que se ha detectado el periodo de parada o arranque, puede determinarse la eficiencia de celda individual utilizando dos etapas. En una primera etapa, se determina 406 el tiempo t que el nivel de tensión tarda en alcanzar un acontecimiento predeterminado en la curva de tensión después del punto 802 de desencadenamiento. Puede entonces calcularse 408 la eficiencia de celda CE en función del tiempo t , $CE=f(t)$.

En caso de parada, se encuentra que las celdas que tardan más en alcanzar el acontecimiento predeterminado presentan mayor eficiencia que las celdas que alcanzan el acontecimiento predeterminado en un intervalo de tiempo más corto. Por tanto, en el ejemplo ilustrado en la figura 8, el CE de la curva 806 < el CE de la curva 808 < el CE de la curva 810. La función $f(t)$ puede ser una comparación directa entre los diferentes tiempos y se proporciona la eficiencia como una clasificación comparativa. Alternativamente, se establece una eficiencia objetivo con un tiempo t_{objetivo} conocido y se comparan los tiempos medidos con t_{objetivo} y se clasifican en consecuencia.

En una realización, se calcula la fórmula f de CE frente a t utilizando un modelo empírico derivado de una regresión no lineal de valores proporcionados por una simulación numérica, al tiempo que se tiene en cuenta una pluralidad de características de electrolizador. Estas características pueden ser, por ejemplo, nivel de corriente de polarización, volumen de compartimento anódico, área de membrana, nivel de carga completa, caudal de salmuera, acidez de salmuera, potencial redox de salmuera, resistencia cáustica, tensión y pH.

En algunos casos, la presencia de corriente vagabunda en determinados tipos de electrolizadores, debido a su diseño, puede provocar una pérdida de eficiencia. En estos casos, puede modificarse el cálculo utilizado para determinar la eficiencia de celda para tener en consideración una corriente de polarización específica para cada celda individual.

Los tiempos medidos pueden variar entre menos de 5 minutos y más de 40 minutos. Utilizando los parámetros de regresión anteriores, un tiempo de menos de 10 minutos da como resultado una eficiencia por debajo del 94% y un tiempo de más de 10 minutos da como resultado un CE por encima del 94%.

Las celdas pueden categorizarse en dos categorías, en particular eficiente y no eficiente, basándose en un umbral de eficiencia aceptable definido por el usuario. Alternativamente, pueden categorizarse las celdas en más de dos categorías, tales como tres categorías (eficiente, bajo rendimiento, defectuosa), cuatro categorías (eficiente, rendimiento ligeramente bajo, rendimiento muy bajo y defectuosa), o más.

En una realización, el acontecimiento predeterminado en la curva, ilustrado como 804 en la figura 8 y 1002 en la figura 10, puede corresponder a un punto de inflexión en la curva en el que la derivada es cero. En otra realización, puede utilizarse la segunda derivada. En otra realización alternativa, el acontecimiento

predeterminado corresponde a un valor preestablecido específico, tal como 1,85 V, 1,9 V, 1,95 V, etc. Este valor puede seleccionarlo el usuario por medio de una interfaz de usuario proporcionada por el sistema, que se explicará en mayor detalle a continuación. Los expertos en la materia entenderán otros procedimientos para encontrar y/o establecer el acontecimiento predeterminado en la curva de tensión.

5

En una realización del procedimiento, se presenta 410 visualmente la eficiencia de celda. Se ilustra una realización a modo de ejemplo para esto en la figura 11. Se traza la eficiencia de celda con respecto a una posición de celda en el electrolizador, y se destacan las celdas de bajo rendimiento o bien de una manera con código de visual (color) o haciendo que se presente visualmente un valor numérico para aquellas celdas que están por debajo del umbral (no mostrado). Los expertos en la materia entenderán otras maneras de presentar visualmente el rendimiento de cada celda.

10

La figura 5 ilustra una realización a modo de ejemplo para un sistema para determinar la eficiencia de celda individual en un electrolizador 501. Un sistema 500 informático comprende una aplicación 508 que se ejecuta en un procesador 506, estando el procesador acoplado a una memoria 504. Está conectado un electrolizador 502 al sistema 500 informático. Esta conexión puede ser por cable o inalámbrica y pueden utilizarse diversos protocolos de comunicación entre el electrolizador 502 y el sistema 500 informático. El electrolizador 502 comprende una pluralidad de celdas de electrolizador individuales (no mostradas).

15

La memoria 504 a la que puede acceder el procesador 506 recibe y almacena datos, tales como tensiones medidas, corrientes medidas, tiempos medidos, eficiencias de celda y cualquier otra información utilizada por el sistema 501. La memoria 504 puede ser una memoria principal, tal como una memoria de acceso aleatorio (RAM) de alta velocidad o una unidad de almacenamiento auxiliar, tal como un disco duro, un disquete o una unidad de cinta magnética. La memoria puede ser cualquier otro tipo de memoria, tal como una memoria de solo lectura (ROM) o medios de almacenamiento óptico tales como un vídeo disco y un disco compacto.

20

25

El procesador 506 puede acceder a la memoria 504 para recuperar datos. El procesador 506 puede ser cualquier dispositivo que pueda realizar operaciones sobre los datos. Son ejemplos una unidad central de procesamiento (CPU), un procesador frontal, un microprocesador, un procesador gráfico (GPU/VPU), una unidad de procesamiento físico (PPU), un procesador de señales digitales y un procesador de red. La aplicación 508 está acoplada al procesador 506 y configurada para realizar diversas tareas tal como se explica en mayor detalle a continuación. Puede transmitirse una salida a un dispositivo 510 de visualización.

30

La figura 6 es una realización a modo de ejemplo de la aplicación 508 que se encuentra en el sistema 500 informático del sistema. Un módulo de medición 602 recibe datos 600 de medición procedentes del electrolizador 502, correspondiendo los datos 600 de medición a medidas de tensión y/o corriente para cada celda individualmente. Tal como se mencionó anteriormente, pueden utilizarse diversas técnicas de medición para obtener las medidas de celda individual.

35

El módulo de medición 602 está acoplado a un módulo de detección 604 que puede detectar, utilizando las corrientes y tensiones medidas, un periodo de arranque o de parada del electrolizador, tras lo cual se desencadena una corriente de polarización. Tanto el módulo de medición 602 como el módulo de detección 604 están acoplados a un módulo de cálculo 606, que está adaptado para determinar, para cada celda de electrolizador individualmente, un tiempo t que un nivel de tensión tarda en alcanzar un acontecimiento predeterminado en una curva de tensión después de que se haya desencadenado la corriente de polarización. Después, se utiliza este tiempo t para calcular la eficiencia de celda, según las realizaciones descritas anteriormente.

40

45

En una realización, el módulo de cálculo utiliza un modelo empírico derivado de una regresión no lineal de valores proporcionados por una simulación numérica teniendo en cuenta una pluralidad de características de electrolizador para calcular la fórmula de eficiencia de celda frente a tiempo.

50

Debe entenderse que pueden proporcionarse los módulos ilustrados en la figura 6 en una única aplicación 508 o una combinación de 2 o más aplicaciones acopladas al procesador 506. Aunque están ilustradas en el diagrama de bloques de las figuras 5 y 6 como grupos de componentes discretos que se comunican entre sí por medio de conexiones de señales de datos diferenciadas, los expertos en la materia entenderán que las realizaciones se proporcionan por una combinación de componentes de software y hardware, implementándose algunos componentes por una operación o función dada de un sistema de software o hardware, e implementándose muchas de las rutas de datos ilustradas mediante comunicación de datos dentro de una aplicación o sistema operativo informáticos. Se proporciona la estructura ilustrada, por tanto, para eficiencia de la enseñanza de las presentes realizaciones.

55

60

Se pretende que las realizaciones de la invención descritas anteriormente sean solamente a modo de ejemplo. Se pretende, por tanto, que el alcance de la invención esté limitado únicamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

65

REIVINDICACIONES

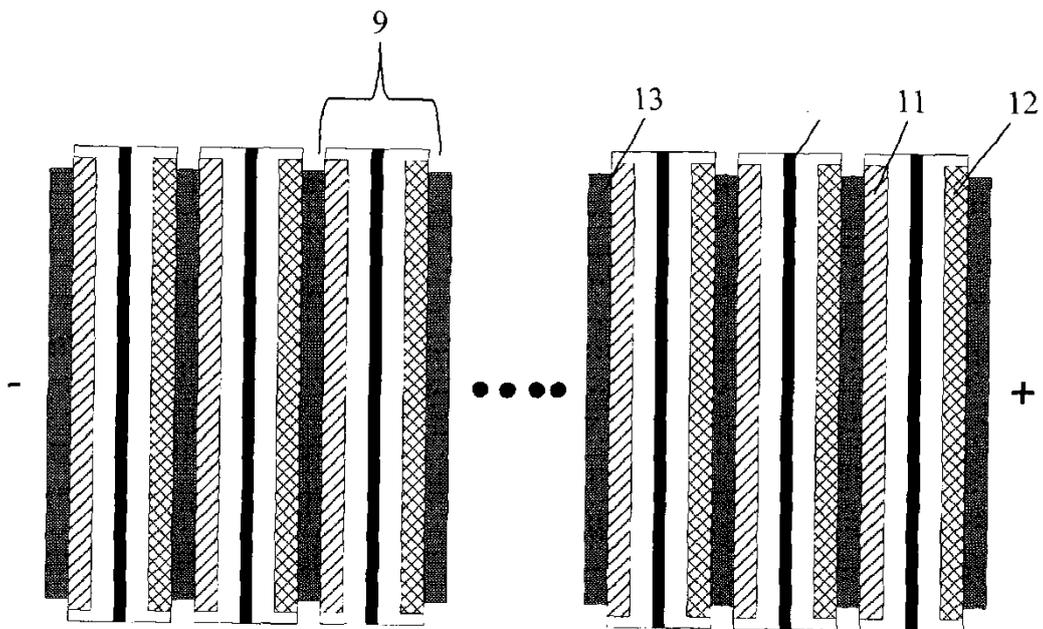
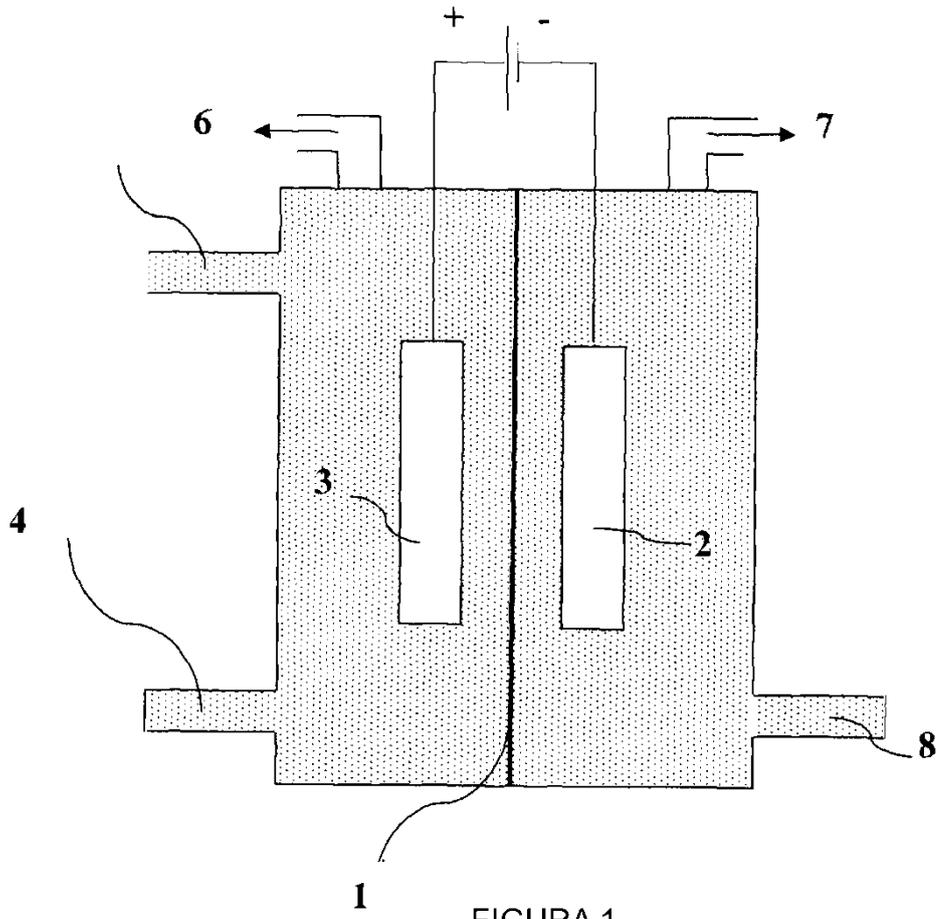
1. Procedimiento para determinar la eficiencia de corriente de celda individual en un electrolizador, comprendiendo el procedimiento:
- 5 medir de manera individual la tensión de una pluralidad de celdas individuales en el electrolizador;
- medir de manera individual una corriente de electrolizador que alimenta las celdas individuales;
- 10 detectar uno de un periodo de parada: cuando se elimina una carga hasta el 0%, y un periodo de arranque: cuando se aumenta la carga del 0% al 20% en menos de 60 minutos, utilizando la corriente de electrolizador tal como se ha medido; y
- 15 una vez que se ha detectado el periodo de parada o arranque, para cada celda individual:
- determinar, a partir de la tensión tal como se ha medido, un tiempo t que un nivel de tensión tarda en alcanzar un acontecimiento predeterminado en una curva de tensión después de que se haya desencadenado una corriente de polarización: cuando la carga alcanza el 0%, durante el periodo de parada o arranque; y
- 20 calcular la eficiencia de corriente de celda en función del tiempo t .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho cálculo de la eficiencia de corriente de celda comprende utilizar un modelo empírico derivado de una regresión no lineal de valores proporcionados por una simulación numérica teniendo en cuenta una pluralidad de características de electrolizador.
- 25
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la pluralidad de características de electrolizador se seleccionan de entre un grupo que comprende nivel de corriente de polarización, volumen de compartimento anódico, área de membrana, nivel de carga completa, caudal de salmuera, acidez de salmuera, potencial redox de salmuera, fuerza cáustica, tensión y pH.
- 30
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende presentar visualmente la eficiencia de corriente de celda para todas dichas celdas individuales al tiempo que se resaltan unas celdas que no satisfacen un umbral de eficiencia predeterminado.
- 35
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho resalte de celdas comprende clasificar dichas celdas individuales en tres categorías, siendo las tres categorías alta eficiencia, bajo rendimiento y defectuosa.
- 40
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el acontecimiento predeterminado en la curva de tensión corresponde a un punto seleccionado de entre el grupo que comprende:
- un punto en el que una derivada es cero;
- un punto en el que una segunda derivada es cero;
- 45 un punto en el que la tensión alcanza un valor predeterminado.
- 50
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho cálculo de la eficiencia de corriente de celda comprende utilizar una corriente de polarización específica para cada celda individual.
8. Sistema para determinar la eficiencia de corriente de celda individual en un electrolizador, comprendiendo el sistema:
- un procesador en un sistema informático;
- una memoria accesible por el procesador; y
- 55 por lo menos una aplicación acoplada al procesador y configurada para aplicar las etapas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Producto de software implementado en un medio legible por ordenador y que comprende unas instrucciones para determinar la eficiencia de corriente de celda individual en un electrolizador, que comprende:
- 60 un módulo de medición para recibir medidas de tensión y corriente individuales de una pluralidad de celdas individuales en el electrolizador;
- 65 un módulo de detección acoplado al módulo de medición para detectar uno de un periodo de parada: cuando se elimina una carga hasta el 0%, y un periodo de arranque cuando se aumenta la carga del 0% al 20% en

menos de 60 minutos, utilizando la corriente de electrolizador tal como se ha medido; y

5 un módulo de cálculo que recibe una entrada del módulo de medición y el módulo de detección y adaptado para determinar a partir de la tensión tal como se ha medido, un tiempo t que un nivel de tensión tarda en alcanzar un acontecimiento predeterminado en una curva de tensión después de que se haya desencadenado una corriente de polarización: cuando la carga alcanza 0%, durante el periodo de parada o arranque, y para calcular la eficiencia de corriente de celda en función del tiempo t .

10 10. Producto de software según la reivindicación 9, en el que el módulo de cálculo utiliza un modelo empírico derivado de una regresión no lineal de valores proporcionados por una simulación numérica teniendo en cuenta una pluralidad de características de electrolizador para calcular la eficiencia de corriente de celda.

15 11. Producto de software según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el acontecimiento predeterminado en la curva de tensión corresponde a un punto seleccionado de entre el grupo que comprende:
un punto en el que una derivada es cero;
un punto en el que una segunda derivada es cero;
un punto en el que la tensión alcanza un valor predeterminado.



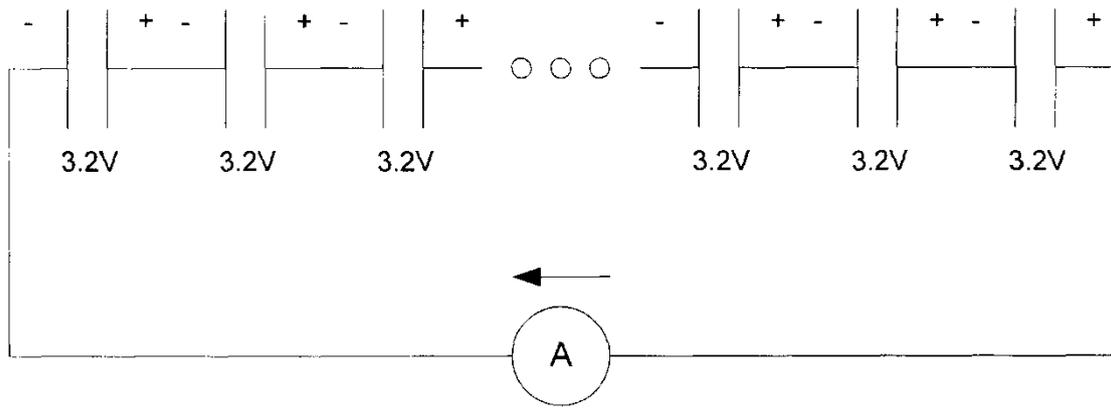


FIGURA 3

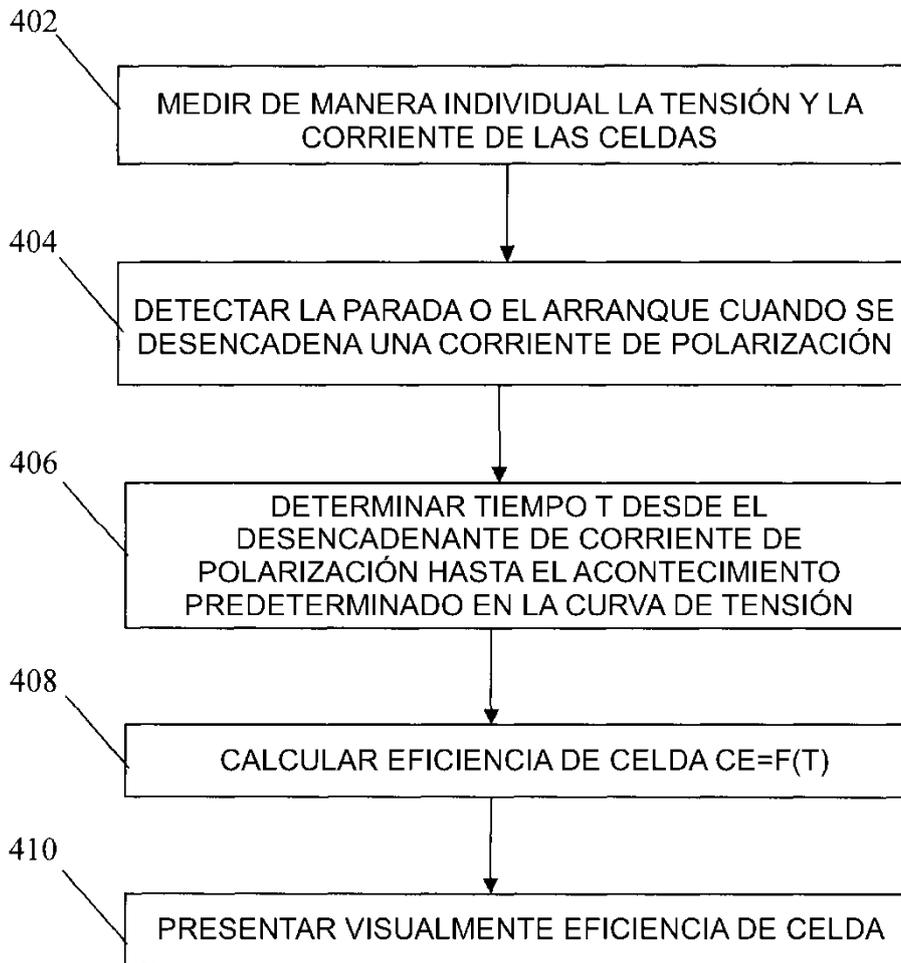


FIGURA 4

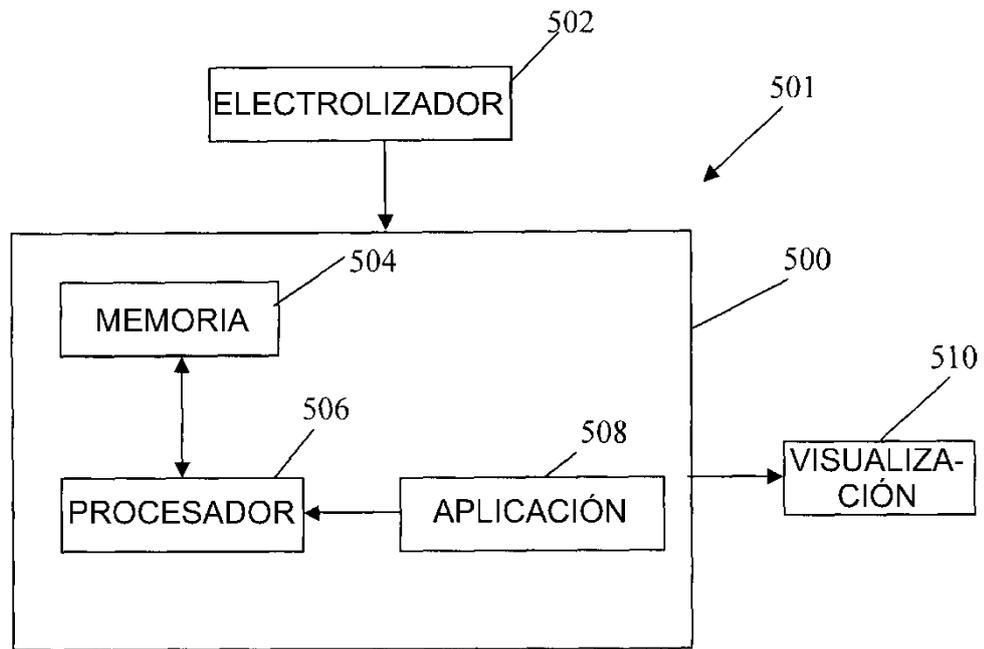


FIGURA 5

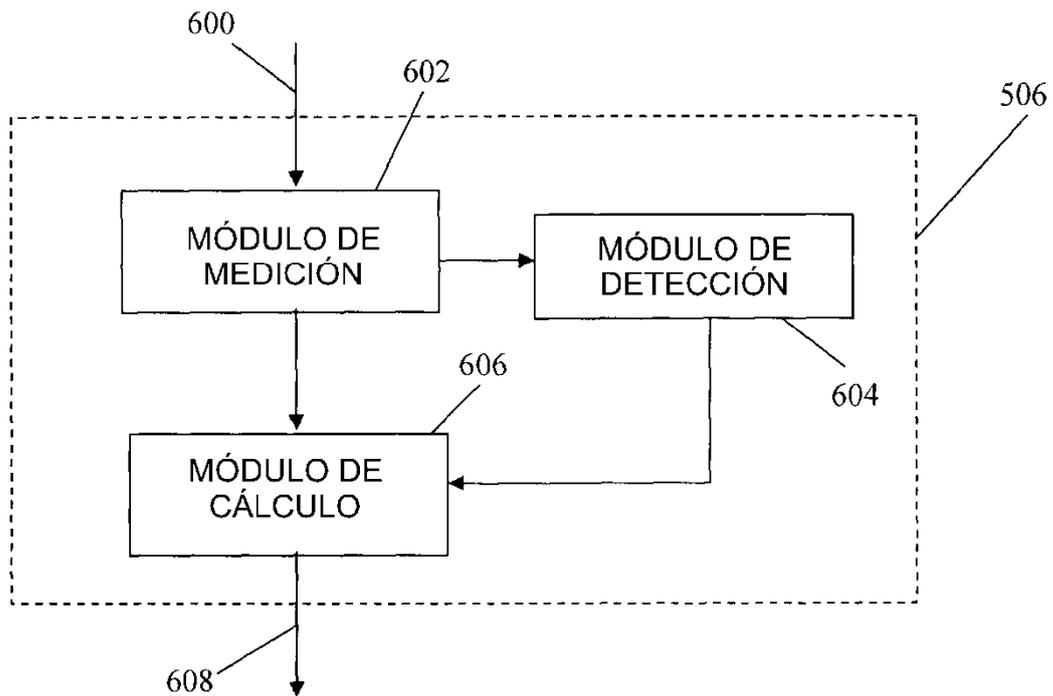


FIGURA 6

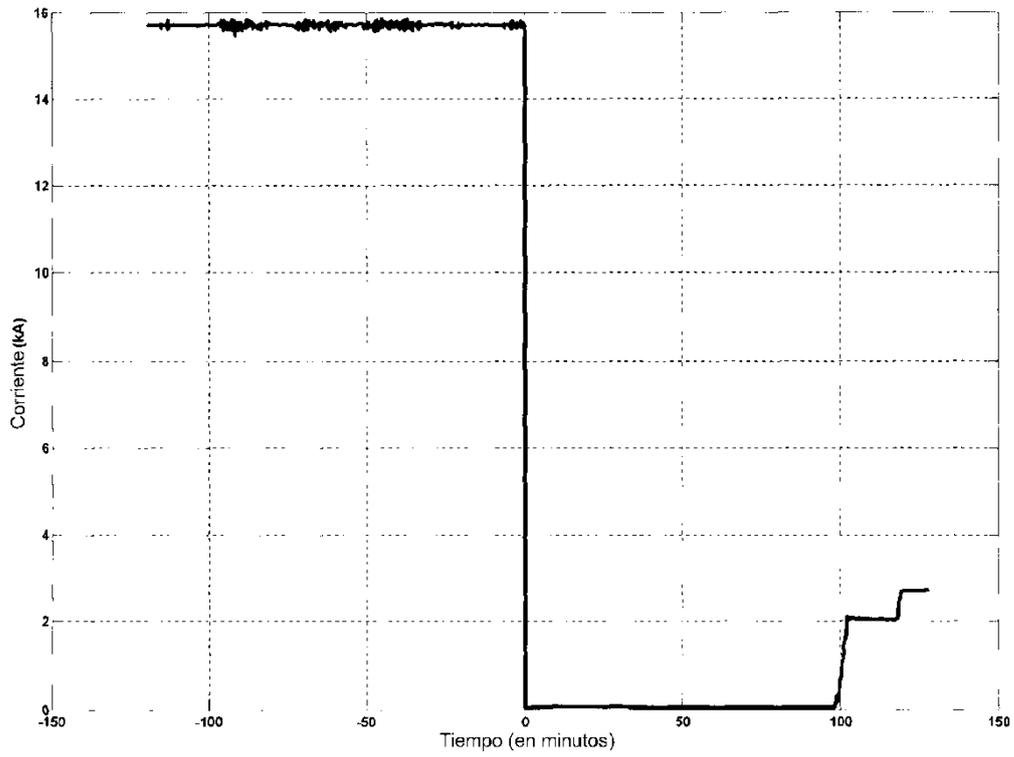


FIGURA 7

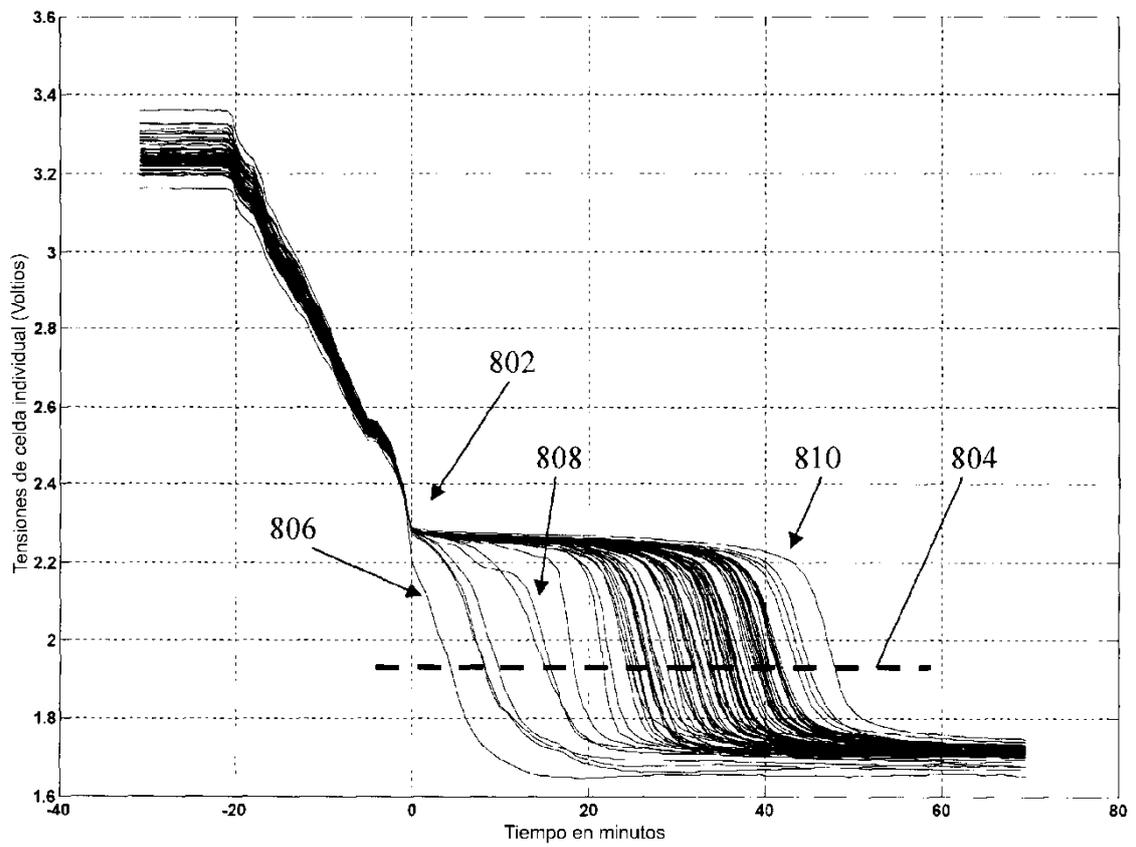


FIGURA 8

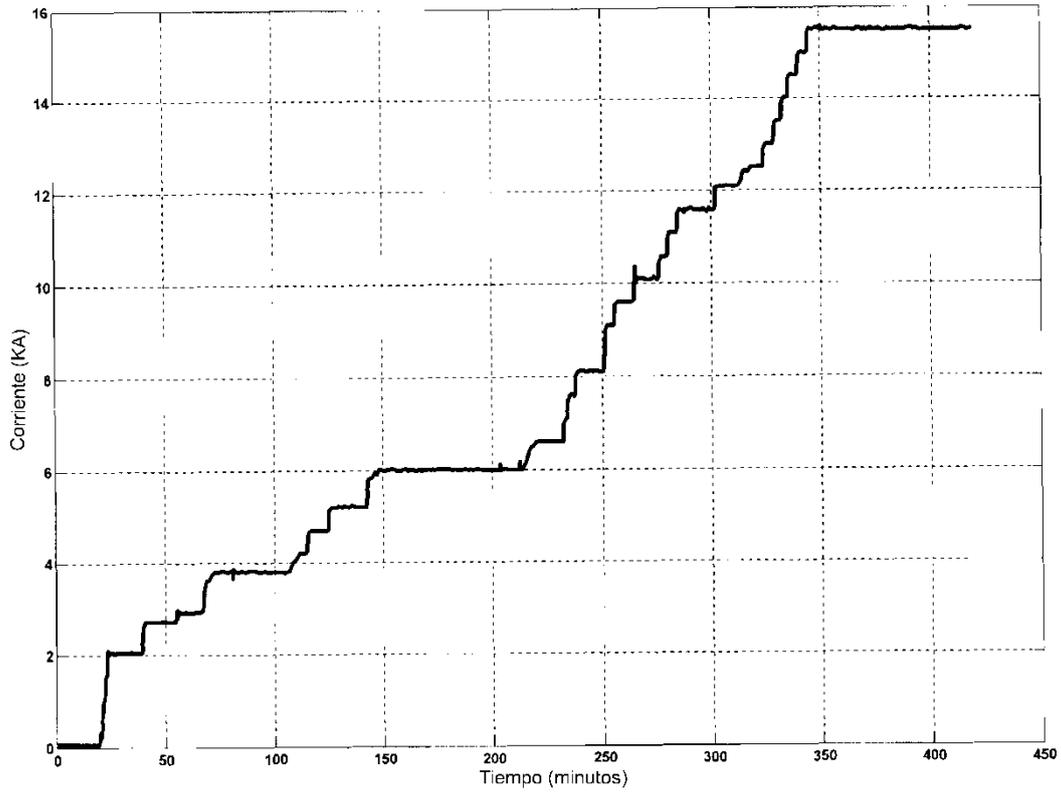


FIGURA 9

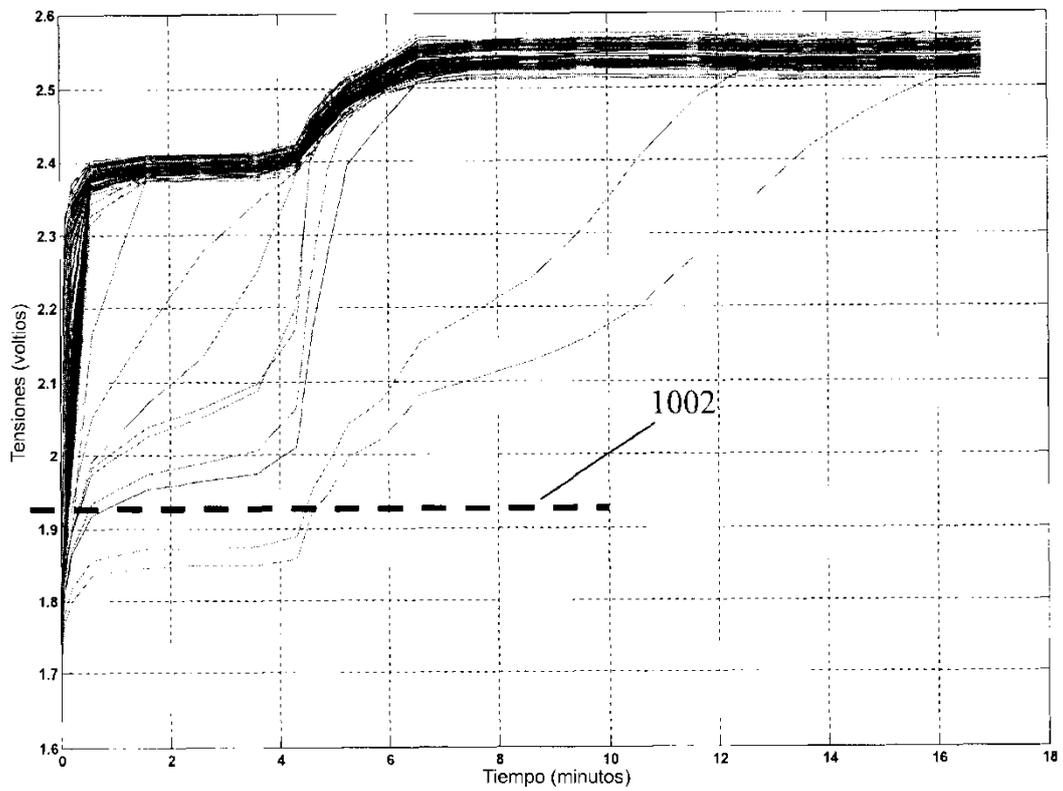


FIGURA 10

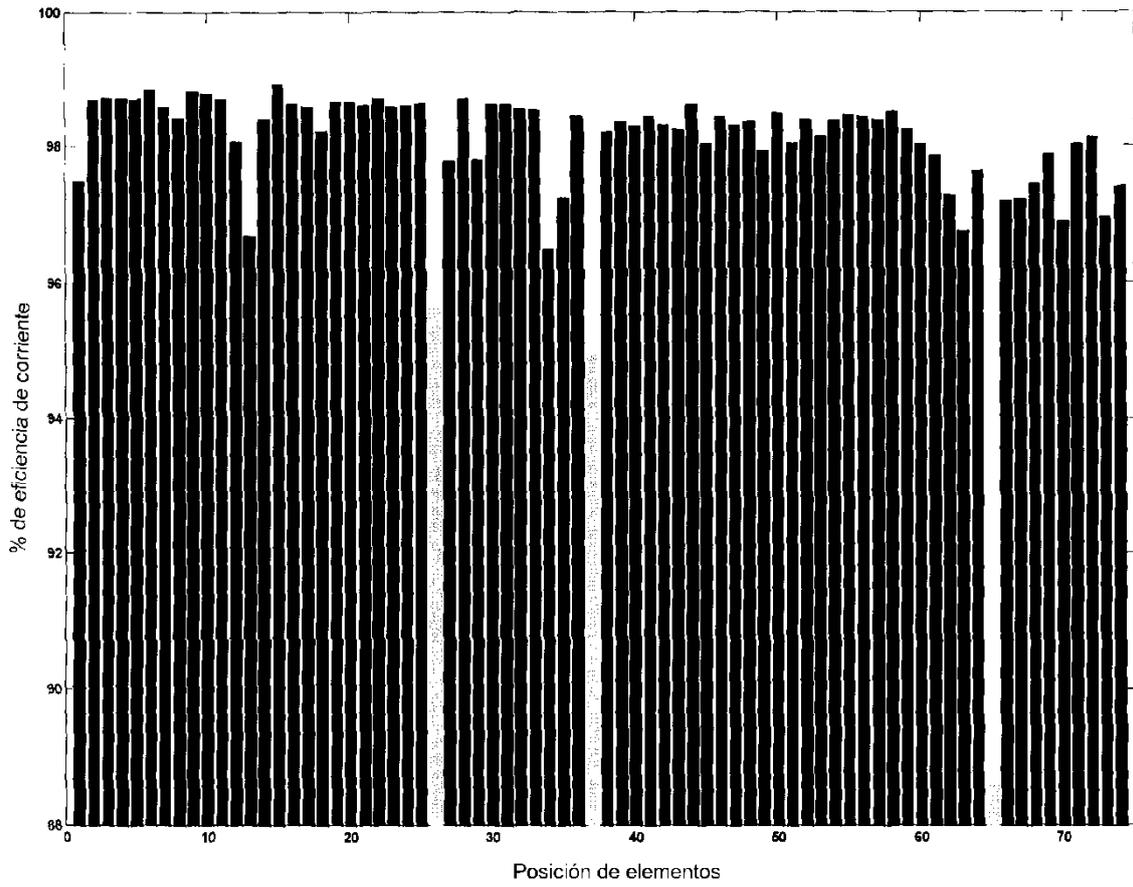


FIGURA 11