

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 753**

51 Int. Cl.:

C25B 1/23 (2011.01)
C25B 3/03 (2011.01)
C25B 3/07 (2011.01)
C25B 3/26 (2011.01)
C25B 9/21 (2011.01)
C25B 9/23 (2011.01)
C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2018** **PCT/EP2018/061102**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018** **WO18215174**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2018** **E 18723765 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021** **EP 3607111**

54 Título: **Estructura de dos membranas para la reducción electroquímica de CO₂**

30 Prioridad:

22.05.2017 DE 102017208610

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

08.03.2022

73 Titular/es:

SIEMENS ENERGY GLOBAL GMBH & CO. KG
(100.0%)
Otto-Hahn-Ring 6
81739 München, DE

72 Inventor/es:

SCHMID, BERNHARD;
RELLER, CHRISTIAN y
SCHMID, GÜNTER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 898 753 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

Estructura de dos membranas para la reducción electroquímica de CO₂

- 5 La presente invención se refiere a una celda electrolítica que comprende un compartimento catódico que comprende un cátodo, una primera membrana de intercambio iónico que colinda con el compartimento catódico, un compartimento anódico que comprende un ánodo, y una segunda membrana de intercambio iónico que colinda con el compartimento anódico, a una instalación de electrolisis que comprende la celda electrolítica de acuerdo con la invención, así como a un procedimiento para la electrolisis de CO₂ con el uso de la celda electrolítica de acuerdo con la invención o la instalación de electrolisis de acuerdo con la invención.

Estado de la técnica

- 10 Mediante la combustión de combustibles fósiles se cubre por el momento aproximadamente el 80 % de la demanda de energía a nivel mundial. Mediante estos procesos de combustión, en el año 2011 se emitieron a nivel mundial aproximadamente 34.032,7 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera. Esta liberación es el modo más sencillo de también de eliminar grandes cantidades de CO₂ (centrales térmicas de lignito más de 50000 t al día).

- 15 La discusión sobre los efectos negativos del gas de efecto invernadero CO₂ sobre el clima ha llevado a que se considere un reciclaje de CO₂. Desde el punto de vista termodinámico, CO₂ es muy bajo y por lo tanto solo se puede reducir con dificultad de nuevo a productos utilizables.

- 20 En la naturaleza, el CO₂ se convierte en hidratos de carbono mediante fotosíntesis. Este proceso dividido temporal y espacialmente en muchas subetapas a nivel molecular se puede copiar solo con gran dificultad a escala industrial. La reducción electroquímica del CO₂ representa la ruta más eficiente actualmente en comparación con una fotocátalisis pura. Una forma mixta es la electrolisis asistida por luz o la fotocátalisis soportada eléctricamente. Ambos términos se pueden usar como sinónimos, dependiendo del ángulo de observación del observador.

- 25 Como en la fotosíntesis, en este proceso, con el suministro de energía eléctrica (denominado fotosoportado), que se obtiene a partir de fuentes de energía regenerativas tales como viento o sol, CO₂ se convierte en un producto energéticamente más valioso que CO, CH₄, C₂H₄, etc. La cantidad de energía necesaria en esta reducción corresponde, en el caso ideal a la energía de combustión del combustible y procederá solamente de fuentes regenerativas. Sin embargo, una superproducción de energías renovables no se encuentra siempre disponible, sino, actualmente, solo en momentos con intensa radiación solar y viento fuerte. Sin embargo, esto aumentará en un futuro próximo con la mayor expansión de las energías renovables.

- 30 Estudios sistemáticos de la reducción electroquímica de dióxido de carbono son aún un campo de desarrollo relativamente joven. Sólo 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 electrolisis de dióxido de carbono pueden usarse preferentemente metales como catalizadores. De la publicación Electrochemical CO₂ 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 a modo de ejemplo eficiencias de Faraday (FE) en distintos cátodos de metal, de los que se muestran algunos a modo de ejemplo en la Tabla 1.

Tabla 1: Eficiencias de Faraday para la conversión de CO₂ en productos distintos de electrodos de metal Electrodo

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	33,3	25,5	5,7	3,0	1,3	9,4	20,5	103,5
Au	0,0	0,0	0,0	0,0	87,1	0,7	10,2	98,0
Ag	0,0	0,0	0,0	0,0	81,5	0,8	12,4	94,6
Zn	0,0	0,0	0,0	0,0	79,4	6,1	9,9	95,4
Pd	2,9	0,0	0,0	0,0	28,3	2,8	26,2	60,2
Ga	0,0	0,0	0,0	0,0	23,2	0,0	79,0	102,0
Pb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	97,4	5,0	102,4
Hg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,5	0,0	99,5
In	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	94,9	3,3	100,3
Sn	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	88,4	4,6	100,1
Cd	1,3	0,0	0,0	0,0	13,9	78,4	9,4	103,0

(continuación)

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
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

En la Tabla 1 están indicadas las eficiencias de Faraday FE (en [%]) de productos que se generan durante la reducción de dióxido de carbono en distintos electrodos de metal. Los valores indicados se aplican en este sentido para una solución de hidrogenocarbonato de potasio 0,1 M como electrolito.

Como se puede ver en la Tabla 1, la reducción electroquímica de CO₂ en electrodos de cuerpo sólido en soluciones de electrolito acuosas, ofrece una pluralidad de posibilidades de producto.

Actualmente se está discutiendo la electrificación de la industria química. Esto significa que sustancias base o carburantes químicos se producirán preferentemente a partir de CO₂ y/o CO y/o H₂O con suministro de energía eléctrica en exceso preferentemente procedente de fuentes regenerativas. En la fase de introducción de una tecnología de este tipo se pretende que el valor económico de una sustancia sea claramente mayor que su valor calorífico o potencia calorífica.

Los procedimientos de electrolisis se han perfeccionado claramente en las últimas décadas. La electrolisis del agua de PEM (proton exchange membrane; membrana de intercambio de protones) se pudo optimizar hasta densidades de corriente elevadas. Grandes electrolizadores con potencias en el intervalo de megavatios se introducen ya en el mercado.

El documento US 2017/037522 A1 divulga un dispositivo electroquímico que convierte dióxido de carbono en un producto de reacción de ácido fórmico.

En el documento US 4 357 217 A se describen un aparato y un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que usan un celda con tres compartimentos con un ánodo resistente a ácido, un cátodo de difusión de gas así como una membrana de aniones y de cationes.

Del documento US 5 437 771 A se desprende una celda electrolítica para la producción de hidróxido alcalino o peróxido de hidrógeno.

El documento CN 1 275 535 A divulga un procedimiento para la separación electrolítica de ácido y álcali a partir de ácido residual y álcali residual, y el documento CN 104 593 810 A un procedimiento para la producción de hidróxido de tetrametilamonio mediante un sistema bioelectroquímico con flujo continuo.

Para la electrolisis de CO₂ se configura un perfeccionamiento sin embargo más difícil, en particular en cuanto al transporte de sustancias así como largos tiempos de ejecución.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una celda electrolítica o instalación de electrolisis que permita un transporte de sustancias eficiente y tiempos de ejecución largos y en particular pueda evitar incrustaciones de sal en un cátodo.

Sumario de la invención

El concepto de electrolizador expuesto en este caso representa una estructura posible para la electrolisis de CO₂, que está diseñada de manera dirigida para evitar una incrustación de sal en el cátodo así como una contaminación de CO₂ del gas de escape del ánodo. Está con ello optimizado en cuanto a un transporte de sustancias eficiente y tiempos de ejecución largos. Los inventores han desarrollado para ello conceptos que están diseñados para suprimir mecanismos de fallo de manera dirigida. Al mismo tiempo, las estructuras mostradas en este caso permiten el uso de electrolitos altamente conductores, lo que contribuye a la mejora de la eficiencia energética y rendimiento de espacio-tiempo.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una celda electrolítica que comprende

- un compartimento catódico que comprende un cátodo;
- una primera membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de aniones y que colinda con el compartimento catódico;

- un compartimento anódico que comprende un ánodo; y
- una segunda membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de cationes y que colinda con el compartimento anódico; que comprende además un compartimento de puente salino, en la que el compartimento de puente salino está dispuesto entre la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico,

en la que el cátodo está diseñado como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la primera membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada, que contiene un material de intercambiador de aniones, en la que el cátodo comprende un metal, que se selecciona de Cu, Ag, Au, Zn, y/o una sal de los mismos, y en la que el cátodo comprende un aditivo hidrófilo, que se selecciona de TiO_2 , Al_2O_3 , MgO_2 , polisulfonas, polímidas, polibenzoxazoles, y polietercetonas.

Se divulga además una instalación de electrolisis que comprende la celda electrolítica de acuerdo con la invención, un procedimiento para la electrolisis de CO_2 , en el que se usa una celda electrolítica de acuerdo con la invención o una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención, en el que se reduce CO_2 en el cátodo e hidrogenocarbonato generado en el cátodo migra a través de la primera membrana de intercambio iónico hacia el compartimento de puente salino, así como el uso de la celda electrolítica de acuerdo con la invención o de la instalación de electrolisis de acuerdo con la invención para la electrolisis de CO_2 .

Otros aspectos de la presente invención se desprenden de las reivindicaciones dependientes y de la descripción detallada.

Descripción de las figuras

Los dibujos adjuntos ilustrarán formas de realización de la presente invención y facilitarán una mayor comprensión de la misma. Junto con la descripción sirven para explicar conceptos y principios de la invención. Otras formas de realización y muchas de las ventajas mencionadas resultan con vista a los dibujos. Los elementos de los dibujos no están representados necesariamente a escala uno respecto a otro. Elementos iguales, de igual función y de igual acción, características y componentes están dotados en las figuras de los dibujos, siempre que no se exponga lo contrario, en cada caso con los mismos números de referencia.

Las figuras 1 a 3 muestran esquemáticamente ejemplos de instalaciones de electrolisis de acuerdo con la invención con celdas electrolíticas de acuerdo con la invención.

En la figura 4 está representado esquemáticamente otro ejemplo de una celda electrolítica de acuerdo con la invención.

Además, de la figura 5 se desprende esquemáticamente otro ejemplo de una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención con una celda electrolítica de acuerdo con la invención.

La figura 6 es un bosquejo esquemático para ilustrar el modo de funcionamiento de una membrana bipolar.

Las figuras 7 y 8 muestran una ilustración gráfica de las ventajas de una estructura de "cero huecos" con respecto a sombreado de electrodos por estructuras de apoyo mecánicas.

Las figuras 9 a 12 muestran esquemáticamente instalaciones de electrolisis de ejemplos comparativos de la presente invención.

La figura 13 muestra datos de resultados que se obtuvieron en el ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

A menos que se defina lo contrario, los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tiene el mismo significado, tal como entiende normalmente un experto en la materia en el campo técnico de la invención.

Los electrodos de difusión de gas (GDE) son electrodos en los que están presentes fases líquidas, sólidas y gaseosas, y donde en particular un catalizador conductor cataliza una reacción electroquímica entre la fase líquida y la fase gaseosa.

En el contexto de la presente invención como hidrófobo se entiende repelente de agua. Es decir, poros y/o canales hidrófobos son de acuerdo con la invención aquellos que repelen el agua. En particular, las propiedades hidrófobas

de acuerdo con la invención están asociadas con sustancias o moléculas con grupos no polares.

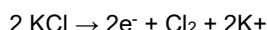
Como hidrófilo se entiende, en contraposición a esto, la capacidad de interacción con agua y otras sustancias polares.

En la solicitud, los datos de cantidades se refieren al % en peso, salvo que se indique lo contrario o resulte evidente por el contexto.

5 La presión normal es 101325 Pa = 1,01325 bar.

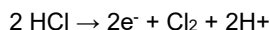
Reacción del ánodo básica:

En una reacción del ánodo básica en el sentido de la invención se trata de una semirreacción anódica, en la que se liberan cationes que no son protones o deuterones. Ejemplos son la descomposición anódica de KCl o de KOH



Reacción del ánodo ácida:

En una reacción del ánodo ácida en el sentido de la invención se trata de una semirreacción anódica, en la que se liberan protones o deuterones. Ejemplos son la descomposición anódica de HCl o de H₂O



Además se facilitan también las siguientes aclaraciones de términos para la mejor comprensión de la invención:

Electroosmosis:

20 Por electroosmosis se entiende un fenómeno electrodinámico en el que sobre partículas que se encuentran disolución con un potencial zeta positivo actúa una fuerza hacia el cátodo y sobre todas las partículas con potencial zeta negativo actúa una fuerza hacia el ánodo. En los electrodos tiene lugar una conversión, es decir, fluye una corriente galvánica, se produce también una corriente de materia de las partículas con potencial zeta positiva hacia el cátodo, independientemente de si la especie participa o no en la reacción. Lo mismo se cumple para un potencial zeta negativo y al ánodo. Si el cátodo es poroso, el medio se bombea también a través del electrodo. Se habla también de una bomba electroosmótica.

25 Las corrientes de materia debidas a electroosmosis pueden fluir también en contra de gradientes de concentración. Corrientes debidas a la difusión, que pueden compensar los gradientes de concentración pueden sobrecompensarse de este modo. Las corrientes de materia provocadas mediante la electroosmosis pueden llevar en particular en el caso de electrodos porosos, a una inundación de zonas que no podrían llenarse sin tensión aplicada por el electrolito. Por lo tanto, este fenómeno puede contribuir al fallo de electrodos porosos, en particular de electrodos de difusión de gas.

30 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una celda electrolítica que comprende

- un compartimento catódico que comprende un cátodo;
- una primera membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de aniones y que colinda con el compartimento catódico;
- un compartimento anódico que comprende un ánodo; y
- 35 - una segunda membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de cationes y que colinda con el compartimento anódico;

40 que comprende además un compartimento de puente salino, en la que el compartimento de puente salino está dispuesto entre la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico, en la que el cátodo está diseñado como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la primera membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada, que contiene un material de intercambiador de aniones, en la que el cátodo comprende un metal, que se selecciona de Cu, Ag, Au, Zn, y/o una sal de los mismos, y en la que el cátodo comprende un aditivo hidrófilo, que se selecciona de TiO₂, Al₂O₃, MgO₂, polisulfonas, poliimidas, polibenzoxazoles, y polietercetonas.

En la celda electrolítica de acuerdo con la invención están el compartimento catódico, la primera membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de aniones y que colinda con el compartimento catódico, el compartimento anódico, el ánodo, la segunda membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de cationes y que colinda con el compartimento anódico, así como no delimita especialmente el compartimento de puente salino, siempre que se dé la disposición correspondiente de estos constituyentes en la celda electrolítica. En particular, en este caso el compartimento de puente salino se delimita por la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico y además en particular no está unido con el compartimento anódico, el ánodo, el compartimento catódico y el cátodo, de modo que un intercambio de sustancias entre el compartimento de puente salino y el compartimento catódico o el cátodo tiene lugar solo a través de la primera membrana de intercambio iónico y entre el compartimento de puente salino y el compartimento anódico o el ánodo tiene lugar solo a través de la segunda membrana de intercambio iónico.

El compartimento catódico, el compartimento anódico y el compartimento de puente salino no están delimitados de acuerdo con la invención especialmente en cuanto a forma, material, dimensiones, etc., siempre que puedan alojar el cátodo, el ánodo y la primera y la segunda membrana de intercambio iónico. Los tres compartimentos se pueden formar por ejemplo dentro de una celda común, pudiendo estar separados entonces correspondientemente por la primera y la segunda membrana de intercambio iónico. Para los compartimentos individuales, en este sentido pueden estar previstos, en función de la electrolisis que se van a llevar a cabo, equipos de alimentación y descarga para productos de partida y productos, por ejemplo en forma de líquido, gas, solución, suspensión, etc., pudiendo recircularse estos dado el caso también en cada caso. También respecto a esto no existe limitación alguna, y los compartimentos individuales se pueden atravesar en corrientes paralelas o en contracorriente. Por ejemplo, en el caso de una electrolisis de CO_2 - pudiendo contener este también además CO , es decir contiene por ejemplo al menos el 20 % en volumen de CO_2 - este puede alimentarse al cátodo en disolución, como gas, etc., por ejemplo en contracorriente hacia un electrolito en el compartimento de puente salino. En este sentido no existe limitación alguna. Posibilidades de alimentación correspondientes existen también en el compartimento anódico y se explican también con mayor detalle en adelante. La alimentación respectiva puede estar prevista tanto de manera continua como también por ejemplo por pulsos, etc., para lo que pueden estar previstas correspondientemente bombas, válvulas, etc. en una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención, tal como también equipos de refrigeración y/o calefacción, para poder catalizar correspondientemente reacciones deseadas en el ánodo y/o cátodo. Los materiales de los compartimentos respectivos o de la celda electrolítica y/o de los constituyentes adicionales de la instalación de electrolisis se pueden adaptar de manera adecuada en este sentido también correspondientemente a reacciones, reactivos, productos, electrolitos, etc. Además está comprendida naturalmente también al menos una fuente de corriente por celda electrolítica. También otras partes de dispositivo, que están presentes en instalaciones de electrolisis, pueden estar previstas en la instalación de electrolisis de acuerdo con la invención o la celda electrolítica.

El cátodo puede estar adaptado a una semirreacción deseada, por ejemplo en cuanto a los productos de reacción. El cátodo comprende un metal que se selecciona de Cu , Ag , Au , Zn , y/o una sal de los mismos. Así, por ejemplo un cátodo para la reducción de CO_2 y dado el caso CO puede comprender un metal tal como Cu , Ag , Au , Zn , etc. y/o una sal de los mismos, pudiendo adaptarse materiales adecuados a un producto deseado. El catalizador se puede seleccionar por lo tanto en función del producto deseado. En el caso de la reducción de CO_2 a CO por ejemplo el catalizador es preferentemente a base de Ag , Au , Zn y/o sus compuestos tales como Ag_2O , AgO , Au_2O , Au_2O_3 , ZnO . Para la producción de hidrocarburos se prefieren Cu o compuestos que contienen Cu tales como Cu_2O , CuO y/u óxidos mixtos que contienen cobre con otros metales, etc.

El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción reductora. Está diseñado de acuerdo con la invención como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la primera membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada. Las siguientes formas de realización son posibles en este sentido, por ejemplo:

- electrodo de difusión de gas o estructura de catalizador unida porosa que, de acuerdo con determinadas formas de realización puede estar pegado por medio de un ionómero adecuado, por ejemplo de un ionómero aniónico, con la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una membrana de intercambiador de aniones (AEM);
- electrodo de difusión de gas o estructura de catalizador unida porosa que, de acuerdo con determinadas formas de realización, puede estar parcialmente introducido a presión en la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM;
- catalizador particulado que está aplicado por medio de un ionómero adecuado sobre un soporte adecuado, ejemplo un soporte conductor poroso, y de acuerdo con determinadas formas de realización puede estar en contacto con la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo un AEM;
- catalizador particulado que está introducido a presión en la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM, y está unido por ejemplo de manera correspondientemente conductora;
- estructura plana no cerrada, por ejemplo una red o un metal desplegado, que se compone por ejemplo de un catalizador o comprende el mismo o está recubierto con el mismo y de acuerdo con determinadas formas de realización está en contacto con la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM;
- soporte poroso, conductor, que está impregnado con un catalizador adecuado y dado el caso un ionómero y de

acuerdo con determinadas formas de realización está en contacto con la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM;

- electrodo de difusión de gas no conductor de iones, que se impregnó posteriormente con un ionómero adecuado, por ejemplo un ionómero conductor de aniones, y de acuerdo con determinadas formas de realización, está en contacto con la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM.

Los cátodos correspondientes pueden contener en este sentido también materiales habituales en los cátodos, tales como aglutinantes, ionómeros, por ejemplo ionómeros conductores de aniones, materiales de relleno, etc., que no están limitados especialmente. El cátodo comprende un aditivo hidrófilo que se selecciona de TiO_2 , Al_2O_3 , MgO_2 , polisulfonas, poliimidas, polibenzoxazoles, y polietercetonas. Es decir, además del catalizador y el aditivo hidrófilo, el cátodo puede contener, de acuerdo con determinadas formas de realización, al menos un ionómero, por ejemplo un ionómero conductor de aniones (por ejemplo resina de intercambiador de aniones, que puede comprender por ejemplo distintos grupos funcionales para el intercambio iónico, que pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, grupos amino terciario, grupos alquilamonio y/o grupos fosfonio), un material de soporte, por ejemplo conductor (por ejemplo un metal tal como titanio), y/o al menos un no metal tal como carbono, Si, nitrato de boro (BN), diamante dopado con boro, etc., y/o al menos un óxido conductor tal como óxido de indio y estaño (ITO), óxido de aluminio y zinc (AZO) u óxido de estaño fluorado (FTO) - por ejemplo para la producción de fotoelectrodos, y/o al menos un polímero a base de poliacetileno, polietoxitiofeno, polianilina o polipirrol, tal como por ejemplo en electrodos a base de polímero; soportes no conductores tales como por ejemplo redes poliméricas son posibles por ejemplo en el caso de una conductividad suficiente de la capa de catalizador), aglutinantes (por ejemplo polímeros hidrófilos y/o hidrófobos, por ejemplo aglutinantes orgánicos, por ejemplo seleccionados de PTFE (politetrafluoroetileno), PVDF (poli(difluoruro de vinileno)), PFA (polímeros de perfluoroalcoxi), FEP (copolímeros de etileno-propileno fluorados), PFSA (polímeros de ácido perfluorosulfónico), y mezclas de los mismos, en particular PTFE), materiales de relleno conductores (por ejemplo carbono), y/o materiales de relleno no conductores (por ejemplo vidrio), que no están limitados especialmente. Contiene aditivos hidrófilos que se seleccionan de TiO_2 , Al_2O_3 , MgO_2 , polisulfonas, por ejemplo polifenilsulfonas, poliimidas, polibenzoxazoles o polietercetonas.

El cátodo, en particular en forma de un electrodo de difusión de gas, contiene un componente conductor de aniones.

El ánodo no está especialmente limitado de acuerdo con la invención y puede estar adaptado a una semirreacción deseada, por ejemplo en cuanto a los productos de reacción. En el ánodo, que está conectado eléctricamente con el cátodo por medio de una fuente de corriente para la provisión de tensión para la electrolisis, tiene lugar en el compartimento anódico la oxidación de una sustancia. Además, el material del ánodo no está especialmente limitado y depende en primer lugar de la reacción deseada. Materiales de ánodo a modo de ejemplo comprenden platino o aleaciones de platino, paladio o aleaciones de paladio y carbón vítreo. Otros materiales de ánodo son también óxidos conductores tales como TiO_2 dopado o no dopado, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de iridio, etc. Dado el caso, estos compuestos catalíticamente activos también se aplican superficialmente solo en tecnología de capa fina, por ejemplo sobre un soporte de titanio y/o soporte de carbono. El catalizador de ánodo está no está limitado especialmente. Como catalizador para la generación de O_2 o Cl_2 se utilizan por ejemplo también IrO_x ($1,5 < x < 2$) o RuO_2 . Estos se pueden encontrar también como óxido mixto con otros metales, por ejemplo TiO_2 , y/o estar soportados sobre un material conductor tal como C (en forma de negro de humo conductor, carbón activo, grafito, etc.). Como alternativa se pueden usar también catalizadores a base de Fe-Ni o Co-Ni para la generación de O_2 . Para ello es adecuada por ejemplo la estructura descrita anteriormente con membrana bipolar o membrana de bipolaridad.

El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción oxidativa. Puede estar diseñada como electrodo de difusión de gas, electrodo poroso o electrodo macizo o electrodo sólido, etc.

Son posibles las siguientes formas de realización:

- electrodo de difusión de gas o estructura de catalizador unida porosa que, de acuerdo con determinadas formas de realización puede estar pegado por medio de un ionómero adecuado, por ejemplo de un ionómero catiónico, con la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una membrana de intercambiador de cationes (CEM);
- electrodo de difusión de gas o estructura de catalizador unida porosa que, de acuerdo con determinadas formas de realización, puede estar parcialmente introducido a presión en la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una CEM;
- catalizador particulado que está aplicado por medio de un ionómero adecuado sobre un soporte adecuado, ejemplo un soporte conductor poroso, y de acuerdo con determinadas formas de realización puede estar en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo un CEM;
- catalizador particulado que está introducido a presión en la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una CEM, y está unido por ejemplo de manera correspondientemente conductora;
- estructura plana no cerrada, por ejemplo una red o un metal desplegado, que se compone por ejemplo de un catalizador o comprende el mismo o está recubierto con el mismo y de acuerdo con determinadas formas de realización está en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una CEM;
- electrodo sólido, pudiendo existir en este caso también un espacio entre la segunda membrana de intercambio

iónico, por ejemplo una CEM, y el ánodo, tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 3 y 4, sin embargo, no prefiriéndose esto;

- soporte poroso, conductor, que está impregnado con un catalizador adecuado y dado el caso un ionómero y de acuerdo con determinadas formas de realización está en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una CEM;
- electrodo de difusión de gas no conductor de iones, que se impregnó posteriormente con un ionómero adecuado, por ejemplo un ionómero conductor de cationes, y de acuerdo con determinadas formas de realización, está en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo una CEM.

También los ánodos correspondientes pueden contener materiales habituales en los ánodos, tales como aglutinantes, ionómeros, por ejemplo también ionómeros conductores de cationes, por ejemplo que contienen grupos amino terciario, grupos alquilamonio y/o grupos fosfonio), materiales de relleno, aditivos hidrófilos, etc., que no están limitados especialmente, que se describen por ejemplo también anteriormente con respecto a los cátodos.

En una celda electrolítica de acuerdo con la invención se pueden combinar aleatoriamente entre sí los electrodos mencionados anteriormente a modo de ejemplo.

La primera membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de aniones y que colinda con el compartimento catódico, no está limitada especialmente de acuerdo con la invención. Puede contener por ejemplo un intercambiador de aniones en forma de una capa de intercambiador de aniones, pudiendo estar contenidas entonces capas adicionales tales como capas no conductoras de iones. De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera membrana de intercambio iónico es una membrana de intercambiador de aniones, es decir, por ejemplo una membrana conductora de iones (o también en sentido más amplio, una membrana con una capa de intercambiador de cationes) con funcionalizaciones con carga positiva, que no está especialmente limitado. Un transporte de carga preferido mediante iones tiene lugar en la capa de intercambiador de aniones o una membrana de intercambiador de aniones. En particular, la primera membrana de intercambio iónico y en particular capa de intercambiador de aniones en la misma o una membrana de intercambiador de aniones sirve para la provisión de un transporte de aniones a lo largo de cargas positivas fijadas de manera estacionaria. A este respecto se puede reducir o evitar por completo en particular la penetración promovida por fuerzas electroosmóticas de un electrolito en el cátodo.

Una primera membrana de intercambio iónico adecuada, por ejemplo membrana de intercambiador de aniones, muestra de acuerdo con determinadas formas de realización una buena humectabilidad por agua y/o soluciones salinas acuosas, una alta conductividad de iones, y/o una tolerancia de los grupos funcionales contenidos en la misma frente a altos valores de pH, no muestra en particular una eliminación de Hoffmann. Una AEM de acuerdo con la invención a modo de ejemplo es la membrana A201-CE comercializada por Tokuyama, usada en el ejemplo, "Sustainion" comercializada por Dioxide Materials o una membrana de intercambiador de aniones comercializada por Fumatech, tal como por ejemplo Fumasep FAS-PET o Fumasep FAD-PET.

Una segunda membrana de intercambio iónico adecuada, por ejemplo una membrana de intercambiador de cationes o una membrana bipolar, contiene un intercambiador de cationes que puede estar en contacto con el electrolito en el compartimento de puente salino. Por lo demás, la segunda membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de cationes y que colinda con el compartimento anódico, no está especialmente limitada. Puede contener por ejemplo un intercambiador de cationes en forma de una capa de intercambiador de cationes, pudiendo estar contenidas entonces capas adicionales tales como capas no conductoras de iones. Puede estar diseñada igualmente como membrana bipolar o como membrana de intercambiador de cationes (CEM). La membrana de intercambiador de cationes o capa de intercambiador de cationes es por ejemplo una membrana conductora de iones o capa conductora de iones con funcionalizaciones con carga negativa. Un transporte de carga preferido hacia el puente salino tiene lugar en la segunda membrana de intercambio iónico mediante cationes. Por ejemplo son adecuadas membranas Nafion® comercialmente disponibles como CEM, o también las membranas Fumapem-F comercializadas por Fumatech, las membranas Aciplex comercializadas por Asahi Kasei, o las membranas Flemion comercializadas por AGC. En principio se pueden utilizar en cambio también otras membranas de polímero modificadas con grupos fuertemente ácidos (grupos tales como ácido sulfónico, ácido fosfónico).

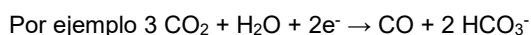
En particular, la segunda membrana de intercambio iónico impide el paso de aniones, en particular HCO_3^- , al compartimento anódico. En el siguiente texto, para la segunda membrana de intercambio iónico se supone el caso más sencillo de CEM, siempre que no se identifique explícitamente como membrana bipolar.

Una segunda membrana de intercambio iónico adecuada, por ejemplo membrana de intercambiador de cationes, muestra de acuerdo con determinadas formas de realización una buena humectabilidad por agua y soluciones salinas acuosas, una alta conductividad de iones, una estabilidad frente a especies reactivas, que se pueden generar en el ánodo (por ejemplo dado para polímeros perfluorados, y/o una estabilidad en los regímenes de pH necesarios, dependiendo de la reacción del ánodo).

De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera membrana de intercambio iónico y/o la segunda membrana de intercambio iónico son hidrófilas. De acuerdo con determinadas formas de realización, el ánodo y/o

cátodo son al menos parcialmente hidrófilos. De acuerdo con determinadas formas de realización, la primera membrana de intercambio iónico y/o la segunda membrana de intercambio iónico son humectables con agua. Para garantizar una buena conductividad iónica de los ionómeros se prefiere un hinchamiento con agua. En el experimento se ha mostrado que membranas escasamente humectables pueden llevar a un claro empeoramiento de la unión iónica de los electrodos.

También para algunas de las reacciones electroquímicas en los electrodos de catalizador es ventajosa la presencia de agua.



Por lo tanto, el ánodo y/o cátodo de acuerdo con determinadas formas de realización tienen una hidrofilia suficiente. Dado el caso, esta se puede adaptar mediante aditivos hidrófilos tales como TiO_2 , Al_2O_3 , u otros óxidos de metal electroquímicamente inertes, etc. y está adaptada al cátodo.

El compartimento de puente salino no está especialmente limitado tal como se describe anteriormente, en la medida que esté dispuesto entre la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico.

El cátodo está diseñado como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la primera membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada, que contiene un material de intercambiador de aniones. De acuerdo con determinadas formas de realización, el ánodo está diseñado como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la segunda membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada, que contiene un material de intercambiador de cationes. Las distintas formas de realización del cátodo y ánodo se pueden combinar a este respecto aleatoriamente entre sí.

Modos de funcionamiento distintos a modo de ejemplo de una celda de membrana doble se muestran en las figuras 1 a 4 - en las figuras 1 a 3 también en relación con otros constituyentes de una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención, también en cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención. En las figuras se supone a modo de ejemplo una reducción de CO_2 a CO . En principio, el procedimiento no está limitado en cambio a esta reacción sino que se puede usar también para cualquier otro producto, hidrocarburos, preferentemente gaseosos.

La figura 1 muestra a modo de ejemplo una estructura de 2 membranas para la electrorreducción de CO_2 con una reacción del ánodo ácida, la figura 2 una estructura de 2 membranas para la electrorreducción de CO_2 con una reacción del ánodo básica, y la figura 3 una estructura de ensayo para una celda de membrana doble, tal como se usa también en el ejemplo de acuerdo con la invención 1. En estas figuras, están previstos, en cada caso, el cátodo K en el compartimento catódico I y el ánodo A en el compartimento anódico III, estando formado entre estos compartimentos un compartimento de puente salino II, que está separado del compartimento catódico I por una primera membrana, en este caso como AEM, y el compartimento anódico III por una segunda membrana, en este caso como CEM. La figura 4 muestra además otra estructura de una celda electrolítica, en la que tanto la primera membrana de intercambio iónico, que está diseñada como membrana de intercambiador de aniones AEM, como la segunda membrana de intercambio iónico, que está diseñada como membrana de intercambiador de cationes CEM, no están en contacto directo con el cátodo K o el ánodo A. En una forma de realización de este tipo, el cátodo y el ánodo pueden estar diseñados como electrodo macizo, lo que no es de acuerdo con la invención. La celda electrolítica mostrada en la figura 4 se puede utilizar asimismo en las instalaciones de electrolisis mostradas en las figuras 1 a 3. También las distintas semiceldas de las figuras 1 a 3, tal como también los constituyentes dispuestos correspondientes de la instalación de electrolisis, se pueden combinar aleatoriamente, como también con otras semiceldas de electrolisis (no representadas).

Descripciones detalladas sobre las figuras 1 a 4 se realizan a continuación en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con determinadas formas de realización, la segunda membrana de intercambio iónico está diseñada como membrana bipolar, en la que preferentemente una capa de intercambiador de aniones de la membrana bipolar está dirigida hacia el compartimento anódico y una capa de intercambiador de cationes de la membrana bipolar está dirigida hacia el compartimento de puente salino. Esto es ventajoso en particular en el caso del uso de electrolito acuoso, tal como se discute a continuación.

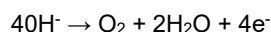
Una estructura especial a modo de ejemplo de este tipo con membrana bipolar está representada en la figura 5, que muestra a modo de ejemplo una estructura de 2 membranas para la electrorreducción de CO_2 con AEM en el lado del cátodo y membrana bipolar (CEM/AEM) en el lado del ánodo, estando representado en este caso tal como también en las figuras 1 a 3 la alimentación de catolito k, puente salino s (electrolito para el compartimento de puente salino) y

anolito a, así como una recirculación R de CO₂, y teniendo lugar en el lado del ánodo a modo de ejemplo una oxidación de agua. Los otros números de referencia corresponden a los de las figuras 1 a 4.

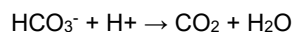
Es decir, en una celda de membrana doble de acuerdo con la invención también es posible una estructura en la que como segunda membrana de intercambio iónico se usa una membrana bipolar.

- 5 En el caso de una membrana bipolar se trata por ejemplo de un sándwich de una CEM y una AEM. En cambio, a este respecto no se trata habitualmente de dos membranas apiladas, sino que de una membrana con al menos dos capas. La representación en las figuras 5 y 6 con AEM y CEM sirve en este sentido solo para ilustrar la orientación preferida de las capas. La AEM o capa de intercambiador de aniones está dirigido a este respecto hacia el ánodo, la CEM o capa de intercambiador de cationes hacia el cátodo. Estas membranas casi no pueden atravesarse por aniones ni por cationes. La conductividad de una membrana bipolar no se basa por consiguiente en la transportabilidad de iones. Por el contrario, el transporte de iones tiene lugar habitualmente mediante desproporción ácido-base de agua en el centro de la membrana. De este modo se generan dos portadores de carga de carga opuesta, que se transporta por el campo E.

- 15 Los iones OH⁻ así generados se pueden conducir a través de la parte de AEM de la membrana bipolar hacia el ánodo, donde se oxidan



y los iones "H⁺" a través de la parte CEM de la membrana bipolar hacia el puente salino o el compartimento de puente salino II, donde se pueden neutralizar por iones HCO₃⁻ generados catódicamente.



- 20 Dado que la conductividad de la membrana bipolar se basa en la separación de cargas en la membrana, sin embargo, habitualmente se puede contar con una mayor caída de tensión.

La ventaja de una estructura de este tipo se basa en el desacoplamiento del circuito electrolítico, dado que, tal como ya se ha mencionado, la membrana bipolar es casi impermeable a todos los iones.

- 25 De este modo se puede realizar también para una reacción del ánodo básica una estructura que funciona adecuadamente seguimiento constante y salida de sales o productos del ánodo. Por lo demás, esto es posible solo en el caso del uso de anolitos a base de ácidos con aniones electroquímicamente inactivos tales como por ejemplo H₂SO₄. En el caso del uso de una membrana bipolar se pueden usar también electrolitos de hidróxido tales como KOH o NaOH. Altos valores de pH favorecen termodinámicamente la oxidación de agua y permiten el uso de catalizadores de ánodo esencialmente más favorables, por ejemplo a base de hierro-níquel, que no serían estables en ácido.

- 30 La figura 6 muestra en detalle un bosquejo para ilustrar el modo de funcionamiento de una membrana bipolar con el bloqueo de aniones A⁻ y cationes C⁺.

- De acuerdo con determinadas formas de realización, el ánodo está en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico, y/o de acuerdo con determinadas formas de realización, el cátodo está en contacto con la primera membrana de intercambio iónico, tal como ya se describe anteriormente a modo de ejemplo. De este modo es posible una buena unión con el compartimento de puente salino. También se pueden impedir o incluso evitar efectos de sombra eléctricos.

- 35 La ventaja de evitar los efectos de sombra eléctricos se puede explicar en este sentido tal como sigue. Para un funcionamiento eficiente de una celda electrolítica es habitualmente necesaria tanto una unión eléctrica como iónica del catalizador electroquímicamente activa. Esto puede tener lugar por ejemplo mediante una penetración parcial del electrodo con un electrolito. Esto se puede garantizar por ejemplo mediante componentes conductores de iones (ionómeros) en el electrodo o los electrodos respectivos. El ionómero representa entonces prácticamente un electrolito "estacionario".

- 40 De acuerdo con determinadas formas de realización preferidas de la celda de membrana doble, tanto ánodo como cátodo están unidos directamente en la primera o segunda membrana de intercambio iónico, que comprende a modo de ejemplo en cada caso un electrolito de polímero. De este modo se podrían evitar efectos de sombra por estructuras de apoyo mecánicas en las cámaras de electrolito. Si las estructuras de apoyo no conductoras se encuentran directamente sobre las superficies electroquímicamente activas estas se aíslan del transporte de iones y son inactivas. Preferentemente, sin embargo, la primera y la segunda membrana de intercambio iónico se encuentran en toda la superficie y crean así una unión iónica en toda la superficie del catalizador.

- 50 Las figuras 7 y 8 ilustran gráficamente las ventajas de una estructura de "cero huecos" con respecto a la sombra de

electrodo por estructuras de apoyo mecánicas, mostrándose en la figura 7 el catalizador 1 del electrodo (activo) y la estructura de apoyo mecánica 4 entre los que se forman mediante el electrolito líquido 5 en un electrolito de polímero 2 como material de intercambiador iónico, sitios del electrolito de polímero 3 con poca corriente iónica, mientras que en la figura 8 se muestra catalizador inactivo 6 en la estructura de apoyo mecánica 4.

De acuerdo con determinadas formas de realización, el ánodo y/o el cátodo en el lado alejado del compartimento de puente salino está en contacto con una estructura conductora. La estructura conductora no está especialmente limitada en este sentido. El ánodo y/o el cátodo, de acuerdo con determinadas formas de realización, es decir, desde el lado alejado del puente salino, se ponen en contacto mediante estructuras conductoras. Estas no están especialmente limitadas. En este sentido se puede tratar por ejemplo de flujos de carbón, espumas metálicas, tejidos metálicos, metales desplegados, estructuras de grafito o estructuras de metal.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una instalación de electrolisis, que comprende la celda electrolítica de acuerdo con la invención, que comprende además un equipo de recirculación, que está unido con una salida del compartimento de puente salino y una entrada del compartimento catódico, que está configurado para conducir un producto de partida de la reacción del cátodo, que se puede formar en el compartimento de puente salino, de nuevo al compartimento catódico. Las formas de realización correspondientes de la celda electrolítica como también otros componentes a modo de ejemplos de una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención se discutieron ya anteriormente y se pueden aplicar por lo tanto también a la instalación de electrolisis de acuerdo con la invención.

La instalación de electrolisis de acuerdo con la invención comprende un equipo de recirculación que está unido con una salida del compartimento de puente salino y una entrada del compartimento catódico, que está configurado para conducir un producto de partida de la reacción del cátodo, que se puede formar en el compartimento de puente salino, de nuevo al compartimento catódico. Esto es ventajoso en particular en relación con una CEM como segunda membrana de intercambio iónico en combinación con una reacción del ánodo ácida, así como en el caso de un uso de una membrana bipolar como segunda membrana de intercambio iónico.

En aún otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la electrolisis de CO_2 , en el que se usa una celda electrolítica de acuerdo con la invención o una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención, en el que se reduce CO_2 en el cátodo e hidrogenocarbonato generado en el cátodo migra a través de la primera membrana de intercambio iónico hacia un electrolito en el compartimento de puente salino. Otro aspecto de este hidrogenocarbonato al anólito se puede impedir mediante la segunda membrana de intercambio iónico.

La celda electrolítica de acuerdo con la invención o la instalación de electrolisis de acuerdo con la invención se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención para la electrolisis de CO_2 , por lo que aspectos, que se discuten en relación con estas anteriormente y a continuación, también se refieren a este procedimiento.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se electroliza CO_2 , no estando descartado sin embargo que en el lado del cátodo, además de CO_2 , esté presente también otro producto de partida tal como CO , que asimismo se puede someter a electrolisis, es decir, está presente una mezcla que comprende CO_2 , así como por ejemplo CO . Por ejemplo, un producto de partida en el lado del cátodo contiene al menos el 20 % en volumen de CO_2 .

En el compartimento de puente salino, en el procedimiento de acuerdo con la invención, en este sentido se encuentra habitualmente un electrolito que puede garantizar la unión electrolítica entre compartimento catódico y compartimento anódico. Este electrolito se denomina también puente salino y está no está especialmente limitado de acuerdo con la invención, siempre que no se trata de una solución, preferentemente acuosa, de sales.

Es decir, el puente salino es en este sentido un electrolito, preferentemente con alta conductividad iónica, y sirve para la producción del contacto entre ánodo y cátodo. De acuerdo con determinadas formas de realización, el puente salino permite también la salida de pérdidas de calor. Además, el puente salino sirve para los soportes de carga generados de manera anódica y catódica como medio de reacción. De acuerdo con determinadas formas de realización, el puente salino es una solución de una o varias sales, también denominadas sales conductoras, que no están limitadas especialmente. De acuerdo con determinadas formas de realización, el puente salino tiene una capacidad amortiguadora que es suficiente para suprimir las variaciones de pH durante el funcionamiento así como la estructura de gradientes de pH dentro de las dimensiones de celda. El valor de pH del tampón 1:1 se encontrará a este respecto preferentemente en el intervalo neutro para conseguir, a los valores de pH neutros dados por el sistema de CO_2 /hidrogenocarbonato, la capacidad más alta posible. Sería adecuado por consiguiente por ejemplo el tampón de hidrogenofosfato/dihidrogenofosfato, que tiene por ejemplo un valor de pH 1:1 de 7,2. Además se pueden emplear preferentemente sales en el puente salino, que en el caso de difusión de trazas a través de las membranas no dañan los electrodos.

Dado que los electrodos no entran en contacto directamente con el puente salino, la naturaleza química de los electrolitos del puente salino está esencialmente menos limitada que los otros conceptos de celda. Así, se pueden utilizar por ejemplo también sales que dañarían los electrodos, tales como, por ejemplo, haluros (cloruro, bromuros →

daño de cátodos de Ag o Cu; fluoruros $\rightarrow$ daño de ánodos de Ti) o se convertirían electroquímicamente por los electrodos, por ejemplo nitratos u oxalatos. Dado que se puede impedir el transporte de iones a los electrodos, se puede trabajar también con concentraciones más altas. En conjunto se puede garantizar por lo tanto una alta conductividad del puente salino, lo que lleva a una mejora de la eficiencia energética.

- 5 Además, también en el compartimento anódico y/o compartimento catódico pueden estar presentes electrolitos que se denominan también anolito o catolito, sin embargo, de acuerdo con la invención no está descartado que no esté presente ningún electrolito en los dos compartimentos y, correspondientemente, por ejemplo, solo se alimenten líquidos o gases para la reacción a los mismos, por ejemplo solo CO_2 , dado el caso también como mezcla con, por ejemplo, CO , al cátodo y/o agua o HCl al ánodo. De acuerdo con determinadas formas de realización están presentes un anolito y/o catolito que pueden ser iguales o distintos y se pueden diferenciar del puente salino o pueden corresponder al mismo, por ejemplo en cuanto a las sales conductoras, disolventes, etc., contenidos.

- 15 Un catolito es en este sentido el flujo electrolítico alrededor del cátodo y sirve de acuerdo con determinadas formas de realización para suministrar al cátodo sustrato o producto de partida. Las siguientes formas de realización, por ejemplo, son posibles. El catolito se puede encontrar por ejemplo como solución del sustrato (CO_2) en una fase portadora líquida (por ejemplo agua), dado el caso con sales conductoras que no están limitadas o como mezcla del sustrato con otros gases (por ejemplo vapor de agua + CO_2). También, tal como se describe anteriormente, el sustrato puede encontrarse como fase pura, por ejemplo CO_2 . Si durante la reacción se generan productos líquidos no cargados, estos se pueden eliminar por lavado del catolito y se pueden separar también opcionalmente a continuación de manera correspondiente.

- 20 Un anolito es un flujo electrolítico alrededor del ánodo y sirve de acuerdo con determinadas formas de realización para suministrar al ánodo sustrato o producto de partida así como dado el caso transportar productos del ánodo. Las siguientes formas de realización, por ejemplo, son posibles. El anolito se puede encontrar como solución del sustrato (por ejemplo ácido clorhídrico = HCl_{ac} o KCl) en una fase portadora líquida (por ejemplo agua), dado el caso con sales conductoras que no están limitadas, o como mezcla del sustrato con otros gases (por ejemplo cloruro de hidrógeno = HCl_{g} + H_2O). Como también en el caso del catolito, el sustrato se puede encontrar también como fase pura, por ejemplo en forma de gas cloruro de hidrógeno = HCl_{g} .

- De acuerdo con determinadas formas de realización, el puente salino y dado el caso el anolito y/o catolito son electrolitos acuosos, habiéndose añadido al anolito y/o catolito dado el caso productos de partida correspondientes, que se hacen reaccionar en el ánodo o cátodo. La adición de productos de partida no está especialmente limitada en este sentido. De este modo, se puede añadir por ejemplo CO_2 a un catolito fuera del compartimento catódico, o también se puede añadir mediante un electrodo de difusión de gas, o se puede alimentar también solo como gas al compartimento catódico. Consideraciones correspondientes son posibles de manera análoga para el compartimento anódico, en función del producto de partida empleado, por ejemplo agua, HCl , etc., y producto deseado.

- 35 De acuerdo con determinadas formas de realización, el compartimento de puente salino comprende un electrolito que contiene hidrogenocarbonato. Hidrogenocarbonato se puede generar por ejemplo en este caso también mediante una reacción de CO_2 y agua en el cátodo, tal como se explica más adelante. El hidrogenocarbonato puede formar una sal, por ejemplo, en el compartimento de puente salino con cationes presentes, por ejemplo cationes de metal alcalino tales como K^+ . Este es el caso es en particular en el caso de una reacción básica del ánodo, en la que los cationes de metal alcalino tales como K^+ se siguen continuamente desde el compartimento anódico. La sal hidrogenocarbonato generada se puede concentrar hasta por encima de la concentración de saturación, de modo que dado el caso en el depósito de puente salino se puede precipitar y a continuación separar. Mediante una capa de intercambiador de aniones o una AEM se impide a este respecto una salinización del cátodo. Una cristalización de sal en el compartimento de puente salino se evitará a este respecto preferentemente. De acuerdo con determinadas formas de realización, a este respecto el electrolito, por ejemplo tras abandonar la celda, se enfriará para provocar la cristalización en el depósito y así reducir su concentración.

En el caso de una reacción del ánodo ácida, de acuerdo con determinadas formas de realización, el hidrogenocarbonato en exceso en el puente salino se puede descomponer en CO_2 y agua mediante los protones que ha pasado desde el compartimento anódico.

- 50 De acuerdo con determinadas formas de realización, el electrolito del compartimento de puente salino no comprende ningún ácido. Con ello se puede reducir o impedir de acuerdo con determinadas formas de realización la generación de hidrógeno en el cátodo. La generación de hidrógeno no se prefiere, dado que mediante electrolizador de hidrógeno puro es más eficiente energéticamente, porque se puede generar con menor sobretensión. Dado el caso, se puede tener en cuenta como producto secundario.

- 55 De acuerdo con determinadas formas de realización, el compartimento anódico no contiene ningún hidrogenocarbonato. De este modo se puede impedir una liberación de CO_2 en el compartimento anódico. Esto puede evitar una limitación indeseada de los productos de ánodo con CO_2 . De acuerdo con determinadas formas de realización se liberan por separado un gas de ánodo, es decir, un producto de ánodo gaseoso, y CO_2 .

Consideraciones correspondientes sobre el puente salino y sobre el compartimento de puente salino, sobre el compartimento anódico y sobre el compartimento catódico y los electrolitos dado el caso presentes en los mismos se explican con más detalle también más adelante por medio de determinadas formas de realización de la presente invención.

- 5 Una celda electrolítica de acuerdo con la invención o un procedimiento, en el que se usa la misma, por ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención para la electrolisis de CO_2 , se caracteriza por la introducción de dos membranas selectivas de iones así como un compartimento de puente salino, que permite un tercer flujo electrolítico, el puente salino, que está limitado en ambos lados por una de las membranas.

- 10 Representaciones esquemáticas se dan por ejemplo en las figuras 1 a 4. A este respecto, la primera membrana de intercambio iónico, por ejemplo una AEM (Anion Exchange Membrane = AEM) es selectiva para el transporte de aniones y protones/deuterones. Está orientada hacia el cátodo. La otra, segunda membrana de intercambio iónico, por ejemplo CEM (Cation Exchange Membrane = CEM), es casi selectiva para el transporte de cationes y protones/deuterones. Está orientada hacia el ánodo. Este planteamiento reduce o impide la migración electroosmótica de cationes a través del cátodo y evita al mismo tiempo la contaminación del compartimento anódico, por ejemplo de un gas de ánodo, con CO_2 y, con ello, su pérdida.

- 15 Modos de funcionamiento distintos a modo de ejemplo de una celda de membrana doble se muestran en las figuras 1 a 4 - en las figuras 1 a 3 también en relación con otros constituyentes de una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención, también en cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención. En las figuras se supone a modo de ejemplo una reducción de CO_2 a CO . En principio, el procedimiento no está limitado en cambio a esta reacción sino que se puede usar también para cualquier otro producto, preferentemente gaseoso.

- 20 La figura 1 muestra a modo de ejemplo una estructura de 2 membranas para la electrorreducción de CO_2 con una reacción del ánodo ácida, la figura 2 una estructura de 2 membranas para la electrorreducción de CO_2 con una reacción del ánodo básica, y la figura 3 una estructura de ensayo para una celda de membrana doble, tal como se usa también en el ejemplo de acuerdo con la invención 1. La figura 4 muestra además otra estructura de una celda electrolítica, en la que tanto la primera membrana de intercambio iónico, que está diseñada como membrana de intercambiador de aniones AEM, como la segunda membrana de intercambiador de aniones, que está diseñada como membrana de intercambiador de cationes CEM, no están en contacto directo con el cátodo K o el ánodo A. En una forma de realización de este tipo, el cátodo y el ánodo pueden estar diseñados como electrodo macizo, no siendo esto de acuerdo con la invención. La celda electrolítica mostrada en la figura 4 se puede utilizar asimismo en las instalaciones de electrolisis mostradas en las figuras 1 a 3. También las distintas semiceldas de las figuras 1 a 3, tal como también los constituyentes dispuestos correspondientes de la instalación de electrolisis, se pueden combinar aleatoriamente, como también con otras semiceldas de electrolisis (no representadas).

En las figuras 1 a 4 como también las figuras 5, 6 y 9 a 12, los números de referencia usados tienen en este sentido el siguiente significado:

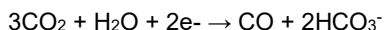
- 35 I: compartimento catódico o cámara de catolito en la celda;
II: compartimento de puente salino o cámara de puente salino en la celda;
III: compartimento anódico o cámara de anolito en la celda;
K: cátodo;
A: ánodo;
40 AEM: membrana de intercambiador de aniones o capa de intercambiador de aniones;
CEM: membrana de intercambiador de cationes o capa de intercambiador de cationes;
k: catolito
a: anolito
s: puente salino
45 R: recirculación de CO_2
GH: humidificador de gas (gas humidification)
CG: cromatografía de gases (en especial para el ejemplo 1)

En las figuras 3 y 11 el metal M es un metal monovalente que no está especialmente limitado, por ejemplo un metal alcalino tal como Na y/o K.

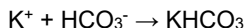
- 50 Son posibles por ejemplo las siguientes reacciones:

1. Formación de sal (en el caso de reacción del ánodo básica)

En el cátodo se pueden formar iones HCO_3^- , según la siguiente ecuación, a modo de ejemplo para la reacción de CO_2 a CO .



Estos se pueden combinar en el puente salino con cationes generados anódicamente (por ejemplo K^+) y formar una sal. A medida que avanza la reacción se supera finalmente la solubilidad de la sal en el puente salino y esta precipita.

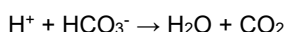


- 5 La precipitación de la sal puede tener lugar en este sentido de acuerdo con determinadas formas de realización de manera controlada, por ejemplo en un cristizador refrigerado. Para garantizar una constancia del sistema así como una alta pureza de la sal que va a cristalizar - por ejemplo para su uso comercial, la composición del puente salino de acuerdo con determinadas formas de realización se puede seleccionar de modo que el hidrogenocarbonato del catión generado en el ánodo es el componente con la menor solubilidad. Un procedimiento correspondiente se describe, por ejemplo, en el documento WO 2017/005594.

Además se pueden emplear preferentemente sales en el puente salino, que en el caso de difusión de trazas a través de las membranas no dañan los electrodos. En el caso de K^+ se podría utilizar por ejemplo como puente salino KF o también KHCO_3 incluso cerca de la concentración de saturación o mezclas de ambas.

2. Neutralización (en el caso de reacción del ánodo ácida)

- 15 En el caso de una reacción del ánodo ácida se pueden neutralizar los iones HCO_3^- generados iónicamente mediante los protones generados anódicamente.



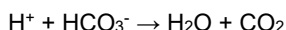
En este sentido se produce la liberación de CO_2 gaseoso en el puente salino. Este se evacúa preferentemente de manera efectiva de la celda y adicionalmente se retroalimenta preferentemente al catolito k.

- 20 Dado que este gas nunca entra en contacto directamente con el anolito, no son concebibles contaminaciones por productos de ánodo, que podrían dañar el cátodo (por ejemplo Cl_2 u O_2).

Si, por ejemplo, durante la reacción dada se generan productos aniónicos tales como formiato o acetato, estos se transportan asimismo desde el puente salino y se pueden separar de acuerdo con determinadas formas de realización mediante un dispositivo adecuado.

- 25 3. Neutralización (en el caso de realización de la segunda membrana de intercambio iónico como membrana bipolar)

También en el caso de la membrana bipolar, en el puente salino tiene lugar una neutralización del hidrogenocarbonato generado catódicamente.



- 30 A diferencia de la estructura con CEM en relación con una reacción del ánodo ácida, los protones en este caso, no obstante, no proceden de la reacción anódica, sino de la disociación de agua en la membrana bipolar. La naturaleza exacta de la reacción del ánodo no por lo tanto importante en este caso.



En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de una celda electrolítica de acuerdo con la invención o una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención para la electrolisis de CO_2 .

- 35 De acuerdo con determinadas formas de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención es una electrolisis de alta presión.

Ventajas en relación con una electrolisis de alta presión:

- 40 A mayor presión, el equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ se desplaza en la dirección HCO_3^- , es decir, se libera menos gas. Este se puede liberar entonces más tarde mediante disminución de presión parcial. Debido a que se genera menos gas en el puente salino, su conductividad es en total más alta. Además, una concentración de HCO_3^- más alta aumenta adicionalmente la conductividad

A continuación se compara la nueva estructura de acuerdo con la invención de una celda electrolítica o de una instalación de electrolisis con cuatro conceptos de electrolisis comunes, y se explican las ventajas en detalle.

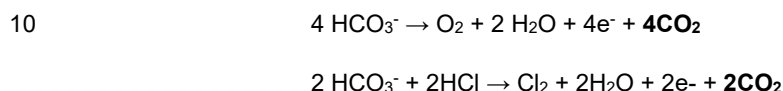
Ejemplo comparativo I: Comparación con celda de 2 cámaras y AEM:

La figura 9 muestra una estructura de dos cámaras con una AEM como membrana, correspondiendo los números de referencia a los de las figuras 1 a 4.

- 5 Actualmente, algunos desarrolladores (por ejemplo materiales de dióxido) proponen una estructura de 2 cámaras con AEM para la electrolisis de CO₂. Esta estructura, sin embargo, no es ventajosa en comparación con la mostrada anteriormente.

Por un lado, los iones HCO₃⁻ generados catiónicamente se pueden conducir a través de la AEM hasta el ánodo. A este respecto, el CO₂ unido en la misma se puede liberar de nuevo.

Ecuaciones de ejemplo:



Con ello se puede producir, por un lado, una pérdida masiva de CO₂ (en el caso de la reacción a CO se puede perder hasta el doble de CO₂ de lo que reacciona), por otro lado, el gas de ánodo se puede contaminar por CO₂, lo que dificulta considerablemente un uso comercial.

- 15 En el caso de alguna reacción del ánodo (por ejemplo desprendimiento de Cl₂) también aniones Cl⁻ pueden migrar sin impedimento hacia el cátodo y dañar el mismo.

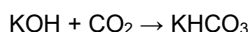
En la presente estructura de 2 membranas, ambas cosas se pueden evitar mediante la segunda membrana, que comprende un intercambiador de cationes, por ejemplo una membrana selectiva de cationes, en el lado del ánodo.

Ejemplo comparativo II: Comparación con celda de 2 cámaras y CEM:

- 20 La figura 10 muestra una estructura de dos cámaras con una CEM como membrana, correspondiendo los números de referencia a los de las figuras 1 a 4.

La estructura mostrada representa una adaptación de un electrolizador de PEM (membrana de intercambio de protones) para la producción de hidrógeno. Dado que esta contiene una CEM, no se produce una pérdida de CO₂ a través del gas de ánodo, dado que la CEM puede impedir la migración de iones HCO₃⁻ al anolito.

- 25 No obstante, la unión iónica del cátodo se puede configurar de manera problemática. En el caso de una reacción del ánodo básica una gran parte del transporte de carga tendría lugar mediante cationes tales como K⁺, que no se pueden hacer reaccionar en el cátodo. De este modo se puede producir una acumulación de hidrogenocarbonatos en el cátodo, que finalmente pueden precipitar y bloquear el transporte de gas.



- 30 En el caso de una reacción del ánodo ácida se transportan protones al cátodo. Dado que las CEM están modificadas con grupos fuertemente ácidos se produce un valor de pH muy bajo en el cátodo, lo que puede ser desventajoso para la reducción de CO₂ mediante desprendimiento de H₂ concurrente.

Ejemplo comparativo III: Comparación con celda de 3 cámaras y CEM:

- 35 La figura 11 muestra una estructura de tres cámaras con una CEM como membrana, correspondiendo los números de referencia a los de las figuras 1 a 4.

La estructura mostrada en la figura 11 se usa por ejemplo en la electrolisis cloro-álcali. Se diferencia de la presente estructura de 2 membranas, en primer lugar, por la ausencia de AEM. También es posible un análogo a la figura 3 sin AEM.

- 40 En estas estructuras, la electroosmosis se vuelve convertir en un problema en el caso la reacción de CO₂. Dado que en particular los cationes tienen potenciales zeta positivos, se bombean durante el funcionamiento a través del cátodo al compartimento de catolito I. Allí forman KHCO₃. El problema es conocido, por ejemplo, de la electrolisis de cloro-álcali ODC (con cátodo que consume oxígeno, "oxygen depolarised cathodes"; sustrato de cátodo = O₂). Allí, como contramedida habitualmente el O₂ se enriquece con vapor de agua. Con ello se deposita sobre el electrodo una película de condensado, que elimina por lavado el KOH generado.

Dado que solubilidad de KHCO_3 es muchas veces menor que la de KOH , esta contramedida puede fallar en el caso de puentes salinos altamente concentrados y por lo tanto altamente conductores. Esto puede llevar al fallo del sistema.

Mediante introducción de una AEM el transporte de carga de cationes, que "corren hacia un callejón sin salida" se desplaza hacia los iones HCO_3^- , que se pueden transportar mediante el puente salino.

- 5 En el caso de una reacción del ánodo ácida, la salida electroosmótica de cationes en el caso mostrado en la figura 11 puede llevar a un empobrecimiento de cationes del puente salino, lo que puede llevar a una conductividad de iones reducida o valores de pH bajos de manera indeseada.

10 La ventaja de la estructura de 2 membranas mostrada en este caso se basa por lo tanto en la subpresión del bombeo de salida electroosmótico de cationes hacia el catolito, lo que favorece el uso de electrolitos altamente concentrados y altas densidades de corriente. Al mismo tiempo se puede evitar una contaminación del gas de ánodo por CO_2 .

Ejemplo comparativo IV: Comparación con celda de 2 cámaras y membrana bipolar:

La figura 12 muestra una estructura de dos cámaras con una membrana bipolar como membrana, correspondiendo los números de referencia a los de las figuras 1 a 4.

- 15 También se están discutiendo asimismo las membranas bipolares para la electrolisis de CO_2 . En este sentido se trata en principio de una combinación de una CEM y una AEM, tal como se expuso anteriormente. A diferencia de la solución discutida en este caso, no hay sin embargo ningún puente salino entre las membranas, y los constituyentes de membrana están orientados de manera inversa con respecto a la presente invención: CEM hacia el cátodo, AEM hacia el ánodo.

- 20 Para la electrolisis de CO_2 son ventajosos valores de pH en la zona del cátodo en el intervalo neutro a básico. Las CEM están no obstante modificadas habitualmente con grupos ácido sulfónico u otros grupos ácidos fuertes. Un catalizador de cátodo unido a la membrana tal como en la figura 12 está rodeado por lo tanto de medio fuertemente ácido, lo que favorece el desprendimiento de hidrógeno frente a la reducción de CO_2 .

- 25 Para obtener un valor de pH neutro en el catalizador de cátodo, tendría que introducirse un electrolito tamponado entre la membrana bipolar y el cátodo. En este caso aparecería en cambio la misma acción de bomba de cationes que en el ejemplo comparativo III.

- 30 Las formas de realización, configuraciones y perfeccionamientos anteriores se pueden combinar aleatoriamente entre sí, siempre que sea útil. Otras configuraciones, perfeccionamientos e implementaciones posibles de la invención no comprenden tampoco explícitamente las combinaciones mencionadas de características de la invención descritas previamente o a continuación con respecto a los ejemplos de realización. En particular, el experto en la materia también agregará aspectos individuales como mejoras o complementaciones a la forma básica respectiva de la presente invención.

La invención se explica a continuación con más detalle con respecto a distintos ejemplos de la misma. La invención no está sin embargo limitada a estos ejemplos.

Ejemplos

- 35 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

- 40 Una instalación de electrolisis de acuerdo con la invención se realizó correspondientemente a la representación en la figura 3 a escala de laboratorio. La funcionalidad de la celda se pudo demostrar satisfactoriamente a escala de laboratorio. Como AEM y CEM se usaron A201-CE (Tokuyama) así como Nafion N117 (DuPont). Como puente salino sirvió KHCO_3 2 M. KOH acuoso 2,5 M y CO_2 saturado en agua sirvieron como anolito y catolito. Como ánodo se usó una chapa de titanio revestida de óxido mixto de iridio. El ánodo en este caso no estaba unido directamente con la CEM. Es decir, la cámara III se encontraba entre ánodo y CEM, tal como se representa. Como cátodo sirvió una capa de difusión de carbono-gas comercial (Freudenberg H2315 C2) que estaba revestida con un catalizador a base de cobre y el ionómero conductor de aniones AS-4 (Tokuyama). Se encontraba directamente sobre la AEM.

- 45 A una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 se pudieron conseguir al mismo tiempo rendimientos de corriente del 30 % para eteno así como rendimientos de corriente del 26 % para CO . La celda se pudo hacer funcionar asimismo, en cambio a selectividades ligeramente más bajas, hasta 200 mAcm^{-2} . A pesar de ánodo no colocado directamente sobre la CEM así como estructuras de apoyo mecánicas no optimizadas en la cámara de electrolito la tensión de fijación a 100 mAcm^{-2} a 4,7 V.

No se observaron burbujas de gas en el puente salino. Tampoco a 200 mAcm^{-2} se pudo observar un claro "Back-bleeding" (transporte de líquido debido a la electroosmosis a través de la GDE desde el puente salino hasta el catolito) así como ninguna deposición de sal sobre el lado posterior de GDE.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo) y Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención):

5 La estructura del Ejemplo 1 se comparó con otra estructura en la que no existía ninguna interconexión cátodo-AEM. La otra estructura correspondía a la del ejemplo 1, usándose como cátodo un cátodo de plata (Ejemplo 2). Como ejemplo de acuerdo con la invención se usó una estructura de ensayo correspondiente al ejemplo 1, usándose como cátodo sin embargo un cátodo de plata (Ejemplo 3).

10 La figura 13 muestra la comparación de dos cromatogramas del ejemplo 3 y ejemplo 2. Estos se registraron bajo condiciones idénticas: igual densidad de corriente, cátodo de plata, eficiencia de Faraday aproximadamente igual ($\sim 95\%$ para CO) e igual exceso de CO_2 .

En el primer ensayo (ejemplo 2; 11 en la figura 13) se utilizó una interconexión cátodo-AEM y las corrientes de gas del puente salino y el catolito se reunieron de manera forzada.

15 En el segundo ensayo se usó una interconexión cátodo-AEM y el gas se midió por separado en el puente salino (de manera análoga al ejemplo 1; 12 en la figura 13).

Como se desprende de la figura 13, el porcentaje de CO en el gas de producto en el último experimento, correspondiente al ejemplo 3, es significativamente más alto. En el primer caso es del 25% , en el segundo, del 34% .

20 En el caso de un gas en el puente salino, que se observó en el ejemplo 3, se trataba de CO_2 casi puro $> 99\%$ que se puede alimentar de nuevo directamente a la alimentación de cátodo. Los productos catódicos pasaron solo en trazas ($\sim 6\text{‰}$ de H_2 / $\sim 2\text{‰}$ de CO) a través de la AEM.

Esto muestra la idoneidad de celdas de membrana doble para el enriquecimiento del gas de producto con CO_2 , sin perderlo.

REIVINDICACIONES

1. Celda electrolítica, que comprende

- un compartimento catódico que comprende un cátodo;
- una primera membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de aniones y que colinda con el compartimento catódico;
- un compartimento anódico que comprende un ánodo; y
- una segunda membrana de intercambio iónico, que contiene un intercambiador de cationes y que colinda con el compartimento anódico;

que comprende además un compartimento de puente salino, en la que el compartimento de puente salino está dispuesto entre la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico, en la que el cátodo está diseñado como electrodo de difusión de gas, como estructura de catalizador unida porosa, como catalizador particulado sobre un soporte, como revestimiento de un catalizador particulado sobre la primera membrana de intercambio iónico, como soporte conductor poroso, en el que está impregnado un catalizador, o como estructura plana no cerrada, que contiene un material de intercambiador de aniones, en la que el cátodo comprende un metal, que se selecciona de Cu, Ag, Au, Zn, y/o una sal de los mismos, y en la que el cátodo comprende un aditivo hidrófilo, que se selecciona de TiO_2 , Al_2O_3 , MgO_2 , polisulfonas, poliimidas, polibenzoxazoles, y polietercetonas.

2. Celda electrolítica según la reivindicación 1, en la que el cátodo está en contacto con la primera membrana de intercambio iónico.

3. Celda electrolítica según la reivindicación 1 o 2, en la que el ánodo está en contacto con la segunda membrana de intercambio iónico.

4. Celda electrolítica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la segunda membrana de intercambio iónico está diseñada como membrana bipolar, en la que preferentemente una capa de intercambiador de aniones de la membrana bipolar está dirigida hacia el compartimento anódico y una capa de intercambiador de cationes de la membrana bipolar está dirigida hacia el compartimento de puente salino.

5. Celda electrolítica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el ánodo y/o el cátodo en el lado alejado del compartimento de puente salino están en contacto con una estructura conductora.

6. Instalación de electrolisis, que comprende una celda electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un equipo de recirculación, que está unido con una salida del compartimento de puente salino y una entrada del compartimento catódico, que está configurado para conducir un producto de partida de la reacción del cátodo, que se puede formar en el compartimento de puente salino, de nuevo al compartimento catódico.

7. Procedimiento para la electrolisis de CO_2 , en el que se usa una celda electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 5 o una instalación de electrolisis según la reivindicación 6, en el que se reduce CO_2 en el cátodo e hidrogenocarbonato generado en el cátodo migra a través de la primera membrana de intercambio iónico hacia un electrolito en el compartimento de puente salino.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el compartimento de puente salino comprende un electrolito que contiene hidrogenocarbonato.

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el electrolito del compartimento de puente salino no comprende ningún ácido.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el compartimento anódico no contiene hidrogenocarbonato.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que se liberan por separado un gas de ánodo y CO_2 .

12. Uso de una celda electrolítica según una de las reivindicaciones 1 a 5 o de una instalación de electrolisis según la reivindicación 6 para la electrolisis de CO_2 .

FIG 1

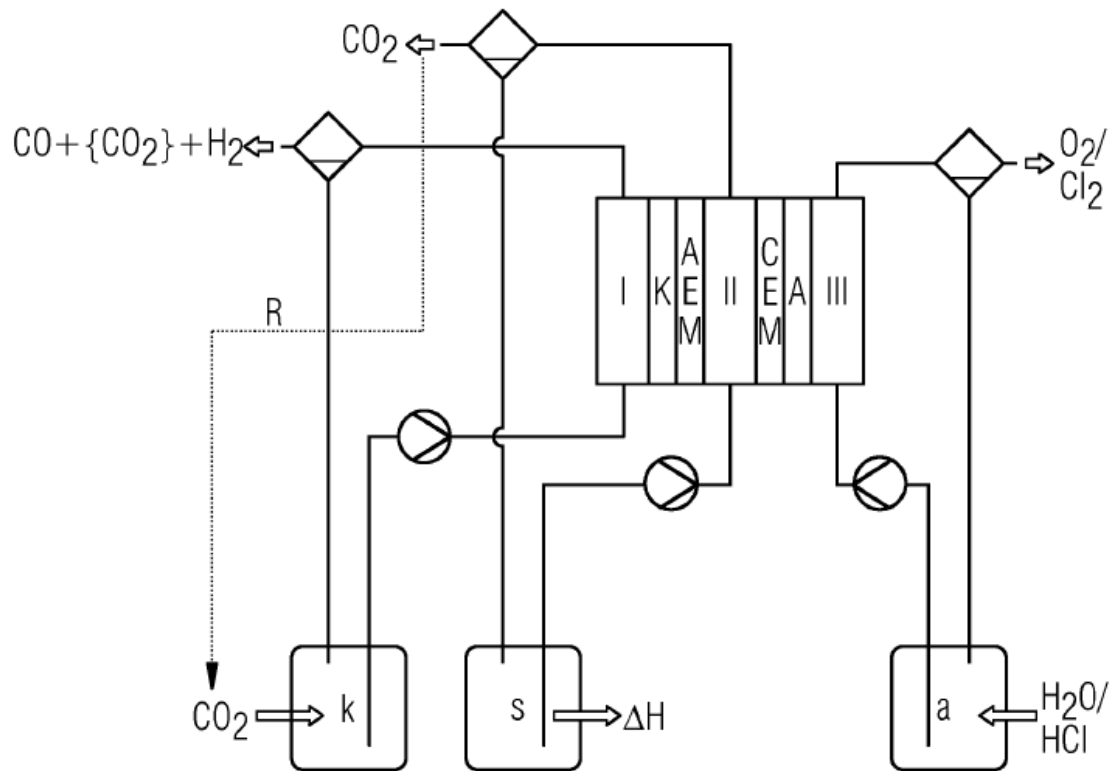


FIG 2

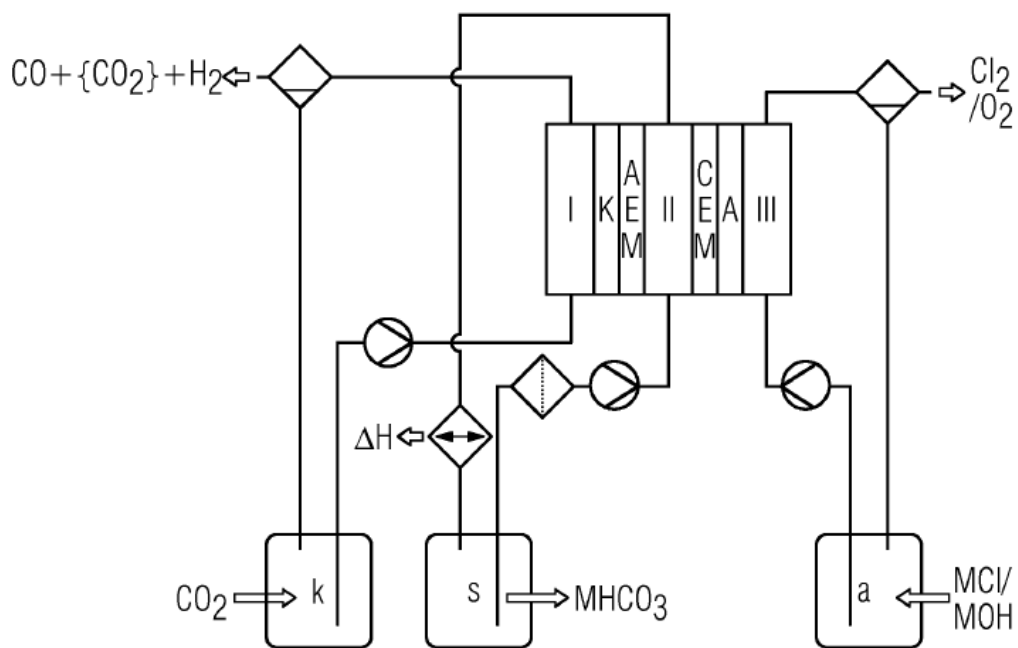


FIG 3

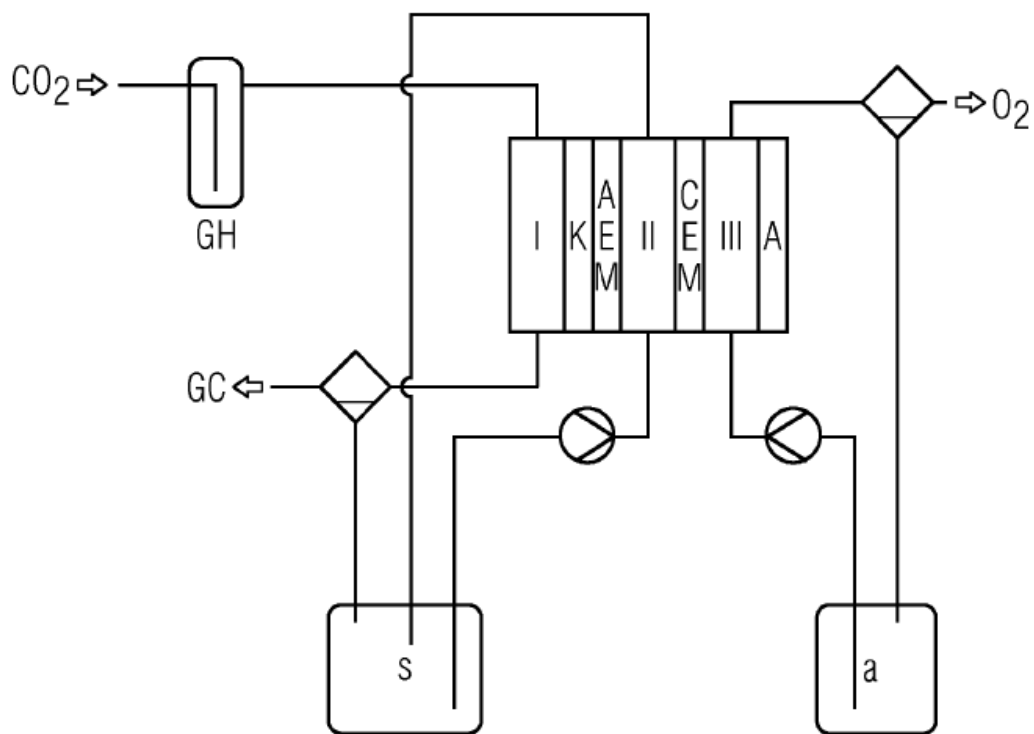


FIG 4

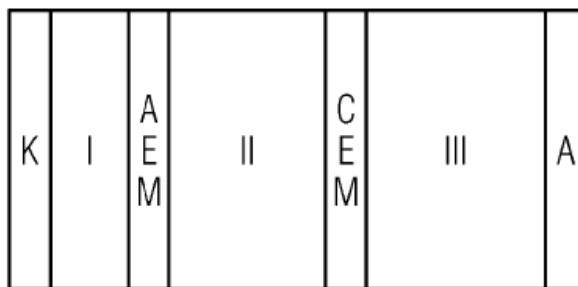


FIG 5

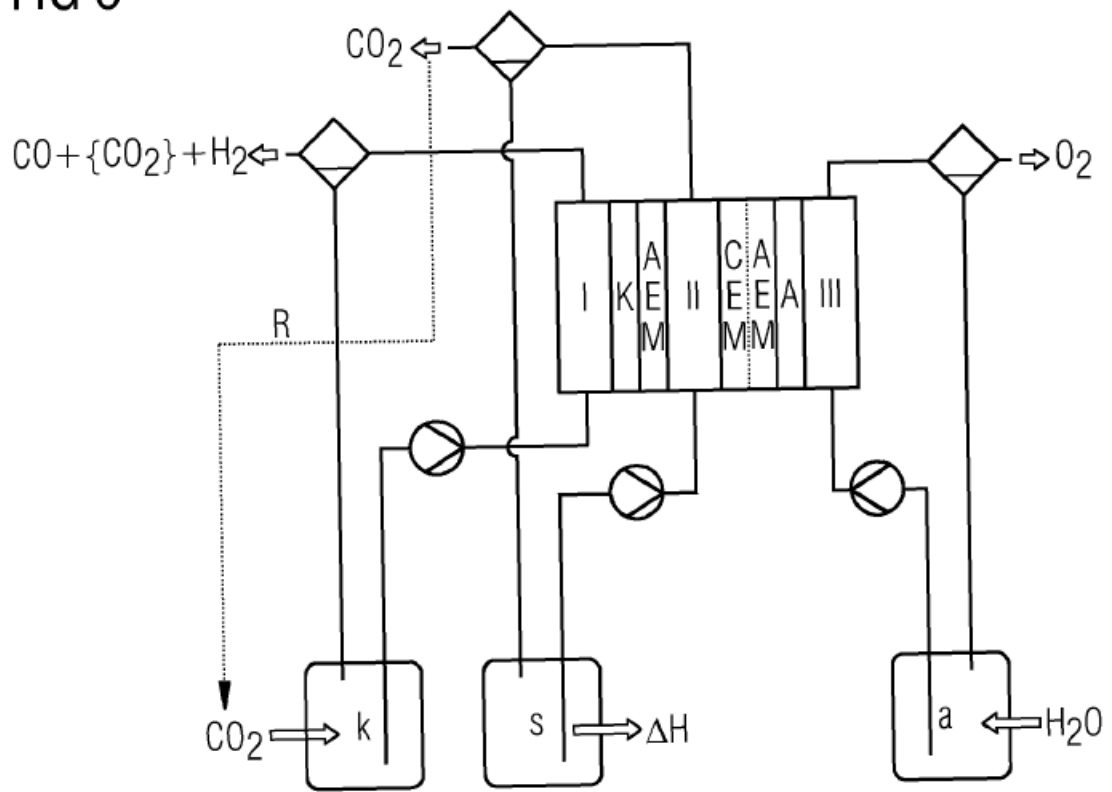


FIG 6

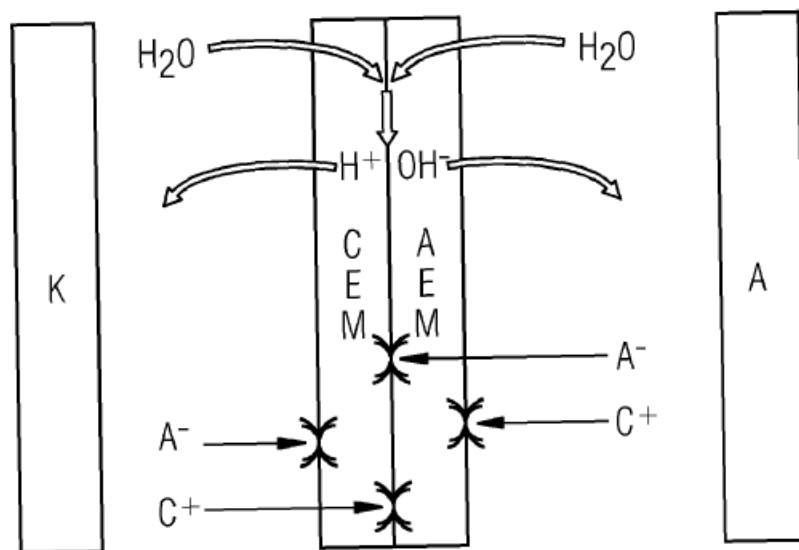
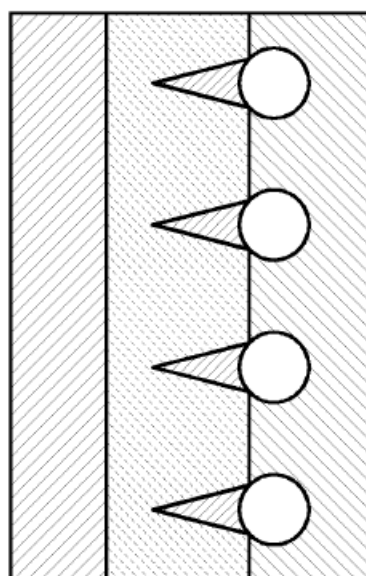
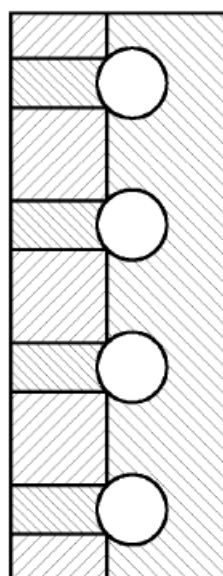


FIG 7



-  1
-  2
-  3
-  4
-  5

FIG 8



-  1
-  6
-  4
-  5

FIG 9

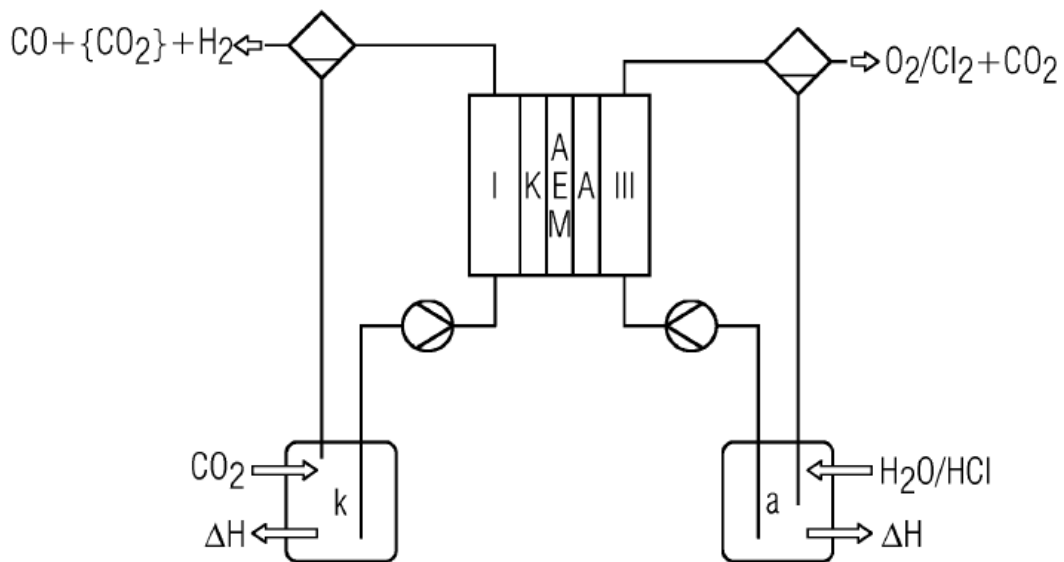


FIG 10

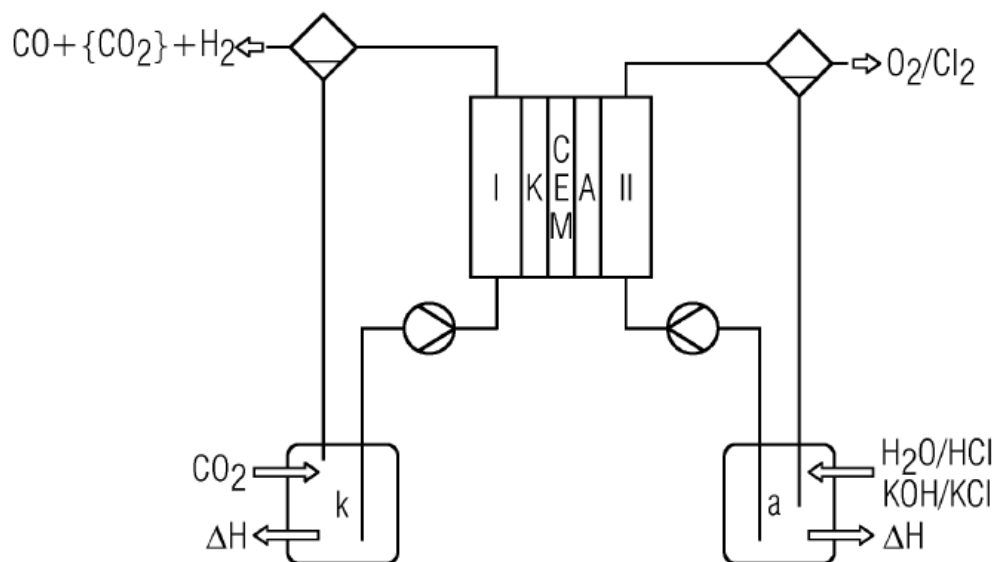


FIG 11

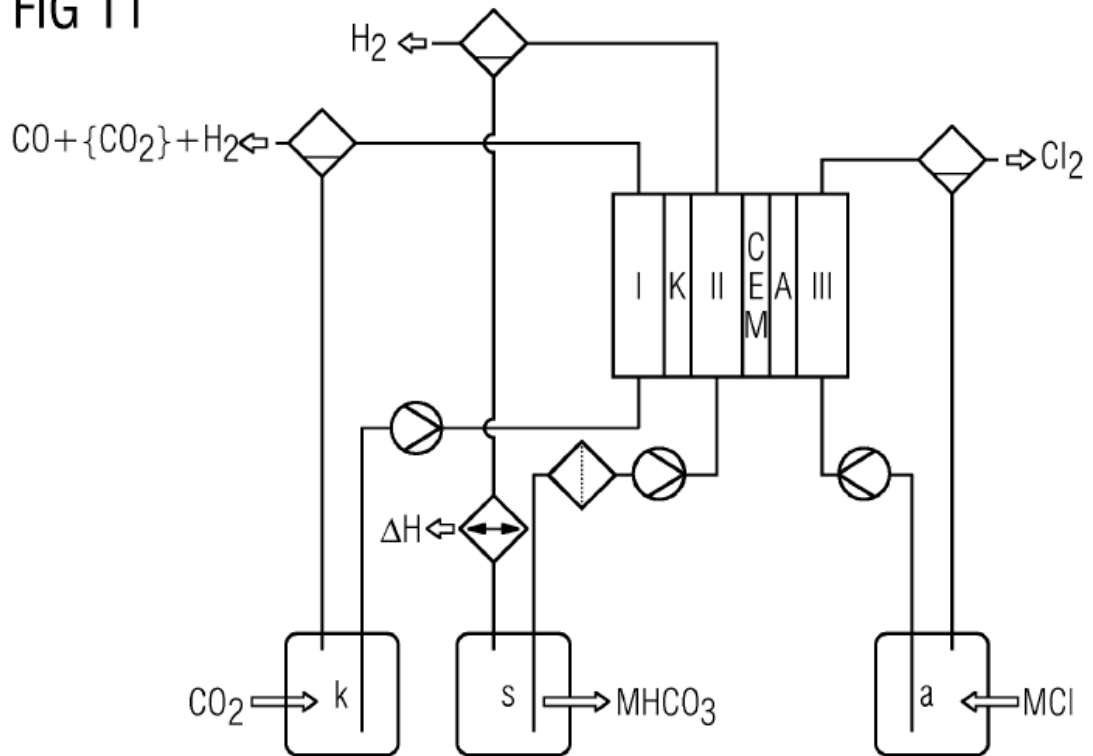


FIG 12

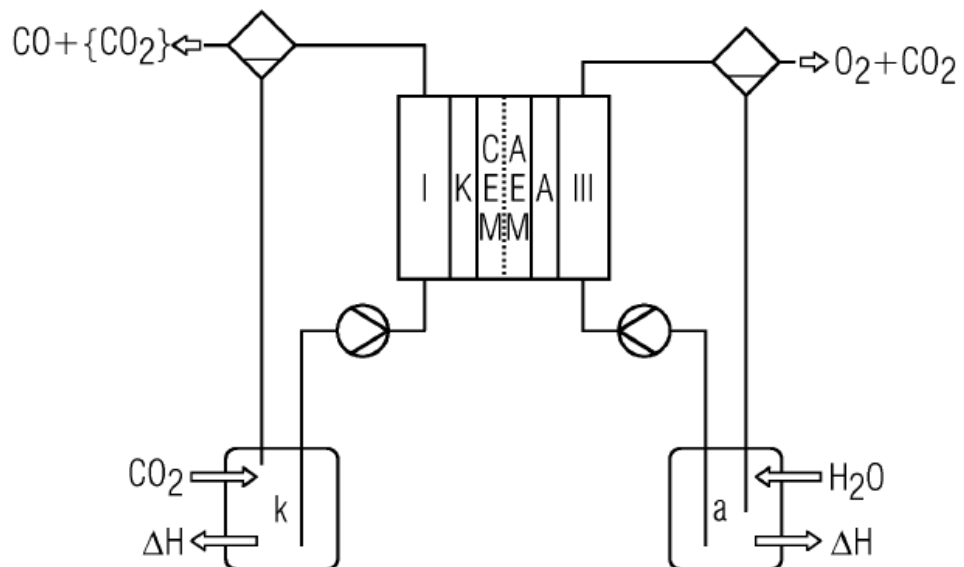


FIG 13

