

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 329**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 1/06** (2006.01)

**C25B 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2016 PCT/EP2016/063353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198637**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016 E 16728937 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3307923**

54 Título: **Célula electroquímica para síntesis de amoníaco**

30 Prioridad:

**10.06.2015 GB 201510094**

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

**18.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUGHES, TIMOTHY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 743 329 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

Célula electroquímica para síntesis de amoníaco

La presente invención se refiere a células electroquímicas, en particular, a células electroquímicas híbridas para la síntesis de amoníaco, NH<sub>3</sub>.

5 Los enfoques conocidos para el requisito para la síntesis de amoníaco incluyen:

(1) procedimiento Haber Bosch – presurización y calentamiento de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre un catalizador de hierro;

(2) síntesis electroquímica con un electrolito de sal fundida y electrodos de gas [1-3]; y

(3) síntesis electroquímica con un electrolito sólido y electrodos electrocatalíticos [4-6].

10 [1] Murakami T., T. Nishikiori, T. Nohira, e Y. Ito, “Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts Under Atmospheric Pressure”, J. Amer. Chem. Soc. 125 (2), págs. 334-335 (2003).

[2] Murakami T. *et al.*, “Electrolytic Ammonia Synthesis from Water and Nitrogen Gas in Molten Salt Under Atmospheric Pressure”, Electrochim. Acta 50 (27), págs. 5423-5426 (2005).

[3] Patente estadounidense 6.881.308 B2

15 [4] Marnellos, G., Zisekas, S., y Stoukides, M. (2000). Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors. J. Catal. 193, 80-88. doi:10.1006/jcat.2000.2877

[5] Lan, R., Irvine, J.T.S., y Tao, S. (2013). Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure. Sci. Rep. 3, 1145. doi:10.1038/srep01145

[6] Skodra, A., y Stoukides, M. (2009). Electrocatalytic synthesis of ammonia from vapor and nitrogen at atmospheric pressure. Solid State Ionics 180, 1332-1336.

20 La presente invención busca proporcionar métodos y aparatos alternativos para la síntesis de amoníaco a partir de agua y nitrógeno, N<sub>2</sub>.

Por consiguiente, la invención proporciona métodos y aparatos tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

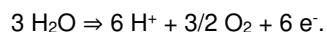
25 Lo anteriormente mencionado y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción de ciertas realizaciones de la misma, junto con las reivindicaciones adjuntas, en las que:

- la figura 1 ilustra una célula electroquímica a modo de ejemplo tal como se proporciona por una realización de la presente invención.

30 La realización de la invención mostrada en la figura 1 comprende una célula 10 electroquímica con cuatro volúmenes 1-4 divididos. El primer volumen es una primera cámara 1. En uso, se introduce vapor H<sub>2</sub>O en esta primera cámara. El segundo volumen es una segunda cámara 2, que comprende un conductor de protones en estado sólido. Los posibles materiales conductores de protones para la segunda cámara 2 incluyen como BaZrO<sub>3</sub> dopado con Y (BZY) o zircona estabilizada con itria (YSZ), pero pueden emplearse otros materiales conductores de protones. El tercer volumen comprende un conductor de nitrógeno tal como un eutéctico de sal fundida, por ejemplo, LiCl/KCl/Li<sub>3</sub>N. Se introduce nitrógeno N<sub>2</sub> en el cuarto volumen 4.

35 Toda la célula 10 electroquímica puede hacerse funcionar a una temperatura elevada. Se proporcionan tres electrodos 5, 6, 7, y en uso están conectados a una fuente 8 de alimentación dividida de modo que ese electrodo 5 es un ánodo a una tensión positiva de normalmente 0,5 - 2 V; el electrodo 6 es un electrodo de tierra o tierra virtual a 0 V y el electrodo 7 es un cátodo a una tensión negativa de normalmente 0,5 - 2 V.

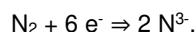
40 El funcionamiento de la célula 10 electroquímica debe proceder tal como sigue. El electrodo 5 de ánodo es un electrodo poroso formado a partir de un electrocatalizador que recibe vapor H<sub>2</sub>O introducido en el primer volumen 1 y promueve la reacción del ánodo:



El gas oxígeno O<sub>2</sub> desprendido puede recogerse como un subproducto del método de la presente invención.

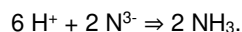
45 Los protones H<sup>+</sup> se transportan a través del electrolito conductor de protones en el segundo volumen 2 al electrodo 6 de conexión a tierra.

El electrodo 7 de cátodo es un electrodo de gas formado a partir de un electrocatalizador poroso que recibe nitrógeno N<sub>2</sub> introducido en el cuarto volumen 4 y promueve la reacción del cátodo:



Los iones nitrato  $\text{N}^{3-}$  se transportan a través del electrolito conductor de nitrato en el volumen 3 al electrodo 6 de conexión a tierra.

5 En el electrodo 6 de conexión a tierra los iones  $\text{N}^{3-}$  y  $\text{H}^+$  se combinan para formar un producto de amoníaco,  $\text{NH}_3$  que se desprende como un gas y se recoge:



El electrodo 6 de conexión a tierra está formado por un material adecuado con el fin de facilitar esta reacción, tal como Ru, Rh o similar.

10 La estructura de la célula electroquímica de la presente invención permite que se use vapor  $\text{H}_2\text{O}$  como fuente de hidrógeno en el producto de amoníaco, en vez del hidrógeno  $\text{H}_2$  como es normalmente el caso en métodos y aparatos convencionales para sintetizar amoníaco. Esto posibilita la síntesis electroquímica de amoníaco  $\text{NH}_3$  sin requerir una fase de electrólisis separada para generar hidrógeno  $\text{H}_2$ , o la necesidad de comprar y almacenar hidrógeno  $\text{H}_2$ , dando como resultado un diseño del sistema mucho más simple.

15 Una característica particular de la célula electroquímica de la invención y el método de funcionamiento acompañante es la integración del electrolito conductor de protones y electrolito conductor de nitrato en un único sistema. El conjunto 10 de célula electroquímica de tres electrodos permite que los procedimientos de electrólisis de agua en el ánodo para generar protones  $\text{H}^+$ ; el procedimiento de reducción de gas nitrógeno a iones nitrato  $\text{N}^{3-}$  en el cátodo; y la formación de amoníaco en el electrodo 6 de conexión a tierra se separen, permitiendo la optimización de cada procedimiento individualmente. Preferiblemente, se utiliza una fuente 8 de alimentación dividida con tierra (virtual), para permitir la separación de los procedimientos. Alternativamente, pueden usarse fuentes de alimentación separadas, una entre el ánodo 5 y la tierra 6, la otra entre la tierra 6 y el cátodo 4.

25 Mientras que la presente invención se refiere a la aplicación de síntesis de amoníaco a partir de vapor y gas nitrógeno, la célula electroquímica y la síntesis dadas a conocer en el presente documento pueden aplicarse a la producción de otros productos gaseosos a partir de componentes iónicos primero y segundo (no reivindicados). En general, se proporcionan medios para introducir una primera materia prima (en la invención reivindicada, vapor) en el primer volumen 1 y se proporcionan medios para introducir una segunda materia prima (en la invención reivindicada, nitrógeno) en el cuarto volumen; se proporciona un primer electrolito entre el ánodo 5 y el electrodo 6 de conexión a tierra; se proporciona un segundo electrolito entre el cátodo 7 y el electrodo 6 de conexión a tierra. Se aplican tensiones  $+V$  y  $-V$  respectivamente al ánodo y al cátodo, con referencia a una tensión a tierra en el electrodo 6 de conexión a tierra. En el ánodo, se produce un primer componente iónico (en la invención reivindicada,  $\text{H}^+$ ) a partir de la primera materia prima. En el cátodo, se produce un segundo componente iónico (en la invención reivindicada,  $\text{N}^{3-}$ ) a partir de la segunda materia prima. El primer componente iónico atraviesa el primer electrolito bajo la influencia del gradiente de tensión entre el ánodo y el electrodo de conexión a tierra, hasta alcanzar el electrodo de conexión a tierra. El segundo componente iónico atraviesa el segundo electrolito bajo la influencia del gradiente de tensión entre el cátodo y el electrodo de conexión a tierra, hasta alcanzar el electrodo de conexión a tierra. El primer componente iónico y el segundo componente iónico reaccionan en el electrodo de conexión a tierra para formar un producto (en la invención reivindicada,  $\text{NH}_3$ ). Deben proporcionarse medios para recoger el producto. También deben proporcionarse medios para recoger cualquier subproducto generado en el ánodo o cátodo. Son posibles otras modificaciones y variaciones, dentro del alcance de la invención tal como se define por las  
40 reivindicaciones adjuntas, como será evidente para los expertos en la técnica.

**REIVINDICACIONES**

1. Disposición para producir amoníaco a partir de componentes iónicos primero y segundo, que comprende:
- 5 una célula (10) electroquímica que comprende cuatro volúmenes (1, 2, 3, 4), un ánodo (5) poroso entre un primer volumen (1) y un segundo volumen (2), un electrodo (6) de conexión a tierra entre el segundo volumen (2) y el tercer volumen (3) y un cátodo (7) poroso entre el tercer volumen (3) y el cuarto volumen (4);
- medios para introducir vapor H<sub>2</sub>O en el primer volumen (1);
  - medios para introducir nitrógeno N<sub>2</sub> en el cuarto volumen (4);
  - un primer electrolito proporcionado entre el ánodo (5) y el electrodo (6) de conexión a tierra;
  - 10 - se proporciona un segundo electrolito entre el cátodo (7) y el electrodo (6) de conexión a tierra,
- que comprende, además:
- al menos una fuente (8) de alimentación, dispuesta para aplicar una tensión positiva +V al ánodo (5), con respecto a la tensión del electrodo (6) de conexión a tierra, y para aplicar una tensión negativa -V al cátodo (7), con respecto a la tensión del electrodo de conexión a tierra.
- 15 2. Método para la producción de amoníaco mediante el uso de una disposición según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- aplicar una tensión positiva +V al ánodo (5), con respecto a la tensión del electrodo (6) de conexión a tierra;
  - 20 - aplicar una tensión negativa -V al cátodo (7), con respecto a la tensión del electrodo (6) de conexión a tierra;
  - introducir vapor H<sub>2</sub>O en el primer volumen (1), reaccionado dicho vapor H<sub>2</sub>O en el ánodo para proporcionar protones H<sup>+</sup> en el primer electrolito en el segundo volumen (2);
  - introducir nitrógeno N<sub>2</sub> en el cuarto volumen (4), reaccionado dicho nitrógeno N<sub>2</sub> en el cátodo para proporcionar iones nitruro N<sup>3-</sup> en el segundo electrolito en el tercer volumen (3);
  - 25 - generar amoníaco en el electrodo (6) de conexión a tierra mediante reacción entre los protones H<sup>+</sup> y los iones nitruro N<sup>3-</sup>.
3. Método según la reivindicación 2, que comprende además la etapa de recoger el amoníaco producido en el electrodo (6) de conexión a tierra.
- 30 4. Método según la reivindicación 2 o reivindicación 3, que comprende además la etapa de recoger un subproducto generado en el ánodo o el cátodo.

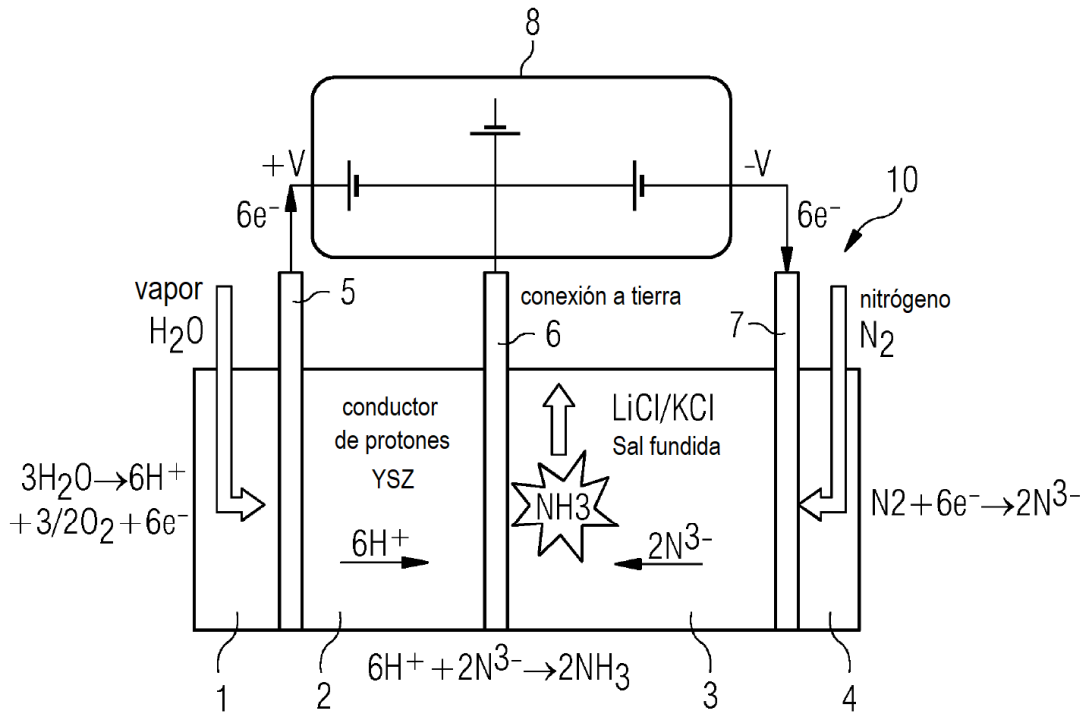


FIG. 1