

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 823 929**

21 Número de solicitud: 202030174

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.05.2021

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (100.0%)
Avda. de los Castros s/n
39005 Santander (Cantabria) ES**

72 Inventor/es:

**DÍAZ SAINZ, Guillermo;
ÁLVAREZ GUERRA, Manuel y
IRABIEN GULÍAS, José Ángel**

54 Título: **Sistema de reacción para conversión de CO₂**

57 Resumen:

La presente invención está relacionada con la transformación del CO₂ a productos de interés, tales como el formiato (HCOO⁻) mediante un reactor electroquímico tipo filtro prensa mejorado y adaptado para su uso en un aparato electroquímico. El reactor electroquímico tipo filtro prensa y su uso en un aparato electroquímico proporciona HCOO⁻ con alta eficiencia (EF), alta concentración y velocidad de producción de HCOO⁻ a la vez que se disminuye el consumo energético.

ES 2 823 929 A1

DESCRIPCIÓN**SISTEMA DE REACCIÓN PARA CONVERSIÓN DE CO₂****CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención está relacionada con el sector medioambiental y la valorización y transformación del CO₂ a productos de interés, tales como el formiato (HCOO⁻). Particularmente se refiere a un reactor electroquímico tipo filtro prensa y a su uso en un aparato para la transformación de CO₂ en HCOO⁻ con alta eficiencia, rendimiento y bajo consumo energético.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de forma considerable, hasta alcanzar un valor récord de 415 ppm. La electro-reducción del CO₂ a
15 productos de interés es una estrategia prometedora y cada día más interesante, como medida de mitigación del cambio climático. Mediante esta vía, es posible convertir el CO₂ en productos de valor añadido, y al mismo tiempo almacenar la energía procedente de fuentes intermitentes y renovables, como son la energía eólica y solar, en forma de productos químicos. Entre los posibles productos de interés obtenidos por vía electroquímica cabe
20 destacar los hidrocarburos y alcoholes, y en especial medida al ácido fórmico (HCOOH) o formiato (HCOO⁻), debido a su gran uso en la industria agroalimentaria, textil o farmacéutica y su prometedor uso como combustible en las pilas de combustibles y como material de almacenamiento de hidrógeno. Existe un gran interés por el HCOOH y el HCOO⁻ (dependiendo del pH), el cual se traduce en un gran número de estudios previos, centrados
25 en investigar la conversión por vía electroquímica del CO₂, utilizando distintas configuraciones de reactor electroquímico, condiciones de operación, catalizador, entre otros. La conversión por vía electroquímica del CO₂ en HCOOH o HCOO⁻ en modo continuo, es uno de los procesos prometedores que necesita desarrollarse más para su futura implementación industrial.

30

Reactores electroquímicos relacionados con la reducción electroquímica CO₂ a HCOO⁻ fueron divulgados posteriormente por A del Castillo et al. Journal of CO₂ Utilization 18 (2017) 222–228. Dichos reactores comprendían estaño (Sn) como material electrocatalítico en el cátodo en forma de partículas entre 10 y 15 nm, que se emplearon soportadas en carbono
35 en forma de electrodos particulados. Las partículas de Sn obtenidas se utilizaron para

preparar cátodos de difusión de gas (Gas Diffusion Electrodes, GDE). Se observaron mejoras en la concentración de HCOO^- , pero a expensas de reducir la Eficiencia Faradaica (EF) (55%) y aumentar el consumo energético significativamente.

- 5 Recientemente, catalizadores comprendiendo nanopartículas de Bismuto (Bi) soportadas en carbono en el cátodo fueron divulgados por Díaz-Sainz G et al. Journal of CO_2 Utilization, 34 (2019) 12-19. A diferencia de los estudios de Díaz-Sainz G et al. Catalysis Today, estos cátodos se usaron en electrodos de difusión de gas (Gas Diffusion Electrodes, GDE), en lugar de en la denominada configuración de electrodos de membrana recubiertos de catalizador (Catalyst Coated Membrane Electrodes, CCME). Los resultados proporcionados mostraron mejoras en la EF y resultados modestos de en tanto a la concentración de HCOO^- así como un incremento significativo del consumo de energía con el aumento de la concentración de HCOO^- . Por ello, es necesario desarrollar aparatos y procesos para reducir el CO_2 y a la vez obtener productos de alto valor industrial como HCOO^- , que consigan
- 10 simultáneamente una alta concentración de producto, una alta eficiencia energética, en términos de EF hacia la producción de HCOO^- proporcionando un bajo consumo energético (energía requerida por kmol de producto objetivo, HCOO^-).
- 15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

- 20 La presente invención está relacionada con un reactor electroquímico de filtro de prensa preparado para proporcionar formiato (referido como HCOO^-) mediante reducción electroquímica del CO_2 .

El primer aspecto de la invención comprende un reactor electroquímico filtro prensa que

25 comprende:

- a. Un compartimento catódico que comprende cátodo (5), donde se lleva a cabo el proceso de reducción del CO_2 a HCOO^- ,
- b. Un compartimento anódico que comprende ánodo (10),
- c. Una membrana de intercambio iónico catiónica (7),
- 30 d. Un colector de corriente (6),

estando el compartimento anódico y el compartimento catódico separados por la membrana de intercambio iónico catiónica (7) de tal manera que ambos compartimentos quedan enfrentados a la membrana de intercambio iónico catiónica

35 (7);

estando dispuesto el colector de corriente (6) entre el cátodo (5) y la membrana de intercambio iónico catiónica (7).

5 El reactor electroquímico filtro prensa del primer aspecto tiene la ventaja que proporciona altas concentraciones de HCOO^- , alta eficiencia energética en términos de Eficiencia Faradaica (EF) hacia la producción de HCOO^- a la vez que se obtienen bajo consumo de energía, medida por ejemplo en KWh requeridos por kmol de HCOO^- obtenido.

10 El segundo aspecto de la invención comprende un aparato electroquímico para convertir CO_2 en HCOO^- .

15 El tercer aspecto de la invención está relacionado con el uso del reactor del filtro de prensa del primer aspecto en la fabricación de un aparato electroquímico adaptado para la conversión de CO_2 en productos de valor añadido, preferiblemente para la conversión en HCOO^- .

20 El cuarto aspecto de la invención está relacionado con el uso del aparato electroquímico del segundo aspecto de la invención para convertir CO_2 en productos de valor añadido, preferiblemente para la conversión en HCOO^- .

25 El reactor electroquímico de filtro de prensa del primer aspecto se puede usar en un aparato electroquímico para producir HCOO^- mediante la reducción electroquímica del CO_2 . El reactor electroquímico de filtro de prensa del primer aspecto se puede usar en el aparato del segundo aspecto de la invención, dicho aparato produce HCOO^- mediante la reducción electroquímica del CO_2 .

30 El aparato del segundo aspecto de la invención está adaptado para proporcionar HCOO^- por reducción electroquímica del CO_2 utilizando un sistema (figura 1) que permite introducir una corriente de CO_2 humidificada, en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, al reactor de filtro de prensa del primer aspecto. El modo de operación del proceso de conversión electroquímica de CO_2 a HCOO^- es continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor de filtro de prensa. El aparato del segundo aspecto de la invención presenta las ventajas de poder obtener altas concentraciones de HCOO^- medidas en g.L^{-1} , alta eficiencia energética en términos de EF hacia la producción de HCOO^- , medido por la eficiencia faradaica EF en %, a la vez que se obtienen el bajo consumo de energía por kmol

35

de HCOO^- medido en KWh.Kmol^{-1} . El aparato del segundo aspecto de la invención además también proporciona altas concentraciones de HCOO^- con una buena velocidad de producción, medida en $\text{mmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

Las anteriores y otras ventajas y características se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización con referencia a las figuras adjuntas, que deben considerarse a título ilustrativo y no limitativo, en los que:

10 La Figura 1 es una representación esquemática del reactor de filtro prensa, primer aspecto de la presente invención. Las flechas representan el recorrido del fluido dentro del reactor de filtro prensa.

La Figura 2 es una representación más detallada de la distribución de los elementos del compartimento catódico y de las capas que puede comprender del cátodo.

15 La Figura 3 es una representación del aparato electroquímico adaptado para convertir CO_2 en HCOO^- de acuerdo al segundo aspecto de la invención. Las flechas representan el recorrido de los reactivos en el aparato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 El primer aspecto de la invención comprende un reactor electroquímico filtro prensa que comprende:

- a. Un compartimento catódico que comprende cátodo (5), donde se lleva a cabo el proceso de reducción del CO_2 a HCOO^- ;
- b. Un compartimento anódico que comprende ánodo (10);
- c. Una membrana de intercambio iónico catiónica (7);
- 25 d. Un colector de corriente (6);

estando el compartimento anódico y el compartimento catódico separados por la membrana de intercambio iónico catiónica (7) de tal manera que ambos compartimentos quedan enfrentados a la membrana de intercambio iónico catiónica (7);

30 y estando dispuesto el colector (6) de corriente entre el cátodo (5) y la membrana de intercambio iónico catiónica (7).

El reactor del primer aspecto de la invención presenta las ventajas ya que proporciona altas concentraciones de HCOO^- , por ejemplo medidas en g.L^{-1} , alta eficiencia energética en términos de EF (eficiencia faradaica EF en %) hacia la producción de HCOO^- , a la vez que se obtienen el bajo consumo de energía por kmol de HCOO^- , por ejemplo medido en KWh.Kmol^{-1} . El aparato del segundo aspecto de la invención además también proporciona altas concentraciones de HCOO^- a la vez que estas concentraciones son obtenidas con una buena velocidad de producción medida en $\text{mmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

10 En una realización particular el primer aspecto de la invención comprende distribuidores de flujo (3) y (9). Los distribuidores de flujo, son elementos adaptados para distribuir corrientes en los compartimentos anódicos y catódicos, dentro del reactor de filtro de prensa. El (9) está situado en el compartimento anódico y (3) en el compartimento catódico.

15 En una realización particular el primer aspecto de la invención comprende una o más carcasas exteriores protectoras o marcos (1) y (12).

En una realización particular el primer aspecto de la invención comprende juntas o marcos tales como los elementos (2), (4), (8) y (11). Las juntas son elementos que bloquean el paso de las corrientes en sus respectivos compartimentos.

20

En una realización preferida el primer aspecto de la invención comprende:

- a. Un compartimento catódico que comprende cátodo (5), donde se lleva a cabo el proceso de reducción del CO_2 a HCOO^- ,
- b. Un compartimiento anódico que comprende ánodo (10),
- 25 c. Una membrana de intercambio iónico catiónica (7),
- d. Un colector de corriente (6),
- e. distribuidores de flujo (3) y (9),

estando el compartimento anódico y el compartimento catódico separados por la membrana de intercambio iónico catiónica (7) de tal manera que ambos compartimentos quedan enfrentados a la membrana de intercambio iónico catiónica (7);

30 y estando dispuesto el colector (6) de corriente entre el cátodo (5) y la membrana de intercambio iónico catiónica (7);

estando los distribuidores de flujo (9) situados en el compartimento anódico y los distribuidores de flujo (3) en el compartimento catódico. Preferiblemente, el reactor del primer aspecto de la invención comprende una o más carcavas exteriores protectoras o marcos (1) y (12) y más preferiblemente, el reactor del primer aspecto de la invención
5 comprende juntas o marcos tales como los elementos (2), (4), (8) y (11).

Las membranas de intercambio iónico son materiales poliméricos que incorporan en su estructura centros iónicos capaces de enlazar, mediante interacciones no covalentes, iones de carga opuesta. Las membranas de intercambio iónico permiten únicamente el paso de
10 iones en una dirección. Las membranas de intercambio iónico están diseñadas para permitir el paso selectivo de iones, ya sean aniones o cationes y pueden ser aniónicas o catiónicas. De este modo, una membrana permeable a cationes está compuesta de polímeros que contienen sustituyentes aniónicos y una membrana permeable a aniones consta de polímeros con sustituyentes catiónicos. En la presente invención la membrana de
15 intercambio iónico es catiónica. La membrana de intercambio iónico catiónica (7) debe activarse en una disolución ácida para poder eliminar posibles impurezas presentes en la membrana, manteniendo al mismo tiempo las propiedades conductoras de la misma. En una realización específica, la disolución ácida puede ser una disolución de ácido clorhídrico 1 N (HCl 1N) y la membrana se activa durante 30 min. Ejemplos de membranas de intercambio
20 catiónico adecuadas tanto la presente invención como para el primer aspecto de la invención serian membranas de ácido perfluorosulfónico (PFSA) tales como copolímeros basados en ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (PTFE). Los copolímeros basados en ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (PTFE, comercializados como Nafion®, incorporan grupos éteres de perfluorovinilo terminados con grupos sulfonados
25 sobre una columna vertebral politetrafluoroetileno (PTFE). Los diferentes grados comercializados tales como Nafion® 112, 115, 117, 211, 212, 430, 450 y 961 son adecuados para todos los aspectos de la invención. Estas membranas mejoran la velocidad del paso de iones a través de la membrana en el interior del reactor filtro prensa.

30 El colector de corriente (6) es una pieza metálica de las mismas dimensiones o dimensiones similares al cátodo (5) y al resto de las placas y marcos que forman el reactor filtro-prensa. El colector de corriente (6) permite el paso de la corriente eléctrica, necesaria para llevar a cabo el proceso de electro reducción de CO₂, a la vez que se deja libre el área geométrica del electrodo de trabajo o GDE. El colector de corriente (6) puede ser una placa de acero
35 recubierto de grafito. Esta disposición del colector de corriente (6) proporciona altas

concentraciones de HCOO^- , alta eficiencia energética en términos de EF hacia la producción de HCOO^- a la vez que se obtienen el bajo consumo de energía por kmol de HCOO^- . Se entiende como eficiencia faradaica (EF) como el porcentaje de la carga suministrada al proceso electroquímico que se emplea para obtener HCOO^- como producto.

5

En la figura 1 se pueden observar los elementos y su disposición en el reactor de filtro de prensa del primer aspecto de la invención. El colector de corriente (6) está dispuesto entre cátodo (5) y la membrana de intercambio iónico catiónica (7). La membrana de intercambio iónico catiónica (7) está dispuesta entre el ánodo o contraelectrodo (10) y el cátodo o electrodo de trabajo (5). El reactor electroquímico filtro prensa puede también estar formado por carcasa exterior protectora o marcos (1) y (12). Los elementos (3) y (9) son distribuidores de flujo de la corriente de CO_2 y de los reactivos del compartimento anódico, respectivamente dentro del reactor de filtro de prensa. El (9) está situado en el compartimento anódico y (3) en el compartimento catódico. Cuando sea necesario el reactor del primer aspecto también comprende juntas o marcos tales como los elementos (2), (4), (8) y (11). Las juntas bloquean el paso de las corrientes de iones, reactivos y/o productos en cada uno de los compartimentos donde se encuentran en el reactor filtro prensa.

En una realización preferida, el colector de corriente (6) es el único elemento existente y dispuesto en el espacio existente entre la membrana (7) y el cátodo (5), por lo que en dicho espacio no se coloca ningún otro elemento; tales como electrodo de referencia, juntas (2, 4, 8 y 11) o placas, proporcionando los efectos técnicos y ventajas mencionadas en el párrafo de arriba

En el compartimento catódico se encuentra el cátodo (5) o electrodo de trabajo y es donde se lleva a cabo el proceso de reducción de CO_2 a HCOO^- . En una realización particular el cátodo (5) utilizado corresponde a un electrodo con configuración de electrodo de difusión de gas (referido como GDE). Preferiblemente el cátodo (5) tiene un área geométrica de 10 cm^2 . En una realización particular, el cátodo (5) está formado por 3 capas. En una realización preferida el cátodo (5) del primer aspecto comprende un soporte carbonoso (5a), una capa microporosa (5b) y una capa catalítica (5c). Un soporte carbonoso (5a) se entiende como un material que contiene carbono que actúa como soporte de por ejemplo un catalizador. Un material adecuado como capa carbonosa (5a) es un material que comprenda compuestos de fibra de carbono, por ejemplo: Toray Paper TGP-H-60, TGP-H-120, TGP-H-60, Sigracet 35 BC, CNT/Sigracet 24 BC.

En una realización preferida la capa microporosa (5b) comprende polvo de carbono, preferiblemente, la capa microporosa (5b) comprende polvo de carbono y un agente aglomerante. Tanto el polvo de carbono como el agente aglomerante deben facilitar la
5 difusión de los reactivos en dicha capa. Polvo de carbono adecuado para el primer aspecto de la invención se pueden ser; pigmentos negros en polvo de carbono, por ejemplo, Vulcan XC72R.

Un agente aglomerante adecuado para la invención son compuestos formados por cadenas de fluoro-polímeros, por ejemplo: PTFE

10

En una realización preferida la capa microporosa (5b) comprende una carga de polvo de carbono de entre 1 hasta 4 mg.cm⁻², preferiblemente de entre 1 hasta 3 mg.cm⁻², más preferiblemente de 2 mg.cm⁻².

15 En una realización preferida, la capa microporosa (5b) se obtiene mediante la deposición directa de una tinta que comprende; polvo de carbono, preferiblemente pigmentos negros en polvo de carbono y un agente aglomerante, preferiblemente compuestos formados por cadenas de fluoropolímeros y un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos típicos serían, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etanol-1,2-diol, propanol-1,2-diol,
20 ciclohexanol, etilenglicol o sus mezclas. La mezcla obtenida al preparar la tinta se seca en un rango de temperatura entre 40-120 °C, usando los medios apropiados para eliminar el disolvente hasta obtener la capa microporosa (5b).

En una realización preferida, la capa catalítica (5c) comprende nanopartículas de bismuto
25 y/o nanopartículas estaño, plomo, indio o mezclas de los mismos, preferiblemente las nanopartículas de estos metales están dispuestas en un soporte de carbono. El soporte de carbono es un material que comprende carbono. Preferiblemente, la capa catalítica (5c) comprende nanopartículas de bismuto dispuestas en un soporte de carbono, las cuales proporcionan una mejora en la concentración de HCOO⁻ obtenida. En una realización más
30 preferida, la capa catalítica comprende nanopartículas de bismuto dispuestas en un soporte de carbono y un aglutinante (también referido como binder). Aglutinantes adecuados para la invención serian copolímeros sulfonados o fluorados, como por ejemplo Nafion®, un copolímero basado en tetrafluoretileno sulfonado. Las nano partículas de Bismuto también

se pueden obtener siguiendo el procedimiento de la referencia Ávila-Bolívar et al. J. Molecules, 24(11), art. No. 2032.

5 La capa catalítica (5c) comprende una carga de nanopartículas de bismuto dispuestas en un soporte de carbono de 0,25 hasta 3 mg.cm⁻², preferiblemente de entre 0,5 hasta 2 mg.cm⁻², más preferiblemente de entre 0,75 hasta 2 mg.cm⁻². La concentración de HCOO⁻, la velocidad de producción de HCOO⁻ y la EF obtenida se mejoran en los intervalos preferidos. A su vez el consumo energético disminuye.

10 En una realización preferida las nanopartículas de bismuto tienen un tamaño de medio partícula, medido por microscopio electrónico de transmisión (referido como TEM), entre 0,2 hasta 30 nm, más preferiblemente entre 3 hasta 20 nm, más preferiblemente entre 5 hasta 15 nm, incluso más preferiblemente sobre 10 nm. Las nanopartículas de Bismuto proporcionan una mejora en la concentración de HCOO⁻ y en la EF obtenida.

15 En el compartimento anódico del reactor de filtro se encuentra el ánodo (10) donde tiene lugar la reacción de oxidación de una disolución básica. La disolución básica, preferiblemente comprende hidróxido potásico, hidróxido sódico o mezclas de ambos. Preferiblemente la disolución básica se encuentra en una concentración comprendida entre
20 0,1 M hasta 3 M, más preferiblemente entre 0.5 M hasta 1,5 M, incluso más preferiblemente sobre 1 M.

El reactor de filtro de prensa del primer aspecto comprende un elemento para bloquear el flujo del anolito hacia la membrana, preferiblemente el elemento es una junta. El reactor de
25 filtro del primer aspecto puede comprender otros elementos, tales como distribuidores de flujo, placas y marcos.

El reactor de filtro de prensa del primer aspecto presenta unas condiciones óptimas de densidad de corriente que están entre 10 hasta 500 mA.cm⁻², preferiblemente entre 45 hasta
30 100 mA.cm⁻².

El reactor electroquímico de filtro de prensa del primer aspecto se puede usar en un aparato electroquímico para convertir CO₂ en HCOO⁻.

El aparato del segundo aspecto permite introducir una corriente de CO₂ humidificada, en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, a un reactor electroquímico filtro prensa, proporcionando valores altos de concentración de HCOO⁻ y EF. El modo de operación del proceso de conversión electroquímica de CO₂ a HCOO⁻ es continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor. Los reactivos en el segundo aspecto de la invención comprenden CO₂ humidificado y la disolución básica introducidas en los compartimentos catódico y anódicos, respectivamente.

El segundo aspecto de la invención está relacionado con un aparato electroquímico para convertir CO₂ en HCOO⁻ que comprende los siguientes elementos:

- a. Un reactor de filtro prensa según el primer aspecto de la invención,
- b. Un mezclador de evaporación controlada (referido como CEM),
- c. Controlador de flujo másico de agua,
- d. Controlador de flujo másico de CO₂,

Donde el CEM está configurado para alimentar una corriente gaseosa de CO₂ directamente al compartimento catódico del filtro de prensa;

estando el aparato electroquímico configurado para llevar a cabo un proceso de conversión electroquímica de CO₂ a HCOO⁻ en continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor.

El reactor de filtro de prensa del aparato electroquímico del segundo aspecto comprende el compartimento catódico y el cátodo (5) de acuerdo al primer aspecto de la invención.

El aparato del segundo aspecto de la invención presenta las ventajas de poder obtener altas concentraciones de HCOO⁻, por ejemplo medidas en g.L⁻¹, alta eficiencia energética en términos de EF hacia la producción de HCOO⁻, medido por la eficiencia faradaica EF en %, a la vez que se obtienen un bajo consumo de energía por kmol de HCOO⁻, medido en KWh.Kmol⁻¹. El aparato del segundo aspecto de la invención además también proporciona altas concentraciones de HCOO⁻ a la vez que estas concentraciones son obtenidas con una buena velocidad de producción medida en mmol.m⁻².s⁻¹.

En la figura 3 se pueden observar los elementos y su disposición en el aparato del segundo aspecto de la invención. Reactor de Filtro de prensa (13), CEM (14), controlador de flujo

másico de agua (15), controlador de flujo másico de CO₂ (16), separador de fases (17). Las flechas representan la distribución en el aparato.

De manera general, el aparato electroquímico del segundo aspecto de la invención, también
5 puede comprender un potencióstato (18), una bomba peristáltica (19) en el compartimento anódico y un tanque de alimentación (20). La disposición de dichos elementos también se encuentra representada en la figura 3.

El aparato electroquímico del segundo aspecto de la invención permite introducir una
10 corriente gaseosa humidificada de CO₂ alimentada al compartimento catódico del reactor filtro de prensa. En una realización preferida, la corriente gaseosa humidificada de CO₂ está alimentada por el CEM directamente en el compartimento catódico. En una realización preferida, el aparato electroquímico del segundo aspecto está configurado de manera que el CEM está adaptado para controlar la temperatura y la cantidad de agua de la corriente
15 gaseosa humidificada de CO₂ antes de su entrada en el reactor de filtro de prensa. Por lo tanto, donde la corriente gaseosa de CO₂ humidificada se alimenta en el reactor de filtro de prensa en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa. Preferiblemente, la corriente gaseosa humidificada de CO₂ no está alimentada al reactor de filtro de prensa como una mezcla que comprende CO₂ y un electrolito líquido.

20 El aparato electroquímico del segundo aspecto de la invención comprende un controlador de flujo másico de agua y controlador de flujo másico de CO₂, ambos están configurados para regular el caudal de la alimentación de agua y CO₂ respectivamente.

25 En una realización preferida el controlador de flujo másico de agua está adaptado para proporcionar un caudal de alimentación de agua entre 0,1 hasta 120 g.h⁻¹, preferiblemente entre 0,3 hasta 50 g.h⁻¹, más preferiblemente de 0,5 hasta 20 g.h⁻¹.

En una realización preferida el controlador de flujo másico de CO₂ está adaptado para
30 proporcionar un caudal de alimentación de CO₂ entre 40 hasta 2000 mL.min⁻¹, preferiblemente entre 80 hasta 300 mL.min⁻¹ más preferiblemente de 100 hasta 200 mL.min⁻¹. En una realización más preferida el controlador de flujo másico de agua está adaptado para proporcionar un caudal de alimentación de agua entre 0,5 hasta 20 g.h⁻¹ y un caudal de alimentación de CO₂ entre 100 hasta 200 mL.min⁻¹. De este modo el CO₂ humidificado se
35 alimenta al reactor de filtro prensa en condiciones controladas de humedad proporcionando

buenas concentraciones de HCOO^- , alta eficiencia energética en términos de EF a la vez que se obtienen el bajo consumo de energía.

- 5 En una realización preferida el aparato del segundo aspecto comprende una sonda de humedad relativa, situada entre el reactor de filtro prensa y el CEM la cual está adaptada para controlar la humedad relativa de la corriente gaseosas de CO_2 humidificada, antes de ser alimentada al reactor de filtro prensa.
- 10 En una realización preferida el aparato del segundo aspecto controla la temperatura de la corriente gaseosa humidificada a la salida de los controladores, de modo que sea la misma que la temperatura a la entrada del reactor de filtro de prensa, preferiblemente la temperatura es temperatura ambiente, más preferiblemente entre 15-30 °C, más preferiblemente entre 20-25 °C. La temperatura se controla por medio de una sonda de
- 15 temperatura.

El aparato electroquímico del segundo aspecto comprende un separador de flujo de fases gas-líquido, preferiblemente el separador de flujos está situado a la salida del reactor de filtro de prensa.

20

El aparato del segundo aspecto permite introducir una corriente de CO_2 humidificada, en condiciones controladas de temperatura, a un reactor electroquímico filtro prensa. El modo de operación del proceso de conversión electroquímica de CO_2 a HCOO^- es continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor.

25

El aparato del segundo aspecto permite la obtención de HCOO^- por reducción electroquímica del CO_2 utilizando el reactor de filtro de primer aspecto de la invención que permite introducir una corriente de CO_2 humidificada, en condiciones controladas de temperatura, al reactor de filtro de prensa del primer aspecto. El modo de operación del

30 proceso de conversión electroquímica de CO_2 a HCOO^- es continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor.

Método para medir el tamaño de partícula de las nanopartículas del catalizador, por ejemplo, para medir el tamaño de las nanopartículas de Bismuto.

Las nano partículas de Bismuto soportadas o dispuestas en un soporte de carbono fueron medidas mediante el método de microscopia de transmisión electrónica (TEM). Las imágenes se obtuvieron con un microscopio tipo JEOL JEM-2010 si se trabaja a 200 kV y con un JEOL JEM-1400 Plus para trabajar a 120 kV. La muestra se preparó por dispersión de partículas de las nanopartículas bismuto. La carga de las partículas de Bismuto se midió experimentalmente por espectroscopia de absorción atómica (AAS) usando el aparato SpectrAA-220 FS. Una cantidad conocida de nano partículas de Bismuto soportadas o dispuestas en un soporte de carbono se trató con ácido nítrico (HNO_3), seguido de un proceso de filtrado. La muestra se diluyó usando una solución acuosa de HNO_3 al 2% en peso.

Ejemplo 1: Preparación del reactor electroquímico filtro prensa y del aparato electroquímico para convertir CO_2 en HCOO^- .

El reactivo del compartimento anódico o anolito se ha preparado utilizando una disolución básica de KOH 1M con un caudal de $5,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El ánodo (10), [DSA/ O_2 (Ir-MMO (óxido metálico mixto, sobre platino), fue usado como contra electrodo. El área geométrica del electrodo es de 10 cm^2 . El electrodo de trabajo, o cátodo (5) comprendido en el compartimento catódico se preparó en tres capas, una capa microporosa (5b), una capa catalítica (5c) y una capa carbonosa (5a). En primer lugar, la capa microporosa (5b) se fabricó depositando una carga de $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de polvo de carbono y una carga de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de nanopartículas de bismuto soportadas o dispuestas en un soporte de carbono en la capa catalítica (5c). Toray Paper TGPH-60 ha sido utilizado como soporte carbonoso (5a). La capa microporosa (5b) se obtuvo preparando una mezcla de Vulcan XC72R (polvo de carbono) y PTFE (agente aglomerante) en una proporción 40/60, diluida en isopropanol (disolvente orgánico). Esta capa se introdujo en un horno mufla durante 30 minutos a 623K. La capa catalítica (5c) es una mezcla de catalizador no comercial soportado en carbono de bismuto y Nafion® (binder) en una proporción 70/30, diluida la mezcla catalizador-Nafion® al 3% en isopropanol (disolvente orgánico). Las nano partículas de Bismuto obtenidas tienen un tamaño medio de partícula de 9,3 nm siendo las partículas quasi-esféricas, medido por TEM (microscopio electrónico de transmisión). El cátodo (5) fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en la referencia: Beatriz Ávila-Bolívar et al. Molecules 2019, 24, 2032.

Los compartimentos anódico y catódico están separados por una membrana de intercambio catiónica (7). Esta membrana (7) se activó con una disolución ácida (HCl 1N) durante 30 min. Posibles impurezas presentes en la membrana (7) (Nafion 117®) se eliminaron, manteniendo a la vez las propiedades conductoras de la misma y permitiendo su activación.

5 La densidad de corriente suministrada en el reactor electroquímico fue de $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante un tiempo de 90 minutos. El área geométrica de los electrodos es de 10 cm^2 .

La corriente de salida fue analizada en términos de concentración de HCOO^- , siendo la concentración de la misma de $337 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Otros parámetros analizados fueron la EF hacia el HCOO^- , la velocidad de producción de HCOO^- y el consumo energético por kmol de HCOO^- , siendo del 89%, $2,08 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y de $180 \text{ kWh}\cdot\text{kmol}^{-1}$ respectivamente. Todos los experimentos reportados anteriormente fueron hechos por duplicado, presentando una desviación estándar del 4.9%.

15 Una corriente gaseosa de CO_2 se humidificó con un caudal de CO_2 de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y un caudal de agua de $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$. Dicha corriente fue alimentada al reactor de prensa a temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Tanto la temperatura como la corriente humidificada fueron controladas a la entrada del reactor filtro prensa, mediante una sonda de humedad relativa y temperatura.

20 **Ejemplo 2:** Preparación del reactor electroquímico filtro de prensa y del aparato electroquímico para convertir CO_2 en HCOO^- .

El reactivo del compartimento anódico o anolito se ha preparado utilizando una disolución básica de KOH 1M con un caudal de $5,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El ánodo (10), [DSA/O₂(Ir-MMO (óxido de metal mixto) sobre platino), fue usado como contra electrodo. El área geométrica del electrodo es de 10 cm^2 .

El electrodo de trabajo, o cátodo (5) comprendido en el compartimento catódico se preparó en tres capas, una capa microporosa (5b), una capa catalítica (5c) y una capa carbonosa (5a). En primer lugar, la capa microporosa (5b) se fabricó depositando una carga de $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de polvo de carbono y una carga de $0,75 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de nanopartículas de bismuto soportadas o dispuestas en un soporte carbono en la capa catalítica. Toray Paper TGPH-60 ha sido utilizado como soporte carbonoso (5a). La capa microporosa (5b) se obtuvo preparando una mezcla de Vulcan XC72R (polvo de carbono) y PTFE (agente aglomerante) en una proporción 40/60, diluida en isopropanol (disolvente orgánico). Esta capa se introdujo

en un horno mufla durante 30 minutos a 623K. La capa catalítica (5c) es una mezcla de catalizador no comercial soportado en carbono de bismuto y Nafion® (aglutinante) en una proporción 70/30, diluida la mezcla catalizador-Nafion® al 3% en isopropanol (disolvente orgánico). Las nano partículas de bismuto obtenidas tienen un tamaño medio de partícula de 9,3 nm siendo las partículas quasi-esféricas, medido por TEM (microscopio electrónico de transmisión). El cátodo (5) fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en la referencia Ávila-Bolívar et al. J. Molecules, 24(11), art. no. 2032.

Los compartimentos anódico y catódico están separados por una membrana de intercambio catiónica (7). Esta membrana (7) se activó con una disolución ácida (HCl 1N) durante 30 min. Posibles impurezas presentes en la membrana (7) (Nafion 117®) se eliminaron, manteniendo a la vez las propiedades conductoras de la misma y permitiendo su activación. La densidad de corriente suministrada en el reactor electroquímico fue de 45 mA.cm⁻² durante un tiempo de 90 minutos. El área geométrica de los electrodos es de 10 cm².

La corriente de salida fue analizada en términos de concentración de HCOO⁻, siendo la concentración de la misma de 201 g.L⁻¹. Otros parámetros analizados fueron la EF hacia el HCOO⁻, la velocidad de producción de HCOO⁻ y el consumo energético por kmol de HCOO⁻, siendo del 71%, 1,66 mmol.m⁻².s⁻¹ y de 208 kWh.kmol⁻¹ respectivamente. Todos los experimentos reportados anteriormente fueron hechos por duplicado, presentando una desviación estándar del 3.4%.

Una corriente gaseosa de CO₂ se humidificó con un caudal de CO₂ de 200 mL.min⁻¹ y un caudal de agua de 0,5 g.h⁻¹. Dicha corriente fue alimentada al reactor de prensa a temperatura ambiente (20 C). Tanto la temperatura como la corriente humidificada fueron controladas a la entrada del reactor filtro prensa, mediante una sonda de humedad relativa y temperatura.

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
|--|-----------|-----------|
| Electrodo | GDE Bi/C | GDE Bi/C |
| Producción HCOO ⁻ (mmol.m ⁻² .s ⁻¹) | 2,08 | 1,66 |
| Eficiencia faradaica (%) | 89% | 71% |
| Concentración HCOO ⁻ (g.L ⁻¹) | 337 | 201 |
| Consumo energético (kWh.kmol ⁻¹) | 180 | 208 |

Tabla 1: resumen con los resultados de los ejemplos 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Un reactor electroquímico de filtro de prensa que comprende:
- 5 a. Un compartimento catódico que comprende cátodo (5), donde se lleva a cabo el proceso de reducción del CO₂ a HCOO⁻;
- b. Un compartimento anódico que comprende ánodo (10);
- c. Una membrana de intercambio iónico catiónica (7);
- d. Un colector de corriente (6);
- 10 estando el compartimento anódico y el compartimento catódico separados por la membrana de intercambio iónico catiónica (7) de tal manera que ambos compartimentos quedan enfrentados a la membrana de intercambio iónico catiónica (7);
- estando dispuesto el colector de corriente (6) entre el cátodo (5) y la membrana de intercambio iónico catiónica (7).
- 15
2. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende por lo menos 2 distribuidores de flujo (9) y (3), estando el distribuidor de flujo (9) situado en el compartimento anódico y distribuidor de flujo (3) en el compartimento catódico.
- 20
3. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una o más carcasas exteriores protectora o marcos (1) y (12), preferiblemente, el reactor electroquímico de filtro comprende juntas o marcos (2), (4), (8) y (11).
- 25
4. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la membrana de intercambio iónico (7) está húmeda.
- 30
5. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde no existe ningún otro elemento interpuesto en el espacio entre la membrana de intercambio iónico catiónica (7) y el colector de corriente (6).
6. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde no existe ningún electrodo de referencia, juntas (2, 4, 8 y 11) o placas interpuestas en el espacio entre la membrana de intercambio iónico catiónica (7) y el colector de corriente (6).

7. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cátodo (5) del elemento a) es electrodo de difusión de gases (GDE), preferiblemente el cátodo (5) tiene un área geométrica de 10 cm^2 .
- 5 8. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cátodo (5) comprende 3 capas; preferiblemente el cátodo (5) comprende un soporte carbonoso (5a), una capa microporosa (5b) y una capa catalítica (5c).
- 10 9. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa microporosa (5b) comprende polvo de carbono, preferiblemente, donde la capa microporosa (5b) comprende polvo de carbono y un agente aglomerante, más preferiblemente, el polvo de carbono son pigmentos negros de polvo de carbono y el agente aglomerante es un compuesto que comprende cadenas de fluoro-polímeros.
- 15 10. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa microporosa (5b) comprende una carga polvo de carbono de entre 1 hasta 4 mg.cm^{-2} , preferiblemente de entre 1 hasta 3 mg.cm^{-2} , más preferiblemente de 2 mg.cm^{-2} , preferiblemente, el polvo de carbono son pigmentos negros de polvo de carbono
- 20 11. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la capa microporosa (5b) es obtenida mediante la deposición directa de una tinta que comprende; polvo de carbono, un agente aglomerante y un disolvente orgánico.
- 25 12. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa catalítica (5c) comprende nanopartículas de bismuto, estaño, plomo y/o indio, preferiblemente las nanopartículas están dispuestas en un soporte de carbono.
- 30 13. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa catalítica (5c) comprende nanopartículas de bismuto, preferiblemente las nanopartículas están dispuestas en un soporte de carbono.
14. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, nanopartículas de bismuto dispuestas en un soporte de carbono y un aglutinante.

15. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa catalítica (5c) comprende una carga de nanopartículas de bismuto dispuestas en un soporte de carbono de 0,25 hasta 3 mg.cm⁻², preferiblemente de entre 0,5 hasta 2 mg.cm⁻², más preferiblemente de entre 0,75 hasta 1,5 mg.cm⁻².
- 5
16. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanopartículas de bismuto tienen un tamaño de medio partícula, medido por TEM, entre 0,2 hasta 30 nm, más preferiblemente entre 3 hasta 20 nm, más preferiblemente entre 5 hasta 15 nm, incluso más preferiblemente sobre 10 nm.
- 10
17. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la alimentación del compartimento anódico comprende una disolución básica, preferiblemente de hidróxido potásico, hidróxido sódico o mezclas. Preferiblemente la disolución básica se encuentra en una concentración comprendida entre 0,1 hasta 3 M, más preferiblemente entre 0,5 hasta 1,5 M, incluso más preferiblemente sobre 1 M.
- 15
18. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un elemento para bloquear el flujo del anolito hacia la membrana, preferiblemente el elemento es una junta.
- 20
19. Reactor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende otros elementos, tales como distribuidores de flujo, placas y marcos.
20. Reactor electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las condiciones óptimas de densidad de corriente están entre 10 hasta 500 mA.cm⁻², preferiblemente entre 45 hasta 100 mA.cm⁻².
- 25
21. Un aparato electroquímico para convertir CO₂ en HCOO⁻ que comprende los siguientes elementos:
- 30
- a. Un reactor de filtro prensa según a las reivindicaciones 1-20
 - b. Un mezclador de evaporación controlada (CEM)
 - c. Controlador de flujo másico de agua,
 - d. Controlador de flujo másico de CO₂
- donde el CEM está configurado para alimentar una corriente gaseosa de CO₂ directamente al compartimento catódico del filtro de prensa;
- 35

estando el aparato electroquímico configurado para llevar a cabo un proceso de conversión electroquímica de CO_2 a HCOO^- en continuo y con un solo paso de los reactivos por el reactor.

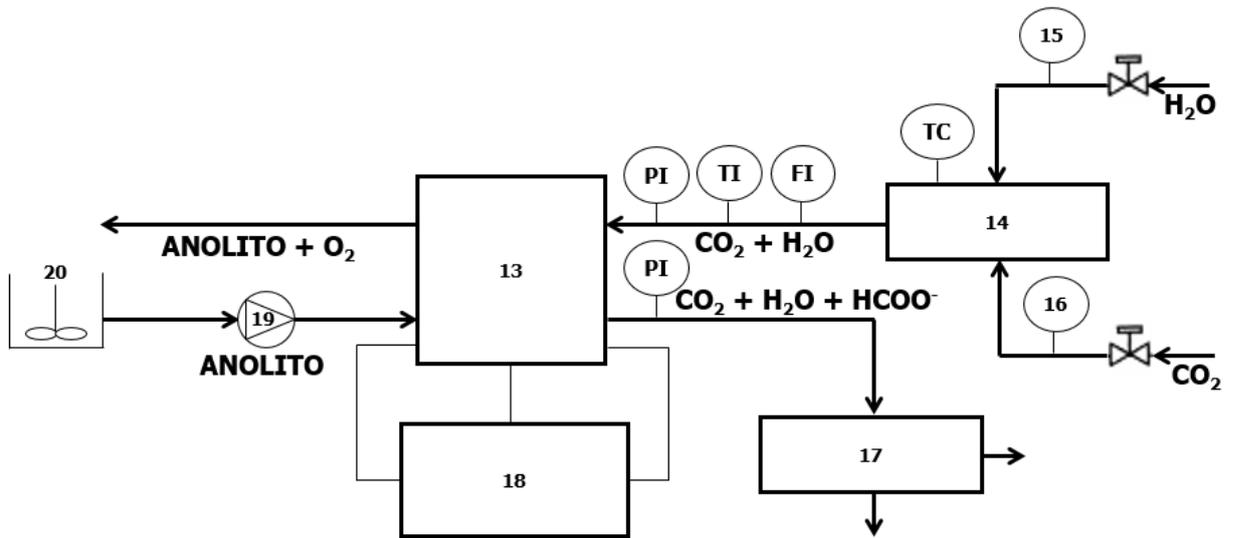
- 5 22. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1-21, donde el filtro de prensa comprende el compartimento catódico y el cátodo (5) según a las reivindicaciones 5-14.
- 10 23. Aparato según las reivindicaciones 21-22, donde la corriente gaseosa de CO_2 alimentada al compartimento catódico del reactor filtro de prensa está humidificada.
24. Aparato según la reivindicación anterior, donde la corriente gaseosa humidificada de CO_2 esta alimentada por el CEM directamente en el compartimento catódico.
- 15 25. Aparato según la reivindicación anterior donde el CEM está además configurado para controlar la temperatura de la corriente gaseosa humidificada de CO_2 .
- 20 26. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 24-25, donde el CO_2 no está alimentado al reactor de filtro de prensa como una mezcla que comprende CO_2 y un electrolito líquido.
- 25 27. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 21-26 donde la corriente gaseosa de CO_2 humidificada se alimenta en el reactor de filtro de prensa en condiciones controladas de temperatura.
28. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 21-27 donde el controlador de flujo másico de agua y controlador de flujo másico de CO_2 están configurados para regular el caudal de la alimentación de agua y CO_2 respectivamente.
- 30 29. Aparato según a la reivindicación 21-28 donde el caudal de alimentación de agua varía entre caudales entre 120 hasta $0,1 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, preferiblemente entre 50 hasta $0,3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, más preferiblemente de 20 hasta $0,5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$.

30. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 21 a la 29 donde el caudal de CO₂ varía entre 40 hasta 2000 mL.min⁻¹, preferiblemente entre 80 hasta 300 mL.min⁻¹ más preferiblemente de 100 hasta 200 mL.min⁻¹.
- 5 31. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 21-30 que comprende una sonda de humedad relativa, situada entre el reactor de filtro de prensa y el CEM la cual está preparada para controlar la humedad relativa de la corriente gaseosas de CO₂ humidificada, antes de ser alimentada al reactor de filtro de prensa.
- 10 32. Aparato según a cualquiera de las reivindicaciones 21-31, donde la temperatura de la corriente gaseosa humidificada a la salida de los controladores sea la misma que la temperatura a la entrada del reactor de filtro de prensa, preferiblemente la temperatura es temperatura ambiente, más preferiblemente entre 15-30 °C, más preferiblemente entre 20-25 °C.
- 15 33. Aparato según la reivindicación 32 donde la temperatura se controla por medio de una sonda de temperatura.
- 20 34. Aparato de la reivindicación 21-33 que comprende un separador de flujo de fases gas-líquido, preferiblemente el separador de flujos de fases está situado a la salida del reactor filtro de prensa.
- 25 35. Uso del reactor según las reivindicaciones 1-20 en la fabricación de un aparato para la conversión de CO₂ en productos de valor añadido, preferiblemente para la conversión en HCOO⁻.
- 30 36. Uso del aparato según las reivindicaciones 21-34 para la conversión de CO₂ en productos de valor añadido, preferiblemente para la conversión en HCOO⁻.
- 30 37. Uso del aparato según las reivindicaciones 21-34 para la obtención de HCOO⁻.

Figura 2

| |
|-----------|
| 7 |
| 6 |
| 5c |
| 5b |
| 5a |

Figura 3





②① N.º solicitud: 202030174

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2020

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C25B9/20** (2006.01)
C25B1/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | DÍAZ-SAINZ GUILLERMO et al. . Catalyst coated membrane electrodes for the gas phase CO2 electroreduction to formate. Disponible online 04/12/2018. Catalysis Today , 2020, Vol. 346, Páginas 58 a 64. figuras 1 - 2, páginas 59 - 60 | 1-37 |
| A | US 2017037522 A1 (DIOXIDE MAT INC) 09/02/2017, figura 4, párrafos [221 - 225] | 1-37 |
| A | MERINO GARCÍA JAVIER. Electrorreducción de dióxido de carbono en fase gas para la producción de hidrocarburos. Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria, 00/03/2018, Páginas 1 a 168. figuras 2.3 -y 2.4; páginas 34 - 35 | 1-37 |
| A | DÍAZ- SAINZ et al. CO2 electroreduction to formate: Continuous single-pass operation in a filter-press reactor at high current densities using Bi gas diffusion electrodes. Journal of CO2 Utilization, 04/06/2019, Vol. 34, Páginas 12 a 19. páginas 13 - 15; figuras 1 - 3. | 1-37 |
| A | KOPLJAR et al. Electrochemical reduction of CO2 to formate at high current density using gas diffusion electrodes. Journal of Applied Electrochemistry , 24/08/2014, Vol. 44, Páginas 1107-1116. página 1108, párrafo [4] - página 1109, párrafo[3]; figura 1 | 1-37 |
| A | SOURADIP MALKHANDI et al. Electrochemical conversion of carbon dioxide to high value chemicals using gas-diffusion electrodes. Current Opinion in Chemical Engineering, 25/11/2019. figuras 1 - 3, tabla 2 | 1-37 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.10.2020

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, PATENW, XPESP, CAPLUS