

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 037**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 3/04** (2006.01)

**C25B 9/08** (2006.01)

**C25B 13/02** (2006.01)

**C25B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2017 PCT/EP2017/060885**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17207220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2017 E 17724515 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3414362**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para la utilización electroquímica de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

**31.05.2016 DE 102016209451**

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

**20.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HANEBUTH, MARC;  
FERNÁNDEZ SANCHIS, ELVIRA MARÍA y  
LANDES, HARALD**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 795 037 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

Dispositivo y procedimiento para la utilización electroquímica de dióxido de carbono

La invención se refiere a un procedimiento y a un electrolizador para la utilización electroquímica de dióxido de carbono.

5 La demanda de electricidad oscila fuertemente en el transcurso temporal diario. La generación de electricidad también oscila con la proporción creciente de corriente de energías renovables durante el transcurso del día. Para poder compensar el exceso de oferta de electricidad en momentos con mucho sol y vientos fuertes con poca demanda de electricidad, se necesitan centrales eléctricas regulables o acumuladores para almacenar esta energía.

10 Una de las soluciones abordadas actualmente es la conversión de energía en productos de valor, que pueden servir en particular como productos químicos de plataforma o gas de síntesis, que comprende monóxido de carbono e hidrógeno. La electrolisis representa una posible técnica para la conversión de la energía eléctrica en productos de valor.

15 La electrolisis del agua para dar hidrógeno y oxígeno representa un procedimiento conocido en el estado de la técnica. Pero también la electrolisis de dióxido de carbono para dar productos de valor, tales como en particular monóxido de carbono, etileno o ácido fórmico se han investigado desde hace algunos años y se dan esfuerzos para desarrollar un sistema electroquímico que puede convertir una corriente de dióxido de carbono de manera correspondiente al interés económico.

20 Dispositivos para la conversión electroquímica de dióxido de carbono se divulgan en el documento WO 2016/039999 A1, CN 102 912 374 A, CN 103 191 633 A y Charles Delacourt et al., Journal of The Electrochemical Society, vol. 155, n.º 1, página B42.

25 Una forma de construcción ventajosa de una unidad de electrolisis es un electrolizador de baja temperatura en el que como gas de producto de partida se hace reaccionar dióxido de carbono con ayuda de un electrodo de difusión de gas en un espacio de cátodo. En un cátodo de la celda electroquímica se reduce el dióxido de carbono para dar productos de valor y en un ánodo se oxida agua para dar oxígeno. Debido a las limitaciones de difusión en el cátodo puede producirse con el uso de un electrolito acuoso, además de la formación de monóxido de carbono, también desventajosamente la formación de hidrógeno, dado que el agua del electrolito acuoso se electroliza igualmente.

30 Procedimiento o dispositivo, que suprimen esta formación indeseable de hidrógeno en el cátodo, llevan con frecuencia a limitaciones adicionales. En particular, desventajosamente, en el caso del uso de una membrana conductora de protones, el cátodo no estará en contacto directo con la membrana conductora de protones, dado que debido a la concentración de protones relativamente alta en el cátodo se favorece en este caso la formación de hidrógeno. Para evitar esto, está presente por lo tanto, una hendidura llena de un electrolito entre membrana conductora de protones y el cátodo. Sin embargo, desventajosamente, como electrolito no puede usarse agua pura, dado que la conductividad del agua pura sería demasiado baja y resultaría una caída de tensión drástica en la hendidura. El uso de un ácido mineral como electrolito, en particular ácido sulfúrico diluido, favorecería una  
35 formación de hidrógeno indeseada, dado que esto aumentaría la concentración de protones en el cátodo.

40 En el estado de la técnica, se aumenta por lo tanto la conductividad dentro de la hendidura entre el cátodo y la membrana conductora de protones, agregándose una base o una sal conductora al agua. Desventajosamente, en medio no ácido se forman no obstante iones hidróxido durante la reducción de dióxido de carbono en el cátodo. Estos forman a su vez hidrogenocarbonato o carbonato con dióxido de carbono adicional. Junto con los cationes de la base o los cationes de la sal conductora, esto lleva con frecuencia a sustancias escasamente solubles, que pueden precipitar como sólido dentro de la celda electrolítica y, por lo tanto, afectar negativamente al funcionamiento de la celda electrolítica.

45 El uso de una hendidura en el compartimento catódico lleva a otras desventajas para los electrolizadores de dióxido de carbono: En particular, la caída de tensión a través de la hendidura aumenta claramente la demanda energética de la celda electrolítica, de modo que disminuye la eficiencia de la celda electrolítica.

50 Una optimización adicional de la celda electrolítica para evitar la formación de hidrógeno, puede ser la elección de un material de cátodo adecuado, que tiene que presentar una sobretensión lo más alta posible para la formación de hidrógeno. No obstante, metales de este tipo son desventajosamente con frecuencia tóxicos o llevan a influencias ambientales negativas. En particular, entre los metales que se tienen en cuenta figuran cadmio, mercurio y talio. El uso de estos metales como materiales catódicos conduce con frecuencia a este respecto a una limitación de los productos que pueden producirse en la celda electrolítica, dado que el producto depende en gran medida del mecanismo de reacción en el cátodo. No obstante, de manera desventajosa los metales mencionados no son adecuados para la producción de los materiales de valor deseados, en particular monóxido de carbono, ácido

fórmico o etileno.

Por lo tanto, es objetivo de la invención indicar una celda electrolítica y un procedimiento para hacer funcionar una celda electrolítica, en el que se suprime la formación de hidrógeno y la celda electrolítica puede hacerse funcionar de manera energéticamente eficiente.

- 5 El objetivo se consigue con un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 1 y un procedimiento para hacer funcionar un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 9.

10 Con el procedimiento de acuerdo con la invención y el electrolizador de acuerdo con la invención, es posible emplear una celda electrolítica sin una hendidura y sin una sal conductora en la misma. Mediante la membrana selectiva de aniones se reduce ventajosamente el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. La membrana selectiva de aniones comprende normalmente aminas cuaternarias unidas covalentemente ( $\text{NR}_4^+$ ), de modo que iones hidrógeno no puedan atravesar la membrana selectiva de aniones.

15 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención y el electrolizador de acuerdo con la invención permiten ventajosamente la liberación de dióxido de carbono sin reaccionar y así evitan la entrada del dióxido de carbono en el espacio anódico y, por lo tanto, también un entremezclado del oxígeno generado en el espacio anódico con el dióxido de carbono.

20 En el electrolizador de acuerdo con la invención se usa exclusivamente agua y dióxido de carbono. La utilización de una sal conductora o de una base puede evitarse ventajosamente. En el ánodo, se descompone agua para dar protones y oxígeno. Los protones pueden migrar desde el ánodo a través de la membrana selectiva de cationes al espacio intermedio entre la primera y la segunda membrana, en particular permear a través de la membrana selectiva de cationes. El dióxido de carbono se convierte en el cátodo en un producto, en particular monóxido de carbono, ácido fórmico o etileno. Dióxido de carbono sin reaccionar puede migrar el o permear con los iones hidróxido desde la fase acuosa a través de la membrana selectiva de aniones como hidrogenocarbonato o carbonato. La primera y la segunda membrana están saturadas con agua. En el espacio intermedio, el hidrogenocarbonato o carbonato y los iones hidrógeno pueden reaccionar para dar dióxido de carbono y agua. El dióxido de carbono se saca entonces ventajosamente del espacio intermedio del electrolizador a través de canales de flujo o estructuras porosas. En particular, pueden estar presentes aberturas de descarga adicionales entre los canales de flujo y/o el espacio interior de la estructura porosa y la superficie exterior del cátodo, para garantizar un retorno del dióxido de carbono y del agua.

30 Como membranas selectivas de aniones pueden usarse membranas comercialmente disponibles. En particular, entre estas figuran Selemiom AMV de AGC Chemicals, Neosepta de Tokuyama o Fumasep FAB de Fuma GmbH. En estas membranas están inmovilizadas cargas positivas, en particular aminas cuaternarias  $\text{NR}_4^+$ . La carga total de la membrana se compensa por contraiones móviles, que están disueltos en la fase acuosa, en particular por iones hidróxido. Esta membrana selectiva de aniones evita ventajosamente que iones hidrógeno se transporten al cátodo. Ventajosamente, la elección del material de cátodo puede tener lugar de manera muy flexible. Los materiales de cátodo pueden seleccionarse entonces en función del producto de valor deseado.

40 La segunda membrana limita al menos en parte directamente con el cátodo. El cátodo se une a la membrana selectiva de aniones a través de macroporos para la utilización de la superficie interna del cátodo. Los macroporos tienen a este respecto normalmente un diámetro de al menos un micrómetro. La unión del cátodo a la membrana selectiva de aniones puede tener lugar ventajosamente a través de un polímero selectivo de aniones. Preferentemente, la unión tiene lugar por medio de una solución del mismo polímero, que penetra durante la preparación en una parte de los poros de cátodo del lado de la membrana. En particular, la superficie del cátodo se humedece con una solución del material de membrana y entonces se presiona sobre la segunda membrana.

45 La fase líquida comprende componentes iónicos, en particular iones hidróxido e hidrogenocarbonato, que se forman en el cátodo y también son móviles en la membrana selectiva de aniones, de modo que pueden transportarse ventajosamente a través de la membrana. Esto permite la conexión del cátodo con la membrana selectiva de aniones y, por lo tanto, también la reducción del dióxido de carbono. Es importante a este respecto que en el cátodo sea móvil el mismo ion que en la membrana selectiva de aniones, en el caso del agua en particular iones hidróxido. La unión de la membrana conductora de aniones al cátodo tiene lugar a este respecto normalmente mediante impregnación del lado de membrana del cátodo con un polímero conductor de aniones. A este respecto, la segunda membrana selectiva de aniones limita al menos en parte directamente con el cátodo. El polímero aplicado se convierte mediante la polimerización en una parte de la membrana.

55 En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención, entre la primera y la segunda membrana está dispuesta una superficie de contacto común, encontrándose el tamaño de la superficie de contacto en el intervalo de al menos el 80 % hasta el 98 % de la superficie de membrana de la primera membrana. Las membranas se tocan en la celda electrolítica, no obstante, no se tocan por completo. Por un lado, es ventajoso

cuando no se tocan por completo, dado que entonces canales de flujo o poros permanecen abiertos, para poder conducir dióxido de carbono sin reaccionar y agua formada fuera de la zona de contacto de las dos membranas. Por otro lado, es ventajoso, cuando la primera y la segunda membrana se tocan en una gran superficie, para mantener una conductividad lo más alta posible dentro de la celda electrolítica y, por lo tanto, configurar la demanda energética de la celda electrolítica lo más baja posible, es decir, de manera eficiente.

En otra configuración y perfeccionamiento adicional de la invención, el cátodo y/o la segunda membrana comprenden aberturas de descarga, para conducir el dióxido de carbono y el agua del dispositivo de separación hacia el compartimento catódico del lado del gas. El compartimento catódico del lado del gas se encuentra en el lado del cátodo que está alejado del ánodo. Desde el compartimento catódico del lado del gas se alimenta el producto de partida dióxido de carbono. Conducir el agua y el dióxido de carbono generados en el dispositivo de separación al compartimento catódico del lado del gas permite ventajosamente una mayor conversión del dióxido de carbono y, por lo tanto, también una mayor eficiencia.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención, entre la primera y segunda membrana está dispuesto un dispositivo de separación. Este dispositivo de separación puede comprender mallas, rejilla o una estructura porosa. Ventajosamente, la superficie de contacto entre la primera y segunda membrana puede especificarse de una manera definida, de modo que, por un lado, se aporten canales de flujo suficientes para dióxido de carbono liberado, y por otro lado, una conductividad suficiente de la celda electrolítica.

En otra configuración y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cátodo comprende al menos uno de los elementos plata, cobre, plomo, indio, estaño o zinc. La elección del material de cátodo depende en particular del producto de valor deseado de la descomposición de dióxido de carbono. En particular, con la utilización de un cátodo de plata se produce monóxido de carbono. Con la utilización de un cátodo de cobre se produce etileno y la utilización de un cátodo de plomo se produce ácido fórmico. Ventajosamente, con la formación de la celda electrolítica puede tener lugar la elección libre del material de cátodo y al mismo tiempo evitarse la producción de hidrógeno indeseado en el cátodo. El cátodo está formado a este respecto normalmente como un electrodo de difusión de gas. Por un electrodo de difusión de gas se entiende una estructura de catalizador porosa, electrónicamente conductora, que está humedecida en parte con el material de membrana adyacente, estando los espacios porosos restantes abiertos hacia el lado del gas.

En una configuración y perfeccionamiento ventajoso de la invención, el dióxido de carbono sin reaccionar y, por lo tanto, liberado de nuevo, se devuelve al electrolizador como producto de partida. Con ello se aumenta ventajosamente la eficiencia de la electrolisis, dado que se convierte la mayor cantidad posible de dióxido de carbono.

En otra configuración y desarrollo ventajoso de la invención, el electrolizador se hace funcionar con agua pura. Como agua pura se designa en este sentido agua que presenta una conductividad de menos de 1 mS/cm. Ventajosamente con ello se evita que sales, en particular hidrogenocarbonatos, precipiten en la celda electrolítica y, por lo tanto, lleven a una vida útil más corta de la celda electrolítica.

Formas de configuración adicionales y características adicionales de la invención se explican en detalle por medio de las siguientes figuras. A este respecto se trata de formas de configuración y combinaciones de características puramente a modo de ejemplo, que no significan ninguna limitación del alcance de protección. Las características con el mismo modo de acción y la misma denominación, sin embargo en formas de configuración distintas se dotan a este respecto de los mismos números de referencia.

A este respecto muestran:

La figura 1 una celda electrolítica con una membrana selectiva de aniones,

La figura 2 un separador para la célula electrolítica con una membrana selectiva de aniones.

La celda electrolítica 1 comprende un compartimento catódico 14 y un compartimento anódico 13. El compartimento catódico 14 se separa del compartimento anódico 13 a través de un dispositivo de separación 11. En el compartimento anódico 13 está dispuesta una membrana selectiva de cationes 3. Con esta limita directamente un ánodo 4. En el compartimento catódico 14 está dispuesta una membrana selectiva de aniones 2. Con esta limita el cátodo 5. El cátodo 5 está conectado con la membrana selectiva de aniones 2 a través de un polímero selectivo de aniones 12. Entre la membrana selectiva de aniones 2 y la membrana selectiva de cationes está dispuesto un separador 11. Las membranas se tocan al 90 % a través de las superficies de contacto 9.

Convenientemente, la celda electrolítica 1 alimenta con tensión, de modo que puede tener lugar una electrolisis. En la celda electrolítica 1, se reduce dióxido de carbono para dar monóxido de carbono. Esto tiene lugar normalmente en un cátodo de plata. Tanto en la membrana selectiva de aniones 2 como en la membrana selectiva de cationes 3

- está presente agua. En la membrana selectiva de cationes 3, a la que están unidas cargas negativas preferentemente inmovilizadas, en particular grupos ácido sulfónico desprotonados, puede moverse carga positiva, en particular un protón. Esto se muestra por el perfil de concentración del ión hidrógeno 7 en el compartimento anódico 13. Por el contrario, en la membrana selectiva de aniones 2 están inmovilizadas normalmente aminas cuaternarias  $NR_4^+$ , lo que lleva a una superficie de carga con una carga positiva. Mediante esta superficie cargada positivamente, iones hidróxido cargados en particular negativamente pueden moverse a través de esta membrana. Esto se ilustra por el perfil de concentración del hidróxido 6. Cargas negativas pueden estar presentes y transportarse dentro de la membrana selectiva de aniones 2 en forma de hidrogenocarbonato o carbonato (no se muestra en el perfil de concentración).
- Si ahora se aplica un voltaje en la celda electrolítica 1, entonces en el cátodo 5, que comprende plata, se reduce el dióxido de carbono para dar monóxido de carbono. Al mismo tiempo, en el compartimento anódico 13 se descompone agua en protones y oxígeno. El oxígeno puede abandonar el compartimento anódico. Los protones pueden migrar a través de la membrana selectiva de cationes 3 al espacio intermedio entre barras de rejilla 8 de la rejilla del separador 11. Dióxido de carbono sin reaccionar puede reaccionar con iones hidróxido para dar carbonato o hidrogenocarbonato y migrar a través de la membrana selectiva de aniones. El hidrogenocarbonato o carbonato y los iones hidrógeno pueden reaccionar en el espacio intermedio dentro de la estructura de rejilla 8 para dar dióxido de carbono y agua. El dióxido de carbono puede liberarse así de nuevo desde la celda electrolítica, mientras que el agua puede difundirse de vuelta a las dos membranas. Además, se evita ventajosamente la formación de hidrógeno en el cátodo, dado que el protón no puede atravesar la membrana selectiva de aniones debido a su carga positiva.
- Normalmente se usan membranas selectivas de aniones, que se encuentran comercialmente disponibles. Para conectar la membrana selectiva de aniones 2 de manera fija con el cátodo 5, la membrana selectiva de aniones 2 y el cátodo 5 se conectan de manera fija entre sí a través de un polímero selectivo de aniones 12. Este polímero selectivo de aniones 12 no humedece por completo el cátodo 5, de modo que permanecen aberturas o poros que atraviesan al espacio de gas, a través del que puede difundirse el dióxido de carbono. Desde el cátodo 5 usando la superficie interior del cátodo 5 se descargan iones hidróxido a través de los macroporos. Esto garantiza que tenga lugar el transporte de iones desde el cátodo 5 hasta la membrana selectiva de aniones 2.

El cátodo 5 está normalmente diseñado como electrodo de difusión de gas.

- En la figura 2 se muestra por secciones el dispositivo de separación 11 como estructura de rejilla 8. Las áreas sombreadas describen en este caso las superficies de contacto de la membrana selectiva de aniones 2 y de la membrana selectiva de cationes 3. La superficie blanca entre la superficie de contacto y la estructura de rejilla 8 denota canales de flujo 10 a través de los que el dióxido de carbono generado en el espacio intermedio puede abandonar la celda electrolítica. Es ventajosamente posible separar el dióxido de carbono y el monóxido de carbono del oxígeno del gas anódico oxígeno por medio del separador 11. Además, es posible, emplear únicamente agua para hacer funcionar la celda electrolítica 1. Esto es posible porque el ánodo y el cátodo están dispuestos entre sí de tal manera que la conductividad a lo largo de la membrana selectiva de aniones 2 y la membrana selectiva de cationes 3 es suficientemente alta. Es decir, se evita ventajosamente usar una sal conductora o un tampón. Ventajosamente, con ello no se produce una precipitación de, en particular, hidrogenocarbonatos como sólido. La vida útil de la celda electrolítica se aumenta así ventajosamente. Además esto aumenta ventajosamente la eficiencia de la celda electrolítica.

40

REIVINDICACIONES

1. Electrolizador para la utilización electroquímica de dióxido de carbono que comprende al menos una celda electrolítica (1), en el que la celda electrolítica (1)
  - 5 - comprende un compartimento anódico (13) con un ánodo (4) y un compartimento catódico (14) con un cátodo (5),
  - entre el compartimento anódico (13) y el compartimento catódico (14) está dispuesta una primera membrana selectiva de cationes (3) y
  - el ánodo (4) limita directamente con la primera membrana (3) en el compartimento anódico (13), **caracterizado porque** entre la primera membrana (3) y el cátodo (5) está dispuesta una segunda membrana selectiva de aniones (2) y la segunda membrana (2) limita parcialmente pero no por completo directamente con la primera membrana (3) de tal manera que canales de flujo o poros permanecen abiertos para liberar dióxido de carbono, y en el que la segunda membrana (2) limita al menos en parte directamente con el cátodo (5).
- 10 2. Electrolizador según la reivindicación 1, en el que entre la primera (3) y la segunda membrana (2) está dispuesta una superficie de contacto común (9), en el que el tamaño de las superficies de contacto (9) se encuentra en un intervalo de al menos el 80 % hasta el 98 % de la superficie de membrana de la primera y/o segunda membrana.
- 15 3. Electrolizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que entre la primera (3) y la segunda (2) membrana está dispuesto un dispositivo de separación (11).
4. Electrolizador según la reivindicación 3, en el que el cátodo (5) y/o la segunda membrana (2) comprenden aberturas de descarga para guiar dióxido de carbono y agua desde el dispositivo de separación (11) hasta el compartimento catódico del lado del gas.
- 20 5. Electrolizador según la reivindicación 3 o 4, en el que el dispositivo de separación (11) comprende mallas, rejilla (8) o una estructura porosa.
6. Electrolizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el cátodo (5) comprende al menos uno de los elementos plata, cobre, plomo, indio, estaño o zinc.
- 25 7. Electrolizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el cátodo (5) comprende un electrodo de difusión de gas.
8. Procedimiento para hacer funcionar un electrolizador para la utilización electroquímica de dióxido de carbono con las siguientes etapas:
  - 30 - proporcionar un electrolizador con una celda electrolítica (1) con un compartimento anódico (13) con un ánodo (4) y un compartimento catódico (14) con un cátodo (5), en el que entre el compartimento anódico (13) y el compartimento catódico (14) está dispuesta una primera membrana selectiva de cationes (3) y el ánodo (4) limita directamente con la primera membrana (3), y entre la primera membrana (3) y el cátodo (5) está dispuesta una segunda membrana selectiva de aniones (2) y la segunda membrana (2) limita parcialmente pero no por completo directamente con la primera membrana (3) de tal manera que canales de flujo o poros permanecen abiertos para liberar dióxido de carbono, y en el que la segunda membrana (2) limita al menos en parte directamente con el cátodo (5),
  - 35 - descomponer dióxido de carbono para dar un producto sobre el cátodo (5) en el compartimento catódico (14),
  - transportar dióxido de carbono sin reaccionar como carbonato o hidrogenocarbonato desde el cátodo (5) a través de la segunda membrana (2),
  - 40 - transportar iones de hidrógeno desde el ánodo (4) a través de la primera membrana (3),
  - hacer reaccionar los iones de hidrógeno y el carbonato o hidrogenocarbonato para dar dióxido de carbono y agua entre la primera (3) y la segunda membrana (2),
  - liberar el dióxido de carbono a través de canales de flujo o poros entre la primera (3) y la segunda membrana (2).
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el dióxido de carbono liberado se devuelve al electrolizador como producto de partida.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el electrolizador se hace funcionar con agua pura con una conductividad de menos de 1 mS/cm.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que los canales de flujo o poros se forman por medio de un dispositivo de separación (11).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que se produce al menos uno de los productos monóxido de carbono, etileno o ácido fórmico.

FIG 1

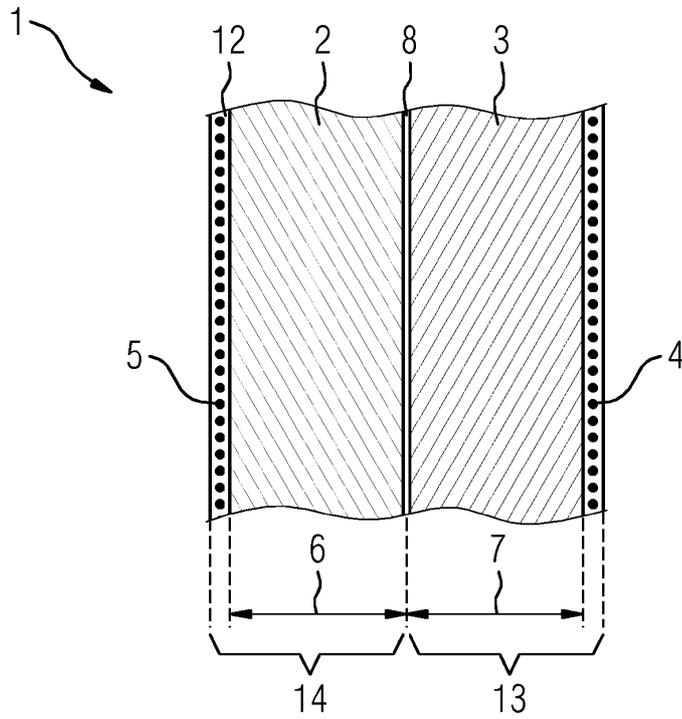


FIG 2

