

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

14. September 2017 (14.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/153082 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 15/08 (2006.01) C25B 3/04 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/051472

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Januar 2017 (25.01.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 203 947.4 10. März 2016 (10.03.2016) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: HANEBUTH, Marc; Grünreuther Straße 54,
90482 Nürnberg (DE). BALDAUF, Manfred; Am
Kornfeld 52, 91056 Erlangen (DE). STARK, Katharina;
Schloß-Banz-Str. 41a, 96215 Lichtenfels (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

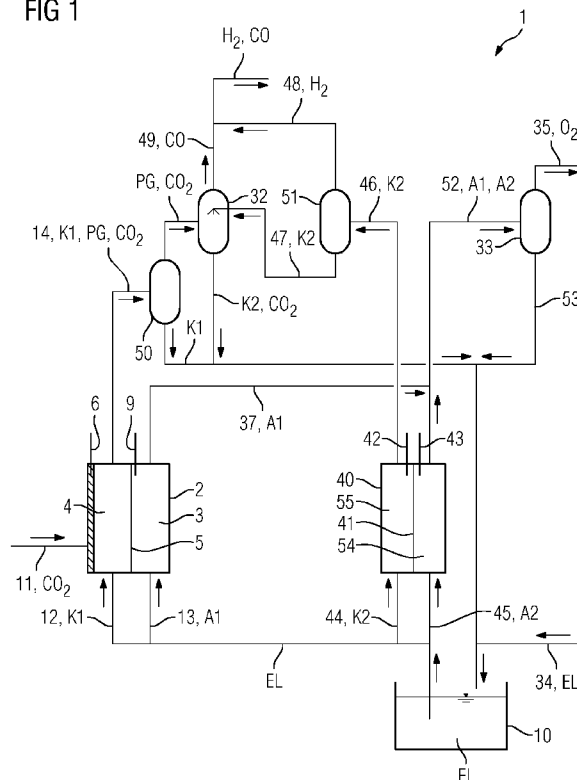
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG VON
SYNTHESEGAS

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a process and an apparatus for
electrochemical production of synthesis gas, comprising the following
steps: – reducing carbon dioxide to a first product gas comprising
carbon monoxide in a carbon dioxide electrolysis cell, – splitting
water to give a second product gas comprising hydrogen in a water
electrolysis cell, wherein a first catholyte from the carbon dioxide
electrolysis cell and/or a second catholyte from the water electrolysis
cell is/are conducted into a gas scrubbing apparatus and the first
product gas is freed of non-reduced carbon dioxide in the gas
scrubbing apparatus by means of the first and/or second catholyte as
absorbent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und
eine Vorrichtung zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas
mit folgenden Schritten: - Reduzieren von Kohlenstoffdioxid zu
einem ersten Produktgas umfassend Kohlenstoffmonoxid in einer
Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle, - Zerlegen von Wasser zu einem
zweiten Produktgas umfassend Wasserstoff in einer Wasser-
Elektrolysezelle, wobei ein erster Katholyt von der Kohlenstoffdioxid-
Elektrolysezelle und/oder ein zweiter Katholyt von der Wasser-
Elektrolysezelle in eine Gaswäschevorrichtung geführt werden und
das erste Produktgas von nicht reduziertem Kohlenstoffdioxid in der
Gaswäschevorrichtung mittels des ersten und/oder zweiten Katholyts
als Absorptionsmittel gereinigt wird.



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — **Veröffentlicht:** *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren und Vorrichtung zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine
5 Vorrichtung zum Betreiben einer Elektrolysevorrichtung zur Herstellung von Synthesegas mit einer Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und einer Wasser-Elektrolysezelle.

Die Nachfrage nach Strom schwankt im tageszeitlichen Verlauf
10 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,
15 um diese Energie zu speichern.

Eine der derzeitig angedachten Lösungen ist das Umwandeln von elektrischer Energie in Wertprodukte, die insbesondere als Plattformchemikalien oder Synthesegas, welches Kohlenstoffmo-
20 noxid und Wasserstoff umfasst, dienen können. Eine mögliche Technik zur Umwandlung der elektrischen Energie in Wertprodukte stellt die Elektrolyse dar.

Die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff
25 stellt eine im Stand der Technik bekannte Methode dar. Aber auch die Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid wird seit einigen Jahren erforscht und es gibt Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine Kohlenstoffdioxidmenge entsprechend des wirtschaftlichen In-
30 teresses 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 Kohlenstoffdi-
oxid in die Atmosphäre pro Jahr verursacht. Kohlenstoffdioxid
35 gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Eine Verwertung dieses Kohlenstoffdioxids ist daher wünschenswert.

- Eine vorteilhafte Bauform einer Elektrolyseeinheit ist ein Niedertemperatur-Elektrolyseur bei dem als Eduktgas Kohlenstoffdioxid mit Hilfe einer Gasdiffusionselektrode in einen Kathodenraum zudosiert wird. An einer Kathode der elektrochemischen Zelle wird das Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid reduziert und an einer Anode wird Wasser zu Sauerstoff oxidiert. Aufgrund von Diffusionslimitierungen an der Kathode kann es beim Einsatz eines wässrigen Elektrolyten neben der Bildung von Kohlenstoffmonoxid auch zur Bildung von Wasserstoff kommen, da das Wasser des wässrigen Elektrolyten ebenfalls elektrolysiert wird. Im derzeitigen Stand der Technik werden typischerweise maximal 70% des eingesetzten Kohlenstoffdioxids elektrochemisch umgesetzt. Nimmt man einen Umsatzgrad von Kohlenstoffdioxid von 50% an und beachtet man, dass die Faraday-Effizienz für Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bei jeweils 50% liegt, ergibt sich ein Produktgas mit einer Zusammensetzung von Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid im Verhältnis 1:1:1.
- Als Wertprodukt zum Speichern elektrischer Energie ist aber ein Synthesegas, umfassend Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, mit möglichst geringem Anteil an Kohlenstoffdioxid wünschenswert.
- Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, wobei Synthesegas elektrochemisch mit einem möglichst geringen Kohlenstoffdioxidanteil bereitgestellt wird.
- Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 und einer Vorrichtung gemäß Anspruch 8 gelöst.

Das Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas umfasst mehrere Schritte. Zunächst erfolgt das Reduzieren von Kohlenstoffdioxid zu einem ersten Produktgas umfassend Kohlenstoffmonoxid in einer ersten Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle. Zeitgleich oder nacheinander erfolgt das Zerlegen von Wasser zu einem zweiten Produktgas umfassend

Wasserstoff in einer zweiten Wasser-Elektrolysezelle. Erfindungsgemäß wird ein erster Katholyt von der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und/oder ein zweiter Katholyt von der Wasser-Elektrolysezelle in eine Gaswäschevorrichtung geführt und das erste Produktgas von nicht reduziertem Kohlenstoffdioxid in der Gaswäschevorrichtung mittels des ersten und/oder zweiten Katholyts als Absorptionsmittel gereinigt.

Die Vorrichtung zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas umfasst wenigstens eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle zum Reduzieren von Kohlenstoffdioxid zu einem ersten Produktgas umfassend Kohlenstoffmonoxid, wobei die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle einen ersten Anodenraum und einen ersten Kathodenraum mit einer ersten Kathode umfasst, wobei zwischen dem ersten Anodenraum und dem ersten Kathodenraum eine erste Membran angeordnet ist. Die Vorrichtung umfasst weiterhin wenigstens eine Wasser-Elektrolysezelle zum Reduzieren von Wasser zu einem zweiten Produktgas umfassend Wasserstoff. Die Wasser-Elektrolysezelle umfasst einen zweiten Anodenraum und einen zweiten Kathodenraum mit einer zweiten Kathode, wobei zwischen dem zweiten Anodenraum und dem zweiten Kathodenraum eine zweite Membran angeordnet ist. Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung eine dritte Leitung vom ersten Kathodenraum zur Gaswäschevorrichtung und/oder eine vierte Leitung vom zweiten Kathodenraum zur Gaswäschevorrichtung.

Üblicherweise umfasst ein Elektrolyseur wenigstens zwei Elektrolyse-Stacks, welche wiederum eine Vielzahl, insbesondere 100, Elektrolysezellen enthalten. Zur Vereinfachung wird die Erfindung anhand jeweils einer Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und einer Wasser-Elektrolysezelle beschrieben.

Vorteilhaft wird das erste Produktgas mithilfe der Absorption in der Gaswäschevorrichtung mittels des ersten und/oder zweiten Katholyts derart gereinigt, dass der Anteil des Kohlenstoffdioxids, welches nicht in der Kohlenstoffdioxid-

Elektrolysezelle umgewandelt wurde, verringert wird. Der basische wässrige Katholyt ist ein sehr gutes Absorptionsmittel für das Kohlenstoffdioxid. In der Gaswäschevorrichtung wird also das erste Produktgas vorteilhaft mit dem ersten und/oder zweiten Katholyt gereinigt, so dass der Einsatz eines zusätzlichen Absorptionsmittels vorteilhaft vermieden wird. Die Reinigung des ersten Produktgases ermöglicht vorteilhaft die Herstellung eines reinen Synthesegases umfassend Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff.

Der Einsatz des ersten und/oder zweiten Katholyts als Absorptionsmittel wird durch eine Veränderung des pH-Werts der jeweiligen Katholytlösungen während der Elektrolyse ermöglicht. Die pH-Werte des ersten und/oder zweiten Katholyts werden jeweils während der Elektrolyse in der jeweiligen Elektrolysezelle basisch. Dieser Effekt basiert darauf, dass während der Elektrolyse Kationen, welche keine Protonen sind, durch die Membran vom Anolyt in den Katholyt permeieren. Diese Kationen umfassen überwiegend Kationen des Leitsalzes in dem Elektrolyten, insbesondere in einer wässrigen Elektrolytlösung wie eine wässrige Kaliumsulfatlösung oder eine wässrige Kaliumhydrogencarbonatlösung. Dieser pH-Effekt ist besonders groß, wenn der erste und/oder zweite Katholyt kein oder nahezu kein Kohlenstoffdioxid umfasst. Das Kohlenstoffdioxid führt zur Bildung von Kaliumhydrogencarbonat, welches den pH-Wert nahezu konstant hält, also eine puffernde Wirkung aufweist, da es die Hydroxidionen im Katholyt bindet. Insbesondere in der Wasser-Elektrolysezelle liegt kein Kohlenstoffdioxid vor, so dass der pH-Wert des zweiten Katholyts stark basisch wird. Aber auch bei der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle kann das Kohlenstoffdioxid getrennt vom Katholyt geführt werden, so dass das Kohlenstoffdioxid lediglich an einer Gasdiffusionselektrode reduziert wird und auch hier der Katholyt nahezu keinen Kontakt zu Kohlenstoffdioxid hat und basisch wird. Das Kohlenstoffdioxid kann dann insbesondere mit einem Überdruck im Vergleich zum ersten Katholyt in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle gegeben werden, um den Kontakt weiter zu minimieren.

Vorteilhaft können das erste Produktgas umfassend Kohlenstoffmonoxid und das zweite Produktgas umfassend Wasserstoff in ein gemeinsames Produktgas, also Synthesegas, zusammengeführt werden. Es ist aber auch möglich, das erste und zweite Produktgas erst in einem Reaktor zusammen zu führen. Es ist dann insbesondere vorteilhaft möglich, diese Gase abschnittsweise in unterschiedlichen Abschnitten des Reaktors in einem definierten Verhältnis zu dosieren. Vorteilhaft können so in einem Reaktor höhere Selektivitäten bzw. Ausbeuten erzielt werden. Im Vergleich zur konventionellen Herstellung eines Synthesegases aus fossilen Quellen, ist so das Einstellen eines beliebigen Verhältnisses von Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff möglich.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird das erste Produktgas und das zweite Produktgas zu einem Synthesegas anteilig derart gemischt, dass das Synthesegas ein definiertes CO/H_2 -Verhältnis in einem Bereich zwischen 1:1,4 und 1:10, insbesondere zwischen 1:1,4 und 1:3, aufweist. Vorteilhaft kann unabhängig voneinander der Wasserstoff und das Kohlenstoffmonoxid in den beiden Elektrolysezellen hergestellt werden. Durch die Wahl der Dimensionierung der jeweiligen Elektrolyseure, z. B. durch die Anzahl der Elektrolysezellen kann das Verhältnis aus Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff festgelegt werden. Vorteilhaft kann eine präzise Anpassung an einen Zielwert mithilfe der Wahl der Elektrolysespannung der jeweiligen Elektrolysezelle erfolgen. Insbesondere bei der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle ist bekannt, dass in Abhängigkeit der Spannung und folglich auch des Stroms neben Kohlenstoffmonoxid auch Wasserstoff hergestellt wird. Es ist daher hier möglich, die Spannung oder den Strom derart zu wählen, dass insbesondere Kohlenstoffmonoxid produziert wird.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird ein wässriger Elektrolyt in die erste Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle als ein erster Katholyt und ein erster Anolyt geführt. Zusätzlich oder alternativ wird der

wässrige Elektrolyt in die zweite Wasser-Elektrolysezelle als ein zweiter Katholyt und ein zweiter Anolyt geführt. Die Vorrichtung umfasst dann insbesondere einen Regenerationsbehälter für den Elektrolyten. Die Vorrichtung umfasst weiterhin
5 wenigstens eine erste Leitung vom Regenerationsbehälter in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und wenigstens eine zweite Leitung vom Regenerationsbehälter in die Wasser-Elektrolysezelle.

10 Vorteilhafterweise wird durch die Nutzung eines gemeinsamen Elektrolyts in der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und der Wasser-Elektrolysezelle nur ein Elektrolytkreislauf benötigt. Auch wird nur ein Regenerationsbehälter benötigt. Der apparative Aufwand des Betreibens der zwei Elektrolysezellen wird
15 somit verringert. Die Größe des Regenerationsbehälters kann im Verhältnis zur Umpumpgeschwindigkeit des Elektrolyten im optimalen Fall sogar so klein sein, dass ein Regenerationsbehältervolumen nahezu Null ist, und somit kein Regenerationsbehälter nötig ist. In diesem Fall reicht das Innenvolumen
20 der Rohrleitungen, um etwaige Schwankungen des Elektrolyten auszugleichen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung werden der erste und zweite Katholyt und/oder der
25 erste und zweite Anolyt in den Regenerationsbehälter zurückgeführt. In diesem Regenerationsbehälter wird sowohl der pH-Wert des ersten und zweiten Anolyts und des ersten und zweiten Katholyts ausgeglichen, insbesondere auf einen pH-Wert in dem Bereich von 8 bis 10, als auch das im Absorptionsmittel
30 Katholyt gespeicherte Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Dieses Kohlenstoffdioxid kann dann vorteilhaft wieder in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle zurückgeführt werden. Dadurch kann der Umsatz des Kohlenstoffdioxids in der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle vorteilhaft erhöht werden.

35

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als ein wässriger Elektrolyt ein Kalium und/oder Ammonium umfassender wässriger Elektrolyt ver-

wendet. Insbesondere wird als ein Leitsalz Kaliumsulfat verwendet. Vorteilhaft wandert dann das Kaliumkation des Anolyts über die Membran des in den Katholyt während der Elektrolyse, sodass der Katholyt basisch und der Anolyt sauer wird. Dies
5 unterstützt die Eigenschaft des Katholyts als Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid. Insbesondere liegt das Leitsalz des wässrigen Elektrolyten in Konzentrationen im Bereich von 0,5 mol/l bis 1 mol/l.

10 In einer weiteren Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung ist die erste und/oder die zweite Kathode eine Gasdiffusionselektrode. Besonders vorteilhaft kann in der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle die erste Kathode dann den Katholyt vom Eduktgas, dem Kohlenstoffdioxid, soweit trennen,
15 dass das Kohlenstoffdioxid im Katholyt nicht zu einer puffenden Wirkung beiträgt. Somit wird der pH-Effekt im Katholyt unterstützt, was die Eigenschaften des Katholyts als Absorptionsmittels verbessert.

20 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst die Vorrichtung eine fünfte Leitung vom Regenerationsbehälter zum ersten Kathodenraum zum Zurückführen des Kohlenstoffdioxids vom Regenerationsbehälter in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle. Besonders vorteilhaft
25 wird das in dem Regenerationsbehälter freigesetzte Kohlenstoffdioxid so wiederum in der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle nutzbar gemacht. Dies erhöht vorteilhaft den Umsatz an Kohlenstoffdioxid in der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle.

30 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst die Vorrichtung einen gemeinsamen Abscheidebehälter der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und der Wasser-Elektrolysezelle für die jeweiligen Anodengase,
35 insbesondere für Sauerstoff. Besonders vorteilhaft wird in beiden Elektrolysezellen als Anodengas Sauerstoff produziert. Dieser Sauerstoff kann in dem gemeinsamen Abscheidebehälter vorteilhaft vom Anolyt getrennt werden. Nach diesem Abtrennen

kann der Anolyt vorteilhaft wieder in den Regenerationsbehälter zurückgeführt werden.

Weitere Ausgestaltungsformen und weitere Merkmale der Erfindung werden anhand der folgenden Figuren näher erläutert. Dabei handelt es sich um rein beispielhafte Ausgestaltungsformen und Merkmalskombinationen, die keine Einschränkung des Schutzbereiches bedeutet. Merkmale mit derselben Wirkungsweise und derselben Bezeichnung, aber in unterschiedlichen Ausgestaltungsformen werden dabei mit denselben Bezugszeichen versehen.

Dabei zeigen:

- 15 Figur 1 eine Elektrolysevorrichtung mit einer Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und einer Wasser-Elektrolysezelle, wobei das erste Produktgas mittels des zweiten Katholyts gereinigt wird,
- 20 Figur 2 eine Elektrolysevorrichtung mit einer Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle und mit einer Wasser-Elektrolysezelle, wobei das erste Produktgas mittels des ersten und zweiten Katholyts gereinigt wird.

25

Die Elektrolysevorrichtung 1 umfasst eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2. Die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 umfasst einen ersten Anodenraum 3 und einen ersten Kathodenraum 4. Der erste Anodenraum 3 und der erste Kathodenraum 4 werden durch eine erste Membran 5 voneinander getrennt. Der erste Kathodenraum 4 umfasst eine erste Kathode 6. Der erste Anodenraum umfasst eine erste Anode 9. Die Anode 9 ist in diesem Beispiel direkt auf die erste Membran 5 aufgebracht. Es ist aber ebenso möglich, die erste Anode 9 in dem Anodenraum 3 anzuordnen. Vorteilhaft wird bei dem Aufbringen der Anode 9 auf die Membran 5 das benötigte Volumen des ersten Anolyts A1 verringert.

35

Die Wasser-Elektrolysezelle 40 umfasst einen zweiten Anodenraum 54 und einen zweiten Kathodenraum 55, welcher durch eine zweite Membran 41 voneinander getrennt werden. Der zweite Kathodenraum 55 umfasst eine zweite Kathode 42 und der zweite Anodenraum 54 umfasst eine zweite Anode 43.

Die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 und die Wasser-Elektrolysezelle 40 werden von einem gemeinsamen Regenerationsbehälter 10 aus mit einem wässrigen Elektrolyt EL versorgt. Der wässrige Elektrolyt EL wird über eine zweite Leitung 12 als ein erster Katholyt K1 in den ersten Kathodenraum 4 geführt und über eine dritte Leitung 13 als ein erster Anolyt A1 in den ersten Anodenraum 3 geführt. Er wird weiterhin als ein zweiter Katholyt K2 und als ein zweiter Anolyt A2 jeweils in den zweiten Kathodenraum 55 und in den zweiten Anodenraum 54 der Wasser-Elektrolysezelle 40 geführt.

Zweckmäßigerweise werden beide Elektrolysezellen mit Spannung versorgt, so dass eine Elektrolyse stattfinden kann. Während der Elektrolyse wird in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 Kohlenstoffdioxid CO_2 über eine erste Leitung 11 zugeführt. In der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 wird dieses Kohlenstoffdioxid CO_2 zu Kohlenstoffmonoxid CO reduziert. In Abhängigkeit der Spannung entsteht neben Kohlenstoffmonoxid CO auch Wasserstoff H_2 . Weiterhin wird das Kohlenstoffdioxid CO_2 nicht vollständig umgesetzt, so dass neben dem Produktgas PG umfassend Kohlenstoffmonoxid CO auch Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasserstoff die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 verlässt. Insbesondere wird die Spannung in diesem Ausführungsbeispiel derart gewählt, dass der Wasserstoffanteil im ersten Produktgas PG der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 möglichst gering ist. Es wird insbesondere eine Spannung kleiner als 3V, weiter bevorzugt kleiner als 2,5V angelegt.

Zeitgleich wird in der Wasser-Elektrolysezelle 40 Wasser W zu Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 zerlegt. Der Wasserstoff H_2 verlässt über eine siebzehnte Leitung 46 den zweiten Katho-

denraum 55 der Wasser-Elektrolysezelle 40. Auch der zweite Katholyt K2 verlässt über die siebzehnte Leitung 46 den zweiten Kathodenraum 55 der Wasser-Elektrolysezelle 40. In einer vierten Abtrennvorrichtung 51 werden der zweite Katholyt K2 und der Wasserstoff H₂ voneinander getrennt.

Das erste Produktgas PG, Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserstoff H₂ getrennt werden aus der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 in die dritte Abtrennvorrichtung 50 geführt. Dort wird der erste Katholyt K1 von der Gasphase mit dem ersten Produktgas PG, Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserstoff H₂ getrennt. Das erste Produktgas PG, umfassend Kohlenstoffmonoxid CO, das Kohlenstoffdioxid CO₂ und der Wasserstoff H₂ werden in eine Gaswäschevorrichtung 32 geführt. Dort werden sie mit dem Katholyt K2 aus der Wasser-

Elektrolysezelle 40 in Kontakt gebracht. Der zweite Katholyt K2 wird dann dazu verwendet, das nicht umgesetzte Kohlenstoffdioxid CO₂ des Produktgases PG der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 abzutrennen.

Der zweite Katholyt K2 wurde zusammen mit dem Wasserstoff H₂ aus der Wasser-Elektrolysezelle 40 über eine siebzehnte Leitung 46 in die vierte Abtrennvorrichtung 51 geführt. In der vierten Abtrennvorrichtung 51 wurde der Wasserstoff H₂ vom zweiten Katholyt K2 getrennt. Der zweite Katholyt K2 wird anschließend über eine achtzehnte Leitung 47 in die Gaswäschevorrichtung 32 geführt. Dort wird der zweite Katholyt K2 als Absorptionsmittel für das nicht reduzierte Kohlenstoffdioxid CO₂ der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 eingesetzt. Dies ist insbesondere dadurch möglich, dass der zweite Katholyt K2 während der Elektrolyse des Wassers W in der Wasser-Elektrolysezelle 40 basisch geworden ist. Der Einsatz eines nicht puffernden wässrigen Elektrolyten, insbesondere von Kaliumsulfat, bewirkt eine pH-Veränderung in der Elektrolysezelle. Während der Elektrolyse wandern Kationen, welche keine Protonen sind, insbesondere Kalium, über die zweite Membran 41. Dadurch wird der pH-Wert des zweiten Anolyts A2 sauer, der des zweiten Katholyts K2 basisch. Dieser basische

Katholyt K2 eignet sich sehr gut als Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid CO_2 .

In der Gaswäschevorrichtung 32 erfolgt also das Kontaktieren
5 des zweiten Katholyts K2 mit dem nicht reduzierten Kohlenstoffdioxid CO_2 . Insbesondere sollte zwischen den beiden Phasen eine möglichst große Kontaktfläche vorhanden sein. Dafür kann entweder der zweite Katholyt K2 in der Gaswäschevorrichtung 32 versprüht werden. Es ist ebenso denkbar, dass in der
10 Gaswäschevorrichtung 32 Füllkörper vorhanden sind oder die Gaswäschevorrichtung 32 eine Packung umfasst. Ebenso sind weitere verfahrenstechnische Maßnahmen zur Vergrößerung der Oberfläche in der Gaswäschevorrichtung 32 denkbar.

15 Das Kohlenstoffdioxid CO_2 absorbiert im zweiten Katholyt K2 und wird zusammen mit dem zweiten Katholyt K2 zurück in den Regenerationsbehälter 10 geführt. Das gereinigte Produktgas der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2, nämlich nahezu reines Kohlenstoffmonoxid CO kann anschließend mit dem Wasserstoff aus der Wasser-Elektrolysezelle 40, in einem Verhältnis
20 gemischt werden, welches eine nachfolgende Reaktion benötigt. Es ist ebenso möglich, die beiden Gase an unterschiedlichen Stellen eines Reaktors getrennt voneinander hinzuzufügen. Dadurch kann vorteilhaft die Selektivität einer Reaktion optimiert werden.
25

Die Anodengase in beiden Elektrolysezellen sind Sauerstoff O_2 . Sie werden gemeinsam mit dem ersten Anolyt A1 und dem zweiten Anolyt A2 in einer zweiten Abtrennvorrichtung 33 zusammengeführt. In der zweiten Abtrennvorrichtung 33 wird der Sauerstoff O_2 abgetrennt und über eine zwölfte Leitung 35 aus der Elektrolysevorrichtung 1 geführt. Die Anolyten A1 und A2 werden ebenfalls in den Regenerationsbehälter 10 zurückgeführt.
30

35 In Figur 2 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel der Elektrolysevorrichtung 1 gezeigt. In diesem zweiten Ausführungsbeispiel wird das nicht umgesetzte Kohlenstoffdioxid sowohl mit

dem ersten als auch mit dem zweiten Katholyten als Absorptionsmittel gereinigt.

Dabei umfasst die Elektrolysevorrichtung 1 eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 und eine Wasser-Elektrolysezelle 40. Der Aufbau der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 unterscheidet sich allerdings vom Aufbau der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 des ersten Beispiels. Die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 umfasst im zweiten Ausführungsbeispiel eine Membran 5 mit einer ersten Anode 9, einem ersten Anodenraum 3, einem Kathodenteilraum 7 und einem zweiten Kathodenteilraum 8. Der erste und zweite Kathodenteilraum 7, 8 werden durch eine erste Kathode 6, insbesondere eine Gasdiffusionselektrode, voneinander getrennt.

Das Trennen des ersten Katholyts K1 vom Produkt- und Eduktgas ist möglich, da das Kohlenstoffdioxid CO_2 in den zweiten Kathodenteilraum 8 getrennt vom ersten Katholyt K1, der im ersten Kathodenteilraum 7 vorliegt, an der ersten Kathode 6 vorbeigeführt wird. Die Reaktion des Kohlenstoffdioxids CO_2 zu Kohlenstoffmonoxid CO findet an der ersten Kathode 6 in Kontakt zum ersten Katholyt K1 statt. Durch eine geringe Druckdifferenz zwischen dem Kohlenstoffdioxid CO_2 und dem ersten Katholyt K1, der relative Druck des Kohlenstoffdioxids CO_2 ist etwas größer, verbleibt der erste Katholyt K1 nahezu vollständig im ersten Kathodenteilraum 7. Typischerweise verlassen dann die gasförmigen Komponenten der Reaktion die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 über die fünfte Leitung 5 aus dem zweiten Kathodenteilraum 8 und der erste Katholyt K1 über eine vierte Leitung 14 aus dem ersten Kathodenteilraum 7.

Die Wasser-Elektrolysezelle 40 umfasst eine zweite Membran 41, eine zweite Kathode 42 und eine zweite Anode 43. Auch die Wasser-Elektrolysezelle 40 benötigt zweckmäßigerweise eine Spannungsquelle. In einem Regenerationsbehälter 10 wird ein Elektrolyt EL vorgehalten. Dieses Elektrolyt EL wird sowohl in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 als auch in die

Wasser-Elektrolysezelle 40 geführt. Der erste Katholyt K1 und der erste Anolyt A1 werden über eine zweite Leitung 12 und eine dritte Leitung 13 in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 geführt. Der Elektrolyt EL wird als zweiter Katholyt K2 über eine fünfzehnte Leitung 44 und als ein zweiter Anolyt A2 eine sechzehnte Leitung 45 in die Wasser-Elektrolysezelle 40 geführt.

In der Wasser-Elektrolysezelle 40 wird an der zweiten Kathode 42 Wasserstoff H_2 und an der zweiten Anode 43 Sauerstoff O_2 hergestellt. Der Wasserstoff H_2 verlässt zusammen mit dem zweiten Katholyt K2 die Wasser-Elektrolysezelle 40 über eine siebzehnte Leitung 46. In einer vierten Abtrennvorrichtung 51 wird der Wasserstoff H_2 vom zweiten Katholyt K2 getrennt.

Der zweite Katholyt K2 wird über eine achtzehnte Leitung 47 zur Gaswäschevorrichtung 32 geführt. Ebenso wird der erste Katholyt K1 zur Gaswäschevorrichtung 32 geführt. Das erste Produktgas PG mit dem nicht reduzierten Kohlenstoffdioxid CO_2 wird über eine fünfte Leitung 15 von der Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse 2 in die Gaswäschevorrichtung 32 geführt. Dort werden der erste Katholyt K1 und der zweite Katholyt K2 als Absorptionsmittel für das Kohlenstoffdioxid CO_2 verwendet. Das Kohlenstoffdioxid CO_2 wird in dem ersten und zweiten Katholyt K1, K2 absorbiert, so dass das erste Produktgas PG nahezu rein von Kohlenstoffdioxid CO_2 ist.

Das gereinigte Produktgas PG, welches insbesondere Kohlenstoffmonoxid CO umfasst, verlässt über eine zwanzigste Leitung 49 die Gaswäschevorrichtung 32. Das Kohlenstoffmonoxid CO wird mit Wasserstoff H_2 aus der Wasser-Elektrolysezelle 40 gemischt. Es entsteht so ein Synthesegas. Vorteilhafterweise kann das Verhältnis von Kohlenstoffmonoxid CO zu Wasserstoff H_2 eingestellt werden. Bevorzugt

Das erste Anodengas A1 und das zweite Anodengas A2 werden zusammengeführt und gemeinsam in eine zweite Abtrennvorrichtung 33 geführt. Dort werden der erste Anolyt A1 und der zweite

Anolyt A2 von dem Anodengas Sauerstoff getrennt. Sauerstoff O_2 verlässt über eine zwölfte Leitung 35 die zweite Abtrennvorrichtung 33.

- 5 Der erste und zweite Anolyt A1, A2 werden zurück in den Regenerationsbehälter 10 geführt. Der erste und zweite Katholyt K1, K2 beladen mit dem Kohlenstoffdioxid CO_2 werden in den Regenerationsbehälter 10 zurückgeführt. Dort erfolgt die Re-
- 10 A1 und A2 und der beiden Katholyten K1 und K2 wird in einen pH-Bereich zwischen 8 und 10 ausgeglichen. Das absorbierte Kohlenstoffdioxid CO_2 wird freigesetzt und kann zurück in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle 2 geführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas mit folgenden Schritten:

- 5 - Reduzieren von Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu einem ersten Produktgas (PG) umfassend Kohlenstoffmonoxid (CO) in einer Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2),
- Zerlegen von Wasser (W) zu einem zweiten Produktgas umfassend Wasserstoff (H_2) in einer Wasser-Elektrolysezelle (40),
10 wobei ein erster Katholyt (K1) von der Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) und/oder ein zweiter Katholyt (K2) von der Wasser-Elektrolysezelle (40) in eine Gaswäschevorrichtung (32) geführt werden und das erste Produktgas (PG) von nicht
reduziertem Kohlenstoffdioxid (CO_2) in der Gaswäschevorrichtung (32) mittels des ersten (K1) und/oder zweiten Katholyts
15 (K2) als Absorptionsmittel gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Produktgas (PG) und das zweite Produktgas zusammengeführt werden.

20

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Produktgas (PG) und das zweite Produktgas zu einem Synthesegas anteilig derart gemischt werden, dass das Synthesegas ein definiertes CO/H_2 -Verhältnis in einem Bereich zwischen 1:1,4 bis zu 1:10 aufweist.

25

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein wässriger Elektrolyt (EL) aus einem Regenerationsbehälter (10) in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) als der
30 erste Katholyt (K1) und der erste Anolyt (A1) und/oder in die Wasser-Elektrolysezelle (40) als der zweite Katholyt (K2) und der zweite Anolyt (A2) geführt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
35 der erste und zweite Katholyt (K1, K2) und/oder der erste und zweite Anolyt (A1, A2) in den gemeinsamen Regenerationsbehälter (10) zurückgeführt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das im Regenerationsbehälter (10) freigesetzte Kohlenstoffdioxid (CO_2) in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) zurückgeführt wird.

5

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als wässriger Elektrolyt (EL) ein Kalium und/oder Ammonium umfassender Elektrolyt, insbesondere ein Kaliumsulfat, verwendet wird.

10

8. Vorrichtung (1) zur elektrochemischen Herstellung von Synthesegas umfassend:

- wenigstens eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) zum Reduzieren von Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu einem ersten Pro-

15

- duktgas (PG) umfassend Kohlenstoffmonoxid (CO), wobei die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) einen ersten Anodenraum (3) und einen ersten Kathodenraum (4) mit einer ersten Kathode (6) umfasst, wobei zwischen dem ersten Anodenraum (3) und dem ersten Kathodenraum (4) eine erste Membran (5) angeordnet ist,

20

- wenigstens eine Wasser-Elektrolysezelle (40) zum Reduzieren von Wasser (W) zu einem zweiten Produktgas umfassend Wasserstoff (H_2) mit einem zweiten Anodenraum (54) und einem zweiten Kathodenraum (55) mit einer zweiten Kathode (42), wobei zwischen dem zweiten Anodenraum (54) und dem zweiten Kathodenraum (55) eine zweite Membran (41) angeordnet ist,

25

- einer Gaswäschevorrichtung (32) mit einer dritten Leitung (13) vom ersten Kathodenraum (4) zur Gaswäschevorrichtung (32) und einer vierten Leitung (14) vom zweiten Kathodenraum (54) zur Gaswäschevorrichtung (32).

30

9. Vorrichtung (1) nach Anspruch 8, mit einem Regenerationsbehälter (10) zum Befüllen mit einem wässrigen Elektrolyten (EL),

35

10. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 8 oder 9 mit wenigstens einer ersten Leitung (11) vom Regenerationsbehälter (10) in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2) und/oder

wenigstens einer zweiten Leitung (12) vom Regenerationsbehälter (10) in die Wasser-Elektrolysezelle (40).

11. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei
5 die erste und/oder die zweite Kathode (K1, K2) eine Gasdiffusionselektrode ist.

12. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 11 mit einer
10 fünften Leitung (15) vom Regenerationsbehälter (10) zum ersten Kathodenraum (4) zum Zurückführen des Kohlenstoffdioxids (CO_2) vom Regenerationsbehälter (10) in die Kohlenstoffdioxid-Elektrolysezelle (2).

13. Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 12, mit
15 einem gemeinsamen Abscheidebehälter für ein Anodengas, insbesondere Sauerstoff (O_2).

FIG 1

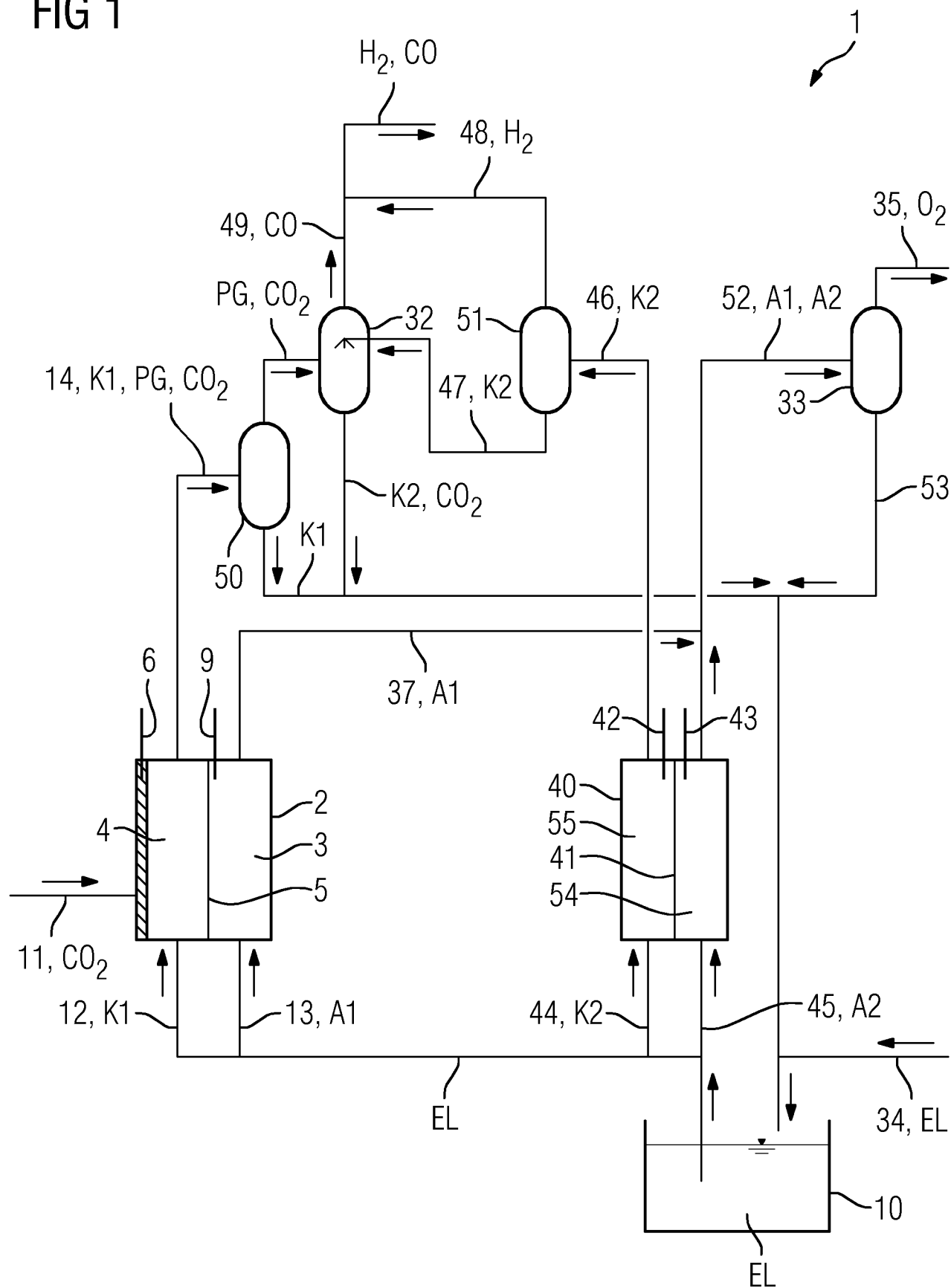
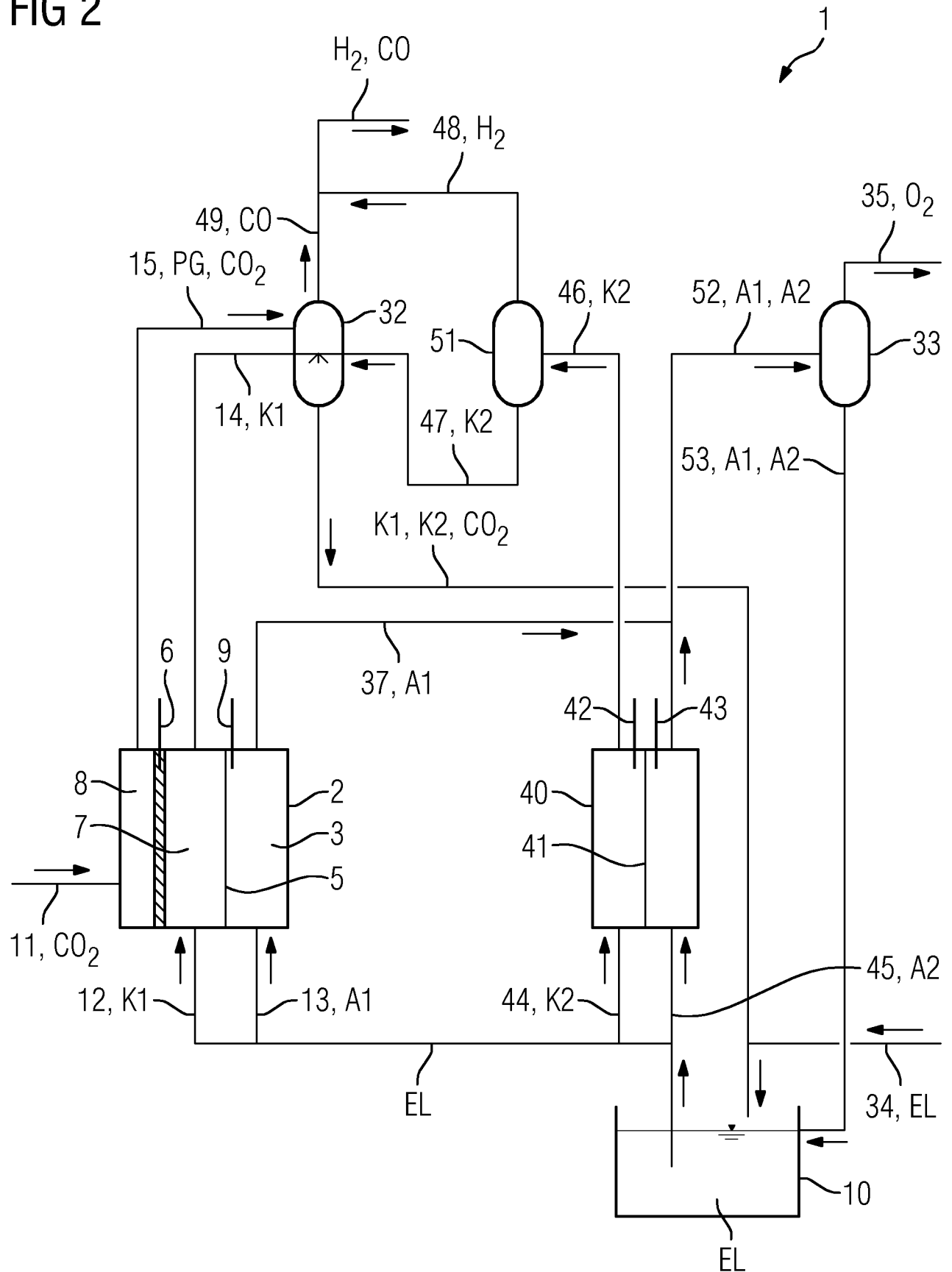


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/051472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B15/08 C25B1/00 C25B1/04 C25B3/04 C25B9/08 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/175181 A1 (KACZUR JERRY J [US]) 11 July 2013 (2013-07-11) paragraphs [0019] - [0021], [0024], [0027], [0028]; figures 1A, 1B -----	1-13
A	US 3 959 094 A (STEINBERG MEYER) 25 May 1976 (1976-05-25) Zusammenfassung; figure 1 -----	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 1 March 2017	Date of mailing of the international search report 14/03/2017	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ritter, Thomas	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/051472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013175181 A1	11-07-2013	US 2013175181 A1	11-07-2013
		US 2013292257 A1	07-11-2013

US 3959094 A	25-05-1976	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25B15/08 C25B1/00 C25B1/04 C25B3/04 C25B9/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2013/175181 A1 (KACZUR JERRY J [US]) 11. Juli 2013 (2013-07-11) Absätze [0019] - [0021], [0024], [0027], [0028]; Abbildungen 1A, 1B -----	1-13
A	US 3 959 094 A (STEINBERG MEYER) 25. Mai 1976 (1976-05-25) Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-13
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. März 2017		14/03/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ritter, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/051472

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2013175181	A1	11-07-2013	US	2013175181 A1	11-07-2013
			US	2013292257 A1	07-11-2013

US 3959094	A	25-05-1976	KEINE		
