

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 091**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2006.01)

**C25B 9/08** (2006.01)

**C25B 11/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2010 E 10015427 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2463407**

54 Título: **Procedimiento de electrólisis y células electrolíticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.02.2019**

73 Titular/es:

**AIRBUS DEFENCE AND SPACE GMBH (100.0%)  
Willy-Messerschmitt-Straße 1  
82024 Taufkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**RAATSCHEN, WILLIGERT;  
LUCAS, JOACHIM;  
JEHLE, WALTER y  
FUNKE, HELMUT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 699 091 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 de electrólisis y células electrolíticas

5 La invención se refiere a un procedimiento de electrólisis según las características del preámbulo de la reivindicación 1 así como a una célula electrolítica según las características del preámbulo de la reivindicación 6.

10 Un dispositivo conocido para la electrólisis de agua con electrolitos alcalinos fijados se conoce, por ejemplo, por R. J. Davenport *et al.*, Space water electrolysis: space station through advanced missions, Journal of Power Sources, 36 1991, 235-250. El núcleo de este dispositivo es la célula electrolítica. Comprende los siguientes componentes:

- electrodos, entre los que está dispuesta una membrana porosa (diafragma), estando fijada en los poros de los electrodos y la membrana una disolución de electrolito mediante fuerzas de capilaridad
- 15 - una cámara de gas de producto de hidrógeno H<sub>2</sub> que limita con el cátodo
- una cámara de gas de producto de oxígeno O<sub>2</sub> que limita con el ánodo
- 20 - una cámara separada de la cámara de gas de producto de H<sub>2</sub> mediante una membrana para el educto, concretamente agua H<sub>2</sub>O.

Para la estructura adicional y la función de una célula electrolítica se remite a la descripción del documento DE 195 35 212 C2.

25 Por el documento DE 195 35 212 C2 se conoce además un procedimiento de electrólisis alcalina con potasa cáustica inmovilizada, en el que el agua se transfiere a un sistema de electrodo-membrana-electrodo por difusión a través de una membrana porosa hidrófoba que limita con la cámara de gas de cátodo. Este procedimiento tiene la desventaja de que al desconectar la célula electrolítica el proceso de difusión solo puede detenerse lavando todo el depósito de agua en la pila con un gas inerte. Dado que el proceso de difusión se controla a través de la temperatura del agua, el control es además bastante lento.

35 La invención se basa en el objetivo de crear una célula electrolítica de estructura sencilla, con la que sea posible conectar y desconectar rápidamente el proceso de electrólisis, sin que operaciones de difusión conduzcan a una dilución de la disolución de electrolito inmóvil.

Este objetivo se soluciona con una célula electrolítica según la reivindicación 1. Configuraciones ventajosas son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

40 La solicitud describe un procedimiento, que sin embargo no es el objeto de las reivindicaciones. Según este procedimiento para células electrolíticas alcalinas con una disposición de electrodo-membrana-electrodo que comprende dos electrodos porosos con una membrana intermedia, se guían uno o varios líquidos directamente a la disposición de electrodo-membrana-electrodo. Según la invención, en el caso de la membrana intermedia se trata de una membrana porosa llena de electrolito o de una membrana de intercambio iónico. Por lo demás, por una disposición de electrodo-membrana-electrodo o sistema EME se entiende una disposición de dos electrodos porosos y un diafragma poroso entre los electrodos, estando fijado en los poros de los electrodos y del diafragma un electrolito líquido.

50 En una forma de realización particular, el uno o varios líquidos pueden guiarse directamente a la membrana. En una alternativa también es posible que el uno o varios líquidos se guíen directamente a uno o ambos electrodos. Naturalmente, el uno o varios líquidos también pueden guiarse directamente a la membrana y al menos a un electrodo.

55 Convenientemente, el uno o varios líquidos pueden guiarse a través de una estructura de canal realizada en la membrana y/o uno o ambos electrodo(s). De este modo se garantiza que el uno o varios líquidos se distribuyan uniformemente en la membrana o el electrodo.

60 Según la invención, la célula electrolítica comprende electrodos porosos, entre los que está dispuesta una membrana porosa, estando fijado en los poros de los electrodos y la membrana un electrolito líquido, una cámara de gas de producto que limita con el cátodo, una cámara de gas de producto adicional que limita con el ánodo y una disposición para el suministro de agua a los electrodos. Según la invención, en la membrana está realizada una estructura de canal, a través de la que está prevista una distribución del líquido, agua o electrolito.

65 La estructura de canal puede ser convenientemente una estructura de micro- y/o nanocanales. En el caso de la membrana se trata convenientemente de una membrana que conduce protones o una membrana de intercambio aniónico. En una forma de realización particular, la membrana también puede estar realizada de múltiples capas.

Como electrolito se usa convenientemente una disolución acuosa concentrada con una alta conductividad eléctrica. Ejemplos de realizaciones preferidas de esto son: ácidos, bases y disoluciones de sales metálicas con alta conductividad eléctrica, tal como por ejemplo: hidróxido de potasio u otros hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos en concentraciones de aproximadamente 5 a 12 moles/litro; ácido sulfúrico de aproximadamente 2 a 5 moles/litro; ácido fosfórico, etc.

Una ventaja de la invención es que en el caso de células electrolíticas alcalinas con electrolito inmovilizado se suministra agua y/o electrolito de manera directa al sistema EME, de modo que no es necesario ningún lavado con gas inerte en caso de desconexión y adicionalmente se reduce la inercia del sistema en el caso de variaciones de carga. Además, en el caso de células electrolíticas poliméricas se suministra igualmente agua directamente al sistema EME, de modo que el gas de hidrógeno y de oxígeno saliente abandona la célula como gas y ya no se requiere una separación de gas/líquido.

La invención así como ventajas adicionales de la invención se explicarán más detalladamente mediante dibujos. Muestran:

- la Fig. 1 para la electrólisis alcalina esquemáticamente una célula electrolítica según la invención,
- la Fig. 2 para la electrólisis alcalina esquemáticamente una disposición a modo de ejemplo de microcanales en un diafragma,
- la Fig. 3 esquemáticamente una célula electrolítica con membrana polimérica según el estado de la técnica,
- la Fig. 4 esquemáticamente una célula electrolítica con membrana polimérica según la invención,
- la Fig. 5 esquemáticamente una disposición de células electrolíticas según la invención con a modo de ejemplo tres células electrolíticas.

#### Electrólisis alcalina

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una célula electrolítica alcalina según la invención, en la que el electrolito 22, por ejemplo potasa cáustica, está inmovilizado mediante la porosidad de los electrodos 3, 6 y de la membrana 1 (diafragma).

Si se aplica ahora a las conducciones de corriente 8 por medio de una fuente de corriente 9 una tensión, entonces se disocian moléculas de agua del electrolito acuoso 22 en sus componentes hidrógeno, H<sub>2</sub>, y oxígeno, O<sub>2</sub>. En el cátodo 3 se genera H<sub>2</sub>, que fluye como gas a la cámara de gas de H<sub>2</sub> 2. En el ánodo 6 se genera oxígeno gaseoso, que fluye a la cámara de gas de O<sub>2</sub> 7. Durante el transcurso de este proceso se concentra el electrolito 22 una y otra vez, si no se suministra posteriormente agua de manera correspondiente. En la célula electrolítica 18 según la invención está previsto que el agua que debe disociarse se suministre de nuevo al electrolito inmovilizado 22.

Según la invención, el suministro del agua que debe disociarse tiene lugar a través de una estructura de canal 20, que está realizada en la membrana 1 y preferiblemente al menos en un electrodo 3, 6. A través de esta estructura de canal 20 se introduce por una gran superficie el agua que debe disociarse en el sistema EME 3, 1, 6 y se distribuye por una gran superficie en el sistema EME 3, 1, 6. Son concebibles otras numerosas posibilidades de suministro directo de agua al sistema EME 3, 1, 6. La Fig. 2 muestra a modo de ejemplo una membrana 1 con canales paralelos 20 y un canal anular circundante.

A través de una válvula de control 19 y una primera bomba 12, la célula electrolítica, concretamente la estructura de canal 20 de la membrana 1 de la célula electrolítica, está conectada con un depósito de agua 13. Para aplicaciones especiales podrían ser suficientes también las fuerzas de capilaridad en el sistema EME 3, 1, 6, para succionar dado el caso el agua que debe disociarse fuera del depósito de agua 13 sin bomba 12.

Sin embargo, esto no está comprendido por la presente invención. En el caso de un funcionamiento prolongado de la célula electrolítica alcalina o de operaciones erróneas puede descargarse electrolito líquido fuera del sistema EME 3, 1, 6 a través de las cámaras de gas de producto, con lo que se diluye la concentración de electrolito en la célula electrolítica y disminuye el rendimiento de la misma. Convenientemente, a través del depósito de electrolito 25 y de la bomba 26 también puede suministrarse electrolito a través de la estructura de canal a una célula.

A través de la válvula de control 19 y una segunda bomba 26, la célula electrolítica 18, concretamente la estructura de canal 20 de la membrana 1 de la célula electrolítica, está conectada con un depósito de electrolito 25. Con ello es posible que el electrolito 22 se introduzca directamente a través de la estructura de canal 20 en la membrana 1 y se distribuya por la superficie de la membrana.

La estructura de canal 20 está construida de tal manera que el agua se distribuye así uniformemente por la superficie de la membrana 1 del sistema EME 3, 1, 6 y se mezcla con el electrolito 22 y se forman gradientes de concentración despreciables a través del área de sección transversal.

5 Si se detiene ahora el proceso de electrólisis y se interrumpe el suministro de corriente a la célula electrolítica, entonces tampoco se sigue transportando agua, cuando se cierra la válvula de control 17 o se desconecta la bomba 12. Una célula electrolítica alcalina puede permanecer entonces un tiempo arbitrario en este estado, sin que sea necesario un lavado de la célula electrolítica.

10 El suministro directo del agua que debe disociarse o del electrolito a la membrana 1 del sistema EME 3, 1, 6 ofrece en este caso las siguientes ventajas:

- un despliegue de aparatos sencillo de la célula electrolítica, porque se prescinde de la capa de difusión de agua y no tiene que lavarse con gas inerte tras la desconexión,
- 15 - mayores densidades de corriente,
- un comportamiento de regulación más rápido,
- 20 - un posible rellenado de electrolito descargado.

#### Electrólisis con membrana polimérica

25 La misma disposición con un suministro independiente del agua que debe disociarse a la membrana 1 del sistema EME 3, 1, 6 puede emplearse también para una célula electrolítica con electrolito polimérico. La Fig. 3 muestra la estructura esquemática de una célula electrolítica con electrolito de membrana según el estado de la técnica. En este caso, en el ejemplo se usa como membrana 1 una membrana que conduce protones. Sin embargo, como membrana 1 también puede usarse una membrana de intercambio aniónico, en la que iones hidroxilo asumen la conducción de corriente.

30 Según el estado de la técnica conocido en general, en el lado de ánodo 6 se bombea agua a través de una estructura de canal (no representada) de la placa bipolar B. Una parte el agua se disocia. A este respecto, el oxígeno burbujeará en la corriente de agua y se transportará por la misma fuera de la célula de electrolizador 18. En el lado de cátodo 3, el hidrógeno entra en los espacios intermedios de la placa bipolar B. Para una mejor evacuación del hidrógeno se utiliza con frecuencia también en el lado de cátodo 3 agua que circula en un circuito, para descargar el hidrógeno. Esto hace necesario que para mantener H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> gaseosos sea necesaria una separación de fases, que requiere módulos adicionales.

35 La Fig. 4 muestra una célula electrolítica según la invención, célula electrolítica con electrolito de membrana, en la que está previsto suministrar el agua que debe disociarse a través de un sistema de microcanales a la membrana 1 por una gran superficie al ánodo 6. El agua se introduce a través de un sistema de microcanales 20 en la membrana 1. Se generan H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> gaseosos en el cátodo 3 y en el ánodo 6 y escapan a través de canales (no representados) en las placas bipolares 15 y 16. El suministro de agua directo ofrece en este caso las siguientes ventajas:

- 45 - Se suprimen los separadores de gas/líquido incluyendo la entubación y las bombas. En particular en el caso de células electrolíticas a presión, esto conduce a una reducción considerable del peso. Además se prescinde de una separación de fases, que es deseable en particular para aplicación con ingravidez.
- Un menor coste de energía debido a la supresión de las bombas.

50 La Fig. 5 muestra según la invención esquemáticamente una disposición de células electrolíticas a modo de ejemplo con tres células electrolíticas 18 a modo de ejemplo. Cada célula electrolítica 18 está compuesta, en el caso de células electrolíticas alcalinas o poliméricas inmovilizadas, por el sistema EME 3, 1, 6 y las cámaras de gas de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con la respectiva estructura de marco para evacuar el H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub>.

55 El agua del depósito de agua 13 se ahora de manera centralizada por una bomba 12 hasta una presión y se suministra individualmente a través de válvulas de control 19 a cada célula electrolítica 18, concretamente a la estructura de microcanales en la membrana (no representada). Sin embargo, también es posible que cada célula electrolítica 18 esté conectada con en cada caso una bomba, que esté conectada a su vez con el depósito de agua 13. En esta variante puede prescindirse de las válvulas de control 19 para cada célula electrolítica 18.

60 En la disposición de células electrolíticas representada en la Fig. 5, cada célula electrolítica está abastecida también con un electrolito de un depósito de electrolito 26. El electrolito del depósito de electrolito 25 se lleva ahora de manera centralizada mediante una bomba 26 hasta una presión y se suministra individualmente a través de válvulas de control 19 a cada célula electrolítica 18, concretamente a la estructura de microcanales en la membrana (no

representada). Sin embargo, también es posible que cada célula electrolítica 18 esté conectada con en cada caso una bomba, que esté conectada a su vez con el depósito de electrolito 25.

5 El enfriamiento de una célula electrolítica 18 tiene lugar a través de células de enfriamiento 23 dispuestas entre las células electrolíticas individuales 18, por las que fluye en paralelo agua de enfriamiento. Por consiguiente, el circuito de agua de enfriamiento 23a desacoplado del proceso electroquímico sirve exclusivamente para el enfriamiento. En el caso de células electrolíticas alcalinas se prescinde de la membrana de difusión, tal como se describen en el documento DE 195 35 212 C2. En el caso de la célula electrolítica con membrana polimérica se prescinde de la circulación de  $O_2^-$  y/o  $H_2^-$  agua y con ello de la separación de fases.

10 Mediante tolerancias de material o un comportamiento térmico diferente de células individuales pueden producirse diferencias en el comportamiento de funcionamiento y el envejecimiento de células individuales. En el caso extremo podría averiarse en el estado de la técnica una única célula y con ello convertir en inoperable toda la pila de células.

15 A través del suministro de agua directo se obtienen las siguientes ventajas adicionales:

a) A través de una bomba individual 12 con activación individual para cada célula o por medio de una bomba 12 central para todas las células electrolíticas 18 y válvulas de control 19 que pueden activarse individualmente para cada célula electrolítica 18, el suministro de agua y un relleno de electrolito que se vuelve necesario para una célula electrolítica 18 puede tener lugar por separado de las otras células 18. La posibilidad de un suministro de agua individual es una condición previa para llevar cada célula electrolítica 18 a su punto de funcionamiento óptimo.

20 b) A través de una parada del suministro de agua y el punteo del suministro de corriente acompañado de un cierre del canal de  $H_2$  y de  $O_2$  de una célula electrolítica 18 podría conseguirse también un desacoplamiento de células defectuosas de la pila de varias células electrolíticas 18.

25

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Célula electrolítica (18) que comprende
- 5 electrodos porosos (3, 6), entre los que está dispuesta una membrana porosa (1), estando fijado en los poros de los electrodos (3, 6) y la membrana (1) un electrolito líquido (22),
- una cámara de gas de producto (2, 15) que limita con el cátodo (3),
- 10 una cámara de gas de producto adicional (7, 16) que limita con el ánodo (6) y
- una disposición para el suministro de un líquido (22, 5) a los electrodos (3, 6), estando realizada en la membrana (1) una estructura de canal (20), mediante la que está prevista una distribución del líquido (22, 5),
- 15 caracterizada porque
- el líquido es electrolito (22) o agua que debe disociarse (5) para el suministro al electrolito (22),
- estando conectada la estructura de canal (20) a través de una primera bomba (12) con un depósito de agua (13) y
- 20 estando conectada la estructura de canal (20) a través de una segunda bomba (26) con un depósito de electrolito (25).
- 2.- Célula electrolítica según la reivindicación 1, caracterizada porque en al menos un electrodo (3, 6) está realizada una estructura de canal (20), mediante la que está prevista una distribución del líquido (22, 5).
- 25 3.- Célula electrolítica al menos según la reivindicación 1, caracterizada porque la membrana (1) está realizada de una o de múltiples capas.
- 30 4.- Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la estructura de canal (20) es una estructura de micro- y/o nanocanales.
- 5.- Disposición que comprende una o varias células electrolíticas conectadas en serie o en paralelo según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 4,
- 35 caracterizada porque
- la estructura de canal (20) de cada célula electrolítica (18) está conectada a través de en cada caso una válvula de control (19) con la primera bomba (12) y la primera bomba (12) está conectada con el depósito de agua (13) y
- 40 estando conectada cada válvula de control (19) a través de la segunda bomba (26) con el depósito de electrolito (25).
- 45 6.- Disposición según la reivindicación 5, caracterizada porque entre las células electrolíticas (18) están dispuestas con células de enfriamiento (23) por las que fluye un medio de enfriamiento.

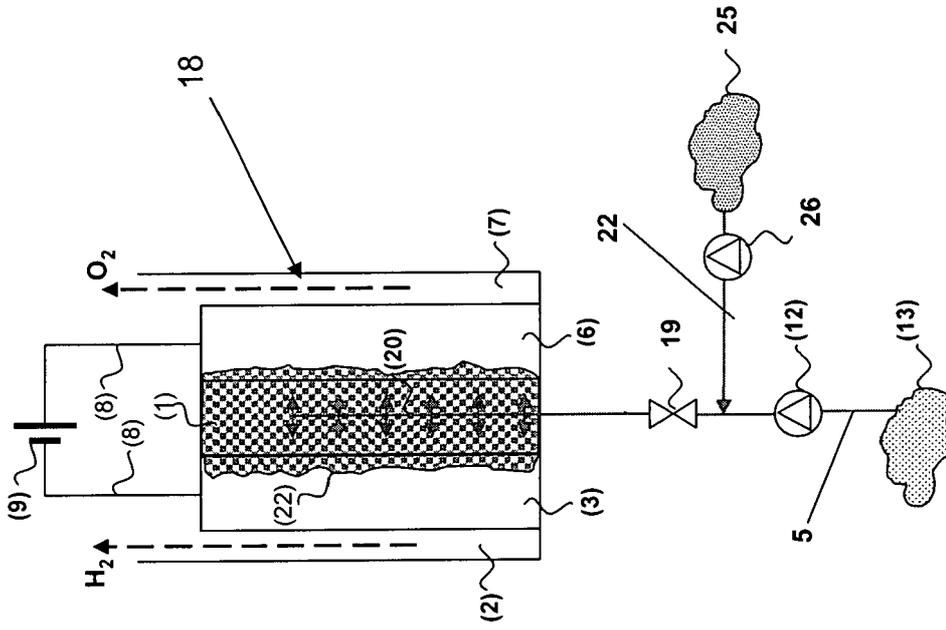


Fig. 1

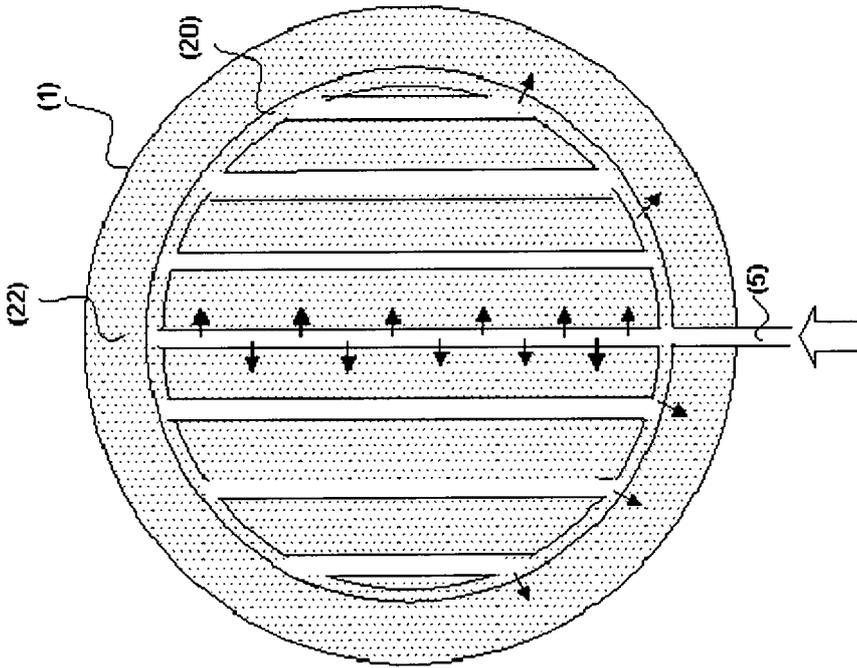


Fig. 2

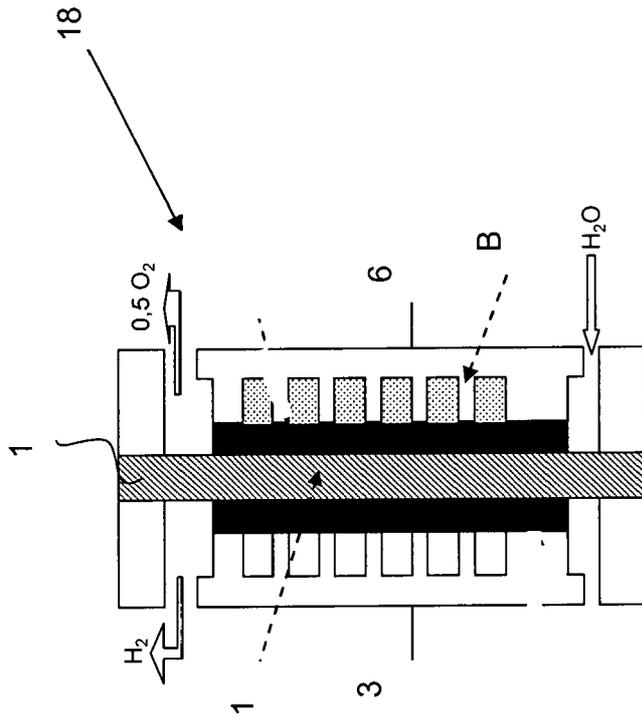


Fig. 3

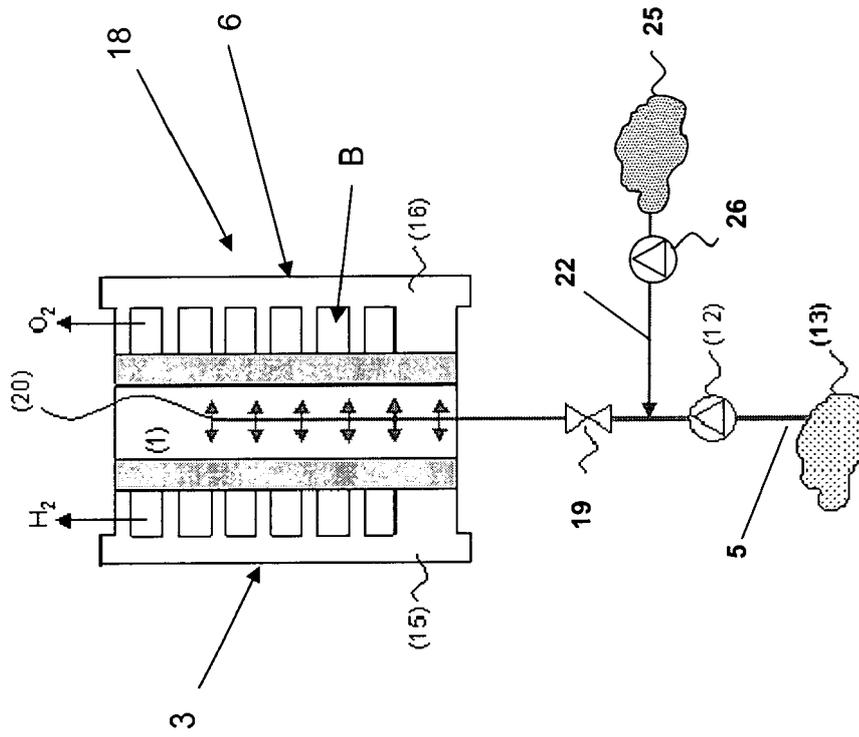


Fig. 4

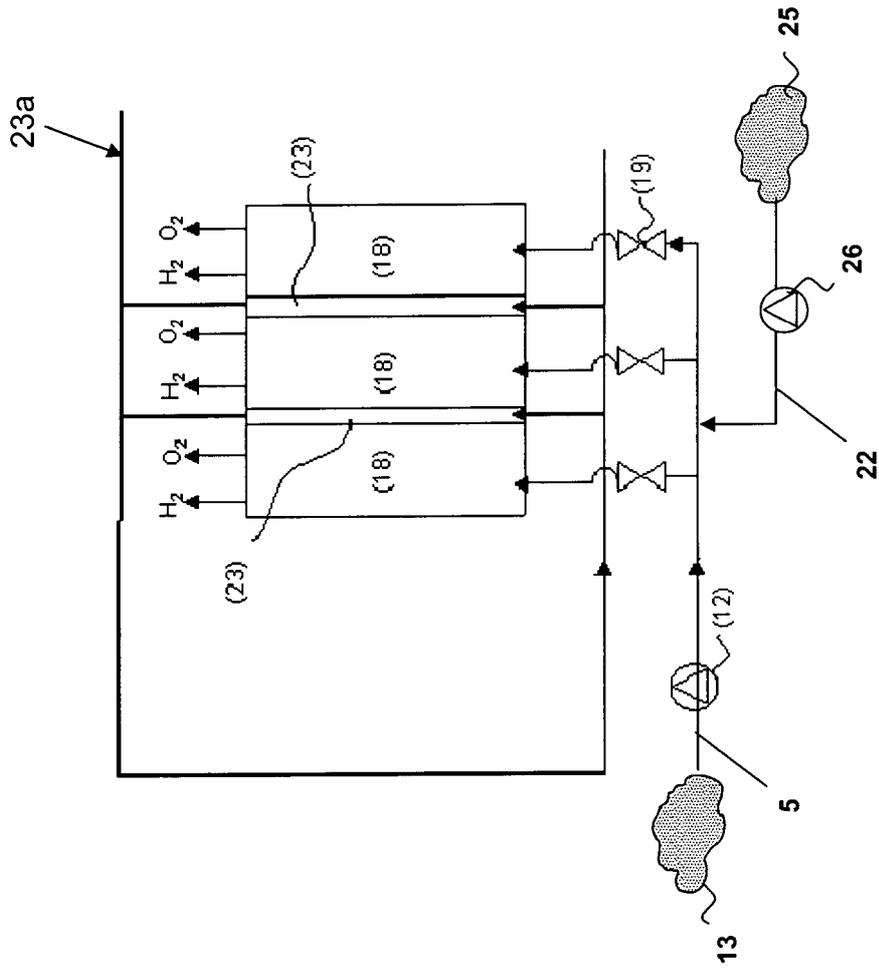


Fig. 5