

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 523**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C25B 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2016 PCT/EP2016/064020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016 E 16729595 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3310944**

54 Título: **Celda electroquímica y proceso para la síntesis de amoniaco**

30 Prioridad:

17.06.2015 GB 201510675

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

02.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUGHES, TIMOTHY y
WILKINSON, IAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 745 523 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

Celda electroquímica y proceso para la síntesis de amoníaco

La presente invención se refiere celdas electroquímicas para síntesis de amoníaco NH₃.

La presente invención también se refiere a procesos para síntesis de amoníaco NH₃.

5 Enfoques conocidos para el requisito de síntesis de amoníaco incluyen:

(1) Proceso Haber Bosch - presurización y calentamiento de N₂ y H₂ sobre un catalizador de hierro;

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

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

10 [1] Murakami T., T. Nishikiori, T. Nohira, and Y. Ito, "Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts Under Atmospheric Pressure", J. Amer. Chem. Soc. 125 (2), pp. 334-20 335 (2003).

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

[3] Patente de Estados Unidos 6,881,308 B2

15 [4] Marnellos, G., Zisekas, S., and 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., and 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., and Stoukides, M. (2009). Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure. Solid State Ionics 180, 1332-1336.

20 El documento US 2012/0241328 A1 divulga una síntesis de amoníaco utilizando una membrana conductora de iones de litio. El documento US 2002/0017463 A1 menciona capas compuestas de aerogel de carbono unidas a electrodos.

La presente invención busca proporcionar métodos y aparatos alternativos para la síntesis de amoníaco a partir de agua y nitrógeno N₂.

25 De acuerdo con lo anterior, la invención proporciona métodos y aparatos tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Los objetos, características y ventajas anteriores y adicionales 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:

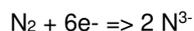
30 La Figura 1 ilustra una celda electroquímica de ejemplo tal como la proporciona una realización de la presente invención.

La realización de la invención mostrada en la Figura 1 comprende una celda electroquímica con tres volúmenes 1-3 sometidos a partición porosos.

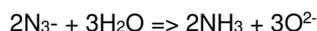
35 El primer volumen 1 contiene un conductor 20 de nitruro tal como una sal fundida eutéctica, por LiCl/KCl/Li₃N. En uso, el vapor de H₂O se introduce en este primer volumen a través de una entrada 5 de vapor. Se puede proporcionar un difusor 22 de vapor para asegurar una amplia distribución del vapor de entrada.

El segundo volumen 2 es un electrodo a gas catódico. El gas 26 nitrógeno N₂ se introduce en este electrodo de gas, sobre una superficie del electrodo 24 poroso alejado del conductor 20 de nitruro.

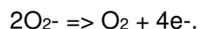
40 El tercer volumen 3 es un electrodo A gas anódico. Un electrodo 28 poroso está en contacto con el conductor 20 de nitruro sobre un lado. Una fuente 7 de alimentación de CC aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos 24, 28 porosos, con el voltaje más positivo +V que se aplica al electrodo 3 de gas anódico y el voltaje más negativo -V que se aplica al electrodo 2 de gas catódico. Normalmente, la diferencia de potencial aplicada puede estar en la región de 0.5 V a 2 V. En uso, el gas nitrógeno se reduce a iones nitruro en el cátodo 2 de gas:



45 Dentro del conductor 20 de nitruro, los iones de nitruro migran hacia el ánodo bajo la influencia del gradiente de voltaje entre el ánodo y el cátodo. Dentro del conductor de nitruro, los iones de nitruro se encuentran y reaccionan con el vapor (agua) para producir amoníaco:

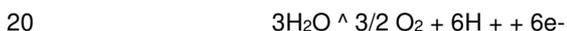


De acuerdo con lo anterior, el amoníaco se produce a partir de gas nitrógeno y vapor. El amoníaco se difunde a través del conductor 20 de nitruro para evolucionar en la superficie del conductor de nitruro. Un recinto 6 atrapa el gas de amoníaco evolucionado y permite su recolección. Los iones de óxido resultantes migran hacia el ánodo bajo el gradiente potencial entre los electrodos. La reacción del ánodo devuelve electrones a la fuente de alimentación de CC y genera oxígeno en el electrodo del ánodo de gas:



De acuerdo una característica de la presente invención, un material 4 poroso eléctricamente aislante, que es un material de aerogel, se coloca entre el ánodo 28 poroso y el conductor 20 de nitruro. El material poroso eléctricamente aislante se puede unir al ánodo 28 poroso o simplemente puede estar sumergido en el conductor de nitruro. Los iones de óxido O^- se difunden a través del material 4 poroso eléctricamente aislante al ánodo 28 bajo la influencia del gradiente potencial entre el ánodo 28 y el cátodo 24. Las moléculas de agua no tienden a difundirse a través del material poroso eléctricamente aislante debido a su carga neutra y, por lo tanto, falta de fuerza motriz bajo la influencia del gradiente potencial entre el ánodo 28 y el cátodo 24.

El material 4 poroso eléctricamente aislante protege el ánodo poroso de las moléculas de agua (vapor) dentro del conductor de nitruro. En ausencia de una protección de material poroso con aislamiento eléctrico de este tipo, la siguiente reducción no deseada se llevaría a cabo en el ánodo y contaminaría el amoníaco evolucionado NH_3 con hidrógeno H_2 , además de proporcionar una reacción secundaria competitiva, reduciendo de esta manera la eficiencia:



El gas de amoníaco atrapado en el recinto 6 se seca y limpia según sea necesario, y puede almacenarse para uso posterior.

La estructura de la celda electroquímica de la presente invención permite que se utilice H_2O de vapor como fuente de hidrógeno en el producto de amoníaco, en lugar de hidrógeno H_2 , como era comúnmente el caso en los métodos y aparatos convencionales para sintetizar amoníaco. Esto permite la síntesis electroquímica de amoníaco NH_3 sin requerir una etapa de electrólisis separada para generar hidrógeno H_2 , o la necesidad de comprar y almacenar hidrógeno H_2 , lo que resulta en un diseño de sistema mucho más simple.

Una característica particular de la presente invención es el material 4 poroso eléctricamente aislante que actúa como un protector de electrodo, evitando que el vapor llegue al ánodo. El material poroso eléctricamente aislante debe ser una estructura eléctricamente aislante que permita el paso de iones de óxido O^{2-} bajo la influencia del gradiente de potencial aplicado, pero no la difusión de las moléculas de agua H_2O .

El material poroso eléctricamente aislante es un aerogel de sílice derivado de sol-gel. La textura y la porosidad de dicho aerogel se pueden controlar para proporcionar las propiedades deseadas. La sílice resultante puede existir como un xerogel microporoso relativamente denso o se puede sintetizar como un aerogel mesoporoso no denso. La estructura tridimensional y las propiedades de porosidad del aerogel de sílice imparten ciertas ventajas en la presente solicitud. El área de superficie puede ser alta ($>800 \text{ m}^2/\text{g}$), el tamaño de poro promedio está en el régimen mesoporoso (2-50 nm) y los poros existen como una red interconectada.

Aunque la presente invención se refiere a la aplicación de síntesis de amoníaco a partir de vapor y gas nitrógeno, la celda electroquímica y el método de síntesis divulgados en este documento se pueden aplicar a la producción de otros productos gaseosos a partir de primero y segundo componentes iónicos (no reivindicados).

En general, se proporcionan medios para introducir un primer material fuente (en la invención reivindicada, vapor de H_2O) en el primer volumen 1 y se proporcionan medios para introducir un segundo material 26 de fuente (en la invención reivindicada, nitrógeno N_2) a un 30 cátodo 24. Un electrolito (en la invención reivindicada en la forma de el conductor de nitruro) se proporciona entre el ánodo 28 y cátodo 24. Los voltajes +V y -V se aplican respectivamente al ánodo y cátodo. En el cátodo, un primer componente iónico (en la invención reivindicada, N^{3-}) se produce a partir del segundo material de fuente. El primer componente iónico atraviesa el electrolito bajo la influencia del gradiente de voltaje entre el ánodo y el electrodo a tierra, hacia el ánodo. Dentro del electrolito, el primer componente iónico encuentra el primer material fuente, y tiene lugar una reacción para generar un producto (en la invención reivindicada, amoníaco NH_3) y un subproducto iónico (en el ejemplo anterior, iones de óxido O^{2-}). El subproducto iónico continúa atravesando el electrolito bajo la influencia del gradiente de voltaje entre el ánodo y el electrodo de tierra, hacia el ánodo. Al llegar al ánodo, el subproducto iónico abandona su carga y se convierte en un subproducto evolucionado (en la invención reivindicada, oxígeno O_2).

Se deben proporcionar medios para recoger el producto y preferiblemente también el subproducto evolucionado. También se pueden proporcionar medios para recolectar cualquier subproducto generado en el ánodo o el cátodo.

Aunque el ánodo se describe como un electrodo de gas dispuesto para la recolección de un subproducto gaseoso, dicha disposición puede no ser necesaria en las células electroquímicas configuradas para realizar una reacción diferente. En dichos casos, puede ser suficiente proporcionar un cátodo sólido, en cuyo caso se puede omitir el tercer volumen 3.

- 5 Son posibles modificaciones y variaciones adicionales, dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas, como será evidente para aquellos expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Una celda (10) electroquímica dispuesta para generar amoníaco NH_3 a partir de nitrógeno y vapor, que comprende:
- 5 - un primer volumen (1) que contiene un conductor (20) de nitruro y se expone a una superficie de un cátodo (24) de gas proporcionado con gas (26) de nitrógeno;
- una entrada (5) de vapor para permitir vapor en el primer volumen,
- una fuente (7) de alimentación, dispuesta para aplicar un voltaje positivo +V a el ánodo (28), y para aplicar un voltaje negativo -V a el cátodo (24); y
- un recinto (6) para atrapar el producto gaseoso,
- 10 caracterizado porque un material (4) poroso eléctricamente aislante, que es un aerogel de sílice derivado de sol-gel, se posiciona entre el primer volumen (1) y una superficie de un ánodo (28) para impedir que el vapor de la entrada de vapor alcance el ánodo (28).
2. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el cátodo (24) de gas comprende un cátodo poroso y un segundo volumen (2).
- 15 3. Una celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el ánodo (28) es un electrodo a gas, que comprende un ánodo poroso y un tercer volumen (3).
4. Una celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que la entrada (5) de vapor se proporciona con un difusor (22) de vapor.
- 20 5. Una disposición para producir un producto gaseoso a partir de primero y segundo materiales de fuente, que comprende:
- una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1;
- medio (5, 22) para introducir un primer material de fuente en el primer volumen (1);
- medio (2, 24) para introducir un segundo material (26) de fuente en el primer volumen (1); y
- un conductor de nitruro proporcionado en el primer volumen,
- 25 en el que:
- el primer material de fuente es vapor de H_2O ;
- el segundo material de fuente es nitrógeno N_2 ; y
- el producto gaseoso es amoníaco NH_3 .
- 30 6. Un método para producción de un producto gaseoso mediante el uso de una disposición de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende las etapas de:
- aplicar un voltaje positivo +V a el ánodo (28);
- aplicar un voltaje negativo -V a el cátodo (24), en el que el cátodo (24) comprende un cátodo poroso y un segundo volumen (2);
- introducir primer material de fuente en el primer volumen (1);
- 35 - introducir segundo material de fuente en el segundo volumen (2), dicho segundo material de fuente reacciona en el cátodo para proporcionar un primer componente iónico en el electrolito en el primer volumen (1);
- generar el producto gaseoso mediante reacción entre el primer componente iónico y el primer material de fuente,
- en el que el primer componente iónico es iones de nitruro N_3^- ; y adicionalmente comprende la etapa de recolectar (6) el producto gaseoso producido en el primer volumen.
- 40 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende adicionalmente la etapa de recolectar un subproducto generado en el ánodo.

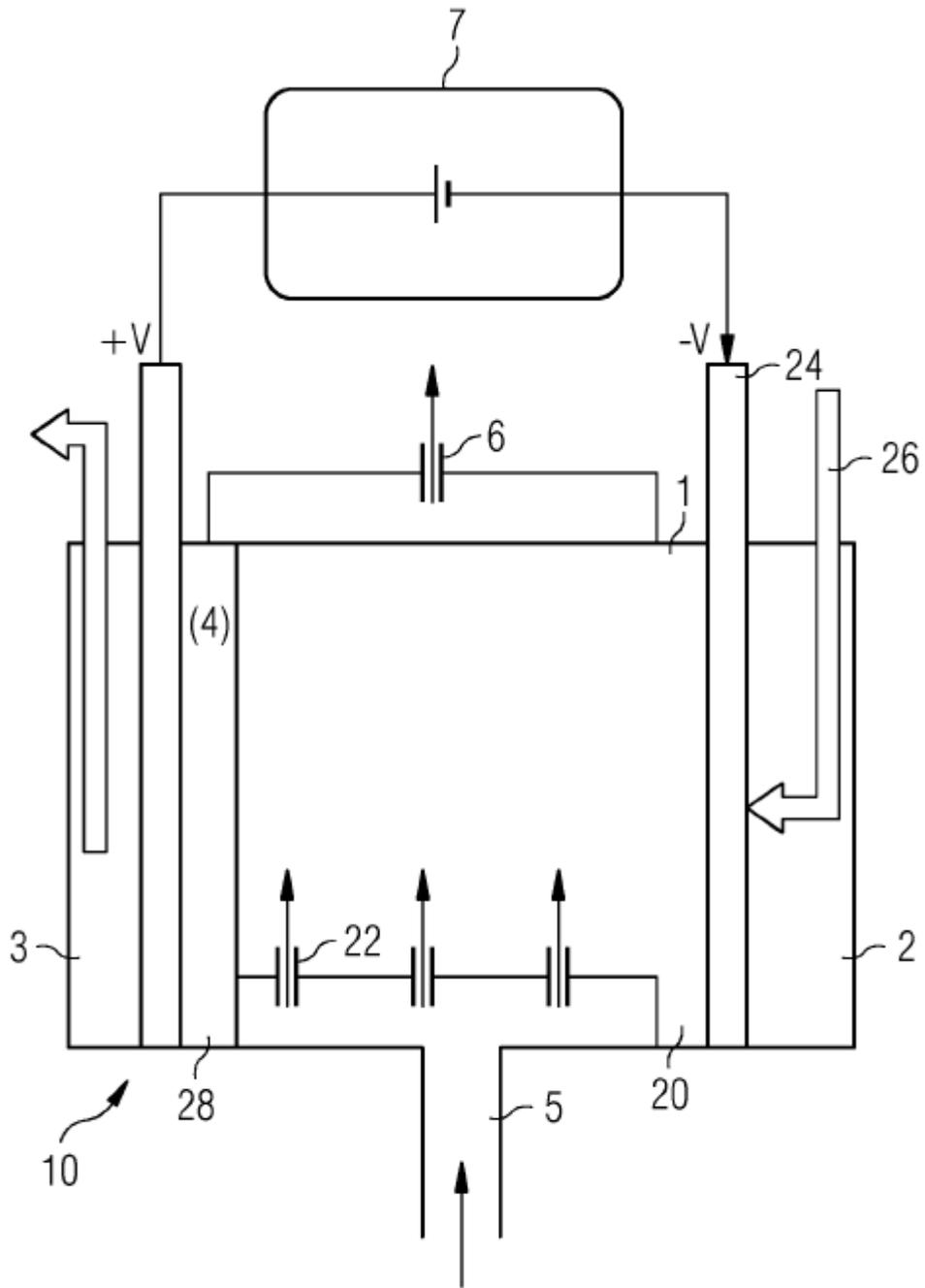


FIG. 1