



(11)

**EP 3 757 253 A1**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**30.12.2020 Patentblatt 2020/53**

(51) Int Cl.:  
**C25B 1/00 (2006.01)**      **C25B 1/10 (2006.01)**  
**C25B 9/08 (2006.01)**      **C25B 11/03 (2006.01)**  
**C25B 15/02 (2006.01)**      **C25B 15/08 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **19182017.4**

(22) Anmeldetag: **24.06.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
 Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft  
80333 München (DE)**

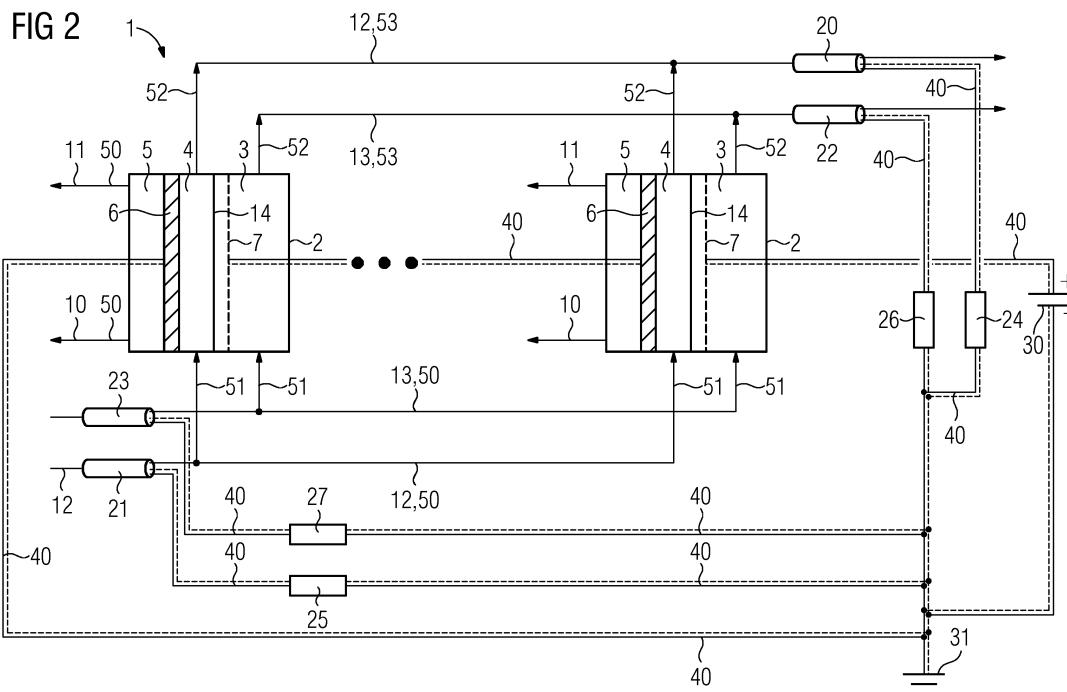
(72) Erfinder:  

- **Fleck, Robert  
91325 Adelsdorf (DE)**
- **Hanebuth, Marc  
90482 Nürnberg (DE)**
- **Landes, Harald  
90607 Rückersdorf (DE)**

### **(54) ELEKTROLYSESYSTEM UND VERFAHREN ZUM SPEICHERN ELEKTRISCHER ENERGIE MITTELS DES ELEKTROLYSESYSTEMS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Elektrolysesystem und ein Verfahren zum Speichern elektrischer Energie mittels des Elektrolysesystems. Es erfolgt zunächst das Bereitstellen eines Elektrolysesystems mit wenigstens einer Elektrolysezelle, wobei die Elektrolysezelle einen Kathodenraum aufweist, wobei in dem Kathodenraum eine Kathode angeordnet ist und die Kathode als eine Gasdiffusionselektrode ausgestaltet ist. Die Elektrolysezelle umfasst für jeden Elektrolyt eine Zuleitung und eine Ableitung. Das Elektrolysesystem umfasst auch wenigstens

eine erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung, die in einer der Ableitungen angebracht ist. Es wird eine erste Leitfähigkeit oder eine von der Leitfähigkeit abhängige Größe mit der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen. Anschließend wird ein Gasdurchbruchspunkt durch die Gasdiffusionselektrode mittels Auswertens der ersten Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängige Größe in Relation zu einem Referenzwert in einer Auswertevorrichtung bestimmt.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Elektrolysesystem und ein Verfahren zum Speichern elektrischer Energie mittels des Elektrolysesystems.

5 **[0002]** Die Nachfrage nach Strom schwankt im tageszeitlichen Verlauf stark. Auch die Stromerzeugung schwankt mit zunehmendem Anteil an Strom aus erneuerbaren Energien während des Tagesverlaufs. Um ein Überangebot an Strom in Zeiten mit viel Sonne und starkem Wind bei niedriger Nachfrage nach Strom ausgleichen zu können, benötigt man regelbare Kraftwerke oder Speicher, um diese Energie zu speichern.

10 **[0003]** Eine der derzeitig angedachten Lösungen ist das Umwandeln von elektrischer Energie in Wertprodukte, die insbesondere als Plattformchemikalien, insbesondere Ethen, Methan, Ethan, oder Synthesegas, welches Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umfasst, dienen können. Eine mögliche Technik zur Umwandlung der elektrischen Energie in Wertprodukte stellt die Elektrolyse dar.

15 **[0004]** Die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff stellt eine im Stand der Technik bekannte Methode dar. Aber auch die Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid zu Wertstoffen, insbesondere zu Kohlenstoffmonoxid wird seit einigen Jahren erforscht und es gibt Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine Kohlenstoffdioxidmenge entsprechend des wirtschaftlichen Interesses reduzieren kann. Aktuell werden ca. 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen gedeckt, deren Verbrennungsprozesse eine weltweite Emission von etwa 34000 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre pro Jahr verursacht. Kohlenstoffdioxid gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Eine Verwertung dieses Kohlenstoffdioxids ist daher wünschenswert.

20 **[0005]** Ein mögliches Zelldesign eines Kohlenstoffdioxid Elektrolyseurs umfasst einen Anodenraum und einen Kathodenraum. Im Kathodenraum ist eine Gasdiffusionselektrode als Kathode angeordnet. Eine Gasdiffusionselektrode ist eine poröse Struktur, die eine Gasphase, welche typischerweise das Edukt Kohlenstoffdioxid umfasst, und eine flüssige Phase voneinander trennt. Die flüssige Phase besteht typischerweise aus einer wässrigen Salzlösung, auch Elektrolyt genannt. Um diesen Typ des Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseurs effizient zu betreiben, sollte über der Gasdiffusionselektrode ein definierter Differenzdruck eingestellt werden. Dieser Differenzdruck sollte so gewählt werden, dass die Poren der Gasdiffusionselektrode im Wesentlichen mit Gasphase gefüllt sind. Dieser Betriebspunktes der Gasdiffusionselektrode liegt nahe am Durchbruchspunkt, englisch "Bubble Point". Dieser Durchbruchspunkt bezeichnet den Betriebspunkt, bei dem das Gas beginnt durch die poröse Struktur der Gasdiffusionselektrode hindurch bis in den Elektrolytraum gedrückt zu werden. Dort, wo das Gas auf diese Weise den leitfähigen Elektrolyten verdrängt, sinkt die über den Elektrolytspalt gemittelte Leitfähigkeit, so dass bei gleichem Strom eine höhere Betriebsspannung erforderlich ist: Die Effizienz des Elektrolyse-Prozesses sinkt. Nachteilig kann es zur Schädigung der Gasdiffusionselektrode und anderer Zellkomponenten kommen, da insbesondere der Strom in blasenfreie Elektrolytbereiche ausweicht und dort dann höhere Stromdichten auftreten, die die Alterungsprozesse nachteilig beschleunigen. Das Überschreiten des Durchbruchspunktes sollte somit vermieden werden.

25 **[0006]** Es ist vorteilhaft, den Kohlenstoffdioxid Elektrolyseur möglichst nahe am Durchbruchspunkt zu betreiben. Ein Überschreiten des Durchbruchspunktes muss aber vermieden werden. Der optimale Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode hängt dabei von einigen Faktoren ab. Durch zeitliche Effekte, insbesondere durch ein Quellen der Gasdiffusionselektrode, kann sich der Durchbruchspunkt mit der Zeit ändern. Somit ändert sich nachteilig auch der optimale Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode. Außerdem wird der Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode von hydrostatischen und dynamischen Effekten beeinflusst, wodurch lokal unterschiedliche Differenzdrücke an der aktiven Fläche einer Gasdiffusionselektrode vorliegen können. Der Differenzdruck zwischen Gas und Elektrolytraum, der an einer bestimmten Stelle in der Zelle oder in den entsprechenden Zuleitungen gemessen wird, ist erkennt den Durchbruchspunktes somit nachteilig nur sehr ungenau.

30 **[0007]** Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur und ein Verfahren zum Betreiben eines Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseurs anzugeben, welches eine zuverlässige Erkennung des Durchbruchspunktes erreicht und somit ein möglichst effizientes Umsetzen des Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseurs am Durchbruchspunkt ermöglicht.

35 **[0008]** Die Aufgabe wird mit einem Elektrolysesystem gemäß Anspruch 1 und einem Verfahren zum Betreiben eines Elektrolysesystems gemäß Anspruch 10 gelöst.

40 **[0009]** Das erfindungsgemäße Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse umfasst wenigstens eine Elektrolysezelle, wobei eine Elektrolysezelle einen Kathodenraum umfasst. In dem Kathodenraum ist eine Kathode angeordnet. Die Kathode ist als eine Gasdiffusionselektrode ausgestaltet. Die Elektrolysezelle umfasst wenigstens eine erste Zuleitung und eine erste Ableitung zum Führen eines Katholyten. Das Elektrolysesystem umfasst wenigstens eine erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in der ersten Ableitung angeordnet ist. Die Leitfähigkeitsmessvorrichtung ist zum Messen der Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen Größe und zum Erzeugen eines Messsignals geeignet. Das Elektrolysesystem umfasst weiterhin eine Auswertevorrichtung zum Bestimmen eines Durchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode basierend auf dem ersten Messsignal der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung in

Relation zu einem Referenzwert.

**[0010]** Das erfindungsgemäße Verfahren zum Betreiben eines Elektrolysesystems zur Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse umfasst zunächst das Bereitstellen eines Elektrolysesystems. Das Elektrolysesystem umfasst wenigstens eine Elektrolysezelle. Eine Elektrolysezelle umfasst einen Kathodenraum. In dem Kathodenraum ist eine Kathode angeordnet. Die Kathode ist als eine Gasdiffusionselektrode ausgestaltet. Die Kathode umfasst wenigstens eine erste Zuleitung und eine erste Ableitung zum Führen eines Katholyten. Das Elektrolysesystem umfasst wenigstens eine erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in der ersten Ableitung angeordnet ist, zum Messen der Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen Größe und zum Erzeugen eines Messsignals. Das Elektrolysesystem umfasst auch eine Auswertevorrichtung zum Bestimmen eines Gasdurchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode basierend auf dem Messsignal der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung in Relation zu einem Referenzwert. Die Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen proportionalen Größe wird mittels der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen und ein erstes Messsignal wird erzeugt. Ein Gasdurchbruchspunkt durch die Gasdiffusionselektrode wird basierend auf dem Messsignal der Leitfähigkeitsmessvorrichtung in Relation zu einem Referenzwert bestimmt.

**[0011]** Es hat sich gezeigt, dass sich die Leitfähigkeit in der ersten Ableitung der Elektrolysezelle, also der Katholytableitung, in Abhängigkeit des Betriebspunktes, insbesondere des Durchbruchspunkt der Gasdiffusionselektrode, verändert. Wird der Durchbruchspunkt, engl.: "Bubble Point", überschritten, so gelangen Gasbläschen in den Elektrolyten. Der Elektrolyt mit den Gasbläschen verlässt den Kohlenstoffdioxid-Elektrolyseur und strömt durch die Leitfähigkeitsmessvorrichtung. Aufgrund der Gasbläschen im Elektrolyten wird die Leitfähigkeit des Elektrolyts herabgesetzt. Es ist somit vorteilhaft möglich, den Durchbruchspunkt der Gasdiffusionselektrode zuverlässig anhand eines Abfalls der Leitfähigkeit zu bestimmen.

**[0012]** In einer vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als das Messsignal eine Leitfähigkeit oder ein Spannungsabfall verwendet. Vorteilhaft kann sowohl über eine direkte Leitfähigkeitsmessung in dem Elektrolyten, insbesondere in dem Katholyten, als auch über eine von der Leitfähigkeit abhängige Größe, nämlich einem Spannungsabfall in dem Elektrolyten, der Durchbruchspunkt über die Gasdiffusionselektrode zuverlässig bestimmt werden.

**[0013]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird der Referenzwert zeitlich vor dem ersten Messsignal mit der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen. Vorteilhaft wird so nur ein Messaufbau in einer Elektrolysezelle benötigt, um den Durchbruchspunkt zu bestimmen. In der Auswertevorrichtung werden die Messsignale insbesondere auf einem Datenträger gespeichert und der Durchbruchspunkt wird anhand mehrerer zeitlich versetzter Messsignale ausgewertet. Zweckmäßigerweise erfolgt die zeitlich frühere Messung vor einem Durchbruch durch die Gasdiffusionselektrode, also bevor eine signifikante Gasmenge in der Ableitung in dem Elektrolyten vorliegt. Es ist insbesondere sinnvoll die Leitfähigkeit oder eine von der Leitfähigkeit abhängige Größe, insbesondere einen Spannungsabfall, an der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung bereits ab Inbetriebnahme der Elektrolysezelle zu messen. Wird die Leitfähigkeit geringer, so kann auf einen Durchbruchspunkt durch die Gasdiffusionselektrode geschlossen werden.

**[0014]** Die Auswertung und somit Bestimmung des Durchbruchspunktes kann insbesondere beruhend auf folgenden Zusammenhängen erfolgen:

Der Elektrolytvolumenstrom, der in eine Elektrolysezelle im Wesentlichen frei von Gasblasen eingeführt wird, insbesondere der Katholyteingangsstrom, beträgt  $J_{L1}$ . Ein flüssiger Elektrolytvolumenstrom, der die Elektrolysezelle, insbesondere den Kathodenraum, verlässt, beträgt  $J_{L2}$ , wenn die Gasdiffusionselektrode unterhalb des Bubble-Points betrieben wird. Die Leitfähigkeit des flüssigen Katholyten in der Zuleitung oder Hauptzuleitung beträgt  $\sigma_{L1}$ . Die Leitfähigkeit des flüssigen Elektrolyten in der Ableitung oder Hauptableitung beträgt  $\sigma_{L2}$ . Der flüssige Katholyteingangsstrom und der flüssige Katholytausgangsstrom sind im Wesentlichen gleich. Es gibt lediglich geringe Abweichungen durch eine geringfügige Änderung der Elektrolytzusammensetzung durch die Zellreaktion und eine geringe Temperaturerhöhung. Daher können folgende Annahmen getroffen werden:

$$J_{L2} \approx J_{L1} \text{ und } \sigma_{L2} \approx \sigma_{L1} \quad \text{Gleichung 1}$$

**[0015]** Die Katholytableitung aus der Elektrolysezelle und die Hauptableitung des Elektrolyverteilers enthält bei einem Betriebspunkt unterhalb des Gas-Durchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode nur wenige Blasen. Die wenigen Blasen entstehen durch eine Freisetzung geringer Reaktionsmengen auf der Katholytseite der Gasdiffusionselektrode. Der Gasvolumenstrom, der im Katholyt in Form einer Zweiphasenströmung mitgeführt wird, beträgt  $J_{G0}$ . Gleichung 2 beschreibt näherungsweise die Leitfähigkeit  $\sigma_2$  in einem Volumenelement nach der Elektrolysezelle unter Berücksichtigung dieses Gasanteils. Dabei entspricht  $\sigma_2$  der Leitfähigkeit vor einem Gasdurchbruch durch die Gasdiffusionselektrode. Aufgrund der Annahme aus Gleichung 1, kann die Gesamt-Leitfähigkeit  $\sigma_2$  auch mittels der Leitfähigkeit des Elektrolyten vor der Elektrolysezelle  $\sigma_{L1}$  und dem Elektrolytvolumenstrom  $J_{L1}$  näherungsweise beschrieben werden.

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_{L2} J_{L2}}{J_{L2} + J_{G0}} \approx \frac{\sigma_{L1} J_{L1}}{J_{L1} + J_{G0}}$$
Gleichung 2

- 5 [0016] Bei Erreichen des Durchbruchpunktes tritt ein mit dem Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode rasch ansteigender Gasstrom  $J_{GE}$  vom Eduktgasraum durch die Gasdiffusionselektrode in den Katholyt über und führt dort entsprechend zu einem starken Anstieg des Gasvolumenstroms hin zu ( $J_{G0} + J_{GE}$ ). Die Leitfähigkeit  $\sigma'_2$  entspricht der Leitfähigkeit nach einem Gasdurchbruch durch die Gasdiffusionselektrode. Die Leitfähigkeit sinkt entsprechend der Gleichung 3.

10

$$\sigma'_2 = \frac{\sigma_{L2} J_{L2}}{J_{L2} + J_{G0} + J_{GE}} \approx \frac{\sigma_{L1} J_{L1}}{J_{L1} + J_{G0} + J_{GE}}$$
Gleichung 3

- 15 [0017] Da sich bei einem Gasdurchbruch rasch  $J_{GE} \gg J_{G0}$  einstellt, gilt folgende Näherung:

$$\frac{\sigma'_2}{\sigma_1} = \frac{J_{L1}}{J_{L1} + J_{GE}}$$
Gleichung 4

20

- [0018] Der Gasdurchbruch durch die Gasdiffusionselektrode ist über eine Verminderung der Leitfähigkeit oder über ein Verringern eines Spannungsabfalls, gemessen in einem ersten Messwiderstand in der ersten Ableitung, also durch ein indirektes Messen der Leitfähigkeit in der Katholytableitung um den in Gleichung 5 angegebenen Faktor messbar. Dieser Wert der Leitfähigkeit  $\sigma'_2$  kann zeitlich nacheinander mehrmals aufgenommen werden. Ein Absinken des Wertes deutet auf einen Gasdurchbruch durch die Gasdiffusionselektrode hin.

25

$$\sigma'_2 = \left( \frac{J_{L1} + J_{G0}}{J_{L1} + J_{GE}} \right) \sigma_2$$
Gleichung 5

30

- [0019] Vorteilhaft wird in diesem Fall nur eine Messvorrichtung eingesetzt, die mehrmals zeitlich hintereinander Messwerte aufnimmt und ein Messignal ausgibt.

- [0020] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird der Referenzwert mittels einer zweiten Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in einer Zuleitung der Elektrolysezelle angeordnet ist, gemessen. In anderen Worten umfasst das Elektrolysesystem nun zwei Leitfähigkeitsmessvorrichtungen. Die erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung misst die Leitfähigkeit oder eine von der Leitfähigkeit abhängige Größe nach der Elektrolysezelle in einer ersten Ableitung, insbesondere in einer Katholytableitung. Die zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung misst die Leitfähigkeit oder eine von der Leitfähigkeit abhängende Größe vor der Elektrolysezelle, also in einer Zuleitung zur Elektrolysezelle. Der Messwert der zweiten Leitfähigkeitsmessvorrichtung stellt dann den Referenzwert für eine Auswertung des Durchbruchspunktes dar.

- [0021] Vorteilhaft kann mit der in Gleichung 4 beschriebenen Näherung die Leitfähigkeit in der Katholytableitung beschrieben werden. Mit dieser Näherung kann ein Referenzwert ohne eine zeitlich frühere Messung bestimmt werden. Es wird als Referenzwert eine Leitfähigkeit oder ein Spannungsabfall an dem Elektrolytzulauf gemessen. Daraus kann auf die den Gasvolumenstrom  $J_{GE}$  in der Ableitung der Elektrolysezelle geschlossen werden und somit der Durchbruchspunkt bestimmt werden. Vorteilhaft kann somit in Echtzeit der Betriebspunkt der Gasdiffusionselektrode bestimmt werden, da keine zeitlich vorherigen Messungen nötig sind.

- [0022] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst das Elektrolysesystem eine Regelvorrichtung zum Regeln eines Differenzdruckes über der Gasdiffusionselektrode in Abhängigkeit des Messsignals der Leitfähigkeitsmessvorrichtung. In anderen Worten heißt das, dass in dem Fall, dass das Auswerten ergibt, dass ein Gasdurchbruchspunkt überschritten ist, der Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode mittels der Regelvorrichtung vermindert wird. Das Regelsystem ermöglicht somit vorteilhaft, die Elektrolysezelle möglichst nah am Gasdurchbruchspunkt zu betreiben und bei einem Gasdurchbruch die Druckdifferenz derart zu vermindern, dass der Betriebspunkt der Gasdiffusionselektrode unterhalb des Gasdurchbruchpunktes bleibt.

- [0023] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung weist die erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung Leitfähigkeitssensoren oder Widerstandsmessstrecken in der ersten Ableitung und/oder in der ersten Zuleitung auf. Alternativ oder zusätzlich weist das Elektrolysesystem eine zweite Zuleitung in die Elektrolysezelle und eine zweite Ableitung aus der Elektrolysezelle zum Führen eines Anolyten auf. Eine zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung weist dann auch Leitfähigkeitssensoren oder Widerstandsmessstrecken in der zweiten Zuleitung und/oder der zweiten

Ableitung auf. Vorteilhaft sind dies robuste Messeinheiten, welche wartungsarm sind und zuverlässig messen.

**[0024]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst die erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung eine erste Steuerelektrode zur Aufnahme von Streuströmen und einen ersten Messwiderstand zum Messen eines ersten Spannungsabfalls. Die wenigstens eine erste Steuerelektrode ist in der ersten Ableitung angebracht und der erste Messwiderstand ist elektrisch mit der ersten Steuerelektrode verbunden. In anderen Worten ist der erste Messwiderstand in der elektrischen Leitung angebracht, durch die der Streustrom die Katholytableitung oder die Anolytableitung verlässt. Vorteilhaft kann mittels des ersten Messwiderstands ein Spannungsabfall gemessen werden, welcher abhängig von der Leitfähigkeit ist.

**[0025]** Steuerelektroden sind in Elektrolysesystemen, insbesondere mit wenigstens zwei Elektrolysezellen, die als Stack miteinander verbunden sind, zur Aufnahme von Streuströmen angeordnet. Die einzelnen Elektrolysezellen sind mit Zuleitungen und Ableitungen zur Versorgung mit Elektrolyt verbunden. Die einzelnen Zuleitungen sind, um die Rohrverbindungen effizient zu gestalten wiederum mit einer gemeinsamen Zuleitung, einer Hauptzuleitung, jeweils parallel verbunden. Die Ableitungen sind mit einer gemeinsamen Ableitung, einer Hauptableitung, jeweils parallel verbunden. Die erste und/oder zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung kann auch in dieser Hauptableitung oder Hauptzuleitung angeordnet sein. In anderen Worten ist Ableitung und Zuleitung jeweils ein Oberbegriff, der auch die hier verwendeten Begriffe Hauptableitung oder Hauptzuleitung umfasst.

**[0026]** Durch das Ergänzen dieser bereits in einem Elektrolysesystem vorliegenden Steuerelektroden um einen ersten Messwiderstand, können diese Steuerelektroden zusätzlich zur Aufnahme von Streuströmen auch zur Analyse des Gasdurchbruchpunktes herangezogen werden. Es ist vorteilhafterweise nicht nötig, zusätzliche Sensoren in die Zuleitung und/oder Ableitung des Elektrolysesystems einzubringen.

**[0027]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst das Elektrolysesystem wenigstens zwei Steuerelektroden, wobei die zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung eine zweite Steuerelektrode, die in der Zuleitung der Elektrolysezelle angeordnet ist, aufweist. Die zweite Steuerelektrode ist vorteilhaft elektrisch mit einem zweiten Messwiderstand zum Messen eines zweiten Spannungsabfalls an diesem verbunden. Die zweite Steuerelektrode ist in der Zuleitung zu der Elektrolysezelle, also in Strömungsrichtung vor der Elektrolysezelle, angeordnet. An dem zweiten Messwiderstand wird ein zweiter Spannungsabfall gemessen. Dieser zweite Spannungsabfall wird als Referenzwert eingesetzt. Da der zweite Messwiderstand in Strömungsrichtung vor der Elektrolysezelle angeordnet ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Spannungsabfall dem Spannungsabfall entspricht, bei dem im Elektrolyt im Wesentlichen kein Gas umfassend Kohlenstoffdioxid vorliegt. Vorteilhaft kann somit der Betriebspunkt der Gasdiffusionselektrode in Echtzeit aufgenommen werden. Wird der Durchbruchspunkt überschritten ist somit vorteilhaft ein schnelles Anpassen der Druckdifferenz über der Gasdiffusionselektrode möglich.

**[0028]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung sind die erste und die zweite Steuerelektrode über den ersten und zweiten Messwiderstand auf ein selbes Potential gelegt. Das heißt in anderen Worten, dass zwischen der Steuerelektrode und dem Potentialpunkt der Messwiderstand angeordnet ist.

**[0029]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung sind die erste und die zweite Steuerelektrode über den jeweils ersten Messwiderstand oder den zweiten Messwiderstand geerdet. Das heißt in anderen Worten, dass zwischen der Steuerelektrode und dem Erdungspunkt der Messwiderstand angeordnet ist. Vorteilhaft verhindert dieser Aufbau eine Korrosion von Elektrolysesystemteilen, die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehen, da die Elektroden den Elektrolyten erden.

**[0030]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung ist die Kathode der Elektrolysezelle mit einem Minuspol einer Spannungsquelle elektrisch verbunden und der Minuspol ist geerdet. Somit wirken sämtliche Steuerelektroden kathodisch. Dies hat den Vorteil, dass eine Vielzahl an Materialen für die Steuerelektrode einsetzbar ist. Insbesondere können reduktionsstabile Metalle, insbesondere Silber, eingesetzt werden.

**[0031]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst die Elektrolysezelle einen Anodenraum und den Kathodenraum. Der Anodenraum ist von dem Kathodenraum durch eine Membran getrennt. Als Membran wird hier sowohl ein Diaphragma als auch eine klassische Membran bezeichnet. Die Aufgabe dieser Membran ist es, Gase zu trennen und Ionen zu leiten, um einen elektrischen Strom aufzubringen. Vorteilhaft werden in dem Anodenraum und dem Kathodenraum getrennt voneinander unterschiedliche Produkte, insbesondere Gase, produziert. Diese können den Elektrolyseur dann auch getrennt verlassen, was vorteilhaft ein Auftrennen der Produkte überflüssig macht. Da Trennprozesse einen hohen Energiebedarf haben, wird vorteilhaft auch Energie gespart. Das macht den Elektrolyseur energieeffizient.

**[0032]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung ist die erste und/oder zweite Steuerelektrode längs entlang der Elektrolytleitung wenigstens 10 cm, besonders bevorzugt wenigstens 50 cm von der Elektrolysezelle entfernt angeordnet. Dies hat den Vorteil, dass größere elektrische Verluste durch hohe Erdungströme vermieden werden. Insbesondere wird der Anteil des elektrischen Widerstands des Elektrolyten größer in Relation zum gesamten gemessenen Widerstand, wobei sich der gesamte Widerstand im Wesentlichen aus dem Widerstand der Rohrleitung, dem Messwiderstand und dem elektrischen Widerstand zusammensetzt. Dadurch wird die Veränderung des Spannungsabfalls am Durchbruchspunkt größer, je weiter die Messstelle von der Elektrolysezelle entfernt ist. In

anderen Worten wird die Messqualität vorteilhaft besser, wenn die Steuerelektrode wenigstens 10 cm, besonders bevorzugt wenigstens 50 cm von der Elektrolysezelle entfernt ist.

**[0033]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung sind die Leitfähigkeitsmesselektroden als Rohrabschnitte in der Zuleitung und/oder Ableitung der Elektrolysezelle ausgebildet. Die Rohrabschnitte weisen dabei insbesondere einen Zu- oder Ableitungsdurchmesser auf. Die Länge der Rohrabschnitte entspricht insbesondere höchstens der Länge von einigen Leitungsdurchmessern der Leitung, in der sie angeordnet sind. Eine Wandstärke der Rohrabschnitte kann dabei 0,1 mm bis einige mm betragen. Vorteilhaft sind bei diesen Wandstärken mechanische Stabilität und Standzeit auch im Fall eines schwachen korrosiven Angriffs gewährleistet.

**[0034]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung erfolgt das Auswerten derart, dass die Leitfähigkeitsmesswerte über die Zeit detektiert wird. Die Werte können in einer Datenspeichereinrichtung gespeichert und in einer Datenauswerteeinrichtung ausgewertet werden. Insbesondere kann ein Grenzwert festgelegt werden, ab welchem Spannungsabfall ein Gasdurchbruchspunkt (Bubble-Point) erreicht wurde.

**[0035]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung erfolgt das Auswerten der Leitfähigkeit mit dem Referenzwert, also einer zeitlich früheren Leitfähigkeit oder einer Leitfähigkeit, gemessen in der Zuleitung der Elektrolysezelle, mittels eines Verhältniswertes aus Leitfähigkeit und dem Referenzwert. Es ist möglich als Grenzwert ein festes Verhältnis der beiden Größen zueinander anzugeben. Es ist ebenso möglich, den Grenzwert für den Verhältniswert dynamisch an die Elektrolysezelle anzupassen und insbesondere Alterungseffekte mit zu betrachten.

**[0036]** In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst das Elektrolysesystem eine Elektrolytkonditionierungsanlage. Die Elektrolytkonditionierungsanlage stellt Elektrolyte für die Kohlendioxidelektrolyse bereit. Weiterhin können die Elektrolyte nach der Kohlendioxidelektrolyse zurück in die Elektrolytkonditionierungsanlage geführt werden, wo sie regeneriert werden. Insbesondere heißt das, sie werden gereinigt und gekühlt und/oder ein pH-Wert wird eingestellt.

**[0037]** Weitere Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Figuren. Darin zeigen schematisch:

Figur 1 ein Elektrolysesystem mit zwei Elektrolysezellen und Leitfähigkeitsmessvorrichtungen;

Figur 2 ein Elektrolysesystem mit zwei Elektrolysezellen, Steuerelektroden und Messwiderständen;

Figur 3 ein elektrisches Ersatzschaltbild eines Ausschnitts des Elektrolysesystems;

Figur 4 einen ersten Verlauf eines Spannungsabfalls in dem ersten Messwiderstand über der Zeit und einen Differenzdruck über der Zeit;

Figur 5 einen zweiten Verlauf eines Spannungsabfalls in dem ersten Messwiderstand über der Zeit und einen Differenzdruck über der Zeit.

**[0038]** Figur 1 zeigt ein Elektrolysesystem 1 mit zwei Elektrolysezellen 2. Typischerweise werden deutlich mehr als zwei Elektrolysezellen 2, insbesondere 50 bis 100 Elektrolysezellen 2 in einem Elektrolysestack und somit in einem Elektrolysesystem 1 angeordnet. Dies wird in Figur 1 durch Punkte angedeutet. Der Übersicht halber werden in der Figur aber lediglich zwei Elektrolysezellen 2 dargestellt.

**[0039]** Eine Elektrolysezelle 2 umfasst eine Trennmembran 14, welche die Elektrolysezelle 2 in einen Anodenraum 3 und einen Kathodenraum unterteilt. Diese Trennmembran 14 kann auch als Diaphragma ausgestaltet sein. In dem Kathodenraum ist eine Kathode 6, in diesem Beispiel eine Gasdiffusionselektrode, angeordnet. Die Kathode 6 unterteilt den Kathodenraum in einen ersten Kathodenteilraum 4 und einen zweiten Kathodenteilraum 5. In dem Anodenraum 3 ist eine Anode 7 angeordnet. Zweckmäßigerweise sind sowohl die Kathode 6 als auch die Anode 7 elektrisch angebunden.

**[0040]** In den zweiten Kathodenteilraum 5 wird ein Gas umfassend im Wesentlichen Kohlenstoffdioxid 10 zugeführt. Dieser wird an der Kathode 6 zu Wertstoffen, insbesondere zu Kohlenstoffmonoxid, umgesetzt. Das Gas umfassend Kohlenstoffmonoxid 11 verlässt den zweiten Kathodenteilraum 5. In den ersten Kathodenteilraum 4 wird ein flüssiger Katholyt 12 zugeführt. Das Zuführen des Katholyts 12 in die Elektrolysezellen 2 erfolgt parallel aus einer Hauptzuleitung 50 eines Elektrolytverteilers. Von dieser Hauptzuleitung 50 führen Zuleitungen 51 in den ersten Kathodenteilraum 4 der jeweiligen Elektrolysezelle 2. In den Anodenraum 3 wird ein flüssiger Anolyt 13 geführt.

**[0041]** Dieser wird ebenfalls über eine Hauptzuleitung 50 parallel in die einzelnen Elektrolysezellen 2 zugeführt. Von der Hauptzuleitung 50 führt wiederum eine Zuleitung zu den einzelnen Elektrolysezellen 2.

**[0042]** Der Katholyt verlässt wiederum über eine Ableitung 52 die Elektrolysezelle 2. Die Ableitung 52 führt in eine Hauptableitung 53. An diese Hauptableitung 53 sind die Ableitungen 52 aus dem ersten Kathodenteilraum 4 der Elektrolysezellen 2 parallel angeschlossen. Der Anolyt verlässt ebenfalls über eine Ableitung 52 den Anodenraum 3 und wird zu einer Hauptableitung 53 geführt. An diese Hauptableitung 53 sind wiederum die Ableitungen 52 parallel ange-

schlossen.

**[0043]** Um die Schnittstellen mit der Umgebung räumlich zu konzentrieren verlassen alle Elektrolyt Zu- und Ableitungen den Stack vorteilhaft auf einer Seite. Dies ist in Figur 1 aus Gründen der Übersicht nicht zu sehen. Meist werden Steuerelektroden aus Silber auf negativem Potential eingesetzt werden. Sie werden dann in die Elektrolyt Zuleitungen und Ableitungen auf der negativen Stackseite eingesetzt. Die Polarität der Steuerelektroden ist allgemein unabhängig von der Polung des jeweiligen Stack-Endes wählbar. Es ist ebenso möglich, den elektrolytseitigen Stackanschluss auch in die Stackmitte zu legen. Dann werden die Schnittstellen des Elektrolysesystems zur Umgebung über die Stackoberfläche verteilt.

**[0044]** In diesem Beispiel sind in den Hauptableitungen 53 jeweils eine erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung 15 angeordnet. In den Hauptzuleitungen 50 sind jeweils zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtungen 16 angeordnet. Die ersten und zweiten Leitfähigkeitsmessvorrichtungen 15, 16 sind über Datenübertragungsleitungen 61 mit einer Auswertevorrichtung 60 verbunden.

**[0045]** Die erste und die zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung 15, 16 messen die Leitfähigkeit in dem Elektrolyten und erzeugen ein Messsignal. Das Messsignal wird über die Datenübertragungsleitung 61 an eine Auswertevorrichtung 60 übermittelt. Die Auswertevorrichtung wertet das Verhältnis der Leitfähigkeit gemessen an der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung 15 in dem Katholyt nach der Elektrolysezelle 2 zu der Leitfähigkeit gemessen an der zweiten Leitfähigkeitsmessvorrichtung 16 in dem Katholyt vor der Elektrolysezelle aus. Sobald das Verhältnis aufgrund der verminderten Leitfähigkeit der Gasblasen eines Gasdurchbruchs durch die Gasdiffusionselektrode 6 kleiner wird, gibt die Auswertevorrichtung die Information aus, dass ein Durchbruchspunkt der Gasdiffusionselektrode 6 überschritten wurde.

**[0046]** Figur 2 zeigt ein zweites Beispiel eines Elektrolysesystems mit zwei Elektrolysezellen und Steuerelektroden mit Messwiderständen. Der Aufbau der Elektrolysezellen entspricht dem Aufbau der Elektrolysezellen des ersten Beispiels aus Figur 1.

**[0047]** In diesem Beispiel sind als erste und zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtungen in den Hauptzuleitungen 50 und den Hauptableitungen 53 Steuerelektroden angeordnet. Diese Steuerelektroden sollen korrosiv wirkende Streuströme in den wässrigen Elektrolyten, also Anolyt 13 und Katholyt 12, von der Umgebung des Elektrolysestacks fernhalten. Die Zellen werden typischerweise elektrisch seriell zu einem, insbesondere einem bipolaren, Stack zusammengeschlossen. Die auftretenden Streuströme werden über die Steuerelektroden aus den Elektrolytleitungen abgeleitet und gelangen so nicht über die Elektrolyte in die an die Elektrolysezelle angeschlossenen Anlagenteile.

**[0048]** In diesem Beispiel sind die Steuerelektroden als metallische Rohrstücke ausgeführt. Diese sind nur über die Messwiderstände elektronisch an das negative Ende des Stacks angebunden. Durch diese metallischen Rohrstücke können die Elektrolyte geleitet werden. Die metallischen Rohrstücke weisen insbesondere den Umfang der Rohrleitung auf, in der sie angebracht sind. Mithilfe von Verschraubungen werden sie an Kunststoffleitungen angebunden. Vorteilhaft haben die Steuerelektroden so eine einfach herzustellende Geometrie. Weiterhin besteht eine elektronische Verbindung zu dem negativen Stackende, beziehungsweise der Kathode nur über die Messwiderstände.

**[0049]** In diesem Ausführungsbeispiel umfasst das Elektrolysesystem 1 vier Steuerelektroden. Eine erste Steuerelektrode 20 ist in der Hauptableitung 53 des Katholyts 12 angeordnet. Eine zweite Steuerelektrode 21 ist in der Hauptzuleitung 50 des Katholyts 12 angeordnet. Eine dritte Steuerelektrode 22 ist in der Hauptableitung 53 des Anolyts 13 angeordnet. Eine vierte Steuerelektrode 23 ist in der Hauptzuleitung 50 des Anolyts 13 angeordnet.

**[0050]** Die Steuerelektroden werden auf ein definiertes Potenzial, in diesem Beispiel das Potential des negativen Stackendes gelegt, das auch den Erdungspunkt bildet. Zwischen den Steuerelektroden 20, 21, 22, 23 und dem Erdungspunkt 31 ist jeweils ein Messwiderstand 24, 25, 26, 27, englisch Shunt, angeordnet. Mit jedem dieser Messwiderstände wird ein Spannungsabfall gemessen, mit dem wiederum die über den Messwiderstand (engl.: shunt) abfließenden Streuströme bestimmt werden können.

**[0051]** Durchmesser und Länge der Rohrleitungen sind in Abhängigkeit der Widerstände der Rohrleitung  $R_R$ , der Steuerelektrode  $R_M$  und des Messwiderstands  $R_M$  zu wählen. Der Widerstand der Rohrleitungen  $R_R = L/(\sigma A)$  ( $L$ : Rohrlänge,  $A$ : Querschnittsfläche) zwischen dem Anschluss am Stack mit dem Potential  $U_{HV}$  und der Steuerelektrode muss so hoch sein, dass der durch ihn zur Steuerelektrode fließende Strom  $I_{SE} = U_{HV} / (R_E + R_M + R_R)$  an dieser Steuerelektrode und dem Messwiderstand eine Spannung  $U$  erzeugt, die ein Volt nicht wesentlich überschreiten sollte:  $1V > U = I_{SE}(R_E + R_M)$ . Damit sind geerdete, elektrolytseitig angebundene, elektrisch-leitende Anlagenteile vor der korrosiven Wirkung jenes Streustromanteils geschützt, der über die Steuerelektrode nicht abgeleitet werden konnte. Das bedeutet, dass  $R_E$  und  $R_M$  gegenüber  $R_R$  vernachlässigbar sein müssen.

**[0052]** Typische Hauptverteilerspannungen liegen je nach Auslegung des Zellstapels (engl.: "stacks") im Bereich von 10 V bis 100 V, woraus  $R_R/(R_E + R_M) > 10$  folgt. Erdungsströme im Bereich von 1 A bis 10 A sind tolerierbar. Ein Messwiderstand  $R_M$  von 10 mΩ reicht aus, um gut messbare Signale > 10 mV für die Leitfähigkeitsmessung zu erzeugen, die andererseits so klein sind, dass sie die Qualität der Erdung des Elektrolyten nicht negativ beeinflussen. Technisch sinnvolle Rohrlängen liegen somit in einem Bereich von 0,5 m bis 3 m. Größere elektrische Verluste (> 0,1% der Nennlast) durch Joule'sche Wärmefreisetzung und Gasentwicklung an der Steuerelektrode aufgrund der Erdungsströme sind dann ausgeschlossen.

**[0053]** In diesem Beispiel sind die Steuerelektroden nicht in unmittelbarer Nähe der Elektrolysezellen 2 angeordnet, sondern in einem Abstand von wenigstens 10 cm, besonders bevorzugt von 50 cm bis zu 2 m von der Elektrolyse Zelle 2 entfernt. Die mit Elektrolyt gefüllte Leitung wirkt dabei als elektrischer Widerstand, der einen zu großen Streustrom verhindert.

5 **[0054]** In diesem Beispiel ist die Spannungsquelle so mit den Steuerelektroden verschaltet, dass der Minuspol der Spannungsquelle geerdet ist. Somit wirken sämtliche Steuerelektroden 20 bis 23 kathodisch. Vorteilhaft steht eine größere Auswahl an Material für die Steuerelektroden zur Verfügung. Besonders bevorzugt werden reduktionsstabile Metalle, insbesondere in diesem Beispiel Silber, eingesetzt.

10 **[0055]** Figur 3 zeigt ein elektrisches Ersatzschaltbild eines Ausschnitts des Elektrolysesystems 1 anhand einer Ableitung 52 eines Anolyten. Der Elektrolysestack 33 umfasst mehrere Elektrolysezellen 2 mit einer Zellspannung  $U_Z$ . Diese sind elektrisch in Reihe geschalten. Der Elektrolysestack 33 ist auf der negativen Seite geerdet. Dies vermeidet eine teure bipolare Stromversorgung. Das elektrische Ersatzschaltbild der Anolyt-Zuleitung sieht entsprechend aus, dasjenige der beiden Katholyt führenden Leitungen, 51, 52 unterscheidet sich davon dahingehend, dass der Leitungswiderstand  $R_S$  am positiven Ende entfällt und stattdessen am negativen Ende hinzugefügt wird.

15 **[0056]** Die Verbindung zwischen der Hauptableitung 53 des Elektrolyt-Stacks 3 und der Elektrolytkonditionierungsanlage 17 hat den Stackanschlusswiderstand  $R_P$ . Der aus den Streuströmen resultierende Strom würde über diesen Widerstand zu der ersten elektronisch leitenden und geerdeten Fläche der Elektrolytkonditionierungsanlage 17 fließen, die sich in Kontakt mit dem Elektrolyten in den Leitungen befindet. Um an dieser Stelle Korrosion zu verhindern, ist vor Eintritt in die Elektrolytkonditionierungsanlage 17 eine geerdete Steuerelektrode 22 angebracht, die die nachfolgenden Komponenten schützt.

20 **[0057]** Die Steuerelektrode 22 ist mit einem dritten Messwiderstand 26 verbunden. Hier wird ein Spannungsabfall 102 gemessen.

25 **[0058]** Figur 4 zeigt den Verlauf des Spannungsabfalls über der Zeit an der ersten Steuerelektrode 20 gemessen mit dem ersten Messwiderstand 24. Auf der x-Achse ist die Zeit 100 aufgetragen. Auf der linken y-Achse ist der Differenzdruck 101 über die Gasdiffusionselektrode aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist der Spannungsabfall 102, welcher an dem ersten Messwiderstand 24 gemessen wurde, aufgetragen. Der Differenzdruck wird über die Zeit erhöht. Der Spannungsabfall über dem ersten Messwiderstand mit 0,1 Ohm bleibt zu Beginn nahezu konstant. Ab dem Differenzdruck, an dem Gasblasen durch die Gasdiffusionselektrode durchbrechen, beginnt ein Sinken des Spannungsabfalls. Anhand des ersten Spannungsabfalls 105, ab dem der Spannungsabfall nicht mehr konstant ist, kann über die Druckabfallkurve ein erster Differenzdruck 106 abgelesen werden, bei dem ein Durchbruchspunkt über die Gasdiffusionselektrode in dem Elektrolysesystem 1 auftritt. Der abfallende Spannungsabfall am ersten Messwiderstand 24 weist auf einen niedrigeren Streustrom hin. Diesem niedrigeren Streustrom liegt ein erhöhter Gasanteil im Katholyt zugrunde. Parameter wie Stromstärke der Elektrolyse und Volumenströme der Medien werden in diesem Beispiel konstant gehalten. Als ein Referenzwert 104 wird in diesem Beispiel der Spannungsabfall eingesetzt, der vor der Erhöhung des Differenzdruck über der Gasdiffusionselektrode zu Beginn vorliegt. Ein erster Spannungsabfall 105 wird dann erkannt, wenn der Spannungsabfall unterhalb des Referenzwertes liegt. Alternativ ist es möglich den Spannungsabfall, der an dem zweiten Messwiderstand 25 gemessen wird als Referenzwert einzusetzen. Sobald der Wert des Spannungsabfalls an dem ersten Messwiderstand 24 von dem Referenz-Spannungsabfall abweicht, kann auf einen Gasdurchbruch durch die Gasdiffusionselektrode geschlossen werden. Für das Bestimmen eines Druckdifferenz, bei der der Durchbruch stattfindet, kann aus dem ersten Spannungsabfall 105 auf die erste Druckdifferenz 106 geschlossen werden. Das Auswerten kann insbesondere in einer Auswertevorrichtung computergestützt erfolgen.

30 **[0059]** Figur 5 zeigt ein zweites Beispiel eines Spannungsabfalls, welcher an dem ersten Messwiderstand 24 gemessen wurde. Wiederum ist auf der x-Achse die Zeit 100 aufgetragen. Auf der linken y-Achse der Differenzdruck 101 und auf der rechten y-Achse der Spannungsabfall 102. In diesem Beispiel wurde der Gasdurchbruchspunkt zeitlich schneller erreicht. Wiederum ist aber gut zu erkennen, dass der anfangs konstante Spannungsabfall 104 nach einer gewissen Zeit abfällt. Von diesem ersten Spannungsabfall 105 kann dann wiederum auf das Vorliegen eines Gasdurchbruchs durch die Gasdiffusionselektrode geschlossen werden. Anhand der Druckdifferenzkurve kann dann wiederum wie in Figur 4 gezeigt, auf den ersten Differenzdruck des Durchbruchspunktes 106 zurückgeschlossen werden.

40 50 Bezugszeichenliste

**[0060]**

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| 1 | Elektrolysesystem        |
| 2 | Elektrolysezelle         |
| 3 | Anodenraum               |
| 4 | erster Kathodenteilraum  |
| 5 | zweiter Kathodenteilraum |

|     |                                      |
|-----|--------------------------------------|
| 6   | Kathode                              |
| 7   | Anode                                |
| 10  | Kohlenstoffdioxid                    |
| 11  | Kohlenstoffmonoxid umfassendes Gas   |
| 5   | 12 Katholyt                          |
| 13  | Anolyt                               |
| 14  | Trennmembran                         |
| 15  | erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung  |
| 16  | zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung |
| 10  | 17 Elektrolytkonditionierungsanlage  |
| 20  | erste Steuerelektrode                |
| 21  | zweite Steuerelektrode               |
| 22  | dritte Steuerelektrode               |
| 23  | vierte Steuerelektrode               |
| 15  | 24 erster Messwiderstand             |
| 25  | 25 zweiter Messwiderstand            |
| 26  | 26 dritter Messwiderstand            |
| 27  | 27 vierter Messwiderstand            |
| 30  | 30 Gleichstromquelle                 |
| 20  | 31 Erdung                            |
| 33  | Stack                                |
| 40  | elektrische Leitung                  |
| 50  | Hauptzuleitung                       |
| 51  | Zuleitung                            |
| 25  | 52 Ableitung                         |
| 53  | Hauptableitung                       |
| 60  | Auswertevorrichtung                  |
| 61  | Datenübertragungsleitung             |
| 100 | Zeit                                 |
| 30  | 101 Differenzdruck                   |
| 102 | Spannungsabfall                      |
| 104 | Referenzwert                         |
| 105 | erster Spannungsabfall               |
| 106 | erster Differenzdruck                |
| 35  | RS Leitungswiderstand                |
| ISN | Streustrom                           |
| RP  | Stackanschlusswiderstand             |
| IP  | Stackanschlussstrom                  |
| UM  | Spannung am dritten Messwiderstand   |
| 40  | UZ Zellspannung                      |

**Patentansprüche**

45 1. Elektrolysesystem (1) zur Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse mit:

- wenigstens einer Elektrolysezelle wobei eine Elektrolysezelle (2) einen Kathodenraum umfasst, wobei in dem Kathodenraum eine Kathode (6) angeordnet ist und die Kathode (6) als eine Gasdiffusionselektrode ausgestaltet ist, wobei die Elektrolysezelle (2) wenigstens eine erste Zuleitung (51) und eine erste Ableitung (52) zum Führen eines Katholyten umfasst,
- wenigstens einer ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in der ersten Ableitung (52) angeordnet ist, zum Messen einer Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen Größe und zum Erzeugen eines Messsignals,
- einer Auswertevorrichtung (60) zum Bestimmen eines Gasdurchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode basierend auf dem Messsignal der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung in Relation zu einem Referenzwert (104).

2. Elektrolysesystem (1) nach Anspruch 1 mit einer Regelvorrichtung zum Regeln eines Differenzdrucks über der

Gasdiffusionselektrode in Abhängigkeit des Messsignals der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung.

- 5        3. Elektrolysesystem (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung Leitfähigkeitssensoren oder Widerstandsmessstrecken in der ersten Zuleitung und/oder in der ersten Ableitung aufweist und/oder das Elektrolysesystem (1) eine zweite Zuleitung und eine zweite Ableitung zum Führen eines Anolyten aufweist und eine zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung Leitfähigkeitssensoren oder Widerstandsmessstrecken in der zweiten Zuleitung und/oder in der zweiten Ableitung aufweist.

- 10      4. Elektrolysesystem (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste Leitfähigkeitsmessvorrichtung eine erste Steuerelektrode zur Aufnahme von Streuströmen und einen ersten Messwiderstand zum Messen eines ersten Spannungsabfalls umfasst, wobei die wenigstens eine erste Steuerelektrode (20) in der ersten Ableitung (52) angebracht ist und wobei der erste Messwiderstand (24) elektrisch mit der ersten Steuerelektrode (20) verbunden ist.

- 15      5. Elektrolysesystem (1) nach Anspruch 4 mit wenigstens zwei Steuerelektroden, wobei die zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung eine zweite Steuerelektrode (21) umfasst, die in der ersten Zuleitung (51) der Elektrolysezelle (2) angebracht ist und mit wenigstens einem zweiten Messwiderstand (25) elektrisch verbunden ist.

- 20      6. Elektrolysesystem (1) nach Anspruch 5, wobei die erste Steuerelektrode (20) über den ersten Messwiderstand (24) und die zweite Steuerelektrode (21) über den zweiten Messwiderstand (25) auf ein selbes Potential, insbesondere Erdpotential, gelegt sind.

- 25      7. Elektrolysesystem (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kathode (6) der Elektrolysezelle (2) mit einem Minuspol einer Spannungsquelle (30) elektrisch verbunden ist und der Minuspol geerdet ist.

- 30      8. Elektrolysesystem (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die wenigstens eine Steuerelektrode (20) längs der Katholytableitung wenigstens 10 cm, insbesondere wenigstens 50 cm, von der Elektrolysezelle (2) entfernt angeordnet ist.

- 35      9. Elektrolysesystem (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die erste und/oder zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung wenigstens teilweise als Rohrabschnitte in der ersten und/oder zweiten Zuleitung (51) und/oder der ersten und/oder zweiten Ableitung (52) der Elektrolysezelle (2) ausgebildet sind.

- 40      10. Verfahren zum Betreiben eines Elektrolysesystems (1) zur Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse mit folgenden Schritten:

- 45      - Bereitstellen eines Elektrolysesystems (1) mit wenigstens einer Elektrolysezelle wobei eine Elektrolysezelle (2) einen Kathodenraum umfasst, wobei in dem Kathodenraum eine Kathode (6) angeordnet ist und die Kathode (6) als eine Gasdiffusionselektrode ausgestaltet ist, wobei die Elektrolysezelle (2) wenigstens eine erste Zuleitung (51) und eine erste Ableitung (52) zum Führen eines Katholyten umfasst, und mit wenigstens einer ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in der ersten Ableitung (52) angeordnet ist, zum Messen der Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen Größe und zum Erzeugen eines Messsignals und mit einer Auswertevorrichtung zum Bestimmen eines Gasdurchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode basierend auf dem Messsignal der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung in Relation zu einem Referenzwert (104),  
- Messen der Leitfähigkeit oder einer von der Leitfähigkeit abhängigen Größe mittels der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung und Erzeugen eines ersten Messsignals,  
- Bestimmen eines Gasdurchbruchpunktes durch die Gasdiffusionselektrode mittels Auswertens des ersten Messsignals in Relation zu einem Referenzwert in der Auswertevorrichtung.

- 50      11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei als das Messignal eine Leitfähigkeit oder ein Spannungsabfall verwendet wird.

- 55      12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei der Referenzwert zeitlich vor dem ersten Messsignal mit der ersten Leitfähigkeitsmessvorrichtung gemessen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei der Referenzwert mittels einer zweiten Leitfähigkeitsmessvorrichtung, welche in einer Zuleitung der Elektrolysezelle angeordnet ist, gemessen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei die erste und/oder die zweite Leitfähigkeitsmessvorrichtung eine erste Steuerelektrode elektrisch verbunden mit einem Messwiderstand umfasst und als Messignal ein Span-

nungsabfall an dem Messwiderstand gemessen wird.

- 15.** Verfahren nach Anspruch 11 oder 14, wobei das Auswerten derart erfolgt, dass ein Verhältnis des ersten Messsignals und des Referenzwertes (104) gebildet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG 1

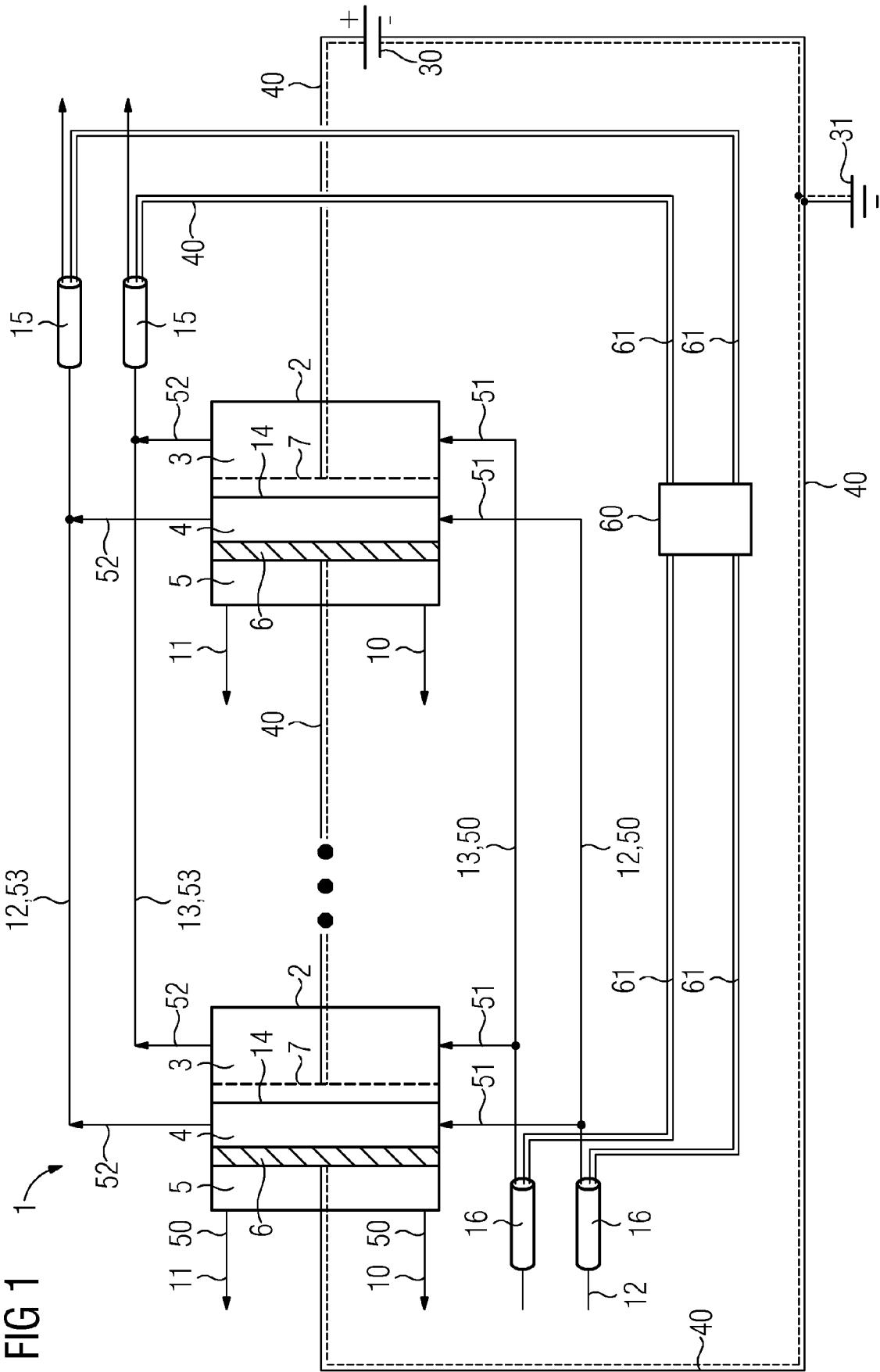


FIG 2 12,53

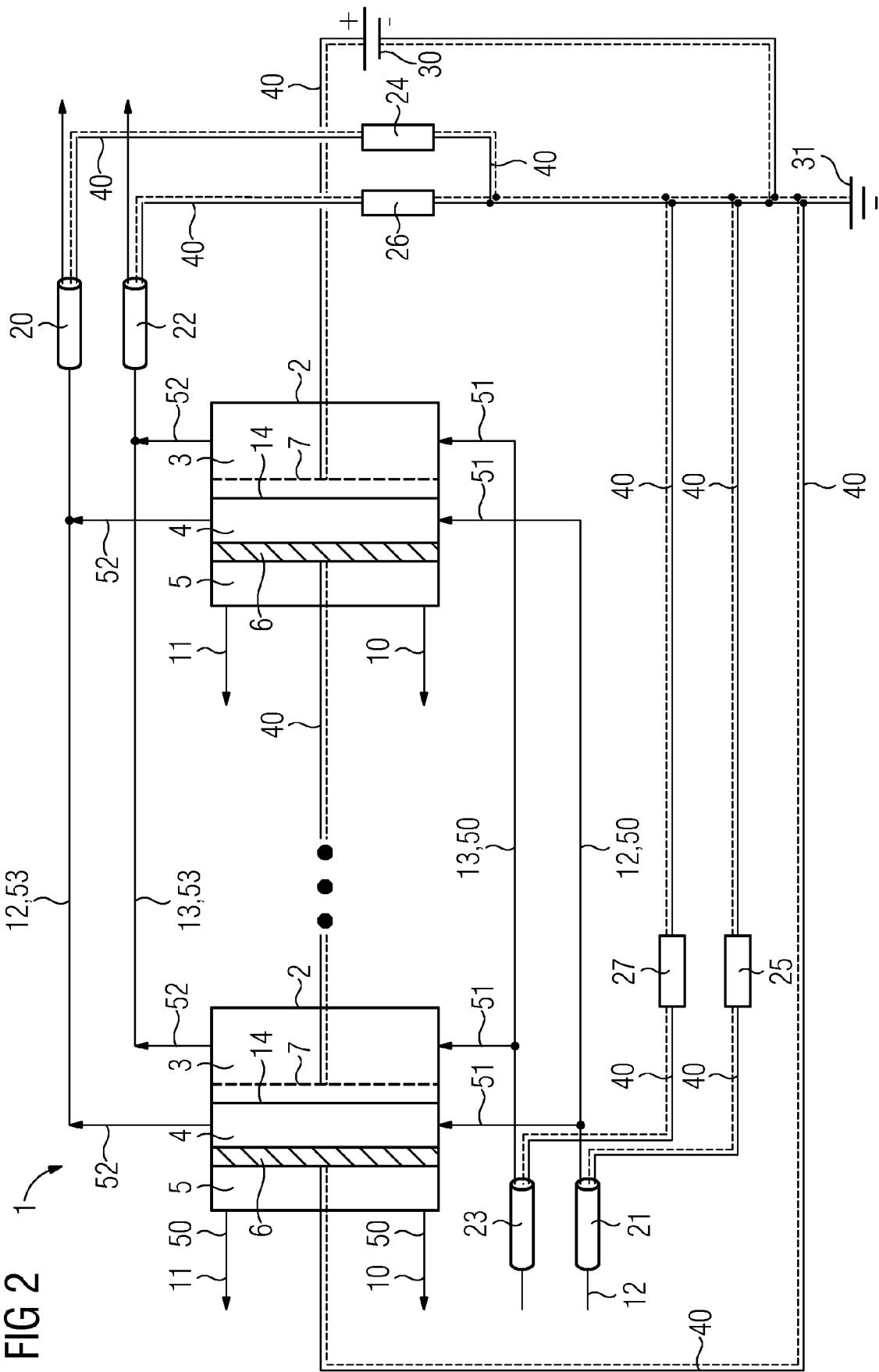


FIG 3

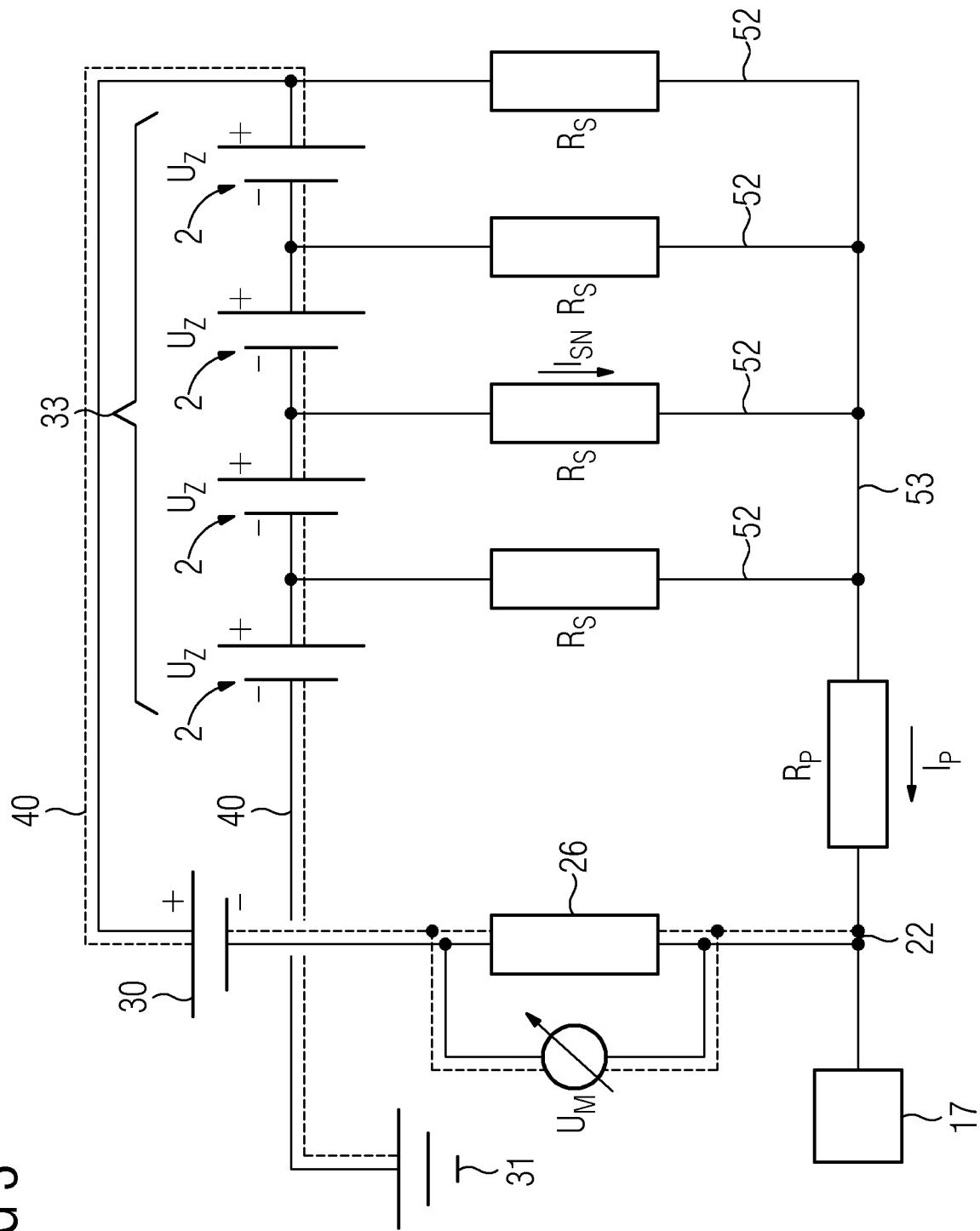


FIG 4

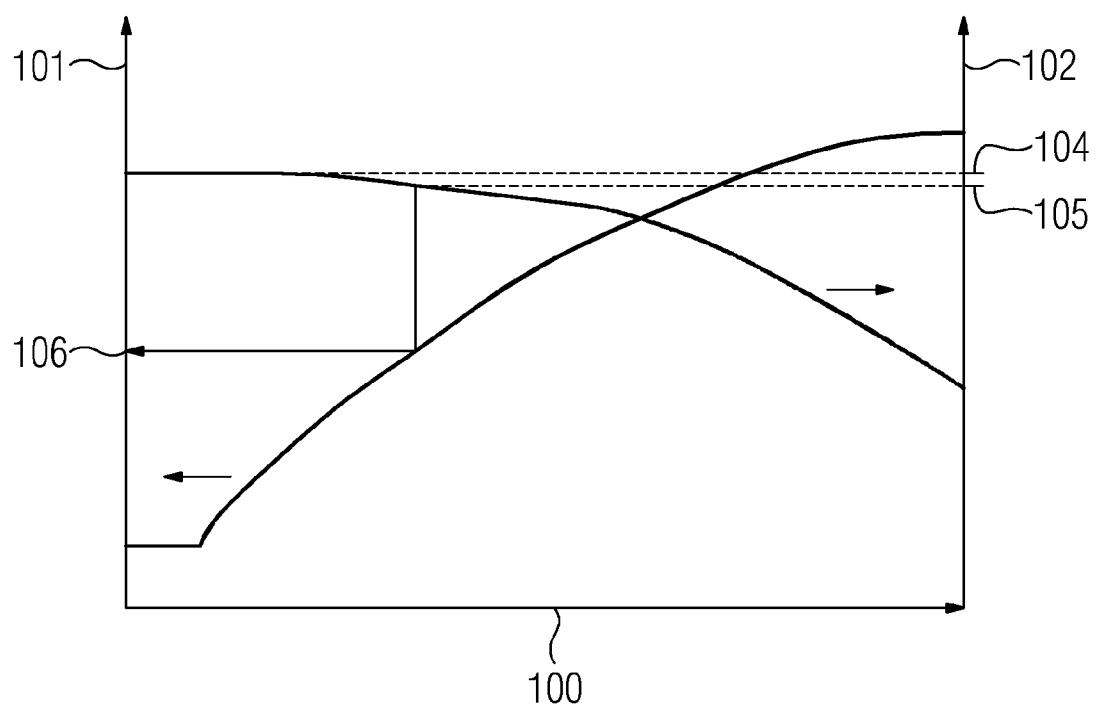
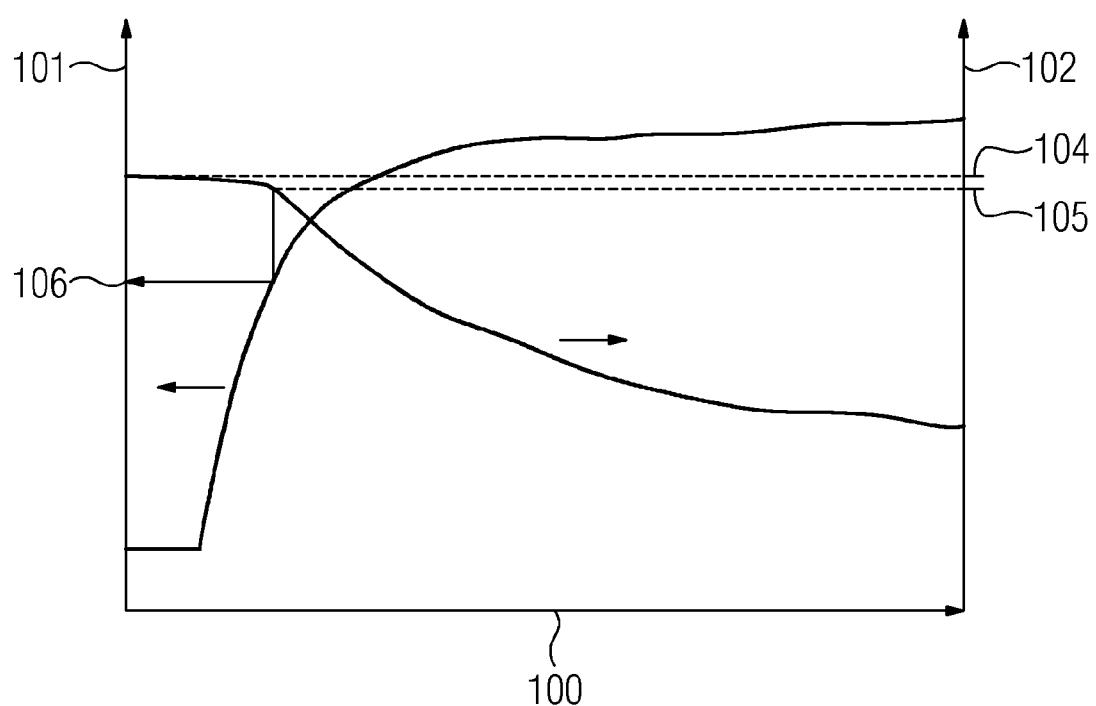


FIG 5





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 19 18 2017

5

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                      | Betriefft Anspruch                               | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)                                              |
| 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Y WO 2018/168876 A1 (CHIYODA CORP [JP])<br>20. September 2018 (2018-09-20)<br>* Anspruch 1 *<br>* Abbildung 1 *<br>* Absätze [0006], [0016], [0017],<br>[0039], [0040], [0054], [0067] * | 1-15                                             | INV.<br>C25B1/00<br>C25B1/10<br>C25B9/08<br>C25B11/03<br>C25B15/02<br>C25B15/08 |
| 15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Y DE 10 2016 211819 A1 (SIEMENS AG [DE])<br>18. Januar 2018 (2018-01-18)<br>* Ansprüche 1, 8, 9 *<br>* Abbildung 1 *<br>* Absätze [0016] - [0031] *                                      | 1-15                                             |                                                                                 |
| 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Y US 2019/157685 A1 (SWIEGERS GERHARD<br>FREDERICK [AU] ET AL)<br>23. Mai 2019 (2019-05-23)<br>* Ansprüche 2, 11, 14, 17, 20-25 *<br>* Absätze [0033] - [0046], [0111] -<br>[0117] *     | 1-15                                             |                                                                                 |
| 25                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Y US 2015/068913 A1 (GUEST SKYLER [US])<br>12. März 2015 (2015-03-12)<br>* Ansprüche 1, 2, 5, 6 *<br>* Absätze [0003] - [0005], [0011] -<br>[0015] *                                     | 1-15                                             | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)                                                 |
| 30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                          |                                                  | C25B                                                                            |
| 35                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
| 40                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
| 45                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
| 50                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                              |                                                  |                                                                                 |
| 55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche<br>26. November 2019 | Prüfer<br>Perednis, Dainius                                                     |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur                                                                                              |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                                                 |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 2017

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-11-2019

|    | Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----|----------------------------------------------------|-------------------------------|----|-----------------------------------|-------------------------------|
| 10 | WO 2018168876 A1                                   | 20-09-2018                    | JP | 2018150596 A                      | 27-09-2018                    |
|    |                                                    |                               | WO | 2018168876 A1                     | 20-09-2018                    |
| 15 | DE 102016211819 A1                                 | 18-01-2018                    | AU | 2017291062 A1                     | 13-12-2018                    |
|    |                                                    |                               | CN | 109415830 A                       | 01-03-2019                    |
|    |                                                    |                               | DE | 102016211819 A1                   | 18-01-2018                    |
|    |                                                    |                               | EP | 3478879 A1                        | 08-05-2019                    |
|    |                                                    |                               | US | 2019233958 A1                     | 01-08-2019                    |
|    |                                                    |                               | WO | 2018001637 A1                     | 04-01-2018                    |
| 20 | US 2019157685 A1                                   | 23-05-2019                    | AU | 2014295913 A1                     | 11-02-2016                    |
|    |                                                    |                               | AU | 2014295914 A1                     | 11-02-2016                    |
|    |                                                    |                               | AU | 2014295915 A1                     | 11-02-2016                    |
|    |                                                    |                               | AU | 2014295916 A1                     | 11-02-2016                    |
| 25 |                                                    |                               | BR | 112016002185 A2                   | 01-08-2017                    |
|    |                                                    |                               | BR | 112016002186 A2                   | 01-08-2017                    |
|    |                                                    |                               | BR | 112016002187 A2                   | 01-08-2017                    |
|    |                                                    |                               | BR | 112016002269 A2                   | 01-08-2017                    |
|    |                                                    |                               | CA | 2919372 A1                        | 05-02-2015                    |
| 30 |                                                    |                               | CA | 2919395 A1                        | 05-02-2015                    |
|    |                                                    |                               | CA | 2919400 A1                        | 05-02-2015                    |
|    |                                                    |                               | CA | 2919404 A1                        | 05-02-2015                    |
|    |                                                    |                               | CN | 105593407 A                       | 18-05-2016                    |
| 35 |                                                    |                               | CN | 105594016 A                       | 18-05-2016                    |
|    |                                                    |                               | CN | 105637123 A                       | 01-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | CN | 105659412 A                       | 08-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | EP | 3027789 A1                        | 08-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | EP | 3028324 A1                        | 08-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | EP | 3028325 A1                        | 08-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | EP | 3028328 A1                        | 08-06-2016                    |
| 40 |                                                    |                               | JP | 2016531201 A                      | 06-10-2016                    |
|    |                                                    |                               | JP | 2016531391 A                      | 06-10-2016                    |
|    |                                                    |                               | JP | 2016532008 A                      | 13-10-2016                    |
|    |                                                    |                               | JP | 2016533006 A                      | 20-10-2016                    |
|    |                                                    |                               | KR | 20160040612 A                     | 14-04-2016                    |
| 45 |                                                    |                               | KR | 20160040614 A                     | 14-04-2016                    |
|    |                                                    |                               | KR | 20160040615 A                     | 14-04-2016                    |
|    |                                                    |                               | KR | 20160040616 A                     | 14-04-2016                    |
|    |                                                    |                               | RU | 2016106698 A                      | 01-09-2017                    |
| 50 |                                                    |                               | RU | 2016106905 A                      | 01-09-2017                    |
|    |                                                    |                               | RU | 2016106909 A                      | 04-09-2017                    |
|    |                                                    |                               | RU | 2016106910 A                      | 31-08-2017                    |
|    |                                                    |                               | US | 2016164120 A1                     | 09-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | US | 2016168732 A1                     | 16-06-2016                    |
|    |                                                    |                               | US | 2016211527 A1                     | 21-07-2016                    |
|    |                                                    |                               | US | 2016211528 A1                     | 21-07-2016                    |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

Seite 1 von 2

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 2017

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten  
Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-11-2019

| 10 | Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument  | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 15 |                                                     | US 2018138517 A1              |                                   | 17-05-2018                    |
|    |                                                     | US 2019027759 A1              |                                   | 24-01-2019                    |
|    |                                                     | US 2019157685 A1              |                                   | 23-05-2019                    |
|    |                                                     | WO 2015013764 A1              |                                   | 05-02-2015                    |
|    |                                                     | WO 2015013765 A1              |                                   | 05-02-2015                    |
|    |                                                     | WO 2015013766 A1              |                                   | 05-02-2015                    |
|    |                                                     | WO 2015013767 A1              |                                   | 05-02-2015                    |
| 20 | -----<br>US 2015068913 A1 12-03-2015 KEINE<br>----- |                               |                                   |                               |
| 25 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 30 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 35 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 40 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 45 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 50 |                                                     |                               |                                   |                               |
| 55 | EPO FORM P0461                                      |                               |                                   |                               |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

55

Seite 2 von 2