

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 852**

51 Int. Cl.:

C25B 3/04 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2016 PCT/EP2016/061177**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16188829**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2016 E 16724025 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3280834**

54 Título: **Sistema de electrólisis para la utilización electroquímica de dióxido de carbono con unidad donadora de protones y procedimiento de reducción**

30 Prioridad:

22.05.2015 DE 102015209509

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

08.01.2020

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werner-von-Siemens-Straße 1
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSE, RALF;
NEUBAUER, SEBASTIAN;
RELLER, CHRISTIAN;
SCHMID, GÜNTER y
VOLKOVA, ELENA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 736 852 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

Sistema de electrólisis para la utilización electroquímica de dióxido de carbono con unidad donadora de protones y procedimiento de reducción.

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento de reducción y a un sistema de electrólisis para la utilización electroquímica de dióxido de carbono. El dióxido de carbono se introduce en una célula electrolítica y se reduce en un cátodo.

Estado del arte

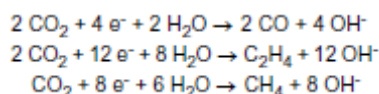
10 Actualmente, aproximadamente el 80% de la demanda de energía en todo el mundo es cubierta mediante la combustión de combustibles fósiles, cuyos procesos de combustión provocan por año una emisión global de aproximadamente 34000 toneladas de dióxido de carbono hacia la atmósfera. Mediante esa liberación hacia la atmósfera se elimina la mayor parte de dióxido de carbono, lo cual, en el caso de una central eléctrica de lignito puede ascender hasta 50000 toneladas por día. El dióxido de carbono pertenece a los así llamados gases de efecto invernadero, cuyos efectos negativos en la atmósfera y el clima son debatidos. Puesto que el dióxido de carbono se ubica termodinámicamente muy reducido, sólo difícilmente puede reducirse formando productos reutilizables, lo cual
15 hasta el momento ha dejado en la teoría, así como en el mundo académico, la reutilización efectiva de dióxido de carbono.

20 Una eliminación natural del dióxido de carbono tiene lugar por ejemplo mediante fotosíntesis. De este modo, en un proceso separado temporalmente, y en el plano molecular separado espacialmente en muchas etapas parciales, el dióxido de carbono reacciona formando hidratos de carbono. Ese proceso no puede adaptarse a gran escala de forma sencilla. Una copia del proceso natural de fotosíntesis con fotocatalisis a gran escala hasta el momento no es eficiente de modo suficiente.

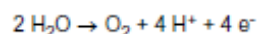
25 Una alternativa consiste en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Los estudios sistemáticos de la reducción electroquímica de dióxido de carbono son un campo de desarrollo aún relativamente reciente. Sólo desde hace pocos años se ha trabajado con esfuerzo para desarrollar un sistema electroquímico que pueda reducir una cantidad aceptable de dióxido de carbono. Las investigaciones a escala de laboratorio muestran que para la electrólisis de dióxido de carbono como catalizadores preferentemente pueden utilizarse metales. En la publicación Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes de Y. Hori, publicada en: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, páginas 89-189, pueden observarse eficiencias de Faraday en diferentes cátodos de metal, véase la Tabla 1. Si dióxido de carbono, por ejemplo en cátodos de plata, oro, cinc, paladio y galio, se reduce casi exclusivamente formando monóxido de carbono, en un cátodo de cobre se produce una pluralidad de hidrocarburos como productos de reacción.
30

De este modo, por ejemplo en un cátodo de plata se produciría mayormente monóxido de carbono y poco hidrógeno. Las posibles reacciones en el ánodo y el cátodo pueden representarse con las siguientes ecuaciones de reacción:

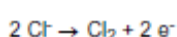
Cátodo:



Ánodo:



O de manera alternativa, si se encuentra presente un electrolito que contiene cloruro:



35 En cuanto al aspecto científico se considera especialmente interesante por ejemplo la generación electroquímica de monóxido de carbono, metano o eteno. De este modo, se trata de productos de gran valor desde el punto de vista energético.

ES 2 736 852 T3

Tabla 1: En la tabla se indican eficiencias de Faraday [%] de productos que se producen durante la reducción de dióxido de carbono en distintos electrodos de metal. Los valores indicados son válidos para una solución de bicarbonato 0,1 M como electrolito, y densidades de corriente inferiores a 10 mA/cm².

Electrodo	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

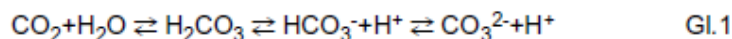
5 En la conversión electroquímica de sustancias, de dióxido de carbono en un producto de gran valor desde el punto de vista energético, se considera relevante el aumento de la densidad de corriente y, con ello, el aumento de la conversión de sustancia. No es sencillo garantizar una densidad de corriente elevada o aumentar la misma aún más, ya que en los métodos conocidos hasta el momento y en los sistemas de electrólisis utilizados deben considerarse efectos macrocinéticos, como por ejemplo limitaciones del transporte de sustancias en cercanía directa con la superficie límite de líquido-sólido, del electrolito con respecto al electrodo. La reducción de dióxido de carbono tiene lugar en la superficie del cátodo catalíticamente activa.

10 Hasta el momento, el problema de la limitación del transporte de sustancias se ha remediado mediante la utilización de electrodos de difusión de gas que pueden actuar de forma intensiva en el proceso, los cuales ya han vuelto rentables y competitivos los procedimientos electroquímicos que hubo hasta el momento. Más allá de este principio hasta el momento no es posible aumentar aún más la conversión de sustancia.

20 Las células electrolíticas que son adecuadas para la reducción electroquímica de dióxido de carbono habitualmente se componen de un espacio del ánodo y un espacio del cátodo. En las figuras 2 a 4, en una representación esquemática, se muestran ejemplos de disposiciones de células. La estructura con electrodo de difusión de gas se muestra a modo de ejemplo en la figura 3. En esa realización de una célula electrolítica dióxido de carbono, a través de un cátodo poroso, se introduce directamente desde la superficie del cátodo hacia el espacio del cátodo.

Las solicitudes US 2013/105304 A1, US 2013/186771 A1, US 2014/093799 A1, US 2012/318680 A1, WO 2013/178803 A1 y WO 2012/128148 A1 describen células electrolíticas para la reducción de dióxido de carbono.

Los métodos utilizados hasta el momento para la reducción de dióxido de carbono solamente consideran la reacción de dióxido de carbono disuelto físicamente o que se encuentra presente de forma gaseosa en el espacio de reacción. Ninguno de los principios de solución conocidos para la reducción de dióxido de carbono considera la parte de dióxido de carbono fijada químicamente en el sistema de electrólisis: La cantidad total de sustancia, de dióxido de carbono que se encuentra presente en el sistema de electrólisis, se compone de una parte química y de una parte física. El hecho de que el dióxido de carbono se encuentra presente fijado químicamente o disuelto físicamente en el electrolito depende de distintos factores, como por ejemplo del valor de PH, de la temperatura, de la concentración de electrolito o de la presión parcial del dióxido de carbono. Las dos partes de dióxido de carbono se encuentran en una relación de equilibrio. En el sistema dióxido de carbono en solución acuosa de carbonato o de bicarbonato, esa relación de equilibrio puede describirse mediante la siguiente ecuación química:



Como gas carbónico (H_2CO_3) o como carbonato (CO_3^{2-}), por ejemplo como carbonato de potasio o bicarbonato de potasio, como sucede por ejemplo en un sistema para el lavado de potasa, el dióxido de carbono se encuentra presente fijado químicamente. Sin embargo, el dióxido de carbono también puede estar presente de forma gaseosa o disuelto físicamente. También el proceso de disolución física tiene lugar hasta la regulación de un equilibrio de la solución que, suponiendo la Ley de Henry, depende igualmente de la temperatura, de la concentración y de la presión:

$$\chi_i \cdot H_{i1} = P \quad \text{Gl.2}$$

De este modo, χ_i representa la cantidad de sustancia y asciende a menos de 0,01. P representa la presión y asciende a menos de 2 bar. H_{ij} representa la constante de Henry.

Se ha observado, por ejemplo en la publicación *CO₂-reduction, catalyzed by metal electrodes* de Y. Hori, publicada en: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich et al. (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd., 2010, página 2, así como Figura 1, que para una reacción electroquímica exclusivamente puede accederse a dióxido de carbono disuelto físicamente. Si se deseara aumentar ese dióxido de carbono disuelto físicamente según la Ley de Henry, por ejemplo mediante una presión parcial del dióxido de carbono P aumentada, según la reacción química de equilibrio Gl.1, eso tendría como consecuencia que reaccione una gran cantidad de carbonatos o de bicarbonatos y, con ello, se reduzca nuevamente en la solución la concentración de dióxido de carbono propiamente dicha.

A pesar del aumento de la parte disuelta de dióxido de carbono, directamente en la superficie del electrodo, al aumentar la conversión de sustancia, se produce una limitación mediante el transporte de sustancia desde el espacio del cátodo hacia la superficie límite del cátodo. En un caso de esa clase también puede aumentar una producción de hidrógeno no deseada en la superficie de reacción, como proceso competitivo con respecto a la reducción de dióxido de carbono. La formación de hidrógeno en la superficie del cátodo conduce a su vez forzosamente a una disminución, muy desventajosa, de la selectividad de la producción.

En la figura 1, para aclarar la dependencia de los parámetros de concentración y del valor pH, se muestra un ejemplo de un diagrama de especiación de una solución 0,05 molar de dióxido de carbono. En un rango de valor pH medio, el dióxido de carbono y sus sales se encuentran presentes unos junto a otros. Mientras que en el dióxido de carbono muy básico (CO_2) se encuentra presente preferentemente como carbonato (CO_3^{2-}), en el rango de valor pH medio preferentemente como bicarbonato (HCO_3^-), en los valores pH reducidos, en el ambiente ácido, se produce una expulsión de los iones de bicarbonato desde la solución, en forma de dióxido de carbono. Conforme al diagrama de especiación, así como a las ecuaciones 1 y 2, la concentración de dióxido de carbono en un electrolito que contiene carbonato de hidrógeno puede ser muy reducida a pesar de la concentración elevada de bicarbonato en el rango de 0,1 mol/l hasta más de 1 mol/l, hasta el límite de solubilidad de la sal correspondiente.

Mediante ese diagrama, por tanto, puede aclararse nuevamente que según el valor pH y la concentración una gran parte del dióxido de carbono se encuentra presente fijada químicamente y, con ello, no se encuentra disponible para la utilización electroquímica.

Por consiguiente, técnicamente resultó necesario proponer una solución mejorada para la utilización electroquímica de dióxido de carbono, la cual evite las desventajas conocidas por el estado del arte. En particular, la solución propuesta debe posibilitar una conversión de dióxido de carbono especialmente efectiva. El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de reducción mejorado y un sistema de electrólisis para la utilización de dióxido de carbono.

Dichos objetos que constituyen la base de la invención se solucionan mediante un sistema de electrólisis según la reivindicación 1, así como mediante un procedimiento de reducción según la reivindicación 10. En las reivindicaciones dependientes se indican variantes ventajosas de la invención.

Descripción de la invención

- 5 El sistema de electrólisis según la invención para la utilización de dióxido de carbono comprende una célula electrolítica con un ánodo en un espacio del ánodo, un cátodo en un espacio del cátodo y al menos una membrana, donde el espacio del cátodo presenta un primer acceso para dióxido de carbono y está conformado para poner en contacto con el cátodo el dióxido de carbono suministrado. Como una membrana puede entenderse una capa mecánicamente separadora, por ejemplo un diafragma que separa uno de otro al menos los productos de electrólisis que se producen en el espacio del ánodo y en el espacio del cátodo. También podrían mencionarse membranas separadoras o capas separadoras. Puesto que los productos de electrólisis pueden tratarse también de sustancias gaseosas, preferentemente se utiliza una membrana con un punto de burbuja de 10 mbar o mayor. El así llamado punto de burbuja es una variable definida para la membrana utilizada, el cual describe a partir de qué diferencia de presión ΔP entre los dos lados de la membrana un flujo de gas se introduciría a través de la membrana.
- 10
- 15 Mediante el primer acceso para dióxido de carbono, dióxido de carbono puede introducirse en el espacio del cátodo en forma fijada químicamente, por ejemplo como carbonato o bicarbonato en el electrolito, pero también gas de dióxido de carbono, separado del electrolito o dióxido de carbono disuelto físicamente en un electrolito puede introducirse en el espacio del cátodo mediante el primer acceso. En particular se trata de una entrada de electrolito y de educto. Aun cuando el dióxido de carbono ingresa en el espacio del cátodo de forma gaseosa o disuelto, una parte del mismo, según las reacciones de equilibrio antes descritas, entra en una unión química con sustancias contenidas en el electrolito, en particular cuando se encuentra presente un valor PH básico.
- 20

- El sistema de electrólisis presenta además una unidad donadora de protones y el espacio del cátodo está conectado a la unidad donadora de protones mediante un segundo acceso para protones. El segundo acceso para protones está conformado de manera que los protones en el espacio del cátodo se ponen en contacto con la superficie del cátodo. La unidad donadora de protones está definida de manera que se proporcionan protones efectivamente libres, por lo tanto, cationes de hidrógeno. El hidrógeno (H_2) u otros compuestos de hidrógeno no se consideran como protones en el sentido de la unidad donadora de protones según la invención. Mediante la unidad donadora de protones, en el sistema de electrólisis puede tener lugar una disminución local del valor pH, la cual fomenta la formación de dióxido de carbono disuelto físicamente en la superficie límite de reacción del cátodo, aumentando con ello significativamente la conversión de sustancia.
- 25
- 30

- El sistema de electrólisis comprende una unidad donadora de protones que presenta un reservorio de protones y una membrana permeable a protones. La membrana permeable a protones funciona como segundo acceso hacia el espacio del cátodo, para los protones. Mientras que el reservorio de protones brinda la ventaja de un suministro posterior continuo de protones, la membrana permeable a protones se utiliza para garantizar el flujo de entrada de iones puro o bien el flujo de entrada de protones hacia el espacio del cátodo, y al mismo tiempo, se utiliza para retener otras moléculas, líquidos o gases. La membrana permeable a protones, de manera preferente, presenta politetrafluoroetileno sulfonado. De manera alternativa, una membrana de intercambio de cationes puede utilizarse como membrana permeable a protones. En una forma de ejecución de la invención el sistema de electrólisis presenta un reservorio de ácido como reservorio de protones, el cual en particular comprende un ácido de Brønsted. Un ácido de Brønsted es por ejemplo el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico o también distintos ácidos orgánicos, como por ejemplo ácido acético o ácido fórmico. La definición de ácido según Brønsted describe los ácidos como así llamados donadores de protones, por tanto, partículas que pueden proporcionar protones, es decir, iones de hidrógeno cargados de forma positiva. Según la definición del valor pKs, o bien según la ecuación 1, preferentemente se utilizan ácidos de Brønsted cuyo valor pKs es correspondientemente más reducido que el valor pKs de la solución acuosa de carbonato, bicarbonato o ácido carbónico.
- 35
- 40
- 45

Una ventaja del reservorio de ácido consiste en que de ese modo se crea una fuente de protones relativamente continua que no depende de una entrada de energía externa adicional.

- En otra forma de ejecución de la invención el sistema de electrólisis presenta una segunda membrana permeable a protones, la cual presenta politetrafluoroetileno sulfonado. Preferentemente, como membrana permeable a protones se utiliza una membrana de Nafion. Dicha membrana, por ejemplo, puede estar realizada de varias capas o de forma porosa. Como primera membrana, por lo tanto como membrana separadora, puede utilizarse igualmente una membrana permeable a protones, como aquella de la unidad donadora de protones.
- 50

- Habitualmente, el espacio del cátodo del sistema de electrólisis comprende una mezcla de catolito- dióxido de carbono, donde el catolito presenta aniones de carbonato y/o de bicarbonato. Además, el catolito, en el espacio del cátodo del sistema de electrólisis, presenta en particular iones de metal alcalino y/o de amonio (NH_4^+). Como metales alcalinos se denominan los elementos químicos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio, del primer grupo
- 55

principal del sistema periódico. El electrolito que contiene carbonato y/o bicarbonato ofrece la ventaja de presentar dióxido de carbono fijado químicamente. De manera alternativa o adicional, dióxido de carbono puede introducirse en el espacio del cátodo, de forma disuelta o gaseosa. El valor pH del catolito en el espacio del cátodo preferentemente asciende a un valor de entre 4 y 14.

5 En otra forma de ejecución ventajosa de la invención, el sistema de electrólisis comprende un espacio del ánodo que actúa como reservorio de protones. De este modo, puede emplearse por ejemplo un sistema de electrólisis en el cual una única membrana permeable a protones cumple al mismo tiempo con la función de la separación del espacio del cátodo y el espacio del ánodo, así como con la función de la entrada de protones en el espacio del cátodo. De manera alternativa, el espacio del ánodo, el cual actúa como reservorio de protones, está conectado al espacio del cátodo mediante la membrana y un ánodo realizado de forma porosa. Otras alternativas resultan de las formas de ejecución que se indican a continuación, con dos reservorios de protones, por ejemplo también conectados. Una conexión del reservorio de protones no es forzosamente necesaria, ya que en el ánodo pueden producirse a su vez también protones, lo cual depende de la concentración del electrolito. Para la liberación de dióxido de carbono la concentración debe ser elevada de modo correspondiente.

15 El sistema de electrólisis presenta una primera y una segunda membrana, donde la primera membrana está dispuesta entre el ánodo y el cátodo, como membrana separadora, la segunda membrana está dispuesta entre el cátodo y el reservorio de protones, y al menos esa segunda membrana es permeable a protones. Esa disposición del sistema de electrólisis se considera ventajosa, ya que la conexión del reservorio de protones con el cátodo, mediante la membrana permeable a protones, garantiza que los protones se proporcionen directamente en la superficie de reacción del cátodo. Para ello, preferentemente, el cátodo está realizado de forma porosa y se encuentra en contacto plano, directo, con la membrana permeable a protones, la cual se conecta al reservorio de protones. En esa estructura, por ejemplo el anolito, el catolito y la fuente de protones, por ejemplo un ácido o una mezcla de ácidos, pueden seleccionarse separados unos de otros y adaptarse de forma especialmente adecuada. En otra forma de ejecución ventajosa de la invención, el espacio del cátodo del sistema de electrólisis está realizado como abertura de catolito que se extiende a lo largo del cátodo y que, en su anchura, por tanto en su dimensión perpendicularmente con respecto a la extensión de la superficie del cátodo, asciende como máximo a 5 mm. Conforme a ello, como una abertura de catolito puede entenderse una cavidad delgada extendida de forma plana, entre el cátodo y una membrana. La membrana delimita la abertura de catolito, por ejemplo con respecto al reservorio de protones o con respecto al espacio del ánodo o al ánodo. En el caso de una anchura de la abertura mayor a 5 mm, el gradiente del valor pH descrito en el espacio del cátodo nuevamente cumple un rol que debe ser tenido en cuenta.

Preferentemente, en el sistema de electrólisis el espacio del cátodo está realizado como abertura de electrolito que separa el cátodo y la membrana permeable a protones, o separa el cátodo y la primera membrana, y los mismos respectivamente están dispuestos a una distancia de como máximo 5 mm, de uno con respecto a otro.

35 En otras formas de ejecución del sistema de electrólisis descrito el espacio del cátodo puede comprender también dos aberturas de catolito que están dispuestas a ambos lados del cátodo y que respectivamente están limitadas por una membrana, donde el cátodo y las membranas respectivamente están dispuestos a una distancia de como máximo 5 mm, de uno con respecto a otro. De este modo, productos de electrólisis pueden generarse a ambos lados del cátodo. Esas formas de ejecución ofrecen la ventaja de que puede utilizarse un cátodo sólido, es decir, por ejemplo una placa de cátodo; por lo tanto el cátodo no está realizado de forma porosa. Un cátodo sólido de esa clase, preferentemente, presenta una superficie nano-estructurada. En el caso de la forma de ejecución con cátodo sólido, ambas membranas están realizadas permeables a protones, para garantizar el acceso a protones, de manera correspondiente.

45 Las formas de realización de la invención especialmente adecuadas, conforme a ello, se caracterizan por una distancia reducida entre la membrana conductora de protones y el cátodo, así como entre la membrana separadora y el cátodo en el caso del cátodo donador de protones integrado. Habitualmente la misma se ubica entre 0 y 5 mm, preferentemente entre 0,1 y 2 mm. Una distancia de 0 mm correspondería a una (media)célula de membrana de electrolito de polímero.

50 En una forma de ejecución alternativa de la invención el sistema de electrólisis comprende un cátodo donador de protones que comprende la unidad donadora de protones y un cátodo permeable a protones integrado en la misma. En ese caso el cátodo está realizado de forma porosa, por ejemplo como electrodo de placa perforada, de tamiz, de rejilla, de red o de tejido, como un electrodo de difusión de gas, de nanopartículas a micropartículas compactadas, eventualmente con capas de membrana adicionales. El cátodo permeable a protones, de manera preferente, está conectado directamente con la membrana permeable a protones, por ejemplo está colocado sobre la misma o de forma inversa, formando de este modo una parte del segundo acceso hacia el espacio del cátodo, para los protones. En esa conformación, los protones provenientes del reservorio de protones ingresan al espacio del cátodo sobre toda la superficie del cátodo, por tanto, precisamente en el punto en el espacio del cátodo, en la superficie límite de fase entre la superficie del cátodo y el catolito, en la cual los mismos deben liberar el dióxido de carbono desde el catolito. Según su función y disposición esa variante fue denominada como cátodo donador de protones.

Por una parte, por tanto, la membrana donadora de protones de la unidad donadora de protones puede estar dispuesta de forma directamente próxima al cátodo, por otra parte, el cátodo puede estar integrado en la unidad donadora de protones, con la membrana donadora de protones.

5 En el procedimiento de reducción según la invención para la utilización de dióxido de carbono, mediante un sistema de electrólisis según una de las formas de ejecución descritas, una mezcla de catolito - dióxido de carbono se introduce en un espacio del cátodo y se pone en contacto con un cátodo, en el espacio del cátodo tiene lugar una disminución local del valor pH de la mezcla de catolito - dióxido de carbono, en donde se proporcionan protones adicionales. Esos protones adicionales se utilizan para generar dióxido de carbono que puede reducirse, disuelto físicamente o gaseoso, pero ya no fijado químicamente, donde la generación o la liberación de ese dióxido de carbono tiene lugar directamente en la superficie límite de reacción del cátodo. Mediante ese aumento local de la concentración de dióxido de carbono se aumenta significativamente el volumen del mismo.

15 En una forma de ejecución preferente de la invención, en el procedimiento de reducción la disminución local del valor pH de la mezcla de catolito - dióxido de carbono se efectúa en la superficie límite de fase líquida - sólida de la mezcla de catolito - dióxido de carbono hacia el cátodo, proporcionando los protones adicionales mediante la membrana permeable a protones o mediante un cátodo permeable a protones en la superficie límite de fase líquida - sólida, desde la mezcla de catolito - dióxido de carbono hacia el cátodo. Debido a esto se provoca una generación de dióxido de carbono en el lugar, en el área del límite de fase, desde los aniones bicarbonato o carbonato que se encuentran presentes en el electrolito.

20 En otra forma de ejecución preferente de la invención, en el proceso de reducción se extraen protones desde un reservorio de protones, en particular desde un reservorio de ácido, el cual en particular presenta un ácido de Brønsted, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico, ácido clorhídrico o un ácido orgánico, como ácido acético y ácido fórmico.

25 En otra variante ventajosa del procedimiento de reducción, el catolito presenta aniones de carbonato y/o de bicarbonato y/o de ácido carbónico. Además, el catolito presenta preferentemente aniones de metal alcalino y/o de amonio. De manera alternativa o adicional, el catolito presenta iones de sulfato y/o de bicarbonato, iones de fosfato, de bicarbonato y/o de ácido carbónico.

Preferentemente, el valor pH del catolito se ubica en un rango de entre 4 y 14.

30 En el ejemplo de ejecución en el cual un cátodo de catalizador poroso conductor se encuentra integrado en la unidad donadora de protones de manera que los protones, mediante la membrana conductora de protones, y directamente a continuación, se introducen a través del propio cátodo en el espacio del cátodo, la membrana conductora de protones puede ser lavada posteriormente, por ejemplo de un ácido. La intensidad del ácido preferentemente se regula de manera que precisamente se expulsa tanto dióxido de carbono desde el catolito, como puede reducirse en el cátodo en el caso de una densidad de corriente predeterminada. Lo mencionado ofrece la ventaja especial de que debido a ello el producto producido o la mezcla de productos puede garantizarse con muy poco dióxido de carbono.

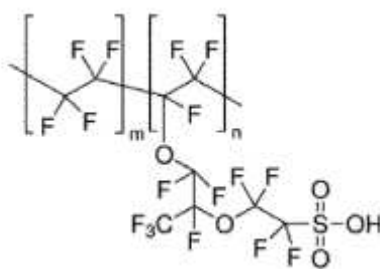
35 El cátodo en sí mismo presenta preferentemente una superficie grande. En el caso de una estructura (PEM) de membrana de electrolito de polímero el cátodo en sí mismo está realizado de forma porosa, lo cual igualmente implica un aumento o una maximización de la superficie reactiva. Preferentemente, como cátodo se utiliza un electrodo RVC (Reticulated Vitreous Carbon Electrode- electrodo de carbono vítreo reticulado). Esto ofrece la ventaja de ser permeable también para el propio electrolito y, a diferencia de un electrodo de difusión de gas, de no presentar componentes hidrófobos. Del mismo modo, esto sería un ejemplo de una forma de ejecución preferente de la invención con la utilización de una célula electrolítica, como está representado en la figura 4. En otra forma de ejecución preferente, como cátodo se utiliza un electrodo de difusión de gas de plata. Es importante en este caso que el mismo también puede estar realizado sin parte de carbono. Un electrodo de difusión de gas de plata utilizado comprende por ejemplo plata (Ag), óxido de plata (Ag_2O) y politetrafluoroetileno (PTFE, por ejemplo teflón).

45 La invención descrita posibilita por lo tanto la conversión de la parte de dióxido de carbono fijada químicamente en carbonatos y bicarbonatos, para formar dióxido de carbono disuelto físicamente o bien gas de dióxido de carbono, el cual representa el componente inicial deseado para la reducción de dióxido de carbono electroquímica. De este modo se describen un procedimiento y un sistema que posibilita conversiones de sustancia elevadas, de dióxido de carbono, con densidades de corriente $\gg 100 \text{ mA/cm}^2$, sin que como cátodo se necesite un electrodo con gaseado separado. Un electrodo de difusión de gas, como se lo utiliza hasta el momento, en una forma de ejecución según la invención podría introducirse como componente adicional. La capa límite de fase entre la membrana conductora de protones de la unidad donadora de protones y el catolito, o bien la capa límite de fase entre la superficie del cátodo y el catolito, se utiliza prácticamente en sí misma como fuente de dióxido de carbono. En esa capa límite de fase se produce una modificación local del valor pH, condicionada por los protones migratorios. La reacción de equilibrio 1, de este modo, se influencia de manera que burbujas de gas de dióxido de carbono finamente distribuidas se producen en la superficie de la membrana, así como en la superficie del cátodo, mediante una desintegración del

carbonato en el ambiente ácido. Dependiendo de la forma de ejecución, el valor pH ácido local se determina también mediante la superficie con ácido de Brønsted de la membrana conductora de protones, o bien mediante los grupos ácidos sulfónico ácidos que existen en la superficie del cátodo. Los grupos ácido sulfónico provienen del politetrafluoroetileno sulfonado de la membrana. El mismo contiene por ejemplo Nafion, el cual es teflón que adicionalmente contiene un grupo ácido sulfónico directo acoplado. En el agua, ese polímero se hincha formando un ácido sulfúrico "sólido". La conducción de cationes tiene lugar entonces de grupo ácido sulfónico a grupo ácido sulfónico, a modo de un transporte de saltos. Los protones pueden conducirse, pasar a modo de un túnel o saltar especialmente bien a través del Nafion. Los cationes divalentes se mantienen más bien sujetos y ya no son transportados. Se habla también por lo tanto de intercambiadores de iones de polímero.

5

10 Ejemplo de una fórmula de estructura para politetrafluoroetileno sulfonado:



La causa para la formación de dióxido de carbono gaseoso puede atribuirse a una neutralización de los iones de hidronio que pasan mediante iones de carbonato o de bicarbonato que se encuentran presentes. Un electrolito muy ácido, por ejemplo un anolito muy ácido, puede intensificar adicionalmente ese efecto: En el ejemplo, en el cual el espacio del ánodo se utiliza como reservorio de protones, desde el lado del ánodo se genera una presión de protones aumentada en la membrana y se intensifica el gradiente de concentración en el espacio del cátodo. En ese ejemplo de caso, el anolito, del modo descrito, puede comprender un ácido de Brønsted, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

15

En el catolito se utilizan preferentemente aniones de metal alcalino o de amonio, o bicarbonatos o bien carbonatos. En el transcurso de la reducción de dióxido de carbono, la composición inicial del catolito, en particular su concentración de bicarbonato o de carbonato, puede restablecerse nuevamente mediante la entrada o la recuperación de dióxido de carbono. Un proceso de esa clase, del modo descrito, puede realizarse por ejemplo mediante la utilización adicional de un electrodo de difusión de gas.

20

Por lo tanto, se presentó un cátodo donador de protones en una disposición para la reducción de dióxido de carbono, el cual posibilita convertir en dióxido de carbono los iones de bicarbonato y de carbonato que se encuentran presentes en el electrolito. Con el método antes presentado puede evitarse la limitación de solubilidad del dióxido de carbono gaseoso en una proximidad directa de los centros reactivos. Puesto que solamente puede reducirse dióxido de carbono neutral y no sus especies de equilibrio de carbonato y bicarbonato químicas, esto se trata de un principio muy ventajoso para aumentar la conversión de sustancia y, con ello, también para alcanzar densidades de corriente elevadas. De manera adicional, de este modo puede evitarse o bien respaldarse adicionalmente una aplicación de presión en la instalación, tal como se efectuaba hasta el momento para aumentar la saturación de dióxido de carbono.

25

30

El método que intensifica el proceso para la reducción electroquímica de dióxido de carbono, antes presentado, mejora la conversión de sustancia por superficie del electrodo y por densidad de corriente. Al mismo tiempo se impiden concentraciones de carbonato y de bicarbonato elevadas de forma no deseada en el electrolito, en particular en el catolito, las cuales tienen un efecto negativo sobre la solubilidad física del dióxido de carbono. El principio de un electrodo de difusión de gas establecido técnicamente puede reemplazarse por el método descrito. El electrodo de difusión de gas, sin embargo, puede continuar empleándose como adición de ese nuevo principio descrito, por ejemplo para el suministro posterior de dióxido de carbono al circuito del electrolito. El método se considera especialmente adecuado para la aplicación en las células electrolíticas con saturación externa del dióxido de carbono.

35

40

Una aplicación especialmente adecuada del procedimiento descrito se encuentra en la recuperación de la solución de bicarbonato de potasio que se presenta durante el lavado de potasa básico por dióxido de carbono, en el marco de una regeneración electroquímica en el lugar, del agente de absorción cargado. En comparación con la regeneración térmica clásica, el método ofrece un potencial enorme de ahorro de energía.

45

Ejemplos y formas de ejecución de la presente invención se describen también a modo de ejemplo con referencia a las figuras 1 a 9 del dibujo que se adjunta:

La figura 1 muestra un diagrama de especiación para una solución de dióxido de carbono 0,05 molar,

La figura 2, en una representación esquemática, muestra una estructura de dos cámaras de una célula electrolítica,

La figura 3, en una representación esquemática, muestra una estructura de tres cámaras de una célula electrolítica, y

5 La figura 4, en una representación esquemática, muestra una estructura PEM de una célula electrolítica,

La figura 5 muestra una célula electrolítica en la estructura de dos cámaras, y el aumento del valor pH característico hacia el cátodo,

La figura 6, en una representación esquemática, muestra una disposición de la célula con reservorio de ácido adicional y cátodo poroso,

10 La figura 7 muestra una disposición de la célula con reservorio de ácido adicional y dos aberturas de catolito,

La figura 8, en una representación esquemática, muestra otro ejemplo de una disposición de la célula con reservorio de ácido adicional y cátodo poroso, y

La figura 9, en una representación esquemática, muestra otra forma de ejecución de una disposición de la célula con reservorio de ácido adicional y abertura de electrolito.

15 El diagrama de especiación mostrado en la figura 1 contiene valores para una solución 0,05 molar de dióxido de carbono en agua: La concentración C en la unidad mol/l está marcada mediante el valor pH. La concentración de protones (H^+) disminuye a partir de un valor pH > 0 , de 1 a un valor de 10^{-10} mol/l en el caso de un valor pH de 10, mientras que la concentración de iones de OH aumenta en correspondencia con la definición del valor pH. Si en el ambiente ácido, por lo tanto, hasta un valor pH de aproximadamente 4, se encuentra presente aún una
20 concentración de dióxido de carbono (CO_2) que depende prácticamente del valor pH, de 0,05 mol/l, la misma disminuye significativamente a partir de un valor pH de 5, en favor de un aumento de los iones de bicarbonato (HCO_3^-), que poseen su concentración máxima en un rango de valor pH de entre 8 y 9. En el ambiente básico, en el caso de valores pH muy elevados > 12 , el dióxido de carbono se encuentra presente en la solución mayormente en forma de iones de carbonato (CO_3^{2-}).

25 Las estructuras corrientes de células electrolíticas 2, 3, 4 representadas esquemáticamente en las figuras 2 a 4 comprenden al menos un ánodo A en un espacio del ánodo AR, así como un cátodo K en un espacio del cátodo KR. En cada uno de los casos, el espacio del ánodo AR y el espacio del cátodo KR están separados uno de otro mediante al menos una membrana M_1 . Esa membrana M_1 preferentemente se encarga de la separación de los
30 productos gaseosos G_1 y de los productos P_1 , así como impide un mezclado. Una variable que debe definirse para la membrana M_1 es el así llamado punto de burbuja. El mismo describe a partir de qué diferencia de presión ΔP entre los dos lados de la membrana M_1 tendría lugar un flujo de gas a través de la membrana M_1 . Preferentemente, por lo tanto, se utiliza una membrana M_1 con un punto de burbuja elevado de 10 mbar o mayor. De este modo, la membrana M_1 puede ser una membrana conductora de iones, por ejemplo una membrana conductora de aniones, o una membrana conductora de cationes. La membrana puede tratarse de una capa porosa o de un diafragma. Por
35 último, como la membrana M_1 puede entenderse también un separador espacial conductor de iones, el cual separa el electrolito en el espacio del ánodo y el espacio del cátodo AR, KR. Dependiendo de la solución de electrolito E utilizada sería posible también una estructura sin membrana M_1 . El ánodo A y el cátodo K respectivamente están conectados de forma eléctrica con un suministro de tensión. El espacio del ánodo AR de cada una de las células electrolíticas 2, 3, 4 mostradas respectivamente está provisto de una entrada de electrolito 21, 31, 41. Del mismo modo, cada espacio del ánodo AR ilustrado comprende una salida de electrolito 23, 33, 43 mediante el cual el
40 electrolito A, así como productos de electrólisis G_1 formados en el ánodo A, por ejemplo gas de oxígeno O_2 , pueden salir desde el espacio del ánodo AR. Los respectivos espacios del cátodo KR presentan respectivamente al menos una salida de electrolito y de producto 24, 34, 44. De este modo, la totalidad del producto de electrólisis P_1 puede estar compuesta por una pluralidad de productos de electrólisis.

45 Mientras que en la estructura de dos cámaras 2, el ánodo A y el cátodo K, mediante el espacio del ánodo AR y el espacio del cátodo KR, están dispuestos separados por la membrana M_1 , en una así llamada estructura de membrana de electrolito de polímero (PEM) con electrodos porosos los electrodos se sitúan directamente contra la membrana M_1 . Como se muestra en la figura 4, se trata de un ánodo A poroso y de un cátodo K poroso. En la estructura de dos cámaras 2, así como en la estructura PEM 4, el electrolito y el dióxido de carbono CO_2 se introducen en el espacio del cátodo KR preferentemente mediante una entrada de ducto en común 22, 42.

A diferencia de esto, como se muestra en la figura 3, en el caso de una así llamada estructura de tres cámaras 3, en la cual el espacio del cátodo KR presenta una entrada de electrolito 32, separado de la misma, el dióxido de carbono

CO₂ ingresa en el espacio del cátodo KR mediante el cátodo K, realizado forzosamente poroso en este caso. Preferentemente, el cátodo K poroso está conformado como electrodo de difusión de gas GDE. Un electrodo de difusión de gas GDE está caracterizado porque un componente líquido, por ejemplo un electrolito, así como un componente gaseoso, por ejemplo un educto de electrólisis, pueden ponerse en contacto unos con otros en un sistema de poros del electrodo, por ejemplo del cátodo K. El sistema de poros del electrodo, de este modo, está realizado de manera que la fase líquida, así como gaseosa, pueden penetrar del mismo modo en el sistema de poros, y pueden estar presentes allí de forma simultánea. Habitualmente, para ello un catalizador de reacción está realizado poroso y asume la función del electrodo, o un electrodo poroso presenta componentes que actúan de forma catalítica. Para la introducción del dióxido de carbono CO₂ en el circuito de catolito, el electrodo de difusión de gas GDE comprende una entrada de dióxido de carbono 320.

La invención, por ejemplo, podría implementarse en una de las estructuras de células electrolíticas conocidas hasta el momento, como se representa por ejemplo en las figuras 2 y 3, cuando las mismas estén provistas de una unidad donadora de protones correspondientes. La estructura representada en la figura 4, para la implementación de la invención, necesitaba modificaciones más concretas, como por ejemplo canales de transporte para los electrolitos mediante el cátodo, para establecer un contacto de la membrana - el electrolito. Preferentemente, en esos canales de transporte tendría lugar el desarrollo de dióxido de carbono, así como una liberación. De manera análoga, del lado del ánodo se necesitaban canales de transporte para el anolito hacia la membrana, para proporcionar de ese modo los protones. Mediante una estructura de electrolito de polímero de esa clase, con electrodos porosos, con canales de transporte, puede realizarse un caso muy ventajoso en el cual prácticamente se genera tanto dióxido de carbono como se reduce también en el cátodo. De este modo, a diferencia del electrodo de difusión de gas, como se describe hasta el momento en el estado del arte, pueden lograrse productos especialmente muy enriquecidos. Las células electrolíticas conocidas por el estado del arte, de este modo, pueden modificarse también para la utilización según la invención, de manera que se combinan en variantes mixtas. Por ejemplo, un espacio del ánodo puede estar realizado como media célula de membrana de electrolito de polímero, mientras que un espacio del cátodo se compone de una media célula, con espacio del cátodo entre la membrana y el cátodo, como se muestra en las figuras 2 y 3.

La figura 5, de manera esquemática, muestra la estructura de una célula electrolítica 5 con un espacio del ánodo AR entre un ánodo A y una membrana M1, así como un espacio del cátodo KR entre la membrana M1 y el cátodo K. El ánodo A y el cátodo K están conectados uno con otro mediante un suministro de tensión. Mediante una flecha desde el espacio del ánodo AR hacia el espacio del cátodo KR, a través de la membrana M1, se muestra que la misma al menos es conductora de iones para un tipo de portador de carga, preferentemente para cationes X⁺, donde estos pueden ser cationes de metal X⁺ diferentes, dependiendo del anolito utilizado, así como para protones H⁺. El espacio del cátodo KR presenta una anchura d_{mk}, es decir, una distancia entre la membrana M1 y el cátodo K. De este modo, la membrana M1 y el cátodo K están dispuestos en la célula electrolítica 5 de manera que sus superficies orientadas en el espacio del cátodo KR se extienden una con respecto a otra de forma plano-paralela. Mediante un triángulo de pendiente se muestra el gradiente del valor pH en el espacio del cátodo KR: El valor pH aumenta desde un ambiente localmente ácido cerca de la membrana M1 hacia un ambiente localmente básico cerca de la superficie del cátodo K. El área localmente ácida se indica con I, y se representa mediante una línea discontinua, paralelamente con respecto a M1; de manera correspondiente, con II y la línea discontinua, delante del cátodo K se muestra el área localmente básica en el espacio del cátodo KR. El espacio del ánodo AR se vuelve ácido, del mismo modo que el espacio del cátodo KR se vuelve básico.

Observando nuevamente la reacción de equilibrio 1, el gradiente del valor pH se explica del siguiente modo: Los aniones y cationes que se producen y se encuentran presentes de diferentes lados de la membrana M1 pueden migrar, en el electrolito E, así como a través de la membrana M1. Mediante los electrones proporcionados en el ánodo A, a modo de ejemplo, en un electrolito acuoso E el agua reacciona formando iones de H⁺ y gas de oxígeno O₂. Por ejemplo, si el dióxido de carbono CO₂, como bicarbonato HCO₃⁻ se encuentra presente fijado químicamente en el anolito y/o en el catolito, éste puede reaccionar posteriormente con los protones H⁺ formando gas de dióxido de carbono CO₂ y agua H₂O. Preferentemente, el catolito comprende iones de metal alcalino y/o de amonio, así como sus bicarbonatos o carbonatos. En la reacción de bicarbonato HCO₃⁻ para formar dióxido de carbono CO₂ se habla de la desintegración ácida del bicarbonato HCO₃⁻. En el ambiente básico, es decir, en el caso de un valor pH de entre 6 y 9, se forma bicarbonato HCO₃⁻, es decir que se desarrolla la reacción de equilibrio Gl. 1 hacia el otro lado. Por lo tanto, si ahora en una célula electrolítica 5, como anolito, así como catolito, se utiliza por ejemplo una solución de bicarbonato de potasio, entonces se forma el gradiente del valor pH mostrado en la figura 5, desde un entorno I localmente ácido en la capa límite de fase entre M1 y el catolito, en la cual preferentemente tiene lugar la liberación de dióxido de carbono. En la superficie del cátodo, así como en la capa de límite de fase II, entre la superficie del cátodo y el catolito, el valor pH, debido a la migración de iones, sin embargo, nuevamente es muy elevado, por ejemplo en un rango de entre 6 y 9, de manera que la reacción predomina sobre la formación de bicarbonato de potasio y, con ello, sólo poco dióxido de carbono CO₂ en la solución de electrolito E fijado físicamente se encuentra a disposición en el cátodo K para la reducción.

La distancia d_{mk}, conforme a ello, debe seleccionarse de forma mínima de manera que la capa de límite de fase I que actúa como fuente de dióxido de carbono, entre la membrana M1 y el catolito, da contra la capa de límite de

fase II entre la superficie del cátodo K y el catalito, así como se superpone o coincide con la misma, de modo que en la superficie límite de reacción del cátodo K se proporciona o suministra posteriormente dióxido de carbono CO₂ liberado de forma suficiente.

- 5 En las figuras 6 a 9 se muestran formas de ejecución preferentes de células electrolíticas según la invención. Las mismas, en principio, están diseñadas según la estructura de membrana de electrolito de polímero (PEM), así como según la estructura de media célula de membrana de electrolito de polímero. Por una parte, la membrana donadora de protones de la unidad donadora de protones puede estar dispuesta en proximidad directa del cátodo, como puede observarse en las figuras 7 y 9, por otra parte, el cátodo puede estar integrado en la unidad donadora de protones con la membrana donadora de protones, como se muestra a modo de ejemplo mediante las figuras 6 y 8.
- 10 La membrana de electrolito de polímero (PEM) se denomina con frecuencia también como membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane) y es una membrana semipermeable. Esas membranas preferentemente son permeables para cationes, como protones H⁺, cationes de litio Li⁺, de sodio Na⁺ o de potasio K⁺, mientras que se impide el transporte de gases, como por ejemplo oxígeno O₂ o hidrógeno H₂. La membrana M₁ cumple esa función, por ejemplo en la separación de los productos P1, G1 de la reacción del ánodo y del cátodo. En la mayoría de los casos, líquidos acuosos pueden pasar por la PEM, aun cuando las fuerzas capilares retrasan ese transporte. Una membrana de polímero - electrolito puede producirse por ejemplo a partir de un ionómero, membranas puras de polímero o de materiales compuestos, en las cuales se incluyen otros materiales en una matriz de polímeros. Un ejemplo de una membrana de polímero - electrolito que puede conseguirse a través del comercio es Nafion de DuPont.
- 20 A todas las estructuras es común la sucesión, del lado izquierdo, de un espacio del ánodo AR que, mediante un ánodo A y una membrana M1 que se apoya sobre el lado del ánodo A, apartado del espacio del ánodo AR, está separado del espacio del cátodo KR. Al espacio del cátodo KR se une el cátodo K y al mismo la unidad donadora de protones, en diferentes realizaciones. Con las flechas se indican las entradas de educto y de electrolito E hacia el espacio del ánodo AR y hacia el espacio del cátodo KR, así como las salidas para mezclas de electrolito E y de producto P1, G1. La membrana M1 se utiliza principalmente como membrana separadora, pero también puede ser permeable a protones, como se requiere por ejemplo para la forma de ejecución con reservorio de ácido PR1 adicional, del lado del ánodo. El reservorio de ácido o bien de protones PR, del lado del cátodo, en todos los casos está separado del cátodo K mediante una membrana M2 conductora de protones. En las figuras 7 y 9, el cátodo K se encuentra entre dos aberturas de catalito KS o como cátodo donador de protones PSK, integrado en la unidad donadora de protones. En los casos de la disposición de la célula como se muestra en las figuras 6 y 8, el cátodo poroso K no sólo está realizado permeable a protones, sino preferentemente también está realizado de forma permeable a electrolitos, de manera que la liberación de dióxido de carbono puede suceder en una superficie muy grande del cátodo, por ejemplo dentro de canales de electrolito, en el cátodo K. En los ejemplos con cátodo K sólido y un espacio del cátodo muy estrecho, el cual puede denominarse más bien como abertura de catalito KS, debido a su extensión reducida entre la superficie reactiva y la superficie de la membrana M2, mediante la cual preferentemente se proporcionan los protones H⁺. El cátodo K puede estar formado a partir de una chapa sólida, pero también puede presentar una nano-estructuración ventajosa para aumentar la superficie. En el caso de la división del espacio del cátodo KR en dos aberturas de catalito KS, como se muestra en las figuras 7 y 9, el ácido que circula delante del cátodo K puede formar el anolito, ya que del lado del ánodo, por ejemplo mediante oxidación de agua, se generan protones H⁺. En las figuras 8 y 9, de manera explícita, el espacio del ánodo AR está realizado como reservorio de protones PR1 adicional y como anolito se utiliza un ácido. En esos casos, los dos reservorios de protones o bien de ácido PR, PR1, pueden estar conectados uno con otro mediante un sistema de circuito (circuito no representado en las figuras 8 y 9). Las aberturas de catalito KS mostradas en las figuras 7 y 9 presentan una anchura por ejemplo de entre 0 y 5 mm, de manera ventajosa de entre 0,1 y 1 mm, de manera preferente de entre 0,1 y 0,5 mm. En los casos representados en las figuras 8 y 9 la membrana separadora M1 puede estar realizada como conductora de protones; al menos se utiliza una membrana M1 que garantiza una compensación de la carga.

Para los casos representados en las figuras 6 y 9 con cátodo donador de protones PSK y espacio del cátodo KR, sin embargo, es importante no estrechar de cualquier forma el espacio del cátodo KR y reducir una abertura de cátodo KS: En esos casos incluso es necesaria una distancia mínima b_{KR} entre la membrana separadora M1 y el cátodo donador de protones PSK, ya que los iones de hidronio que pasan, en el caso de un volumen de electrolito reducido entre la membrana separadora M1 y el cátodo K, de lo contrario, reaccionarían en la superficie límite del catalizador formando principalmente hidrógeno H₂ y, con ello, no tendría lugar una reducción de dióxido de carbono. Los protones H⁺ que ingresaron al espacio del cátodo KR primero deben encargarse de la formación de dióxido de carbono y no deben reaccionar directamente formando hidrógeno H₂. La distancia mínima b_{KR} para el espacio del cátodo KR, en el caso de una disposición de la célula 6, 8 con cátodo donador de protones PSK, asciende a 1 mm. Preferentemente, la distancia b_{KR} entre la superficie de la membrana separadora M1 y la superficie del catalizador K se ubica entre 1 y 10 mm, preferente en no más de 5 mm, de manera ventajosa en no más de 2 mm.

Mediante la invención, por consiguiente, puede regularse la concentración absoluta de dióxido de carbono de la fase líquida pero, ante todo, puede regularse la disponibilidad local del dióxido de carbono disuelto físicamente en la proximidad directa de la superficie del electrodo. Los procesos de transporte de sustancias macrocinéticos sólo

desempeñan un papel secundario en la disposición según la invención, puesto que el dióxido de carbono necesario para la reducción electroquímica, desde los aniones del electrolito, se pone a disposición prácticamente mediante una protonización en el lugar, en la superficie de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de electrólisis para la utilización de dióxido de carbono, el cual comprende una célula electrolítica (6, 7, 8, 9) con un ánodo (A) en un espacio del ánodo (AR), un cátodo (K) en un espacio del cátodo (KR) y una primera y una segunda membrana (M1, M2), donde el espacio del cátodo (KR) presenta un primer acceso para dióxido de carbono (CO₂) y está conformado para poner en contacto con el cátodo (K) el dióxido de carbono (CO₂) suministrado, donde el sistema de electrólisis comprende una unidad donadora de protones y el espacio del cátodo (KR), mediante un segundo acceso para protones (H⁺), está conectado con la unidad donadora de protones, y está conformado para poner en contacto con el cátodo (K) los protones (H⁺) suministrados al espacio del cátodo (KR), donde la unidad donadora de protones comprende un reservorio de protones (PR) y una membrana permeable a protones (M2), la cual actúa como segundo acceso hacia el espacio del cátodo (KR) para los protones (H⁺), donde la primera membrana (M1) está dispuesta entre el ánodo (A) y el cátodo (K), la segunda membrana (M2) está dispuesta entre el cátodo (K) y un reservorio de protones (PR) y al menos la segunda membrana (M2) es permeable a protones.
2. Sistema de electrólisis según la reivindicación 1, donde el reservorio de protones (PR) es un reservorio de ácido que en particular presenta un ácido de Brønsted (HX).
3. Sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes 1 ó 2, donde la membrana permeable a protones (M2) presenta politetrafluoroetileno sulfonado.
4. Sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes, donde el espacio del cátodo (KR) presenta una mezcla de catolito - dióxido de carbono, donde el catolito comprende aniones de carbonato (CO₃²⁻) y/o aniones de bicarbonato (HCO₃⁻) y/o ácido carbónico (H₂CO₃).
5. Sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes, donde el espacio del ánodo (AR) adicionalmente actúa como reservorio de protones (PR1).
6. Sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes, donde el espacio del cátodo (KR) está realizado como abertura de catolito (KS) que se extiende a lo largo del cátodo (K) y que en su dimensión, perpendicularmente con respecto a la extensión de la superficie del cátodo, asciende como máximo a 5 mm.
7. Sistema de electrólisis según la reivindicación 6, donde el espacio del cátodo (KR) está realizado como abertura de catolito (KS) que separa el cátodo (K) y la membrana (M1, M2), donde el cátodo (K) y la membrana (M1) están dispuestos uno con respecto a otro a una distancia de como máximo 5 mm.
8. Sistema de electrólisis según la reivindicación 7, donde el espacio del cátodo (KR) comprende dos aberturas de catolito (KS) que están dispuestas a ambos lados del cátodo (K) y que respectivamente están limitadas por una membrana (M1, M2), donde el cátodo (K) y las membranas (M1, M2), respectivamente de manera independiente, están dispuestas uno con respecto a otro a una distancia de como máximo 5 mm.
9. Sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, con un cátodo donador de protones (PSK) que comprende la unidad donadora de protones y un cátodo (KP) permeable a protones, integrado dentro de la misma, el cual es poroso.
10. Procedimiento de reducción para la utilización de dióxido de carbono mediante un sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual una mezcla de catolito - dióxido de carbono se introduce en un espacio del cátodo (KR) de un sistema de electrólisis según una de las reivindicaciones precedentes y se pone en contacto con un cátodo (K), y en el cual en el espacio del cátodo (KR) se efectúa una disminución local del valor pH de la mezcla de catolito - dióxido de carbono, proporcionándose protones (H⁺) adicionales.
11. Procedimiento de reducción según la reivindicación 10, en el cual la disminución local del valor pH de la mezcla de catolito - dióxido de carbono se efectúa en la superficie límite de fase líquida - sólida de la mezcla de catolito - dióxido de carbono hacia el cátodo (K), proporcionando los protones (H⁺) adicionales mediante la membrana permeable a protones (M2) o mediante un cátodo permeable a protones (KP) en la superficie límite de fase líquida - sólida, desde la mezcla de catolito - dióxido de carbono hacia el cátodo (K).
12. Procedimiento de reducción según la reivindicación 10 u 11, en el cual los protones (H⁺) se extraen del reservorio de protones (PR), en particular de un reservorio de ácido, el cual en particular presenta un ácido de Brønsted (HX), por ejemplo ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄) o ácido nítrico (HNO₃), ácido clorhídrico (HCl), o ácidos orgánicos, como ácido acético y ácido fórmico.
13. Procedimiento de reducción según una de las reivindicaciones precedentes 10 a 12, en el cual el catolito presenta aniones de carbonato (CO₃²⁻) y/o aniones de bicarbonato (HCO₃⁻).

FIG 1

Estado del arte

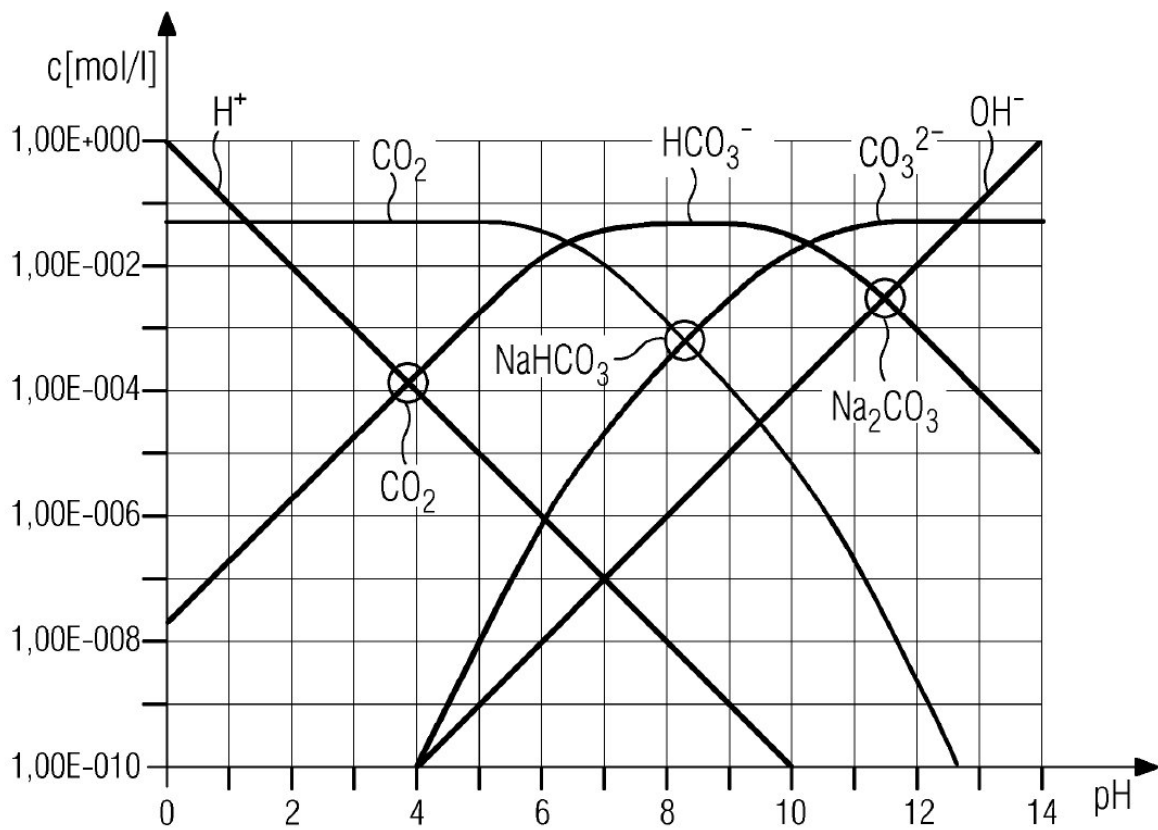


FIG 2

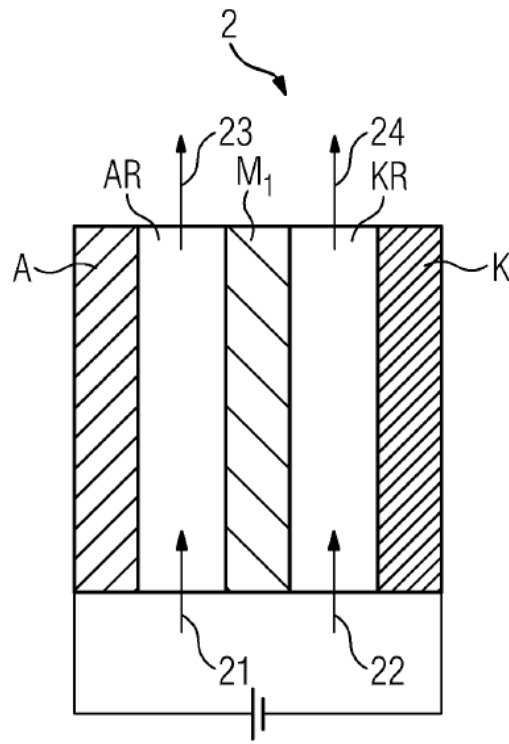


FIG 3

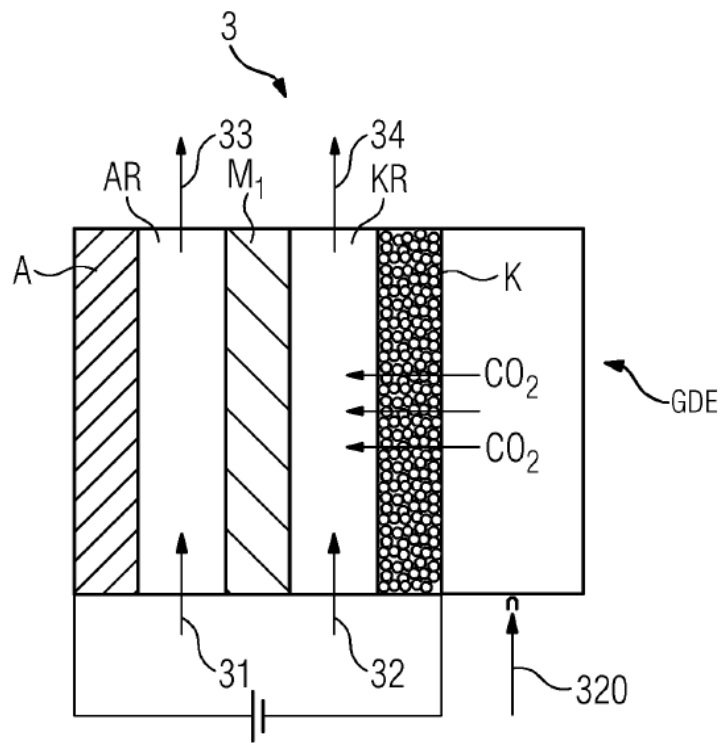


FIG 4

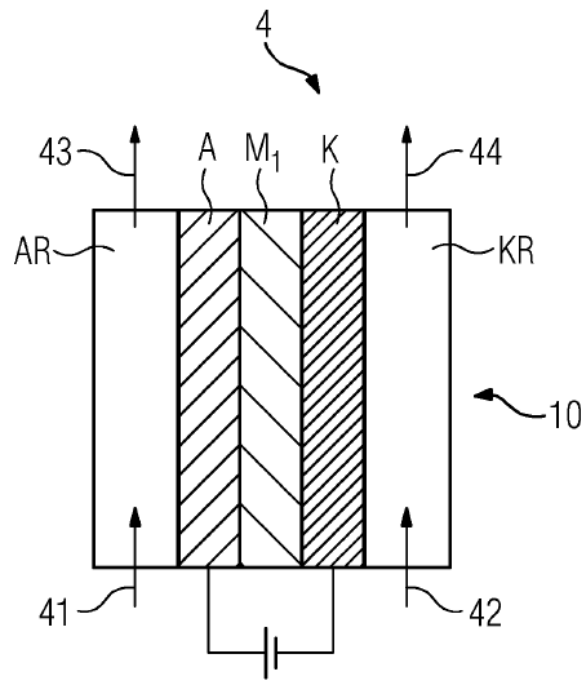


FIG 5

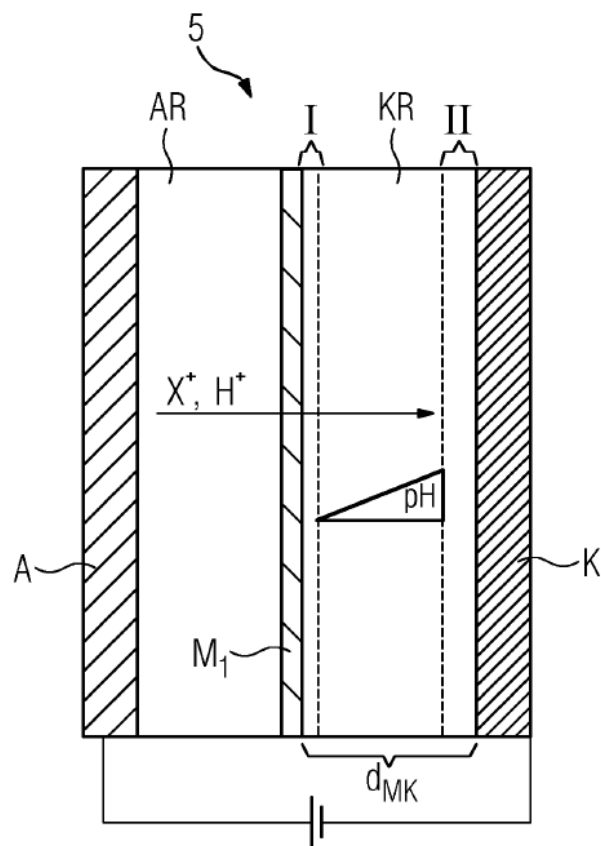


FIG 6

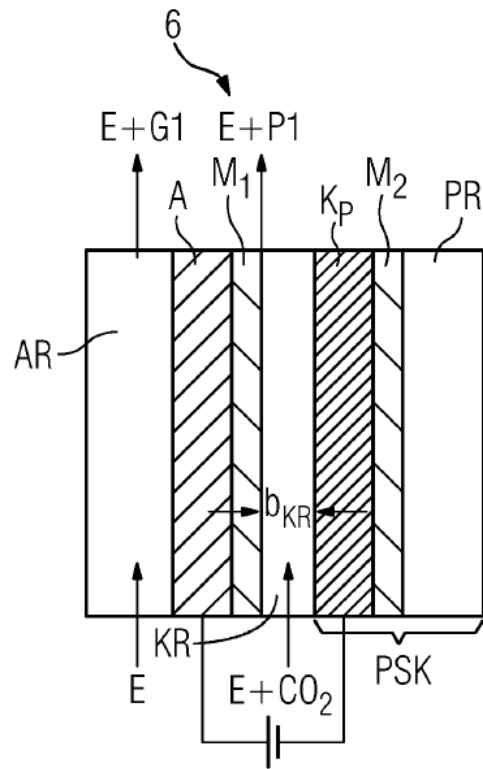


FIG 7

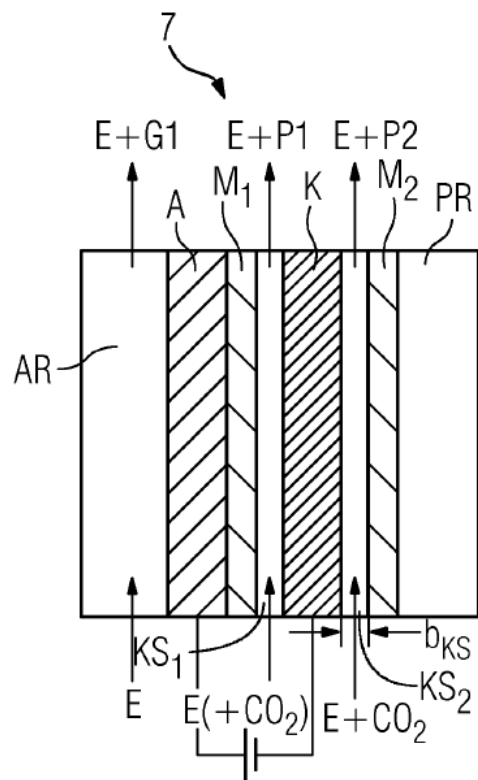


FIG 8

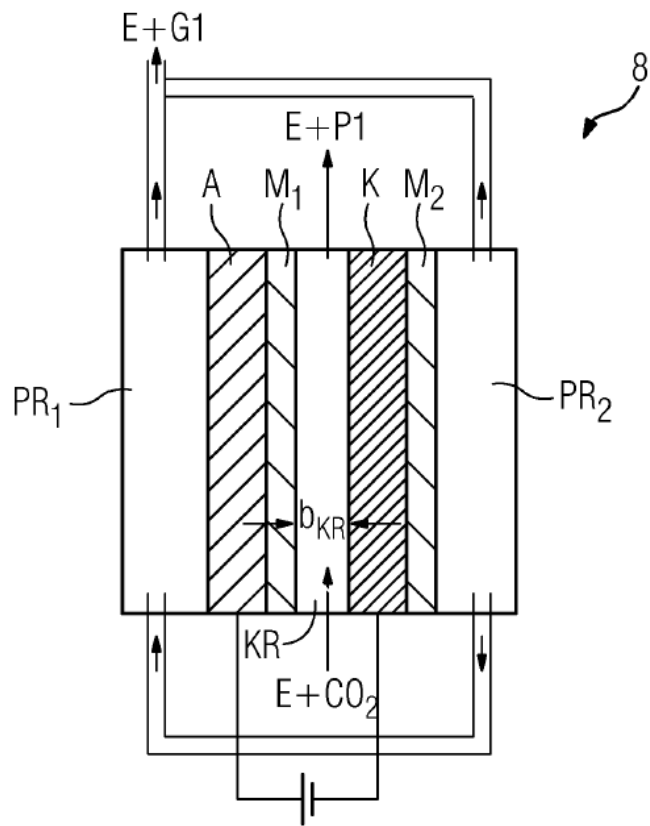


FIG 9

