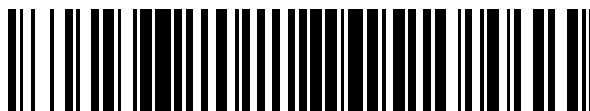


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 530**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/04** (2006.01)

**C25B 9/00** (2006.01)

**C25B 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09805786 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2379780**

54 Título: **Nuevo procedimiento electroquímico para la producción de hidrógeno y dispositivo para su implementación**

30 Prioridad:

**23.12.2008 FR 0859023**

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

**03.10.2014**

73 Titular/es:

**INSTITUTE NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
TOULOUSE (100.0%)  
6, allée Emile Monso  
31029 Toulouse Cedex 4, FR**

72 Inventor/es:

**BASSEGUY, RÉGINE;  
BERGEL, ALAIN;  
ERABLE, BENJAMIN;  
ETCHEVERRY, LUC y  
DA SILVA, SERGE**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 502 530 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

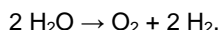
Nuevo procedimiento electroquímico para la producción de hidrógeno y dispositivo para su implementación

- 5 **[0001]** En el ámbito energético, la toma de conciencia sobre el aumento de las necesidades, de asegurar el abastecimiento, de los riesgos medioambientales, necesita el desarrollo de investigaciones cada vez más avanzadas sobre la diversificación y la utilización óptima de los recursos primarios (fósiles, nuclear, renovables,...).
- 10 **[0002]** El hidrógeno, que permite almacenar y distribuir de forma flexible la energía siendo menos contaminante, podría constituir un vector para la alimentación energética de los diferentes sectores de actividades.
- [0003]** Siendo el elemento más abundante de nuestro planeta, el hidrógeno no está, sin embargo, disponible directamente en la naturaleza. Para ser económica y ecológicamente viable, la utilización masiva de hidrógeno como fuente de energía (térmica y eléctrica) se basa en el desarrollo de todas las etapas de la cadena desde la producción hasta la utilización final, pasando por el almacenamiento y la distribución.
- 15 **[0004]** A nivel de la producción, deben respetarse tres criterios:
- la competitividad: los costes de inversión y de producción no deben ser demasiado elevados;
  - 20 - el rendimiento energético: el consumo energético para la producción debe ser limitado;
  - la limpieza: el procedimiento no debe ser contaminante para conservar una de las principales ventajas del hidrógeno.
- 25 **[0005]** Actualmente, el 95 % del hidrógeno (utilizado esencialmente en la industria química y petroquímica) es producido mediante el refinado procedente de los combustibles fósiles. Este procedimiento no responde a todos los criterios: el precio de coste es tres veces superior al del gas natural, y se produce la emisión del « perjudicial » CO<sub>2</sub> procedente de los compuestos fósiles. Los otros procedimientos están relacionados con la descomposición, la termoquímica o la electroquímica, con el agua y con la producción directa a partir de biomasa. El hidrógeno también puede obtenerse como un subproducto de unidades de craqueo, de vapocraqueo, de refinado catalítico, de electrólisis de salmueras, de coquefacción.
- 30 **[0006]** Hoy en día, la producción de hidrógeno por vía electroquímica (electrolisis del agua) representa el 4 % de la producción total (Alain Damien, Hydrogène par électrolyse de l'eau, Techniques de l'Ingénieur, tratado Génie des Procédés, J6 366) y se realiza principalmente siguiendo dos técnicas:
- a la presión atmosférica, seguido de una compresión necesaria para el almacenamiento y el transporte;
  - 40 - a una presión elevada: inferior o igual a 30 bares para los aparatos industriales, y pudiendo superar los 10 bares en ciertos modelos destinados a los submarinos.
- [0007]** La electrólisis del agua en medio alcalino (esencialmente hidróxido de potasio a una concentración de entre el 25 % y el 40 % en masa) se aprovecha de una larga experiencia. Su desarrollo se basa en la puesta a punto de nuevos materiales que responden a varios criterios: resistencia a la corrosión en este medio alcalino y catálisis de las reacciones de los electrodos (fuerte densidad de corriente y baja sobretensión). A nivel del cátodo, los depósitos basados en níquel sobre una base de hierro son los más utilizados. Actualmente se llevan a cabo nuevas investigaciones para demostrar que pueden utilizarse materiales de menor calidad como cátodo y permitir disminuir los costes de la inversión (Marcelo y col., International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 3041 - 3044; Olivares-Ramirez y col., International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3170 - 3173). A nivel del ánodo: la base debe ser más noble (acero niquelado o níquel macizo) y el depósito del catalizador sigue siendo un punto delicado que es objeto de numerosas investigaciones.
- 50 **[0008]** La aplicación industrial de la electrolisis en medio ácido lleva a la producción de bajas cantidades de hidrógeno muy puro para los laboratorios. La principal característica reside en el empleo de una membrana catiónica (de tipo Nafion) y de catalizadores basados en metales preciosos para el cátodo (negro de platino) y el ánodo.
- [0009]** La electrolisis del agua que utiliza la tecnología de PEM (Proton Exchange Membrane) se desarrolla igualmente y se realiza alimentando el ánodo con agua pura: con el fin de aumentar el rendimiento energético se

utilizan catalizadores metálicos (Pt, Pd) en forma de depósitos en las superficies de la membrana.

**[0010]** Igualmente se están llevando a cabo trabajos para realizar la electrolisis del vapor de agua. La electrolisis a elevada temperatura es más eficaz que el procedimiento a la temperatura ambiente ya que una parte de la energía necesaria para la reacción es aportada a través del calor, menos caro de obtener que la electricidad.

**[0011]** La electrolisis del agua es un procedimiento electroquímico que descompone el agua en oxígeno e hidrógeno gaseoso con la ayuda de una corriente eléctrica. En el cátodo, se produce una reacción de reducción con la producción de dihidrógeno gaseoso según la reacción:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  gaseoso. En el ánodo se produce una reacción de oxidación:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  gaseoso +  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . La reacción global es:



**[0012]** Así, el potencial en los bornes de una celda electroquímica que realiza la electrolisis del agua no puede ser inferior al valor termodinámico de 1,23 voltios a la temperatura y la presión estándares cuando las disoluciones anódica y catódica están al mismo pH.

**[0013]** La rentabilidad económica está relacionada con el coste de la electricidad necesaria. El 80 % del precio del hidrógeno producido por vía electroquímica es debido al consumo eléctrico. Por lo tanto es deseable disminuir el consumo energético de procedencia electroquímica disminuyendo la agresividad de los medios utilizados (la potasa al 25 - 30 % se corresponde con un pH de 15 aproximadamente) para un funcionamiento en condiciones suaves de pH próximas a la neutralidad.

**[0014]** La solicitud FR2904330 describe un dispositivo de electrólisis de agua y su utilización para la producción de hidrógeno, comprendiendo dicho dispositivo un compartimento anódico y catódico, tal que dicho compartimento catódico contiene un medio electrolítico que comprende al menos un ácido débil apto para catalizar la reducción y una disolución electrolítica cuyo pH está comprendido entre 4 y 9.

**[0015]** No obstante, este dispositivo no permite reducir el potencial lo suficiente, y por lo tanto el consumo necesario de electricidad.

**[0016]** Torres y col. (Applied Microbiology and biotechnology 77, 3, 2007, 689 - 697) describen dispositivos de electrolisis que presentan un cátodo únicamente de grafito; ahora bien, dichos cátodos de grafito no presentan las características óptimas para la producción de hidrógeno mediante la reducción del agua.

**[0017]** Los microorganismos pueden adherirse espontáneamente a cualquier tipo de superficie y formar películas denominadas biopelículas constituidas por dichos microorganismos, una matriz de sustancias exopoliméricas (polisacáridos, proteínas, macromoléculas...) que secretan, sustancias producidas por los metabolismos microbianos y compuestos acumulados procedentes del medio o que surgen de la degradación de la superficie del soporte. Recientemente se ha descubierto que las biopelículas desarrolladas sobre las superficies conductoras son capaces de utilizar estas superficies para evacuar los electrones procedentes de su metabolismo (D. R. Bond y col., Science 295 (2002) 483, y L. M. Tender y col., Nature Biotechnology 20 (2002) 821; H. J. Kim y col., Enzyme and Microbial Technology 30 (2002) 145).

**[0018]** Se ha demostrado que otras biopelículas son capaces de catalizar la reducción del oxígeno sobre materiales tales como el acero inoxidable (A. Bergel y col., Electrochemistry Communications, 2005, 7, 900 - 904; FR 02 10009) que, en su estado inicial desprovisto de biopelícula, no son conocidos por asegurar unas velocidades elevadas de reducción del oxígeno. Estas biopelículas pueden ser aprovechadas para evacuar de la superficie colonizada los electrones del sistema hacia un compuesto disuelto, por ejemplo, oxígeno.

**[0019]** Tanto si son capaces de catalizar reacciones electroquímicas de oxidación como de reducción, estas biopelículas se denominarán a continuación biopelículas electroquímicamente activas o biopelículas EA.

**[0020]** Estas tecnologías se han desarrollado esencialmente para las pilas, es decir, para la producción de electricidad.

**[0021]** Recientemente se han utilizado estas pilas microbianas para ayudar a la producción de hidrógeno a partir de la fermentación de sustancias orgánicas tales como la glucosa (Liu y col., Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4317 - 4320; Call y col. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 3401 - 3406; Rozendal y col., International Journal of Hydrogen

Energy 31 (2006) 1632 - 1640).

**[0022]** No obstante, todas estas tecnologías utilizan platino, particularmente en forma de depósito sobre una base de carbono o de Ti con una carga de 0,35 a 5 mg de Pt/cm<sup>2</sup> en el cátodo para catalizar la reducción del agua.

5 Debido al coste asociado, estos sistemas no pueden ser contemplados más que para unas utilidades muy específicas, por ejemplo, cuando se desea un gas hidrógeno muy puro.

**[0023]** Los presentes inventores han puesto a punto, no obstante, un nuevo dispositivo electrolítico que comprende un cátodo realizado con un material no noble, un ácido débil como catalizador de la reducción del agua y  
10 un bioánodo de un material no noble. De forma inesperada, el dispositivo así producido permite potenciar la síntesis de hidrógeno y disminuir el consumo eléctrico hasta unos niveles muy inferiores a los de las tecnologías existentes.

**[0024]** Según un primer objeto, la presente invención concierne por tanto a un dispositivo de electrólisis mejorado destinado a la producción de hidrógeno mediante un procedimiento electroquímico, mediante la utilización conjunta  
15 de un bioánodo y de una catálisis catódica por ácidos débiles.

**[0025]** Así, el dispositivo según la invención comprende:

- un cátodo sumergido en una disolución electrolítica que comprende al menos un ácido débil y cuyo pH está  
20 comprendido entre 4 y 9;

- un ánodo sumergido en una disolución electrolítica apta para formar una biopelícula electroquímicamente activa en la superficie del ánodo y que comprende al menos un compuesto orgánico biodegradable y apto para ser oxidado en  
25 el ánodo.

**[0026]** El ánodo, con la biopelícula EA formada en su superficie y/o en la disolución electrolítica apta para formar una biopelícula EA, se designa aquí con el término « bioánodo » o ánodo microbiano.

**[0027]** El dispositivo según la invención comprende igualmente los siguientes modos de realización preferidos, así  
30 como una cualquiera de sus combinaciones:

- Dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo y dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el ánodo pueden ser idénticas o distintas. Así, cuando son idénticas, el dispositivo está formado por un solo compartimento; cuando son distintas (por ejemplo, en el caso de un pH diferente), el dispositivo está formado  
35 por dos compartimentos, uno anódico que comprende dicha disolución electrolítica anódica en la que está sumergido el ánodo, y el otro catódico, que comprende dicha disolución electrolítica catódica en la que está sumergido el cátodo, estando dichos compartimentos anódico y catódico separados por un elemento separador que permite la migración de los iones entre dichos compartimentos anódico y catódico.

40 - El material del ánodo se elige de entre cualquier material conductor sobre el que puedan formarse biopelículas, tal como, particularmente carbono, grafito, acero inoxidable, níquel, platino, DSA..., y que pueda eventualmente ser modificado mediante un depósito catalítico utilizado habitualmente para mejorar la conductividad (platino, paladio, etc.).

45 - El cátodo es de un material conductor o comprende dicho material conductor, particularmente al menos su superficie es o comprende dicho material conductor. Este material se elige de entre cualquier material conductor, preferiblemente distinto al carbono y cualquiera de sus formas, particularmente se elige de entre el grupo formado por las formas oxidadas o no de Fe, Cr, Ni o Mo, y sus diferentes aleaciones, particularmente acero inoxidable, particularmente los aceros 304L, 316L, 254 SMO. Se entiende por acero inoxidable las aleaciones que comprenden  
50 hierro, níquel y cromo que comprenden más de un 12 % de cromo, elegidas particularmente de entre (análisis químico en % en peso):

• 304L: C: 0,02 %, Cr: del 17 al 19 %, Ni: del 9 al 11 %;

55 • 316L: C: 0,02 %, Cr: 16 - 18 %, Ni: 11 - 13 %, Mo (molibdeno): 2 %,

• 430: C: 0,08 %, Cr: 16 - 18 %,

• 409: C: 0,06 %, Cr: 11 - 13 %, Ti (titanio),

• 254 SMO, etc...

- Dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo contiene al menos un ácido débil apto para catalizar la reducción. Preferiblemente, el pH está así comprendido entre 7 y 8,5, más preferiblemente es de aproximadamente 8;

- Como ácidos débiles se prefieren aquellos que presentan una forma ácida al pH elegido para la disolución en la que se sumerge el cátodo; particularmente se pueden citar las diferentes especies ácido-básicas del fosfato, tales como ácido ortofosfórico, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, ácido láctico, ácido glucónico y/o sus mezclas. Particularmente se prefieren dihidrogenofosfato o hidrogenofosfato, y más preferiblemente dihidrogenofosfato o una mezcla de hidrogenofosfato / dihidrogenofosfato;

- La concentración de dicho ácido débil puede estar comprendida entre 0,1 y la solubilidad de dicho ácido débil en la disolución electrolítica en la que se sumerge el cátodo. Así, en el caso del dihidrogenofosfato, la concentración es generalmente inferior a 1,5 moles por litro, más preferiblemente de aproximadamente de 0,5 moles por litro.

- Ventajosamente, se utiliza una mezcla de hidrogenofosfato / dihidrogenofosfato para la realización de un medio tamponante aproximadamente a pH 8;

- Dicha disolución electrolítica en la que se sumerge el ánodo presenta generalmente un pH comprendido entre 4 y 9; preferiblemente, el pH de la disolución electrolítica en la que se sumerge el ánodo es idéntico al de la disolución electrolítica en la que se sumerge el cátodo, más preferiblemente el pH es neutro, comprendido entre 6 y 8.

- Las reacciones en el ánodo y en el cátodo pueden realizarse a un pH próximo; preferiblemente aproximadamente igual a 7; también se puede eliminar el elemento separador entre los dos compartimentos. No obstante, si fuera necesario, dicho elemento separador puede separar los dos compartimentos; dicho elemento separador puede ser entonces un puente electroquímico conocido por el experto en la técnica, tal como una membrana de intercambio de protones (PEM), una membrana catiónica, una cerámica, una membrana de ultrafiltración (UF), una membrana de intercambio de aniones (AEM), una membrana bipolar, o incluso un simple separador polimérico o cualquier otra separación que permita la conducción iónica conocido por el experto en la técnica; también se pueden citar a título ilustrativo las membranas comerciales Nafion® 117 ó 1135, ó CM1-7000S.

- Dicha disolución electrolítica en la que se sumerge el ánodo comprende ventajosamente uno o varios microorganismos o conjuntos de microorganismos procedentes de medios naturales (efluentes acuosos, lodos, compost, sedimentos...), conocidos por formar biopelículas EA en la superficie del ánodo (Du y col., *Biotechnology Advances* 25 (2007), págs. 464 - 482, Rozendal y col., *Trends in Biotechnology* 26 (2008), págs. 450 - 459); es lo que sucede con, por ejemplo, los microorganismos presentes en los sedimentos marinos. De forma original, ninguna celda electrolítica había implementado nunca sedimentos marinos como disolución electrolítica en el ánodo para la producción de hidrógeno. Estos bioánodos marinos presentan dos ventajas: i) permiten trabajar con salinidades elevadas, lo que es muy beneficioso ya que así se disminuye la resistencia interna del electrolizador (los ánodos formados a partir de efluentes son conocidos por no aceptar salinidades fuertes, lo que aumenta la resistencia interna de las celdas) y ii) el hecho de trabajar a unas salinidades elevadas podría permitir la reducción de las reacciones parásitas de metanogénesis, particularmente porque a los microorganismos productores de metano no les gustan las salinidades fuertes.

- Dicha disolución electrolítica en la que se sumerge el ánodo contiene ventajosamente sedimentos marinos, y es preferiblemente de agua de mar o una disolución electrolítica con una salinidad similar;

- Como compuesto orgánico biodegradable apto para ser oxidado en el ánodo, se puede citar cualquier compuesto orgánico, natural o sintético, derivado de biomasa, por ejemplo o a título ilustrativo, tal como el ácido acético o un acetato tal como el acetato de sodio. El término biodegradable indica que el compuesto orgánico es apto para ser transformado por los microorganismos. Ventajosamente, el compuesto orgánico puede elegirse de entre los ácidos débiles descritos anteriormente.

**[0028]** El dispositivo según la invención asocia la catálisis de la reducción del agua por ácidos débiles, una reacción anódica de oxidación de sustancias orgánicas por microorganismos que permite la obtención de un potencial teórico de la celda electrolítica de 0,11 voltios a pH 7, en el caso del acetato, y por lo tanto bastante más débil que el potencial de 1,23 V requerido para la electrolisis del agua.

[0029] Dicho dispositivo puede ser particularmente un electrolizador.

[0030] Dicho dispositivo puede adoptar geometrías diversas, particularmente en función del tamaño de la instalación. La geometría del dispositivo no es crítica y puede ser optimizada por el experto en la técnica según las técnicas conocidas por sí mismo.

[0031] Generalmente, los compartimentos anódico y catódico están separados por una o varias membrana(s), intermedia(s) que asegura(n) el paso de los iones entre las dos disoluciones electrolíticas. Así, se puede citar el modo de realización según el cual el compartimento catódico es un tubo sumergido en la disolución electrolítica del compartimento anódico y en el que hay dispuestas una o varias membrana(s) en la base del tubo catódico y/o en las paredes laterales del tubo catódico, sumergidas en la disolución electrolítica del compartimento anódico. Los dibujos 1 y 2 de los siguientes ejemplos ilustran estos modos de realización.

[0032] Ventajosamente, la forma y la estructura del sistema según la invención pueden ser concebidas de forma que se creen las superficies de intercambio más importantes posibles para cada una de las zonas funcionales. Particularmente se pueden citar estructuras porosas del tipo espumas o fieltros, y cualquier tipo de estructura de gran superficie específica o con un elevado grado de vacíos conocida en el estado de la técnica. Asimismo, las formas de tipo hélice, dendritas, rejilla, etc. que aumentan la superficie de cada elemento para un volumen dado, pueden ser favorables para su eficacia. La forma puede concebirse igualmente en correlación con la hidrodinámica del medio para los entornos líquidos circulantes o agitados. La geometría del ánodo podrá ser optimizada en función de los requisitos conocidos de las catálisis electromicrobianas, en particular para favorecer la adhesión de las células bacterianas y la transferencia electrónica entre las células y el electrodo. El cátodo podrá ser optimizado para favorecer el desprendimiento gaseoso y la rápida evacuación de las burbujas. En este punto se podrán aprovechar las diferentes tecnologías desarrolladas para el diseño de electrodos con desprendimiento gaseoso.

[0033] Dicho dispositivo puede comprender igualmente, además, cualquier elemento utilizado habitualmente en las instalaciones de electrólisis de agua en medio alcalino, como por ejemplo, medios para recoger el hidrógeno así formado tales como un caudalímetro, una válvula, un compresor y/o uno o varios electrodo(s) de referencia tal(es) como el electrodo de calomelanos saturado (ECS), amperímetros, voltímetros, un generador de tensión o de corriente, etc.

[0034] Dicho(s) microorganismos(s) que forma(n) una biopelícula EA en la superficie del ánodo puede(n) existir espontáneamente en la disolución electrolítica del ánodo. Alternativamente o acumulativamente, puede contemplarse la siembra de la disolución electrolítica con microorganismo(s) adaptado(s) en todas las formas posibles (inóculos, caldos de cultivo, liofilizados, etc.). Para ello se pueden utilizar como inóculo las muestras de medios conocidos por contener microorganismos que forman fácilmente biopelículas EA, tales como lodos de efluentes acuosos (de depuradoras, por ejemplo), sedimentos o biopelículas, por ejemplo, marinos, composts, cultivos puros de microorganismos o cualquier otro medio conocido por el experto en la técnica para proporcionar biopelículas EA. Se podrá aprovechar la siembra con las muestras de biopelículas EA recogidas previamente en los ánodos de cualquier sistema que implemente biopelículas EA, tales como las pilas de combustible microbianas, por ejemplo. En efecto, se sabe que las biopelículas EA constituyen buenos inóculos para volver a formar biopelículas EA. Los primeros trasplantes aseguran a menudo un aumento significativo de la actividad catalítica. También se podrán utilizar cultivos puros de microorganismos conocidos por su capacidad para formar biopelículas EA, tales como *Geobacter*, *Desulfuromonas*, *Shewanella*, *Geopsychrobacter*, *Rhodoferrax*, *Geothrix*, etc., y cualquier cepa EA conocida en el estado de la técnica.

[0035] La siembra con uno o varios inóculos puede realizarse al comienzo de la puesta en marcha del dispositivo, también puede eventualmente renovarse en el transcurso del funcionamiento para reactivar el dispositivo, por ejemplo, para paliar una disminución de su eficacia o después de un incidente de funcionamiento.

[0036] La presente invención concierne igualmente al procedimiento electroquímico de producción de hidrógeno, por medio del dispositivo según la invención. Así, el procedimiento comprende el paso de una corriente en un dispositivo según la invención, tal que el ánodo y el cátodo están unidos a dos bornes opuestos de una fuente de corriente o de potencial. A este efecto se podrá utilizar cualquier dispositivo que permita el suministro de una corriente o el mantenimiento de una diferencia de potencial, por ejemplo, un potencióstato, una alimentación estabilizada o un panel fotovoltaico. Generalmente, el intervalo de potencial está comprendido 0,1 - 5 V, particularmente entre 0,2 y 2 V.

**[0037]** La intensidad depende particularmente de la producción deseada y de la superficie de los electrodos.

**[0038]** Dicho procedimiento puede implementarse en un amplio intervalo de condiciones operativas de temperatura o de presión; particularmente se prefiere operar a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 5 80°C y a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 30 bares.

**[0039]** El agua utilizada para la disolución electrolítica catódica no tiene que seguir necesariamente unos criterios de pureza en particular; así, el agua de la disolución electrolítica puede ser agua de mar o agua destilada, siempre que el ácido débil utilizado y eventualmente los iones electrolitos de soporte (tales como KCl, NaCl, etc...) estén en 10 una cantidad suficiente para asegurar la conductividad del medio de reacción.

**[0040]** El procedimiento según la invención puede comprender igualmente una etapa preliminar de polarización mediante el paso de una corriente impuesta o el mantenimiento de una tensión en uno y/u otro de los electrodos a un potencial impuesto, correspondiente al potencial termodinámico teórico de la reacción de oxidación y/o de 15 reducción que se va a iniciar.

**[0041]** A este respecto, estos elementos están al alcance del experto en la técnica.

**[0042]** La presente invención concierne igualmente a una instalación, particularmente para la producción de 20 hidrógeno, que comprende un dispositivo según la invención.

**[0043]** La presente invención, que permite la producción de hidrógeno por vía electroquímica a baja temperatura, se distingue por tanto por:

25 - un bajo consumo eléctrico,

- un funcionamiento en unas condiciones de pH más suaves que con la utilización de potasa (procedimiento industrial actual),

30 - la utilización de un catalizador homogéneo (ácidos débiles) de la reacción catódica que permite la sustitución de los metales nobles utilizados habitualmente para el cátodo (Pt, Ni, utilizados en los procedimientos actuales) por metales menos nobles, tales como el acero, y

- la utilización de biomasa para la reducción del potencial de la reacción anódica.

35

**[0044]** Otros objetos, características y ventajas de la invención se apreciarán mejor con la lectura de la descripción que sigue, proporcionada a título ilustrativo y no limitante.

#### FIGURAS

40

#### **[0045]**

La figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo según la invención en el que (1) representa el compartimento catódico, (2) representa una membrana permeable, (3) representa el ánodo, (4) representa un 45 dispositivo para la medición de la producción del hidrógeno formado y (5) representa una válvula.

La figura 2 representa la producción de hidrógeno en función de la tensión en los bornes de la celda de electrólisis (dibujo 1)

50 La figura 3 representa las curvas de polarización trazadas a partir de los resultados obtenidos durante la polarización de los electrodos, variando el  $E_{cell}$  entre 0 y 2 V. Para cada  $E_{cell}$ , se obtiene una corriente; además, el potencial catódico se mide con respecto a un electrodo de referencia, y después se deduce el potencial anódico ( $E_{cell} - E_{cath}$ ).

55 La figura 4a representa el consumo energético en función de la capacidad de producción para los dispositivos según la invención y los de la técnica anterior.

La figura 4b es una ampliación de la figura 4a para las producciones bajas.

**EJEMPLOS**

*1. Montaje experimental*

5 **[0046]** Los experimentos se han realizado en un reactor electroquímico que comprende dos compartimentos distintos que se describen a continuación:

Compartimento catódico donde tiene lugar la producción de hidrógeno

10 **[0047]** Tubo de plexiglás de 6 cm de diámetro con una altura de líquido de 30 cm, es decir, un volumen catódico de 0,85 l. El cátodo está constituido por dos placas de acero inoxidable 254 SMO correspondientes a una superficie geométrica total de 50 cm<sup>2</sup>, está sumergido en el medio catódico formado por tampón de fosfato (0,5 M, pH 8).

**[0048]** Se han probado dos diseños de compartimento:

15 Diseño 1: se fija una membrana (Nafion® 117) en el fondo del tubo que define una superficie de intercambio de 28 cm<sup>2</sup> (diámetro: 6 cm).

20 Diseño 2: se fija una membrana (CM1-7000S- Membranes International INC EE.UU.) en 3 ventanas rectangulares (20 x 1,5 cm<sup>2</sup>) abiertas en la periferia del fondo del tubo que definen una superficie total de intercambio de 90 cm<sup>2</sup> (20 \* 1,5 cm).

**[0049]** El extremo superior del tubo está cerrado herméticamente, y el gas producido es recogido a través de un caudalímetro de bola para evaluar la producción de hidrógeno.

25 Compartimento anódico donde tiene lugar la oxidación del acetato catalizada por una biopelícula marina EA

**[0050]** Tubo de plexiglás de 20 cm de diámetro con una altura del líquido de 80 cm, es decir, un volumen catódico de 25 l.

30 **[0051]** El ánodo es un fieltro de carbono (carbono Lorraine) con una superficie geométrica de 2.500 cm<sup>2</sup> (1/4 m<sup>2</sup>) sumergido en agua de mar natural (pH 7) en la que se ha disuelto acetato de sodio (2 g/l)

35 **[0052]** El bioánodo de este compartimento se ha preparado utilizando un inóculo formado por una biopelícula marina recogida en La Tremblade (océano Atlántico). El electrodo de carbono se ha polarizado a -0,2 V/ECS durante 15 días, durante los cuales la corriente ha aumentado fuertemente (hasta 0,4 A/m<sup>2</sup>), demostrando la eficacia del bioánodo para la oxidación del acetato.

40 **[0053]** El extremo del compartimento catódico que comprende la membrana se sumerge en el compartimento anódico. Se impone una diferencia de potencial, designada por el Ecell (el potencial en los bornes de la celda de electrólisis), entre los dos electrodos con la intermediación de un potencióstato (VMP2 de Biologic) o de un panel solar acoplado a una resistencia de valor variable, y se mide la corriente producida. Igualmente se utiliza un electrodo de referencia, sumergido en el compartimento catódico, para seguir los rendimientos de los dos electrodos (medición del potencial del cátodo y deducción del potencial del ánodo).

45 *2. Resultados del diseño 1 + potencióstato*

**[0054]** Los resultados obtenidos con el compartimento catódico según el diseño 1, es decir, una membrana en el fondo del tubo catódico, están recogidos en la tabla 1.

50

*Tabla 1: diseño 1*

Ecell (V)	I en mA	Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	Producción de H <sub>2</sub> (mUh)	Rendimiento farádico	Consumo energético kWh/m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Consumo energético kWh/Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>
0,0	0,0	0,0	0	-	-	-



0,2	2,5	0,5	Visible	-	-	-
0,4	5,0	1,0	Visible	-	-	-
0,6	14,0	2,8	4,8	74	1,8	1,9
0,8	29,0	5,8	11,4	85	2,0	2,3
<b>1,0</b>	<b>44,0</b>	<b>8,8</b>	<b>19,8 / 9,9*</b>	<b>97</b>	<b>2,2</b>	<b>2,5</b>
1,2	59,0	11,8	31,2	114	2,3	2,5
1,4	75,0	15,0	42,0	121	2,5	2,8
1,6	91,0	18,2	49,2	117	3,0	3,3
1,8	107,0	21,4	54,6	110	3,5	3,9
2,0	125,0	25,0	60,0	104	4,2	4,6

\* valor para una superficie llevada a 25 cm<sup>2</sup>

**[0055]** La figura 2 representa la producción de hidrógeno en función del potencial en los bornes de la celda de electrólisis (Ecell). Finalmente se han trazado las curvas de polarización para observar los rendimientos individuales de cada uno de los electrodos (figura 3).

5

**[0056]** Estos primeros resultados demuestran que es posible producir hidrógeno en una celda electroquímica aplicando potenciales muy bajos entre el cátodo y el ánodo, y todo esto en un medio a pH neutro (7 - 8): se detecta una corriente para un potencial de 0,2 V, para el que se observa un débil desprendimiento gaseoso. A continuación, cuando el potencial de la celda aumenta (tabla 1 y figura 2), la producción de hidrógeno aumenta.

10

**[0057]** A título comparativo, para una producción del orden de 20 mU/h (correspondiente a 10 ml/h para una superficie llevada a 25 cm<sup>2</sup>), es decir, una producción de corriente de de 8,8 A/m<sup>2</sup>, es necesario un potencial de celda de 1,0 V, mientras que se necesitarían 1,90 V para un funcionamiento en un medio de potasa concentrada, y 1,67 V para una celda de electrólisis que comprende un compartimento catódico que contiene fosfato (0,5 M) y un compartimento anódico que contiene potasa concentrada (tal como el descrito en el documento FR 2 904 330 (tabla 4)).

15

**[0058]** Se observa por tanto una disminución de más del 40 % en el potencial necesario, bien sea una disminución del 49 % en el consumo eléctrico con respecto al funcionamiento en un medio de potasa, o bien del 40 % con respecto al sistema de fosfato en el cátodo combinado con potasa en el ánodo.

20

**[0059]** En el transcurso de los ensayos, el potencial del cátodo varía entre -0,76 y -2,09 V/ECS, mientras que el potencial del ánodo varía entre -0,56 y -0,09 V/ECS cuando la corriente producida pasa de 2,5 a 125 mA (figura 3): la evolución del potencial del ánodo muestra que este bioánodo es capaz de proporcionar mucha corriente y no es el factor limitante. En el lado catódico, el potencial se extiende en una gama más amplia, y el rendimiento farádico es más bajo en los Ecell más bajos y alcanza (incluso supera) los 100 % para el Ecell superior o igual a 1,2 V. De hecho, para el Ecell inferior a 1,2 V, la corriente es relativamente baja y la parte de corriente residual (que se obtendría sin fosfato en disolución) con respecto a la corriente total es más importante. Los rendimientos superiores al 100 % pueden explicarse por una difusión en el compartimento catódico del dióxido de carbono formado en el ánodo durante la oxidación del acetato, lo que permite disminuir particularmente la pureza del hidrógeno recogido o modificar la composición del gas recogido.

25

30

### 3. Resultados del diseño 2 + potencióstato

35

**[0060]** Los resultados obtenidos con el compartimento catódico según el diseño 2, es decir, una membrana adherida a tres ventanas en el fondo del tubo catódico, están recogidos en las tablas 2 y 3: se han ensayado dos disoluciones catódicas, una constituida por agua de mar + fosfato (0,5 M, pH 8) y la otra constituida por fosfato (0,5 M, pH 8) disuelto en agua destilada. Con respecto a los resultados obtenidos con el diseño 1, las corrientes suministradas para un potencial de celda dado son aún más elevadas con este nuevo diseño (cotéjense las tablas y

las curvas de polarización de la figura 3): se obtiene una producción respectivamente de 3,6 y 7,4 ml/h en agua de mar y en agua destilada a partir de un potencial de celda de 0,4 V. En las curvas de polarización (figura 3), se puede remarcar que las curvas anódicas son muy semejantes y que la modificación del diseño tiene sobre todo consecuencias en la rama catódica: la superficie de membrana más grande permite una mejor repartición de las líneas de campo, y por lo tanto, un aumento en la superficie activa del cátodo. Por otro lado, la modificación del medio catódico (agua de mar o agua destilada) implica unas diferencias importantes: el aumento de la conductividad está bastante lejos de tener el efecto previsto - menos pérdidas por caída ohmica, por lo que la eficacia de producción aumenta - por el contrario, parecería que los numerosos constituyentes del agua de mar son un freno para la reducción de los átomos de hidrógeno de las especies de fosfatos, y por lo tanto, para la producción de hidrógeno (competición adsorción / reacción). Igualmente se puede pensar que la contaminación de la membrana por los iones Na<sup>+</sup> que bloquearían los sitios de intercambio iónico de la membrana e inducirían una caída óhmica, disminuirían los rendimientos del sistema.

Tabla 2: diseño 2 agua de mar

15

Ecell (V)	I en mA	Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	Producción de H <sub>2</sub> (ml/h) *	Consumo energético kWh/m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Consumo energético kWh/Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>
0,0	0,0	0,0	0,0	-	-
0,2	1,5	0,3	visible	-	-
0,4	10,5	2,1	3,6	1,2	1,3
0,6	43,0	8,6	19,4	1,3	1,5
0,8	80,0	16,0	37,1	1,7	1,9
1,0	115,0	23,0	53,3	2,2	2,4
1,2	125,0	25,0	58,0	2,6	2,9
1,4	170,0	34,0	78,8	3,0	3,4
1,6	200,0	40,0	92,7	3,5	3,8
1,8	276,0	55,2	128,0	3,9	4,3
2,0	358,0	71,6	166,0	4,3	4,8

\* Evaluada a partir de las mediciones obtenidas con el diseño 1 para I < 80 mA, para I > 80 mA, rendimiento farádico tomado igual al 100 %.

Tabla 3: diseño 2 agua destilada

Ecell (V)	I en mA	Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	Producción de H <sub>2</sub> (ml/h) *	Consumo energético kWh/m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Consumo energético kWh/Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>
0,0	0,0	0,0	0	-	-
0,2	1,5	0,3	Visible	-	-
0,4	16,0	3,2	7,4	1,2	1,3
0,6	63,0	12,6	29,2	1,1	1,3

0,8	112,0	22,4	51,9	1,7	1,9
1,0	160,0	32,0	74,2	2,2	2,4
1,2	207,0	41,4	96,0	2,6	2,9
1,4	250,0	50,0	115,9	3,0	3,4
1,6	302,0	60,4	140,0	3,5	3,8
1,8	357,0	71,4	165,6	3,9	4,3
2,0	410,0	82,0	190,1	4,3	4,8

\* Evaluada a partir de las mediciones obtenidas con el diseño 1 para  $I < 80$  mA, para  $I > 80$  mA, rendimiento farádico tomado igual al 100 %.

#### 4. Resultados del diseño 2 + acoplamiento de energía renovable

**[0061]** Finalmente se han realizado ensayos acoplando el reactor provisto del compartimiento catódico con el diseño 2 (agua destilada + fosfato 0,5 M a pH 8, cátodo de 25 cm<sup>2</sup> de superficie geométrica) con un panel fotovoltaico. La tensión suministrada por el panel a la celda electroquímica se ha regulado mediante la introducción en el circuito de una resistencia variable (de 1 a 10 Ω).

**[0062]** Los resultados, recogidos en la tabla 4, están lejos de los mejores en términos de producción: se producen 11 ml/h de hidrógeno con una tensión de la celda de 0,4 V (línea en negrita) es decir, una disminución de 0,6 V del potencial necesario con respecto al diseño 1 que, recordemos, ya permitía dividir por 1,7 (y más) el potencial necesario durante la electrolisis en medio de potasa o de potasa + fosfato catódico.

Tabla 4: diseño 2 + fotovoltaico

15

Ecell (V)	I en mA	Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	Producción de H <sub>2</sub> (ml/h) *	Consumo energético kWh/m <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Consumo energético kWh/Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>
0,00	0	0,0	0,0	-	-
<b>0,41</b>	<b>27</b>	<b>10,8</b>	<b>10,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1,2</b>
0,81	111	44,4	51,5	1,7	1,9
1,12	166	66,4	77,0	2,4	2,7
1,73	383	153,2	177,6	3,7	4,1
2,20	530	212,0	245,8	4,7	5,3

#### 5. Resultados comparativos

**[0063]** En términos de consumo energético por Nm<sup>3</sup> de hidrógeno producido (N = condiciones normales = 273 K), el beneficio es muy importante. Para una producción del orden de 10 - 11 mUh en un cátodo de acero inoxidable (superficie geométrica de 25 cm<sup>2</sup>), se obtiene el siguiente orden, desde el más consumidor al menos energívoro (resumen de las tablas 1 a 4):

Técnica industrial actual:

25

Catódico de potasa a pH 15 y anódico de potasa a pH 15: 4,9 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>

Documento FR2 904 330:

Catódico de fosfato (0,5 M, pH 8) y anódico de potasa a pH 15: 4,3 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup>.

Dispositivo según la invención:

5

- catódico de fosfato (0,5 M, pH 8) y anódico del biodiseño 1 a pH 7:

2,5 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> (teniendo en cuenta la superficie geométrica de 50 cm<sup>2</sup>)

10 - catódico de fosfato (0,5 M, pH 8) y anódico del biodiseño 2 a pH 7:

1,2 kWh/ Nm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup>

15 **[0064]** El dispositivo según la invención permite reducir el consumo energético en más del 49 % (diseño 1) y del 75 % (diseño 2) con respecto a la técnica industrial, y del 40 % (diseño 1) y del 72 % (diseño 2) con respecto al documento FR 2904330.

20 **[0065]** El dispositivo según la invención se ha comparado igualmente con las tecnologías de producción de hidrógeno a partir de sustancias orgánicas, utilizando un cátodo de un material noble, tales como los descritos por Liu y col., Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 4317 - 4320; Call y col., Environ Sci. Technol. 2008, 42, 3401 - 3406; Rozendal y col., International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1632 - 1640.

**[0066]** Resulta que:

25 • para un mismo potencial de celda sobre un intervalo que varía entre 0 y 1,2 V, las producciones de hidrógeno notificadas por estos autores son todas inferiores a las obtenidas según la invención. Por otro lado, según la invención, el sistema permite alcanzar unas velocidades de producción del orden de 0,1 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup> de cátodo, bastante más importantes que las notificadas, que son todas inferiores a 0,005 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup> de cátodo (véanse las figuras 4a y 4b). Además, para producir 0,1 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>, el consumo energético según la invención es del orden de 5 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>. En las condiciones con un medio de potasa concentrada, este consumo se corresponde con una velocidad de producción por unidad de superficie 20 veces más baja.

30 • por otro lado, para la producción más elevada notificada en la bibliografía (5,2 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>, véase Call y col., *supra*), el consumo energético es de 2 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>; pasa a 1,3 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> al utilizar el dispositivo según la invención (cátodo de acero y una concentración de fosfato de 0,5 M), es decir, una disminución del 35 %.

**[0067]** Este último resultado se debe comparar con la disminución del 13 % (4,3 vs 4,9 kWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>) obtenida con la sustitución por el cátodo de acero y la presencia de ácidos débiles solos.

40 **[0068]** Este resultado demuestra bien la sinergia del bioánodo combinado con la catálisis del ácido débil en el cátodo.

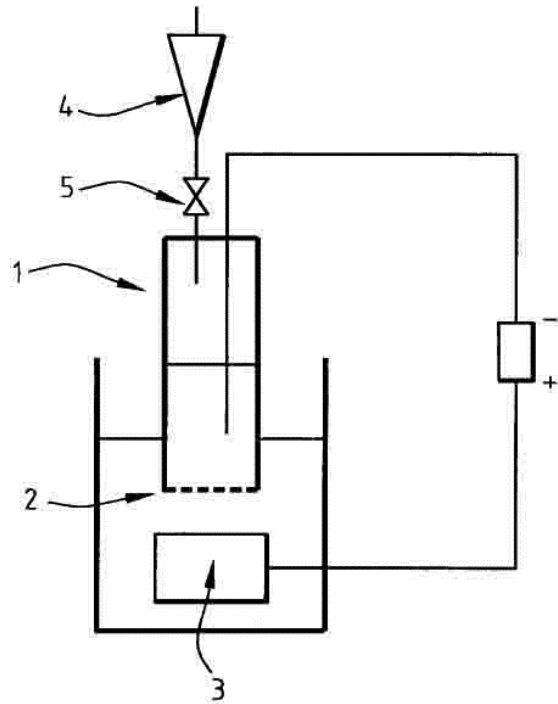
• finalmente, estos autores trabajan con un cátodo que contiene platino, contrariamente al dispositivo según la invención, que implementa cátodos de acero inoxidable, un material industrial por excelencia.

45

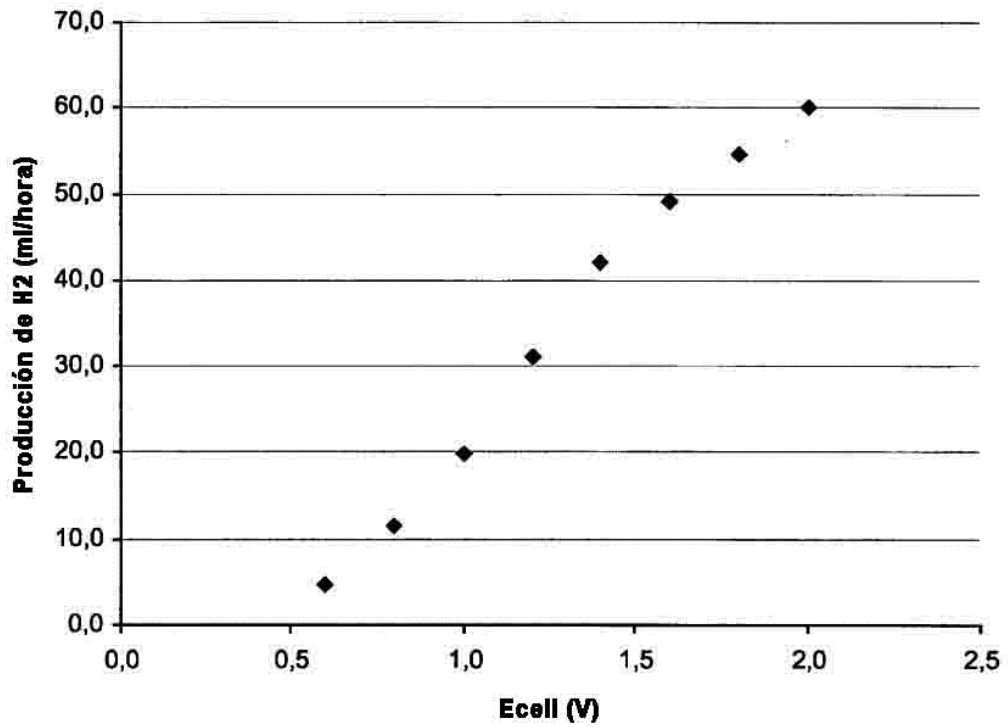
**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo de electrólisis que comprende:
  - 5 - un cátodo sumergido en una disolución electrolítica que comprende al menos un ácido débil y cuyo pH está comprendido entre 4 y 9;
    - un ánodo sumergido en una disolución electrolítica apta para formar una biopelícula electroquímicamente activa en la superficie del ánodo y que comprende al menos un compuesto orgánico biodegradable y apto para ser oxidado en el ánodo, tal que el cátodo es o comprende un material elegido de entre las formas oxidadas o no de Fe, Cr, Ni o Mo, y sus diferentes aleaciones, particularmente acero inoxidable, particularmente los aceros 304L, 316L, 254 SMO.
  - 10 2. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo y dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el ánodo son idénticas.
  - 15 3. Dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo comprende al menos un ácido débil a un pH comprendido entre 7 y 8,5.
  - 20 4. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el ánodo comprende uno o varios microorganismos o conjuntos de microorganismos procedentes de medios naturales, conocidos por formar biopelículas electroquímicamente activas en la superficie del ánodo.
  - 25 5. Dispositivo según la reivindicación 4, en el que dicho o dichos microorganismos es/son sembrado(s) en dicha disolución de electrolito.
  - 30 6. Dispositivo según la reivindicación 5, en el que dicha siembra se realiza mediante la adición de uno o varios inóculos elegidos de entre lodos de efluentes acuosos, sedimentos marinos, biopelículas, composts o cultivos puros de microorganismos.
  - 35 7. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la disolución electrolítica en la que está sumergido el ánodo contiene sedimentos marinos o contiene una concentración salina similar a la del agua de mar.
  - 40 8. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho ácido débil se elige de entre uno o varios ácidos del grupo que comprende ácido ortofosfórico, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, ácido láctico, ácido glucónico y/o sus mezclas.
  - 45 9. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la concentración de dicho ácido débil está comprendida entre 0,1 moles por litro y la solubilidad de dicho ácido, en la disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo.
  - 50 10. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 a 9, tal que dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el cátodo y dicha disolución electrolítica en la que está sumergido el ánodo son distintas y están separadas por un elemento separador entre los compartimentos anódico y catódico que permite la migración de los iones entre dichos compartimentos.
  - 55 11. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto orgánico apto para ser oxidado se elige de entre el grupo que comprende ácido acético o un acetato.
  12. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende uno o más medios para recoger el hidrógeno formado.
  13. Procedimiento electroquímico de síntesis de hidrógeno que comprende la implementación de un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo y el cátodo están unidos a dos bornes opuestos de una fuente de corriente o de potencial.
  14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que uno y/u otro del (los) electrodos está(n) previamente polarizado(s).

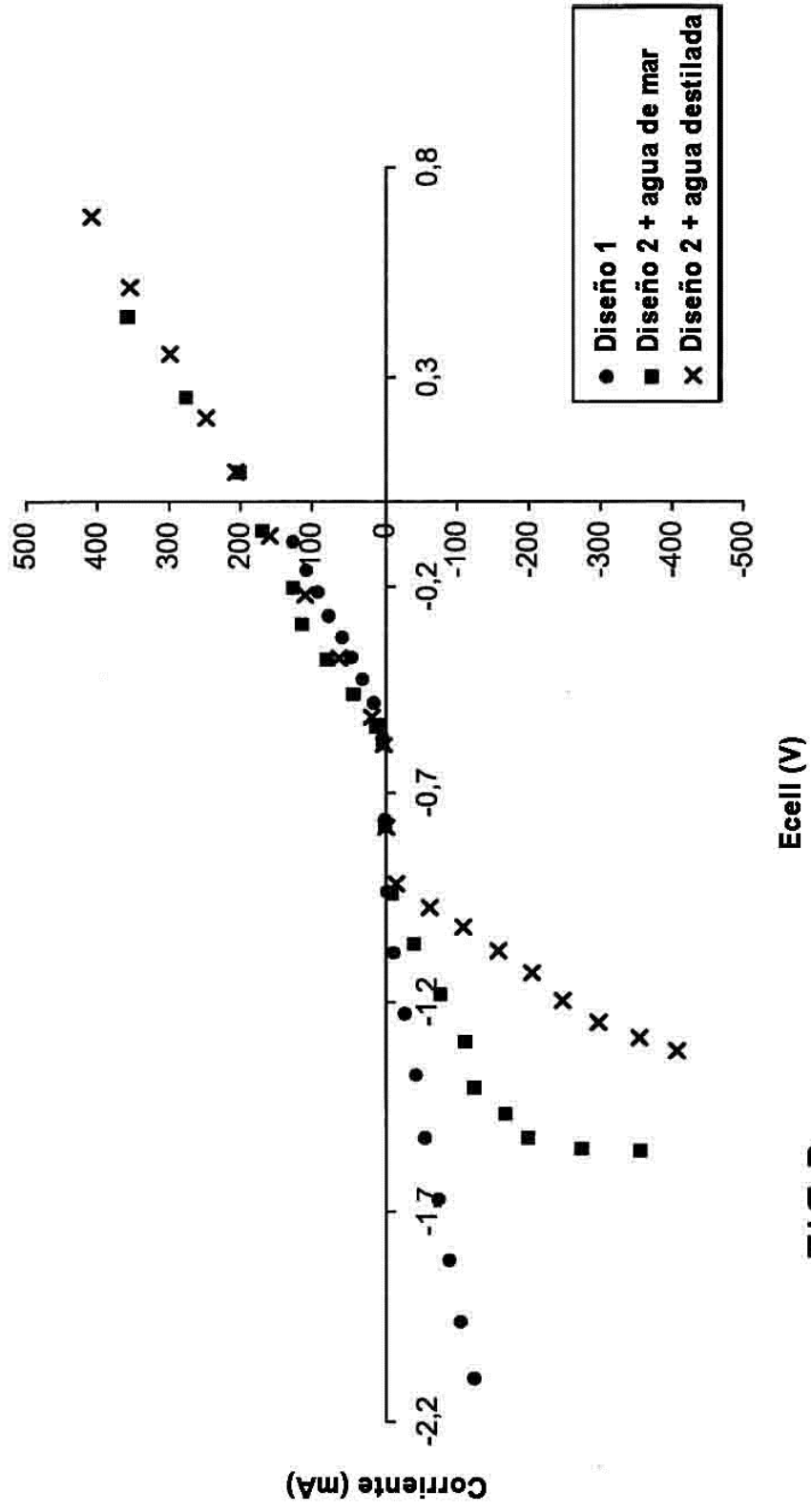
15. Instalación que comprende un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.



**FIG.1**

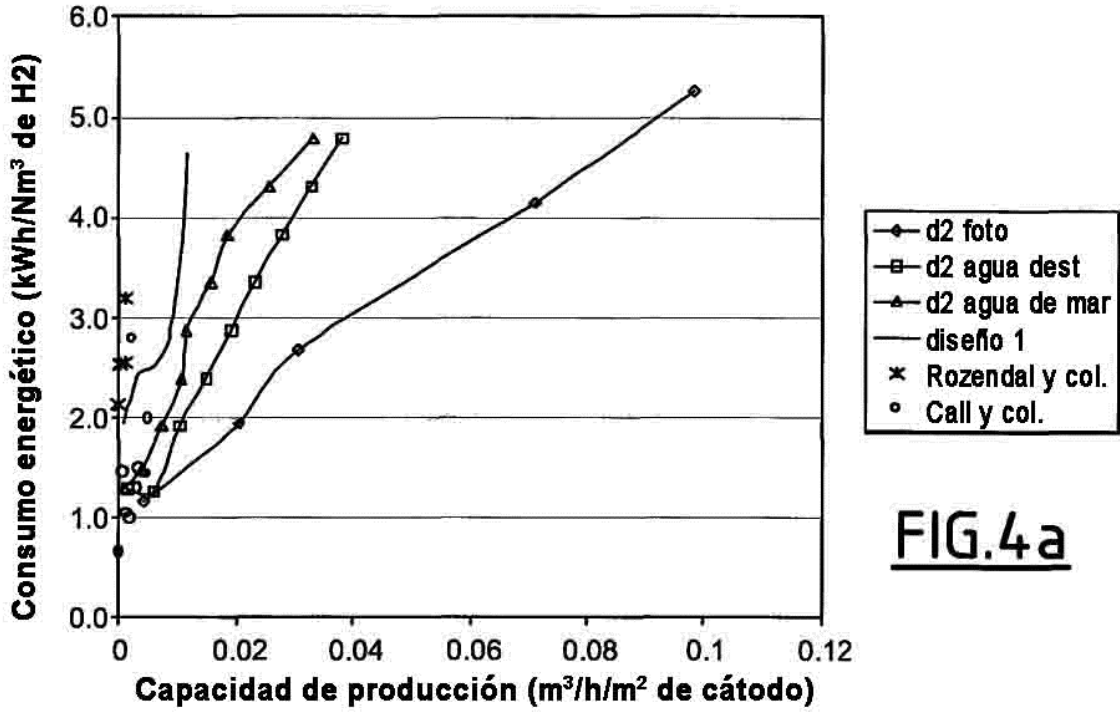


**FIG.2**

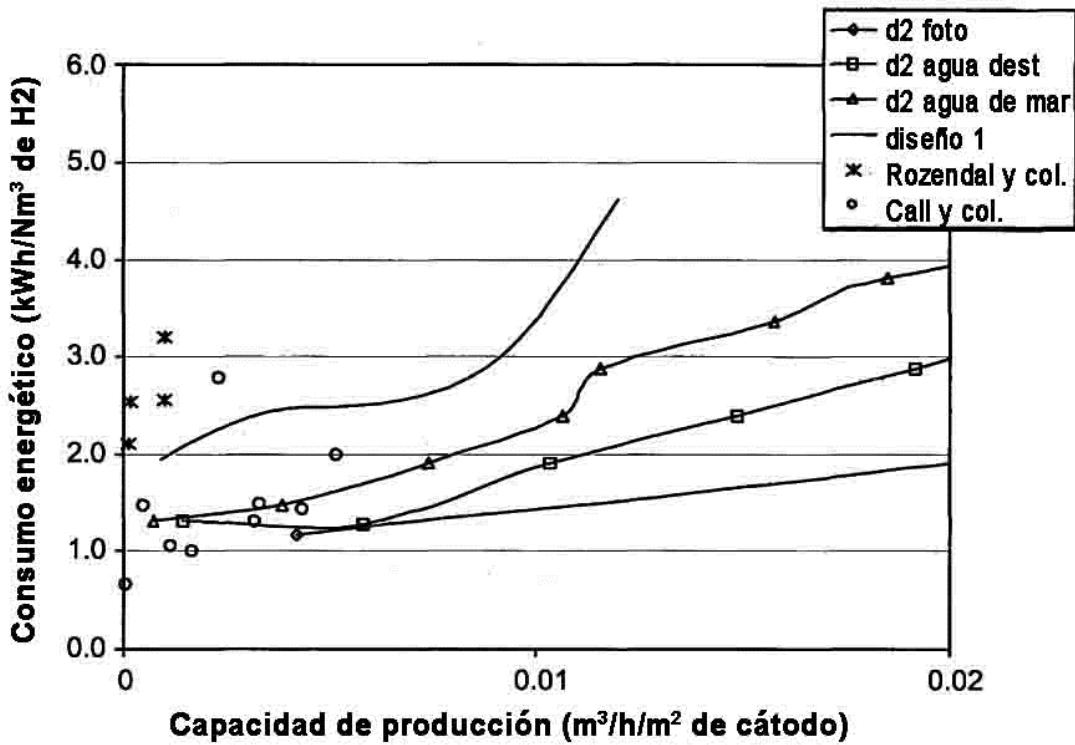


**FIG.3**





**FIG.4a**



**FIG.4b**