



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 464**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

C25B 13/04 (2006.01)

C25B 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04380126 .5**

86 Fecha de presentación : **11.06.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1609886**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Procedimiento para la producción de hidrógeno.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **Matgas 2000, AIE**
Campus de la UAB
08193 Bellaterra, ES

72 Inventor/es: **Soler Turu, Lluís;**
Muñoz Tapia, María;
Casado Giménez, Juan y
Macanas de Benito, Jorge

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 289 464 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 para la producción de hidrógeno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de hidrógeno de elevada pureza por vía fotoelectroquímica con bajo consumo energético.

10 **Antecedentes de la invención**

15 El hidrógeno es el elemento más simple que se conoce. Un átomo de hidrógeno tiene tan sólo un protón y un electrón. Es el gas más abundante que hay en el Universo y comprende más de un treinta por ciento de la masa del Sol. El Sol está formado básicamente por hidrógeno y helio. En la fusión nuclear, cuatro núcleos de este hidrógeno se combinan para formar un núcleo de helio, liberando una gran cantidad de energía solar.

20 El hidrógeno puro en condiciones normales es un gas formado por moléculas diatómicas (H_2). No obstante, este gas no se encuentra de forma libre en cantidad significativa en la Tierra. Aunque es uno de los elementos más abundantes en la superficie de la Tierra, suele encontrarse enlazado con otros elementos. Combinado con oxígeno da lugar al agua (H_2O), con carbono a hidrocarburos tales como el metano (CH_4) o a mezclas como el petróleo.

25 El hidrógeno es una de las alternativas energéticas más prometedoras, por su alta eficiencia y nula polución. Puede ser empleado en locomoción, en generación de calor y en generadores de electricidad (pilas de combustible) en lugares donde no llega la red eléctrica.

30 El hidrógeno se puede obtener mediante diferentes métodos. La mayoría de los procesos que se utilizan hoy en día para producir hidrógeno se basan en el uso de combustibles fósiles. Sólo un siete por ciento viene de fuentes de energía renovable. Las industrias producen el hidrógeno que necesitan a través de un proceso llamado “reformado del vapor” (steam reforming). Las altas temperaturas del vapor separan el hidrógeno de los átomos de carbono del gas natural (CH_4). Esta vía es el camino más efectivo para producir hidrógeno pero requiere de combustibles fósiles como fuente de energía y calor. Por esta causa, el proceso anterior no es rentable hoy en día para producir hidrógeno y emplearlo a su vez como combustible. Tampoco es ambientalmente sostenible, puesto que la emisiones resultantes de CO_2 a la atmósfera incrementan el efecto invernadero y el cambio climático a él asociado.

35 Otro procedimiento para obtener hidrógeno es por medio de la “electrólisis del agua”. Ésta consiste en la separación del agua en sus elementos básicos, hidrógeno y oxígeno aplicando corriente eléctrica ($2H_2O + \text{electricidad} \rightarrow 2H_2 + O_2$). El potencial termodinámico standard de celda electrolítica para la obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua es 1,24V. Sin embargo, el potencial de trabajo aplicado en la industria para dicha electrólisis se sitúa alrededor de los 2 V.

40 El hidrógeno producido por la electrólisis es muy puro. Sin embargo, hoy en día el hidrógeno proveniente de la electrólisis del agua es aun más caro que el obtenido a partir de gas natural. Desde luego ha habido intentos de mejorar la tecnología electrolítica al objeto de reducir el voltaje de trabajo y, con él, dichos costes de producción. Una de las líneas de investigación ensayadas ha sido el aprovechamiento de luz para proveer una parte de la energía necesaria para la electrólisis. El proceso resultante se conoce como fotoelectrólisis. Un ejemplo de aplicación reciente aparece en la patente US 6063258 (16/5/2000). Esta patente describe la iluminación con una lámpara de mercurio de alta presión de una disolución electrolítica conteniendo iones férricos y un fotocatalizador semiconductor en suspensión basado en partículas sólidas de WO_3 , al objeto de reducir los iones férricos a ferrosos. En una etapa subsiguiente, la disolución resultante es electrolizada de manera convencional para obtener hidrógeno. Aunque efectivamente esto permite reducir el voltaje aplicado en la fase final, el problema de dicho procedimiento es que las corrientes obtenidas son muy bajas, inferiores a 1 mA, y los correspondientes rendimientos de hidrógeno se miden en micromoles por hora. La razón de ello es que se emplearon concentraciones muy bajas de hierro en disolución (<1 mM) ya que al aumentar la concentración de iones ferrosos se produce su reoxidación a iones férricos sobre la superficie del WO_3 , lo cual desperdicia la mayor parte de energía luminosa incidente. Por otro lado, el WO_3 es un catalizador poco eficiente para la captación de luz solar, la preferida en estas aplicaciones por ser gratuita. De ahí que se emplease una lámpara con alta proporción de rayos UV. Ambas consideraciones hacen dicho proceso inviable a escala industrial.

60 Otra patente que forma parte del estado de la técnica es la US 6368492 (9/4/2002). En ella se describe un aparato para generar hidrógeno a partir de la electrólisis de una disolución acuosa de un combustible orgánico, por ejemplo metanol. El electrolito es una membrana polimérica sólida como las usadas normalmente en pilas de combustible. La oxidación anódica del metanol requiere un menor potencial que la del agua, de modo que se ahorra buena parte de la energía eléctrica necesaria. No obstante, el dispositivo produce CO_2 como residuo y uno se pregunta por qué no usar directamente el metanol como combustible en un motor convencional o en una pila, en lugar de transformarlo en hidrógeno que, en la gran mayoría de aplicaciones energéticas, terminará quemándose a su vez.

65 Existen otros procedimientos para la producción de hidrógeno, sin embargo o bien no permiten obtener hidrógeno de elevada pureza a bajo coste o bien se basan en la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Por lo

tanto, no existe todavía un procedimiento para la producción de hidrógeno de elevada pureza que sea industrialmente rentable y que no proceda de dichos combustibles fósiles.

Descripción resumida de la invención

5

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de hidrógeno de elevada pureza, a partir de electricidad, por vía fotoelectroquímica con un consumo energético del proceso inferior al de la producción de hidrógeno por electrólisis del agua convencional.

10

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento de producción de hidrógeno de elevada pureza por vía electroquímica con un importante ahorro en el consumo de la energía de dicho proceso, que puede representar una reducción mínima del 20%, preferiblemente del 40%, o incluso superior, del coste energético utilizado para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua.

15

De acuerdo con el primer aspecto se proporciona un procedimiento para la producción de hidrógeno por vía electroquímica en una celda que comprende por lo menos un compartimiento anódico con un ánodo y por lo menos un compartimiento catódico con un cátodo, donde ambos compartimientos están separados por una membrana de intercambio iónico, caracterizado por el hecho de que:

20

i) dicho compartimiento anódico contiene una solución acuosa anódica que comprende el ión Fe^{2+} y se acondiciona dicha solución acuosa a un pH inferior o igual a 5, preferiblemente inferior a 4, más preferiblemente inferior a 3;

ii) se adiciona a dicho compartimiento anódico una sustancia orgánica de sacrificio;

25

iii) se ilumina dicha solución anódica con luz ultravioleta y/o luz visible, siendo dicha sustancia orgánica de sacrificio consumida por oxidación fotoelectroquímica;

iv) dicho compartimiento catódico, contiene una solución acuosa catódica que comprende una concentración de protones superior o igual a 10^{-3} M; y

30

v) se suministra corriente eléctrica entre dicho compartimiento anódico y dicho compartimiento catódico separados por dicha membrana, siendo dicha membrana una membrana de intercambio iónico selectiva a protones, no permeable al hierro y no permeable a la sustancia de sacrificio.

35

Una ventaja de utilizar una sustancia de sacrificio y la subsiguiente iluminación de dicha solución anódica que comprende dicha sustancia con luz ultravioleta y/o luz visible es el hecho de que se consigue aumentar la intensidad de corriente que fluye entre dicho compartimiento anódico y dicho compartimiento catódico, sin variar el potencial aplicado entre el ánodo y el cátodo, o dicho de otra forma, se consigue reducir el consumo de energía del proceso electroquímico.

40

Ventajosamente, el hecho de utilizar una sustancia de sacrificio y la subsiguiente iluminación de dicha solución permite que simultáneamente a la producción de hidrógeno de elevada pureza tenga lugar una degradación de las sustancias utilizadas como sustancias de sacrificio.

45

Ventajosamente, con el procedimiento para la producción de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto de la invención se consigue reducir el potencial termodinámico de celda electrolítica para la obtención de hidrógeno por vía electroquímica de 1,24V (en la electrólisis del agua) a 0,77V (en el presente proceso), o dicho de otra forma se consigue reducir el potencial de trabajo en la producción de hidrógeno por vía electroquímica de 2,0V a 1,2V aproximadamente, lo que permite reducir proporcionalmente el consumo de energía eléctrica del proceso electroquímico.

50

Figuras

55

La figura 1 muestra la evolución de la intensidad de corriente (mA) con respecto al tiempo (s) en un ejemplo que incluye la adición de ácido oxálico, como sustancia de sacrificio, en el compartimiento anódico.

La figura 2 muestra la evolución de la intensidad de corriente (mA) con respecto al tiempo (s) en un ejemplo que incluye la adición de anilina, como sustancia de sacrificio, en el compartimiento anódico.

60

Definiciones

En la presente invención por “sustancia de sacrificio” se entiende cualquier elemento o compuesto químico orgánico o una mezcla de los mismos como, por ejemplo, agua residual, que se consume durante las reacciones que tienen lugar en el compartimiento anódico.

65

En la presente invención por “membrana de intercambio iónico selectiva a protones, no permeable al hierro y no permeable a la sustancia de sacrificio” se entiende una membrana con un factor de $\text{Fe}^{(2+/3+)}/\text{H}^+ < 0,05$, preferiblemente inferior a 0,01 pero todavía más preferiblemente inferior a 0,001 y tal que en el compartimiento catódico no

sean detectables por los métodos analíticos convencionales concentraciones de la sustancia de sacrificio al final del experimento.

En la presente invención por “condiciones ácidas” se entiende una concentración de protones superior a 10^{-7}M .

En la presente invención por “potencial termodinámico de celda electrolítica” se entiende la suma algebraica de potenciales termodinámicos de la semireacción de oxidación en el ánodo y la de reducción en el cátodo. Dicho potencial termodinámico de celda electrolítica es siempre un valor inferior al potencial de trabajo de celda electrolítica que se usa en un procedimiento a escala industrial.

En la presente invención por “iluminación de la solución anódica con luz ultravioleta y/o luz visible” se entiende la iluminación del compartimiento anódico para que tenga lugar la fotoreducción del catión Fe^{3+} .

En la presente invención por “adición de una sal iónica en el compartimiento catódico” se entiende la adición de un compuesto iónico que no interviene en las reacciones químicas implicadas en el procedimiento.

Descripción detallada de la invención

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle haciéndose referencia a los ejemplos que se incluyen.

El objetivo del procedimiento de la presente invención es producir hidrógeno de elevada pureza a partir de las siguientes reacciones redox fotoelectroquímicas.

- El hidrógeno se produce en el cátodo:

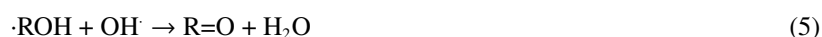


- El hierro (II) se oxida a hierro (III) en el ánodo:



- Se utilizan sustancias de sacrificio en presencia de luz ultravioleta y/o visible e iones Fe^{3+} para recuperar el Fe^{2+} oxidado en el ánodo según el siguiente esquema:

Esquema de reacciones



donde R representa una molécula orgánica de sacrificio que se oxida en sucesivos pasos hasta CO_2 y H_2O .

El procedimiento que proponen los presentes inventores reduce el potencial termodinámico de celda electrolítica de hidrógeno por electrólisis del agua, lo que significa un importante ahorro del consumo de la energía del proceso electroquímico.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se lleva a cabo un procedimiento de producción de hidrógeno por vía electroquímica. El hidrógeno se produce en el cátodo y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en el ánodo. En presencia de Fe^{3+} acuoso, de sustancias de sacrificio y de luz ultravioleta y/o visible, puede lograrse la reacción Foto-Fenton en ausencia de peróxido de hidrógeno, que produce radicales OH^\cdot y permite recuperar el Fe^{2+} , cerrando así el ciclo catalítico (Véase reacción (3)). Dichos radicales pueden oxidar a las sustancias de sacrificio. Al mismo tiempo se producen protones que migran a través de la membrana de intercambio iónico para reponer aquellos que se consumen en la reacción catódica para generar hidrógeno.

Ejemplos no limitativos de sustancias de sacrificio que aumentan la producción de hidrogeno según el procedimiento de la presente invención son: etanol, ácido oxálico, anilina, ácido acético, ácido fórmico, acetona y/o benzaldehído.

A continuación se incluye una breve descripción de la reacción de Fenton y el proceso Foto-Fenton.

ES 2 289 464 T3

La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción también puede ser iniciada por la presencia de iones férricos:

5

Fenton



10



Los radicales hidroxilo generados oxidan una gran variedad de moléculas, orgánicas e inorgánicas, y pueden incluso lograr la oxidación completa de la sustancia de sacrificio. Es por ello que dicho proceso se ha utilizado en los últimos años para la descontaminación de aguas residuales y efluentes industriales. En los procesos Fenton, el poder oxidante puede ser potenciado por la aplicación de luz ultravioleta y/o visible (proceso Foto-Fenton), debido a que se produce la fotoreducción del ión férrico en medio acuoso (reacción 3), incrementándose de esta manera la concentración de radicales hidroxilo.

Las especies así generadas son capaces de oxidar numerosas sustancias de sacrificio tal y como se representa en el esquema de reacciones descrito anteriormente.

Dichas reacciones son más eficaces en condiciones ácidas ($\text{pH} \approx 3$).

Por lo tanto, la reacción de Fenton tiene por objeto llevar a cabo la descontaminación de aguas y efluentes industriales que contienen contaminantes oxidables y la utilización de luz ultravioleta y/o visible (proceso Foto-Fenton) aumenta el poder oxidante de la solución debido al aumento de la concentración de radicales hidroxilo y fotoreduce el ión férrico, hecho que permite un nuevo ciclo de la reacción de Fenton con consumo de peróxido de hidrógeno.

En el procedimiento de producción de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto de la invención, la utilización de luz ultravioleta y/o visible tiene por objeto recuperar el Fe^{2+} y cerrar el ciclo para que tenga lugar de nuevo una oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} por vía electroquímica.

Ventajosamente, la utilización de luz solar como fuente de luz ultravioleta/visible aporta un ahorro en dicho procedimiento, debido a que la luz solar es una fuente de luz ultravioleta/visible gratuita.

Ventajosamente, la adición de una sal iónica en el compartimiento catódico permite aumentar la conductividad entre las soluciones con lo que se produce un aumento de la intensidad de corriente entre el ánodo y el cátodo y, por lo tanto, un ahorro del consumo de energía del proceso electroquímico.

Dicha sal iónica no debe oxidarse ni reducirse en la solución catódica. Cualquier sal que cumpla con dicha condición es susceptible de ser utilizada en el procedimiento de producción de hidrógeno definido en la reivindicación 1. Preferiblemente, dicha sal es sulfato sódico o sulfato potásico.

En el procedimiento de producción de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto de la invención, la utilización de al menos un cátodo y al menos un ánodo es necesaria para que tengan lugar las reacciones electroquímicas que permiten la generación del hidrógeno.

Ventajosamente, el material de dichos ánodo y cátodo puede ser una malla de acero inoxidable, material que no supone un elevado coste de adquisición. Sin embargo, también pueden utilizarse materiales seleccionados entre plata, platino, titanio platinizado, níquel o electrodos DSA®.

Determinación de la membrana

Con el fin de determinar qué tipo de membranas cumplen con los requisitos necesarios para el procedimiento de producción de hidrógeno según la invención, se incluye a continuación un ensayo que permite su selección. Sin embargo, pueden utilizarse otros ensayos equivalentes que sean adecuados para la determinación de la membrana utilizada en el procedimiento de la invención.

Ensayo de selectividad a protones

La membrana a determinar se sitúa en una celda que comprende un compartimiento anódico con un ánodo y un compartimiento catódico con un cátodo, donde ambos compartimientos están separados por dicha membrana. La solución acuosa del compartimiento anódico será sulfato ferroso 0,01M diluido en ácido sulfúrico 0,01M. La solución acuosa del compartimiento catódico será ácido sulfúrico 0,01M. Durante un tiempo de tres horas se aplicará una corriente constante de 10 mA entre cátodo y ánodo, y se tomarán muestras de solución catódica a tiempo inicial y cada 30 minutos hasta el final del ensayo. A continuación se analizará el hierro total de todas las muestras por cualquier método convencional. A partir de la intensidad de corriente aplicada durante el ensayo podemos conocer el total de

protones que deberían haber sido transportados por la membrana, aplicando la ley de Faraday. A partir del análisis de hierro total se calculará la cantidad de protones que han sido transportados realmente por la membrana. Finalmente se dividirán los moles de cationes de hierro transportados entre los moles de protones transportados y se determinará la relación $\text{Fe}^{(2+/3+)}/\text{H}^+$, siendo una membrana adecuada para ser utilizada en el procedimiento para la producción de hidrógeno definido en la reivindicación 1 aquella cuya relación sea inferior a 0,05, preferiblemente inferior a 0,01 y más preferiblemente inferior a 0,001.

Las membranas útiles para el procedimiento de producción de hidrógeno según el primer aspecto de la invención pueden ser membranas sintetizadas, membranas disponibles comercialmente o membranas comerciales modificadas químicamente.

Por membrana sintetizada se entiende una membrana de matriz polimérica preparada en el laboratorio que permita el intercambio de protones entre los dos compartimentos, por ejemplo una membrana basada en polieteretercetona sulfonada (SPEEK). Las membranas disponibles comercialmente y útiles para el procedimiento de la invención se seleccionan entre membranas de intercambio iónico, como por ejemplo las suministradas por Asahi Kasei, Eurodia (Neosepta), Sybronchemical o Fuma-Tech que sean selectivas a cationes monovalentes, y especialmente a protones. Por membranas comerciales modificadas químicamente se entiende membranas de intercambio iónico disponibles comercialmente, por ejemplo Nafion, a las que se ha tratado con un reactivo o recubierto con un polímero cargado positivamente para mejorar su selectividad a protones frente a otros cationes metálicos.

Sin embargo, todas aquéllas que un conocedor en la materia pueda determinar si cumplen los requisitos de selectividad y no permeabilidad al hierro son susceptibles de ser utilizadas en el procedimiento de producción de hidrógeno definido en la reivindicación 1.

Por otro lado, para determinar la permeabilidad de la membrana a la sustancia de sacrificio pueden utilizarse métodos convencionales como, por ejemplo, un análisis directo en el compartimiento catódico de la presencia de la sustancia de sacrificio.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

Efecto de la adición de ácido oxálico en la producción de hidrógeno.

35 *Condiciones del ensayo*

Se utilizó una celda de vidrio Pyrex con dos compartimentos de 275 ml de capacidad cada uno. Se utilizó un potencióstato PAR 263A controlado por PC, con sendas mallas de acero inoxidable como cátodo y ánodo. Las mallas eran de forma circular de 3,5 cm de diámetro y tamaño de ojo de la malla de 1,5 mm, donde el alambre de la malla era de 0,4 mm de grosor.

En este ensayo se utilizó una membrana de Neosepta CMX-S y en todos los ejemplos se suministró al compartimiento anódico luz con una lámpara halógena de 1000 W; marca General Electric, modelo K4/Q1000 T3/CL 29180, R7s.

Con el fin de cuantificar el hidrógeno producido en el cátodo a partir de la intensidad de corriente, se hizo circular un flujo de N_2 (gas) a través de la solución acuosa catódica para evitar reacciones secundarias como la reducción de oxígeno atmosférico disuelto.

Las reacciones catódica y anódica se encuentran descritas más arriba con las referencias (1) y (2), respectivamente.

55 *Condiciones iniciales*

La disolución acuosa anódica estaba formada por 30,58 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 7,75 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ diluidos en 275 ml de H_2SO_4 0,01M con un pH inicial pH=1,6 y temperatura de 75°C.

La disolución acuosa catódica estaba formada por 275 ml de H_2SO_4 1M con un pH inicial pH=0,0 y temperatura de 65°C.

La técnica experimental fue una cronoamperometría en modo potencióstato con 1,20V fijos entre ánodo y cátodo.

Transcurridos 8.500 segundos desde el inicio del ensayo se añadieron 4,16 g de ácido oxálico a la disolución anódica.

Al final del ensayo, los pHs del compartimiento anódico y catódico fueron 0,8 y 0,1, respectivamente.

ES 2 289 464 T3

A partir de los resultados mostrados en la figura 1, puede comprobarse que después de la adición de ácido oxálico se observó un rápido aumento de la intensidad de corriente que se mantuvo estable durante un periodo de tiempo de hasta 16.500 segundos. Dicha corriente se relaciona directamente con el caudal de hidrógeno obtenido mediante la ley de Faraday.

5

Ejemplo 2

Efecto de la adición de anilina en la producción de hidrógeno.

10

Condiciones del ensayo

Se utilizaron las mismas condiciones que en el ejemplo 1, a excepción de que se utilizó una celda de metacrilato con dos compartimientos de 200 ml de capacidad cada uno y una malla de acero inoxidable de forma circular de 3,5 cm de diámetro y ojo de malla de 1 mm como ánodo, donde el alambre de la malla era de 0,3 mm de grosor.

15

Condiciones iniciales

La disolución acuosa anódica estaba formada por 22,08 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 5,31 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ diluidos en 200 ml de H_2SO_4 0,01M con un pH inicial pH=1,4 y temperatura de 65°C.

20

La disolución acuosa catódica estaba formada por 200 ml de H_2SO_4 1M con un pH inicial pH=-0,2 y temperatura de 61°C.

25

La técnica experimental fue una cronoamperometría en modo potencióstato con 1,20V fijos entre ánodo y cátodo.

Transcurridos 12.480 segundos desde el inicio del ensayo se añadieron 2,6 g de anilina en la disolución anódica. Otros 2,6 g de anilina fueron añadidos en la disolución anódica a los 17.040 segundos.

30

Durante el ensayo se realizaron pequeñas adiciones de agua destilada a las soluciones acuosas de los compartimientos anódico y catódico para contrarrestar la evaporación provocada por el calor desprendido por la lámpara. Dichas adiciones se muestran en la siguiente tabla.

35

Solución anódica			Solución catódica		
Tiempo (s)	Adiciones agua (ml)		Tiempo (s)	Adiciones agua (ml)	
5340	2,0		9420	2,0	
9360	2,0		16200	2,5	
9480	2,0		16440	2,5	
10260	2,0		16560	2,5	
16020	2,0				
16140	2,0				
16320	2,5				
16380	2,5				
16500	2,5				

40

45

50

55

Los valores de pH finales de las disoluciones anódica y catódica fueron de 2,1 y 0,0 respectivamente.

60

A partir de los resultados mostrados en la figura 2, puede comprobarse que la adición de anilina en el compartimiento anódico produce un efecto positivo en la producción de hidrógeno ya que tiene lugar un aumento de la intensidad de corriente.

65

Las densidades de corriente obtenidas en estos experimentos demuestran que son viables a escala industrial.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de hidrógeno por vía electroquímica en una celda que comprende por lo menos un compartimiento anódico con un ánodo y por lo menos un compartimiento catódico con un cátodo, donde ambos compartimientos están separados por una membrana de intercambio iónico, **caracterizado** por el hecho de que:

i) dicho compartimiento anódico contiene una solución acuosa anódica que comprende el ión Fe^{2+} y se acondiciona dicha solución acuosa a un pH inferior o igual a 5;

10 ii) se adiciona a dicho compartimiento anódico una sustancia orgánica de sacrificio;

iii) se ilumina dicha solución anódica con luz ultravioleta y/o luz visible, siendo dicha sustancia orgánica de sacrificio consumida por oxidación fotoelectroquímica;

15 iv) dicho compartimiento catódico, contiene una solución acuosa catódica que comprende una concentración de protones superior o igual a 10^{-3} M; y

20 v) se suministra corriente eléctrica entre dicho compartimiento anódico y dicho compartimiento catódico separados por dicha membrana, siendo dicha membrana una membrana de intercambio iónico selectiva a protones, no permeable al hierro y no permeable a la sustancia de sacrificio.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha sustancia de sacrificio se selecciona entre etanol, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, acetona, benzaldehído y anilina o mezclas de las mismas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que, en dicho compartimiento anódico, se acondiciona dicha solución acuosa anódica a un pH inferior a 2.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que dicha solución se acondiciona a un pH inferior a 1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha solución acuosa catódica comprende una concentración de protones superior a 10^{-1} M.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** por el hecho de que dicha solución catódica comprende una concentración de protones superior a 1M.

40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha membrana es una membrana selectiva a protones, no permeable al hierro y no permeable a la sustancia de sacrificio.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que dicha membrana se selecciona entre membranas basadas en SPEEK o Nafion.

45 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que se añade una sal inerte en dicho compartimiento catódico.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** por el hecho de que dicha sal inerte se selecciona entre sulfato potásico o sulfato sódico.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha iluminación se lleva a cabo con luz solar.

55 12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha sustancia de sacrificio procede o está contenida en un agua residual.

60

65

Fig. 1

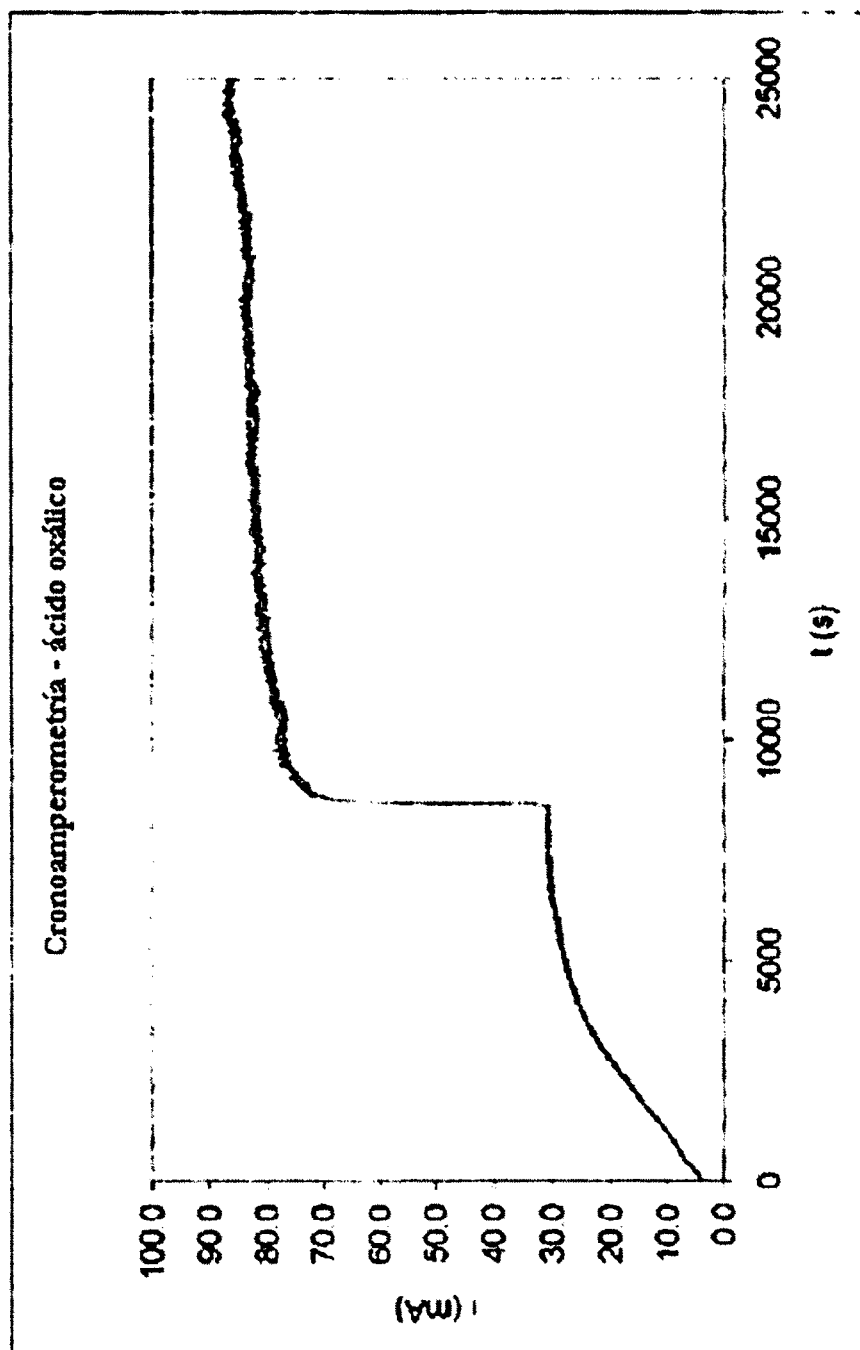


Fig. 2

