

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 024**

51 Int. Cl.:

**C25B 15/08** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2015 PCT/EP2015/081145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124300**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15823161 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3234229**

54 Título: **Procedimiento y sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

**06.02.2015 DE 102015202117**

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

**01.12.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 797 024 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

Procedimiento y sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono y la preparación de monóxido de carbono. En una etapa de electrólisis se introduce el dióxido de carbono en una celda electrolítica y se reduce en un cátodo.

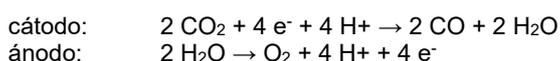
## Estado de la técnica

10 Actualmente se cubre aprox. el 80 % de la demanda de energía mundial mediante la combustión de combustibles fósiles, cuyos procesos de combustión originan una emisión mundial de aproximadamente 34000 millones de toneladas de dióxido de carbono en la atmósfera por año. Mediante esta liberación en la atmósfera se elimina la mayor parte de dióxido de carbono, lo que puede ascender por ejemplo en una central eléctrica de lignito hasta 50000 toneladas por año. El dióxido de carbono pertenece a los denominados gases de efecto invernadero, cuyas repercusiones negativas sobre la atmósfera y el clima se discuten. Dado que el dióxido de carbono se encuentra termodinámicamente muy bajo, puede reducirse solo con dificultad para dar productos reutilizables, lo que ha dejado a la reutilización real de dióxido de carbono hasta ahora en la teoría o bien en el mundo académico.

15 Una degradación de dióxido de carbono natural se realiza por ejemplo mediante fotosíntesis. A este respecto, en un proceso subdividido temporalmente y espacialmente a nivel molecular en muchas etapas parciales se hace reaccionar dióxido de carbono para dar hidratos de carbono. Este proceso no puede adaptarse así de manera sencilla a escala técnica. Una copia del proceso de fotosíntesis natural con fotocatalisis a escala técnica no es suficientemente eficaz.

20 Una alternativa la representa la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Estudios sistemáticos de la reducción electroquímica de dióxido de carbono son aún un campo de desarrollo relativamente joven. Solo desde hace pocos años existen esfuerzos desarrollar un sistema electroquímico que pueda reducir una cantidad de dióxido de carbono aceptable. Estudios a escala de laboratorio han mostrado que para la electrólisis de dióxido de carbono pueden usarse preferentemente metales como catalizadores. De la publicación Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on metal electrodes de Y. Hori, publicada en: C. Vayenas, et al. (eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, Nueva York, 2008, pág. 89-189, pueden deducirse eficiencias de Faraday en distintos cátodos de metal, véase la tabla 1. Si se reduce dióxido de carbono por ejemplo en cátodos de plata, oro, cinc, paladio y galio casi exclusivamente para dar monóxido de carbono, se producen en un cátodo de cobre una pluralidad de hidrocarburos como productos de reacción.

30 Así se producirían por ejemplo en un cátodo de plata predominantemente monóxido de carbono y poco hidrógeno. Las reacciones en el ánodo y el cátodo pueden representarse con las siguientes ecuaciones de reacción:



35 De especial interés económico es por ejemplo la generación electroquímica de monóxido de carbono, metano o eteno. A este respecto se trata de productos energéticamente de valor más alto que el dióxido de carbono.

Tabla 1: En la tabla están indicadas las eficiencias de Faraday [%] de productos que se producen durante la reducción de dióxido de carbono en distintos electrodos de metal.

Los valores indicados se aplican para una solución de hidrogenocarbonato de potasio 0,1 M como electrolito, y densidades de corriente por debajo de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	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

40

(continuación)

Electrodo	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	Total
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

Ahora se producen en todos los procedimientos de reducción electroquímicos para la conversión de monóxido de carbono o dióxido de carbono dependiendo de las condiciones de proceso un efecto secundario, con frecuencia indeseado: Se producen formiatos, las sales del ácido fórmico, que favorecen la adición de superficies libres con deposiciones de carbono. Las superficies de electrodo o bien de catalizador en una célula de electrólisis se desactivarían debido a ello, ya que la formación de deposiciones de grafito conduce a una reducción de la superficie catalíticamente activa. En el caso de la reducción de dióxido de carbono se reduciría por un lado la conversión así como se influiría negativamente también sobre la selectividad del catalizador con respecto a hidrocarburos. Esto significa igualmente pérdidas en la estabilidad a largo plazo de los electrodos y de la rentabilidad del procedimiento.

La problemática de una coquización del catalizador, o sea de la descomposición del catalizador con grafito, se conoce hasta ahora ya por otras áreas temáticas, que se refieran a la conversión de monóxido de carbono o dióxido de carbono. Por ejemplo se realiza también en el procedimiento de craqueo catalítico una coquización del catalizador. La regeneración de los electrodos no se realiza a este respecto in situ, sino que éstos deben desmontarse para ello. Entonces se queman las deposiciones de carbono con ayuda de oxígeno a temperaturas de aprox. 700 °C. Como ejemplo se menciona el procedimiento FCC (fluid catalytic cracking) usado industrialmente, que se basa en el principio de reactor-generator.

Un enfoque alternativo para tratar el problema de la coquización del catalizador, se conoce por el área temática de la catálisis de Fischer-Tropsch o bien en reacciones de metanización. A este respecto se contrarresta la desactivación del catalizador mediante deposiciones de coque durante el proceso. El inicio de la formación de deposiciones de carbono sobre superficies metálicas unitarias tiene lugar en concreto preferentemente cuando la relación de las presiones parciales de monóxido de carbono con respecto a hidrógeno es mayor de 2, a una temperatura por debajo de 673 K o es mayor de 1 a una temperatura mayor de 673 K. Esto puede deducirse por ejemplo de la publicación de M.T. Tavares, I. Alstrup, C.A.A. Bernardo, presentada en: *Materials and Corrosion* 1999, 50, 681-685. De manera correspondiente a esto, mediante un exceso de hidrógeno puede suprimirse la coquización del catalizador durante el proceso de Sabatier. También este procedimiento se encuentra en un intervalo de temperatura demasiado alto que lo que podría realizarse éste in situ. Por tanto, estas variantes no pueden aplicarse en un procedimiento de electrólisis continuo.

Otra variante alternativa de regenerar superficies de electrodo desactivadas es la reactivación mediante inversión de la polaridad del potencial. El electrodo, que funciona como cátodo, se cambia de polaridad de modo que el potencial que se ajusta en éste se encuentre en el intervalo oxidativo. A este respecto se oxida naturalmente también el propio electrodo y de manera correspondiente a esto pueden disolverse los iones metálicos. Este procedimiento de regeneración se ha descrito por ejemplo en la publicación de Y.Yano, S. Yamasaki, *J. Appl. Electrochem.* 2008, 38, 1721-1726. Los inconvenientes de este procedimiento se encuentran por un lado en la alta pérdida de energía mediante la inversión de la polaridad con frecuencia necesaria, por otro lado en los tiempos de inactividad indeseados del sistema.

Hasta ahora se conocen métodos de conversión catalíticos para la disociación de formiatos además por ejemplo a partir del almacenamiento químico de hidrógeno (Boddien, Albert; Mellmann Dörthe; Gärtner, Felix; Jackstell, Ralf; Junge, Henrik; Dyson, Paul J.; Laurency, Gabor; Ludwig, Ralf; Beller, Matthias, *Science*, volumen 333, número 6050, pág. 1733-1736 (2011)). Además se sometió a estudio la descomposición térmica de formiatos de metal de transición (Rienäcker, W. Toursel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1961, 307, 235-254). Además se conoce la acción catalítica especialmente de complejos de rutenio sobre la reacción de formiatos (C. Fellay, Paul J.D., G. Laurency, *Angewandte Chemie*, 2008, 120, 4030-4032; Weijia Gan, Paul J. Dyson, Gabor Laurency, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2009, 98, 205-213.). Las reacciones catalizadas de manera heterogénea de formiatos se sirven hasta ahora siempre de un metal noble o de una modificación de superficie con un metal noble (Nan Yi, H. Saltsburg, M.F. Stephanopoulos, 2013, 6, 816-819; Xiaojun Gu, Zhang-Hui Lu, Hai-Long Jiang, Tomoki Akita, Qiang Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (31), 11822-11825; Seung-Young Chung, Sung-Hyun Uhm, Jae-Kwang Lee, Sung-Jin Kang, Yong-Sug Tak, and Jae-Young Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, n.º 3, (2007) 339-344).

El documento AU-A1-68 119/81 muestra un procedimiento para la conversión de energía solar, que comprende convertir la energía solar en corriente eléctrica, en el que la corriente así obtenida se usa para la electrólisis de dióxido de carbono y agua para la preparación de ácido fórmico y descomposición del ácido fórmico en monóxido de carbono y agua.

5 Además, el documento US 2012/0228147 A1 muestra un procedimiento y sistemas para la preparación electroquímica de ácido fórmico. A este respecto, el procedimiento incluye las etapas (A) a (D). En la etapa (A) se introduce agua en una primera cámara de una célula electroquímica. En la etapa (B) se introduce dióxido de carbono en una segunda cámara de la célula electroquímica. En la etapa (C) se aplica un primer potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo en la célula electroquímica, que es suficiente para reducir el dióxido de carbono para dar ácido fórmico. En la etapa (D) se mantiene una concentración de ácido fórmico en la segunda cámara en o por debajo de aproximadamente 500 ppm.

15 En consecuencia se plantea como técnicamente necesario proponer una solución mejorada para el aprovechamiento de dióxido de carbono, que evite los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica. En particular, la solución que va a proponerse debe permitir no solo una degradación de dióxido de carbono eficaz sino que debe garantizar también un aprovechamiento de dióxido de carbono rentable, duradero. Es objetivo de la invención indicar un procedimiento y un sistema para el aprovechamiento de dióxido de carbono electroquímico con evitación de una coquización.

Estos objetivos en los que se basa la presente invención se solucionan mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 mediante un sistema de electrólisis de acuerdo con la reivindicación 3. Configuraciones ventajosas de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

### Descripción de la invención

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención para el aprovechamiento de dióxido de carbono por medio de un sistema de electrólisis se conduce un electrolito con dióxido de carbono por un espacio de cátodo pasando por un cátodo, se reduce dióxido de carbono en el cátodo y se genera al menos un compuesto de hidrocarburo o monóxido de carbono como un producto de electrólisis así como al menos un formiato como un producto secundario de electrólisis. Además se separan productos secundarios de electrólisis por medio de un sistema de filtro catalítico de la mezcla de productos de electrolito-electrólisis. El uso de acuerdo con la invención del sistema de filtro catalítico para los formiatos indeseados en el sistema de electrólisis, o bien circuito de electrolito, tiene la ventaja de que puede impedirse una coquización de electrodo o una coquización de catalizador mediante deposiciones de carbono y debido a ello en particular se evita una desactivación de una superficie de catalizador.

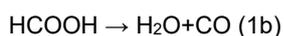
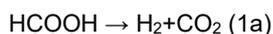
35 Por productos de electrólisis y productos secundarios de electrólisis ha de entenderse sustancias que se generan por medio de electrólisis. A este respecto, los productos de electrólisis son sustancias objetivo deseadas, los productos secundarios de electrólisis son sustancias cuya generación conjunta simultánea es esencialmente inevitable. Los productos secundarios de electrólisis pueden ser sustancias tendencialmente más indeseadas o bien con frecuencia innecesarias. Por productos de partida de electrólisis ha de entenderse sustancias que se han sometido a la electrólisis.

40 Los formiatos son las sales del ácido fórmico y se encuentran disociados de manera distinta dependiendo del valor de pH. En el medio ácido, por debajo del valor de pKs de ácido fórmico se encuentra sobre todo formiato como ácido fórmico. En medio básico se encuentra formiato disociado en aniones y el número correspondiente de cationes. Los formiatos que pueden hacerse reaccionar de acuerdo con la invención pueden representarse normalmente de la siguiente manera:



45 en el que R<sup>+</sup> representa un catión del siguiente grupo: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>. Otro grupo preferente son cationes complejos, tal como aparecen por ejemplo en líquidos iónicos: amonio total o parcialmente alquilado, fosfonio, sulfonio, piperidinio, morfolinio, piridinio o imidazolinio o sus derivados.

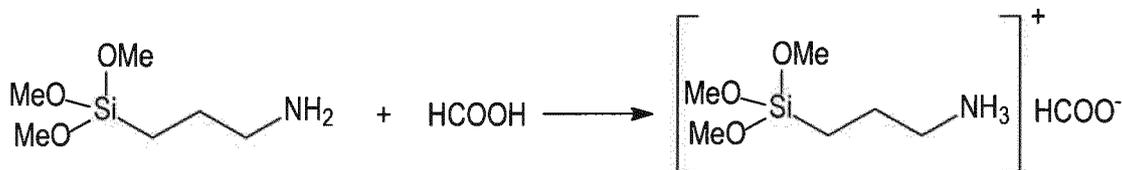
50 De manera típica se basa el sistema de filtro catalítico se basa en un complejo o material de soporte funcionalizado. Los complejos o materiales de soporte funcionalizados usados tienen la propiedad de convertir formiatos en hidrógeno y dióxido de carbono o en agua y monóxido de carbono o bien favorecer su conversión. Esto se realiza según una de las siguientes ecuaciones de reacción:



Los complejos funcionalizados son a este respecto por ejemplo complejos de metal de transición, en particular con un metal del octavo grupo del sistema periódico o rodio. Como alternativa se trata en el caso de los complejos funcionalizados de zeolitas funcionalizadas con metal de transición, en particular zeolitas Y, de las que se usan de manera especialmente preferente las zeolitas Na-Y. En otra forma de realización alternativa de la invención se usan como materiales de soporte funcionalizados carbón activo u óxido de aluminio. El óxido de aluminio es el  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico, una sustancia de partida para la fabricación de cerámica y aluminio. Los materiales de soporte de carbón activo o de óxido de aluminio preferentemente se funcionalizan con metal de transición. Preferentemente entre los complejos funcionalizados se usan zeolitas funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano. De acuerdo con la invención, para el aprovechamiento de dióxido de carbono está inmovilizado un sistema de filtro catalítico al menos parcialmente sobre la superficie del cátodo, que no es activo de manera catalítica de electroreducción. Esto representa una variante de cómo la unidad de filtro puede estar integrada en la célula de electrólisis. Preferentemente, la célula de electrólisis comprende para ello un electrodo de difusión de gas.

En otra forma de realización del procedimiento se conduce el electrolito en un circuito cerrado y se realiza térmicamente una regeneración del sistema de filtro.

Para ello se usan preferentemente las zeolitas Na-Y funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano en cuestión en un filtro de flujo integrado en el circuito de electrolito. Allí actúan por así decirlo como captadores de formiato. El mecanismo de captación está sujeto a la reacción mostrada, en la que se forma formiato de amonio:



La regeneración del filtro se realiza en este ejemplo normalmente de manera cíclica o por lotes mediante tratamiento térmico.

Además se indica el uso de complejos o materiales de soporte funcionalizados para la disociación catalítica homogénea y heterogénea de formiatos en sistemas de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono. Los materiales de soporte funcionalizados para la disociación catalítica homogénea y heterogénea de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo:

- 25 - carbón activo,
- óxido de aluminio.

Los complejos funcionalizados para la disociación catalítica homogénea y heterogénea de formiatos en sistemas de electrólisis para el aprovechamiento del dióxido de carbono de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo:

- 30 - complejos de metal de transición, en particular con un metal del 8º grupo del sistema periódico o rodio, preferentemente hierro o rutenio,
- zeolitas funcionalizadas con metal de transición, en particular zeolitas Y, Entre éstas especialmente adecuadas zeolitas Na-Y,
- zeolitas funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano, en particular zeolitas Y.

El sistema de electrólisis de acuerdo con la invención para el aprovechamiento de dióxido de carbono comprende una célula de electrólisis con un ánodo en un espacio de ánodo y con un cátodo en un espacio de cátodo así como una unidad de filtro, estando configurado el espacio de cátodo para alojar un producto de partida de electrólisis, que presenta dióxido de carbono, y conducirlo pasando por el cátodo K, presentando la unidad de filtro al menos un sistema de filtro catalítico, por medio del que puede hacerse reaccionar un formiato para dar hidrógeno y dióxido de carbono o para dar agua y monóxido de carbono. A este respecto, el sistema de filtro catalítico está inmovilizado al menos parcialmente en la superficie del cátodo y no es activo de manera catalítica de electroreducción. Los formiatos que pueden hacerse reaccionar de este modo son por ejemplo del tipo R<sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup>, en el que R<sup>+</sup> representa un catión del siguiente grupo: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>. Otro grupo preferente son cationes complejos, tal como aparecen por ejemplo en líquidos iónicos: amonio total o parcialmente alquilado, fosfonio, sulfonio, piperidinio, morfolinio, piridinio o imidazolinio o sus derivados.

Una ventaja de este sistema de electrólisis con unidad de filtro de formiato consiste en que debido a la coquización del electrodo o bien del catalizador así evitada presenta una vida útil elevada.

En una forma de realización típica del sistema de electrólisis de acuerdo con la invención presenta el sistema de

filtro catalítico complejos de metal de transición, en particular con un metal del 8º grupo del sistema periódico o rodio. Como alternativa a esto puede presentar el sistema de filtro catalítico también zeolitas funcionalizadas con metal de transición, en particular zeolitas Y, de manera especialmente preferente zeolitas Na-Y. En otra forma de realización preferente del sistema de electrólisis presenta el sistema de filtro catalítico carbón activo u óxido de aluminio funcionalizado con metal de transición como materiales de soporte. El óxido de aluminio es el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cúbico, una sustancia de partida para la fabricación de cerámica y aluminio.

En otra forma de realización preferente del sistema de electrólisis presenta el sistema de filtro catalítico zeolitas funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano, en particular zeolitas Y. En este caso está sujeto el mecanismo de captura a la reacción (2) mostrada anteriormente para la formación de formiato de amonio y la regeneración del filtro puede realizarse en este caso de manera cíclica o por lotes mediante tratamiento térmico.

La variante de catalizador con los complejos o materiales de soporte funcionalizados con metal de transición ofrece la posibilidad de la disociación catalítica de  $\text{R}+\text{HCOO}^-$  en condiciones de reacción suaves según una de las reacciones (1a) y (1b).

Condiciones de reacción suaves significa que la temperatura, a la que discurren preferentemente estas reacciones, se encuentra entre 0 °C y 100 °C, preferentemente se realizan las reacciones a temperatura ambiente. El intervalo de presión de las reacciones se encuentra entre 1 bar y 100 bar, preferentemente en 30 bar. Especialmente, la disociación catalítica para dar agua y monóxido de carbono (1b) tiene la ventaja de que a partir de esto puede obtenerse monóxido de carbono muy puro. De manera correspondiente a esto, la integración de la unidad de filtro de formiato en un sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono puede usarse también ventajosamente para la preparación de monóxido de carbono.

En una configuración alternativa, no reivindicada del sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono podría comprender la unidad de filtro un espacio de reacción separado de la célula de electrólisis. Esta división puede ser especialmente ventajosa para el tratamiento térmico de regeneración. Por ejemplo puede estar configurado el espacio de reacción separado como un tipo de filtro de flujo, en el que están integrados los complejos o materiales de soporte funcionalizados como captadores de formiato.

Se prefiere especialmente la forma de realización del sistema de electrólisis con un electrodo de difusión de gas como filtro de formiatos. Normalmente presenta éste para ello un electrodo modificado en superficie, en el que están inmovilizados los complejos funcionalizados por ejemplo heterogeneizados o materiales de soporte funcionalizados.

Los procedimientos y sistemas de electrólisis descritos permiten una separación continua y eficaz de formiatos de soluciones de electrolito. Además se eleva la eficacia de los sistemas, por ejemplo también mediante una posible recuperación del ácido fórmico a partir de los formiatos. Todos los procedimientos o sistemas descritos tienen la ventaja de que para la regeneración no debe realizarse ningún desmontaje de electrodo. Los filtros de formiato descritos pueden usarse en cada caso en un circuito de electrolito cerrado. Es especialmente ventajoso el uso de un electrodo de difusión de gas como filtro de formiato, cuya superficie de electrodo se ha modificado mediante compuestos de complejo heterogeneizados. Las correspondientes modificaciones no tienen a este respecto normalmente ninguna influencia negativa sobre el proceso electrocatalítico.

De acuerdo con una forma de realización no reivindicada podría usarse el filtro de formiato descrito o bien el procedimiento de filtro descrito de manera que se realizara un electrolizador de formiato para el aprovechamiento de dióxido de carbono y la preparación de monóxido de carbono. Basándose en un sistema de electrólisis se reduce en éste dióxido de carbono en un cátodo, que presenta una proporción de plomo, para dar formiato. En un electrodo de plomo puede realizarse esto con una selectividad de casi el 100 por ciento. Tras la separación de los gases del circuito de electrolito se realiza la disociación catalítica descrita anteriormente de los formiatos para dar agua y monóxido de carbono, normalmente de acuerdo con la ecuación de reacción 1b. Los formiatos generados ya no pueden considerarse en este caso como productos secundarios de electrólisis indeseados, sino que son productos intermedios generados de manera dirigida o bien productos de partida de catálisis.

Las formas de realización de la presente invención se describen a modo de ejemplo con referencia a las figuras 1 a 5 del dibujo adjunto:

la figura 1 muestra un diagrama de flujo para una coquización de electrodo,

la figura 2 muestra en representación esquemática un sistema de electrólisis con filtro de formiato,

la figura 3 muestra en representación esquemática un sistema de electrólisis con electrodo de difusión de gas,

la figura 4 muestra esquemáticamente un circuito de catolito de un electrolizador de monóxido de carbono y

la figura 5 muestra esquemáticamente un circuito de catolito de un electrolizador de formiato.

La figura 1 muestra un diagrama de flujo para una coquización de electrodo en el ejemplo de la reducción de dióxido de carbono electrocatalítica, tal como se ha descrito por ejemplo en D. W. Dewulf, T. Jin, A. J. Bard, Journal of Electrochemical Society 1989, 136, 1686-1691. El monóxido de carbono CO es solo un producto parcial de la reducción electroquímica de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Ésta da sin embargo también aún una aportación, si bien baja, sin embargo existente M<sub>2</sub> a la tasa total de la coquización del electrodo. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, los productos especialmente preferentes del aprovechamiento de dióxido de carbono son monóxido de carbono CO, eteno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y metano CH<sub>4</sub>. Eteno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y metano CH<sub>4</sub> se producen a través de dos etapas intermedias adicionales, o bien productos intermedios ZP<sub>1</sub> y ZP<sub>2</sub>, dependiendo de las temperaturas de reacción predeterminadas. Un primer producto intermedio ZP<sub>1</sub> puede comprender por ejemplo Cu-HCO, un segundo producto intermedio ZP<sub>2</sub> puede comprender por ejemplo Cu-CH<sub>2</sub>. A alta temperatura T<sub>2</sub> de aproximadamente 321 K se produce eteno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, a temperatura más baja T<sub>1</sub> de aproximadamente 273 K se genera metano. El aporte principal M<sub>1</sub> a la coquización del electrodo se produce a través del producto secundario indeseado formiato HCOO<sup>-</sup>. Cuanto más carbono C<sub>n</sub> se deposita en el electrodo y/o el catalizador, se reduce la superficie activa y por consiguiente se reduce la reducción de dióxido de carbono, usándose en la mayoría de los casos de los procedimientos de reducción electroquímica electrodos catalíticamente activos.

En la figura 2 se muestra esquemáticamente una estructura a modo de ejemplo de un sistema de electrólisis. El sistema está configurado en este caso de modo que la electrólisis así como la unidad de filtro pueden hacerse funcionar de manera continua. Para ello se han mostrado dos circuitos de electrolito con en cada caso una bomba de circulación. En el circuito de anolito 21 se conduce por medio de la bomba de circulación 212 el electrolito por un espacio de ánodo AR pasando por un ánodo A. La dirección de flujo está indicada mediante una flecha. En la dirección de flujo a continuación de la célula de electrólisis 1 se encuentra un separador de fases 211, a través del cual puede desviarse por ejemplo el gas oxígeno O<sub>2</sub> que se produce por ejemplo en el ánodo A. El circuito de catolito 20 presenta igualmente una bomba de circulación 202, que conduce los electrolitos y los productos de partida de electrólisis mediante el espacio de cátodo KR pasando por el cátodo K. En dirección de flujo, a su vez indicado mediante una flecha, hacia el espacio de cátodo KR se encuentra a su vez un separador de fases 201, a través del cual pueden desviarse gases del circuito 20. En el caso de los gases desviados por el separador de fases 201 se trata por ejemplo de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> en exceso, que no había reaccionado. Adicionalmente comprende el circuito de catolito 20 una unidad de catalizador o bien de filtro 2.

Esta división puede ser especialmente ventajosa para el tratamiento térmico de regeneración. Por ejemplo puede estar configurado el espacio de reacción 2 separado como un tipo de filtro de flujo, en el que están integrados los complejos o materiales de soporte funcionalizados como captadores de formiato. La unidad de flujo 2 integrada en el circuito de catolito 20 evita que se acumulen de manera creciente formiatos en el circuito de cátodo y con ello que se bloqueen los centros catalíticos mediante una deposición de grafito.

Como alternativa la figura 2 podría integrarse la unidad de catalizador o bien de filtro 2 también en el espacio de cátodo KR. Esto podría realizarse por ejemplo en forma de un electrodo de difusión de gas GDE. El sistema de electrólisis mostrado en la figura 3 se diferencia del de la figura 2 mediante la estructura de la célula de electrólisis 1: En lugar de una estructura de dos cámaras presenta ésta solo un electrodo de difusión de gas GDE. Para la introducción del dióxido de carbono CO<sub>2</sub> en el circuito de catolito 20 comprende el electrodo de difusión de gas GDE una entrada de dióxido de carbono 203, el cátodo K es permeable a los gases para el dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Un electrodo de difusión de gas GDE está caracterizado por que un componente líquido, por ejemplo un electrolito, así como un componente gaseoso, por ejemplo un producto de partida de electrólisis, pueden llevarse a contacto entre sí en un sistema de poros del electrodo, por ejemplo del cátodo K. El sistema de poros del electrodo está realizado a este respecto de modo que la fase líquida así como la fase gaseosa igualmente puedan penetrar en el sistema de poros y puedan encontrarse en éste de manera simultánea. Normalmente, para ello está realizado un catalizador de reacción de manera porosa y adopta la función de electrodo, o un electrodo poroso presenta componentes de acción catalítica. En el presente ejemplo puede contener el electrodo de difusión de gas GDE los captadores de formiato, o sea los complejos funcionalizados por ejemplo heterogeneizados o materiales de soporte funcionalizados. Éstos pueden estar inmovilizados en un electrodo modificado en superficie u otras superficies internas del espacio de cátodo KR.

En las figuras 4 y 5 están representados a modo de ejemplo los circuitos de catolito de un electrolizador de monóxido de carbono y de un electrolizador de formiato.

La figura 4 ilustra otra vez la problemática de la obtención de productos puros de un proceso de aprovechamiento de dióxido de carbono por medio de electrólisis: Mediante la selectividad de los electrodos usados pueden determinarse previamente los productos de reacción hasta una cierta proporción en porcentaje. Sin embargo, la obtención de monóxido de carbono CO puro de una reducción de dióxido de carbono no es posible. Tal como se muestra en la figura 4, abandonan la célula de electrólisis 3 siempre varios productos: monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO<sub>2</sub> e hidrógeno H<sub>2</sub>. Tras la separación de gases 5 pueden desviarse éstos del sistema como mezcla de gases 34, mientras que el electrolito puede introducirse por ejemplo a través de la conducción 33 en un circuito de

nuevo en la célula de electrólisis 3. Además se muestra en la figura 4 la entrada de dióxido de carbono 31. Por ejemplo puede introducirse el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  con el uso de un electrodo de difusión de gas en este sitio en el sistema o puede introducirse a través de un depósito de dióxido de carbono separado en el circuito de electrolito. Totalmente a diferencia de los electrolizadores de hidrógeno, en el caso de la electrólisis de dióxido de carbono es la separación entre productos, o sea el monóxido de carbono  $\text{CO}$  y los productos de partida, justamente el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  evidentemente más costosa claramente, dado que tanto los productos como también los productos de partida se encuentran en forma de gas.

Si se aprovecha la reacción de descomposición catalítica de  $\text{HCOOH}$  o bien  $\text{HCOO}^-$  para dar  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}$  (1c), puede obtenerse de la unidad de catalizador y de filtro 2 además de su acción de filtro también monóxido de carbono  $\text{CO}$  muy puro: En el electrolizador de formiato de acuerdo con la invención se aprovecha de manera correspondiente los formiatos  $\text{R}^+\text{HCOO}^-$  que pueden generarse casi con el 100 % de selectividad de dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ . Éstos ya no son productos secundarios de reacción indeseados en este procedimiento o bien este dispositivo para el aprovechamiento de dióxido de carbono, sino productos intermedios generados de manera dirigida en el camino hacia la preparación de monóxido de carbono. En el electrolizador de formiato mostrado en la figura 5 no se reduce por tanto en la célula de electrólisis 4 dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  para dar monóxido de carbono  $\text{CO}$ , sino que el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  se reduce en un electrodo de plomo para dar formiato  $\text{R}^+\text{HCOO}^-$ . Éste está disuelto en el electrolito y mediante una separación de gases puede separarse ahora este producto intermedio del producto de partida gaseoso que no ha reaccionado, o sea el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ . Es decir por ejemplo además que en este caso no debe usarse ningún electrodo de plata caro.

El electrolito que contiene formiato se conduce posteriormente entonces a través de la unidad de catalizador o bien de filtro 40. En esta unidad de filtro 40 se realiza la reacción de disociación de formiato: El formiato  $\text{R}^+\text{HCOO}^-$  se transforma para dar monóxido de carbono  $\text{CO}$ , preferentemente de acuerdo con la reacción 1b. A diferencia de la electrólisis convencional de dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ , en la que puede generarse el monóxido de carbono  $\text{CO}$  junto con impurezas de hidrógeno  $\text{H}_2$  y dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ , que pueden ascender a una proporción de hasta varios porcentajes, puede prepararse por medio del electrolizador de formiato monóxido de carbono  $\text{CO}$  muy puro. Las impurezas se encuentran entonces tan solo en el intervalo de por mil. Es especialmente ventajoso además que el electrolizador de formiato no requiere ninguna separación de gas costosa adicional. Así puede prepararse monóxido de carbono  $\text{CO}$  libre de hidrógeno, lo que actualmente es un recurso muy caro de la industria química y al mismo tiempo puede facilitarse un sistema de electrólisis eficaz, duradero para el aprovechamiento de dióxido de carbono.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el aprovechamiento de dióxido de carbono por medio de un sistema de electrólisis,
  - en el que un electrolito y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se conducen por un espacio de cátodo (KR) pasando por un cátodo (K),
  - 5 - en el que el cátodo (K) presenta un material de electrodo y/o de catalizador, con el que se reduce dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en el cátodo (K) y se genera al menos un compuesto de hidrocarburo o monóxido de carbono (CO) como producto de electrólisis así como al menos un formiato como producto secundario de electrólisis y
  - en el que se separan productos secundarios de electrólisis por medio de un sistema de filtro catalítico inmovilizado al menos parcialmente en la superficie del cátodo, que no es activo de manera catalítica de
  - 10 electrorreducción, de la mezcla de electrolito-producto de electrólisis, en el que el sistema de filtro catalítico presenta un complejo funcionalizado o un material de soporte funcionalizado que cataliza una reacción de disociación de formiatos para dar hidrógeno (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o para dar agua (H<sub>2</sub>O) y monóxido de carbono (CO).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el electrolito se conduce en un circuito cerrado y se realiza
- 15 térmicamente una regeneración del sistema de filtro.
3. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono, que comprende una célula de electrólisis (4) con un ánodo (A) en un espacio de ánodo (AR) y con un cátodo (K) en un espacio de cátodo (KR), y una unidad de filtro (40),
  - en el que el espacio de cátodo (KR) comprende un producto de partida de electrólisis, que presenta dióxido de
  - 20 carbono, y está configurado para conducir el producto de partida de electrólisis pasando por el cátodo,
  - en el que el cátodo (K) presenta un material de electrodo y/o de catalizador, por medio del cual puede reducirse dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para dar al menos un compuesto de hidrocarburo o para dar monóxido de carbono (CO) como producto de electrólisis así como para dar al menos un formiato como producto secundario de electrólisis,
  - 25 - en el que la unidad de filtro (40) presenta al menos un sistema de filtro catalítico, por medio del que puede hacerse reaccionar un formiato para dar hidrógeno (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o para dar agua (H<sub>2</sub>O) y monóxido de carbono (CO)
  - y en el que el sistema de filtro catalítico está inmovilizado al menos parcialmente en la superficie de cátodo y no es activo de manera catalítica de electrorreducción.
- 30 4. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según la reivindicación 3, en el que el formiato que puede hacerse reaccionar es del tipo R<sup>+</sup>HCOO<sup>-</sup> y R<sup>+</sup> representa un catión del siguiente grupo: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>.
5. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según la reivindicación 3 o 4, en el que el
- 35 sistema de filtro catalítico se basa en complejos de metal de transición, en particular con un metal del octavo grupo del sistema periódico o rodio.
6. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según una de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el sistema de filtro catalítico se basa en zeolitas funcionalizadas con metal de transición, en particular zeolitas Y.
7. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según una de las reivindicaciones 3 o 4, en
- 40 el que el sistema de filtro catalítico se basa en carbón activo funcionalizado con metal de transición u óxido de aluminio como materiales de soporte.
8. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según una de las reivindicaciones 3 o 4, en el que el sistema de filtro catalítico se basa en zeolitas funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilanos, en particular zeolitas Y.
- 45 9. Sistema de electrólisis para el aprovechamiento de dióxido de carbono según una de las reivindicaciones 3 a 8, con un electrodo de difusión de gas como filtro de formiatos.

**FIG 1**  
(Estado de la técnica)

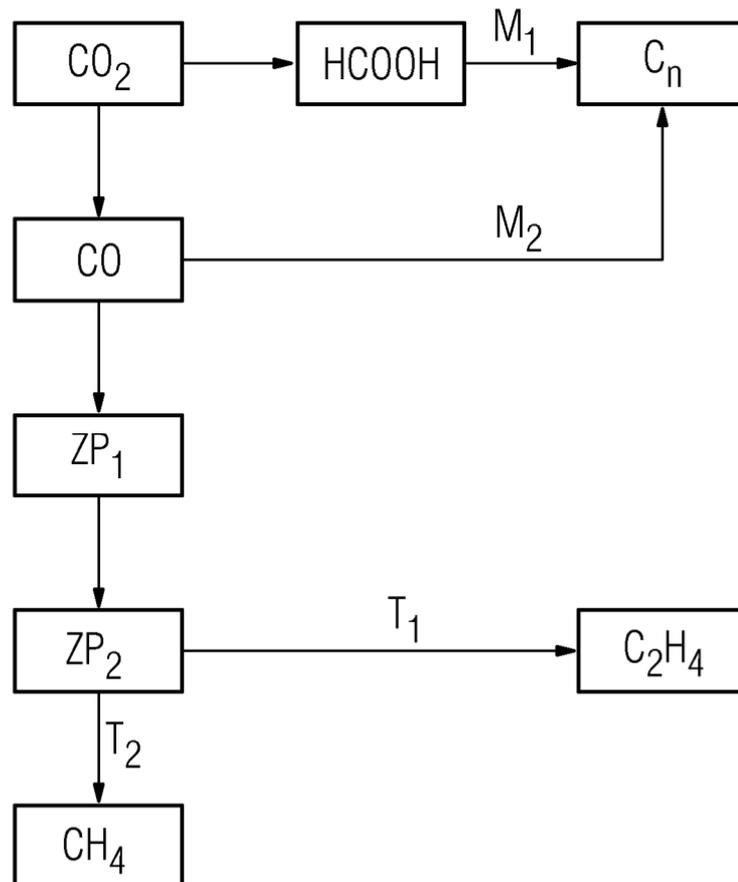


FIG 2

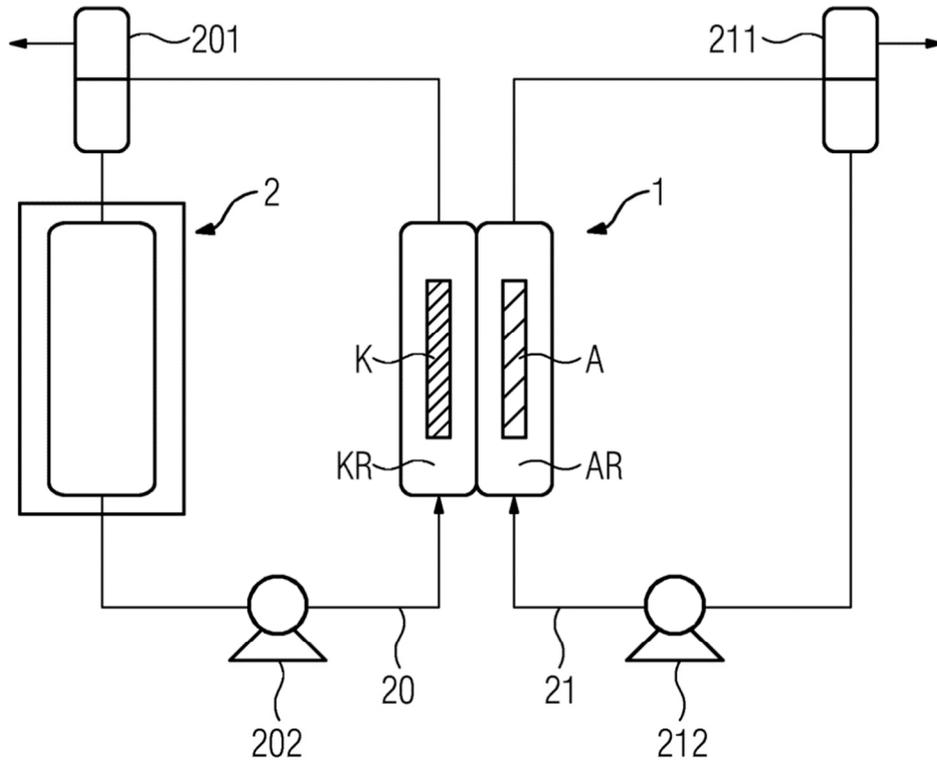


FIG 3

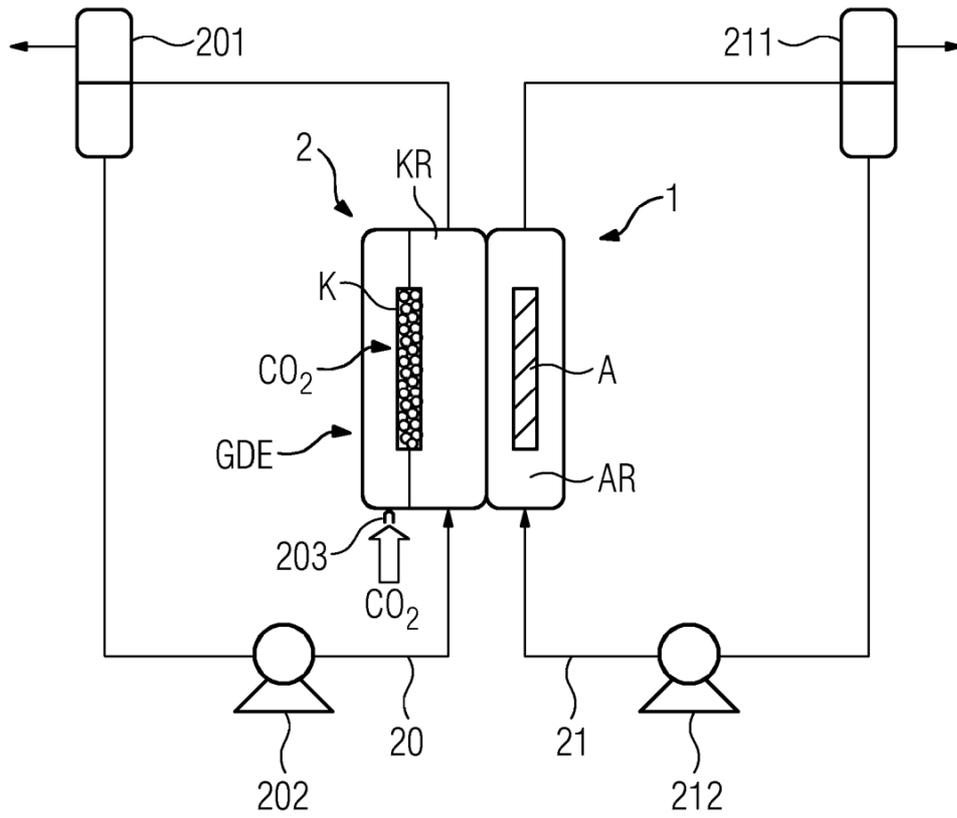


FIG 4

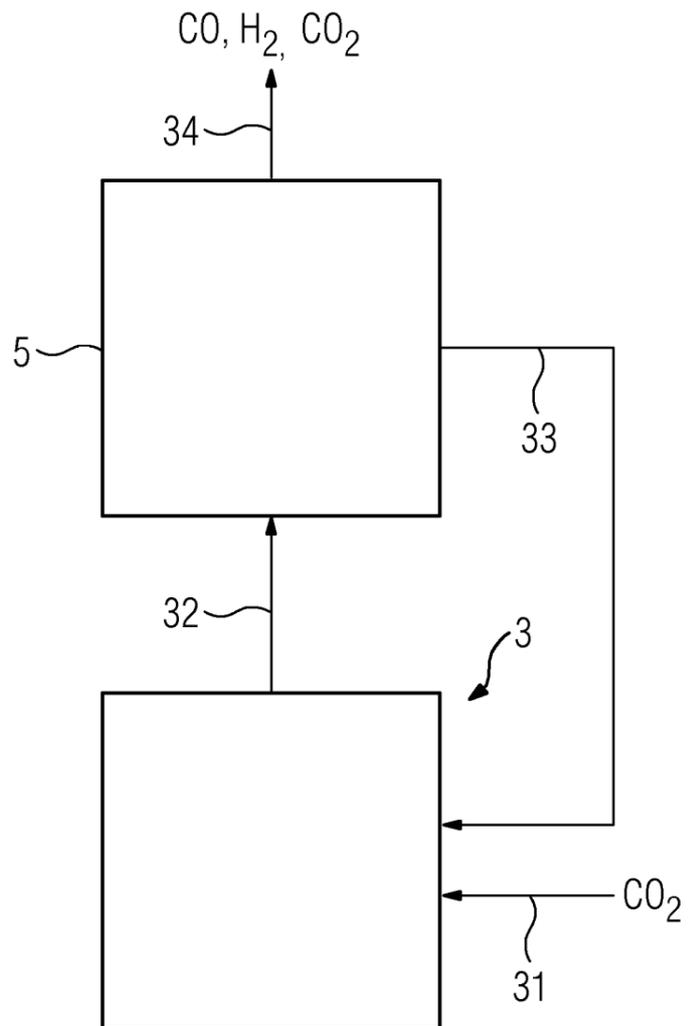


FIG 5

